

## HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 混合体系中 Cu 点蚀行为的研究 \*

王长罡 董俊华 柯伟 李晓芳

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

**摘要** 在 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度为 0.08 mol/L 及不同浓度配比的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 混合溶液中, 利用循环极化电化学测试方法和 SEM, 对 Cu 工作电极的循环极化行为和点蚀表面形貌进行了系统的研究. 结果表明, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 Cl<sup>-</sup> 均能促进 Cu 的阳极溶解, 且二者间存在交互作用. Cl<sup>-</sup> 能降低 Cu 电极的腐蚀电位, 增强其电化学活性. 在点蚀敏感区域图中, Cu 发生点蚀的临界 Cl<sup>-</sup> 浓度为 0.02 mol/L. 当 Cl<sup>-</sup> 浓度较低时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对点蚀敏感性无影响; 当 Cl<sup>-</sup> 浓度为中等时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 抑制点蚀; 当 Cl<sup>-</sup> 浓度较高时, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 使 Cu 点蚀敏感性先升高后降低. 无论 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的高低, Cl<sup>-</sup> 都能促进点蚀. 在本研究体系中, Cu 的点蚀敏感性强烈地受到 Cl<sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的影响.

**关键词** 高放废物地质处置, Cu, 点蚀, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>

中图法分类号 TG172

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)02-0207-07

## INVESTIGATION ON PITTING CORROSION BEHAVIOR OF COPPER IN THE MIXED SOLUTION OF HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> AND Cl<sup>-</sup>

WANG Changgang, DONG Junhua, KE Wei, LI Xiaofang

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: DONG Junhua, professor, Tel: (024)23915912, E-mail: jhdong@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51071160)

Manuscript received 2012-06-15, in revised form 2012-10-28

**ABSTRACT** In this work, the pitting corrosion behavior of Cu in the mixed solution of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> simulating groundwater was investigated by means of cyclic polarization test and SEM microscopy. The results showed that both SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup> can synergistically promote the anodic dissolution of Cu electrode. Cl<sup>-</sup> can decrease the corrosion potential of Cu to enhance its electrochemical activity. The plot of pitting sensitivity of Cu showed that the pitting critical concentration of Cl<sup>-</sup> was 0.02 mol/L. When the concentration of Cl<sup>-</sup> was low, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> did not affect the pitting susceptibility; when the concentration of Cl<sup>-</sup> was in the middle, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> strongly inhibited the pitting corrosion of Cu; when the concentration of Cl<sup>-</sup> was high, the pitting susceptibility will first increase and then reduce with increasing the concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Regardless of what concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> can promote the pitting corrosion of Cu. In the current solution system, it is found that the pitting corrosion of Cu was sorely sensitive to SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup>.

**KEY WORDS** high-level radioactive waste, copper, pitting, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>

核能的开发利用在带来巨大社会效益的同时, 也产生大量放射性废物, 对人类的生存条件提出了严峻的挑战. 这些废物含有放射性强、发热量高、毒性大、半衰期

长的核素, 必须与人类生存环境长期、可靠地隔离. 对高放射性核废物进行深部地质处置是多数核能源国家采取的首选方案<sup>[1]</sup>. 高放废物的地质处置库应具有多重屏障功能, 包括高放废物玻璃固化体、承装玻璃固化体的容器罐、地质处置罐、膨润土缓冲屏障层以及稳定的地质围岩结构等. 在这些多重屏障组成中, 地质处置罐是阻止核素从玻璃固化体渗出和泄漏的第一道安全屏障, 其服役寿命主要受金属耐腐蚀性能的制约. 因此, 处置罐的选材必须充分考虑材料的耐腐蚀性. 文物考古中对古代 Cu 器具的

