

# 苦咸水中氯离子对铜腐蚀行为的影响

赵春梅 贾梦秋 霍金花  
(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

**摘 要:** 采用失重法和电化学方法对铜在模拟苦咸水溶液中的腐蚀电化学行为进行了研究。结果表明,铜在所用模拟苦咸水中呈现典型的孔蚀特性;并且随着  $\text{Cl}^-$  的加入使铜在该体系中的自腐蚀电位和孔蚀电位大大降低,说明  $\text{Cl}^-$  对铜具有很强的侵蚀性,与纯 NaCl 溶液中的各数据比较,都向正方向移动,苦咸水溶液中的其他阴离子,如  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{SO}_4^{2-}$ ,抑制了  $\text{Cl}^-$  对铜的破坏作用。

**关键词:** 苦咸水; 铜; 氯离子; 孔蚀

**中图分类号:** TG171; TG172

## 引 言

我国一些地区由于水资源缺乏,将苦咸水直接作为冷却水使用,使其中的设备遭到损坏,苦咸水具有高氯、高碱、高硫酸根、高氟等特点,铜设备在苦咸水中的腐蚀情况比较复杂,目前还未见报道。氯离子作为一种对金属具有严重侵蚀性的活性阴离子,对铜的腐蚀影响很大。Drogowska 等<sup>[1]</sup>认为碳酸氢盐溶液中  $\text{Cl}^-$  对铜表面膜的破裂及孔蚀的形成有很大影响,而  $\text{HCO}_3^-$  可抵制氯离子的侵蚀,对于给定浓度的  $\text{Cl}^-$  的局部腐蚀,可以靠一定临界最小浓度的  $\text{HCO}_3^-$  减缓。潘传智<sup>[2]</sup>等指出,NaCl 溶液中,当  $[\text{Cl}^-] > 0.013 \text{ mol/L}$  时,铜表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜才会被  $\text{Cl}^-$  侵蚀而有  $\text{CuCl}$  形成。张其滨<sup>[3]</sup>等人提出,和钝化金属在含  $\text{Cl}^-$  溶液中的孔蚀机理一样,铜的孔蚀也是  $\text{Cl}^-$  对表面膜的局部破坏。文献认为<sup>[4]</sup>淡水中  $[\text{SO}_4^{2-}]$  与  $[\text{Cl}^-]$  比值为 (3~4) 1 时,其中的铜会产生点蚀,且水中  $\text{Cl}^-$  或  $\text{NO}_3^-$  的浓度越高,或 pH 值越高铜孔蚀倾向愈小<sup>[4,5]</sup>。本文针对苦咸水溶液中  $\text{Cl}^-$  对铜的腐蚀行为的影响加以研究。

## 1 实验方法

### 1.1 模拟苦咸水溶液的配制

根据本实验要求,以去离子水及分析纯试剂 NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ , NaF 及  $\text{MgCl}_2$  ·

6 $\text{H}_2\text{O}$  配制模拟苦咸水溶液,结果如表 1 所示。

表 1 实验用模拟苦咸水<sup>[6]</sup>主要成分及其质量浓度

Table 1 The main content of the simulating bitter and brackish solution

离子种类	/ (mg L <sup>-1</sup> )	离子种类	/ (mg L <sup>-1</sup> )
$\text{Cl}^-$	1 830.89	$\text{F}^-$	0.9
$\text{SO}_4^{2-}$	2 024.84	$\text{Mg}^{2+}$	281.92
$\text{HCO}_3^-$	185.86		

### 1.2 失重实验

采用挂片法,试样为 5 cm × 2.5 cm × 0.2 cm 的紫铜普通冷扎板标准试片,依次用 400<sup>#</sup> 和 600<sup>#</sup> 碳化硅水砂纸打磨均匀,去离子水冲净,丙酮脱脂后干燥 24 h 称重测得尺寸待用。实验周期为 96 h,用质量分数  $w = 15\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液除膜。

### 1.3 动电位扫描极化曲线测试

采用 Model 352 电化学测试系统(美国 EG&G 公司),其中包括 Model 1273 型恒电位仪,Model 352 电化学极化曲线软件,IBM30 286 计算机,数据的采集和处理均由计算机完成。测量装置为三电极体系,参比电极为 217 型饱和甘汞电极,辅助电极为铂金电极,工作电极为环氧树脂固封的有效表面积为 10 mm × 10 mm 的紫铜试样,依次经 600<sup>#</sup> 和 800<sup>#</sup> 碳化硅水砂纸打磨均匀,丙酮除油。处理好的试样 - 0.9 V 阴极极化 1 min,静置 15 min 后,于自腐蚀电位开始阳极极化,扫描速度 0.1 mV/s;实验温度为室温。

