

阵列电极研究 F^- 对铜在 5% Na_2SO_4 溶液中 腐蚀电化学行为的影响

吴红艳, 周琼宇, 钟庆东, 盛敏奇, 王 毅, 林 海

(上海大学 上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘 要: 采用阵列电极技术、扫描电子显微镜、自腐蚀电位、极化曲线和电化学阻抗等电化学方法研究 F^- 对铜在 5% Na_2SO_4 溶液中腐蚀电化学行为的影响。结果表明: F^- 使铜表面的腐蚀电流密度增大, 自腐蚀电位负移, 电化学阻抗降低, 铜表面各区域的自腐蚀电位标准方差由 21.08 增加到 28.31, 阻抗标准方差由 1.431 增加到 2.071。 F^- 的存在使铜表面的腐蚀产物膜层的形貌及结构发生明显变化, 腐蚀产物膜层由均匀致密分布的颗粒状转变为凹凸不平、疏松的多坑状。说明 F^- 能加剧铜的腐蚀并破坏铜表面腐蚀产物膜层, 加剧局部微区腐蚀的发生, 铜腐蚀趋于不均匀。

关键词: 阵列电极; 铜; F^- ; 电化学阻抗谱; 腐蚀

中图分类号: TG 174

文献标志码: A

Effect of F^- on corrosion electrochemical behavior of copper in 5% Na_2SO_4 solution by using electrode array

WU Hong-yan, ZHOU Qiong-yu, ZHONG Qing-dong, SHENG Min-qi, WANG Yi, LIN Hai

(Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing of Shanghai,
Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Using self-corrosion potential polarization curve and electrochemical impedance spectrum, the effect of F^- on the corrosion electrochemical behavior of copper in 5% Na_2SO_4 solution was investigated by the electrode array and scanning electron microscopy. The results show that F^- makes the current density increased, self-corrosion potential and electrochemical impedance decreased. The addition of F^- leads to the variance of the self-corrosion potential increasing from 21.07 to 28.31 and that of total impedance increasing from 1.431 to 2.107. F^- makes a great change on the morphology and structure of corrosion product film, and the structure of corrosion product film on the copper surface is transformed from uniform and compact structure to porous and uneven structure, which indicates that the presence of F^- can erode a part of the corrosion product film and accelerate the localized corrosion. The corrosion of copper tends to be inhomogeneous when F^- is added.

Key words: electrode array; copper; F^- ; electrochemical impedance spectrum; corrosion

铜有优良的导电导热性、机械加工性和热稳定性, 常被称为耐腐蚀性金属之一, 但在含氧的水和含有 Cl^- 、 F^- 和 NH_4^+ 等能与铜形成络合离子的溶液中则容易被腐蚀, 从而导致其电学和力学性能降低^[1], 特

别是在强酸性或强碱性环境下, 其腐蚀更为严重。其腐蚀机理和防护技术一直是人们研究的热点, 雷惊雷^[2]等采用电化学阻抗谱法研究了铜在含 Cl^- 的弱碱性介质中的腐蚀行为, 认为 Cl^- 对 Cu_2O 的掺杂使铜表

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50571059, 50615024); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-07-0536); 教育部创新团队计划资助项目(IRT0739)

收稿日期: 2010-06-21; **修订日期:** 2010-12-20

通信作者: 钟庆东, 教授, 博士; 电话: 13391312191; E-mail: qdzhong@shu.edu.cn

面膜变得疏松, 膜的耐蚀性变差, 此结果为进一步研究铜电极的腐蚀与防护机理奠定了基础。目前, 国内外已经开展了大量有关铜及其合金在使用环境中腐蚀行为的研究^[3-7]。赵岩等^[5]应用极化曲线和电化学阻抗等电化学方法研究了覆铜板和纯铜的腐蚀电化学行为, 发现纯铜的耐蚀性优于覆铜板的, 且两者具有不同的阳极溶解过程, 根据阻抗数据可以获得电极表面膜的动态变化过程。铜制管材及容器在工业水系统的应用中, pH 值和溶解氧对铜的腐蚀有一定影响, 特别是在冶炼行业的净化水回用过程中, Cl^- 和 F^- 等杂质离子常会造成回用水管道的腐蚀。因此, 研究 F^- 对铜的腐蚀规律及腐蚀机理对铜制管的防腐具有一定的指导意义。

20 世纪六七十年代以来, 研究者采用极化曲线和电化学阻抗等电化学分析方法研究金属的腐蚀规律和腐蚀机制^[8-11]。同时, 针对金属腐蚀的随机不均匀性, 采用阵列电极多电极体系进行电化学测试并取得了大量的研究成果^[12-16], ZHONG 和 ZHANG^[16]采用丝束电极研究了防锈油膜保护行为, 表明防锈油膜有自修复能力(其中腐蚀电位的分布及其波动持续时间是评价自修复能力的两个标准), 表明该方法具有精确度高和重复性好等优点。

阵列电极已广泛应用于金属的局部腐蚀和不均匀腐蚀的研究^[17-19], 但采用此法研究 F^- 对铜在中性溶液中的腐蚀电化学行为还未见报道。为此, 本文作者采用阵列电极, 通过自腐蚀电位、极化曲线和电化学阻抗等电化学分析测试手段, 研究 F^- 对铜在 Na_2SO_4 溶液的腐蚀电化学行为。

1 实验

阵列电极由 101 根直径为 0.7 mm 的铜丝按一定的规则排列, 相互绝缘并用环氧树脂浇封固化, 每根铜丝的中心间距为 2 mm, 其结构如图 1 所示。本实验还使用了工作面积为 10 mm × 10 mm 的铜电极, 两种电极中铜的成分相同。测试前, 将电极的工作表面依次用 400#、600#、800# 和 1 000# 金相砂纸逐级打磨至镜面, 依次用去离子水、无水乙醇、丙酮和去离子水超声清洗后干燥, 置于干燥箱中备用。

