

# 紫铜在云南热带雨林土壤中的长期腐蚀行为

李伟光<sup>1</sup>, 肖盼<sup>1</sup>, 楚鹰军<sup>1</sup>, 鹿中晖<sup>2</sup>, 李英志<sup>2</sup>, 夏永生<sup>2</sup>, 潘吉林<sup>1,3</sup>

(1. 电信科学技术第五研究所有限公司, 四川 成都 610062)

(2. 成都泰瑞通信设备检测有限公司, 四川 成都 610062)

(3. 四川成都土壤环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站, 四川 成都 610062)

**摘要:** 采用失重法、形貌分析、成分分析和电化学测试等方法研究了紫铜管长期埋藏于热带雨林土壤环境中的腐蚀行为。结果表明, 紫铜管埋藏 16 a 的平均腐蚀速率为  $2.5 \mu\text{m/a}$ , 腐蚀失重规律符合幂函数模型, 其拟合方程为  $C=0.4273t^{-0.246}$ 。紫铜管表面腐蚀产物呈淡绿色的致密鳞状结构, 与金属基体结合良好。XPS、EDS、FTIR 和 XRD 分析结果显示该腐蚀产物主要成分为铜绿 ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )、 $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$ 。电化学测试结果表明, 埋藏 16 a 后, 紫铜管腐蚀速率变小, 阻抗值明显增大, 表明腐蚀产物膜对基体形成良好的保护作用, 能有效减缓腐蚀过程的继续发展。

**关键词:** 紫铜管; 热带雨林; 土壤环境; 长期腐蚀; 电化学测试

中图分类号: TG172.4; TG146.1<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)11-3915-07

铜及铜合金作为一种重要的贵金属材料, 因其优良的导电、导热和耐蚀等性能, 广泛应用于通信、电子元件和电力等领域, 并有着埋藏于土壤环境的使用需求 (如铜缆、铜接地极等)。铜在土壤中的腐蚀是一个复杂的物理和化学过程, 主要受温度、相对湿度、盐含量、pH 值等环境因素的影响<sup>[1-3]</sup>。近年来, 人们对铜在土壤环境中的腐蚀行为进行了诸多研究, 尤其关注了 pH 值对铜腐蚀的影响<sup>[4-8]</sup>, 纯铜在红壤模拟溶液中, 阴极主要发生氧的去极化反应, 腐蚀过程受阳极溶解反应控制, 溶液中的  $\text{H}^+$  会影响腐蚀产物膜的形成过程; 在酸性土壤中, pH 越低, 铜的腐蚀越严重, 而在碱性土壤中的腐蚀具有典型的钝化特征; 酸雨影响严重的区域, 土壤 pH 值随着酸雨累计不断降低, 腐蚀速率明显增加; 此外, 在酸性土壤中, 铜的腐蚀速率随着土壤环境温度的升高而增大。王永红<sup>[9-10]</sup>等人对通信电缆铜土壤环境腐蚀行为的研究结果显示, H62 黄铜腐蚀主要表现为脱锌腐蚀, 在质地均匀的酸性和中性土壤中腐蚀速率小, 在质地不均匀的碱性土壤中腐蚀严重, 纯铜平均腐蚀率随时间变化规律基本遵循方程式  $C=At^n$ 。另外, 纯铜在内陆盐土环境中呈局部斑点腐蚀, 局部腐蚀产物不具保护性, 影响铜局部腐蚀的主要因素是土壤质地、含水量、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及微生物。纯铜通过失重分析确定的平均腐蚀速率数据和土壤侵蚀性具有良好的相关性, 钝化击穿电位随氯离子

浓度增加而向阴极方向移动<sup>[11]</sup>。Srivastava 等人研究发现, 铜在水环境和土壤环境中形成的表面膜的形态不同, 不同的形态可能导致不同的腐蚀速率。在所有环境中, 表面成分分析表明, 铜和氧是表面膜上存在的主要成分<sup>[12]</sup>。除了  $\text{Cl}^-$  等土壤中存在的离子外, 直流杂散电流也会加速铜接地网材料的腐蚀速度, 直流杂散电流密度影响接地材料阳极和阴极反应的传质类型和响应频率, 土壤中盐的含量仅影响电化学阻抗谱图中电极材料的传质速率<sup>[13]</sup>。西安交通大学对我国殷墟青铜鼎的腐蚀行为进行了研究, 发现在有粉状物或裂纹存在的表面, 腐蚀产物是  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , 而在致密表面的主要产物是  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , 并推断其与土壤中大量氯离子与铜形成 ( $\text{CuCl}_2$ ) 络合离子有关<sup>[14]</sup>。

