

# Cu-Ti 合金在模拟 $S^{2-}$ 污染海水中的腐蚀行为

李思远, 宋坚磊, 卫欢, 杜华云, 卫英慧, 侯利锋

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 通过浸泡实验与电化学测试, 研究了固溶态 Cu-4%Ti(质量分数)合金在模拟污染海水(含  $S^{2-}$  的 3.5%NaCl 溶液)的腐蚀行为。借助 SEM、XRD 以及 XPS 对铜钛合金表面腐蚀产物进行测试分析。结果表明: 含  $Cl^-$  溶液中铜钛合金的腐蚀形式为点蚀, 点蚀坑尺寸较小, 分布均匀。添加  $S^{2-}$  后点蚀更容易被诱发, 点蚀坑尺寸较大。当 NaCl 溶液中的  $S^{2-}$  浓度达到 60  $\mu\text{L/L}$  时, 点蚀坑在合金表面相互连接, 呈现出均匀腐蚀的形态;  $S^{2-}$  和  $Cl^-$  对铜钛合金的腐蚀存在竞争吸附,  $S^{2-}$  吸附性强对铜钛合金的腐蚀剧烈; 在含  $S^{2-}$  的 NaCl 溶液中腐蚀产物主要为  $\text{CuS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  以及  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。 $S^{2-}$  浓度较大时会导致溶液中  $\text{OH}^-$  浓度增加, 使腐蚀产物膜层厚度与致密度增加, 因此当  $S^{2-}$  浓度达到 100  $\mu\text{L/L}$  时铜钛合金能够发生钝化从而减缓腐蚀。

**关键词:** Cu-Ti 合金;  $S^{2-}$  污染; 模拟海水; 腐蚀; 竞争吸附

**中图分类号:** TG146.1<sup>1</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)03-0895-11

由于铜及其合金具有优良的导热导电性、机械可加工性和较高的强度以及优异的耐海水腐蚀性能, 被广泛应用于石油化工工业与海洋环境中, 例如管道、泵、阀门和船舶螺旋桨的制造<sup>[1,2]</sup>。铜合金的耐蚀性能依赖于表面会自然形成的氧化亚铜薄膜, 其起到阻挡侵蚀性氯离子的作用<sup>[3]</sup>。但当海水中存在其它的污染物离子时, 铜及其合金在海水中的腐蚀要严重得多。硫化物是工业废物排放以及海洋生物和微生物的代谢过程中引入的常见污染物之一<sup>[4]</sup>。硫化物对于大部分金属, 如低碳钢<sup>[5]</sup>、不锈钢<sup>[6]</sup>、铜镍合金<sup>[7]</sup>、铝青铜<sup>[8]</sup>等都具有强腐蚀性。在自然海水中, 硫化物的浓度是 2~7  $\mu\text{L/L}$ 。在某些区域的海洋中生物化合物的腐烂、硫酸盐还原菌反应的自然硫循环过程, 以及人类工业废物的排放都将导致  $S^{2-}$  浓度提高。在沿海地区、海港、近海石油平台、船坞、沿海电厂、地热资源, 硫化物浓度较高。在严重污染的沿海或海港地区, 硫化物的浓度可能达到 50  $\mu\text{L/L}$  甚至更高<sup>[9]</sup>。

硫化物对铜合金的腐蚀存在着争议。铜镍合金在硫化物污染海水中的腐蚀研究表明, 硫化物浓度越高, 铜镍合金的腐蚀速率越高<sup>[10,11]</sup>。但锰黄铜与锰铝青铜在含不同浓度硫化物的 3.5%NaCl 溶液中的空蚀与溶液腐蚀的研究结果表明, 这 2 种合金的腐蚀对硫化物的浓度变化并不敏感<sup>[12]</sup>。一般认为, 当硫化物

存在时, 在铜合金上会形成一层由铜氧化物和硫化物组成的薄膜<sup>[13]</sup>。该薄膜结构松散保护性较差, 而且在硫化物生成的同时会阻碍  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的形成, 从而减弱其保护作用。关于铜合金在含  $S^{2-}$  的 NaCl 溶液形成的腐蚀产物层, Chen<sup>[14]</sup>等人研究了含  $S^{2-}$  的 NaCl 溶液中铜的腐蚀产物膜的不均匀生长, 发现溶液中的  $\text{SH}^-$  会使铜表面某些位置积聚较厚的保护性腐蚀膜, 腐蚀速率较低, 而其他位置上会覆盖一层薄而多孔的无保护性沉积物, 有较高的腐蚀速率。Yuan<sup>[15]</sup>等人通过电化学测试方法测试了在含  $S^{2-}$  的模拟海水溶液中浸泡不同时间后被腐蚀的铜镍合金表面腐蚀产物的性质, 结果显示随着浸泡时间的延长铜镍合金表面的腐蚀产物膜可以降低铜镍合金的腐蚀电流密度  $I_{\text{corr}}$ , 同时增加电荷转移电阻  $R_{\text{ct}}$ , 但与不含  $S^{2-}$  的模拟海水浸泡相同时间后形成的腐蚀产物层相比耐蚀性较差。

由于铜合金不易发生氯化物应力腐蚀开裂, 可有效避免氢脆, 这种抗海水腐蚀性能使其在近海钻探中极为有用, 另外铜合金也是海底电缆中继器构造体不可替代的材料<sup>[16]</sup>。但铜合金在加工和使用过程中易产生有毒的含铜化合物, 且铜合金高温下易失效, 这些制约了铜合金的发展和和使用, 因此急需一种能够取代毒性铜合金的高强铜合金。铜钛合金具有优异的机械强度和良好的导电性, 用于微连接器和继

收稿日期: 2021-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(52071227); 山西省平台基地建设项目(018D121003); 中央引导地方科技发展专项资金项目(YDZX20191400002094); 山西省高等学校科技创新项目(2019L0170)

作者简介: 李思远, 男, 1996 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018683, E-mail: 370687237@qq.com

电器等电气设备,近年来引起研究者广泛关注<sup>[17-20]</sup>,其生产过程无有毒物质产生,而且钛资源丰富,所以铜钛合金有望成为毒性铜镀合金的替代材料之一<sup>[21]</sup>。Ramesh<sup>[22]</sup>等人研究了多轴锻造对 Cu-3%Ti 合金在 3.5%NaCl 中耐蚀性的影响,结果显示了经过三周期的多轴锻造处理后的 Cu-3%Ti 合金耐蚀性显著提高,但并未提及 Cu-3%Ti 合金的腐蚀机制。所以目前关于铜钛合金以及其它铜合金在 S<sup>2-</sup>污染海水中的腐蚀行为及机理研究仍为空白,而这点对其应用具有重要意义。固溶处理是一种通过高温保温处理后淬火的工艺,目的在于获得最大的过饱和度,为后续的时效析出提供基础<sup>[23]</sup>。本研究采用浸泡实验和电化学测试,研究了固溶态 Cu-4%Ti (质量分数)合金在含不同浓度硫化物的模拟污染海水环境中的腐蚀行为,试图阐明溶液中 S<sup>2-</sup>浓度对铜钛合金腐蚀的影响以及 S<sup>2-</sup>和 Cl<sup>-</sup>对腐蚀协同作用机制,并为今后铜钛合金在海洋环境中的实际应用提供数据支持。