实验所用溶液体系分别为 5% Na_2SO_4 溶液和 5% Na_2SO_4 +0.042%NaF 溶液。所有溶液均采用分析纯试剂和去离子水配制而成。

实验在三电极体系中进行, 电化学测试中工作电极为阵列电极或铜电极, 参比电极为饱和甘汞电极

(SCE), 辅助电极为铂电极, 所有电位均相对于 SCE。本实验中阵列电极体系的自腐蚀电位、极化曲线以及电化学阻抗等的测量都在 CHI660C 型电化学工作站(上海辰华公司生产)上进行, 测量极化曲线时的电位扫描速度为 50 mV/min, 电位扫描范围为 -0.4~0.1 V。电化学阻抗测量在开路电位下进行, 其频率范围为 10 mHz~100 kHz, 测量信号的幅值为 5 mV。电化学测试均在室温 25 °C 下进行。采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司生产)对铜表面腐蚀产物膜层的形貌和结构进行观察, 用 INCA 型 X 射线能谱仪(英国 OXFORD 公司生产)对铜腐蚀试样表面成分进行分析。

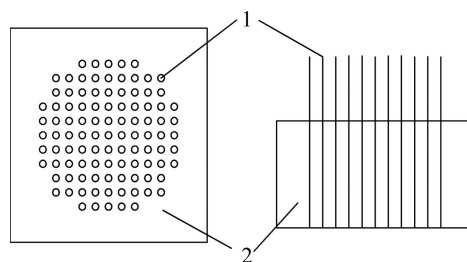


图 1 阵列电极结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrode array: 1—Copper; 2—Epoxy

2 结果与讨论

2.1 表面形貌与能谱分析

铜电极表面腐蚀产物膜层的 SEM 像如图 2 所示。图 2(a)所示为铜在 5% Na_2SO_4 溶液中所形成的表面腐蚀产物膜层, 其膜层结构均匀致密; 图 2(b)所示为图 2(a)中局部区域 A 放大的 SEM 像, 从图 2(b)可看出, 膜层的表面平整, 空隙较小, 腐蚀产物颗粒大小分布均匀, 膜层致密地附着于铜表面; 图 2(c)所示为铜在含 F^- 的 Na_2SO_4 溶液中所形成的表面腐蚀产物膜层, 膜层结构出现凹坑; 图 2(d)所示为图 2(c)中局部区域 B 放大的 SEM 像。从图 2(d)可看出: 膜层表面凹凸不平、疏松多孔、在铜表面分布极不均匀; 由于 F^- 的加入, 铜表面腐蚀产物膜层的结构发生了明显变化, 腐蚀产物膜层由均匀致密分布的颗粒状转变为凹凸不平、疏松的多坑状。

图 3 所示为铜电极表面腐蚀产物膜层的 EDS 谱。由图 3 可知, 在 Na_2SO_4 溶液中加入 F^- 后, 腐蚀产物膜层表面氧元素含量大幅增加, 其摩尔分数从 17.94% 增加到 32.57%, 这是由于 F^- 的加入破坏了表面腐蚀产物膜层的致密结构, 使得腐蚀介质能够不断地侵入铜

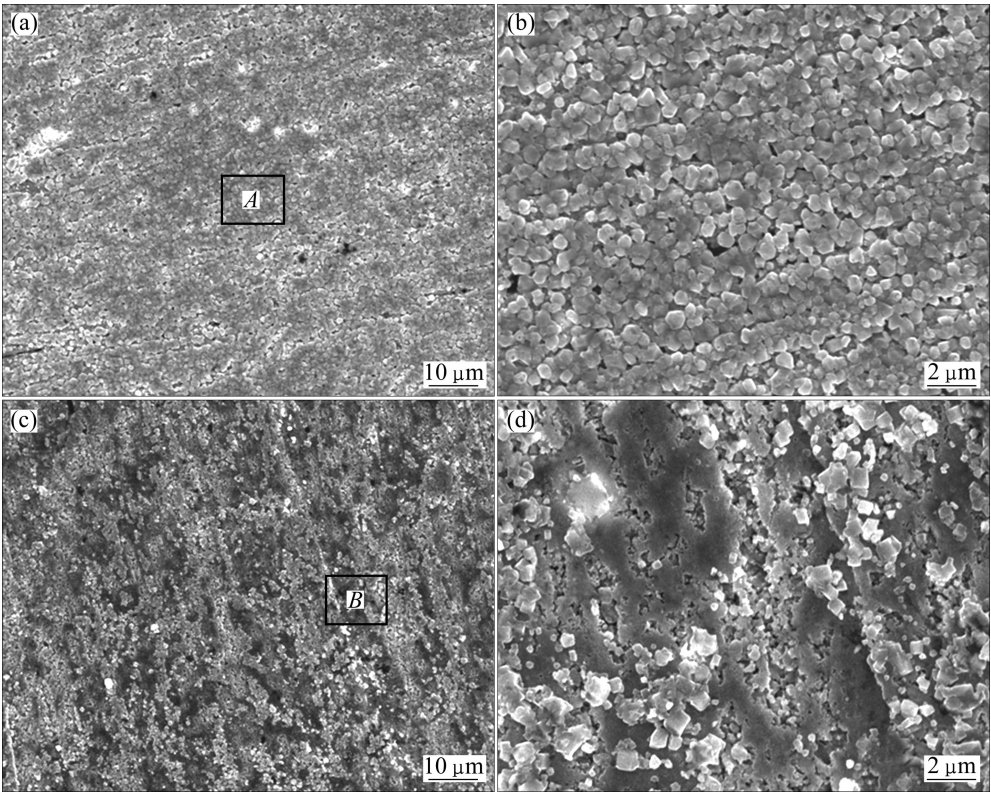


图 2 铜电极表面腐蚀产物膜层的 SEM 像

Fig.2 SEM images of corrosion product film on copper electrode surface: (a), (b) 5%Na₂SO₄; (c), (d) 5%Na₂SO₄+0.042%NaF