尽管铜在土壤环境中的腐蚀行为研究已有诸多进展, 但多为实验室模拟环境或自然环境中的短期试验结果。事实上, 长期埋藏试验结果对于指导铜在土壤环境中应用方案的设计更具科学指导意义, 而截止目前, 除了考古铜器的研究外, 国内外尚未有铜的长期腐蚀行为研究的报道。在观测地域方面, 热带雨林地区的土壤温度高、含水量大、微生物丰富, 对铜 (也包括其他金属材料) 产生的腐蚀影响比其他内陆地区更为严重, 而相关研究报道却比较少见。

西双版纳位于横断山系纵谷区的盆地地带, 平均海

收稿日期: 2023-02-20

基金项目: 科技基础资源调查专项 (2021FY100603)

作者简介: 李伟光, 男, 1984 年生, 硕士, 电信科学技术第五研究所有限公司, 四川 成都 610062, 电话: 028-86763014, E-mail: lwg4219@163.com

拔约 1450 m, 属于我国西部极具代表性的热带雨林气候区域, 主要土壤环境特征包括: 地域内多河流, 地下水位平均 1 m, 土壤湿度大, 植被覆盖率 81.3%, 土壤为弱酸性黄壤, pH 值在 4.5 至 5.4 之间, 质地致密<sup>[15]</sup>。本研究采用质量损失法、XPS、红外光谱、XRD、扫描电子显微镜和电化学测量等方法对埋藏于西双版纳长达 16 a 的紫铜管的腐蚀状态进行了系统分析, 研究结果将为铜在热带雨林土壤环境中长期应用的防腐设计工作提供更真实有效的基础数据。

## 1 实验

试验材料为紫铜管, 含铜量大于 99.9%, 尺寸和规格为  $\Phi 13 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm}$ , 暴露长度 180 mm, 两端用橡胶塞和沥青进行封闭; 每个试验周期分析 4 根紫铜管样品, 其中 3 根用于测量腐蚀速率和腐蚀失重, 1 根用于腐蚀产物、形貌和电化学测试。紫铜管土壤腐蚀埋藏试验和土壤环境参数检测参照《CSTM 00045-2018 土壤环境腐蚀试验》进行, 埋藏点位为东经 100°40'、北纬 21°35' 的西双版纳州景洪市勐龙镇, 埋藏深度为 1 m, 具体土壤参数见表 1 和表 2, 埋藏周期为 1、2、4、13

和 16 a (2006~2022 年)。

采用数码相机、光学显微镜(型号基恩士 VHX7000)和扫描电镜(SEM)(型号 Nova NanoSEM 450)进行表面宏观、微观形貌观察。根据标准《CSTM 00045-2018 土壤环境腐蚀试验》进行腐蚀速率和腐蚀失重测量。采用 X 射线光电子能谱技术(XPS)(型号 AXIS Ultra DLD)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射(XRD)(型号 EMPYREAN)和傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)(型号 INVENIO R)进行腐蚀产物物相分析和成分分析。采用电化学工作站(型号瑞士万通 Autolab PGSTAT302N)进行电化学测试。对铜管外表面采用环氧密封胶进行密封, 裸露面积 1 cm<sup>2</sup>, 溶液采用埋藏紫铜管试样附近土壤制作的浸出液(土壤质量:水质量=1:10)进行动电位极化和电化学阻抗谱(EIS)测试, 以分析腐蚀产物层对紫铜本体的保护性质。在极化和 EIS 实验之前, 测量开路电位(OCP) 15 min, 以稳定系统。测试过程中, 紫铜管样品、铂平板和饱和甘汞电极分别用作工作电极、对电极和参比电极。动电位极化测量的扫描速率为 20 mV/min。EIS 测量在 1×10<sup>5</sup> 至 1×10<sup>-2</sup> Hz 频率范围内进行, 潜在干扰幅度为 10 mV。

表 1 土壤物理性质分析结果

Table 1 Analysis results of soil physical properties

| Total salt/% | Conductivity of leaching solution/mS cm <sup>-1</sup> (1:5) | Slurry conductivity/mS cm <sup>-1</sup> (1:0.5) | Water content/% | Organic matter/% | Total nitrogen/% | pH   |
|--------------|---|---|-----------------|------------------|------------------|------|
| 0.0102       | 0.026   | 0.105   | 28.29           | 0.59             | 0.024            | 5.00 |

表 2 土壤离子含量分析

Table 2 Analysis results of ions content in the soil ( $\omega/\%$ )

| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> |
|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|
| 0.0012                       | 0.0014          | 0.0036                        | -                             | 0.0010                        | 0.0011           | 0.0002           | 0.0004         | 0.0013          |

