DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4170

模拟海水环境中 CuSn8P 合金不同组织的腐蚀行为研究

王明立[1],刘文峰[1],张金勇[1,2],王政皓[1],樊江昆[2],王利飞[3],陈　正[1],陈保磊[4],张继光[4]

(1. 中国矿业大学 材料与物理学院, 江苏 徐州 221116; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072; 3. 太原理工大学 材料科学与工程学院,山西 太原 030024; 4. 徐州徐工基础工程机械有限公司,江苏 徐州 221004)

摘　要:CuSn8P 合金作为某工程机械设备传动零部件的材料,工作在含有腐蚀介质环境,服役时要求其具有较高的耐蚀性。因此, 对其开展腐蚀行为和腐蚀机制研究具有重要的工程意义。通过电化学腐蚀试验, 研究不同组织的 CuSn8P 合金在模拟海水环境下(3.5%NaCl 溶液,质量分数)的腐蚀行为。利用 OM、XRD、SEM 等表征手段,分析 CuSn8P 合金的微观组织、极化曲线、阻抗图谱及腐蚀形貌, 探讨其腐蚀方式与机理。结果表明, 铸态 CuSn8P 合金(CuSn8P-CS)由 α 相与(α+δ)共析体组成的树枝晶构成,加工态 CuSn8P 合金(CuSn8P-PS)由等轴 α 相及其形变孪晶组成。CuSn8P-PS 的腐蚀电流密度低(2.596×10^{-5} A/cm^2),腐蚀电位高(-0.943 V),表现出良好的耐蚀性。CuSn8P-PS 主要发生点蚀,而 CuSn8P-CS 则发生均匀腐蚀。腐蚀产物为 Cu_2O 和 $Cu_2(OH)_3Cl$,形成 $Cu_2(OH)_3Cl+Cu_2O$ 双层保护膜,赋予合金优良的耐蚀性能。

关键词:CuSn8P 合金;微观组织;腐蚀性能;腐蚀机理

中图分类号: TG113　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)12-1125-07

Corrosion Behavior of CuSn8P Alloy with Different Microstructures in a Simulated Seawater Environment

WANG Mingli[1], LIU Wenfeng[1], ZHANG Jinyong[1,2], WANG Zhenghao[1], FAN Jiangkun[2], WANG Lifei[3], CHEN Zheng[1], CHEN Baolei[4], ZHANG Jiguang[4]

(1. School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. State Key Laboratory of Coagulation Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 4. Xuzhou XCMG Foundation Construction Machinery Co., Ltd., Xuzhou 221004, China)

Abstract: CuSn8P alloys, which are used as important materials for the transmission of engineering machinery equipment, operate in environments containing corrosive media. During its service life, it is required to have high corrosion resistance. Thus, research on its corrosion behavior and corrosion mechanism holds significant engineering significance. In this work, the corrosion behavior of CuSn8P alloys with different organizations in a simulated seawater environment (3.5 wt.% NaCl solution) was investigated via electrochemical corrosion tests. The microstructure, polarization curves, impedance spectra and corrosion morphology of the CuSn8P alloy were analysed via OM, XRD, SEM and other characterization methods to explore the corrosion mode and mechanism. The results show that the as-cast CuSn8P alloy (CuSn8P-CS) consists of dendritic crystals composed of an α-phase and (α+δ) eutectic, and the CuSn8P alloy in processing state(CuSn8P-PS) consists of an equiaxed α-phase and deformed twin crystals. The corrosion current density of CuSn8P-PS is low (2.596×10^{-5} A/cm^2), and the corrosion potential is high (-0.943 V), indicating good corrosion resistance. Pitting corrosion mainly occurs in

收稿日期:2024-09-09

基金项目:西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202310);重庆市自然科学基金面上项目(2023NSCQ-MSX4076);中国矿业大学教改项目(2021CX29,2023YJSJG014)

作者简介:王明立,1998 年生,硕士生.研究方向为铜合金加工.Email: ts22180110p31@cumt.edu.cn

通讯作者:张金勇,1982 年生,博士,教授.研究方向为先进金属结构材料.Email: jyzhang@cumt.edu.cn

引用格式:王明立,刘文峰,张金勇,王政皓,樊江昆,王利飞,陈正,陈保磊,张继光.模拟海水环境中 CuSn8P 合金不同组织的腐蚀行为研究[J].铸造技术,2024,45(12): 1125-1131.

WANG M L, LIU W F, ZHANG J Y, WANG Z H, FAN J K, WANG L F, CHEN Z, CHEN B L, ZHANG J G. Corrosion behavior of CuSn8P alloy with different microstructures in a simulated seawater environment[J]. Foundry Technology, 2024, 45(12): 1125-1131.

中国知网　https://www.cnki.net

CuSn8P-PS, whereas uniform corrosion occurs in CuSn8P-CS. The corrosion products are Cu_2O and $Cu_2(OH)_3Cl$, forming a $Cu_2(OH)_3Cl$+Cu_2O double-layer protective film, which endows the alloy with excellent corrosion resistance.

