

铜及铜合金在淡水海水交替自然环境条件下的腐蚀行为研究

杨博均¹, 陈翔峰^{1,2}, 姚敬华^{1,2}, 任润桃^{1,2}

(1.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 厦门材料研究院, 福建 厦门 361006;
2.中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护国家级重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: **目的** 研究铜及铜合金在淡水海水交替条件下的腐蚀行为。**方法** 通过开展 TUP 纯铜、B10 与 B30 铜合金 3 种典型的铜及铜合金在淡水海水交替、海水及淡水自然环境下 2 年的暴露试验, 将三种环境下材料的腐蚀形貌、腐蚀速率进行对比, 总结 3 种材料在不同水环境下的腐蚀规律, 对其腐蚀机理进行简要的探讨, 并对其长周期的腐蚀行为进行预测。**结果** 对 TUP 纯铜来说, 淡水海水环境对 TUP 纯铜的影响是海水环境的 1.66 倍, 对 B30 铜合金来说, 淡水海水环境对其影响是海水环境的 2.07 倍, 而对于 B10 铜合金, 淡水海水环境是海水环境的 2.17 倍。**结论** 从耐蚀性上来看, 铜及合金在淡水海水交替自然环境下耐蚀性能最差, 海水自然环境下次之, 在淡水环境下的耐蚀性能最好, 自然环境中水的流速越快, 会加重铜及合金的腐蚀。

关键词: 铜; 铜合金; 腐蚀; 流速; 淡水海水交替

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.02.005

中图分类号: TJ04; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)02-0024-07

Corrosion Behavior of Copper and Its Alloys in Freshwater-Seawater Alternate Circumstance

YANG Bo-jun¹, CHEN Xiang-feng^{1,2}, YAO Jing-hua^{1,2}, REN Run-tao^{1,2}

(1.Advanced Material Academy of Luoyang Ship Material Research Institute, Xiamen 361006, China;

2.State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI), Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: Objective To study corrosion behaviors of copper and its alloys in seawater-freshwater alternate circumstance. **Methods** Three kinds of typical metals, including TUP pure copper, B10 and B30 copper alloys, were exposed in seawater, freshwater and seawater/freshwater alternate circumstance for 2 years to compare the data of corrosion morphology and corrosion rate. The corrosion rules of 3 kinds of metals in different water circumstances were summarized, the corrosion mechanism were discussed, and the long-term corrosion behaviors were also predicted. **Results** Influences of seawater-freshwater alternate circumstance on TUP pure copper was 1.66 times of that of seawater. Influences of seawater-freshwater alternate circumstance on B30 copper alloy was 2.07 times of that of seawater. Influences of seawater-freshwater alternate circumstance on B10 copper alloy was 2.17 times of that of seawater. **Conclusion** Sequence of copper and its alloys corrosion resistance is fresh water, seawater and seawater-freshwater alternate circumstance. The corrosion of copper and its alloys are more serious under higher flow

velocity of water in natural environment.

KEY WORDS: copper; copper alloy; corrosion; flow velocity; seawater-freshwater alternate circumstance

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，因此广泛应用于海洋工程和海洋开发中^[1-3]。以铜及铜合金材料为主的武器装备和海工设备在江河入海口，即淡水海水交替自然环境中已多次出现较为严重的腐蚀^[4]，因而有必要深入开展研究，探索材料在淡水海水交替自然环境中的腐蚀规律，为减少国民经济损失提供可靠保障。

目前，针对铜及铜合金在海水中的腐蚀行为已有大量研究^[5-8]，但其在淡水海水交替自然环境下的腐蚀行为还鲜为人知。文中在九龙江入海口淡水海水交替自然环境下开展了 TUP 纯铜、B10 及 B30 铜合金的腐蚀行为研究，同时在厦门海水自然环境及三明淡水自然环境下开展了三种铜及合金的性能对比试验。通过 2 年的数据积累，对其腐蚀规律进行了简要探讨，并对其长周期的腐蚀行为进行了预测。

