

[文章编号] 1004- 0609(2000)05- 0645- 04

铜在含 SO₂ 大气中的腐蚀初期规律和机理^①

严川伟, 何毓番, 林海潮, 曹楚南

(中国科学院 金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

[摘要] 利用原子力显微镜(AFM)原位考察了铜在 SO₂ 质量分数为 0.9×10^{-6} 和 90% 相对湿度条件下, 大气腐蚀过程中表面形貌及结构变化, 观察到铜在大气腐蚀中高分辨的形貌变化过程: 铜表面逐渐形成纳米级的蚀点, 并随着时间延长变大和彼此交迭, 而后开始更大尺度的新一层次蚀点的发展, 表现出腐蚀微电池层次发展特征。红外反射吸收光谱(IRAS)表明, 碱式硫酸盐是构成腐蚀产物膜的主要组分。石英晶体微天平(QCM)原位测得的动力学曲线表明, 铜在该条件下的腐蚀速度呈现出随时间延长而逐渐下降的趋势, 说明形成的腐蚀产物对进一步腐蚀产生抑制作用。

[关键词] 铜; 大气腐蚀; 原子力显微镜; 石英晶体微天平

[中图分类号] TG 172. 3

[文献标识码] A

大气腐蚀是最典型的环境腐蚀之一, 为了深入认识和理解金属大气腐蚀的机理, 发展高灵敏度的原位研究技术非常必要。原位红外反射吸收光谱(IRAS)已经用于金属表面大气腐蚀膜的研究^[1~6]。作为具有纳克级灵敏度的质量检测手段, 石英晶体微天平(QCM)也已用于原位监测腐蚀动力学行为^[5~9]。最近又发展出将这两种方法结合在一起的原位监测技术, 实现了同时对腐蚀动力学和腐蚀产物进行跟踪监测^[10, 11], 获得在大气腐蚀过程中的金属表面高分辨的形貌变化, 这对于揭示金属大气腐蚀机理具有重要作用。原子力显微镜(AFM)作为一种新型仪器, 具有较高的分辨能力, 而且可以直接从液相或气相介质中获得表面形貌, 为获得大气腐蚀过程中的金属表面形貌提供了可能。

就大气腐蚀而言, SO₂ 是最主要的腐蚀性物质, 有关其腐蚀作用机理有待于深入研究^[12]。作者采用原位 AFM 和 QCM 等技术, 对纯铜在含 SO₂ 的大气环境中腐蚀初期的表面特征和行为进行研究, 并对铜的大气腐蚀机理进行探讨。

1 实验方法

采用 99. 99% 纯铜, 机械加工成所需的形状, 逐级打磨、抛光至 $0.5 \mu\text{m}$, 然后在分析纯丙酮中超声清洗。AFM 或 QCM 原位研究实验系统如图 1 所

示。该系统的腐蚀气体发生部分由 SO₂ 渗透管和配套的半导体自适应恒温装置(恒温误差 ± 0.01) 组成。渗透管由国家标准物质研究中心制作和标定。渗透管中的 SO₂ 在一定温度下以固定的速度渗透并由干燥的空气带走。相对湿度(RH)通过混合载带 SO₂ 的干燥空气和被 60 °C 水饱和的湿空气来控制。本实验 SO₂ 的质量分数为 0.9×10^{-6} , RH 为 90%。整个腐蚀实验系统的下游部分采用聚四氟乙烯或玻璃材料。实验室温度控制在 $(22 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$ 。

采用微型针阀通过原位 AFM 池(AFM 仪器附

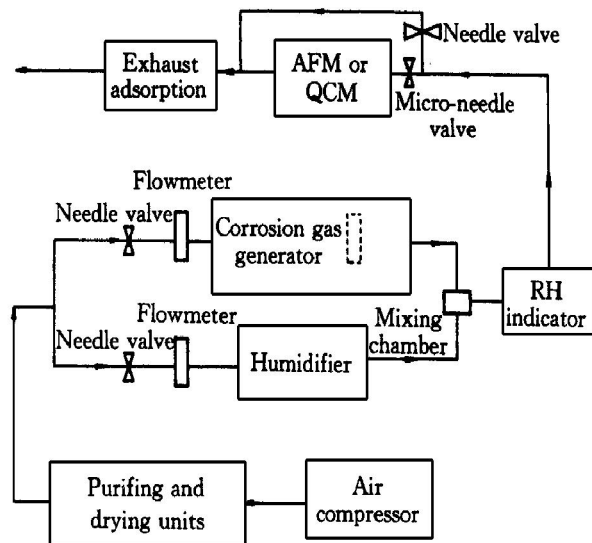


图 1 原位 AFM 或 QCM 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of in-situ AFM or QCM experimental system

