

含水量与直流干扰电流密度对紫铜在宝鸡土壤中 初期腐蚀行为的影响

张燕涛¹, 房本岭², 丁德³, 杜翠薇², 刘磊³, 曹备², 刘智勇², 海潮²,
张黎², 李军²

(1. 国网陕西省电力公司, 西安 710100; 2. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083;
3. 陕西电力科学研究院, 西安 710100)

摘要: **目的** 研究直流干扰下紫铜在宝鸡实地取土中的腐蚀行为, 讨论含水量和电流密度对紫铜土壤腐蚀行为的影响, 为不同工作环境下紫铜接地材料的适用性提供相应的数据支持。**方法** 采用动电位扫描的快速评价方法与埋片失重试验相结合, 测试了不同含水量与直流干扰条件下紫铜在宝鸡土壤中的腐蚀速率, 采用扫描电镜、激光共聚焦显微镜与拉曼光谱对腐蚀产物及其形貌进行了表征。**结果** 随着土壤含水量的增加, Cu 的腐蚀速率增大, 并且在含水量为 25% 时达到最大, 之后腐蚀速率逐渐降低; 在含水量为 15% 的土壤介质中, 铜会发生局部腐蚀, 含水量高于 20% 时发生非均匀的全面腐蚀。随着直流干扰电流密度的增大, Cu 的腐蚀程度逐渐增强, 点蚀坑密度逐渐增大并分布越来越均匀, 当电流密度增大到 3 mA/cm² 时, Cu 表面点蚀坑深度增大逐渐减缓, 并相互连接成片; 在较低电流密度下, Cu 试样表面的腐蚀产物为 Cu₂O 和 Cu₂(OH)₂CO₃, 随着电流密度的增大, Cu₂(OH)₂CO₃ 逐渐减少, 腐蚀产物主要为 Cu₂O 和 CuO。**结论** 土壤含水量会极大地影响 Cu 的腐蚀形态和腐蚀程度, 在含水量为某一临界值时, Cu 的腐蚀速率达到最大。直流干扰促进了紫铜在宝鸡土壤中的腐蚀, 并且会影响腐蚀产物的组成。

关键词: 铜腐蚀; 含水量; 电流密度; 土壤腐蚀; 直流; 直流干扰腐蚀

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0131-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.019

Effects of Soil Water Content and DC Current Density on Initial Corrosion Behavior of Cu in Baoji Soil

ZHANG Yan-tao¹, FANG Ben-ling², DING De³, DU Cui-wei², LIU Lei³, CAO Bei², LIU Zhi-yong²,
HAI Chao², ZHANG Li², LI Jun²

(1. State Grid Shaanxi Electric Power Company, Xi'an 710100, China; 2. Institute of Advanced Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3. Shaanxi Electric Power Research Institute, Xi'an 710100, China)

收稿日期: 2017-11-27; 修订日期: 2018-03-13

Received: 2017-11-27; Revised: 2018-03-13

基金项目: 国网陕西省电力公司科技项目 (SGYHT/15-JS-193); 国家自然科学基金项目 (51371306)

Fund: State Grid Shaanxi Electric Power Company Science and Technology Project (SGYHT/15-JS-193), National Nature Science and Foundation of China (51371306)

作者简介: 张燕涛 (1963—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事电气工程及相关领域研究及应用。

Biography: ZHANG Yan-tao (1963—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: research and application of electrical engineering and related fields.

通讯作者: 杜翠薇 (1972—), 女, 博士, 教授, 主要从事腐蚀与防护相关领域研究。

Corresponding author: DU Cui-wei (1972—), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of materials.

ABSTRACT: The work aims to study corrosion behavior of Cu in Baoji soil under DC interference, discuss effects of soil water content and current density on corrosion behavior of Cu soil, and provide corresponding data support for applicability of Cu grounding materials in different working environment. Corrosion rate of Cu in Baoji soil was tested at different soil water content and under different DC interference conditions by combining rapid evaluation method with coupon zero-gravity test. Corrosion products and morphology were characterized with scanning electron microscope (SEM), laser scanning confocal microscope (LSCM) and Raman spectrum. Corrosion rate of Cu increased as soil water content increased, reached the maximum at the water mass fraction of 25%, and later decreased gradually. Cu was locally corroded in soil medium containing 15% water, and unevenly corroded in the soil medium containing over 20% water. With the increase of DC current density, the corrosion degree of Cu increased gradually, pitting pit density increased gradually and spread more uniformly. However, as the DC current density increased to 3 mA/cm², the growth of pitting depth gradually decreased, and the pitting pits connected with each other and formed pieces. Provided with lower current density, corrosion products on the Cu sample were Cu₂O and Cu₂(OH)₂CO₃. As current density increased, Cu₂(OH)₂CO₃ decreased gradually, and corrosion products were mainly Cu₂O and CuO. Soil water content will greatly affect corrosion form and corrosion degree of Cu. The corrosion rate of Cu reaches its maximum as the water content is a critical value. DC interference will promote corrosion of Cu in Baoji soil, and affect composition of the corrosion products.

