

曝晒位置对纯铜热带海洋大气环境腐蚀性能的影响研究

符策鹄, 任海滔, 姚华, 李庚荣, 李文军

(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 研究不同离岸曝晒位置对纯铜热带海洋大气环境腐蚀性能的影响。方法 通过对 T2 铜在三亚热带海滨离岸不同距离进行 24 个月的大气曝晒试验, 结合大气 Cl^- 在相应位置的沉积量及湿度变化情况, 并采用扫描电子显微镜、X 射线能谱仪和 XRD 等对其腐蚀产物形貌、成分和物相进行分析。结果 T2 铜热带海洋大气腐蚀以均匀腐蚀为主, 其平均腐蚀速率随离岸距离的增加、曝晒时间的延长而下降。腐蚀产物为双层结构, 外层为具有疏松结构的绿色 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, 内层为致密的 Cu_2O 。随着离岸距离的增加、暴露时间的延长, 试样表面电解液介质中 Cl^- 浓度越大, T2 铜腐蚀产物中 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 含量增加, 但腐蚀产物生成主要以 Cu_2O 相为主。结论 腐蚀速率与盐雾沉积量与离岸距离变化关系存在差异, 盐雾沉积量先升后降, 在离岸 80 m 处有最大值, 由于大气相对湿度的影响, 导致 T2 铜腐蚀速率在离岸 0 m 处有最大值, 在离岸 80 m 处有极大值。

关键词: 纯铜; 热带海洋大气; 腐蚀; 盐雾沉积量

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.06.022

中图分类号: TJ07; TG172

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)06-0116-06

Exposure Position Influences on the Corrosion Resistance of the T2 Copper in Tropic Marine Atmosphere

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

ABSTRACT: **Objective** To study influences on the corrosiveness of pure copper in the tropical marine atmosphere circumstances of different exposure positions. **Methods** The T2 copper in Sanya tropical beach of different offshore distances was tested for 24 months of marine atmospheric exposure. Combined with the changing conditions of deposition and humidity of Chloride Ion accordingly in the air, morphology, ingredient and phase of the corrosion products were analyzed with SEM, X-Ray EDS, and XRD. **Results** T2 copper in the tropical marine atmosphere corroded uniformly. Its average corrosion speed decreased with the increase of the distance to the ocean surfaces and the time of exposing. The corrosion products were in a bilayer structure, the outer sphere of which was green $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; the inlayer was dense Cu_2O . With the increase of the distance to the ocean surfaces and the time of exposing, the heavier the concentration of the Chloride Ion in the electrolytes on the surface of the samples and the more the $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in corrosion products of TS copper. Whereas, Cu_2O was the most in the corrosion products. **Conclusion** There were significant differences between corrosion rate and salt spray deposition with offshore distance changes, salt spray deposition first increased and then decreased, with the maximum value in the 80 meters offshore; due to influences of the

relative humidity of the atmosphere, the corrosion rate of T2 copper has the maximum value in the offshore 0 meters, a maximum at 80 meters offshore.

KEY WORDS: pure copper; tropic marine atmosphere; corrosion; salt spray deposition

由于铜具有较好的抗氧化腐蚀性能,广泛应用于生活制造和工业生产中的各个领域。铜在自然大气环境中的腐蚀过程是发生在表面薄液膜下的电化学反应,最主要受气象因素如湿度、温度、降雨量和大气所含的组分如氯化物、硫氧化物、氮氧化物等腐蚀性介质的影响。关于铜的大气腐蚀规律研究国内已有较多的报道,但在典型热带海洋环境下研究其腐蚀特性与离岸距离变化关系的相关报道仍较少。热带海洋大气环境中高湿、高温、高盐度等特点对材料的腐蚀破坏较为严重,尤其是海盐粒子中的 Cl⁻是导致材料发生点蚀的主要因素。根据西南技术工程研究所海南万宁站对钢的大气腐蚀研究表明^[1],腐蚀程度与大气中 Cl⁻浓度有关,Cl⁻浓度越高,腐蚀程度越大。总装备部工程设计研究总院对海南文昌地区大气腐蚀环境因素分析发现^[2],长期的高温、高湿、高盐雾特征导致该地区具有严酷的大气腐蚀性,盐雾浓度和沉降速率随离岸距离的增加而下降。

