

# 金属饰品材料的耐磨蚀性能探讨

袁军平, 陈令霞, 陈绍兴

(广州番禺职业技术学院 珠宝学院, 广州 511483)

**摘要:** 目的 检测六种常用金属饰品材料的耐磨蚀性能, 对比分析饰品材料保持光亮度的能力。方法 选择 H70 黄铜、316L 不锈钢、TA2 纯钛、CoCrMo 合金、钨钢 (WC)、TaC 系硬质合金六种有代表性的饰品用金属材料, 检测其化学成分、硬度及在人工汗液中的极化行为, 采用人工汗液+漩涡研磨的方法检测各材质戒指试样的磨蚀失重率, 采用扫描电镜观察试样磨蚀形貌。结果 试验材料在人工汗液中点蚀电位由高到低的顺序为 TA2>CoCrMo>TaC 系硬质合金>316L>钨钢 (WC)>H70, 初始硬度的高低顺序为 H70<TA2<316L<CoCrMo<TaC 系硬质合金<钨钢 (WC), 腐蚀磨损失重率的高低顺序为 H70>TA2>316L>CoCrMo>TaC 系硬质合金>钨钢 (WC)。结论 在人工汗液+漩涡研磨条件下, 试样受到腐蚀与机械磨损的交互作用而失重和失去光亮度。除 H70 外, 其余材质受到的腐蚀作用均相对较弱, 机械磨损作用较强。材料表面硬度越高, 抗磨损性越强, 越有利于保持饰品表面的光亮度。

**关键词:** 金属饰品; 光亮度; 腐蚀; 磨损; 耐磨蚀性能

**中图分类号:** TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0168-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.024

## Abrasion Resistance of Metallic Materials for Ornaments

YUAN Jun-ping, CHEN Ling-xia, CHEN Shao-xing

(Jewelry School, Guangzhou Panyu Polytechnic, Guangzhou 511483, China)

**ABSTRACT:** The work aims to test the abrasion resistance of six common metallic materials for ornaments, and contrastively analyze the ornament material's ability of maintaining surface glossiness. Six typical metallic materials for ornaments, i.e. H70 brass, 316L stainless steel, TA2 pure titanium, CoCrMo alloy, tungsten carbide and TaC system carbide were selected, their chemical composition, hardness and polarization behavior in artificial sweat were detected, abrasion weight loss rate of various ring samples was tested in the method of disc polishing in the artificial sweat, and abrasion morphology was observed by using SEM. Pitting potential of the test materials in artificial sweat sorted from high to low was as follows: TA2>CoCrMo>TaC system carbide>316L>tungsten carbide>H70, and initial hardness: H70<TA2<316L<CoCrMo<TaC system carbide<tungsten carbide, and weight loss rate as H70>TA2>316L>CoCrMo>TaC system carbide>tungsten carbide. Provided with the working condition of disc polishing+artificial sweat, the samples will experience weight loss and glossiness reduction under the interaction effect of mechanical wear and corrosion. However, corrosive action on the other samples other than H70 is relatively weaker, while mechanical wear action is stronger. Thus, the higher the material's surface hardness is, the better the abrasion resistance is, and the more conducive to maintain surface glossiness of ornament surface will be.

收稿日期: 2017-05-04; 修订日期: 2017-08-10

Received: 2017-05-04; Revised: 2017-08-10

基金项目: 广东省科技厅项目 (粤科产学研字[2016]176 号)

Fund: Supported by Guangdong Provincial Department of Science and Technology Project (GDSTC Industry-University-Research Cooperation [2016] No. 176)

作者简介: 袁军平 (1969—), 男, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事珠宝首饰材料工艺研究。

Biography: YUAN Jun-ping (1969—), Male, Ph. D., Professor of engineering, Research focus: mainly engaged in jewelry materials and technology research.

