

交流电流与间歇性通电对铜铝复合板腐蚀行为的影响

程禹霖 黄宏军 左晓姣 袁晓光 张艺凡
(沈阳工业大学材料科学与工程学院)

摘 要 研究了铜铝复合材料在质量分数为 5% 的 NaCl 中性盐雾中进行间歇性通电时的加速腐蚀过程,通过失重分析法、SEM、EDS、XRD 以及电化学检测法分析了铜铝复合板的腐蚀机制与电流影响机制。结果表明,铜铝复合板界面处发生电偶腐蚀倾向比远离界面处铝基体更严重,在 0~50 A 范围内,电流对复合板起到加速腐蚀作用,电流越大,加速作用越明显。相比于全程通电的试样,在 25 A 电流下作用 48 h 内,间歇性通电的试样腐蚀更严重。

关键词 腐蚀;铜铝复合板;交流电流;间歇性通电

中图分类号 TB331;TG146.1⁺1;TG146.21 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.03.011 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:



Effects of AC Current and Intermittent Current on Corrosion Behavior of Copper-aluminum Composite Plate

Cheng Yulin, Huang Hongjun, Zuo Xiaojiao, Yuan Xiaoguang, Zhang Yifan
(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology)

Abstract: 5% concentration neutral salt spray accelerated corrosion experiments were carried out on copper aluminum composite plate in intermittent energized state. The corrosion mechanism and current influence mechanism of composite plate were analyzed by weight loss analysis, SEM, EDS, XRD and electrochemical detection. The results indicate that the galvanic corrosion tendency at the interface of copper-aluminum composite plate presents more serious than that of aluminum matrix far away from the interface. In 0~50 A, the current can accelerate the corrosion, and the higher the current is, the more significant the acceleration is. The intermittently energized specimens are corroded more severely than the entirely energized ones under 25 A current within 48 h.

Key Words: Corrosion, Copper-aluminum Composite Plate, AC Current, Intermittent Energized

铜具有优异的导电性能,是设备中导电体的首选材料,但国内铜矿储备量较低,绝大部分铜制品原材料都依赖进口^[1]。利用通电导体的集肤效应,开发铜铝复合材料,用以替代纯铜作为输电材料,降低 Cu 的消耗,节约制造成本^[2]。但是在铜铝复合材料界面处由于天然电偶对的存在,导致铝基体的耐蚀性下降,影响了其使用寿命^[3~5]。大量研究表明,交流电流可以加速材料的腐蚀,这导致铜铝复合材料在通电服役状态下的耐蚀性受到关注^[6~8]。HUANG H L 等^[9]、WAN H 等^[10]、王霞等^[11]研究了交流电流对钢铁材料的腐蚀行为产生的影响,发现交流电流可以通过削弱材料的钝化性、产生电磁振动、提高材料应力腐蚀敏感性以及改变电化学反应参数等方式来加速钢材的腐蚀;铝及其合金等材料的电流腐蚀行为也会加速材料的腐蚀^[12~15]。但研究对象一般都是纯金属与合金,而且都是在试验过程中对材料施加持续的恒定电流,而大多数是针对杂散电流进行研究^[16~18],电流值较小,这与实际通电情况并不相符,因为绝大部分设备都不是永久运转,通电状态都是间歇性的,而且电流值较大,但目前关于间歇性电流对复合材料腐蚀行为的影响研究报道较少。因此研究实际通电服役条件下,交流电流对铜铝复合材料腐蚀的影响有重要意义。根据近期研究,本课题通过对盐雾设备进行改造,实现了通电状态下的中性盐雾加速试验,研究了在 0~50 A 交流电流状态下的铜铝复合腐蚀行为,并通过对比在 25 A 电流作用下 48 h 内全程通电与间歇性通电的腐蚀行为差别,分析了间歇性通电对腐蚀行为的影响机理。

