

• 研究论文 •

## 模拟水中白铜 B30 耐蚀性影响因素的光电化学研究

徐群杰<sup>\*,a</sup> 万宗跃<sup>a,b</sup> 印仁和<sup>b</sup> 朱律均<sup>a,b</sup>  
曹为民<sup>b</sup> 周国定<sup>a</sup> 林昌健<sup>c</sup>

(<sup>a</sup>上海电力学院环境工程系 国家电力公司热力设备腐蚀与防护部级重点实验室 上海 200090)

(<sup>b</sup>上海大学理学院化学系 上海 200444)

(<sup>c</sup>厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 用动电位伏安法和光电化学方法对模拟水中白铜 B30 耐蚀性影响因素进行了研究. 白铜 B30 表面膜显示 p-型光响应, 光响应来自电极表面的  $\text{Cu}_2\text{O}$  层, 在模拟水溶液中表面膜的半导体性质会发生转变, 由 p-型转为 n-型; 在不同  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的模拟水溶液中, 电位正向扫描时呈现阳极光电流, 电位负向扫描时随着  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度的增加, 光响应由 p-型向 n-型转变, 阳极光电流峰面积与阴极光电流峰面积之比增大, 耐蚀性能降低; 随着温度的升高, 白铜 B30 的耐蚀性能降低; 在  $\text{pH}=7\sim 9$  之间, 其耐蚀性能随着  $\text{pH}$  的升高而提高, 当  $\text{pH}>9$  时, 其耐蚀性能随着  $\text{pH}$  的升高呈降低趋势.

**关键词** 白铜 B30; 模拟水; 光电化学; 腐蚀

## Photoelectrochemical Study of Influence Factors on Corrosion Resistance of Cupronickel B30 in Simulated Water

XU, Qun-Jie<sup>\*,a</sup> WAN, Zong-Yue<sup>a,b</sup> YIN, Ren-He<sup>b</sup> ZHU, Lü-Jun<sup>a,b</sup>  
CAO, Wei-Min<sup>b</sup> ZHOU, Guo-Ding<sup>a</sup> LIN, Chang-Jian<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> Key Laboratory of State Power Corporation of China, Department of Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090)

(<sup>b</sup> Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444)

(<sup>c</sup> State Key Laboratory of Solid Surface Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Influence factors on semiconduction properties of oxide films on a cupronickel electrode in the simulated water was studied by cyclic voltammetry and photocurrent response method. The cupronickel electrode showed p-type photoresponse, which came from  $\text{Cu}_2\text{O}$  layer on its surface. The photoresponse changed to n-type in the simulated water. The transition from p-type to n-type might be related to the doping of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  anions into  $\text{Cu}_2\text{O}$  film. It did not show n-type photoresponse when the cupronickel electrode was immersed in the simulated water containing some sulfide. It was shown that the degree of corrosion increased with the concentration of these anions and temperature. In addition, as the  $\text{pH}$  increased between 7 and 9, the corrosion resistance of B30 was enhanced, while it lowered as the  $\text{pH}$  was beyond 9.

**Keywords** cupronickel alloy; simulated water; photoelectrochemistry; corrosion

由于铜镍合金的耐海水腐蚀和耐氨腐蚀性能远优于黄铜, 海滨电厂凝汽器管和内陆电厂凝汽器的空抽区

\* E-mail: xuqunjie@shiep.edu.cn; Tel.: 021-65430410-247.

Received January 15, 2007; revised April 9, 2007; accepted June 22, 2007.

国家自然科学基金(Nos. 20406009, 50371053)、上海市曙光计划(No. 04SG55)、上海市教委重点项目(No. 06ZZ67)、上海市科技攻关计划(No. 062312045)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(No. 200512)及上海市重点学科(P1304)建设资助项目.

常选用白铜管(铜镍合金), 国内常用的牌号是白铜 B30 和 B10, 即含镍分别为 30% 和 10% (合金中还含有 Fe, Mn 等元素), 铜镍合金的耐腐蚀性与其表面膜的结构和性能密切相关, 用光电化学方法研究金属表面膜可以获得重要信息, 然而对铜合金的光电化学研究目前报道较少<sup>[1-8]</sup>. 我们用光电化学方法对铜及其合金的腐蚀和缓蚀机理研究取得了较好的结果<sup>[1-15]</sup>: 氯离子破坏铜电极钝化膜不是由于生成了 CuCl 而应归因于 Cl<sup>-</sup> 对 Cu<sub>2</sub>O 膜的掺杂<sup>[2]</sup>; 缓蚀剂 BTA 存在时铜电极表面 Cu<sub>2</sub>O 膜中共存在着 p-型和 n-型区域, 铜的耐蚀性能主要取决于 Cu<sub>2</sub>O 层<sup>[8-13]</sup>. Milosev 等<sup>[16]</sup> 用光电位法研究铜镍合金发现光电位随含镍量的增大而减小. 本文在前期工作基础上通过光电化学的测量, 对模拟水中白铜 B30 表面膜半导体性质的影响因素进行了研究.