## 2 结果与分析

### 2.1 腐蚀速率

每个周期采用 3 根紫铜管进行腐蚀失重试验, 求平均值后的腐蚀失重和腐蚀速率数据见图 1。从图 1 可以看出, 紫铜管在景洪土壤中的腐蚀速率呈逐步下降趋势, 埋藏 1~4 a 平均腐蚀速率下降较快, 后期趋势逐渐平缓, 埋藏 13 和 16 a 的平均腐蚀速率较为接近, 埋藏 16 a 平均腐蚀速率约为第 1 年腐蚀速率的 50%。紫铜管腐蚀质量损失随土壤埋藏时间的变化曲线符合幂函数模型:

$$C = A t^n \quad (1)$$

其中  $C$  是腐蚀质量损失, g/(dm<sup>2</sup> a);  $t$  是暴露时间, a;

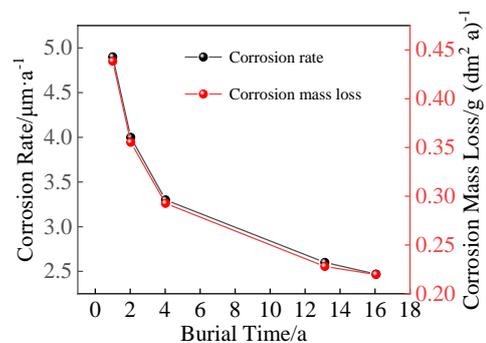


图 1 紫铜管腐蚀失重和腐蚀速率

Fig.1 Corrosion mass loss and corrosion rate of the copper pipes

A 表示第 1 年腐蚀质量损失,  $g/(dm^2 a)$ ;  $n$  是常数<sup>[16]</sup>。通过拟合得到幂函数方程为:

$$C=0.4273t^{-0.246} \quad (2)$$

其中  $R^2=0.993$ , 相关性比较高。从腐蚀失重趋势看, 随着时间推移, 铜表面形成的腐蚀产物膜逐步增厚, 土壤溶液中盐分扩散穿透腐蚀产物膜困难, 空气、水分渗透速度逐渐下降, 对铜基体起到一定的保护作用, 从而使腐蚀速率不断减小。

对于耐蚀性好的金属, 通常容易发生点蚀, 点蚀也是破坏性较强的腐蚀形式<sup>[17]</sup>。清除埋藏 16 a 紫铜管表面腐蚀产物后, 对点蚀最严重区域进行光学显微镜观察和点蚀深度测试, 结果见图 2。埋藏 16 a 后, 整体平均腐蚀深度为  $40 \mu m$ , 而最大点蚀深度为  $73.2 \mu m$ , 即最大点蚀深度约为整体平均腐蚀深度的 1.83 倍。

根据腐蚀失重趋势和腐蚀速率关系, 可以采用外推法预测紫铜在景洪埋地环境条件下更长周期的腐蚀或失重速率。例如, 根据《GB 50169 电气装置安装工程接地装置施工及验收规范》标准要求, 土壤环境中铜管接地极材料最小壁厚要求为 3 mm, 根据紫铜管腐蚀速率预测, 50 a 热带雨林土壤环境中约腐蚀 0.02 mm, 如果设计寿命为 50 a, 则设计壁厚至少为 3.02 mm; 考虑到点蚀影响, 设计壁厚最小应为 3.37 mm。更进一步, 结合通信、电力等行业对最小壁厚、强度等应用指标要求, 可进行埋地紫铜线缆或接地铜排在相近土壤环境中的服役寿命预测和评估。

### 2.2 腐蚀产物形貌和成分

图 3 为埋藏紫铜管表面宏观形貌。由图 3 可以看到, 埋藏 1 和 2 a 紫铜管表面的大部分区域覆盖一层浅绿色腐蚀产物, 但仍能清晰辨认本体颜色, 埋藏 4 a 后浅绿色腐蚀产物覆盖铜管 90% 以上的表面, 埋藏 13 a 后紫铜管表面全部被绿色腐蚀产物覆盖, 个别区域腐蚀产物呈致密结构, 腐蚀产物明显变厚, 埋藏 16 a 后紫铜管表面

