

# 铜及铜合金在我国实海海域暴露 16 年局部腐蚀规律

赵月红, 林乐耘, 崔大为

北京有色金属研究总院, 北京 100088

**摘要:** 本项目研究了 19 种铜及铜合金在我国青岛、舟山、厦门、榆林四个海水腐蚀试验站暴露 1、2、4、8、16 年的局部腐蚀规律。暴露实验表明, 榆林站全浸区因温度高和海生物附着共同作用是铜合金表现一定的局部腐蚀现象; 舟山海域因为高流速的含泥沙海水的冲刷作用, 也使铜合金发生局部腐蚀; 厦门海域对铜合金的局部腐蚀有一定的减缓作用, 使铜合金板材没有局部腐蚀发生, 但厦门海域的这种减缓作用有一定的限度; 青岛海域全浸区的局部腐蚀程度不高, 但暴露后期在潮差区铜合金的局部腐蚀比全浸区严重。

**关键词:** 铜合金; 实海暴露; 局部腐蚀

中图分类号: TG172.5 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2003)05-0266-06

## LOCALIZED CORROSION OF COPPER AND ITS ALLOYS IN SEAWATER AT FOUR TEST SITES ALONG CHINA COAST FOR 16 YEARS

ZHAO Yue-hong, LIN Le-yun, CUI Da-wei

General Research Institute for Nonferrous Metals, 100088 Beijing, China

**ABSTRACT:** The regulation of localied corrosion of 2 kinds of copper and 17 kinds of copper alloys exposed in seawater at test sites of Qingdao, Zhoushan, Yulin and Xiamen for 16 years has been studied. Results show that during immersion in the seawaters, copper alloys suffered from pitting corrosion due to high temperature and marine living adhesion at Yulin, and due to higher flow velocity of seawater containing sand at Zhoushan. However, the seawater at Xiamen seems to prohibit pitting corrosion of copper alloys so that no pitting corrosion was observed for copper alloy plates tested there. The copper alloys suffered from more serious pitting corrosion in the mean tide zone than that in the immersion zone at Qingdao during the later exposure stage.

**KEY WORDS:** copper alloy; seawater exposure; pitting corrosion

铜及铜合金在海洋环境中具有优良的耐蚀性能和抗污性能, 因此广泛用于海洋工程和海洋开发中<sup>[1,2]</sup>. 其耐蚀性与抗污性的机理研究主要集中在对腐蚀产物膜特征的研究<sup>[3~7]</sup>. 本项目研究了铜及铜合金在我国青岛、舟山、厦门、榆林四个海水腐蚀试验站暴露 16 年的海水的腐蚀行为, 主要讨论铜合金在各海域的局部腐蚀规律.

年、4 年、8 年、16 年. 试验区域包括全浸区、潮差区、飞溅区. 各海域的海水化学因素见表 1.

试验使用的铜及铜合金有板材 12 种, 管材 7 种, 其合金牌号及性能见表 2. 对于板材, 在剪板时, 需要将试样长边垂直于板材轧制方向, 铣边制成 200mm×100mm 试样. 管材取成 200mm 长的试

### 1 实验方法

依据国标(GB5776-86)进行实海挂样获得平均点蚀和最大点蚀数据. 暴露周期分别为 1 年、2

Table 1 Environmental factors of seawater in experiment stations (annual averages)

factors	Qingdao	Zhoushan	Xiamen	Yulin
temperature, °C	13.6	17.0	20.9	27.0
dissolve oxygen, ml/L	5.6	5.3	5.3	4.3~5.0
pH	8.16	8.14	8.13	8.30
salinity, ‰	32.2	26.0	27.0	33.0~35.0
flow velocity, m/s	0.1	0.56~1.33	0.3	0.01

收稿日期: 2003-04-04 初稿; 2003-06-04 修改稿

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271011)

作者简介: 赵月红(1973-), 女, 硕士, 工程师.