## 1 实验

实验在三电极体系中进行, 工作电极为环氧树脂固封的白铜 B30, 面积约 0.25 cm<sup>2</sup>, 电极经 3#~6# 金相砂纸逐级抛光后用去离子水、无水乙醇和去离子水依次冲洗干净, 测量前电极在电解液中于 -1.10 V 电位下阴极极化 10 min, 辅助电极和参比电极分别为 Pt 电极和饱和甘汞电极, 为避免 Cl<sup>-</sup> 干扰, 工作电极和饱和甘汞电极分置两室, 两室间用 0.1 mol/L KNO<sub>3</sub>-3% 琼脂的盐桥联接. 电解液为硼砂-硼酸缓冲溶液 (0.075 mol/L Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 0.15 mol/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, pH = 8.5) 和模拟水溶液 (39 mg/L NaCl + 90 mg/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 70 mg/L NaHCO<sub>3</sub>).

主要仪器: PRAC M273 恒电位仪, PRAC 5208EC 锁定放大器, 1000 W 氙灯 (上海八一电影机械厂), WDG-1A 强光单色仪 (四平市光学仪器厂), ND-4 斩光器 (南京大学微弱信号检测技术开发中心), LM20A-200 X-Y 记录仪 (上海大华仪表厂). 单色光强度经校定的硅光二极管测量不超过 20 mW·cm<sup>-2</sup>, 单色光波长 420 nm, 斩光频率 39 Hz, 交流阻抗测量使用 PARC M398 系统, 测量频率范围为 100.00 kHz~0.1 Hz, 交流激励信号峰值为 5 mV. 本文所示电位均相对于饱和甘汞电极.

## 2 结果与讨论

图 1a 和 1b 中曲线 1 分别为铜电极在硼砂-硼酸缓冲溶液中电流  $i$  和光电流  $i_{ph}$  随电位  $\phi$  的变化曲线. 阳极电流峰 A1 和 A2 对应于 Cu(0) 氧化为 Cu(I) (其中包括电极表面 Cu<sub>2</sub>O 膜的生成以及 Cu 通过 Cu<sub>2</sub>O 膜的阳极溶解<sup>[1]</sup>), A3 对应于 CuO 和 Cu(OH)<sub>2</sub> 的生成, B1 和 B2 分别对应于 Cu(II) 还原为 Cu(I) 以及 Cu(I) 还原为 Cu(0) 的反应<sup>[5,6,8]</sup>. 电位正向扫描到 -0.1 V 时由于 Cu 电极表面开始生成

Cu<sub>2</sub>O, 因而出现  $i_{ph}$  (图 1b 曲线 1); 随着 Cu<sub>2</sub>O 量的增加  $i_{ph}$  逐渐增大; 电位正扫到 -0.02 V, 随着表面 CuO 生成及 Cu<sub>2</sub>O 量的减少,  $i_{ph}$  随电位正移而减少; 电位正扫到 0.2 V 电极表面的 Cu<sub>2</sub>O 开始氧化为 CuO, CuO 是一种狭禁带宽度的半导体 ( $E_g = 0.6$  eV), 有较低的电阻率和很高的电子-空穴复合速度, 高的复合速度导致在图 1b 上不显示  $i_{ph}$ <sup>[6,13]</sup>, 故  $i_{ph}$  趋于零<sup>[5,6]</sup>. 电位负向扫描过程中随着 CuO 还原为 Cu<sub>2</sub>O,  $i_{ph}$  逐渐增大; -0.5 V 以后,  $i_{ph}$  下降, 这是由于 Cu<sub>2</sub>O 逐渐还原为 Cu, 金属 Cu 不呈现光电流响应; -0.8 V 以后, 因电极表面完全被 Cu 覆盖,  $i_{ph}$  趋于零. Cu 电极在该体系中的光电流响应为 p-型.

