试验研究

DOI:10.11973/fsyfh-201902001

带锈青铜文物材料在环境模拟介质中的电化学 腐蚀行为

柏 舸¹,闫 莹¹,周 浩²,吴来明²,林 颖¹,郝 玉¹,蔡兰坤¹

(1. 华东理工大学,上海 200237; 2. 上海博物馆,上海 200050)

摘 要:为考察青铜文物材料在不同保存环境中的腐蚀规律,通过开路电位(OCP)和电化学阻抗谱(EIS)研究了 3种带锈青铜和裸青铜在3种环境模拟液中的电化学腐蚀行为。结果表明:带 Cu₂O 锈青铜在3种环境模拟液中的 腐蚀倾向最小,而裸青铜的最大;青铜在3种环境模拟液中的腐蚀程度顺序为海洋环境模拟液>SO₂ 环境模拟液> 大气环境模拟液;在大气环境模拟液中,随着浸泡时间的延长,带锈青铜的耐蚀性增强;在海洋环境模拟液中,青铜 会发生较严重的腐蚀,并且其耐蚀性不随时间的变化而明显增强;在 SO₂ 环境模拟液中,青铜保存时间越长,腐蚀越 严重。

Electrochemical Corrosion Behavior of Bronze Artifact Materials Covered with Patina in Environment Simulation Solutions

BAI Ge¹, YAN Ying¹, ZHOU Hao², WU Laiming², LIN Ying¹, HAO Yu¹, CAI Lankun¹
(1. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

Abstract: The electrochemical corrosion behaviors of three kinds of patinated bronze and bare bronze in 3 environment simulation solutions were studied in terms of open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectrum (EIS) to investigate the corrosion regularity of bronze artifact materials in different preservation environments. The results indicate that the bronze with Cu_2O had minimal corrosion tendency in three kinds of environment simulation solutions, while the bare bronze had the largest corrosion tendency. The corrosion degree of bronze samples in three kinds of environmental simulation solutions decreased according to the order of marine environment simulation solution > SO_2 environment simulation solution > atmospheric environment simulation solution. In the atmospheric environment simulation solution, the corrosion resistance of patinaed bronze increased with the increase of soaking time. In the marine environment simulation solution, bronze samples suffered severe corrosion, and their corrosion resistance could not be significantly improved with time. In the SO_2 environment simulation solution, the corrosion.

Key words: bronze artifact; corrosion; electrochemical impedance spectrum; open circuit potential

我国历史源远流长,文物种类繁多。其中,青铜 文物以其精美的铭文图案和独特的造型闻名于世, 是我国重要的历史文化遗产。考古出土的青铜文物 是历史信息的重要载体,因此,对青铜文物的保护具 有十分重要的历史意义。青铜文物出土后的保存环 境复杂多样,大气中的氧气(CO_2)、二氧化碳 (CO_2)、污染物(如 SO_2 和 NO_x)、湿度、温度以及海 洋大气环境中的氯化钠(NaCl)等盐类都是引起青 铜腐蚀的因素。空气中的 Cl^- 和 SO_2 均会与金属反 应,在青铜文物表面产生有害锈,加快青铜文物的粉 化溃烂^[1],并且 Cl^- 和 SO_2 含量越高,金属腐蚀越严

• 79 •

收稿日期:2017-07-12

基金项目:国家自然科学基金(51671117);上海市科委科研 计划重点支撑项目(13231203000) 通信作者:蔡兰坤(1966一),教授,博士,从事金属腐蚀和防

护研究,64252516,cailankun@126.com

重^[2-3],日它们对金属的腐蚀有协同作用^[4-5]。

青铜文物表面一般都附着了大量的腐蚀产物, 可分为有害锈和无害锈。无害锈质地比较坚硬,可 以保护青铜不再遭受进一步的腐蚀,主要成分是氧 $\frac{\mathbf{W}_{\mathbf{w}}}{\mathbf{W}_{\mathbf{w}}}$)。<mark>有害锈</mark>会使青铜文物粉化,缩短其 寿命,主要成分是氯化亚铜(CuCl)和碱式氯化铜 <mark>「Cu₂(OH)₃Cl</mark>等^[6]。现有青铜腐蚀研究主要是针 对裸青铜,对带锈青铜的相关研究较少,但带锈青铜 比裸青铜更接近实际青铜文物。故本工作制备了3种 带锈青铜试样用以替代青铜文物,研究了其在不同腐 蚀介质中的电化学行为,并与裸青铜进行了比较,分析 不同锈层在不同环境模拟介质中的腐蚀规律。