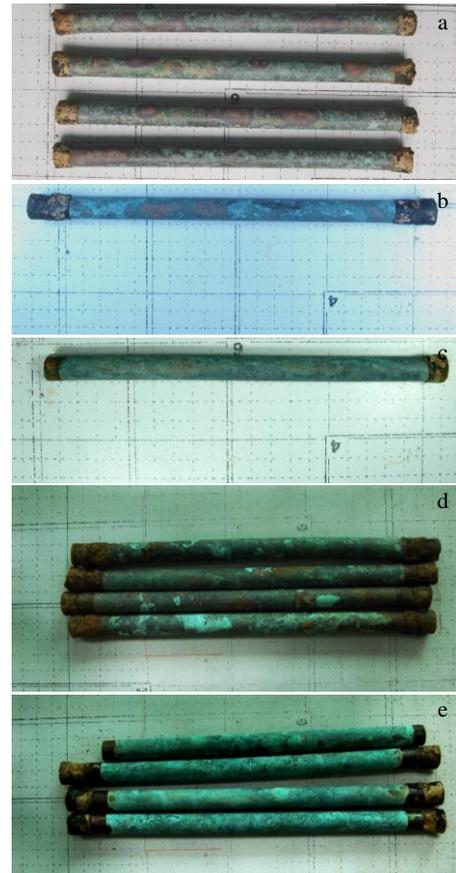


图 3 埋藏于热带雨林土壤下不同年份的紫铜管数码照片  
Fig.3 Digital pictures of the copper pipe buried in the soil of tropical rainforest for 1 a (a), 2 a (b), 4 a (c), 13 a (d) and 16 a (e)

形成一层更厚、更为致密的淡绿色腐蚀产物。由宏观形貌看, 随着埋藏时间增加, 紫铜管腐蚀是一个表面腐蚀产物逐步增多、增厚、致密和颜色渐深的渐变过程。

图 4 为埋藏 16 a 样品光学显微镜照片。可以观察到, 腐蚀产物较为完整地覆盖于铜管表面, 整体结构均匀而细密, 无疏松形态, 腐蚀产物层表面局部位置有大小不一的黄褐色土壤颗粒粘附。

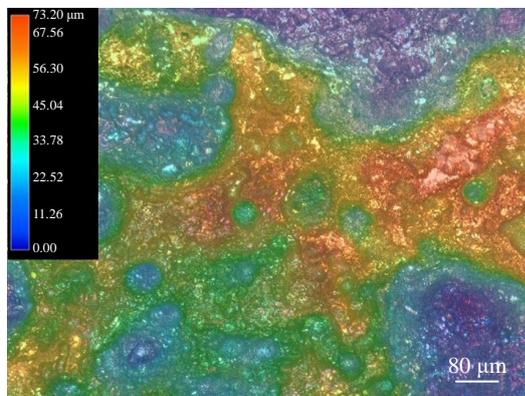


图 2 紫铜管表面局部腐蚀形貌及点蚀深度

Fig.2 Local corrosion appearance and pitting depth of copper pipes



图 4 埋藏 16 a 紫铜管表面腐蚀产物光学显微镜照片

Fig.4 OM image of corrosion products of the copper pipe buried for 16 a

图 5 为埋藏 16 a 紫铜管表面 SEM 照片。从图中可以看出，腐蚀产物比较平整、致密，孔洞等缺陷相对较少。表 3 为 EDS 面扫描分析结果，腐蚀产物元素主要为 Cu、O、C、Si、Al，其中 Si、Al 元素主要来源于土壤<sup>[18]</sup>。

图 6 为埋藏于热带雨林土壤下的紫铜管表面腐蚀产物 XPS 分析结果，其中 6a 为元素分析结果，6b 为 Cu 2p 分析结果，6c 为 O 1s 分析结果。XPS 元素分析结果显示腐蚀产物的主要元素为 Cu、O、C、Al、Si，与 EDS 分析结果一致。Cu 2p 的 XPS 结合能位于 930~966 eV 之间，光谱有 2 个强 Cu<sup>2+</sup> 卫星峰分别位于 943.6 和 962.2 eV 处<sup>[19]</sup>，Cu 2p<sub>1/2</sub> 结合能位于 952.6 eV，该结合能对应 Cu、CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 3 种物相；Cu 2P<sub>3/2</sub> 结合能位于 934.6 eV，该结合能对应的物相为 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。O 1s 分析结果显示，O 的形态有 O<sup>2-</sup>(531.2 eV)和 OH<sup>-</sup>(531.7 eV)<sup>[20]</sup>，与 Cu 化合物物相结合能相吻合。

为进一步确认腐蚀产物的主要组成结构，对埋藏 16 a 紫铜管表面腐蚀产物进行了红外光谱分析，结果如图 7 所示。可以看到，在 3322 和 3411 cm<sup>-1</sup> 处出现了典型的多分子缔合羟基伸缩振动峰，且与市售 Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的红外光谱一致<sup>[21]</sup>。进一步对腐蚀产物进行 XRD 分析，结果如图 8 所示，除了铜基体的较强

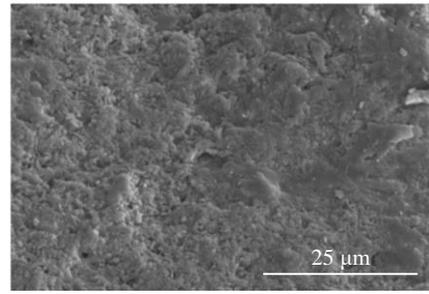


图 5 埋藏 16 a 紫铜管表面腐蚀产物 SEM 形貌  
Fig.5 SEM morphology of corrosion products of the copper pipe buried for 16 a

