

H_{Sn}70 - 1B 铜管在碱性 NaCl 溶液中的腐蚀行为

丁 杰 林海潮 曹楚南

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

摘要 利用表面分析技术和电化学方法研究了 H_{Sn}70 - 1B 铜管在碱性 NaCl 溶液中的腐蚀行为. 在自腐蚀状态下, H_{Sn}70 - 1B 铜管表面生成以 Cu₂O 为主的表面膜; 在阳极极化电位下表面 CuCl 的生成反应为一级反应, 电极表面形成 CuCl 膜后, 存在极限电流密度; 电化学阻抗频谱 (EIS) 有 2 个容抗弧, 随 Cl⁻ 含量的增加, 容抗弧逐渐收缩, 弥散性增大.

关键词 H_{Sn}70 - 1B 铜管 极化 阻抗谱 扩散

中图分类号 TG172.6⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)02-0067-06

CORROSION BEHAVIOR OF H_{Sn}70 - 1B TUBE IN AL KALINE SODIUM CHLORIDE SOLUTION

DING Jie, LIN Haichao, CAO Chu nan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT Corrosion behavior of H_{Sn}70 - 1B tube in alkaline sodium chloride solution has been investigated by electrochemical methods and surface analysis techniques. By free corrosion, Cu₂O film is observed on the surface of H_{Sn}70 - 1B tube. The anodic polarization curves exhibit that there exists rapid growth of anodic dissolution current and diffusion process control reactions on the electrode surface. Two semicircles are found in electrochemical impedance spectroscopy, and with the growth of content of chloride the semicircle's diameter decrease gradually.

KEY WORDS H_{Sn}70 - 1B tube, polarization, diffusion process, electrochemical impedance spectroscopy

Cu - Zn 二元合金在不同溶液环境中的稳定性已有许多实验方法进行了广泛的研究和讨论^[1~4], 黄铜中添加微量的 As、B 元素可以有效地抑制脱锌腐蚀^[5~9]. 在中性 NaCl 溶液中, 含 As、含 B70/30 黄铜 (H_{Sn}70 - 1B) 表面能形成以 Cu₂O 为主的表面膜, 随着 Cl⁻ 含量的增加, 表面膜溶解速度增大, 并且减薄, 其腐蚀速率及脱锌程度与表面膜的组成及形成过程等因素有关. 本文拟研究不同含量 NaCl 碱性溶液中 H_{Sn}70 - 1B 铜管的腐蚀行为.

1 实验方法

试样采用工业中应用的 H_{Sn}70 - 1B 管材, 其成份为 (mass %) 为: 69.80Cu、0.025As、0.015B、

0.83Sn, Zn 为余量. 试样切割为 10 mm × 10 mm 块状并进行退火处理; 非工作面用环氧树脂密封, 工作面经 150[#] ~ 1200[#] 水洗砂纸逐级打磨, 在最后用 0.5 μm 抛光剂抛光后, 依次用水和丙酮清洗. 电解池为三电极系统, 以 Pt 片做辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 电极在溶液中浸泡 1h 后进行测定, 每次测量均更换新的工作电极. 表面分析用试样在含 NaCl 分别为 0.0、0.10、0.20、0.30、0.40 mol/L 的硼砂溶液 (pH = 9.18) 中浸泡 55 天后取出, 用去离子水、丙酮、酒精清洗并真空干燥, 进行扫描电镜及透射电镜分析.

实验溶液为含不同浓度的 NaCl 硼砂缓冲溶液, pH 为 9.18, 实验溶液都用分析纯试剂和去离子水配制, 实验温度为 (25 ± 1) .