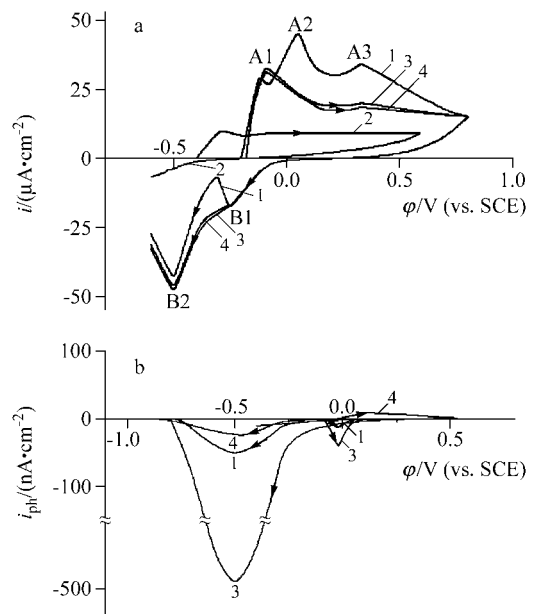


图 1 铜及白铜 B30 在硼砂-硼酸缓冲溶液 (pH 8.5) 和模拟冷却水中电流  $i$  对电位  $\phi$  图 (a) 和光电流  $i_{ph}$  对电位  $\phi$  图 (b)

Figure 1  $i$ - $\phi$  curves (a) and  $i_{ph}$ - $\phi$  curves (b) for copper and cupronickel B30 electrodes in a borax buffer solution (pH 8.5)

(1) Cu electrode; (2) nickel electrode; (3) cupronickel electrode; (4) cupronickel electrode in simulated cooling water for 2 h

图 1a 中曲线 2 为镍电极在硼砂-硼酸缓冲溶液中的  $i$ - $\phi$  曲线, 致钝电位约 -0.3 V, 维钝电流约  $8 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 钝化膜的主要成分为 NiO<sup>[14]</sup>. 电位负向扫描过程中, 阴极电流近乎为 0, 表明 NiO 层未被还原, 稳定地存在于电极表面上. 鉴于在本实验条件下对 Ni 电极进行电位扫描过程中未见到光电流 (图 1b), 因此实验中所测得的光电流完全由 Cu<sub>2</sub>O 膜所贡献.

图 1a 和 1b 中曲线 3 分别为白铜 B30 电极在硼砂-硼酸缓冲溶液中的电流  $i$ - $\phi$  和光电流  $i_{ph}$ - $\phi$  曲线. 由图 1a 所示, 电位正向扫描过程中, 已见不到 A2 峰, 曲线 3 呈典型的钝化曲线, 其维钝电流约为  $20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 由图 1b 所示, 电位正向扫描到 -0.1 V 时开始出现  $i_{ph}$ , 电位正扫到 -0.02 V 出现  $i_{ph,max}$ , 为  $45 \text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 其  $i_{ph,max}$  大于铜

电极的  $i_{ph,max}$  ( $10 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ); 电位负向扫描过程中, 在  $-0.5 \text{ V}$  出现  $i_{ph,max}$ , 为  $480 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而铜电极的  $i_{ph,max}$  仅  $52 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (图 1b 曲线 1), 说明铜镍电极表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  量远大于铜电极, 这可能是  $\text{NiO}$  的存在阻挡了  $\text{Cu(I)}$  进入溶液, 致使更多的  $\text{Cu}_2\text{O}$  保留在电极上<sup>[1-10]</sup>.

图 1b 中曲线 4 为白铜 B30 电极在模拟水中全浸 2 h 的光电流  $i_{ph}-\phi$  曲线. 如图, 电位正向扫描过程中,  $-0.02 \text{ V}$  之前白铜 B30 电极显示阴极光电流(p-型光响应), 电位正向扫描到  $-0.02 \text{ V}$  时开始出现阳极光电流(n-型光响应), 这是由于电极表面的  $\text{Cu}_2\text{O}$  局部被  $\text{CuCl}$  取代或者  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的掺杂<sup>[2]</sup>, 阳极光电流的出现标志着某种形式腐蚀的开始<sup>[20]</sup>; 电位负向扫描过程中,  $-0.5 \text{ V}$  出现  $i_{ph,max}$ , 约  $24 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 远小于其在硼砂-硼酸缓冲溶液中的  $i_{ph,max}$  (图 1b 曲线 3), 也小于铜电极的  $i_{ph,max}$  (图 1b 曲线 1), 说明电极表面  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜被破坏, 使得其阴极光电流减小.

