

MBO 对各种锈蚀状态的青铜表面缓蚀性能的研究

王菊琳 许淳淳 丁艳梅

摘要: 用动电位扫描法和循环伏安法 (CV) 研究了 MBO (2-巯基苯并噻唑) 在不同的介质中对青铜的保护效果, 探讨了在模拟大气环境介质 $0.028\text{mol/L NaCl} + 0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 中 MBO 对生长有 CuCl 、 Cu_2O 、碱式氯化铜、混合锈的青铜的保护作用。结果表明: 同种浓度的 MBO 对裸青铜和不同锈蚀状态的青铜表面缓蚀效果大不相同, 其中, 对生长有一价铜 $\text{Cu}(\text{I})$ 腐蚀产物如 Cu_2O 、 CuCl 的青铜阳极过程有一定的抑制作用, 比 MBO 在裸青铜 $\text{Cu}(0)$ 表面的缓蚀效果好, 对生长有二价铜 $\text{Cu}(\text{II})$ 腐蚀产物如碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 或混合锈的青铜阳极过程有优异的抑制作用, 使得该青铜处于稳定状态, 腐蚀不再发展。

关键词: 青铜 环境 腐蚀 缓蚀剂 MBO

文物作为反映历史的实物资料具有不可替代性和不可再生性。文物的有效保护, 除了应具有完善、健全的管理制度和有效的保护技术外, 文物的保存环境亦直接影响文物的“寿命”。大气中的湿气、有害气体和酸雨等对文物的侵蚀已成为文物保护工作者日益关注的课题^[1]。既要维护文物原貌、体现少介入原则, 又要防止考古信息被破坏这些特殊要求, 大大增加了文物保护的难度。目前对青铜文物的处理方法主要有: 机械除锈, 超声波清洗, 锌粉转化法, 倍半碳酸钠清洗, 苯并三氮唑 (BTA) 乙醇溶液浸泡, Paraloid B-72 封护等。其中使用无色透明的缓蚀剂溶液进行保护, 是一种简便而有效的方法。苯并三氮唑 (BTA)、2-巯基苯并噻唑 (MBT)、2-巯基苯并噻唑 (MBO) 和 5-氨基-2-巯基-1, 3, 4-噻二唑 (AMT) 等对铜或青铜的腐蚀均有良好的缓蚀作用^[2~6]。但有人怀疑 BTA 是致癌物且 BTA 使腐蚀产物发黑, 反复使用时尤为明显; MBT 使青铜试样表面变黄; AMT 处理后的青铜文物表面略带黄色^[7], 均不能达到文物保护法“不改变文物原貌”的要求。据报道, MBO 对铜的腐蚀具有显著的缓蚀作用, MBO 缓蚀膜的生成与铜本身的腐蚀过程有关, 铜在 $3.0\% \text{NaCl} + 1\text{mmol/L MBO}$ 溶液中处理所得到的缓蚀膜是 MBO 中的 N 和 S 原子与一价铜离子作用, 在电极/溶液界面形成三维的缓蚀膜, 该缓蚀膜基本上不影响外观, 是一种性能优良的缓蚀剂^[8~10]。但 MBO 对青铜文物, 尤其是对已锈蚀的青铜文物保护方面的深入研究、报道甚少。

以前评价缓蚀剂对青铜文物保护效果的优劣大都基于对裸青铜进行的实验研究^[7~10], 而出土的青铜器或常年在大气中放置的青铜器都已被各种锈蚀产物覆盖, 因此本实验首先用裸青铜来考察缓蚀剂 MBO 的缓蚀效果, 再研究被不同腐蚀产物 (如氯化亚铜、氧化亚铜、碱式氯化铜、混合锈等) 覆盖的青铜器采用 MBO 的保护效果。继而针对不同锈蚀表面的青铜研究相应的保护方法。

一、实验方法

(一) 动电位极化曲线测试

采用 Corrtest 腐蚀测试系统进行动电位极化曲线测量, 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, 工作电极为仿古青铜试样, 化学成分 (wt%) 为 Cu 94.71, Sn 5.12, Pb 0.17。暴露面积为 1cm^2 , 用水砂纸逐级打磨到 800#, 依次用蒸馏水、丙酮清洗。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极。实验温度为室温, 实验溶液分别为 3.5% NaCl 溶液, $0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.028\text{mol/L NaCl} + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液^[11] (该溶液可模拟大气环境介质, 见 ASTM D1384) 和 $0.05\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 加入不同浓度的缓蚀剂 MBO, 动电位扫描速率为 $1\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(二) 实验室模拟生成青铜文物表面各种锈蚀产物

