

紫铜在海洋大气环境中的腐蚀研究

万 晔,宋智远,王 欢,王秀梅,李艳波

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘要 目的 通过设计海洋大气环境模拟系统,研究紫铜在 NaCl 沉积、温度、相对湿度和紫外光照等因素协同作用下的腐蚀机制. 方法 利用扫描电子显微镜(SEM)和 X-射线衍射仪(XRD)分别分析样品 NaCl 沉积、温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,相对湿度为 85% 条件下紫铜的表面形貌和腐蚀产物结构特征;采用电化学极化曲线分析紫铜经不同波长紫外光照射后自腐蚀电位和电流密度的变化,进而来分析紫外光照对紫铜腐蚀的影响机制. 结果 腐蚀产物主要有 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$;随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物种类不变,只是数量不断增多,样品表面出现孔洞和微裂纹,为腐蚀反应的进行提供了更多的通道,在这些表面缺陷上方产生新的产物;经波长为 185 nm 的紫外线辐照后样品的自腐蚀电位最高,电流密度最小;波长为 254 nm 的紫外线辐照后的样品自腐蚀电位最低,电流密度最大. 紫铜经波长为 185 nm 紫外线辐照产生的腐蚀产物最致密. 结论 笔者成功模拟了紫铜在海洋大气环境下的腐蚀行为,得出三种波长紫外线对紫铜的影响机制,提出了不同环境下紫铜的腐蚀方式.

关键词 紫铜;海洋环境;大气腐蚀;紫外光照

中图分类号 TG174.3 文献标志码 A

Corrosion Behaviors of Copper in Marine Atmospheric Environments

WAN Ye, SONG Zhiyuan, WANG Huan, WANG Xiumei, LI Yanbo

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: The system simulating atmospheric corrosion was used to study the interaction mechanism of NaCl and UV on corrosion of copper in the marine atmospheres with 85% relative humidity (RH). All experiments were performed at room temperature $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Morphology, structures and electrochemical performance of the corrosion products were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and the electrochemical method. The results reveal that the corrosion products are mainly consisted of $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ and $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. The kinds of corrosion products of Cu are the same in all these atmospheres, and the quantities of the corrosion

收稿日期:2016-07-20

基金项目:国家自然科学基金项目(51131007);辽宁省自然科学基金项目(2015020227)

作者简介:万晔(1972—),女,教授,博士,主要从事材料腐蚀与防护研究.

products increase with the reaction time. Void and micro-cracks appear during the electrochemical corrosion process. The new products grow above the defects, which indicate that micro-cracks provide channels for ion transport. The electrochemical polarization curve shows that the corrosion potentials and current densities of copper samples illuminated by UV light with the different wavelengths are different. The corrosion potential of sample illuminated by the light with the wavelength of 185 nm is the highest, and that with the wavelength of 254 nm is the lowest. Simultaneously, the corrosion current density of sample illuminated by the light with the wavelength of 185 nm is the minimum, and that with the wavelength of 254 nm is the maximum. The simulative system is an effective way to model the corrosion behavior and reveal the corrosion mechanism of copper in marine atmospheric environment, the research conclusions the mechanism of the effect of sodium chl the corrosion methods of copper under different environments.

Key words: copper; marine environment; atmospheric corrosion; UV illumination

铜具有优异的导电性,是除了银以外导电性能最好的金属,与其良好的强度、耐腐蚀性、可加工性和延展性等性能组合在一起,使铜具有了广泛的适用性;通过加入不同元素或改变制造工艺,还可以进一步改善铜与铜合金的综合性能^[1-2],因此被广泛应用于建筑、机械、化工、国防及通信等领域.铜与铜合金稳定性较高,在一般环境下几乎不受腐蚀^[3],然而在相对湿度较大、含腐蚀介质的大气环境中,易发生较为严重的腐蚀.

