

铜及其合金防腐涂层技术研究现状

李 洁^{1,2}, 杨 洋², 吴 平², 诸德浩², 梁 颜², 蒲欣然², 刘 静¹, 文家新²

(1. 重庆艾普防腐技术有限公司, 重庆 400039; 2. 重庆工业职业技术学院, 重庆 401120)

摘要: 铜及其合金具有塑性好、加工性能及导电导热性能优异等优势, 广泛应用于电气、装备制造、国防及航空航天等领域。铜及其合金最为常用的防腐方法是表面涂层技术, 主要包括非金属涂层、金属涂层和石墨烯涂层。其中, 非金属涂层可分为高分子涂层、自组装单分子膜和溶胶-凝胶涂层等, 金属涂层可分为常规电镀涂层、热喷涂涂层和激光熔覆层等。本文从应用现状、主要腐蚀类型及常用防护方法等方面, 综述了铜及其合金表面腐蚀防护涂层的研究发展现状, 重点介绍了各类涂层的主要成分、制备方法、性能特点、研究现状、应用前景, 以及防腐机理和存在的不足。同时, 展望了铜及其合金表面腐蚀防护涂层的研究发展趋势, 并提出了未来需重点关注的4个研究方向。

关键词: 铜及其合金; 腐蚀防护; 非金属涂层; 金属涂层; 石墨烯涂层

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.03.008

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)03-0067-10

铜具有塑性好、加工性能及导电导热性能优良等优势, 是最早被人类发现和应用的有色金属材料。早在史前时代, 人们就开始开采铜矿, 并将铜用于武器、饰品及器皿等的制造^[1]。在有色金属中, 我国铜产量仅次于铝, 排第二位^[2]。随着现代材料科学的不断发展, 铜被广泛应用于国防、电气、建筑及轻工等领域。

以纯铜为基体加入一种或几种其他元素所构成的合金称为铜合金。按照纯铜基体中添加元素的种类不同, 铜及其合金可以分为纯铜、青铜、黄铜和白铜等4种类型。铜的热力学性质较稳定, 电位比较正[0.34 V vs. 标准氢电极(SHE)], 金属铜经过化学或电化学反应, 表面可形成一层具有防护性能的致密氧化膜, 抑制铜基体的腐蚀^[3]。然而, 当铜及其合金长期服役于潮湿大气环境中时, 其表面会因腐蚀而形成蓝绿色或绿棕色的腐蚀产物——铜绿。铜绿的主要成分是碱式碳酸铜, 服役环境中如存在SO₂、NO₂和Cl⁻等侵蚀性较强的粒子, 还可加剧铜及其合金的腐蚀。

根据腐蚀环境的不同, 铜及其合金的腐蚀主要有大气腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀和化学介质腐蚀等类型。大气腐蚀是金属应用中覆盖面最广、破坏性最大的一种腐蚀形式。绝大多数的铜及其合金材

料服役于大气环境中, 大气对其产生的腐蚀包含了一系列复杂的物理化学过程, 其本质是薄液膜下的化学和电化学反应^[4]。其次是海水腐蚀。铜及其合金在水环境下广泛使用, 其在淡水介质中耐蚀性能优异, 但在海水介质中, 由于含有大量侵蚀性Cl⁻, 面临的腐蚀问题较为严重^[5]。

根据腐蚀失效形式, 铜及其合金的腐蚀又可分为空泡腐蚀、应力腐蚀、冲刷腐蚀、脱合金腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀和电偶腐蚀等^[3]。

铜及其合金的腐蚀不仅会影响设备或构筑物的外观, 更严重的是可能导致设备或构筑物提前失效, 产生巨大的安全隐患。因此, 铜及铜合金的腐蚀机理及其防护技术一直是相关领域的研究热点^[6-7]。

当前, 铜及其合金的腐蚀防护方法主要有缓蚀剂保护、表面涂层防护、电化学保护及金属基体优化。其中, 表面涂层防护技术的防护原理是通过涂、渗、镀、化学转化、形变强化等方法, 改变材料表面化学组成、组织结构、应力状态等理化性能和力学性能, 从而在材料表面构建保护层或隔离层, 以阻断金属基体与腐蚀介质的接触, 抑制铜及其合金的腐蚀^[8-9]。表面涂层防护技术是当前应用最为广泛的铜及其合金腐蚀防护方法, 其涂层不仅能对铜及其合金起到保护作用, 还可以发挥功能性作用, 如绝

收稿日期: 2025-05-22; 修订日期: 2026-04-16

基金项目: 重庆市自然科学基金项目(CSTB2022NSCQ-MSX0828)

作者简介: 李洁(1994—), 女, 重庆涪陵人, 学士, 研究方向: 金属材料腐蚀与防护, E-mail: 987212675@qq.com; 通信作者: 文家新, 教授, E-mail: 18523976826@163.com

缘、伪装和装饰等^[5]。近年来,随着铜及其合金在不同领域的大量使用,研究人员在铜及其合金的表面防护领域开展了广泛的研究工作^[10-12]。本文从铜及其合金材料所面临的腐蚀问题着手,总结分析了非金属涂层、金属涂层及石墨烯涂层在铜及其合金表面腐蚀防护领域应用的研究现状,提出了有待进一步研究的问题,并展望了未来发展趋势。