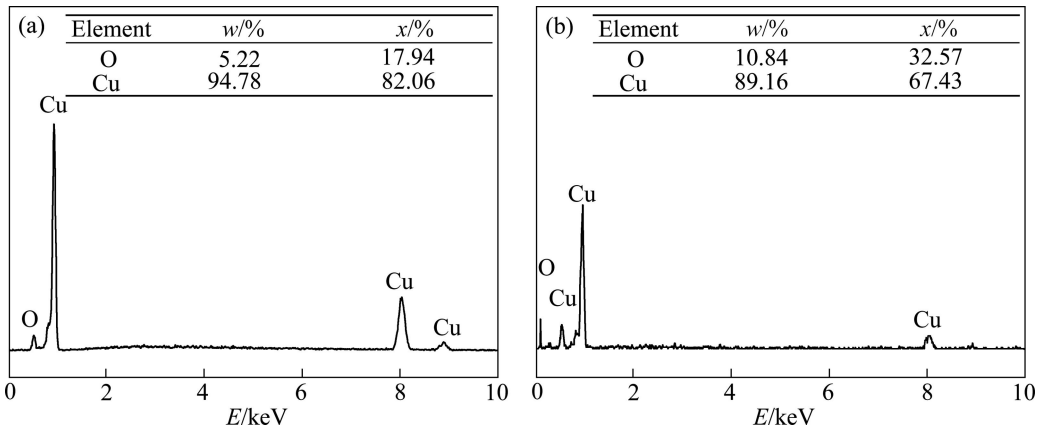


图 3 铜电极表面腐蚀产物膜层的 EDS 谱

Fig.3 EDS spectra of corrosion product films on copper electrode surface: (a) 5%Na₂SO₄; (b) 5%Na₂SO₄+0.042%NaF

表面, 并且 F⁻可以活化铜表面, 促进腐蚀反应的发生, 使得铜表面氧元素含量显著增加。此外, 含 F⁻的溶液中所产生的表面腐蚀产物中未发现 F 元素, 说明 F 元素未参与形成铜表面固态腐蚀产物的反应。

2.2 自腐蚀电位分析

图 4 所示为阵列电极在 5%Na₂SO₄ 和含 F⁻的 5%Na₂SO₄ 溶液中的自腐蚀电位分布。从图 4(a)可以看

出, 在 5%Na₂SO₄ 溶液中自腐蚀电位分布较均匀, 电位变化范围较小; 从图 4(b)可以看出, 在加入 F⁻的 Na₂SO₄ 溶液中, 阵列电极表面的自腐蚀电位差异较大、不均匀分布程度增大。不同阵列点位置的点电极电位不同, 说明点电极的不同阵列点位置间存在电化学反应差异, 即电解质溶液与铜接触时产生的腐蚀微电池存在差异。

由图 5 可以看出, 各阵列点的自腐蚀电位分布在

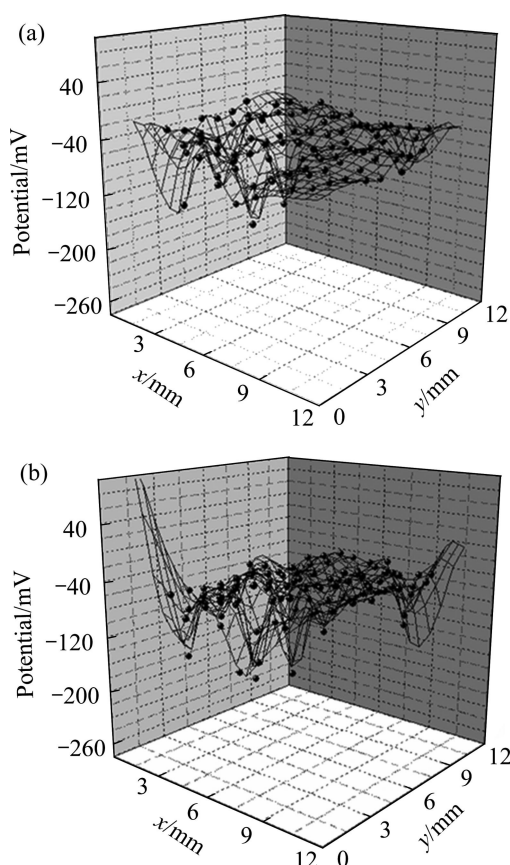


图4 阵列电极在5%Na₂SO₄和5%Na₂SO₄+0.042%NaF溶液中的自腐蚀电位分布

Fig.4 Self-corrosion potential distribution of electrode array in 5%Na₂SO₄ (a) and 5%Na₂SO₄+0.042%NaF (b) solutions (x and y are surface coordinates)

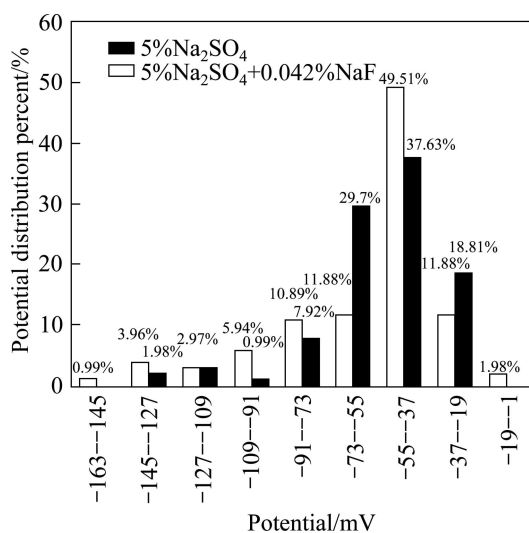
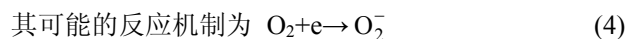
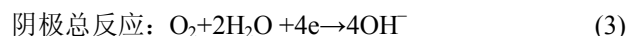