三亚位于海南省最南端,其海洋大气环境特点与万宁、文昌等存在一定差异,更具南海大气环境特点。文中利用 T2 铜在三亚海滨不同离岸距离进行海洋大气曝晒试验,分析研究离海距离、曝晒时间对 T2 铜腐蚀特征的影响规律,对铜在南海大气环境下使用具有现实指导意义。

1 试验

1.1 材料

试样材质为 T2 铜,尺寸为 200 mm×100 mm×6 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	0.005	0.001	0.002	0.002	Bal.

1.2 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大气曝晒场进行。试验前将 T2 铜标准试样(规格为 200 mm×100 mm×5 mm)表面的污渍清除,然后放置垂直于海岸线不同距离(0, 60, 80, 100, 120 m)的 5 个位置进行为期 24 个月的大气自然暴露试验。离岸 0 m 处通过海洋大气平台

实现,相同试验位置采用 3 块平行试样。试验开始后,在相应试验位置采用纱布法收集大气盐雾沉积量,以 15 天作为采集周期,直至试验结束,然后测定纱布中所含海盐粒子浓度。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 Genesis XM2 X 射线能谱仪对腐蚀产物成分测定和使用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行物相分析。使用失重法计算腐蚀速率。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀外观

垂直海岸线不同离岸试验位置处的 T2 铜试样大气自然暴露不同周期的腐蚀外观如图 1 所示。T2 铜的大气腐蚀产物层的颜色变化,实际上反映了在环境介质作用下形成不同成分的腐蚀产物。6 个月暴露时间下,T2 铜表面已丧失原有的金属光泽,呈红褐色,腐蚀产物层均较薄,表面局部均存在蓝绿色腐蚀产物生成,但随着离海岸距离的增加,试样表面绿色腐蚀产物含量降低。

经 12 个月暴露后,T2 铜表面颜色有所加深,不同离岸位置处试样的腐蚀产物由红褐色转变为棕褐色,相同试验位置处,试样表面绿色腐蚀产物含量有所增加。离岸 0 m 处,淡绿色腐蚀产物已均匀覆盖试样表面,但局部区域存在脱落现象。当暴露时间延长到 24 个月,相同试验位置上 T2 铜表面颜色均发生较为明显的变化,颜色进一步加深,主要以绿色腐蚀产物为主。随着离岸距离的增加,表面的绿色腐蚀产物覆盖面积有所减少。将腐蚀产物清除后发现,在不同周期下各个试验位置处,T2 铜均以均匀腐蚀为主,没有发现点蚀现象。

为了进一步了解 T2 铜在垂直海岸线不同离岸处的腐蚀产物差异及随时间的变化规律,通过扫描电镜观察不同位置及暴露时间的 T2 铜表面腐蚀产物微观形貌如图 2—4 所示。大气暴露 6 个月,在离岸 0 m 处,试样局部有绿色腐蚀产物出现,微观形貌反应表面有突起的颗粒状物质附着。在离岸 60 m 及 120 m 处,肉眼观察不到试样表面存在绿色腐蚀产物,而微观形貌反应出随着离岸距离的增加,腐蚀产物表面突起的颗粒状物质逐渐减少,且表面越加光滑。暴露 12 个月后,T2 铜的腐蚀产物较之 6 个月有所增厚,离岸 0 m 处,腐蚀产物表面突起的颗粒状附着物增