影响金属大气腐蚀的主要因素包括大气温度、相对湿度、含盐量、干湿交替、污染气体、光照条件等^[3-6].海洋大气环境是指在海平面以上由于光照和海水蒸发形成的盐分含量高、温度高、相对湿度大的气体环境,对金属有很强的腐蚀作用^[4].由于相对湿度较大,容易在金属表面形成一层腐蚀性水膜,大量的海盐粒子(如 NaCl、Na₂SO₄ 等)溶于水膜中,与吸附在水膜中的其他物质反应,使该水膜变为具有一定腐蚀性的电解质,加速腐蚀的进行. FARRO N. W. 等^[5]研究了铜在秘鲁不同海域和海洋大气环境下的腐蚀行为,发现铜在海洋大气环境中的腐蚀动力学公式;陈卓元等^[6]对 NaCl 和 O₃、SO₂、NO₂ 气体因素研究发现,NaCl 沉积对铜腐蚀行为的影响程度高于气体因素;崔中雨等^[7]研究了紫铜和黄铜在西沙永兴岛暴露 1~4 a 的长周期腐蚀行为,发现在西沙高温、高湿、高

Cl⁻浓度的严酷海洋大气环境下,紫铜与黄铜的腐蚀速率大致相同,且腐蚀程度较青岛、江津、万宁等海洋大气环境更为严重;ZHANG Xian 等^[8]针对铜与铜合金在海洋大气环境中发生局部腐蚀产物剥落现象展开研究,发现 Cu 与 Cu₄Sn 合金发生局部腐蚀程度比 Cu₅Zn 和 Cu₅Al₃Zn 合金更严重,主要是由于后两种合金的表面腐蚀产物阻碍了 CuCl 的产生及 CuCl 转变为 Cu₂(OH)₃Cl 反应的进行.此外,海洋大气环境与一般大气环境的最大区别在于海洋大气的光照强烈,紫外线辐射严重,而紫外线的照射会改变材料或构件的腐蚀机理^[9-11]. LIANG D 等人^[12]研究了 NaCl 盐粒、O₃、相对湿度和紫外光照等因素对银腐蚀行为的影响,研究结果表明紫外光照可以加速银的腐蚀,并提出了四种腐蚀反应路径;LIN H 等人^[13]研究了铜在紫外光照条件下的腐蚀,认为紫外光加速腐蚀主要是因为紫外光子与 Cu₂O 的相互作用.紫外光照射到 Cu₂O 表面时,会激发产生电子-空穴对,电子流向基体表面,参与氧气的还原;而空穴则移向 Cu₂O 表面,与 O₂ 或者 OH⁻ 反应,生成 O 原子,O 原子到达铜/氧化物界面,反应生成 Cu₂O.

近年来随着国家对海洋发展战略的重视,金属在海洋大气环境的腐蚀情况研究逐渐成为热点,这些研究主要为关于不同盐含量和不同种类污染气体的室外暴露试验和室

内加速试验^[14-18],紫外光照协同 NaCl 沉积可以更真实地模拟海洋大气腐蚀环境,但是各研究报道中所用紫外光线比较单一,很少考虑不同波长紫外光线对腐蚀的影响.基于此,笔者通过在实验室模拟海洋大气环境的方法,考察不同波长紫外光线辐照条件下,紫铜在 NaCl 沉积、臭氧作用条件下的大气腐蚀行为,揭示不同大气环境因素对铜大气腐蚀的影响,进一步丰富铜的海洋大气腐蚀理论.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

紫铜样品:块状样品的长宽厚为 50 mm × 15 mm × 2 mm. 经 500[#]、800[#]、1 200[#]金相砂纸依次打磨后,用蒸馏水、酒精冲洗,吹风机吹干后放在真空干燥器中备用.

1.2 腐蚀实验

实验室自制海洋大气环境模拟系统,由空气压缩机进入的空气经干燥后分流分别得到干、湿气体,然后通入腐蚀试验箱中.整个实验过程中,控制腐蚀试验箱内温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$,相对湿度为 85%. 用于大气暴露实验的紫铜样品表面均喷涂质量分数为 3.5% NaCl 溶液,干燥后放入腐蚀试验箱.分别使用紫外光波长为 185、254、365 nm 的紫外光灯,紫外光通过试验箱顶部的石英玻璃

透入系统照射在紫铜样品表面,紫外光线辐照 48 h 后对紫铜样品进行电化学测试.

