

氯化铵盐粒导致的铜初期大气腐蚀行为研究

李坤^{1,2,3}, 刘星辰^{1,2}, 陈卓元¹

(1.中国科学院海洋研究所 海洋腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266000;
2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.鲁中职业学院, 山东 邹平 256212)

摘要: **目的** 研究在氯化铵存在条件下, 铜的大气腐蚀行为。**方法** 采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱(EDS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、滴定法和电化学等方法来确定铜的大气腐蚀过程和腐蚀产物。**结果** 随着暴露时间的延长, 铜的腐蚀质量损失变大, 平均腐蚀速率变小。在氯化铵存在条件下, 铜表面生成了 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, 其中 Cu_2O 为主要腐蚀产物, 其质量占腐蚀产物总质量的97%以上。**结论** 氯化铵的存在会对铜造成很强的腐蚀, 随着暴露时间的延长, 铜的腐蚀变得严重, 但是暴露后期腐蚀速率将会减缓。

关键词: 铜; 大气腐蚀; 氯化铵

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.10.003

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)10-0015-06

Initial Atmospheric Corrosion Behavior of Copper in the Presence of Ammonium Chloride Particles

LI Kun^{1,2,3}, LIU Xing-chen^{1,2}, CHEN Zhuo-yuan¹

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266000, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Luzhong Secondary Specialized School, Zouping 256212, China)

ABSTRACT: Objective To study the initial atmospheric corrosion behavior of copper in the presence of ammonium chloride particles. **Methods** SEM, EDS, FT-IR, XRD, titration method and electrochemical method were used to identify the corrosion process and corrosion products. **Results** The mass loss of copper increased with exposure time; Cu_2O , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ and $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ were formed on the copper surface in the presence of ammonium chloride particles, among which Cu_2O was the main corrosion product, and its weight accounted for more than 97% of the weight of the total corrosion products. **Conclusion** The presence of ammonium chloride can cause heavy corrosion to copper and the corrosion of copper becomes more severe with the exposure time. However, the corrosion rate becomes slow in the later period.

KEY WORDS: copper; atmospheric corrosion; ammonium chloride

铜是与人类关系非常密切的有色金属, 因为其具有良好的导电导热性、延展性等, 被广泛应用于电子电气、轻工、机械制造、建筑工业、国防工业等领域,

在我国有色金属材料的消费中仅次于铝。虽然铜的耐腐蚀性较好, 但当其长期暴露于大气中时, 会被大气中的污染物所腐蚀, 在表面形成一层铜绿, 尤其在电子

收稿日期: 2018-07-16; 修订日期: 2018-08-16

基金项目: 国家自然科学基金(41576114); 青岛市创新领军人才项目(15-10-3-15-(39)-zch)

作者简介: 李坤(1981—), 女, 博士, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

行业,轻微的腐蚀就会造成机械的失灵,有可能引发严重的后果。

氯化铵盐粒存在于工业大气环境中^[1]。 NH_3 是工业大气中含量最多的碱性气体,由于工业废气的排放,工业大气中也常含有 HCl ,两者相结合会形成二次颗粒物氯化铵^[2]。氯化铵的存在能够加速铜的腐蚀,影响铜的使用寿命。近两年我国北部地区冬季雾霾严重,氯化铵盐粒是雾霾中常见颗粒物之一^[3]。在雾霾天气,大气湿度一般很大,这时铜表面会形成一层较厚的水膜,它可以溶解更多的氯化铵盐粒,形成电化学腐蚀所必须的电解质溶液^[4-5],对铜造成严重的腐蚀。因此,研究氯化铵对铜的大气腐蚀具有非常重要的现实意义。

在这项研究中,微重量法及滴定法被用于定量测定铜的腐蚀产物。扫描电子显微镜 (SEM)、能谱 (EDS)、傅里叶红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD)、滴定法和电化学方法被用来确定铜的大气腐蚀过程和腐蚀产物。

1 实验部分

1.1 铜片试样的制备

用于浸泡在氯化铵溶液中铜片试样的纯度为 99.9%,大小为 $50\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 。用不同规格的 SiC 抛磨纸逐级打磨至 3000 目,然后采用金刚石磨抛剂抛光至 $1\text{ }\mu\text{m}$,最后将抛磨好的铜片放入丙酮溶液中,超声清洗 10 min,清洗完后的铜片试样放置在干燥器中干燥 1 天备用。

