

溶液 pH 值与氯离子对青铜腐蚀的影响

傅丽英 陈中兴 蔡兰坤
(华东理工大学 上海 200237)

祝鸿范 周 浩
(上海博物馆 上海 200003)

摘 要 青铜文物在大气中的腐蚀实质上是金属表面在水膜下的电化学反应,故可以用电化学方法进行研究。青铜的阳极极化曲线表明青铜是一种弱钝化金属,在含氯离子和含氧气的溶液中容易发生点蚀。

主题词 青铜 点蚀

EFFECT OF pH AND CHLORIDE ON CORROSION OF BRONZE

傅丽英 陈中兴 蔡兰坤 祝鸿范 周 浩
(East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)
(Shanghai Museum, Shanghai 200003)

Abstract Atmospheric corrosion of bronze is an electrochemical process under water film which adheres to metal surface. So it can be investigated by means of electrochemical method. According to the anodic polarization curves, bronze has weak passivation capability and is easy to suffer from pitting corrosion in solution containing chloride and oxygen.

Keywords Bronze Pitting corrosion

引 言

在实际使用中,青铜往往为一种耐蚀合金。但在某些情况下,青铜也会发生腐蚀。古代青铜器表面的“粉状锈”便是青铜发生局部腐蚀的结果。为了研究外界条件对青铜腐蚀的影响,利用青铜在溶液中的阳极极化曲线并结合铜的电位-pH图,对青铜的腐蚀过程进行研究。

试 验

试样为上海博物馆提供的仿古浇铸青铜,质量百分比为 Cu: Sn: Pb= 85: 14: 1。用锯断的方法从大块青铜上取样。试验面用粒度符合 GB2477-81《磨料粒度及其组成》规定的砂纸按顺序进行研磨,一直磨到粒度为 W 20 的砂纸。研磨时要注意避免试样发热。为了防止缝隙腐蚀,研磨后进行钝化处理(在 50℃、浓度为 20% 的硝酸中浸泡 1h 以上)。用锡焊的方法将导线焊在试样上。用环氧树脂将试样做成镶嵌电极,留出 10mm×10mm 的试验面。临测定前,用粒度符合 GB2477-81 规定的粒度为 W 28 的砂纸对试验面进行仔细打磨。打磨后用去离子水冲洗并用无水乙醇脱脂。

试验溶液由分析纯 NaCl 与去离子水配制成不同浓度,并由 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 值。试

验温度为 25±1℃。测量前向溶液中通入纯氮(纯度不低于 99.99%)进行 30min 以上的预除氧或通入空气使溶解氧饱和。试验过程中保持对溶液连续通气。通气速度按每升试验溶液约 0.1L/min 控制。把经过最终打磨的试验面全浸入试验溶液中,放置约 10min 后,从自腐蚀电位开始,以电位变化速度为 20mV/min 的步阶法进行阳极极化,直到阳极电位到达 1600mV (SCE) 左右。试验后,用放大镜检查试样是否发生缝隙腐蚀,若有发生,则舍去测量值。每次试验要用新的试样和试验溶液。

实验装置采用普通的三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。

结果与讨论

1. 无氧溶液 pH 值和 Cl⁻ 浓度对青铜腐蚀的影响

(1) 溶液 pH 值对青铜腐蚀的影响 图 1 是青铜在不同 pH 值溶液(Cl⁻离子浓度为 0.01mol/L)中的阳极极化曲线图。

在溶液充氮的情况下, pH = 3、5、7 时,青铜的阳极极化曲线很相似。在阳极极化至 440mV (SCE) 以前,电流随电极电位的上升逐渐增大,随后再增加阳极极化电位,电流变化很小,基本保持在 1.6mA 左右。

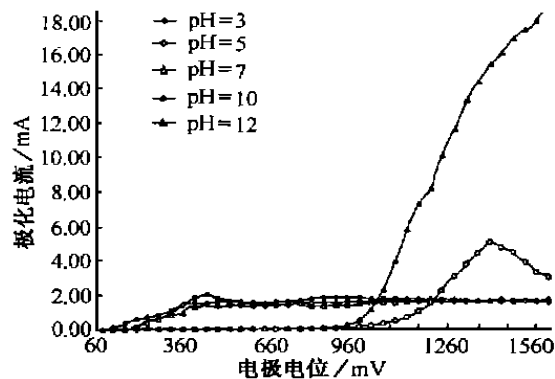


图 1 青铜在 0.01mol/L 除氧氯化钠溶液中的阳极极化曲线

在 pH=10、12 的碱性溶液中,青铜的阳极极化曲线与在酸性和中性溶液中的截然不同。在阳极极化至 900mV (SCE)前,青铜的极化电流很小,只有 0.02mA。当阳极极化电位超过 900mV (SCE)时,阳极电流随电极电位的升高迅速增加。尤其是在 pH=12 的强碱性溶液中,阳极电流在 1600mV (SCE)时达 19mA。当 pH=10 时,阳极电流在 1400mV (SCE)时达到最大值 5mA,随后电流又随电位的升高而逐渐下降,在 1600mV (SCE)时电流下降至 3mA。

