



# 天然海水中四种铜材腐蚀特征

## 电位与pH的关系

詹滨秋 顾全英 张敬芝

(中国科学院海洋研究所)

在海水腐蚀过程中,铜合金表面生成氧化膜,这种膜能减缓和阻滞合金的进一步溶解,使合金具有良好的抗蚀性能。同时它的腐蚀产物对海生物有一定的毒害作用,使得合金具有防海洋生物附着的能力。由于海洋环境和合金成分的不同,氧化膜的性质有着明显的差异,因而人们越来越重视氧化膜的形成条件、生长过程以及抗蚀性的研究。

本文在研究铜合金的耐蚀性时,采用电位-pH图方法。M. Pourbaix<sup>[4,5]</sup>在电位-pH图方面做了许多工作。近来许多腐蚀研究学者都预示,随着电化学实验技术在金属腐蚀研究中的引用和发展,电位-pH图研究方法在八十年代将是金属腐蚀研究中的一个重要方向<sup>[1]</sup>。

### 一、实验方法

#### (一) 试验条件

试验用的海水有二种,其氯度分别为17.80‰和17.60‰。溶解氧含量为4.96毫升/升。试验海水每次为800ml,恒温25±1℃。试样面积为1平方厘米。试验前用6N HCl和1N NaOH+0.5N NaCl溶液调节海水pH。一般情况下,每间隔一个pH重复测定三条极化曲线,但在特征电位转变区间,邻近二个点的间隔为0.2pH。从极化曲线分别求得各个特征电位的平均值。

#### (二) 测试技术和仪器

测试系统简图如图1。按ASTM标准方法进行鉴定,用电化学综合测试仪绘制430不锈钢在通入高纯氮的1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中的静电位和动电位阳极极化曲线,可取得系统的可靠性。

采用电化学滞后技术<sup>[2]</sup>,测定致钝电位E<sub>p</sub>点蚀电位E<sub>r</sub>(或称破裂电位E<sub>b</sub>)、抗点蚀保

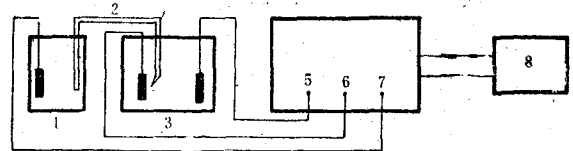


图1 测试系统简图

1. 饱和KCl, 2. 盐桥, 3. 电解池, 4. 电化学综合测试仪, 5. 辅助, 6. 研究, 7. 参比, 8. x-y函数记录仪。

表 四种材料化学成分

名称代号	紫铜 (T <sub>2</sub> )	锡黄铜 (HSn62-1)	锡青铜 (QSn6.5-0.1)	白铜 (B <sub>30</sub> )	
主要成分 (%)	Cu >99.90	61.0—63.0	余量	余量	
	Zn	余量			
	Sn	0.7—0.11	6.0—7.0		
	P		0.1—0.2		
	Co+Ni			29—23	
杂质成分 (%) 不大于	Bi	0.002	0.002	0.02	
	Sb	0.002	0.005	0.002	
	Fe	0.005	0.10	0.02	0.9
	Pb	0.005	0.10	0.02	0.05
	S	0.005			0.01
	P		0.01		0.006
	O	0.06			0.002
	Si			0.002	0.15
	C				0.05
	As	0.002			
	Ni	0.002			
	Al			0.002	
	Sn	0.002			
	Mn				1.2
	Zn	0.005			
	总量	0.1	0.3	0.1	

护电位 $E_{pp}$ ；用失重法确定最小阴极保护电位。

研究扫描速度对特征电位的影响和点蚀区回扫点（即正扫曲线和回扫曲线的转折点）对抗点蚀保护电位的影响。

### （三）试验材料

试验材料为 $T_2$ ， $H_{Sn}62-1$ ， $Q_{Sn}6.5-0.5$ ， $B_{30}$ 。四种材料的化学成分列于表。试验材料加工处理后，置于试验夹具中（见图2）进行试验。

