

## 高温耐磨粘结铜除铜工艺研究

胡舸<sup>1</sup>, 孟惠民<sup>1</sup>, 王浩宇<sup>2</sup>(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083;  
2. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 目的 获得经济且环境友好型化学溶解高温耐磨粘结铜的工艺。方法 采用正交实验获得化学溶解除铜的最佳工艺参数, 利用电化学手段测试铜及炮管基体在两种溶液体系最优配方中的  $E-t$  曲线和极化曲线, 通过连续失重法分析铜在腐蚀溶液中的腐蚀溶解规律, 并观察溶解后的表面形貌。结果 化学溶解除铜工艺最优配方分别为过氧化氢-柠檬酸( $H_2O_2$ (质量分数为 0.8%) +  $C_6H_8O_7$ (质量浓度为 6 g/L)+温度  $\theta$  为 30 °C +pH 值为 10)、溴酸钾-柠檬酸( $KBrO_3$ (质量浓度为 30 g/L)+ $C_6H_8O_7$ (质量浓度为 30 g/L) +温度为 30 °C + pH 值为 10)。腐蚀溶解初始阶段, 铜基体表面氧化膜逐渐溶解破坏, 腐蚀电位变负, 溶解速率加快, 随后铜基体裸露, 进入稳定溶解过程, 反应速率逐渐趋于稳定。在溴酸钾-柠檬酸体系中铜的自腐蚀电流密度比过氧化氢-柠檬酸体系中高 2 个数量级, 表现出更强的阳极活化能力和腐蚀溶解速度。结论 铜在两种溶液体系中表现出快速稳定的溶解速度, 炮管基体的腐蚀速率比铜小 2~3 个数量级, 具有良好的耐蚀能力。

**关键词:** 粘结铜; 腐蚀溶解规律; 电化学行为

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2014.04.014

中图分类号: TF804 文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2014)04-0070-07

## Research on Removal Technology of Bonded Copper on the Wear-resistant and Heat-resistant Surface

HU Ge<sup>1</sup>, MENG Hui-min<sup>1</sup>, WANG Hao-yu<sup>2</sup>(1. Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. Institute of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**ABSTRACT: Objective** To obtain the economical and environment friendly chemical dissolution process of wear-resistant bonded copper. **Methods** The optimized chemical dissolution processes were obtained from a series of orthogonal experiment. Corrosion dissolution rule and electrochemical behavior of copper and artillery barrel in chemical solutions were investigated using the continuous weight loss method, polarization curve and  $E-t$  curve. The morphology of the copper in the

收稿日期: 2014-04-19; 修订日期: 2014-04-23

Received: 2014-04-19; Revised: 2014-04-23

基金项目: 北京市教育委员会科学研究项目(00012087)

Fund: Supported by Science Research Program of Beijing Municipal Commission of Education (00012087)

作者简介: 胡舸(1986—), 男, 江西南昌人, 博士研究生, 主要研究方向为耐磨耐蚀材料。

Biography: HU Ge (1986—), Male, from Nanchang, Jiangxi, Ph. D. graduate student, Research focus: anti-wear/corrosion materials.

corrosion process was observed as well. **Results** The chemical dissolution processes were hydrogen peroxide-citric acid system— $\text{H}_2\text{O}_2(0.8\%) + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(6\text{ g/L}) + \theta(30^\circ\text{C}) + \text{pH}(10)$ , and potassium bromate-citric acid system— $\text{KBrO}_3(30\text{ g/L}) + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(30\text{ g/L}) + \theta(30^\circ\text{C}) + \text{pH}(10)$ , respectively. In the electrochemical test, the oxidation film of copper was gradually dissolved during the initial period, then the corrosion potential became negative with the increase of the dissolution rate. With the extension of time, copper matrix was exposed and entered the stable dissolution process and the dissolution rate tended to be stable. The corrosion current density derived from the polarization curve of the copper in potassium bromate-citric acid solution was two orders of magnitude greater than that in the hydrogen peroxide-citric acid solution, suggesting a much stronger ability of anodic activation. **Conclusion** Copper exhibited fast and stable dissolution rate, and the current density of artillery barrel was 2~3 orders of magnitude lower than that of the copper in both chemical solutions, suggesting excellent anti-corrosion performance.