## 1 实验

以纯 Cu (99.99%) 与纯 Ti (99.99%) 为原料,在氩气氛下熔炼制备铸态 Cu-4%Ti(质量分数,下同)合金,之后对铸态 Cu-4%Ti 合金进行固溶处理,即在 1203 K 保温 2 h,室温水淬。将尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 和 20 mm×20 mm×5 mm 的样品分别用于浸泡试验和电化学测试,测试试样均用砂纸打磨至 2000#,之后在无水乙醇中超声清洗,取出后冷风吹干备用。

电化学测试在电化学工作站 (SP-150, Biologic Science Instruments Co., Ltd, France) 上完成。采用常见的三电极体系。工作电极为固溶态 Cu-4%Ti 合金,暴露在腐蚀电路中的面积为 1 cm<sup>2</sup>。参比电极为饱和甘汞电极,对电极是铂电极。电化学测试所用溶液体系与浸泡实验相同。在电化学测试之前,所有试样均在溶液中浸泡 120 min 以稳定开路电位 (OCP)。阻抗测试频率为 10<sup>5</sup>~10<sup>2</sup> Hz,线性正弦扰动为 10 mV。获得的阻抗曲线用电化学软件 ZSimpwin 分析。动态极化测试的电位范围为相对于开路电位 (OCP)-1.5~1 V (vs. SCE),扫描速率为 1 mV/s。为了保证数据的可靠性,每次电化学测试要重复 5 次以上,所有测试均在室温下进行。

浸泡实验之前试样用电子称称量,质量记为 W<sub>0</sub>。计算称量不同质量的 Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (99.9%) 添加到 500 mL、3.5%NaCl 溶液中以配置含 S<sup>2-</sup>浓度为 2.5、20、60 和 100 μL/L 的溶液,不含 S<sup>2-</sup>的 3.5%NaCl 溶液作为对比。将试样分别浸泡在配置好的溶液中,浸泡时间为 4、8、12 d。之后试样在 0.6 mol/L 盐酸溶液中超

声振动 3 min,去除腐蚀产物,迅速用去离子水冲洗,干燥,称量其质量记为 W<sub>1</sub>。腐蚀产物采用 TD-3500 X 射线衍射仪 (XRD)、用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析。浸泡试样表面形貌用 TESCAN MIRA3 扫描电子显微镜 (SEM) 观察。

## 2 实验结果

### 2.1 电化学测试

Cu-4%Ti 合金在不同 S<sup>2-</sup>浓度溶液中的动电位极化测试结果如图 1 所示。利用塔菲尔外推法定量比较腐蚀电位 (E<sub>corr</sub>) 和腐蚀电流密度 (I<sub>corr</sub>),相应的结果列于表 1。由于溶液中 S<sup>2-</sup>的水解将会发生如下的反应<sup>[24]</sup>:



由于反应 (1) 的进行, S<sup>2-</sup>浓度增加引起 SH<sup>-</sup>与 OH<sup>-</sup>浓度增加。图 1 显示出随着溶液中 S<sup>2-</sup>浓度的增加,腐蚀电位逐渐负移,这是由于 SH<sup>-</sup>在铜合金表面吸附引起的<sup>[24]</sup>,同时腐蚀电流逐渐减小,这与纯铜在不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3%NaCl 溶液中的电化学行为相同<sup>[25]</sup>。从图中可以看出 S<sup>2-</sup>浓度为 100 μL/L 时的极化曲线出现了明显的钝化现象,与其它浓度有明显不同,致钝电位为 922.8 mV,可能与其合金表面形成了一层致密的腐蚀产物膜层有关。

电化学阻抗谱结果如图 2 所示,与极化曲线相同,当溶液中 S<sup>2-</sup>浓度为 100 μL/L 时铜钛合金的电化学阻抗谱与其他浓度下表现出明显的不同,在 S<sup>2-</sup>浓度为 0、2.5、20、60 μL/L 的电解质溶液中,试样在高频区出现 1 个扁平的圆弧,在低频区呈现出一条直线,低频区的阻抗为 Warburg 阻抗,而在含 100 μL/L S<sup>2-</sup>的电解液中,试样的 Nyquist 曲线表现为半径较大容抗环。容抗环半径越大,电流密度越低,其耐蚀性越强。

为了确认电化学测试样品表面是否存在钝化层,对样品进行了电化学阻抗谱 (EIS) 数据分析,对应的等效电路如图 3 所示,得出的拟合参数列于表 2 中。

表 1 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中动电位极化曲线的 Tafel 拟合数据

Table 1 Tafel fitting data of potentiodynamic polarization curves of Cu-4%Ti alloy in 3.5% NaCl solution containing different S<sup>2-</sup> concentrations

S <sup>2-</sup> concentration/μL L <sup>-1</sup>	E <sub>c</sub> /mV	I <sub>c</sub> /μA	β <sub>a</sub> /V dec <sup>-1</sup>	-β <sub>c</sub> /V dec <sup>-1</sup>
0	-343.6	16.5	251.0	272.7
2.5	-370.3	11.8	297.8	252.5
20	-374.3	6.8	51.1	253.6
60	-384.3	6.3	166.7	635.0
100	-1037.5	0.7	52.1	97.2

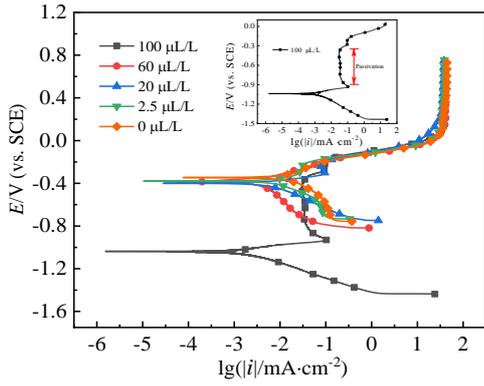


图 1 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of Cu-4%Ti alloy in 3.5% NaCl solution containing different S<sup>2-</sup> concentrations

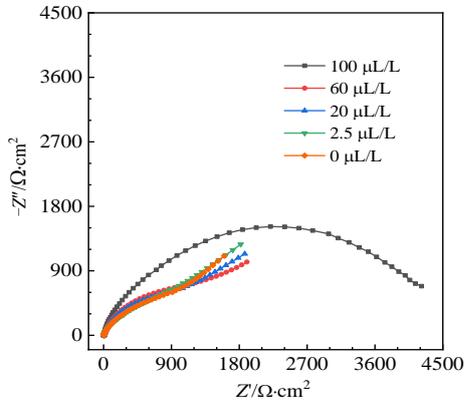


图 2 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig.2 Nyquist diagram of Cu-4%Ti alloy in 3.5%NaCl solution containing different S<sup>2-</sup> concentrations

等效电路中的元件包括溶液电阻  $R_s$ , 电荷转移电阻  $R_{ct}$ ,  $Q$  代表了金属基体/电解质之间的双电层电容、相位角常数  $n$ ,  $W$  是 Warburg 阻抗, 膜层电阻  $R_f$ ,  $Q_1$  代表了金属基体/电解质之间的双电层电容、相位角常

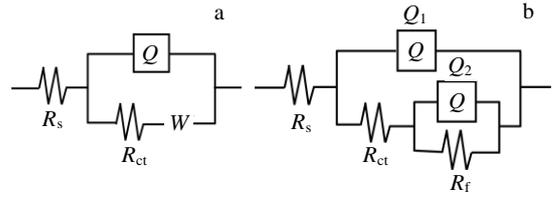


图 3 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中的等效电路

Fig.3 Equivalent circuit of Cu-4%Ti alloy in 3.5%NaCl solution containing S<sup>2-</sup> concentration of 0, 2.5, 20, 60 μL/L (a) and 3.5%NaCl solution containing S<sup>2-</sup> concentration of 100 μL/L (b)