Key words: CuSn8P alloy; microstructure; corrosion performance; corrosion mechanism

铜锡(Cu-Sn)合金因其优良的加工铸造性能和耐蚀性能,在海洋工程、舰船泵体、化工设备等领域得到了广泛应用[1-4]。铜锡合金是以Cu、Sn为基体的二元合金,其锡(Sn)元素含量一般为3%~14%(质量分数,下同)。其中,Sn含量5%~7%的铜锡合金适合冷热塑性加工[5],而Sn含量超过8%的铜锡合金则多用于铸造[6]。铜锡合金的腐蚀行为与材料的加工工艺、合金成分及腐蚀介质密切相关,众多学者对此进行了研究。冯在强等[7]研究发现,铸造态ZCuSn10Zn2FeCo合金在3.5%NaCl溶液中的腐蚀产物主要为Cu、Fe的氧化物,腐蚀方式为点蚀,腐蚀机理为脱铁腐蚀,合金表现出优良的耐蚀性能。Debiemme等[8]研究表明,Cu-13Sn合金在NaCl溶液中的腐蚀产物为Cu和Sn的氧化物。随着浸泡时间的推移,腐蚀界面先后生成氧化锡与氧化铜,导致氧化锡膜逐渐被氧化铜层覆盖。Robbiola等[9]发现,Cu-10Sn合金在NaCl水溶液中的腐蚀产物成分随着阳极电位的变化而变化,主要为锡和铜的(氢氧化物)氧化物,并含有极少量的氯化物,腐蚀机制为脱铜腐蚀。Tsao等[10]研究发现,Cu_3Sn和Cu_6Sn_5的腐蚀是Cu^+在氧化层中的扩散行为引起,并且Cu_3Sn比Cu_6Sn_5更容易发生点蚀。Cu_6Sn_5的腐蚀产物众多,包括SnO_2、$Sn_3O(OH)_2Cl_2$、Cu_2O和$CuCl_2\cdot3Cu(OH)_2$[11]。Wang等[12]研究了低Sn铜锡合金偏析区的局部腐蚀行为,结果表明,偏析区域的Sn含量较高,但表面电位低于枝晶,易形成微区电偶,诱发腐蚀萌生,加速偏析区域的腐蚀。枝晶的腐蚀产物主要为Cu_2O和SnO_2,而偏析区腐蚀产物逐渐从Cu_2O和SnO_2变为$Cu(OH)_2$、$Cu_2(OH)_2CO_3$和$Cu_2(OH)_3Cl$,对局部合金表面的保护性降低。

铜锡合金的腐蚀行为不仅与合金成分有关,还与其微观组织结构密切相关[13-15]。不同的加工工艺会导致合金内部组织结构的差异,影响其耐蚀性能。例如,铸造态合金通常具有粗大的晶粒和较多的缺陷,容易形成腐蚀微电池,导致腐蚀加速。而经过塑性加工的合金则具有细小的晶粒和均匀的组织结构,耐蚀性能相对较好。此外,腐蚀介质的种类和浓度也对铜锡合金的腐蚀行为有重要影响。在海洋环境中,铜锡合金主要受到氯离子的侵蚀,氯离子能够穿透合金表面的氧化膜,导致点蚀和缝隙腐蚀的发生。研究表明,随着氯离子浓度的增加,铜锡合金的腐蚀速率显著提高。因此,研究铜锡合金在模拟海水环境中的腐蚀行为,对于提高其在工程机械的应用寿命具有重要意义。本文以CuSn8P合金为研究对象,对其铸造态(CuSn8P-CS)与加工态(CuSn8P-PS)在3.5%NaCl溶液中的腐蚀行为进行研究,探讨腐蚀形貌和腐蚀机理。

1 实验材料与方法

实验用材料为某工程机械传动关键零部件用铜锡合金(名义成分为CuSn8P)。其化学成份(质量分数,%)为8.10 Sn,0.29 P,0.21 Fe,余量为Cu。该传动关键零部件所用的CuSn8P合金材料使用状态分为铸造态(CuSn8P-CS)和加工态(CuSn8P-PS)两种方式,试验中的腐蚀溶液为按照ASTMG1148-98标准配置的模拟海水。利用电火花线切割机从传动关键零部件上切割不同尺寸的实验样品。样品表面经400#、800#、1500#、2000#水磨砂纸逐级打磨后,用丙酮超声清洗10 min。采用D8 ADVANCE型X射线衍射仪分析样品的物相组成,扫描步长为0.01°,扫描角度为20°~100°。微观组织表征样品尺寸为10 mm×10 mm×5 mm。经打磨抛光、清洗吹干等预处理后,采用OLYMPUS GX53型光学显微镜和QUANTA-250型扫描电子显微镜观察合金的显微组织。同时,利用扫描电镜配套的能谱仪对样品化学成分进行选区或定点分析。