试验材料同上, 表面用 300 ~ 800 目水砂纸逐级打磨平整, 依次用蒸馏水、丙酮清洗, 置于充氮干燥器中待用。

(1) 有害锈 CuCl 的生成: 裸青铜在除氧的 pH 值为 7.00 的 $0.028\text{mol/L NaCl} + 0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 中, $+0.40\text{V}$ 下恒电位极化 30min ^[12], 洗净干燥待用。

(2) Cu_2O 的生成: 裸青铜在 $0.1\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中, $+0.04\text{V}$ 下恒电位极化 24h ^[11]。

(3) 碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 的生成: 已经生长有 CuCl 的试样, 置于空气中, 每隔 8h 用去离子水润湿一次, 历时 15 天^[12]。

(4) 混合锈的生成方法: 已经生长有 Cu_2O 的试样, 再在 pH 值为 8.03 的 $0.028\text{mol/L NaCl} + 0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3$ 溶液中通 CO_2 的情况下, 于 $+0.35\text{V}$ 恒电位极化 30min , 然后在溶液中于 $+0.85\text{V}$ 恒电位极化 30min , 取出后洗净, 在空气中每隔 8h 用去离子水润湿一次共计 24h , 生成的混合锈中含有 CuCl、 Cu_2O 、碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 、碱式碳酸铜 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 、碱式硫酸铜 $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ 等。

(三) CV 测试

本试验采用循环伏安法测得的原位电化学谱, 研究裸青铜、锈蚀青铜在模拟大气环境中加或未加 MBO 时的电化学行为, 比较 MBO 对不同锈蚀表面的青铜缓蚀效果的优劣。测量装置为三电极体系, 工作电极为裸青铜、锈蚀青铜, 参比电极为 217 型甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极。实验温度为室温。电位扫描范围为 $-0.80\text{V} \sim +0.80\text{V}$, 扫描速率为 2mV/s 。阳极过程从自腐蚀电位正扫描至 $+0.80\text{V}$, 阴极过程以相同速率从自腐蚀电位扫描至 -0.80V 。

二、结果与讨论

(一) MBO 在各种介质中缓蚀性能的研究

1. MBO 在 3.5% NaCl 溶液中对裸青铜的缓蚀性能

图 1 为青铜在 3.5% NaCl 溶液中加入不同浓度 MBO 时的动电位极化曲线。从图可以看出, 加

入 MBO 后青铜的自腐蚀电位负移, 并且随着 MBO 含量的增加, 青铜的自腐蚀电位越负; 阳极活性溶解过程的电流密度降低, 加 0.01% MBO 时的电流密度与空白时相比, 溶解速度下降了 10 倍左右; 电流密度也降低, 其中加 0.1% MBO 时电流密度下降得较多。电流密度下降幅度与外加电位有关, 不随 MBO 加入量的增加而增大。MBO 对阴极过程没有影响, 因此 MBO 在该介质中对青铜来说是阳极型缓蚀剂, 因此在使用过程中应该加入足够的量, 但超过这个量后缓蚀剂并不是越多越好。