利用 LK3200A 型号的电化学三电极体系(参比电极:饱和甘汞电极,辅助电极:铂电极,工作电极:铜片)对三种不同波长紫外光线辐照后铜的腐蚀样品进行极化曲线测试,测试采用质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液作为电解质.

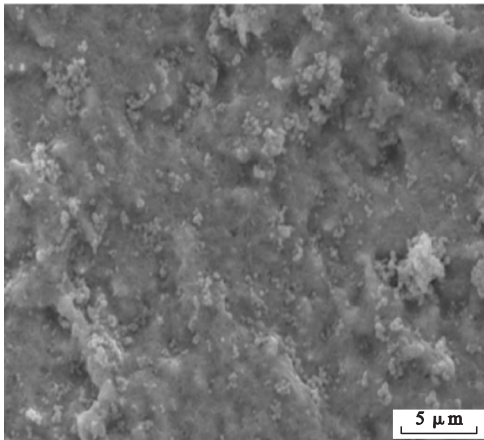
1.3 腐蚀产物表征

利用日立 S4000 型号的扫描电子显微镜(SEM)分析腐蚀前后紫铜样品的表面形貌.将紫铜表面腐蚀产物刮下后利用 DX-2000 型号的 X 射线衍射仪(XRD)进行结构测试,测试时采用 Cu K α 射线(波长 $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$).

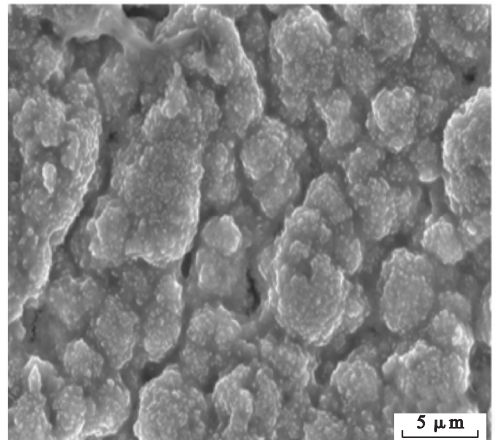
2 实验结果与讨论

2.1 表面形貌

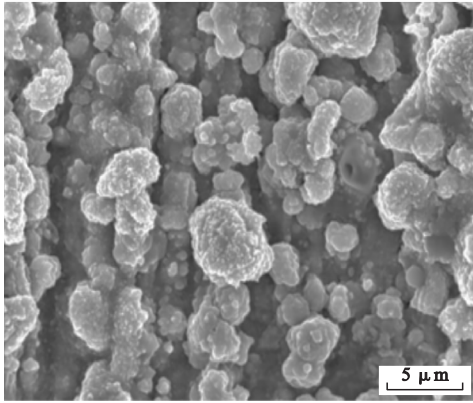
图 1 是紫铜样品腐蚀后的腐蚀形貌图像,图 1(a)、(b)、(c)和(d)分别是腐蚀周期为 7 d、14 d、21 d 和 28 d 的样品腐蚀 SEM 图.可以看出,腐蚀进行 28 d 后腐蚀产物最多,排列最密集;腐蚀进行 7 d 后腐蚀产物最少,排列最稀疏.随着暴露时间的延长,紫铜的腐蚀程度越来越大,腐蚀越来越严重.7 d 时观察到的腐蚀产物粒径较小,表面凹凸不平,有一些孔洞;14 d 时的腐蚀产物颗粒明