### 1.4 交流阻抗测试

采用 Model 398 电化学测试系统(美国 EG&G

收稿日期: 1999-10-27

第一作者: 女,1974 年生,硕士生

公司),其中包括 Model 273 型恒电位仪,锁相放大器及 IBM30 286 计算机,数据的采集和处理均由计算机完成。测试装置及电极处理同上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 极化曲线测试

室温下测量铜在模拟苦咸水中阳极极化滞后环曲线如图 1 所示,其中  $J$  为电流密度,  $V$  为电极电位,说明铜在此体系中有孔蚀发生,此时溶液中的氯离子浓度为  $0.05 \text{ mol/L}$ 。铜在模拟苦咸水溶液中的动电位极化曲线如图 2 所示,由曲线(a)和(b)可以看出,  $\text{Cl}^-$  的加入引起铜自腐蚀电位和孔蚀电位负移,说明  $\text{Cl}^-$  对铜具有很强的侵蚀性。铜在没有

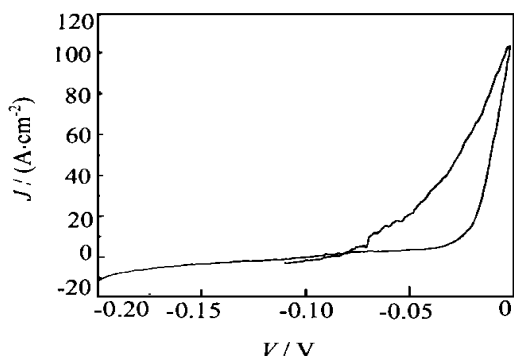
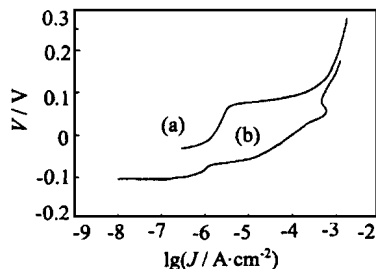


图 1 铜在模拟苦咸水溶液中的滞后环曲线

Fig. 1 Hysteresis loop of copper in the simulating bitter and brackish solution



(a) 含氯离子; (b) 不含氯离子

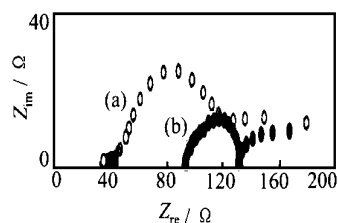
图 2 铜在含氯离子和不含氯离子的模拟苦咸水溶液中的动电位极化曲线

Fig. 2 Polarization curve of copper in the simulating bitter and brackish solution

$\text{Cl}^-$  模拟苦咸水的溶液中有孔蚀发生,说明  $\text{Cl}^-$  不是引起铜在此介质中孔蚀的决定性因素。这与文献[5,7]中所述  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  混合溶液 ( $[\text{HCO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}] < 1$ ) 会导致铜产生孔蚀的结果相一致。

### 2.2 交流阻抗测试

图 3 为铜在含氯离子和不含氯离子的模拟苦咸水溶液中的交流阻抗谱,其中  $Z_{im}$  为阻抗的虚部,  $Z_{re}$  为阻抗的实部,由图 3 可以看出铜在两种溶液中的阻抗谱呈现为具有两个时间常数的容抗曲线,由文献[8,9]可知,这是蚀孔中的弛豫过程与孔外钝化表面上的弛豫过程平行叠加的结果,说明铜试样处于孔蚀发展期,电极表面存在两个不同的反应区,一个是发生在蚀孔内基底金属表面上的反应,另一个发生在孔外钝化面上。孔内的电位远负于后者,故孔内金属表面上主要进行阳极溶解反应。与钝化面的阴极区相比,蚀孔内阳极电流密度很大,从而孔内溶液的欧姆电位降不可忽略。所以与图 3 相应的等效电路如图 4 所示,图中  $R_e$  为由参比电极与研究电极间的溶液欧姆电阻,  $C_1$  (电阻值大而忽略) 是表面



(a) 含氯离子; (b) 不含氯离子

图 3 铜在含氯离子和不含氯离子的模拟苦咸水溶液中的交流阻抗谱

Fig. 3 Nyquist plots of copper in the simulating bitter and brackish solution

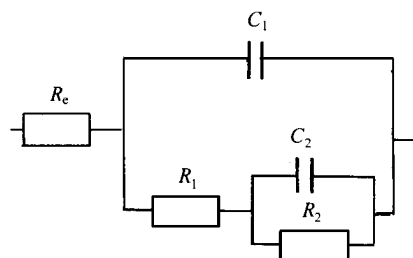


图 4 铜在模拟苦咸水溶液中的阻抗谱图 3 的等效电路图

Fig. 4 Equivalent circuit for copper in the simulating bitter and brackish solution as Fig. 3