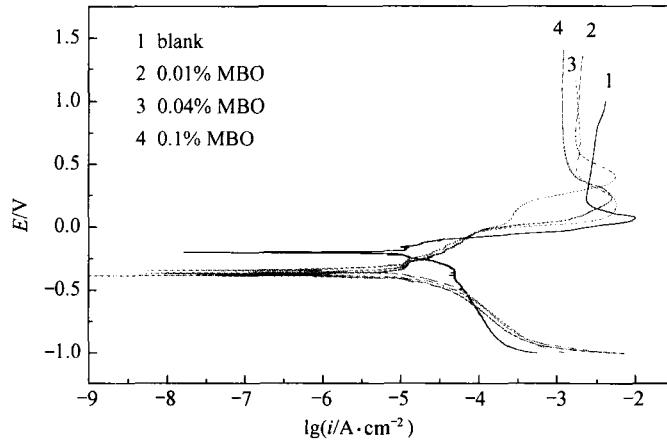


图 1 青铜在 3.5% NaCl 溶液中加入不同浓度 MBO 后的极化曲线

2. MBO 在模拟大气环境中对裸青铜的缓蚀性能

图 2 为青铜在 0.01mol/L Na_2SO_4 + 0.028mol/L NaCl + 0.016mol/L NaHCO_3 溶液中加入不同浓度 MBO 的动电位极化曲线。由图可见, 未加 MBO 时青铜极化曲线的钝化区较短, 腐蚀电流较大, 加入 MBO 后青铜的自腐蚀电位虽然没有变化, 但钝化区变宽了, 腐蚀电流密度降低了, 破裂电位正移了; 随着 MBO 浓度的升高, 缓蚀效率有所增加, 其中 0.1% MBO 相对较好。MBO 在一定程度上抑制了阳极过程。阴极极化曲线与空白时基本重合, 表明 MBO 的加入并没有改变阴极过程。

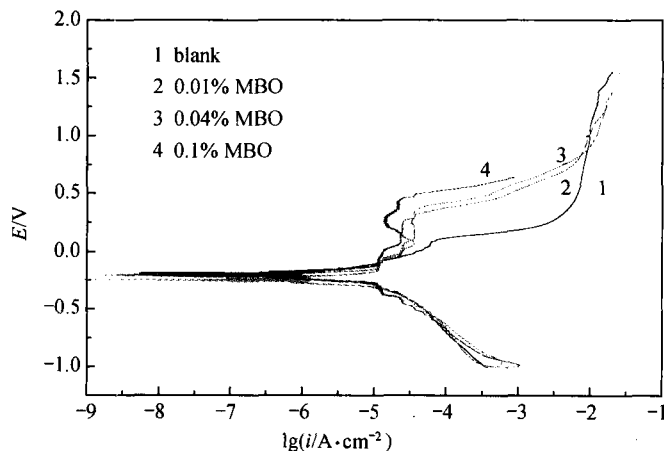


图 2 青铜在模拟大气环境介质中加入不同浓度 MBO 后的极化曲线

3. MBO 在 0.05mol/L H₂SO₄ 溶液中对裸青铜的缓蚀性能

图 3 为青铜在 0.05mol/L H₂SO₄ 溶液中加入不同浓度 MBO 的动电位极化曲线, 由图可见, 加入 MBO 后, 虽然青铜自腐蚀电位几乎没有变化, 但对青铜的阴、阳极电化学过程均有抑制作用, 这种作用不随 MBO 含量在增加而增大。MBO 在酸性介质中对铜具有一定的缓蚀作用。