根据铜在 0.01mol/L 氯化钠溶液中的电位-pH 图,阳极反应初生产物为 CuCl 和 Cu₂O,随着电位的升高,CuCl 和 Cu₂O 转化为更稳定的 3Cu(OH)₂·CuCl。在实验结束时,取出电极发现电极表面为一层黄绿色粉状物,放在空气中很快变成绿色。这层物质应该是 CuCl 和 3Cu(OH)₂·CuCl 的混合物,因为初生成的 CuCl 是灰色或淡黄绿色,在潮湿空气中很容易被氧化成绿色的 3Cu(OH)₂·CuCl。用金相砂纸仔细磨去表层后出现一层红棕色物质,这层红棕色物质就是 Cu₂O。去除这层红棕色物质露出青铜本体,青铜表面上未发现点蚀坑。

青铜在酸性和中性溶液的阳极极化过程中,铜原子首先失去一个电子变成一价铜。由于 CuCl 和 Cu₂O 在水中溶解度很小,几乎不溶,附着在青铜表面时有一定的保护作用。随着电极电位的升高,保护层的厚度不断增加,Cu 穿过保护层的阻力变大,但随着电极电位的升高保护层也逐渐被氧化成疏松的 3Cu(OH)₂·CuCl,这种产物不溶于水,但保护性很差,用手轻轻一摸就会成粉状物,而不像 Cu₂O 附着性很好,需用金相砂纸才能去除,因此保护层的厚度不会继续增加。当铜原子氧化成一价铜离子,铜离子穿过保护层,保护层氧化成 3Cu(OH)₂·CuCl 三个步骤相互平衡时,铜的溶解也将维持在恒定的速度。

即阳极电流保持不变。从电位-pH 图上可以看到当电压在 400mV (SHE)时,相当于 150mV (SCE)时就有 3Cu(OH)₂·CuCl 生成,由于达到平衡需要一个过程,因此要在阳极极化至 400mV (SCE)时电流才能保持不变。

在 pH=10、12 的溶液中,阳极极化时阳极反应的产物 Cu₂O 和 CuO,以及可溶性的 HCuO₂ 离子。在阳极极化刚开始,铜原子失去电子变成一价铜离子,生成氧化亚铜后附着在青铜表面,随着极化电位的升高,氧化亚铜逐渐氧化成氧化铜,由于这两种铜的氧化物都具有很好的保护作用,铜的进一步氧化变得困难,表现在阳极极化曲线上就是阳极电流很小。随着电压的进一步增大,铜的氧化物开始转变为可溶性的 HCuO₂ 离子,铜表面的保护层被破坏,青铜本体暴露在溶液中不断溶解,阳极电流不断增大。在 pH=10 的情况下,HCuO₂ 随着电压的升高(1400mV SHE 左右)又被氧化成水合 Cu₂O₃ 附着在青铜表面,青铜的溶解受到抑制,电流逐渐下降。但在 pH=12 的情况下,HCuO₂ 被氧化成可溶性的 CuO₂ 不具保护性,因此青铜的溶解速度继续增加。

(2) 溶液氯离子浓度对青铜腐蚀的影响 图 2 是青铜在 pH 为 7,氯离子浓度分别为 1mol/L、0.1mol/L、0.01mol/L、0.001mol/L 和 0mol/L 的溶液中的阳极极化曲线。

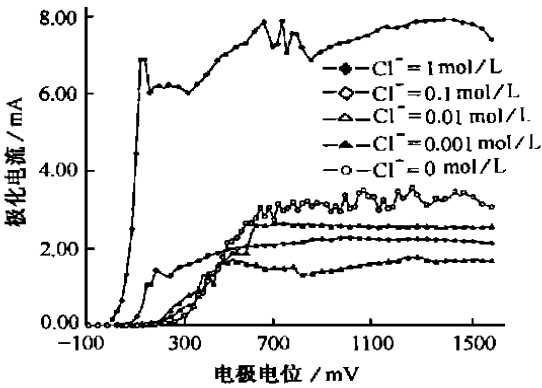


图 2 青铜在除氧的中性溶液中的阳极极化曲线

从图 2 可以看出,在中性溶液中青铜的阳极极化曲线非常相似。在极化刚开始时,阳极电流随着电压的升高而增大,随后电流不再继续增大,而是在一个值附近上下波动,氯离子浓度越大,最后的电流值也越大。当氯离子浓度为 1mol/L 时,最后的稳定电流是 7.8mA 左右,当氯离子浓度较小时,电流在 2~3mA 左右波动。

在中性溶液中氯离子对青铜腐蚀的影响主要表现在腐蚀速度上,在氯离子浓度较大(1mol/L)时,

腐蚀速度较大,在低浓度下 ($0.001 \sim 0.1 \text{ mol/L}$),青铜的腐蚀速度相差不大。

3.1 溶液 pH 值对青铜腐蚀的影响

(1) 溶液 pH 值对青铜腐蚀的影响 图 3 是青铜在不同 pH 值充氧的 0.01 mol/L NaCl 溶液中的阳极极化曲线, pH 值分别为 3、5、7、10、12。