KEY WORDS: metallic ornament; glossiness; corrosion; wear; abrasion resistance

随着社会经济的发展，人们的消费观念和审美观念有了较大转变，时尚饰品越来越多地被大众接受和喜爱，成为装饰、美化、展示个性的重要载体。时尚饰品材料的选择非常宽泛，其中，金属材料以其优良的金属质感及适宜的成型加工性能、镶嵌工艺性能以及表面处理性能等成为主要材料之一<sup>[1-2]</sup>。佩戴饰品要更好地展现装饰效果，通常要求其表面具有高度光泽，并且能长时间保持。这就要求制作饰品的材料具有较好的抛光加工性、耐磨性和耐蚀性，以抵御佩戴过程中的人体汗液腐蚀和磨损，从而不容易失去光泽<sup>[3]</sup>。

目前，这方面的研究报道很少。本文对几种典型金属饰品材料的耐磨蚀性能进行了试验分析。

1 试验材料及方法

试验材料选择有代表性的饰品用金属材料，包括 H70 黄铜、316L 不锈钢、TA2 纯钛、CoCrMo 合金、钨钢（WC）、TaC 系硬质合金。采用 Thermo ARL QUANT’X 型 X 射线荧光光谱分析仪半定量检测材料化学成分，采用 HV-1000 型显微硬度计或 HR-150A 洛氏硬度计检测硬度。

通过线切割制作 10 mm×10 mm×2 mm 试样，在各试样测试面的背面用激光焊接铜导线，然后用硝基清漆将非测试面和导线裸露处密封，只暴露出测试面。用 LK2005A 电化学工作站测试试样在人工汗液中的极化行为，人工汗液的配比<sup>[4]</sup>为：CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (1.00±0.01) g/L、NaCl (5.00±0.05) g/L、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (1.00±0.01) g/L，其余为新制备的去离子水。用 0.1% NaOH 稀溶液调整 pH 值到 6.5±0.05，试样为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂片为对电极。先测量体系开路电位，待开路电位稳定后，以 5 mV/s 的速度开始电位扫描，并测得极化曲线。

采用试验材料制作光身戒指（手寸为美度 9 号，表面为抛光面）。用漩涡湿法研磨机检测戒指坯件在人工汗液湿态磨损下的磨损失重率，研磨机底盘的旋转速度可调。磨料为黑色塑胶粒，形状有金字塔、圆锥形，尺寸 2~10 mm，其中，4 mm 以下的碎料量占 30%。每研磨 8 h 检测一次磨损失重，汗液循环注入磨料中，流量为 160 mL/min。采用 S3400N 扫描电镜观察磨损面的最终形貌。

2 试验结果及分析

2.1 试样成分

采用 XRF 半定量检测各试样的化学组成，结果

如表 1 所示。

表 1 试验材料的化学组成  
Tab.1 Chemical composition of test materials

试验材料	XRF半定量化学成分（质量分数）
黄铜（H70）	28.5%Zn, 0.6%Si, 0.10%Fe, Cu余量
不锈钢（316L）	0.51%Si, 0.97%Mn, 17.62%Cr, 11.17%Ni, 2.05%Mo, Fe余量
纯钛（TA2）	0.03%Fe, 99.97%Ti
钴合金（CoCrMo）	63.03%Co, 31.83%Cr, 5.14%Mo
钨钢（WC）	69.43%W, 1.16%Cr, 0.11%Fe, 19.57%Ni, 4.32%Mo, 5.41%Nb
TaC系硬质合金（TaC）	33.29%Ta, 15.33%Mo, 0.12%Co, 3.07%Cr, 5.75%Ti, 42.39%Ni

注：Na 原子序数以下的元素不能检测出来

2.2 极化曲线

图 1 为试验材料的塔菲尔曲线，从中测出的各材料自腐蚀电位和点蚀电位见表 2。可以看出，除黄铜的自腐蚀电位略高外，其余材料的自腐蚀电位均比较接近，说明其在 37 ℃人工汗液中的腐蚀倾向基本一致。但是试验材料的点蚀电位有较大差别，呈现如下顺序：TA2>CoCrMo>TaC 系硬质合金>316L>钨钢（WC）>H70。这与金属表面氧化膜性质有关，氧化膜的致密度越好，对材料的保护作用就越好<sup>[5-6]</sup>。试验材料中的 Ti、Co、Cr、Ni 等元素，可以在表面形成氧化膜，其致密程度取决于材料中元素组分的形状、含量和分布等<sup>[7]</sup>。TA2 表面形成了致密的钝化膜，耐点蚀性能最强；CoCrMo 合金、TaC 系硬质合金等在表面形成较致密的氧化膜，起到了有效保护作用；钨钢（WC）的铬、镍含量低，形成的氧化膜致密度有限，保护作用较差；黄铜表面的氧化膜不致密，不能产生有效保护作用<sup>[8]</sup>。

