

T2 铜在不同海水飞溅条件下的腐蚀性能差异

任海滔, 符策鹄, 李文军, 姚华, 李庚荣

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 三亚分部, 海南 三亚 572029)

摘要: **目的** 研究 T2 铜在不同飞溅条件下的腐蚀行为。**方法** 通过对 T2 铜在三亚热带海水飞溅区进行 0.5、1、2 a 三个周期的环境试验, 采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪对其腐蚀产物形貌、物相进行分析, 使用电化学工作站对带锈样品进行分析。**结果** T2 铜在堤岸飞溅区和堤岸内飞溅区腐蚀速率随着时间的延长逐渐下降。在飞溅区, 不同周期 T2 铜的腐蚀产物为表面较薄的氧化层, 且存在分层现象, 主要由外层疏松的绿色 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和内层致密的棕色 Cu_2O 组成。不同试验周期, 两处飞溅区试样表面的腐蚀产物都较为平整, 堤岸飞溅区腐蚀产物层的平均厚度大于堤岸内飞溅区, 腐蚀形貌均为均匀腐蚀。两处飞溅区锈层均由 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相构成, 堤岸飞溅区锈层主要为 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相, 堤岸内飞溅区锈层主要为 Cu_2O 相, 存在少量 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相。**结论** 在同一试验地点进行飞溅试验, 由于飞溅条件不同, 2 a 内铜的腐蚀速率、腐蚀产物等会存在差异。

关键词: T2 铜; 海水飞溅; 腐蚀行为

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.04.004

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)04-0020-06

Different Corrosion Behaviors of T2 Copper in Different Splash Conditions

REN Hai-tao, FU Ce-hu, LI Wen-jun, YAO Hua, LI Geng-rong
(Sanya Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Sanya 572029, China)

ABSTRACT: Objective To study corrosion behaviors of T2 copper in different splash conditions. **Methods** The environmental test of T2 copper in Sanya tropical marine splash zone was carried out for 3 cycles of 0.5, 1 and 2 years. Then, the corrosion products were analyzed with scanning electron microscope and X-ray diffractometer; and the corrosion behaviors of T2 copper under different splash conditions were studied with electrochemical workstation. **Results** The corrosion rate of T2 copper in the splash zone of embankment and nearing the splash zone of embankment decreased with time. In different periods, corrosion products of T2 copper on the splash zone was a thin oxide layer of stratification on the surface. The corrosion products mainly were composed of loose green $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in the outer layer and dense brown Cu_2O in the inner layer. In different test cycles, the surface corrosion products of samples were relatively flat. The corrosion product layers on the splash zone of embankment were thicker than those nearing the splash zone of embankment. The corrosion morphology of samples was uniform corrosion. The rust layers in both splash areas were composed of Cu_2O and $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ phases. The main Cu_2O and $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ phases were found on the rust layer of the embankment splash area. The rust layer nearing the splash zone of embankment was mainly Cu_2O phase with a small amount of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ phase. **Conclusion** The corrosion rate and corrosion products of T2 copper will be different during 2 years environmental test due to different splash conditions at the same test site.

收稿日期: 2018-10-22; 修订日期: 2019-01-01

作者简介: 任海滔 (1989—), 男, 海南儋州人, 工程师, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

KEY WORDS: T2 copper; sea splash; corrosion behavior

铜合金作为传统材料，被广泛应用于很多领域，也是船舶及海洋工程装备常用的材料^[1-7]。飞溅区是海洋环境 5 个区带（海洋大气区、浪花飞溅区、海水潮差区、海水全浸区和海底泥土区）中腐蚀最严重的区域，这个区域的材料处于潮湿、海水干湿交替、表面充分充气的环境，而且受日照影响，无海生物沾污^[8]。国内文献主要介绍了钢在不同海域试验地点的飞溅区暴露，因环境条件、位置条件的不同，钢的飞溅区范围有较大差别，腐蚀速率峰值的高度也有所不同^[9]，但未见有关于铜合金在飞溅区不同位置腐蚀行为的报道。文中通过对 T2 铜在三亚两处不同飞溅条件位置下进行试验，研究其腐蚀性能差异。

1 试验

1.1 材料

试样材质为 T2 铜，取自供货状态下的板材，进行机加工制样，表面磨光。尺寸为 200 mm×100 mm×3 mm，试样成分见表 1。

表 1 T2 铜成分

元素	Fe	Pb	S	Bi	Sb	As	Cu
质量 分数/%	0.0047	0.015	0.0050	0.0010	0.0020	0.0020	Bal.