为了确定白铜 B30 电极在模拟水溶液中腐蚀的诱导期, 我们研究了其在模拟水溶液中全浸不同时间的光电响应情况. 如图 2, 全浸 0 h 电位扫描过程中未见阳极光电流, 全浸 0.5 h 电位正向扫描过程中开始出现阳极光电流, 扫描到  $0.05 \text{ V}$  有  $i_{ph,max}$ , 约为  $1 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 而全浸 1, 2 和 4 h 时测得其均在  $0.15 \text{ V}$  左右出现阳极光电流峰( $i_{ph,max}$ ), 说明白铜 B30 电极在模拟水溶液中腐蚀的诱导期约为 1 h, 本文其它实验中电极全浸时间均足够长. 同时可以看出随着时间的增加, 正扫过程中, n-型光响应逐渐增强, 负扫过程中 p-型光响应逐渐减弱, 耐蚀性能降低, 腐蚀越来越严重<sup>[20]</sup>.

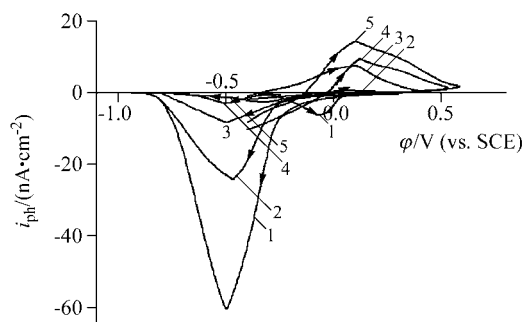


图 2 白铜 B30 在模拟水溶液中浸泡不同时间的光电流  $i_{ph}$  对电位  $\phi$  图

Figure 2  $i_{ph}-\phi$  curves for cupronickel B30 electrodes immersed in simulated cooling water with different immersion time

(1) 0 h; (2) 0.5 h; (3) 1 h; (4) 2 h; (5) 4 h

图 3a 为白铜 B30 在不同浓度  $\text{Cl}^-$  的模拟水溶液中全浸 2 h 的  $i_{ph}-\phi$  图, 电位正向扫描过程中, 均呈现阳极光电流, 扫描至  $0.15 \text{ V}$  左右出现阳极  $i_{ph,max}$ , 这是由于  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的掺杂引起光响应由 p-型转变为 n-型<sup>[2]</sup>, 随

着  $\text{Cl}^-$  浓度的增加,  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的掺杂量的增加, 阳极光电流  $i_{ph,max}$  变大, 电极 n-型光响应增强, 耐蚀性能降低, 腐蚀加剧; 电位负向扫描过程中, 当  $\text{Cl}^-$  含量为  $23.67$  和  $33.42 \text{ mg/L}$  时, 在  $0 \text{ V}$  后开始显示阴极光电流,  $-0.5 \text{ V}$  出现阴极  $i_{ph,max}$ ;  $\text{Cl}^-$  含量增至  $38.67 \text{ mg/L}$  时,  $-0.25 \text{ V}$  时开始出现微弱的阳极光电流,  $-0.31 \text{ V}$  时又转为阴极光电流,  $-0.55 \text{ V}$  出现阴极  $i_{ph,max}$ ;  $\text{Cl}^-$  含量高于  $38.67 \text{ mg/L}$  时(图 3 曲线 4 和 5), 只在  $0 \sim -0.25 \text{ V}$  之间显示微弱的阴极光电流,  $-0.25 \text{ V}$  之后均呈现阳极光电流,  $-0.5 \text{ V}$  出现阳极  $i_{ph,max}$ ; 因此随着  $\text{Cl}^-$  浓度的增加,  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的掺杂度的增加, 电极 p-型光响应逐渐变弱, 并向 n-型转变, n-型光响应逐渐增强, 耐蚀性能降低, 腐蚀严重, 且整个扫描过程中阳极光电流峰面积与阴极光电流峰面积之比增大, 说明电极表面膜破坏越大, 腐蚀越严重<sup>[20]</sup>, 同时可看出  $\text{Cl}^-$  对白铜 B30 电极的耐蚀性影响较为明显, 为影响白铜 B30 电极的耐蚀性的主要因素之一. 这与交流阻抗测试的结果一致(见图 3b). 图 3b 为 B30 在含不同浓度  $\text{Cl}^-$  的模拟水溶液中全浸 2 h 的 Nyquist 图, 与不同  $\text{Cl}^-$  浓度相对应的各阻抗谱线均呈一半圆形, 弦长表征该 B30 电极的膜电阻  $R_f$ ,  $R_f$  越大, 耐蚀效果越好<sup>[15]</sup>, 可以看出, 随着  $\text{Cl}^-$  浓度的增加, Nyquist 图中相应的弦长减小, B30 电极的膜电阻  $R_f$  呈下降趋势, 耐蚀性降低.