KEY WORDS: copper corrosion; soil water content; current density; soil corrosion; DC; DC induced corrosion

直流输电的特点有高电压、大容量、远距离输送等,因而可以有效解决电力资源分布不均匀的问题。但直流输电工程腐蚀的危害远远大于交流输电工程,有可能造成紧急停运、大面积停电、雷击跳闸等重大事故。其中,接地网在土壤环境和杂散电流的共同作用下容易发生严重腐蚀,尤其是在特高压直流输电的情况下,接地极材料的直流杂散电流腐蚀问题更加不容小觑。另一方面,接地网的安全检查、性能维护及翻修改造需耗费巨大的人力物力,技术上增加了很大难度,经济上带来了很大困难。由于接地工程是隐蔽工程,因此其长期的安全可靠与否直接影响到电力工程的稳定运行^[1-7]。我国目前所用的接地网材质多为普通镀锌碳钢^[8-12],而在国外通常采用纯铜。紫铜由于其良好的力学性能和耐蚀性能,在直流输电工程接地系统中呈现出了良好的应用前景,研究杂散电流干扰下其在土壤环境中的腐蚀行为具有重要的实践意义。

陕西省是我国东西部电网的枢纽站,陕西境内起点和过境的特高压直流输电线路就有 6 条。本文选取陕西省宝鸡地区直流输电接地网附近土壤,研究直流干扰下紫铜在土壤中的腐蚀行为,讨论含水量和电流密度对紫铜土壤腐蚀行为的影响,为不同工作环境下紫铜接地材料的适用性提供相应的数据支持。

1 试验方法

试验用土样取自陕西省宝鸡市某高压直流输电工程接地系统附近,取样深度约为 1 m,其主要阴离子含量(质量分数)为: 0.0076% SO₄²⁻、0.0079% Cl⁻、0.0131% NO₃⁻、0.0253% HCO₃⁻。土壤经碾碎、过筛

(20 目)、烘干(105 ℃, 6 h)、冷却后,与去离子水以不同比例混合均匀。参考宝鸡地区的土壤实际含水量范围,本试验配制了以下四种不同含水量的土壤介质: 15%、20%、25%、30%(质量分数)。在试验过程中电解池保持密封,以保证所配制的土壤介质的含水量基本不变。

在含水量为 15%、20%、25%、30%的土壤中,紫铜经 1 mA/cm² 直流电干扰 1 h 后,进行极化曲线测试。研究含水量对紫铜腐蚀行为影响的埋片试验选用含水量相同的四种土壤,外加直流干扰电流密度为 4 mA/cm²。研究外加直流电流密度对紫铜腐蚀行为影响的埋片试验介质选用含水量为 25%的土壤,电流密度依次选为 0、1、2、3、4、5 mA/cm²,两个埋片试验周期均为 10 d。由于杂散电流主要在其输出端引起腐蚀,故本实验涉及的所有直流干扰均为阳极电流。

试验材料选用紫铜(纯度≥99.95%,含微量 Pb、As、Fe 和 S 元素),试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm,经环氧密封后留下 10 mm×10 mm 的裸露表面。在电化学试样背面焊上铜导线,以确保其导电性。实验前,将裸露表面经砂纸逐级打磨至 2000[#],用去离子水冲洗并用无水乙醇去油去酯,而后用冷风吹干。电化学测试采用三电极体系,其中紫铜试样作为工作电极,辅助电极和参比电极分别为铂片和饱和甘汞电极,测试在室温下进行(25 ℃),测试仪器采用 2273 电化学测试系统。极化曲线测量的扫描速度为 0.5 mV/s。采用 Quanta250 环境扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面的腐蚀形貌,采用 inVia-Reflex 激光显微拉曼光谱仪对腐蚀产物进行分析,激光波长为 632 nm。采用 500 mL 蒸馏水+500 mL HCl 溶液去除紫铜表面

