

# 大气环境中 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 对铜的电化学腐蚀行为比较

刘伟<sup>1</sup>, 蒋以奎<sup>2</sup>, 葛红花<sup>2</sup>

(1. 贵州电力试验研究院, 贵阳 550002;

2. 上海电力学院 上海热交换系统节能工程技术研究中心, 上海市电力材料防护与新材料重点实验室, 上海 200090)

**摘要:** 采用电化学阻抗谱和极化曲线比较研究了含有 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的大气环境中铜电极在液膜中的电化学腐蚀行为。结果显示, 随着 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 含量的增加, 铜电极的电荷转移电阻和膜电阻减小, 双电层电容和膜电容增大, 同时铜电极的腐蚀电位负移, 腐蚀电流密度增大, 大气中的 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 可能通过改变铜电极表面腐蚀产物的组成, 降低电极反应阻力, 促进铜的阳极溶解过程, 加速铜的腐蚀。在相同质量浓度下, 两种腐蚀性气体中 H<sub>2</sub>S 对铜的侵蚀性更大。

**关键词:** 铜; 大气腐蚀; SO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>S; 电化学阻抗谱; 极化曲线

**中图分类号:** TG174      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-748X(2015)10-0934-04

## Comparison of Electrochemical Corrosion Behavior of Copper in Liquid Film in Atmosphere Containing SO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S

LIU Wei<sup>1</sup>, JIANG Yi-kui<sup>2</sup>, GE Hong-hua<sup>2</sup>

(1. Guizhou Electric Power Research Institute, Guiyang 550002, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Energy-Saving in Heat Exchange Systems, Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** The electrochemical corrosion behavior of copper in liquid film under atmospheric condition containing SO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S was comparatively analyzed using electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves. Results indicate that the addition of SO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S to the atmosphere decreases the charge transfer resistance and surface film resistance, enlarges the double-layer capacitance and surface film capacitance of copper electrode. The corrosion potential of copper shifts negatively and corrosion current density increases with the increase of concentration of SO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S. The existence of H<sub>2</sub>S or SO<sub>2</sub> in the atmosphere may change the composition of corrosion products on copper electrode surface, reduce the electrode reaction resistance, promote the anodic dissolution and accelerate the corrosion of copper. H<sub>2</sub>S exhibits greater corrosion to copper among the two kinds of air pollutants at the same concentration.

**Key words:** copper; atmospheric corrosion; SO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>S; electrochemical impedance spectroscopy; polarization curve

随着工业、交通业的发展,我国大气环境日益恶化,部分地区污染气体严重超标。SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 是常见的工业大气污染物,多数源于含硫燃料的燃烧和金属的熔炼过程。SO<sub>2</sub> 及相关的酸性物质已经成为最主要的大气腐蚀性气体。研究表明,在 O<sub>2</sub> 存在条件下,大气中的腐蚀性气体对金属的安全使用造成了严重威胁<sup>[1-3]</sup>。

在电力生产中,安全可靠的电力供应非常重要。

输变电设备和线路一般布局在用电需求大的区域,如高耗能企业集中区域或人口集中的区域,而这些区域往往大气污染比较严重。因此,多数变电设备和线路周围的大气环境比较恶劣。

据对国内某区域电网腐蚀情况调查<sup>[4]</sup>,该区域遭受严重腐蚀的变电站约占 4%,较重腐蚀的约占 6%;遭受严重腐蚀的刀闸设备约占 4%,母线约占 2%,设备间导线约占 2%,裸露接地线约占 3%;设备外壳严重腐蚀的约占 4%。从材料来看,铜的导电性能良好,但铜也是遭受腐蚀最严重的设备材料之一。在该区域内,3%的铜材和 8%的铜镀锌设备均发生严重腐蚀;3%的铜材和 11%的铜镀锌设备发生较重腐蚀;4%的铜材和 14%的铜镀锌设备发

收稿日期: 2015-04-11

基金项目: 上海市科委项目(10DZ2210400; 14DZ2261000)