1 试验

1.1 腐蚀介质

腐蚀介质有 3 种:大气环境模拟液,根据文献[7] 制备,主要成分为 0.028 mol/L NaCl+0.01 mol/L Na₂SO₄+0.016 mol/L NaHCO₃;海洋环境模拟液, 根据文献[8]制备,主要成分为 0.07 mol/L NaCl+ 大气环境模拟液: SO_{9} 环境模拟液,根据文献[8]制 备,主要成分为 0.07 mol/L Na₂SO₃+大气环境模 拟液。

1.2 带锈青铜制备

试验材料为青铜,其化学成分(质量分数)为

84.2% Cu, 8.52% Sn, 7.28% Pb。将青铜制成电 极试样,其尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,工作面 为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,非工作面用环氧树脂密封。电 极表面依次用 240 号~1 000 号水砂纸逐级打磨,乙 醇超声清洗 6 min,去离子水反复冲洗,丙酮擦拭, 干燥后密封待用。然后根据文献[9-10]在电极表面 分别制备 Cu₂O₂CuCl₂混合锈的锈层。用扫描电镜 (SEM)观察锈层表面形貌,用能谱仪(EDS)分析锈 层的化学成分。

1.3 电化学测试

采用电化学法研究 4 种青铜试样(裸青铜和 3种带锈青铜)在3种腐蚀介质中的腐蚀行为。电化 学测试在 PARSTAT 2273 型电化学工作站上采用 三电极体系进行。工作电极是青铜电极,参比电极 为 217 型饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂丝电 极。电化学阻抗谱(EIS)测试在开路下进行,频率 范围为 5 mHz \sim 95 kHz,扰动电位为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 锈层表面形貌及成分

图 $1 \neq 4$ 种青铜的扫描电镜图(SEM),表 $1 \neq 1$ 其能谱(EDS)分析结果^[11]。

由图1可见:裸青铜表面平整光滑,有砂纸打磨 后的划痕;带Cu₂O锈青铜表面比裸青铜粗糙一些,



(a) 裸青铜

图 1 4 种青铜的表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of 4 kinds of bronze:

(a) bare bronze; (b) bronze with Cu₂O; (c) bronze with CuCl; (d) bronze with mixed patina

表1 4种青铜的能谱分析结果(质量分数)

Tab. 1 EDS results of 4 kinds of bronze (mass fraction) %

试样	С	0	Al	S	Pb	Cl	Sn	Cu
裸青铜	2.10	1.31	0.95	0	7.20	0	8.52	80.02
带 Cu ₂ O 锈青铜	0	7.75	0	0	0	0	0	92.25
帯 CuCl 锈青铜	4.61	2.25	0	0	3.56	27.01	0	62.57
带混合锈青铜	4.23	16.98	0.35	2.36	4.54	19.39	0	52.15

且表面分布有较均匀的立方体锈层;带 CuCl 锈青 铜表面疏松,锈层分布不均匀,有较大的孔隙;带混 合锈青铜的锈层较为均匀,但有一些较大的颗粒存 在。由表1可知,制成的各锈层成分较为理想,混合 锈中包含 $CuCl_{Cu_2}O_{Cu_2}Cl(OH)_3_{Cu_2}CO_3(OH)_2_{CU_2}CO_3(OH)_2_{CU_$ $Cu_4 SO_4 (OH)_6$ 等成分^[12]。

2.2 在大气环境模拟液中的电化学腐蚀行为 开路电位(OCP)体现了金属的热力学稳定性,

• 80 •

可用于研究金属腐蚀的机理^[13]。当 OCP 往正向移 动时表示金属钝化,金属表面生成氧化膜,腐蚀倾向 变小;当 OCP 往负向移动时表示金属活化,表面氧 化膜溶解腐蚀倾向变大。

由图 2 可知:在大气环境模拟液中,裸青铜的开 路电位随浸泡时间的推移而缓慢降低,这是由于裸 青铜与腐蚀介质接触后,在空气中形成的表面氧化 膜与腐蚀介质反应,导致腐蚀电位下降;浸泡初期,



图 2 大气环境模拟液中 4 种青铜的开路电位随浸泡 时间的变化曲线

Fig. 2 Curves of open circuit potential vs time for 4 kinds of bronze in atmospheric environment simulation solution 带 CuCl 锈青铜的开路电位下降速率比裸青铜的快 很多,这是由于 CuCl 锈结构疏松,腐蚀介质易于穿 过锈层接触基体,从而腐蚀倾向增大,而后在青铜基 体表面形成钝化膜,当钝化膜均匀覆盖在青铜表面 后,电位趋于稳定;带 Cu₂O 锈和带混合锈青铜的开 路电位随时间变化都比较稳定。

