



部分国产铜合金在湛江港 的试验报告*

洛阳铜加工厂中央实验室

中国科学院海洋所腐蚀组

铜及其合金不仅具有一定的抗海水腐蚀性，也具有一定的防海生物附着性能，同时多数铜合金在海洋环境中的应力腐蚀敏感性较小，所以铜合金是海洋开发中较为理想的材料之一。因而，世界许多国家对铜合金进行了大量海港挂片试验，积累了较系统的资料。我国生产的铜合金在海上进行试验的资料尚待丰富完整。我们选用了15种铜合金和一种镍铜合金(蒙乃尔)，在湛江港进行了一年的全浸试验，结果报告如下。

一、试验方法

(一) 取材

从洛阳铜加工厂生产的铜合金中，选择如下16种：

五种白铜合金： B_{30} ， B_{19} ， B_{10} ，128合金，蒙乃尔¹⁾；

八种青铜合金： Q_{Si13-1} ， Q_{Be2} ， Q_{Mn5} ， Q_{Si11-3} ， Q_{Al7} ， $Q_{Cd1.0}$ ， $Q_{Cr0.5}$ ， $Q_{Sn6.5-0.13}$

两种黄铜合金： H_{Sn62-1} ， H_{Sn70-1} ；

一种紫铜合金：TUP（加磷脱氧铜）。

以预料，A值发展的最终趋势，将是明渠稳定均匀流的A值，即 $A \rightarrow 2.5$ 。

3. 不仅对数流速分布公式中的常数A是随雷诺数 Re 而变的，常数B（直线的截距）也是随 Re 而变化的。考虑到文献⁽²⁾所提供的资料，在John和Blind两个通道，B值分别为8.65和8.60。在我们的情况下，如果取 $A = 2.5$ ，则B是一个不大的数值(图5)，约为0.1。

这一点说明，就不同的海湾或河口而言，A和B均有不同的数值。这提醒人们，在研究

合金的成份见表1。

(二) 试验

把材料剪裁成 $100 \times 50 \times (1-3)$ mm (长×宽×厚度)的样片，用丙酮除去表面油污，然后在50%的硝酸溶液中除去氧化膜。样片经两次冲洗除去残酸后，吹干放入干燥器内，保存24小时。用分析天秤称重，每种合金为三片，安置在涂有防污漆的木框上。将该框垂直放入海水中，深为一米。浸后第八个月检查一次海生物附着情况，满一年进行最终检查。

取样时，先用清水慢慢冲洗，除去表面污泥，拍照记录。对每片生物附着的种类、数量、面积进行检查登记，同时记录腐蚀产物的特征，然后机械清除附着生物，酸洗、干燥、称重、检查腐蚀特征。

二、试验结果

(一) 五种白铜的腐蚀特征与生物附着情况

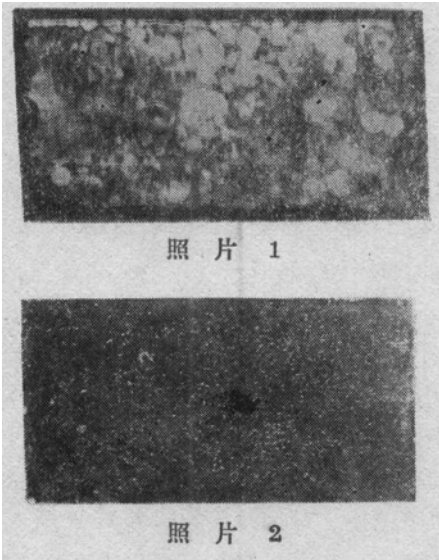
* 本试验得到中国科学院南海海洋研究所湛江工作站腐蚀组的大力协助，谨致谢意。

1) 蒙乃尔为镍铜合金，这里把它与白铜放在一起讨论。

海湾、河口的泥沙运动中，如果采用对数流速分布公式的话，必须对系数A和B做出验证，以避免产生不能容许的误差。

4. 在强潮海湾或河口，做为能否应用明渠稳定均匀流诸关系式的判别式(2)，一般是可以得到满足的，因为 $\Delta n/n$ 的变化不会很大。但判别式(3)则与非强潮海湾有所不同。即在强潮海湾或河口， $|M| > 1$ 的时间相当长。在当时的情况下，阻力系数 $f \approx 0.011$ ，

