

Cu-Ni 合金 Ni 释放标准试样制备工艺

陈绍兴¹ 袁军平¹ 刘崇华² 丁志勇² 田 勇² 朱佳伟¹
(1.广州番禺职业技术学院珠宝学院;2.广州海关技术中心)

摘 要 以 Cu-Ni 合金作为标样,研究了制备工艺对 Ni 释放量的影响。结果表明,在 Ni 含量小于 1% 时,Cu-Ni 合金在人工汗液中的 Ni 释放量与 Ni 含量呈近似正相关。采用在大气下熔炼手工浇注铸锭制作试样时,Ni 释放量的均匀性比连铸坯差。冷加工态试样经退火后可改善 Ni 释放的均匀性。采用砂纸打磨试样表面时,随着砂纸号数增加,平均 Ni 释放量下降。因此,在制备 Cu-Ni 合金标样时,优先考虑 Ni 含量控制在 0.05%~0.1%,采用真空粒化后重熔连铸的方式制作板坯再经轧压冲裁成形,试片应进行高温退火处理,并采用 800 号或更细的砂纸对其表面进行打磨。

关键词 Cu-Ni 合金;Ni 释放;标样;工艺因素

中图分类号 TG249. 5;TG146.1⁺1 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.04.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Preparation Process of Nickel Release Reference Specimens of Cu-Ni Alloy

Chen Shaoxing¹, Yuan Junping¹, Liu Chonghua², Ding Zhiyong², Tian Yong², Zhu Jiawei¹

(1.Jewelry Institute of Guangzhou Panyu Polytechnic; 2.Technology Center of Guangzhou Customs)

Abstract: Cu-Ni alloy was chosen as the reference specimen, and the effects of preparation process on the nickel release rate were investigated. The results indicate that when nickel content of Cu-Ni alloy is below 1%, nickel release rate in artificial sweat is approximately positively correlated with the nickel content. When the specimen is melted and hand made casting in atmosphere, the uniformity of nickel release rate is poorer than that of continuous casting slab, which can be improved by annealing treatment. When the specimen surface is worn by sand paper, the average nickel release rate is decreased with the increase of sandpaper specifications. Therefore, the nickel content can be controlled between 0.05% and 0.1% in priority during the preparation of nickel release reference specimen. The slab is made by remelting continuous casting after vacuum granulation, and then rolled and blanked. The test piece can be annealed at high temperature, of which the surface should be grinded with 800 # or finer sandpaper.

Key Words: Cu-Ni Alloy, Nickel Release, Reference Specimen, Process Factors

收稿日期:2022-07-15;修改稿收到日期:2022-08-29

基金项目:教育部应用技术协同创新中心资助项目(教职成函[2019]10 号);广州海关科研资助项目(2020GZCK-02)

第一作者简介:陈绍兴,男,1983 年出生,实验师,广州(511483),E-mail:chensx@gzppy.edu.cn

通信作者:袁军平,男,1969 年出生,教授,广州(511483),E-mail:yuanjp@gzppy.edu.cn

刘崇华,男,1974 年出生,研究员,广州(511483),E-mail:liuch@iqtc.cn

引用格式:陈绍兴,袁军平,刘崇华,等. Cu-Ni 合金 Ni 释放标准试样制备工艺[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(4): 474-478.

CHEN SX, YUAN J P, LIU C H, et al. Preparation process of nickel release reference specimens of Cu-Ni alloy[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2023, 43(4): 474-478.

[15] SRIVASTAVA N, CHAUDHARI G P. Microstructural evolution and mechanical behavior of ultrasonically synthesized Al6061-nano alumina composites[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A724: 199-207.

[16] KHALIQ A, ALGHAMDI A S, RAJHI W, et al. Thermodynamic and kinetic analyses of the removal of impurity titanium and vanadium from molten aluminum for electrical conductor applications[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2021, B52(5): 3 130-3 141.

[17] 马强,宫长伟. 原位 TiB₂/Al 复合材料制备及凝固过程研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(3): 206-209.

[18] LI H, ZHAO S, OU Y, et al. Synthesis, microstructure, and mechanical properties of in situ TiB₂/Al-4.5Cu composites[J]. Science and Engineering of Composite Materials, 2018, 25(3): 453-462.