表 3 埋藏 16 a 紫铜管表面腐蚀产物 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of corrosion products of the copper pipe buried for 16 a

| Element | ω/%    | at/%   |
|---------|--------|--------|
| C       | 19.16  | 33.71  |
| O       | 38.42  | 50.75  |
| Al      | 1.62   | 1.27   |
| Si      | 1.65   | 1.24   |
| Cu      | 39.15  | 13.02  |
| Total   | 100.00 | 100.00 |

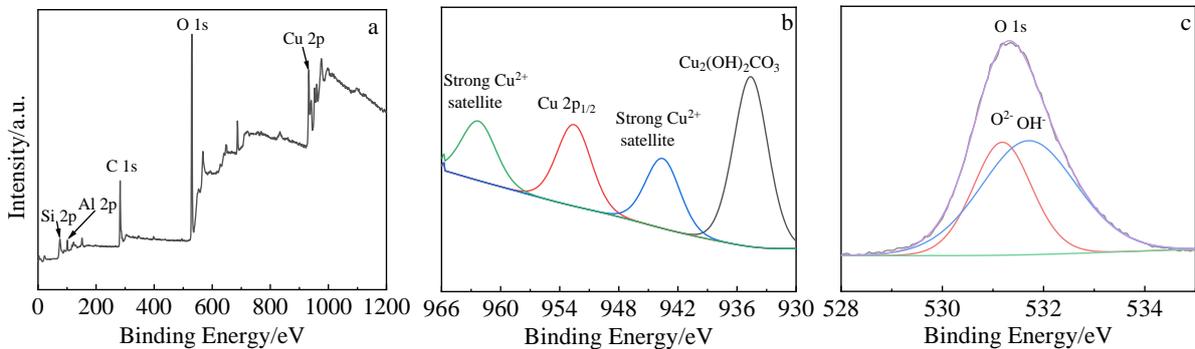


图 6 埋藏 16 a 紫铜管腐蚀产物 XPS 分析结果

Fig.6 XPS analysis results of corrosion products of the copper pipe buried for 16 a: (a) full element analysis, (b) Cu 2p, and (c) O 1s

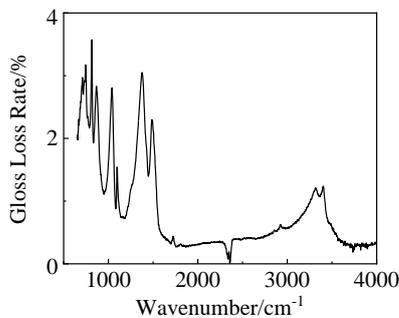


图 7 埋藏 16 a 紫铜管表面腐蚀产物傅里叶红外光谱

Fig.7 FTIR spectrum characteristics of corrosion products of the copper pipe buried for 16 a

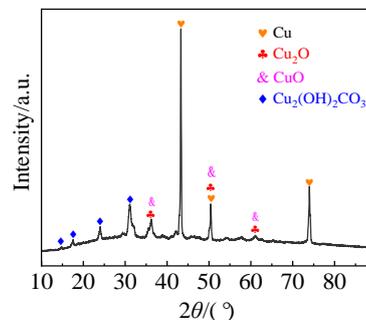


图 8 埋藏 16 a 紫铜管腐蚀产物 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of corrosion products of the copper pipe buried for 16 a

峰, 铜表面腐蚀产物主要有  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$  和  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 。

EDS 和 XPS 分析结果均显示腐蚀产物中只有 Cu、O、C、Si、Al 5 种元素, 未见 F、S、Cl、N 等元素; 且腐蚀产物较为致密, 结合红外光谱和 XRD 分析结果, 埋藏 16 a 的紫铜管表面腐蚀产物主要为铜绿 ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )<sup>[14]</sup>、 $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{CuO}$ 。

### 2.3 电化学分析

电化学特征经常用来表征腐蚀产物对金属基体的保护作用<sup>[22-23]</sup>。为了更好的模拟紫铜管在埋地环境的腐蚀特征, 电化学测试溶液选用土壤浸出液。图 9 显示了带锈紫铜管和无锈紫铜管电化学曲线特征, 其阴极反应和阳极反应趋势基本保持一致, 证明腐蚀产物对后续腐蚀反应类型没有形成较大的影响。开路电位、腐蚀电流密