采用Gamry电化学工作站对合金进行电化学性能测试,选用三电极体系,饱和甘汞为参比电极,Pt为辅助电极,被测试样为工作电极,腐蚀介质为3.5%NaCl溶液。其中,电化学腐蚀样品为圆柱形试样,直径为10 mm,高度5 mm,实验时暴露在模拟海水中的面积为1 cm^2。测试试样为不同组织的合金,为了测试的可靠性,每组设置3个平行试样,测试温度为25 ℃。极化曲线的扫描电压范围为-2~2 V,扫描速度为1 mV/s,通过Tafel外延法求得自腐蚀电位和电流密度。

2 实验结果及讨论

2.1 CuSn8P铜合金不同状态下的显微组织

图1为CuSn8P合金不同组织状态的XRD图谱。CuSn8P合金在铸态下主要由基体相α-Cu和析出相δ-$Cu_{41}Sn_{11}$组成,而加工态合金由单一α-Cu相组成。CuSn8P合金铸锭通过高温固溶处理后析出相δ-$Cu_{41}Sn_{11}$完全转化为α-Cu相,通过热机械加工使其基体α-Cu产生大量孪晶形成加工态CuSn8P-PS

中国知网 https://www.cnki.net

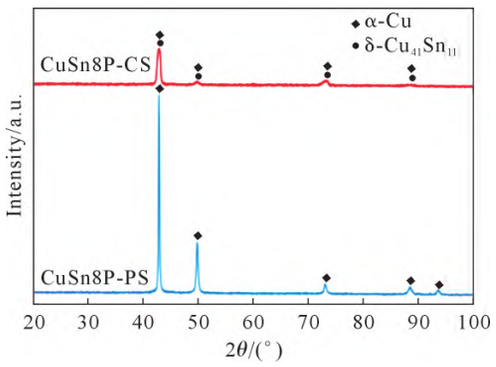

图 1 CuSn8P 合金 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the CuSn8P alloys

样品。图 2 为 CuSn8P 合金不同组织状态的金相组织。由图 2a 可知，CuSn8P-PS 的组织为 α 单相等轴晶，晶粒内存在大量的孪晶[16]，晶粒尺寸较不均匀，通过 Image J 软件测得到其平均晶粒尺寸约为 20.4 μm。在热加工过程中，一些面心立方金属如铜及其合金的主要变形机制就是动态再结晶，组织发生动态再结晶之后，位错密度大大降低[17]，强度与塑性也发生变化。图 2b 显示 CuSn8P-CS 的组织为树枝晶，存在明显的晶内偏析现象，枝晶间分布着浅蓝色的(α+δ)共析体。CuSn8P-CS 组织中的白色区域为锡在铜基体中形成的 α 固溶体。合金在凝固过程中，由于温度梯度的存在，枝晶不断沿着某一方向生长，使枝晶具有一定的取向性。低熔点锡元素在压力作用下沿着 α 树枝晶的间隙进行移动，部分锡元素形成以 $Cu_{41}Sn_{11}$ 为基体的 δ 相固溶体(图 1)，并以浅蓝色(α+δ)共析体形式分布在枝晶间隙[18]。

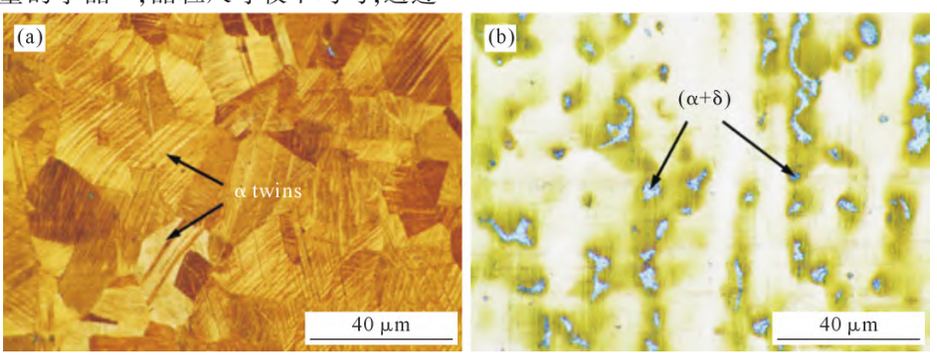

图 2 CuSn8P 合金组织：(a) CuSn8P-PS; (b) CuSn8P-CS
Fig.2 Metallographic structure of the CuSn8P alloys: (a) CuSn8P-PS; (b) CuSn8P-CS

2.2 CuSn8P 合金的电化学试验

图 3 为 CuSn8P 合金不同组织的极化曲线。通过对极化曲线进行分析，可得到合金不同组织的自腐蚀电位(E_{corr})、自腐蚀电流密度(I_{corr})和点蚀电位(E_{pit})，并将其值统计于表 3 中。自腐蚀电位(E_{corr})反映了材料在阳极过程控制反应中发生腐蚀的难易程度，自腐蚀电位越高说明材料越难发生阳极极化。自腐蚀电流密度反映了材料腐蚀反应的快慢，其越小说明材料腐蚀反应越慢。点蚀电位值为阳极极化曲线上电流迅速增大位置对应的电位，其值越高说明材料耐点蚀性能越好。由图 3 与表 1 可知，CuSn8P-PS 的 I_{corr} 小于 CuSn8P-CS，为 2.596×10^{-5} A/cm^2，且 E_{corr} 和 E_{pit} 均高于 CuSn8P-CS，分别为 -0.943 和 -0.380 V，这说明 CuSn8P-PS 的腐蚀速率相较于 CuSn8P-CS 更慢，耐蚀性更强。