\* 国家自然科学基金资助项目 51071160

收到初稿日期: 2012-06-15, 收到修改稿日期: 2012-10-28

作者简介: 王长罡, 男, 1985 年生, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00357



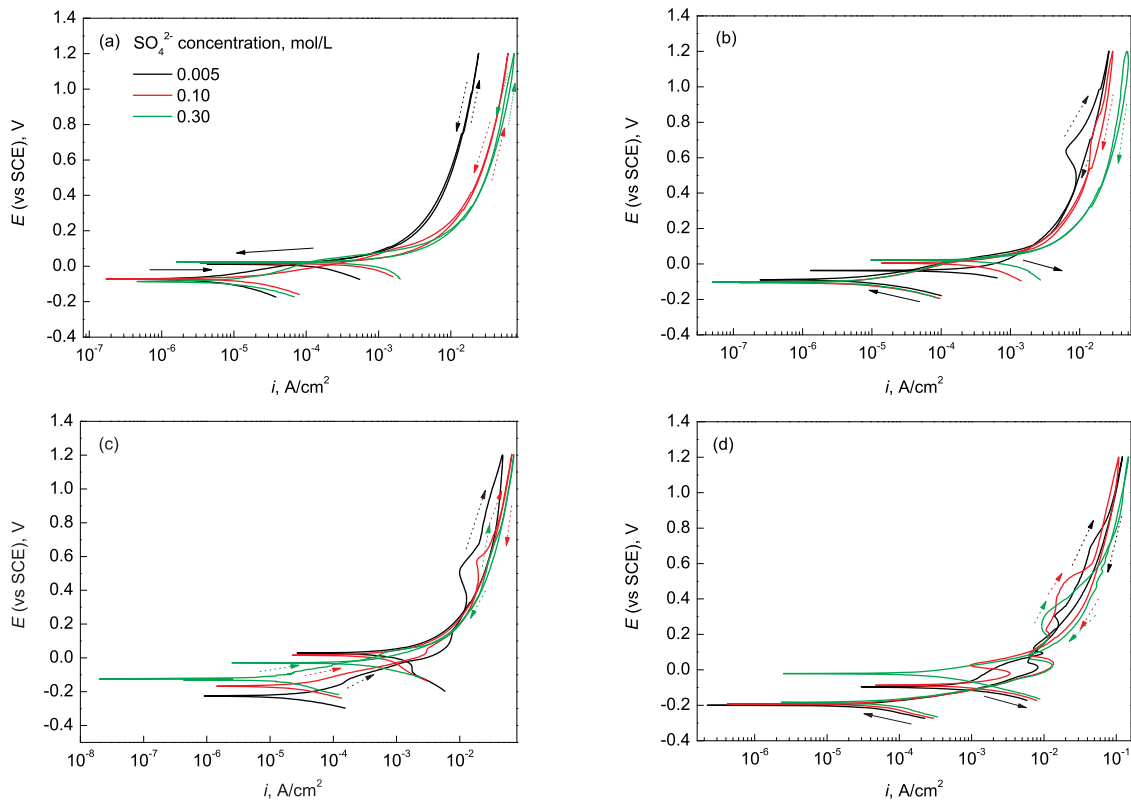


图 1  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  正交体系中 Cu 电极的循环极化曲线的影响

Fig.1 Effects of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration on the cycle polarization curves of copper with  $\text{Cl}^-$  concentrations 0.02 mol/L (a), 0.04 mol/L (b), 0.10 mol/L (c) and 0.60 mol/L (d)

时, 3 条曲线的电流密度随电位升高而增大的速度又趋于缓慢. 回扫的自腐蚀电位均位于 +10 mV 左右. 在该环境中所有循环极化曲线的阳极部分都表现为活性溶解特征, 即电流密度随电位升高而显著增大. 且随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 循环极化曲线的阳极电流密度逐渐增大.  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005 和 0.10 mol/L 时, 循环极化曲线的回扫电流密度与正扫电流密度几乎相等;  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.30 mol/L 时, 循环极化曲线的回扫电流密度小于正扫电流密度. 说明在该环境中, Cu 电极的阳极极化过程没有发生点蚀.

图 1b 所示为在  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.04 mol/L 溶液中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 0.005, 0.10 和 0.30 mol/L 时, Cu 电极表面的循环极化曲线. 可以看出, 当电极电位正扫时, 3 条曲线的腐蚀电位均处于约 -100 mV. 在随后扫描电位上升的过程中, 阳极电流密度随电极电位升高而迅速增大, 在 +50 mV 左右电流密度经过一个 S 型转折, 而后电流密度继续迅速增大. 当电位扫描到 +200 mV 左右时, 3 条曲线的电流密度随电位升高而增加的速度又趋于缓慢.  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005 和 0.10 mol/L 时曲线的电流密度在 +650 mV 左右开始减小, 随后继续增大. 3 条曲线的回扫自腐蚀电位分别位于 -40, -5 和 +20 mV. 所有循环极化曲线的阳极部分都表现为活性溶解特征, 且随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 循环极化

曲线的阳极电流密度逐渐增大. 循环极化曲线阳极部分的回扫电流密度大于正扫电流密度, 出现滞后环. 说明在该环境中, Cu 电极的阳极极化过程发生了点蚀.