度和腐蚀速率经常用来表征腐蚀反应特征<sup>[24]</sup>, 表 4 列出了通过 Tafel 拟合得出的上述相应电化学参数。拟合结果表明, 埋藏 16 a 后, 紫铜管在土壤浸出液中开路电位基本无变化, 腐蚀电流密度和腐蚀速率都变小, 表明铜在土壤环境中的埋藏后期具有较好的耐蚀性。埋藏 16 a 后带锈紫铜管腐蚀速率为  $2.4 \mu\text{m/a}$ , 原始紫铜管腐蚀速率为  $5.9 \mu\text{m/a}$ , 埋藏 16 a 后其电化学测试拟合的腐蚀速率下降了约 60%, 这与通过失重分析法获得的自然环境腐蚀速率数据较为吻合。总体上, 紫铜管在热带雨林气候区域埋藏 16 a 后, 表面腐蚀产物对紫铜金属基体起到一定的保护作用。

带锈试样的电化学阻抗谱能够表征锈层的结构特点<sup>[25-26]</sup>。原始紫铜管和埋藏 16 a 后带锈紫铜管电化学阻抗如图 10 所示。从 Nyquist 和 Bode 图都可以看出, 埋藏 16 a 后紫铜管阻抗值明显大于原始紫铜管试样。原始试样容抗弧半径较小, 有典型的 2 个时间常数特征; 带锈紫铜管试样容抗弧明显大于原始试样, 低频时具有典型的扩散特性, 说明紫铜管表面铜绿与基体结合良好且致密, 由于锈层电阻很大, 离子的迁移过程受到极大的抑制。通过 ZSimpWin 软件进行拟合, 等效电路如图 11 所示, 其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_c$  为腐蚀产物层(膜层)电阻,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,  $Q_{ct}$  为工作电极表面的双电层电容,  $Q_c$  为腐蚀产物层(膜层)电容,  $W_c$  为腐蚀区域内基底金属的有效扩散层阻抗, 拟合得到的各元件参数见表 5。电化学阻抗拟合结果也充分说明了紫铜管埋藏 16 a 后  $R_c$  和  $R_{ct}$  值都明显大于原始试样。埋藏 16 a 后紫铜管

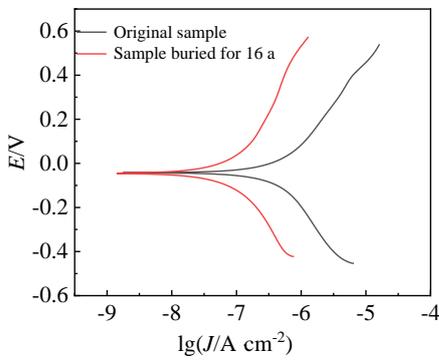


图 9 原始和埋藏 16 a 紫铜管腐蚀产物电化学曲线

Fig.9 Electrochemical curves of corrosion products for the original copper pipe and the pipe buried for 16 a

表 4 拟合塔菲尔参数

Table 4 Fitting Tafel parameters

| Sample                      | Open circuit potential/V | Corrosion current density/ $\times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ | Corrosion rate/ $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$ |
|-----------------------------|--------------------------|---|---|
| Original copper pipe        | 0.029                    | 2.54  | 5.9   |
| Copper pipe buried for 16 a | 0.074                    | 1.04  | 2.4   |

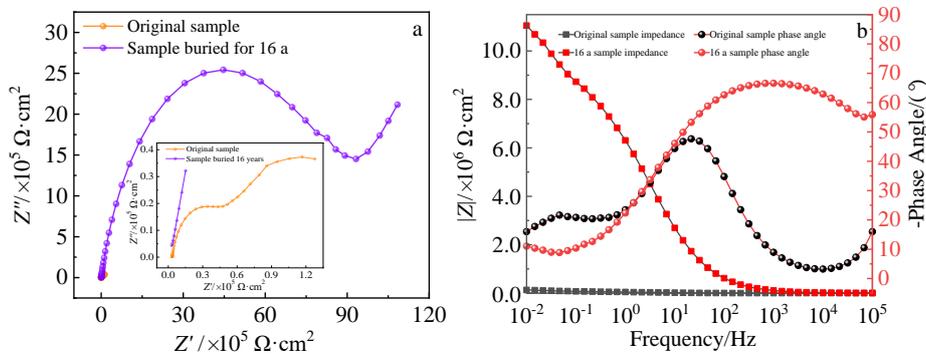


图 10 原始和埋藏 16 a 紫铜管腐蚀产物电化学阻抗谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectroscopy of corrosion products for the original copper pipe and the pipe buried for 16 a: (a) Nyquist pole and (b) Bode poles