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59899144)
[作者简介] 严川伟(1963-), 男, 副研究员, 博士。

[收稿日期] 1999- 10- 14; [修订日期] 2000- 02- 26

件)控制气流流速小于 10 mL/min, 以避免气流的机械扰动致使 AFM 针尖位置发生漂移。采集 AFM 图像时, 关闭微型针阀使 AFM 池中的气流停止流动。原位 QCM 池为自制的大容积聚四氟乙烯池, 在腐蚀气体流动的条件下进行腐蚀动力学测量。

扫描探针显微镜型号为 Discover TMX 2000 (Topometrix 公司生产), 以“接触”方式工作, 在本实验中扫描头的最大扫描范围是 8 μm × 8 μm。QCM (EG&G 公司生产) 的型号为 QCA917, 在石英晶体(9 MHz)的金电极表面电镀 1.2 μm 的铜, 电镀后的共振频率为 8.7 MHz。

红外光谱测试采用 Magnar IR 560 红外光谱仪和 Inspect IR 红外显微镜(Nicolet 公司生产)。

2 实验结果与讨论

图 2 为实验条件下用 QCM 原位测得的铜样品随时间的质量(频率)变化。在一般情况下, QCM 石英晶体机械振动的振幅和交变电压的振幅都非常小, 只有在外加交变电压的频率为某一特定频率时, 才发生谐振。对于刚性的电极表面, 谐振频率变化 ΔF 正比于工作电极表面单位面积上的质量改变(Sauerbrey 方程):

$$\Delta F = -2.3 \times 10^6 F_0^2 \Delta M / A \quad (1)$$

式中 负号表示质量增加引起谐振频率的下降; ΔF 是石英晶振谐振的频率变化量, Hz; F_0 是实验测量开始时的石英晶振谐振频率, MHz; ΔM 是晶振表面的质量改变, g; A 是参与压电谐振的晶体面积, cm²。

将 QCM 晶振电极镀上欲进行研究的金属材料

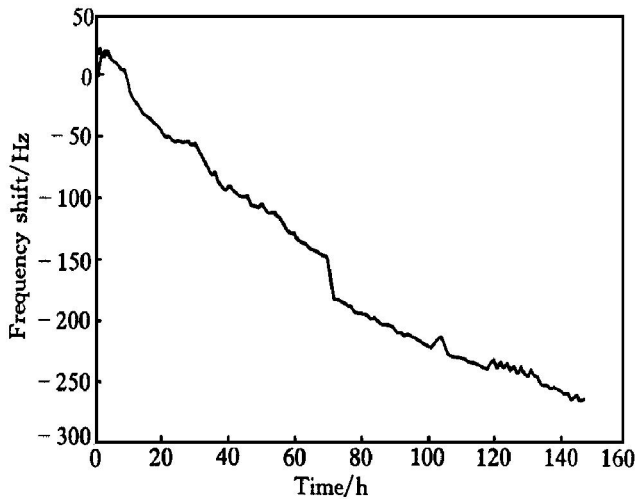


图 2 铜的大气腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Atmospheric corrosion kinetics curve of copper

料层, 并暴露于研究气氛中, 因此可根据 ΔF 的变化实时地反映出该金属在此环境条件中的大气腐蚀动力学曲线。由图 2 可见, 铜在该条件下的腐蚀速度在开始时相对较大, 而随着腐蚀的进行, 呈现下降的趋势, 表明腐蚀产物膜对腐蚀过程产生了一定的阻遏作用。依照式(1)进行计算, 整个腐蚀过程(约 7 d)的质量增加为 1.4 μg/cm²。