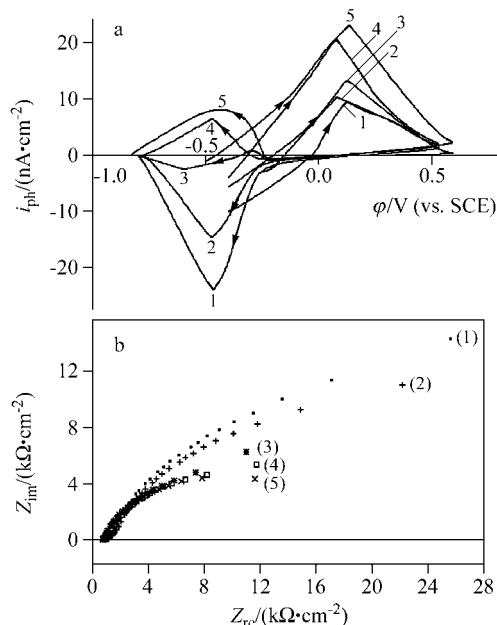


图 3 白铜 B30 在不同浓度  $\text{Cl}^-$  的模拟水溶液中的  $i_{ph}-\phi$  图(a) 和 Nyquist 图(b)

Figure 3  $i_{ph}-\phi$  curves (a) and Nyquist plots (b) for cupronickel B30 electrodes in simulated cooling water containing various chloride concentrations

(1)  $23.67 \text{ mg/L}$  (blank); (2)  $33.42 \text{ mg/L}$ ; (3)  $38.67 \text{ mg/L}$ ; (4)  $46.17 \text{ mg/L}$ ; (5)  $53.67 \text{ mg/L}$

$\text{SO}_4^{2-}$  对白铜 B30 表面膜半导体性质影响与  $\text{Cl}^-$  的影响相似. 图 4a 为白铜 B30 在含不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  的模拟水溶液中全浸 2 h 的  $i_{\text{ph}}-\phi$  图, 电位正向扫描过程中, 也均显现 n-型光响应, 0.1 V 左右出现阳极  $i_{\text{ph,max}}$ . 由于  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的掺杂引起光响应由 p-型转变为 n-型<sup>[2]</sup>, 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增加,  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的掺杂度的增加, 电极 n-型光响应增强, 阳极  $i_{\text{ph,max}}$  增加, 耐蚀性能降低, 腐蚀加剧. 电位负向扫描过程中, 当  $\text{SO}_4^{2-}$  含量为 60.8 和 63.3 mg/L 时 0 V 后开始显示 p-型光响应, 扫描至 -0.5 V 出现阴极  $i_{\text{ph,max}}$ , 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增加, 阴极  $i_{\text{ph,max}}$  减小;  $\text{SO}_4^{2-}$  含量增至 65.3 mg/L 时, 0.2~-0.4 V 之间开始出现较弱的 n-型光响应, -0.4 V 时又转为 p-型光响应, -0.5 V 出现阴极  $i_{\text{ph,max}}$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高于 65.3 mg/L 时(图 4 曲线 4 和 5), 只在 0~-0.2 V 之间显示微弱的 p-型光响应, -0.2 V 之后均呈现 n-型光响应, -0.5 V 出现阳极  $i_{\text{ph,max}}$ . 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度增加, 阳极  $i_{\text{ph,max}}$  变大, 因此随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增加,  $\text{SO}_4^{2-}$  对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的掺杂度增加, 电极 p-型光响应逐渐变弱, 并向 n-型转变, n-型光响应逐渐增强, 耐蚀性能降低, 腐蚀严重; 且整个扫描过程随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增加, 阳极光电流峰面积与阴极光电流峰面积之比增大, 腐蚀加剧<sup>[20]</sup>. 同时可看出  $\text{SO}_4^{2-}$  对白铜 B30 电极的耐蚀性影响也较为明显,