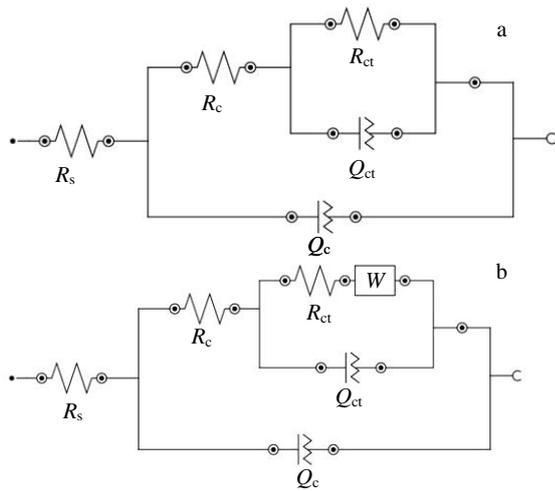


图 11 原始和埋藏 16 a 紫铜管等效拟合电路

Fig.11 Equivalent fitting circuit of original copper pipe (a) and copper pipe buried for 16 a (b)

阻抗值较大，腐蚀电流密度小，腐蚀速率低，对金属基体保护作用明显。

### 2.4 反应机理分析

西双版纳属热带季风气候，日照充足，雨量充沛，一年内分干季和湿季，11月至翌年4月为干季，5月至10月为湿季，年平均气温约21℃。从图3可以看到，紫铜管表面腐蚀产物随着埋藏时间的增加，腐蚀产物也逐渐增多，逐步完整覆盖紫铜管表面。埋藏16 a后紫铜管表面腐蚀产物主要为Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O和CuO。

热带雨林为干湿交替气候，随着季节变化，土壤中含水率、含气率(CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>)不断变化，铜会发生多种化学反应，如式(3)、式(4)和式(5)。



铜绿化学式为Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，铜绿室温常压下不易分解，热力学上相对稳定<sup>[27]</sup>。从形貌上看，腐蚀产物最外层为淡绿色，因此，Cu<sub>2</sub>O和CuO又会产生反应生成铜绿。土壤干湿交替持续变化，以上反应过程反复发生，Cu<sub>2</sub>O和CuO为中间产物，最终反应产物为铜绿。当铜绿覆盖整个紫铜管表面时，O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O需

要穿透扩散至整个腐蚀产物层后才能与铜金属基体发生反应；而腐蚀产物层较大程度上阻碍了气体和离子的渗透，对金属基体起到腐蚀保护作用，这与电化学阻抗测试结果相吻合。

### 3 结论

1) 通过失重法测试紫铜管在热带雨林气候地区土壤中埋藏16 a过程中的平均腐蚀速率为2.5 μm/a，基于多周期数据拟合的腐蚀失重函数为C=0.4273t<sup>-0.246</sup>；最大点蚀深度约为平均腐蚀深度的1.83倍。

2) 紫铜管埋地16 a后，紫铜管表面腐蚀产物与基体结合致密，经EDS、XPS、FTIR和XRD分析，腐蚀产物其主要成分为碱式碳酸铜(Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、Cu<sub>2</sub>O和CuO。

3) 埋藏16 a后纯铜腐蚀速率降低约60%，电化学阻抗容抗弧半径增大，阻抗低频时存在明显扩散特征，阻抗值明显大于原始样，证明了腐蚀产物对基体的保护作用。

### 参考文献 References

[1] Liang Changjing(梁昌晶), Xie Bo(谢波), Liu Yanqing(刘延庆) et al. *Oil and Gas Storage and Transportation*(油气储运)[J], 2021, 40(8): 938

[2] Liu Xin(刘欣), Pei Feng(裴锋), Tian Xu(田旭) et al. *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2021, 42(3): 15

[3] Huang Chengshuai(黄呈帅), Guo Yongchao(郭永超), Luo Zhipeng(罗志鹏) et al. *Material Protection*(材料保护)[J], 2022, 55(4): 54

[4] Liu Xin(刘欣), Pei Feng(裴锋), Zhu Yichen(朱亦晨) et al. *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2020, 41(3): 22

[5] Chen Yunxiang(陈云翔), Lin Deyuan(林德源), Fan Xiaolei(范晓磊) et al. *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2022, 43(2): 28

[6] Yan Fengjie(闫风洁), Li Xingeng(李辛庚), Jiang Bo(姜波) et al. *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2019, 31(2): 155

[7] Afonso F, Neto M, Mendonça M et al. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2009, 13(11): 1757

[8] Wu Y H, Luo S X, Gou H. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*[J], 2012, 43(12): 1074

[9] Wang Yonghong(王永红), Lu Zhonghui(鹿中晖), Li Yingzhi(李英志) et al. *Material Protection*(材料保护)[J], 2009, 42(8): 69

[10] Wang Yonghong(王永红), Lu Zhonghui(鹿中晖), Li Yingzhi(李英志) et al. *Modern Transmission*(现代传输)[J], 2011(5): 8

[11] Cha Fanglin(查方林), He Tiexiang(何铁祥), Feng Bing(冯兵)

