

# 海水泵用铜合金的腐蚀性能评述

郭泽亮<sup>1,2</sup> 方亮<sup>1</sup> 汤文新<sup>2</sup>

(1 西安交通大学材料科学与工程学院,西安 710049; 2 洛阳船舶材料研究所,洛阳 471039)

**摘要** 介绍了海水管系的腐蚀特点及国内外海水泵用材料的主要性能,重点介绍了合金元素对镍铝青铜的腐蚀性能、金相组织的影响,提出了改进铸造镍铝青铜耐腐蚀性能及铸造工艺的几点建议。

**关键词** 镍铝青铜 海水泵 海水腐蚀 金相组织 铜合金 钝化膜

## A Review of Corrosion Properties of Copper-alloys Used in Seawater Pumps

GUO Zeliang<sup>1,2</sup> FANG Liang<sup>1</sup> TANG Wenxin<sup>2</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049;  
2 Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471039)

**Abstract** This paper briefly introduces the corrosion behaviors of Cu-alloys used in seawater pumps at home and abroad, discusses the influences of alloying elements on the properties and microstructures of nickel aluminium bronzes, and provides some suggestions to prevent galvanic corrosion and to improve the casting properties of nickel aluminium bronze.

**Key words** nickel aluminium bronze, seawater pumps, corrosion, microstructures, copper alloys, passive films

### 0 前言

海水系统是船舶、海上油气田、海滨电厂和近海工厂常用的冷却系统,也是海上救火、油田注水和淡水厂主要的工作系统。早期的海水系统大多数采用碳钢、铸铁建造,虽然初始投入成本低,但因这些材料的耐海水腐蚀性能差,抗海生物污损能力低,常常需要终年维修,不仅浪费大量的人力和物力,缩短系统的工作时间,而且还常常酿成重大事故<sup>[1]</sup>。

近十多年来,随着先进金属材料的发展,海水系统开始采用具有优良耐海水腐蚀和抗污损能力的有色金属制造。这种海水系统虽然初始投入较高,但其维修次数少,全寿命成本低,具有极高的可靠性,因此在船舶等行业得到了日益广泛的应用,镍铝青铜就因其优异的耐海水冲刷腐蚀性能和抗海生物污损性能,为国外海军所青睐,在水面舰船和潜艇上得到了广泛应用<sup>[2]</sup>。

### 1 海水系统的腐蚀特点

海水系统腐蚀的发生主要有三个方面:一是材料在海水中的自然氧化腐蚀;二是材料本身原因引起的腐蚀,如脱成分腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、缝隙腐蚀、冲刷腐蚀等;三是两种电位相差较大的金属连接时形成的电偶腐蚀、焊接腐蚀等。

海水管系是采用海水为工作介质的系统。由于海水电阻小,海水泵阀材料与管路材料不同,电偶腐蚀为海水管系中一种重要的腐蚀形式,也是造成海水管系腐蚀破坏最多的腐蚀现象。电偶腐蚀不仅可加速阳极构件的腐蚀破坏,还可诱发点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀等更为危险的腐蚀破坏<sup>[3]</sup>。

### 2 国内外海水泵用材料

目前,在我国,海水泵泵体以及叶轮的材料主要采用

ZCuSn3Zn8Pb6Ni1锡锌铅镍青铜和 ZCu16Si4 硅黄铜两种。这两种合金均具有较好的机械加工性能。ZCuSn3Zn8Pb6Ni1 具有较好的流动性,收缩率小,适于制造薄厚不均匀或结构复杂的构件;ZCu16Si4 也具有较好的流动性,但收缩率较大,易产生热裂,常用于制造尺寸变化较小或结构简单的零件。