图5 阵列电极在5%Na₂SO₄和5%Na₂SO₄+0.042%NaF溶液中的自腐蚀电位分布比例

Fig.5 Potential distribution percent of electrode array in 5%Na₂SO₄ and 5%Na₂SO₄+0.042%NaF solutions

-145~-19 mV 之间, 自腐蚀电位的平均值为-53.9 mV, 加入 F⁻后, 各阵列点的自腐蚀电位分布在 -163~-1 mV 之间, 自腐蚀电位平均值下降为-59.5 mV, 即添加 F⁻后, 体系的自腐蚀电位分布范围增大, 各阵列点位置的电位呈随机、不均匀分布。通过计算得出, 5%Na₂SO₄ 溶液中铜阵列电极各点的自腐蚀电位标准方差为 21.08; 加入 F⁻后, 各点的自腐蚀电位标准方差为 28.31, 说明加入 F⁻后, 铜的自腐蚀电位分布的标准方差升高。

金属电极的自腐蚀电位在一定程度上反映金属发生腐蚀的倾向^[20], 电位值低表明此状态下金属具有较低的热力学稳定性, 发生腐蚀反应的倾向增大。在 5%Na₂SO₄ 溶液中, 铜表面的腐蚀动力学可认为是一个原电池反应过程, 反应方式如下:



所测电动势为

$$E = (\phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{OH}^-}^4}{\alpha_{\text{O}_2}}) - (\phi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \alpha_{\text{Cu}^+}) \quad (7)$$

$$E = (\phi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\ominus - \phi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^\ominus) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{Cu}^+} \alpha_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad (8)$$

加入 F⁻后, F⁻吸附在铜表面, 与所产生的暂态 Cu⁺生成表面配合物(CuF₄)²⁻, 其主要反应为



随后进一步氧化



此时, 电池电动势变为

$$E' = (\phi_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^\ominus - \phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus) + \left(\frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha_{\text{Cu}^{2+}} \alpha_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \right) \quad (11)$$

配位反应使得 Cu²⁺的活度降低, 阳极反应的电动势升高, 而阴极总反应的电动势由于氧浓度不变而未发生变化。由热力学与电化学间的换算公式 $\Delta G = -nEF$ 可知, 电动势 E 的升高使 ΔG 下降, 铜表面发生腐蚀反应的势垒降低, 腐蚀反应容易发生。

2.3 极化曲线测试和腐蚀电流密度分析

图6所示为铜电极在5%Na₂SO₄和5%Na₂SO₄+0.042%NaF溶液中的极化曲线。从图6可以看出,铜在5%Na₂SO₄溶液中的腐蚀电位为-52 mV,而在加入F⁻后的Na₂SO₄溶液中的腐蚀电位为-69 mV,腐蚀电位随着F⁻的加入发生了负移;相应地,其在5%Na₂SO₄溶液中腐蚀电流密度为0.731 μA/cm²,在含F溶液中的腐蚀电流密度增大到1.207 μA/cm²,说明F⁻的加入活化了铜表面,使铜的耐蚀性降低,这与图2所示表面腐蚀产物膜层形貌所反映的情况一致,F⁻的存在使得表面腐蚀膜层被破坏,基体在腐蚀过程中不断裸露。

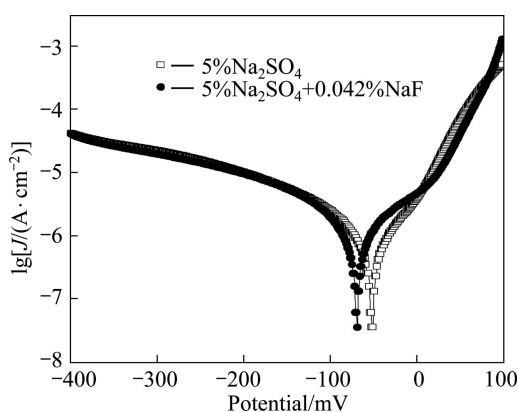


图6 铜电极在5%Na₂SO₄和5%Na₂SO₄+0.042%NaF溶液中的极化曲线

Fig.6 Polarized curves of copper electrode in 5%Na₂SO₄ and 5%Na₂SO₄+0.042%NaF solutions

基于以上的腐蚀机制,铜腐蚀应为电化学极化中的阴极和阳极过程控制。当铜浸于含F⁻溶液中时,铜表面被腐蚀产物不均匀地覆盖,阴极反应主要发生在腐蚀产物表面,设腐蚀产物表面覆盖度为 θ ,阳极反应(1)和(2)阴极总反应(3)和加F⁻后的阳极反应(9)和(10)的速度分别为

$$I_a = K_a(1-\theta)\exp(\varphi_k - \varphi_a / \beta_a) \quad (12)$$

$$I_c = K_c \theta c_{\text{OH}^-} \exp(\varphi_c - \varphi_k / \beta_c) \quad (13)$$

$$I_{a'} = K_{a'}(1-\theta)\exp(\varphi_k - \varphi_a / \beta_a) \quad (14)$$

式中: K 为系数; I_a 为阳极电流; I_c 为阴极电流; φ_a 和 φ_c 分别为阳极和阴极的平衡电位; β_a 和 β_c 分别为阳极反应和阴极反应的塔菲尔斜率。在腐蚀电位下,电极反应处于平衡状态,阳极反应和阴极反应方向的电流密度相等,即

$$I_a = I_c = I, \beta_a = \beta_c = \beta \quad (15)$$

$$\varphi = \beta / 2 \ln[K_c \theta / (K_a (1-\theta))] + \beta / [2 \ln(c_{\text{O}_2} c_{\text{OH}^-})] + (\varphi_a + \varphi_c) / 2 \quad (16)$$

$$I = (K_c K_a)^{1/2} (1-\theta)^{1/2} \theta^{1/2} c_{\text{O}_2}^{1/2} c_{\text{OH}^-}^{1/2} \exp[(\varphi_c - \varphi_a) / 2] \quad (17)$$