电化学实验仪器是由 EG&G 公司 273 型恒电位仪和 Schlumberger SI 1250 频响分析仪组成,

收到初稿: 2000-11-15; 收到修改稿: 2001-04-04

作者简介: 丁杰, 男, 1968 年生, 博士, 高级工程师

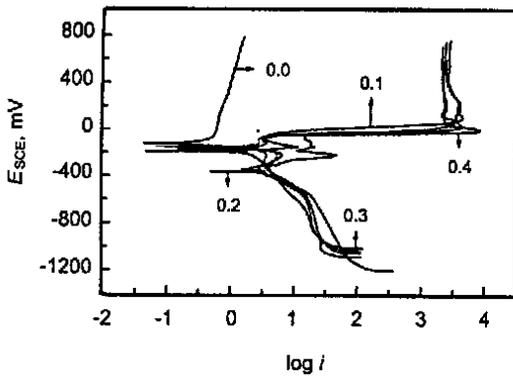


Fig. 1 Polarization curves for H_{Sn}70 - 1B in alkaline NaCl solutions (mol/L)

测定频率为 $6.5 \times 10^4 \text{ Hz} \sim 0.003 \text{ Hz}$; 电位扫描由阴极向阳极进行, 扫描速度为 1.0 mV/s . 透射电子显微镜为日本生产的 H-700 型, 扫描电子显微镜为英国 Leica Cambridge 公司设计制造的 S360 型.

2 实验结果

2.1 极化曲线

图 1 为不同 NaCl 含量的硼砂溶液中 H_{Sn}70 - 1B 铜电极极化曲线测定结果. 从图 1 可以看出: 1) 在 Cl⁻ 存在条件下, 阳极极化电流密度比无 Cl⁻ 时显著增大, 阴极极化电流密度变化不明显, 说明 Cl⁻ 对试样的阳极溶解过程有促进作用. 2) 弱极化拟合结果表明 (表 1), 自腐蚀电极电位比无 Cl⁻ 时明显负移, 随着 Cl⁻ 浓度增加电位负移程度增加, 但 Cl⁻ 浓度为 0.2 mol/L 时负移最大, 达到 200 mV 以上; 极化电阻 R_p 比无 Cl⁻ 时几乎小十倍, 而自腐蚀电流密度 I_{corr} 比无 Cl⁻ 时要大一个数量级. 电极表面形成 Zn(OH)₂、Cu₂O 等使腐蚀电极电位负移, 但由于 Cl⁻ 影响表面膜的性质导致负移程度不同. 3) 在无 Cl⁻ 存在条件下, 随着外加电位的增加, 阳极极化电流密度没有象含 Cl⁻ 时突然增大的区间. 之所以存在这一区间, 是由于电极表面形成 Zn(OH)₂、ZnCl₂、Cu₂O、CuCl 等物质, 并生成大量可溶离子 Zn²⁺、Cu⁺、Cu²⁺ 等, 随着 Cl⁻ 浓度增加可溶离子量增大. 在实验过程中观察到当阳极电流密度迅速增大时, 电极表面开始变黑 (生成 CuCl 黑色表面膜), 伴有白色丝状物出现 (为 Zn(OH)₂); 当电极表面全部变黑时腐蚀电流密度反而有所降低, 在辅助电极表面有气泡产生, 说明此时电极反应受 Cu、Zn 离子在表面膜层的扩散过程和 H⁺ 的还原过程控制, 阳极极化电流密度不再随电极电位增加而增大, 出现极限电流密度. 4) 随着 Cl⁻ 浓度的增加, 阳极极化电流密度

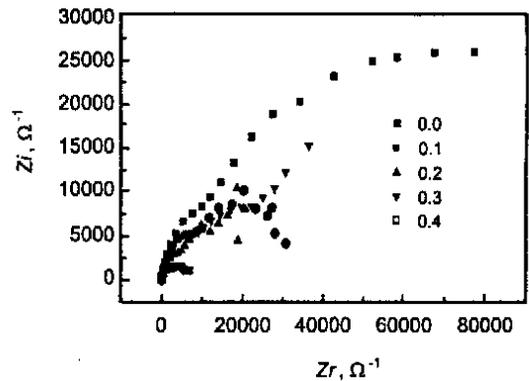


Fig. 2 Electrochemical impedance spectra for H_{Sn}70 - 1B in alkaline NaCl solutions (mol/L)

突然增大的电位区间 E 逐渐减小, 由 0.1 mol/L 时的 184 mV 减少到 0.4 mol/L 时的 68 mV, 说明 Cl⁻ 能够促进 H_{Sn}70 - 1B 铜管表面形成 CuCl.