数  $n_1$ ,  $Q_2$  包括膜层容抗和相位角常数  $n_2$ 。通过拟合电路可以看出, 在 S<sup>2-</sup>浓度为 60 μL/L 及以下的溶液中不存在膜层电阻和容抗, 说明不能够形成完整的腐蚀产物膜层, Warburg 阻抗表明 Cl<sup>-</sup>在向铜钛合金方向发生扩散, 进一步证明基体表面没有完整的腐蚀产物膜; 而在 S<sup>2-</sup>浓度为 100 μL/L 时, 等效电路中的膜层电阻与容抗说明了合金形成了完整的腐蚀产物膜层, 同时拟合数据得到的电荷转移电阻  $R_{ct}$  随着 S<sup>2-</sup>浓度的增大而不断增加, 在 S<sup>2-</sup>浓度为 100 μL/L 时, 膜层电阻值为 2219 Ω·cm<sup>2</sup>, 电荷转移电阻  $R_{ct}$  达到 2208 Ω·cm<sup>2</sup>, 说明铜钛合金形成完整的腐蚀产物膜层提高了耐蚀性。

### 2.2 浸泡实验

图 4 为 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5% NaCl 溶液中浸泡 4~12 d 得到的腐蚀速率。其中,

$$\text{Mass loss} = \frac{W_0 - W_1}{S} \tag{2}$$

$$\text{Corrosion rate} = \frac{W_0 - W_1}{ST} \tag{3}$$

式中,  $S$  为铜钛合金试样表面积, cm<sup>2</sup>;  $T$  为浸泡天数, d。当浸泡时间相同时, 随着 S<sup>2-</sup>浓度的增加, 铜钛合金的失重增加表明 S<sup>2-</sup>的存在加剧了铜钛合金的腐蚀。

表 2 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 拟合结果

Table 2 EIS fitting results of Cu-4%Ti alloy in 3.5%NaCl solution containing different S<sup>2-</sup> concentrations

S <sup>2-</sup> concentration/μL L <sup>-1</sup>	R <sub>s</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	Q			R <sub>ct</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	W/ × 10 <sup>-3</sup> Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>1/2</sup>	
		Y/ × 10 <sup>-4</sup> Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n</sup>	n				
0	4.545	6.354	0.8167	792	2.45		
2.5	4.259	6.066	0.7838	823.4	2.08		
20	4.08	5.349	0.8587	937.9	2.404		
60	4.126	6.152	0.8577	1128	2.703		
S <sup>2-</sup> concentration/μL L <sup>-1</sup>	R <sub>s</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	Q <sub>1</sub>		R <sub>ct</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>	Q <sub>2</sub>		R <sub>f</sub> / Ω·cm <sup>2</sup>
		Y <sub>1</sub> / × 10 <sup>-4</sup> Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n</sup>	n <sub>1</sub>		Y <sub>2</sub> / × 10 <sup>-4</sup> Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n</sup>	n <sub>2</sub>	
100	4.817	1.909	0.8676	2208	5.365	0.7934	2219

当  $S^{2-}$  浓度相同时, 铜钛合金的失重随着浸泡时间增加逐渐增加; 从腐蚀速率来看,  $S^{2-}$  浓度为  $100 \mu\text{L/L}$  的溶液中, 浸泡 12 d 试样腐蚀速率相对于浸泡 8 d 明显减小, 原因可能与形成了完整的腐蚀产物膜层有关。

### 2.3 腐蚀产物的表面形貌

铜钛合金在含不同  $S^{2-}$  浓度的  $3.5\% \text{NaCl}$  溶液下浸泡 12 d 的宏观形貌如图 5 所示。随  $S^{2-}$  浓度的增加, 表面腐蚀产物由红棕色变为青灰色。由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  为红棕色<sup>[26]</sup>而含  $\text{Cu}$  的硫化物呈黑色, 表面颜色的变化表明随着  $S^{2-}$  浓度增加, 生成的含硫的腐蚀产物增加。如图 5d 所示, 在含  $60 \mu\text{L/L}$  的  $S^{2-}$  溶液浸泡后表面, 点蚀坑交错分布在表面呈现出均匀的腐蚀形貌, 表面基本被腐蚀产物覆盖, 且腐蚀产物膜层与基体结合不紧密, 有腐蚀产物在表面翘起。在含  $100 \mu\text{L/L}$  的  $S^{2-}$  溶液浸泡后的试样表面光滑, 腐蚀产物覆盖全面, 未观察到明显的膜层翘起现象, 如图 5e 所示。

为了进一步观察铜钛合金随  $S^{2-}$  浓度和浸泡时间变化的腐蚀行为, 对其显微组织形貌进行观察。图 6 是铜钛合金在不同  $S^{2-}$  浓度的  $3.5\% \text{NaCl}$  溶液中浸泡 4~12 d 的 SEM 照片。相对应的 EDS 结果如表 3 所示。可以观

察到浸泡 4 d 后铜钛合金的表面仍能观察到明显的划痕 (图 6a<sub>1</sub>~6e<sub>1</sub>)。说明此时形成的腐蚀产物膜层较薄。从图 6a<sub>3</sub> 可以看出, 在不含  $S^{2-}$  溶液浸泡 12 d 后, 腐蚀产物分布均匀, 可以观察到 2 种形貌不同的腐蚀产物, 其中插图为放大后的腐蚀产物形貌分别用 A 和 B 进行标识, EDS 结果表明 B 颗粒物质中 O、Cl 元素含量较高, 结合研究<sup>[27-30]</sup>表明该物质为  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , 而 A 区域中 Cl 含量较小, 推测其物质为  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。添加了  $S^{2-}$  后腐蚀产物形貌明显不同。在  $S^{2-}$  浓度为  $20 \mu\text{L/L}$  的溶液浸泡 12 d 时出现少量的裂纹 (图 6c<sub>3</sub>)。 $S^{2-}$  浓度为  $60 \mu\text{L/L}$  时, 从浸泡 8 d 开始, 出现少量的裂纹 (图 6d<sub>2</sub>)。浸泡 12 d 后, 裂纹分布整个表面, 裂纹宽度为  $0.8 \mu\text{m}$  左右 (图 6d<sub>3</sub>)。浸泡在  $S^{2-}$  浓度为  $100 \mu\text{L/L}$  溶液中后试样的表面被腐蚀产物完全覆盖, 而且结构致密, 腐蚀产物形貌为颗粒状的多面体晶粒, 尺寸为  $1\sim 2 \mu\text{m}$ 。浸泡后的铜钛合金表面主要存在 Cu、O、Ti、S、Cl 5 种元素。除在只含 Cl<sup>-</sup> 的溶液中生成的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  外, 在其他区域的 Cl 元素所占质量比很低, 可以确定溶液中的 Cl<sup>-</sup> 在腐蚀过程中并未形成大量的不溶性氯化物沉积到基体的表面, 覆盖在基体表面的腐蚀产物主

