

# 铜合金在海洋飞溅区的腐蚀

黄桂桥

(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 青岛 266071)

摘要: 研究了 12 种铜合金在青岛海域飞溅区暴露 16 年的腐蚀结果及其腐蚀行为和规律. 铜合金在飞溅区的腐蚀率均较低. 在飞溅区短期暴露, 铜合金的腐蚀类型为均匀腐蚀, 长期暴露的铜合金发生较轻的点蚀和缝隙腐蚀, 黄铜有脱锌腐蚀倾向, 白铜有脱镍腐蚀倾向. 纯铜和青铜的腐蚀率随暴露时间增加而降低. HMn58-2 和 HS<sub>n</sub>62-1 短期暴露的腐蚀率随暴露时间增加而降低, 长期暴露腐蚀率出现上升的趋势. HA177-2 和 BFe10-1-1 的腐蚀率随暴露时间增加而略有增加. 长期暴露的 HA177-2、BFe10-1-1 和 BFe30-1-1 的耐蚀性比纯铜差. 铜合金在飞溅区的腐蚀比全浸区、潮汐区轻, 比海洋大气区重.

关键词: 腐蚀 铜 海洋 飞溅区

中图分类号: TG172.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-4537(2005)02-0065-05

## 1 前言

铜合金是海洋环境中使用的传统材料, 对它们在海水全浸区、潮汐区、海洋大气区的腐蚀研究较多<sup>[1-6]</sup>. 但关于铜合金在海洋飞溅区的腐蚀研究的报道很少. Schumacher<sup>[1]</sup> 编著的《海水腐蚀手册》指出: 与海洋环境其他区带相比, 铜合金在飞溅区的腐蚀行为更接近于海洋大气区; 并认为, 在腐蚀性苛刻的海洋大气区有良好的耐蚀性的铜合金. 通常在飞溅区也会有良好的耐蚀性. 但未见到国外有关于铜合金在飞溅区暴露的腐蚀数据、腐蚀行为及规律的研究报道. 国内有文献<sup>[7]</sup> 报道了铜合金在飞溅区暴露 8 年的腐蚀结果, 但未对铜合金的腐蚀行为和规律做进一步的讨论. 国家自然科学基金重大项目“材料海水环境腐蚀数据积累及基础研究”课题在青岛海水腐蚀试验站进行了铜合金飞溅区、潮汐区和全浸区暴露 1、2、4、8 和 16 年的暴露试验, 已获得全部腐蚀结果. 本文报告 12 种铜合金在海洋飞溅区暴露 16 年的结果, 总结它们的腐蚀行为和规律.

## 2 实验方法

试验的铜合金有纯铜 T2、TUP, 青铜 QSi3-1、QSn6.5-0.1 和 QBe2, 黄铜 HMn58-2、HS<sub>n</sub>62-1、H68A、HS<sub>n</sub>70-1 和 HA177-2, 白铜 BFe10-1-1 和 BFe30-1-1, 共 12 种, 化学成分见表 1.

试验的铜合金均为市售的板材, 经剪切、刨边制

成试样. 试样尺寸 200 mm × 100 mm × 2~5 mm. 试验的主试验面均保持原轧制状态.

试验站位于青岛小麦岛(北纬 36°03', 东经 120°25'), 此处海水平均温度 13.7℃, 平均盐度 31.5‰, 平均溶解氧浓度 8.4 mg/L, pH 平均值 8.3, 平均气温 12.3℃, 平均相对湿度 71%, 年平均降雨量 643 mm/a. 试验前试样去油污、量尺寸、称重. 试样用塑料隔套固定在试验架上. 试样暴露在平均高潮位以上 0.5 m~1.2 m 之间, 处于飞溅区的腐蚀苛刻区. 试样垂直于海平面. 暴露 1、2、4、8 和 16 年取样, 观察记录试样的腐蚀外观. 酸洗去除腐蚀产物, 称重、计算腐蚀率, 观测腐蚀类型. 用点蚀深度测量仪测量点蚀深度和缝隙腐蚀深度. 缝隙腐蚀是指固定试样的塑料隔套与试样表面形成的缝隙处发生的腐蚀, 3 个平行样有 12 个缝隙. 试验执行国家标准 GB5776-86.

