2017年3月 March 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.03.005

表面纳米化对铜镁合金电化学 腐蚀行为的影响



关晓楠1,江静华1,陈建清1,马爱斌1,宋 丹1,李学斌2

(1. 河海大学 力学与材料学院,南京 211100;2. 中铁建电气化局集团 康远新材料有限公司,江阴 214521)

摘 要:为获得高强高导耐蚀铜合金接触线,以 Conform 态细晶铜镁合金(Cu-0.4%Mg(质量分数))为对象,研究 高速旋转丝表面纳米化对其耐蚀性的影响。利用光学显微镜(OM)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)分析试样的 显微组织,并借助电化学工作站研究其电化学腐蚀行为。结果表明:伴随位错胞及孪晶的形成,铜镁合金表层晶 粒细化至 400 nm;表面纳米化后铜镁合金在 NaOH 溶液中会出现明显的活化--钝化--过钝化过程,其耐蚀性有所 改善,腐蚀电流密度 J_{corr} 由 5.347×10⁻⁵ A/cm² 减小至 1.365×10⁻⁵ A/cm²,自腐蚀电位 φ_{corr} 由-0.470 V 提高至-0.415 V。此外,提高 OH 浓度会加剧腐蚀,但延长浸泡时间有利于钝化膜的形成,降低腐蚀速率。

关键字:铜镁合金;接触线;表面纳米化;电化学腐蚀

文章编号: 1004-0609(2017)-03-0477-09

中图分类号: TG 379

文献标志码:A

近年来,随着电气化铁路的高速发展,对列车的 重载和提速等方面提出新的要求,因而对铜合金接触 线的性能要求也越来越高[1-3]。根据成分和工艺,铜合 金接触线共分为四代,分别为第一代纯铜,第二代铜 银合金, 第三代普通铜镁、铜锡合金, 第四代超细晶 强化型铜镁合金。由铜-镁二元相图可知,少量镁元 素加入铜基体后形成固溶体,由于铜与镁原子半径相 似,在提高强度的同时不会引起强烈的晶格畸变,因 此不会大幅降低合金导电性,是高速铁路接触线的优 选材料。我国高速铁路在时速 300 km 以上均使用铜镁 合金接触线,如时速 350 km 的京津城际、武广高铁和 郑西高铁^[4]。与其他铜合金相比,铜镁合金具有良好 的综合使用性能及简单的制造工艺,工业应用前景巨 大。由于铜合金接触线在长期使用过程中易受到环境 中腐蚀介质的侵蚀作用,其耐蚀性是一个值得研究的 问题。近年来,学者们大都致力于研究铜合金在海洋 大气等环境介质下的耐蚀性,而对其在碱性环境下的 腐蚀行为则研究较少,对其腐蚀形貌与腐蚀机理缺乏 深入研究。WEI 等^[5]的研究表明,时效处理后的 Cu-4%Ti(质量分数)合金在 3.5%NaCl(质量分数)溶液 中腐蚀形貌发生变化, 点蚀敏感性随时效时间的增加 而降低。GUAN^[6]对比了 5 种铜及铜合金在不同海洋 环境中的腐蚀行为。

由 Hall-petch 公式可知, 晶粒细化可以同时提高 材料的强度和塑性,显著提高材料的综合力学性能^[7]。 剧烈塑性变形加工是可以实现金属材料组织超细化的 有效方法之一,可以将粗晶金属晶粒细化到纳米量级, 其潜力引起人们的广泛关注[8-10]。王晓溪等[11]通过等 径角挤扭工艺制备出组织和性能优良的块体超细晶 铝,随变形道次增加,材料内部累积应变量随之增大, 出现了加工硬化现象,挤压载荷峰值不断上升。孙健 等^[12]研究了Cu-Ni-Si合金连续挤压过程中的组织演变 及性能,合金发生第二相颗粒的析出,各变形区硬度 值逐渐增大,同时材料的抗拉强度提高,塑性下降。 王庆娟等^[13]研究通过 ECAP 挤压方法制备的超细晶铜 在 0.5 mol/L NaCl 溶液中的腐蚀行为,结果表明,超 细晶铜相较于铸态粗晶铜有更好的耐蚀性,表现在其 腐蚀电流低于粗晶铜的,自腐蚀电位 φ_{corr} 比粗晶铜的 高 100 mV 左右。此外, 超细晶材料的腐蚀较为均匀, 而粗晶材料局部腐蚀现象十分严重。表面纳米化也是 可以实现材料表层产生剧烈塑性变形的方法之一,近 年来颇受关注的金属表面改性技术[14-15],它是材料表 层强韧化的重要方法,但其对合金耐蚀性的影响还有 待深入研究。