Tel: 010-82241290 E-mail: lly@mail.gnrm.com.cn

**Table 2 Mechanical property of copper alloys \***

sample No.	mechanical property		process
	$\sigma_b$ , MPa	$\delta$ %	state
1 TUP	347	11.1	hardened
2 T2	350	10.1	hardened
3 QSi3-1	568	23.4	hardened
4 QSn6.5-0.1	562	23.3	hardened
5 HSn62-1	453	22.7	hardened
6 QBe2	771	13.0	hardened
7 HMn58-2	600	10.3	hardened
8 HA177-2A	350	79.2	annealed
9 HSn70-1A	343	73.4	annealed
10 H68A	328	69.0	annealed
11 B10	489	16.3	annealed
12 B30	351	52.7	annealed
13 H68A	389	60.5	half hardened
14 HSn70-1A	371	68.5	annealed
15 HA177-2A	377	63.1	half hardened
16 B30	392	36.5	half hardened
17 B10	307	43.8	annealed
18 B30 **	369	44.8	
19 HA177-2A **	408	61.4	

\* Impurity content of alloys is according to metallurgy standards.

\*\* Italian product

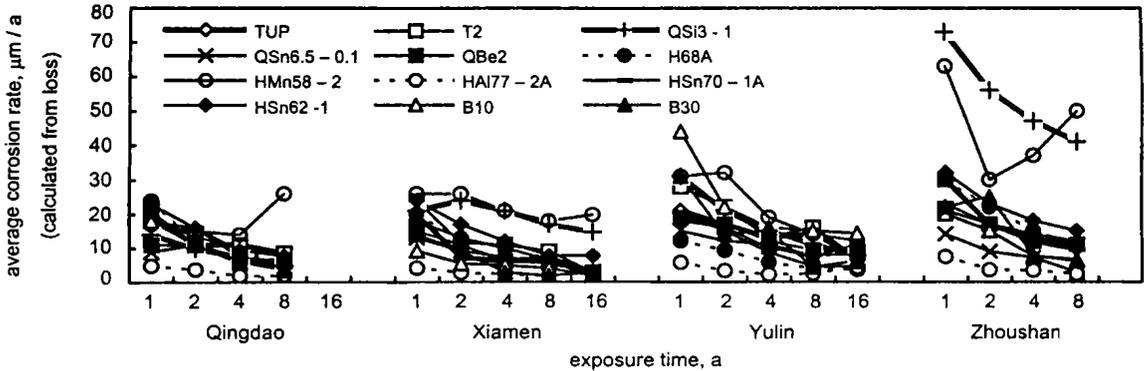
样. 试样投放前进行去油处理, 程序为: 汽油洗—金属洗涤剂洗—水洗—蒸馏水洗—无水乙醇脱水—干燥—包装, 并对试样尺寸进行精确测量, 同时检查并记录原始表面缺陷. 经过试验周期后, 从现场取出试样, 然后按国标 (GB5776-86) 的方法进行后处理.