图 1c 所示为在  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.10 mol/L 溶液中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 0.005, 0.10 和 0.30 mol/L 时, Cu 电极表面的循环极化曲线. 可以看出, 当电极电位正扫时, 3 条曲线的腐蚀电位分别位于约 -220, -180 和 -120 mV. 在随后扫描电位上升的过程中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005 和 0.10 mol/L 2 条曲线的电流密度先迅速增大, 后分别在 +10 和 +100 mV 左右出现一个 S 型转折, 经过电流密度进一步上升之后, 又分别在 +500 和 +600 mV 左右出现一个 S 型转折.  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.30 mol/L 曲线的电流密度先迅速增大, 在 +100 mV 左右增大速度放缓. 3 条曲线回扫的自腐蚀电位分别位于 +15, 0 和 -30 mV 左右. 所有循环极化曲线的阳极部分都表现为活性溶解特征, 且随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 循环极化曲线的阳极电流密度逐渐增大. Cu 电极的循环极化曲线阳极部分的回扫电流密度大于正扫电流密度, 出现滞后环. 说明在该环境中, Cu 电极的阳极循环极化过程发生了点蚀.

图 1d 所示为在  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.60 mol/L 溶液中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度分别为 0.005, 0.10

和 0.30 mol/L 时, Cu 电极表面的循环极化曲线. 可以看出, 当电极电位正扫时, 3 条曲线的腐蚀电位均位于约  $-200$  mV. 在随后扫描电位上升的过程中, 3 条曲线的电流密度先迅速增大, 在  $0$  mV 左右 3 条曲线的电流密度均出现一个 S 型转折, 之后  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $0.005$  和  $0.10$  mol/L 曲线的电流密度继续增大. 而  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $0.30$  mol/L 曲线的电流密度在  $+200$  mV 左右又出现一个 S 型转折后继续增大. 电位回扫过程中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $0.005$  和  $0.10$  mol/L 曲线较为曲折, 而  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $0.30$  mol/L 曲线较为平滑. 3 条曲线的回扫自腐蚀电位分别位于  $-100$ ,  $-80$  和  $-20$  mV 左右. 所有循环极化曲线的阳极部分都表现为活性溶解特征, 且随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 循环极化曲线的阳极电流密度有小幅度增大. Cu 电极的循环极化曲线阳极部分的回扫电流密度大于正扫电流密度, 出现滞后环. 说明在该环境中, Cu 的阳极极化过程发生了点蚀.

### 2.1.2 $\text{Cl}^-$ 浓度对 Cu 电极循环极化行为的影响

从图 2a 可以看出,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $0.005$  mol/L 时,  $\text{Cl}^-$  浓度分别为  $0.02$ ,  $0.04$ ,  $0.10$  和  $0.60$  mol/L 时, 4 条循环极化曲线的正扫自腐蚀电位分别位于  $-80$ ,  $-90$ ,  $-220$  和  $-200$  mV, 回扫自腐蚀电位分别位于  $10$ ,  $-40$ ,  $15$  和  $-100$  mV, 二者皆有下降的趋势. 当  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.04$ ,  $0.10$  和  $0.60$  mol/L 时, 随着  $\text{Cl}^-$  浓度的升高, 3 条曲线的阳极电流密度逐渐增大.

从图 2b 可以看出,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $0.10$  mol/L 时,  $\text{Cl}^-$  浓度分别为  $0.02$ ,  $0.04$ ,  $0.10$  和  $0.60$  mol/L 时, 4 条循环极化曲线的正扫自腐蚀电位分别位于  $-70$ ,  $-100$ ,  $-180$  和  $-200$  mV, 回扫自腐蚀电位分别位于  $0$ ,  $-5$ ,  $0$  和  $-80$  mV, 二者皆有下降的趋势. 当  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.04$ ,  $0.10$  和  $0.60$  mol/L 时, 随着  $\text{Cl}^-$  浓度的升高, 3 条曲线的阳极电流密度逐渐增大.

从图 2c 可以看出,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为  $0.30$  mol/L 时,  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.02$ ,  $0.04$ ,  $0.10$  和  $0.60$  mol/L 的 4 条循环极化曲线的正扫自腐蚀电位分别位于  $-90$ ,  $-100$ ,  $-120$  和  $-210$  mV, 回扫自腐蚀电位分别位于  $+20$ ,  $+20$ ,  $-30$  和  $-20$  mV, 二者皆有下降的趋势.  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.04$  mol/L 时曲线滞后环宽度较小, 且电流密度与  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.10$  mol/L 时曲线的回扫电流密度大小相当. 二者的电流密度远小于  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.60$  mol/L 曲线的阳极曲线电流密度.