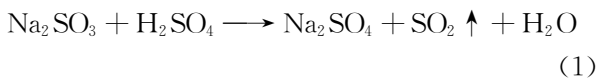
通信作者: 刘伟(1972-), 高级工程师, 本科, 从事电厂化学及环保工作, 021-65700719, gzsyyllw2053@sina.com

生轻微腐蚀。大气腐蚀与电压等级有关,在该区域 11 座 500 kV 变电站中,36% 腐蚀情况严重,9% 遭受较严重腐蚀。对腐蚀较严重的输变电设备和线路调查发现,受到腐蚀损坏威胁的输变电设备和线路周边的大气环境都存在不同程度的污染,大气环境中都检测到了 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NO<sub>x</sub> 以及 NH<sub>3</sub> 等污染气体<sup>[5-6]</sup>,其中硫化物是主要的腐蚀性气体。本工作采用电化学方法比较研究了大气中 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 对电力设备常用金属铜的腐蚀影响。

### 1 试验

参考文献<sup>[7-8]</sup>制作了三电极电化学电池。试验材料采用工业纯铜(>99.5%) (工作面积 0.5 cm<sup>2</sup>),中间方形槽(10 mm×3 mm×5 mm)存储电解液并安放铂片作辅助电极,铂片放置与电极表面尽量齐平,以减小工作电极和辅助电极间的电阻。圆形槽(槽宽 4 mm,槽深 4 mm)用于存放电解液并安放铂丝圈作参比电极,所有导线均从电极背后引出。

大气腐蚀试验箱为 370 L 的有机玻璃箱,腐蚀性气体 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 的制备分别通过以下反应:



试验电解液为 0.28 mol/L NaCl+1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.16 mol/L NaHCO<sub>3</sub>。用镜头纸控制液膜厚度<sup>[9]</sup>,使用甘油水溶液控制环境湿度。试验温度为(18±2) °C,湿度为 97%,液膜厚度约 30 μm。试验前工作电极经砂纸逐级打磨至 6 号后,再用酒精脱脂,去离子水冲洗。

电化学试验采用美国 PARC EG&G M283 恒电位仪、PARC M1025 频率分析仪。电化学阻抗谱的测定在开路电位下进行,采用 M398 测试软件,测试频率范围为 0.05 Hz~100 kHz,交流激励信号幅值为 5 mV。极化曲线测试采用 M352 软件系统,扫描速率 1 mV/s。阻抗谱拟合采用 ZView 软件。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 电化学阻抗谱

图 1 为铜电极/液膜体系在含不同质量浓度 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的大气中的电化学阻抗谱。可以看出,随着大气中 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 含量的增加,阻抗值明显减小,即 SO<sub>2</sub> 的增加使铜腐蚀反应阻力减小,促进了薄层液膜下铜的腐蚀。

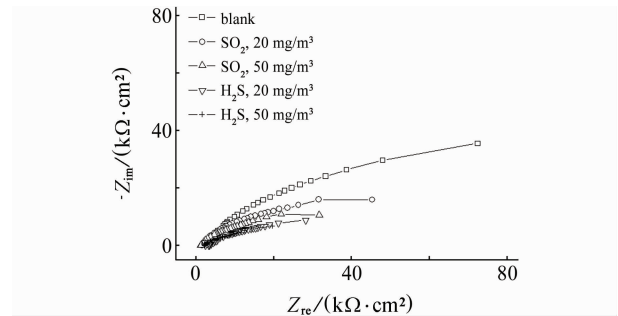


图 1 铜电极/液膜体系在含不同浓度 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 大气中的电化学阻抗谱

Fig. 1 Nyquist plots of copper electrode /liquid film system in atmosphere containing SO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S at different concentrations