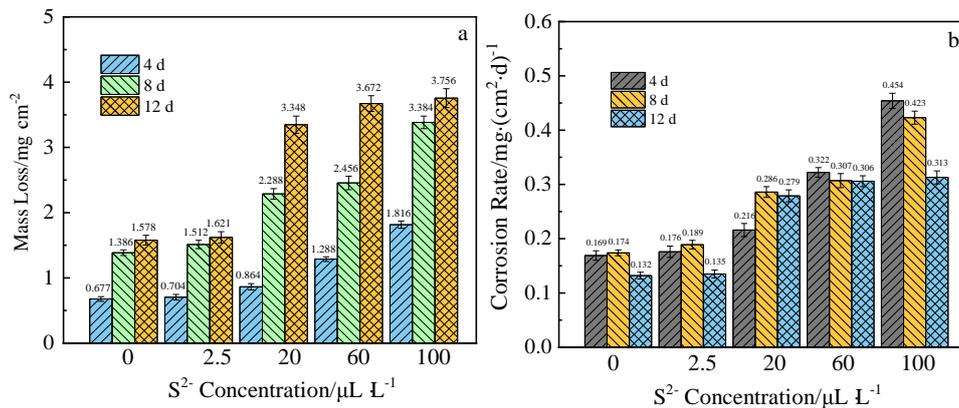


图 4 Cu-4%Ti 合金在含不同  $S^{2-}$  浓度的  $3.5\% \text{NaCl}$  溶液中浸泡 4~12 d 得到的失重与腐蚀速率

Fig.4 Mass loss (a) and corrosion rate (b) of Cu-4%Ti alloy immersed in  $3.5\% \text{NaCl}$  solution containing different  $S^{2-}$  concentrations for 4~12 d



图 5 Cu-4%Ti 合金在含不同  $S^{2-}$  浓度的  $3.5\% \text{NaCl}$  溶液中浸泡 12 d 的宏观形貌

Fig.5 Optical images of Cu-4%Ti alloy immersed in  $3.5\% \text{NaCl}$  solution containing  $S^{2-}$  concentration of  $0 \mu\text{L/L}$  (a),  $2.5 \mu\text{L/L}$  (b),  $20 \mu\text{L/L}$  (c),  $60 \mu\text{L/L}$  (d), and  $100 \mu\text{L/L}$  (e) for 12 d

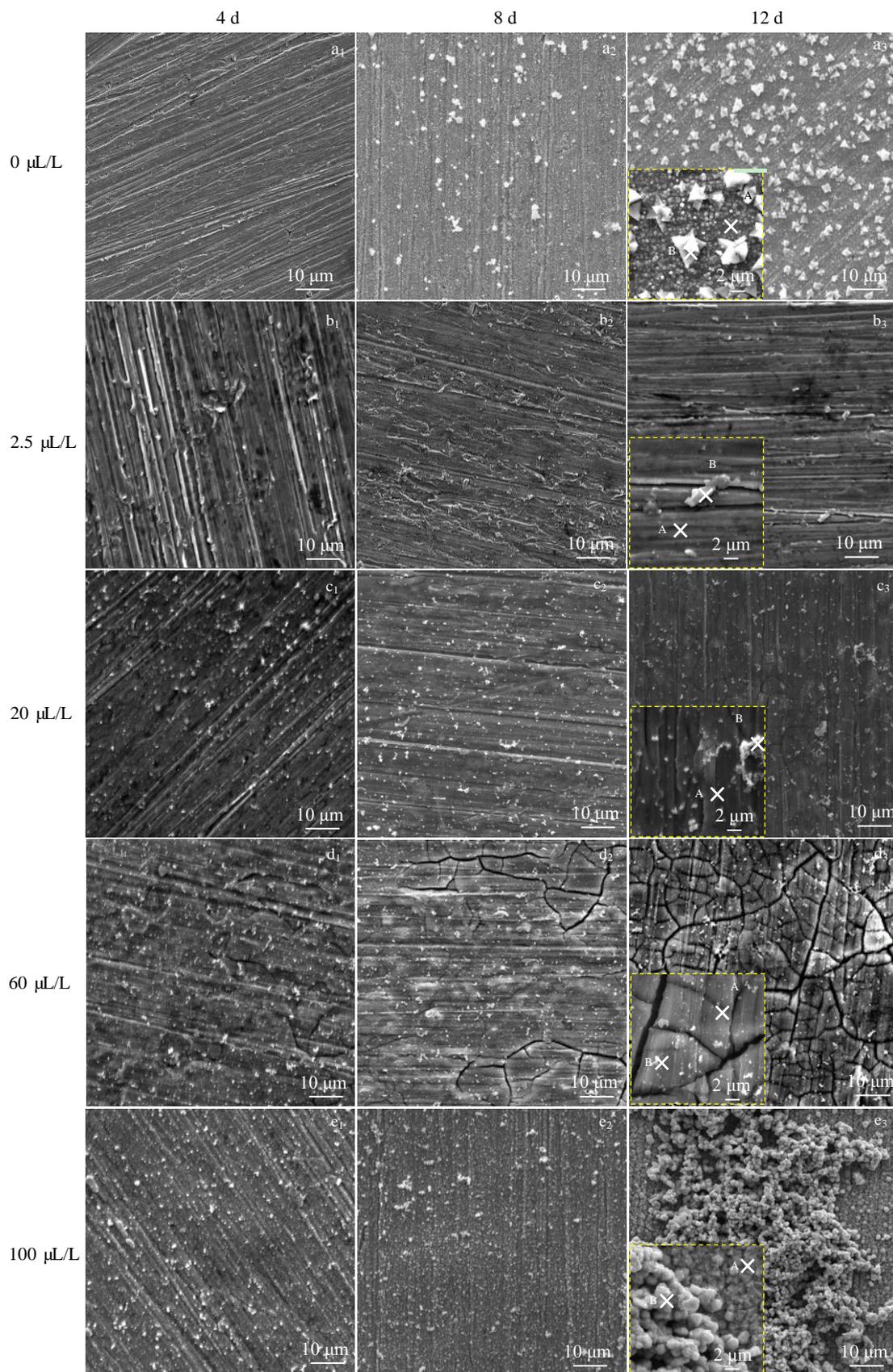


图 6 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 4、8、12 d 的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of Cu-4%Ti alloy immersed in 3.5%NaCl solution containing different S<sup>2-</sup> concentrations for different time

要以氧化物和硫化物为主，之前有研究<sup>[31-35]</sup>表明  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Cu}$  腐蚀主要生成了可溶性的阴离子络合物  $\text{CuCl}_2^-$ ，这与 EDS 结果相吻合。另外可以看出在相同浸泡时间下，随着溶液中  $\text{S}^{2-}$  浓度的增加，基体表面腐蚀产物中 S 元素的比例增加，说明  $\text{S}^{2-}$  对  $\text{Cu}$  腐蚀后会生成不溶性硫化物附着在基体表面。

2.4 腐蚀产物的横截面形貌

为了进一步揭示腐蚀产物特征，利用扫描电子显微镜对其横截面进行表征。图 7 显示了浸泡 12 d 后，不同的  $\text{S}^{2-}$  浓度中试样的截面形貌。可以看出随着  $\text{S}^{2-}$  浓度的增加，腐蚀产物膜层的厚度相应的增加。在不含  $\text{S}^{2-}$  溶液中浸泡后膜层最薄，平均厚度在  $7\ \mu\text{m}$  左右，但能够观察到腐蚀产物的颗粒细小，与基体结合紧密。

