

## 沈阳大气环境下纯铜的初期腐蚀行为\*

安百刚<sup>1,2)</sup> 张学元<sup>1)</sup> 韩恩厚<sup>1)</sup>

1) 中国科学院金属研究所环境腐蚀中心, 沈阳 110016

2) 辽宁科技大学化学工程学院, 鞍山 114044

**摘要** 通过 1 年的遮雨和未遮雨大气暴露实验, 研究了在沈阳大气环境下纯铜的初期腐蚀行为. 不同暴露环境下, 纯铜的大气腐蚀速率、腐蚀产物组成及其保护性都存在差异. 未遮雨暴露条件下, 纯铜的大气腐蚀速率较高, 尤其在降雨较多的暴露期间, 雨水冲刷使纯铜经历了更长的润湿周期, 从而显著加速了纯铜的大气腐蚀. 不同暴露条件下, 纯铜表面形成的大气腐蚀产物主要为  $\text{Cu}_2\text{O}$ . 遮雨条件下, 腐蚀产物的组成还有  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ; 而未遮雨条件下, 雨水的冲刷、溶解作用延缓了  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的形成, 因而在 6 个月时腐蚀产物仅为  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 随着暴露周期的延长, 12 个月后逐渐有  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形成. 未遮雨暴露的纯铜表面形成了致密的厚腐蚀产物膜, 有效地抑制了大气腐蚀的阴极反应, 具有更好的保护性.

**关键词** 纯铜, 大气腐蚀, 腐蚀速率, 腐蚀产物

中图法分类号 TG174

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)01-0077-05

## CORROSION BEHAVIOR OF PURE COPPER DURING INITIAL EXPOSURE STAGE IN ATMOSPHERE OF SHENYANG CITY

AN Baigang<sup>1, 2)</sup>, ZHANG Xueyuan<sup>1)</sup>, HAN Enhou<sup>1)</sup>

1) Environment Corrosion Centre, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114044

Correspondent: AN Baigang, associate professor, Tel: (024)23893625, E-mail: bgan@imr.ac.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.G1999065004) and National Natural Science Foundation of China (No.50101011)

Manuscript received 2006-04-27, in revised form 2006-07-24

**ABSTRACT** Atmospheric corrosion of pure copper under sheltered and unsheltered exposure conditions during 1 year period in Shenyang atmosphere is studied. Atmospheric corrosion rate of pure copper, composition and protectiveness of corrosion product are different under the different exposure conditions. Corrosion rate of pure copper exposed to unsheltered condition is higher than that exposed to shelter. Especially during the rainy season, the corrosion is accelerated due to the runoff effect of rain. The main corrosion products under the different exposure conditions are  $\text{Cu}_2\text{O}$ , but also  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  under shelter. However, the effects of runoff and dissolution of rain on the corrosion products delayed the formation process of  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , which appeared only after 12 months under unsheltered condition. The thicker and compact corrosion film formed under the unsheltered exposure, which could inhibit the cathodic reaction of copper corrosion effectively, and thus provided a better protectiveness.

**KEY WORDS** pure copper, atmospheric corrosion, corrosion rate, corrosion product

Cu 是一种广泛用于电子元件及设备 and 建筑等领域的重要功能材料. 类似于其它金属材料, Cu 的大气腐蚀主

要受湿度、润湿时间及污染物等环境参数的影响. 区域大气暴露实验<sup>[1-3]</sup>显示, 纯铜的大气腐蚀速率在暴露初始几年内最高, 然后随着时间的增加而降低, 多年(如十年或几十年)暴露后腐蚀速率达到较低值并趋于稳定. 这主要是由于纯铜表面形成了保护性腐蚀产物<sup>[4-6]</sup>. 然而近年来的研究结果<sup>[7]</sup>显示, 大气腐蚀产物的形貌和晶化程度也是造成遮蔽暴露于海洋大气环境的纯铜的腐蚀速率