**KEY WORDS:** bonded copper; corrosion dissolution rule; electrochemistry behavior

火炮发射过程伴随着弹丸的高速运动,火炮身管内膛表面会发生一系列复杂的烧蚀磨损而形成积炭层粘附在膛线上<sup>[1]</sup>,导致弹丸在身管内得不到应有的旋转,从而大大降低火炮的打击精度。积炭层主要分为 2 部分:一部分是由于弹丸弹带挤压、摩擦及熔化产生的粘结铜;另一部分是由于弹药燃烧不完全形成的火药残渣<sup>[2]</sup>。铜是积炭中含量最多且最难清除的物质,把铜去掉后,其他的残屑将变得疏松,较容易清洗。传统的人工、机械擦拭火炮清洗方法对积炭层中的火药残渣具有较好的清洗效果,但粘结铜却很难被彻底清除<sup>[3-4]</sup>。

20 世纪 90 年代末期,国内学者王载兴、吴三毛、朱绒霞、杨桂林<sup>[5-9]</sup>等利用化学方法对粘结铜除铜进行了研究,但实验结果的除铜效率不高且溶液中含有大量对身体有害的氨水,这些问题限制了其在实际应用中的推广。刘晓阳<sup>[10]</sup>等采用溴酸钾-氨水-硝酸铵溶液退除碳钢上的铜镀层,试验表明,硝酸铵加速退铜效果好,溶液对碳钢腐蚀性小,但退铜效率较低。Earl Jr<sup>[11-12]</sup>等利用过硫酸铵法进行化学退铜,但过硫酸铵极易分解,使退镀液使用时间短,提高了生产成本。针对上述问题利用正交实验获得了 2 种化学溶解除铜工艺配方,并采用电化学手段分析了铜在不同溶液中的微观形貌、腐蚀行为及溶解规律,为研发经济高效且环保的粘结铜化学除铜技术及工艺提供科学依据。

## 1 试验

### 1.1 试样制备

火炮射击后炮膛内会残留一层积炭,铜是积炭

中含量最多且最难清除的物质,因此选用 T2 铜作为粘结铜除铜试样,其化学成分(以质量分数计)为:Bi 0.001%, Sb 0.002%, As 0.002%, Fe 0.005%, Pb 0.005%, S 0.005%, 其余为 Cu。采用线切割方式加工试样,尺寸为:20 mm×20 mm×0.3 mm,并在体积分数为 7% 的盐酸溶液中超声清洗 20 min,再进行碱洗除去铜表面的氧化物,随后用丙酮清洗污渍,吹干备用。

### 1.2 方法

化学除铜体系为:过氧化氢-柠檬酸体系和溴酸钾-柠檬酸体系。在过氧化氢-柠檬酸体系中,过氧化氢为铜的氧化剂,柠檬酸为络合剂;在溴酸钾-柠檬酸体系中,溴酸钾为铜的氧化剂,柠檬酸亦为络合剂。

采用系列正交实验探讨了适用于去除火炮身管内膛表面粘结铜的最优工艺,使用失重法测定铜在清洗溶液中 2 h 的平均反应速率,结合铜反应后的表面质量作为正交实验的综合考查指标。在最优工艺条件下进行连续失重实验,以单位时间内铜减少的厚度作为腐蚀溶解速率。使用精度为 0.1 mg 的 BS 110 型电子分析天平测定铜反应前后的质量,利用公式(1)计算腐蚀溶解速率,并用 Origin 软件拟合连续失重实验的速率曲线。利用 POLYVAR MET 金相显微镜观察溶解前后铜表面形貌。

$$v = \frac{6 \times 10^5 (m - m_1)}{\rho S t} \quad (1)$$

式中: $v$  为腐蚀溶解速率,  $\mu\text{m/h}$ ;  $\rho$  为铜密度,  $8.9\text{ g/cm}^3$ ;  $m$  为试样初始质量,  $\text{g}$ ;  $m_1$  为腐蚀溶解后质量,  $\text{g}$ ;  $S$  为试样表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  为腐蚀溶解时间,

min。

在三电极体系条件下使用 CHI660B 系列电化学工作站对铜、炮管基体进行 Tafel 极化曲线、 $E-t$  曲线测试。其中参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极, 工作电极分别为铜、炮管基体, 工作面积为  $1.0 \text{ cm}^2$ , 扫描速率为  $1 \text{ mV/s}$ , 扫描电位范围:  $-1 \sim 3 \text{ V}$ 。  $E-t$  曲线扫描时间为  $1500 \text{ s}$ , 铜、炮管基体尺寸分别为  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ,  $\phi 10 \text{ mm}$ , 溶液温度为  $(30 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ 。 试验前, 用  $400^\#$ — $1200^\#$  砂纸逐级打磨试样并抛光, 冷风吹干备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验筛选最优工艺

确定正交实验的考查因素, 并针对每个因素确定 3 个水平, 见表 1 和表 2, 形成三因素三水平的正交实验。正交实验结果分别见表 3 和表 4。

按各列中  $I_j$ ,  $II_j$  和  $III_j$  的最大值可以选择  $A_3B_3C_2$  为过氧化氢-柠檬酸体系最优工艺条件, 即:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (质量分数为  $0.8\%$ ) +  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (质量浓度为  $6 \text{ g/L}$ ) + 温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  + pH 值为 10。查  $F$  分布表可