上的界面电容,  $R_1$  是蚀孔内溶液欧姆电阻,  $R_2$  是蚀孔内的反应电阻,  $C_2$  是蚀孔内的界面电容。如图 3 所示,铜在有氯和无氯的模拟苦咸水溶液中都产生了孔蚀,且曲线(a)的  $R_e$  小于曲线(b),即  $\text{Cl}^-$  的加入降低了溶液的欧姆降,增大了金属的腐蚀倾向。

$\text{Cl}^-$  对铜具有很强的侵蚀性,但其不是铜在苦咸水溶液中发生孔蚀的决定性因素,这与前面极化曲线测试结果相同。

### 2.3 苦咸水中不同 $\text{Cl}^-$ 浓度对铜极化曲线的影响

改变模拟苦咸水溶液中的氯离子浓度,测得铜的阳极极化曲线如图 5 所示。图 5 具有典型的活化-钝化-钝化破坏阳极极化行为,实验后铜试样上表面出现蚀点。可以看出,随  $[\text{Cl}^-]$  的增加,铜的自腐蚀电位和孔蚀电位向负方向移动,而且当  $0.038 \text{ mol/L} < [\text{Cl}^-] < 0.07 \text{ mol/L}$  时,极化曲线的形状基本相同,且铜自腐蚀电位及孔蚀电位变化不大。当  $[\text{Cl}^-] = 0.09 \text{ mol/L}$  时由极化曲线可以看出其自腐蚀电位降低很大,极化电流密度相对较大。铜在纯 NaCl 溶液中不同氯离子浓度下的阳极极化曲线如图 6 所示,测试随着氯离子浓度的升高铜自腐蚀电位逐渐降低,当  $[\text{Cl}^-] = 0.07 \text{ mol/L}$  时,极化曲线上出现明显的表面膜的钝化和溶解特性。从图 5、6 可见,在同一  $\text{Cl}^-$  浓度下与纯 NaCl 溶液中的数值相比,苦咸水中铜的自腐蚀电位和孔蚀电位较正,可能是溶液中的  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等其他阴离子一定程度上抑制了  $\text{Cl}^-$  对铜的腐蚀破坏。

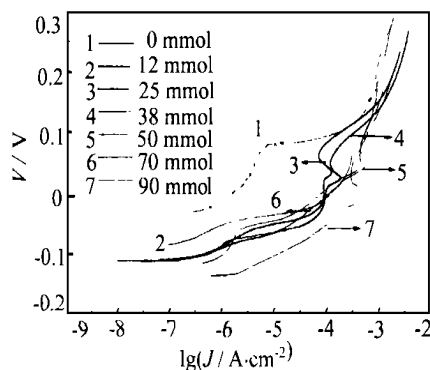


图 5 铜在含有不同浓度的 NaCl 模拟苦咸水溶液中的动电位极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of copper in the simulating bitter and brackish solutions with different concentration of NaCl

### 2.4 失重实验结果

室温下,用失重法测铜在含有不同浓度  $\text{Cl}^-$  的模拟苦咸水溶液中的腐蚀速率如图 7 所示, $v$  为腐蚀速率, $c$  为溶液浓度,当  $[\text{Cl}^-] < 0.03 \text{ mol/L}$  时,随其浓度的升高铜腐蚀速率逐渐增大,与图 5 中极化曲线在此浓度范围内  $\text{Cl}^-$  使铜的自腐蚀电位和孔蚀电位大大降低结果相一致,说明在此浓度范围内  $\text{Cl}^-$

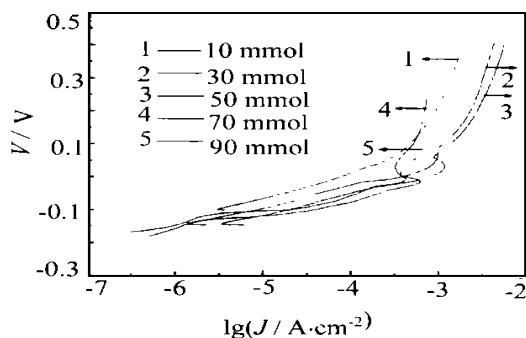


图 6 铜在含有不同浓度 NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of copper in the solutions with different concentration of NaCl

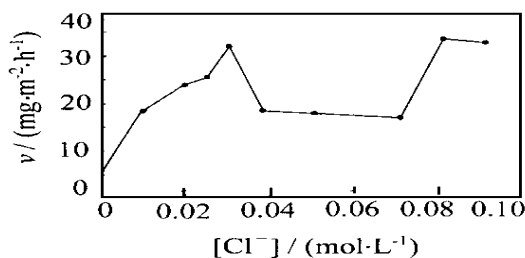


图 7 铜在含有不同浓度 NaCl 的模拟苦咸水溶液中的腐蚀速率

Fig. 7 Corrosion rates of copper in the simulating bitter and brackish solutions with different concentration of NaCl