2.2 交流阻抗谱

图 2 是在不同 NaCl 含量的硼砂溶液中测定的 H_{Sn}70 - 1B 电极的 EIS 图, 阻抗谱呈现出明显的 2 个容抗弧的特征, 随着 Cl⁻ 浓度的增加, 容抗弧逐渐收缩. 阻抗谱出现 2 个容抗弧, 说明电极表面有 2 个不同的反应区域, 一个是在表面膜下基底金属面上的反应, 另一个是发生在表面膜面上的反应. 对阻抗谱进行拟合分析, 认为电极的阻抗可以用图 3 中有 2 个时间常数的等效电路来表示. 图 3 中 R_s 是参比电极至整个被测电极之间的溶液欧姆电阻 (传质电阻), R_1 是表面膜电阻, C_1 是表面膜电容, C_2 是基底金属的双层电容, R_2 是基底金属的反应电阻. 利用 EVC 软件^[10] 拟合出等效电路中各参数的数值, 结果见表 2. 从拟合结果可以看出, 随着 Cl⁻ 浓度的增加, n_1 有逐渐降低的趋势, 但是 n_2 却先降低然后又增大, 并且有 $1 > n_1 > n_2 > 0.5$, 容抗弧有弥散效应, 这可能是与电极表面的粗糙度和电流分布的不均匀程度有关^[11]; C_1 和 C_2 有逐渐增大的趋势, 是由于电极表面膜溶解减薄及表面膜孔隙增大、增多的原因.

Table 1 Results of polarization curves for H_{Sn}70 - 1B in alkaline NaCl solution

pH	Cl ⁻ , mol/L	R_p , k	$E(I=0)$, mV	I_{corr} , μA
9.18	0.0	40.49	-121.5	0.54
9.18	0.1	7.32	-153.7	2.97
9.18	0.2	4.25	-364.0	5.11
9.18	0.3	5.51	-165.0	3.94
9.18	0.4	6.13	-194.7	3.54

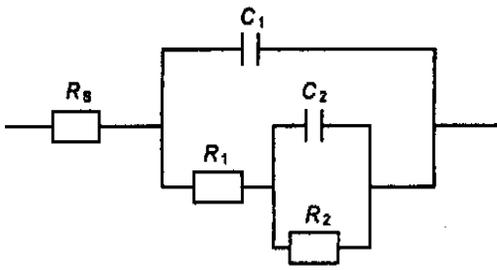


Fig. 3 Equivalent circuit for H_{Sn}70 - 1B in alkaline NaCl solution

2.3 扫描电子显微镜分析

不含 Cl⁻ 时, 试样表面较平坦, 腐蚀痕迹轻微, 表面能谱分析表明 H_{Sn}70 - 1B 铜管脱锌腐蚀轻微.

Cl⁻ 含量为 0.10 mol/L 时, 合金表面有明显的腐蚀坑点及腐蚀产物存在, 腐蚀程度和脱锌程度均较小. 当 Cl⁻ 含量增加到 0.20 mol/L 时, 表面出现片状腐蚀产物, 表面能谱分析指出, 片状腐蚀产物(图 4b 中 B 处)中 Zn 的含量很低, Cu 含量较高, 且有 Cl 存在, 说明此处 Zn 的溶解量大, 有氯化物形成; 颗粒状腐蚀产物(图 4b 中 C 处)中 Zn 含量较 B 处高, 产物的性质不一样. 当 Cl⁻ 含量增加到 0.30 mol/L 时, 合金表面的腐蚀产物明显增厚, 形貌呈蜂窝状, 在凹处(图 4c 中 A 处) Zn 含量较高, Cl 含量较低, 而在凸处(图 4c 中 B 处)则相反. 当 Cl⁻ 含量继续增大到 0.40 mol/L 时, 合金表面腐蚀坑面积增大, Cu、Zn 含量与基体相符(图 4d 中 A 处); 块状腐蚀产物(图 4d 中 B 处) Zn 含量比基体中含量要高.