的腐蚀产物,然后用去离子水冲洗,并用无水乙醇清洗,吹干后进行 SEM 形貌观察。采用 Keyence VK-250 激光共聚焦显微镜的 3D 轮廓测量功能测量点蚀坑深度。

2 结果与讨论

2.1 直流干扰下含水量对紫铜土壤腐蚀行为的影响

2.1.1 极化曲线测试

直流干扰下 Cu 在不同含水量的宝鸡土壤中浸泡 1 h 后的极化曲线如图 1 所示。采用外推法求得铜在不同含水量土壤中的腐蚀电流密度如图 2 所示。含水量对铜的土壤腐蚀速率的影响存在一个临界条件,在该临界含水量(25%)处,铜的腐蚀速率达到最大,含水量减小或增大都将导致腐蚀速率降低。土壤含水量较低时,土壤三相结构中的气相占比较大,铜表面的氧含量充足但液膜不连续,使得其表面形成氧化膜,进而降低腐蚀速率。随着含水量的增大,土壤中

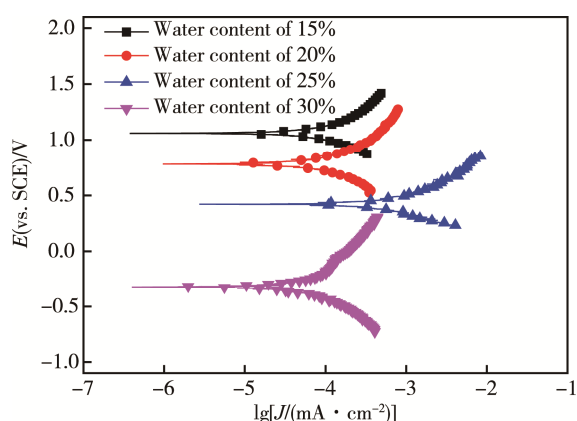


图 1 直流干扰下紫铜在不同含水量的宝鸡土壤中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of Cu in Baoji soil with different water content after DC interference

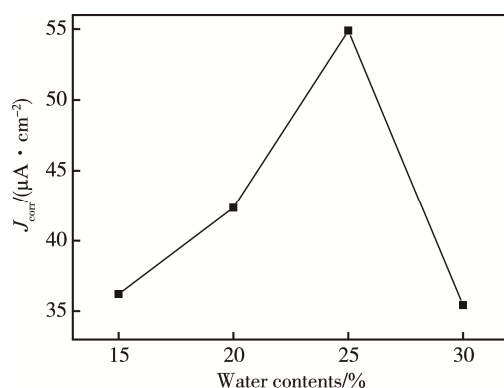


图 2 直流干扰下紫铜在不同含水量宝鸡土壤中的腐蚀电流密度

Fig.2 Corrosion current density of Cu in Baoji soil with different water content after DC interference

离子通道发达,电阻率降低,此时土壤表现得如同强电解质,同时铜表面也形成了连续的薄液膜,致使其腐蚀速率增大。而当土壤的含水量增大到一定程度后,土壤中的可溶性盐被稀释,且土壤胶粒膨胀,土壤孔隙阻塞,氧气扩散受阻,铜的腐蚀速率也相应降低。

2.1.2 腐蚀形貌分析

在不同含水量的宝鸡土壤中,铜经直流电作用 10 d 后,去除其腐蚀产物前后的 SEM 形貌如图 3—4 所示。由图可知,Cu 的腐蚀程度随土壤含水量的增多而先变强后减弱。当土壤含水量为 15% 时,Cu 在宝鸡土壤中发生严重点蚀,这是由于土壤含水量较低时,土壤中的土粒粘合成小团,金属在这样离散分布的土壤环境中,其表面形成均匀连续液膜的困难增大,进而导致氧含量在铜基体上分布不均,氧含量较高的部位腐蚀速率加快,形成点蚀坑。而含水量较高时,试样表面会形成均匀连续的液膜,且氧含量分布均匀,因而试样表面会发生全面的非均匀腐蚀。当土壤含水率达到饱和时,试样相当于处于液体环境中,腐蚀形态呈现局部腐蚀特征。

