

理论与实验研究

# 铜及铜合金在厦门海域实海暴露腐蚀规律研究

陈翔峰<sup>1,2</sup>, 穆振军<sup>2</sup>, 许春生<sup>2</sup>, 任润桃<sup>1,2</sup>

(1. 海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 福建 厦门 361101;  
2. 中船重工七二五研究所厦门分部, 福建 厦门 361101)

**摘要:** 通过对TUP纯铜、B10铜合金与B30铜合金3种典型材料在厦门海域进行实海暴露挂片试验,总结了3种材料在厦门海域全浸区、潮差区及飞溅区3个不同区域的腐蚀规律,对其腐蚀机理进行了简要探讨,并对其长周期腐蚀行为作出了预测。

**关键词:** 铜; 铜合金; 实海暴露

**中图分类号:** TG172.5      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2013)02-0001-03

## Corrosion Rule of Copper and Its Alloys Exposed in Xiamen Natural Seawater

CHEN Xiang-feng<sup>1,2</sup>, MU Zhen-jun<sup>2</sup>, XU Chun-sheng<sup>2</sup>, REN Run-tao<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Xiamen 361101, China;  
2. Xiamen Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361101, China)

**Abstract:** In this article, 3 kinds of typical copper and its alloys, including TUP pure copper, B10, and B30 copper alloys, were exposed in 3 zones of seawater at Xiamen. The corrosion rules of the three materials in immersion zone, tidal range zone, and splash zone were summarized, and the corrosion mechanism was discussed, and the long-term corrosion character was also predicted.

**Key words:** copper; copper alloy; seawater exposure

铜及铜镍合金是用于海洋环境中的典型传统材料,因其具有良好的耐海水腐蚀和抗海洋污损生物附着性能而得以广泛应用<sup>[1-2]</sup>。近年来,对其在海洋环境下的相关性能所开展的研究十分活跃,主要针对腐蚀产物膜特征来探讨其耐蚀性与防污性<sup>[3]</sup>,以及一些环境因素对铜及铜镍合金腐蚀性能的影响,如溶解氧、氯离子浓度、湿度、污损生物的附着等<sup>[4-5]</sup>。

一般认为铜镍合金耐海水冲击、腐蚀性能优良,但流速的快慢及海水浊度的大小都会影响到腐蚀膜的产生,从而影响铜及铜镍合金的耐蚀性能;氯离子浓度升高,铜及铜镍合金的腐蚀速率及点蚀都会增加;海生物的附着会加速铜及铜镍合金的腐蚀,尤其是局部腐蚀。通过对TUP纯铜、B10及B30铜镍合金在厦门海域实海暴露1,2,4,8 a试验的腐蚀数据,探

收稿日期: 2012-10-06

作者简介: 陈翔峰(1978—),男,福建莆田人,硕士,工程师,主要研究方向为环境试验。

讨论这3种典型材料在该典型海域的腐蚀规律。

### 1 试验

#### 1.1 试验材料

试验用材料选择典型的TUP纯铜和B10, B30铜镍合金。试样尺寸为100 mm × 200 mm × 3 mm, 所有试样表面用汽油、金属清洗剂除油, 再用清水冲洗, 蒸馏水清洗, 无水乙醇浸泡、脱水、吹干。下样前在灵敏度为0.01 g的天平上称量, 用游标卡尺测量各块样品尺寸, 精确到0.02 mm。

试验在厦门海域的全浸区、潮差区和飞溅区同时进行, 试验周期分别为1, 2, 4, 8 a。

#### 1.2 试验方法

根据GB/T 5776—2007《金属和合金的腐蚀》及GB/T 6384—1986《船舶及海洋工程用金属材料在天然环境中的海水腐蚀试验方法》, 将到期试样取出观察并记录海洋生物附着和腐蚀产物特征。除去海洋生物和疏松的腐蚀产物, 用水冲洗并进行酸洗处理。经后处理的试样在干燥器中静置24 h后, 采用失重(质量损失)及局部腐蚀测量的方法来分析材料的腐蚀情况, 通过计算得出年均腐蚀速率和平均点蚀深度数据。