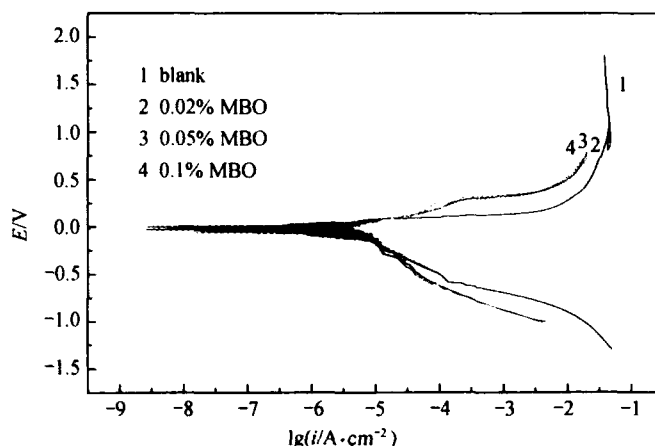


图 3 青铜在 0.05mol/L H₂SO₄ 溶液中加入不同浓度 MBO 后的极化曲线

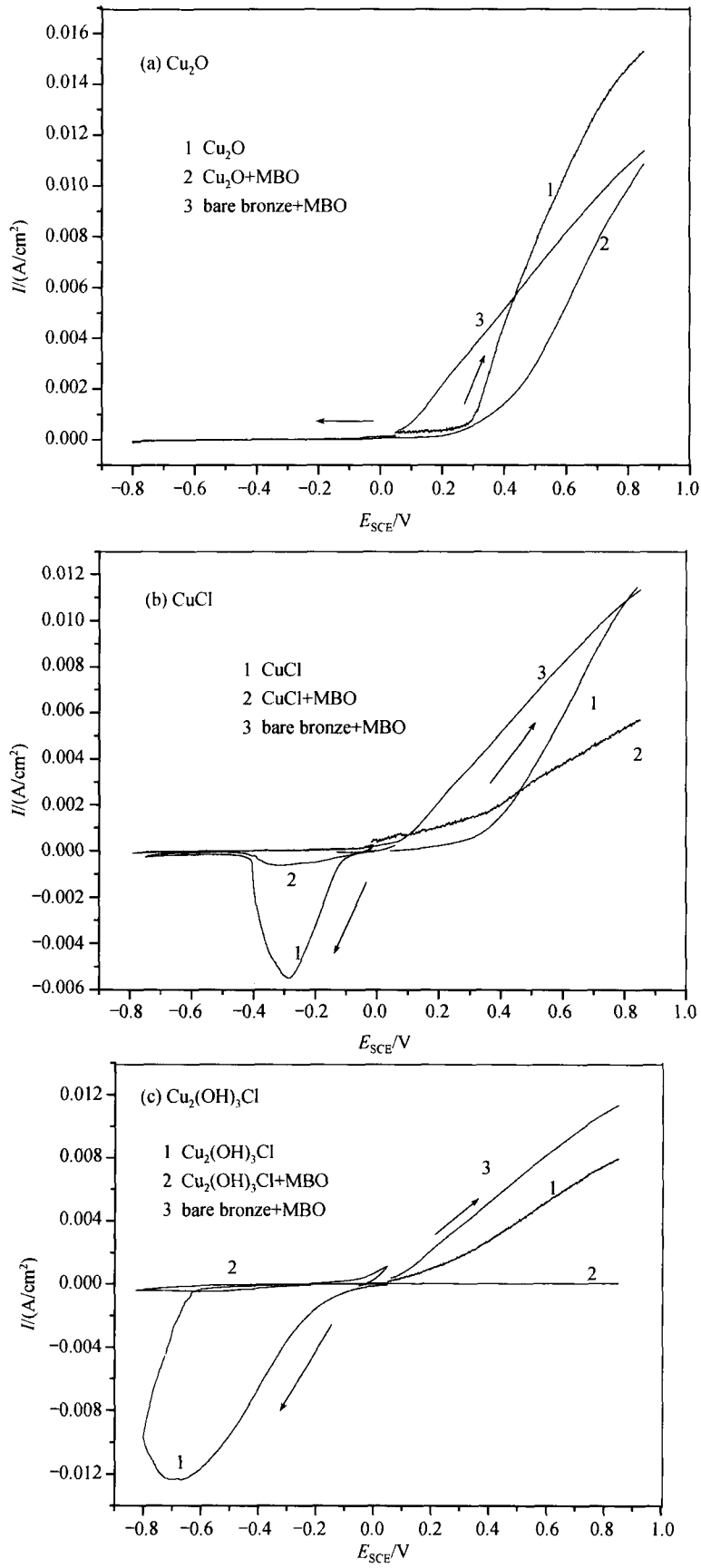
综上所述, MBO 在所研究的三种介质中对裸青铜的腐蚀机理不同, 其缓蚀效果的优劣不仅与介质有关, 而且与青铜所处的腐蚀电位有关, 与 MBO 的浓度没有必然的联系。

(二) MBO 对不同锈蚀表面的青铜缓蚀效果的比较

为了比较 MBO 对不同锈蚀表面的青铜缓蚀效果的优劣, 在模拟大气环境介质中分别加入 0.1% MBO, 对被锈蚀产物覆盖的青铜试样进行 CV 实验, 结果见图 4。

(1) 被 Cu₂O 覆盖的青铜试样在加或不加 MBO 的模拟大气介质中的 CV 曲线见图 4(a), 从图可见, 未经 MBO 处理的试样, 当外加电位较低即从自腐蚀电位 (约 +0.05V) 阳极极化至 +0.30V, 生长有 Cu₂O 的青铜的腐蚀电流很小, 处于钝化区, 但当外加电位从 +0.30V 阳极极化至 +0.80V 时, 腐蚀电流上升速率很快, 最大腐蚀电流密度可达 0.0146 A/cm²。被 Cu₂O 覆盖的青铜试样用 MBO 缓蚀处理后与未用 MBO 处理的试样比较, 在相同电位下腐蚀电流降低, 但最大腐蚀电流密度仍可达 0.010 A/cm², 比用 MBO 处理的裸青铜的腐蚀电流小, 说明 MBO 易与 Cu₂O 结合而不易与 Cu 结合。图中还原过程曲线几乎平行于横坐标, 可见被 Cu₂O 覆盖的青铜试样在该介质中不发生还原反应, 因此还原过程勿需加 MBO。