结合文献<sup>[8-9]</sup>和图 1,铜在液膜中的电化学阻抗谱高频部分被认为是由于薄层液膜不均匀或腐蚀产物引起的;低频部分则主要体现了金属在薄层液膜中的电化学反应特征。采用图 2 的等效模拟电路对电化学阻抗谱进行拟合,结果见表 1,其中 R<sub>s</sub> 为溶液电阻,R<sub>1</sub> 为高频电阻,Q<sub>1</sub> 为代表高频电容的常相角元件,一般认为高频电阻和电容是由于金属表面腐蚀产物或电流的不均匀分布引起的,在这个体系中主要反映的是膜电阻;R<sub>2</sub> 和 Q<sub>2</sub> 分别为电荷转移电阻和代表双电层电容的常相角元件。在对实际体系进行阻抗谱测定时,由于测得的电容往往偏离“纯电容”,拟合时引入了常相角元件 Q 来替代电容 C。常相角元件 Q 的阻抗  $Z_Q = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-n}$ ,其中 Y<sub>0</sub> 和 n 是 Q 的两个参数,一般 0<n<1,当 n=1 时,Q 相当于纯电容,此时 Y<sub>0</sub>=C。

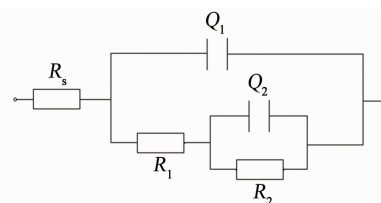


图 2 等效电路图

Fig. 2 Equivalent circuit

由表 1 可见,在不含污染性气体的自然大气环境中溶液电阻 R<sub>s</sub> 较大,而在含有腐蚀性气体 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的环境中,溶液电阻出现一定程度的下降,这主要是由于 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的溶入导致液膜的电导率增大。

在含 SO<sub>2</sub> 的大气环境中,铜电极在液膜中的高频电阻 R<sub>1</sub> 和电荷转移电阻 R<sub>2</sub> 均随着大气中 SO<sub>2</sub>

表 1 铜电极/液膜体系在含不同含量 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 大气中的阻抗谱拟合参数

Tab. 1 Fitting results of EIS of copper electrode/liquid film system in atmosphere containing SO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S

污染气体	$c/(mg \cdot m^{-3})$	$R_s/(k\Omega \cdot cm^2)$	$R_1/(k\Omega \cdot cm^2)$	$Y_{01}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$n_1$	$R_2/(k\Omega \cdot cm^2)$	$Y_{02}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$n_2$
—	0	2.71	66.08	8.79	0.70	69.32	35.66	0.76
SO <sub>2</sub>	20	1.68	32.14	9.79	0.69	29.29	48.34	0.84
	50	1.34	16.25	11.58	0.71	25.91	46.28	0.75
H <sub>2</sub> S	20	2.63	18.84	14.15	0.62	19.32	103.1	0.76
	50	1.79	10.00	16.15	0.66	18.56	108.4	0.70

含量的增加而逐渐减小,而高频电容和双电层电容则出现增大。大气中的 SO<sub>2</sub> 加速了铜电极的腐蚀反应速度。

研究表明<sup>[10-12]</sup>,铜及其合金在洁净的大气环境中,表面形成了致密的 Cu<sub>2</sub>O 膜,对铜电极具有较好的保护作用;而当大气中含有 SO<sub>2</sub> 时,铜表面液膜因 SO<sub>2</sub> 的溶入而呈酸性,使铜电极表面的 Cu<sub>2</sub>O 氧化物膜受到破坏,随后裸露出的基体铜发生腐蚀溶解,形成溶解度较小、疏松多孔的化合物 Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub> 附着在电极表面<sup>[10]</sup>。由表 1 可见该物质的保护性明显不如 Cu<sub>2</sub>O 膜,导致膜电阻 R<sub>1</sub> 和电荷转移电阻 R<sub>2</sub> 的下降。