[19] MOHAMED A M A, SAMUEL A M, SAMUEL F H, et al. Influence of additives on the microstructure and tensile properties of near-eutectic Al-10.8%Si cast alloy[J]. Materials & Design, 2009, 30(10): 3 943-3 957.

[20] SANTOS-GÜEMES R, ESTEBAN-MANZANARES G, PAPADIMITRIOU I, et al. Discrete dislocation dynamics simulations of dislocation-θ' precipitate interaction in Al-Cu alloys[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2018, 118: 228-244.

(编辑:刘卫)

Ni 是饰品材料中的常用元素,是引起变应性接触性皮炎是癌症、畸变等的病因之一^[1-2]。针对 Ni 过敏的普遍性及危害性,欧盟在 20 世纪 90 年代就制定了 Ni 指令 94/27/EC 和 Ni 释放测试标准 EN1811,1998 年再次对标准进行了数次加严修正^[3-4]。中国参考欧盟的 Ni 释放标准,先后制定了 GB 28480、GB/T 19719 等相关国家标准^[5-6],对饰品的 Ni 释放量进行了限定,并对 Ni 释放测试方法进行了规范。

尽管 Ni 释放标准已推行多年,但由于 Ni 释放量检测机构不多,且检测结果可能存在差异,有时会出现 Ni 释放安全符合性评价结果相悖的情形^[7]。为此,首先需要通过 Ni 释放标准试样对检测机构的检测能力准确评价,并借助标样来校准检测结果。迄今为止,有关 Ni 释放量相关试样的研制报道很少,能用于验证含 Ni 饰品的标准试样尚无,使质量监管部门难以对检测能力进行评估。Ni 释放标准试样的制备难度大,在标样加工过程中涉及多种工艺参数,如材料的 Ni 含量、熔炼工艺、铸造方法、组织状态、表面粗糙度等对 Ni 释放量的影响,是标样研制中关键。由于铜合金是应用广泛的饰品合金,本研究以 Cu-Ni 合金为标样材料,探讨了 Ni 含量、熔铸方法、试样加工状态及表面粗糙度等工艺因素对 Ni 释放量的影响,旨在为相关标准制定提供参考。

1 试验材料及方法

采用纯度为 99.99% (质量分数,下同)的高纯无氧铜、纯度为 99.99%的高纯 Ni 为原料,配制 Ni 含量为 0.05%~1.05%的 Cu-Ni 合金。采用 3 种不同的熔铸方式制备坯料:①在真空连铸机上将原料直接熔化并拉铸板坯,然后轧压成片材,再利用冲压机冲裁制成圆形试片;②利用真空粒化机先制作 Cu-Ni 合金颗粒,然后在真空连铸机中重熔并拉铸板坯,铸坯经轧压冲片后随机取样;③在大气下进行熔炼,手工搅拌后浇注到钢锭模中,铸成直径为 10.5 mm 的圆棒,采用线切割和轧压冲裁的方法制作试片后随机取样。

抽取 Ni 含量为 0.05%的重熔连铸试片,在真空退火炉中进行退火,退火温度为 780 °C,保温 30 min。同时随机抽取处于冷加工态的试片,依次用 240、800 和 2000 号砂纸打磨。

根据 GB/T 19719-2005 中规定进行 Ni 释放试验,人工汗液的配比^[3]:CO(NH₂)₂浓度为(1.00±0.01) g/L,NaCl 浓度为(5.00±0.05) g/L,C₃H₆O₃浓度为(1.00±0.01) g/L,其余为新制备的去离子水,用 0.1 mol/L 的 NaOH 稀溶液调整 pH 值至 6.5±0.05。将试片浸泡在汗液中,温度恒定在(30±2) °C,时间为 168 h。用 Varian 730ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪

检测汗液中的 Ni²⁺,并计算 Ni 释放量。每种状态设 3~6 个平行样。

采用 AXIS Supra X 射线光电子能谱仪(XPS)分析试片浸泡后的表面元素组成及化合态;采用 S3400N 扫描电镜观察铸坯表面形貌;采用 Bruker EDS 能谱仪分析微区 Ni 分布;采用 Sci-trace 型激光诱导击穿光谱仪(Libs)检测试样表面的 Ni 含量分布均匀性;采用 PARSTAT 4000A 型电化学工作站检测试样在人工汗液中的阻抗和极化行为;采用 LEXT OLS4500 型激光共聚焦显微镜分析试样表面粗糙度。

2 试验结果及分析

2.1 Ni 含量对 Ni 释放量的影响

分别配制不同 Ni 含量的 Cu-Ni 合金,在真空连铸机中熔铸成板坯,并轧压冲裁制成试片。各 Cu-Ni 合金的 Ni 释放量见图 1,可以看出,随着 Ni 含量提高,Ni 释放量也随之提高。对其进行回归分析,两者之间呈现近似的线性关系,回归关系式为: $y = 7.051x + 0.3$, $R^2 = 0.96$ 。

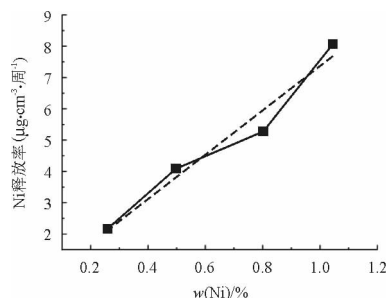


图 1 Ni 含量与 Ni 释放量的对应关系

Fig.1 Correspondence between nickel content and Ni release rate

各试样在人工汗液中的电化学曲线见图 2。当测试频率为 100 kHz 时,电化学阻抗表现为纯电容响应。随着频率增加,各试样的阻抗值增加。各试样的塔菲尔曲线形状接近,均未出现明显的致钝电位。随着 Ni 含量提高,试样在人工汗液中的阻抗值也不断增大,自腐

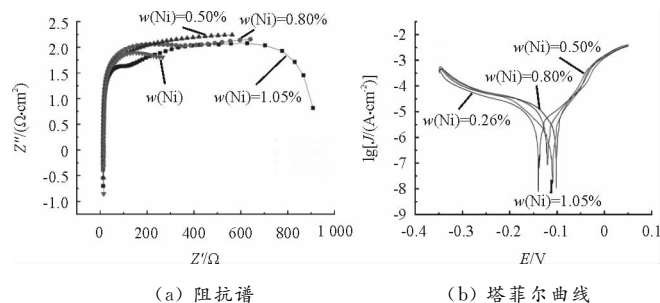


图 2 不同 Ni 含量的试样在人工汗液中的电化学行为
Fig.2 Electrochemical behavior of specimens with various nickel content in artificial sweat

蚀电位总体呈现增加的趋势,说明 Ni 有改善铜合金耐蚀性的作用。总体而言,各试样在人工汗液中的阻抗值并没有出现量级的差异,表明其耐蚀性无明显差别。

尽管 Ni 的标准电极电位比 Cu 低^[8],但 Ni 表面易钝化,有助于在 Cu 表面形成钝化膜而提高耐蚀性能。由于合金中 Ni 含量很少,不足以形成健全致密的钝化膜,当试样长时间浸泡在人工汗液中时,将受到 Cl⁻ 的侵蚀而影响钝化膜的结构。Cl⁻ 半径小、穿透能力强,能够优先选择吸附在钝化膜上,把氧原子排挤掉,然后和钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物^[9]。其结果是在基底的特定点上生成小蚀坑,并使 Cu 的电极电位变小,降低了耐蚀性,使其朝着有利于溶解的方向进行。

因此,在 Ni 含量范围内,Ni 的添加对 Cu 基体的耐蚀性影响不明显。随着 Ni 含量增加,Ni 被腐蚀溶出的几率也随之增加,使得试样的 Ni 释放量与其含量近似呈现线性关系。

因此,根据欧盟 EN 1811 : 2011 + A1 : 2015 释放指令修正版,对 Cu-Ni 合金的 Ni 释放量测试结果推测^[10],在开发 Cu-Ni 合金标样时,可将 Ni 含量控制在 0.05%~0.1%,以便其 Ni 释放量接近标准阈值。