在大气环境模拟液中稳定后即浸泡 3 600 s 后, 4 种青铜的开路电位大小顺序为:带 Cu₂O 锈青铜 (0.115 V)>带 CuCl 锈青铜(0.095 V)>带混合锈 青铜(0.083 V)>裸青铜(-0.022 V)。这表明裸 青铜在大气环境模拟液中的腐蚀倾向最大,带 Cu₂O 锈青铜的最小。

图 3 是 3 种带锈青铜与裸青铜在大气环境模拟 液中浸泡 1 h 和 48 h 时电化学阻抗谱的对比。图 4 是用于拟合电化学阻抗谱的等效电路图,拟合得到 的参数见表 2。图中, R_s 是溶液电阻; R_{et} 是电荷转 移电阻; R_f 是膜电阻; Z_w 是韦伯阻抗;电极界面双 电层电容与理想电容有一定的偏离,即"弥散效应", 且这种"弥散效应"不可忽略^[14],因此, C_f 、 C_{dt} 分别是 膜电容和双电层电容, n_f 和 n_{dt} 分别是 C_f 、 C_{dt} 对应的 离散系数。

裸青铜、带Cu₂O锈青铜和带混合锈青铜浸泡



Fig. 3 EIS comparison of 3 kinds of patinaed bronze with bare bronze in atmospheric environment simulation solution for 1 h and 48 h: (a) bronze with Cu₂O; (b) bronze with CuCl; (c) bronze with mixed patina



Fig. 4 Equivalent electrical circuits of No. 1 (a), No. 2 (b) and No. 3 (c) for EIS fitting

• 81 •

	Tab. 2	Γab. 2 Fitted parameters of EIS for 4 kinds of bronze in atmospheric environment simulation solutions									
试样	浸泡	R_s	$C_{ m f}$		$R_{ m f}$	$C_{ m dl}$	$n_{\rm dl}$	$R_{ m ct}$	$Z_{ m w}$	$R_{ m p}$	
	时间/h	$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$n_{\rm f}$	$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\mu F \cdot cm^{-2})$		$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\Omega \cdot cm^2)$	
畑圭铜	1	8.1	_	—	_	117.8	0.75	3 871	0.008 1	3 871	
休月训	48	8.4	104.3	0.69	994	428.9	0.69	4 360	0.006 3	5 354	
带 Cu ₂ O	1	14.9	—	_	_	57.7	0.68	2 922	0.0007	2 922	
锈青铜	48	11.1	35.6	0.74	4 540	283.1	0.59	9 417	0.002 3	13 957	
带 CuCl	1	14.7	62.3	0.33	0.4	38.6	0.70	1 743	_	1 743	
锈青铜	48	8.3	90.2	0.82	1 539	101.2	0.38	25 560	_	27 099	
带混合	1	10.6	_	_	_	31.7	0.63	3 580	0.000 4	3 580	
锈青铜	48	12.2	47.1	0.87	2 316	344.3	0.58	3 707	0.006 6	6 023	

表 2 4 种青铜在大气环境模拟液中电化学阻抗谱的拟合参数

1 h 和 48 h 时的阻抗谱分别用图 4(a)和图 4(b)所 示的等效电路拟合,带 CuCl 锈青铜浸泡 1 h 和 48 h 的阻抗谱用图 4(c)所示的等效电路拟合。另外,表 2 中的 R_p 代表极化电阻,是体系中 R_f 与 R_{ct} 之 和^[15],可用来表征金属的耐蚀性^[16-17]。