表 1 过氧化氢-柠檬酸体系的正交实验设计

Table 1 Orthogonal design of hydrogen peroxide-citric acid system

因素	A	B	C
	$(\omega_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%)$	$(\rho_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1}))$	$(\theta/^\circ\text{C})$
水平 1	0.4	2	20
水平 2	0.6	4	30
水平 3	0.8	6	40

表 2 溴酸钾-柠檬酸体系的正交实验设计

Table 2 Orthogonal design of potassium bromate-citric acid system

因素	D	E	C
	$(\rho_{\text{KBrO}_3}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1}))$	$(\rho_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1}))$	$(\theta/^\circ\text{C})$
水平 1	20	20	20
水平 2	30	30	30
水平 3	40	40	40

表 3 过氧化氢-柠檬酸体系的正交实验结果

Table 3 Orthogonal results of hydrogen peroxide-citric acid system

序号	$\omega_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$	$\rho_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\theta/^\circ\text{C}$	$t/\text{h}$	pH	$v/(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$
1	0.4	2	20	2	10	2.74
2	0.4	4	30	2	10	5.69
3	0.4	6	40	2	10	5.34
4	0.6	4	40	2	10	3.48
5	0.6	6	20	2	10	8.53
6	0.6	2	30	2	10	4.19
7	0.8	6	30	2	10	11.13
8	0.8	2	40	2	10	4.56
9	0.8	4	20	2	10	7.21
$I_j$	12.20	10.00	16.27	-	-	-
$II_j$	13.95	14.60	18.37	-	-	-
$III_j$	20.30	21.85	11.81	-	-	-

表 4 溴酸钾-柠檬酸体系的正交实验结果

Table 4 Orthogonal results of potassium bromate-citric acid system

序号	$\rho_{\text{KBrO}_3}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\theta/^\circ\text{C}$	$t/\text{h}$	pH	$v/(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$
1	20	20	20	2	10	23.64
2	20	30	30	2	10	48.76
3	20	40	40	2	10	43.04
4	30	30	40	2	10	87.50
5	30	40	20	2	10	33.97
6	30	20	30	2	10	62.70
7	40	40	30	2	10	87.13
8	40	20	40	2	10	56.59
9	40	30	20	2	10	39.89
$I_j$	89.56	128.55	84.41	-	-	-
$II_j$	164.64	156.14	177.79	-	-	-
$III_j$	163.83	133.34	155.83	-	-	-

知, 因素 A ( $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度) 和因素 B ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  浓度) 对实验结果有显著性影响的置信区间为  $95\%$ , 因素 C (温度) 对实验结果有显著性影响的置信区间为  $90\%$ 。  $\text{D}_2\text{E}_2\text{C}_2$  为溴酸钾-柠檬酸体系最优工艺条件:  $\text{KBrO}_3$  (质量浓度为  $30 \text{ g/L}$ ) +  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (质量浓度为  $30 \text{ g/L}$ ) + 温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  + pH 值为 10。通过正交表的统计分析可对各因素的显著性水平给出评

价;因素 D 和因素 C 对实验结果有显著性影响的置信区间为 75%,因素 E 对实验结果有显著性影响的置信区间更小,它的水平变化对实验结果的影响可以忽略。由此说明,该工艺中的 3 个因素都是低显著性因素,实验结果受误差的干扰较大。

试样在两种体系溶液最优工艺条件下溶解后的宏观及微观形貌如图 1 和图 2 所示。观察发现,在两种溶液体系下,铜反应后表面均产生麻点状缺陷,这说明在除铜过程中铜的腐蚀是不均匀的。通过对实验现象的观察分析,得麻点状缺陷的形成原因如下所述。

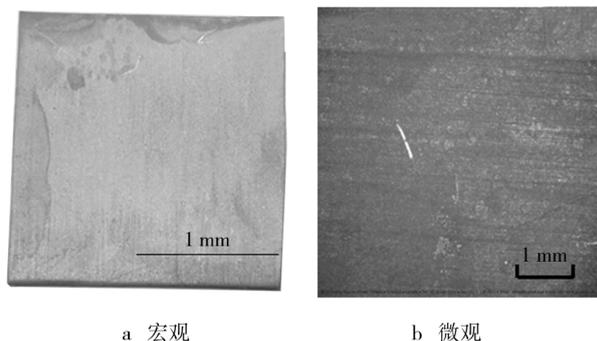


图 1 铜在过氧化氢-柠檬酸体系下溶解后的形貌

Fig. 1 Morphology of copper after dissolution in hydrogen peroxide-citric acid system

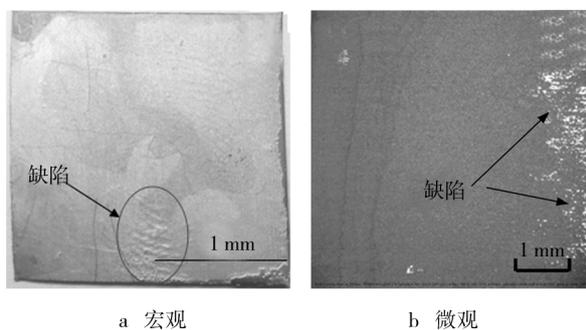


图 2 铜在溴酸钾-柠檬酸体系下溶解后的形貌

Fig. 2 Morphology of copper after dissolution in potassium bromate-citric acid system