## 2 结果与讨论

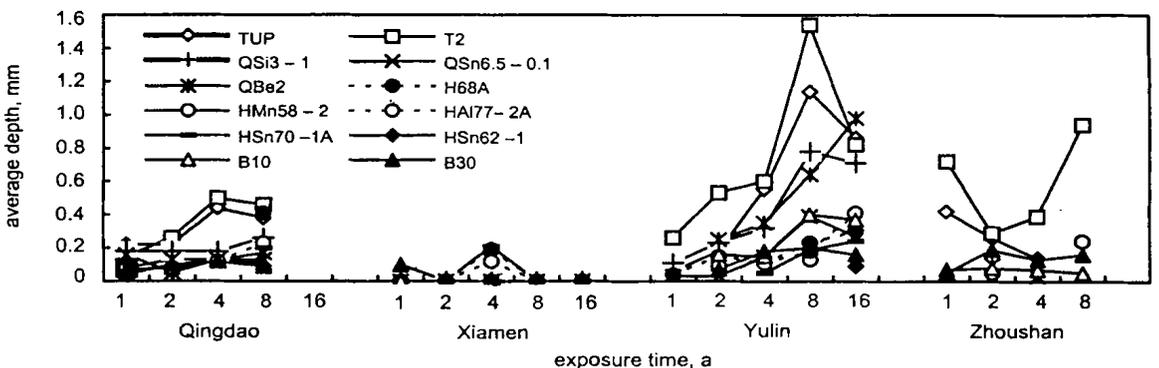
### 2.1 铜合金在各海域全浸区的腐蚀规律

由图 1 铜合金板材的平均腐蚀速率可见, 铜合金板材在海水中暴露 16 年, 平均腐蚀速率按舟山、榆林和厦门、青岛依次递减. 从图 2 可见, 平均点蚀深度按榆林、舟山、青岛的顺序递减.

在舟山平均腐蚀速率虽然最高, 特别是 QSi3-1、HA177-2A、HMn58-2、HSn62-1、H68A 等, 但平均点蚀深度 (0.05 ~ 0.94  $\mu\text{m}/\text{a}$ ) 远比榆林的数据 (0.03 ~ 1.54  $\mu\text{m}/\text{a}$ ) 低, 这说明舟山海水对铜合金的腐蚀相对榆林站来讲主要还是均匀腐蚀. 舟山站是典型的含泥沙海水, 海水流速也远高于其他各站, 含泥沙海水的冲击腐蚀使铜合金板材上的点蚀坑深度相对较小. 舟山的泥沙海水也使各铜合金表现出对冲刷极大的敏感性差异. QSi3-1、HMn58-2 对泥



**Fig. 1** Average corrosion rate of copper alloy plates exposed in immersion zone of seawater



**Fig. 2** Average depth of 10 deepest pits on copper alloy plates exposed in immersing zone of seawater

沙海水的冲刷腐蚀敏感性在各铜合金中是最强的。QSn6.5-0.1 和 HA177-2A 在该站的腐蚀速度却与其他各站无大差别,说明这是两种较耐冲击腐蚀的铜合金。

榆林海水与其他海域相比,主要特点是温度高(表 1),部分铜合金在这一海域充分体现了对温度的腐蚀敏感性,如白铜、紫铜和锡青铜等在榆林站全浸区平均腐蚀速率数据最高,表现出对温度的腐蚀敏感性。同时这类铜合金的平均点蚀深度也是在榆林站最高,可见,榆林站的温度也造成铜合金在该海域有严重的局部腐蚀。另外由于榆林站的适宜温度,该海域海生物生长也很旺盛,海生物附着对铜合金板材在此海域局部腐蚀也有一定的贡献。

最特殊的海域是厦门海域,因为由图 1 可以看到,铜合金板材在厦门的平均腐蚀速率并非最小,甚至部分铜合金板材在该海域的平均腐蚀速率比榆林

站的平均腐蚀速率还高,如 H68A, QSi3-1 等,但在该海域除了部分铜合金板材只在暴露 4 年时有很小的点蚀坑外,所有的铜合金板材在暴露 1 年、2 年、4 年、8 年甚至 16 年时均没有局部腐蚀发生。从厦门海水不同于其他海域的环境因素出发,可以推测这种对铜合金局部腐蚀特点是来自海水的化学成分和一定的流速。由于九龙江水注入到厦门海域,使该海域的盐度只有 27‰,比榆林海域(盐度为 33‰~35‰)和青岛海域(盐度为 32‰)低,同时由于该海域的半日潮的平均潮差为 3.9 米(舟山半日潮平均潮差 2.08 米,榆林站混合潮平均潮差只有 1.6 米),造成潮水涨落时的流速偏高(0.34~0.67 米/秒),这样的高流速海水的冲刷造成该海域铜合金板材有一定的腐蚀速率,同时低盐度又恰恰抑制了铜合金的局部腐蚀,即对铜合金板材的局部腐蚀有减缓作用。更具体的原因还有待于进一步研究。