1 非金属涂层

目前,在铜及其合金上应用的非金属涂层种类较多。其中,有机高分子涂层、自组装单分子膜和溶胶-凝胶涂层是使用较为广泛的非金属涂层类型。

1.1 有机高分子涂层

有机高分子涂层由有机高分子涂料涂覆在金属基体表面制备而成。该涂层防护技术基于将金属基体与外界腐蚀介质隔离,以及通过化学钝化或缓蚀机制,实现基体表面腐蚀防护的功能,具有施工方便、适用性强和涂层装饰性好的优势^[10]。近年来,在船舶、装备制造等领域,环氧树脂涂层、氯化橡胶涂层、醇酸树脂涂层等高分子涂层已经广泛应用于铜及其合金的防腐和防污^[13],而且这些涂层附着力、防腐性能等方面还有进一步改善和提升的空间。Cheng等^[14]采用高密度聚乙烯树脂通过滴涂法在铜基体表面制备了超疏水涂层,研究发现,聚乙烯涂层不但有效抑制了铜基体的腐蚀过程(其腐蚀电流密度降低至 $2.867 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,如图1所示),而且具有良好的超疏水性能(疏水角 150°)及油水分离作用。Kumar等^[15]在铜基体表面制备了环氧树脂-纳米蒙脱土复合涂层,并在 0.5 mol/L NaCl溶液中测试了所制备复合涂层对铜基体的防腐蚀性能,结果显示,该环氧复合涂层对铜基体具有良好的腐蚀防护作用,且当蒙脱土质量分数为 5.0% 时其防腐蚀效果最好。白雪等^[16]在海洋船舶上的铜合金管表面制备了环氧树脂防腐涂层,该涂层附着力可达 10.2 MPa ,耐盐雾时长可达 5000 h , 50 cm 耐冲击试验合格,可为铜合金管路提供良好的腐蚀防护。Liu等^[17]先在铜镍合金上涂覆环氧树脂涂层,然后通过丝束电极(wire beam electrode, WBE)和电化学阻抗谱技术研究了环氧涂层在质量分数为 3.5% 的NaCl溶液中对铜镍合金的腐蚀防护性能。研究表明,当

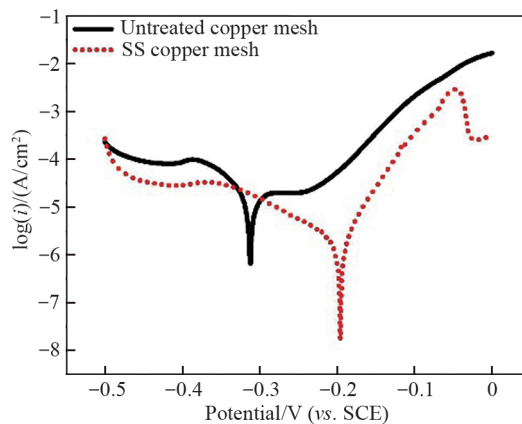


图1 铜网在NaCl质量分数为3.5%的水溶液中的动电位极化Tafel曲线

Fig. 1 Potentiodynamic polarization Tafel curves of copper mesh in 3.5% NaCl aqueous solution^[14]

环氧涂层铜镍合金作为阴极时,铜合金基材的腐蚀得到了一定程度的抑制,但由于环氧涂层铜镍合金在电偶腐蚀过程中存在电化学不均匀性,导致阴极腐蚀电流出现先增大后趋于平稳的现象。

采用单一成膜树脂制备的高分子涂层对铜及其合金的防腐效果往往不能满足要求,而通过掺杂纳米材料改性是增强高分子涂层防腐性能的有效手段之一。Bahari等^[18]在铜表面通过自组装的方法制备了壳聚糖涂层,并向涂层中掺杂了2-巯基苯并噻唑(MBT)和纳米 SiO_2 ,研究结果表明,壳聚糖涂层铜基体具有良好的防腐性能,且纳米 SiO_2 的加入降低了涂层的溶胀率,提高了涂层的热稳定性和耐腐蚀性能。

1.2 自组装单分子膜

20世纪80年代以来,作为构建新型超薄有机薄膜的分子自组装技术得到了快速发展。将金属基体浸泡于含活性分子的溶液或其他介质中,有机活性分子可通过化学键自发地吸附在金属基体界面上,形成一层热力学稳定且致密有序的单层分子膜,这层分子膜即自组装单分子膜,其结构如图2所示。单分子膜自组装技术不受金属基体形状的限制,且操作简单,已经被应用于二次电池铜集流体的腐蚀防护、铜及其合金部件的短期保护等领域^[19]。

根据自组装膜制备过程中所采用的有机活性分子种类,自组装单分子膜可分为烷基硫醇类、硅烷类、希夫碱类和脂肪酸类等几种类型。其中,烷基

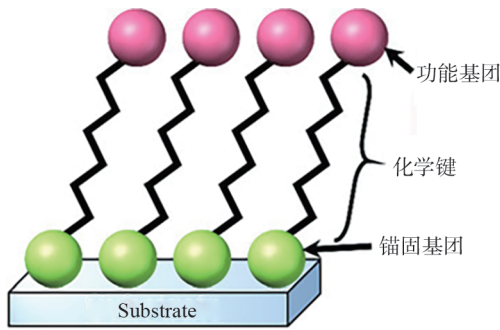


图2 自组装单分子膜的结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of self-assembled monomolecular film^[19]

硫醇类自组装膜均匀致密,与金属基体结合力强,腐蚀防护性能好。当烷基硫醇类分子与铜基体表面接触时,硫醇中的巯基(-SH)可与铜表面的羟基(-OH)发生反应,生成Cu-S共价键,从而在基体表面成膜。

有关铜及其合金烷基硫醇自组装膜腐蚀防护性能的研究最为广泛。陈振宇等^[20]在纯铜基体表面利用Cu-S共价键形成了十二烷基硫醇自组装单分子膜,该自组装膜可发挥铜基体与腐蚀介质之间的物理屏蔽功能,阻止腐蚀介质对铜基体的腐蚀,显著提升了铜基体的耐腐蚀能力。研究还进一步证实了自组装膜的完整度与自组装时间的正相关性,表明延长自组装时间有助于提高膜的耐蚀性能。郭叙言等^[21]在纯铜表面制备了甲基-1H-苯并三唑

(TTA)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、L-精氨酸和L-组氨酸等4种自组装单分子膜。测试结果表明,这4种单分子膜均对纯铜基体具有腐蚀防护性能,不同自组装单分子膜的缓蚀效率排序为:CTAB(78.78%)>TTA(61.00%)>组氨酸(56.03%)>精氨酸(46.38%)。相较空白铜样品的水接触角(76.9°),CTAB自组装膜的接触角可达100.7°。此外,还发现将4种有机活性分子分别与双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si-69)进行组合,可制备复合自组装膜。由于硅烷的加入能够改善缓蚀剂自组装膜层结构,发挥协同效应,因此复合自组装膜的耐蚀性能比单分子膜更加优异。Liu等^[22]以十四烷基羧酸为活性有机分子,在纯铜基体表面制备了超疏水单分子自组装膜。电化学测试结果(图3)表明,该脂肪酸类自组装膜可显著抑制海水对铜的腐蚀进程。与此同时,该单分子自组装膜还表现出良好的润滑作用。希夫碱是一类含有亚胺或甲亚胺特性基团(-RC=N-)的有机化合物,该物质可与 Cu^{2+} 发生络合反应,从而在铜基体表面形成自组装膜,实现腐蚀防护。杨学耕等^[23]报道,以希夫碱为有机活性分子制备的自组装膜对铜基体在NaCl、HCl等含Cl⁻腐蚀介质中起到良好防腐效果,且通过烷基硫醇修饰希夫碱自组装膜可显著提高膜的覆盖率,增强自组装膜的腐蚀防护性能。