ZCuSn3Zn8Pb6Ni1 的铸造组织比较疏松,强度和硬度较低,在高压下容易产生渗水现象,只适用制作压力较低的铸件;ZCu16Si4 的铸造组织细密,强度和硬度较高,适用制作压力不高于 5 MPa 的铸件。ZCuSn3Zn8Pb6Ni1 和 ZCu16Si4 在海水中均存在腐蚀现象,但前者的耐海水腐蚀性能略好于后者。两者的质量腐蚀速率分别为 0.7~1.44g/m<sup>2</sup>d 和 1.63g/m<sup>2</sup>d,深度腐蚀率分别为 0.03~0.07mm/a 和 0.24mm/a。经过 21 个月的海水浸蚀试验后发现,ZCuSn3Zn8Pb6Ni1 锡锌铅镍青铜铸件表面有很薄且十分均匀的腐蚀产物膜,而 ZCu16Si4 铸件表面腐蚀产物膜较厚且不均匀,同时还存在有剥蚀现象<sup>[4]</sup>。

国外大多采用铸造镍铝青铜作海水系统中的泵体和叶轮材料。镍铝青铜具有优异的耐应力腐蚀开裂、耐腐蚀疲劳性能、耐侵蚀腐蚀、耐空泡腐蚀和抗海生物污损等性能;镍铝青铜在海水中的耐腐蚀疲劳性能远远超过了不锈钢和黄铜的,也比锰青铜的好;镍铝青铜的耐侵蚀腐蚀性能也远远高于黄铜的,与 B30 合金的相近,耐空泡腐蚀性能格外好。

美国 Oldfield 等研究了海水管系常用材料镍铝青铜、不锈钢和高镍铸铁的耐海水腐蚀性能。结果发现,镍铝青铜耐海水均匀腐蚀、空泡腐蚀和腐蚀疲劳的性能与超级双相不锈钢的相当;在海水中不发生点蚀;耐冲刷腐蚀性能虽然不及超级双相不锈钢,但也很不错;不发生氯化物应力腐蚀开裂,其强度与奥氏体不锈钢的相当,经热处理后,其强度可与双相不锈钢媲美。镍铝青铜有两个主要缺点,一是在污染海水中的耐腐蚀性能下降,

郭泽亮:男,1963年生,高工,通讯地址:471039 河南洛阳 023 信箱 5 分箱, zlguo@china.com, 电话:0379-4923623-2349

方亮:男,西安交通大学教授

二是对选相腐蚀比较敏感<sup>[5]</sup>。

美国海军鉴于水面舰艇海水管系及其配套管件(泵、阀等)在服役中经常有较高的破坏率,与海水阀门相关的费用已经作为海军水面舰艇总体维修费用中的一个主要因素。为了降低海水阀门全寿命费用,正在考虑将能形成钝化膜的合金如镍铝青铜和镍铜合金 400 用作现行阀门材料的替代材料。研究结果表明,这些钝化膜形成材料提高了合金对大多数形式腐蚀的抗力及其与钛合金的电流腐蚀的抗力,并在 1999 年完成了对这组候选合金在静止和流动海水中的缝隙腐蚀试验<sup>[6]</sup>。

国内外常用镍铝青铜的合金成分和性能如表 1 所列。

表 1 海水泵用铸造镍铝青铜的合金成分和力学性能

国家	标准名称	牌号	主要成分/%					力学性能		
			Cu	Al	Ni	Fe	Mn	$\sigma_b$ /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	$\delta_5$ /%
美国	ASTM B148-1993	C95800	余	8.5/9.5	4.0/5.0	3.5/4.5	0.8/1.5	$\geq 607$	$\geq 240$	$\geq 15$
英国	NES747-part2(海军工程标准)	余	8.8/9.5	4.5/5.5	4.0/5.5	0.75/1.3				
		BS 1400-1985	AB2	余	8.8/10	4/4.5	4/5.5	$\leq 1.5$	$\geq 640$	$\geq 250$
德国	DIN 1714	G-CuAl9Fe4Ni4	余	7.0/11	3.0/6.0	2.0/6.0	0.5/4.0	$\geq 588$	$\geq 245$	$\geq 16$
俄罗斯	ГОСТБРА10X4H4M4		余	8.0/10	4.0/5.0	4.0/5.0	1.0/3.0	$\geq 607$	$\geq 245$	$\geq 20$
日本	JIS H5114	AlB C3	余	8.5/10.5	3.0/6.0	3.0/6.0	$\leq 1.5$	$\geq 588$	/	$\geq 15$
中国	GB1176	ZCuAl9Fe4Ni4Mn2	余	8.5/10	4.0/5.0	4.0/5.0	0.8/2.5	$\geq 630$	$\geq 250$	$\geq 16$