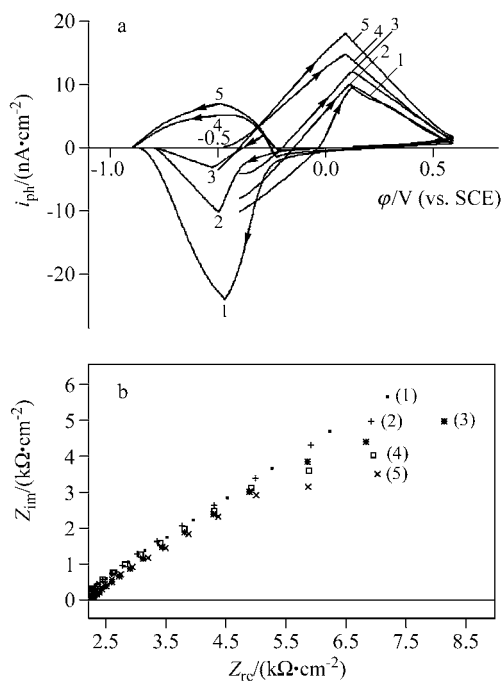


图 4 白铜 B30 在不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  的模拟水溶液中的  $i_{\text{ph}}-\phi$  图(a) 和 Nyquist 图(b)

Figure 4  $i_{\text{ph}}-\phi$  curves (a) and Nyquist plots (b) for cupronickel B30 electrodes in simulated cooling water containing sulphate of various concentrations

(1) 60.8 mg/L (blank); (2) 63.3 mg/L; (3) 65.3 mg/L; (4) 75.8 mg/L; (5) 80.8 mg/L

为影响白铜 B30 电极的耐蚀性的主要因素之一. 图 4b 为 B30 在含不同浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  的模拟水溶液中全浸 2 h 的 Nyquist 图. 由图 4b 可知, 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增加, Nyquist 图中相应的弦长减小, B30 电极的膜电阻  $R_f$  呈下降趋势, 说明其耐蚀性降低, 与光电化学的结论一致.

图 5a 为白铜 B30 在不同温度的模拟水溶液中全浸 2 h 的  $i_{\text{ph}}-\phi$  图. 电位正向扫描过程中, 白铜 B30 在不同温度的模拟水溶液中均显示阳极光电流, 扫描至 0.1 V 左右出现阳极  $i_{\text{ph,max}}$ , 且随着温度的升高, 电极表面膜 n-型光响应降低,  $i_{\text{ph,max}}$  减小. 可能是由于随着温度的升高, 离子之间的碰撞加剧, 使得  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的掺杂稳定性降低, 掺杂度减小, n-型光响应降低. 电位负向扫描过程中, 在不同温度的模拟水溶液中显示 p-型光响应, -0.58 V 左右出现阴极  $i_{\text{ph,max}}$ . 随着温度的升高, 电极表面膜 p-型光响应降低, 阴极  $i_{\text{ph,max}}$  呈下降趋势, 耐蚀性能降低, 腐蚀加剧. 同时可看出温度对白铜 B30 电极的耐蚀性影响不是很明显, 不是影响白铜 B30 电极耐蚀性的主要因素. 图 5b 为 B30 在不同温度的模拟水溶液中全浸 2 h 的 Nyquist 图. 可以看出, 随着温度的升高, Nyquist 图中相应的弦长减小, B30 电极的膜电阻  $R_f$  呈下降趋势, 耐蚀性降低, 与光电化学的结论一致.

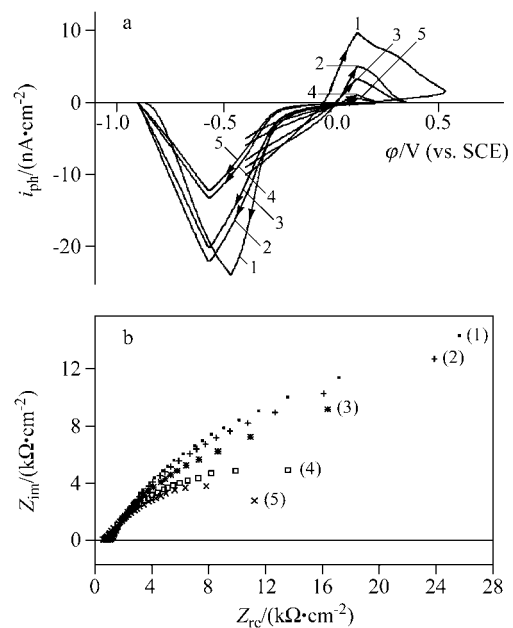


图 5 白铜 B30 在不同温度的模拟水溶液中的光电流  $i_{\text{ph}}-\phi$  图 (a) 和 Nyquist 图(b)

Figure 5  $i_{\text{ph}}-\phi$  curves (a) and Nyquist plots (b) for cupronickel B30 electrodes in simulated cooling water with different temperature