1. B₃₀: 浸海八个月, 已长满苔藓虫, 并附着少量藤壶, 见照片 1。满一年附着生物有减少。样板处理后, 表面均匀分布 $\phi 0.5-1.0\text{mm}$ 的小麻点。两点之间的距离很小, 几乎相通。点的表面直径和点的底部直径几乎一样长, 最大深度为 0.2mm , 见照片 2。



2. B₁₉: 浸海八个月, 样板上仅有极少量的附着生物。满一年附着生物没什么变化。样板处理后, 表面光滑, 为均匀腐蚀。腐蚀深度为 $0.0330\text{mm}/\text{yr}$ 。

3. B₁₀: 浸海八个月, 样板上有少量的附着生物。满一年苔藓虫附着面积增至 96% , 藤壶略有增加。除去海生物后, 样板表面光滑, 为均匀腐蚀。腐蚀深度为 $0.0263\text{mm}/\text{yr}$ 。

4. 蒙乃尔: 浸海八个月, 已长满藤壶。

若取 $\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = 0.0028 \text{ cm/s}^2$ (即 $\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = 10 \text{ cm/s/小时}$), 则只有当 \bar{u} 超过 45cm/s 时, 才能满足 $|M| \leq 1$ 的要求。从 8 月 18、19 日涨潮(大潮)的实测资料看, 只有不足一半的时间能满足 $|M| \leq 1$ 的要求。因此, 判别式 (3) 似乎可以改写为 $|M| < c$, 而对于不同的海湾或河口, c 可取不同的常值。

不过, 在研究海湾或河口的泥沙运动问题时, 人们感兴趣的是枯潮期以外的流速分布,

满一年附着生物无变化。样板处理后, 表面有严重的溃蚀, 形成坑状腐蚀洞, 腐蚀坑多出现在藤壶印下。蚀腐深度为 $0.0463\text{mm}/\text{yr}$ 。

5. 128 合金: 浸海八个月, 已长满苔藓虫, 还有一部分藤壶。满一年藤壶仅留 10% 。样板处理后, 表面光滑, 无任何局部腐蚀的痕迹, 腐蚀深度为 $0.0077\text{mm}/\text{yr}$ 。

(二) 八种青铜合金的腐蚀特征与生物附着情况

1. Q_{S13-1}: 浸海八个月, 40% 的样面上被苔藓虫附着, 还有少量的藤壶。满一年观察的结果, 附着量基本不变。样板处理后, 露出腐蚀坑, 其中最大的直径为 2.5mm , 坑蚀最大深度为 1.5mm , 有缝隙腐蚀和冲击腐蚀现象, 见照片 3。腐蚀深度一般为 $0.0570\text{mm}/\text{yr}$ 。



2. Q_{Be2.0}: 浸海八个月至一年均无大型附着生物。样板处理后, 表面光滑, 仅发现沿加工方向有腐蚀痕迹, 基本为均匀腐蚀, 在夹具处有缝隙腐蚀。腐蚀深度为 $0.0258\text{mm}/\text{yr}$ 。

3. Q_{Mn5}: 浸海八个月, 只有 2% 的样板面被苔藓虫附着, 满一年海生物附着面积

此时对数流速分布规律是肯定可以应用的, 因此, 不必再做出上述判断了。特别是在考察推移质运动时, 常常需要近底的流速分布, 这时采用对数规律是完全可以满足工程要求的。

参 考 文 献

- [1] Sternberg, R.W., Shelf Sediment Transport Process and Patten. p61—81.
- [2] Mehta, A.J., Byrne, R. J. and J. T. Dealteris, 1976. Coastal Engineering 2: 1701—1720.