1 试验

1.1 环境设备及试验环境

试验采用德国 Seasun 公司制造的型号为 CTD90M 的全自动海水监测仪进行三个试验点环境因素数据采集工作，设备主要参数见表 1。三个试验点的主要环境参数见表 2 和图 1。

表 1 设备主要参数测量范围及精度

传感器名称	测量范围及精度
温度传感器	范围：-2 ~ 36 ℃；精度：±0.002 ℃
盐度传感器	范围：0 ~ 3.5‰；精度：±0.1
溶解氧传感器	范围：0 ~ 50.0 mg/L；精度：±0.2 mg/L
pH 传感器	范围：2.00 ~ 10.00；精度：±0.02
流速仪	范围：0 ~ 5 m/s；精度：±0.001 m/s

表 2 试验点主要环境因素对照

	盐度/‰			水温/℃			pH			DO/(mg·L ⁻¹)		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均	最高	最低	平均
淡水海水交替	2.802	0.198	1.425	31.99	15.02	22.63	8.04	6.90	7.63	9.0	5.5	7.80
海水	3.317	2.702	2.887	32.25	15.38	22.45	8.27	7.71	7.93	8.6	6.0	7.32
淡水	0.007	0.005	0.006	30.53	7.76	19.84	7.08	6.71	6.87	10.7	7.0	8.77

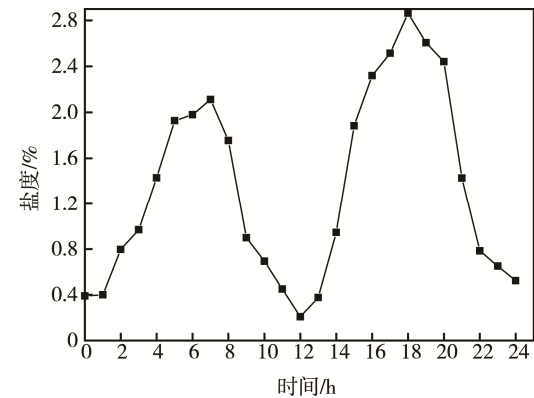


图 1 淡水海水交替自然环境盐度随时间变化曲线

1.2 试验材料

试验用材料选择典型的 TUP 纯铜和 B10，B30 铜镍合金（化学成分见表 3）。试样尺寸为 100 mm×200 mm×3 mm，所有试样表面用汽油、金属清洗剂除污，再用清水冲洗，蒸馏水清洗，无水乙醇浸泡、脱水、吹干。投样前在灵敏度为 0.001 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。试验在九龙江入海口淡水海水交替自然环境的全浸区（北纬 24.406°东经 117.322°）、厦门海域全浸区（北纬 24.558°东经 118.153°）及斑竹溪淡水自然环境的全浸区（北纬 26.314°东经 117.683°）同时进行，试验周期为 2 年。

表 3 铜及铜合金化学成分

牌号	Ni+Co	Fe	Mn	Zn	Pb	Si	P	S	C	Sn	Cu	杂质
TUP 纯铜	—	—	—	—	—	—	0.015~0.040	—	—	—	99.9	—
B30 铜合金	29~33	0.9	1.2	—	0.05	0.15	0.006	0.01	0.05	—	余量	—
10 铜合金	9.0~11.0	1.0~1.5	0.5~1.0	0.3	0.02	0.15	0.006	0.01	0.05	0.03	余量	0.7

1.3 试验方法

根据 GB/T 5776—2005《金属和合金在表层海水中的暴露和评定的导则》及 GB/T 6384—2008《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》，观察并记录试验后样板表面海洋污损生物附着和腐蚀产物特征。按照 GB/T 16545—1996《腐蚀试样上腐蚀产物的清除》中的化学法进行样板酸洗处理，去除表面的腐蚀产物并烘干。烘干后的试样，在