式中: I 为腐蚀电流; c_{O_2} 为铜表面的氧浓度; φ 为腐蚀电位。由于F⁻的活化及渗透作用,吸附在铜表面的O₂和OH⁻的浓度增大,使得式(17)所得到的腐蚀电流增大,与实验果一致。

图7所示为阵列电极在5%Na₂SO₄和含F⁻的Na₂SO₄溶液中的腐蚀电流密度分布。由图7可知,各微电极在5%Na₂SO₄溶液中腐蚀电流密度分布较均匀,腐蚀电流密度变化的范围较小,而在含F⁻的Na₂SO₄溶液中,腐蚀电流密度分布形式发生了明显的变化,各阵列点位置的腐蚀电流密度差别较大。在5%Na₂SO₄溶液中,腐蚀电流密度的平均值为0.819 μA/cm²,加入F⁻后,腐蚀电流密度平均值增加到1.225 μA/cm²。通过计算得出,阵列电极各点在5%Na₂SO₄溶液中腐蚀电流密度的标准方差为0.667,加入F⁻后,腐蚀电流密度的标准方差为1.457,即加入F⁻后,标准方差增大,使铜表面腐蚀反应程度的区域差异性增加。

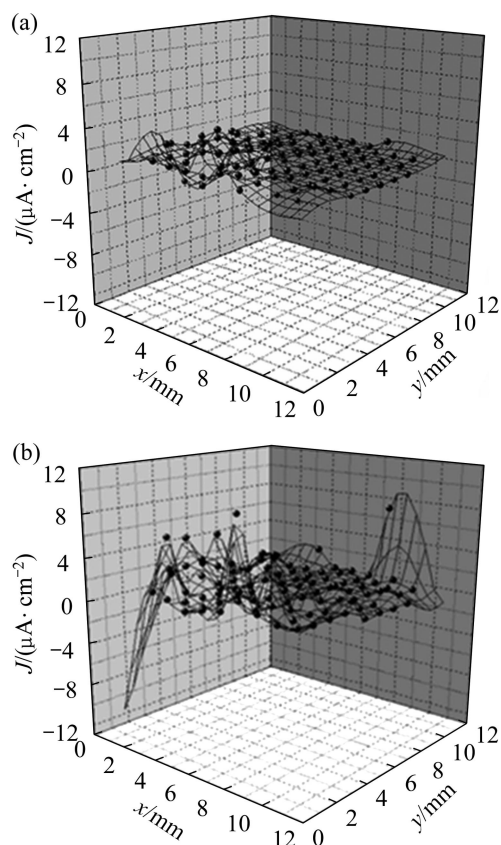


图7 阵列电极在5%Na₂SO₄和5%Na₂SO₄+0.042%NaF溶液中的腐蚀电流密度分布

Fig.7 Corrosion current density distribution of electrode array in 5%Na₂SO₄ (a) and 5%Na₂SO₄+0.042%NaF (b) solutions

图8所示为阵列电极腐蚀电流密度分布比例。从图8可知,在5%Na₂SO₄溶液中,铜阵列电极各阵点位置的腐蚀电流密度分布在0.3~4.3 μA/cm²范围内,其中,81.19%分布在0.3~1.1 μA/cm²范围内;而加入F⁻后,腐蚀电流密度分布在0.3~8.3 μA/cm²范围内,分布范围明显增大,且出现一部分较大的腐蚀电流密度分布范围(4.3~8.3 μA/cm²),说明F⁻的加入使膜层变得凹凸不平、疏松多孔,铜基体裸露处的耐蚀性降低,导致该处的腐蚀速度加快,此部分增大的腐蚀电流密度也是方差变大的主要原因。

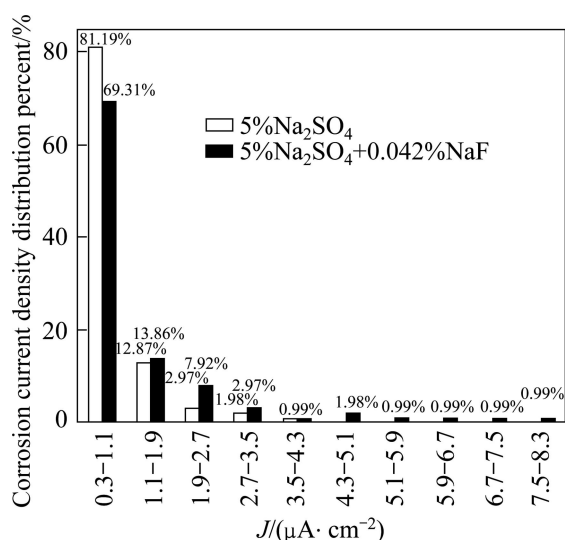


图8 阵列电极的腐蚀电流密度分布比例

Fig.8 Corrosion current density distribution percent of electrode array

2.4 电化学阻抗分析

图9所示为铜电极在5%Na₂SO₄和含F⁻的Na₂SO₄溶液中所测得的电化学阻抗谱。从图9可以看出,F⁻的加入使得电化学阻抗明显降低。

为了直观地说明电化学反应的具体过程和影响铜电极电化学反应的因素,对电化学阻抗进行等效电路分析。电荷传递可分两个过程:首先是离子在溶液中的传送过程,在等效电路中,用溶液电阻 R_{sol} 表示其对电荷传递的影响;然后是离子在电极表面的电荷传递过程,此时表面腐蚀产物膜层将对电荷传递产生影响,粗糙不平的腐蚀产物膜表面的容抗及其本身电阻将成为电荷传递的主要影响因素。电荷通过膜层后,在铜电极表面参与氧化反应,反应电阻表示为 R_f ,溶液与整个电极间的双电层电容用 C_{bl} 表示。因为腐蚀产物膜粗糙不平会产生弥散效应,其容抗修正为相位角元件 Q , Q 可用来表示由电极表面粗糙度或不均匀性引起的非法拉第过程偏离理想电容的行为。将膜层电阻表示为 R_f ,则其等效电路图可表示为图10。