图 3 是在实验条件下, 以原位 AFM 记录的暴露 15 d 过程中铜表面的形貌变化, 图 3(a), (b), (c)和(d)分别是在暴露开始时, 4, 8 和 15 d 时的表面形貌。由图 3 可见, 3~ 4 d 后, 铜表面开始出现纳米尺度腐蚀点, 此后蚀点随着时间延长而逐渐增多和长大, 表面不均匀性不断发展, 这些蚀点对应于腐蚀微电池的阳极或阳极区。8~ 9 d 后, 蚀点由于长大而开始彼此交迭, 表面形貌的不均匀性大大降低, 但仍然可以分辨原蚀点的轮廓。而后新的不均匀性开始发展, 蚀点彼此交迭, 出现了更大尺度的新蚀点。由此可见, 铜在该条件下的大气腐蚀是层次发展的, 表面腐蚀的不均匀性导致产生腐蚀微电池, 微电池的发展使原有的不均匀性被抑制或削弱, 同时在此基础上产生新的腐蚀不均匀性, 并发展成相应的更大尺度腐蚀微电池。在本研究条件和时限内, 有 2 个层次的腐蚀微电池的形成和发展。但是, 这并非意味着整个腐蚀过程是不连续进行的, 这从图 2 的腐蚀动力学曲线也可以得到证实: 没有出现大幅度的腐蚀速率的变化或波动。

样品完成原位 AFM 观察, 做红外反射吸收光谱(IRAS)测试, 得到图 4 所示红外谱图。硫酸根的对称伸缩振动在 900~ 1200 cm⁻¹加强, 而其弯曲振动在 600~ 670 cm⁻¹形成中等强度的吸收峰。具体的吸收峰位置和峰的个数受到晶体中阴阳离子的相互作用和晶体对称性等的影响^[13]。3 000~ 3 500 cm⁻¹之间的宽而强的吸收带来自于腐蚀产物膜中氢氧根或结晶水的伸缩振动, 同时, 1600 cm⁻¹附近的吸收峰很可能是水的弯曲振动。另外, 在 500 cm⁻¹附近没有显著的吸收峰, 说明腐蚀产物膜中不存在亚硫酸盐。虽然 Cu₂O 也在 650 cm⁻¹附近存在吸收峰^[3], 但由于在本实验条件下, 铜表面是酸性条件, 而且在测量红外光谱时, 使用空白铜样品(即没有在含 SO₂ 的大气环境中进行暴露处理)测量背景光谱, 所以图 4 中在 600~ 650 cm⁻¹的吸收峰不应归于 Cu₂O 的贡献。图 5 给出了 Na₂SO₄ 和 CuSO₄·5H₂O 的红外光谱, 可以看出 CuSO₄·5H₂O 表现出较复杂的吸收峰, 硫酸根对称伸缩振动吸收峰带由若干个强的吸收峰组成, 弯曲振动带峰数也