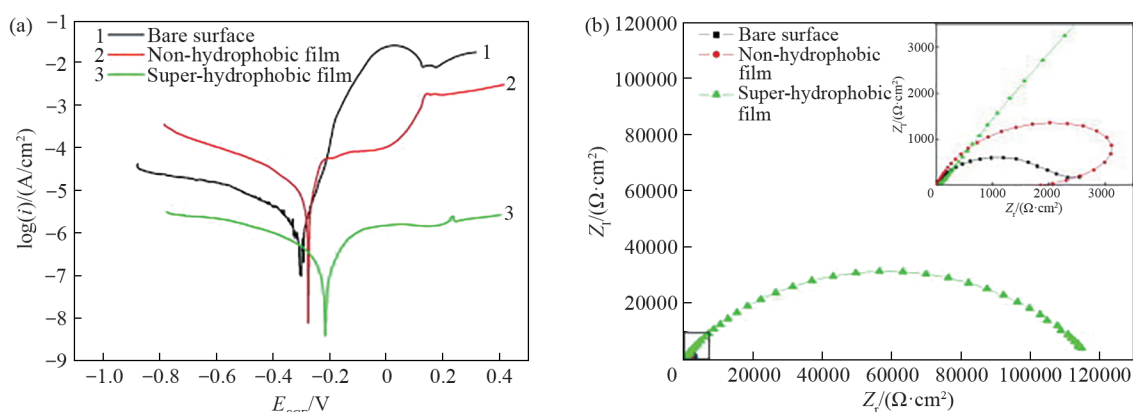


图3 裸露、具有非疏水和超疏水自组装膜的铜电极在无菌海水中浸泡1 d后的(a)动电位极化曲线和(b)电化学阻抗谱

Fig. 3 (a) Potentiodynamic polarization curves and (b) electrochemical impedance spectra of the bare Cu and copper electrodes modified by non-hydrophobic and super-hydrophobic self-assembled films after immersion in sterile seawater for 1 day^[22]

1.3 溶胶-凝胶涂层

溶胶-凝胶法涂层均匀性好,制备工艺简单,对基体形状要求低,可大面积成膜,且性能可通过组

分优化加以改善。溶胶-凝胶涂层的制备过程为:以烷类化合物为原料,并使其在酸或碱催化剂的作用下发生水解和缩合反应,形成溶胶溶液;再使溶

胶溶液在基体表面交联固化干燥,形成溶胶-凝胶涂层^[24]。

然而,单一成分容易导致有机硅溶胶-凝胶涂层交联致密度低、附着力差,并会导致其对铜及其合金的防腐效果低于其对Al、Mg等金属的防腐效果^[25]。为了提高溶胶-凝胶涂层对铜及其合金的防腐性能,研究人员尝试了多种方法。

Langenfeld等^[26]先以3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷为原料制备了硅溶胶溶液,再在纯铜基体表面制备了一种有机硅溶胶-凝胶涂层,并研究了该涂层对铜基体的腐蚀防护性能。沈路力等^[27]以乙酸为催化剂制备了四乙氧基硅烷与 γ -巯丙基三甲氧基硅烷混合溶胶溶液,并在铜合金H90表面制备了一种复合溶胶-凝胶涂层。经测试,该涂层的硬度不低于5H,附着力为0级,自腐蚀电流密度低至 $1.16 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,耐盐雾时长可超720 h。Karthik等^[28]以3-(2, 3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH560)、四乙氧基硅烷和氨基硫脲为前驱体制备了混合溶胶-凝胶涂层,制备原理如图4所示。结果

表明,混合溶胶-凝胶涂层对铜基体的防腐性能优异,特别是氨基硫脲的加入可明显改善涂层的腐蚀防护性能,这主要是因为多种含硫基团前驱体的协同作用促进了有机硅溶胶-凝胶涂层对铜合金腐蚀防护性能的提高。

2 金属涂/镀层

金属涂层不仅可以弥补铜及其合金表面在强度、硬度、耐高温以及耐磨损等性能方面的不足,还能够有效提高铜合金表面的抗腐蚀能力。涂/镀层按照成分可分为:纯Ni、纯Ti、纯Cr等涂层;Cu-Zn、Ni-B、Ni-P、Ni-Co、Sn-Zn、NiFe等二元合金涂/镀层;Ni-Co-W、Ni-Fe-W、Ni-W-P、Ni-B-Si、Ni-Fe-Co-Cr-Si-B等多元合金涂/镀层;陶瓷涂层,如 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiB_2 、WC等;陶瓷/金属复合涂层 TiB_2 -Cu、WC-Co等。这些均可用于铜及其合金表面。按照涂/镀层的制备方法,可用于铜及其合金表面的金属涂/镀层又可分为常规电镀层、热喷涂涂层和激光熔覆涂层等类型。金属涂/镀层在装备