\* 国家重点基础研究计划项目 1999065004 和国家自然科学基金项目 50101011 资助

收到初稿日期: 2006-04-27, 收到修改稿日期: 2006-07-24

作者简介: 安百刚, 男, 1973 年生, 副教授, 博士

随时间升高的因素。

许多研究<sup>[8-12]</sup>已经证实,  $\text{Cu}_2\text{O}$  是纯铜大气腐蚀产物之中的基本组分, 而依赖于暴露环境和暴露周期,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  和  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  等腐蚀产物也能够形成。经历一个相对较长周期(十年或几十年)的暴露, 纯铜表面的大气腐蚀产物通常呈现双层结构(即致密的  $\text{Cu}_2\text{O}$  内层和相对疏松多孔的外层)。而外层依赖于大气污染组分, 可能由 Cu 的硫酸盐、硝酸盐或氯化物组成<sup>[13,14]</sup>。

在有关 Cu 的大气腐蚀研究中, 大多集中于不同环境(如城市、乡村及海洋)大气对 Cu 腐蚀行为的影响, 而不同暴露条件对 Cu 的大气腐蚀行为的影响尚少见报道。本工作主要通过沈阳大气环境下的暴露实验, 研究和分析了遮雨(试样被阻隔于透明遮蔽物下, 避免雨水的直接冲刷)和未遮雨暴露条件下纯铜大气腐蚀行为的差异。

## 1 实验方法

将尺寸为  $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  的纯铜(纯度高于 99.9%) 试样用蒸馏水及丙酮清洗, 经冷风吹干后暴露于沈阳大气腐蚀实验站(该站设于中国科学院金属研究所内, 地处东经  $123^\circ 26'$ , 北纬  $41^\circ 46'$ , 海拔 46 m)。纯铜试样与水平方向成  $45^\circ$  角, 朝南放置。相同数量的试样分别在遮蔽和未遮蔽条件下暴露相同周期。大气暴露实验的时间在 2002 年 5 月—2003 年 5 月, 暴露周期分别为 6 和 12 个月。试样暴露期间相关环境参数同时被监测。

纯铜的腐蚀速率依据 ISO 9226—1992 标准, 用质量损失法测定。试样的腐蚀形貌和腐蚀产物组成分别用 PHILIPS XL-30 扫描电镜和 D/max 2400 X 射线衍射仪( $\text{CuK}\alpha$ ) 表征。极化曲线和电化学阻抗谱由 Garmy PC4/750 电化学测试系统完成, 用于评价纯铜表面腐蚀产物的保护性。电化学测试在三电极电解池中进行, 表观面积为  $4 \text{ cm}^2$  的铂网为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 经大气暴露后的纯铜试样为研究电极, 其有效工作面积为  $0.785 \text{ cm}^2$ 。电化学阻抗谱在开路电位下测量, 电位扰动幅值为 5 mV, 测量频率为 10 kHz—10 mHz。进行电化学测试时, 将纯铜试样平均分为 3 个区域, 然后在每个区域分别测量 2 或 3 个不同位置, 以减少因整个试

样表面不均匀所造成的误差, 保证所获数据的可靠性。

采用 0.1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液(以分析纯试剂和二次蒸馏水配制)简单模拟沈阳工业大气湿沉降物的特点(沈阳大气湿沉降物中主要的侵蚀性阴离子为  $\text{SO}_4^{2-}$ ), 以评价在不同暴露条件下纯铜表面形成的腐蚀产物膜的保护性。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 腐蚀速率和腐蚀形貌

纯铜在遮雨和未遮雨暴露条件下, 不同暴露周期的腐蚀速率和暴露期间的环境监测数据列于表 1 中。从表可以看出, 在未遮雨暴露条件下纯铜的腐蚀速率明显高于雨水遮蔽条件下的纯铜腐蚀速率, 尤其在前 6 个月暴露周期内, 未遮雨暴露的纯铜的腐蚀速率约为遮雨暴露纯铜腐蚀速率的 2 倍。前 6 个月的暴露周期正处于沈阳的多雨季节(根据环境监测数据可知, 该期间有较高的降雨量), 未遮雨暴露条件下, 雨水的冲刷使金属表面经历了更长的润湿期, 因而加速了纯铜的大气腐蚀。Narin 等<sup>[15]</sup>的报道证实, 具有同样组成的腐蚀产物在润湿状态下比在干燥状态下更能引起高的腐蚀速率。