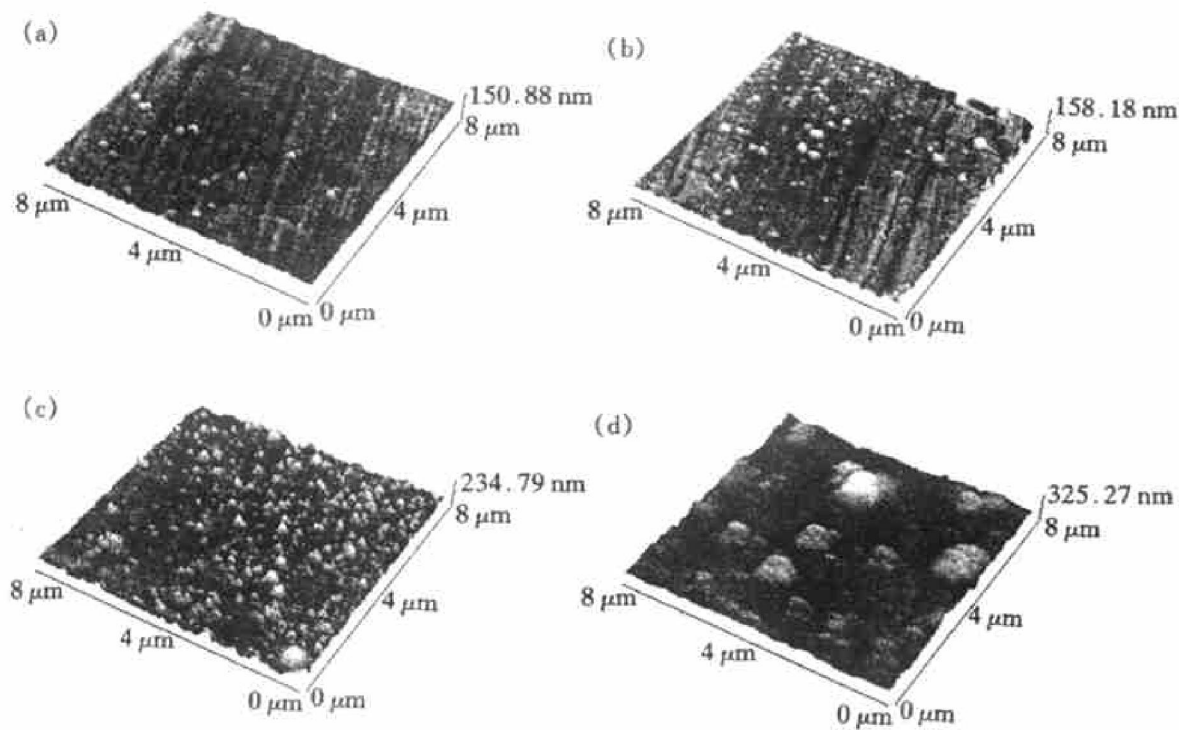


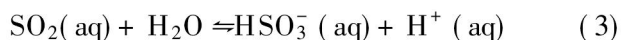
图 3 在实验条件下暴露不同时间的铜样品表面原位 AFM 形貌

Fig. 3 Ir-situ AFM morphologies of copper during different exposed time

(a) -0 d; (b) -4 d; (c) -8 d; (d) -15 d

比 Na₂SO₄ 的多。

铜短期暴露于含 SO₂ 的大气中, 在其表面形成的腐蚀产物膜主要由硫酸盐组成, 可能和长期暴露于工业大气环境中一样, 为碱式硫酸铜 Cu₄SO₄(OH)₆^[12]。腐蚀反应过程如下:



形成的酸性介质环境致使局部稳定性较差处的

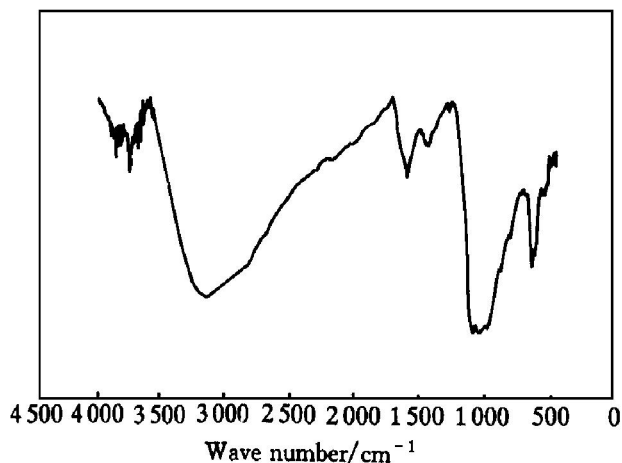


图 4 在实验条件下暴露 15 d 的铜样品表面红外反射吸收谱

Fig. 4 IRAS of copper surface after 15 d exposure

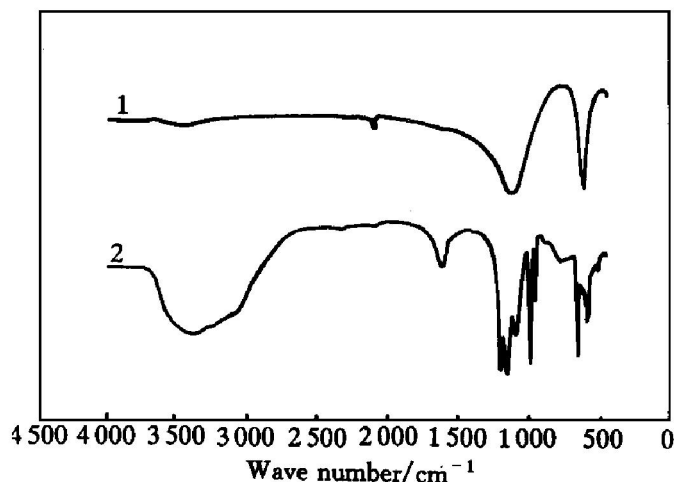
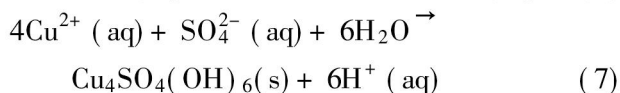
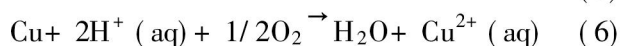
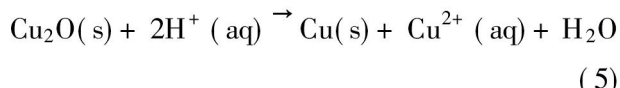