干燥器中静置 24 h，采用失重法及局部腐蚀测量的方法来分析材料的腐蚀情况，得出年均腐蚀速率及平均点蚀深度数据。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌

铜及铜合金在三种自然环境下暴露 2 年后的样板对比情况如图 2—7 所示。

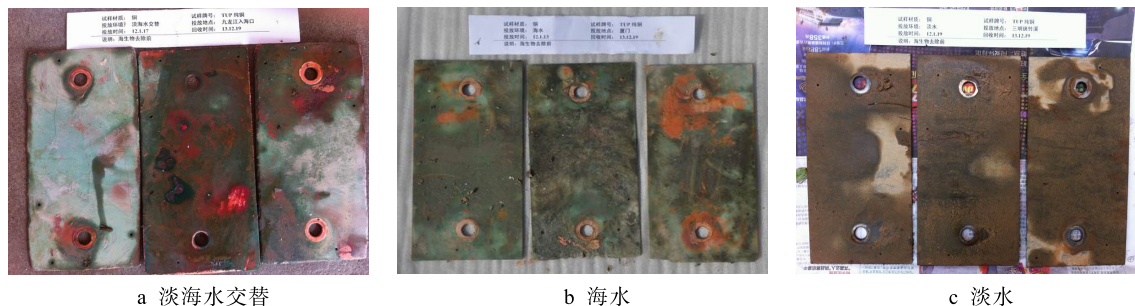


图 2 TUP 纯铜暴露 2 年腐蚀产物去除前

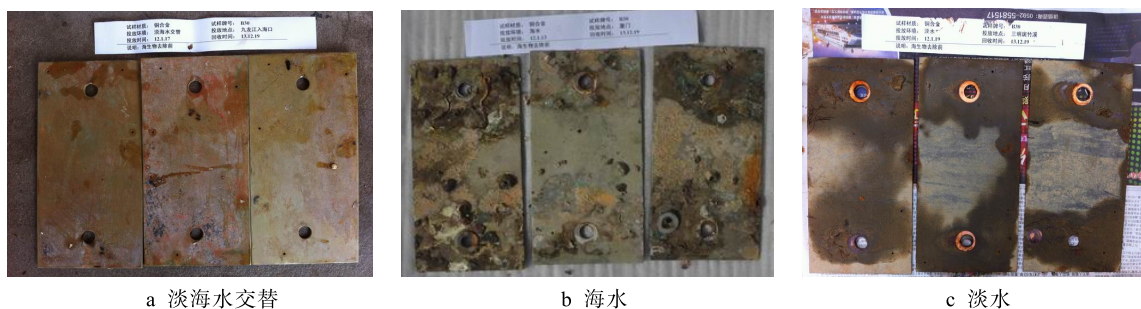


图 3 B30 暴露 2 年腐蚀产物去除前

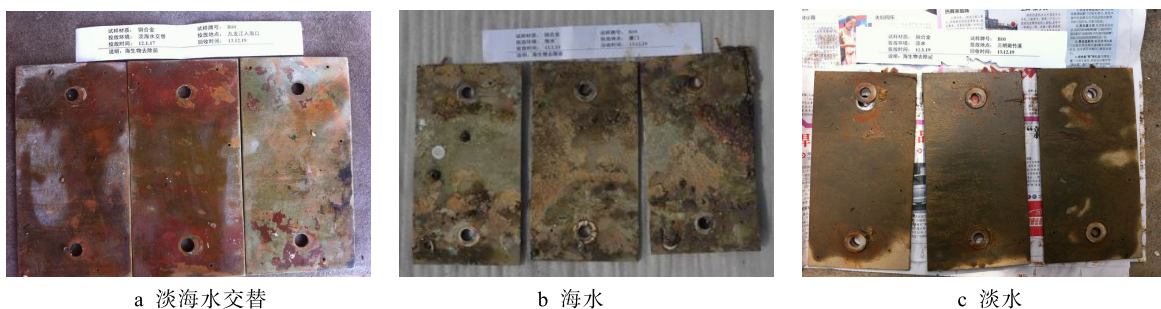


图 4 B10 暴露 2 年腐蚀产物去除前



图 5 TUP 纯铜暴露 2 年腐蚀产物去除后

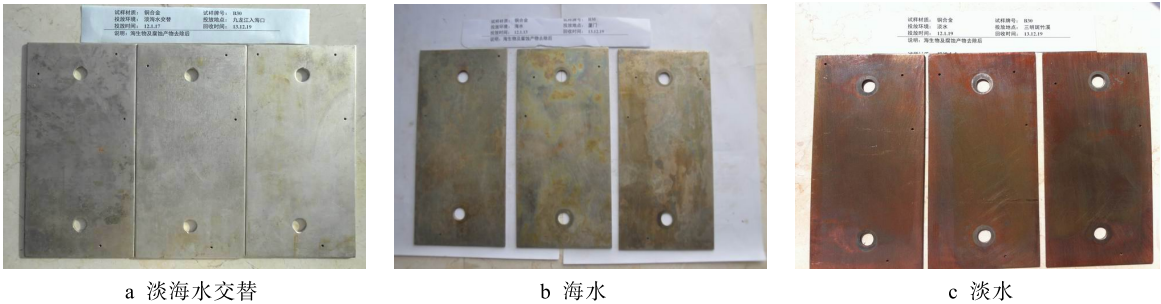


图 6 B30 暴露 2 年腐蚀产物去除后



图 7 B10 暴露 2 年腐蚀产物去除后

铜及合金以具有较强的抗污能力著称，主要与其产生的氧化物氧化亚铜具有密切关系^[9]。三种铜及合金在淡海水交替自然环境及淡水环境中暴露 2 年后，样板表面均无污损生物附着，但样板也失去原有的金属光泽，表面出现不同程度的绿色腐蚀产物薄层。关于铜及合金的抗污机理，近年来大多趋向于 Cu_2O 膜抗污机理，即铜及合金在试验暴露过程中，所生成 Cu_2O 在样板表面形成薄膜，而 Cu_2O 具有防

污性能，致使铜及合金表面不易附着污损生物^[10]。在海水环境下，TUP 纯铜无污损生物附着，B10 和 B30 样板表面污损生物附着面积分别为 5%和 10%，主要为藤壶，直径为 2~6 mm，还附着有少量石灰虫。表明铜及合金在海水中具有较强的防污能力，同时也表明合金元素的加入会降低材料的防污性能。B10 及 B30 铜合金在水环境下 2 年的腐蚀形态主要以均匀腐蚀为主（如图 8 所示），而 TUP 纯铜出现