1.2 试验方法

试验在中国船舶重工集团公司第七二五研究所三亚海洋环境试验站海上试验区进行。将 T2 铜放置于海上平台的两个不同位置进行飞溅试验，一个位置为堤岸飞溅区，试样受浪花飞溅直接冲击和拍打，另一个位置为堤岸内飞溅区，试样主要受飞溅的浪花飞沫和浪涌扰动形成的湿润水汽影响。两个位置分别采用 3 块平行试样。试验结束后，使用 Quanta600 扫描电子显微镜对试样腐蚀产物微观形貌进行观察，使用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行物相

分析，使用 PARSTAT4000 型电化学工作站进行电化学测试（介质为 3.5%NaCl 溶液），并使用失重法计算腐蚀速率。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀外观和形貌

T2 铜在不同飞溅位置的腐蚀外观如图 1 所示。6 个月海水飞溅暴露时间下，两个位置的 T2 铜表面已丧失原有的金属光泽，其中堤岸飞溅区腐蚀产物呈绿色，局部有棕色斑块，堤岸内飞溅区腐蚀产物呈棕色；12 个月暴露后，堤岸飞溅区 T2 铜表面颜色也呈绿色，局部有棕色斑块，堤岸内飞溅区腐蚀产物产物呈棕色，局部有绿色腐蚀产物生成；24 个月暴露后，堤岸飞溅区 T2 铜表面颜色呈绿色，局部棕色产物增多，堤岸内飞溅区腐蚀产物呈棕色，局部有绿色腐蚀产物生成。不同周期，两个位置的表面腐蚀产物层均较为平整。

将腐蚀产物清除后，不同飞溅位置的腐蚀形貌如图 2 所示。在不同周期下，堤岸飞溅区与堤岸内飞溅区 T2 铜均为均匀腐蚀。造成这种腐蚀形貌的原因是 Cu₂O 在 T2 铜表面的快速生成和沉积，可以将由海洋环境中 Cl⁻造成的腐蚀破坏进行修复，避免点蚀现象的出现。

2.2 腐蚀产物微观形貌

不同暴露周期下，两个飞溅位置 T2 铜的表面和截面腐蚀产物的微观形貌如图 3—6 所示。两飞溅位置试样表面腐蚀产物较为平整，锈层可观察到裂纹，可能是外层疏松的绿色 Cu₂(OH)₃Cl 锈层脱落所致。结合截面腐蚀产物形貌观察，两个飞溅位置试样锈层的厚度较薄，其较为致密的氧化膜能阻止其进一步腐蚀，延缓锈层增厚。同一周期下，堤岸飞溅区腐蚀产物层均厚于堤岸内飞溅区。在堤岸飞溅区条件下，海水冲击、干湿交替频繁，海水中 Cl⁻造成铜表面致密