Table 3 Corrosion data of some copper alloy plates exposed in immersion zone of seawater for 16 years

copper alloy	test station	average corrosion rate $\mu\text{m}/\text{a}$			average depth of 10 deepest pits, mm			depth of the deepest pit, mm		
		4	8	16	4	8	16	4	7	16
HA177-2	Qingdao	1.9	2.0	1.7	0.12	0.23	0.27	0.23	0.50	0.49
	Xiamen	2.4	1.9	—	0.12	—	—	0.29	—	—
	Yulin	2.2	2.5	4.3	0.11	0.18	0.41	0.12	0.34	0.91
QBe	Qingdao	7.5	6.1	—	0.13	0.17	—	0.17	0.25	—
	Xiamen	26.1	5.6	2.4	—	—	—	—	—	—
	Yulin	12	9.4	8.7	0.35	0.64	0.98	1.12	1.66	2.09
B10	Qingdao	6.9	3.5	4.7	0.12	0.11	0.20	0.45	0.26	0.54
	Xiamen	5.0	4.1	1.9	—	—	—	—	—	—
	Yulin	16	15	14	0.15	0.40	0.37	0.25	1.25	0.75
BF30-1-1	Qingdao	6.1	3.6	2.4	0.12	0.09	0.12	0.27	0.15	0.26
	Xiamen	2.9	2.0	2.8	—	—	—	—	—	—
	Yulin	15	4.4	6.2	0.18	0.20	0.16	0.42	0.65	0.27

Table 4 Corrosion data of some copper alloy tubes exposed in immersion zone of seawater for 16 years

copper alloy tube	test station	average corrosion rate $\mu\text{m}/\text{a}$			average depth of 10 deepest pits, mm			depth of the deepest pit, mm		
		1	2	4	1	2	4	1	2	4
HA177-2A	Qingdao	4.8	2.4	2.2	—	0.12	0.24	—	0.22	0.40
	Xiamen	4.7	3.7	3.4	—	0.08	0.23	—	0.13	0.30
	Yulin	3	3.7	2.4	—	0.13	0.24	—	0.37	0.50
B10	Qingdao	16	12	7.0	0.14	0.15	0.18	0.42	0.20	0.25
	Xiamen	28	16	15	—	0.10	0.37	—	0.16	0.56
	Yulin	15	12	9.1	0.13	0.18	0.36	0.19	0.53	0.71
BF30-1-1	Qingdao	22	15	14	0.2	0.13	0.37	0.32	0.21	穿孔
	Xiamen	39	22	13	—	0.32	0.23	—	0.44	0.41
	Yulin	21	12	8	0.19	0.25	0.19	0.23	0.54	0.82

同时我们看到, 这种减缓作用是十分有限的. 由表 4 可见, B30 管材暴露 2 年、4 年时的在厦门海域平均点蚀深度分别为 0.32 mm、0.23 mm, 最大点蚀深度为 0.44 mm、0.41 mm; 其他管材在厦门海域也有一定深度的点蚀坑, 因而厦门海水对铜合金管材上局部腐蚀的减缓作用并不明显或者没有显现出来. 由于加工工艺不同, 同牌号的板材和管材的微观组织结构不尽相同, 表面膜状态更是有很大区别, 这些决定了两者的耐蚀性能有一定的区别. 试验结果表明, 管材的耐蚀性能稍差于板材, 特别是在腐蚀试验的前几年, 同牌号的合金, 管材的腐蚀速度明显大于板材. 而厦门海水对铜合金局部腐蚀的减缓作用是很有限制的, 当合金的局部腐蚀敏感性增强时, 厦门海水对局部腐蚀的减缓效果表现程度相对下降.