#### 1.3 试验环境

厦门海域的环境见表1。

表1 厦门海域海水环境参数

Table 1 Main seawater environmental parameters of XM sea area

环境参数	水温/℃	盐度/‰	溶解氧/(mg · L <sup>-1</sup> )	pH	流速/(cm · s <sup>-1</sup> )	气温/℃	相对湿度/%
平均值范围	21.5(12.5~29.5)	27.1(21.2~30.5)	6.8(5.9~8.9)	8.1(7.94~8.15)	35(10~67)	22(7.8~34.5)	74(40~94)

### 2 结果与讨论

3种材料在厦门海域暴露8 a后, 在全浸区污损生物的附着面积约占50%, 在潮差区约为30%, 主要为海蛎和藤壶。腐蚀形态上, 3种材料在厦门海域暴露8 a后主要腐蚀形态为全面均匀腐蚀, 但在不同周期发生了不同程度的局部腐蚀。

3种材料在厦门海域暴露8 a后的腐蚀速率如图1所示。3种材质在全浸区、潮差区及飞溅区的平均腐蚀速率都随着暴露时间的延长而下降, 其中全浸区下降最快, 潮差区次之, 飞溅区最慢, 并且都在4 a后趋于平缓。对于局部腐蚀而言(见表2), 材料在海洋环境中以均匀腐蚀为主, 这与厦门海域的水环境有关。由于厦门海域为半日潮, 平均潮差为3.87 m, 在潮水涨落过程中水域具有一定的流速, 最高甚至

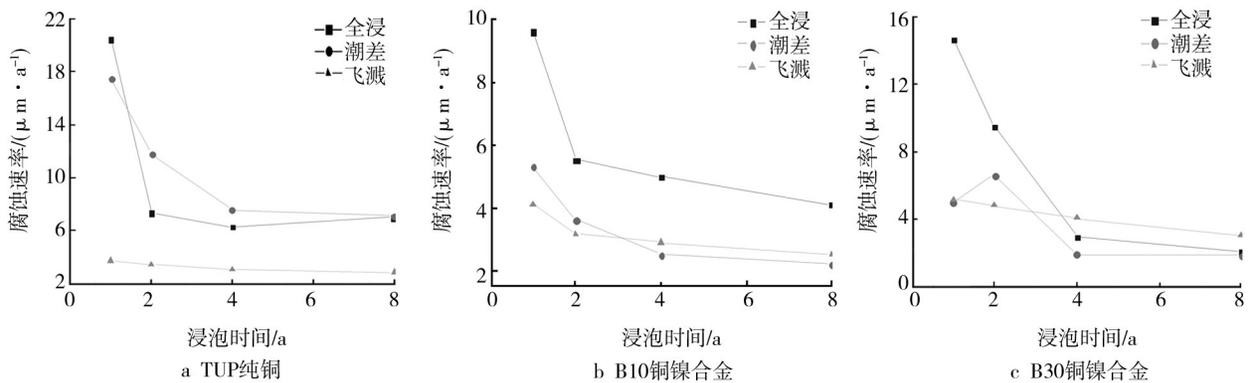


图1 平均腐蚀速率与时间的关系

Fig. 1 Relation between average corrosion rates and time

可以达到2.3节,在这样的流速冲刷下,试样表面所形成的氧化膜层对材料的保护作用要大于流动海水在材料表面所产生的剪切力作用,易形成均匀的腐蚀表面。同时由于九龙江江水注入到厦门海域,使厦门海域的盐度只有27.1‰(一般正常海水盐度为35‰),低盐度(氯离子含量较低)又增加了材料的临界点蚀电位,抑制了铜及铜镍合金的局部腐蚀。个别局部腐蚀情况可能与材料本身的缺陷有关,也可能是由于海生物的附着,改变了样板表面局部的微环境,使腐蚀电位发生了变化,从而导致局部腐蚀的发生。