2.2 杂散电流密度对紫铜土壤腐蚀行为的影响

2.2.1 腐蚀形貌及产物分析

不同直流电流密度下 Cu 在含水量为 25% 的宝鸡土壤中埋设 10 d 后的宏观腐蚀形貌如图 5 所示。未施加电流干扰的情况下,Cu 腐蚀轻微,表面覆盖一层暗黑色的腐蚀产物。在 Cu 基体上施加直流干扰时,Cu 表面腐蚀产物的厚度比较大,相对疏松的外层腐蚀产物随土壤脱落,其内层较紧致,如图 5 所示。由腐蚀产物的微观形貌图可观察到,施加不同电流密度的直流干扰后,铜基体表面全部被黑色和蓝色的腐蚀产物覆盖,且随着电流密度的增大,表面蓝色的腐蚀产物有所减少,如图 5c 试样表面基本为黑色腐蚀产物。试样表面腐蚀产物的 Raman 光谱如图 6 所示。电流密度较低时,Cu 试样表面的腐蚀产物为 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,随着电流密度的增大, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 含量降低,主要腐蚀产物为 Cu_2O 和 CuO 。

图 7 为不同电流密度下 Cu 在宝鸡土壤中埋设 10 d 并除锈后的腐蚀形貌。在未施加直流干扰的情况下,试样表面没有发生明显的腐蚀。施加直流电干扰后,试样发生了不同程度的腐蚀。如图 7b—f 所示,当电流密度为 1 mA/cm^2 时,试样表面点蚀坑的尺寸较小、深度较浅,且分布不均匀。随着直流干扰电流密度的增大,试样表面点蚀坑密度增大,进而相互连通。当电流密度为 5 mA/cm^2 时,点蚀坑在试样表面的分布较均匀,并存在相互连接成片的趋势,且蚀坑深度较电流密度较小时的深。

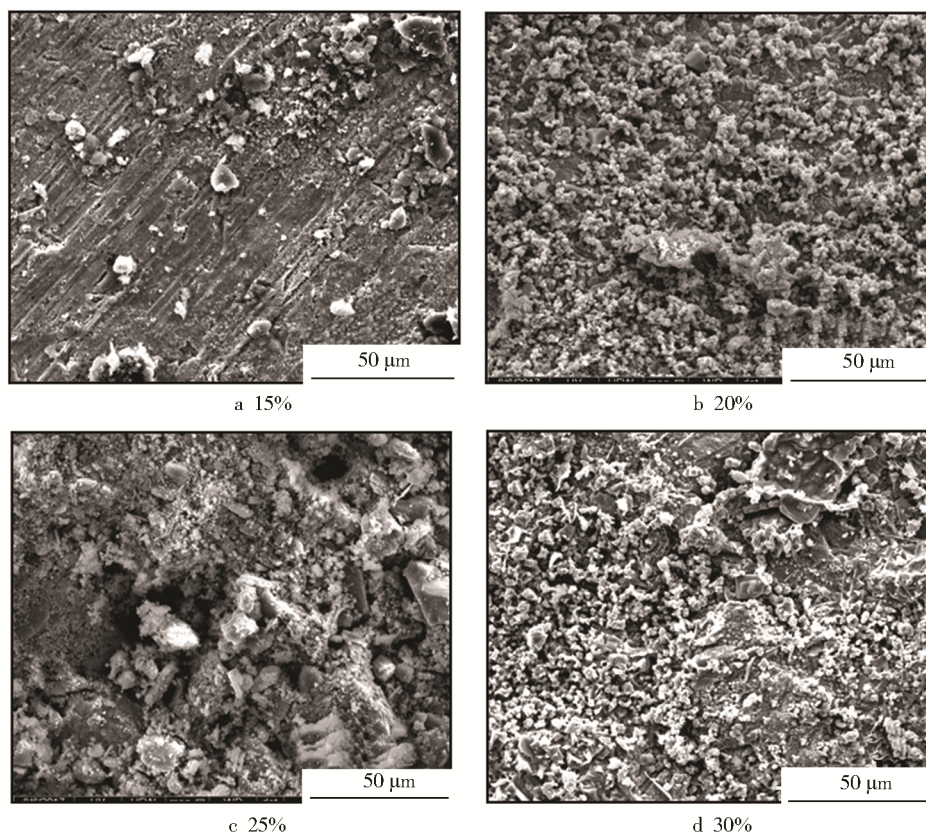


图3 直流干扰下不同含水量宝鸡土壤中紫铜的腐蚀产物腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphology of Cu in Baoji soil with different water content under DC interference