收稿日期:2020-10-29;**修改稿收到日期:**2021-01-10
基金项目:国家自然科学基金资助项目(U52001216);河南省联合基金(U1604251)
第一作者简介:程禹霖,男,1988 年出生,博士研究生,沈阳(110870),E-mail:chengyulintc@163.com
通信作者:左晓姣,女,1985 年出生,讲师,沈阳(110870),E-mail:zuoxj@sut.edu.cn
引用格式:程禹霖,黄宏军,左晓姣,等. 交流电流与间歇性通电对铜铝复合板腐蚀行为的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(3):317-320.
CHENG Y L, HUANG H J, ZUO X J, et al. Effects of AC current and intermittent current on corrosion behavior of copper-aluminum composite plate[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(3):317-320.

1 试验材料及方法

试验基材采用固液铸轧的铜(TU1)铝(1050)铜复合板,见图1,铜层厚度为1 mm,铝层厚度为8 mm,采用线切割切取的试样尺寸为70 mm×20 mm×10 mm,两个圆孔孔径为 ϕ 10 mm。用400~2 000目砂纸对试样进行打磨后抛光成镜面,用水和乙醇清洗后风干,称重后放入干燥箱中备用。

将准备好的试样连接交流电源并接入SF-MIT90C型腐蚀试验箱内,接口采用胶圈密封,采用3个试样以进行部分数据的重复性试验。试样在质量分数为5%的NaCl中性盐雾中持续通电(电流分别为0、25、50 A)进行48 h加速腐蚀试验,试验条件参照GB/T 2423.17-93。此外在上述试验条件下进行25 A电流作用下间歇性通电的48 h盐雾加速腐蚀试验,通电时间段为0~6 h、12~18 h、24~30 h、36~42 h。

随后试样在50℃恒温水中超声清洗30 min后称重,采用失重法分析材料的腐蚀速率;利用岛津7000型X射线衍射仪(XRD)分析腐蚀产物成分;利用带能谱仪(EDS)的Hitachi S-3400型扫描电镜观测试样的腐蚀形貌并分析腐蚀产物的成分;在试样待测表面切取电化学测试部分(见图1),用VSP-300型电化学工作站对4种条件下腐蚀后的试样进行电化学测试,测试采用三电极体系,试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,Pt电极为辅助电极,电解质采用质量分数为3.5%的NaCl溶液,试样通过绝缘树脂密封,只裸露1 cm²的待测表面,极化曲线的测试扫描范围为-1~1 V,扫描速度为10 mV/s。电化学阻抗谱(EIS)的测试范围为0.05~200 000 Hz,施加正弦波的幅值为10 mV。

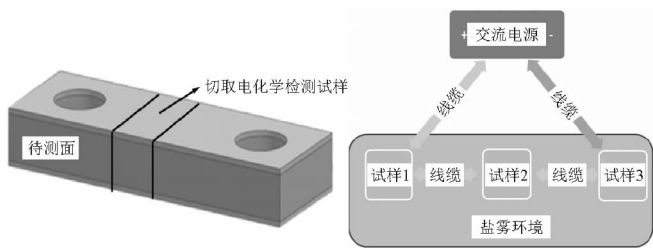


图1 试样设计图
Fig.1 Design drawing of specimen

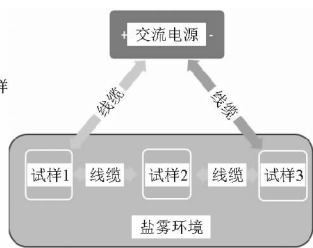
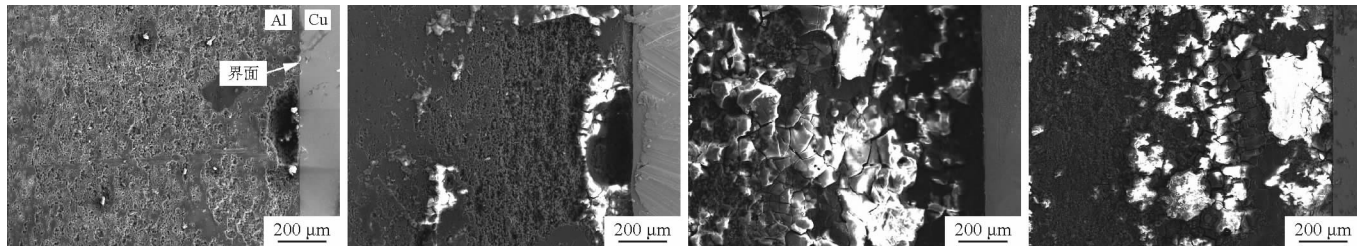