另外, 从不同暴露条件下纯铜的表面腐蚀形貌观察及表面能谱分析结果(图 1, 2)也可看出, 在前 6 个月的暴露周期内, 由于雨水的冲刷, 未遮雨的纯铜表面比遮雨的纯铜表面更洁净和平坦; 遮雨的纯铜表面有更多的大气污染粒子和组分堆积(如含 Al, Si, S 和 Cl 的粒子或化合物等)。这些结果都表明雨水对纯铜表面或表面的腐蚀产物存在冲刷作用。

与前 6 个月暴露周期比较, 后 6 个月暴露周期内, 未遮雨暴露的纯铜腐蚀速率降低, 而遮雨暴露的纯铜腐蚀速率升高。不同暴露周期的环境监测数据显示, 尽管后 6 个月暴露周期的环境温度、降雨量和相对湿度都明显降低, 但酸性污染物的沉积量却显著升高,  $\text{SO}_2$  沉降量约为前 6 个月暴露周期的 3 倍(这与冬季取暖用煤量大有关)。另外, 随着降雨量降低, 燃烧物排放量增加, 大气中一些污染物粒子也会增加。硫化物和卤离子是大气污染物中最常见的腐蚀剂<sup>[16-18]</sup>, 大多数情况下  $\text{SO}_2$  可对金属产生强烈的腐蚀作用<sup>[19]</sup>。因此, 在后 6 个月暴露期间, 大气

表 1 暴露期间监测的环境参数以及纯铜在遮雨和未遮雨暴露条件下经 6 和 12 个月暴露周期后的大气腐蚀速率

Table 1 Environmental data at exposure sites, atmospheric corrosion rates of pure copper exposed for 6 and 12 months under sheltered and unsheltered conditions (RH—relative humidity)

Period	Environmental				Deposition quantity of pollutant mg/(m <sup>2</sup> ·d)				Average corrosion rate μm/a	
	Mean temp. °C	Mean RH %	Time of RH>80% h	Total rain mm	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	Sheltered	Unsheltered
May–Oct., 2002	20.2	68.8	1555	543	31.08	23.13	5.44	11.97	0.98	2.30
Nov., 2002–Apr., 2003	1.2	57.4	677	25	112.43	30.66	4.33	2.39	1.22	1.64

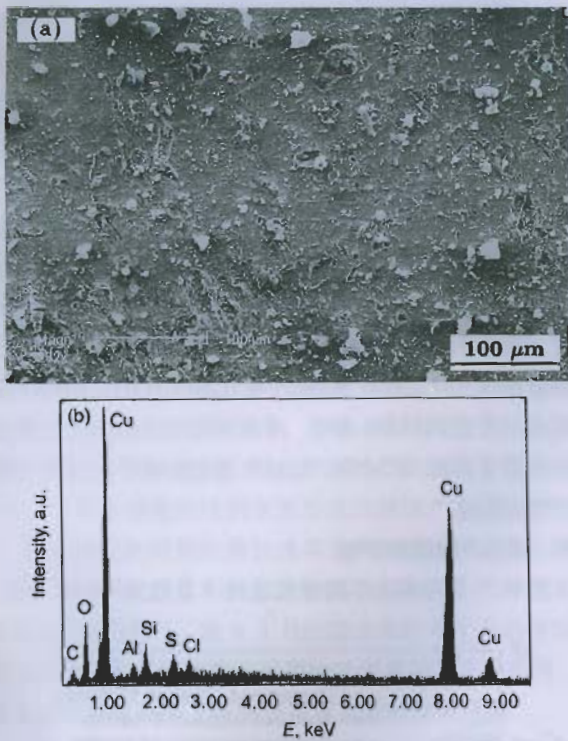


图 1 经 6 个月遮雨暴露后纯铜表面形貌和表面能谱结果  
 Fig.1 Surface morphology (a) and EDS (b) of pure copper exposed for 6 months under sheltered condition