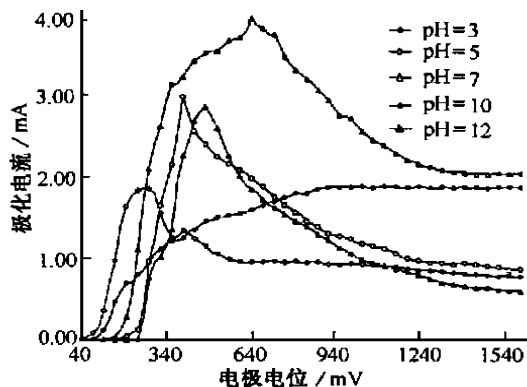


图 3 青铜在含溶解氧的 0.01 mol/L 氯化钠溶液中的阳极极化曲线

从图 3 可以看出,在 pH 值等于 5、7、10、12 的溶液中,阳极电流都是随电压的升高而增大,到达峰值后逐渐减小并稳定在一个恒定值附近。

在充氧搅拌的溶液中,大多数金属在中性和碱性溶液中以及一些正电性金属在弱酸性溶液中的腐蚀都属于氧去极化腐蚀。青铜腐蚀时电池的阴极反应主要是氧的去极化过程。由于氧分子向电极表面的输送只能依靠对流和扩散,氧的溶解度不大,在常温常压下最高浓度约为 10^{-4} mol/L ,在反应时不发生气体的析出,不存在附加搅拌,反应产物只能依靠液相传质方式离开金属表面,氧的去极化过程受到抑制。由于受阴极氧的去极化过程的控制,铜的溶液速度不会越来越大,而是恒定在一个稳定值基本不变。

(2) 溶液氯离子浓度对青铜腐蚀的影响 图 4 是青铜在不同氯离子浓度的中性溶液中的阳极极化曲线。氯离子浓度分别为 0.001 mol/L 、 0.01 mol/L 、 0.1 mol/L 和 1 mol/L 。

从图 4 可以看出,氯离子浓度越大,阳极电流就越大。在氯离子浓度为 1 mol/L 时,青铜的腐蚀电流达到 8 mA 左右,而在不含氯离子的情况下,青铜的腐蚀电流只有 0.16 mA 。

在中性溶液中,由于氯离子容易与 CuCl 结合

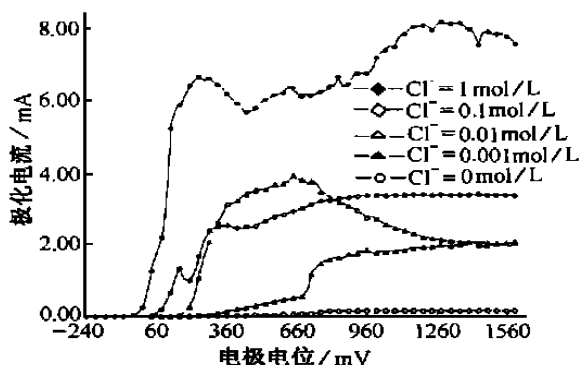


图 4 青铜在含溶解氧的中性溶液中的阳极极化曲线

生成可溶性的 CuCl_2 离子,氯离子浓度越大, CuCl 生成 CuCl_2 离子的反应速度就越大,铜原子氧化成一价铜离子的速度也越大,即铜的腐蚀速度也越大。在被溶解氧饱和的溶液中,青铜的表面有保护性的氧化膜生成。由于氯离子半径小、穿透力强,故它容易透过膜内有缺陷的地方,与铜离子结合成氯化亚铜,氯化亚铜的保护性不如氧化膜,又容易与氯离子生成可溶性的 CuCl_2 ,因此铜原子容易在这些阻力小的地方被氧化成铜离子而不断溶解,氯离子浓度越大,溶解速度越大。不含氯离子的溶液中,铜表面的氧化膜不易遭到破坏,铜的进一步腐蚀比较困难,因此铜在不含氯离子的中性溶液中腐蚀速度很小。

结 论

通过氯离子、溶液 pH 值对青铜腐蚀影响的研究发现,氯离子可以促进青铜的腐蚀,在其它条件相同的情况下,氯离子浓度越高,青铜的腐蚀速度也越大。溶液的 pH 值对青铜腐蚀的影响主要表现在腐蚀次生产物的不同,可溶性的次生产物对青铜没有保护作用,沉积在青铜表面的次生产物可以阻止青铜的进一步腐蚀。

参 考 文 献

- 1 程德润,赵明仁,刘 成等. 西北大学学报, 1989, 19 (1): 30~ 38
- 2 王吕燧,范崇正,王胜君等. 中国科学 (B 辑), 1990, (6): 639~ 644
- 3 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988

收稿日期: 1999 11 03