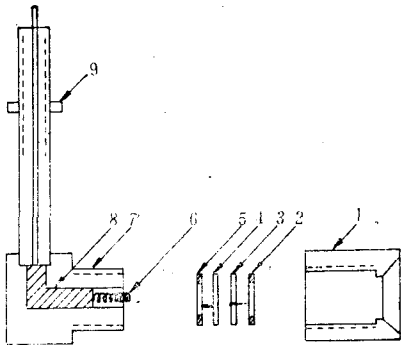


图2 试验夹具示意图

1. 夹具帽，2. 聚四氟乙烯垫圈，3. 样板，4. 金属垫片，5. 聚四氟乙烯垫圈，6. 弹簧，7. 支架，8. 铜芯，9. 螺帽。

## 二、结果和讨论

### （一）试验装置的可靠性

从图3可以看到，按照ASTM标准方法绘制的曲线与美国材料试验协会推荐的测量系统可靠性的标准曲线范围相比较，三次实验测

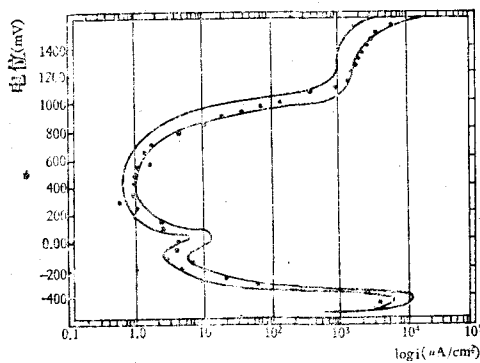


图3 430不锈钢在 $1N H_2SO_4$ 中(通 $N_2$ 除 $O_2$ )的标准阳极极化曲线  
= ASTM标准曲线范围，  
· 本试验测定的数值。

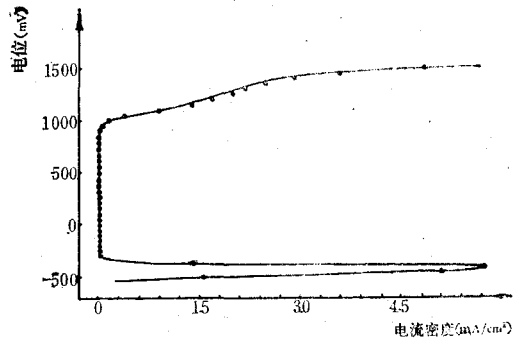


图4 430不锈钢在 $1N H_2SO_4$ 中(通 $N_2$ 除 $O_2$ )的动电位和静电势阳极极化曲线  
— 动电势阳极极化曲线，  
· 静电势阳极极化曲线测定值。

定结果基本落在ASTM标准曲线范围之内，说明本装置恒电位部分是可靠的。同时从图4可以看到，动电势阳极极化曲线和静电势阳极极化曲线基本重合，说明仪器的线性扫描部分是可靠的。

### （二）扫描速度对特征电位的影响

从图5可以看到扫描速度对 $T_2$ 特征电位有影响。当扫描速度低于 $50mV/min$ 时，第一致钝电位( $E_{p1}$ )和抗点蚀保护电位( $E_{pp}$ )、第二致钝电位( $E_{p2}$ )和点蚀电位( $E_v$ )随速度的降低而明显下降；当扫描速度大于 $50mV/min$ 时，扫描速度对点蚀电位略有影响，其它特征电位变化甚微；当扫描速度大于 $100mV/min$ 时，极化曲线的重复性差。据上述分析，把扫描速度选择在 $50-100mV/min$ 之间是比较合适的，是一个较平稳的区域。铜合金的动电位极化曲线的扫描速度取 $70mV/min$ 为好。