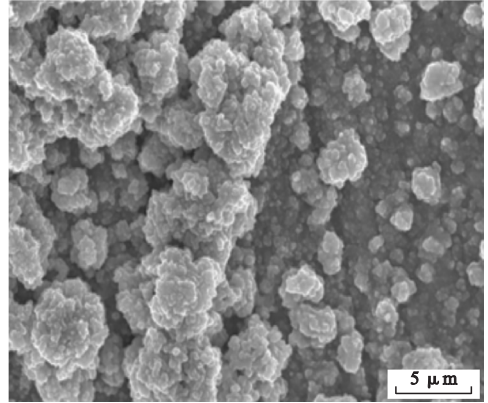
(a)7 d



(b)14 d



(c)21 d



(d)28 d

图1 紫铜在不同腐蚀时间下的表面形貌

Fig. 1 SEM morphologies of copper samples exposed for different time

显长大,分散比较紧密,观察多为块状产物;21 d时,腐蚀产物出现分层,腐蚀产物颗粒呈圆形,底层的腐蚀产物出现明显裂缝;28 d时的底层腐蚀产物更为致密,在裂缝和旧的腐蚀产物上产生新的腐蚀产物.随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物数量不断增加,产物分层排布,且排列密度不断增大.

2.2 腐蚀产物结构

图2是紫铜在不同腐蚀时间下的XRD谱图.

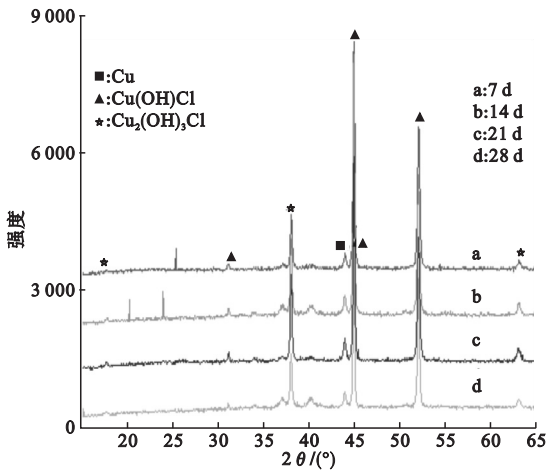


图2 紫铜在不同腐蚀时间下的产物结构

Fig. 2 XRD spectra of copper samples exposed for different time

通过对不同暴露时间样品表面XRD图谱进行比较,可看出不同腐蚀时间样品的衍射峰所对应的衍射角几乎是一致的,只是衍

射峰的强度变化了,这说明腐蚀7 d后腐蚀产物种类几乎不变.

与JCPDS标准pdf卡片比对后可知,衍射角 2θ 为 17.7° , 38.1° , 63.0° 的衍射峰分别对应于 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的(110),(212)和(410)晶面; 2θ 为 31.3° , 43.9° , 44.9° , 52.0° 的特征峰分别对应于 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 的(111),(-130),(-131)和(-213)晶面.根据XRD谱图,证实了腐蚀产物中 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的存在.

2.3 电化学分析

不同波长的紫外光线辐照结合NaCl沉积,可以更真实地模拟海洋大气腐蚀环境.利用电化学综合测试系统对三种波长紫外光照条件下的紫铜样品进行极化曲线测试.测试时,电化学工作站的灵敏度选择10 mA,滤波参数选择10 Hz,放大倍率选择1,电流极性选择氧化;扫描范围 $-0.4 \sim 0.3$ V,线性扫描速度为0.05 V/s.图3中的三条曲线分别是经过波长为185 nm、254 nm、365 nm的紫外光线辐照样品的极化曲线.曲线中横坐标为电极电位 E ,V;纵坐标为电流密度 i 的对数 $\log i$.利用Tafel直线外推法对极化曲线进行数据拟合,使阴阳极极化曲线的Tafel直线段反向延长线交于一点,该点所对应的电位即为自腐蚀电位,所对应的电流密度即为腐蚀电流密度,由点A、B、C则可以得到经过波长为