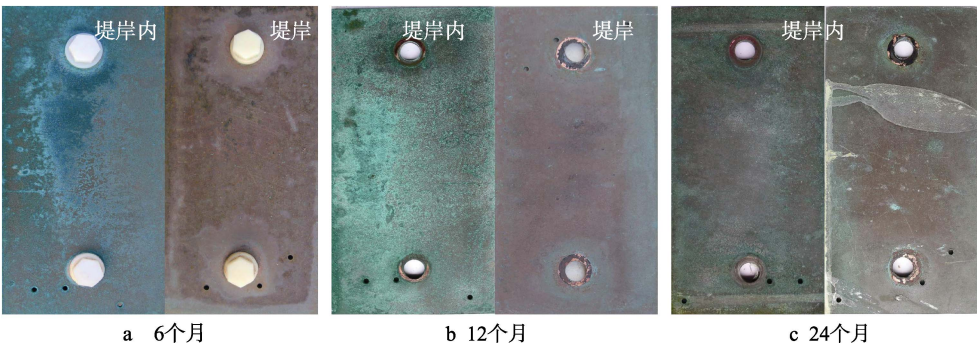


图 1 T2 铜在不同条件飞溅区腐蚀外观

的 Cu_2O 氧化膜转变为疏松的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 锈层,在浪花拍击下脱落,使铜进一步腐蚀,锈层增厚。在堤岸内飞溅区条件下,试样表面主要受浪花飞沫的影响,腐蚀产物膜层较薄、较为致密,腐蚀较轻。

2.3 腐蚀产物膜层构成特性

在两处飞溅位置不同暴露周期, T2 铜试样内、外锈层的物相分析如图 7、图 8 所示。可以看出,不同周期下,两处飞溅位置锈层主要是由 Cu_2O 和

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相组成。 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相为绿色腐蚀产物,较为疏松,且易脱落,主要由 Cu_2O 在含 Cl^- 的环境中转变而来,因而 Cl^- 含量越高, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相越多^[10]。随着暴露时间的延长,两飞溅区内试样腐蚀产物物相的组成没有发生变化。在堤岸飞溅区的腐蚀产物中, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相的衍射峰值较强,堤岸内飞溅试样腐蚀产物中, Cu_2O 的衍射峰值较强。堤岸内飞溅试样表面聚集的海盐粒子较少,因而腐蚀产物仍以 Cu_2O 为主。