综上所述, 在  $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.02$ ,  $0.04$ ,  $0.10$  和  $0.60$  mol/L 时, 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 循环极化曲线的阳极溶解电流密度有增大的趋势. 说明在该体系中,  $\text{SO}_4^{2-}$  能够促进 Cu 电极表面的阳极溶解. 当  $\text{Cl}^-$  浓度小于或等于  $0.02$  mol/L 时, Cu 电极表面无点蚀现象; 当  $\text{Cl}^-$  浓度大于  $0.02$  mol/L 时, Cu 电极表面出现点蚀现象. 在 3

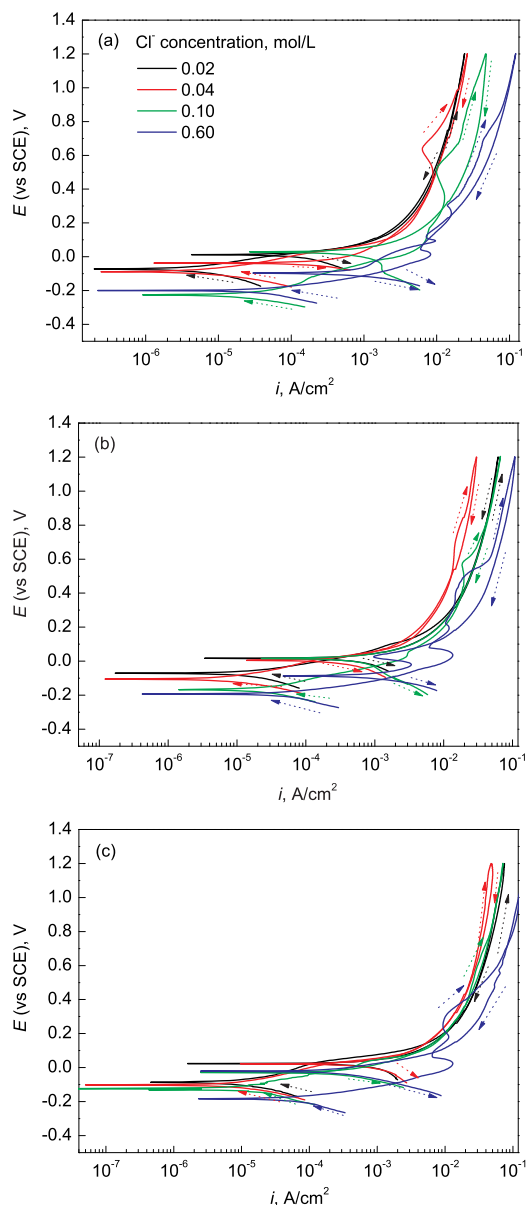


图 2  $\text{Cl}^-$  浓度对  $\text{HCO}_3^-$  浓度为  $0.08$  mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  正交体系中 Cu 电极的循环极化曲线的影响

Fig.2 Effects of  $\text{Cl}^-$  concentration on the cycle polarization curves of copper with  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations  $0.005$  mol/L (a),  $0.10$  mol/L (b) and  $0.30$  mol/L (c)

种  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的环境中, 随着  $\text{Cl}^-$  浓度的升高, 循环极化曲线的正扫和回扫自腐蚀电位均有明显下降的趋势. 同时, 随着  $\text{Cl}^-$  浓度的升高, 循环极化曲线高电位区的阳极电流也有明显增大的趋势. 这说明, 在该体系中  $\text{Cl}^-$  能够降低 Cu 电极的腐蚀电位, 增强其电化学活性. 同时  $\text{Cl}^-$  也能提高 Cu 电极的腐蚀速率, 促进其阳极溶解.

### 2.2 循环极化后 Cu 电极的表面点蚀形貌

图 3 为  $\text{HCO}_3^-$  浓度为  $0.08$  mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  体系中, 不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  循环极化测试后, Cu 工作电极表面去除腐蚀产物之后的腐蚀形貌的 SEM 像.

