

文章编号:1671-6833(2012)03-0084-03

电冰箱换热器以铝代铜腐蚀特性的实验研究

谷海华¹, 任爱梅¹, 詹予忠²

(1. 河南新飞电器有限公司, 河南 新乡 453002; 2. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 通过 T2 纯铜和 1060 纯铝在 R22 制冷剂 and 5% 的 HCl、H₂SO₄、NaOH、NaCl 溶液中的纯腐蚀和电偶腐蚀实验, 比较了铜和铝的腐蚀特性。结果表明铜在各介质中腐蚀速度都相当低, 表现出良好的耐蚀性, 而铝在这 5 种介质中的纯腐蚀速度差别巨大。铝在制冷剂 R22 中表现出了与铜相似的耐蚀性, 腐蚀速度只有 0.041 mm·a⁻¹。在 NaCl 中的腐蚀速度也较低, 为 0.063 mm·a⁻¹。但在 HCl 和 NaOH 中腐蚀极严重。铜-铝电偶腐蚀结果表明铝被加速腐蚀, 而铜的腐蚀过程受到抑制。铝可以代替铜作为冰箱换热器材料, 但应进行必要的表面涂覆处理。

关键词: 换热器; 以铝代铜; 耐蚀性; 电偶腐蚀

中图分类号: TG172.6

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.03.021

0 引言

铜材以其优良的延展性、导热性和耐蚀性等特点, 多年来一直是电冰箱换热器的首选材料。但由于近年来铜价格的不断攀升, 给冰箱制造商增加了不少成本压力, 因而选择一种材料特性与铜相似, 而价格又远低于铜材的替代品, 成为制冷业一个新的研究方向和竞争趋势。基于铝有良好的延展性、导电性、导热性及耐腐蚀性, 且铝资源较铜丰富, 价位也较铜低, 再加上铝的密度远低于铜, 相同换热面积下所用铝的重量远少于铜材, 因此以铝代铜在经济上具有明显的优势^[1]。然而, 铝是较铜更活泼的金属, 作为冰箱换热器材料, 其耐腐蚀性对冰箱的正常使用至关重要。另一方面, 为了兼顾铜铝的性质, 达到高效优质低成本的目的, 冰箱中仍部分使用铜材管线, 这样铜铝连接结构必不可少, 铜铝接头的电偶腐蚀必然成为影响冰箱寿命的重要因素^[2-3]。笔者通过实验研究铜、铝的纯腐蚀和铜铝接头的电偶腐蚀, 计算了腐蚀速率, 用金相显微镜对腐蚀后的试样进行观察, 并结合电偶腐蚀机理对实验结果进行比较分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

铜材采用 T2 铜, 铝材采用 1060 工业纯铝, 材

料的物理性能见表 1。R22 制冷剂为工业品, 其他试剂为分析纯试剂。实验用水为去离子水。

表 1 实验用铜和铝的物理性能

Tab.1 Physical properties of copper and aluminum used in the experiments

试样 牌号	密度/ (g·cm ⁻³)	导热系数 (25℃)/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	线膨胀系数 (20~100℃)/ (10 ⁻⁶ ·K ⁻¹)	电阻率 (20℃)/ (μΩ·m)
1060 铝	2.698	222.6	23.5	0.029 2
T2 铜	8.96	386.4	16.5	0.016 8

1.2 实验方法

腐蚀介质 HCl、H₂SO₄、NaOH 和 NaCl 均配成质量分数为 5% 的溶液, 并盛放在烧杯中静置 1 h 小时后使用。R22 制冷剂用专用制冷剂存放罐密封存放, 先将罐口拧开, 放入试样, 然后密封罐口, 用充注机充入 1 kg 的液态制冷剂。每种介质 5 份, 记录编号。

进行纯腐蚀实验时, 每种介质里放 3 个试样。进行电偶腐蚀实验时, 每种介质 3 份, 每份里放 1 个电偶对。记录每份介质中试样的编号、腐蚀前重量和放入时间。

腐蚀过程在室温条件下进行, 经常搅拌或晃动介质以加速腐蚀。对于腐蚀反应不明显的将实验时间设定为 240 h, 腐蚀反应明显的则将实验时

收稿日期: 2011-10-19; 修订日期: 2011-12-16

基金项目: 河南省重大公益性项目 (081100910100)

作者简介: 谷海华 (1977-), 男, 河南新乡人, 工程师, 主要从事冰箱、冷柜和空调的工艺设计及制造研究, E-mail:

guhaihua@xinfel.com.