图2 设备示意图
Fig.2 Schematic diagram of equipment

2 试验结果与讨论

2.1 腐蚀形貌分析

图3和图4为铜铝复合板在中性盐雾中通电不同电流(0~50 A)后,进行48 h加速腐蚀的SEM腐蚀形貌与质量损失测试结果。由图3a可见,未通电试样除界面处出现了少量的腐蚀坑外,远离界面处的铝基体表面出现了点蚀,但钝化膜并没有出现明显的破坏;而当电流值为25 A时(见图3b),试样界面处的腐蚀坑尺寸变大,远离界面处的铝基体表面也出现了由点蚀引起的部分剥落;而当电流达到50 A时(见图3c),界面处的腐蚀坑进一步增大,而远离界面处的铝基体表面则出现了大面积的龟裂并剥落。结合腐蚀质量损失数据(见图4),可见电流对腐蚀起到了明显的加速作用,而且这种加速作用随电流值的增加而增大。在25 A电流作用下,虽然电流对腐蚀有加速作用,但间歇性通电状态下,试样腐蚀却更为严重,见图3d。这是由于通电过程中会导致试样升温,虽然电流会加速腐蚀,但是这种升温会引起试样表面温度提高,通常在稳定通电10 min后会达到恒定温度47℃,进而引起试样表面液膜中水分



(a) 未通电 (b) 25 A, 持续通电 (c) 50 A, 持续通电 (d) 25 A, 间歇通电
图3 不同交流电流作用下铜铝复合板的腐蚀形貌

Fig.3 The corrosion morphology of copper aluminum composite plate under different AC currents

的蒸发加快,使液膜的形成受阻,阻碍Cl⁻的电离,实际上在电流加速腐蚀的过程中,这种由电流引起的温度也同时阻碍腐蚀。而根据腐蚀动力学基础,所谓材料的加速腐蚀,更多的是体现在腐蚀初期,对铝表面阻碍腐蚀的钝化膜破坏能力的增强。当材料表面的钝化膜遭到破坏后,钝化膜下的基体会由点蚀逐步发展为均匀的全

面腐蚀,新生的腐蚀产物会重新覆盖在材料表面,再次起到阻碍腐蚀的作用,最终进入到腐蚀产物脱落与新生腐蚀产物覆盖的往复过程,而电流的加速机制正是强化了Cl⁻破坏保护层的能力^[19]。在间歇通电的条件下,断电后试样会迅速冷却至环境温度,使电流导致的温度效应阻碍腐蚀的效果消失,而此时材料的表面钝化膜已

经遭到了一定程度的破坏,因此在断电后材料的腐蚀倾向更为严重,而当再次通电后,电流再次强化 Cl^- 对新生腐蚀产物保护层的破坏能力,导致上述往复过程频率增加,因此材料腐蚀 25 A 较持续通电的更为严重。

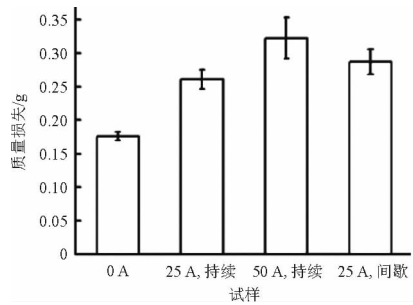


图 4 不同交流电流作用下铜铝复合板的腐蚀速率
Fig.4 The corrosion rate of copper aluminum composite plate under different AC currents