1) 在过氧化氢-柠檬酸体系化学法除铜工艺中,由于过氧化氢在碱性环境易快速分解<sup>[13-14]</sup>,在反应过程中分解产生一定量的氧气,氧气在溶液中的浓度超过其溶解度时会以微小气泡的形式析出。铜作为非均匀形核的“靠背”为气泡的析出提供了场所,气泡阻滞铜与溶液的进一步反应,从而导致铜反应不均匀出现麻点状缺陷。

2) 在溴酸钾-柠檬酸体系化学法除铜工艺中,因各组分浓度较高,使氧化反应的速度较快。由于络合反应受扩散过程控制,反应速度较慢,使铜的氧化产物粘附在铜的表面,阻滞铜与溶液的进一步反应,导致铜表面的反应不均匀而出现麻点状缺陷。

## 2.2 连续失重实验结果分析

铜在两种溶液体系下连续失重反应速率曲线如图 3 所示。可以看出,随着反应的进行,铜的反应速率变化规律基本一致,均呈现出先升高后逐渐趋于稳定的规律。在过氧化氢-柠檬酸体系中,铜溶解反应 20 min 时反应速率达到最大值 21.24  $\mu\text{m}/\text{h}$ ;溶解 40 min 后,速率减少至 11.80  $\mu\text{m}/\text{h}$ ;反应进行 60 min 后,速率下降趋势较明显。随着反应的进行溶解速率基体保持不变,稳定在 3.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ ,平均静置除铜速率为 7.70  $\mu\text{m}/\text{h}$ ,高于文献[8]中过氧化氢-柠檬酸铵溶液体系的 2.74  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。在溴酸钾-柠檬酸体系中,反应 40 min 时反应速率达到最大值 82.67  $\mu\text{m}/\text{h}$ ;60 min 后,反应速率趋于稳定在 60  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。平均静置除铜速率为 62.30  $\mu\text{m}/\text{h}$ ,高于文献[5]中溴酸钾-氨水溶液体系的 45  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。通过数据对比不难发现,铜在过氧化氢-柠檬酸体系中的平均溶解速率仅为溴酸钾-柠檬酸体系的 1/9,且前者在反应 60 min 后速率下降幅度很大,不到平均速率的一半,而铜在溴酸钾-柠檬酸体系中反应 60 min 后溶解速率下降幅度较小,仍然有平均速率的 90%。这种差异主要是由于两种溶液体系中的氧化剂化学性质不同而产生的,过氧化氢在碱性条件下不稳定,易快速分解,且过氧化氢与铜的溶解过程中

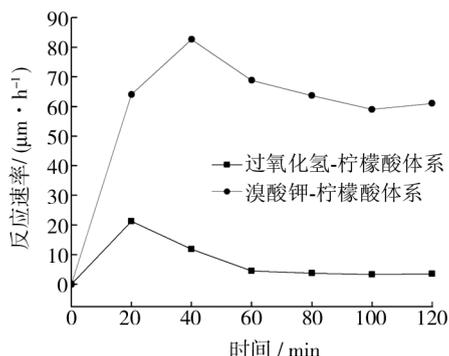


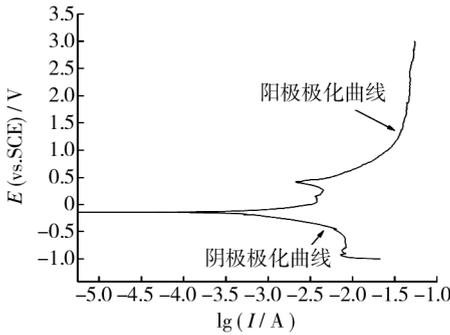
图 3 铜在两种溶液体系中的连续失重速率曲线

Fig. 3 Mass loss curve of the red copper in the two solution systems

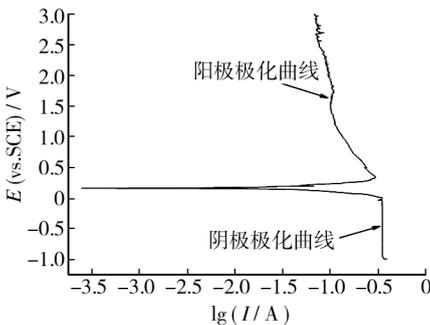
产生的热量使溶液温度上升,加速其分解速率。因此过氧化氢的浓度随反应的进行不断减少,从而导致铜的溶解速率大幅降低。