表1 合金成份及其机械性能

合金	化 学 成 份											机 械 性 能		
	Cu	Ni+Co	Zn	Fe	Mn	Al	Sn	Si	Cr	Cd	Be	P	σ_b (kg/mm ²)	伸长率 (%)
B ₃₀		29.0—33.0		0.5—0.9	0.5—1.0								<35	<25
B ₁₉		18.0—20.0												
B ₁₀		9.0—11.0			1—1.5			2.75—3.50			1.9—2.2		48—50	10—15(硬)
Q _{Si3-1}		0.20—0.50												
Q _{Be2.0}														
Q _{Mn5}					4.5—5.5								35	35
Q _{Si1-3}		2.4—3.4			0.1—0.4								50	10
Q _{Al7}						6.0—8.0							35	
Q _{Cd1.0}									0.9—1.2				40(硬)	
Q _{Sn6.5-0.1}							6.2—7						0.10—0.25	55—68
H _{Sn70-1}							1.0—1.5						30	38
H _{Sn62-1}							0.7—1.1						30	35
TUP														
B _{Mn40-1.5}		39.0—40.0			1.0—2.0								<35	<25
蒙乃尔		余量		2—3	1.2—1.5								<45	<20
Q _{Cr0.5}	27.0—29.0	余量											实测	
128合金	29.0—33.0			0.5—0.9	0.5—1.0			0.55—0.75	0.4—1.0	(Nb)0.95				

基本不变。样板酸洗处理后,无局部腐蚀特征。腐蚀深度为0.0496mm/yr.。

4. Q_{Si11-3}: 浸海八个月至一年,均未发现大型海生物附着。样板酸洗后,表面光滑,在夹具处有严重的缝隙腐蚀。腐蚀深度为0.0336mm/yr.。

5. Q_{Al7}: 浸海八个月,样板表面长满苔藓虫,还有少量的藤壶。满一年生物附着没有明显的变化。样板处理后,表面光滑,无局部腐蚀现象。腐蚀深度为0.0279mm/yr.。

6. Q_{Cd1.0}: 浸海八个月,样板表面有少量的苔藓虫。满一年苔藓虫附着面积有所增加。样板处理后,表面光滑,夹具处缝隙腐蚀严重。腐蚀深度为0.0529mm/yr.。

7. Q_{Sn6.5-0.1}: 浸海八个月,样板表面附着约40%的苔藓虫、30%的藤壶。满一年整个样板表面布满苔藓虫,还有少量的藤壶。样板处理后,表面光滑,基本为均匀腐蚀。腐蚀深度为0.0231mm/yr.。

8. Q_{Cr0.5}: 浸海八个月至一年,均无大型生物附着,表面有层铜绿存在。样板处理后,表面光滑,为均匀腐蚀,在夹具处有缝隙腐蚀。腐蚀深度为0.0737mm/yr.。

(三) 两种黄铜 H_{Sn62-1} 和 H_{Sn70-1}

浸海八个月至一年,均无海生物附着。样板酸洗处理后,表面光滑,呈均匀腐蚀。 H_{Sn62-1} 腐蚀深度为 0.0207mm/yr. 。 H_{Sn70-1} 缝隙腐蚀严重,腐蚀深度为 0.0367mm/yr. 。

(四) 紫铜TUP (加磷脱氧铜)

浸海八个月,样板表面的苔藓虫占30%。满一年样板完全被苔藓虫覆盖,并有少量的藤壶和其它海生物附着。样板处理后,除夹具边缘处有缝隙腐蚀外,其余表面光滑。腐蚀深度为 0.0379mm/yr. 。

