

# H62铜合金镀金接触件镀层破损条件下的腐蚀仿真

王泗环, 郁大照, 王腾

(海军航空大学, 山东 烟台 264000)

**摘要:** **目的** 研究镀层破损条件下的盲孔结构腐蚀。**方法** 利用 COMSOL 软件实现仿真, 通过改变镀层破损区距缝隙口距离 ( $W$ ) 和缝隙宽度 ( $H$ ) 这两个参数, 探讨其对腐蚀的影响。**结果** 腐蚀经过极为短暂的初始阶段即进入稳定阶段, 且电流在初始阶段远大于稳定阶段, 电解质电位、电极电位在初始及稳定阶段完全不同。阳极反应均发生于破损区域, 阴极反应在稳定阶段集中于缝隙口。 $W$ 、 $H$  的增大均会使得电流密度有所增大, 但当  $W$  大于 0.7 mm 时, 其影响十分微弱, 可认为处于稳定值。**结论** 镀层破损条件下的腐蚀为阴极氧化还原反应控制的均匀腐蚀, 氧气在初始阶段被快速消耗而得不到补充。 $W$  在较小时的改变会对腐蚀有所影响,  $H$  的增加会加剧腐蚀。

**关键词:** H62 铜合金镀金接触件; 镀层破损; 缝隙腐蚀; COMSOL 仿真; 盲孔

**DOI:** 10.7643/issn.1672-9242.2019.12.002

**中图分类号:** TG172.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2019)12-0007-07

## Corrosion Simulation of Damaged Coating of H62 Copper Alloy Gold-plated Contact

WANG Si-huan, YU Da-zhao, WANG Teng  
(Naval Aviation University, Yantai 264000, China)

**ABSTRACT: Objective** To study the blind via corrosion under the condition of damaged coating. **Methods** The simulation was carried out with COMSOL software. The influence of the distance between the damage zone ( $W$ ) and the gap width ( $H$ ) of the damage zone was discussed. **Results** The corrosion entered the stable corrosion stage after a very short initial stage, and the current was much longer than the stable stage in the initial stage. The electrolyte potential and the electrode potential were completely different in the initial and stable stages; the anode reaction occurred uniformly in the damaged area; and the cathode reaction focused on the crack mouth in the stable stage; the increase of  $W$  and  $H$  would increase the current density, but when  $W$  was greater than 0.7mm, the effect was very weak and can be considered to be stable. **Conclusion** The corrosion under the condition of coating damage is the uniform corrosion controlled by the cathode oxygen reduction reaction. The oxygen is quickly consumed in the initial stage and cannot be replenished. The change of  $W$  at small time will affect the corrosion. The increase in  $H$  will exacerbate corrosion.

**KEY WORDS:** H62 copper alloy gold-plated contact; damage of coating; crevice corrosion; COMSOL simulation; blind via

收稿日期: 2019-05-18; 修订日期: 2019-06-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51375490)

作者简介: 王泗环 (1994—), 男, 硕士, 主要研究方向为金属腐蚀。

通讯作者: 郁大照 (1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为腐蚀防护与控制。

缝隙腐蚀是一种常见的局部腐蚀现象,发生于金属与金属或金属与非金属表面形成的缝隙或间隙中。缝隙腐蚀位置较为隐蔽,腐蚀及腐蚀产物会降低结构强度,引起连接失效,既缩减结构件服役寿命,又带来安全隐患<sup>[1-4]</sup>。电连接器是一种通过插针插孔接触件形成电信号连接的电子设备,在各类设备中大量使用。为增强其接触性能,接触件往往采用基底材料镀层结构。在实际使用中,由于存在振动、温湿度等外界环境和人为的反复插拔、划痕等,会导致镀层破损、接触不再牢靠,形成盲孔结构,在适合的环境下就会发生腐蚀<sup>[5-7]</sup>。尤其对于南海岛礁高温、高湿、高盐雾的恶劣环境,机载电子设备极易发生腐蚀,已成为影响驻岛周期的主要薄弱环节之一<sup>[8]</sup>。因此,研究此类腐蚀现象对设计及使用中的腐蚀防护有重要意义。由于镀层破损形成的盲孔结构处于缝隙环境下,在考虑腐蚀作用时,仍可将此种腐蚀作为缝隙腐蚀去研究,相关缝隙腐蚀理论仍适用。