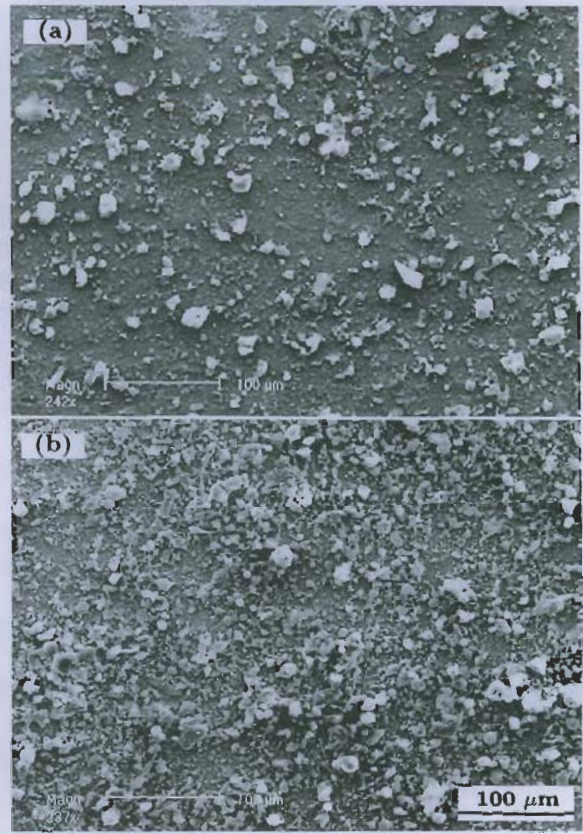


图 3 遮雨和未遮雨暴露 12 个月后纯铜的表面形貌  
 Fig.3 Surface morphologies of pure copper exposed for 12 months under sheltered (a) and unsheltered (b) conditions

酸性污染物和大气污染物粒子在金属表面的堆积是影响纯铜大气腐蚀行为的主要因素。

从不同暴露条件下的纯铜的表面形貌 (图 3) 看, 由于后 6 个月暴露期间内大气污染物沉积量增加及缺少雨水对金属表面的冲刷, 未遮雨纯铜的表面有更多的污染物粒子堆积, 这也许是导致其腐蚀速率仍高于遮雨纯铜的腐蚀速率的主要原因; 而遮雨条件下, 金属表面污染物粒子也明显增多。

### 2.2 腐蚀产物分析

在遮雨和未遮雨暴露条件下, 经历不同暴露周期后的纯铜的 XRD 分析结果如图 4, 5 所示. 从图可见, 不同暴露条件下纯铜表面形成的腐蚀产物均主要为  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 其它组分则依暴露条件和周期的不同而存在差异. 遮雨暴露条件下, 6 个月时, 腐蚀产物  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形成; 12 个月后, 腐蚀产物  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  形成. 未遮雨暴露条件下, 6 个月时仅有  $\text{Cu}_2\text{O}$  而无其它腐蚀产物形成; 直至 12 个月后, 腐蚀产物中才有  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形成. Nassau 等 [20] 报道了在遮蔽暴露 12 个月后 Cu 的腐蚀产物中检测到  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 且随着暴露时间的增加其逐渐转变为  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ; Odnevall 等

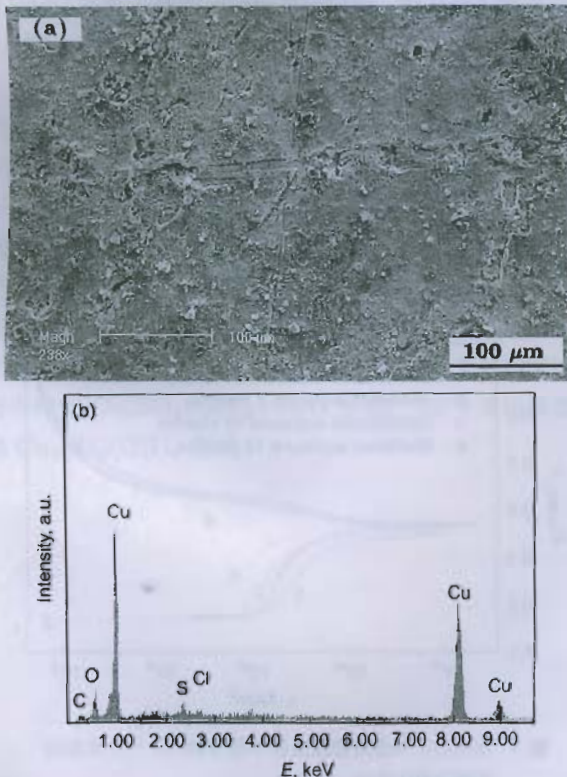


图 2 经 6 个月未遮雨暴露后纯铜表面形貌和表面能谱结果  
 Fig.2 Surface morphology (a) and EDS (b) of pure copper exposed for 6 months under unsheltered condition