间定为 24 h. 腐蚀实验结束后,将试样取出,先用清水冲洗,再放入超声波清洗机中,依次用丙酮和酒精清洗 5 min,再放入干燥箱内在 100 ℃ 的恒温条件下干燥 30 min 后取出,最后仍用精度为 0.1 mg 的电子天平依次称出腐蚀后的试样重量. 腐蚀后的试样用金相显微镜观察.

1.3 腐蚀速度计算

失重法是用金属试样的质量变化计算金属材料的腐蚀速度,该方法简便、直观、可靠,是最广泛采用的评价材料腐蚀性能的实验方法^[4]. 腐蚀速度失重指标,就是单位时间内单位面积上金属腐蚀损失的质量,可按下式计算:

$$V^- = (W_0 - W_1) / (S \times t).$$

式中: V^- 是腐蚀速度失重指标, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; W_0 是金属初始质量, g ; W_1 是清除腐蚀产物后金属的质量, g ; S 是金属的表面积, m^2 ; t 是腐蚀进行的时间, h .

通常可将腐蚀速度失重指标进一步换算成腐蚀速度深度指标,即每年材料腐蚀掉的厚度,作为材料选择的依据. 腐蚀速度深度指标按下式计算: $V_L = V^- \times 24 \times 365 \times 10 / (10\ 000\rho) = V^- \times 8.76/\rho$. 式中: V_L 是腐蚀速度深度指标, mm/a ; ρ 是金属的密度, g/cm^3 .

2 结果与讨论

2.1 纯腐蚀速度

实验测得的铜和铝试样在 5 种介质中的纯腐蚀速度、电偶腐蚀速度见表 2,电偶腐蚀速度与统

腐蚀速度之差定义为腐蚀增量也列于表中. 由表 2 可知,铜表现出了相当好的耐蚀性,在 5 种介质中的纯腐蚀速度都相当低. 铝在 H_2SO_4 中的腐蚀速度相当低,只有 $1.172 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$,表现出相当好的耐 H_2SO_4 腐蚀性.

铝是相当活泼的金属,易于与酸反应生成氢气. 但是,铝表面通常与空气中氧反应生成一层连续、致密的水合氧化铝膜,该膜可阻止腐蚀介质与金属铝接触,这就是铝具有相当好的抗 H_2SO_4 腐蚀性的原因^[5]. 然而, Cl^- 半径小,极易穿过并进一步侵蚀 Al_2O_3 膜,造成金属铝与酸的直接反应,因此铝在 HCl 介质中腐蚀非常严重. 在 NaCl 介质中,虽然也存在 Cl^- 的作用,但没有后续的酸反应,腐蚀速度就慢很多. 由于使用环境的复杂性,尽管不一定有酸存在, Cl^- 仍是引起铝材料腐蚀的重要原因^[5-6]. 通过适当的方式增加氧化膜厚度,避免使用含氯焊剂等,可以减少铝的腐蚀. 另外,铝还是两性金属,也可与碱反应,而 Al_2O_3 膜也溶于碱,因此金属铝不耐 NaOH 腐蚀^[7].

2.2 电偶腐蚀及加速机理

表 2 中列出的铜-铝电偶腐蚀结果表明,铝在电偶腐蚀中被加速腐蚀,而铜则被保护,腐蚀过程受到抑制. 另外,铜在 HCl 、 NaOH 和 NaCl 中的腐蚀速度为负值,表明由于生成的腐蚀产物与金属基体紧密结合难以清除掉,腐蚀后样品不是失重而是增重.

表 2 铜、铝试样的纯腐蚀速度和电偶腐蚀速度

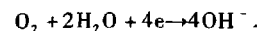
Tab. 2 Pure corrosion speed and galvano corrosion speed of copper and aluminum ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)

介质	铜			铝		
	$V_{\text{L,铜}}$	$V_{\text{L,电}}$	$V_{\text{L,电}} - V_{\text{L,铜}}$	铝 $V_{\text{L,铝}}$	$V_{\text{L,电}}$	$V_{\text{L,电}} - V_{\text{L,铝}}$
H_2SO_4	0.223	0.099	-0.124	1.172	1.683	0.511
HCl	0.214	-1.379	-1.593	503.500	675.8	172.3
NaOH	0.064	-1.700	-1.764	293.900	356.1	62.20
NaCl	0.134	-0.052	-0.186	0.063	0.271	0.208
R22	0.022	0.014	-0.008	0.041	0.078	0.037

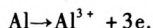
电偶腐蚀的过程比较复杂,腐蚀的程度受以下几种因素影响:电极电位、极化现象、电解液、阴阳极面积比、腐蚀产物、接触电阻等. 电极电位决定电偶电流的方向,而电偶电流的大小不仅仅由电位差决定,还取决于电极的极化、体系的电阻和阴阳极面积比等因素^[8].