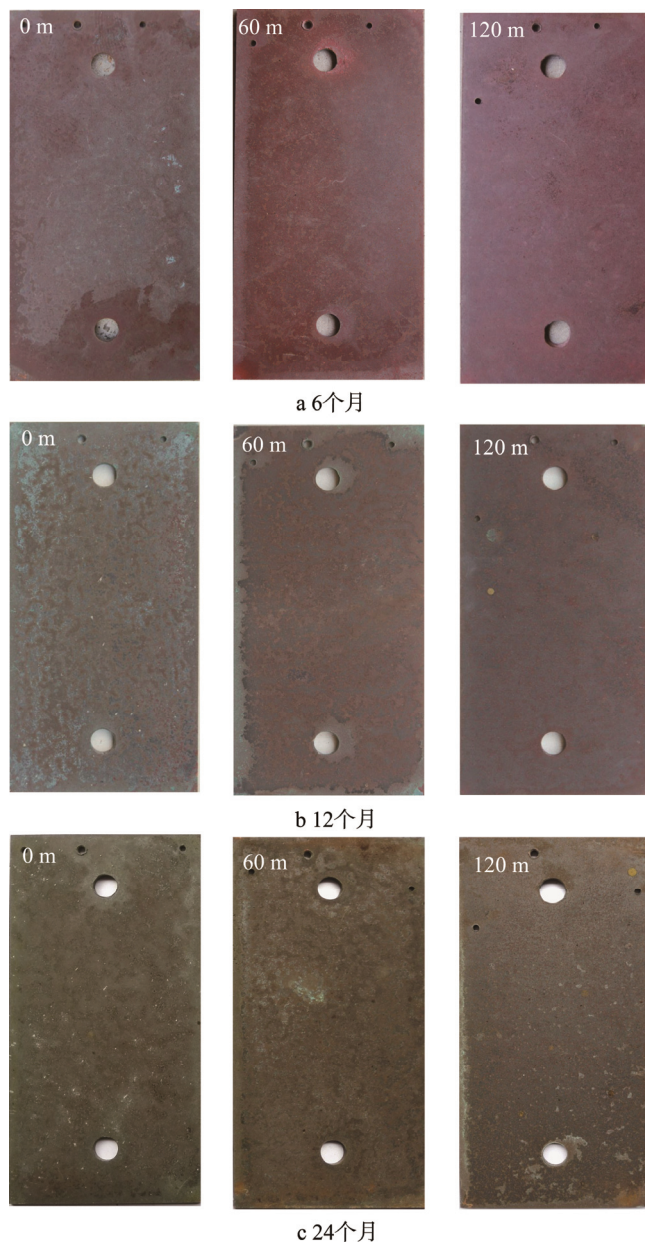


图1 T2铜的腐蚀外观

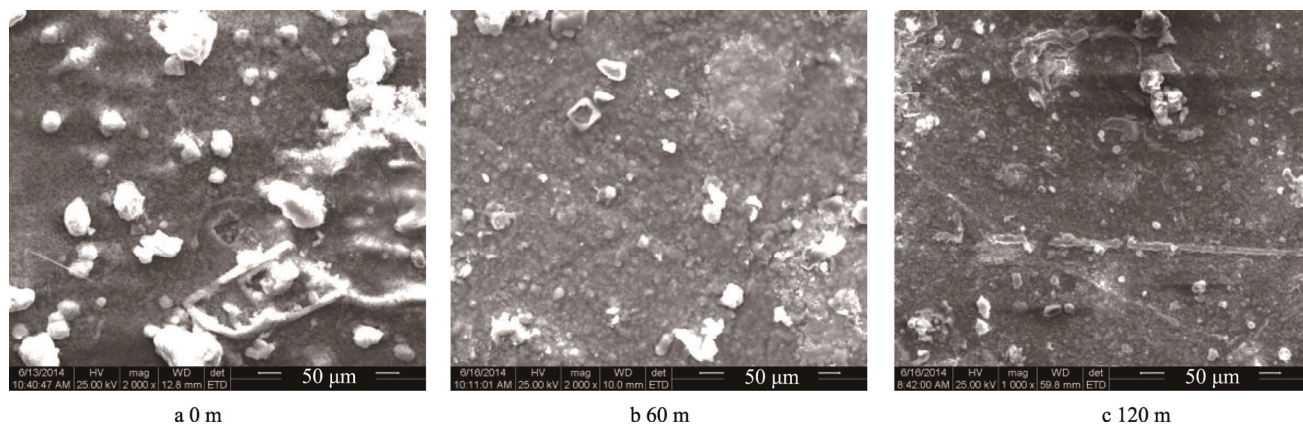


图2 T2在不同离岸位置处大气暴露6个月后腐蚀产物表面微观形貌

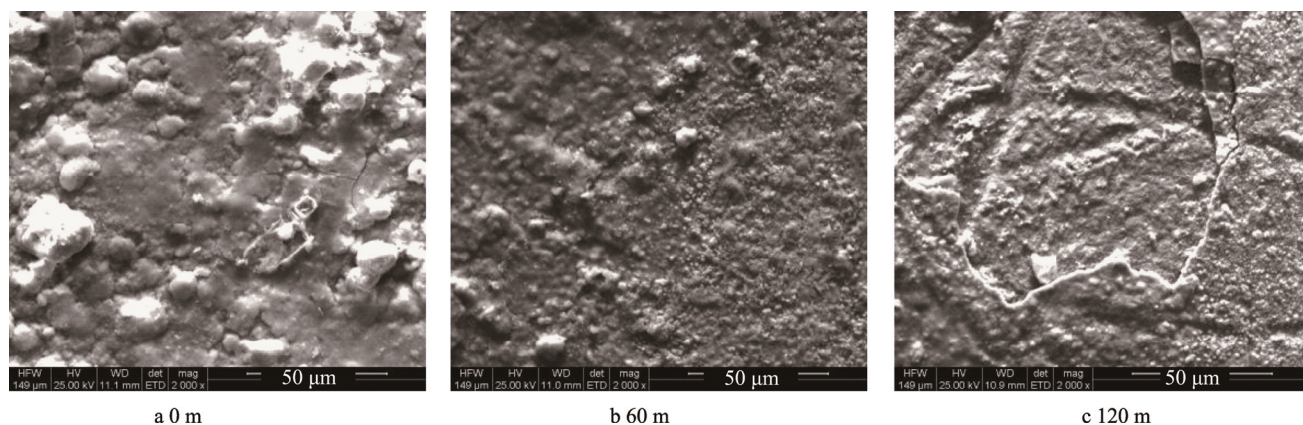


图3 T2在不同离岸位置处大气暴露12个月后腐蚀产物表面微观形貌

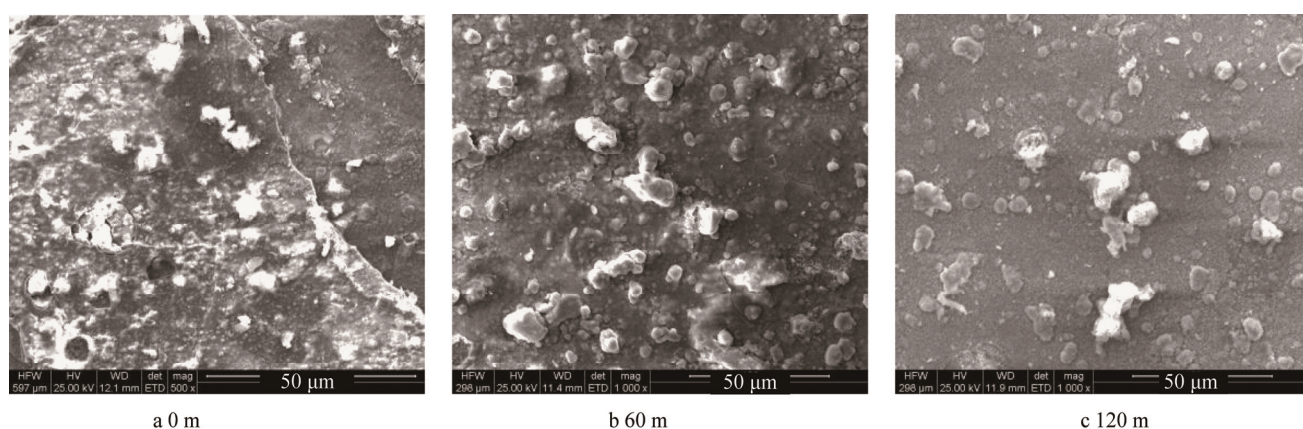


图4 T2在离岸位置处大气暴露24个月后腐蚀产物表面微观形貌

多,逐渐连接成层状。当离岸距离增加到60 m时,突起的颗粒状物质有所减少,当离岸距离进一步增加到120 m时,腐蚀产物表面发现裂纹存在,说明腐蚀产物已具备一定的厚度。暴露24个月后,在离岸0 m处,明显观察到腐蚀产物出现分层现象,且仍然存在颗粒状物质附着。当离岸距离增加到60 m及120 m时,两者微观腐蚀形貌反应出腐蚀产物表面附着的颗粒状物质较之12个月均有所增加,这与通过外观形貌明显观察到T2铜试样表面存在大面积绿色腐蚀产物结果一致。

2.2 腐蚀产物膜层构成特性