### 2.3 极化曲线

铜在两种溶液体系中的极化曲线如图4所示。分析铜在过氧化氢-柠檬酸体系溶液中的极化曲线可知,电位范围在-0.2~0.2 V时,处于活化区,腐蚀电流密度随电位的升高而迅速增大。在这个过程中,铜电极表面的氧化膜逐渐被破坏,裸露出的铜基体发生阳极溶解。0.2~0.5 V时进入过渡区,电流密度随电位升高而略微降低。在这个过程中,铜电极表面形成氧化膜并逐渐钝化。电位超过1.0 V以后,电流密度稳定在 $7.52 \times 10^{-2} \text{ A/dm}^2$ ,溶解速率趋于稳定。在溴酸钾-柠檬酸体系中,铜电极在0.16~0.3 V范围内处于活化区,腐蚀电流密度随电位的升高而迅速增大。电位到达1.2 V时,电流密度稳定在 $8.46 \times 10^{-2} \text{ A/dm}^2$ 左右,铜电极的溶解速率达到稳定状态。



a 过氧化氢-柠檬酸体系



b 溴酸钾-柠檬酸体系

图4 铜在两种溶液体系中的极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curve of the red copper in the two solution systems

线部分外延相交于一点,该点的纵坐标为自腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ ),横坐标为腐蚀电流( $I_{\text{corr}}$ ),腐蚀电流与电极面积之比为腐蚀电流密度( $j_{\text{corr}}$ )。腐蚀电流密度与腐蚀速率的换算关系如公式(2)所示<sup>[15]</sup>。

$$v = 3600 \times (M \times j_{\text{corr}}) \div (n \times F) = 3.73 \times 10^{-2} \times (M/n) \times j_{\text{corr}} \quad (2)$$

式中: $v$ 为自腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ;  $I_{\text{corr}}$ 为腐蚀电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $M$ 为金属的摩尔质量, $\text{g}/\text{mol}$ ;  $n$ 为金属的化合价;  $F$ 为法拉第常数, $\text{C}/\text{mol}$ 。

从图4中获得的电化学参数见表5,可以看出,铜在两种体系溶液中的自腐蚀电流相差2个数量级,即铜在溴酸钾-柠檬酸体系溶液中的腐蚀电流远大于在过氧化氢-柠檬酸体系溶液中的腐蚀电流。因此,根据公式(2)计算出铜在溴酸钾-柠檬酸体系中的腐蚀速率比铜在过氧化氢-柠檬酸体系中要大,这与连续失重实验的结果相符。

表5 铜在两种溶液体系中的电化学参数

Table 5 Electrochemical parameters of the red copper in the two solution systems

溶液体系	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$j_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$v/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	-0.1405	$8.427 \times 10^{-4}$	$8.427 \times 10^{-4}$	$9.988 \times 10^2$
$\text{KBrO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	0.1563	$3.688 \times 10^{-2}$	$3.688 \times 10^{-2}$	$4.372 \times 10^4$

炮管基体在两种体系溶液中极化曲线如图5所示,观察可知,极化曲线呈现出典型的活化-钝化特征<sup>[16-17]</sup>。运用外推法可以得到炮管基体在两种体系溶液中的自腐蚀电位和腐蚀电流,并计算出腐蚀电流密度和腐蚀速率,见表6。可以看出,炮管基体

表6 炮管基体在两种溶液体系中的电化学参数

Table 6 Electrochemical parameters of the artillery barrel in the two solution systems

溶液体系	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$j_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$v/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	-0.1461	$2.702 \times 10^{-6}$	$2.702 \times 10^{-6}$	1.8812
$\text{KBrO}_3 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	-0.2340	$2.081 \times 10^{-5}$	$2.081 \times 10^{-5}$	14.488

将图4中的阳极极化曲线和阴极极化曲线的直

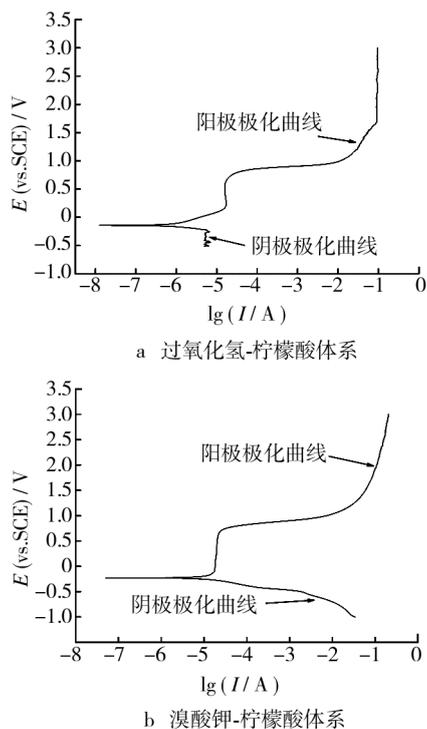


图 5 炮管基体在两种溶液体系中的极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curve of the artillery barrel in the two solution systems