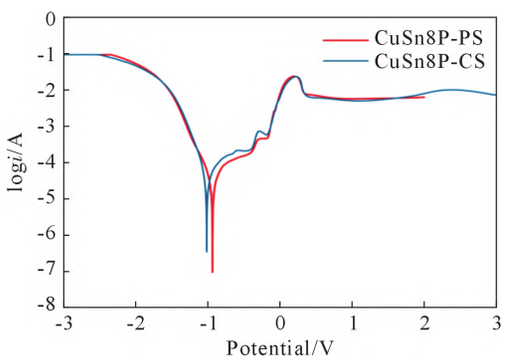

图 3 CuSn8P 合金极化曲线
Fig.3 Polarization curves of the CuSn8P alloys

表1 CuSn8P合金自腐蚀电流密度、自腐蚀电位和点蚀电位
Tab.1 Self-corrosion current density, self-corrosion potential and pitting potential of the CuSn8P alloys

Material	I_{corr}/(A·cm^{-2})	E_{corr}/V	E_{pit}/V
CuSn8P-PS	2.596×10^{-5}	-0.943	-0.380
CuSn8P-CS	3.786×10^{-5}	-1.023	-0.411

图 4 为 CuSn8P 合金的阻抗图谱。据文献报道[20]，容抗圆弧的大小能反映金属界面电化学的阻力与腐蚀界面的电容信息，容抗圆弧的大小代表电荷转移电阻的高低。由图 4 可知，相较于铸态试样，加工态试样的容抗圆弧半径更大，这表明 CuSn8P-PS 的电荷转移电阻较大，抑制了电荷转移，钝化膜在腐蚀初期就已经形成，耐腐蚀性能更强。

2.3 CuSn8P 合金腐蚀机理

图 5 为加工态和铸态两种组织 CuSn8P 合金的腐蚀形貌。并利用扫描电镜自带的能谱仪分析局部区域的腐蚀产物化学成分，列于表 2(对图 5 所标识的区域进行 EDS 面扫分析获得)。图 5a 显示在加工

中国知网 https://www.cnki.net

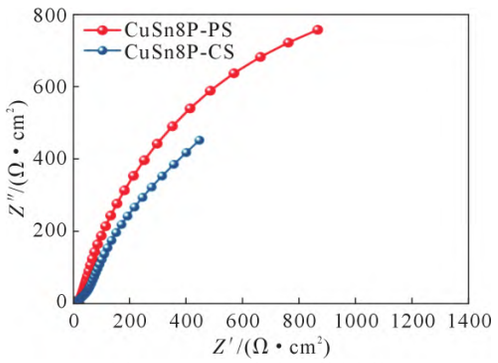

图 4 CuSn8P 合金阻抗图谱
Fig.4 Impedance mapping of the CuSn8P alloys

态(CuSn8P-PS)下，部分区域腐蚀严重，而部分区域腐蚀较轻，呈现腐蚀不均匀性，这与加工态组织的不均匀性相关(图 2a)。CuSn8P 合金在加工过程中，有的微区域变形量大，晶粒内部产生较多的孪晶组织，而有的微区域变形量小，晶粒内部的孪晶组织较少，且变形量大的微区域界面间(孪晶界面和晶界等)的内应力较大。在腐蚀媒介和内应力耦合作用下，变形量大的微区域更易腐蚀，而变形量小的微区域腐蚀相对较弱，呈现出腐蚀不均匀现象。此外，部分晶粒内部仍保留孪晶界面痕迹，颗粒状的腐蚀产物团聚分布在孪晶界面周围，这可能是由于晶界(或孪晶界面)是腐蚀起源点，相较于晶内基体(或孪晶内部)更易腐蚀。图 5b 显示铸态(CuSn8P-CS)的腐蚀形貌，颗粒状的腐蚀产物均匀覆盖在合金基体表面，并有少量未完全腐蚀的合金基体。铸态组织是等轴组织(图 2b)，腐蚀时腐蚀产物易产生于晶界，然后向晶内基体扩展。利用 X 射线衍射仪进一步分析腐蚀产物相组成。图 6 为不同组织的样品腐蚀后的 XRD 图。结合图 6 和表 2 可知，在 CuSn8P-PS 试样腐蚀表面检测到含量较低的氧元素和氯元素，说明 CuSn8P-PS 的腐蚀程度较低。在其 XRD 图谱(图 6a) 中检测出 Cu_2O 相和微量含氯化合物相，表明 CuSn8P-PS 的腐蚀产物主要为 Cu_2O，并有少量 $Cu_2(OH)_3Cl$。而 CuSn8P-CS 的腐蚀表面检测到较高含量的氧元素和氯元素，说明 CuSn8P-CS 的腐蚀程度较高。在其 XRD 图谱(图 6b)中检测到 Cu_2O 相与 $Cu_2(OH)_3Cl$ 相，说明 CuSn8P-PS 的腐蚀产物由 Cu_2O+$Cu_2(OH)_3Cl$ 组成。