表 1 所列的镍铝青铜合金 ZCuAl9Ni4Fe4Mn2 具有优良的耐海水腐蚀性能,但其自然腐蚀电位与管系材料 B10 管材之间有差异,其铸造工艺也不够稳定,铸造产品合格率偏低。

### 3 合金成分对腐蚀性能和金相组织的影响

简单的铝青铜仅含有铜和铝两种元素,是一种单相组织( $\alpha$ 相),最高铝含量可达 8%。当铝含量超过 8% 时,会生成第二相( $\beta$ 相),形成  $\alpha$ - $\beta$  双相合金。形成  $\beta$  相会使铝青铜的腐蚀性能下降,双相铝青铜的耐均匀腐蚀性比单相铝青铜的略低,耐冲刷腐蚀性则优于单相铝青铜的<sup>[7]</sup>。

值得注意的是,当  $\alpha$ - $\beta$  双相铝青铜从 600°C 以上冷却时,如果冷却速度太慢,在 565°C  $\beta$  相会分解为  $\alpha$  相和  $\gamma$  相的混合物。 $\gamma$  相的铝含量比  $\beta$  相的高,对腐蚀的敏感程度与黄铜中的  $\beta$  相十分相似。当  $\gamma$  相连接成网状结构后,合金的腐蚀侵蚀敏感增大,耐腐蚀性能下降;不连续、孤立的  $\gamma$  相发生表面腐蚀,但并不侵入合金之中<sup>[8]</sup>。

英国海军研究铝含量为 8.5%~9.5% 的铜铝合金发现,当铝含量低于 9.1% 时,可以避免形成  $\gamma$  相;铝含量为 8.7%~9.1% 的合金的腐蚀行为与冷却速度有关,在这一成分范围内的  $\gamma$  相,即使在工业生产最慢的冷却速度下,也是不连续的;快速冷却可防止在较高铝含量的合金中生成  $\gamma$  相<sup>[9]</sup>。

在简单铝青铜中添加足够量的铁或镍,不仅可以抑制  $\gamma$  相的形成和结网,而且能起到细化晶粒的作用。当铁含量达到 2% 时,可以防止在截面直径小于 75 mm 的铸件内形成  $\gamma$  相网状结构<sup>[10]</sup>。

较高强度的镍铝青铜(AB2 等)在冷却过程中会发生相变,即在 950~750°C 的温度范围内,转变为  $\alpha$ + $\kappa$  相。这些合金在凝固开始时全是  $\beta$  相,当温度下降到 900°C 左右时,开始从  $\beta$  相中析出呈玫瑰状的、粗大的  $\kappa$  相。在较低温度下,残余的  $\beta$  相转变为  $\alpha$ + $\kappa'$  相, $\kappa'$  相呈层状结构。在随后冷却至室温的过程中,在  $\alpha$  相的晶粒中有细小的  $\kappa'$  相, $\kappa'$  相呈弥散分布,其成分不定,可含有铝、镍、铁或锰。这些  $\kappa$  相的形成会消耗合金中的铝元素,能有效地抑制  $\gamma$  相的形成,从而提高合金的耐腐蚀性能。镍铝青铜中一般不出现  $\gamma$  相,因此镍铝青铜具有极佳的耐腐蚀性能。为了确保  $\kappa$  相本身的腐蚀抗力,镍含量一般要超过铁含量,锰含量一般不超过 1.3%<sup>[11]</sup>。