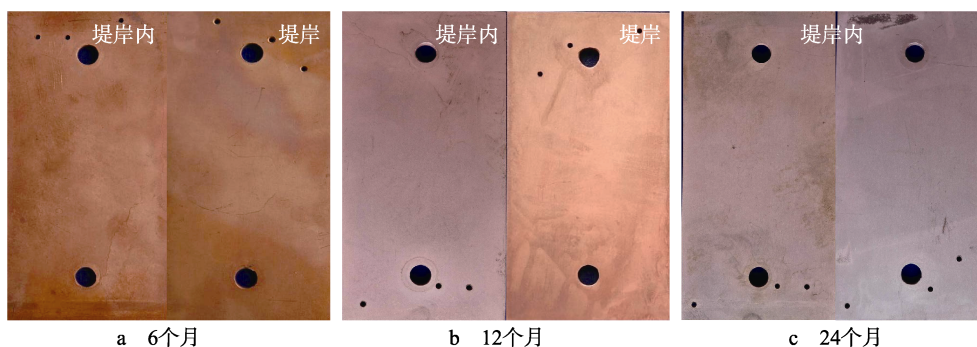


图2 T2铜在不同条件飞溅区腐蚀形貌

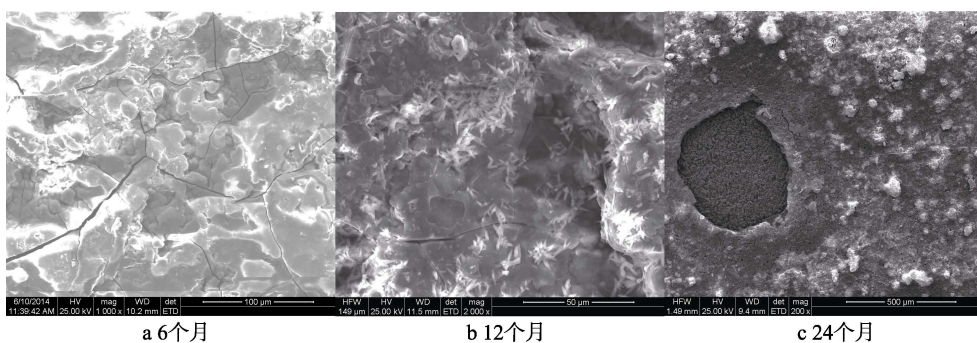


图3 T2铜在堤岸飞溅区腐蚀产物表面微观形貌

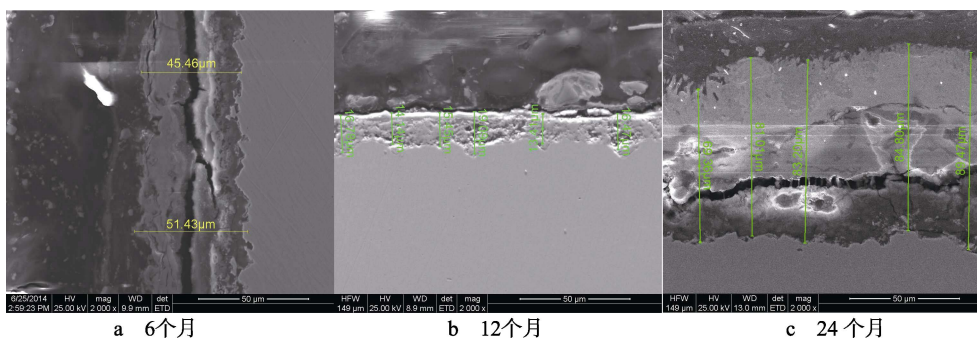


图4 T2铜在堤岸飞溅区腐蚀产物截面微观形貌

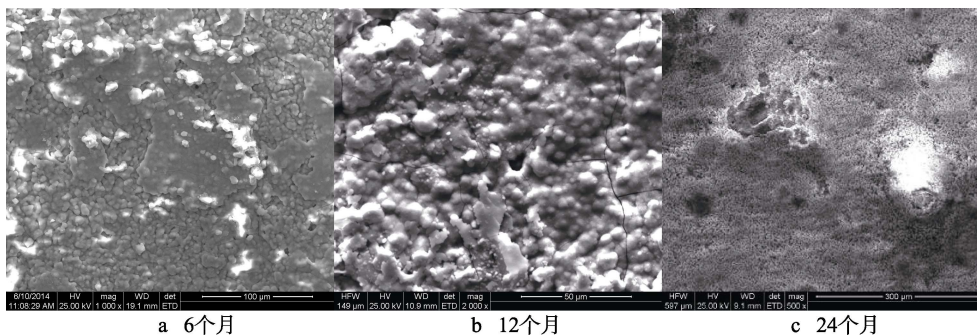


图5 T2铜在堤岸内飞溅区腐蚀产物表面微观形貌

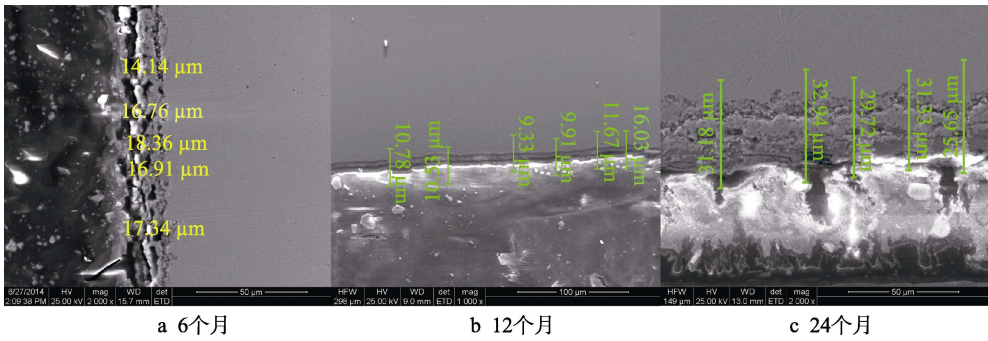


图 6 T2 铜在堤岸内飞溅区腐蚀产物截面微观形貌

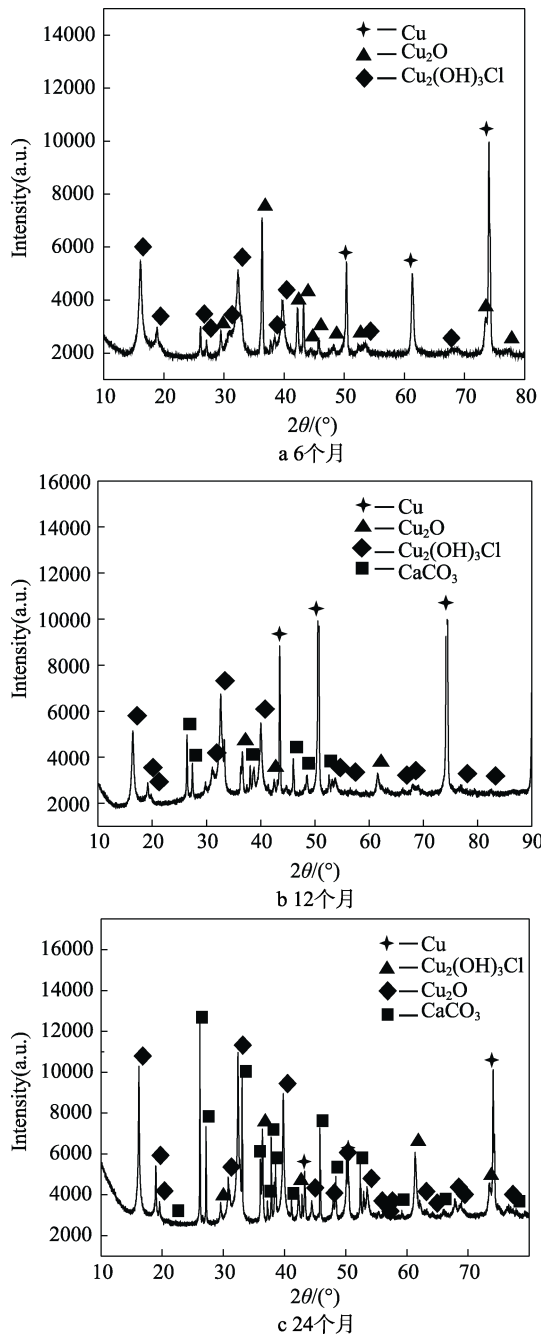


图 7 T2 铜在堤岸飞溅区处锈层物相分析

