

模拟闭塞电池法研究青铜病的发展过程

许淳淳 张玉忠

(北京化工大学应用化学系, 北京 100029)

摘 要: 用模拟闭塞电池法、模拟闭塞溶液法和电化学方法研究了青铜病的发展过程。结果表明, 青铜孔蚀闭塞区内 pH 值随通电时间的延长而降低, 最终可达 3.7; pH 值与电荷对数呈线性关系, 即 $\text{pH} = 6.55 - 1.82 \lg Q$; 阴离子发生浓集, 阳极腐蚀速度增大; 青铜中 Sn 优先溶解; 由于 Sn^{2+} 的水解造成的金属表面 pH 值的失控和阴离子的竞争吸附, 闭塞区内电极表面的腐蚀速率波动较大。

关键词: 闭塞电池; 局部腐蚀; 青铜病

中图分类号: TQ 050.96

青铜病的普遍性和严重性早已为国内外专家学者所关注, 形成发展机理也有所研究^[1~5], 但并无明确结论, 对锈体的生成和发展过程的论证缺乏实验数据的支持。根据青铜病锈的层状结构及使青铜器穿孔等现象, 作者认为, 青铜病属于孔蚀。土壤中普遍存在 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- , 采用模拟闭塞电池等方法研究了青铜合金在 0.01 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaHCO₃ + 0.01 mol/L Na₂SO₄ 体系中的腐蚀发展过程, 对不同阶段的闭塞区溶液进行了动电位极化曲线测试和交流阻抗测试, 讨论了青铜孔蚀的发展过程。

1 实验方法

1.1 模拟闭塞电池恒电流实验

实验装置采用模拟闭塞电池恒电流试验装置^[6], 其图如文献^[7]所示。实验所用材料为锡青铜, 化学成分为 $w(\text{Sn}) = 5.12$, $w(\text{P}) = 0.17$, Cu 余量。试件为供货态, 表面用 0.042 mm (600 目) 水砂纸打磨平整, 蒸馏水冲洗后, 用分析纯丙酮洗净, 室温干燥待用。内试件用板材加工成矩形棒, 除上部连接导线处和下部插入闭塞电池内约 50 mm² 的暴露面外, 其余部分用环氧树脂封固。外试件用板材加工成 50 mm × 70 mm × 3.7 mm 的矩形试片, 表面处理与内试件相同。内、外试件的暴露面积比约为 1:100。

用分析纯 NaCl 和去离子水配制成 0.01 mol/L

NaCl + 0.01 mol/L NaHCO₃ + 0.01 mol/L Na₂SO₄ 溶液, 其 pH 值为 8.30。将配好的溶液注入玻璃槽内, 加热搅拌, 使温度恒定在 30℃, 吸取 2 mL 左右注入闭塞区内, 用碎滤纸片堵住闭塞通道, 装好闭塞电池。对内试件通入指定的阳极电流, 一定时间 t 后取出闭塞电池, 在室温下测定闭塞区溶液的 pH 值, 并取出一定量溶液稀释后分析 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Cu^{2+} (或 Cu^+)、 Sn^{2+} 质量分数。溶液 pH 值用 pH S-2 型酸度计及 213 型玻璃电极和 217 型甘汞电极测量, Cl^- 浓度用 AgNO₃ 连续电位滴定分析, SO_4^{2-} 用改进的重量法分析 (相对误差 < 1%), Cu 离子、Sn 离子质量分数用原子吸收光谱法分析。

1.2 动电位极化曲线测试

采用 Model352 电化学测试系统 (由美国 EG&G 公司研制), 其中包括 Model1273 型恒电位仪 (Potentiostat Galvanostat), Model352 电化学极化曲线软件, IBM30 286 计算机, 数据的采集和处理均由计算机完成。测量装置为三电极体系, 工作电极为环氧树脂固封的有效表面积为 10 mm × 10 mm 的青铜试样, 经上述水砂纸打磨均匀。参比电极为 217 型甘汞参比电极, 辅助电极为铂金电极。实验溶液采用模拟不同时间的闭塞区溶液, 即按照由模拟闭塞电池实验得到的青铜在不同阶段闭塞区溶液的组成, 将适量的分析纯 NaCl、Na₂SO₄、CuCl₂、CuCl、SnCl₂ 用蒸馏水溶解, 待其充分水解后调整 pH 值, 溶液的配制及实验均在氮气气氛下进行。扫描速度为 10 mV/min, 实验温度为 30℃。