铜和镍铜合金 400 用作现行阀门材料的替代材料。研究结果表明,这些钝化膜形成材料提高了合金对大多数形式腐蚀的抗力及其与钛合金的电流腐蚀的抗力,并在 1999 年完成了对这组候选合金在静止和流动海水中的缝隙腐蚀试验<sup>[6]</sup>。

国内外常用镍铝青铜的合金成分和性能如表 1 所列。

镍铝青铜(AB2)在整个凝固过程中形成两种前初晶相。这两种前初晶相( $K_1$ )的析出数量和形成温度取决于合金在 AB2 规定的范围内的成分。这两种前初晶相是在原铜基固溶体开始凝固之前从熔体中形成的,分别称为 1 型和 2 型前初晶相,具有不同的高温稳定范围,其范围与合金成分有关。稳定成分范围随 Fe/Ni 成分比率增大而增宽。2 型前初晶相是一种潜在的晶粒细化剂。在某些应用场合,特别是在考虑延性时,已经发现可通过使 Ni/Fe 成分比率大于 1 来限制前初晶相的形成。1082~1148°C 是前初晶相出现的温度范围,1113~1104°C 和 1104~1089°C 分别是白亮的(1 型)前初晶相和灰青色的(2 型)前初晶相出现的温度范围。如果把熔体成分能控制得使前初晶相在高温下不稳定,在液相线几度以上,使 2 型前初晶相保持稳定,那么就能获得晶粒细化和铁局部偏析最小的理想组合<sup>[12]</sup>。

增多镍含量,合金的腐蚀电位向正方向移动,加入铝使合金的腐蚀电位向负的方向移动。铁在铜中的固溶度较小,只有在高温下才有一定的固溶度,随着温度下降而析出。加入适量的铁有利于晶粒细化,并和铝、镍生成金属化合物而析出,有利于提高耐冲刷腐蚀性。铁含量过多,会降低腐蚀电位,从而影响合金的耐腐蚀性能<sup>[13]</sup>。

镍铝青铜的耐腐蚀性能主要与表面形成的保护膜有关。常用的合金如不锈钢等大多数都有缝隙腐蚀倾向,铝青铜缝隙腐蚀倾向不大,且是不严重的脱成分腐蚀,对合金的强度和表面光洁度影响不大。铝青铜在大气条件下是最不退色的铜合金,其外观无严重的损坏,力学性能也下降很少。高铝含量的铝青铜,脱铝腐蚀曾引起较为广泛的关注,但如今已经不再成为问题。通过控制成分、铸造冷却速度和加工温度,可确保获得特定的金相组织,这种金相组织在正常使用条件下,不发生明显的脱铝腐蚀<sup>[14]</sup>。

镍铝青铜(Cu-10Al-5Ni-5Fe)中非平衡马氏体相(残余  $\beta$  相),是随  $\alpha$  晶粒一起析出的,是一种粗大的铸态组织。当把合金加热到 675°C 回火处理时,这种富含 NiAl 析出物的马氏体会转变形成高温体心立方的  $\beta$  相,在 675°C 保温后,这种相会逐渐分解为 NiAl 和  $\alpha$  相。这些析出物可在  $\alpha$  基体中以板条方式形核或在已经存在的  $Fe_3Al$  颗粒上形核<sup>[15]</sup>。

Schussler 等测量了铸造镍铝青铜在人造海水和氯化钠溶液中的电化学腐蚀速率,用旋转电极在特定的水动力条件下对

不同流速条件下膜的形成及在新表面和钝化态下的反应动力学进行了评价。用X射线技术和俄歇电子显微镜研究了在人造海水中形成的腐蚀产物膜的结构,研究结果表明,腐蚀产物膜主要由氧化铝组成,能够成为离子传输通过腐蚀产物膜的屏障。氧化亚铜在腐蚀产物膜外侧富集可以引起钝化,通过降低氧还原反应的电子传输动力而以阴极方式钝化<sup>[16]</sup>。