将位于离岸0 m处暴露不同周期的T2铜试样的腐蚀产物进行物相分析,如图5所示。不同周期下腐蚀产物物相均由 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 组成,且以 Cu_2O 相的衍射峰值最大。说明T2铜在热带海洋大气暴露后,试样腐蚀产物以 Cu_2O 相为主。当暴露时间由6个月延长到12个月时,腐蚀产物中 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 及 Cu_2O 衍射峰的强度均有所增加。进一步延长到24个月时, Cu_2O 衍射峰强度进一步增大。 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 为绿色腐蚀产物,在含 Cl^- 的自然大气环境中,腐蚀产物 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相由 Cu_2O 相转化

而来, Cl^- 浓度越高,生成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相含量越多^[3]。因而在相同试验位置上,随着暴露试验的延长,T2铜试样表面沉积的海盐粒子浓度增加,导致 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相含量增多,这与通过外观形貌观察到的结果一致。在相同试验周期下,随着离岸距离的增加,试样表面薄液膜中 Cl^- 浓度含量下降,腐蚀产物中 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 相含量也逐渐降低,因而试样表面绿色腐蚀产物逐渐减少。结合腐蚀形貌可知,T2铜腐蚀产物分为两层,与基体靠近一层为 Cu_2O 层,靠近外界环境一层为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 层,其结构较为疏松,较易脱落,这与通过试样表面腐蚀产物微观形貌观察到的突起颗粒状物质较为吻合。在离岸较近试验位置处,腐蚀产物中 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 含量较多,腐蚀产物层较厚,但不够致密。

通过对T2铜试样表面腐蚀产物进行EDS分析,选择区域分析的方法得出不同试验位置不同暴露周期下T2铜表面腐蚀产物中Cl及O的含量,如图6所示。腐蚀产物中Cl及O的含量多少代表了腐蚀程度的大小。在相同试验周期下,Cl、O元素含量均随着离岸距离增加而降低。在相同试验位置下,Cl、O元素含量均随着暴露时间的延长而降低,说明T2铜腐蚀速率也随着离岸距离、暴露时间的增加而降低。