1.3 交流阻抗测试

除增添锁相放大器外, 溶液、测试装置及电极处

理与 1.2 相同。

1.4 XPS 测试

采用 XPS 可以了解闭塞区阳极表面膜中各组成元素的价态及质量分数。

1.4.1 实验仪器 英国 VG 公司的 MICROLAB MK X 射线光电子能谱仪, 聚焦电压 3 kV, 能量电压 3 kV, 用镁靶做 X 射线光源, 光源功率 160 W。能量分析器通过能 50 eV。氦气分压 0.1 Pa。真空溅射时真空度 0.5×10^{-3} Pa, 离子溅射枪与样品表面成 45°。

1.4.2 试件准备 将试件在 0.01 mol/L NaCl + 0.01 mol/L NaHCO₃ + 0.01 mol/L Na₂SO₄ 体系中经过一段时间的模拟闭塞电池恒电流实验后, 用充过氮气的二次蒸馏水冲洗, 用分析纯 $w = 95\%$ 乙醇冲洗, 再用氮气吹干后保存在充满氮气的容器中, 尽量使测试面不与容器壁接触。试样从溶液中取出后 2 h 内实施 XPS 表面分析。

2 结果与讨论

2.1 闭塞区化学状态的变化

表 1 是阳极电流密度 $J = 10 \text{ A/m}^2$ 时通电不同时间后测得的闭塞区内溶液 pH 值及离子浓度 c 。图 1 是闭塞区溶液中 Cl^- 浓度随时间的变化关系。

表 1 闭塞区内化学状态 ($J = 10 \text{ A/m}^2$)

Table 1 Chemical states in occluded cell ($J = 10 \text{ A/m}^2$)

t/h	pH	$c(\text{Cl}^-)$ / (mol L^{-1})	$c(\text{SO}_4^{2-})$ / (mol L^{-1})	$c(\text{Cu}^+)$ / (mol L^{-1})	$c(\text{Sn}^{2+})$ / (mol L^{-1})
0	8.31	0.01	0.01	0	0
1	5.92	0.015	0.039	0.001 4	0.000 12
2	5.62	0.019	0.046	0.003 7	0.000 14
4	5.10	0.031	0.060	0.007 5	0.000 15
8	4.61	0.052	0.078	0.020 9	0.000 17
12	4.12	0.074	0.084	0.035 8	0.000 18
16	3.69	0.098	0.089	0.048 5	0.000 20

图 1 中, 闭塞区溶液的 Cl^- 浓度与通电时间成正比。图 2 是闭塞区溶液 pH 值随时间的变化。图 2 中, 在开始的 1 h, pH 的下降速度很快, 而后变慢, 最终可达 3.7。图 3 是闭塞区溶液 pH 值与电荷 Q 对数的对应关系, 基本呈线性, 即 $\text{pH} = 6.55 - 1.82 \cdot \lg Q$ 。图 4 是闭塞区溶液中金属离子浓度与时间的对应关系, 离子质量分数随时间延长而增加。开始时 Cu、Sn 离子浓度比值低于金属本体中两种元素

的含量比值, 而后此比值随时间的延长逐渐增大。闭塞区青铜表面腐蚀产物 XPS 定量分析结果是: Cu、Sn、Cl、S 分别为 17.3, 1.1, 46.6, 5.2 mol/L (1 h) 和 25.9, 2.9, 27.3, 7.4 mol/L (8 h), 金属表面腐蚀产物中铜、锡离子浓度比值也小于金属本体中铜、锡元素含量比值。由此可见, 在金属腐蚀过程中, 合金中的锡优先溶解。这是因为锡的电极电位较低的缘故。