2.2 熔铸方式对 Ni 释放量的影响

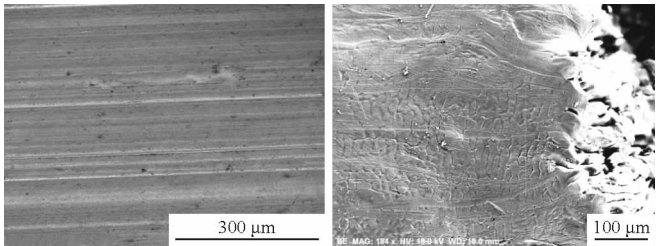
表 1 是 Ni 含量为 0.1% 的 Cu-Ni 合金在不同熔铸及制片方式下的 Ni 释放量。可以看出,对比在连铸机内直接熔炼与原料先真空粒化再重熔连铸两种方式,两者的 Ni 释放量均值一致,但是后者的极差和标准差则要低很多,即试样的 Ni 释放量均匀性得到显著改善。在大气下熔炼手工浇注的铸锭,经轧制后冲片制样,其 Ni 释放量均值与连铸试样基本接近,但是 Ni 释放量的极差和标准差却明显高于连铸试样;而如采用线切割制样,则除了 Ni 释放量的均值稍高于其他制样方式外,极差和标准差更是远高于连铸试样。

表 1 不同熔铸及轧制片方式下的 Ni 释放量

Tab.1 Nickel release rates under various melting and sampling methods		$\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{周})$		
熔铸方式	试片制作方法	Ni 释放量		
		均值	极差	标准差
直熔连铸坯	轧制冲片	0.83	0.18	0.10
重熔连铸坯	轧制冲片	0.83	0.02	0.01
手工浇注锭	线切割	0.87	0.56	0.31
	轧制冲片	0.84	0.34	0.18

图 3 为不同熔炼方式的铸坯表面形貌。可以看出,连铸坯表面较为致密光滑,而手工浇注坯则出现枝晶状表面,甚至有孔洞存在,当铸坯组织存在枝晶状疏松、气孔及夹杂等缺陷时,这些部位容易成为腐蚀源,促进试样的 Ni 释放量增加。当取自不同部位的试样在铸造品质存在差别时,就会使各试样 Ni 释放量的极差和标准

差增大,这在手工浇注锭线切割制样的测试结果中得到充分验证。当将手工浇注锭轧制成片材再冲压制样时,可以改善试样的致密度,进而在一定程度上改进测试结果的均匀性。但是,铸锭的夹杂不会因为轧制而消失,因而同批试样的 Ni 释放量极差和标准差仍然较大。

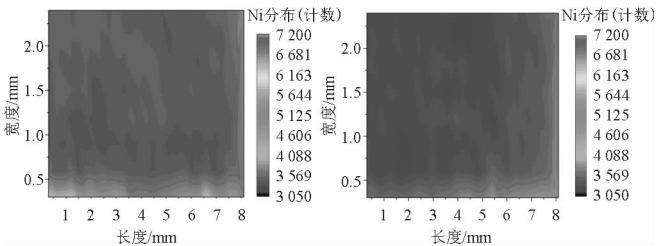


(a) 连铸坯 (b) 手工浇注坯

图 3 不同熔炼方式的铸坯表面微观形貌

Fig.3 Surface morphologies of casting blank under different melting methods

随机抽取试样在 Libs 下分析 Ni 的分布状况,结果见图 4。可以看出,重熔的均匀性比直熔稍好。连铸是通过程序控制运行,稳定性较好,真空熔炼可以对金属液进保护,减少吸气、氧化等问题,有利于改进铸坯的冶金品质,对改善试样 Ni 释放量的均匀性有效。但是在直接熔炼时,金属液的搅拌单纯依靠电磁场的作用,而中频感应电源对石墨坩埚内的金属液搅拌作用有限,因而金属液的均匀性会受到一定程度的影响。当金属原料在真空粒化机中进行预熔并造粒时,由于整个造粒过程是在连续的机械搅拌作用下进行,有效保证了金属液的均匀性。



(a) 直熔方式 (b) 重熔方式

图 4 连铸试样的 Ni 分布强度对比

Fig.4 Comparison of nickel distribution intensity of continuous casting specimens