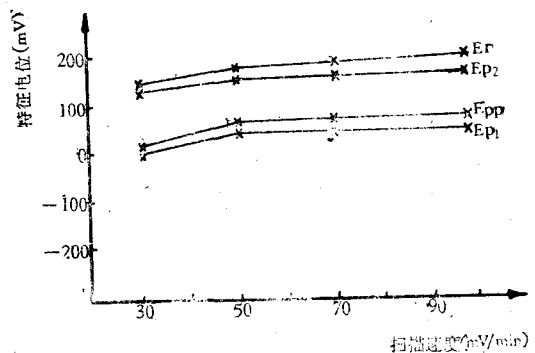


图5 扫描速度对特征电位的影响

### (三) 回扫点对抗点蚀保护电位的影响

从图 6 明显看出, 回扫点只要选择在点蚀区间, 对抗点蚀保护电位没有影响, 其误差在试验误差范围之内。

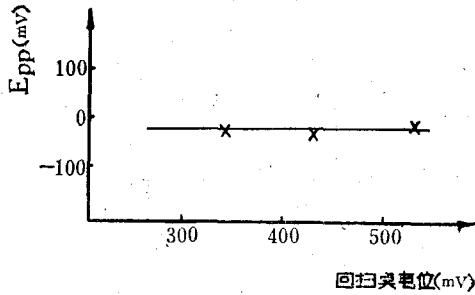


图 6 回扫点对抗点蚀保护电位的影响

### (四) 四种铜材的试验电位-pH图

金属及其合金在腐蚀介质中的特性, 据文献报道<sup>[3,4]</sup>一般可分为: 稳定、一般腐蚀、点蚀、完全钝化和不完全钝化五种。为了确定这五个区, 必须明确各区分界线特征电位的物理意义和测定方法。根据各种合金特征电位的变化, 可以分析、研究合金表面氧化膜的特性, 探索各种氧化膜的存在条件。

#### 1. 各区分界线特征电位

(1) 稳定区和一般腐蚀区的分界电位是腐蚀反应的平衡电位。在此电位以下发生腐蚀反应, 从热力学上看是不可能的。

(2) 一般腐蚀区和钝化区的分界电位是致钝电位。当电位正于致钝电位时, 铜合金表面由于生成  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜而发生急剧的钝化, 由于膜的阻滞作用, 其溶解速度急速下降; 当电位负于此电位时, 表面生成的氧化膜还不足以发生钝化, 它仍处于一般腐蚀区。

(3) 钝化区和点蚀区的分界电位为点蚀电位(又称破裂电位)。当电位高于点蚀电位时, 膜发生破裂, 点蚀发生。

(4) 完全钝化区和不完全钝化区的分界电位是抗点蚀保护电位。当电位高于钝化电位而低于抗点蚀保护电位时, 合金表面受到完全钝化, 新的点蚀不发生, 原有的点蚀点受到抑制; 当电位高于抗点蚀保护电位而低于点蚀电

位时, 虽然不生成新的点蚀点, 但是已有的点蚀点受到活化、点蚀发展、钝化不完全。

#### 2. 绘图方法

图 7 是极化曲线与电位-pH图对应关系的示意图。绘图时, 首先从每种材料在同一 pH 条件下测定的三条极化曲线, 计算各个特征电位的平均值, 然后按特征电位和 pH 的对应关系绘制电位-pH图。同时根据上述特征电位的物理意义, 在图中标画稳定区、一般腐蚀区、完全钝化区、不完全钝化区和点蚀区。

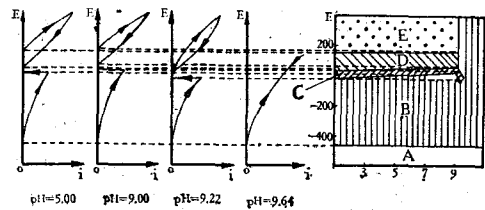


图 7  $T_2$  动电位极化曲线与电位-pH图对应关系示意图

A 为稳定区, B 为一般腐蚀区, C 为完全钝化区, D 为不完全钝化区, E 为点蚀区。

#### 3. 四种铜合金在海水中试验电位-pH图

见图 8, 9, 10, 11。其特征如下:

(1)  $T_2$  的试验电位-pH图有稳定区、一般腐蚀区、完全钝化区、不完全钝化区和点蚀

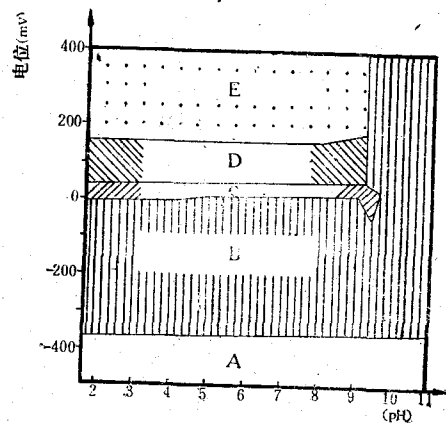


图 8  $T_2$  在  $\text{Cl}^-\%$  = 17.80 海水中的试验电位-pH图

A 为稳定区, B 为一般腐蚀区, C 为完全钝化区, D 为不完全钝化区, E 为点蚀区。

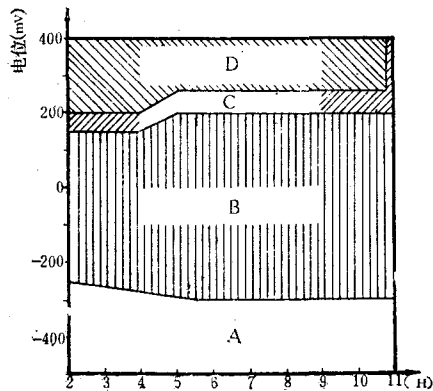


图9 H<sub>Sn62-1</sub>在Cl<sub>0</sub>%=17.60海水中的试验电位-pH图  
A为稳定区, B为一般腐蚀区, C为完全钝化区, D为不完全钝化区。