表2 CuSn8P合金腐蚀产物化学成分
Tab.2 Chemical composition of the corrosion products of the CuSn8P alloy

(mass fraction/%)

Element	Cu	Sn	O	Cl	P	Total
CuSn8P-PS	81.98	14.57	2.79	0.06	0.60	100
CuSn8P-CS	83.06	8.28	4.93	3.41	0.31	100
1	94.98	2.91	1.60	0.46	0.05	100
2	89.27	9.31	1.10	-	0.32	100
3	84.97	6.27	4.85	3.76	0.16	100
4	81.81	9.83	5.91	2.22	0.22	100

图 7 为 CuSn8P 合金腐蚀机理示意图。腐蚀产物的生成与腐蚀活动密切相关，结合图 5 可知，CuSn8P-PS 与 CuSn8P-CS 的腐蚀方式不同。CuSn8P-PS 的

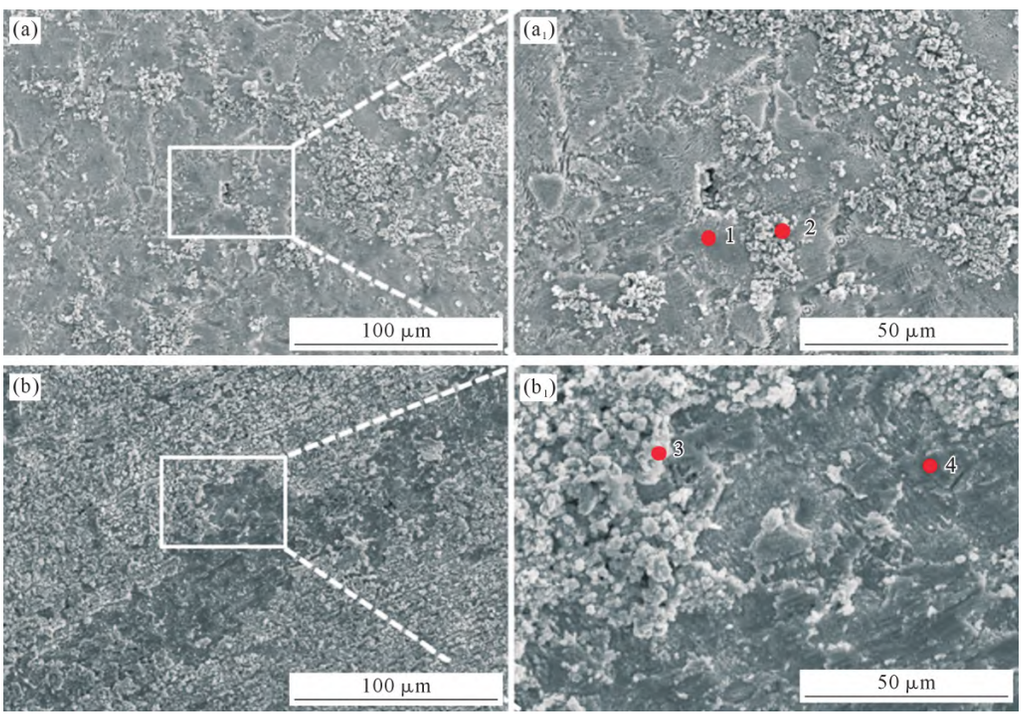

图 5 CuSn8P 合金的腐蚀形貌：(a) CuSn8P-PS 低倍；(a_1) CuSn8P-PS 局部放大；(b) CuSn8P-CS 低倍；(b_1) CuSn8P-CS 局部放大
Fig.5 Corrosion morphology of CuSn8P alloy: (a) CuSn8P-PS at low magnification; (a_1) CuSn8P-PS at high magnification; (b) CuSn8P-CS at low magnification; (b_1) CuSn8P-CS at high magnification

中国知网 https://www.cnki.net

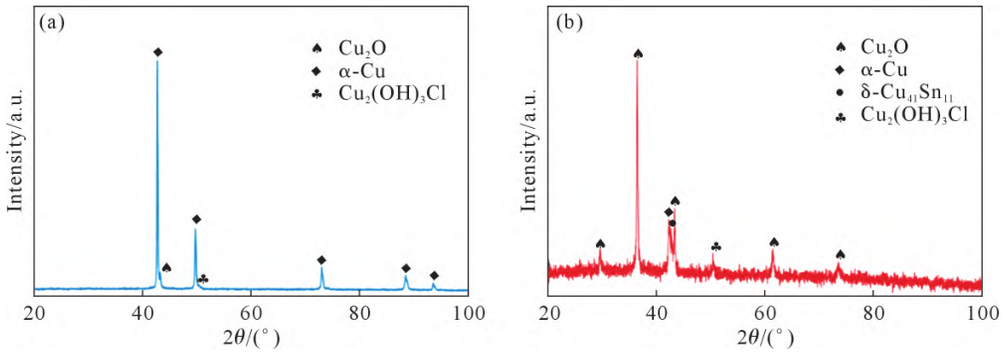

图 6 CuSn8P 合金腐蚀表面 XRD 图谱：(a) CuSn8P-PS; (b) CuSn8P-CS

Fig.6 XRD patterns of the corrosion surfaces of the CuSn8P alloys: (a) CuSn8P-PS; (b) CuSn8P-CS