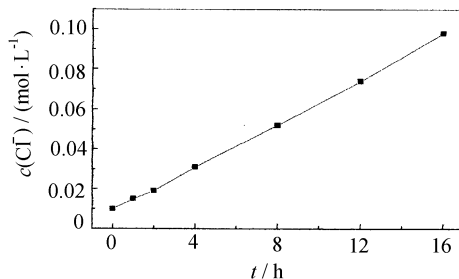


图 1 闭塞区溶液 Cl^- 浓度随时间的变化关系

Fig. 1 Relationship between Cl^- concentration in occluded cell and time ($J = 10 \text{ A/m}^2$)

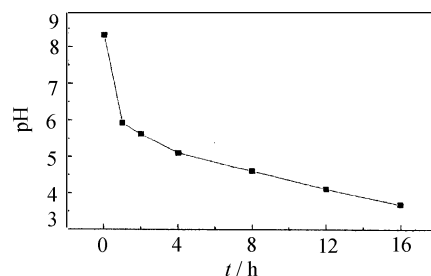


图 2 闭塞区溶液 pH 值随时间的变化关系

Fig. 2 Relationship between pH in occluded cell and time ($J = 10 \text{ A/m}^2$)

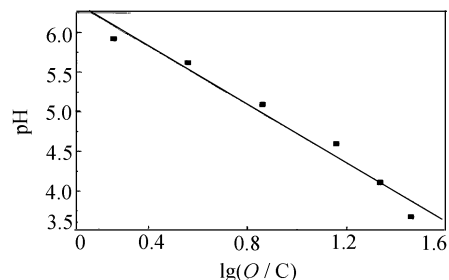


图 3 闭塞区溶液的 pH 值和电量对数的关系

Fig. 3 Relationship between pH in occluded cell and logarithm of quantity of electric charge ($J = 10 \text{ A/m}^2$)

2.2 动电位极化曲线测试

根据表 1 所得结果配制模拟闭塞区溶液进行电化学测试, 测得青铜的阳极极化曲线如图 5 所示。

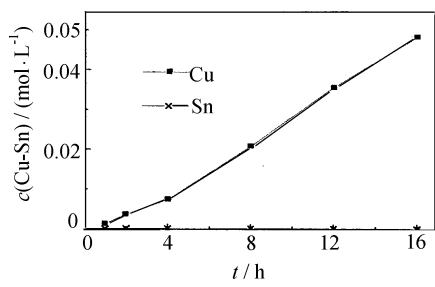


图 4 闭塞区溶液铜锡离子浓度随时间的变化关系
Fig. 4 Relationship between $\text{Cu}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ concentration in occluded cell and time ($J = 10 \text{ A/m}^2$)

由极化曲线可以看出,开始时随闭塞区通电时间的延长,青铜的自腐蚀电位向负方向移动,腐蚀电流密度增大,溶液的腐蚀性增加。之后,自腐蚀电位 E 又升高,可以认为是 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在电极表面竞争吸附的结果。通电 4 h 之后溶液又出现钝化区,这可认为是由于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 在电极表面竞争吸附, Cl^- 被 SO_4^{2-} 取代的位置又回到钝化状态^[8]。