对于缝隙腐蚀,国内外已进行大量研究。Rosenfeld 等<sup>[9]</sup>研究了缝隙宽度和深度对 2Cr13 不锈钢在 0.5 mol/L NaCl 溶液中腐蚀速率的影响,发现缝隙宽度为 0.1~0.15 mm 时的腐蚀最为敏感。M. Abdulsalam<sup>[10]</sup>等研究了温度变化对缝隙腐蚀的影响。A. Conde<sup>[11]</sup>等研究了在不同浓度 NaCl 溶液中 304 不锈钢的缝隙腐蚀速率。胡骞等<sup>[12]</sup>利用电化学噪声和电化学阻抗技术研究了 Q235 碳钢的缝隙腐蚀情况,发现缝隙外、内表面积对缝隙腐蚀的孕育和发展有重要影响。樊玉光等<sup>[13]</sup>利用 COMSOL 软件模拟 0Cr18Ni10Ti 在 50 °C、3.5% NaCl 溶液中的缝隙腐蚀,模型结果与文献实验值吻合。刘泉兵等<sup>[14]</sup>研究了热带海洋大气环境下 X70 管线钢的缝隙腐蚀行为,结果显示,距离海岸越近、风速越大、大气 Cl<sup>-</sup> 沉降速率越大,缝隙腐蚀越严重。

大多数文献没有涉及到接触件镀层破损这类盲孔结构在缝隙中的腐蚀。由于此类缝隙尺寸较小,环境较为敏感,实际测量较为困难,而腐蚀仿真作为新兴的数值模拟手段,近年来得到不断重视,因此应用软件仿真缝隙腐蚀对于实际试验及研究有一定指导意义。文中基于 COMSOL 软件,仿真研究了镀层破损下的缝隙腐蚀行为,研究镀层破损区距缝隙口距离和缝隙口宽度对缝隙腐蚀速率的影响,为揭示此类腐蚀现象提供指导意义。

## 1 缝隙腐蚀机理

缝隙腐蚀的发生要具备三个条件<sup>[15]</sup>:有缝隙的存在;组成缝隙的结构存在金属或合金;腐蚀介质滞留于缝隙内。缝隙腐蚀几乎发生于所有腐蚀介质中,既可表现为全面腐蚀的初期阶段,又可表现为局部点蚀的后期阶段。

缝隙腐蚀可分为初期阶段、发展阶段、后期阶段<sup>[2]</sup>。初期阶段主要表现为氧浓差电池腐蚀。腐蚀初始,整个缝隙内发生均匀腐蚀,但随着反应的进行,缝隙内部的氧消耗速率远远大于氧供给速率,氧气得不到补充,使得内部阴极反应受限。缝隙口附近由于氧气供应充足,阴极反应持续进行,这样就形成了缝隙内阳极溶解反应,缝隙外阴极还原反应。随着大阴极-小阳极反应的进行,缝隙内阳离子浓度逐渐增大,难以向外迁出。为了保持电中性,缝隙外的阴离子向内迁移,如 Cl<sup>-</sup> 等,从而发生金属氯化物等的水解,使溶液 pH 下降,加剧阳极溶解。阳极溶解又使得更多阴离子迁入,如此反复进行,就形成了闭塞电池的自催化效应,加剧腐蚀。氧浓差电池腐蚀与自催化效应理论解释了物质迁移受阻对缝隙腐蚀的影响,但无法解释腐蚀最严重区域发生于缝隙中部这一现象,进而由 Pickering 等<sup>[16]</sup>提出 IR 降理论。该理论认为,由于溶液电阻的存在,使得缝隙内外产生电压降,导致腐蚀发生。电压降是导致腐蚀发生的根本原因,只要有足够的电压降,不需改变溶液条件就可使内部区域达到活化状态,发生缝隙腐蚀。

影响缝隙腐蚀的因素主要有缝隙几何尺寸、溶液环境条件、金属材料性能等。缝隙几何尺寸包括缝隙宽度、深度及内外面积比,缝隙宽度越小,越易形成滞留的腐蚀介质。缝隙几何尺寸主要通过影响氧传输及阴阳极面积比来影响腐蚀反应速率。溶液环境如温度、pH 值、电解质离子均对缝隙腐蚀产生影响,其中对于中性溶液由于阴离子导致的水解酸化加剧腐蚀现象更为普遍。通过加入 Cr、Ni、Mo 等金属增强材料的自钝化性能,可以有效提高金属抗腐蚀性能。