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20131373, BK20140856); 江苏省青蓝工程资助项目

收稿日期: 2016-02-24; 修订日期: 2016-10-23

通信作者: 江静华,教授; 电话: 025-83787239; E-mail: jinghua-jiang@hhu.edu.cn

鉴于高强高导耐蚀铜合金接触线开发的重要性, 本文作者以高铁接触线用铜镁合金(Cu-0.4%Mg(质量 分数))为对象,选取碱液作为腐蚀介质,研究了表面 纳米化加工后微观组织的变化对其耐蚀性的影响。首 先采用高速旋转丝塑性变形方法^[16]对产业化的 Conform 态铜镁合金杆材进行表面纳米化加工,再综 合开路电位变化曲线、动电位扫描极化曲线、电化学 阻抗谱等电化学测试方法以及全浸泡腐蚀实验,结合 显微组织观察及 TEM、SEM 分析等,研究表面纳米 化加工对铜镁合金在 NaOH 溶液中腐蚀行为的影响。

1 实验

实验原材料为中铁建电气化局集团康远新材料有限公司提供的 Conform 态 Cu-0.4%Mg 合金。该合金由一号电解铜和纯镁进行隔氧熔炼而成,其氧含量小于1×10⁻⁵(质量分数)。由连铸上引法得到铸态粗晶铜杆再进行 Conform 连续挤压加工形成杆坯。图 1 所示为 Conform 连续挤压原理图^[17]。这是利用连续旋转的挤压轮将杆状坯料不断送入挤压腔内,借助轮槽与坯料间的摩擦力来实现连续挤压的。铜合金经Conform 加工后,晶粒得到明显细化,可获得理想的强韧性和导电性组合。



图1 Conform 连续挤压原理图^[17]

Fig. 1 Schematic diagram of Conform continuous pressing^[17]

图 2 所示为表面纳米化加工原理示意图。本文作 者采用高速旋转丝法实现铜合金的表面纳米化,它是 利用高速旋转的钢丝在样品表层反复刷洗,使样品表 面受到较大的应力场作用,在结晶温度以下发生强烈 的局部塑性变形,从而实现晶粒细化。首先利用带锯 将棒状 Conform 态铜镁合金试样切割成厚约 8 mm 的圆片状试样(预留 2 mm 加工余量),然后将试样横截 面打磨并抛光,再对试样一侧横截面进行表面纳米化



图 2 表面纳米化加工原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of surface nanocrystallization (SNC)

处理(可通过改变样品与丝轮的接触程度来调节载荷),最后线切割成10mm×10mm×3mm的标准立方体试样,以备全浸泡腐蚀实验和电化学腐蚀试验。

全浸泡试验在 0.1、0.5 和 1.0 mol/L 3 种浓度 NaOH 溶液中进行,浸泡前将已镶嵌好的金相试样打磨后用 蒸馏水和酒精将表面清洗干净。全浸泡腐蚀周期为 30d,在浸泡各阶段进行质量测量和宏观及微观的显微 组织观察,采集图像时尽量选取变化规律且较为明显 清晰的部分。

采用 CHI660D 电化学工作站进行室温电化学特性的测试。电化学测试系统为三电极体系,所选辅助电极为铂电极,参比电极是饱和的甘汞电极,电解液为 NaOH 溶液。测定电极开路电位(OCP)随时间变化时所设置时间是 1000 s;极化曲线的扫描范围依据腐蚀体系与腐蚀介质的浓度而有所不同,一般是开路电位的稳定值取±250 mV,扫描速率为1 mV/s;电化学阻抗谱测试频率范围为从 0.01 Hz~10 kHz,外加激励信号电压幅值为5 mV。