1.2 盐粒沉积

采用挥发性溶剂悬浊液法在干燥好的铜片试样上沉降盐粒^[6]。将氯化铵盐粒用研钵研磨成粉,然后放入无水乙醇溶液中,超声振荡 30 min,取出后静置于桌上 10 min。氯化铵大颗粒由于重力的作用很快沉降于容器底部,而氯化铵小颗粒仍悬浮在挥发性溶剂中。将氯化铵小颗粒悬浮液取出,放置在另一个干净

的容器中,用于在铜片试样表面沉积盐粒。每次使用前用超声波超声振荡 10 min。

将一定量的氯化铵小颗粒悬浊液用微量取液器取出后沉降在铜片试样上,用镊子夹着铜片侧面,轻微小角度地移动试样,使悬浊液在试样表面均匀流动和分布。随着乙醇的挥发,氯化铵盐粒就均匀地沉降在试样表面。每次用取液器取液的量为 $20\text{ }\mu\text{L}$,这个移取体积即能使悬浊液全面覆盖铜片试样,又不至于溢出铜片表面。

1.3 实验室暴露

实验室暴露装置如图 1 所示。以直径为 35 cm 的玻璃干燥器作为实验暴露容器,在玻璃干燥器瓷板上放置样品摆放台,用来放置铜片试样,铜片以 45° 角摆放。该干燥器下部盛有饱和 K_2SO_4 溶液,以控制干燥器里环境的相对湿度为 97%,并且玻璃干燥器外面用黑胶布粘贴,以保持暗态环境。将玻璃干燥器放入恒温恒湿箱,控制环境温度为 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 。用气泵推动空气通过暴露装置,空气流量用转子流量计控制在 30 mL/min ,并且空气在通过玻璃干燥器之前,先通过饱和 K_2SO_4 溶液。然后通过两个空瓶以保证进入装置的空气的相对湿度与暴露环境相同,并且使 K_2SO_4 盐粒不被带入暴露容器中^[7]。

1.4 腐蚀产物的表征

利用 X 射线衍射 (XRD, Ultima IV, Rigaku, 日本),红外光谱 (FT-IR, Nicolet IS10, Thermo Fisher Scientific, 美国)和能谱 (EDS, Quantax70, 日立, 日本)来确定腐蚀产物的成分。利用扫描电子显微镜 (SEM, TM3000, 日立, 日本)来分析腐蚀产物的腐蚀形貌。

1.5 线性极化曲线测试

采用电化学工作站 (Parstat4000A, Princeton Scientific Instruments Inc, USA)在 0.1 mol/L 的 NH_4Cl 溶液中使用三电极系统进行电化学测试。浸泡后的锈蚀铜试样作为工作电极,工作电极的暴露面积为

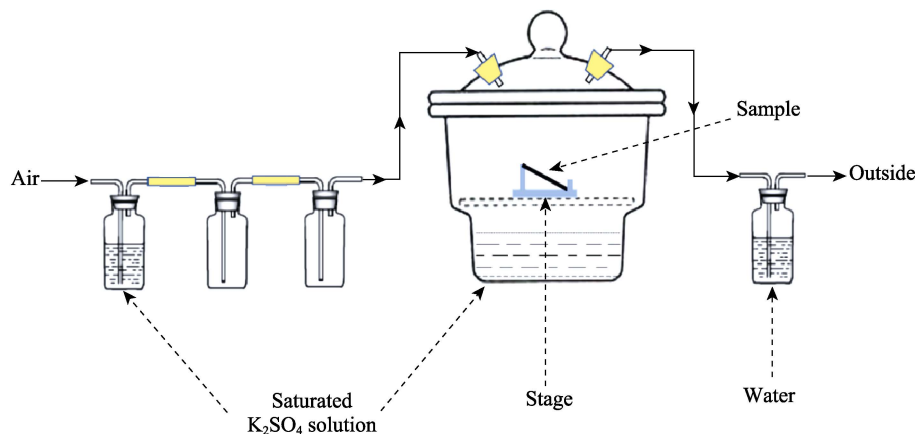


图1 实验室暴露装置

1 cm², 其余部分用环氧树脂密封。Ag/AgCl (饱和 KCl) 用作参比电极, 铂电极用作反电极。线性极化曲线的电位 (vs. E_{corr}) 范围在 -0.20~+0.20 V。