## 2 仿真数学理论

COMSOL 软件可以通过其内置接口的耦合,有效仿真多物理场环境下的声、光、电、热、力等过程。对于腐蚀仿真,COMSOL 是基于一定的电化学原理,通过用户设定各类边界条件而实现的<sup>[17]</sup>。

腐蚀电化学体系有三个要素:电子导体、离子导体、电极-电解质界面区。其中涉及到电场、传质、极化等物化现象。由于金属导电性好,电子导体只需用欧姆定律即可实现。离子导体涉及到传质引起的浓度、电场变化。电极-电解质界面区涉及到极化、溶解等现象,因此后两者是仿真实实现的主要对象。

对于电解液,非稳态条件下其遵循物质传递方程为:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = R_{i,tot} \quad (1)$$

式中:  $c_i$  为物质浓度, mol/m<sup>3</sup>;  $N_i$  为物质通量, mol/(m<sup>2</sup>·s);  $R_{i,tot}$  为电解液中的反应源项。对于稳态体系,式(1)中浓度对时间的变化项可忽略不计。

对于稀溶液, 物质通量  $N_i$  可由 Nernst-Planck 公式给出:

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla h_1 + c_i u = J_i + c_i u \quad (2)$$

式中:  $D_i$  为扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $z_i$  为离子电荷数;  $u_{m,i}$  为电子迁移率,  $\text{S} \cdot \text{mol}/\text{kg}$ ;  $F$  为法拉第常数,  $F=96485 \text{ C/mol}$ ;  $h_1$  为电解质电势,  $\text{V}$ ;  $u$  为流体流速,  $\text{m/s}$ 。

电解液中净电流  $i_1$  可由  $N_i$  表示:

$$i_1 = F \sum z_i N_i \quad (3)$$

此外, 电解质还遵循电流守恒和局部电中性方程:

$$\nabla \cdot i_1 = Q_1 \quad (4)$$

$$\sum z_i c_i = 0 \quad (5)$$

由式 (1)、(3)、(4)、(5) 可求解电解液电势、电流及物质浓度。

对于电极-电解质界面区, 可由浓度依赖的 Butler-Volmer 公式定义反应速率:

$$i_{\text{loc}} = i_0 \left( C_R \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - C_O \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right) \quad (6)$$

式中:  $i_0$  为交换电流密度,  $\text{A}/\text{m}^2$ ;  $C_R$ 、 $C_O$  为正逆反应物浓度系数;  $\alpha$  为传递系数;  $R$  为气体常数;  $T$  为绝对温标。

在实际使用中, COMSOL 软件提供了多种定义方式: 若忽略浓度影响, 可简化为线性 Butler-Volmer

公式; 若反应处于强极化区, 可简化为 Tafel 方程; 若反应可以快速进行以至于不极化, 可用热力学平衡去定义; 若处于理想极化状态即法拉第电流为 0, 可设定  $i_0=0$  去定义。

对于边界处的无通量和绝缘均定义为法向浓度梯度为 0、电势梯度为 0:

$$-n \cdot J_i = 0 \quad (7)$$

$$-n \cdot i_{s1} = 0 \quad (8)$$

### 3 镀层破损下的腐蚀仿真

#### 3.1 几何模型

为简化计算, 模型设定为二维几何模型, 如图 1 所示。 $L_1$  是接触件充满电解液的缝隙深度, 下边界为接触件部位, 上边界为无通量边。 $L_2$  是镀层破损区域, 设定其为  $a=0.25 \text{ mm}$ ,  $b=0.005 \text{ mm}$  的椭圆型破损结构。 $W$  为镀层破损区距缝隙口距离,  $H$  为缝隙宽度, 左端为与外界空气接触的缝隙口, 右端为缝隙底部。以常用铜基底镀金材料接触件为研究对象, 镀层破损区域为 H62 铜合金, 其余为金, 合金成分见表 1。采用自由三角形网格剖分方式, 对电极反应表面进行网格细化处理。

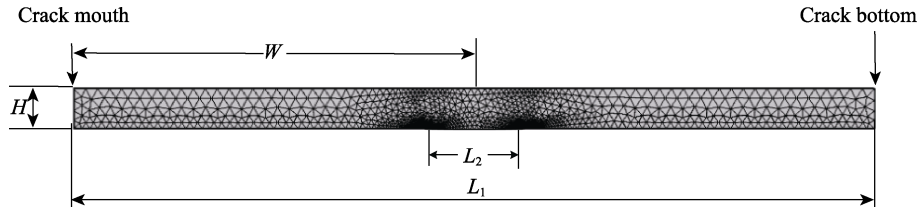


图 1 几何模型

表 1 H62 铜合金成分 %

Cu	Fe	Pb	Sb	Bi	P	Zn
60.5~63.5	0.15	0.08	0.005	0.002	0.001	Bal.