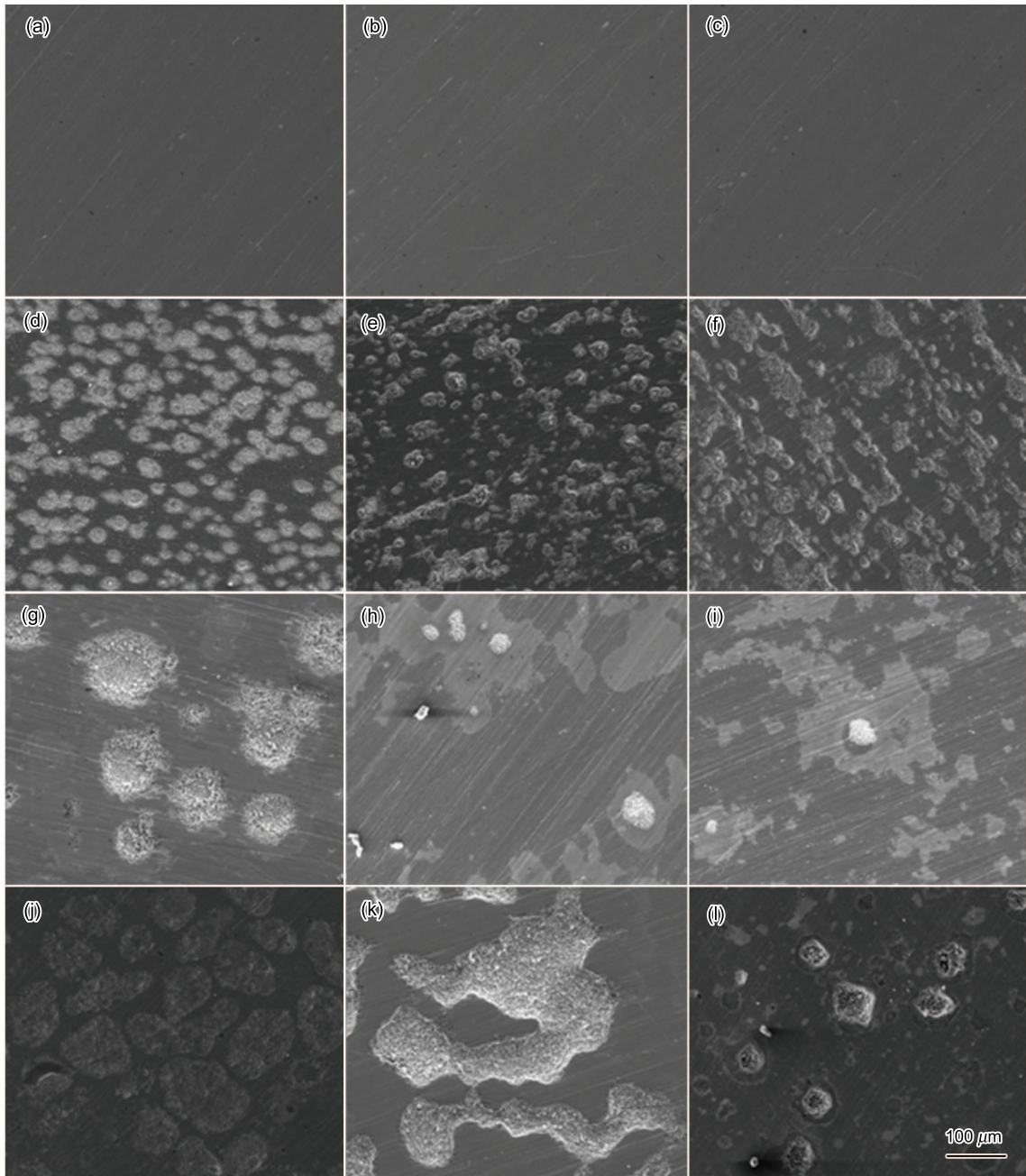


图 3 循环极化测试后 Cu 电极表面形貌

**Fig. 3** Microstructures of copper after cyclic polarization in 0.08 mol/L  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{HCO}_3^-$  solution with 0.02 mol/L  $\text{Cl}^-+0.005$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (a), 0.02 mol/L  $\text{Cl}^-+0.10$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (b), 0.02 mol/L  $\text{Cl}^-+0.30$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (c), 0.04 mol/L  $\text{Cl}^-+0.005$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (d), 0.04 mol/L  $\text{Cl}^-+0.10$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (e), 0.04 mol/L  $\text{Cl}^-+0.30$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (f), 0.10 mol/L  $\text{Cl}^-+0.005$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (g), 0.10 mol/L  $\text{Cl}^-+0.10$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (h), 0.10 mol/L  $\text{Cl}^-+0.30$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (i), 0.60 mol/L  $\text{Cl}^-+0.005$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (j), 0.60 mol/L  $\text{Cl}^-+0.10$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (k) and 0.60 mol/L  $\text{Cl}^-+0.30$  mol/L  $\text{SO}_4^{2-}$  (l)

当  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.02 mol/L 时, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005, 0.10 和 0.30 mol/L 时, Cu 电极表面均未观察到明显点蚀坑, 如图 3a—c 所示.  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.01 mol/L 时, Cu 电极表面亦无点蚀坑出现. 说明在该体系中, 当  $\text{Cl}^-$  浓度低于或等于 0.02 mol/L 时, 无论  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度是大或小, Cu 的点蚀敏感性极低, 均可视作不

发生点蚀. 这与循环极化曲线的结果相符.