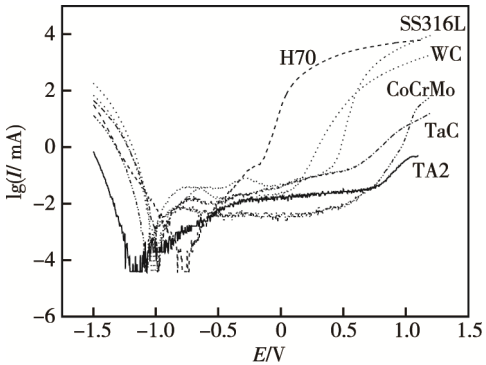


图 1 各试样在 37 ℃人工汗液中的塔菲尔曲线  
Fig.1 Tafel curves of various samples in 37 ℃ artificial sweat

表 2 试验材料的腐蚀电位和腐蚀电流密度  
Tab.2 Corrosion potential and current density of test materials

试验材料	自腐蚀电位/V	点蚀电位/V
黄铜 (H70)	-0.77	-0.17
不锈钢 (316L)	-1.03	0.37
纯钛 (TA2)	-1.14	0.80
钴合金 (CoCrMo)	-1.08	0.56
钨钢 (WC)	-1.00	0.07
TaC系硬质合金 (TaC)	-0.98	0.51

### 2.3 硬度及磨损失重

测量试样磨损试验前后的硬度,结果如表 3 所示。由表可知,硬度最高的是钨钢 (WC),最低的是黄铜 (H70)。钨钢 (WC) 和 TaC 系硬质合金均属于硬质合金材料,只能通过粉末冶金工艺成型,不能通过铸造和冷变形的方式成型,硬度显著高于其他四种材料,脆性也大。

表 3 试验材料磨损试验前后的硬度  
Tab.3 Hardnesses of test materials before and after abrasion test

试验材料	初始硬度	磨损 72 h 后的硬度
黄铜 (H70)	131HV	134HV
不锈钢 (316L)	232HV	324HV
纯钛 (TA2)	190HV	258HV
钴合金 (CoCrMo)	450HV	498HV
钨钢 (WC)	73HRC	73HRC
TaC系硬质合金 (TaC)	71.5HRC	71.5HRC

图 2 为各材质戒指试样经腐蚀磨损试验后的磨损失重率与磨损时间的关系。可以看出,各试样的磨损失重率均在磨损初期增长略快,随后逐渐变缓且基本与磨损时间呈线性关系。这是因为在磨损初期,戒指棱边较分明,容易被磨掉。当棱边被磨圆钝后,磨料与戒指表面的接触面基本一致,在研磨条件不变的

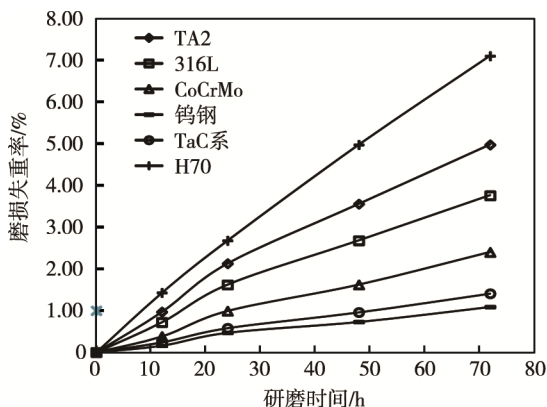


图 2 戒指试样经腐蚀磨损不同时间后的失重率  
Fig.2 Weight loss rate of the sample rings after corrosive wear for different time

情况下,失重率随着研磨时间的延长而不断增大。另外,不同材质的磨损失重率差别明显,按照失重率从高到低的顺序为: H70>TA2>316L>CoCrMo>TaC 系硬质合金>钨钢 (WC)。其中, H70 的磨损失重率达到了钨钢的 6.5 倍以上。对应表 3 的硬度值,发现试样的磨损失重率与硬度有一定对应关系,总体表现为硬度越高,磨损失重率越低。而且 TA2、316L 和 CoCrMo 三种材料研磨后的硬度明显高于初始硬度,说明其在研磨过程中产生了加工硬化作用,这对提高耐磨损性能有一定益处,这点也可以从图 2 的曲线斜率上得出。