## 3 结果和讨论

### 3.1 腐蚀外观

试验的 12 种铜合金在飞溅区暴露 1 年, 表面都生成一层薄的淡绿色锈层. 随暴露时间延长, 锈层增厚, 颜色变深. 4 年后, 锈层颜色为绿色. 纯铜、青铜的锈层颜色较深, HMn58-2、HS<sub>n</sub>62-1 的锈层颜色较浅, BFe10-1-1 的锈层易脱落. 暴露 8 年后, HMn58-2 表面出现白色的锈斑. 暴露 16 年, HS<sub>n</sub>62-1 表面出现白色的锈斑(图 1).

### 3.2 黄铜的脱锌腐蚀

在飞溅区暴露的黄铜有脱锌腐蚀倾向. HMn58-2、HS<sub>n</sub>62-1 表面的白色锈斑表明它们发生脱锌腐蚀. 去除腐蚀产物后, 暴露 8 年和 16 年的 HMn58

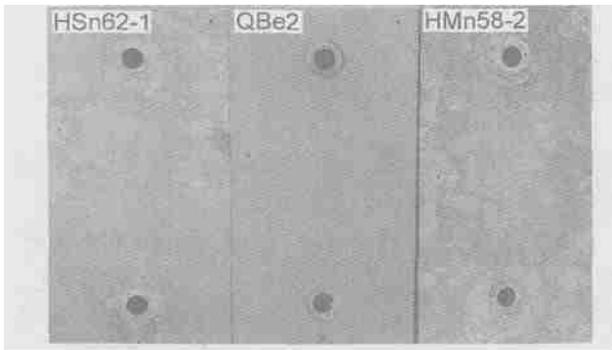
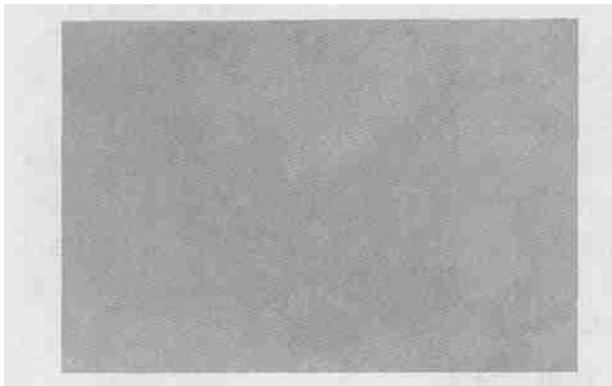
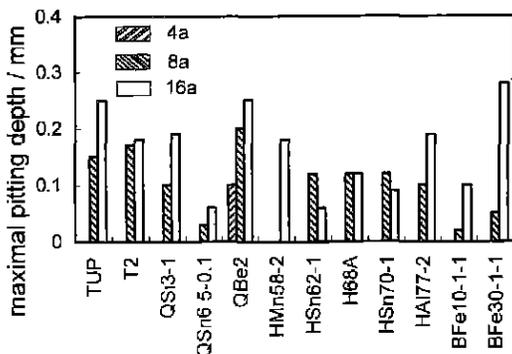
定稿日期: 2004-06-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(598991140)

作者简介: 黄桂桥, 1957 年生, 男, 高级工程师, 研究方向为材料自然/环境腐蚀与防护

**Table 1** Chemical compositions of copper alloys tested (mass%)

alloy	Cu	Zn	Al	Sn	Si	Mn	Ni	P	Pb	Fe	other
T2	99.99										
TUP	99.99										
QSi3-1	Bal.	0.068		0.1	2.75	1.13	0.02			0.02	
QSn6.5-0.1	Bal.		< 0.1	5.12	0.05			0.17		< 0.01	
QBe2	Bal.		0.048		0.25		0.37			0.05	Be: 1.84
HMn58-2	58.65	Bal.				1.53		0.01	0.02	0.08	
HSn62-1	61.43	Bal.		0.89				0.05		< 0.01	
H68A	68.92	Bal.						< 0.01		< 0.01	
HSn70-1	70.62	Bal.		0.9				< 0.01	< 0.02	0.03	
HA177-2	76.57	Bal.	1.81					< 0.01	< 0.02	0.01	Sb: 0.069
BFe10-1-1	Bal.	0.05		0.05	0.075	0.63	9.52			1.16	Mg: 0.085
BFe30-1-1	Bal.				0.065	0.40	30.04		< 0.02	0.35	

**Fig. 1** Appearance of copper alloys exposed to splash zone for 16 years**Fig. 2** Corrosion appearance of HMn58-2 exposed to splash zone for 16 years (after removing corrosion products)**Fig. 3** Maximal pitting depth of copper and its alloys in splash zone at Qingdao Sea area