对铜具有强烈的侵蚀性。当  $\text{Cl}^-$  浓度在  $0.03 \sim 0.04 \text{ mol/L}$  范围内,随  $\text{Cl}^-$  浓度的增大,铜腐蚀速率反而降低了。这可以用  $\text{Cl}^-$  与此时其他阴离子如  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等在铜表面的竞争吸附来解释, $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等抑制性阴离子在铜表面的吸附占主导地位,从而铜腐蚀速率降低,在  $0.04 \sim 0.07 \text{ mol/L}$  范围内, $\text{Cl}^-$  浓度增大,由于  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等抑制性阴离子在铜表面的吸附率变化不大,因而铜的腐蚀速率  $v$  变化平缓,当  $\text{Cl}^-$  浓度继续增大到  $0.07 \text{ mol/L}$  以上时, $\text{Cl}^-$  在铜表面的吸附开始占主导地位,铜表面不能形成完整的保护膜,腐蚀速率增大。

## 3 结 论

(1) 铜在模拟含氯、不含氯苦咸水溶液中呈现典型的孔蚀特征。苦咸水溶液中  $\text{Cl}^-$  存在导致了铜表面膜的破坏,与不含  $\text{Cl}^-$  的模拟苦咸水相比较,其自腐蚀电位、孔蚀电位负移,说明  $\text{Cl}^-$  对铜具有侵蚀

性。

(2) 苦咸水溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度在  $0.03 \text{ mol/L}$  以下时,对铜具有很大的侵蚀性,腐蚀速率随  $\text{Cl}^-$  浓度增大而增大。大于  $0.03 \text{ mol/L}$  时腐蚀速率降低,在  $0.04 \sim 0.07 \text{ mol/L}$  范围内,腐蚀速率变化不大,  $0.07 \text{ mol/L}$  以后随  $\text{Cl}^-$  浓度的增大,铜腐蚀速率加大。

(3) 苦咸水溶液中  $\text{Cl}^-$  使铜的自腐蚀电位和孔蚀电位负移,与纯的  $\text{NaCl}$  溶液相比较,苦咸水中的铜自腐蚀电位仍然很正,这是因为苦咸水溶液中的其他离子抑制了  $\text{Cl}^-$  对铜的破坏。

### 参 考 文 献

- [1] Drogowska M, Brossard L, Menard H. Copper dissolution in  $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$  aqueous. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(1): 39 ~ 47
- [2] 潘传智,杨迈之,蔡生民,等. 氯离子对铜或黄铜表面膜

半导体性质的影响. 物理化学学报, 1995, 9(3): 237 ~ 240

- [3] 张其宾,火时中. 铜孔蚀的引发和扩展过程的研究. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(1): 36 ~ 42
- [4] 化工部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册: 腐蚀理论试验及监测. 北京: 化学工业出版社, 1987. 75
- [5] 杨武,顾潜祥,黎焦燊,等. 金属的局部腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 1987. 61
- [6] 李世丰. 西北地区苦咸水水质及反渗透脱盐水的化学特征. 膜科学与技术, 1986, 6(3): 63
- [7] .

1997, 33(6): 597 ~ 601

- [8] 王佳,曹楚南,林海潮. 孔蚀发展期的电极阻抗频谱特征. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 261 ~ 269
- [9] 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 1982. 323 ~ 344

## The effect of $\text{Cl}^-$ on corrosion behaviour of copper in bitter and brackish solution

ZHAO Chun-mei JIA Meng-qiu HUO Jin-hua

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The electrochemical behaviors of copper in the simulating bitter and brackish solution was studied using weight method and electrochemical techniques. In the present simulating solution, copper possesses typical characteristics of pitting corrosion. And the presence of chloride ions in the above solution the shifted the corrosion and breakdown potentials towards more negative values, indicating chloride ions have an aggressive effect on copper. Nevertheless the values are still move positive, compared to the values obtained in pure chloride solutions, showing that other anions in the simulating bitter and brackish solutions, such as,  $\text{HCO}_3^-$  or  $\text{SO}_4^{2-}$ , have an inhibiting effect on copper corrosion attacked by chloride anions.

**Key words:** bitter and brackish solution; Cu;  $\text{Cl}^-$  pitting

## 我校教授入选“跨世纪优秀人才培养计划”

经学校推荐、教育部科学技术委员会组织专家评审通过,我校材料科学与工程学院教授杨万泰博士入选教育部“跨世纪优秀人才培养计划”,这是我校青年教师首次获得该项计划基金资助。

(科技处)