在  $\text{S}^{2-}$  浓度为  $2.5\ \mu\text{L/L}$  浸泡之后的膜层厚度不均匀，较厚之处在  $13\ \mu\text{m}$  左右，而最薄厚度不足  $5\ \mu\text{m}$ ，且腐蚀后的基体表面不平整，有小的腐蚀坑出现，腐蚀产物之间能看到缝隙，结合不够紧密。通过对比图 7a 与图 7b 可以得出少量  $\text{S}^{2-}$  的添加虽然使铜钛合金的腐蚀产物膜层厚度略微增加但膜层致密度下降。当  $\text{S}^{2-}$  浓度为  $100\ \mu\text{L/L}$  溶液浸泡后形成的腐蚀膜层厚度基本在  $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 。随着  $\text{S}^{2-}$  浓度的增加，形成膜层的厚度也越来越均匀。

2.5 腐蚀产物的成分

经过浸泡之后可以观察到存在一种绿色的腐蚀产物散落在合金周围。将不含  $\text{S}^{2-}$  溶液中经过 12 d 浸泡后的铜钛合金基体散落的腐蚀产物进行收集，经过

表 3 Cu-4%Ti 合金在含不同  $\text{S}^{2-}$  浓度的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 4、8、12 d 的 EDS 结果

Table 3 EDS analysis results of Cu-4%Ti alloy immersed in 3.5%NaCl solution containing different  $\text{S}^{2-}$  concentrations for 4, 8 and 12 d

Time/d	$\text{S}^{2-}$ concentration/ $\mu\text{L L}^{-1}$	Element content, $\omega/\%$				
		Cu	O	Ti	S	Cl
4	0	92.1	5.6	1.9	-	0.4
	2.5	86.4	9.2	3.7	0.5	0.3
	20	84.7	9.8	4.5	0.6	0.4
	60	73.8	14.6	8.7	2.3	0.6
	100	78.5	8.4	2.1	10.7	0.3
8	0	84.2	12.4	3.0	-	0.4
	2.5	86.5	7.2	3.6	0.8	0.2
	20	73.5	18.0	5.8	2.5	0.3
	60	50.0	29.1	18.0	2.9	-
	100	81.9	7.3	1.6	9.0	0.2
12	0 (A)	84.2	12.4	3.0	-	0.4
	0 (B)	51.9	31.0	-	-	17.1
	2.5 (A)	88.5	7.4	3.3	0.4	0.3
	2.5 (B)	84.1	11.5	2.8	1.1	0.5
	20 (A)	67.1	15.3	15.9	1.5	0.2
	20 (B)	64.2	18.2	13.9	3.5	0.2
	60 (A)	36.1	29.9	19.9	2.0	0.1
	60 (B)	41.8	31.3	25.0	1.9	-
	100 (A)	86.3	9.5	0.5	3.1	0.6
	100 (B)	86.7	9.9	0.2	2.5	0.5

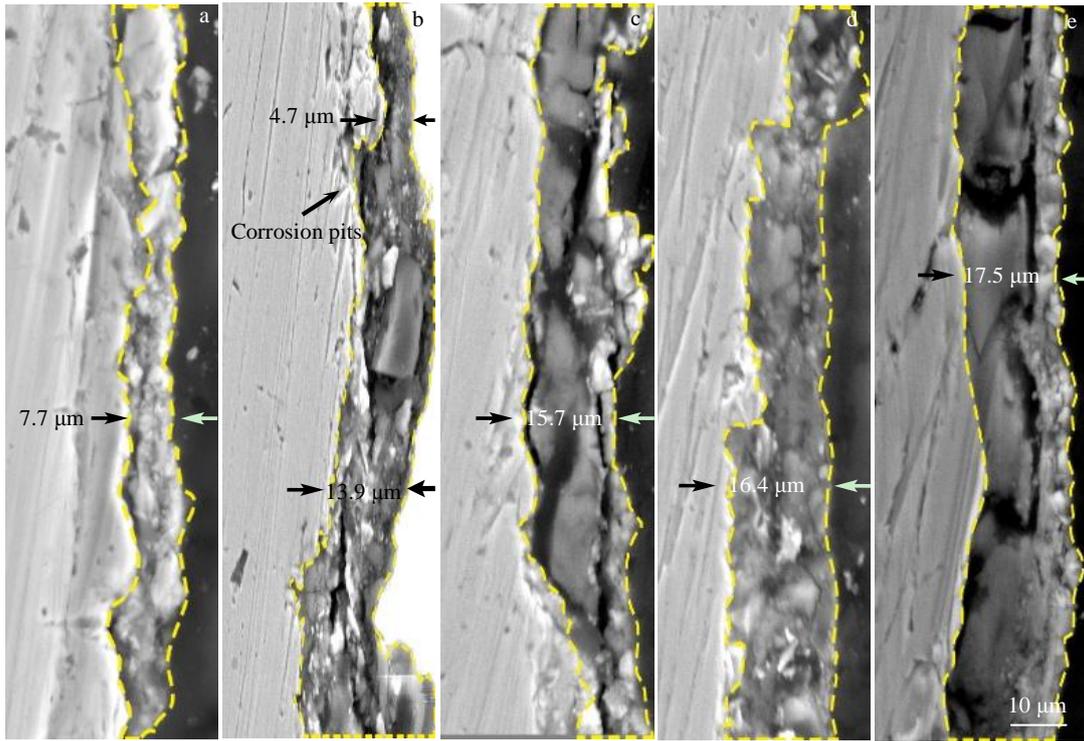


图 7 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 12 d 后的截面 SEM 照片

Fig.7 SEM images of cross-section of Cu-4%Ti alloy immersed in 3.5%NaCl solution containing S<sup>2-</sup> concentration of 0 μL/L (a), 2.5 μL/L (b), 20 μL/L (c), 60 μL/L (d), and 100 μL/L (e) for 12 d

XRD 检测之后的结果如图 8 所示, 可以确定从基体上掉落的腐蚀产物主要成为 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl。

用 XRD 检测基体表面的腐蚀产物, 结果只显示出 Cu 的特征峰, 故采用 XPS 对基体表面的腐蚀产物的化学成分进行表征, 如图 9 所示。在各 S<sup>2-</sup>浓度下的 Cu-2p XPS 高分辨谱中 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的 932.3 eV 处的峰与

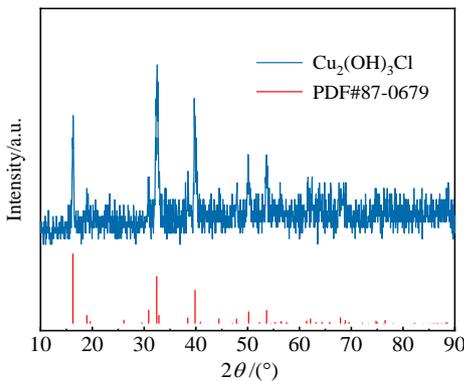


图 8 Cu-4%Ti 合金在不含 S<sup>2-</sup>的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 12 d 后腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of corrosion products of Cu-4%Ti alloy immersed in 3.5% NaCl solution without S<sup>2-</sup> for 12 d

之前文献中的 CuS (932.2 eV) [36]和 Cu<sub>2</sub>S (932.5 eV) [37] 的峰接近, 表明这 2 种硫化物可能都存在于基体表面腐蚀产物膜中, 但很难明显地区分。通过分析图 9a<sub>2</sub>~9d<sub>2</sub> 所示的 S 2p XPS 高分辨谱, 可以更清楚地区分这 2 种化合物。观测到的峰位与之前研究文献的 CuS 和 Cu<sub>2</sub>S 的峰位 (分别为 161.3 和 162.4 eV) 能够很好地吻合 [38,39]。O 1s 的 XPS 高分辨谱在 531.2 与 529.9 eV 的峰对应于 Cu<sub>2</sub>O 与 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl 中 Cu-O 和 H-O 的结合能 [40]。4 种浓度下 XPS 谱峰位置基本一致, 只有峰的强度不同, 说明 S<sup>2-</sup>浓度的变化只改变了腐蚀产物的量, 而腐蚀产物的种类没有变化。