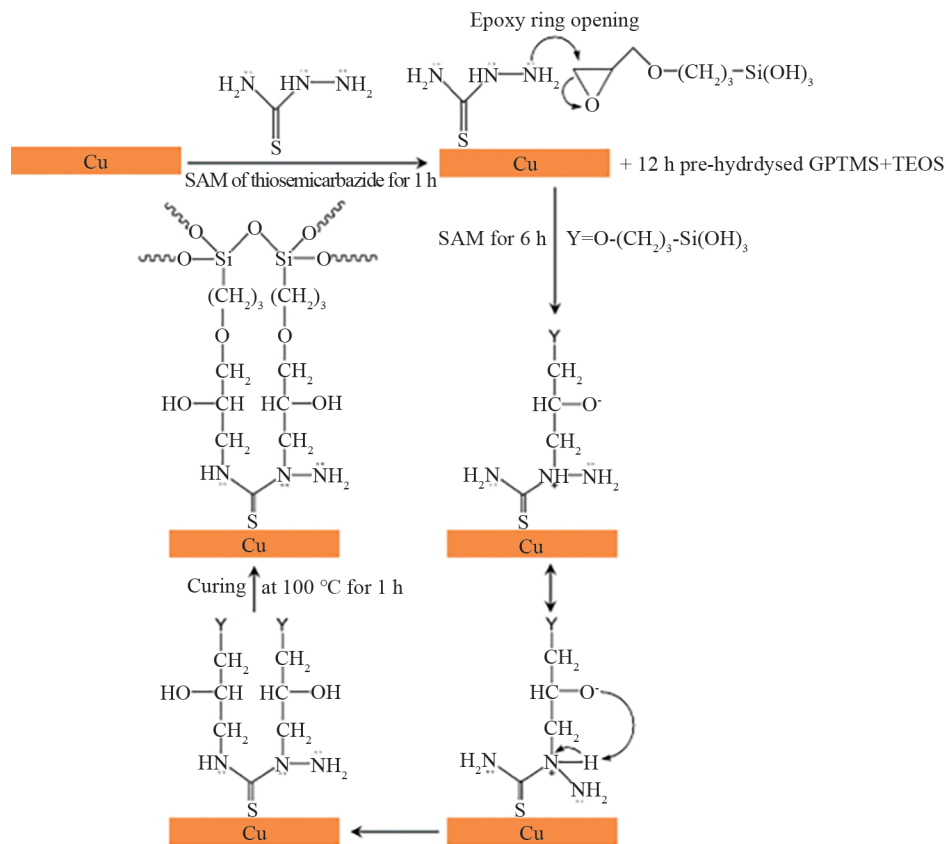


图4 铜表面混合溶胶-凝胶单分子层自组装原理

Fig. 4 Self-assembly of the mixed sol-gel monolayers onto copper surface^[28]

制造、交通设施、仪器设备等领域所使用的铜及其合金材料中得到了广泛应用。

2.1 常规电镀

电镀是根据电化学沉积原理在金属基体上制备一层连续均匀的金属或合金镀层的过程,所制备镀层可提高耐磨性、导电性、耐蚀性,还可美化外观^[29]。电镀是制备铜及其合金表面金属涂/镀层的常用方法。杨凯智等^[30]通过化学镀的方法,在软装设计用铜合金表面制备了Ni-W-P镀层,并重点研究了 Na_2WO_4 质量浓度对化学镀层沉积速率、表面形貌、物相组成、硬度和耐腐蚀性能等指标的影响规律。结果表明,随着镀液中 Na_2WO_4 浓度增加,铜合金表面镀层的硬度呈现先增大后减小的趋势,当 Na_2WO_4 质量浓度达到35 g/L时,镀层的耐蚀性最好,且此时镀层的硬度达到最大值630HV。刘建等^[31]采用无氰电镀工艺在Cu-Zn铜合金表面制备了Au-Cu-Ni三元合金电镀层,其中Au-10.35Cu-2.5Ni镀层的显微硬度可达297 HV 0.025,电导率可达 $1.84 \mu\Omega\cdot\text{cm}$,既可以满足滑动电连接器件高耐磨性要求,又可以满足其高电导率的要求。然而,水体系电镀工艺还普遍存在着电化学窗口窄、阴极易发生析氢反应、镀层种类受限、废液污染严重等问题,限制了其应用发展。相较之下,离子液体电镀因其镀液可回收、环境友好且热稳定性好,被认为是未来铜及其合金表面常规电镀的重要发展方向。李晨等^[32]研究了基于1-乙基-3-甲基咪唑类离子液体[EMIM][HSO_4]₄体系的晶态铬镀层制备工艺,最终在50℃下以50 mA/cm²的电流密度电沉积50 min,成功制备了约9.2 μm厚的致密晶态铬镀层。该成果表明,离子液体电镀作为铜及其合金表面常规电镀具有可行性。

2.2 热喷涂

热喷涂技术是一种表面工程技术。其原理是:利用各种不同的热源,将欲喷涂的各种材料(如金属、合金、陶瓷、塑料及其各类复合材料)的丝材或粉末加热至熔化状态,然后通过高速气流将其雾化微粒并喷射到经过预处理的基材表面,待冷却固化后形成连续涂层。该技术具有工艺简单、生产效率高、涂层厚度可控、适合大规模工业化生产等优点^[33]。铜及其合金的热喷涂技术已发展出多种类型

的工艺方法,其中应用较为广泛、技术较为成熟的是火焰喷涂技术和等离子喷涂技术。Xi等^[34]借助超声等离子喷涂技术在铜基体表面制备了Mo涂层。该Mo涂层的相组成为纯Mo,且涂层的氧化程度极低,结构致密,如图5所示。与铜基体表面相比,涂层表面硬度提高64.3%,弹性模量提高70.0%,磨损试验中材料损失量降低43.5%,涂层表现出良好的耐磨损能力。

金属氧化物高温陶瓷作为涂层材料广泛应用于等离子喷涂领域。孙蕾等^[35]在Cu基体表面制备了Ti-Al-TiC系和Ti-Al-C系复合陶瓷涂层,并发现涂层中原位生成了 Ti_2AlC 等MAX相,以及通过热处理工艺(600~800℃)可提高 Ti_2AlC 等MAX相含量。测试结果表明:所制备复合涂层均具有良好的结合强度;Ti-Al-TiC系涂层结合强度优于Ti-Al-C系涂层;Ti-Al-C系复合涂层热处理后各元素互溶效果更佳,硬度最高可达到687.1HV0.5。古一等^[36]通过在Ni-Pb₃O₄-B₂O₃-BaO-SiO₂体系玻璃相中掺杂适当的磨料,首次在航天发动机某热端零部件采用的QCr0.8铜合金材料表面制备了铅硅酸盐金属陶瓷涂层。研究表明,加入金属Ni粉能够显著提高金属陶瓷复合涂层的抗热震能力和结合强度,所制备涂层与QCr0.8基体的结合性能,以及抗热震和抗氧化性能完全满足工况需求。