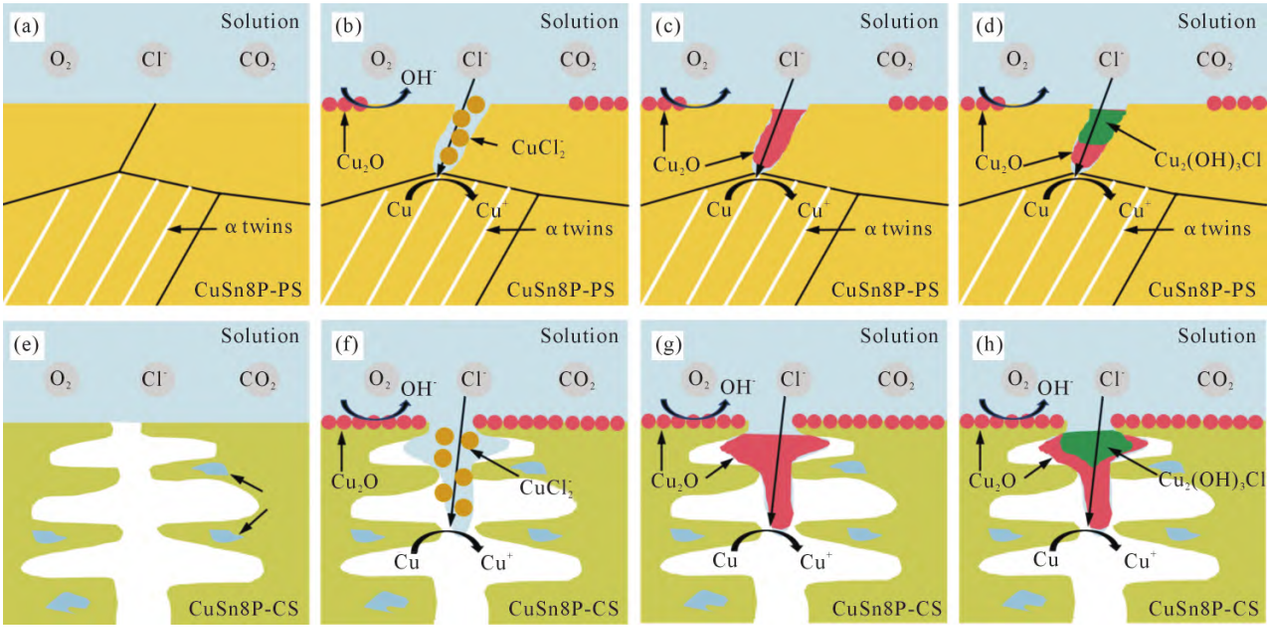

图 7 CuSn8P 合金的腐蚀机理示意图：(a, e) 初始态；(b, f) 活化区；(c, g) 钝化区；(d, h) 过钝化区

Fig.7 Schematic diagram of the corrosion mechanism of the CuSn8P alloys: (a, e) initial state; (b, f) activation region; (c, g) passivation region; (d, h) over-passivation region

腐蚀方式为点蚀，而 CuSn8P-CS 的腐蚀方式为均匀腐蚀。CuSn8P-PS 的腐蚀从晶界(或孪晶界面)处开始，这可能是因为晶界(或孪晶界面)处存在较多缺陷和较大的内应力，成为腐蚀的起源位置。随着腐蚀时间推移，沿着晶界(或孪晶界面)向基体方向腐蚀，CuSn8P-PS 样品组织的不均匀性(界面多的局部微区域腐蚀更加严重)导致腐蚀不均匀。CuSn8P-CS 样品的腐蚀始于枝晶晶界处[12]，由晶界处的缺陷导致。腐蚀沿着枝晶生长方向不断进行，最终形成由 Cu_2O+$Cu_2(OH)_3Cl$ 构成的双膜层。

据文献报道[21]，在海洋环境下，铜锡合金腐蚀后会在基体表面生成 Cu_2O 膜层。随着时间的推移，先形成的 Cu_2O 膜层会被环境中的 Cl^- 破坏形成多孔的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 膜层，最终形成内层为 Cu_2O 和外层为 $Cu_2(OH)_3Cl$ 的双层结构钝化膜层。