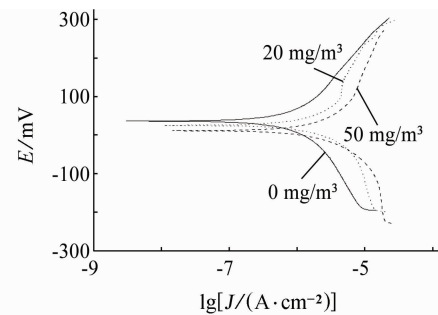
相对于 SO<sub>2</sub>,大气中 H<sub>2</sub>S 的存在并不普遍,但时有发生。对处于城市周边的污水及养殖场、沼泽地等附近的变电站, H<sub>2</sub>S 含量在 0.5~4 mg/m<sup>3</sup> 范围,最高可达 65 mg/m<sup>3</sup><sup>[13]</sup>,由于 H<sub>2</sub>S 而造成变电站露天布置设备铜部件腐蚀、特别是由细铜线编制的接电线的腐蚀报废时有发生。在含 H<sub>2</sub>S 的大气环境中,铜表面致密的 Cu<sub>2</sub>O 保护膜将逐步转变为 CuS,该物质是一种疏松、黑色的腐蚀产物,不但不能对铜基体起到保护作用,还会因易于吸附水分而促进铜的腐蚀<sup>[13-14]</sup>。表 1 显示,随着大气中 H<sub>2</sub>S 含量的增加,铜电极在液膜中的高频膜电阻 R<sub>1</sub> 和电荷转移电阻 R<sub>2</sub> 也都出现了下降,铜电极的耐蚀性能降低。

比较大气中腐蚀性气态污染物 SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 对铜电极的侵蚀性,在相同质量浓度下,大气中的 H<sub>2</sub>S 使液膜中铜电极的膜电阻和电荷转移电阻的下降幅度更大,具有更强的侵蚀性,这可能与 CuS 的保护性不及 Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub> 有关。

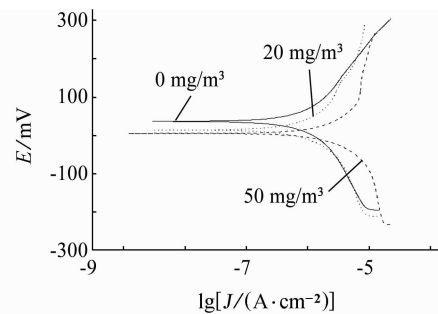
## 2.2 极化曲线

图 3 为铜电极/液膜体系在含不同质量浓度 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的大气环境中的极化曲线,表 2 为通过极化曲线获得的铜电极腐蚀电位和腐蚀电流密度。可以看出,随着大气中 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 质量浓度的增

加,腐蚀电位负移,腐蚀电流密度增大,腐蚀性气体促进了铜电极的阳极去极化。在不含腐蚀性气体的环境中,铜电极的腐蚀电流密度为 1.46 μA/cm<sup>2</sup>,在含 50 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> 的大气环境中,铜电极的腐蚀电流密度增大到 7.32 μA/cm<sup>2</sup>,而在含相同含量 H<sub>2</sub>S



(a) SO<sub>2</sub>



(b) H<sub>2</sub>S

图 3 铜电极/液膜体系在含不同质量浓度 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 大气中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of copper electrode /liquid film system in atmosphere containing different concentrations of SO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S

表 2 极化曲线相关电化学参数拟合

Tab. 2 Fitting results of polarization curves

电化学参数	$c_{SO_2}/(mg \cdot m^{-3})$			$c_{H_2S}/(mg \cdot m^{-3})$		
	0	20	50	0	20	50
$E_{corr}/mV$	37.3	29.0	13.0	37.3	14.5	4.5
$J_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$	1.46	5.28	7.32	1.46	15.40	28.10

的大气中铜电极的腐蚀电流密度增大到 28.1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。极化曲线结果进一步说明,大气中 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的存在促进了铜电极的腐蚀过程。