虽然热喷涂制备的涂层与铜基体相比,涂层强度与耐磨性能得到显著提升,但热喷涂涂层致密度不高,且与基体之间的冶金结合较弱,附着力不强,不适用于在恶劣环境下服役的铜及其合金部件。

2.3 激光熔覆

激光熔覆技术是通过高能激光束同步熔化基材表面与合金粉末,使熔化粉末材料在快速冷却过程中于基体表面形成冶金结合涂层的一种技术^[37]。激光熔覆技术具有加热温度高、冷却速率快、热输入小、稀释率低,且熔覆层与基体冶金结合强度高等诸多优点,适于制备在极端环境条件下服役的关键铜及其合金表面涂层^[38-39]。Ni基合金是当前铜基体表面最常用的激光熔覆材料,这是因为其与铜具有良好的互溶性和相近的热膨胀系数。如图6所示,薛守洪等^[40]利用激光熔覆技术在纯铜触头表面制备了不同W含量的Cu-W-Ni合金熔覆层,并对熔覆

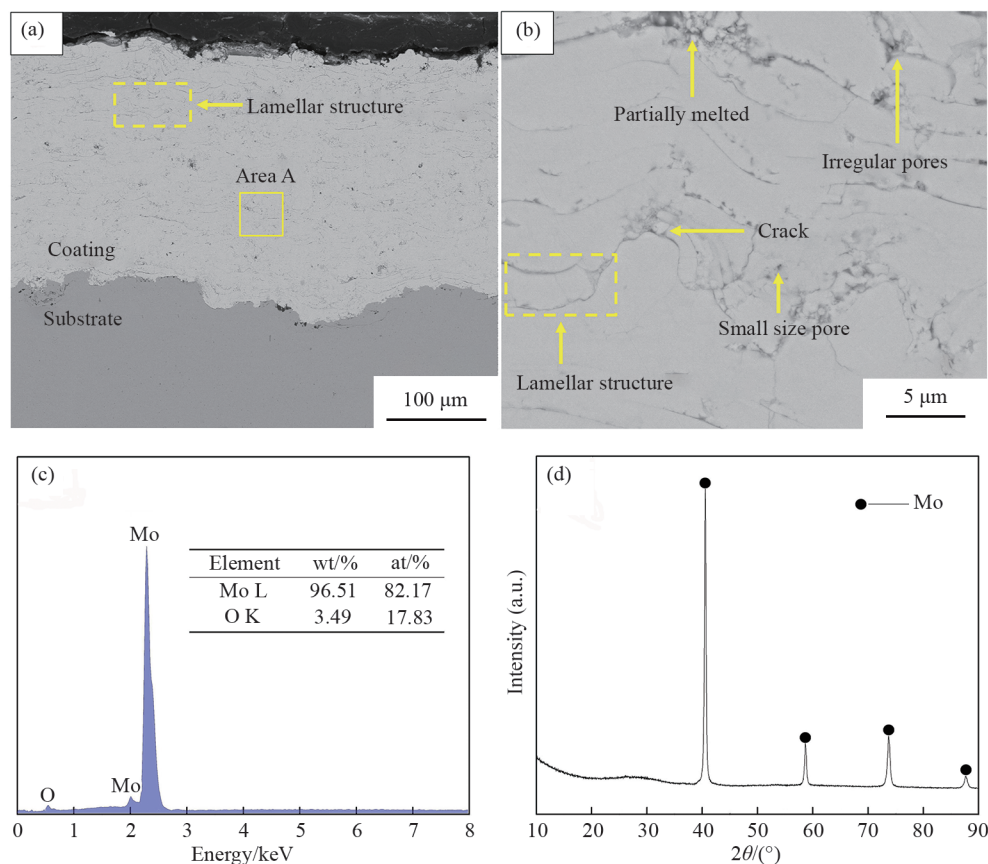


图5 (a)Mo涂层的截面图像;(b)图(a)中A区域的局部放大图像;(c)A区域的EDS谱图;(d)Mo涂层的XRD谱图

Fig. 5 (a)Cross-section image of Mo coating;(b)Enlarged view of area A in (a);(c)EDS analysis of area A;
(d)XRD spectrum of Mo coating^[34]

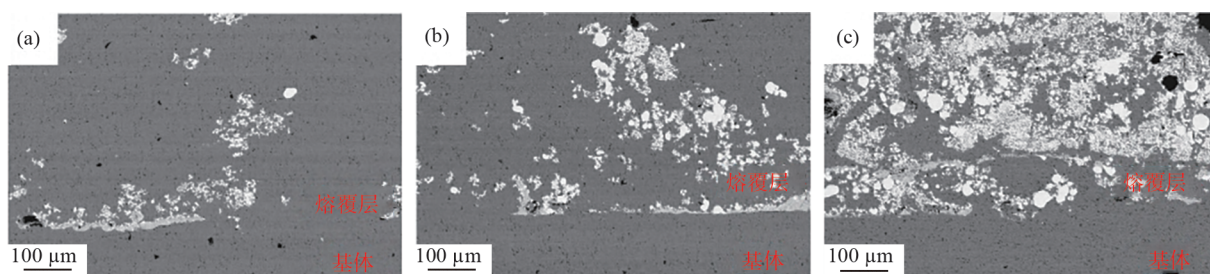


图6 Cu-W-Ni合金熔覆层与基体结合处形貌

Fig. 6 Morphology of the junction between the Cu-W-Ni alloy cladding layer and substrate: (a) $\text{CuW}_{10}\text{Ni}_3$; (b) $\text{CuW}_{20}\text{Ni}_3$; (c) $\text{CuW}_{40}\text{Ni}_3$ ^[40]

层的微观形貌、成分分布、硬度以及耐蚀性能进行了检测分析。结果表明,熔覆层与纯铜基体之间形成了冶金结合,未发现孔洞、裂纹等缺陷。制备熔覆层后,纯铜触头的表面硬度和耐蚀性显著提高,且电导率未降低。此外,熔覆层的硬度可随W含量的增加而提高,但缺陷会增多,导电性能也会下降。值得注意的是,大部分熔覆层的失效源于涂层/基材界面微裂纹的萌生与扩展,尤其是熔覆层与基材结合强度,这是其安全服役的关键。为了揭示熔覆