2.4 带锈样品电化学特性

堤岸飞溅区、堤岸内飞溅区试样的线性极化结果

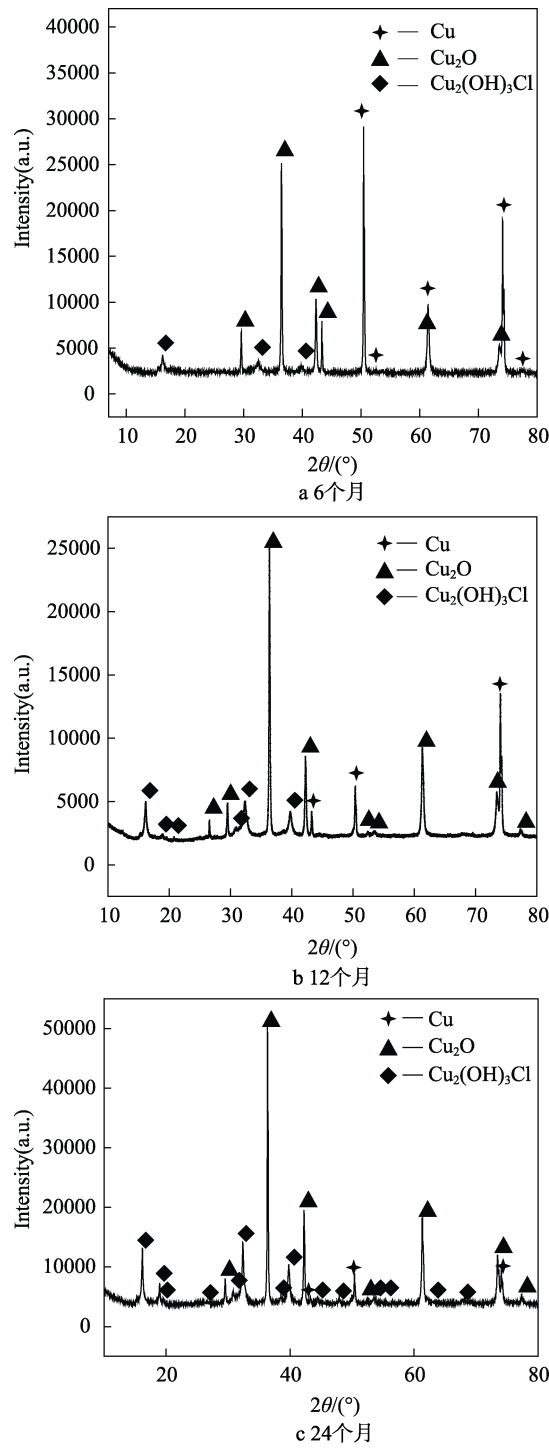


图 8 T2 铜在堤岸内飞溅区处锈层物相分析

见表2。两飞溅区 T2 铜的极化电阻均随着试验周期的延长整体急剧减小,这可能与表面疏松的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 脱落有关。堤岸内飞溅区 T2 铜的极化电阻整体较高,表明堤岸内飞溅区样品表面锈层更为致密。

表2 T2 不同暴露周期极化电阻

周期/a	堤岸试样极化电阻 $R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	
	堤岸试样	堤岸内试样
0.5	962 000	1 930 000
1	15 530	20 711
2	31 411	21 433