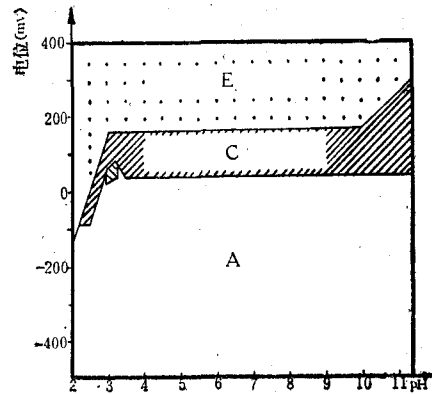


图11 B<sub>30</sub>在Cl<sub>0</sub>%=17.60海水中的试验电位-pH图  
A为稳定区, B为一般腐蚀区, C为完全钝化区。

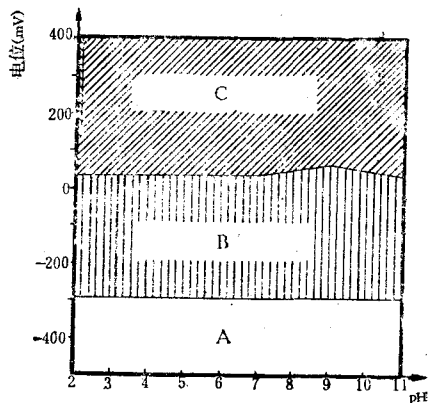


图10 Q<sub>Sn6.5-1</sub>在Cl<sub>0</sub>%=17.60海水中的试验电位-pH图  
A为稳定区, B为一般腐蚀区, C为完全钝化区。

区五个区。其特点是, 一般腐蚀区和点蚀区占的范围很大, 各占200—300mV; 完全钝化区和不完全钝化区所占的范围很小, 只有30—50mV, 同时在pH>9.22时, 不完全钝化区消失, pH>9.62时, 完全钝化区消失。由此可见, T<sub>2</sub>的腐蚀产物在高pH时被溶解, 在pH<9.00时, pH对T<sub>2</sub>的致钝电位、点蚀电位和抗点蚀保护电位的影响很小。而pH增大, 最小阴极保护电位(即稳定区和一般腐蚀区的分界线)负移。T<sub>2</sub>的第二钝化作用处于不完全钝化区中, 钝化膜是多孔性的, 对金属起不了保护作用, 发生点蚀。

(2) 在H<sub>Sn62-1</sub>的试验电位pH图中,

一般腐蚀区占很大的范围, 约400—500mV; 不完全钝化区占150—200mV的区间, 当pH>10.60时, 不完全钝化区消失, 而加大了完全钝化区; 它的完全钝化区很小, 只有50mV左右。一般腐蚀区大, 而完全钝化区小是T<sub>2</sub>和H<sub>Sn62-1</sub>的共同点。两者所不同的是, H<sub>Sn62-1</sub>没有点蚀区。pH对H<sub>Sn62-1</sub>的第一致钝电位和抗点蚀保护电位的影响, 除了pH=4—5之外, 均不明显。当pH>5时, 对最小阴极保护电位影响甚微; 当pH<5时, 最小阴极保护电位随pH的降低而正移。

(3) Q<sub>Sn6.5-0.1</sub>的试验电位-pH图最大特点是完全钝化区大, 在350—400mV之间。另外一个特点是, 不完全钝化区只是在pH<2.1时才出现, 范围在250—300mV之间, pH对致钝电位和最大阴极保护电位影响小。

(4) B<sub>30</sub>的试验电位-pH图主要有三个区: 稳定区、不完全钝化区和点蚀区。B<sub>30</sub>的最大特点是稳定区大。在大部分的pH条件下, 当电位正移时, 稳定区直接进入不完全钝化区, 而不象其它三种材料, 先进入完全钝化区, 再转入不完全钝化区。也就是说, 在大多数的pH情况下, B<sub>30</sub>没有完全钝化区, 完全钝化区只在pH=3.0—3.5时才出现, 而且范围很小, 只有80mV。当pH<3.5时随pH下降,

(下转第31页)