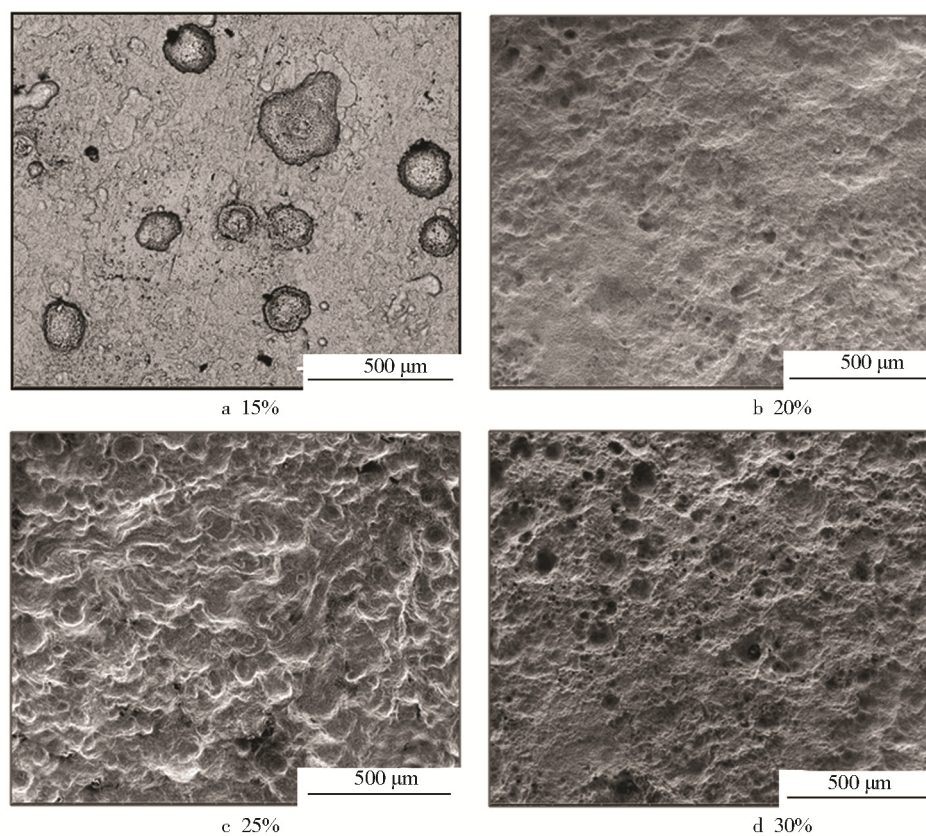


图4 直流干扰下不同含水量宝鸡土壤中紫铜去除腐蚀产物后的腐蚀形貌

Fig.4 Corrosion morphology of Cu free from corrosion products in Baoji soil with different water content under DC interference

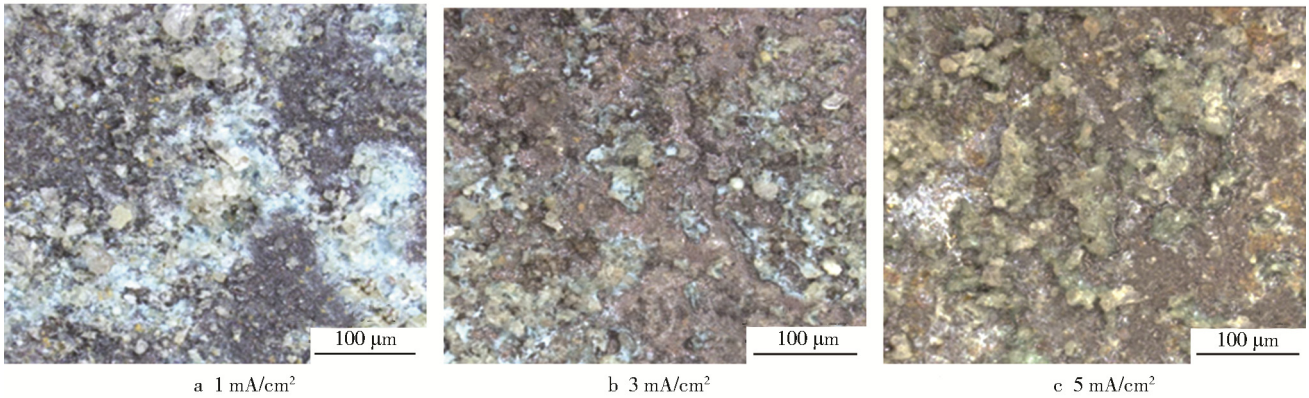


图 5 不同直流电流密度条件下紫铜的宏观腐蚀形貌
Fig.5 Macrocorrosion morphology of Cu at different DC current density