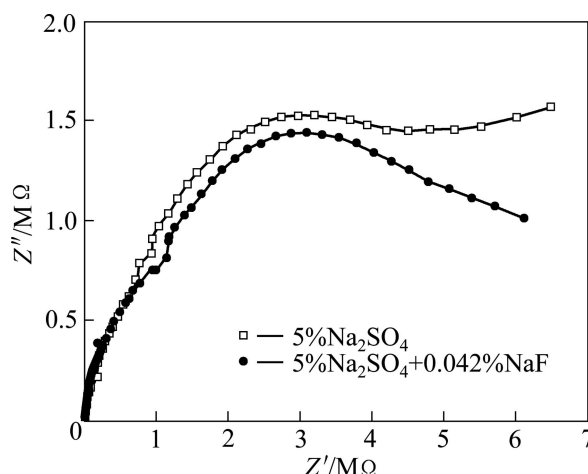


图9 铜电极在5%Na₂SO₄和5%Na₂SO₄+0.042%NaF溶液中的交流阻抗谱

Fig.9 Nyquist diagram of copper electrode in 5%Na₂SO₄ and 5%Na₂SO₄+0.042%NaF solutions

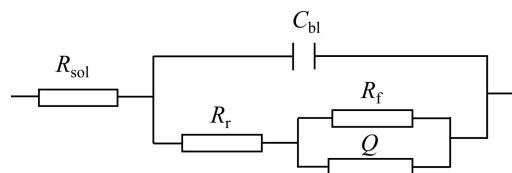


图10 铜电极在Na₂SO₄溶液中的等效电路

Fig.10 Equivalent circuit of copper electrode in Na₂SO₄ solutions

根据图10所示的等效电路可以得出铜在所研究的溶液体系中总阻抗 Z 的计算式为

$$Z = R_{sol} + 1 / \{ (1/Z_{C_{bl}}) + 1/[R_f + 1/(1/Z_Q + 1/R_f)] \} \quad (18)$$

$$\text{其中: } Z_{C_{bl}} = -j \frac{1}{\omega C_{bl}} \quad (19)$$

$$Z_Q = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n} = \frac{1}{Y_0} \omega^{-n} [\cos(\frac{n\pi}{2}) - j\sin(\frac{n\pi}{2})] \quad (20)$$

式中: n 为与 Q 有关的参数,它是无量纲指数,称为“弥散指数”^[21]; ω 表示频率; j 为虚数单位。对于实际抛光电极, n 总小于1.0,并且 n 越小,电极表面越粗糙^[22]。

将实验所得到的电化学阻抗数据代入总阻抗计算式,对实验所测的非线性值联立方程组进行求解,计算出各元件的拟合值,其结果见表1。由表1可知,膜层粗糙所引起的弥散效应 Z_Q 及膜层电阻 R_f 远远大于其他拟合值,说明膜层阻抗为电荷传递的决定性因素,膜层的状态决定其总阻抗的大小,加入F⁻后,铜

表面双电层电容、溶液电阻和反应电阻变化极小,且数量级远小于表面腐蚀膜层影响因素 Z_O 和 R_f ,故可以忽略不计。且加入 F^- 后, n 值变小,说明 F^- 的加入使得电极表面膜层不均匀度增大; R_f 远大于 R_r 和 R_{sol} ,且 R_f 由 $7.264\text{ M}\Omega$ 减小到 $6.527\text{ M}\Omega$,说明 R_f 是主要的影响因素,膜层电阻和膜层电容性的明显减小表明 F^- 破坏表面膜层结构,膜层厚薄不一,使膜层容易被腐蚀,总阻抗值减小。

表 1 铜电极各等效元件的拟合值

Table 1 Fitted values of circuit elements of copper electrode

$c(F^-)/$ (mmol·L ⁻¹)	$C_{bl}/$ 10^{-8} F	$R_f/\text{k}\Omega$	$R_{sol}/\text{k}\Omega$	$Z_O/\text{M}\Omega$	$R_f/\text{M}\Omega$
0	0.978	1.225	1.71	$3.47 \times (j\omega)^{-0.554}$	7.264
10	1.092	1.203	1.78	$5.19 \times (j\omega)^{-0.533}$	6.527

根据表 1 中各元件的拟合值求出总阻抗,然后将计算得到的阻抗值和实验数据相比较并作图。图 11 所示为铜电极在 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液和含 F^- 的 Na_2SO_4 溶液中的电化学阻抗。从图 11 可知,计算得到的阻抗值和