Table 2 Results of electrochemical impedance spectra for H_{Sn}70 - 1B in alkaline NaCl solution

Cl ⁻ , mol/L	R ₁ ,	C ₁ , F	n ₁	R _s ,	R ₂ ,	C ₂ , F	n ₂
0.0	1.08E+4	5.29E-6	0.958	8.23	7.56E+4	3.42E-5	0.772
0.1	6.60E+3	5.75E-6	0.928	5.74	2.72E+4	5.57E-5	0.708
0.2	3.11E+3	7.16E-6	0.923	4.99	2.56E+4	8.58E-5	0.630
0.3	9.28E+3	1.53E-5	0.917	1.17	3.36E+4	9.16E-5	0.724
0.4	2.21E+3	2.50E-5	0.870	1.11	4.61E+3	2.40E-4	0.778

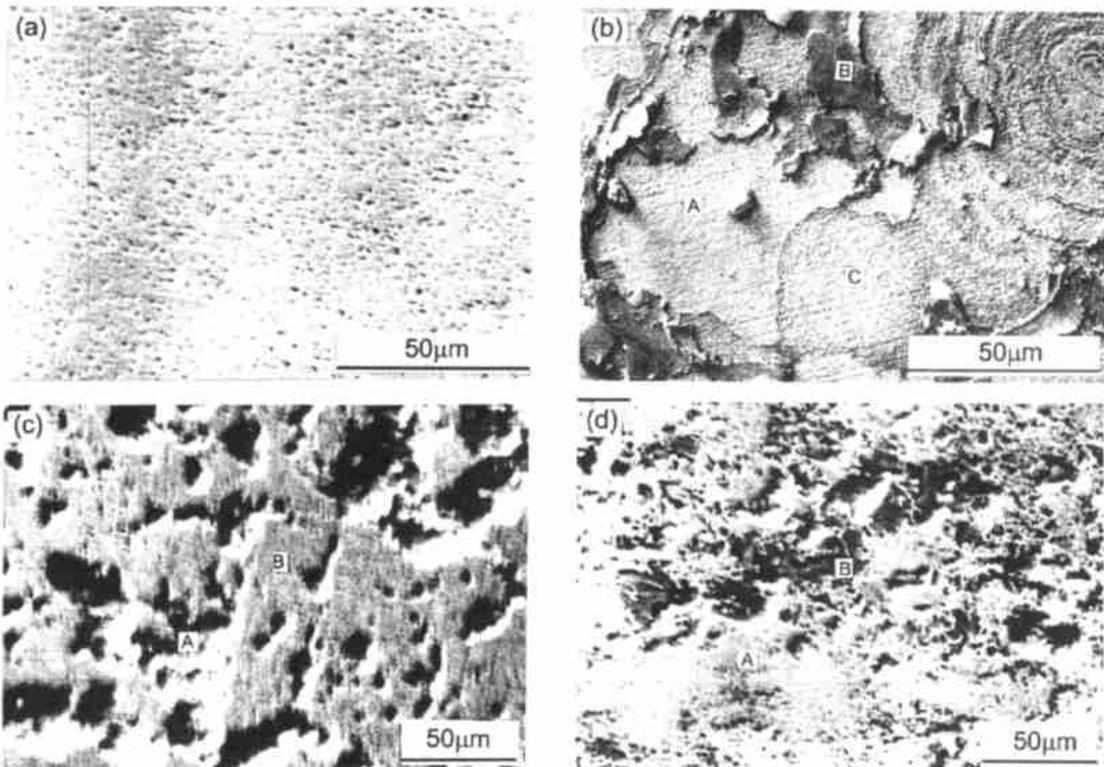


Fig. 4 SEM surface morphology of H_{Sn}70 - 1B Tube in alkaline Sodium Chloride solution
(a: C_{NaCl} = 0.1 mol/L ; b: C_{NaCl} = 0.2 mol/L ; c: C_{NaCl} = 0.3 mol/L ; d: C_{NaCl} = 0.4 mol/L)