分别在旋转速度为 155、210 r/min 的条件下,研磨试样 12 h,其失重率如图 3 所示。可以看出,所有材质在 210 r/min 下的磨损失重率均显著高于 155 r/min 下的磨损失重率,说明旋转速度越快,磨料对试样的磨削作用越强,失重率也就越高。

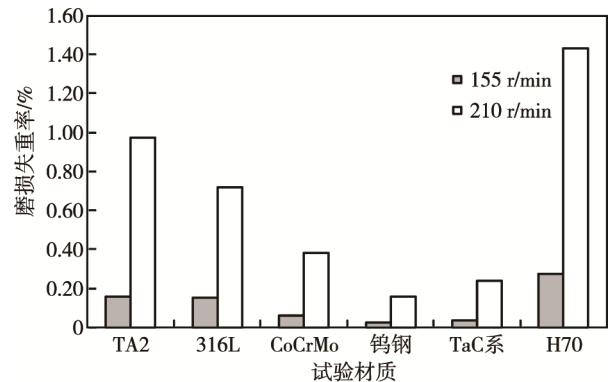


图 3 旋转速度对各戒指试样磨损速度的影响  
Fig.3 Effects of rotational speed on weight loss rate of sample rings

### 2.4 磨损形貌

图 4 是各试样在旋转速度为 210 r/min、研磨 72 h 后的表面微观形貌。图 4a—4c 显示, H70、316L、TA2 三种材料的表面均出现了大量犁削沟槽,在沟槽两边有翻起的金属屑。而且,在三种材料的表面均发现了点蚀坑。其中, H70 表面的最多, 316L 次之, TA2 最少。图 4d 显示,和 H70、316L 和 TA2 相比, CoCrMo 合金表面的犁削沟槽更浅更窄, 沟槽两侧的挤出唇较低, 表面偶见点蚀坑。图 4e、4f 显示钨钢和 TaC 系硬质合金表面的犁削沟槽很浅, 两侧的挤出唇很不明显, 钨钢表面的点蚀坑比 TaC 系硬质合金明显, 但两者的表面磨损程度明显比前四种金属材料低。

### 2.5 分析讨论

在漩涡抛光机的研磨过程中,磨料不断快速旋转翻滚,使得试样持续受到磨料的冲刷和撞击,在材料表面产生切应力和正应力交互作用。在切应力作用下,试样表面被坚硬的磨料尖端划过,材料或被微切