层与铜合金基体界面的组织结构与扩散行为,闫华等^[41]采用预置粉末激光熔覆技术在Cu-0.9Cr-0.26Zr铜合金基体上制备了一种Ni基熔覆涂层,并通过多种方法揭示了Ni基熔覆层组织、熔覆层/基体界面结构和互扩散行为。结果表明,含Al的Ni基合金可与铜合金基体良好润湿,实现冶金结合,制备无缺陷熔覆层,这为筛选与铜合金润湿性良好的熔覆层材料提供了新思路。

由于铜及其合金材料表面难以熔覆,若要获得

与基材结合良好且表面均匀、无裂纹、无气孔的覆层,适合用作熔覆层的材料大多局限于以Ni基合金为主,辅加Si、B等元素,主要包括Cu-Ni-B-Si、Cu-Ni-Fe-Co-Cr-Si-B等复合粉末材料。这限制了铜及其合金表面熔覆涂层材料的选择范围。有限的材料选择使得大多数熔覆层仅能提高耐磨性和耐蚀性。

3 石墨烯涂层

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的具有六角形蜂窝状晶格结构的二维碳纳米材料。独特的碳原子单片层结构赋予石墨烯诸多优良特性,如超高导热性能、超高导电性能和较高力学性能等。稳定的 sp^2 杂化结构使石墨烯能够在金属基材和腐蚀介质之间发挥有效的物理阻隔作用。同时,石墨烯作为纳米材料,可以充分发挥小尺寸效应,填补涂层缺陷,阻碍小分子腐蚀介质侵入。此外,从电化学角度分析,石墨烯还能很好地钝化金属基体。由此可见,石墨烯材料具有优异的耐腐

蚀性能。

石墨烯的制备方法较多,主要分为机械法与化学法。其中,化学法又可分为外延生长法、化学气相沉积法、氧化还原法以及溶剂热法等。而化学法中的化学气相沉积技术(chemical vapor deposition, CVD)因具有操作简单易行、生长面积大、制备质量高等优点,逐渐发展为制备石墨烯防腐涂层的主流方法^[42]。

近年来,石墨烯涂层作为铜及其合金表面防腐涂层的研究已初见成效。早期,Chen等^[43]采用CVD法在铜及其合金表面制备出一种石墨烯防腐涂层,该涂层能够有效抑制基材在大气中氧化以及在 H_2O_2 溶液中的腐蚀过程。如图7所示,Kirkland等^[44]为防止纯Cu在NaCl溶液中的腐蚀问题,采用CVD法在纯Cu表面制备出石墨烯涂层,该涂层可通过抑制Cu基体的阴极还原反应来有效阻止腐蚀介质对铜基体的腐蚀,且纯Cu表面石墨烯大部分以单层形式存在,只有少数为多层形式。

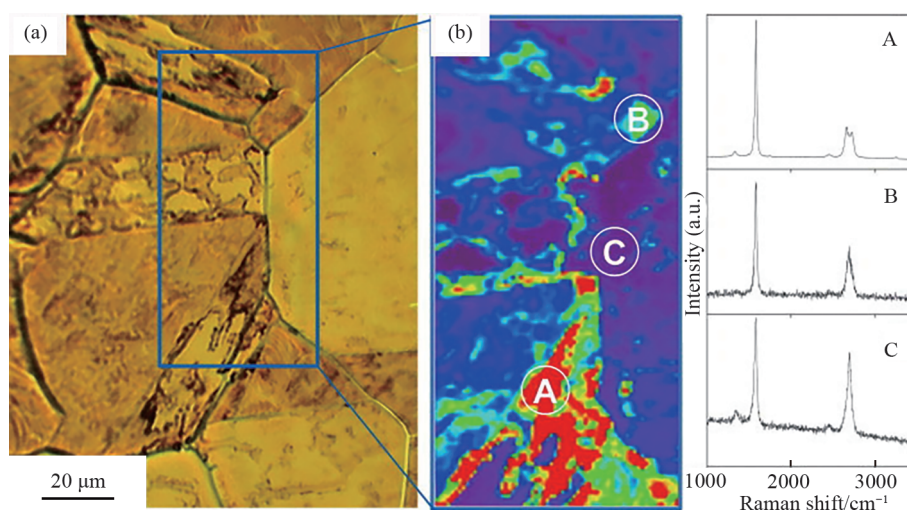


图7 铜基体表面石墨烯涂层的(a)光学显微镜照片及(b)不同区域的拉曼光谱图

Fig. 7 (a) Optical microscopy image and (b) Raman spectra of indicated areas for graphene-coated copper^[44]

然而,最新研究发现,在某些情况下,存在石墨烯涂层促进铜合金表面腐蚀的现象。

Migkovic-Stankovic等^[45]通过电化学方法研究了多层石墨烯涂层在NaCl溶液中对铜基体腐蚀防护的稳定性和可靠性。结果显示,对于铜基体,这类涂层抑制腐蚀的持续时间有限,约10个月后,防护效果逐渐减弱甚至失效,铜基体会重新出现腐蚀现象,且腐蚀程度甚至超过无涂层铜基体。这是因为

石墨烯涂层的高导电性对铜表面的电化学腐蚀具有促进作用,其腐蚀产物主要为铜的氧化物,且腐蚀应力可导致涂层产生裂纹,从而造成新的腐蚀,新的腐蚀甚至比无涂层铜基体更严重。

目前,在金属防腐领域,石墨烯涂层作为铜及其合金防腐涂层材料的应用还处于起步阶段,工业化应用还很少,其应用机理和所引发的未知现象还有待进一步揭示。通过功能化改性、与其他材料复