1.6 微重量法——腐蚀失重法

微重量法就是测试铜片试样在实验前后质量的变化, 可以通过质量的变化表示实验室暴露铜片的腐蚀速度。腐蚀质量损失是暴露前的纯铜片试样与暴露后并且去除了所有腐蚀产物后的铜片试样的质量差, 即腐蚀过程中纯铜试样的质量损耗。每个样品在浸泡前和除去腐蚀产物后用微重量天平 (Sartorius CPA 26P, 德国) 进行称量。微重量天平的称量误差为 $\pm 4 \mu\text{g}$, 通过称量质量跟铜片试样相近的不锈钢校准样片以消除微重量天平的系统误差。铜表面形成的腐蚀产物用无氧氨水溶液 ($V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1:3$) 超声波振荡除去, 然后用去离子水对试样清洗后进行干燥。用平行试样分别测量三次, 取平均值。

1.7 高锰酸钾滴定法

利用高锰酸钾滴定法^[8]测定铜表面氧化亚铜的质量, 高锰酸钾滴定法主要包括装置除氧、铜表面腐蚀产物的溶解、清洗试样、氧化和滴定五个步骤。除了滴定步骤之外, 在其他步骤中需要通入高纯度氮气来维持无氧环境。

2 结果和讨论

2.1 腐蚀质量损失

预沉积 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 氯化铵盐粒在铜试样表面, 在相对湿度为 97%、25 °C 及暗态条件下, 暴露 1、2、3 周后锈蚀铜试样的腐蚀质量损失如图 2a 所示。可以看出, 氯化铵会对铜造成严重的腐蚀。在没有沉降氯化铵盐粒的同等条件下, 纯铜的腐蚀质量损失小于 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

依据公式 (1), 腐蚀质量损失可以转化为平均腐蚀速率:

$$v_{\text{corr-ML}} = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

式中: $v_{\text{corr-ML}}$ 为腐蚀速率, $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$; Δm 为腐蚀质量损失, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$; S 为试样的表面积, cm^2 ; t 为时间, h。

图 2b 显示了铜的平均腐蚀速率, 它是根据式 (1) 将腐蚀质量损失数据转化为暴露时间的函数。可以看出, 铜试样在实验室暴露前期 (第 1 周), 腐蚀速率较快, 而在暴露后期 (第 2、3 周), 腐蚀速率变得较慢。这可能因为暴露前期, 铜表面的腐蚀产物膜较薄, 有利于氧气到达金属表面发生电化学反应, 而暴露后期, 腐蚀产物膜较厚且致密, 阻碍了氧气到达金属表