2.3 试样加工状态对 Ni 释放量的影响

采用 Ni 含量为 0.05% 的 Cu-Ni 直熔连铸坯冲压制作试片,分别取冷加工态和退火态进行 Ni 释放测试,结果见表 2。可见两者的 Ni 释放量均值接近,但是退火

表 2 不同加工状态下的 Ni 释放量

Tab.2 Nickel release rates under different processing states		$\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{周})$		
表面状态	均值	极差	标准差	相对标准差/%
冷加工态	0.503	0.180	0.070	13.97
退火态	0.500	0.080	0.031	6.12

态的 Ni 释放量极差、标准差和相对标准差均优于冷加工态。

由于铸造过程中难免出现成分偏析,使得 Ni 在显微区域的分布不完全一致,即使连铸坯经过冷加工后,也未能改变显微偏析已经发生的问题。当试样进行高温退火后,为 Ni 的均匀扩散形成了有利条件,使显微偏析的程度减小或者消除,改善了 Ni 的分布。

两种状态的试样进行电化学测试,其阻抗谱和塔菲尔曲线见图 5。与冷加工态相比,试样经退火后,在人工汗液中的阻抗值提高,自腐蚀电位也略有提高,说明其耐蚀性得到改善。这是因为当合金处于冷加工态时,内部发生晶格畸变而导致残余内应力,这会降低合金的电位,增加其发生腐蚀的倾向^[11]。当经过高温退火后,形变应力得以消除,并形成了再结晶组织,从而在一定程度上改善了合金的耐蚀性能。因此,试样进行高温退火有利于改善 Ni 释放量的均匀性。

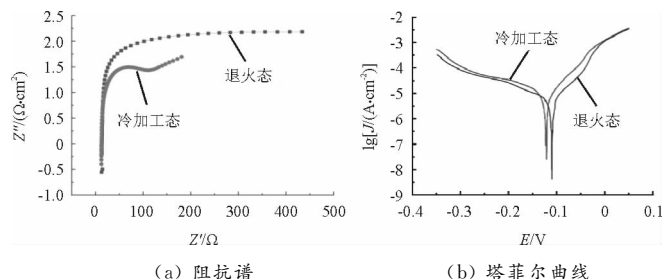


图 5 不同加工状态的试样在人工汗液中的电化学行为
Fig.5 Electrochemical behavior of specimens in artificial sweat under different processing states

2.4 表面粗糙度对 Ni 释放量的影响

试样表面依次用 240、800 和 2000 号砂纸打磨,在人工汗液中的 Ni 释放量见图 6。随着砂纸号数增加,平均 Ni 释放量下降。砂纸从 240 增至 800 号时, Ni 释放量降低较快,而从 800 号增至 2000 号释放率下降变

缓。

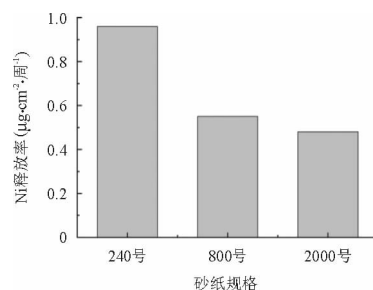


图 6 试样经砂纸打磨后的 Ni 释放量

Fig.6 Nickel release rates of specimens after sanding

采用 XPS 对 Ni 释放测试后的试样表面进行扫描,见图 7,根据结合能数据库,可以确定经汗液长时间浸泡后,试样表面的元素主要有 C、Cu、O 以及少量的 Cl 等元素,而 Ni 元素没有检测到,应该是其含量过低而难以分辨。C 主要来自有机污染物,O 和 Cl 则是腐蚀过程的产物。对 Cu、Ni、O、Cl 元素进行扫描,结果见图 8。可以看出,试样表面经长时间浸泡腐蚀后,表面几乎未检测出零价态的 Cu,而是以 +1 价和 +2 价形式存在, Ni 同样没有明显检出。因此腐蚀产物中主要有 Cu_2O 、 CuO 和 CuCl_2 。