图 5 Na₂SO₄ 和 CuSO₄·5H₂O 的透射红外光谱

Fig. 5 Transmittance IR spectra of Na₂SO₄ and CuSO₄·5H₂O (Analytical grade reagents)
1—Na₂SO₄; 2—CuSO₄·5H₂O

Cu₂O 被破坏, 表面氧化膜破坏处成为腐蚀微电池的阳极(区), 铜发生腐蚀溶解, 进一步形成溶解度较小的 Cu₄SO₄(OH)₆。反应过程如下:



[REFERENCES]

- [1] Persson D and Leygraf C. In-situ Infrared reflection absorption spectroscopy for studies of atmospheric corrosion [J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(5): 1256– 1260.
- [2] Persson D and Leygraf C. Metal carboxylate formation during indoor atmospheric corrosion of Cu, Zn, and Ni [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(5): 1468– 1478.
- [3] Persson D and Leygraf C. Initial interaction of sulfur dioxide with water covered metal surfaces: an in-situ IRAS study [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(5): 1459– 1468.
- [4] Aastrup T, Persson D, Wallinder I O, et al. In-situ infrared reflection absorption spectroscopy studies of sulfuric acid formation on platinum and palladium surfaces [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(2): 487– 497.
- [5] Dai Q, Freedman A and Robinson G R. Sulfuric acid induced corrosion of aluminum surfaces [J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(12): 4063– 4069.
- [6] Johansson E, Leygraf C and Rendahl B. Characterization of corrosivity in indoor atmospheres with different metals and evaluation techniques [J]. *British Corrosion Journal*, 1998, 33(1): 59– 66.
- [7] Zakipour S and Leygraf C. Quartz crystal microbalance applied to studies of atmospheric corrosion of metals [J]. *British Corrosion Journal*, 1992, 27(4): 295– 298.
- [8] Forslund M, Majoros J and Leygraf C. A sensor system for high resolution in-situ atmospheric corrosivity monitoring in field environments [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(8): 2637– 2642.
- [9] Dante J F and Kelly R G. The evolution of the adsorbed solution layer during atmospheric corrosion and its effects on the corrosion rate of copper [J]. *J Electrochem Soc*, 1993 140(7): 1890– 1897.
- [10] Itoh J, Sasaki T, Seo M, et al. In-situ simultaneous measurement with IR-RAS and QCM for investigation of corrosion of copper in a gaseous environment [J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(1): 193– 197.
- [11] Aastrup T and Leygraf C. Simultaneous infrared reflection absorption spectroscopy and quartz crystal microbalance measurements for in-situ studies of the metal/atmosphere interface [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(9): 2986– 2990.
- [12] Oesch S and Faller M. Environmental effects on materials: the effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium [J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(9): 1505– 1530.
- [13] WU Jin-uang(吴谨光). *Technology and Application of FTIR, Part 2(近代傅里叶变换红外光谱技术及应用, 下册)* [M]. Beijing: Literature of Science and Technology Press, 1994. 267– 270.

Atmospheric corrosion of copper at initial stage in air containing sulfur dioxide

YAN Chuan-wei, HE Yu-fan, LIN Hai-chao, CAO Chun-nan
(State Key Laboratory of Corrosion and Protection of Metals,
Institute of Corrosion and Protection of Metals,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China)

[Abstract] The in-situ AFM morphologies of copper exposed to 0.9×10^{-6} SO₂(mass fraction) and 90% relative humidity (RH) were obtained. During the atmospheric corrosion, corroding dots occur on copper surface and grow gradually with time, so that relatively even and uniform corrosion film is formed when the corroding dots become big enough to overlap in given exposure period. Furthermore, the new and bigger corroded dots form and develop. The infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS) indicates that there is basic sulfate copper as major corrosion products on the copper surface. The kinetic curve of mass change of copper under the condition which is recorded by in-situ quartz crystal microbalance (QCM) demonstrates that the corrosion rate decreases with time and the corrosion products restrain the further corrosion on copper surface.

[Key words] copper; atmospheric corrosion; atomic force microscopy (AFM); quartz crystal microbalance (QCM)

(编辑 杨兵)