表2 材料点蚀深度

Table 2 The localized corrosion data of copper and its alloys in XM mm

浸泡时间/a	TUP纯铜(潮差)		B30(全浸)		B30(潮差)	
	平均值	最大值	平均值	最大值	平均值	最大值
1	—	—	0.1	0.18	—	—
2	—	—	—	—	0.06	0.14
4	0.24	0.77	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—

对于TUP纯铜而言,除1 a外,潮差区的腐蚀速率最大,全浸区次之,而飞溅区最小,这说明干湿交替的特殊环境减弱了TUP纯铜保护膜对基体的保护作用。B10则为全浸区的腐蚀速率最大,潮差区与飞溅区腐蚀速率相近。B30飞溅区的腐蚀在前2年是最轻的,但在4 a后开始加重,全浸区比潮差区腐蚀速率大。这说明Ni, Fe, Mn等元素的加入,可以有效加剧铜镍合金保护膜的 formation 及对基体的保护作用,尤其在干湿交替的环境下;铜镍合金对氧浓度的敏感性较强,致使其飞溅区的腐蚀速率随暴露时间的增加可以超过潮差区,甚至大于全浸区。

从全浸区和潮差区来看(如图2所示),TUP纯铜受到的腐蚀最为严重。由于铜镍合金中镍的存在导致了钝化的出现,同时添加了Fe等元素,这些元素向铜合金表面富集<sup>[6]</sup>,使铜镍合金的成膜质量较好,加强了表面膜的完整性,从而显著改善铜镍合金的耐海水腐蚀性能,特别是抗流动海水冲击腐蚀性能。对铜镍合金来说,在这两个区带,B10腐蚀速率在1~2 a时比B30小,之后则比B30略大,这主要是因

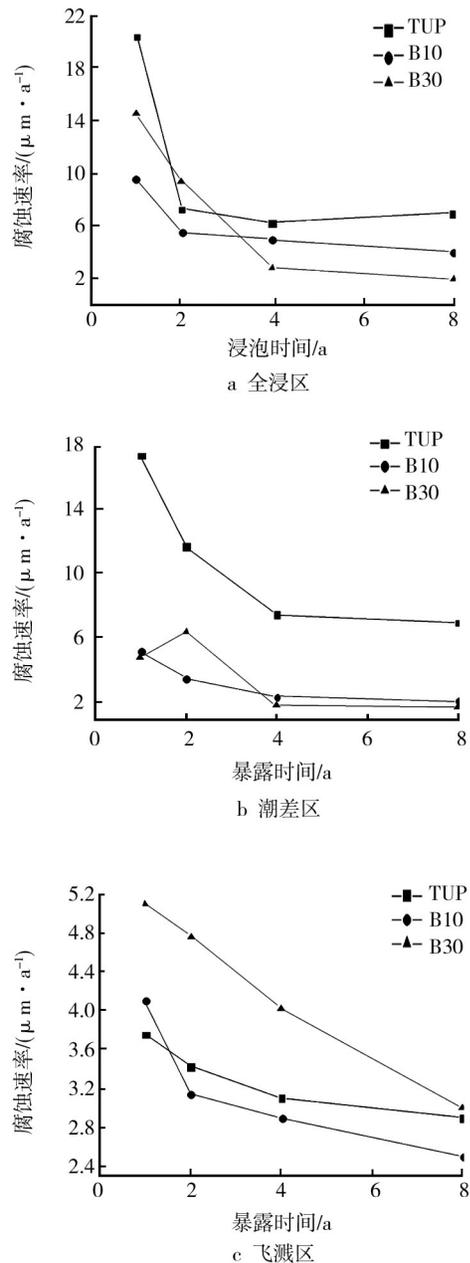


图2 3种材质的平均腐蚀速率

Fig. 2 Relation between average corrosion rates of the three materials and time

为B10合金的钝态性能要比B30合金稳定,所以波动较小。从表1的点蚀数据也可以看出,B30在流动海水中局部腐蚀敏感性要高于B10。在飞溅区,B30铜镍合金的腐蚀速率是最大的,TUP纯铜则较小且较为稳定,这也说明了TUP纯铜除了对流动海水的冲击腐蚀较为敏感外,对氧浓度、大气湿度的敏感性较差,而B30对氧浓度及湿度的腐蚀敏感性最强。

(下转第24页)

93—96.