### 2.6 去除腐蚀产物后的表面形貌

为了进一步阐明 S<sup>2-</sup>的存在对铜钛合金腐蚀行为, 将铜钛合金表面的腐蚀产物去除后, 采用扫描电镜 (SEM) 对其腐蚀形貌进行表征, 如图 10 所示。由图 10a<sub>1</sub>~10a<sub>3</sub> 可以看出在不含 S<sup>2-</sup>的溶液中浸泡前期表面基本无变化, 浸泡 8 d 后出现分布均匀但尺寸较小的腐蚀坑, 随着浸泡时间延长点蚀坑数量增加。而在 S<sup>2-</sup>浓度为 2.5 μL/L 腐蚀初期出现了大量直径在 3 μm 左右的腐蚀坑, 随着浸泡天数的增加, 腐蚀坑半径逐渐扩大。

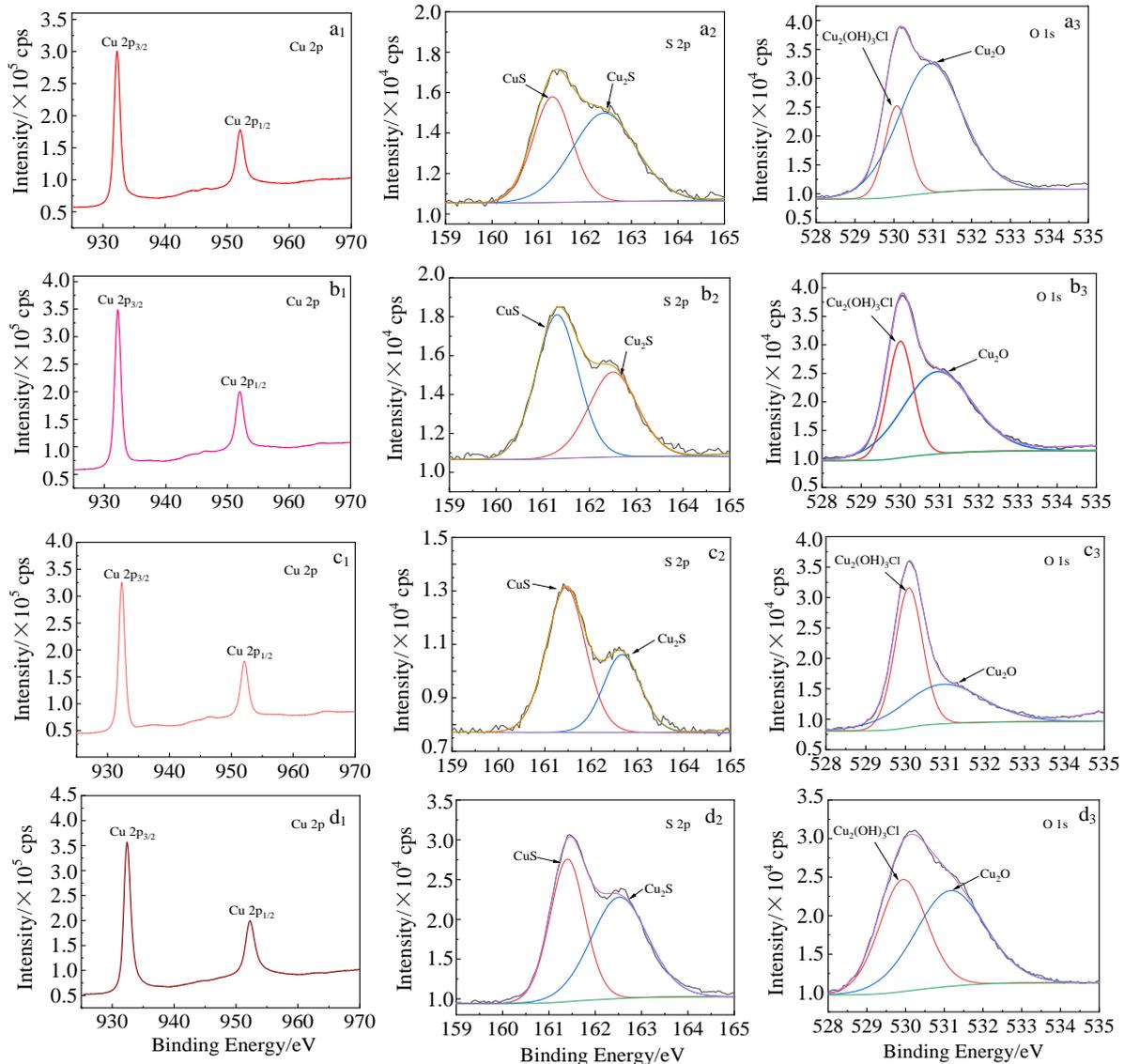


图 9 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 12 d 后腐蚀产物 XPS 图谱

Fig.9 XPS spectra of corrosion products of Cu-4%Ti alloy after 12 d of immersion in 3.5%NaCl solution containing S<sup>2-</sup> concentration of 2.5 μL/L (a<sub>1</sub>~a<sub>3</sub>), 20 μL/L (b<sub>1</sub>~b<sub>3</sub>), 60 μL/L (c<sub>1</sub>~c<sub>3</sub>), and 100 μL/L (d<sub>1</sub>~d<sub>3</sub>)

浸泡 12 d 后，部分腐蚀坑相连接出现如图 10b<sub>3</sub> 中形状不规则的腐蚀坑。随着 S<sup>2-</sup>浓度的增加，铜钛合金表面腐蚀程度呈现出越来越均匀的趋势，当浓度增加到 20 μL/L 浸泡 4 d 后如图 10c<sub>1</sub>，可以看出腐蚀坑的数量及尺寸显著增加，浸泡天数达到 12 d 后（图 10c<sub>3</sub>），腐蚀坑的直径达到 50 μm 左右。而在 S<sup>2-</sup>浓度 60 μL/L 溶液中浸泡 4 d 后（图 10d<sub>1</sub>），铜钛合金则开始表现出较均匀的腐蚀形态，随着浸泡天数的增加表面的粗糙程度增大。在 100 μL/L S<sup>2-</sup>溶液中浸泡 4 d 后（图 10e<sub>1</sub>）也呈现出均匀腐蚀的形态，由图 10e<sub>2</sub> 与 10e<sub>3</sub> 可以看出随着浸泡时间的延长，晶界处裂纹更加明显。

### 3 讨论

通过以上分析，可以发现 NaCl 溶液中的 S<sup>2-</sup>会促进铜钛合金的腐蚀。铜及其合金发生腐蚀时的阴极过程主要为氧的还原反应：



当溶液中不含 S<sup>2-</sup>时，铜钛合金以 Cl<sup>-</sup>引发点蚀为主，其腐蚀过程主要包括 Cl<sup>-</sup>在铜钛合金基体表面吸附，与 Cu 结合生成可溶性阴离子络合物 CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>[31-35]：



CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>会与溶液中存在的 OH<sup>-</sup>结合从而生成 Cu<sub>2</sub>O<sup>[35]</sup>保护层：