185 nm、254 nm、365 nm 的紫外光线辐照后紫铜样品的自腐蚀电位和腐蚀电流密度。

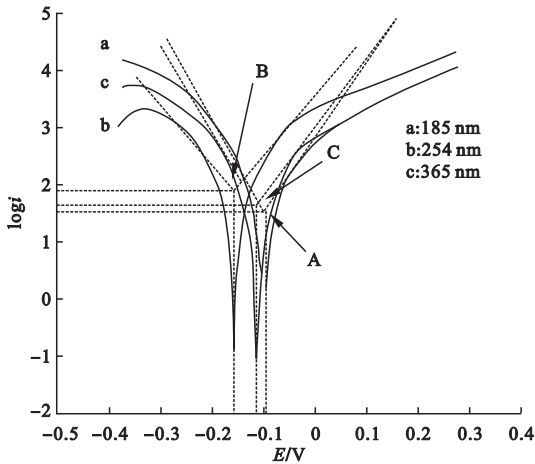


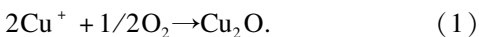
图3 不同波长紫外线辐照后样品表面的极化曲线
Fig.3 Polarization curves of the copper samples irradiated by different UV lights

图3显示,波长为185 nm的紫外线辐照后紫铜表面的自腐蚀电位最高,波长为365 nm的紫外线辐照后紫铜表面的自腐蚀电位次之,波长为254 nm的紫外线辐照后紫铜表面的自腐蚀电位最低;波长为185 nm的紫外线辐照后紫铜表面的电流密度最小,波长为254 nm的紫外线辐照后紫铜表面的电流密度最大。

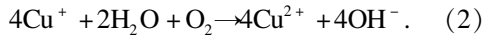
2.4 腐蚀机理研究

紫铜暴露于大气中后,首先在表面形成一层 Cu_2O 产物膜^[7-8]。当紫铜样品表面沉积有 NaCl 可溶盐颗粒后,由于结露作用会在基体表面形成厚度不均匀的含 Cl^- 薄液膜。随着 Cl^- 的侵入,薄液膜中的 Cu_2O 产物膜被破坏并转化为 CuCl 或 CuCl_2^- 。 CuCl_2^- 进一步被氧化为便生成了最终的腐蚀产物 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。这样,紫铜表面腐蚀产物产生了分层现象,即致密的 Cu_2O 内层和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 外层, Cu_2O 层和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 层中间夹着 CuCl ^[18]。大致反应过程如下:

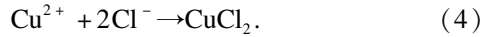
Cu 与空气中的 O_2 首先发生氧化还原反应生成 Cu_2O 。



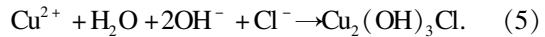
同理, Cu^+ 被氧化为 Cu^{2+} 。



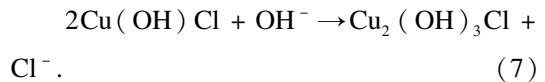
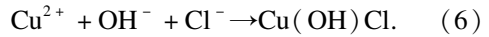
Cu^+ 、 Cu^{2+} 与吸附在表面薄液膜中的 Cl^- 反应生成 CuCl 或 CuCl_2 ^[19]。



Fuente D. L. 等^[18] 在对腐蚀产物分析时,除了 Cu_2O 外,还检测到 CuCl 的存在,证实了该反应过程。随着 Cl^- 进一步沉积和电化学反应的持续便生成了最终的腐蚀产物 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。



$\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 可能是腐蚀过程中的中间产物,反应过程为



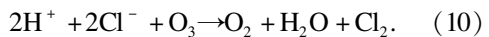
波长为185 nm紫外光照射条件下,氧气吸收光子能量后发生反应(见式(8)),生成氧原子^[11],氧原子与氧分子结合产生臭氧分子(见式(9))。



其中, h 为普朗克常数, ν 为紫外光频率。

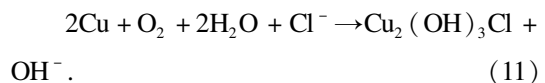


O_3 比较活跃,对腐蚀反应有促进作用,在紫铜表面的液膜中与 Cl^- 发生如下反应:

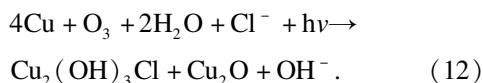


同时,波长为185 nm紫外辐射能够明显的加速臭氧的光催化反应,分解生成氧分子和一个活性氧原子 $\text{O}(^1\text{D})$ 。该氧原子与空气中的水分子作用而生成 OH 自由基^[20],活性氧原子以及 OH 自由基能够明显的加强大气环境的腐蚀性从而提高金属的腐蚀反应。