2.4 透射电子显微镜分析

透射电镜分析和电子衍射分析结果见图 5 和图 6. 无 Cl^- 时, 试样表面较平坦, 部分区域可以看到有蚀坑, 黑色腐蚀产物经电子衍射分析呈现为 Cu_2O 多晶衍射环和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 单晶衍射, 表面的主要腐蚀产物为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 存在 Zn 的优先溶解过程. Cl^- 含量为 0.10 mol/L 时, 试样表面有较明显的块状腐蚀产物, 电子衍射标定为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 及 $\beta\text{-ZnCl}_2$, Cu_2O 以多晶形态出现, 而 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-ZnCl}_2$ 以单晶形态出现. 当 Cl^- 含量增加到 0.20 mol/L 时, 表面腐蚀层变厚, 不仅有蚀坑, 而且有明显的腐蚀界面痕迹, 表面覆盖有不完整的以 Cu_2O 为主的片状表面膜, 同时也存在 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\beta\text{-ZnCl}_2$, 且 $\beta\text{-ZnCl}_2$ 的量增多. Cl^- 含量为 0.30 mol/L 时, 随着 NaCl 含量进一步增加, 试样表面层形态也发生变化, 连成界面不明显的均匀分布的覆盖层, 电子衍射分析表明此层膜由细碎的 Cu_2O 多晶组成. 当 Cl^- 含量增加到 0.40 mol/L 时, 这时样品表面被以 Cu_2O 为主的氧化膜覆盖, 同时 Cu_2O 氧化层中有细小的 $\beta\text{-ZnCl}_2$ 粒子存在. 随着 NaCl 含量的增加, 较大颗粒的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 转变为以 $\beta\text{-ZnCl}_2$ 为主的细小颗粒.

3 讨论

3.1 碱性溶液中 Cl^- 对 $\text{H}_{\text{Sn}}70-1\text{B}$ 铜管表面膜形成的影响及碱性和中性的差别

在自然腐蚀状态下, 从 SEM 和 TEM 结果可知, 碱性 NaCl 溶液中 $\text{H}_{\text{Sn}}70-1\text{B}$ 铜管存在 Zn 的优先溶解机制, 表面存在点蚀现象, Cl^- 对 $\text{H}_{\text{Sn}}70-1\text{B}$ 铜管的腐蚀有促进作用. 合金表面膜由无 Cl^- 时主要是由 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 组成向主要是由 Cu_2O 组成发展、转变, 脱锌量增大. 在这一发展过程中合金表面膜由片状向细碎的质点状膜转变, 这个转变发生在 Cl^- 含量为 0.20 mol/L 附近, 是由于 Cl^- 的存在使合金表面 Cu_2O 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等形成和溶解过程中速度不均匀所致的结果. 由于表面膜组成和性质的差异, 使自腐蚀电极电位负移程度不同, 这一点与极化曲线测定结果吻合. 在 Cl^- 含量为 0.20 mol/L 时, 自腐蚀电极电位负移程度最大, 自腐蚀电流密度 I_{corr} 最大, 与表面膜在此时发生形成转变有关. 产生这一现象的原因可能是合金表面膜形成过程中受到合金中 As、B 元素的影响, 当腐蚀发展到某种程度时, As、B 元素会改变 Cu、Zn 从基体向表面扩散的过程和速度, 尤其是阻碍 Zn 原子的扩散, 从而改变了合金表面膜的组成和性质.