三、讨论与结论

(一) 铜合金的腐蚀性

铜合金在海水中大多能形成较致密的腐蚀产物膜,所以他们多数有较好的耐蚀性。

大多数铜合金对缝隙腐蚀敏感,因本次试验在固定样板时造成一定的缝隙,故对一些铜合金引起缝隙腐蚀。如上述 B_{19} , B_{10} , $Q_{Be2.0}$, Q_{Mn5} , $Q_{Cd1.0}$, Q_{S11-3} , $Q_{Sn6.5-0.1}$, $Q_{Cr0.5}$, H_{Sn70-1} 等都发生不同程度的缝隙腐蚀。

蒙乃尔经浸海八个月,整个样板表面布满藤壶,而在藤壶基座下造成缺氧区,发生严重腐蚀。

(二) 铜合金的防污性能

十八世纪初期,人们就用铜包船底以防生物附着,可见铜的防污性能早被人们所认识,但对铜及其合金为什么能防污,说法不一。通常根据铜及其合金在海水中能释放出有毒的铜离子,来解释它们的防污性能,这就是最早Humphry Davy所提出的毒杀作用。后人用铜的同位素进行试验,有力地证明了这个观点。从我们的实验得出,多数铜合金都具有不同程度的防污性,也在一定程度上证明了这种观点。但是在我们的实验中还发现加磷脱氧紫铜含铜99.5%,腐蚀速度为 $33.9\text{mg/cm}^2\cdot\text{yr.}$,防污性很差;而黄铜 H_{Sn62-1} 的腐蚀速度为 17.5mg/yr. ,反而防污性能好,仅从释放铜离子的毒性作用是不能很好地解释这个现象的。

我们认为黄铜 H_{Sn62-1} 耐蚀性能好,主要是因为形成的腐蚀产物膜的保护作用。但为什么腐蚀速度小了,放出铜离子少了,而仍然有很好的防污性能呢?我们认为这是腐蚀产物的毒性作用,有关这方面的现象将有待进一步实验证实。最近, K.D.Efird提出铜合金的防污性主要因为铜合金的毒性膜的作用,这是人们对铜合金防污性认识的一大提高。

A.C. Redfield提出“铜合金要具有防污能力,铜在铜合金中的含量一般要超过64%”。我们的试验结果一般符合这个原则,但也有例外。黄铜 H_{Sn62-1} ,铜的含量少于64%,而防污性能很好。所以我们认为铜含量是必要的条件,但不是唯一条件,关键在于铜/海水间有效铜离子浓度。

我们的实验还发现青铜 Q_{Sn3-1} ,浸海八个月,样板的8%表面附着有藤壶,40%表面附着有苔藓虫,而第十二个月时,板面上的藤壶和苔藓虫均不见了。按照以John Hay为代表的主张用金属的剥落作用来说明金属的防污性,也就是由于金属腐蚀的快,或形成的腐蚀产物膜和基金属的结合力差,导致生物附着和脱落的交替过程,可以说明上述现象。铜合金中添加有毒的Sn元素对防污性能也有一定的影响。如两种黄铜和一种锡青铜均有一定的防污效果。

从一年的试验结果看,耐蚀性最好的是白铜128合金,其次为 $Q_{Sn6.5-0.1}$, Q_{Al7} , B_{19} , H_{Sn62-1} , $Q_{Be2.0}$ 。防污性能较好的为 H_{Sn70-1} , $Q_{Be2.0}$, Q_{S13-1} , $Q_{Cr0.5}$ 。

若以双防性能(即防腐蚀和防附着)为依据选材,较好的为, H_{Sn62-1} , H_{Sn70-1} , $Q_{Be2.0}$, Q_{S13-1} 。铜合金的双防性能与其腐蚀产物有关。要深入了解铜合金的双防性能,必须对铜合金的腐蚀产物的组成、结构等特性进行研究。

本试验的试片固定方法造成一定的缝隙腐蚀,影响腐蚀与附着关系的讨论。同时试片尺寸还可以放大些,有利于正确认识其防污性能。

(参考文献略)