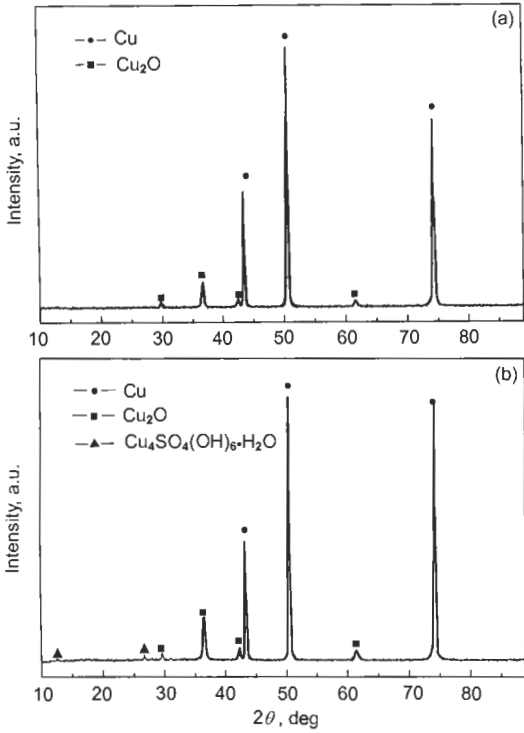


图 4 经 6 个月遮雨和未遮雨暴露后纯铜表面腐蚀产物的 XRD 图  
 Fig.4 XRD patterns of corrosion product of pure copper exposed for 6 months under unsheltered (a) and sheltered (b) conditions

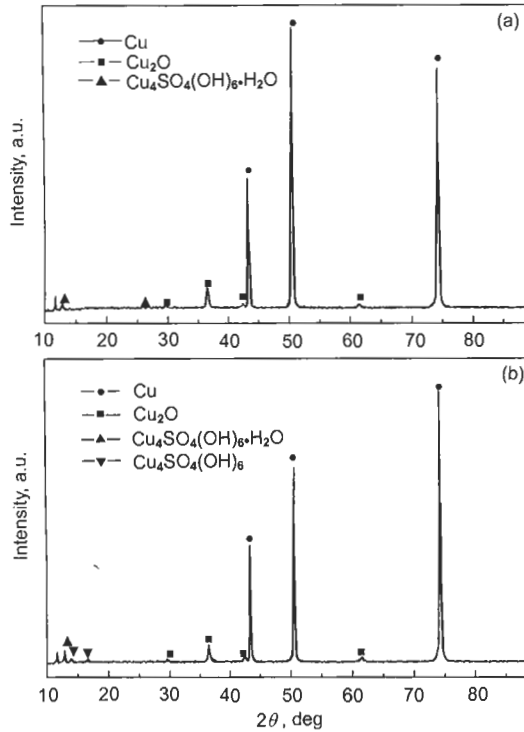


图 5 经 12 个月遮雨和未遮雨暴露后纯铜表面腐蚀产物的 XRD 图  
 Fig.5 XRD patterns of corrosion product of pure copper exposed for 12 months under unsheltered (a) and sheltered (b) conditions

人<sup>[21]</sup>也报道了在乡村大气环境下,经 12 个月遮蔽暴露的 Cu 的腐蚀产物中存在  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 本研究表明,在未遮雨条件下,经历 6 个月的暴露周期后只有  $\text{Cu}_2\text{O}$  腐蚀产物形成,这可能是雨水对纯铜表面腐蚀产物的冲刷、溶解作用的结果. Odnevall 等人<sup>[21]</sup>的研究证明,重复的溶解沉积过程将减缓含硫酸盐类腐蚀产物的生成. 在前 6 个月暴露周期内,较多的降雨使纯铜表面经历较长的润湿期,同时雨水对纯铜表面存在冲刷作用,这两方面都减缓了腐蚀产物  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的形成. 而随着暴露时间的延长,在后 6 个月暴露时间内,降雨量和润湿时间都显著减少,  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  逐渐形成. 以上分析结果表明,雨水不仅对纯铜的大气腐蚀速率有明显影响,其冲刷、溶解作用也影响了纯铜大气腐蚀产物的组成.