面, 故铜的腐蚀速率变慢。

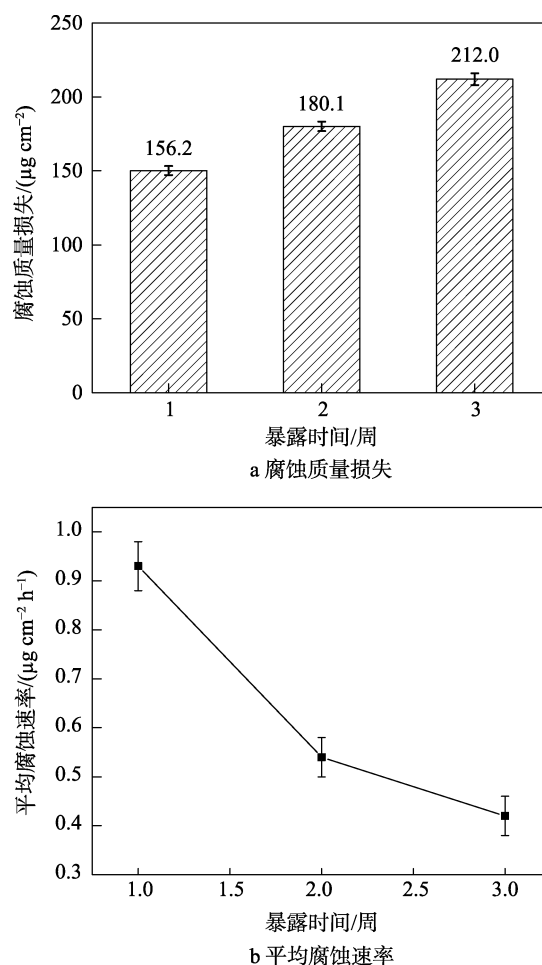


图 2 暴露 1、2、3 周后铜试样的腐蚀质量损失及平均腐蚀速率

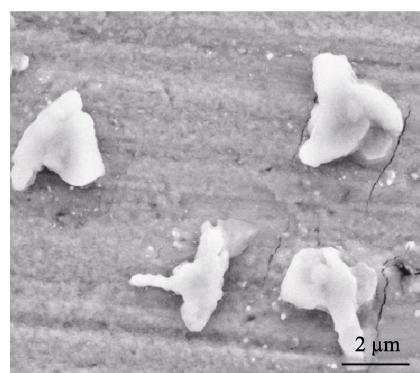
2.2 腐蚀产物形貌

沉积氯化铵盐粒的铜试样在相对湿度为 97%、25 °C 及暗态条件下, 暴露 1、2、3 周后锈蚀铜试样的扫描电镜图如图 3 所示。可以看出, 腐蚀产物分为上下两种不同的腐蚀形貌, 下层为致密的层状腐蚀产物, 在层状腐蚀产物上面分散分布着一些点状、长条状或片状腐蚀产物。随着暴露时间的延长, 这些腐蚀产物呈现由点状到条状, 再到片状的生长趋势。

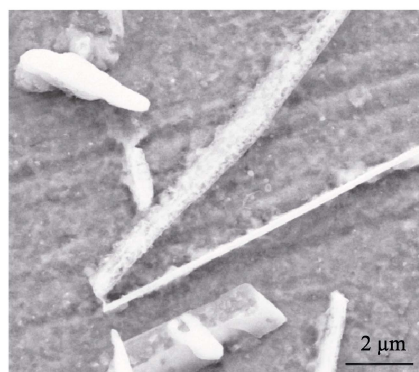
2.3 腐蚀产物的表征

沉降了氯化铵盐粒的纯铜片在相对湿度 97%、25 °C 的条件下, 暗黑暴露 1、2、3 周后, 锈蚀铜片表面腐蚀产物的 X 射线衍射图如图 4 所示。在图 4 中, 除了基体铜的峰外, 在衍射角为 36.4° 时, 还发现了衍射晶面 (111) 的氧化亚铜的峰。

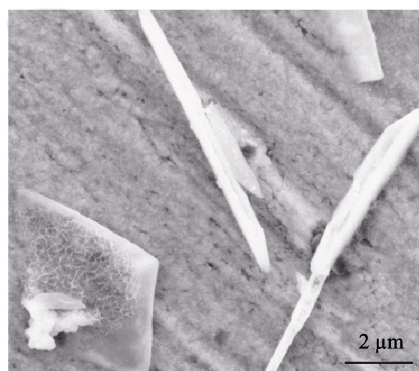
因为 X 射线衍射主要检测铜表面腐蚀产物中的晶体腐蚀产物, 非晶体腐蚀产物检测不到, 所以铜表面的腐蚀产物进一步用红外光谱进行了测定。沉降氯化铵盐粒的纯铜片在相对湿度 97%、25 °C 及暗态条