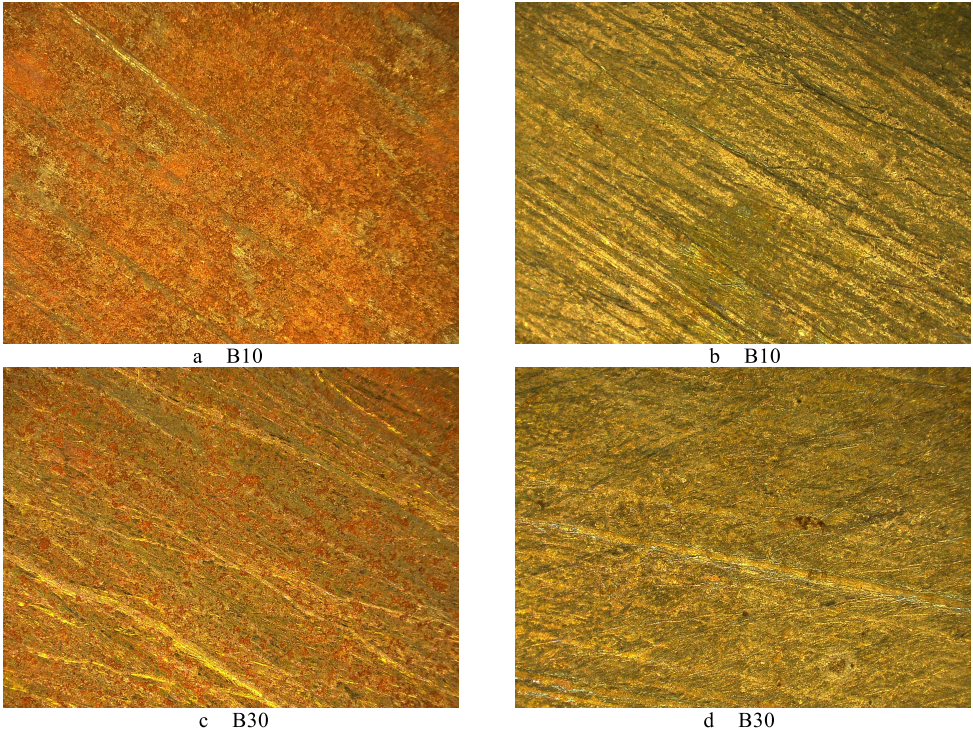


图 8 B10 及 B30 铜合金暴露 2 年后均匀腐蚀形貌

少量局部腐蚀，主要是点蚀及斑蚀（如图 9 所示）。在海水环境下暴露 2 年，TUP 最大局部腐蚀深度达到 1.34 mm，在淡水水交替环境下暴露 2 年，最大局部腐蚀深度也达到 0.51 mm，见表 4。

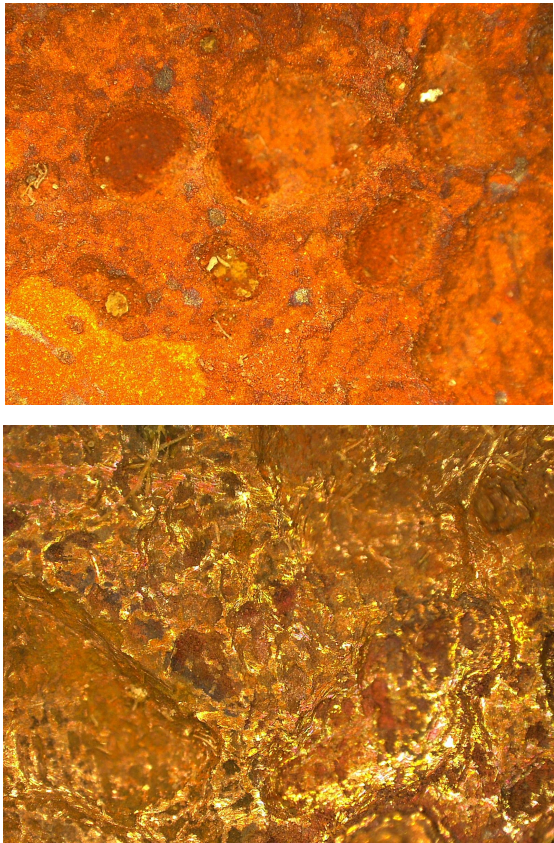


图 9 TUP 纯铜暴露 2 年后局部腐蚀形貌

表 4 铜及合金暴露 2 年腐蚀数据

材料 牌号	腐蚀深度/mm					
	淡水水交替 自然环境		海水自然环境		淡水自然环境	
	平均	最大	平均	最大	平均	最大
TUP	0.17	0.51	0.36	1.34	—	—
B30	—	—	0.10	0.20	—	—
B10	—	—	0.04	0.09	—	—

2.2 腐蚀速率对比及机理探讨

三种铜及合金在三种水环境下的腐蚀速率随时间变化曲线如图 10 所示，可以看出，2 年内铜及合金的腐蚀速率均集中在 0.01~0.17 mm/a 之间。三种铜及合金在淡水水交替环境下的腐蚀速率最大，在海水环境下次之，在淡水环境下腐蚀速率最小。