—2 试样上有小蚀点, 暴露 16 年的试样表面有鼓起的泡, 有的泡上的金属已开裂或剥落(图 2)。这是由于 HMn58—2 脱锌特性与飞溅区环境条件叠加形成的。HMn58—2 脱锌是从  $\beta$  相开始, 逐渐向纵深发展。包围  $\alpha$  相的  $\beta$  相腐蚀以后, 使  $\alpha$  相晶粒成为脱锌区的“孤岛”。随着腐蚀的发展, 作为“孤岛”的  $\alpha$  相晶粒也会发生脱锌腐蚀<sup>[8]</sup>。在飞溅区, 金属表面的水膜薄, 并干湿交替。腐蚀反应生成的离子迁移困难, 在脱锌区形成腐蚀产物。腐蚀产物产生的内应力使金属掀起形成鼓泡。

在 HSn70—1 表面看不出有脱锌腐蚀的迹象, 但用扫描电子显微镜观察发现暴露 8 年的试样上有较轻的脱锌腐蚀<sup>[8]</sup>。

黄铜的脱锌腐蚀倾向随锌含量增加而增大, 双相或多相黄铜( $Zn > 35\%$ )的脱锌腐蚀尤其严重。本试验的结果也表明了这一点。

### 3.3 点蚀和缝隙腐蚀

铜合金在飞溅区有良好的耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能。在飞溅区短期暴露的铜合金呈均匀腐蚀。长期暴露的铜合金发生较轻的点蚀和缝隙腐蚀。

暴露 1、2 年, 试验的铜合金均未发生点蚀。暴露 4 年, 只有 QBe2 试样上有点蚀。暴露 8 年后, 暴露的铜合金都发生较轻的点蚀。图 3 是铜合金在飞溅区暴露的最大点蚀深度。可知, 暴露的 12 种铜合金在飞溅区的耐点蚀性能相差不大。

纯铜和青铜的点蚀形貌呈麻点状。暴露 16 年, T2、TUP、QSi3—1 的点蚀密度为  $5 \times 10^4/\text{m}^2$ , 最大点蚀孔径为 0.5 mm; QSn6.5—0.1 和 QBe2 的点蚀密度较大, 为  $1 \times 10^5/\text{m}^2$ , 最大点蚀孔径为 0.3 mm 和 0.5 mm。

T2、TUP、QSi3—1 和 QBe2 的点蚀深度接近, 暴露 8 年的最大点蚀深度在 0.10 mm ~ 0.20 mm 之

间,暴露 16 年为 0.18 mm~0.25 mm. QSn6.5-0.1 的点蚀深度较小,暴露 16 年最大点蚀深度为 0.06 mm.

黄铜的点蚀形貌呈麻点状. H68A、HSn62-1、HSn70-1 和 HAl77-2 的点蚀比纯铜轻,它们的点蚀密度、最大点蚀孔径与纯铜接近,暴露 16 年的最大点蚀深度为 0.12 mm~0.19 mm. HMn58-2 的实测最大点蚀深度(鼓泡处金属脱落后形成的蚀坑深度)0.18 mm. 这一深度是用点蚀测量仪测量得到的. 实际上, HMn58-2 的脱锌腐蚀破坏会更深.

白铜的点蚀形貌为浅的溃疡坑. 暴露 16 年, BFe10-1-1 的最大点蚀深度 0.10 mm, BFe30-1-1 的最大点蚀深度 0.28 mm.

QBe2 在飞溅区暴露 4 年发生缝隙腐蚀,其他铜合金暴露 1~8 年的试样上没出现可测量的缝隙腐蚀. 暴露 16 年, T2、TUP、QSi3-1、QBe2 的最大缝隙腐蚀深度在 0.27 mm~0.40 mm 之间; QSn6.5-0.1 没发生缝隙腐蚀. 黄铜、白铜的缝隙腐蚀比纯铜轻,最大缝隙腐蚀深度 0.05 mm~0.15 mm.

### 3.4 腐蚀率

在飞溅区暴露的铜合金都有较低的腐蚀率. 暴露 1 年, 它们的腐蚀率小于 0.012 mm/a, 暴露 16 年, 腐蚀率小于 0.005 mm/a(见图 4).

T2、TUP 在飞溅区暴露 1 年的腐蚀率为 0.011 mm/a 和 0.012 mm/a, 腐蚀率随暴露时间延长而下降. 暴露 16 年后, 腐蚀率为 0.0021 mm/a 和 0.0023 mm/a. 在飞溅区暴露 16 年, T2、TUP 平均侵蚀深度(平均减薄)为 0.034 mm 和 0.037 mm.