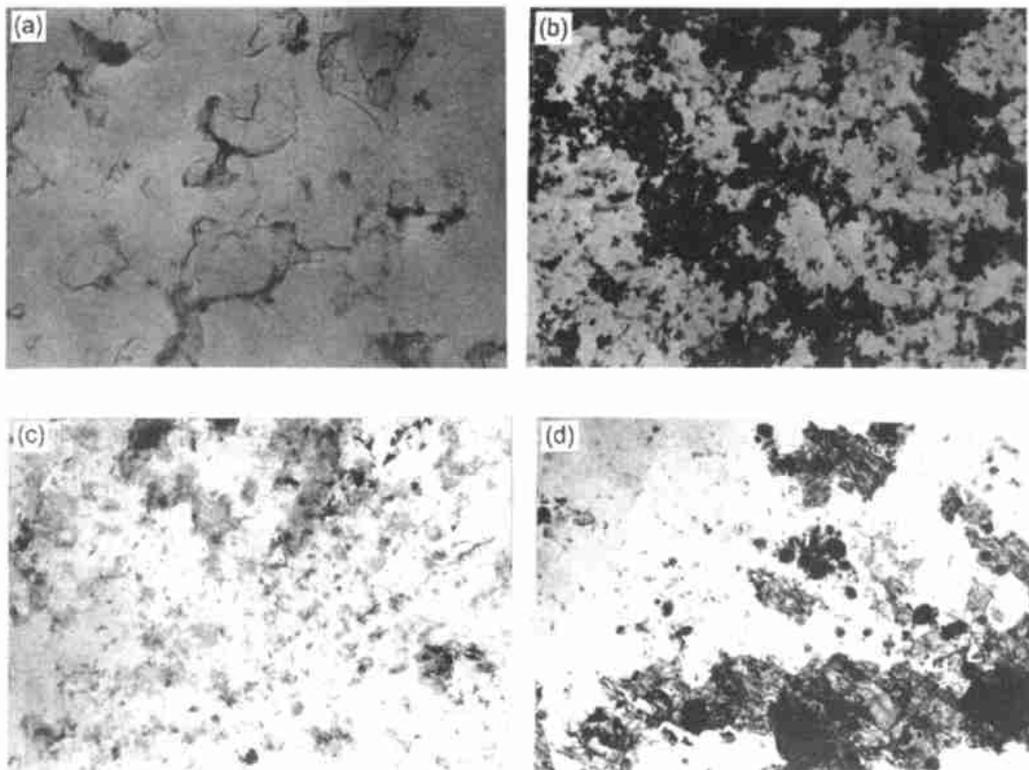


Fig. 5 TEM surface morphology ($\times 10000$) of $\text{H}_{\text{Sn}}70-1\text{B}$ Tube in alkaline Sodium Chloride solution
(a: $C_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ mol/L}$; b: $C_{\text{NaCl}} = 0.2 \text{ mol/L}$; c: $C_{\text{NaCl}} = 0.3 \text{ mol/L}$; d: $C_{\text{NaCl}} = 0.4 \text{ mol/L}$)

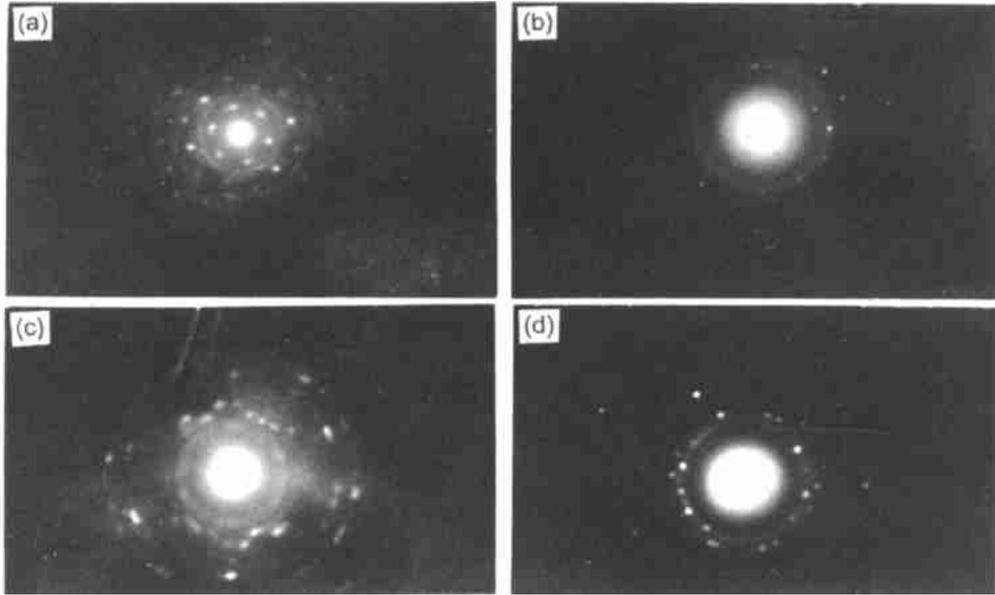


Fig. 6 Graph of electron diffraction of H_{Sn}70 - 1B Tube in alkaline Sodium Chloride solution

