



中国腐蚀与防护学会著作出版基金

海洋工程用铜合金腐蚀 数据手册

郑玉贵 马爱利 主编

非外借



化学工业出版社



中国腐蚀与防护学会著作出版基金

海洋工程用铜合金腐蚀 数据手册

郑玉贵 马爱利 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书全面总结了海洋工程用铜合金的特点、分类和牌号、腐蚀类型和腐蚀性能以及海工环境应用等相关技术和研究数据,分别对紫铜、黄铜、青铜、白铜四大类海洋工程用铜合金从其牌号、成分、组织结构/热处理制度、腐蚀形式、腐蚀机理、耐蚀性影响因素、研究新趋势与新技术等多方面进行了详细介绍,总结了国内外近30年来铜合金海工环境腐蚀和应用的相关数据。

本书适合舰船和海洋工程用铜合金的加工、使用、研究等相关领域的工程技术人员和科研人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

海洋工程用铜合金腐蚀数据手册/郑玉贵,马爱利主编.
北京:化学工业出版社,2017.9
ISBN 978-7-122-30211-3

I. ①海… II. ①郑… ②马… III. ①海洋工程-工程材料-铜合金-腐蚀-数据-手册 IV. ①P754.5-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 165679 号

责任编辑:刘丽宏 段志兵
责任校对:王素芹

文字编辑:孙凤英
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:三河市延风印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张17½ 字数445千字 2018年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址:<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00 元

版权所有 违者必究

前言

当前我国正处于经济结构转型的关键期，潜力无限的海洋经济无疑将成为未来经济发展的新增长点。发展海洋经济离不开海工装备的大规模应用，海工装备功能的实现依赖于材料技术，然而海洋工程设施和装备长期处于苛刻的海洋环境中，材料的耐蚀性能具有举足轻重的作用。

铜合金是一种重要的海洋工程用材料，它包括用于船舶、海上采油平台、滨海电厂和海水淡化工厂等的海水冷却系统的各种白铜，以及用于船舶螺旋桨的各种青铜、黄铜等。海水冷却系统一般由泵、阀门、管线和热交换器等金属部件组成，由于长期输运海水作为冷却介质，必然面临海水腐蚀的严峻挑战。船舶螺旋桨的大型化使其铸造缺陷更加突出，加之舰船高速化的发展趋势，进一步加剧了螺旋桨的空蚀、冲蚀和腐蚀问题。目前，我国船用换热器、冷凝器、螺旋桨等铜合金部件制造业的水平还有待提高，国产的船用铜合金部件与国外知名厂家的产品相比质量水平偏低，耐蚀性较差，使用寿命偏短。

为把我国从铜合金加工大国提升为加工强国，满足我国造船和海洋工程建设的需要，我国已把铜加工材料纳入了国家创新、国家安全工程的关键材料，启动的 17 个重大专项中有 9 项涉及铜加工材料，“有色金属工业十二五规划”重点科研项目中有 6 项关于铜加工材料，其中一项专门针对耐蚀铜合金。

从事海洋工程的科研和技术人员，不仅要积极投入到科技攻关项目中去解决铜合金材料的有关难题，也要系统掌握大量资料、数据，要了解和熟悉有关铜合金在海洋环境中服役的多方面知识和信息，包括铜合金材料本身的知识，海水环境的腐蚀特点及合金部件承受的工况条件等。虽然铜合金的海水腐蚀已经有很长时间的研究历史，也积累了大量数据，但这些数据分散于各种手册和文献之中，并没有得到很好的归纳和总结，对于海洋工程技术人员和相关科研人员来说，查阅起来很不方便。另外，随着冶金技术的发展，原有种类铜合金的质量都有了显著提高，铜合金新材料和涂层制备新技术也不断涌现，这些铜合金新材料和新型涂层的海水腐蚀数据主要分散于最新的期刊或会议文献之中，已有的海水腐蚀数据手册当然无法反映这些变化。因此，急需将各种舰船与海洋工程用铜合金的最新海水腐蚀数据进行收集、整理和归纳，建立铜合金海水腐蚀数据库，编著最新的铜合金海水腐蚀数据手册和研究进展。