a 1 周



b 2 周



c 3 周

图3 暴露1、2、3周后锈蚀铜试样的扫描电镜图

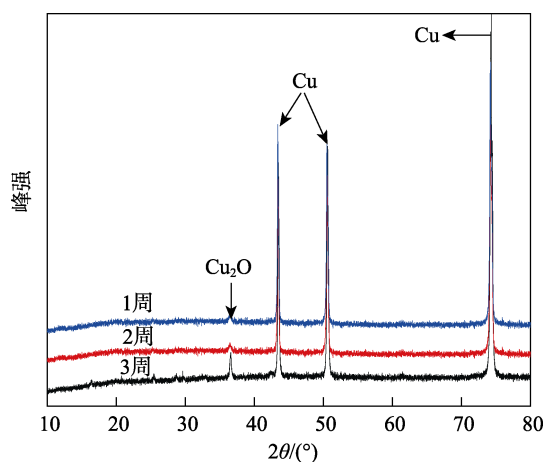


图4 暴露1、2、3周后锈蚀铜片表面腐蚀产物的X射线衍射图

件下,暴露1、2、3周后,锈蚀铜片表面腐蚀产物的红外光谱图如图5所示。在图5中,波数为 626 cm^{-1} 的红外吸收峰对应于 Cu_2O 中 Cu—O 振动峰; 1533 cm^{-1} 处的峰对应于铜表面腐蚀产物 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (碱式碳酸铜)中 CO_3^{2-} 的振动峰^[9]。 839 、 988 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (碱式氯化铜)和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 中 Cu—O—H 的弯曲振动峰^[9], 3744 、 3851 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 中 O—H 的伸缩振动峰^[10-12]。

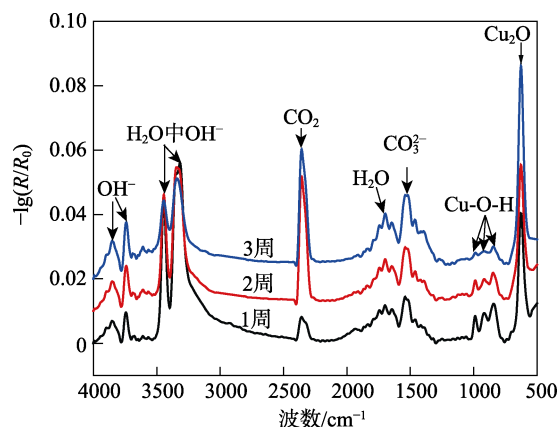


图5 暴露1、2、3周后锈蚀铜片表面腐蚀产物的红外光谱图

沉积氯化铵盐粒的铜试样在相对湿度为97%和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,暗态暴露1周后锈蚀铜试样表面腐蚀产物的元素分布如图6所示。在图6中,可以明显观察到 Cl 和 O 在上层呈分散点状腐蚀产物中的分布要比下层层状腐蚀产物中多,而 Cu 的分布与 Cl 和 O 的分布相反,在上层分散点状腐蚀产物中的分布要比层状腐蚀产物中少。这样的分布结果应该与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 与 Cu_2O 中的元素分布不同有关。 Cu_2O 中没有 Cl ,而碱式氯化铜中有 Cl ,所以根据图6中 Cl 的分布,可以看出 Cl 主要分布于上层点状腐蚀产物中,因此 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 主要分布在上层点状腐蚀产物中。由图6中 O 的分布可以看出,上层点状腐蚀产物中 O 的分布要高于下层层状腐蚀产物,因为 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 中 O 的原子个数比均为 $1/3$,而 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 中 O 的原子个数比为 $1/2$,要高于 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 中 O 的原子个数比,所以 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 主要分布于上层点状腐蚀产物中。图6中上层点状腐蚀产物中 Cu 的分布要低于下层层状腐蚀产物,而因为 Cu_2O 中 Cu 的原子个数比为 $2/3$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 中 Cu 的原子个数比 $2/9$ 和 $1/5$,要小于 Cu_2O 的分布,可以得到 Cu_2O 主要分布在下层腐蚀产物中。因此,根据图4、图5及图6的分析,可以得出在硫酸铵存在条件下,铜表面形成了三种腐蚀产物,分别为 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$,并且, Cu_2O 主要分布于下层层状腐蚀产物中,而 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 则主要分布