青岛海域与其他海域相比, 温度较低, 这使铜合金板材在青岛海域的平均腐蚀速率一般比其他海域低, 除了 HMn58-2 黄铜外, 其他铜合金随时间下降规律比较好. 除了 HMn58-2 和 HAl77-2A 黄铜外, 各铜合金板材暴露 1 年时的平均腐蚀速率数据相对 2 年、4 年、8 年分散一些, 范围  $4.8 \mu\text{m/a} \sim 24 \mu\text{m/a}$ , 而暴露 2 年时的数据范围是  $9.9 \mu\text{m/a} \sim 16$

$\mu\text{m/a}$ , 暴露 4 年的数据范围是  $5.6 \mu\text{m/a} \sim 11 \mu\text{m/a}$ , 暴露 8 年的数据为  $3.5 \mu\text{m/a} \sim 8.6 \mu\text{m/a}$ , 各铜合金平均点蚀深度数据比较小(范围  $0.04 \mu\text{m/a} \sim 0.46 \mu\text{m/a}$ ), 说明在青岛海域, 铜合金板材只有相对轻度的局部腐蚀.

### 2.2 铜合金在各海域不同试验带的腐蚀规律

金属材料在实海暴露一般表现出全浸腐蚀最重, 潮差居中, 飞溅最轻的规律, 铜合金也是如此. 铜合金板材在各海域潮差区和飞溅区的平均腐蚀率、平均点蚀深度随暴露时间的曲线关系见图 3 至图 6. 对比铜合金板材在青岛、厦门、榆林、舟山海域的潮差区平均腐蚀速率, 可以知道在潮差区, 铜合金的平均腐蚀速率按青岛、厦门、舟山、榆林依次减小, 这是因为按此顺序各海域的温度依次升高, 潮差区的铜合金板材表面的水膜相对挥发依次加快, 即铜合金板材处于溶液中的时间相对会依次减少, 因而腐蚀速率会依此降低. 由局部腐蚀深度数据可见, 铜合金板材只在青岛站和榆林站的潮差区有轻微的点蚀出现, 而在厦门和舟山站基本无点蚀发生. 这也是由于各站的温度特点和海水特点共同决定.

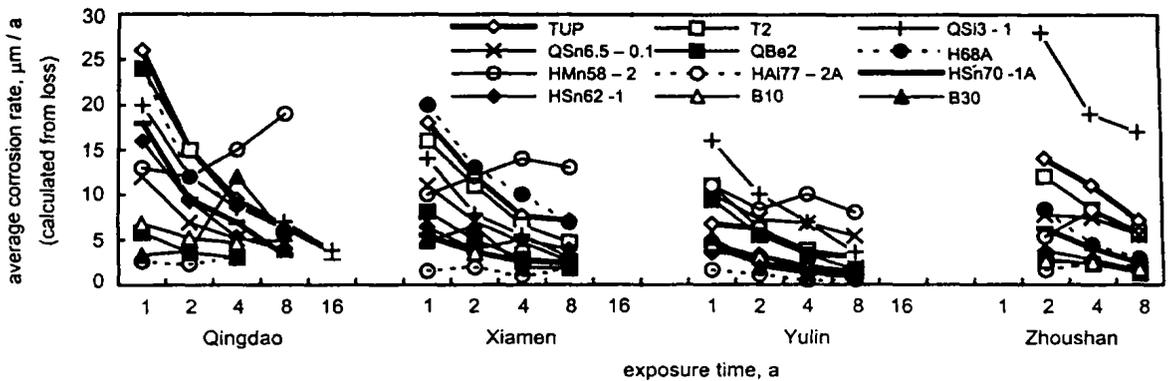


Fig. 3 Average corrosion rate of copper alloy plates exposed in mean tide zone of seawater