当  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.04 mol/L 时, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005 mol/L 的环境中, Cu 电极表面点蚀坑分布密度较大, 蚀坑形状为圆斑状且深度较浅, 圆斑直径在 10—50  $\mu\text{m}$  之间分布, 如图 3d 所示. 当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.10 和 0.30 mol/L 时, Cu 电极表面腐蚀形貌相似. 点蚀坑形

状不规则且深度较浅, 部分点蚀坑之间连接成片, 点蚀坑分布密度较大, 如图 3e 和 f 所示. 图 3d 和 f 中点蚀损伤程度相似.

当  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.10 mol/L 时, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005 mol/L 的环境中, Cu 电极表面点蚀坑呈圆形坑状, 点蚀坑内部充满腐蚀产物. 蚀坑深度较深且直径较大, 最大的点蚀坑直径可达 150  $\mu\text{m}$ , 在面积为 600  $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  的视野中分布有 9 个点蚀坑, 如图 3g 所示. 当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.10 mol/L 时, 去除腐蚀产物后的 Cu 电极表面较为平滑, 点蚀坑呈圆形, 坑内有腐蚀产物, 最大的点蚀坑直径为 50—60  $\mu\text{m}$ , 在面积为 600  $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  的视野中分布有 5 个点蚀坑, 如图 3h 所示. 当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.30 mol/L 时, 去除腐蚀产物后的 Cu 电极表面较为平滑, 点蚀坑呈圆形, 坑内有腐蚀产物, 最大的点蚀坑直径为 40  $\mu\text{m}$ , 在面积为 600  $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  的视野中分布有 2 个点蚀坑, 如图 3i 所示. 可见, 当  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.10 mol/L 时, 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 点蚀坑直径减小, 密度减小, 点蚀敏感性降低.

当  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.60 mol/L 时, 在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005 mol/L 的环境中, 去除腐蚀产物后 Cu 电极较为平整, 点蚀坑深度很浅呈斑状, 最大点蚀坑直径可达 160  $\mu\text{m}$ . 点蚀坑分布较密集, 在面积为 600  $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  的视野中分布有 26 个点蚀坑, 如图 3j 所示. 当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.10 mol/L 时, Cu 电极表面点蚀坑深度很深, 且呈条状, 条形长度可达 500  $\mu\text{m}$ . 此时, 蚀坑对 Cu 电极表面的损伤程度最大, 如图 3k 所示. 当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.30 mol/L 时, Cu 电极表面点蚀坑很深呈圆坑状, 最大点蚀坑直径在 40  $\mu\text{m}$ . 在面积为 600  $\mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$  的视野中分布有 8 个点蚀坑, 如图 3l 所示.

综上所述, Cu 电极表面腐蚀形貌可按照  $\text{Cl}^-$  浓度的不同进行分类. 当  $\text{Cl}^-$  浓度较低时 (0.02 mol/L), Cu 电极表面腐蚀形貌极为相似, 均呈现蚀坑直径小、深度浅和单位面积内蚀坑数量众多的特点. 此时, 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 蚀坑特点无明显变化; 当  $\text{Cl}^-$  处于中等浓度时 (0.10 mol/L), 单位面积内蚀坑数量相对较少, 蚀坑深度较低  $\text{Cl}^-$  浓度时有所加深. 此时, 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 蚀坑数量明显减少, 蚀坑直径和深度也有减小的趋势; 当  $\text{Cl}^-$  浓度较高时 (0.6 mol/L), 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, Cu 电极表面点蚀坑的损伤程度呈先增大后减小的特征. 在任何  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度中, 随  $\text{Cl}^-$  浓度的升高, 点蚀坑的损伤程度都有增大的趋势.