#### 3.2 模型定义

镀层破损条件下的腐蚀, 实质是缝隙环境下的电偶腐蚀。相比于单一材料腐蚀, 其腐蚀速率更快, 更加迅速地消耗氧气, 达到腐蚀稳定阶段。因此文中主要考虑前期由于腐蚀导致氧浓度差异阶段, 选择二次电流分布和稀物质传递物理场接口, 进行双向耦合计算。

缝隙腐蚀受多种因素的影响, 考虑缝隙宽度、镀层破损距缝隙口距离、外部电极电位三个因素对腐蚀的影响。由于缝隙深度可以由镀层破损位置代替表示, 因此不做过度考虑。氧气环境因素对缝隙腐蚀有很大影响, 考虑其实际使用环境, 给定边界及溶液固定的大气氧环境。

#### 3.3 边界条件

电解液为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液, 测得其电导率为  $5.6 \text{ S/m}$ 。缝隙口与大气环境接触, 设定其氧气浓度为  $0.258 \text{ mol}/\text{m}^3$ 。溶液中氧扩散系数为  $1.98 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。电极动力学采用 Tafel 方程表达, 相应参数见表 2。

$$i_{\text{loc}} = i_0 \times 10^{\frac{\eta}{E}} \quad (9)$$

表 2 电化学参数

Materials	$E_{\text{eq}}/\text{V}$	$i_0/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	$E/\text{mV}$
H62Cu	0	$10^{-4}$	100
$\text{O}_2$	1	$10^{-3}$	-100

阴极反应交换电流密度受氧浓度影响, 满足关系:

$$i_0 = c_{\text{O}_2} / c_{\text{O}_2,0} \times i_{0,\text{O}_2} \quad (10)$$

式中:  $c_{\text{O}_2,0}$ 、 $c_{\text{O}_2}$  分别为初始与反应后的氧浓度。

阴极反应导致氧消耗满足耦合关系：

$$R_{O_2} = -i_{loc} / (4F) \quad (11)$$

缝隙其余边界符合绝缘及无通量条件。

### 3.4 仿真结果

采用瞬态研究，对缝隙宽度、镀层破损区距缝隙口距离及外部电极电位这三个参数进行扫描处理。仿真结果显示，外部电极电位对腐蚀影响十分微小，因此不加以分析，仅讨论前两参数对缝隙腐蚀速率的影响。镀层破损区距缝隙口距离和缝隙宽度参数设定见表3。

表3 扫描参数设定

<i>W</i> /mm	0.4	0.7	1.0	2.0
<i>H</i> /mm	0.1	0.15	0.2	

电解质电位、电极电位及缝隙中氧气浓度的分布情况如图2所示，各种几何尺寸下的分布大致均符合此规律。由图2a可看出，由于腐蚀的发生，使得电

解质电位在  $t=0\text{ s}$  与  $t=600\text{ s}$  时的情况完全不同。初始时，以镀层破损区电解质电位最大，向两端呈递减；腐蚀稳定时，其电位分布由缝隙口向缝隙底部递增。图2b为电极电位分布情况，电位在镀层破损区最小。0 s时，缝隙口附近的电极电位要明显低于缝隙内部区域；在600 s时，两者情况完全相反。表明金属腐蚀在0 s和600 s时的情况有所不同。图2c为氧浓度分布图，可以看出，在缝隙口处，氧浓度迅速降低。由于阴极反应的发生，使得缝隙口附近顶部氧浓度要大于底部，呈向右下角逐渐降低的趋势。缝隙宽度越大，镀层破损区距缝隙口距离越小，越有利于氧气的扩散。在实际情况下，由于  $H$  不易发生较大改变，而  $W$  可在任何位置出现，因此  $W$  更易对氧扩散产生影响。 $W=0.4\text{ mm}$  时，可对氧浓度产生影响，使得缝隙口附近氧浓度变化范围更大；而  $W$  大于  $0.7\text{ mm}$  时，缝隙口内部阴极反应可迅速消耗氧气，因此对氧浓度分布几乎不产生影响。