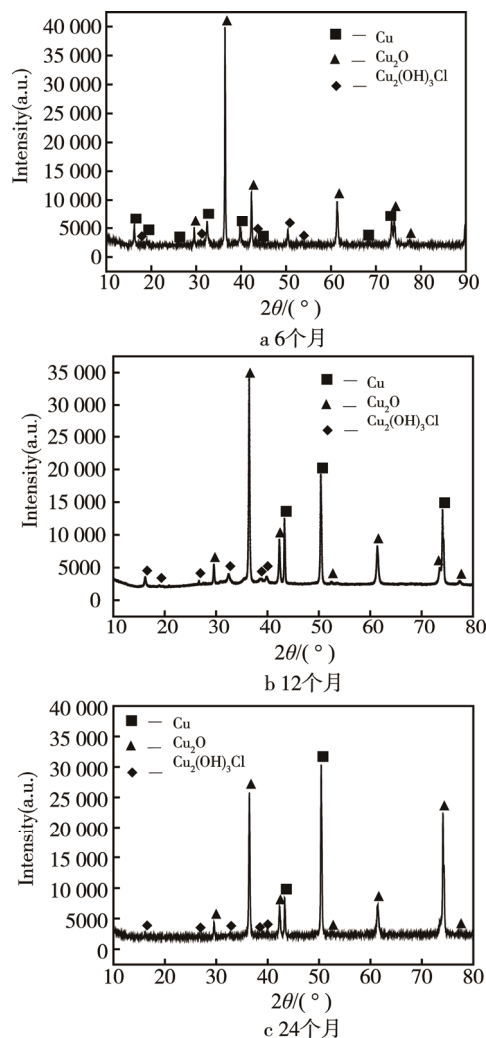


图5 T2铜在离岸0 m处腐蚀产物物相分析

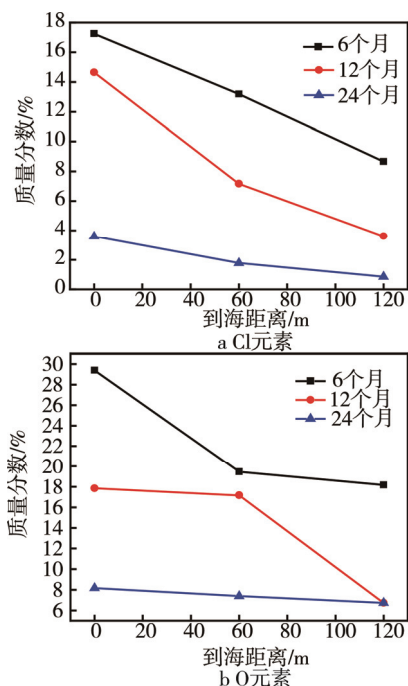


图6 腐蚀产物中 Cl, O 元素含量与离岸距离的变化关系

2.3 腐蚀速率及影响因素

盐雾沉积量与到海距离的变化关系如图7所示,图8为T2铜试样腐蚀速率与离岸距离的变化关系。腐蚀速率与盐雾沉积量的总体变化趋势相近,随着离岸距离的增加,降低后升高再降低,差异是腐蚀速率最大值出现在离岸0 m处,而在离岸80 m处存在极大值,盐雾沉积量在离岸80 m处出现极大值。盐雾沉积量与腐蚀速率存在差异,说明盐雾沉积量不是影响T2铜试样腐蚀程度的唯一重要因素。通过观察发现,随着离岸距离的增加,大气相对湿度逐渐降低,大气相对湿度除了直接影响盐雾沉积量外,还通过影响材料表面薄液膜厚度、电解质溶液中的 Cl^- 浓度来影响材料的大气腐蚀特性^[4]。

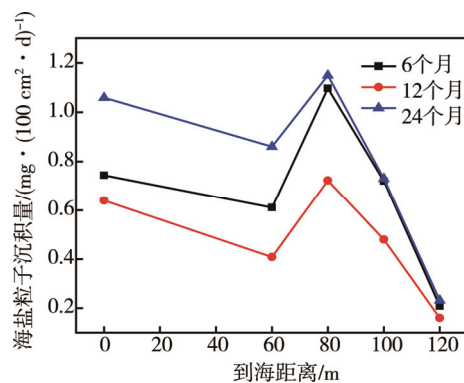


图7 平均盐雾沉积量变化情况

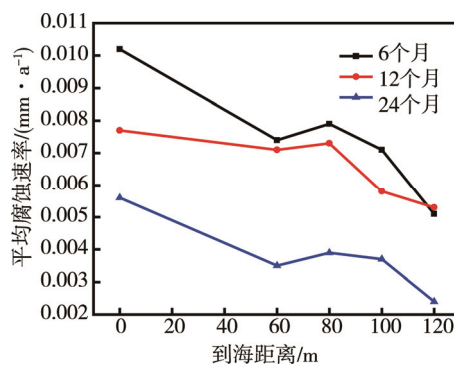


图8 平均腐蚀速率变化情况

T2铜腐蚀程度的大小取决于大气相对湿度及试样表面薄液膜中的 Cl^- 浓度的共同影响。沉积在试样表面的海盐粒子通过吸收大气中的水分,导致试样表面形成薄液膜^[5]。试验位置离岸距离越近,大气相对湿度较大,形成的液膜较厚且可长期稳定存在,因而电化学反应时间持续时间较长,T2铜试样的腐蚀速率较大。随着离岸距离的增加,大气相对湿度降低,试样表面湿润程度降低,因而腐蚀程度较小。 Cl^- 不仅可以增加了腐蚀产物的溶解及导电性,还参与到了T2铜腐蚀产物 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 的生成反应中。随着离岸距离越近,暴露时间越长,腐蚀产物中 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