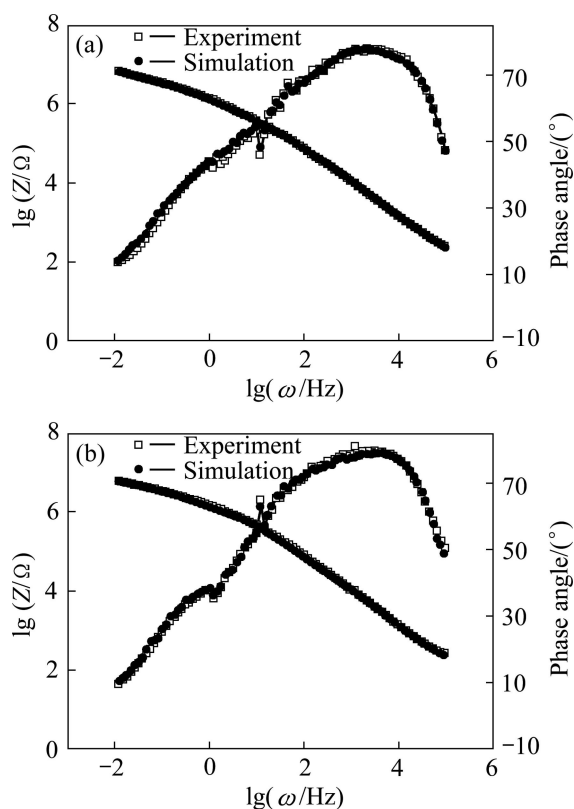


图 11 铜电极在 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4+0.042\%\text{NaF}$ 溶液中的电化学阻抗

Fig.11 EIS of copper electrode in $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ (a) and $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4+0.042\%\text{NaF}$ (b) solutions

实验所得的实际值吻合良好。这说明此等效电路可以很好地描述铜电极在 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液和含 F^- 的 Na_2SO_4 溶液中的电化学过程,从而进一步验证了此等效电路的合理性。

阵列电极在 Na_2SO_4 溶液和含 F^- Na_2SO_4 溶液中于 1 kHz 下的总阻抗分布分别如图 12(a)和(b)所示。从图 12 可看出,各微电极在 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的总阻抗值分布均匀;而在含 F^- Na_2SO_4 溶液中,各微电极的总阻抗值差异很大。这表明铜表面腐蚀产物膜层生长不均匀,不同位置的厚度差异较大,在腐蚀产物膜层厚度较小处,阻抗值相应较小;同时,各微电极表面存在局部微区腐蚀,这对阻抗值的均一性也产生了很大影响。

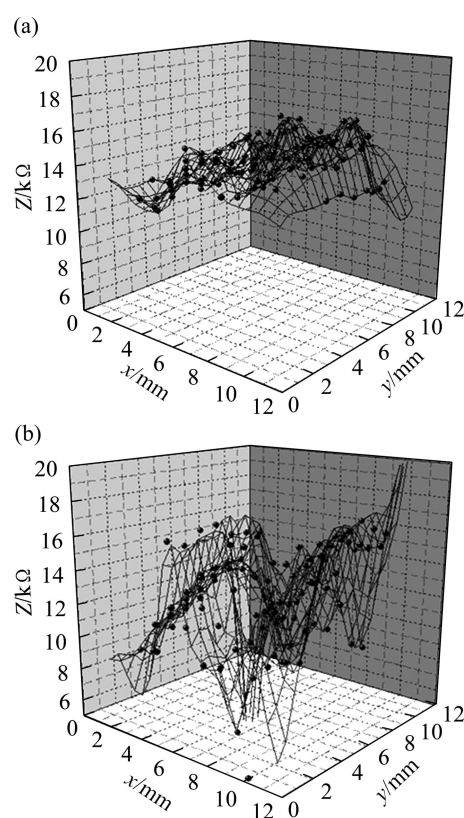


图 12 阵列电极在 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4+0.042\%\text{NaF}$ 溶液中的总阻抗分布

Fig.12 Total impedance distribution of electrode array in $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ (a) and $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4+0.042\%\text{NaF}$ (b) solutions

图 13 所示为阵列电极的总阻抗分布比例。从图 13 可知,在 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中,阵列电极各阵列点位置的总阻抗值分布在 $10\sim 18\text{ k}\Omega$ 范围;加入 F^- 后,总阻抗值分布在 $2\sim 20\text{ k}\Omega$ 之间,分布范围明显增大。在 $5\%\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中,总阻抗的平均值为 $13.95\text{ k}\Omega$,加入 F^- 后,总阻抗的平均值减小到 $12.69\text{ k}\Omega$ 。说明加入

F⁻后,腐蚀更为严重。通过计算得出,在5%Na₂SO₄溶液中总阻抗值的标准方差为1.431,加入F⁻后,总阻抗值的标准方差为2.071,即加入F⁻后总阻抗值的标准方差增大。由此可知,加入F⁻后,铜表面的总阻抗分布趋于不均匀,说明铜表面不同位置腐蚀产物膜层的厚度差异较大。

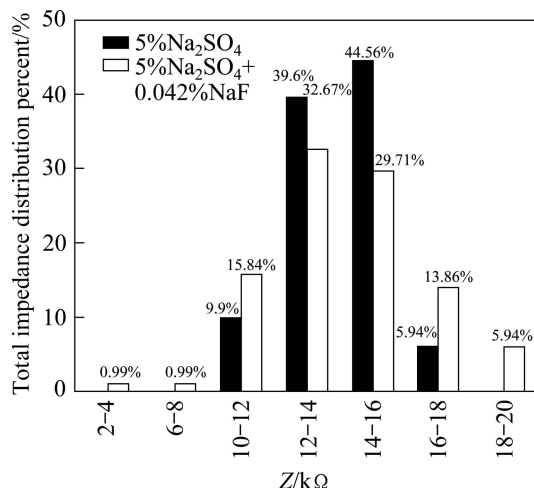


图13 阵列电极在5%Na₂SO₄和5%Na₂SO₄+0.042%NaF溶液中总阻抗的分布比例

Fig.13 Total impedance distribution percent of electrode array in 5%Na₂SO₄ and 5%Na₂SO₄+0.042%NaF solution