由图 3(a)可见:在大气模拟液中浸泡1h时,在 裸青铜和带 Cu₂O 锈青铜电化学阻抗谱的高频区均 出现一个容抗弧,这是电化学法拉第过程;低频区均 有一条扩散尾弧,表现为具有扩散特征的 Warburg 阻抗,表明此时腐蚀反应速率快,电子传递过程快, 反应由氧的扩散过程控制^[18]。一般来说,高频区代 表沉积膜的响应,中频区代表基体的法拉第响应,低 频区代表腐蚀产物、氯离子或者氧的扩散响应[19]。 由表 2 可见:在浸泡 1 h 时,裸青铜的极化电阻大于 带 Cu₂O 锈青铜的,说明此时裸青铜的耐蚀性好于 带 Cu₂O 锈青铜的。这可能是由于带 Cu₂O 锈青铜 的表面不均匀处发生腐蚀,成为腐蚀微电池的阳极, 反应见式 $(1)^{[20]}$,反应生成的 Cu₄SO₄(OH)。溶解度 更小,并使环境呈一定的碱性,因此腐蚀速率减小。 而裸青铜表面发生的腐蚀反应如式 $(2) \sim (3)$ 所 $\pi^{[21]}$, CuCl₂⁻又通过与氧反应产生 OH⁻, 更多的 CO_2 溶解在溶液中形成 CO_3^{2-} ,与 $Cu_2(OH)_3Cl$ 反 应生成化学势上更加稳定的 Cu_2 (OH)₂CO₃。由 图 3(a)和表 2 还可见:浸泡 48 h 时,在裸青铜和带 Cu₂O 锈青铜电化学阻抗谱的中高频区都出现了两 个容抗弧耦合的现象,说明腐蚀产物正慢慢沉积于 青铜表面: 与裸青铜相比, 带 Cu, O 锈青铜的极化电 阻更大,这可能是因为其生成的 $Cu_4SO_4(OH)_6$ 更 加均匀稳定引起的。

 $2Cu_{2}O + O_{2} + 4H_{2}O + SO_{4}^{2-} \longrightarrow$ $Cu_{4}SO_{4}(OH)_{6} + 2OH^{-} \qquad (1)$ $Cu + Cl^{-} \longrightarrow CuCl + e^{-} \qquad (2)$

 $CuCl + Cl^{-} \longrightarrow CuCl_{2}^{-}$ (3)

由图 3(b)可见:在大气模拟液中浸泡 1 h 时, 带 CuCl 锈青铜的阻抗谱没有出现扩散尾弧,反应 主要受电化学活化控制。这可能是由于 CuCl 锈结 构疏松,基体与腐蚀介质接触面积大,使氧扩散加速 所致。电荷转移电阻与腐蚀速率呈反比关系[21],在 浸泡1h时,带CuCl锈青铜的电荷转移电阻小于裸 青铜的,表明腐蚀初期带 CuCl 锈青铜的耐蚀性比 裸青铜的差。其原因有多方面:首先 CuCl 与腐蚀 介质 (Cl^-) 发生反应生成 $CuCl_2^-$ 和 $CuCl_3^-$,即 CuCl 被络合而溶解:其次, CuCl 可以与 O_2 和 H_2O 发生反应生成 CuCl₂ • 3Cu(OH)₂ 和 HCl, HCl 中 的 H^+ 对基体进一步腐蚀生成 CuCl, CuCl 可再次与 Cl^{-} 反应生成 CuCl₂ • 3Cu(OH)₂,最终导致青铜器 基体被破坏。由图 3(b)和表 2 还可见:浸泡时间延 长至 48 h 时,带 CuCl 锈青铜的容抗弧半径增大,表 明其表面腐蚀产物随浸泡时间的延长逐步增厚;带 CuCl 锈青铜的电荷转移电阻大于裸青铜的,说明浸 泡 48 h 时带 CuCl 锈青铜的耐蚀性比裸青铜的好。 这可能是由于 CuCl 锈结构疏松,腐蚀性介质通过 CuCl 锈层与 $CuCl_2$ ⁻ 反应生成 Cu_2 (OH)₂ CO₃ 的速 率更快,减缓了基体的腐蚀。

由图 3(c)可见:带混合锈青铜在大气模拟液中 浸泡1h和48h时的阻抗谱与裸青铜的相似。由 表2可见:在浸泡1h时,带混合锈青铜的极化电阻 略小于裸青铜的,说明带混合锈青铜的腐蚀速率更 快;浸泡48h时,带混合锈青铜的极化电阻增大,腐 蚀速率降低,这是因为此时混合锈与腐蚀介质发生 反应,生成更稳定的腐蚀产物。

另外,在浸泡 48 h 时,4 种青铜的极化电阻比 浸泡 1 h 时的大,这表明随着浸泡时间的延长,4 种 青铜的腐蚀均减缓。

• 82 •

2.3 在海洋环境模拟液中的电化学腐蚀行为

由图 5 可见:在海洋环境模拟液中,带混合锈青铜和裸青铜的开路电位变化趋势相似,表现为先急剧升高然后趋于稳定,刚浸入海洋环境模拟液中时, 这 2 种青铜表面被迅速氧化,因此开路电位出现急 剧升高,待氧化膜覆盖青铜表面后,开路电位就趋于 稳定了;带 Cu₂O 锈青铜的开路电位随浸泡时间的 波动不大,这可能是由于 Cu₂O 的氧化膜较为致密; 带 CuCl 锈青铜的开路电位随浸泡时间延长缓慢下 降,说明腐蚀介质穿过酥松的锈层腐蚀基体,但反应 相对缓慢。