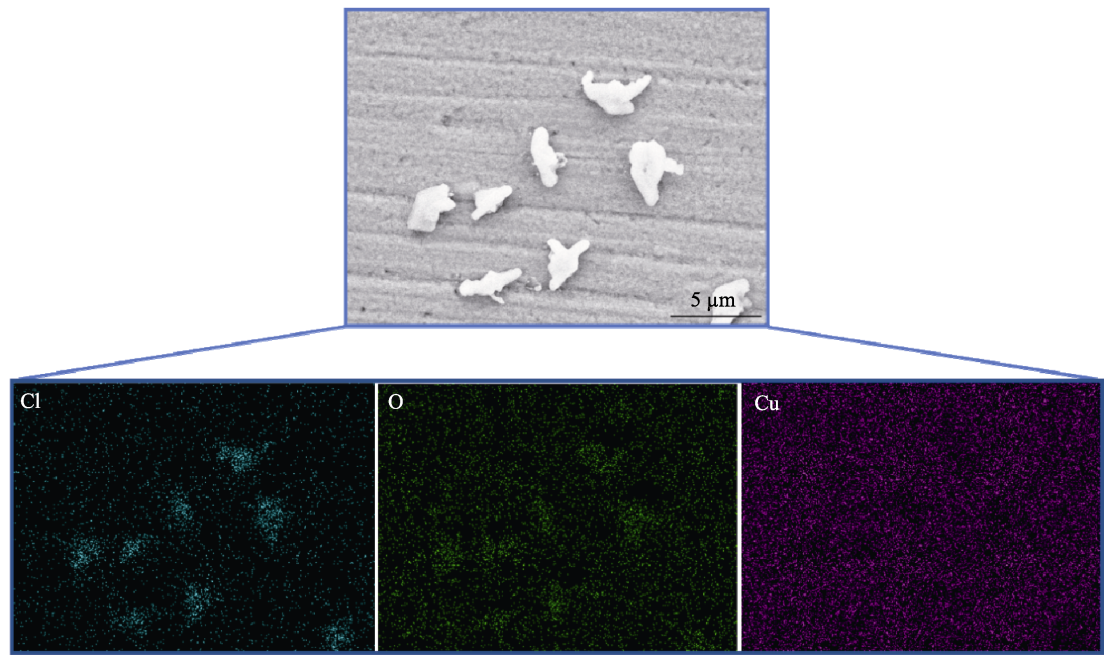


图 6 暴露 1 周后锈蚀铜试样表面腐蚀产物中 Cl、O、Cu 元素的分布

于上层分散的腐蚀产物中。

2.4 腐蚀产物生长机制

沉积氯化铵盐粒的铜试样在相对湿度为 97%和 25 ℃条件下，暗态暴露 1、2、3 周后，锈蚀铜试样表面 Cu_2O 以及 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}+\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 分别导致的腐蚀质量损失如图 7 所示。可以看出，腐蚀产物主要为 Cu_2O ，其含量占总腐蚀产物质量的 97%以上。氧化亚铜的生长趋势跟腐蚀质量损失一致，前期生长很快，后期变慢。这是由于后期生成了均匀致密的氧化亚铜腐蚀产物膜，电化学反应的进一步进行受阻。

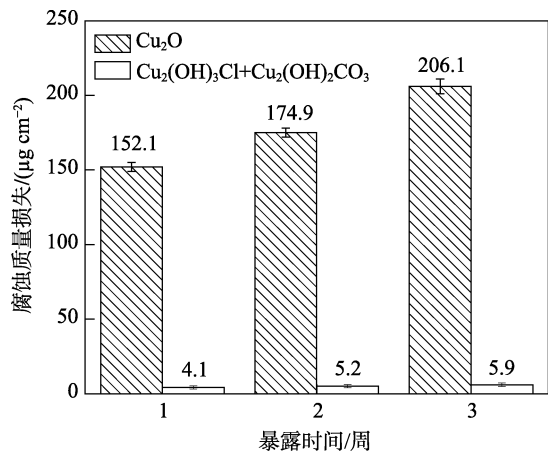


图 7 暴露 1、2、3 周后锈蚀铜试样表面 Cu_2O 的量及 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的总量

2.5 线性极化曲线

用来测定腐蚀速率的常用电化学方法之一是在自腐蚀电位附近测定样品的线性极化曲线。预沉积氯

化铵盐粒的铜试样在相对湿度为 97%和 25℃条件下，暗态暴露 1、2、3 周后锈蚀铜试样的线性极化曲线如图 8 所示。可以看出，随着暴露时间的延长，线性极化曲线将变得平缓，这与腐蚀质量损失的增长趋势一致。这说明随着暴露时间的延长，腐蚀速率变得越来越慢。这可能与随暴露时间的延长，铜表面腐蚀产物越来越多有关。腐蚀产物越多，会阻碍氧气进入到电极表面，从而阻碍电化学反应的发生，并减小铜的腐蚀速率。