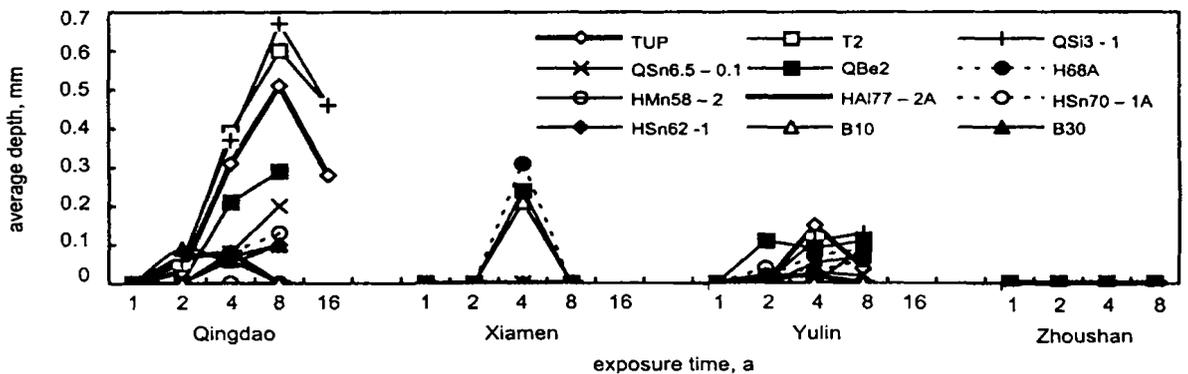


Fig. 4 Average depth of 10 deepest pits on copper alloy plates exposed in mean tide zone of seawater

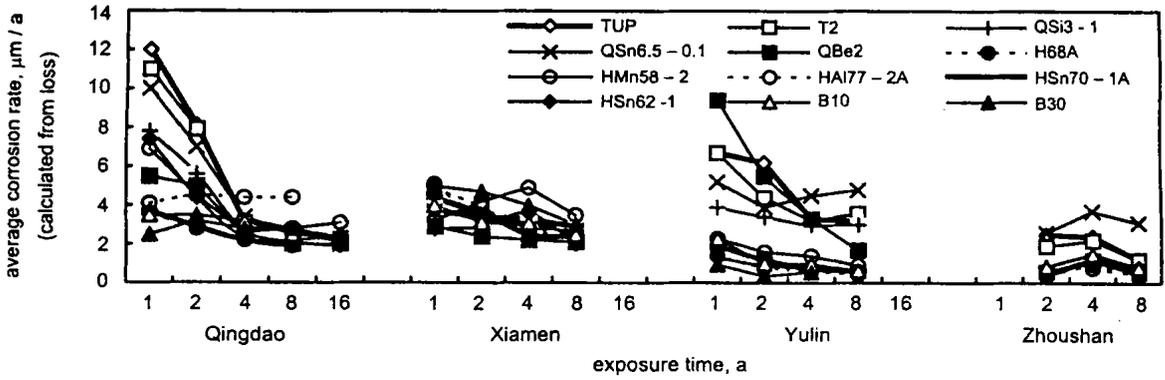


Fig. 5 Average corrosion rate of copper alloy plates exposed in splashing zone of seawater

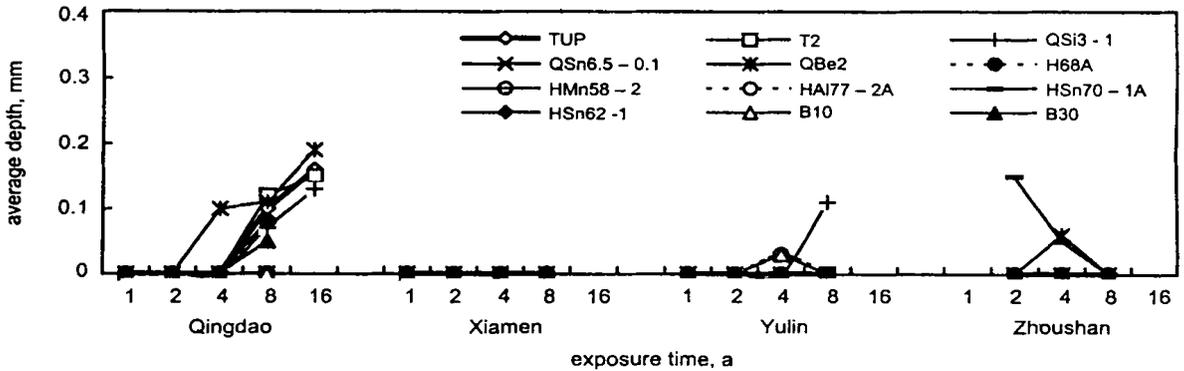


Fig. 6 Average depth of 10 deepest pits on copper alloy plates exposed in splash zone of seawater