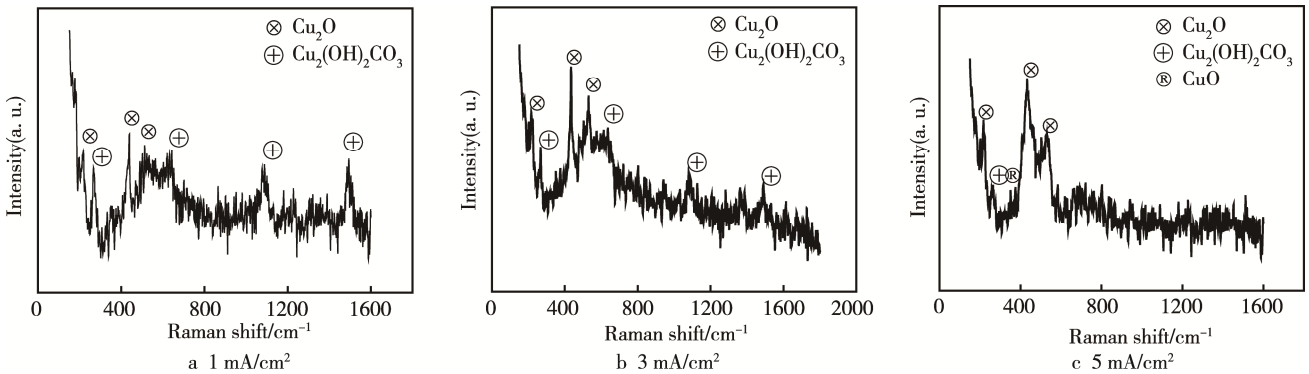


图 6 不同直流电流密度条件下紫铜腐蚀产物拉曼光谱
Fig.6 Raman spectra of corrosion products of Cu in Baoji soil at different DC current density

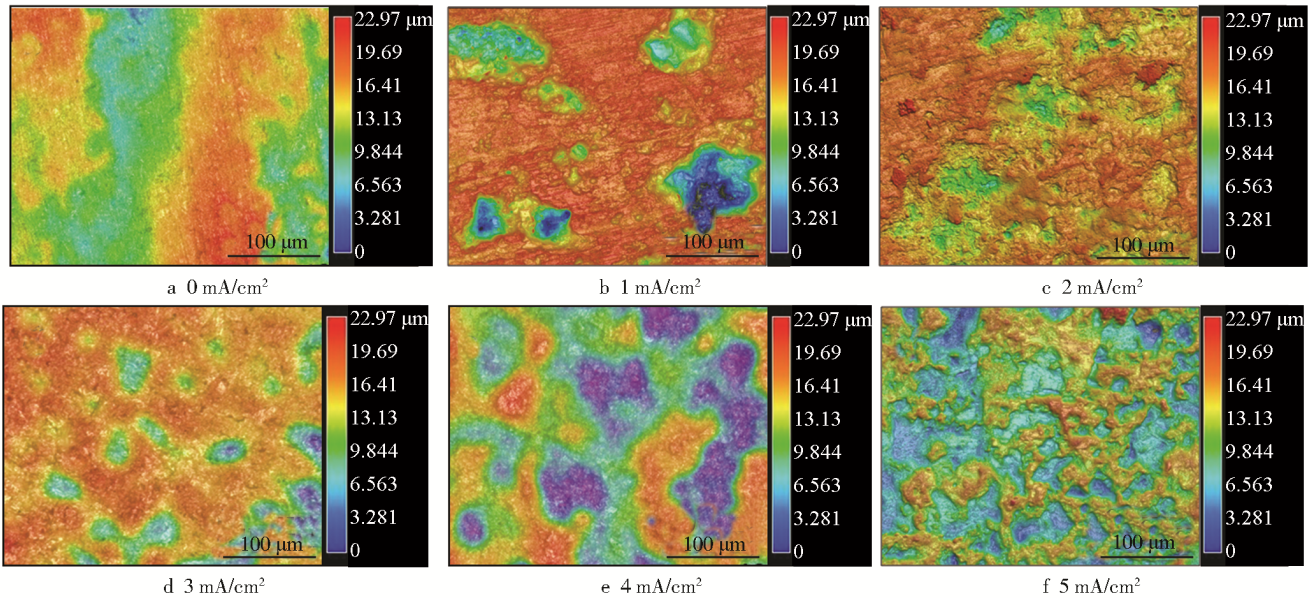


图 7 不同直流电流密度条件下紫铜去除腐蚀产物后的腐蚀形貌
Fig.7 Corrosion morphology of Cu free from corrosion products in Baoji soil at different DC current density