2.2 腐蚀产物成分分析

图 5 为 25 A 电流作用下 48 h 内间歇通电的铜铝复合板 EDS 分析结果。在未腐蚀的致密处 1, Al 摩尔分数高于 90%, 可以确定 1 处为未被侵蚀的较薄的钝化膜;而在 3 处通常都是导电性较差的物质, 此处的 O

原子与 Al 原子的摩尔比在 1~1.5 之间, 因此推断此处的主要成分为导电性较差的 Al_2O_3 ;而在大面积开裂处 (2 处), 由于此处 O 原子与 Al 原子的摩尔比超过了 2, 因此推断此处主要成分为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。XRD 的分析结果也证实了上述推测 (见图 6), 铜铝复合板在盐雾环境下腐蚀产物的主要成分为白色块状的 Al_2O_3 与大面积开裂的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。根据腐蚀产物成分可以推断, 腐蚀初期由于铝表面存在钝化膜, 因此腐蚀初期的反应机制是 Cl^- 离子通过与液膜中的 OH^- 离子发生竞争吸附, 见式 (1)~式 (4), 破坏了铝表面的钝化膜, 因此钝化膜的状态就随着腐蚀程度的增加由致密变得疏松最终开裂。破裂的钝化膜导致铝基体暴露, 与环境中的氧发生反应生成 Al_2O_3 , 见式 (5), 这也是白亮的 Al_2O_3 都出现在剥落的腐蚀坑边缘的原因。对比图 3b 与图 3d 可以看出, 间歇通电的试样表面出现的 Al_2O_3 更多, 这也说明了在 48 h 内, 其钝化膜破坏更严重, 腐蚀程度更深。此外, 从 XRD 分析结果可见, 虽然腐蚀程度发生了变化, 但腐蚀产物的种类一样, 结合图 3 可以推断, 尽管电流可以改变材料的腐蚀程度, 但并不会改变腐蚀产物的种类。

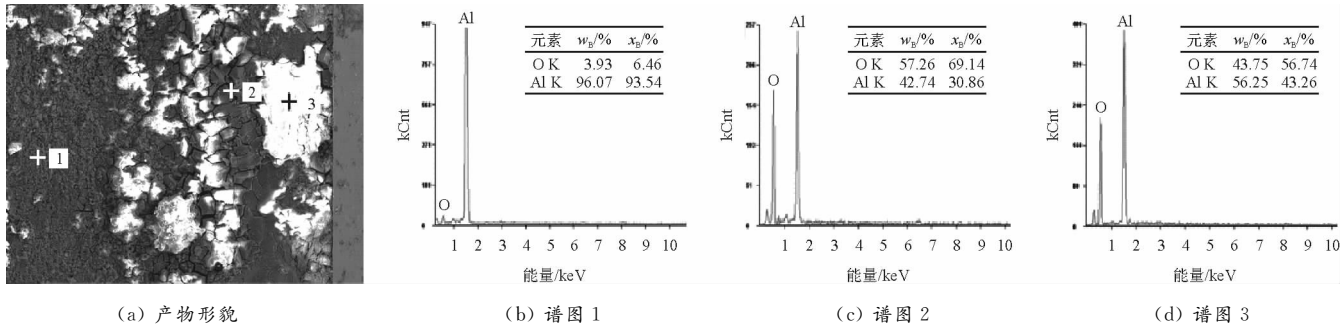


图 5 25 A 间歇性通电状态下铜铝复合板腐蚀产物成分 EDS 能谱分析结果

Fig.5 EDS analysis of corrosion product components of copper-aluminum composite plate in 25 A intermittently energized state

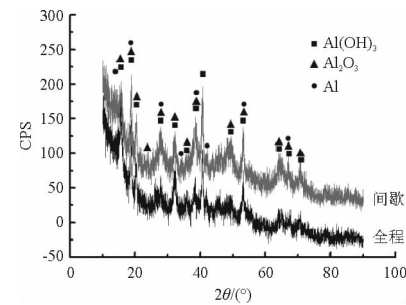
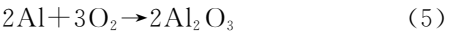
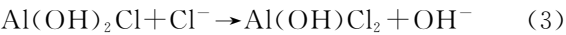
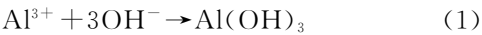