(1) 25°C; (2) 30°C; (3) 40°C; (4) 50°C; (5) 60°C

图 6a 为白铜 B30 在不同 pH 的模拟水溶液中全浸 2

h 的  $i_{ph}-\phi$  图. 电位正向扫描过程中, 白铜 B30 在不同 pH 的模拟水溶液中均显示阳极光电流, 扫描至 0.1 V 左右出现阳极  $i_{ph,max}$ . pH=7~9 之间随着 pH 的增加, 电极表面膜 n-型光响应降低, 阳极  $i_{ph,max}$  减小, 耐蚀性能提高; pH>9 时 n-型光响应随着 pH 的增加而增加, 阳极  $i_{ph,max}$  增加, 耐蚀性能降低. 电位负向扫描过程中, -0.5 V 左右出现阴极  $i_{ph,max}$ , 显示 p-型光响应. pH=7~9 之间随着 pH 的增加, 电极表面膜 p-型光响应增强, 阴极  $i_{ph,max}$  变大; pH>9 时 p-型光响应随着 pH 的增加而变小, 阴极  $i_{ph,max}$  开始减小. 说明白铜 B30 在 pH=7~9 的模拟水中随着 pH 的升高, 其耐蚀性能增加, 当 pH>9 后其腐蚀开始加剧, 耐蚀性能降低. 这是由于铜镍合金的腐蚀有脱铜和脱镍两种可能性, 这取决于电位和介质的 pH 值. 在酸性溶液中是脱镍, 而在较高的 pH 下是脱铜. 在碱性介质中, 镍有很强的钝化能力, 一般不会脱镍, 而铜进入活性溶解区. 所以在 pH 从 7 升高到 9 的过程中, 镍被钝化, 脱镍大为减少, 腐蚀减缓; 而超过 9 之后, 由于铜进入活性区, 脱铜变大, 腐蚀加速<sup>[21]</sup>. 同时可看出 pH 对白铜 B30 电极的耐蚀性影响不是很明显, 不是影响白铜 B30 电极耐蚀性的主要因素. 图 6b 为 B30 在不同 pH 的模拟水溶液中全浸 2 h 的 Nyquist 图. 可以看出, pH=7~9 之间, 随着 pH 的增加, Nyquist 图中相应的弦长增大, B30 电极的膜电阻  $R_f$  呈上升趋势, 耐蚀性提高; 当 pH>9, 随着 pH 的增加, Nyquist 图中相应的弦长减小,

B30 电极的膜电阻  $R_f$  呈下降趋势, 耐蚀性降低, 与光电化学的结论一致.

### 3 结论

(1) 白铜 B30 在硼砂-硼酸缓冲溶液中的表面膜显示 p-型光响应, 光响应来自电极表面的  $Cu_2O$  层, 在模拟水中表面膜的半导体性质会由 p-型转为 n-型.

(2) 在不同  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  浓度的模拟水溶液中, 由于  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  对  $Cu_2O$  膜的掺杂, 随着离子浓度的增加, 电位正向扫描时呈现阳极光电流, 阳极  $i_{ph,max}$  增加; 电位负向扫描时, 光响应逐渐由 p-型向 n-型转变, 阳极光电流峰面积与阴极光电流峰面积之比增大, 说明电极表面膜破坏加剧, 耐蚀性能降低.

(3) 随着温度的升高, 电位正向扫描时呈现阳极光电流; 电位负向扫描时, 呈现阴极光电流, 阴极  $i_{ph,max}$  减小, 耐蚀性能降低.

(4) 在 pH=7~9 之间, 随着 pH 的升高, 电位正向扫描时呈现阳极光电流, 阳极  $i_{ph,max}$  减小. 电位负向扫描时, 呈现阴极光电流, 阴极  $i_{ph,max}$  增加, 耐蚀性能提高. 当 pH>9, 随着 pH 的升高, 电位正向扫描时阳极  $i_{ph,max}$  增加, 电位负向扫描时, 阴极  $i_{ph,max}$  减小, 其耐蚀性能呈降低趋势.