捕捞海沙子、小蟹、泥溜子、小杂鱼等动物饵料相结合。加强技术管理，措施得力，海州湾可以发展成为养殖对虾良好基地。

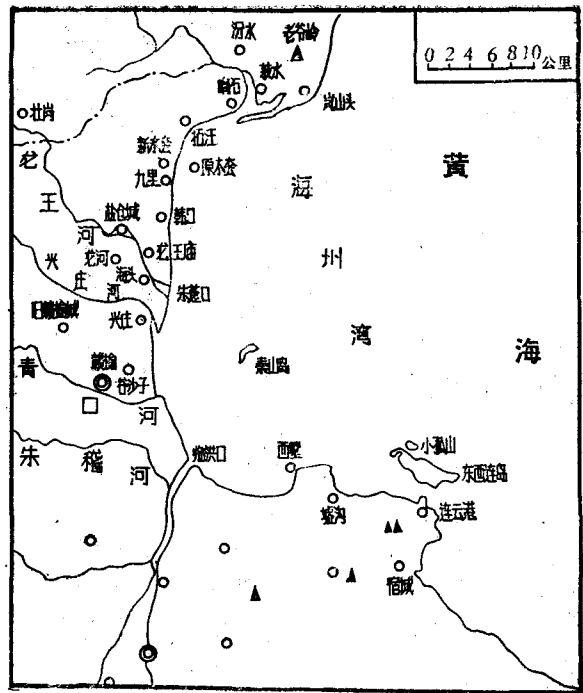
还必须继续重视近海海带养殖。海州湾地区的海带养殖，无论是从养殖面积还是单位面积产量都还是大有潜力可挖的。

### 3. 大量种植大米草

大米草是一种耐盐、耐碱、耐淹、繁殖能力极强的多年生草本植物。它适宜生长在海水经常淹没的环境中，长得好的地方多是风浪小，土质肥沃的海滩中潮位偏上部。但它对土质要求不严，淤泥、细砂、粗砂都能生长。最好是淤泥和泥沙滩，而海州湾临洪口正是这样的泥质，加之这里有机质来源丰富，海流和海浪相对较小，滩面比较稳定，很适宜大米草种植，其面积约有五万多亩。

种植大米草，不仅可以固沙护滩，而且有一定经济价值。大米草的茎、叶含有较多的粗蛋白，还含有一定的粗脂肪，粗纤维，维生素；根部含有糖粉，营养丰富。因此可作为饲料，用以发展畜牧业。其它还可作为造纸的原料等。

总之，海州湾沿岸滩涂广阔，气候温和，自然地理条件好，从近二年来综合开发利用的初步实践经验证明，只要领导重视，积极投资，因地制宜，综合利用是有其广阔前景的。



海州湾沿岸地名图

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 《嘉庆直隶海州志》。
- [ 2 ] 明朝张峰《海州志》。
- [ 3 ] 高立保、张传藻、阮修春、司彦东，1979。地震战线№4。
- [ 4 ] 上海师范大学河口海岸研究室，1973。上海师范大学学报№1。

(上接第20页)

所有特征电位负移，并且点蚀区加大。

以上所述，试验电位-pH图反映出铜及其合金在海水中的腐蚀特性。合金表面氧化膜的钝化作用对铜合金的耐蚀性有着重要的影响，因而这种图可以用于选材以及研究钝化膜的生成条件。从试验电位-pH图能了解到合金元素对合金耐蚀性的影响。当加入锡后，合金的完全钝化区大大增加，不完全钝化区、点蚀区除了pH小于2.1时，均消失；同时加入锡和锌时，合金的点蚀区也消失，完全钝化区和不完全钝化区对于T<sub>2</sub>并未发生显著的变化，一般腐蚀区加大；当合金加入镍和钴时，虽然稳定区加大，一般腐蚀区消失，但是合金却可能发

生严重的点蚀，这个结论和白铜实际使用时的情况完全相符。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] 久松敬弘，1978。金属表面技术 29(2): 97—100。
- [ 2 ] Verink Ellis, TR. and M. Pourbaix, 1971. Corrosion 27(12): 495—505。
- [ 3 ] Pourbaix, M., 1970. Corrosion 26(10): 431—438。
- [ 4 ] Pourbaix, M., 1973. Lectures on Electrochemical Corrosion pp 336. Plenum Press. New York-London。
- [ 5 ] Pourbaix, M., 1963. Atlas Dequilibres Electrochimiques, pp 644. Gauthier-Villars Cie, Paris。