表 5 电化学阻抗谱拟合结果

Table 5 Fitting results of electrochemical impedance spectrum

| Sample                      | R <sub>c</sub> /Ω·cm <sup>2</sup> | R <sub>ct</sub> /Ω·cm <sup>2</sup> |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Original copper tube        | 4.52×10 <sup>4</sup>              | 1.44×10 <sup>5</sup>               |
| Copper pipe buried for 16 a | 6.89×10 <sup>6</sup>              | 2.87×10 <sup>6</sup>               |

- et al. Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2014, 35(12): 1212
- [12] Srivastava A, Balasubramaniam R. *Materials Characterization*[J], 2005, 55(2): 127
- [13] Zhu Zhiping, Shi Chun, Zhang Yu *et al. Anti-corrosion Methods and Materials*[J], 2020, 67: 73
- [14] He Ling, Zhao Qingrong, Gao Min. *Corrosion Science*[J], 2007, 49(6): 2534
- [15] Zhou Yan, Liu Shiliang, Xie Miaomiao *et al. Acta Ecologica Sinica*[J], 2021, 41(2): 565
- [16] Cao Chunan(曹楚南) eds. *Natural Environmental Corrosion of Materials in China*(中国材料的自然环境腐蚀)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 4
- [17] Peng Can, Liu Yuwei, Guo Mingxiao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(2): 448
- [18] Yin Jiangning(阴江宁), Ding Jianhua(丁建华), Chen Binghan(陈炳翰) *et al. Geology in China*(中国地质)[J], 2022, 49(1): 121
- [19] Yin Moyang, Zhou Li, Zhu Xiao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2021, 31(4): 1012
- [20] Xiao Lu, Liu Yuwei, Zhao Hongtao *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2021, 31(3): 703
- [21] Peng Yanfen(彭艳芬), Xu Yuqian(许宇倩). *Shandong Chemical Industry*(山东化工)[J], 2022, 51(3): 50
- [22] Wang Bo(王博), Li Zhutie(李铸铁), Zhan Dongping(战东平) *et al. Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 2018, 38(4): 11
- [23] Guo Wenhui(郭文辉), Qi Mingfan(齐明凡), Xu Yuzhao(徐玉钊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(7): 2570
- [24] Fan Xuan(范璇), Wang Jianguo(王建国), Zhou Mi(周蜜) *et al. Proceedings of the CSEE*(中国电机工程学报)[J], 2012, 32(28): 192
- [25] Wang Jia(王佳), Jia Mengyang(贾梦洋), Yang Zhaohui(杨朝晖) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2017, 37(6): 479
- [26] Xu Jianping, Su Hangbiao, Guo Dizi *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(4): 1124
- [27] Liao Yuxian(廖玉贤), Wang Duo(王铎), Wang Juping(王菊平) *et al. Hubei Agricultural Science*(湖北农业科学)[J], 2012, 51(14): 3007

## Long Term Corrosion Behavior of Copper in Yunnan Tropical Rainforest Soil

Li Weiguang<sup>1</sup>, Xiao Pan<sup>1</sup>, Chu Yingjun<sup>1</sup>, Lu Zhonghui<sup>2</sup>, Li Yingzhi<sup>2</sup>, Xia Yongsheng<sup>2</sup>, Pan Jilin<sup>1,3</sup>

(1. The Fifth Research Institute of Telecommunications Technology Co., Ltd, Chengdu 610062, China)

(2. Chengdu Tairui Telecommunication Equipment Test Co., Ltd, Chengdu 610062, China)

(3. Sichuan Chengdu Soil Environmental Material Corrosion National Observation and Research Station, Chengdu 610062, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of copper pipes buried in tropical rainforest soil environment for a long time was studied by mass-loss method, morphology analysis, composition analysis and electrochemical test. The results show that average corrosion rate is 2.5  $\mu\text{m/a}$  for copper pipes buried in soil for 16 a, the law of corrosion mass loss conforms to the power function model, and its fitting equation is  $C=0.4273t^{-0.246}$ . The corrosion products on the surface of the copper pipe exhibit a light-green dense scale structure, which is well combined with the metal matrix. XPS, EDS, FTIR and XRD analysis results show that the main component of the corrosion products are copper green ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ),  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{CuO}$ . The electrical test results show that after 16 a of burial, the corrosion rate of the copper pipe decreases and the impedance value increases significantly, indicating that the corrosion product film has a good protective effect on the substrate and can effectively retard the corrosion.

**Key words:** copper pipe; tropical rainforest; soil environment; long term; corrosion; electrochemical test

Corresponding author: Pan Jilin, Ph. D., Senior Engineer, The Fifth Research Institute of Telecommunications Technology Co., Ltd, Sichuan Chengdu Soil Environmental Material Corrosion National observation and Research Station, Chengdu 610062, P. R. China, Tel: 0086-28-86763014, E-mail: panjl@5ritt.com