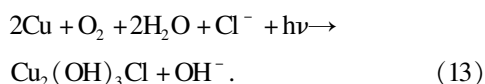
综上所述,经 NaCl 沉积紫铜的腐蚀过程为



在波长为 185 nm 紫外线辐照、NaCl 沉积的潮湿大气环境下,紫铜的腐蚀方式为



在波长为 254 nm 和 365 nm 紫外线辐照、NaCl 沉积的潮湿大气环境下,紫铜的腐蚀方式为



波长为 254 nm 和 365 nm 的紫外线区别:前者能量较高,辐照相同时间后紫铜的腐蚀程度较波长为 365 nm 的紫外线更严重。

由图 3 可知:波长为 185 nm 的紫外线辐照后紫铜表面的自腐蚀电位最高,电流密度最低,紫铜表面产生的腐蚀产物最致密;波长为 254 nm 的紫外线辐照后紫铜表面的自腐蚀电位最低,电流密度最高,腐蚀产物最疏松。这可能是由于波长为 185 nm 紫外光照射下,氧气转化成臭氧,产生具有攻击性的活性氧原子,经过波长为 185 nm 紫外光线辐照的紫铜样品在腐蚀初期反应速度最快,形成致密的腐蚀产物层,阻碍了介质与基体的接触,从而对其后期的腐蚀速率有所减缓;波长为 254 nm 的紫外光促进 Cl^- 和 H_2O 、 O_2 反应,加速铜的腐蚀,破坏了腐蚀产物膜层,使最终的腐蚀产物层结构疏松,对 Cl^- 与紫铜基体的接触几乎起不到阻碍作用;而波长为 365 nm 的紫外光由于能量较低,对紫铜腐蚀的加速作用不大,同时由于紫铜表面形成的初始腐蚀产物起到了一定的阻碍作用。因此,经波长为 185 nm 的紫外线辐照后紫铜表面产生的腐蚀产物最为致密,锈层对基体的保护性最强。

3 结论

(1)紫铜在海洋大气模拟系统中,腐蚀产物分层排布,随着腐蚀的进行,样品表面出现孔洞和微裂纹,在其上方产生新的腐蚀产物,说明孔洞和微裂纹为腐蚀反应的进行提

供了更多的通道。

(2)紫铜在 NaCl 沉积、相对湿度为 85%、温度为 25 °C、腐蚀进行 7 ~ 28 d,腐蚀产物主要由 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 组成,随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物种类不变,但是腐蚀产物不断增多。

(3)三种波长紫外光线辐照的紫铜样品经电化学极化曲线分析显示:波长为 185 nm 的紫外光线辐照后样品的自腐蚀电位最高,电流密度最小,紫铜表面产生的腐蚀产物最致密;波长为 254 nm 的紫外光线辐照后得自腐蚀电位最低,电流密度最大,紫铜表面腐蚀产物最疏松。

参考文献

- [1] SEQUEIRA C A. Uhlig's corrosion handbook [M]. 3rd ed. USA: John Wiley & Sons, 2011.
- [2] POWELL C, WEBSTER P. Copper alloys for marine environments [M]. UK: Copper development association, 2011.
- [3] 吴军,周贤良,董超芳,等.铜及铜合金大气腐蚀研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2010(5):464-468.
(WU Jun, ZHOU Xianliang, DONG Chaofang, et al. Research progress on atmospheric corrosion of copper and its alloys [J]. Corrosion science and protection technology, 2010(5):464-468.)
- [4] 施彦彦.典型金属材料大气腐蚀的模拟电化学研究[D].杭州:浙江大学,2008.
(SHI Yanyan. The electrochemical studies of atmospheric corrosion of typical metals [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.)
- [5] FARRO N W, VELEVA L, AGUILAR P. Copper marine corrosion: I. Corrosion rates in atmospheric and seawater environments of Peruvian Port [J]. Open corrosion journal, 2009, 2: 130-138.
- [6] CHEN Z Y, ZAKIPOUR S, PERSSON D, et al. Combined effects of gaseous pollutants and sodium chloride particles on the atmospheric corrosion of copper [J]. Corrosion, 2005, 61(11): 1022-1034.
- [7] 崔中雨,肖葵,董超芳,等.西沙严酷海洋大气环境下紫铜和黄铜的腐蚀行为[J].中国有色金属学报,2013(3):742-749.
(CUI Zhongyu, XIAO Kui, DONG Chaofang,