合等手段,实现石墨烯涂层防腐性能长久稳定,将是未来的发展方向。

4 总结与展望

近年来,以有机高分子涂层为代表的非金属涂层和以热喷涂技术为代表的金属涂/镀层技术不断发展,并在铜及其合金的腐蚀防护中发挥了重要作用。此外,石墨烯涂层作为铜及其合金表面防腐涂层的研究已初具成效,功能化改性、与其他材料复合等被认为是其实现工业化应用的有效途径。随着科技的进步和相关研究的深入开展,在现有铜及其合金表面防腐涂层性能不断改善的基础上,各种新型防腐涂层将会逐步涌现,铜及其合金表面腐蚀防护能力将会进一步提高。未来,铜及其合金表面防腐涂层应加强如下几个方面的研究:

1)防护涂层选择研究。铜及其合金在不同环境条件下的腐蚀机理不同,因此需要采用扫描电化学显微镜、原子力显微镜和X射线光电子能谱仪等现代分析测试仪器,深入研究不同环境下铜及其合金的腐蚀机理,为选择合适的防腐涂层提供依据。

2)非金属涂层研究。一方面,开发环境友好型水性高分子涂层,加强成膜树脂的改性研究,通过嫁接极性基团改善涂层与铜基体之间的附着力,提高高分子涂层的耐蚀性能;另一方面,研究超疏水技术在溶胶-凝胶涂层中的应用途径,赋予溶胶-凝胶涂层超疏水和腐蚀防护双重功能。此外,从腐蚀介质阻隔和损伤部位修复的角度出发,开发兼具物理屏蔽性和自修复性的双功能涂层,并以涂层性能为核心,兼顾工艺、环境、成本等因素,推动双功能涂层从实验室走向工业化应用。

3)金属涂层研究。开发高熵合金涂层,探索通过高熵合金体系改善铜合金综合性能的方法,研究高熵合金体系中各元素对涂层性能的影响规律;开发基于激光熔覆与传统金属涂层制备技术的复合金属涂层制备技术,开展复合金属涂层制备与表面强化技术之间的协同研究。

4)石墨烯涂层研究。进一步加强石墨烯涂层对铜及其合金腐蚀防护机理的研究,优化石墨烯涂层的制备工艺,降低成本,着重解决石墨烯等纳米材料在聚合物基体中的分散性较差等问题,探索通过

功能化改性、与其他材料复合等手段提升石墨烯涂层防腐性能的方法,开发类型更为丰富的石墨烯/聚合物复合防腐涂层,推动产业化应用进程。

参考文献:

- [1] 项腾飞, 郑顺丽, 李澄. 仿生超疏水技术用于航空材料领域防腐研究现状及展望[J]. 航空制造技术, 2018, 61(23): 16-25.
- [2] 齐东梅, 成若义, 杜小青, 等. Cu及其合金的大气腐蚀研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(5): 389-398.
- [3] 辛嘉木, 范林, 刘亚鹏, 等. 铜及其合金在海洋环境中的腐蚀机理研究进展[J]. 装备环境工程, 2024, 21(10): 127-136.
- [4] Dante J F, Kelly R G. The evolution of the adsorbed solution layer during atmospheric corrosion and its effects on the corrosion rate of copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(7): 1890-1897.
- [5] 李川, 罗茜, 张薇. 典型舰船用金属材料腐蚀与防护研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(8): 80-89.
- [6] Song Q N, Xu N, Bao Y F, et al. Corrosion and cavitation erosion behaviors of two marine propeller materials in clean and sulfide-polluted 3.5% NaCl solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2017, 30(8): 712-720.
- [7] 彭文山, 赵建仓, 孙佳钰, 等. 船舶海水管路冲刷腐蚀仿真分析及预测[J]. 装备环境工程, 2021, 18(9): 64-71.
- [8] 江炎兰, 陈菊娜, 吴世永. 舰船的腐蚀与涂层保护技术[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(2): 139-143.
- [9] 黄佳伟, 胡强, 胡志, 等. 铜合金的腐蚀与防护研究进展[J]. 铜业工程, 2024(1): 1-21.
- [10] 杲广尧, 曹凤婷, 高雅, 等. 金属表面有机防腐涂层研究进展[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2): 251-264.
- [11] 岳忠文, 廖强强, 王作华, 等. 铜表面吡咯烷二硫代氨基甲酸铵自组装膜的拉曼光谱和缓蚀作用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11): 2213-2220.
- [12] 胡浩, 宋克兴, 卢伟伟, 等. 铜基材料表面石墨烯涂层的调控[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(2): 7-11, 17.
- [13] 孙宇海漩, 贺春林, 杨杰, 等. 铜合金在海水中的腐蚀与防护研究进展[J]. 中国材料进展, 2023, 42(11): 874-883.