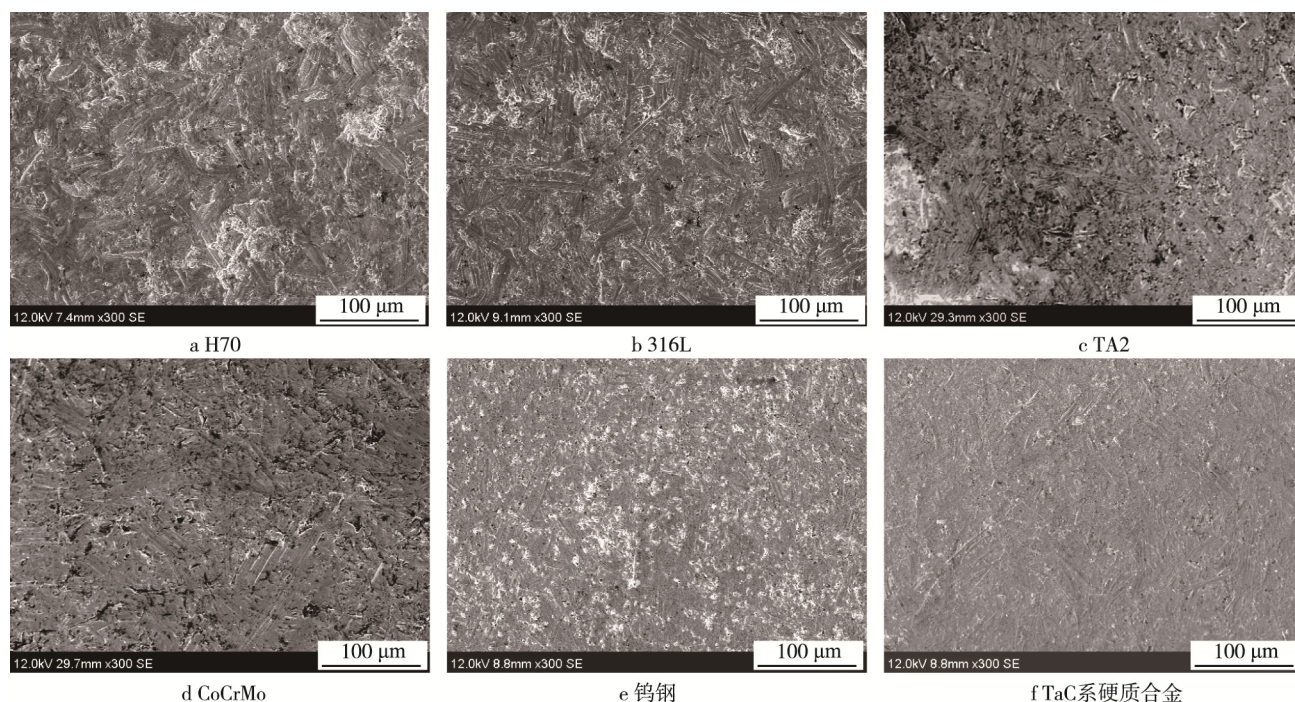


图 4 各试样的腐蚀磨损表面形貌

Fig.4 Surface morphology of the samples after the corrosive wear: a) H70, b) 316L, c) TA2, d) CoCrMo, e) WC, f) TaC

削去除，或产生流变向两边翻起，形成挤出唇。在正应力作用下，磨料撞击试样表面，产生局部挤压变形。持续的撞击使挤出唇或挤压变形区产生疲劳，最终导致剥落<sup>[9-10]</sup>。

由于研磨是在人工汗液环境中进行的，因此材料表面在磨损的同时，还受到介质的腐蚀作用，两者的交互作用导致材料发生腐蚀磨损<sup>[11]</sup>。腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀，前者是金属与汗液直接反应而使金属流失，后者是在汗液作用下，金属表面形成微电池而使材料流失。试验金属材料的组成及结构特点，使得其腐蚀方式主要为电化学腐蚀。腐蚀（尤其是晶界腐蚀）会使金属表面晶粒间形成裂纹，在磨料的冲刷下发生脱落。而磨料的冲刷又磨去了金属表面的钝化层，使汗液与金属新鲜表面接触而增加腐蚀。冲刷作用越大，钝化膜修复越困难<sup>[12-13]</sup>。

从前面的磨损试验结果可以看出，除了 H70 外，各试样表面的磨损形貌主要为犁削沟槽，腐蚀剥落坑较少。这说明尽管磨损是在人工汗液的腐蚀环境中进行的，但由于几种材料在人工汗液中均具有很好的耐蚀性能，所以腐蚀作用相对较弱，机械磨损作用较强。在旋转研磨时，磨料对工件的磨损主要以冲刷磨损为主，因而初始硬度越高，越有利于耐磨损。同时，如果材料在旋转研磨中能产生一定程度的加工硬化作用，也可以改善耐磨蚀性能。而 H70 黄铜的硬度最低，在研磨过程中没有明显的加工硬化作用，且其抗汗液腐蚀能力最差，容易发生脱锌腐蚀<sup>[14-15]</sup>，不能形成有效的钝化膜来抵御点蚀。因此，在腐蚀与

磨损的交互作用下，H70 材料的磨损失重率明显高于其他材质。

### 3 结论

1) 试验材料的硬度按从低到高的顺序为：H70<TA2<316L<CoCrMo<TaC 系硬质合金<钨钢（WC）。

2) 试验材料在 37℃ 人工汗液中点蚀电位的高低顺序：TA2>CoCrMo>TaC 系硬质合金>316L>钨钢（WC）>H70。

3) 试验材料在人工汗液+漩涡研磨条件下，磨损失重率差别明显，高低顺序为：H70>TA2>316L>CoCrMo>TaC 系硬质合金>钨钢（WC）。H70 的磨损失重率显著高于其他材质。