相含量越多。这也从侧面反映出不同离岸距离试验位置, 试样表面电解质溶液中 Cl^- 浓度存在差异, 离岸距离越近, 薄液膜中 Cl^- 浓度越大, 腐蚀速率越大, 腐蚀产物中 Cl^- 浓度也越大。通过相同试验位置不同试验周期腐蚀速率的对比发现, 随着暴露时间的延长, 相同试验位置上的试样腐蚀速率均呈降低的趋势。其原因是在相同试验位置, 随着暴露时间的延长, 虽然盐雾沉积量逐渐增加, 但 Cu_2O 的衍射峰强有所增强, 说明腐蚀过程中, 仍以生成 Cu_2O 为主。 Cu_2O 可以快速生成和沉积的原因是以 O 扩散控制的腐蚀过程产生的 OH^- 浓度相对较低^[6]。 Cu_2O 一般较为致密, 有效降低了 O 及 Cl^- 的渗透, 因而对基体具有较好的保护作用。随着暴露时间的延长, Cu_2O 层越厚, 腐蚀速率越低。T2 铜的腐蚀形貌主要以均匀腐蚀为主, 即经过自然大气腐蚀后, T2 铜试样的质量流失主要是厚度的减薄, 快速生成的 Cu_2O 可以将 Cl^- 晶界处造成的破坏修复, 避免点蚀的发生。

3 结论

在热带海洋大气环境下, T2 铜垂直海岸线不同离岸试验位置处的腐蚀形貌为均匀腐蚀。腐蚀产物物相均由 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 组成, 外层为绿色的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 层, 内层为 Cu_2O 层, 离岸距离越近, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 含量越多, 腐蚀产物更为疏松。

腐蚀速率与盐雾沉积量与离岸距离变化关系存在差异。在离岸较近位置处, 大气相对湿度较大, 表

面薄液膜停留时间长且较为稳定, 电化学能够进行时间较长, 腐蚀速率较大。随着离岸距离的增加, 由于试样表面湿润程度较低, 盐雾沉积量较低, 因而腐蚀速率降低。在离岸 80 m 处, 由于盐雾沉积量最大, 因而腐蚀速率存在极大值。

盐雾沉积量及大气相对湿度共同决定了试样表面电解质溶液中的 Cl^- 含量。试样表面电解质溶液中的 Cl^- 含量越高, 试样所形成的腐蚀产物中 Cl^- 含量越高, 腐蚀产物中 O 的含量也越高。

在相同试验位置, 随着暴露时间的延长, 腐蚀产物中 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 含量增加。由于腐蚀产物中仍以 Cu_2O 相为主, 导致腐蚀减缓, 腐蚀产物中 Cl^- , O 元素含量随着暴露时间的延长而逐渐降低。

参考文献:

- [1] 张先勇, 舒德学, 陈建琼. 海南万宁试验站大气环境及腐蚀特征研究[J]. 装备环境工程, 2005, 2(4): 74—78.
- [2] 穆山. 文昌地区大气腐蚀环境因素分析[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 121—126.
- [3] 吴军, 周学良, 董超芳. 铜及铜合金大气腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 25(5): 464—465.
- [4] 徐国葆. 我国沿海大气中盐雾含量与分布[J]. 环境条件, 1997, 94(3): 1—7.
- [5] 廖晓宁. 铜及青铜合金在静态和动态薄液膜下的腐蚀行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011: 46—51.
- [6] 张彭辉. 液滴下铜的初期腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014: 39—44.