2.2.2 腐蚀速率及点蚀坑深度

图 8 为不同直流电干扰下 Cu 在宝鸡土壤中埋设 10 d 的平均腐蚀速率。由图 8 可以看出，存在直流电干扰的情况下，腐蚀速率与电流密度呈近似线性关

系，随着直流电流密度的增加而增大。施加直流电干扰与未施加直流电干扰相比，Cu 的腐蚀速率有极大的提升。这表明直流电流密度的施加能在一定程度上加速 Cu 的腐蚀发生，这可能是由于直流电破坏 Cu 表面的氧化膜，进而促进了 Cu 的阳极溶解。

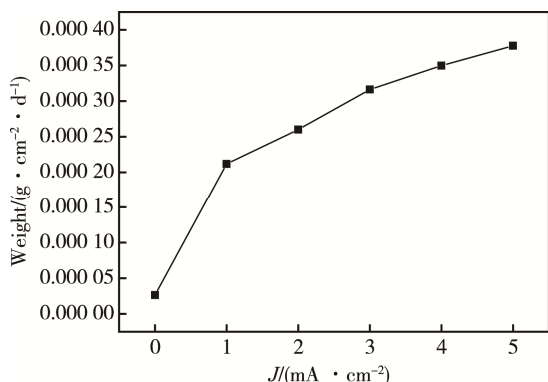


图8 不同直流电流密度条件下紫铜的腐蚀速率
Fig.8 Corrosion rate of Cu at different DC current density

图9为不同直流电干扰下Cu在宝鸡土壤中埋设10 d后的最大点蚀坑深度。直流电流密度增高,使得阳极极化增强,Cu的腐蚀加快,点蚀坑深度和密度不断增大。当直流电流密度在1~3 mA/cm²之间时,随着直流电流密度的增加,Cu表面的最深点蚀坑深度逐渐增加;而当直流电流密度处于3~5 mA/cm²时,Cu表面点蚀坑深度的增加逐渐减缓。这可能是由于当点蚀坑达到一定深度后,氧气到达金属表面越来越困难,并且大量的Cu⁺积累在Cu金属表面,阻碍了反应的进行,相对而言,未达到一定深度或未形成点蚀坑部位的氧气含量较高,腐蚀速率加快。

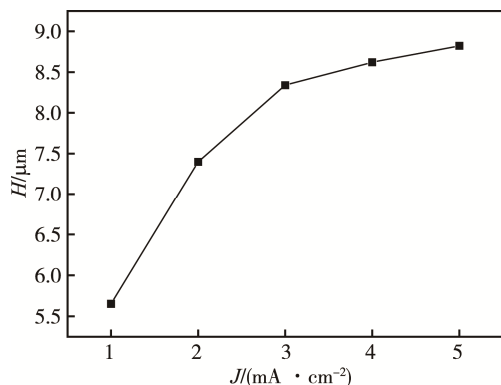
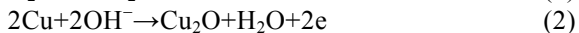


图9 不同直流电流密度条件下紫铜的蚀坑深度
Fig.9 Pitting depth of Cu at different DC current density

2.2.3 腐蚀机理分析

在宝鸡土壤中,Cu的阴、阳极腐蚀过程分别为^[13-17]:



Cu₂O进一步反应生成Cu(OH)₂,土壤中存在的CO₃²⁻与Cu(OH)₂反应生成碱式碳酸铜:



碱式碳酸铜受热可分解得到CuO:



当电流密度为4~5 mA/cm²时,由于土壤电阻率存在,会产生一定的热量,因而土壤的温度会升高,

并且随着直流电流密度的增大,其产生的热量增大,则Cu₂(OH)₂CO₃将会发生分解生成CuO,因而随着电流密度的增大,试样表面的蓝色腐蚀产物越来越少,且此时由于极化电位较高,引起氧析出,在水溶液中可观察到气泡形成,Cu₂O被进一步氧化生成黑色的CuO。

3 结论

1)含水量对Cu在宝鸡土壤中的腐蚀强度和形态有很大影响,含水量为15%时发生局部腐蚀,高于20%时发生不均匀的全面腐蚀。土壤含水量为25%时,出现最大腐蚀电流速率,含水量增大或减小都会引起腐蚀电流密度的降低。