经不同腐蚀周期后, T2 铜在 3.5%NaCl 溶液中的电化学交流阻抗 Bode 图谱如图 9 所示。T2 铜在海水中的阻抗值整体呈现减小趋势,与线性极化的测量结果一致。铜合金表面的绿色产物主要为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 比较疏松,对基体的保护作用有限。特别是在堤岸飞溅区,表面锈层容易被飞溅带的浪花破坏,从而导致阻抗急剧减小。同时由于锈层的增厚,又会阻碍电化学反应,导致平均腐蚀速率降低。

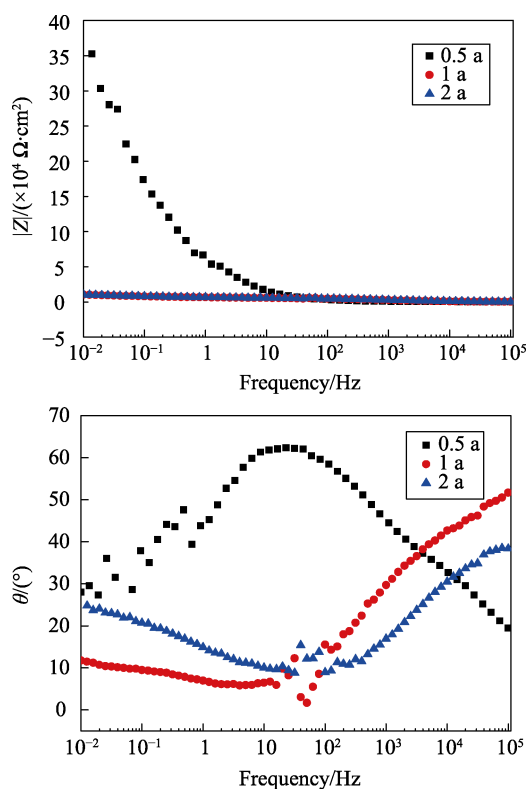


图9 T2 铜在堤岸飞溅区不同周期下电化学交流阻抗 Bode 图

2.5 腐蚀速率

堤岸飞溅区、堤岸内飞溅区 T2 铜的腐蚀速率如图 11 所示。T2 铜在两飞溅区的腐蚀速率均随暴露时间的延长而逐渐下降。与堤岸内飞溅区腐蚀速率相比,堤岸飞溅区略高,但没有明显差异。