在过氧化氢-柠檬酸体系和溴酸钾-柠檬酸体系中的腐蚀速率比铜的自腐蚀速率小 2~3 个数量级,说明炮管基体在上述两种体系中有良好的耐蚀能力。

## 2.4 E-t 曲线

铜在两种溶液体系中的  $E-t$  曲线如图 6 所示,通过  $E-t$  曲线的测试可以解释并分析铜在两种溶液体系最优工艺条件下连续失重曲线的规律。观察铜在过氧化氢-柠檬酸溶液体系中的  $E-t$  曲线可知:在 0~600 s 时,电极电位随着反应的进行而降低,反应速率加快,这是由于铜电极表面在空气中形成的氧化膜比较疏松,在溶液中逐渐遭到破坏而使腐蚀程度不断加剧;在 600~500 s 时,电极电位随着反应的进行而升高,反应速率逐渐变慢,这是因为过氧化氢由于反应消耗以及在快速分解作用下,浓度不断降低,从而使铜的腐蚀电位逐渐升高,溶液速率不断降低。

铜在溴酸钾-柠檬酸体系溶液反应前 45 s 时,电极电位随着反应的进行而降低,此时铜表面的氧化膜不断快速溶解;在 45~800 s 时,电极电位随着反

应的进行而升高,表明电极表面氧化膜逐渐溶解并将铜基体裸露于溶液中;当时间超过 800 s 后,电极电位随着反应的进行逐渐趋于稳定。这是由于电极反应析出的氧溶解在溶液中,并与裸露的铜电极反应形成较为致密且具有一定保护作用的氧化膜,而溴酸钾-柠檬酸体系对氧化膜的溶解作用显著,从而铜电极表面的氧化膜在“破坏-修复”的作用下处于动态平衡,随着反应的不进行,铜的溶解速率处于相对稳定状态。由此说明溴酸钾-柠檬酸体系除铜的效率更高,这与铜在两种溶液体系下的连续失重结果是一致的。

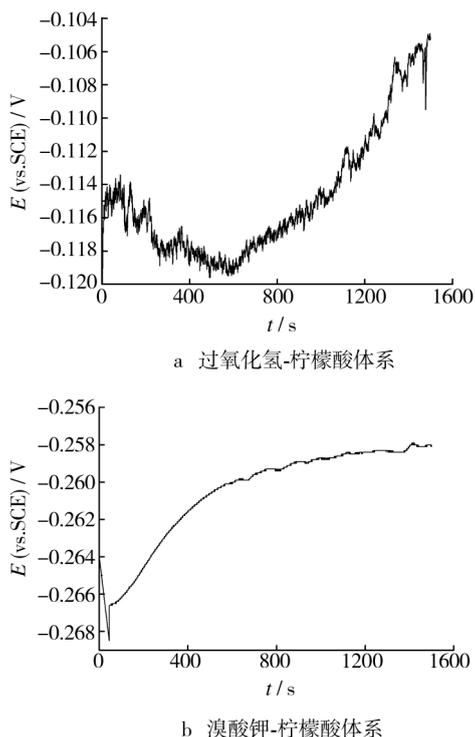
图 6 铜在两种溶液体系中的  $E-t$  曲线

Fig. 6  $E-t$  curve of the red copper in the two solution systems

## 3 结论

1) 通过系列正交实验确定过氧化氢-柠檬酸体系最优工艺为:  $H_2O_2$  (质量分数为 0.8%) +  $C_6H_8O_7$  (质量浓度为 6 g/L) + 温度为 30 °C + pH 值为 10, 平均静置除铜速率为 7.70  $\mu\text{m/h}$ , 高于文献 [8] 中过氧化氢-柠檬酸铵溶液体系的 2.74  $\mu\text{m/h}$ ; 溴酸钾-柠檬酸体系最优工艺为:  $KBrO_3$  (质量浓度为 30 g/L) +  $C_6H_8O_7$  (质量浓度为 30 g/L) + 温度为 30 °C + pH 值为 10, 平均静置除铜速率为 62.30  $\mu\text{m/h}$ , 高于

文献[5]中溴酸钾-氨水溶液体系的  $45 \mu\text{m}/\text{h}$ 。

2) 对比两种溶液体系连续失重除铜结果可知, 过氧化氢-柠檬酸体系铜溶解速率相对较慢, 但铜表面整体更加光洁、平整, 只在局部出现麻点状缺陷; 溴酸钾-柠檬酸体系铜溶解速率较快, 但反应后铜表面不仅有麻点状缺陷, 局部还存在蚀穿等缺陷。

3) 铜在过氧化氢-柠檬酸体系和溴酸-柠檬酸体系中的腐蚀电流相差 2 个数量级, 分别为:  $8.427 \times 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ ,  $3.688 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$ , 说明铜在溴酸钾-柠檬酸体系中的腐蚀溶解速率比在过氧化氢-柠檬酸体系更高。炮管基体在过氧化氢-柠檬酸体系和溴酸钾-柠檬酸体系中的自腐蚀速率比铜的自腐蚀速率小 2~3 个数量级, 说明炮管基体在两种溶液体系中有良好的耐蚀能力。