2.3 腐蚀产物的保护性

图 6, 7 分别为不同暴露条件下及经 6 和 12 个月

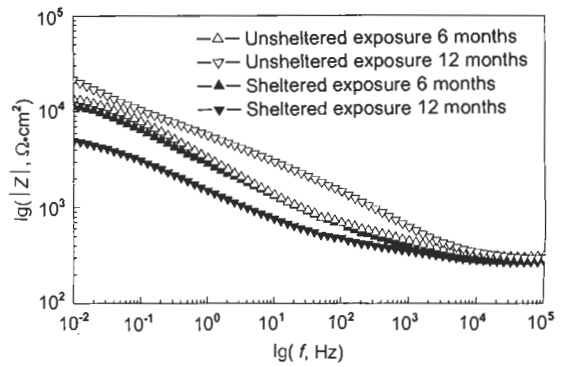


图 6 在遮雨和未遮雨暴露条件下经 6 和 12 个月周期后纯铜的阻抗谱

Fig.6 EIS of pure copper in 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous solution, which was exposed for 6 and 12 months under sheltered and unsheltered conditions

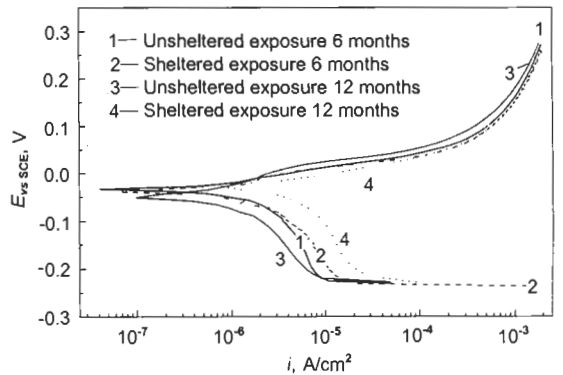


图 7 在遮雨和未遮雨暴露条件下经 6 和 12 个月周期后纯铜的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of pure copper in 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous solution, which was exposed for 6 and 12 months under sheltered and unsheltered conditions

暴露后, 纯铜在 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的阻抗谱和极化曲线. 从图 6 可见, 未遮雨的纯铜具有更高的阻抗值, 且其阻抗值随暴露时间的延长而增加; 而遮雨的纯铜的阻抗值随暴露时间的延长而降低. 因此, 未遮雨暴露的纯铜表面形成的腐蚀产物膜具有更好的保护性. 比较不同暴露条件下的纯铜的阴极极化曲线(图 7)可知, 未遮雨的纯铜的阴极反应速度更低. 在大气环境中, 金属腐蚀的阴极反应主要是氧的还原反应, 未遮雨条件下形成的纯铜的腐蚀产物更有效地抑制了氧的阴极还原反应, 因而呈现出更好的保护性. 因为未遮雨条件下, 雨水加速了纯铜的大气腐蚀速率, 使其表面形成较厚的腐蚀产物膜; 同时, 雨水的冲刷作用使金属表面更加洁净、平坦, 使其表面形成的腐蚀产物膜相对致密、光滑, 而这种腐蚀产物膜具有更好的保护性. 尽管未遮雨的纯铜表面形成的腐蚀产物膜保护性较好, 但未遮雨的纯铜的腐蚀速率仍高于遮雨的纯铜的腐蚀速率, 这是环境因素和腐蚀产物膜特性共同作用的结果. 未遮雨暴露条件下, 前 6 个月的雨水和后 6 个月的侵蚀性污染物在金属表面的堆积等腐蚀性因素起了主导作用, 故在未遮雨暴露条件下纯铜表现出更高的腐蚀速率.