3 结论

1) F⁻的加入使铜表面生成的腐蚀产物膜层的形貌及结构明显发生变化,破坏了腐蚀产物膜层,腐蚀产物由均匀致密分布的颗粒状转变为凹凸不平、疏松多孔的坑状,表明不同位置腐蚀产物膜层的厚度差异较大。

2) 铜电极在含F⁻的Na₂SO₄溶液中的腐蚀电位负移,腐蚀电流密度由0.731 μA/cm²增大到1.207 μA/cm²,电化学阻抗减小,微电极中各阵列点的自腐蚀电位、腐蚀电流密度和1 kHz下的总阻抗分布趋于不均匀,F⁻的存在使得铜表面各区域的自腐蚀电位标准方差由21.08增加到28.31,总阻抗值的标准方差由1.431增大到2.071。表明加入F⁻能降低腐蚀反应势垒,促使铜电极局部微区腐蚀的发生,使铜的耐腐蚀性能减弱,其腐蚀趋于不均匀。

REFERENCES

[1] 周虎林. 金属铜防腐膜的电化学制备及性能研究[D]. 合肥:

合肥工业大学, 2007: 1-3.

ZHOU Hu-lin. Electrochemical preparation and characterization of anticorrosive film on copper[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2007: 1-3.

[2] 雷惊雷, 李凌杰, 蔡生民, 张胜涛, 李 荻, 杨迈之. 弱碱性介质中氯离子对铜电极腐蚀行为的影响[J]. 物理化学学报, 2001,17(12): 1107-1111.

LEI Jing-lei, LI Ling-jie, CAI Sheng-min, ZHANG Sheng-tao, LI Di, YANG Mai-zhi. Effect of Cl⁻ on the corrosion behavior of copper electrode in weak alkaline medium[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2001, 17(12): 1107-1111.

[3] EL-EGAMY S S. Corrosion and corrosion inhibition of Cu-20%Fe alloy in sodium chloride solution[J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 928-937.

[4] VERA R, DELGADO D, ROSALES B M. Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors. Part 2: Pure copper[J]. Corrosion Science, 2007, 49(7): 2329-2350.

[5] 赵 岩, 林昌健, 李 彦, 杜荣归, 王景润. 覆铜板在NaCl溶液中的腐蚀电化学行为[J]. 物理化学学报, 2007, 23(9): 1342-1346.

ZHAO Yan, LIN Chang-jian, LI Yan, DU Rong-gui, WANG Jing-run. Electrochemical corrosion behavior of copper clad laminate in NaCl solution[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(9): 1342-1346.

[6] KEAR G, BARKER B D, WALSH F C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—A critical review[J]. Corrosion Science, 2004, 46(1): 109-135.

[7] MORETTI G, GUIDI F. Tryptophan as copper corrosion inhibitor in 0.5 mol/L aerated sulfuric acid[J]. Corrosion Science, 2002, 44(9): 1995-2011.

[8] WALTER G W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals[J]. Corrosion Science, 1986, 26(9): 681-703.

[9] TAN C G, JIANG W J, ZHANG Z C, WU, X Q, LIN J G. The effect of Ti-addition on the corrosion behavior of the partially crystallized Ni-based bulk metallic glasses[J]. Material Physics and Chemistry, 2008, 108(1): 29-32.

[10] ARAB S T, EMRAN K M. Structure effect of some thiosemicarbazone derivatives on the corrosion inhibition of Fe₇₈B₁₅Si₉ glassy alloy in Na₂SO₄ solution[J]. Materials Letters, 2008, 62(6/7): 1022-1032.

[11] WLOKA J, BURKLIN G, VIRTANEN S. Influence of second phase particles on initial electrochemical properties of AA7010-T76[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 2055-2059.

[12] 刘小平, 陆君涛, 查全性. 微电极的稳态可逆极化曲线[J]. 物理化学学报, 1992, 8(3): 424-428.

LIU Xiao-ping, LU Jun-tao, ZHA Quan-xing. The steady-state

- reversible polarization curves of micro-electrode[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1992, 8(3): 424–428.
- [13] WANG T, TAN Y J. Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(8): 2274–2290.
- [14] ZHONG Q D. Wire beam electrode: A new tool for investigating electrochemical inhomogeneity of oil coatings[J]. *Progress Organic Coating*, 1997, 29(6): 279–285.
- [15] ZHONG Q D. A novel electrochemical testing method and its use in the investigation of the self-repairing ability of temporarily protective oil coating[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(6): 1247–1256.
- [16] ZHONG Q D, ZHANG Z. Study of anti-contamination performance of temporarily protective oil coatings using wire beam electrode[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(12): 2777–2787.
- [17] AUNG N N, TAN Y J. Monitoring localized corrosion in inhibited solutions using wire beam electrode-noise signatures method[J]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2006, 41(3): 263–272.
- [18] AUNG N N, TAN Y J. Monitoring pitting-crevice corrosion using the WBE-noise signatures method[J]. *Materials and Corrosion*, 2006, 57(7): 555–561.
- [19] ZHONG Q D. Study of corrosion behavior of mild steel and copper in thin film salt solution using the wire beam electrode[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(5): 909–916.
- [20] 王巧玲, 黄桂芳. 用丝束电极研究 NaNO_2 对钢铁防护性能的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2008, 39(2): 317–321.
- WANG Qiao-lin, HUANG Gui-fang. Effect of sodium nitrite on corrosion of mild steel by using wire beam electrode[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2008, 39(2): 317–321.
- [21] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 213–227.
- ZHA Quan-xing. *Kinetics of electrode processes*[M]. Beijing: Science Press, 2002: 213–227.
- [22] 曹楚南. 电化学腐蚀原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 169–180.
- CAO Chu-nan. *Principles of electrochemical corrosion*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 169–180.

(编辑 陈卫萍)