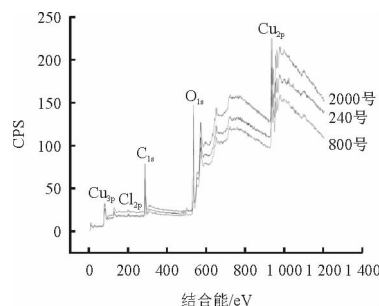


图 7 Ni 释放测试后试样表面 XPS 谱线
Fig.7 XPS spectra of specimen surface after nickel release test

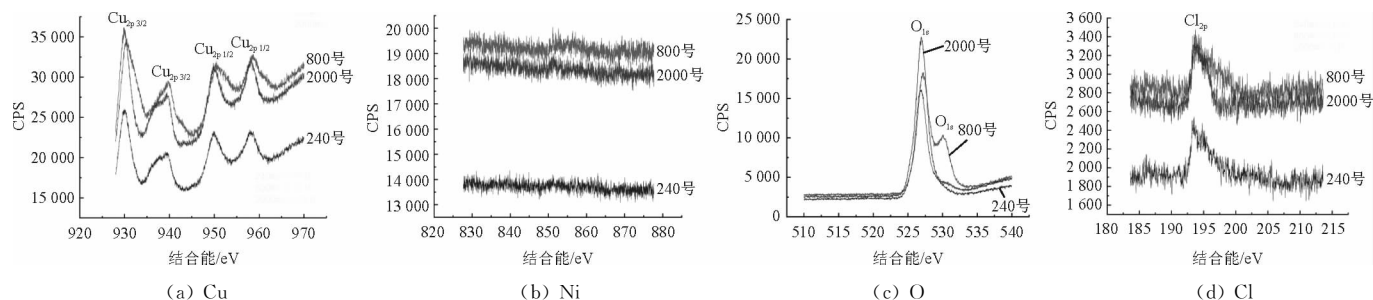


图 8 Ni 释放测试后试样表面的窄扫描谱线

Fig.8 Narrow scanning spectra of specimen surface after nickel release test

检测试样在人工汗液中的阻抗谱见图 9。随着打磨砂纸号数增加,试样的阻抗值升高,表明其耐蚀性相应增加。

采用激光共聚焦显微镜检测试样表面粗糙度,计算实际表面相对基准面的面积变化比例,结果见图 10。

采用不同规格砂纸对试片表面进行打磨后,试片的 Ni 释放量随着砂纸号数增加而降低的现象可以认为:①在进行 Ni 释放量计算时,试样外形尺寸没有改变,但由于经砂纸打磨后试样表面形成了大量沟槽,实际与汗液接触的表面积比基准轮廓面要大。随着砂纸号数的

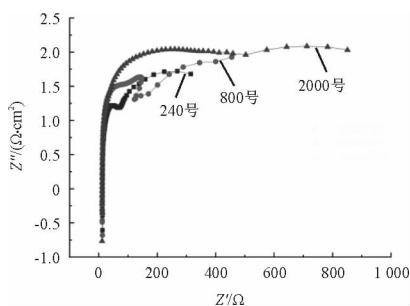


图9 试样经不同规格砂纸打磨后在人工汗液中的阻抗谱
Fig.9 Impedance spectra of specimens in artificial sweat after grinding by sand papers with different specifications

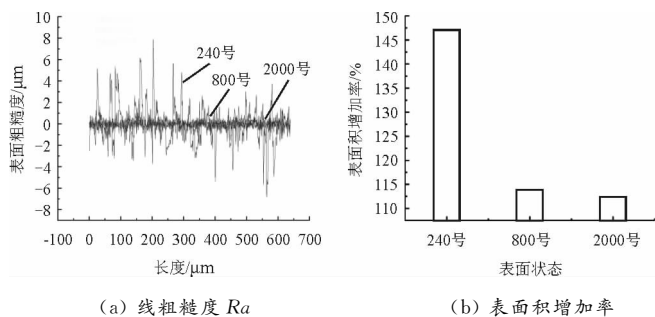


图10 不同规格砂纸打磨后的表面粗糙度对比
Fig.10 Surface roughness comparison after grinding by sandpapers with different specifications