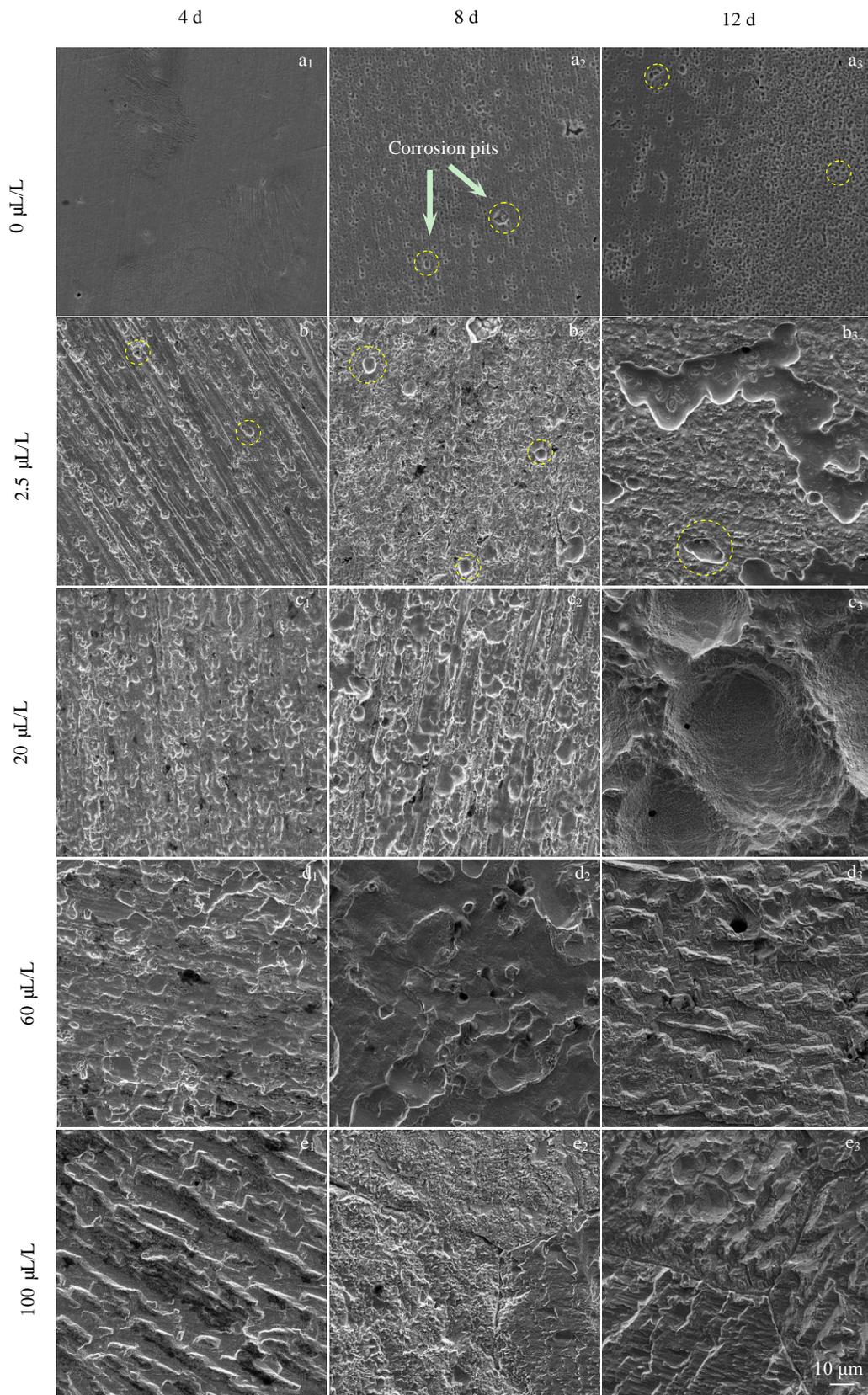
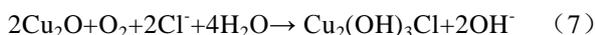


图 10 Cu-4%Ti 合金在含不同 S<sup>2-</sup>浓度的 3.5%NaCl 溶液中浸泡 4、8、12 d 去除腐蚀产物后的 SEM 照片

Fig.10 SEM images of Cu-4%Ti alloy after removal of corrosion products by immersion in 3.5%NaCl solution containing different S<sup>2-</sup> concentrations for different time



随着在空气中暴露时间的延长, 溶液中的溶解氧含量增多, 当  $\text{O}_2$  和  $\text{Cl}^-$  与基体表面部分的  $\text{Cu}_2\text{O}$  接触会生成  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ <sup>[28]</sup>:



体积较大的  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  不容易附着, 所以观察到有绿色的腐蚀产物散落在铜钛合金的周围。

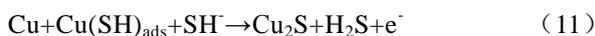
当溶液中添加了  $\text{S}^{2-}$  以上反应仍然存在。由反应 (1) 可知当腐蚀发生时, 溶液中存在的阴离子有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SH}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 。由浸泡 4 d 后试样去产物的 SEM 结果可以看出, 溶液中添加  $\text{S}^{2-}$  后铜钛合金发生点蚀的程度比未添加  $\text{S}^{2-}$  严重, 这表明  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  对铜钛合金的腐蚀存在竞争吸附关系,  $\text{S}^{2-}$  与  $\text{Cl}^-$  相比吸附能力更强, 对 Cu 腐蚀生成硫化物的反应更加迅速, XPS 结果显示铜钛合金与  $\text{S}^{2-}$  反应的产物主要有  $\text{CuS}$  和  $\text{Cu}_2\text{S}$ 。CuS 的形成主要由反应 (8) 生成<sup>[25]</sup>:



$\text{Cu}_2\text{S}$  形成主要存在以下几个过程:



根据 Chen 等人的研究<sup>[41]</sup>,  $\text{SH}^-$  作为一种活性物质可以促使 Cu 生成  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 反应过程如下:



由反应(8)~(11)可知, 当溶液中的  $\text{S}^{2-}$  浓度的增加时, 生成硫化物增加, 点蚀坑的数量相应增加。当  $\text{S}^{2-}$  浓度达到一定量时, 点蚀坑在表面平均分布, 点蚀坑之间相互连接产生均匀腐蚀的效果。

在反应 (1) 中,  $\text{S}^{2-}$  的浓度越高促进水解反应向右进行生成更多的  $\text{OH}^-$ , 则反应 (6) 中生成  $\text{Cu}_2\text{O}$  量增加;  $\text{S}^{2-}$  浓度越大, 生成硫化物增加。以上两点使腐蚀产物膜层厚度增加, 这与 SEM 观察到的结果一致。 $\text{Cu}_2\text{O}$  结构致密能够隔绝溶液中的阴离子, 从而对铜钛合金基体产生保护阻止发生进一步的腐蚀, 这使浸泡 12 d 后腐蚀速率显著降低与  $\text{S}^{2-}$  浓度 100  $\mu\text{L/L}$  下铜钛合金出现钝化, 同时也与电化学测试中随着  $\text{S}^{2-}$  浓度增加, 极化曲线腐蚀电流  $I_{\text{corr}}$  减小以及电化学阻抗谱中电荷转移电阻  $R_{\text{ct}}$  增加相吻合。