在实际问题中,常用电偶序来判断电偶的极性,电位高的金属是阴极,电位低的金属是阳极.

由于在以上 5 种实验介质中,铝的腐蚀电位较低,而铜的腐蚀电位较高,因而在介质中发生电化学反应时,铜试样作为阴极,在其表面主要是发生以溶氧还原为主的反应. 在中性或碱性条件下的电极反应可表示为:



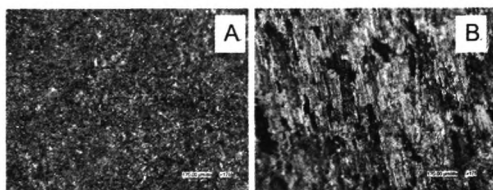
铝作为阳极,在其表面主要是发生氧化为主的反应:



当然,铝阳极在 HCl 和 H_2SO_4 中还会有氢离子参与的还原反应.与未偶接时相比,电位较低的阳极金属铝的溶解速度增加了,即腐蚀加速了,而电位较高的阴极金属铜的腐蚀速度则降低了.

2.3 金相分析

在金相显微镜下放大 175 倍观察铝试样在 5% 浓度的 HCl 溶液中纯腐蚀和电偶腐蚀后表面形貌分别如图 1. 由图可知纯腐蚀铝的表面较为均匀,但也有蚀坑和孔洞,而电偶腐蚀表面呈剥离状,有明显蚀坑和孔洞,且孔深比纯腐蚀要大得多.



(A) 纯腐蚀 (B) 电偶腐蚀

图 1 铝在 5% HCl 中腐蚀后表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of Aluminum a in 5% HCl

3 结论

(1) 铝在 R22 制冷剂中有良好的耐蚀性,可以代替铜作为冰箱换热器材料.

(2) 铝的耐蚀性总体较铜差,为保证使用寿命,

应适当增加铝材的厚度.

(3) 铜-铝接头易产生电偶腐蚀加速铝材破坏,应采取适当的连接方式,并进行必要的表面涂覆处理.

参考文献:

- [1] 王恭敏. 铜铝产能状况、结构调整和发展趋势及风险控制[J]. 中国金属通报, 2006(09): 3-5.
- [2] 徐拥军, 崔增平, 吕慧玲, 等. 铜铝结构热交换器的电偶腐蚀及控制[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(7): 309-310.
- [3] 张卫星, 张学伟. 浅谈空调行业中铜铝换热器的腐蚀问题[J]. 制冷空调与电力机械, 2010, 31(1): 87-88.
- [4] 王从曾, 刘会亭. 材料性能学[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2001: 277-278.
- [5] 张建堃, 陈国宏, 王家庆, 等. 干/湿 NaCl 盐雾条件下钢芯铝绞线(ACSR)导线腐蚀层结构及腐蚀机理[J]. 腐蚀与防护, 2010, 33(8): 581-586, 599.
- [6] 周和荣, 马坚, 李晓刚, 等. 纯铝在 0.6 mol/L NaCl 溶液中腐蚀行为的 SECM 分析[J]. 航空材料学报, 2009, 29(2): 8-12.
- [7] 邓书端, 李向红, 付惠, 等. 铝在 NaOH 中的腐蚀动力学参数[J]. 清洗世界, 2010, 26(8): 24-27.
- [8] 陈兴伟, 吴建华, 王佳, 等. 电偶腐蚀影响因素研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 363-366.

Experimental Study on the Corrosion Behaviour of Aluminium in Place of Copper in Refrigerator Heat Exchanger

GU Hai-hua¹, REN Ai-mei¹, ZHAN Yu-zhong²

(1. Henan Xinfei Electric Co., Ltd, Xinxiang 453002, China; 2. School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The corrosion behaviours of T2 copper and 1060 aluminum are compared via pure corrosion and galvanic corrosion test in R22 refrigerant and 5% HCl, H_2SO_4 , NaOH, and NaCl solution. The results show that the pure corrosion speed of copper in all these media is quite low, showing good corrosion resistance, meanwhile the pure corrosion speed of aluminum in these media is of great difference. Aluminum in R22 refrigerant shows similar corrosion resistance to copper, and the corrosion speed is only $0.041 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$. The corrosion speed in NaCl is $0.063 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$. However, the corrosion of aluminum in HCl and NaOH is catastrophic. The results of copper-aluminum galvanic corrosion show that the corrosion of aluminum is accelerated and the corrosion of copper is inhibited. Aluminum can replace copper as refrigerator heat exchanger materials, but surface coating treatment is necessary.

Key words: heat exchanger; aluminum replacing copper; corrosion resistance; galvanic corrosion