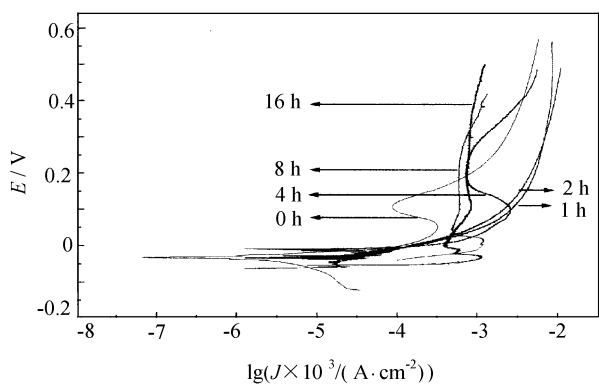
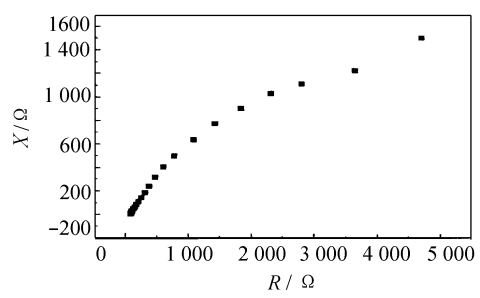


图 5 闭塞区溶液中青铜的极化曲线图谱
(扫描速率 10 mV/min)

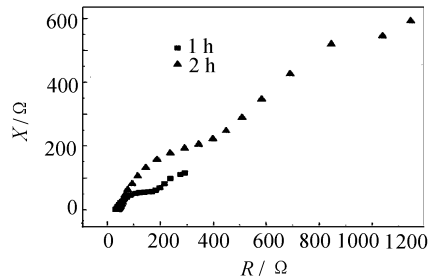
Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of bronze in different OC solutions (Scan rate 10 mV/min)

2.3 交流阻抗测试

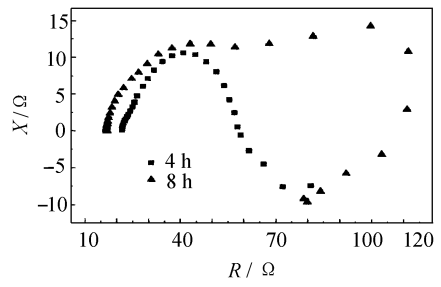
图 6(a~d)是青铜在模拟闭塞区溶液中的交流阻抗图谱(R , X 分别为阻抗实部和虚部)。在未通阳极电流的溶液中,青铜的阻抗图谱为单一容抗弧,说明此时金属处于钝化状态^[8]。在通电 1 h 和 2 h,闭塞区溶液中阻抗谱为两个容抗弧,表明金属表面有腐蚀产物膜,金属已进入孔蚀发展期。随溶液 pH 值的下降和 Cl^- 的增浓,闭塞区内的溶液电阻 R_1 减小,溶液的导电性增强,反应电阻 R_r 逐渐减少,界面电容 C_d 降低。在通电 4 h 图谱中出现了负电容,



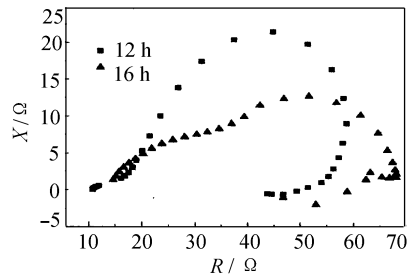
(a)



(b)



(c)



(d)

图 6 闭塞区溶液中青铜的交流阻抗图谱
Fig. 6 Electrochemical impedance Spectra of bronze specimens in different occluded solutions

在 8 h 之后的闭塞区溶液的阻抗谱中低频区出现了感抗。根据文献^[9]可以认为负电容是孔蚀初期电极表面状态的剧烈变化所致,感抗的出现是孔蚀处于发展期。由图 6 可知,模拟闭塞电池实验进行 4 h 时, R_r 比 1 h 时降低了 8 倍左右,可见此时闭塞区

的腐蚀大为加速。电化学阻抗谱的结果与动电位极化曲线的测试结果一致。

青铜的局部腐蚀是由于金属表面 pH 值失控造成的^[10]。青铜腐蚀时产生的 Sn^{2+} 在金属表面水解时产生大量 H^+ , 由于 H^+ 向主体溶液扩散的速度较慢, 导致局部 pH 值下降。钝化膜在这种条件下不稳定, 局部钝化膜破裂, 导致表面状态剧烈变化。