在  $H=0.2\text{ mm}$  的情况下， $W$  的变化对腐蚀速率的影响如图3所示。图3a、b为初始及稳定时的阳极电

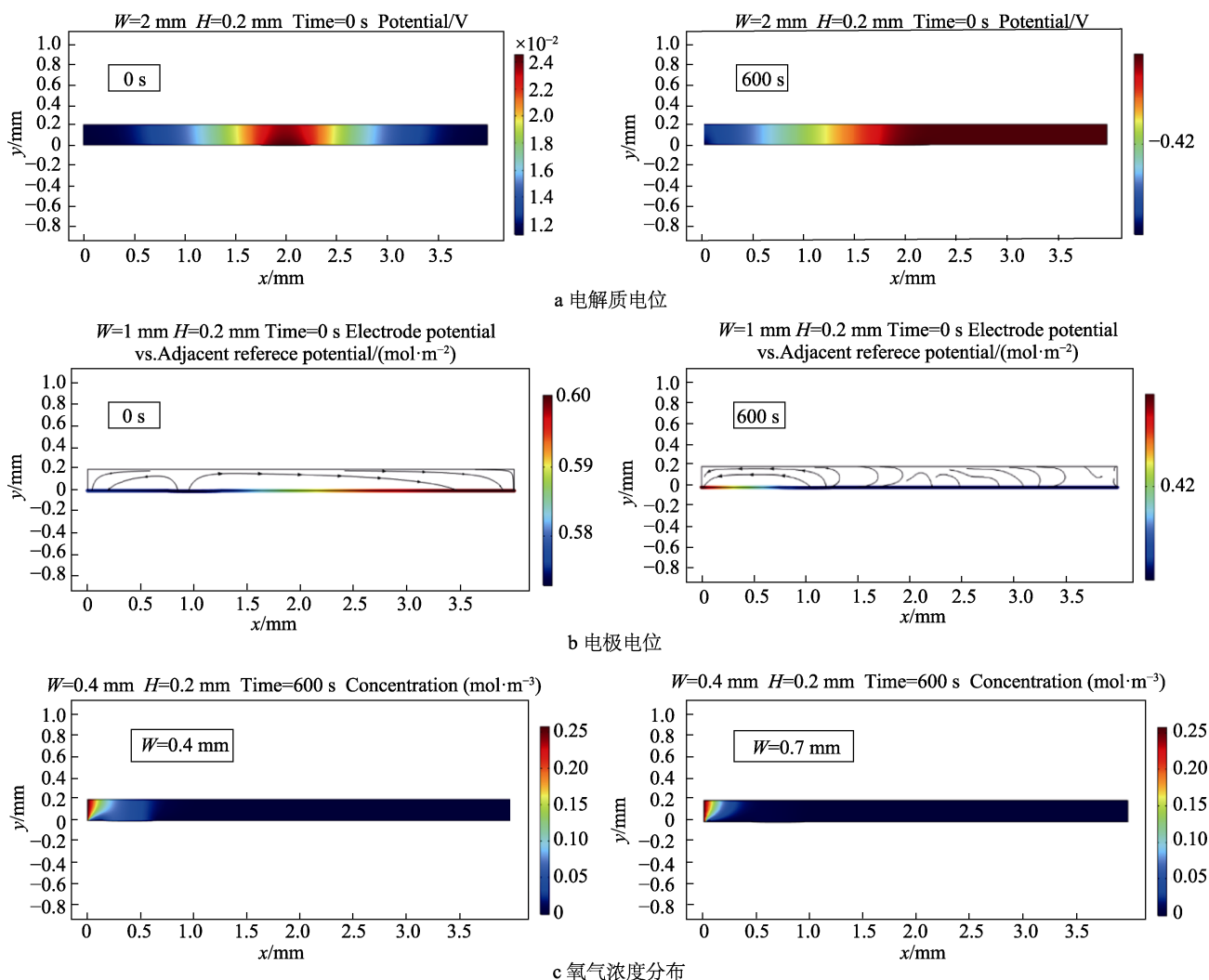


图2 电解质电位、电极电位、浓度分布

流密度变化,可以看出,初始时,破损区域电流密度近似呈 U 型分布,电流值达  $50 \text{ A/m}^2$  以上,最小值先出现在中心以左。随着  $W$  的增大,最小值逐渐靠近中心,电流呈对称分布。这是由于几何尺寸导致电极极化不对称,进而两侧的电流分布不对称。稳定时的电流密度与初始值相差甚大,仅仅为  $1.5 \text{ A/m}^2$  左右。虽然电流密度随  $W$  的增大而增大,但当  $W$  大于  $0.7 \text{ mm}$  时,电流密度增大不明显,基本处于稳定值。图 3c 为电流密度在初始阶段每秒的变化量,可以看出,在  $20 \text{ s}$  以内,电流密度就可迅速达到稳定值,表