2)当干扰直流电流密度较小(1 mA/cm²)时,Cu发生点腐蚀,随着直流电流密度的增加,Cu试样表面的最深点蚀坑深度逐渐增加,并趋向于均匀分布,而当直流电流密度处于3~5 mA/cm²时,Cu试样表面的蚀坑深度增加,相互连接成片,逐渐呈现全面腐蚀形态。

3)电流密度对Cu在宝鸡土壤中的腐蚀产物有一定影响。电流密度较低时,Cu试样表面的腐蚀产物为Cu₂O和Cu₂(OH)₂CO₃,随着电流密度的增大,Cu₂(OH)₂CO₃逐渐减少,主要腐蚀产物为Cu₂O与CuO。

参考文献:

- [1] 董超芳,李晓刚,武俊伟,等.土壤腐蚀的实验研究与数据处理[J].腐蚀科学与防护技术,2003(3): 154-160.
DONG C F, LI X G, WU J W, et al. Review in Experimentation and Data Processing of Soil Corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003(3): 154-160.
- [2] 朱敏,杜翠薇,李晓刚,等.含水量对连铸铜包钢在大港土壤中腐蚀行为的影响[J].中国腐蚀与防护学报,2014,34(1): 65-69.
ZHU M, DU C W, LI X G, et al. Influence of Water Contents on Corrosion Behavior of Continuous Casting Copper-clad Steel in Dagang Soil[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(1): 65-69.
- [3] LORENZ W J, MANSFELD F. Determination of Corrosion Rates by Electrochemical DC and AC Method[J]. Corrosion Science, 1981, 21(9): 647-672.
- [4] 陈旭,杜翠薇,李晓刚,等.含水量对X70钢在大港滨海盐渍土壤中腐蚀行为的影响[J].北京科技大学学报,2008,30(7): 730-734.
CHEN X, DU C W, LI X G, et al. Influences of Water Content on the Corrosion Behavior of X70 Steel in

- Dagang Saline-alkaline Soil[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(7): 730-734.
- [5] LIU Z Y, CUI Z Y, LI X G, et al. Understand the Occurrence of Pitting Corrosion of Pipeline Carbon Steel under Cathodic Polarization[J]. Electrochemical Acta, 2012, 60(15): 259-263.
- [6] LI Y J, WU J J, ZHANG D, et al. The Electrochemical Reduction of Dissolved Oxygen on Q235 Carbon Steel in Alkaline Solution Containing Chloride Ions[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(9): 1667-1673.
- [7] LI J, SU H, CHAI F, et al. Simulated Corrosion Test of Q235 Steel in Diatomite Soil[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 22(4): 352-360.
- [8] LI X G, ZHANG D W, LIU Z Y, et al. Share Corrosion Data[J]. Nature, 2015, 527(7579): 441.
- [9] 李景禄. 实用电力接地技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- LI J L. Utility Electrical Grounding Technology[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2002.
- [10] 周佩朋, 王森, 李志忠, 等. 耐蚀性金属接地材料研究综述[J]. 电力建设, 2010, 31(8): 50-54.
- ZHOU P P, WANG S, LI Z Z, et al. Review of Corrosion Resistant Metals for Grounding[J]. Electric Power Construction, 2010, 31(8): 50-54.
- [11] HOFFMEISTER H. Modeling of Crevice Corrosion of Pure Nickel by Coupling of Phase and Polarization Behavior at Various pH, Chloride, and Oxygen Levels[J]. Corrosion, 2005, 61(9): 880-888.
- [12] 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]. Electrochemical Acta, 2014, 117: 351-359.
- [13] MAYER S T, MULLER R. An In-situ Raman Spectroscopy Study of the Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Media[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(2): 426-434.
- [14] YU B, WOO P, ERB U. Corrosion Behavior of Nanocrystalline Copper Foil in Sodium Hydroxide Solution[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(5): 353-356.
- [15] KUNZE J, MAURICE V, KLEIN L H, et al. In-situ STM Study of the Duplex Passive Films Formed on Cu(111) and Cu(001) in 0.1 mol/L NaOH[J]. Corrosion Science, 2004, 46(1): 245-264.
- [16] ROSALBINO F, CARLINI R, SOGGIA F, et al. Influence of Rare Earth Metals Addition on the Corrosion Behavior of Copper in Alkaline Environment[J]. Corrosion Science, 2012, 58: 139-144.