图 6 25 A 间歇性通电与全程通电状态下铜铝复合板腐蚀产物成分 XRD 分析结果

Fig.6 XRD analysis of corrosion product components of copper-aluminum composite plate in 25A intermittently and entirely energized state



2.3 电化学分析结果

图 7 为 4 种试验条件下的电化学分析结果, 相关拟合电化学参数分析见表 1。从图 7a 可见, 随电流增加, 表征材料腐蚀速率的腐蚀电流密度 J_{corr} 也相应增加, 这与大多数研究结果相同^[8~15], 这是由于电流的增加强化了 Cl^- 对钝化膜的破坏能力, 加快了腐蚀过程中电荷转移的速度进而提高了腐蚀电流密度, 加速了材料的腐蚀。而同时试样的腐蚀电位 E_{corr} 相应的也发生了负向移动, 这是由于材料表面钝化膜破坏程度不同所引起的。由于铝表面存在一层钝化膜, 该膜层在大气环境中较裸露铝表面体现出更强的惰性, 这也是活泼的铝在大气中耐腐蚀的主要原因, 但随着这层钝化膜被破坏, 活泼的铝基体又重新裸露, 因此腐蚀电位 E_{corr} 有所降低。

由交流阻抗谱(见图 7b)可见,溶液电阻 R_s 几乎没有变化,而电荷转移电阻 R_{ct} 则随着电流的增加而减小,这是由于随着钝化膜破坏程度增加,钝化膜阻碍电荷转移的能力有所下降,而相应的容抗弧的半径随着电流增加而减小,而容抗弧半径越小,电荷转移的周期就越短,腐蚀速率也越快。因此,可以认为电流加速材料腐蚀的根本原因在于提高了材料的腐蚀电流密度,其他的电化学相关参数多半与钝化膜的状态相关。

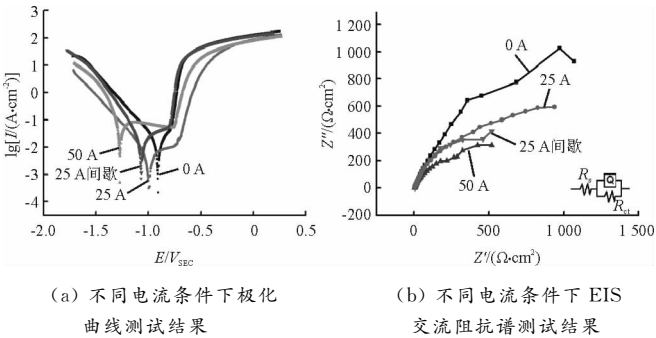


图 7 不同试验条件下电化学测试结果

Fig.7 Electrochemical testing results under various experimental conditions

表 1 不同试验条件下电化学相关参数拟合值

Tab.1 Fitted values of electrochemical related parameters under various experimental conditions

电流/A	E_{corr}/mV	$I_{corr}/\mu A$	$R_s/(\Omega \cdot cm^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^{-2})$
0	-840.05	7.70	5.891	1 479
25	-1 009.03	8.05	5.846	1 005
50	-1 240.42	12.06	5.834	290.5
25(间歇)	-1 068.21	43.68	5.343	852.5

3 结 论

(1)由于交流电流强化了 Cl^- 对铝基体表面钝化膜的破坏能力,从而提高了材料的腐蚀电流密度,导致在 0~50 A 电流范围内,电流会加速铜铝复合板的腐蚀,而且这种加速作用随电流的增加而增加。

(2)在 25 A 电流作用下,全程通电会引起导体温度升高至 47 $^{\circ}C$,导致了液膜中水分蒸发加速,阻碍侵蚀性离子电离,而阻碍腐蚀。而间歇性通电状态下,断电后导体会降至环境温度,这种阻碍作用消失,因此间歇性通电状态下的铜铝复合板的腐蚀程度比全程通电的铜铝复合板更严重。