在飞溅区青铜 QSi3-1、QSn6.5-0.1 和 QBe2 的腐蚀率随暴露时间延长下降. 暴露 16 年, 3 种青铜的腐蚀率在 0.0019 mm/a~0.0023 mm/a 之间.

5 种黄铜的腐蚀率及随时间变化有明显差别.

H68A、HSn70-1 的腐蚀率比纯铜小, 腐蚀率随暴露时间降低. 它们暴露 16 年的腐蚀率为 0.0015 mm/a 和 0.0014 mm/a.

在飞溅区短期暴露的 HMn58-2 和 HSn62-1 的腐蚀率随暴露时间降低. 它们的腐蚀率在 4 年和 8 年后出现上升的趋势, 这是缘于它们长期暴露发生了较重的脱锌腐蚀.

HAl77-2 的腐蚀率不是随着暴露时间下降, 而是略有增大, 如暴露 1 年, 腐蚀率为 0.0041 mm/a, 暴露 16 年腐蚀率为 0.0047 mm/a, 是纯铜的 2 倍. 它暴露 16 年的平均侵蚀深度为 0.075 mm.

BFe10-1-1 在飞溅区的腐蚀率变化与 HAl77-2A 相似, 暴露 1 年的腐蚀率为 0.0035 mm/a, 暴露 16 年腐蚀率为 0.0043 mm/a. BFe30-1-1 暴露 1、2 年的腐蚀率较低, 为 0.0031 mm/a, 其腐蚀率随时间下降较慢. 暴露 16 年的腐蚀率为 0.0024 mm/a.

### 3.5 合金元素对 Cu 在飞溅区腐蚀的影响

含 Si、Mn 的 QSi3-1 和含 Be 的 QBe2 在飞溅区的腐蚀率比纯铜小. QSi3-1 和 QBe2 暴露 1 年的腐蚀率分别为 0.0078 mm/a 和 0.0055 mm/a, 暴露 16 年的腐蚀率为 0.0019 mm/a 和 0.0020 mm/a. 这表明, 添加 Si、Mn、Be 能减轻 Cu 在飞溅区腐蚀失重, 但这种倾向不是很明显. 含 Sn 的 QSn6.5-0.1 在飞溅区的腐蚀率与纯铜接近, 它暴露 1 年的腐蚀率为 0.0010 mm/a, 16 年为 0.0023 mm/a, 说明加入 Sn 对 Cu 在飞溅区腐蚀失重的几乎没有影响.

由图 4 可知, 在飞溅区暴露的 H68A、HSn70-1 的腐蚀率比纯铜小, HSn62-1 在暴露时间小于 8 年时的腐蚀率及 HMn58-2 在暴露时间小于 4 年时的腐蚀率也比纯铜小. 这显示添加 Zn 能减小 Cu 的腐蚀率. 但随着锌含量的增加, 铜合金的脱锌腐蚀倾

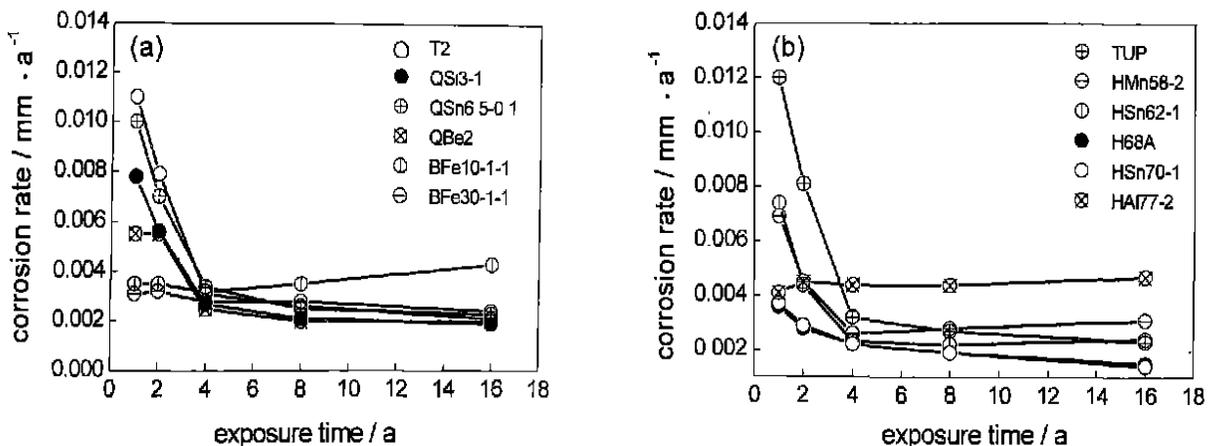


Fig. 4 Corrosion rate-time curves of copper and its alloys in splash zone at Qingdao Sea area