在海水及淡水水自然环境中，盐的存在使海水的导电性增高，溶解氧含量增高。这些因素为铜的电化学腐蚀提供了条件，而 Cl^- 的存在会加剧铜的腐蚀，使铜在溶液中发生溶解^[11]。 Cl^- 对金属表面钝化膜的穿透作用极强，其浓度的增加会使铜及合金的电偶腐蚀电流呈增长趋势，点蚀电位随之负移，令电偶腐蚀加剧^[12]。同时， Cl^- 浓度的增加也能增大缝隙腐蚀的电流，使缝隙腐蚀的孕育期缩短^[13]。在海水及淡水水自然环境中，铜一般发生下列反应：

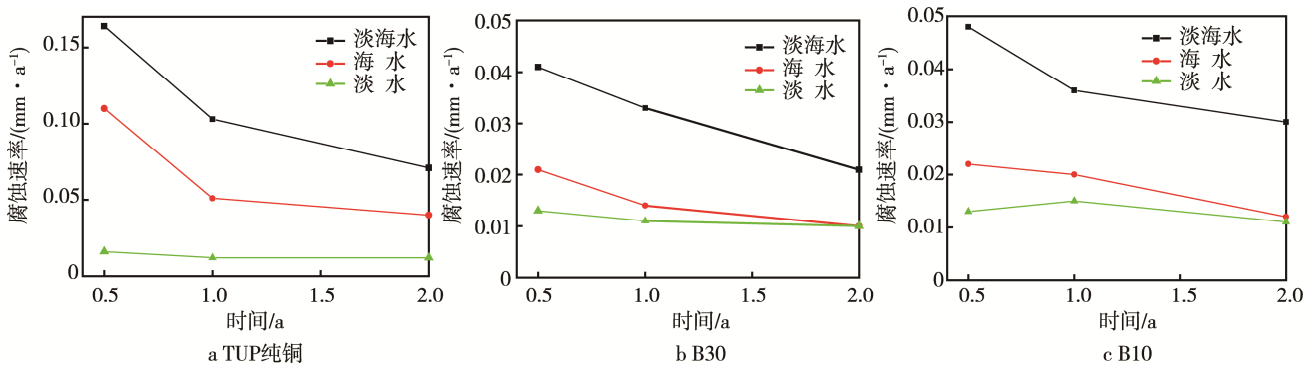
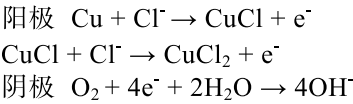


图 10 铜及合金腐蚀速率随时间变化

在试验过程中，采用海水监测仪分别测量淡水、海水及淡水水交替自然环境下的环境因素数据后，发现三种水环境流速具有较大差异。淡水水交替自然环境水域全年流速在 3~3.5 m/s 之间，而海水及淡水水自然环境水域流速仅为淡水水自然环境的 1/3 和 1/6，如图 11 所示。

淡水水交替自然环境由于地处九龙江入海口，受潮涨潮落的影响，水域流速比海水及淡水水下要

快。较快的水流速度，一方面增加了水中溶解氧与金属基材接触的可能性，从而加快了铜及合金试样的腐蚀^[14]；另一方面，流速加快会导致样板表面腐蚀产物剥落速度加快，暴露新鲜基材，从而使铜的腐蚀加重^[15]。另外，在流速冲刷下，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，即流速越大，越易形成均匀腐蚀。由于淡水水交替环境下的流速相