(3)铜铝复合板的腐蚀机制为铜铝界面处的电偶腐蚀与表面的点蚀,主要腐蚀产物为大面积开裂的 $Al(OH)_3$ 与白亮色的 Al_2O_3 ,电流不改变材料腐蚀的本质,因此不会改变腐蚀产物的种类。

参 考 文 献

[1] 羊建波,彭浩,许志斌,等.中国精炼铜储备规模分析[J].中国矿业,2015,24(9):1-6.

[2] 左晓姣,袁晓光,董福宇,等.服役条件对铜铝冷轧复合导电排性能的影响[J].热加工工艺,2017,46(14):135-137.

[3] IDRAC J, MANKOWSKI G, THOMPSON G, et al. Galvanic corrosion of aluminium-copper model alloys[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(27): 7 626-7 633.

[4] JORCIN J B, BLANC C, PEBERE N, et al. Galvanic coupling between pure copper and pure aluminum experimental approach and mathematical model[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, C155(1): 46-51.

[5] BAKOS I, SZABO S. Corrosion behavior of aluminium in copper containing environment[J]. Corrosi. Sci., 2008, 50(1): 200-205.

[6] TANG K. Corrosion of discontinuous reinforcement in concrete subject to railway stray alternating current[J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 109: 103 552.

[7] ZHU M, DU C W, LI X G, et al. Effect of AC current density on stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in high PH carbonate/bicarbonate solution[J]. Electrochimica Acta, 2014, 117 (20): 351-359.

[8] BRENN A, BERETTA S, BOLZONI F, et al. Effects of AC-interference on chloride-induced corrosion of reinforced concrete[J]. Construction and Building Materials, 2017, 137(15): 76-84.

[9] HUANG H L, PAN Z Q, GUO X P, et al. Effects of direct current electric field on corrosion behavior of copper Cl^- ion migration behavior and dendrites growth under thin electrolyte layer[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2014, 10(1): 285-291.

[10] WAN H, SONG D, LIU Z, et al. Effect of alternating current on stress corrosion cracking behavior and mechanism of X80 pipeline steel in near-neutral solution[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2014, 38: 458-465.

[11] 王霞,张鹏,王飞,等. X80 钢在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的交流电流腐蚀行为[J].腐蚀与防护,2015,36(8):731-734.

[12] 原徐杰,张俊喜,陈启萌,等.电场作用下金属锌在薄液膜下的腐蚀电化学研究[J].电化学,2013,19(5):430-436.

[13] 胡露露,赵旭阳,刘盼,等.交流电场与液膜厚度对 A6082-T6 铝合金腐蚀行为的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2020,40(4):324-350.

[14] CHUNG I, CHUNG C K, SU Y. Effect of current density and concentration on microstructure and corrosion behavior of 6061 Al alloy in sulfuric acid[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 313(15): 299-306.

[15] CHENG Y, YUAN X, HUANG H, et al. Salt-spray corrosion behavior of a Cu-Al composite plate under AC current[J]. Materials and Corrosion, 2020, 71(4): 608-616.

[16] 刘瑶,谭松玲,邢琳琳,等.北京埋地燃气管道地铁杂散电流干扰影响现场检测及规律分析[J].腐蚀科学与防护技术,2019,31(4):429-435.

[17] 唐德志,陈宏健,杜艳霞,等.地铁杂散电流干扰下埋地金属管道镁阳极排流技术研究[J].腐蚀科学与防护技术,2018,30(6):577-584.

[18] 陆秋生,郭志安,何东林,等.地铁杂散电流对锚杆的腐蚀影响实验研究[J].腐蚀科学与防护技术,2019,31(1):59-64.

[19] 孙霜青,郑奔非,李德富,等. LY12 铝合金的长期大气腐蚀行为[J].中国腐蚀与防护学报,2009,29(6):442-446.

(编辑:刘卫)