图 5 海洋环境模拟液中 4 种青铜的开路电位随浸泡 时间的变化曲线

Fig. 5 Curves of open circuit potential vs time for 4 inds of bronze in marine environment simulation solution

在海洋环境模拟液中稳定后即浸泡 3 600 s 后, 4 种青铜开路电位大小顺序为:带 Cu₂O 锈青铜 (0.012 V)>带 CuCl 锈青铜(-0.034 V)>带混合 锈(-0.044 V)>裸青铜(-0.072 V)。结果表明, 裸青铜的腐蚀倾向最大,带 Cu₂O 锈青铜的最小,与 大气环境模拟液中呈现的规律相同。同时,与大气 环境模拟液中的开路电位相比,海洋环境模拟液中 的开路电位均出现负移,说明在海洋环境模拟液中 4 种青铜的腐蚀倾向比在大气环境模拟液中的更大。 图 6 是 3 种带锈青铜与裸青铜在海洋环境模拟 液中浸泡 1 h 和 48 h 时电化学阻抗谱的对比。采 用图 4 (a) 和图 4 (b) 所示等效电路对裸青铜、带 Cu_2O 锈青铜和带 CuCl 锈青铜浸泡 1 h 和 48 h 时 的阻抗谱时进行拟合,采用图 4(b)所示的等效电路 对带混合锈锈青铜浸泡 1 h 和 48 h 时的阻抗谱进 行拟合。表 3 是 4 种青铜在海洋环境模拟液中阻抗 谱的拟合参数。

由图 6(a)可见:在海洋环境模拟液中浸泡 1 h 时,裸青铜和带 Cu_2O 锈青铜阻抗谱的高频区均出 现了一个容抗弧,在低频区均出现扩散尾弧。由 表 3 可见:在浸泡 1 h 时,裸青铜的极化电阻略小于 带 Cu_2O 锈青铜的;当浸泡时间延长到 48 h 时,这 2 种青铜的膜电阻均增大,但裸青铜膜电阻的增大幅 度更大,说明随着浸泡时间的延长,裸青铜更耐腐 蚀,但两者相差不大。由前文可知,在腐蚀初期裸青 铜也会生成 Cu_2O 、 H^+ 和含氯化合物,一部分 Cu_2O 生成 $Cu_4SO_4(OH)_6$,但在高含量 Cl^- 环境中,随着 H^+ 的生 成,另一部分 Cu_2O 会产生 $CuCl_2$ · $3Cu(OH)_2$,如式(4)所示,使青铜发生粉化。

 $2Cu_2O + 2HCl + O_2 + 2H_2O \longrightarrow$

$$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$$

由图 6(b)可见:与浸泡 1 h 时比,浸泡 48 h 时 带 CuCl 锈青铜的容抗弧半径基本不变,腐蚀速率 基本不变,同时低频区也出现了扩散尾弧,此时反应 主要由扩散控制;浸泡 1 h 时,带 CuCl 锈青铜的电 荷转移电阻略小于裸青铜的,表明带 CuCl 锈青铜 更易被腐蚀,这主要由于在高含量 Cl⁻环境中,CuCl 极易发生反应,如式(3)和式(5)所示,而 CuCl₄⁻ 具 有很强的氧化性,会破坏青铜基体,见式(6),如此循 环往复,从而产生更多的 CuCl₂ · 3Cu(OH)₂,使青 铜基体遭到严重破坏。





Fig. 6 EIS comparison of 3 kinds of patinated bronze with bare bronze in marine environment simulation solution: (a) bronze with Cu₂O; (b) bronze with CuCl; (c) bronze with mixed patina

• 83 •

(4)

	Tab. 3 Fitted parameters of EIS for 4 kinds of bronze in marine environment simulation solution									
试样	浸泡	$R_{ m s}$	$C_{ m f}$	$n_{ m f}$	$R_{ m f}$	$C_{ m dl}$	$n_{ m dl}$	$R_{ m ct}$	Z_{w}	$R_{ m p}$
	时间 $/h$	$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\mu F \cdot cm^{-2})$		$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\mu F \cdot cm^{-2})$		$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\Omega \cdot cm^2)$
油丰钼	1	9.4	_	_	_	33.4	0.88	1 559	0.004 6	1 559
休月刊	48	7.5	27.8	0.69	1 324	234.5	0.64	1 425	0.004 6	2 749
带 Cu ₂ O	1	8.2	_	_	_	229.5	0.74	2 324	0.015 1	2 332
锈青铜	48	7.8	11.2	0.99	1 060	177.5	0.67	1 482	0.010 1	2 542
带 CuCl	1	10.0	_	_	_	959.4	0.76	1 408	0.046 6	1 408
锈青铜	48	7.5	28.1	0.86	129	112.8	0.53	2 613	0.004 8	2 742
带混合	1	11.7	3.1	0.37	1 158	0.6	0.68	614	0.0007	1 772
锈青铜	48	2.3	160.3	0.18	1 025	50.3	0.77	588	0.000 5	1 613

