

在 SO_2 存在下青铜腐蚀与相对湿度的关系

吕庆

程德润

(西安公路交通大学, 西安 710064) (西北大学, 西安 710069)

摘要 采用光度法和亚硫酸氢钠静态分解法研究了不同相对湿度 0.1 % SO_2 存在条件下, 仿古铜一锡一铅合金的腐蚀情况。在无可溶性氯离子存在下, 青铜腐蚀的第一和第二临界相对湿度值分别为 50 % 和 65 % 左右; 在有可溶性氯离子存在下, 其两个临界相对湿度值均有所降低。从而给出了青铜保存的最佳湿度范围。

关键词 青铜器 SO_2 相对湿度 腐蚀

随着我国经济的飞速发展, 工业污染对大气环境造成相当的影响, 使珍贵的青铜文物由于保存不当而逐渐被腐蚀。因此, 适当的大气环境是保存文物的关键。

青铜文物出土时粘附的土壤中含有氯化物, 这是加速青铜文物腐蚀的最主要因素^[1]

SO_2 气体对青铜的腐蚀与温度和湿度密切相关^[2]。这主要是由于金属表面的水蒸汽的凝聚, 凝聚水膜中各种腐蚀性气体和盐类的溶解, 加强了电化学反应过程的速度所致。

本文在对青铜粉状锈研究的基础上^[3], 在仿古 Cu-Sn-Pb 合金表面上模拟自然条件进行腐蚀试验, 采用光度法对样品腐蚀产物进行定量分析, 从而确定了在 SO_2 气体环境下锈体生成的适宜环境, 寻找一条博物馆保存青铜文物的最佳环境。

1 材料和方法

1.1 材料

青铜合金由西安有色金属研究所按 Cu:Sn:Pb=84 %:12 %:2.5 % 的比例制成。经打磨、脱脂、干燥、蜡封(留出相同面积的腐蚀区), 制成青铜样品待用。实验所用试剂均为分析纯。

1.2 方法

湿度控制是根据在一定温度下, 特事实上盐的水溶液有一定的蒸汽压。本文选用 7 种盐在 30 °C 时的饱和水溶液来控制实验体系的相对湿度^[4](见表 1)。

表 1 饱和溶液的湿度值

Table 1 RH% values for saturated solutions

盐	K_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NaNO_3	NaNO_2	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	K_2CO_3	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
RH/%	96	81	72.8	63	54	43	33

铜锈用 0.5 % 的 H_2SO_4 清洗, 然后用分光光度法^[5]测定清洗液中所溶解的 Cu 量, 以此来确定腐蚀程度。 SO_2 气氛的产生利用亚硫酸氢钠静态分解法^[6]得到。

2 结果与讨论

2.1 氯离子浓度的选择

将处理好的青铜样品浸泡于不同浓度的 NaCl 溶液中,进行液相腐蚀,放置 24 h 小时后取出,用 72 - G 分光光度法测定所溶解的铜量,结果如图 1 所示。

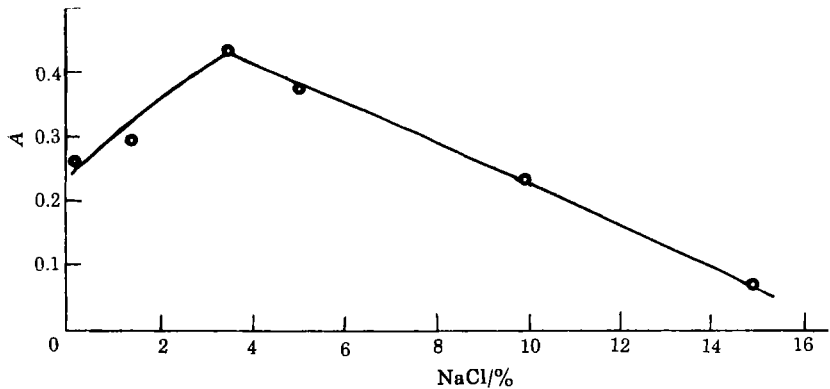


图 1 NaCl 百分含量与腐蚀速度(吸光度 A 表示)

Fig.1 Relationship between percent NaCl & corrosive rate

由图 1 可知,在 3 % NaCl 溶液中青铜腐蚀的效率最高。本文选用 3 % NaCl 作为加速腐蚀的实验试剂。

2.2 青铜的模拟实验

2.2.1 将含有 0.1 % SO₂ 和不同饱和盐溶液的密闭干燥器置于 5 ℃、10 ℃、16 ℃、25 ℃、35 ℃ 下,用 WHMI 型温湿度表分别测其相对湿度,结果如表 2。

表 2 0.1 % SO₂ 存在下不同温度下的对应湿度

Table.2 RH% values at different temperature in the existence of 0.1 % SO₂

℃	5	10	16	25	35
RH/ %	34	46	58	75	96

2.2.2 将青铜样品分别置于 RH 为 58 %、75 %、96 %,含 0.1 % SO₂ 环境中,循环 5 个周期(5 d),每周期测其重量变化,结果如图 2。

2.2.3 将滴加 0.02 ml 3 % NaCl 溶液的青铜样品和未滴加任何腐蚀液的青铜样品分别置于 5 种不同的湿度环境(含 0.1 % SO₂ 气体)中,放置 2 d,用分光光度法测其腐蚀程度,结果如图 3。图 3 中曲线 1 表示有 3 % NaCl 存在,曲线 2 表示无 3 % NaCl 存在。