在模拟海水环境下，铜锡合金发生腐蚀时会先生成氯化铜络合物：

$$Cu+2Cl^- \rightarrow CuCl_2^- + e^- \quad (1)$$

氯离子(Cl^-)对铜锡合金钝化膜层的形成至关重要，其含量是 Cu_2O 膜层生长的重要影响因素之一。Cu_2O 膜层是腐蚀初期的氯化铜络合物溶解–沉积形成的，会阻止 Cl^- 向合金基体内部扩散，使合金免遭腐蚀[22]。Cu_2O 膜层致密性良好，对合金内部基体的保护性强。铜锡合金在含 Cl^- 溶液中的腐蚀产物可能有 CuCl、$CuCl_2$、$Cu_2(OH)_3Cl$ 和 Cu_2O 等，图 6 腐蚀表面的 XRD 图谱也证明 CuSn8P 合金的腐蚀产物含有 $Cu_2(OH)_3Cl$。其阴极反应为：

$$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (2)$$

CuSn8P 合金加工态(CuSn8P-PS)和铸态(CuSn8P-CS) 的腐蚀机理如图 7 所示。腐蚀电位处于活化区时(图 7b 和 f)，由于环境中存在大量 Cl^-，此时 CuSn8P 合金中的铜会以 Cu^+ 的形式与 Cl^- 结合。阳极反应为：

$$Cu \rightarrow Cu^+ + e^- \quad (3)$$

中国知网 https://www.cnki.net

$$Cu^{+}+Cl^{-}\rightarrow CuCl_{ads} \quad (4)$$

$$CuCl_{ads}+Cl^{-}\rightarrow CuCl_{2}^{-} \quad (5)$$

腐蚀电位处于钝化区时(图 7c 和 g),氯化铜络合物通过溶解–沉积反应生成 Cu_2O 膜层。该膜层会阻止环境中的氯离子向 CuSn8P 合金基体内部扩散,抑制腐蚀向合金内部进行。此时的阳极反应为:

$$2CuCl_{2}^{-}+H_2O\rightarrow Cu_2O+2H^{+}+4Cl^{-} \quad (6)$$

腐蚀电位处于过钝化区时 (图 7d 和 h),Cu_2O 膜层会被环境中的 Cl^- 破坏形成多孔的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 膜层。$Cu_2(OH)_3Cl$ 膜层无法阻止 Cl^- 向合金内部扩散,导致极化电流密度迅速增大。此时的阳极反应为:

$$Cu_2O+2H_2O+Cl^{-}\rightarrow Cu_2(OH)_3Cl+2H^{+}+2e \quad (7)$$

$$Cu_2(OH_3)Cl+3Cl^{-}+3H^{+}\rightarrow 2CuCl_2+3H_2O \quad (8)$$

综上所述,CuSn8P 合金的腐蚀过程复杂, 腐蚀产物较多。腐蚀结束后,会在 CuSn8P 合金基体表面形成具有双层结构的 $Cu_2(OH)_3Cl+Cu_2O$ 保护层。

3 结论

(1)CuSn8P-PS 的组织由等轴 α 相及孪晶组成,晶粒尺寸较不均匀;CuSn8P-CS 的组织为 α 相与(α+δ)共析体组成的树枝晶,组织均匀。

(2)与 CuSn8P-CS 相比,CuSn8P-PS 的腐蚀电流密度(2.596×10^{-5} A/cm^2)低,腐蚀电位(-0.943 V)高,表现出良好的耐蚀性。

(3)CuSn8P-PS 的腐蚀方式为点蚀,而 CuSn8P-CS 的腐蚀方式为均匀腐蚀。CuSn8P 合金的腐蚀产物为 Cu_2O 和 $Cu_2(OH)_3Cl$,合金会生成具有双层结构的 $Cu_2(OH)_3Cl+Cu_2O$ 保护膜,使其具有良好的耐蚀性能。

参考文献:

[1] 侯纪新,周巍,章顺虎,盛敏奇,肖震东,吴琼. 快速凝固铜锡合金的腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护,2015, 36(12): 1129-1131, 1136.
HOU J X, ZHOU W, ZHANG S H, SHENG M Q, XIAO Z D, WU Q. Corrosion performance of rapidly solidified CuSn alloys [J]. Corrosion and Protection, 2015, 36(12): 1129-1131, 1136.

[2] 文科,李永坤,周荣锋,殷新华,熊文韬,刘程祥,张亚真. 变形量对半固态 CuSn10 合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2024, 53(2): 424-434.
WEN K, LI Y K, ZHUO R F, YIN X H, XIONG W T, LIU C X, ZHANG Y Z. Effect of deformation on the microstructure and properties of semi-solid CuSn10 alloys [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2024, 53(2): 424-434.

[3] 王强松,王自东,范明,朱军军,张鸿. 铁含量对 ZCuSn3Zn8Pb6Ni-1FeCo 合金组织与性能的影响[J]. 材料热处理学报,2009, 30(6): 79-83.
WANG Q S, WANG Z D, FAN M, ZHU J J, ZHANG H. Effect of iron on microstructure and properties of ZCuSn3Zn8Pb6Ni1FeCo alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30 (6): 79-83.

[4] 冯在强,唐明奇,李刚,闫镇威,王自东. 形变锡青铜合金在 3.5% NaCl 溶液中腐蚀行为研究[J]. 铸造,2016, 65(3): 220-223.
FENG Z Q, TANG M Q, LI G, YAN Z W, WANG Z D. Study on corrosion behaviors of deformation tin bronze alloy in 3.5% NaCl solution[J]. Foundry, 2016, 65(3): 220-223.