表 3 4 种青铜样在海洋环境模拟液中电化学阻抗谱的拟合参数

 $CuCl_2^- + 2Cl^- \longrightarrow CuCl_4^-$ (5)

$$Cu + CuCl_{4}^{-} \longrightarrow 2CuCl + 2Cl^{-}$$
(6)

由图 6(c)可见,在海洋环境模拟液中浸泡 1 h 时,带混合锈青铜在中高频区就出现两个耦合的容 抗弧,这可能是混合锈本身具有沉积膜特征,在大气 模拟液中带 CuCl 锈青铜也表现出微弱的沉积膜特 征,但由于锈层不够致密,该特征不明显;浸泡时间 延长至 48 h时,容抗弧半径变小,说明其耐蚀性变 差。由表 3 可见:浸泡 1 h时,裸青铜的极化电阻略 低于带混合锈青铜的,表明带混合锈青铜在海洋环 境模拟液中的腐蚀速率更小。

另外,对比可知,4 种青铜在大气环境模拟液中 的极化电阻基本比在海洋环境模拟液中的小,说明 海洋环境中的高含量 Cl⁻ 会增大对青铜的腐蚀。

2.4 在 SO₂ 环境模拟液中的电化学腐蚀行为

由图 7 可见:在 SO₂ 环境模拟液中,裸青铜表 面生成的钝化膜在模拟液中缓慢溶解,所以其开路 电位随浸泡时间的延长而下降,但电位最终保持相 对平稳;Cu₂O 锈层存在孔隙,腐蚀介质容易侵入基 体,导致带 Cu₂O 锈青铜的开路电位开始剧烈下降, 但之后形成更均匀的腐蚀产物层,因此其开路电位 趋于稳定;带 CuCl 锈青铜的开路电位起初是一个 缓慢下降的过程,随后经历了较为快速的下降,说明 腐蚀介质在浸泡一段时间以后才与基体发生反应, 这可能是腐蚀介质更易与 CuCl 发生反应,最终趋 于稳定。带混合锈青铜的开路电位曲线相对稳定, 这说明混合锈的结构致密,与腐蚀介质反应缓慢。

在 SO₂ 环境模拟液中稳定后即浸泡 3 600 s 后,4 种青铜的开路电位大小顺序为带 Cu₂O 锈青 铜(-0.101 V)>带混合锈青铜(-0.129 V)>带 CuCl 锈青铜(-0.214 V)>裸青铜(-0.234 V)。 这说明在 SO₂ 环境模拟液中,带 Cu₂O 锈青铜的腐



图 7 SO₂ 环境模拟液中 4 种青铜的开路电位随浸泡 时间的变化曲线

Fig. 7 Curves of open circuit potential vs time for 4 kinds of bronze in SO_2 environment simulation solution

蚀倾向最小,而裸青铜的最大;较大气环境模拟液和 海洋环境模拟液中的开路电位相比,4 种青铜在 SO₂环境模拟液中的开路电位均发生了负移,表明 青铜在该腐蚀介质中的腐蚀倾向最大。

图 8 是 3 种带锈青铜与裸青铜在 SO_2 环境模 拟液下浸泡 1 h 和 48 h 时电化学阻抗谱的对比。 裸青铜、带 Cu_2O 锈青铜和带 CuCl 锈青铜浸泡 1 h 和 48 h 时的阻抗谱的拟合分别采用图 4 (a) 和 图 4(c)所示等效电路,带混合锈青铜浸泡时间 1 h 和 48 h 时的阻抗谱的拟合采用图 4(c)所示等效电 路。表 4 是 4 种青铜在 SO_2 环境模拟液中电化学 阻抗谱的拟合参数。

由图 8(a)和表 4 可见:在 SO₂ 环境模拟液中浸 泡 1 h 时,裸青铜和带 Cu₂O 锈青铜在高频区均出 现了一个容抗弧,低频出现扩散尾弧,裸青铜和带 Cu₂O 锈青铜的 电荷转移电阻均较大,而浸泡 48 h 时,电荷转移电阻显著下降,容抗弧半径均减 小,表明两者腐蚀速率均增大,但此时膜电阻均有所 增大,低频区的扩散尾弧均消失,表明腐蚀产物沉积