2 结果与分析

2.1 表面纳米化加工铜镁合金的显微组织

图 3 所示为 Conform 态及表面纳米化加工 (Conform+SNC态)铜镁合金金相组织。由图 3(a)可见, Conform 态合金的晶粒呈等轴状,分布较均匀,其平 均尺寸约为 8 µm。少量镁元素主要以固溶的形式存在 于铜基体中,所以不会观察到有第二相产生。由于 Conform 连续挤压时,模具腔体温度高达 600~800 ℃, 远高于铜镁合金的再结晶温度点(大约为 350 ℃),腔 体内晶粒会发生重新形核和再结晶长大过程,因此晶 粒细 化程度 还达不到纳米级别。图 3(b)所示为

第27卷第3期

Conform+SNC 态铜镁合金在垂直于其加工面的边缘 变形层的显微组织。由图 3(b)可见,合金表面附近区 域产生了强烈的塑性变形,并形成了流变组织,表层 晶粒发生了更明显的细化。





图4所示为Conform+SNC态铜镁合金的TEM像。 由图 4 可见, SNC 加工后铜晶粒被明显细化, 晶粒尺 寸达 400 nm。图 4(a)中箭头所指区域,为晶粒内部大 量位错相互缠结形成的位错胞,胞内为低位错密度区 域(Low dislocation density zone, LDDZ)。其形成主要 是由于当晶粒细化到一定程度时,晶内位错更容易扩 散到晶界上被吸收,使得晶粒储存位错的能力下 降^[18]。由于 SNC 加工过程中, 晶粒累积变形量较大, 可发生动态回复和再结晶,也使部分位错湮灭^[19],促 使位错胞的形成。高密度位错缠结的区域形成了亚晶 界, 晶粒由于亚晶界的产生而破碎分离, 使晶粒得到 细化。图 4(b)中箭头所示为形变孪晶,其形成主要是 由于晶界处不全位错的交互作用。在塑性变形的过程 中,不断地有位错在晶界处产生,并在晶界和孪晶界 处发生位错反应而形成镜面对称关系的孪晶,最终在 晶粒中形成多层平行孪晶。

2.2 表面纳米化加工对铜镁合金腐蚀行为的影响

图 5(a)所示为 Conform 态及 Conform+SNC 态铜



图 4 Conform+SNC 态铜镁合金的 TEM 像 Fig. 4 TEM images of Conform+SNC Cu-Mg alloy: (a) Low magnification for dislocation tangle; (b) High magnification for twin zone

镁合金试样在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 1000 s 内的 开路电位变化曲线。其中,由图 5(a)可见,二者电极 电位随时间变化趋势相似,初期电位正移是由于钝化 膜的生成。Conform+SNC 试样在浸泡 400 s 后开路电 位开始趋于稳定。Conform+SNC 试样在浸泡初期的开 路电位较 Conform 态更负而稳态电位更高,原因是晶 粒细化使基体中产生大量晶体缺陷,而材料表面钝化 膜优先在缺陷处形核^[20],所以 Conform+SNC 加工有 利于浸泡初期钝化膜的形成。

图 5(b)所示为 Conform 态及 Conform+SNC 态合 金试样在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸至 OCP 稳定后测 得的极化曲线。可见,二者极化曲线形状相同,表明 Conform+SNC 态试样与原始 Conform 态试样电化学 腐蚀机制相同,均存在活化--钝化--过钝化阶段,并且 发生二次钝化,形成了二次钝化膜。根据铜合金在碱 液中的腐蚀机理,一次钝化膜是首先在铜基体表面生 成的一层 Cu₂O,之后随腐蚀反应的进行,在一次钝化 膜上生成 CuO 和 Cu(OH)₂ 的混合腐蚀产物作为二次 钝化膜。其腐蚀机理如下:

 $2Cu + 2OH^{-} \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2e$ (1)

$$Cu_2O + 2OH^- \rightarrow 2CuO + H_2O + 2e$$
⁽²⁾

$$Cu_2O + 2OH^- \rightarrow 2Cu(OH)_2 + 2e \tag{3}$$

由图 5(b)可知,虽然 SNC 加工试样一次钝化(A 处)和二次钝化(B 处)的致钝电位相差不大,但两次致 钝电流密度均明显小于 Conform 态试样的,说明铜镁 合金经 SNC 加工后有利于其在碱性腐蚀介质中钝化



图 5 Conform 态及 Conform+SNC 态铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中初始 1000 s 的开路电位变化曲线、稳定后的极 化曲线和交流阻抗谱图

Fig. 5 OCP curves (a), polarization curves (b) and nyquist plots (c) of Conform and Conform+SNC Cu-Mg alloys in 0.1 mol/L NaOH solution for 1000 s

膜的形成。采用 Tafel 直线外推法, 拟合得出 SNC 加 工前后试样的自腐蚀电流密度 J_{corr} 分别为 5.347×10^{-5} A/cm² 和 1.365×10^{-5} A/cm², 自腐蚀电位 φ_{corr} 分别为 -0.470 V 和-0.415 V。对比 SNC 前后试样极化曲线, 可见 SNC 后铜镁合金自腐蚀电位 φ_{corr} 更正, 而自腐蚀 电流密度 J_{corr} 更小, 再次证实其表面更易形成腐蚀产 物膜, 从而具有更好的耐蚀性。

图 5(c)所示为 Conform 态及 SNC 加工铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡初期稳态开路电位下测得 的 Nyquist 图。由图 5(c)可知, 二者的阻抗谱曲线形状 相似,均表现出高频容抗弧和低频感抗弧特性,而 SNC 加工铜镁合金的容抗弧半径更大,说明其在 0.1 mol/L NaOH 溶液中的耐蚀性更好。

2.3 NaOH 浓度对表面纳米化铜镁合金腐蚀行为的 影响

图 6 所示为 Conform 态及 Conform+SNC 态铜镁 合金在 0.1、0.5 和 1.0 mol/L 3 种浓度 NaOH 溶液中





Fig. 6 OCP curves (a) and Nyquist plots (b) of Conform and Conform+SNC Cu-Mg alloy immersed in various concentrations NaOH solutions

浸泡 1000 s 的电化学变化曲线。其中图 6(a)所示为其 电位-时间关系曲线。由图 6(a)可知,二者在不同浓度 OH 溶液中的电极电位的变化趋势相同,即随着 OH 浓度的升高,稳态电极电位负移,这说明 OH 浓度的 升高会加剧铜镁合金的腐蚀。而对于同一 OH 浓度的 溶液, SNC 加工试样的开路电位较 Conform 态试样 略有正移但相差不大,说明表面纳米化并不能很好地 促进铜镁合金在碱液中钝化膜的形成。图 6(b)给出了 Conform 态及 SNC 加工铜镁合金在不同浓度 NaOH 溶液中浸泡初期的交流阻抗谱图。从图 6(b)可以看出, Conform 态及 Conform+SNC态铜镁合金在不同的OH 浓度腐蚀体系中的阻抗谱形状相似,且二者的交流阻 抗谱图表现出的规律也大体相同,即阻抗弧半径均随 OH 浓度的升高而明显减小,表明 OH 浓度升高会使 得其耐蚀性降低,与开路电位测试得到的结论一致。

图 7 所示为 Conform 态及 Conform+SNC 态铜镁 合金在 0.1、0.5 和 1.0 mol/L 3 种浓度 NaOH 溶液中的 极化曲线。由图 7 可以看出,二者极化曲线形状相同, 表明 Conform+SNC 态试样与原始 Conform 态试



图 7 Conform 态及 Conform+SNC 态铜镁合金在不同浓度 NaOH 溶液中的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of Conform (a) and Conform+SNC (b) Cu-Mg alloy immersed in various concentrations NaOH solutions