明缝隙内的氧气在反应初期即被迅速消耗而达到稳定阶段。图 3d、e 为初始及稳定时的阴极电流密度变化,反应初始时,阴极电流密度大小与阴极区域大小成正比;稳定时阴极反应主要集中在缝隙口,电流密度可达  $20 \text{ A/m}^2$ ,沿缝隙向内迅速降低接近于 0。表明在反应阶段,少量扩散进入缝隙内部的氧气即被迅速消耗,腐蚀反应受阴极氧浓度控制。图 3f 为不同  $W$  下的腐蚀厚度,根据阳极电流变化,腐蚀可认为是随时间的均匀腐蚀。图 3g 是 3 d 后的腐蚀厚度,最大腐蚀厚度可达  $0.014 \text{ mm}$ 。

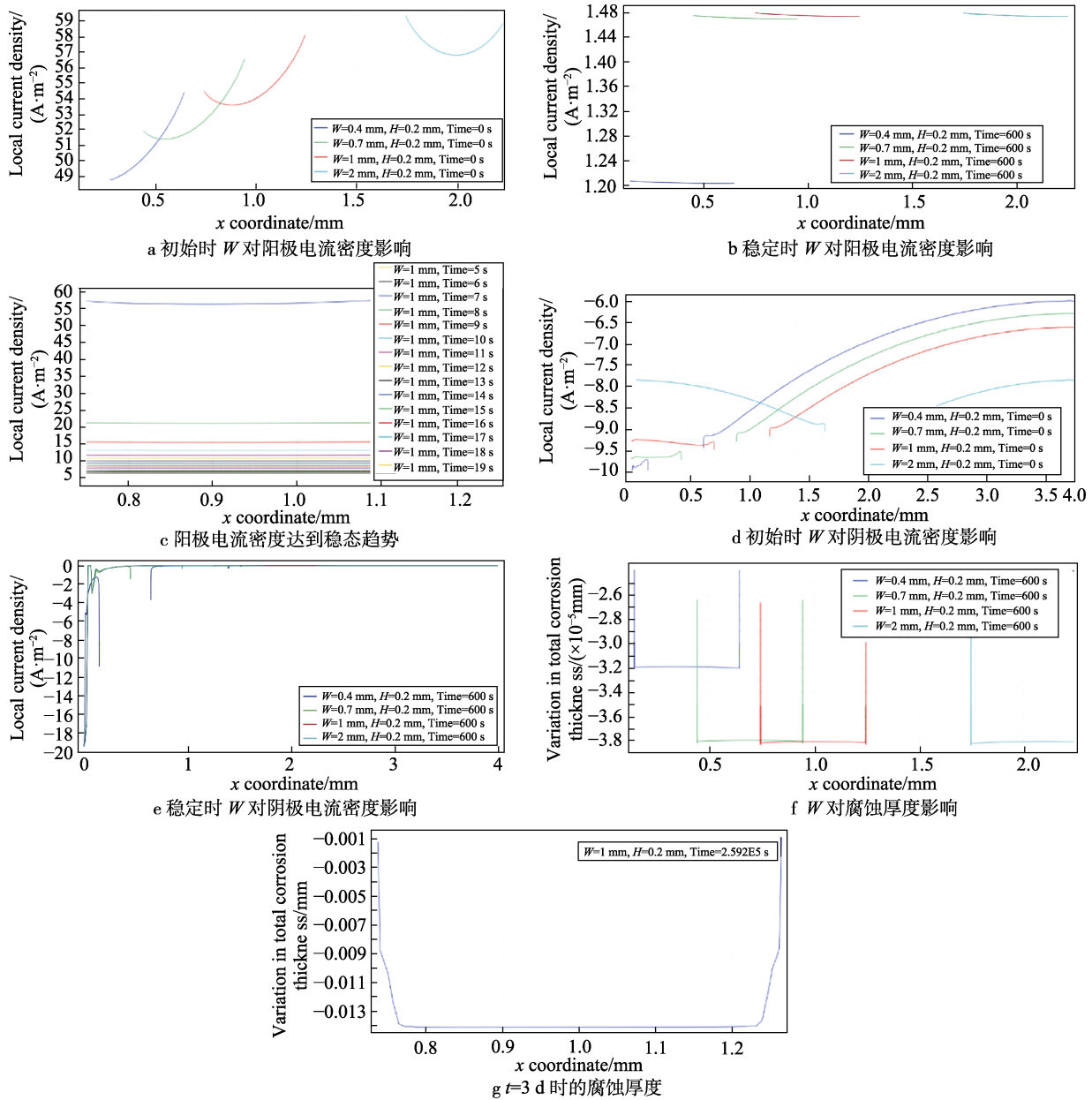


图 3  $H=0.2 \text{ mm}$  时  $W$  对腐蚀速率的影响

在  $W=1 \text{ mm}$  的情况下,  $H$  对腐蚀速率的影响如图 4 所示。由图 4a、c 可以看出,初始时,  $H$  的变化对电流密度不产生影响。随着  $H$  的增大,电流密度也