编者正是基于上述背景需求编写了本书。书中第 1 章概述了舰船和海洋工程用铜合金的应用、分类和牌号、冶金学、腐蚀性能及腐蚀类型，第 2 章至第 5 章分别对紫铜、黄铜、青铜、白铜四大类海洋工程用铜合金从其牌号、成分、组织结构/热处理制度、腐蚀形式、腐蚀机理、耐蚀性影响因素、研究新趋势与新技术等多方面进行了详细论述，其中

还包含从 20 世纪 90 年代以来在国内外多个期刊或会议论文中发表的有关紫铜、黄铜、青铜、白铜四大类铜合金的最新研究成果和实验数据，对于舰船和海洋工程用铜合金的加工、使用、研究等相关领域的工程技术人员和科研人员具有重要参考价值。

全书第 1 章由郑玉贵、姚治铭编写，第 2 章由胡红祥、马爱利编写，第 3 章由张连民编写，第 4 章由宋元宁、郑玉贵编写，第 5 章由马爱利、郑玉贵编写。

感谢国家重点基础研究发展计划项目（2014CB643300）、国家材料环境腐蚀平台专项项目和中国腐蚀与防护学会著作出版基金对本书的资助；感谢国家材料环境腐蚀平台为本书提供了有力的数据支持；感谢北京有色金属研究总院的赵月红高工和钢铁研究总院舟山海洋腐蚀研究所的金威贤所长对本书初稿提出的诸多有益的修改意见；特别感谢国家材料环境腐蚀平台主任李晓刚教授对本书编写过程的关心、鼓励和支持。

鉴于编者学识水平有限，书中不足之处难免，谨请同行专家、学者和读者斧正。

编者

目录

第1章 概论	1
1.1 铜和铜合金在舰船和海洋工程中的应用	1
1.2 铜及其合金的分类、牌号和标准化	2
1.3 铜合金的合金化原则、组织结构与相变	3
1.4 舰船和海洋工程用铜合金的腐蚀	4
1.4.1 海洋环境的腐蚀特性	4
1.4.2 铜及铜合金在海洋环境中的耐蚀性	5
1.4.3 铜合金的局部腐蚀类型	6
参考文献	10
第2章 紫铜在海水中的腐蚀行为和数据	11
2.1 紫铜在海水中的腐蚀行为	11
2.1.1 常见海洋工程用紫铜的牌号和成分	11
2.1.2 紫铜的组织、力学性能和热处理	13
2.1.3 海洋工程用紫铜的常见腐蚀类型	16
2.1.4 海洋工程用紫铜的腐蚀产物膜	17
2.1.5 影响紫铜耐蚀性能的因素	17
2.1.6 研究新趋势、新技术	18
2.2 紫铜在海水中的腐蚀数据	20
参考文献	34
第3章 黄铜在海水中的腐蚀行为和数据	36
3.1 黄铜在海水中的腐蚀行为	37
3.1.1 常见海洋工程用黄铜的牌号及成分	37
3.1.2 热处理对黄铜组织、性能的影响	39
3.1.3 海洋工程用黄铜的常见腐蚀类型	47
3.1.4 黄铜的腐蚀产物膜	53
3.1.5 影响黄铜耐蚀性能的因素	56
3.1.6 研究新趋势、新技术	60
3.2 黄铜在海水中的腐蚀数据	63
参考文献	136

第 4 章 青铜在海水中的腐蚀行为和数据	139
4.1 青铜在海水中的腐蚀行为	139
4.1.1 青铜的分类	139
4.1.2 青铜的损伤形式	147
4.2 青铜在海水中的腐蚀数据	164
参考文献	212
第 5 章 白铜在海水中的腐蚀行为和数据	216
5.1 白铜在海水中的腐蚀行为	217
5.1.1 铜-镍合金的成分、组织与热处理	217
5.1.2 铜-镍合金的牌号	218
5.1.3 铜-镍合金中各合金元素的作用	220
5.1.4 铜-镍合金的腐蚀形式	222
5.1.5 铜-镍合金在海水中的腐蚀机理	224
5.1.6 铜-镍合金在海水中的腐蚀产物膜	226
5.1.7 铜-镍合金在海水中耐蚀性的影响因素	230
5.1.8 研究新趋势、新技术	232
5.2 白铜在海水中的腐蚀数据	234
参考文献	269