样电化学腐蚀机制相同,极化曲线的阳极极化区都出现了明显的分区,包括活性溶解区、活化-钝化区和 过钝化区。并且均发生二次钝化现象,产生了二次钝 化膜。

由图 7(a)可知,随 OH 浓度的提高,Conform 态 试样的自腐蚀电位和致钝电位负移,致钝电流密度和 维钝电流密度均增大,说明铜镁合金在较高 OH 浓度 的溶液中钝化膜更难形成,耐蚀性更差;SNC 试样也 表现出相同的规律(见图 7(b))。表 1 所列为通过 Tafel 直线外推法求出的各曲线 φ_{corr} 和 J_{corr} 。由表 1 可见, 随着 OH 浓度的提高,SNC 试样 J_{corr} 都相应地增大, 腐蚀速率逐渐加快。

表1 Conform态及Conform+SNC态试样在不同浓度NaOH 溶液中的腐蚀电位及腐蚀电流密度

Table 1 φ_{corr} and J_{corr} of Conform and SNC Cu-Mg alloyimmersed in various concentration NaOH solutions

	NaOH		$J_{ m corr}/$ (10 ⁻⁵ A·cm ⁻²)
Sample	$concentration/$ $(mol \cdot L^{-1})$	$\varphi_{\rm corr}$ (vs SCE)/V	
Conform	0.1	-0.470	5.347
	0.5	-0.530	1.437
	1.0	-0.579	4.727
Conform+SNC	0.1	-0.415	1.365
	0.5	-0.495	3.664
	1.0	-0.530	5.381

2.4 浸泡不同时间对表面纳米化铜镁合金腐蚀行为 的影响

图 8 所示为 Conform 态和 Conform+SNC 态铜镁 合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡初期和 30 d的极化 曲线,由图 8 可见,二者的极化曲线表现出相似的规 律,出现了活化-钝化转变区。试样经过 30 d 的连续 浸泡,自腐蚀电位正移,稳定钝化区增大,这说明浸 泡较长时间后会形成钝化膜,且钝化膜的致密度随浸 泡时间的延长而逐渐提高。对比同一浸泡阶段,SNC 后试样具有更负的自腐蚀电位以及更大的自腐蚀电流 密度,耐蚀性更差。

表 2 给出了通过 Tafel 直线外推法求出的自腐蚀 电位 φ_{corr} 和自腐蚀电流密度 J_{corr} ,对比同一浸泡阶段, SNC 加工铜镁合金试样具有更负的自腐蚀电位以及 更大的自腐蚀电流密度,耐蚀性能更差。

图 9 所示为 Conform 态和 Conform+SNC 态铜镁 合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡不同时间的阻抗谱 Nyquist 图。其中,图 9(a)所示为 Conform 态铜镁合金



图 8 Conform 态及 Conform+SNC 态铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡不同时间极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of Conform (a) and Conform+SNC(b) Cu-Mg alloy specimens immersed in 0.1 mol/L NaOH solutions for different time

表 2 Conform 态及 Conform+SNC 态铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡不同时间的电化学参数

Table 2Electrochemical parameters of Conform andConform+SNC Cu-Mg alloy specimens immersed in 0.1 mol/LNaOH solutions for different time

Sample	Time/d	$\varphi_{\rm corr}$ (vs SCE)/V	$J_{\rm corr}/$ (A·cm ⁻²)
Conform	0	-0.410	9.325×10^{-5}
	30	-0.231	1.277×10^{-4}
Conform+SNC	0	-0.374	8.553×10^{-5}
	30	-0.245	1.716×10^{-4}

试样的阻抗谱 Nyquist 图;图 9(b)所示为 Conform+SNC 态铜镁合金试样的阻抗谱 Nyquist 图。由图 9 可知, 二者表现出相似的阻抗圆弧形状和变化规律,即随着 浸泡时间的延长,圆弧直径呈增大趋势。说明铜镁合 金在长时间浸泡过程中,基体表面致密的钝化膜逐渐 形成,使得其耐蚀性得到提高。