- et al. Corrosion behavior of copper and brass in serious Xisha marine atmosphere[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2013, 23 (3):742-749.)
- [8] ZHANG X, WALLINDER I O, LEYGRAF C. Mechanistic studies of corrosion product flaking on copper and copper-based alloys in marine environments [J]. Corrosion science, 2014, 85:15-25.
- [9] SOARES C G, GARBATOV Y, ZAYED A, et al. Influence of environmental factors on corrosion of ship structures in marine atmosphere [J]. Corrosion science, 2009, 51 (9): 2014-2026.
- [10] CHENG Qingli, TAO Bin, ZHANG Weihua, et al. The impact of ultraviolet illumination on the initial atmospheric corrosion of the copper covered by $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ thin electrolyte layer [J]. International journal of electrochemical science, 2015, 10(12):10726-10737.
- [11] CHEN Z, LIANG D, MA G, et al. Influence of UV irradiation and ozone on atmospheric corrosion of bare silver [J]. Corrosion engineering, science and technology, 2010, 45 (2): 169-180.
- [12] LIANG Dong, ALLEN H C, FRANKEL G S, et al. Effects of sodium chloride particles, ozone, UV, and relative humidity on atmospheric corrosion of silver [J]. Journal of the electrochemical society, 2010, 157 (4): C146-C156.
- [13] LIN H, FRANKEL G S. Atmospheric corrosion of Cu during constant deposition of NaCl [J]. Journal of the electrochemical society, 2013, 160(8):C336-C344.
- [14] 吴军, 李晓刚, 董超芳, 等. 紫铜 T2 和黄铜 H62 在热带海洋大气环境中早期腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32 (1): 70-74.
- (WU Jun, LI Xiaogang, DONG Chaofang, et al. Initial corrosion behavior of copper and brass in tropical maritime atmospheric environment [J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2012, 32(1):70-74.)
- [15] CHEN Z Y, PERSSON D, LEYGRAF C. Initial NaCl^- particle induced atmospheric corrosion of zinc-effect of CO_2 and SO_2 [J]. Corrosion science, 2008, 50(1):111-123.
- [16] 国瑞峰. 大气污染物对金属铜和银的腐蚀性研究 [D]. 上海: 上海大学, 2009. (GUO Ruifeng. Influence of environmental factors on corrosion behaviors of copper and silver [D]. Shanghai: Shanghai University, 2009.)
- [17] 王丽媛, 王秀通, 孙好芬, 等. 大气环境中 SO_2 影响金属腐蚀的研究进展 [J]. 装备环境工程, 2011, 8(2):62-66. (WANG Liyuan, WANG Xiutong, SUN Haofen, et al. Study of SO_2 influence on metal corrosion in atmospheric environment [J]. Equipment environmental engineering, 2011, 8(2):62-66.)
- [18] FUENTE D L, SIMANCAS J, MORCILLO M. Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures [J]. Corrosion science, 2008, 50(1):268-285.
- [19] LIAO Xiaoning, CAO Fahe, ZHENG Liyun, et al. Corrosion behaviour of copper under chloride-containing thin electrolyte layer [J]. Corrosion science, 2011, 53 (10): 3289-3298.
- [20] INGHAM T, GODDARD A, WHALLEY L K, et al. A flow-tube based laser-induced fluorescence instrument to measure OH reactivity in the troposphere [J]. Atmospheric measurement techniques, 2009, 2(2):465-477.