增大,试样表面粗糙度下降,表面积增加率也相应下降,因而高号数砂纸形成的汗液实际接触面积小于低号数砂纸,进而减少了Ni溶出的机会;②不同表面状态形成的局部腐蚀条件有差异。试样表面采用砂纸打磨后形成了很多沟槽,一些存在闭塞性的沟槽在汗液作用下成为电解池的阳极,腐蚀电流密度高,金属离子溶出更多。为保持电荷平衡,氯离子不断迁入蚀坑内,形成高浓度的金属氯化物,并进而水解产生氢离子,在蚀坑内形成强酸性环境,进一步促进金属阳极的溶解过程^[12]。由于粗砂纸打磨处理的试样表面形成的沟槽更深,溶液扩散较慢,更容易满足局部溶解所需的溶液条件,提高了蚀坑的形核几率和发展条件,使其Ni释放量高于后者。

3 结 论

(1)Ni含量在1%内的Cu-Ni合金,在人工汗液中的Ni释放量随着Ni含量的增加而升高,两者之间基本呈现线性正相关的关系。在开发Cu-Ni合金标样时,可优先将Ni含量控制在0.05%~0.1%,以便其Ni释放量较为接近标准阈值。

(2)采用在大气下熔炼手工浇注的Cu-Ni铸锭制作Ni释放试样时,Ni释放量的均匀性较差。采用真空连铸板坯经轧制和冲压制作的试样,Ni释放量的均匀性优于大气熔铸锭,采用真空粒化再重熔连铸时,Ni释放量均匀性得到显著改善。

(3)试样在780℃真空退火30 min后,Ni释放量均值与冷加工态基本接近,但是Ni释放量极差、标准差和相对标准差均优于冷加工态。

(4)试样表面经砂纸打磨后形成了大量沟槽,使得与汗液接触的实际表面积增大,并为局部腐蚀创造了有利条件,增加了Ni释放量。试样表面分别采用240、800和2000号砂纸打磨,随着砂纸号数增加,平均Ni释放量下降。

参 考 文 献

- [1] 袁军平. 关于镍漂白金合金的若干问题[J]. 特种铸造及有色合金, 2009, 29(9): 878-880.
- [2] 袁军平, 李卫, 王昶, 等. 首饰镍过敏问题评述[J]. 黄金, 2012, 33(3): 7-10.
- [3] EN 1811:1998+A1-2008. Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin[S].
- [4] EN 1811-2011. Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin[S].
- [5] GB 28480-2012. 饰品有害元素限量的规定[S]. 2012.
- [6] GB/T 19719-2005. 首饰镍释放量的测定光谱法[S]. 2005.
- [7] ROY R. Don't let nickel get under your skin-the European experience[A]. Santa Fe symposium on jewelry technology[C], 2000.
- [8] 徐文清. 金属活动顺序表与标准电极电位[J]. 高等函授学报(自然科学版), 1998(2): 34-35.
- [9] 孙飞龙. 纳米镍晶镀层在含氯离子溶液中的腐蚀性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2010.
- [10] EN 1811:2011+A1-2015 (MAIN + AMENDMENT). Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin[S].
- [11] 袁军平, 吴海超, 卢焕涛, 等. 成型和表面处理工艺对316L不锈钢镍释放率的影响[J]. 特殊钢, 2015, 36(5): 59-63.
- [12] LAYCOCK N J, NEWMAN R C. Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials[J]. Corrosion Science, 1997, 39(10-11): 1 771-1 790.

(编辑:刘卫)

1至2月新能源汽车市场占有率 达25.7%

2023年3月10日,中国汽车工业协会(简称“中汽协”)发布2月汽车行业经济情况。2月,汽车产销呈增长势头,汽车产销量分别达到203.2万辆和197.6万辆,环比分别增长27.5%和19.8%,同比分别增长11.9%和13.5%。其中,乘用车产销分别完成171.5万辆和165.3万辆,同比分别增长11.6%和10.9%;商用车产销分别完成31.7万辆和32.4万辆,同比分别增长13.5%和29.1%;新能源汽车产销分别完成55.2万辆和52.5万辆,同比分别增长48.8%和55.9%,市场占有率达26.6%。

(摘自压铸周刊)