向增强。HMn58-2 和 HSn62-1 的腐蚀率分别在暴露 8 年和 16 年后大于纯铜实属其长期暴露发生了较重的脱锌腐蚀所致。

HAl77-2 在飞溅区暴露 1 年的腐蚀率比纯铜小,但其腐蚀率随着暴露时间的增加略有增大。HAl77-2 暴露 2 年以后的腐蚀率比纯铜大,预计这与 HAl77-2 含有 2% 的 Al 有关,其原因有待于进一步研究。

铜合金在飞溅区的点蚀结果显示,添加 Be 使 Cu 在飞溅区的点蚀倾向增大,其他元素对 Cu 的点蚀影响较小。

### 3.6 与其他区带的腐蚀比较

本文试验的铜合金在同一海域、同时进行了全浸区、潮汐区的暴露试验<sup>[4,5]</sup>。结果显示铜合金在全浸区、潮汐区发生点蚀和缝隙腐蚀,点蚀形貌呈斑状、坑状和溃疡状。青铜的腐蚀比纯铜轻,黄铜有脱锌腐蚀倾向,HMn58-2 有严重的脱锌腐蚀。BFe10-1-1 和 BFe30-1-1 在海水中的耐蚀性好于纯铜和青铜。海生物污损对铜合金的局部腐蚀有明显的影响。

铜合金在飞溅区的腐蚀行为与全浸区和潮汐区相差较大,其腐蚀比全浸区和潮汐区轻。在全浸区,T2、TUP 暴露 1 年的腐蚀率约 0.020 mm/a,8 年为 0.0086 mm/a;暴露 1 年的最大点蚀深度为 0.25 mm、0.40 mm,8 年为 1.21 mm、1.49 mm。T2 和 TUP 在潮汐区暴露 1 年的腐蚀率为 0.024 mm/a 和 0.026 mm/a,8 年为 0.0065 mm/a 和 0.0062 mm/a;暴露 1 年的最大点蚀深度 0.05 mm、0.07 mm,8 年为 1.04 mm、1.25 mm。

在全浸区、潮汐区 HAl77-2、BFe10-1-1 和 BFe30-1-1 的耐蚀性比其他铜合金好。在飞溅区长期暴露,HAl77-2、BFe10-1-1 和 BFe30-1-1 的耐蚀性比纯铜差。

表 2 是铜合金在青岛小麦岛海洋大气区(试样距海岸 25 m、距海平面 12 m)暴露的腐蚀率。除 QSn6.5-0.1 外,铜合金的腐蚀率随时间增加而降

低。纯铜 T2、TUP 在海洋大气中暴露 1 年的腐蚀率为 0.0029 mm/a,暴露 10 年,腐蚀率为 0.0008 mm/a。QSn6.5-0.1 暴露 1 年的腐蚀率与纯铜接近,暴露 6 年和 10 年的腐蚀率是纯铜的 2~3 倍。QBe2、HSn62-1 暴露 1 年的腐蚀率比纯铜小,暴露 6 年和 10 年的腐蚀率比纯铜大。在海洋大气区暴露 10 年,铜合金表面无可测量的点蚀和缝隙腐蚀。

铜合金在飞溅区的腐蚀比海洋大气区重。暴露 1 年,铜合金在海洋大气区的腐蚀率是飞溅区的 1/3~1/5。长期暴露(6~10 年),除 QSn6.5-0.1 外,其他铜合金的腐蚀率大约是飞溅区的 1/2~1/3。

## 4 结论

(1)铜合金在飞溅区有良好的耐蚀性,腐蚀率均较低,长期暴露发生较轻点蚀和缝隙腐蚀,暴露 16 年的点蚀深度小于 0.3 mm。

(2)在飞溅区,纯铜和青铜腐蚀行为相同,耐蚀性接近,二者的腐蚀率随暴露时间的增加而降低。黄铜有脱锌腐蚀倾向。HMn58-2 和 HSn62-1 短期暴露的腐蚀率随暴露时间增加而降低,长期暴露腐蚀率出现上升的趋势。