2.5 全浸泡腐蚀实验

图 10 所示为 SNC 加工前后铜镁合金在长周期浸 泡过程中,利用失重法得到的腐蚀速率变化曲线。二者 表现出相同的变化趋势,即在浸泡初期阶段的失重率较 大,腐蚀速率较快;而到浸泡一段时间以后腐蚀速率趋 于稳定,甚至达到负值,说明浸泡后期钝化膜逐渐形成, 对基体起到保护作用,使其耐蚀性得到提高。

图 11 所示为 SNC 加工前后铜镁合金试样在 0.1 mol/L NaOH 溶液中连续浸泡 2 d 和 15 d 的宏观腐蚀形

貌图,其中图11(a)和(c)所示为Conform态和Conform+
SNC态铜镁合金浸泡2d的腐蚀形貌,图11(b)和(d)
所示为Conform态和Conform+SNC态铜镁合金浸泡
15d的腐蚀形貌。



图 9 Conform 态及 Conform+SNC 态铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 中浸泡不同时间的交流阻抗谱图

Fig. 9 Nyquist plots of Conform (a) and Conform+SNC (b) Cu-Mg alloy specimens immersed in 0.1 mol/L NaOH solutions for different time



图 10 Conform 态及 Conform+SNC 态铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 中浸泡不同时间的腐蚀速度变化

Fig. 10 Corrosion rates (with duration) of Conform and Conform+SNC Cu-Mg alloy immersed in 0.1 mol/L NaOH solutions for different times

对比图 11(a)和(b)可以发现, Conform 试样在连续 浸泡过程中表面腐蚀较均匀,原因是钝化膜的形成对 基体起到保护作用,部分区域存在点蚀;对比图 11(c) 和(d)可以发现, SNC 试样表面同样形成了钝化膜, 在 粗糙度较大的区域会发生点蚀, 但无明显的宏观蚀孔。 图 12 所示为 Conform 态及 SNC 加工铜镁合金试



图 11 铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡不同时间的腐蚀形貌

Fig. 11 Corrosion morphologies of Cu-Mg alloy immersed in 0.1 mol/L NaOH solutions for different time: (a) Conform, 2 d; (b) Conform, 15 d; (c) Conform+SNC, 2 d; (d) Conform+SNC, 15 d



图 12 铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 中浸泡 30d SEM 腐蚀形貌

Fig. 12 Corrosion SEM images of Cu-Mg alloy immersed in 0.1 mol/L NaOH solutions for 30 d: (a), (b) Conform; (c), (d) Conform+SNC

样在 0.1 mol/L NaOH 溶液中持续浸泡 30 d 的 SEM 腐 蚀形貌图。其中,图 12(a)和(b)所示为 Conform 态低 倍和高倍的 SEM 像,图 12(c)和(d)所示为 Conform+ SNC 态低倍和高倍的 SEM 像。可以发现,在试样的 表面都形成了腐蚀产物膜,对比图 12(a)和(c)可知,打 磨过的 Conform 态试样表面较平整,故腐蚀产物膜也 较均匀; Conform+SNC 态试样本身粗糙度较大,钝化 膜可观察到局部的破损部位。

表3给出了图12中两种试样表面腐蚀产物的能谱 (EDS)分析结果,图12(b)和(d)中方框标注部位为分析 部位。EDS 分析表明,不同区域的元素含量存在差异。 图中位置1的Cu含量较高,判定为致密的Cu₂O的腐 蚀产物膜,位置2为CuO和Cu(OH)₂的混合产物。

表 3 Conform 及 Conform+SNC 态铜镁合金在 0.1 mol/L NaOH 溶液中浸泡 30 d 表面腐蚀产物 EDS 分析

Table 3EDS analysis of corrosion products on surface ofConform and Conform+SNC specimens immersed in 0.1 mol/LNaOH solutions for 30 d

	Mole fraction/%				
Element	Position 1 in	Position 2 in	Position 3 in		
	Fig. 12(b)	Fig. 12(d)	Fig. 12(d)		
0	25.51	27.02	31.05		
Cu	74.49	72.98	68.95		