- [14] Cheng Y Y, Wu B, Ma X F, et al. Facile preparation of high density polyethylene superhydrophobic/superoleophilic coatings on glass, copper and polyurethane sponge for self-cleaning, corrosion resistance and efficient oil/water separation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 525: 76-85.
- [15] Kumar V, Kumar Arya N, Ullas A V, Ji G. Coating of epoxy resin and MMT clay nanocomposite on copper and examination of their corrosion behaviours in NaCl [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.172>.
- [16] 白雪, 刘希燕, 蒋健明. 铜合金管路用防腐涂料的制备 [J]. *上海涂料*, 2013, 51(4): 19-21.
- [17] Liu J, Lu Z H, Zhang L W, et al. Studies of corrosion behaviors of a carbon steel/copper-nickel alloy couple under epoxy coating with artificial defect in 3.5 wt.% NaCl solution using the WBE and EIS techniques [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 148: 105909.
- [18] Bahari H S, Ye F, Carrillo E A T, et al. Chitosan nanocomposite coatings with enhanced corrosion inhibition effects for copper [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 1566-1577.
- [19] Choi K, Choi H, Min J, et al. A short review on interface engineering of perovskite solar cells: a self-assembled monolayer and its roles [J]. *Solar RRL*, 2020, 4(2): 1900251.
- [20] 陈振宇, 黄礼平, 黄玲, 等. 硫醇分子自组装膜在铜表面的作用行为研究 [J]. *表面技术*, 2012, 41(2): 1-4.
- [21] 郭叙言, 庄普誉, 吴尚澄, 等. 铜缓蚀剂及其与硅烷复合自组装膜耐腐蚀性能 [J]. *表面技术*, 2024, 53(14): 106-115.
- [22] Liu T, Chen S G, Cheng S, et al. Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 8003-8007.
- [23] 杨学耕, 陈慎豪, 马厚义, 等. 金属表面自组装缓蚀功能分子膜 [J]. *化学进展*, 2003, 15(2): 123-128.
- [24] 睢文杰, 赵文杰, 秦立光, 等. 铜合金表面防腐涂层研究进展 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2016, 28(1): 88-94.
- [25] Zheng S X, Li J H. Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 54(2): 174-187.
- [26] Langenfeld S, Jonschker G, Schmidt H. Neue sol-gel-beschichtungen als korrosions-und verschleißschutz Für NE-metalle [J]. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 1998, 29(1): 23-29.
- [27] 沈路力, 彭叔森, 王刚, 等. 巯基有机硅溶胶-凝胶涂层对铜合金H90的腐蚀防护性能研究 [J]. *表面技术*, 2018, 47(10): 30-36.
- [28] Karthik N, Sethuraman M G. Improved copper corrosion resistance of epoxy-functionalized hybrid sol-gel monolayers by thiosemicarbazide [J]. *Ionics*, 2015, 21(5): 1477-1488.
- [29] 刘金良. 铜合金表面处理技术研究进展 [J]. *有色金属加工*, 2008, 37(4): 45-47, 60.
- [30] 杨凯智, 宗彦, 吴克凡. 软装设计用铜合金的表面Ni-W-P镀层与性能研究 [J]. *电镀与精饰*, 2024, 46(5): 65-71.
- [31] 刘建, 陈志全, 王钊. Au-Cu-Ni合金在铜基材表面的无氧电镀 [J]. *贵金属*, 2018, 39(1): 47-50.
- [32] 李晨. 1-乙基-3-甲基咪唑类离子液体三价铬电沉积铬镀层的研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2015.
- [33] Tekmen C, Ozdemir I, Fritsche G, et al. Structural evolution of mechanically alloyed Al-12Si/TiB₂/h-BN composite powder coating by atmospheric plasma spraying [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(14): 2046-2051.
- [34] Xi H H, He P F, Wang H D, et al. Microstructure and mechanical properties of Mo coating deposited by supersonic plasma spraying [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 86: 105095.
- [35] 孙蕾, 杨盼盼, 高卫, 等. 铜合金表面MAX相复合涂层原位制备和组织性能研究 [J]. *稀有金属*, 2024, 48(8): 1132-1143.
- [36] 古一, 赵培新. 铜合金表面新型金属陶瓷涂层材料的性能 [J]. *材料保护*, 2017, 50(6): 22-26.
- [37] 高铭余, 谢宏斌, 方攸同, 等. 铜及铜合金表面处理技术进展 [J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(5): 1121-1133.
- [38] 张维平, 马海波. 铜合金表面激光熔覆研究现状 [J]. *机械工程材料*, 2009, 33(9): 6-9.
- [39] 刘明泽, 周礼龙, 左鹏程, 等. 增材制造镍铝青铜合金的制备与腐蚀行为研究进展 [J]. *铜业工程*, 2024(1): 54-66.
- [40] 薛守洪, 李保坤, 叶海龙, 等. 纯铜触头表面激光熔覆铜基合金的性能试验研究 [J]. *电工材料*, 2024(1):

19-25.

[41] 闫华, 张培磊, 于治水. 铜合金表面激光熔覆 Ni 基涂层的组织及界面结构 [J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(12): 1093-1097.

[42] 裘承, 薛银, 张文展, 等. 石墨烯及其复合涂层防腐研究进展 [J]. 化工新型材料, 2024, 52(5): 16-20, 26.

[43] Chen S S, Brown L, Levendorf M, et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy [J]. ACS Nano, 2011, 5(2): 1321-1327.

[44] Kirkland N T, Schiller T, Medhekar N, et al. Exploring graphene as a corrosion protection barrier [J]. Corrosion Science, 2012, 56: 1-4.

[45] Mišković-Stanković V, Jevremović I, Jung I, et al. Electrochemical study of corrosion behavior of graphene coatings on copper and aluminum in a chloride solution [J]. Carbon, 2014, 75: 335-344.

Research Status on Anticorrosion Coating for Copper and Copper Alloys

Li Jie^{1,2}, Yang Yang², Wu Ping², Zhu Dehao², Liang Yan², Pu Xinran², Liu Jing¹, Wen Jiaxin²

(1. Chongqing Aipu Anti-corrosion Technology Co., Ltd., Chongqing 400039, China; 2. Chongqing Industry Polytechnic University, Chongqing 401120, China)

Abstract: Copper and copper alloys have remarkable advantages such as strong plasticity, good processing performance, and excellent electrical and thermal conductivity, which are widely used in defense technology, electrical engineering, construction and light industry. Surface coating is an important technology widely used for corrosion protection of copper and copper alloys. Common anti-corrosion coatings used on the surface of copper and copper alloys mainly include non-metallic coatings, metallic coatings, and graphene coatings. In particular, non-metallic coatings include polymer coatings, self-assembled monomolecular films, and sol-gel coatings. Metallic coatings are classified into conventional electroplating coatings, thermal spray coatings, laser cladding layers and so on. In the aspects of application situation, the main corrosion types and protection measurements of copper and copper alloys, this paper summarized research development of the anti-corrosion coatings for copper and copper alloys, and focused on the main components, preparation methods, performance characteristics, and application prospects of various coatings. Meanwhile, this paper illuminated corrosion protection mechanisms of various coatings on copper and copper alloys, pointed out the shortcomings of various coatings, and then provided an outlook for development trends of the anti-corrosion coatings for copper and copper alloys, including four key research directions.

Key words: copper and copper alloys; corrosion protection; nonmetallic coating; metallic coating; graphene coating

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.03.008

引文格式: 李洁, 杨洋, 吴平, 诸德浩, 梁颜, 蒲欣然, 刘静, 文家新. 铜及其合金防腐蚀涂层技术研究现状 [J]. 铜业工程, 2026(3): 67-76.
Li Jie, Yang Yang, Wu Ping, Zhu Dehao, Liang Yan, Pu Xinran, Liu Jing, Wen Jiaxin. Research status on anticorrosion coating for copper and copper alloys [J]. Copper Engineering, 2026(3): 67-76.