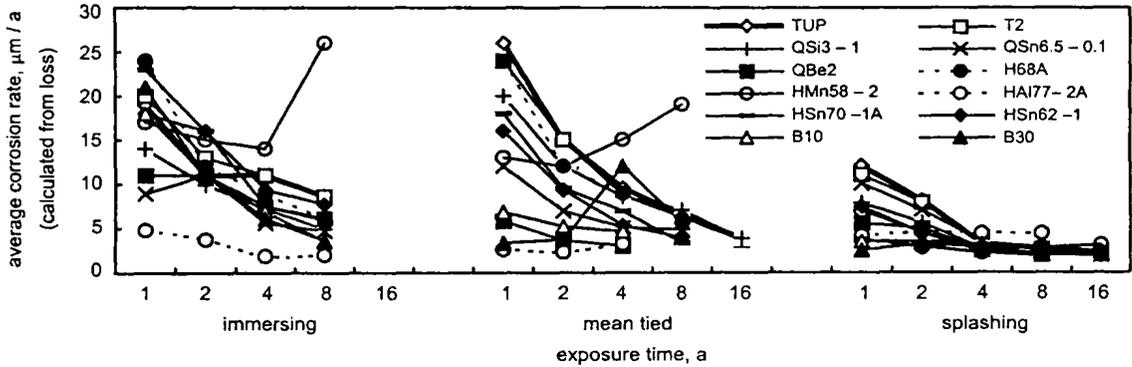


Fig. 7 Average corrosion rate of copper alloy plates exposed in Qingdao seawater

由飞溅区平均腐蚀速率可见, 铜合金按青岛、榆林、厦门、舟山顺序递减, 在青岛站有局部腐蚀发生, 而其他飞溅站铜合金不发生局部腐蚀。青岛站的飞溅区建在岩石之上, 海浪与岩石碰撞的浪花溅到试样上的几率远高于建在平台上的榆林、厦门、舟山站的飞溅试验区, 因而在青岛飞溅区的试样得到的腐蚀数据高于其它站, 并有轻度的局部腐蚀现象, 平均点蚀深度数据范围(0.05  $\mu\text{m/a}$  ~0.2  $\mu\text{m/a}$ )。

由榆林海域的飞溅区的铜合金的腐蚀速率可见, 紫铜和青铜的平均腐蚀速率明显高于黄铜和青铜, 这是由于紫铜和青铜对温度和氧含量敏感性高于黄铜和白铜。

比较铜合金在青岛海域的三个试验带的平均腐蚀速率和平均点蚀深度可见, 潮差区的铜合金表面点蚀深度大, 这是因为潮差区的铜合金表面既有水膜的存在, 同时氧含量高造成局部腐蚀相对严重, 在

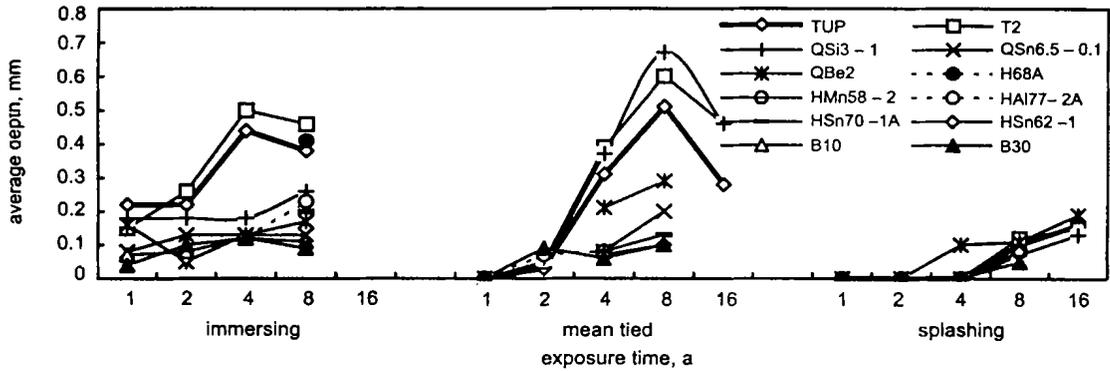


Fig. 8 Average depth of 10 deepest pits on copper alloy plates exposed in seawater of Qingdao