Schussler 等还测定了镍铝青铜在有硫化物污染和无硫化物污染的合成海水中的电化学腐蚀速率。用旋转电极研究了由于硫化物污染而使保护性钝化膜破坏致使腐蚀电流增大及其反应动力学的变化。用X光衍射、俄歇电子谱仪和X光电子谱仪研究了腐蚀层的结构。在硫化物污染的海水中钝化性能下降的原因主要与腐蚀产物膜中形成硫化铜有关,这能加快氧还原反应中的电子传输过程。据此可以认为,总的腐蚀率是一种阴极反应控制过程,暴露在硫化物污染中的高腐蚀率与(海水)流速密切相关,腐蚀电流增大直接与腐蚀层中硫化物含量有关<sup>[17]</sup>。

Ateya 研究了单相α铝青铜在3.4%NaCl溶液中的腐蚀行为,结果显示,自由腐蚀条件下形成的腐蚀产物膜好像是一种复膜,其内膜由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成,外层由Cu<sub>2</sub>O、Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl和Cu(OH)Cl组成。X射线测量发现:①Cu(111)晶面优先发生腐蚀。②在开路条件下,Cu<sub>2</sub>O形成得很快,并随时间延长逐步长大;但Cu(OH)Cl是9天以后通过显微镜发现的,又经过了很长时间,才用X射线测量出来。③CuCl<sub>2</sub>仅在阳极电位下形成,比自由腐蚀电位高很多,在自由腐蚀条件下没有检测到。④附着在合金表面的腐蚀产物的化学成分与那些从腐蚀面上剥离下来的腐蚀产物的成分有相当大的差异<sup>[18]</sup>。

Hossani 研究了含钼不锈钢与B10、B30和铝青铜在阿拉伯湾水域的电偶腐蚀行为,结果显示,不锈钢阴极比铜合金阳极更容易极化,电偶电位与阳极的开路电位非常接近。在B10、B30组成的合金电偶中,阴极极化随着阴阳极面积比的增大而轻微下降,而铝青铜组成的电偶则不受影响。在面积比为0.36~6的范围内,铜基合金的腐蚀率随面积比增大而线性增大。B10、铝青铜组成的合金电偶的腐蚀率相同,比B30组成的合金电偶的腐蚀率高。在任一情况下,腐蚀率都随温度的升高而增大,在50℃时达到最大,超过这一温度,由于氧从溶液中逸出,腐蚀率急剧减小。搅拌会增大电流腐蚀,这是因为搅动会增加氧向阴极的输送,并将腐蚀产物从阳极表面除去<sup>[19]</sup>。

#### 4 结语

镍铝青铜不仅具有优异的耐应力腐蚀开裂、耐腐蚀疲劳性能、耐侵蚀腐蚀、耐空泡腐蚀、耐海生物污损等性能,还具有优异的导热、导电性能,以及良好的耐磨损性能、焊接性能和抗海生物污损能力。镍铝青铜的价格远远低于超级双相不锈钢或超级奥氏体不锈钢。因此,从性能价格比的角度考虑,镍铝青铜都是海水泵用材料的主要候选材料,目前主要用于舰艇消防龙头、泵、阀、脱盐装置和海水阀门,在其它领域的应用正在逐渐增多。

不过镍铝青铜也有两个缺点,一是在污染海水中的耐腐蚀性能下降,二是对选相腐蚀比较敏感。此外,镍铝青铜与常用管系材料B10管材的腐蚀电位有差异,其铸造工艺不够稳定,铸造产品合格率偏低,因此,有必要对镍铝青铜及其铸造工艺进行深入研究,以获得一种性能优良、产品合格率高、工艺稳定性好的新型镍铝青铜,以满足海水管系用材的需求。在研制新型镍铝青铜时:

(1) 调低铝含量,一方面可降低熔铸过程中氧化铝夹杂数量,提高铸件致密度;另一方面,可防止发生脱铝腐蚀,提高合金

的耐蚀性。

(2) 提高合金的镍含量,适当控制铁含量,以降低海水管系的电偶腐蚀倾向。

(3) 控制合金的锰含量,改善合金熔体的致密性。

(4) 添加微量稀土元素或少量的硅、铬,以改善合金的流动性能。

#### 参考文献

- 1 Tuthill H. Guidelines for the use of copper alloys in sea water. *Mater Performance*, 1987, 26(9): 12
- 2 Gilbert P T. Corrosion resisting properties of 90/10 copper nickel iron with particular reference to offshore oil and gas applications. *Brit Corros J*, 1979, 14(1): 20
- 3 杨世伟. 舰船材料的电偶腐蚀研究. *哈尔滨工程大学学报*, 2000, 20(6): 34
- 4 吴仁荣. 舰船动力泵材料选用问题的讨论. *舰船科学技术*, 2001, (1): 52
- 5 Oldfield J W, Masters G W. Comparison of performance of nickel aluminium bronze, dulex stainless steel and Hi-Ni casting in seawater environment. CDA Publication TN42, 1996. 40
- 6 Aylor D J, Hays R A, Ferrara R J. Crevice corrosion performance of candidate naval ship seawater valve materials in quiescent and flowing natural seawater. *CARDIVNSWC-TR-61-98-29*, 1999
- 7 Couture A. Literature Survey on the Properties of Cast Ni-Al and Mn-Ni-Al bronzes. *Inst Cast Met J*, 1981, 6(2): 33
- 8 Culpan E A, Rose G. Micro-structural Characterisation of Cast Nickel Aluminium Bronze. *J Mater Sci*, 1978, (12): 1647
- 9 Copper and Copper Alloy Castings: Properties and Applications, CDA Publication TN42, 1991. 40
- 10 Wysiiecki M, Labuc L. Optimisation of Chemical Composition of Five-Component Aluminium Bronze for the production of Ship's Propellers. *Int J Mats & Prod Technol*, 1990, 5(4): 327
- 11 Pini G, Weber J. Materials for Pumping Sea Water and Media with High Chloride Content. *Pumps*, 1979, 158(11): 530
- 12 Feest E A, Cok I A. Pre-primary phase formation in solidification of nickel-aluminium bronzes. *Met Technol*, 1983, 10(4): 121
- 13 李震夏, 等. 世界有色金属材料成分与性能手册. 北京: 冶金工业出版社, 1992
- 14 Culpan E A, Rose G. Corrosion Behaviour of Cast Nickel Aluminium Bronze in Sea Water. *Brit Corros J*, 1979, 14(3): 160
- 15 Parvizi M S, et al. Behaviour of 90-10 Cupronickel in sea water. *Int Mater Rev*, 1988, 33(4): 164
- 16 Schussler A, Exner H E. The Corrosion of Nickel Aluminium Bronzes in Sea Water: I. Protective Layer Formation and the Passivation Mechanism. *Corros Sci*, 1993, 34(11): 1793
- 17 Schussler A, Exner H E. Corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater I. The corrosion mechanism in the presence of sulphide pollution. *Corros Sci*, 1993, 34(11): 1803
- 18 Ateya B G, Ashour E A, Sayed S M. Corrosion of alpha-Al bronze in saline water. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(1): 71
- 19 Hossani A L, Saber H I, et al. Galvanic corrosion of copper-base alloys in contact with molybdenum-containing stainless steels in Arabian Gulf water. *Desalination*, 1997, 109(1): 25

(责任编辑 张汉民)