[5] 高伟锋,冯再新,薛臣,殷傲,郭贺冉. 铜锡合金不同热挤压温度下的组织分析和性能变化[J]. 热加工工艺,2019, 48(7): 54-57.
GAO W F, FENG Z X, XUE C, YIN A, GUO H R. Microstructure analysis and properties change of Cu-Sn alloy at different hot extrusion temperatures [J]. Hot Working Technology, 2019, 48(7): 54-57.

[6] 路俊攀,李湘海. 加工铜及铜合金金相图谱[M]. 长沙:中南大学出版社,2010.

[7] 冯在强,王自东,王强松,陆长学,张鸿. ZCuSn10Zn2FeCo 合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为研究[J]. 铸造,2011, 60(2): 180-183.
FENG Z Q, WANG Z D, WANG Q S, LU C X, ZHANG H. Investigation on corrosion resistance of ZCuSn10Zn2FeCo in 3.5% NaCl solution[J]. Foundry, 2011, 60(2): 180-183.

[8] DEBIEMME-CHOUVY C, AMMELOOT F, SUTTER E M M. X-ray photoemission investigation of the corrosion film formed on a polished Cu-13Sn alloy in aerated NaCl solution [J]. Applied Surface Science, 2001, 174(1): 55-61.

[9] ROBBIOLA L, TRAN T T M, DUBOT P, MAJERUS O, RAHMOUNI K. Characterisation of anodic layers on Cu-10Sn bronze (RDE) in aerated NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2008, 50(8): 2205-2215.

[10] TSAO L C, CHEN C W. Corrosion characterization of Cu-Sn intermetallics in 3.5 wt.% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 393-398.

[11] ROSALBINO F, ANGELINI E, ZANICCHI G, CARLINI R, MARAZZA R. Electrochemical corrosion study of Sn-3Ag-3Cu solder alloy in NaCl solution[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(28): 7231-7235.

[12] WANG X Y, SONG J L, ZHOU H R, FAN Z H, SHI J R, CHEN J C, XIAO K. Mechanism of dendrite segregation on corrosion behaviour of antique cast low Sn bronze [J]. Corrosion Science, 2023, 222: 111402.

[13] CHEN K X, CHEN X H, DING D, WANG Z D. Effect of in-situ nanoparticle wall on inhibiting segregation of tin bronze alloy [J]. Materials Letters, 2016, 175: 148-151.

[14] 张雄超,陈磊,肖寒,周瑀杭,陈昊,段志科. 半固态触变反挤压锡青铜的组织演变和力学性能[J]. 稀有金属材料与工程,2022, 51(6): 2240-2249.
ZHANG X C, CHEN L, XIAO H, ZHOU Y H, CHEN H, DUAN Z K. Microstructure evolution and mechanical properties of semi-solid thixotropic reverse extrusion tin bronze [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(6): 2240-2249.

中国知网 https://www.cnki.net

[15] CHEN X H, WANG Z D, DING D, TANG H, QIU L L, LUO X, SHI G D. Strengthening and toughening strategies for tin bronze alloy through fabricating in-situ nanostructured grains[J]. Materials & Design, 2015, 66: 60-66.

[16] 刘状，陈亮维，惠均，苏晓波，亓岳岩，武兴盛. 锡青铜再结晶对拉伸性能的影响[J]. 铸造技术，2017, 38(12): 2843-2846.
LIU Z, CHEN L W, HUI J, SU X B, QI Y Y, WU X S. Effect of recrystallization of tin bronze on tensile properties[J]. Foundry Technology, 2017, 38(12): 2843-2846.

[17] 薛臣，冯再新，惠均，苏晓波，郝唯岑. 不同加热方式对锡青铜组织和拉伸性能影响[J]. 铸造技术，2018, 39(1): 170-172.
XUE C, FENG Z X, HUI J, SU X B, HAO W C. Effects of different heating methods on microstructure and tensile properties of tin bronze[J]. Foundry Technology, 2018, 39(1): 170-172.

[18] 魏炜，张文琼. 变形温度对反挤压耐磨锡青铜合金组织性能的影响[J]. 锻压技术，2017, 42(8): 62-65.
WEI W, ZHANG W Q. Influence of deformation temperature on microstructure and property of wear-resisting tin bronze alloy prepared by inverse extrusion process[J]. Forging & Stamping Technology, 2017, 42(8): 62-65.

[19] 王保成. 材料腐蚀与防护[M]. 北京：北京大学出版社，2012.
WANG B C. Corrosion and protection of materials[M]. Beijing: Peking University Press, 2012.

[20] CAO C N. On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state-I. One state variable besides electrode potential[J]. Electrochimica Acta, 1990, 35(5): 831-836.

[21] ROBBIOLA L, BLENGINO J M, FIAUD C. Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu-Sn alloys[J]. Corrosion Science, 1998, 40(12): 2083-2111.

[22] LIANG Z P, JIANG K X, ZHANG T A. Corrosion behaviour of lead bronze from the Western Zhou Dynasty in an archaeological-soil medium[J]. Corrosion Science, 2021, 191: 109721.

中国知网　https://www.cnki.net