(a: C_{NaCl} = 0.1 mol/L, Cu₂O_{polycrystal} + Zn(OH)_{2monocrystal}; b: C_{NaCl} = 0.2 mol/L, Cu₂O_{polycrystal} + - ZnCl_{2monocrystal};
c: C_{NaCl} = 0.3 mol/L, Cu₂O_{polycrystal} + Zn(OH)_{2monocrystal} + - ZnCl_{2monocrystal}; d: C_{NaCl} = 0.4 mol/L, Cu₂O_{polycrystal} + - ZnCl_{2monocrystal})

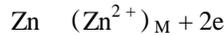
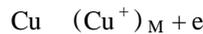
3.2 碱性溶液中 Cl⁻ 对 H_{Sn}70 - 1B 铜管电极阻抗的影响

H_{Sn}70 - 1B 铜管电极在碱性 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱 (EIS) 有 2 个明显的容抗弧, 时间常数差异较大. 产生的原因是合金电极在碱性溶液中形成的表面膜不是致密连续的, 而是存在许多微小的孔隙、孔洞和点蚀坑, 膜表面存在膜电容 (C₁) 和膜电阻 (R₁), 具有孔蚀发展期电极阻抗频谱的一些特征^[12]. 表面膜孔隙或孔洞增加及表面膜发生溶解, 导致界面膜电容增大, 膜电阻降低, 表现在 EIS 图上为容抗弧都在收缩. 界面膜电容 C₁ 的弥散性 (n₁) 小于基底金属双层电容 C₂ 的弥散性 (n₂), 是由于 C₂ 受到电极表面粗糙度和基底金属上电流分布不均匀等因素的影响较大. 随着 Cl⁻ 浓度的增加, 电极表面膜的结构、性质、粗糙度等发生变化, 致使界面膜电容 C₁ 增加、膜电阻 R₁ 降低、弥散性增大; 对于基底金属双层电容 C₂, Cl⁻ 含量增大到一定程度后, 表面膜的溶解又使电极表面的粗糙度降低, n₂ 增大, 弥散性降低. 这一结论与 SEM、TEM 和极化曲线的结果一致. 从以上分析可知, H_{Sn}70 - 1B 铜管在碱性 NaCl 溶液中自身形成的表面膜有微小的孔隙、孔洞, 保护性能差.

3.3 表面膜对阳极极化电流的影响

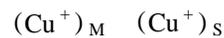
在阳极极化过程中, H_{Sn}70 - 1B 铜管电极表面主要电极反应过程有:

1) 基底金属活性溶解过程, 属于电荷转移过程:



C_b: 基底金属活性溶解离子浓度

2) 金属离子通过表面膜的扩散过程:



C_s: 表面膜上金属离子浓度

3) 金属离子的反应过程:



当电极表面形成 CuCl 覆盖膜后, 由于电荷转移过程和金属离子的反应过程速度很快, 金属离子通过表面膜的扩散过程成为电极反应的速度控制步骤 (RDS), 根据 Fick 第一定律, 电流密度为:

$$I = nFD * (C_b - C_s) / l$$

其中: n 为电荷转移数; F 为法拉第常数; D 为金属离子在表面膜中的扩散系数; l 为表面膜厚度

由于表面膜上金属离子的反应很快, 可认为 C_s = 0, 因此电极电流密度为:

$$I = nFD * C_b / l$$

从图 1 的极化曲线可以看出, 当电极表面形成 CuCl 覆盖膜后 (电极表面完全变黑), 阳极极化电流密度不再随极化电位增加而增大, 而是略有减小, 这与理论分析一致. 极化电位再增加时, 电极表面有气泡产生, 发生 H⁺ 的还原反应, 电极电流密度基本不再变化.

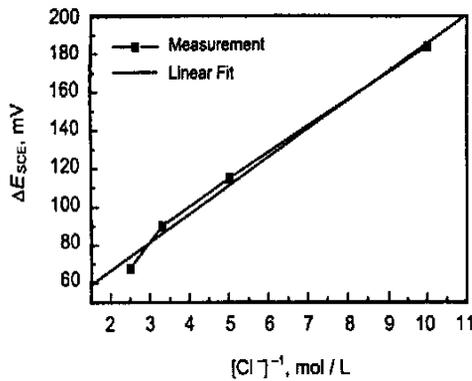


Fig. 7 Relationship between E and Cl^-

以上分析表明,在阳极极化过程中, $H_{Sn}70-1B$ 铜管电极表面形成 $CuCl$ 覆盖膜后,增加了 $(Cu^+)_{M}$ 、 $(Zn^{2+})_{M}$ 的扩散阻力,减缓铜管的进一步腐蚀。