4)  $E-t$  曲线表明, 铜在两种溶液体系反应起始阶段, 表面氧化膜逐渐溶解破坏, 腐蚀电位变负, 溶解速率加快, 随后铜基体裸露, 反应速率逐渐变慢。在溴酸钾-柠檬酸体系中电极反应析出的氧溶解在溶液中与裸露的铜电极反应形成氧化膜, 而溴酸钾-柠檬酸体系对氧化膜的溶解作用显著, 从而铜电极表面的氧化膜在“破坏-修复”的作用下处于动态平衡过程, 随着反应的不断进行铜溶解速率处于相对稳定状态。

## 参考文献:

[1] 张振山, 吴永峰. 炮管内膛烧蚀磨损现象的分析[J]. 装甲兵工程学院学报, 2003, 17(2): 67—70.  
ZHANG Zhen-shan, WU Yong-feng. The Analysis of the Rubbing Abrasion and Erosion on the Barrel Bore [J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2003, 17(2): 67—70.

[2] 庞金录, 肖黎明, 李宏伟, 等. 多功能便携式火炮身管内膛擦拭机的设计[J]. 新技术新工艺, 2011(9): 138—140.  
PANG Jin-lu, XIAO Li-ming, LI Hong-wei, et al. Design of Multi-functional and Portable Wiping Arrangement Used in Gun Barrel [J]. New Technology and New Process, 2011(9): 138—140.

[3] 田庆涛, 吴斌. 火炮身管内膛擦拭及影响[J]. 四川兵工学报, 2010, 31(5): 39—42.  
TIAN Qing-tao, WU Bin. Cannon Barrel Bore Wiping and Influence [J]. Journal of Sichuan Ordnance, 2010, 31(5): 39—42.

[4] 朱绒霞. 炮膛残留铜垢清除的研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(3): 112—113, 119.  
ZHU Rong-xia. A Study on the Mechanism of Eliminating Residual Copper Scale [J]. Corrosion and Protection, 2005, 26(3): 112—113, 119.

[5] 王载兴. 溴酸钾-氨水化学除铜[J]. 电镀与环保, 1990, 10(2): 1—6.  
WANG Zai-xing. Chemical Stripping of Cu with  $\text{KBrO}_3\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [J]. Electroplating and Pollution Control, 1990, 10(2): 1—6.

[6] 吴三毛. 过氧化氢钝化方法的实验研究和应用[J]. 华东电力, 2003(11): 46—49.  
WU San-mao. Experimental Study and Application of  $\text{H}_2\text{O}_2$  Passivation Method [J]. East China Electric Power, 2003(11): 46—49.

[7] 朱绒霞, 那静彦. 炮膛清洗的新工艺[J]. 清洗世界, 2004, 20(1): 38—41.  
ZHU Rong-xia, NA Jing-yan. New Technology of Cleaning Bore of Cannon [J]. Cleaning World, 2004, 20(1): 38—41.

[8] 杨桂林. 过氧化氢-柠檬酸铵退铜工艺的研究[J]. 环境化学, 1988, 8(4): 69—73.  
YANG Gui-lin. Stripping Cu by Hydrogen Peroxide-Ammonium Citrate in the Electroplating Process [J]. Environmental Chemistry, 1988, 8(4): 69—73.

[9] 杨桂林. 过氧化氢-碳酸铵退铜新工艺[J]. 环境工程, 1989, 7(2): 45—46.  
YANG Gui-lin. Stripping Cu by Hydrogen Peroxide-Ammonium Carbonate in the Electroplating Process [J]. Environmental Engineering, 1989, 7(2): 45—46.

[10] 刘晓阳, 李国希, 朱日龙, 等. 溴酸钾-氨水-硝酸铵溶液化学退铜[J]. 电镀和精饰, 2008, 30(6): 14—17.  
LIU Xiao-yang, LI Guo-xi, ZHU Ri-long, et al. Chemical Stripping Copper in  $\text{KBrO}_3\text{-NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-NH}_4\text{NO}_3$  Solution [J]. Plating and Finishing, 2008, 30(6): 14—17.

[11] EARL J, FADGEN Jr. Non Cyanide Alkaline Composition for Dissolving Non Ferrous Metals: US, 3896043 [P]. 1975-07-22.

[12] EARL J, FADGEN Jr. Method For Dissolving Non Ferrous Metals: US, 3976500 [P]. 1976-08-24.

[13] 张清, 应超燕, 余可娜, 等. 双氧水分解速率和稳定性研究[J]. 嘉兴学院学报, 2010, 22(3): 51—53.  
ZHANG Qing, YING Chao-yan, YU Ke-na, et al. Study on Decomposition Rate and Stability of Hydrogen Peroxide [J]. Journal of Jiaxing University, 2010, 22(3): 51—53.