4) 试验材料在人工汗液+漩涡研磨条件下，受到腐蚀与机械磨损的交互作用。除 H70 外，其余材质的腐蚀作用相对较弱，以机械磨损为主，而材料的表面硬度越高，其抗磨性能越好，越有利于保持饰品的光亮度。

### 参考文献：

- [1] 袁军平，王昶. 流行饰品材料及生产工艺[M]. 第二版. 武汉：中国地质大学出版社，2015.  
YUAN Jun-ping, WANG Chang. Fashion Jewelry Materials and the Production Technology[M]. 2nd edition. Wuhan: Press of China University of Geosciences,

- 2015.
- [2] 袁军平, 李卫. 人体穿刺饰品用金属材料评述[J]. 特种铸造及有色合金, 2010, 30(12): 1144-1147.  
YUAN Jun-ping, LI Wei. Appraisal about the Metallic Materials for Piercing Jewelry[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2010, 30(12): 1144-1147.
- [3] 袁军平, 王昶. 首饰生产质量检验及缺陷分析[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2015.  
YUAN Jun-ping, WANG Chang. Jewelry Production Quality Inspection and Defects Analysis[M]. Wuhan: Press of China University of Geosciences, 2015.
- [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] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2008.  
CAO Chu-nan. Fundamentals of Electrochemical Corrosion[M]. 3rd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [6] VIGNAL V, KRAWIEC H, HEINTZ O, et al. The Use of Local Electrochemical Probes and Surface Analysis Methods to Study the Electrochemical Behaviour and Pitting Corrosion of Stainless Steels[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(15): 4994-5001.
- [7] 雷明凯, 潘巨利. 生物医用金属材料的腐蚀与防护[J]. 生物医学工程学杂志, 2001, 18(4): 624-628.  
LEI Ming-kai, PAN Ju-li. Corrosion of Biomedical Metallic Materials[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2001, 18(4): 624-628.
- [8] 吴军, 李晓刚, 董超芳, 等. 紫铜 T2 和黄铜 H70 在热带海洋大气环境中早期腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1): 70-74.  
WU Jun, LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, et al. Initial Corrosion Behavior of Copper and Brass in Tropical Maritime Atmospheric Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(1): 70-74.
- [9] 温诗铸. 材料磨损研究的进展与思考[J]. 摩擦学报, 2008, 28(1): 1-5.  
WEN Shi-zhu. Research Progress on Wear of Materials[J]. Tribology, 2008, 28(1): 1-5.
- [10] 朱娟, 张乔斌, 陈宇, 等. 冲刷腐蚀的研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(3): 199-210.  
ZHU Juan, ZHANG Qiao-bin, CHEN Yu, et al. Progress of Study on Erosion-corrosion[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(3): 199-210.
- [11] NOEL R, BALL A. On the Synergistic Effects of Abrasion and Corrosion during Wear[J]. Wear, 1983, 87(3): 351-361.
- [12] 陈君, 李全安, 张清, 等. AISI316 不锈钢腐蚀磨损交互作用的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 433-438.  
CHEN Jun, LI Quan-an, ZHANG Qing, et al. Sliding Wear-corrosion Performance of AISI 316 Stainless Steel against Alumina in Artificial Seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(5): 433-438.
- [13] STACK M M, MATHEW M T. Mapping the Micro-abrasion Resistance of WC/Co Based Coatings in Aqueous Conditions[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 183(2): 337-346.
- [14] 王超, 钟庆东, 周国治, 等. H70 黄铜在电解质溶液中的脱锌腐蚀机制研究[C]//全国冶金物理化学学术会议论文集. 贵阳: [出版者不详], 2008.  
WANG Chao, ZHONG Qing-dong, ZHOU Guo-zhi, et al. Research on Mechanism of Dezincification of H62 Brass in Electrolyte[C]//The National Metallurgical Physical Chemistry Academic Conference Proceedings. Guiyang: [s.n.], 2008.
- [15] RAVICHANDRAN R, RAJENDRAN N. Influence of Benzotriazole Derivatives on the Dezincification of 65-35 Brass in Sodium Chloride[J]. Applied Surface Science, 2005, 239(2): 182-192.