3 结论

1) Conform 态铜镁合金经高速旋转丝加工后出现 明显的表面变形层,伴随位错胞及孪晶的形成,表层 晶粒由 8 μm 细化至 400 nm。

2) Conform+SNC 态试样在 0.1 mol/L NaOH 溶液 中具有更低的初始开路电位,但稳态开路电位更正; 极化曲线上出现二次钝化现象,且致钝电流更小;交 流阻抗谱中的容抗弧更大。表面纳米化处理可使铜镁 合金形成稳定致密的钝化膜,提高耐蚀性。

3)随 OH 浓度的提高,铜镁合金的自腐蚀电位和 致钝电位负移,致钝电流密度和维钝电流密度均增大。 由于钝化膜更难形成,合金耐蚀性变差。

4)随浸泡时间的延长,铜镁合金的自腐蚀电位正
 移,交流阻抗谱中容抗弧更大。铜镁合金表面逐渐形
 成致密的钝化膜,使其耐蚀性得以改善。

REFERENCES

- FERNEE H, NAIRN J, ATRENS A. Precipitation hardening of Cu-Fe-Cr alloys-Part II[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(11): 2721–2741.
- [2] ZHU Cheng-cheng, MA Ai-bin, JIANG Jing-hua, LI Xue-bin, SONG Dan, YANG Dong-hui, YUAN Yuan, CHEN Jian-qing. Effect of ECAP combined cold working on mechanical properties and electrical conductivity of Conform-produced Cu-Mg alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 582(1): 135–140.
- [3] 支海军,徐玉松,陆敏松,郑莉芬.高速电气化铁道用铜锡合
 金接触线成形工艺的确定[J].机械工程材料,2011,35(10):
 76-79.

ZHI Hai-jun, XU Yu-song, LU Min-song, ZHENG Li-feng. Determination of Forming Technology of CuSn Alloy Contact Wire Used for High-Speed Electric Railway[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2011, 35(10): 76–79.

- [4] 胡景奕,万 健. 高速铁路用铜合金接触线材料及其加工工 艺[J]. 有色矿治, 2011, 27(4): 41-43.
 HU Jing-yi, WAN Jian. Copper alloy contact wire materials used for high-speed rail and its processing technology[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2011, 27(4): 41-43.
- [5] WEI Huan, WEI Ying-hui, HOU Li-feng, DANG Ning. Correlation of ageing precipitates with the corrosion behaviour of Cu-4wt.% Ti alloys in 3.5wt.% NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 382–390.
- [6] GUAN Meng-en. Research on exfoliation corrosion behavior of copper and copper alloy under the marine environment[J]. Ship Science & Technology, 2016.
- [7] 吴卫华. 铜及铜合金晶粒细化方法的研究现状[J]. 湖南冶金, 2006, 34(5): 44-45.

WU Wei-hua. Research present situation of grain refinement methods of copper and copper alloys[J]. Hunan Metallurgy, 2006, 34(5): 44–45.

- [8] VALIEV R Z, ISLAMGALIEV R K, ALEXANDROV I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation[J]. Progress in Materials Science, 2000, 45(2): 103–189.
- SEHIOTZ J, TOLLA F D D, JACOBSEN K W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes[J]. Nature, 1998, 391(6667): 561–563.
- [10] MCFADDEN S X, MISHRA R S, VALIEV R Z, ZHILYAEV A P, MUKHERJEE A K. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys[J]. Nature, 1999, 398(6729): 684–686.
- [11] 王晓溪,薛克敏,李 萍. 采用等径角挤扭工艺制备块体超 细晶铝[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1414-1421.
 WANG Xiao-xi, XUE Ke-min, LI Ping. Fabrication of bulk ultrafine-grained purealuminum using multi-passequal channel

angular pressing and torsion[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1414–1421.