用寿命和可能失效机制。下一步包括应用步进应力、多重恒应力加速试验统计方法、新发展的模型和商业镀银膜反射镜的试验已经开展。同时计划将该方法扩展到其他系统和反射镜中,包括镀银反射镜、阳极氧化铝和前表面反射镜。

### 参考文献:

- [1] KENNEDY C, SMILGYS R. Progress toward Achieving a Commercially Viable Solar Reflective Material [C]//NREL/CP-510-24058. 1999. (余不详)
- [2] KENNEDY C E, TERWILLIGER K. Optical Durability of Candidate Solar Reflectors for Concentrating Solar Power [C]//The Solar 2007 Conference. Campbell-Howe, R, ed Proc, 2007.
- [3] NEIDLINGER H, SCHISSEL P. Polymer Glazing For Silver Reflectors [J]. Solar Energy Materials, 1986, 14: 327—339.
- [4] HARDCASTLE H K, JORGENSEN G J. Ultra-accelerated Weathering System I: Design and Functional Considerations. Natural and Artificial Ageing of Polymers [C]//4th European Weathering Symposium; Reichert, T, Ed. Publication No. 11, Gesellschaft für Umweltsimulation; Germany, 2009.
- [5] KENNEDY C, TERWILLIGER K, MILBOURNE M. Development and Testing of Solar Reflectors [C]//2004 DOE Solar Energy Technologies Program Review Meeting. 2004. (余不详)
- [6] CHAN V, MEEKER W. A Failure-time Model for Infant-mortality and Wear out Failure Modes[J]. IEEE Transactions on Reliability, 1999, 48: 377—387.
- [7] JORGENSEN G, BINGHAM C, NETTER J, et al. Chapter 11: A Unique Facility for Ultra-accelerated Natural Sunlight Exposure Testing of Materials. From Service Life Prediction of Organic Coatings: A Systems Approach, Bauer [C]//International Symposium on Service Life Prediction, 1997, Breckenridge, CO, ACS Symposium Series 722. American Chemical Society, Washington, D C, 1999.
- [8] JORGENSEN G. A Phenomenological Approach to Obtaining Correlations between Accelerated and Outdoor Exposure Test Results for Organic Materials [J]. Journal of Testing and Evaluation, 2004, 32: 494—499.
- [9] NELSON W. Accelerated Testing-Statistical Models, Test Plans, and Data Analysis [M]. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- [10] ISO 9227:2006 Corrosion tests in artificial atmospheres, Salt spray tests [S].
- [11] Casella G, Berger R. Statistical Inference [M]. California: Duxbury Press, 1990.
- [12] STEPHENS M. EDF Statistics for Goodness of Fit and Some Comparisons [J]. Journal of the American Statistical Association, 1974, 69: 730—737.
- [13] LEE J, PAN R. Analyzing Step-stress Accelerated Life Testing Data Using Generalized Linear Models [J]. IIE Transactions, 2010, 42: 589—598.
- [14] LEE J, PAN R. Bayesian Inference Models for Step-stress Accelerated Life Testing with Type-II Censoring [J]. Proc IEEE RAMS, 2008: 91—96.
- [14] 吴思国, 王丹丹, 芦嵩林, 等. 铝盐沉淀法回收化学镀镍废液中的磷 [J]. 电镀和精饰, 2013, 35(4): 42—46.
- WU Si-guo, WANG Dan-dan, LU Song-lin, et al. Recycling Phosphorous From Spent Electroless Nickel Plating Baths by Aluminum Salt Precipitation [J]. Plating and Finishing, 2013, 35(4): 42—46.
- [15] 夏春兰, 吴田, 刘海宁, 等. 铁极化曲线的测定及应用实验研究 [J]. 大学化学, 2003, 18(5): 38—41.
- XIA Chun-lan, WU Tian, LIU Hai-ning, et al. An Experimental Study on the Determination of Iron Polarization Plot and Its Application [J]. University Chemistry, 2003, 18(5): 38—41.
- [16] 陈亮, 姜爱华, 丁毅, 等. 304 不锈钢焊管环保型酸洗钝化工艺研究 [J]. 表面技术, 2012, 41(6): 85—87.
- CHEN Liang, JIANG Ai-hua, DING Yi, et al. Study on Environment-friendly Pickling and Passivation for Welded Pipes of 304 Stainless Steel [J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 85—87.
- [17] 田飘飘, 张振海, 徐丽萍, 等. 氟钛酸改性复合有机硅烷钝化膜及膜层性能研究 [J]. 表面技术, 2013, 42(3): 33—37.
- TIAN Piao-piao, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. The Fluorine Titanate Modified Organic Silanes Passivation Film and Its Properties for Galvanized Steel Surface Coating [J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 33—37.

(上接第 76 页)