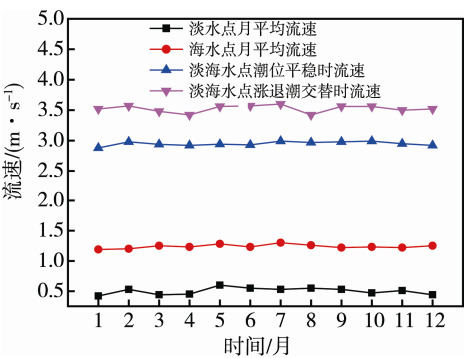


图 11 淡水、海水、淡海水交替自然环境全年流速变化曲线

对于海水环境要大，且 TUP 纯铜耐冲刷性能较差，致使 TUP 纯铜在淡海水交替自然环境下的腐蚀速率大于其在海水自然环境下的腐蚀速率，且以均匀腐蚀为主。在淡海水交替自然环境下，TUP 纯铜局部腐蚀深度较小，是海水自然环境下的 0.3~0.5 倍。

添加适量镍、锰与铁能显著提高铜的耐冲刷腐蚀性能，镍的存在导致了铜合金钝化的出现，同时添加了 Fe 等元素。这些元素向铜合金表面富集，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刷腐蚀性能^[16-18]。表现为在淡海水交替环境及海水环境下，B30 和 B10 的腐蚀速率下降明显（相对于 TUP 纯铜），分别只有 TUP 纯铜的 1/5 和 1/4。

2.3 腐蚀规律公式及长周期腐蚀速率预测

根据所采集的腐蚀速率数据，采用 Matlab 进行回归拟合处理（见表 5），将三种材料的腐蚀数据采用软件中 $A=at^b$ 这种公式（TUP 纯铜在淡水环境下除外）进行拟合，其中 t 为暴露时间（a）， A 为腐蚀速率（mm/a）。那么在三种水环境中，将分别得出 b_1 ， b_2 ， b_3 三个值，再将 b_1 ， b_2 ， b_3 进行人工调整（平均值等数学方法），得出三个水域拟合后置信度均较高且可以接受的统一 b 值，即各材料在不同水环境下的固有影响因子，再代回各自的拟合方程中，求出 a 值（这个功能 Matlab 软件可以实现）。当 b 值固定后，可以把 t^b 看成是该种材料的固有腐蚀规律，而 a 值就成为影响材料腐蚀速率的一个变量，即各材料在不同水环境下耐蚀性的协同影响因子（见表 6）。从拟合的数据来看，对 TUP 纯铜， $a_{\text{海水}}:a_{\text{淡海水}}=1:1.66$ ，即淡海水环境对 TUP 纯铜的影响比海水环境要大，是海水环境下的 1.66 倍；对 B30 铜合金来说， $a_{\text{海水}}:a_{\text{淡海水}}:a_{\text{淡水}}=1:2.07:0.67$ ，即淡海水环境对 B30 腐蚀性能的影响最大，是海水环境的 2.07 倍；对 B10 铜合金来说， $a_{\text{海水}}:a_{\text{淡海水}}:a_{\text{淡水}}=1:2.17:0.66$ ，即淡海水环境对 B10 腐蚀性能的影响最大，是海水环境的 2.17 倍。

根据拟合结果，对 TUP 纯铜、B10、B30 三种材料进行了 16 年的长周期预测，预测结果见表 5。

表 5 三种铜及合金腐蚀速率与暴露时间关系

材质	腐蚀规律	置信度	第 16 年腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
TUP 纯铜（淡海水）	$A=0.109\ 7t^{-0.522\ 9}$	0.980\ 3	0.025\ 2
TUP 纯铜（海水）	$A=0.066\ 24t^{-0.522\ 9}$	0.900\ 2	0.015\ 2
B30（淡海水）	$A=0.029\ 34t^{-0.593\ 7}$	0.968\ 1	0.005\ 6
B30（海水）	$A=0.014\ 16t^{-0.593\ 7}$	0.997\ 8	0.002\ 7
B30（淡水）	$A=0.009\ 518t^{-0.593\ 7}$	0.762\ 4	0.001\ 8
B10（淡海水）	$A=0.037\ 16t^{-0.408\ 4}$	0.978\ 1	0.011\ 9
B10（海水）	$A=0.017\ 15t^{-0.408\ 4}$	0.932\ 8	0.005\ 5
B10（淡水）	$A=0.011\ 38t^{-0.408\ 4}$	0.766\ 9	0.003\ 6