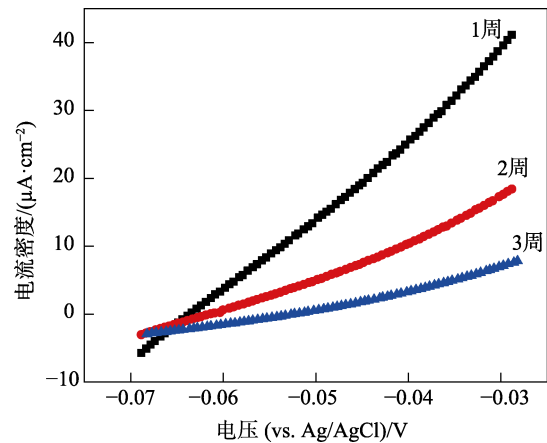


图 8 暴露 1、2、3 周后锈蚀铜试样的线性极化曲线

3 结论

1) 在硫酸铵存在条件下，铜表面形成了三种腐蚀产物，分别为 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ，并且， Cu_2O 主要分布于下层均匀致密的层状腐蚀产物中，而 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 则主要分布于

上层呈分散状的腐蚀产物中。随着暴露时间的延长,上层腐蚀产物的形状会发生由点状到长条状到片状的变化趋势。

2) 在三种腐蚀产物中,氧化亚铜占绝大多数,其他两种腐蚀产物所占份额比较小。

3) 随着暴露时间的延长,铜的腐蚀速率变小。可能这是由于前期铜表面生成了致密均匀的腐蚀产物膜,阻碍了氧气进入到铜片表面,从而阻碍了腐蚀电化学反应的进行。

参考文献:

- [1] 伦小秀, 张晓山, 牟玉静. 热解法分离大气颗粒物中几种主要铵盐[J]. 环境化学, 2004, 23(1): 17-20.
- [2] KORHONEN P, KULMALA M, VIISANEN Y. A Theoretical Study of Binary Homogenous Nucleation of Water-ammonium Chloride Particles in the Atmosphere[J]. Journal of Aerosol Science, 1997, 28(6): 901-917.
- [3] 陈雯廷, 黄晓锋, 田旭东, 等. 浙江金华秋季干气溶胶中主要化学组分的消光贡献解析[J]. 环境科学学报, 2017, 37(11): 4220-4226.
- [4] NASSAU K, MILLER A E, GRAEDEL T E. The Reaction of Simulated Rain with Copper, Copper Patina, and Some Copper Compounds[J]. Corrosion Science, 1987, 27(7): 703-719.
- [5] GRAEDEL T E. Copper Patinas Formed in the Atmosphere—II. A Qualitative Assessment of Mechanisms[J]. Corrosion Science, 1987, 27(7): 721-740.
- [6] 陈卓元. 铜的大气腐蚀及其研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [7] SONG L, CHEN Z. The Role of UV Illumination on the NaCl-induced Atmospheric Corrosion of Q235 Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 2014, 86(9): 318-325.
- [8] LI K. Quantitative Determination of the Amount of Copper(I) Oxide in the Corrosion Products Formed on Copper by the Potassium Permanganate Titration Method[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017(12): 11556-11570.
- [9] MALVAULT J Y, LOPITAUX J, DELAHAYE D, et al. Cathodic Reduction and Infrared Reflectance Spectroscopy of Basic Copper(II) Salts on Copper Substrate[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1995, 25(9): 841-845.
- [10] RITZ M, VACULÍKOVÁ L, PLEVOVÁ E, et al. Determination of the Predominant Minerals in Sedimentary Rocks by Chemometric Analysis of Infrared Spectra[J]. Clay Clay Miner, 2012;60(6): 655-665.
- [11] BUSCA G. FT-IR Study of the Surface of Copper Oxide[J]. J Mol Catal. 1987, 43(2): 225-236.
- [12] MENDOZA A R, CORVO F, GÓMEZ A, et al. Influence of the Corrosion Products of Copper on Its Atmospheric Corrosion Kinetics in Tropical Climate[J]. Corros Sci, 2004, 46(5): 1189-1200.