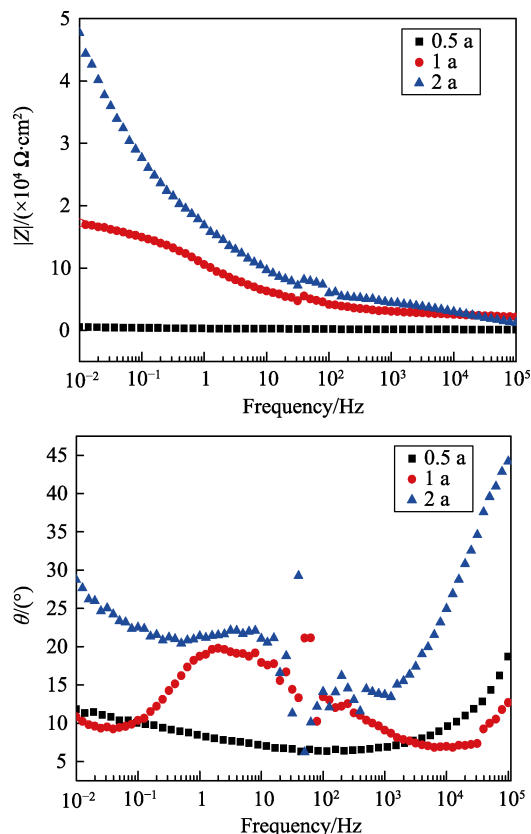


图10 T2 铜在堤岸内飞溅区不同周期下电化学交流阻抗 Bode 图

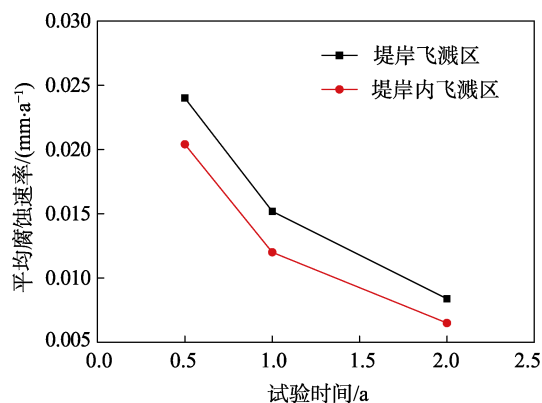


图11 T2 铜在堤岸飞溅区、堤岸内飞溅区的腐蚀速率

3 结论

1) T2 铜在堤岸飞溅区和堤岸内飞溅区的腐蚀速率均随暴露时间的延长而逐渐下降。同一周期内,堤岸飞溅区的腐蚀速率高于堤岸内飞溅区,两处位置腐蚀类型均为均匀腐蚀。

2) 两处飞溅位置 T2 铜锈层的物相基本相同,主要由 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相组成,内锈层 Cu_2O 较为致密,外锈层 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 较为疏松。堤岸飞溅区条件下试样锈层增厚,堤岸内飞溅区主要受到浪花飞溅影响,锈层厚度小于堤岸飞溅区的锈层。

3) T2 铜在两个飞溅位置的阻抗值整体随暴露时

间的延长呈现减小趋势，其中堤岸内飞溅区条件下试样的极化电阻整体较高。

参考文献：

[1] 顾彩香, 张小磊, 赵向博. 铜合金腐蚀的影响因素及研究状况[J]. 船舶工程, 2014, 36(3): 10.

[2] 黄桂桥, 尤建涛, 郁春娟. 铜及其合金在青岛海域的腐蚀和污损[J]. 材料保护, 1997, 30(2): 7-9.

[3] SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook[M]. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1979.

[4] 李文军, 刘大扬, 魏开金. 在南海海域铜合金 8 年腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 232-236.

[5] 黄桂桥, 王相润, 林乐耘, 等. 青岛海域铜合金脱成份腐蚀特征研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 237-240.

[6] 黄桂桥, 郁春娟. 金属材料在海洋飞溅区的腐蚀[J]. 材料保护, 1999, 32(2): 28-30.

[7] 黄桂桥. 有色金属材料在海洋潮差区的腐蚀[C]// 海峡两岸材料腐蚀与防护研究进展会议论文集. 厦门: 厦门大学出版社, 1998.

[8] 黄桂桥, 郁春娟. 金属材料在海洋飞溅区的腐蚀[J]. 材料保护, 2007, 32(02): 28.

[9] 杨海洋, 黄桂桥, 丁国清, 等. 飞溅区挂样位置、高度对钢腐蚀的影响[J]. 装备环境工程, 2017, 14(2): 36-39.

[10] 舒马赫 M. 海水腐蚀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985.