随之增大,增大趋势有所减缓。这是由于  $H$  的增大会使得缝隙口氧气扩散范围更大,但其影响作用会越来越缓慢。由图 4b、d 可以看出,初始及稳定时,

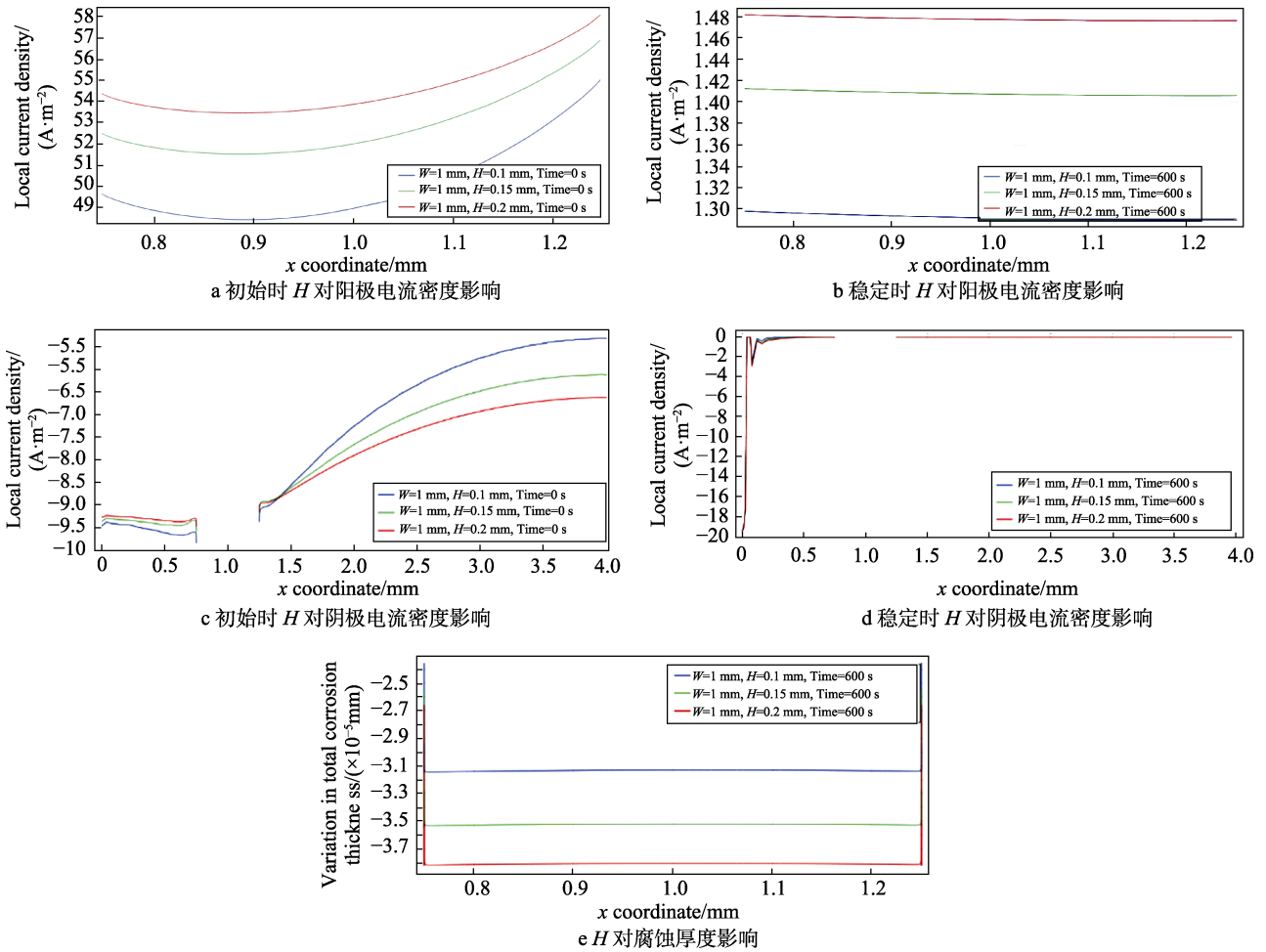


图4 W=1 mm时 H对腐蚀速率的影响

电流密度存在巨大差距，但 H 变化对稳定时腐蚀速率的影响很小。图 4e 为 H 对腐蚀厚度的影响，在镀层破损区域，发生更为均匀的腐蚀，且腐蚀厚度随 H 的增大而增大。

### 4 结论

1) 腐蚀反应受到阴极反应控制，快速达到稳定状态。腐蚀初始反应速率远远大于稳定阶段，氧浓度迅速降低，使得稳定状态下的阴极反应主要集中于缝隙口。阴极反应的变化也导致电解液、电极电位在初始及稳定时的分布截然不同。

2) 镀层破损下的缝隙腐蚀为随时间发生的稳定均匀腐蚀。W、H 的增大均可使腐蚀加剧，但 W 大于 0.7 mm 时，基本对于缝隙口的氧环境不再产生影响，进而腐蚀速率处于稳定状态，而 H 在一定范围内对于腐蚀可产生持续影响。

3) 根据 W、H 的影响作用，在接触件设计中可将镀层随着缝隙向内逐渐增厚。在实际使用中，要避免产生较大缝隙，如减少不必要插拔次数、对于振动环境可增加固定措施等。

### 参考文献:

- [1] GB/T 10123—2001, 金属和合金的腐蚀基本术语和定义[S].
- [2] 张皓玥, 王津梅. 金属缝隙腐蚀的成因及实验验证[J]. 表面技术, 2017, 46(2): 204-207.
- [3] 陈东旭 吴欣强 韩恩厚. 缝隙腐蚀研究进展及核电材料的缝隙腐蚀问题[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 295-298.
- [4] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [5] 宋洋. 航空电连接器可靠性研究及应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [6] 孔祥泽. 插拔对电连接器接触件贮存寿命影响的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- [7] 郁大照, 王琳, 唐庆云, 等. 南海海洋环境下机载电子设备的腐蚀及防护对策[C]// 2018 第五届装备环境工程发展论坛. 重庆: 重庆五九期刊社, 2018.