• 84 •





Fig. 8 EIS comparison of 3 kinds of patinated bronze with bare bronze in SO₂ environment simulation solution: (a) bronze with Cu₂O; (b) bronze with CuCl; (c) bronze with mixed patina

Tab. 4 Fitted parameters of EIS for 4 kinds of bronze in SO ₂ environment simulation solution										
试样	浸泡	R_{s}	$C_{ m f}$		$R_{ m f}$	$C_{ m dl}$	$n_{ m dl}$	$R_{ m ct}$	$Z_{\rm w}$	$R_{ m p}$
	时间 $/h$	$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\mu F \cdot cm^{-2})$	$n_{\rm f}$	$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\mu F \cdot cm^{-2})$		$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\Omega \cdot cm^2)$	$/(\Omega \cdot cm^2)$
	1	5.4	—	_	_	85.2	0.82	11 740	0.000 6	11 740
休月刊	48	7.0	175.9	0.72	2 047	150.0	0.97	1 460	—	3 507
带 Cu ₂ O	1	7.4	_	_	_	156.0	0.79	10 670	0.007 4	10 670
锈青铜	48	8.0	97.2	0.83	976	107.0	0.78	5 704	_	6 680
带 CuCl	1	7.8	_	_	_	255.3	0.80	4 997	0.002 8	4 997
锈青铜	48	6.9	60.1	0.88	1 318	549.0	0.63	20 680	_	21 998
带混合	1	6.2	10.4	0.70	3 301	23.1	0.84	1 411	_	4 712
锈青铜	48	5.4	183.1	0.84	560	215.5	0.84	1 936	—	2 496

表 4 4 种青铜在 SO₂ 环境模拟液中电化学阻抗谱的拟合参数

在青铜表面,填满锈层的孔隙,形成均匀的腐蚀产物 层,其反应为

 $6Cu + SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow Cu_2S + 2Cu_2O + 2OH^{-}$ (7)

随后 Cu₂O 进一步生成 Cu₄SO₄ (OH)₆。此时,裸青 铜的极化电阻小于带 Cu₂O 锈青铜的,这可能是由 于带 Cu₂O 锈青铜生成的腐蚀产物层更致密均匀引 起的。

由图 8(b)和表 4 可见:在 SO₂ 环境模拟液中浸 泡 1 h时,带 CuCl 锈青铜的阻抗谱与裸青铜的相 似,带 CuCl 锈青铜的电荷转移电阻比裸青铜的小, 表明此时带 CuCl 锈青铜的腐蚀速率比裸青铜的 大;浸泡 48 h时,带 CuCl 锈青铜在高频区呈现出两 个耦合的容抗弧,扩散尾弧消失,电荷转移电阻急剧 增大,且远大于裸青铜的电荷转移电阻,表明此时带 CuCl 锈青铜更耐腐蚀,其表面生成均匀稳定的腐蚀 产物,腐蚀完全由电化学活化控制。

由图 8(c)和表 4 可见:在 SO₂ 环境模拟液中浸 泡 1 h和 48 h时,带混合锈青铜在中高频区均出现 容抗弧,但未出现扩散尾弧,其原因可能是混合锈层 均匀覆盖在基体表面,阻抗谱表现的是锈层特性;带 混合锈青铜浸泡48h时的极化电阻比浸泡1h时 的小,表明腐蚀速率随浸泡时间延长而增大;同时, 浸泡1h和48h时带混合锈青铜的极化电阻均小 于裸青铜的,即其耐蚀性比裸青铜的差。

对比 4 种青铜在 3 种腐蚀介质中的极化电阻可 知,其大小顺序为大气环境模拟液>SO₂ 环境模拟 液>海洋环境模拟液,这表明 Cl⁻和 SO₂ 的存在均 会加快青铜的腐蚀,并且,海洋环境的腐蚀性比 SO₂ 环境的更强。

3 结论

(1)带 Cu₂O 锈 青铜在 3 种环境模拟液中的腐 蚀倾向性最小,而裸青铜的最大。

(2) 青铜试样在 3 种环境模拟液中的腐蚀程度 顺序为: 海洋环境模拟液>SO₂ 环境模拟液>大气 环境模拟液。Cl⁻和 SO₂ 均会加速青铜的腐蚀,且 Cl⁻有更强的腐蚀性。