3.4 碱性溶液中 Cl^- 对 $H_{Sn}70-1B$ 铜管表面形成 $CuCl$ 速率的影响

$H_{Sn}70-1B$ 铜管在碱性 $NaCl$ 溶液中极化曲线表明,随着 Cl^- 含量的增加,阳极极化电流迅速增大的区间 E 逐渐减小,在这一区间内电极表面生成 $CuCl$ 黑色膜的化学反应是:



则 $CuCl$ 的生成速率为: $d[CuCl]/dt = k[Cu^+]^m * [Cl^-]^n$

又:

$$dt = dE/v \quad (v: \text{极化过程中电极电位扫描速率, } v = 1.0 \text{ mV/s})$$

$$d_E = (v * d[CuCl]) / (k[Cu^+]^m * [Cl^-]^n)$$

在实验的极化范围内, $d[CuCl] / [Cu^+]^m$ 变化较小,可认为是常数,因此设:

$$k_1 = v * d[CuCl] / k[Cu^+]^m$$

则有:

$$dE = (v * d[CuCl]) / (k[Cu^+]^m * [Cl^-]^n) = k_1 / [Cl^-]^n$$

$$E = k_1 / [Cl^-]^n + C$$

由图 7 拟合结果可知, E 与 Cl^- 含量的倒数成正比,即 $n = 1$, $k_1 = 14.88$, $C = 36.88 \text{ mV}$. 因此,在

阳极极化过程中, $CuCl$ 生成反应为一级反应,反应速率常数 $k = 6.72 \times 10^{-2}$,随 Cl^- 含量增加,生成速率增大。

4 结论

1 在碱性 $NaCl$ 溶液中 $H_{Sn}70-1B$ 铜管形成的表面膜随 Cl^- 含量的增加,表面膜的组成、性质等发生变化,由片状向质点状 Cu_2O 膜转化,孔隙增加,粗糙度增大,保护性能差。

2 有 Cl^- 存在时电极的自腐蚀电位比无 Cl^- 时明显负移,负移程度与膜质有关;自腐蚀电流密度 I_{corr} 比无 Cl^- 时要大一个数量级,且在极化过程中存在极化电流密度迅速增大的区域。

3 电极的电化学阻抗频谱(EIS)有 2 个容抗弧,随 Cl^- 含量的增加,容抗弧逐渐收缩,弥散性增大。

4 在阳极极化过程中, $H_{Sn}70-1B$ 铜管电极表面形成 $CuCl$ 覆盖膜后,阳极反应为扩散过程控制,极化电流密度不再随极化电位增加而增大,存在极限电流密度。

5 在阳极极化过程中, $H_{Sn}70-1B$ 铜管电极表面 $CuCl$ 生成反应为一级反应,随 Cl^- 含量的增加,生成反应的速率增大。

参考文献:

- [1] Pickering H W, Wagner C. J. Electrochem. Soc., 1967, 114: 698
- [2] Newman R C, Shahrabi T, Sieradzki K. Corros. Sci., 1988, 28: 873
- [3] Scully J C. Met. Sci., 1978, 12: 290
- [4] Hardie D, Ebtehaj K. Br. Corros. J., 1987, 22: 202
- [5] Verink E D, JR, Parrish P A. Corrosion, 1970, 26: 5
- [6] Heidersbach R. Corrosion, 1968, 24: 38
- [7], 1985, 21(2): 181
- [8] 周业蓉. 腐蚀科学与防护技术, 1989, 1: 28
- [9] 孙理, 姜晓霞. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(4): 371
- [10] Boukamp B A. Solide State Ionics, 1986, 18/ 19: 136
- [11] Mansfeld F, Kendig M W. 162nd Meeting, the Electrochem. Soc. Abstract, Detroit, 1982, 64
- [12] 王佳, 曹楚南, 林海潮. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(4): 271
- [13] 曹楚南. 腐蚀电化学. 北京: 化学工业出版社, 1994, 91