由以上结果,可知在 SO₂ 浓度一定的条件下,Cl⁻ 的存在和湿度是影响青铜腐蚀的重要因素。图 2 中,当 RH 为 58 % 时,腐蚀速度较缓慢,趋于平稳,这是由于吸附水膜较薄,氧的去极化作用较大使腐蚀速度减慢;而当 RH 为 75 % 时,腐蚀速度显著增加,至 96 % 时腐蚀速度剧烈突跃,这是由于 RH 为 75 % 时腐蚀产物的吸湿能力加快以及 SO₂ 参与阴极去极化作用所致^[6]。临界相对湿度的存在使化学腐蚀转化为电化学腐蚀。在 RH 达到 96 % 时,曲线后部分趋于平稳,这是由于剧烈的电化学腐蚀使青铜表面出现大量锈层,其厚度的增加导致电阻增大和氧渗入的困难,从而降低了大气腐蚀速度。

图3中,曲线1和曲线2均有2个临界相对湿度值,且由于吸湿性盐类 NaCl 的存在,使曲线2中第一临界相对湿度值明显低于曲线1,当湿度值在30%—50%之间变化时,腐蚀程度小,但当RH达到75%时,腐蚀程度突然上升,出现了第一临界湿度值,此值取决于大气中水分和SO₂的比例,第二临界湿度值则取决于腐蚀产物吸收和保持水份的能力。曲线2中由于NaCl的存在,在低湿情况下,对腐蚀影响不大,但当RH为60%—80%时,由于液膜导电性增加,加快腐蚀,降低了临界湿度值,促进锈蚀的发生。

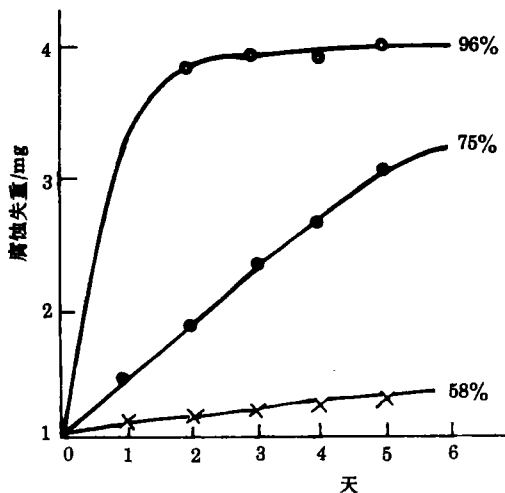


图2 不同RH%下腐蚀速度与天数(d)的关系(0.1% SO₂)

Fig.2 Relationship between corrosive rate and days for different RH% values

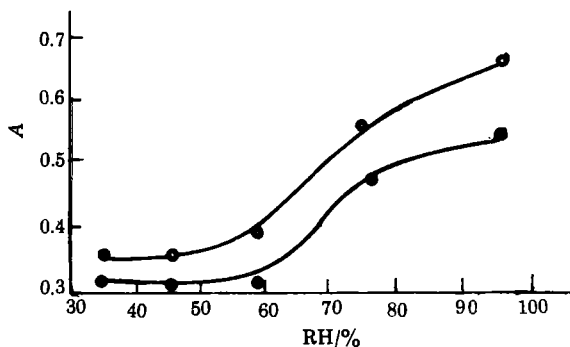


图3 腐蚀速度与RH%的关系

Fig.3 Relationship between RH% values and corrosive rate

3 结 论

在被SO₂污染严重的地区,青铜器的保护应与湿度条件紧密结合。通过实验可知:在0.1% SO₂情况下,对于不含有Cl⁻附着物的青铜器,相对湿度值应控制在50%以下;而对于含有Cl⁻附着物的青铜器,此值应控制更低。这对于寻找博物馆环境下保存青铜文物的湿度条件选择有所帮助。

参 考 文 献

- 1 化工部化工机械研究所. 腐蚀与防护手册. 北京:化学工业出版社,1987:182
- 2 刘绍璞. 金属化学分析概论及其应用. 四川:四川科技出版社,1978:128
- 3 程德润. 西北大学学报,1989(1): 30
- 4 Handbook of chemistry and physics, 交通书店,1953: 1596.
- 5 袁有宪. 分析化学. 1985(3): 220
- 6 刘宝骏. 材料的腐蚀及其控制. 北京:航空航天大学出版社,1989: 101

Relationship between bronze corrosion and relative humidity in the existence of SO_2

Lü Qing

(Research Institute of Environment Engineering Xi'an Highway University, Xi'an 710064)

Cheng Derun

(Northwest University, Xi'an 710069)

Abstract

Spectrophotometric analysis and decomposition of NaHSO_3 are adopted to study the corrosion of simulate ancient copper – tin – lead alloy in the existence of SO_2 and different relative humidity. without Cl^- , the first and second critical relative humidity are about 50 % and 65 % respectively. However, with Cl^- , both above values decrease to some extent. Therefore the study provides the optimum humidity for preserving bronze.

Key words Bronze Relative humidity Corrosion

1996 – 12 – 15 收到

1997 – 05 – 30 修回