(2) 被 CuCl 覆盖的青铜试样加或未加 MBO 后的腐蚀发展过程见图 4(b)。氧化过程: 经 MBO 处理后, 从自腐蚀电位至 +0.47V, MBO 对被 CuCl 覆盖的青铜试样没有缓蚀作用, 从 +0.47V 阳极极化至 +0.80V 电位范围内, MBO 对被 CuCl 覆盖的青铜试样有一定的缓蚀作用, 可使最大腐蚀电流密度从 0.011 A/cm² 降至 0.005 A/cm², 比裸青铜用 MBO 处理时的腐蚀电流密度小。还原过程: MBO 的使用大大地降低了被 CuCl 覆盖的青铜试样的还原电流。图 4(a)、(b) 说明 MBO 与 Cu(I) 化合物形成的缓蚀膜比与 Cu(0) 形成的缓蚀膜缓蚀效果好。



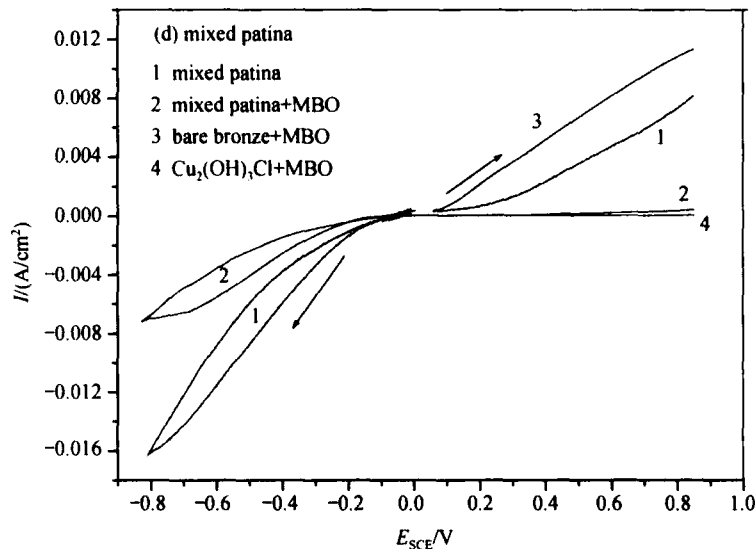


图4 MBO 对不同锈蚀状态的青铜表面缓蚀效果比较

(a) Cu_2O (b) CuCl (c) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (d) mixed patina

(3) 被碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 覆盖的青铜试样加或未加 MBO 的腐蚀发展过程见图 4(c)。氧化过程：被碱式氯化铜覆盖的青铜试样经 MBO 处理后腐蚀电流密度几乎等于零，说明试样基本不腐蚀，MBO 的缓蚀效果十分优异。还原过程：被碱式氯化铜覆盖的青铜试样用 MBO 处理后，还原电流几乎降为零。说明 MBO 与 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 结合形成的缓蚀膜非常致密，缓蚀效果优异。

(4) 被混合锈覆盖的青铜试样加或未加 MBO 的腐蚀发展过程见图 4(d)。氧化过程：被混合锈覆盖的青铜试样经 MBO 处理后的腐蚀电流密度远小于未用 MBO 处理和裸青铜用 MBO 处理时的电流密度，略大于被碱式氯化铜 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 覆盖的青铜试样用 MBO 处理后的腐蚀电流密度，MBO 的缓蚀效果优异。还原过程：MBO 的使用降低了还原电流。