### 3 结论

铜电极/液膜体系在含不同质量浓度 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 的大气环境中,随着 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 含量的增加,铜电极的高频膜电阻和电荷转移电阻均逐渐减小,铜电极的耐蚀性能降低。在相同质量浓度下,大气中的 H<sub>2</sub>S 对铜电极具有更大的侵蚀性,这可能与 H<sub>2</sub>S 环境中铜表面生成的 CuS 的保护作用差有关。极化曲线测试结果说明,随着大气中 SO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 质量浓度的增加,铜电极的腐蚀电位负移,腐蚀电流密度增大,这两种腐蚀性气体均促进了铜电极的阳极去极化。

#### 参考文献:

- [1] KUSMIEREK E, CHRZESCIJANSKA E. Atmospheric corrosion of metals in industrial city environment [J]. Data in Brief, 2015, 3: 149-154
- [2] PERSSON D, PROSEK T, LEBOZEC N, et al. Initial SO<sub>2</sub>-induced atmospheric corrosion of ZnAlMg coated steel studied with in situ infrared reflection absorption spectroscopy [J]. Corrosion Science, 2015, 90: 276-283.
- [3] MORCILLO M, CHICO B, DIAZ I, et al. Atmospheric corrosion data of weathering steels: A review [J]. Corrosion Science, 2013, 77: 6-24.
- [4] 王平, 孙心利, 马东伟, 等. 输变电设备大气腐蚀情况调查 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 525-526.
- [5] 原徐杰, 张俊喜, 季献武, 等. 电力输电杆塔用镀锌钢在污染环境中的腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(1): 13-18.
- [6] 陈云, 强春媚, 王国刚, 等. 输电铁塔的腐蚀与防护 [J]. 电力建设, 2010(8): 55-58.
- [7] 蔡兰坤. 金属质文物大气腐蚀控制的缓蚀剂保护方法及作用机理研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2001, 11.
- [8] WALL F D, MARTINEZ M A, MISSERT N A. Characterizing corrosion behavior under atmospheric conditions using electrochemical techniques [J]. Corrosion Science, 2005, 47: 17-23.
- [9] 徐乃欣, 张承典, 丁翠红. 加速大气腐蚀试验的一个新方案 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(3): 228-232.
- [10] 严川伟, 何毓番, 林海潮, 等. 铜在含 SO<sub>2</sub> 大气中的腐蚀初期规律和机理 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5): 645-648.
- [11] 杨敏, 王振尧. 铜的大气腐蚀研究 [J]. 装备环境工程, 2006, 3(4): 38-44.
- [12] FITZGERALD K P, NAIEN J, ATRENS A. The chemistry of copper patination [J]. Corrosion Science, 1998, 40(12): 2029-2050.
- [13] 任汉涛, 银朝晖, 王平, 等. 电网铜材在含 H<sub>2</sub>S 大气中的腐蚀研究现状 [J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(11): 1074-1112.
- [14] 万红敬, 黄红军, 胡建伟, 等. 三种铜缓蚀剂抗 H<sub>2</sub>S 腐蚀性能研究 [J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 47-51.
- [25] CHANG K, CHEN W X. In situ synthesis of MoS<sub>2</sub>/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries [J]. Chemical Communications, 2011, 47: 4252-4254.
- [26] WU Z Z, WANG D Z, WANG Y, et al. Preparation and tribological properties of MoS<sub>2</sub> nanosheets [J]. Advanced Engineering Materials, 2010(12): 534-538.
- [27] RAMANRISHNA M H S S, GOMATHI A, MANNA A K, et al. MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> analogues of graphene [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2010, 49: 4059-4062.
- [28] CIZAIRE L, VACHER B, MOGNE T L, et al. Mechanism of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160: 282-287.
- [29] ZHAO B, HUANG H, JIANG P, et al. Flexible counter electrodes based on mesoporous carbon aerogel for high-performance dye-sensitized solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115: 22615-22621.
- [30] BAJPAI T, ROY S, KULSHRESTHA N, et al. Graphene supported nickel nanoparticle as a viable replacement for platinum in dye sensitized solar cells [J]. Nanoscale, 2012(4): 926-930.

(上接第 933 页)