- [8] 陈跃良,刘旭. 环境作用下的聚合物基复合材料性能研究进展及主要问题[J]. 飞机设计, 2010, 30(4):49—56.
- [9] 刘文琰,贺小帆. 飞机结构腐蚀/老化控制与日历延寿技

术[M]. 北京:国防工业出版社, 2010.

(上接第3页)

通过对以上腐蚀数据的回归处理,建立了铜及铜镍合金腐蚀规律数学模型,各合金的腐蚀速率与时间关系及其相应的置信度见表3。表3中,A为腐

蚀速率( $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ ), $t$ 为试验暴露时间(d)。

根据建立的关系式外推,预测3种材料在厦门试验站3个区带的腐蚀条件下第16年的腐蚀速率见表3。

表3 材料腐蚀速率与时间关系

Table 3 Relation between corrosion rates and time for TUP, B10 and B30

材质	腐蚀规律	置信度	第16年腐蚀速率预测/ $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
TUP纯铜(全浸)	$A=13.9t^{-4.605}+6.2$	0.993	6.20
TUP纯铜(潮差)	$A=12.34t^{-1.01}+5.24$	0.989	5.99
TUP纯铜(飞溅)	$A=1.93t^{-0.289}+1.83$	0.996	2.70
B10(全浸)	$A=8.25t^{-0.634}+0.90$	0.935	2.32
B10(潮差)	$A=3.68t^{-0.956}+1.67$	0.997	1.93
B10(飞溅)	$A=1.749t^{-1.02}+2.35$	0.984	2.63
B30(全浸)	$A=14t^{-0.893}+0.91$	0.962	2.09
B30(潮差)	$A=3.89t^{-0.916}+1.09$	0.980	1.40
B30(飞溅)	$A=5.3t^{-0.233}$	0.919	2.86

### 3 结论

1) 铜及铜镍合金在厦门海域海洋环境中以均匀腐蚀为主。随暴露时间增加,平均腐蚀速率降低,全浸区下降速度最快,潮差区居中,飞溅区较慢。

2) TUP纯铜潮差区的腐蚀速率最大,全浸区居中,而飞溅区的腐蚀速率最小; B10全浸区的腐蚀速率最大,潮差区与飞溅区腐蚀速率相近; B30飞溅区的腐蚀在2 a内最轻,4 a后开始转为最重,全浸区比潮差区腐蚀速率大。

3) 在全浸区和潮差区,TUP纯铜腐蚀最为严重, B10腐蚀速率在2 a内比B30小,之后则比B30略大; 飞溅区B30腐蚀速率最大, TUP纯铜则较小且较为稳定。

4) 对腐蚀数据回归处理后,发现3种材质的腐蚀符合幂函数规律,并对第16年的腐蚀情况做了预测。

### 参考文献:

- [1] SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook[M]. New Jersey: Park Ridge, 1979: 89.
- [2] GLOVER T J. Copper-nickel Alloy for the Construction of Ship and Boat Hulls[J]. British Corrosion Journal, 1982, 17(4): 155.
- [3] LIN Le-yun, LIU Shao-feng, LIU Zeng-cai. Surface and Interface Characteristics of Cu-Ni Alloy Corroded in Seawater[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 11(1): 37—43.
- [4] ODNEVAILL Hew, NDERI Wall, LEYGREF C A. Laboratory Study of Copper and Zinc Runoff during First Flush and Steady-state Condition[J]. Corrosion Science, 2001, 43(1): 127—146.
- [5] PEHKONEN S O, PALIT A, ZHANG X. Effect of Specific Water Quality Parameters on Copper Corrosion[J]. Corrosion, 2002, 58(2): 156—165.
- [6] EFIRD K D. Potential-pH Diagrams for 90-10 and 70-30 Cu-Ni in Seawater[J]. Corrosion, 1975, 31(3): 77.