### References

- Zhou, G.-D.; Yan, M.-Z. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1995**, *11*(1), 51 (in Chinese). (周国定, 杨迈之, *物理化学学报*, **1995**, *11*(1), 51.)
- Modestov, A. D.; Zhou, G.-D.; Ge, H.-H.; Loo, B. H. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *380*, 63.
- Kamkin, A. N.; Davydov, A. D.; Zhou, G.-D.; Marichev, V. *A. J. Electrochem.* **1999**, *35*(5), 1023.
- Kamkin, A. N.; Zhou, G.-D.; Davydov, A. D. *J. Solid State Electrochem.* **1999**, *3*, 457.
- Modestov, A. D.; Zhou, G.-D.; Wu, Y.-P.; Notoya, T.; Schweinsberg, D. P. *Corros. Sci.* **1994**, *36*(11), 1931.
- Kamkin, A. N.; Zhou, G.-D. *Protection of Metals* **2000**, *36*(6), 541.
- Kamkin, A. N.; Zhou, G.-D.; Davydov, A. D. *Protection of Metals* **2001**, *37*(1), 64.
- Modestov, A. D.; Zhou, G.-D.; Ge, H.-H.; Loo, B. H. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *375*, 293.
- Hao, Y.-Z.; Yang, M.-Z.; Yu, C. *Thin Solid Films* **1999**, *347*, 289.
- Zhou, G.-D.; Shao, H.; Loo, B. H. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *421*, 129.
- Kamkin, A. N.; Zhou, G.-D.; Xu, Q.-J.; Loo, B. H. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **1998**, *18*(2), 304.

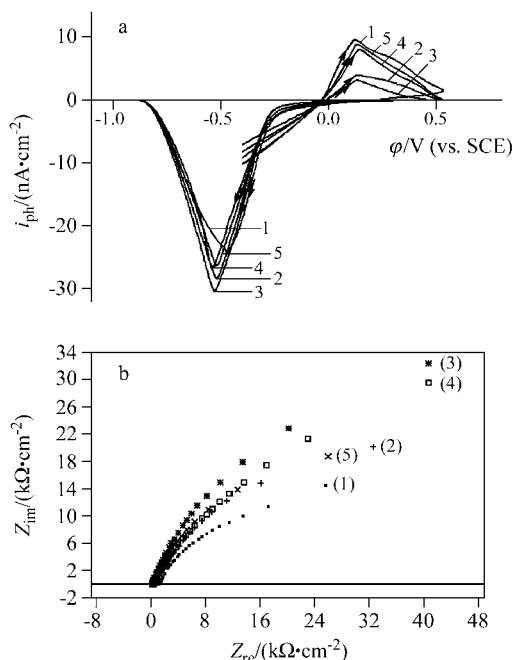


图 6 白铜 B30 在不同 pH 的模拟水溶液中的  $i_{ph}-\phi$  图(a)和 Nyquist 图(b)

Figure 6  $i_{ph}-\phi$  curves (a) and Nyquist plots (b) for cupronickel B30 electrodes in simulated cooling water at different pHs

(1) pH=7.0; (2) pH=8.0; (3) pH=9.0; (4) pH=10.0; (5) pH=11.0

- 12 Wang, Z.-E.; Zhou, G.-D.; Xu, Q.-J. *J. Chin. Soc. Corros. Protect.* **1998**, 18(1), 57 (in Chinese).  
(汪知恩, 周国定, 徐群杰, *中国腐蚀与防护学报*, **1998**, 18(1), 57.)
- 13 Xu, Q.-J. *Ph.D. Dissertation*, East China University of Science and Technology, Shanghai, **2000** (in Chinese).  
(徐群杰, *博士论文*, 华东理工大学, 上海, **2000**.)
- 14 Shao, H.; Zhou, G.-D.; Yang, M.-Z.; Cai, S.-M. *Acta Chim. Sinica* **1996**, 54(3), 325 (in Chinese).  
(邵华, 周国定, 杨迈之, 蔡生民, *化学学报*, **1996**, 54(3), 325.)
- 15 Xu, Q.-J.; Zhou, G.-D.; Lu, Z.; Tian, Z.-Q.; Lin, C.-J. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59(6), 950 (in Chinese).  
(徐群杰, 周国定, 陆柱, 田中群, 林昌健, *化学学报*, **2001**, 59(6), 950.)
- 16 Milosev, I.; Metikos-Hukovic, M. *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 1537.
- 17 Li, J.; Peter, L. M. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 199, 1.
- 18 Rotenberg, Z. A.; Semenikhin, O. A. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 316, 165.
- 19 Li, J.; Peter, L. M. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 193, 27.
- 20 Pan, C.-Z.; Yang, M.-Z.; Cai, S.-M.; Zhou, G.-D. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1993**, 9(1), 99 (in Chinese).  
(潘传智, 杨迈之, 蔡生民, 周国定, *物理化学学报*, **1993**, 9(1), 99.)
- 21 Zhu, X.-L.; Lin, L.-Y.; Lei, T.-Q. *J. Corros. Sci. Protect. Technol.* **1997**, 9(1), 49 (in Chinese).  
(朱小龙, 林乐耘, 雷廷权, *腐蚀科学与防护技术*, **1997**, 9(1), 49.)

(A0701155 PAN, B. F.; ZHENG, G. C.)