[12] 孙 健,刘 平,刘新宽,陈小红,何代华,马凤仓,李 伟.
 Cu-Ni-Si 合金连续挤压过程中的组织演变及性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(4): 944–949.
 SUN Jian, LIU Ping, LIU Xin-kuan, CHEN Xiao-hong, HE Dri hus, MA Fana cang, Li Wei, Microstructure, cupletion and the provided of the

Dai-hua, MA Feng-cang, Li Wei. Microstructure evolutionand properties of Cu-Ni-Si alloy during continuous extrusion process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 944–949.

[13] 王庆娟,张平平,罗 雷,杜忠泽. ECAP 制备超细晶铜在
 0.5mol/L NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 材料工程, 2013(5):
 33-37.

WANG Qing-juan, ZHANG Ping-ping, LUO Lei, DU Zhong-ze. Corrosion behavior of Ultrafine Grained Copper Prepared by ECAP in NaCl 0.5 mol/L solution[J]. Materials Engineering, 2013(5): 33–37.

- [14] LU K, LU J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375/377(1): 38–45.
- [15] BALUSAMY T, KUMAR S, NARAYANAN T S N S. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI

409 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2010, 52(11): 3826-3834.

- [16] SONG Dan, MA Ai-bin, SUN Wei, JIANG Jing-hua, JIANG Jin-yang, YANG Dong-hui, GUO Guang-hui. Improved corrosion resistance in simulated concrete pore solution of surface nanocrystallized rebar fabricated by wire-brushing[J]. Corrosion Science, 2014, 82: 437–441.
- [17] KIM Y H, CHO J R, JEONG H S, KIM K S, YOON S S. A study on optimal design for CONFORM process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, s 80/81(98): 671–675.
- [18] CARLTON C E, FERREIRA P J. What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials[J]. Acta Materialia, 2007, 55(11): 3749–3756.
- [19] TORRE F D, LAPOVOK R, SANDLIN J, THOMSON P F, DAVIES C H J, PERELOMA E V. Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1-16 passes[J]. Acta Materialia, 2004, 52(16): 4819–4832.
- [20] AUST K T, ERB U, PALUMBO G. Interface control for resistance to intergranular cracking[J]. Materials Science and Engineering A, 1994, 176(94): 329–334.

Effect of surface nanocrystallization on electrochemical corrosion behaviours of Cu-Mg alloy

GUAN Xiao-nan¹, JIANG Jing-hua¹, CHEN Jian-qing¹, MA Ai-bin¹, SONG Dan¹, LI Xue-bin²

(1. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 211100, China;

2. Kang Yuan New Materials Co., Ltd., China Railway Construction Electrification Bureau Group, Jiangyin 214521, China)

Abstract: The electrochemical corrosion behaviours of a Conform-extruded Cu-0.4%Mg (mass fraction) alloy after surface nano-crystallization (SNC) via a high-speed rotating wire-brushing were evaluated to develop the high-strength and high conductivity anti-corrosive copper alloy for high-speed railway contact wires. The microstructures of the samples were analyzed by OM, TEM and SEM, and their electrochemical corrosion behaviors were tested by an electrochemical workstation. The results indicate that the SNC-treated surface presented obvious plastic deformation flow traces with dislocation cells and twins. The grain size of the deformed zone is about 400 nm, presenting typical nano-crystalline characteristic. The SNC-treated alloy presents the typical corrosion period of active, passive and transpassive in NaOH solution. SNC improves the corrosion resistance of the Cu-Mg alloy, the corrosion current density (J_{corr}) decreases from 5.347×10^{-5} A/cm² to 1.365×10^{-5} A/cm², and the corrosion potential (φ_{corr}) increases from -0.470V to -0.415 V. In addition, the rate of corrosion increases in higher concentration of OH⁻, whereas decreases with the extension of soaking time due to the formation of the passive film.

Key words: Cu-Mg alloy; contact wires; surface nanocrystallization; electrochemical corrosion

Received date: 2016-02-24; Accepted date: 2016-10-23

Corresponding author: JIANG Jing-hua; Tel: +86-25-83787239; E-mail: jinghua-jiang@hhu.edu.cn

Foundation item: Project (BK20131373, BK20140856) supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China; Project supported by the Qinglan Project of Jiangsu Province, China