(3)HAl77-2 和 BFe10-1-1 的腐蚀率随暴露时间增加略有增大。长期暴露的 HAl77-2、BFe10-1-1 和 BFe30-1-1 的耐蚀性比纯铜差。

(4)铜合金在飞溅区的腐蚀比全浸区、潮汐区轻,比海洋大气区重。

(致谢:试样由有色金属研究总院制备和提供;青岛海洋腐蚀研究所的王相润、尤建涛等同志曾先后参加过本项目的试验工作;海洋大气区的腐蚀结果由梁彩凤同志提供,特此感谢。)

## 参考文献:

- [1] Schumacher M. Seawater Corrosion Handbook [M]. Park Ridge, New Jersey: Noyes Data Corporation, 1979, 41-50; 150-234
- [2] Hummer C W, Souswell C R, Alexander A L. Corrosion of metals in tropical environment—copper and wrought copper alloys [J]. Mater. Prot., 1968, 7(1): 41-47
- [3] Bulow C L. Use of copper base alloys in marine services [J]. Naval Engineers Jnl., 1965, 77(4): 470-482
- [4] Huang G Q, You J T, Yu C J. Corrosion and fouling of copper alloys exposed to seawater at Qingdao Sea area [J]. Mater. Prot., 1997, 30(2): 7-9  
(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)
- [5] Huang G Q. Corrosion of non-ferric metals in marine tidal zone [A]. In: Lin Changjian, Cai Wenda (ed). Development of Materials Corrosion and Prevention for the Twain Shore of the Channel [C].

**Table 2** Corrosion rate of copper alloys in marine atmosphere at Qingdao Sea area (mm/a)

alloy	Exposure time / a			
	1	3	6	10
T2	0.0029	0.0016	0.0010	0.00080
TUP	0.0028	0.0016	0.0010	0.00079
QSn6.5-0.1	0.0027	0.0029	0.0023	0.0024
QBe2	0.0019	0.0017	0.0012	0.0010
HSn62-1	0.0018	0.0015	0.0013	0.0012

Xiamen: Press of Xiamen University, 1998, 316—318

(黄桂桥. 有色金属材料在海洋潮差区的腐蚀[A]. 林昌健, 蔡文达编. 海峡两岸材料腐蚀与防护研究进展[C]. 厦门: 厦门大学出版社, 1998, 316—318)

- [6] Li W J, Liu D Y, Wei K J. Corrosion behavior of copper alloys exposed in South China Sea for 8 years[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 1995, 7(3): 232—236

(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)

- [7] Huang G Q, Yu C J. Corrosion of metal materials in marine splash zone[J]. Mate. Prot., 1999, 32(2): 28—30

(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)

- [8] Huang G Q, Wang X R, Lin L Y, Yuan Y M. A study on dealloying corrosion character of copper alloys exposed in Qingdao Sea area [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 1995, 7(3): 237—240

(黄桂桥, 王相润, 林乐耘, 严宇民. 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)

## CORROSION OF COPPER ALLOYS IN MARINE SPLASH ZONE

HUANG Guiqiao

(*Qingdao Marine Corrosion Institute, Central Iron and Steel Institute, Qingdao 266071*)

**Abstract:** Corrosion results of 12 types of copper alloys exposed to marine splash zone at Qingdao Sea area of China were reported. Corrosion behavior and law of copper alloys in splash zone was summarized. Corrosion rate of copper alloys in splash zone was low. Corrosion type of copper alloys was uniform corrosion in splash zone for short period exposure. Exposing to splash zone for long period, copper alloys occurred not serious pitting and crevice corrosion. Their maximum pitting depths in splash zone at Qingdao Sea area for 16 years were less than 0.3mm. Brass had tendency of dezincification corrosion; and Cu—Ni alloys took place denickel corrosion. Corrosion rate of pure copper and bronzes fell with exposure time. Corrosion rate of HMn58—2 and HSn62—1 exposed to splash zone during 1~4 years fell with exposure time, after which the corrosion rate raised with exposure time. Corrosion rate of HA177—2 and BFe10—1—1 rose slowly with exposure time. Exposing to splash zone for long time, corrosion resistance of HA177—2, BFe10—1—1 and BFe30—1—1 was poorer than that of pure copper. Corrosion resistance of copper alloys in splash zone was better than that in full immersion zone and tide zone, and was poorer than that in marine atmosphere.

**Key words:** corrosion, copper, marine, splash zone