比较图 4(a)、(b)、(c)、(d) 可见，用 MBO 缓蚀处理后的青铜，同种浓度的 MBO 对裸青铜和不同锈蚀表面的青铜缓蚀效果大不相同，其中，对生长有一价腐蚀产物如 Cu_2O 、 CuCl 的青铜阳极过程有一定的抑制作用，比 MBO 在裸青铜表面的缓蚀效果好，对生长有二价腐蚀产物如碱式氯化铜或混合锈的青铜阳极过程有优异的抑制作用，使得该青铜处于稳定状态，腐蚀不再发展。MBO 的使用大大地降低了 CuCl 、碱式氯化铜、混合锈的还原电流，即降低了它们在还原过程中对基体的破坏性，增加了还原法除锈的电效率。

综上所述，MBO 对不同状态的青铜表面如 $\text{Cu}(0)$ 、 $\text{Cu}(I)$ 、 $\text{Cu}(II)$ 的缓蚀效果从高到低的顺序为 $\text{Cu}(II) > \text{Cu}(I) > \text{Cu}(0)$ ，因此 MBO 对青铜的保护效果与青铜的表面锈蚀状态有很大关系。

三、结 论

(1) 裸青铜在加有 MBO 的 3.5% NaCl 、模拟大气环境介质 $0.028\text{mol/L NaCl} + 0.01\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.016\text{mol/L NaHCO}_3 + 0.05\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的缓蚀机理不一样，缓蚀效果不明显，其中 0.1% MBO 相对较好。

(2) 用同种浓度的 MBO 处理过的裸青铜和不同锈蚀表面的青铜, 缓蚀效果不同, 其中, 对裸青铜 Cu(0) 和被 Cu(I) 如 Cu_2O 、 CuCl 覆盖的青铜阳极过程有一定的抑制作用; 对被 Cu(II) 如碱式氯化铜和混合锈覆盖的青铜阳极过程有优异的抑制作用, 使得该青铜处于稳定状态, 腐蚀不再发展, 因此 MBO 对不同锈蚀状态的青铜表面如 Cu(0)、Cu(I)、Cu(II) 的缓蚀效果从高到低的顺序为 Cu(II) > Cu(I) > Cu(0)。

(3) MBO 的使用大大地降低了 CuCl、碱式氯化铜、混合锈的还原电流, 即降低了 CuCl、碱式氯化铜、混合锈在还原过程中电流对基体的破坏性, 增加了还原法除锈的电效率。

参 考 文 献

- [1] 陈元生, 解玉林. 博物馆文物保存环境质量标准研究. 文物保护与考古科学, 2002, 14 (12): 152.
- [2] 胡耀红, 张淑玲. 含氮杂环类缓蚀剂. 化工腐蚀与防护, 1991, 19 (4): 10.
- [3] 杨文治, 黄魁元, 王清. 缓蚀剂. 北京: 化学工业出版社, 1989, 19.
- [4] 叶贤庆, 张中康. 苯三唑及其衍生物在防蚀方面的应用. 腐蚀与防护, 1983, 5: 7.
- [5] 陈刚, 杨植震, 郑成法. 某些杂环化合物对青铜的缓蚀作用. 复旦学报: 自然科学版, 1996, 35 (3): 295.
- [6] 朱一帆, 李大纲, 施兵兵, 等. XPS 和 AES 研究 CAN 复合剂在青铜表面上形成的膜. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12 (1): 24.
- [7] 朱一帆, 施兵兵, 李大纲. AMT 及其复合物在青铜表面形成保护膜耐蚀性研究. 南京化工大学学报, 1999, 21 (2): 16.
- [8] 严川伟, 林海潮, 曹楚南. MBO 缓蚀膜中铜的价态及成膜机制. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13 (1): 12.
- [9] 严川伟, 何毓番, 林海潮, 等. 2-巯基苯并噁唑 (MBO) 在铜表面缓蚀膜研究. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19 (6): 8.
- [10] 严川伟, 林海潮, 曹楚南, 等. 2-巯基苯并噁唑 (MBO) 对铜缓蚀作用的电化学研究. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19 (6): 9.
- [11] Constantinides I, Adriaens A, Adams F. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials. Applied Surface Science, 2002, 189: 90.
- [12] XuChunChun, WangJuLin. Investigation of the Chemical and Electrochemical Behaviour of Mass Transfer at an Archaeological Bronze/Soil Interface. Anti-corrosion Methods and Materials, 2003, 50 (5): 326.

作者单位: 王菊琳、许淳淳、丁艳梅, 北京化工大学

联系方式: 北京化工大学 23 号信箱, 邮编 100029