另外, 可溶性的 CuCl_2 的生成对膜的破裂起一定作用。当 SO_4^{2-} 与 Cl^- 发生竞争吸附时, 由于 Cl^- 比 SO_4^{2-} 的极化能力大, Cl^- 的吸附更容易发生。但在介质中有大量 SO_4^{2-} 存在的情况下, SO_4^{2-} 与 Cl^- 发生竞争吸附, 对 Cl^- 的吸附与络合产生明显的抑制作用, 使金属表面有可能处于钝化状态, 因而界面阻抗又有一定的回升, 如图 6(c) 所示。在局部钝化膜完全溶解露出裸金属后, 蚀孔进入发展阶段, 此时钝化膜的其他部分仍保持钝态。

3 结 论

(1) 青铜闭塞区溶液的 pH 值随阳极极化时间而降低, 在所选体系中, 青铜闭塞区溶液 pH 值可降低到 3.7。

(2) 闭塞区内 pH 值与电量的对数呈线性关系, 即 $\text{pH} = 6.55 - 1.82 \lg Q$ 。

(3) Cl^- 浓集倍数与极化时间呈线性关系, 通电 16 h 后, Cl^- 浓集 9 倍。闭塞区 Sn 优先溶解。

(4) 随着闭塞区离子的浓集, 溶液的腐蚀性增强, 但本体系中由于阴离子的竞争吸附和锡离子的

水解, 使电极表面的腐蚀速率波动较大。

参 考 文 献

- [1] 陆寿麟, 李化元. 中国青铜器的腐蚀与保护. 见: 中国文物保护技术协会. 亚洲地区文物技术讨论会论文集. 北京: 文物出版社, 1986
- [2] 铁付德, 陈卫, 于鲁冀, 等. 古代青铜器的腐蚀及其控制研究. 文物保护与考古科学, 1997, 9(2): 9~15
- [3] 祝鸿范. 青铜病的发生与小孔腐蚀的关系. 文物保护与考古科学, 1998, 10(1): 7~14
- [4] 范崇正, 王昌燧, 王胜君, 等. A study on the chemical mechanism for powder corrosion of bronze alloy. Science in China (series B), 1991, 34(10): 1164~1171
- [5] 程德润, 赵明仁, 刘成, 等. 古代青铜病“粉状锈”锈蚀机理新探. 西北大学学报, 1989, 19(1): 30~38
- [6] 刘幼平. 蚀孔、缝隙及裂缝内的闭塞电池腐蚀及其控制方法研究. [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1994
- [7] 许淳淳, 张晓波, 刘幼平. A3 钢在碱性 NaCl 体系中闭塞电池腐蚀的研究. 北京化工大学学报, 2000, 27(2): 52~55
- [8] 张普强, 吴继勋, 张文齐, 等. 用交流阻抗法研究钝化 304 不锈钢在强酸性含 Cl^- 介质中的孔蚀. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(1): 393~401
- [9] 曹楚南, 王佳, 林海潮, 等. 氯离子对钝态金属电极阻抗频谱的影响. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 261~269
- [10] Tromans D, Sun Ru-hong. Anodic behavior of copper in weakly alkaline solutions. J Electrochem Soc, 1992, 139(7): 1945~1951

Research on the development of mechanism of bronze disease with occluded cell

XU Chun-chun ZHANG Yur-zhong

(Department of applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A simulated galvanostatic occluded cell was used to investigate the effects of anodic polarization on chemical and electrochemical states inside occluded cells of localized corrosion for bronze in 0.01 mol/L NaCl + 0.01 mol/L Na_2SO_4 + 0.01 mol/L NaHCO_3 solution ($\text{pH} = 8.30$, $t = 30$). It was found that Cl^- concentration in the occluded solution increased by electrical migration and solution pH inside occluded cells decreased from 8.3 to 3.7. It is shown that linear relationship exists between pH value and logarithm of quantity of electric charge. Sn is dissolved in priority in occluded cell.

Key words: localized corrosion; occluded cell; bronze disease