- [8] 张先勇, 舒德学, 陈建琼. 海南万宁试验站大气环境及腐蚀特征研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 77-97.

- [9] ROSENFELD I L, STAEHLE K W. Localized Corrosion[J]. Natl Assoc Corros Eng, 1974(3): 373.
- [10] ABDULSALAM M I. Significance of Temperature Change on the Behavior of Crevice Corrosion[J]. Corrosion Houston Tx, 2002, 58(4): 235-250.
- [11] CONDE A, WILLIAMS D E. Crevice Corrosion and Pitting Detection on 304 Stainless Steel Using Electrochemical Noise[J]. Mater and Corros, 1999, 50: 585-590.
- [12] 胡骞, 邱于兵, 郭兴蓬. Q235 碳钢缝隙腐蚀的电化学噪声研究[J]. 电化学, 2009, 15(2): 184-189.
- [13] 樊玉光, 罗文斌. 0Cr18Ni10Ti 缝隙腐蚀行为的数值模拟研究[J]. 化工技术与开发, 2017, 46(11): 51-54.
- [14] 刘泉兵, 陈法锦, 胡杰珍, 等. 热带海洋大气环境下 X70 管线钢的缝隙腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(9): 57-62.
- [15] 陈东旭, 吴欣强, 韩恩厚. 缝隙腐蚀研究进展及核电材料的缝隙腐蚀问题[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 295-300.
- [16] FRANKENTHAL R P, PICKERING H W. On the Mechanism of Localized Corrosion of Iron and Stainless Steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1972, 119(10): 443.
- [17] 王晨光. 海洋大气环境下 7B04 铝合金结构稳/瞬态腐蚀行为预测及验证[D]. 烟台: 海军航空大学, 2017.