### 3 结论

分析、比较了在沈阳大气环境中遮雨和未遮雨条件下纯铜暴露初期的大气腐蚀行为, 结论如下:

(1) 与遮雨暴露条件比较, 未遮雨暴露的纯铜腐蚀速率更高. 尤其在降雨相对较多的时期, 雨水使金属表面经历更长的润湿期, 从而显著加速了纯铜的大气腐蚀速率.

(2) 沈阳大气环境中, 遮雨和未遮雨暴露条件下形成的纯铜腐蚀产物均主要为  $\text{Cu}_2\text{O}$ . 依据暴露条件和周期的不同, 腐蚀产物中的其它组分存在差异. 未遮雨暴露条件下, 雨水的冲刷、溶解使纯铜表面经历了更长的润湿期, 减缓了  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  腐蚀产物的形成, 因而在 6 个月暴露周期后, 腐蚀产物中仅含有  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 随着暴露时间的延长, 12 个月后  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  逐渐形成. 遮雨暴露条件下, 由于缺少雨水的冲刷, 6 个月后腐蚀产物中即有  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形成; 12 个月后腐蚀产物  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  形成.

(3) 经历不同暴露条件的纯铜表面形成的腐蚀产物保护性不同. 未遮雨暴露后, 纯铜表面形成的腐蚀产物膜厚且致密, 能更有效地抑制电化学腐蚀的阴极反应, 因而具有更好的保护性.

### 参考文献

- [1] Mendoza A R, Corvo F. *Corros Sci*, 2000; 42: 1123
- [2] Graedel T E. *Corros Sci*, 1987; 27: 721
- [3] Mattsson E. *Mater Perform*, 1982; 21: 9
- [4] Leygraf C, Graedel T. *Atmospheric Corrosion*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2000: 140
- [5] Rosales B, Vera R, Moriena G. *Corros Sci*, 1999; 41: 625
- [6] Vilche J R, Varela F E, Codaro E N, Rosales B M, Moriena G, Fernandez A. *Corros Sci*, 1997; 39: 655
- [7] Mendoza A R, Corvo F, Gómez A, Gómez J. *Corros Sci*, 2004; 46: 1189
- [8] Odnevall I, Leygraf C. *Corros Sci*, 1997; 36: 2039
- [9] Lobing R E, Frankenthal R P, Siconolfi D J, Sinclair J D, Stratmann M. *J Electrochem Soc*, 1981; 128: 275
- [10] Eriksson P, Johansson L G, Strandberg H. *J Electrochem Soc*, 1993; 140: 53
- [11] Veleza L, Quintana P, Ramanauskas R, Pomes R, Maldonado L. *Electrochim Acta*, 1996; 41: 1641
- [12] Nairn J, Fitzgerald K, Aterns A. In: Apsa A, ed., *Proc Australasian Corrosion Association Conf*, Melbourne: Australasian Corrosion Association Inc, 1994: 168
- [13] Zakipour S, Tidblad J, Leygraf C. *J Electrochem Soc*, 1995; 142: 757
- [14] Tidblad J, Leygraf C. *J Electrochem Soc*, 1995; 142: 749
- [15] Nairn J, Fitzgerald K P, Aterns A. In: MacLeod I D, St Pennec L, Robbiola L, eds., *Metal 95*, London: James & James (Science Publisher) Ltd, 1995: 86
- [16] Feliu S, Morcillo M, Feliu S Jr. *Corros Sci*, 1993; 34: 403
- [17] Feliu S, Morcillo M, Feliu S Jr. *Corros Sci*, 1993; 34: 415
- [18] Arroyave C, Lopez F A, Morcillo M. *Corros Sci*, 1995; 37: 1751
- [19] Kucera V, Tidblad J, Leygraf C, Henriksen J, Kreislova K, Ashall G, Stckle B. In: *Corrosion Prevention Centre of Australasia Inc, ed., 13th Int Corrosion Conf*, Melbourne, Australasian Corrosion Association Inc, 1996: 193
- [20] Nassau K, Gallagher P K, Miller A E, Graedel T. *Corros Sci*, 1987; 27: 669
- [21] Odnevall I, Leygraf C. *J Electrochem Soc*, 1995; 142: 3682