图 4 为  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  正交体系中点蚀敏感区域图. 可以看出, 在  $\text{Cl}^-$  浓度低于或等于 0.02 mol/L 时, 无论  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的高低, Cu 电极表面均不发生点蚀. 在  $\text{Cl}^-$  浓度高于 0.02 mol/L 时, Cu 电极表面均有点蚀发生. 根据本课题组前期工作<sup>[19,20]</sup>得

知, 在  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005—0.40 mol/L 和  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.005—0.02 mol/L 的环境中, Cu 电极表面均有点蚀现象发生. 然而当 2 种环境共存时, Cu 电极表面的点蚀现象却消失. 该现象有待继续深入研究.

### 2.3 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Cl}^-$ 浓度对 Cu 电极点蚀敏感性的影响

图 5 所示为  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  体系中,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对循环极化曲线滞后环面积的影响. 当  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.04 mol/L 时, 随  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 滞后环面积在较小数值范围内变化. 当  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.10 mol/L 时, 滞后环面积随  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高而减小. 当  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.60 mol/L 时, 滞后环面积随  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高先增大后减小. 表明在该体系中, 当  $\text{Cl}^-$  浓度较低时,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对 Cu 电极表面点蚀坑内自催化效应所引起的局部酸化和阴离子聚集程度无明显影响. 当  $\text{Cl}^-$  为中等浓度时, 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 点蚀坑内的自催化效应所引起的局部酸化和阴离子聚集程度减小, 点蚀的敏

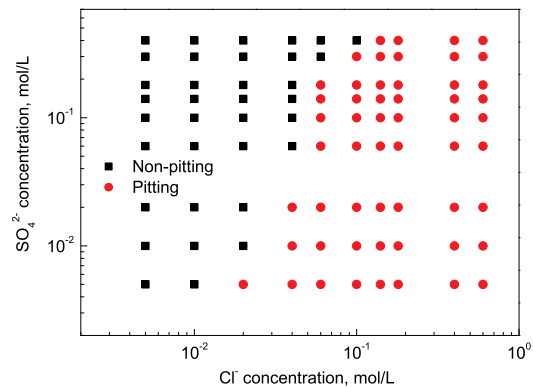


图 4  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  体系中 Cu 的点蚀敏感性区域图

Fig.4 Area picture of pitting sensitivity in  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  solution with 0.08 mol/L  $\text{HCO}_3^-$

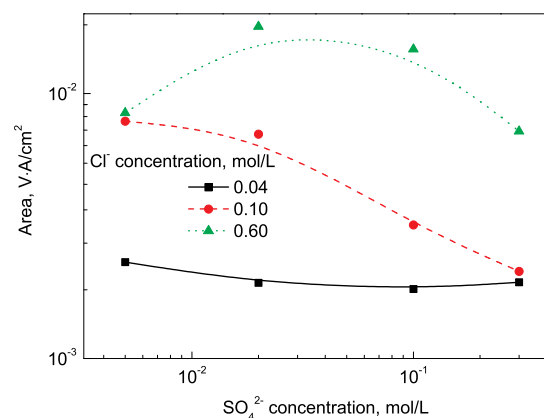


图 5  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度对滞后环面积的影响

Fig.5 Effects of  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration on the area of lag ring in  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  solution with 0.08 mol/L  $\text{HCO}_3^-$

感性减弱. 当  $\text{Cl}^-$  浓度较高时, 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的升高, 点蚀坑内的自催化效应所引起的局部酸化和阴离子聚集程度先升高后降低. 该规律与 Cu 电极表面腐蚀形貌所呈现规律相符.

图 6 所示为  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  体系中,  $\text{Cl}^-$  浓度对循环极化曲线滞后环面积的影响. 在  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度为 0.005, 0.10 和 0.30 mol/L 时, 随着  $\text{Cl}^-$  浓度的升高, 滞后环面积均呈增大趋势. 说明当  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L 时, 无论  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的高低,  $\text{Cl}^-$  都能提高 Cu 电极表面点蚀坑内自催化效应所引起的局部酸化和阴离子聚集程度.

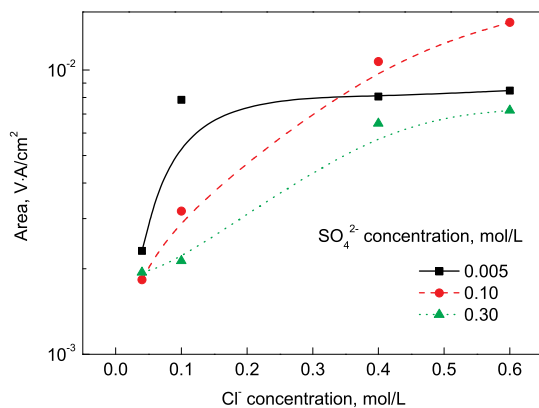


图 6  $\text{Cl}^-$  浓度对滞后环面积的影响

Fig.6 Effects of  $\text{Cl}^-$  concentration on the area of lag ring in  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  solution with 0.08 mol/L  $\text{HCO}_3^-$

### 3 结论

(1) 在  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  正交体系中,  $\text{SO}_4^{2-}$  能够促进 Cu 电极表面的阳极溶解;  $\text{Cl}^-$  能够降低 Cu 电极的腐蚀电位, 增强其电化活性. 同时  $\text{Cl}^-$  也能提高 Cu 电极的腐蚀速率促进其阳极溶解.