青岛海域海生物附着情况比较轻,对局部腐蚀影响较小,所以在青岛海域潮差区和全浸区的局部腐蚀程度相差不多,并且均比飞溅区严重。

比较铜合金在青岛海域的三个试验带的平均腐蚀速率发现,青岛海域的铜合金腐蚀规律与其他海域不同.在其他海域铜合金的平均腐蚀速率一般按全浸区、潮差区、飞溅区依次减小,而青岛海域铜合金的平均腐蚀速率在全浸区和潮差区相差不多.这是因为青岛海域温度低,海生物附着情况比较轻,在全浸区腐蚀相对减轻;而在潮差区,铜合金表面既有水膜的存在,温度低,水膜存在的时间多,同时氧含量又比全浸区高很多,造成腐蚀相对严重.所以在青岛海域潮差区和全浸区的平均腐蚀速率数据相差不多,并且均比飞溅区严重.从平均点蚀深度来看,暴露初期(1年2年时)铜合金在潮差区的平均点蚀深度小于全浸区,但在暴露后期(4年8年时)铜合金在潮差区的平均点蚀深度高于全浸区,特别是 QSi3-1Q, Sn6.5-0.1.

### 3 结论

1 全浸区榆林站因温度高和海生物附着共同作用使铜合金表现一定的局部腐蚀现象;

2 舟山海域因为高流速的含泥沙海水的冲刷作用,也使铜合金出现的局部腐蚀;

3 厦门海域对铜合金的局部腐蚀有一定的减缓作用,使铜合金板材没有局部腐蚀发生,但这种减缓作用有一定的限度,在铜合金管材上仍表现一定的局部腐蚀现象;

4 青岛海域全浸区的局部腐蚀不明显,但暴露

后期(4年8年)在潮差区的局部腐蚀程度比全浸区严重;

5 在潮差区,铜合金的平均腐蚀速率按青岛、厦门、舟山、榆林依次减小,只在青岛和榆林的潮差区有轻微的局部腐;在飞溅区,铜合金的平均腐蚀速率按青岛、榆林、厦门、舟山顺序递减,在青岛站铜合金有局部腐蚀发生,而在其他飞溅站不发生局部腐蚀。

致谢:本工作受到青岛、厦门、榆林和舟山各试验站负责同志及工作人员的大力支持,在此特致感谢。

### 参考文献:

- [1] M Schumacher. Seawater Corr. Handbook[M]. Park Ridge, New Jersey, U.S. A. 1979. 89.
- [2] T J Glover. Copper-Nickel alloy for the construction of ship and boat hulls[J]. British Corrosion Journal, 1982, 17(4): 155.
- [3] D C Agarwal. Effect of ammoniacal sea water on material properties of copper-nickel alloy[J]. British Corrosion Journal, 2002, 37(2): 105.
- [4] L J P Prolenga, F P Ijsseling, B H Koster. The influence of alloy composition and microstructure on the corrosion behavior of copper-Nickel alloys in seawater[J]. Werk. Korro., 1983, 34: 167.
- [5] M E Schrader. Auger electron spectroscopic study of mechanism of sulfide-accelerated corrosion of Cu-Ni alloy in sea water[J]. Appli. Surf. Sci., 1982, (10): 431.
- [6] Zhu Xiaolong, Lin Leyun, Lei Tingquan. Corrosion resistance of deformed Cu-Ni alloy in seawater[J]. Rare Metals, 1997, 16(1): 16.
- [7] Zhu Xiaolong, Lei Tingquan. Characteristics and formation of corrosion product films of 70Cu-Ni alloy in seawater[J]. Corrosion science, 2002, 44: 67.