## 4 结 论

1)  $\text{S}^{2-}$  促进铜钛合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀, 随着  $\text{S}^{2-}$  浓度的增加, 腐蚀程度越来越剧烈。 $\text{S}^{2-}$  在铜钛合金表面会发生比  $\text{Cl}^-$  更加严重的点蚀, 当  $\text{S}^{2-}$  浓度达到 60  $\mu\text{L/L}$  时, 点蚀坑交错分布在整个表面呈现出均匀腐蚀的形态。 $\text{S}^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  对铜钛合金的腐蚀存在竞争吸附关系, 但  $\text{S}^{2-}$  的吸附能力更强, 发生反应速度更快,

能够迅速对铜钛合金造成腐蚀。

2) 铜钛合金在含  $\text{S}^{2-}$  的 3.5%NaCl 溶液中腐蚀产物种类主要为  $\text{CuS}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  以及  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。 $\text{S}^{2-}$  浓度越大, 水解产生的  $\text{OH}^-$  越多, 导致腐蚀产物膜层的厚度与致密度增加, 当  $\text{S}^{2-}$  浓度达到 100  $\mu\text{L/L}$  时使铜钛合金发生钝化, 降低腐蚀速率。

3) 当铜钛合金应用于被  $\text{S}^{2-}$  污染的海水中时, 可以通过适当方法提高其环境中的  $\text{OH}^-$  浓度促进  $\text{Cu}_2\text{O}$  保护膜层的形成, 从而降低其腐蚀速率。

## 参考文献 References

- [1] Tuthill A. *Materials Performance*[J], 1987, 26(9): 12
- [2] Drach A, Tsukrov I, Decew J *et al. Corrosion Science*[J], 2013, 76(9): 453
- [3] Zhao Nan(赵楠), Luo Binghui(罗兵辉), Bai Zhenhai(柏振海). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2003(3): 28
- [4] Gea B, Im A. *Corrosion Science*[J], 2018, 144(11): 5473
- [5] Morad M S. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2007, 37(10): 1191
- [6] Bellaouchou A, Guenbour A, Benbachir A. *Corrosion*[J], 1993, 49(8): 656
- [7] Rao B A, Kumar K C. *Arabian Journal of Chemistry*[J], 2017, 10(5): S2245
- [8] Ashour E A. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(1): 201
- [9] Hamdy A S, Sa'eh A G, Shoeib M A *et al. Electrochimica Acta*[J], 2007, 52(24): 7068
- [10] Al-Hajji J N, Reda M R. *Corrosion Science*[J], 1993, 34(1): 163
- [11] Eiselstein L E, Syrett B C, Wing S S *et al. Corrosion Science*[J], 1983, 23(3): 223
- [12] Song Q N, Tong Y, Xu N *et al. Wear*[J], 2020, 450-451: 203 258
- [13] Patil A P, Tupkary R H. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2009, 62(1): 71
- [14] Chen J, Qin Z, Martino T *et al. Corrosion Science*[J], 2016, 114(1): 72
- [15] Yuan S J, Pehkonen S O. *Corrosion Science*[J], 2007, 49(3): 1276
- [16] Dong Chaoqun(董超群), Yi Junping(易均平). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2005(3): 350
- [17] Soffa W A, Laughlin D E. *Progress in Materials Science*[J], 2004, 49(3-4): 347
- [18] Datta A, Soffa W A. *Acta Metallurgica*[J], 1976, 24(11): 987
- [19] Ecob R C, Bee J V, Ralph B. *Physica Status Solidi(a)*[J], 1979, 52(3): 201
- [20] Ecob R C, Bee J V, Ralph B. *Metallurgical Transactions A*[J],

- 1980, 11(2): 1407
- [21] Dong Yaguang(董亚光), Dong Xianglei(董祥雷), Wang Conglin(王琮琳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49 (5): 1689
- [22] Ramesh S, Nayaka H S. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(4): 3287
- [23] Xiao Daihong(肖代红), Chen Kanghua(陈康华), Luo Weihong(罗伟红). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 494
- [24] Kong D, Dong C, Xu A *et al. Journal of Materials Engineering & Performance*[J], 2017, 26(4): 1741
- [25] Rahmouni K, Keddami M *et al. Corrosion Science*[J], 2005, 47(12): 3249
- [26] Xiao Kui(肖葵), Dong Chaofang(董超芳), Zhen Wenru(郑文茹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 42(S2):153
- [27] Ma A L, Jiang S L, Zheng Y G *et al. Corrosion Science*[J], 2015, 91(2): 245
- [28] Pang B, Ong S K, Lee H R. *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*[J], 2009, 42(6): 280
- [29] Nunez L, Reguera E, Corvo F *et al. Corrosion Science*[J], 2005, 47(2): 461
- [30] Chen W, Hong S, Li H B *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 61: 53
- [31] Little B J, Mansfeld F B. *Materials & Corrosion*[J], 1991, 42(7): 331
- [32] Badawy W A, Ismail K M, Fathi A M. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 50(18): 3603
- [33] Kear G, Barker B D, Stokes K *et al. Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2004, 34(7): 659
- [34] Zhang Y H, Song C M, Cao Y F *et al. International Journal of Electrochemical Science*[J], 2020, 15(4): 4161
- [35] Campbell S A, Radford G, Tuck C *et al. Corrosion*[J], 2002, 58(1): 57
- [36] Romand M, Roubin M, Deloume J P. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*[J], 1978,13(3): 229
- [37] Wagner C D. *Faraday Discussions of the Chemical Society*[J], 1975, 60: 291
- [38] Krylova V, Andrulevičius M. *International Journal of Photoenergy*[J], 2009(3): 53
- [39] Perry D L, Taylor J A. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1986, 5(4): 384
- [40] Abelev E, Starosvetsky D, Ein-Eli Y. *Electrochimica Acta*[J], 2007, 52(5): 1975
- [41] Chen J, Qin Z, Shoosmith D W. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2010, 157(10): C338

## Corrosion Behavior of Cu-Ti Alloy in Simulated S<sup>2-</sup> Contaminated Seawater

Li Siyuan, Song Jianlei, Wei Huan, Du Huayun, Wei Yinghui, Hou Lifeng

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of Cu-4wt%Ti alloy in solid solution in simulated polluted seawater (3.5wt% NaCl solution containing S<sup>2-</sup>) was studied by immersion test and electrochemical test. The corrosion products on the surface of copper titanium alloy were analyzed and tested by SEM, XRD and XPS. The results show that the Cl<sup>-</sup> causes pitting corrosion of Cu-Ti alloy in solution, and the pitting pits with uniform distribution are smaller in size. When the concentration of S<sup>2-</sup> in NaCl solution is 60 μL/L, the pitting pits are connected with each other on the surface of the alloy, showing uniform corrosion morphology. There is competitive adsorption between S<sup>2-</sup> and Cl<sup>-</sup> on the corrosion of Cu-Ti alloy, and S<sup>2-</sup> corrosion of copper-titanium alloy is severe due to its strong adsorption. In NaCl solution containing S<sup>2-</sup>, the corrosion products are mainly CuS, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl. When S<sup>2-</sup> concentration is high, the concentration of OH<sup>-</sup> in the solution increases, and the thickness and density of the corrosion product film increase. Therefore, when S<sup>2-</sup> concentration reaches 100 μL/L, passivation can occur to the Cu-Ti alloy to slow down the corrosion.

**Key words:** Cu-Ti alloy; S<sup>2-</sup> pollution; simulated sea water; corrosion; competitive adsorption

---

Corresponding author: Hou Lifeng, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018683, E-mail: houlifeng@tyut.edu.cn