(3) 在大气环境模拟液中浸泡1h时,裸青铜的耐蚀性最好,随着浸泡时间的延长,3种带锈青铜

• 85 •

的腐蚀速率都降低,带锈青铜表现出更高的耐蚀性, 耐蚀性顺序为带 CuCl 锈青铜>带 Cu₂O 锈青铜> 带混合锈青铜;在海洋环境模拟液中,4 种青铜的耐 蚀性均较差,表明青铜文物在该环境中会发生较严 重的腐蚀,并且耐蚀性不随时间的变化而明显增强; 在 SO₂ 环境模拟液中,除了带 CuCl 锈青铜,其余青 铜的耐蚀性均随着时间的推移大幅度降低,表明青 铜文物保存时间越长,腐蚀破坏越严重。

参考文献:

- [1] CAO X, WANG N, LIU N. Synergistic effect of chloride and NO₂ on the atmospheric corrosion of bronze
 [J]. Materials & Corrosion, 2006, 57(5):400-406.
- [2] 傅丽英,陈中兴,蔡兰坤,等. 溶液 pH 值与氯离子对 青铜腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护,2000,21(7):294-296.
- [3] 刘伟,蒋以奎,葛红花.大气环境中 SO₂ 和 H₂S 对铜
 的电化学腐蚀行为比较[J].腐蚀与防护,2015,36
 (10):934-937.
- [4] 林翠,李晓刚. NaCl 沉积和 SO₂ 污染对镁合金初期大
 气腐蚀行为的影响[J]. 北京科技大学学报,2004,26
 (5):524-528.
- [5] 王秀通,王丽媛,孙好芬,等. SO₂ 与 NaCl 对铜大气腐 蚀的影响[J]. 材料保护,2011,44(9):28-31.
- [6] 任艳艳. 青铜文物腐蚀与保护研究[J]. 中国民族博 览,2016(4):50-51.
- [7] CONSTANTINIDES I, ADRIAENS A, ADAMS F. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials[J]. Applied Surface Science, 2002, 189(1/2):90–101.
- [8] BASTIDAS J M, CHICO B, ALONSO M P, et al. Corrosion of bronze by acetic and formic acid vapours, sulphur dioxide and sodium chloride particles[J]. Materials & Corrosion, 1995, 46(9):515-519.
- [9] KOSEC T, LEGAT A. Investigation of the corrosion protection of chemically and electrochemically formed patinas on recent bronze [J]. Electrochimica Acta, 2011,56(2):722-731.
- [10] 林颖,闫莹,吴雪威,等.带锈青铜文物材料在环境模 拟介质中的腐蚀发展行为[J].表面技术,2017,46 (2):46-51.

- [11] 林颖.带锈青铜文物材料在环境模拟液中的腐蚀发 展行为研究[D].上海:华东理工大学,2016.
- [12] BASTIDAS J M, LOPEZ-DELGADO A, LOPEZ F A, et al. Characterization of artificially patinated layers on artistic bronze exposed to laboratory SO₂ contamination[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32 (1):129-133.
- [13] EL-NAGGAR M M. Bis-triazole as a new corrosion inhibitor for copper in sulfate solution. A model for synergistic inhibition action[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(24):6189-6195.
- [14] MA H, CHEN S, YIN B, et al. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions[J]. Corrosion Science, 2003,45(5):867-882.
- [15] AMIRUDIN A, THIENY D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals[J]. Progress in Organic Coatings, 1995, 26(1): 1-28.
- [16] MARTÍNEZ I, ANDRADE C. Polarization resistance measurements of bars embedded in concrete with different chloride concentrations: EIS and DC comparison[J]. Materials & Corrosion, 2015, 62 (10): 932-942.
- [17] NYRKOVA L I, POLYAKOV S H, OSADCHUK S O, et al. Determination of the rate of atmospheric corrosion of metal structures by the method of polarization resistance[J]. Materials Science, 2012, 47 (5): 683-688.
- [18] 曹楚南.腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版 社,2008:165-165.
- [19] INGELGEM Y V, TOURWÉ E, VEREECKEN J, et al. Application of multisine impedance spectroscopy, Fe-Aes and Fe-Sem to study the early stages of copper corrosion[J]. Electrochimica Acta,2008,53(25): 7523-7530.
- [20] MAO Y, NIE D, MOMBELLO D. Chemical and electrochemical characterization of artificial sulphate patina on bronze[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 29(3):585-589.
- [21] 廖晓宁. 铜及青铜合金在静态和动态薄液膜下的腐 蚀行为研究[D]. 杭州:浙江大学,2012.

• 86 •