(2) 在  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  正交体系中,  $\text{Cl}^-$  浓度低于或等于 0.02 mol/L 时, Cu 电极表面不发生点蚀. 当  $\text{Cl}^-$  浓度高于 0.02 mol/L 时, Cu 电极表面均出现不同程度的点蚀坑.

(3) 在  $\text{HCO}_3^-$  浓度为 0.08 mol/L,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$  正交体系中, 当  $\text{Cl}^-$  为低浓度时,  $\text{SO}_4^{2-}$  对 Cu 电极的点蚀敏感性无明显影响; 当  $\text{Cl}^-$  为中浓度时,  $\text{SO}_4^{2-}$  对 Cu

的点蚀起到明显的抑制作用; 当  $\text{Cl}^-$  为高浓度时,  $\text{SO}_4^{2-}$  对 Cu 电极的点蚀敏感性起到先升高后降低的作用. 无论  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的高低,  $\text{Cl}^-$  都能促进 Cu 的点蚀. 蚀坑的自修复能力受阴离子影响较大.

### 参考文献

- [1] Wang C G, Dong J H, Ke W, Chen N. *Acta Metall Sin*, 2011; 47: 354  
(王长罡, 董俊华, 柯伟, 陈楠. 金属学报, 2011; 47: 354)
- [2] Lytle D A, Nadagouda M N. *Corros Sci*, 2010; 52: 1927
- [3] Baba H, Kodama T, Fujii T. *Trans Natl Res Inst Met*, 1986; 2: 248
- [4] Christy A G, Lowe A, Otieno-Alego V, Stoll M, Webster R D. *J Appl Electrochem*, 2004; 34: 225
- [5] Edwards M, Ferguson J F, Reiber S H. *J Am Water Works Association*, 1994; 86(7): 74
- [6] Sosa M, Patel S, Edwards M. *Corrosion*, 1999; 55: 1069
- [7] Edwards M, Rehring J, Mayer T. *Corrosion*, 1994; 50: 366
- [8] Drogowska M, Brossard L, Ménard H. *J Electrochem Soc*, 1992; 139: 39
- [9] Duthil J P, Mankowski G, Giusti A. *Corros Sci*, 1996; 38: 1839
- [10] Cong H, Scully J R. *J Electrochem Soc*, 2010; 157: C200
- [11] Nishikata A, Itagaki M, Tsuru T, Haruyama S. *Corros Sci*, 1990; 31: 287
- [12] Fujii T. *Trans Natl Res Inst Met*, 1988; 30: 81
- [13] Drogowska M, Brossard L, Ménard H. *J Electrochem Soc*, 1992; 139: 39
- [14] Guo Y H, Wang J, Wang Z M, Liu S F, Su R. *Bull Mineral Petrol Geochm*, 2007; (26): 607  
(郭永海, 王驹, 王志明, 刘淑芬, 苏锐. 矿物岩石地球化学通报, 2007; (26): 607)
- [15] Fujii T, Kodama T, Baba H. *Corros Sci*, 1984; 24: 901
- [16] Drogowska M, Brossard L, Ménard H. *Surf Coat Technol*, 1988; 34: 383
- [17] Reda M R, Alhajji J N. *Corrosion*, 1996; 52: 232
- [18] Cantor A F, Park J K, Vaiyavatjamai P. *J Am Water Works Assoc*, 2003; 95(5): 112
- [19] Wang C G, Dong J H, Ke W, Chen N. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 85  
(王长罡, 董俊华, 柯伟, 陈楠. 金属学报, 2012; 48: 85)
- [20] Wang C G, Dong J H, Ke W, Chen N. *Acta Metall Sin*, 2012; 48: 1365  
(王长罡, 董俊华, 柯伟, 陈楠. 金属学报, 2012; 48: 1365)
- [21] Abd El Meguid E A, Awad N K. *Corros Sci*, 2009; 51: 1134

(责任编辑: 肖素红)