表 6 在不同环境下铜及合金的协同影响因子及影响大小

牌号	淡海水交替		海水		淡水	
	影响因子	影响大小	影响因子	影响大小	影响因子	影响大小
TUP 纯铜	0.109\ 7	1.66	0.066\ 24	1	—	—
B30	0.029\ 34	2.07	0.014\ 16	1	0.009\ 518	0.67
B10	0.037\ 16	2.17	0.017\ 15	1	0.011\ 38	0.66

4 结论

三种材料经过在三种自然水环境中 2 年的暴露

试验，可以得出以下结论。

1) 从耐蚀性上来看，铜及合金在淡海水交替自然环境下耐蚀性能最差，海水自然环境下次之，在淡水环境下的耐蚀性能最好。对 TUP 纯铜来说，淡海

水环境对 TUP 纯铜的影响是海水环境的 1.66 倍; 对 B30 铜合金来说, 淡海水环境对其影响是海水环境的 2.07 倍; 对于 B10 铜合金, 淡海水环境是海水环境的 2.17 倍。

2) 自然环境中水的流速对铜及合金的耐蚀性能影响较大, 流速越快, 会加重铜及合金的腐蚀。

参考文献:

- [1] SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook[M]. Park Ridge, New Jersey, USA: Noyes Data Corp, 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] 黄璐琼, 武兴伟. 铜镍合金管在舰船海水管系中的应用[J]. 船舶, 2011, 22(1): 40—43.
- [4] 穆振军, 陈翔峰, 任润桃, 等. 45#钢和铝镁合金在淡海水交替环境下的腐蚀行为研究[C]// 水环境腐蚀与防护学术研讨会论文集. 厦门, 2009: 59—63.
- [5] 朱小龙, 林乐耘, 徐杰. 铜合金在海水环境中的腐蚀规律及主要影响因素[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(增刊 1): 210—217.
- [6] 赵月红, 林乐耘, 崔大为. 铜镍合金在我国实海海域的局部腐蚀[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1786—1794.
- [7] PROLENGA L J P, IJSSELING F P, KOSTER B H. The Influence of Alloy Composition and Microstructure on the Corrosion Behavior of Copper-nickel Alloys in Seawater[J]. Werk Korro, 1983, 34: 167—178.
- [8] MING D T, HAM C S. The Corrosion Behavior of 90Cu-10Ni in Seawater[J]. Corrosion Prev Contr, 1994(2): 19—21.
- [9] 程骥. 耐蚀与防污铜合金的国内外现状[J]. 特种铸造及有色合金, 1991(4): 33—36.
- [10] 赵九夷. 我国海洋耐蚀防污铜合金研究及其应用[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(6): 390—392.
- [11] 罗正贵, 闻获江. 铜的腐蚀及防护研究进展[J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(2): 17—21.
- [12] 王艳波. 高浓度氯离子介质中铝、铜合金的腐蚀与防护研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2005.
- [13] CRUNDWELL F K. Anodic Dissolution of Copper in Hydrochloric Acid Solutions[J]. Electrochim Acta, 1992, 37(15): 2707—2710.
- [14] HODGKIESE T, MANTZAVINOS D. Corrosion of Copper-nickel Alloys in Pure Water[J]. Desalination, 1999, 126: 129—137.
- [15] 曾凡伟. B30 铜镍合金人工海水中的冲刷腐蚀行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- [16] 赵楠, 罗兵辉, 柏振海. 铜合金在海水中的腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2003, 36(3): 21—24.
- [17] 朱小龙, 林乐耘, 徐杰, 等. 形变对 70Cu-30Ni 合金腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 79—85.
- [18] 孔小东, 田志强, 林育峰. 微观组织对铜合金腐蚀性能的影响[J]. 装备环境工程, 2015, 12(6): 1—9.