第 1 章

概论

1.1 铜和铜合金在舰船和海洋工程中的应用

铜及其合金具有优良的导电、导热和耐腐蚀性能，又具有良好的力学性能和加工成形性，它们还能被循环利用，所以被广泛地应用于人类的生产和生活各个领域。它们是人类最早使用的金属材料之一，距今已有近五千年的历史。随着时代的进步，科学技术的发展，铜及其合金应用更为广泛，涉及电子、电力、汽车、舰船、交通、通信、家电、建筑、冶金、人类生活等。根据国际铜业协会的统计，各部门使用的铜材的比例如图 1-1 所示，而铜加工材各消费品种比例如图 1-2 所示^[1]。但归纳其在各部门的用途，主要集中在制作导电和热交换两大方面的部件。

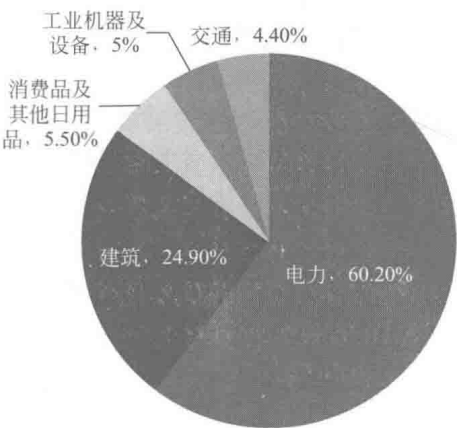


图 1-1 各部门使用的铜材的比例

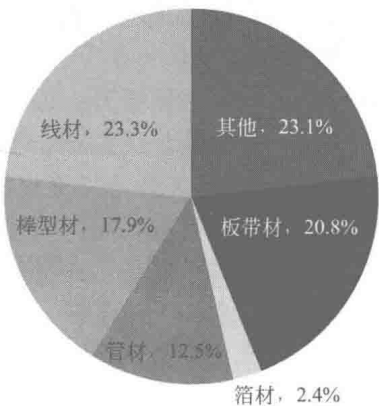


图 1-2 铜加工材各消费品种比例

舰船和海洋工程中所用的关键部件，需要具备优良的耐海水腐蚀性能，而铜及铜合金恰恰具有优良的耐海水腐蚀性、防止海生物生长和附着性能，加之铜合金还具有其他优良的综合性能，使它们成为这类工程中不可或缺、甚至不可替代的材料。

舰船和海洋运输船使用铜及铜合金制备的主要部件有各类导线、海水管路和阀门、热交换器、冷凝器、加热器、螺旋桨等，表 1-1 列出了其主要用途，铜材用量相当于钢材用量的 3%~5%^[2]。热交换管在造船工业中用量最多，我国每年的需求量约为 6 万吨，到 2020 年我国有望成为世界造船强国，届时铜合金用材将稳步攀升。

表 1-1 舰船重要用铜部位举例

部位名称	使用铜材特征
电力供应	电机、变压器、输配电、照明用铜导线、电缆 铜及铜合金牌号 TU1、TU2、T2
信息传递	视频电缆、导线、电脑接插元件、开关、波导管
海水管路	管路、法兰、阀门、波纹管 铜合金牌号 TP2、BFe10-1-1、HNi5B-3、QSn8 典型规格 $\phi 308\text{mm}\times 4\text{mm}$ 、 $\phi 285\text{mm}\times 5\text{mm}$ 、 $\phi 57\text{mm}\times 3\text{mm}$ 、 $\phi 25\text{mm}\times 2\text{mm}$
螺旋桨	桨叶、桨帽 铜合金 QMn14-8-3-2(Mn14%、Al8%、Fe3%、Ni2%)
热交换装置	主冷凝器、辅冷凝器、加热器、冷却器、空调管板、冷凝管、水室 铜及合金牌号：TP2、HA177-2、BFe30-1-1、BFe10-1-1、HSn62-1 冷凝管代表规格为 $\phi 10\text{mm}\times 1\text{mm}\sim 25\text{mm}\times 1\text{mm}$
舰船动力装置	航母飞机弹射装置用铜合金、船舶全电推动系统用铜合金、超导体用铜

在海洋工程里，铜合金主要用于海水淡化、海盐生产、海上石油开采、滨海电站等。在多级闪蒸海水淡化装置中，铜合金冷凝管是关键材料。近十年随着海水淡化装置增多，铜管需求量大幅增加，据估计 2010 年至 2020 年的十年中，需求总量在 8 万吨左右^[3]。但是，目前我国船用换热器、冷凝器、螺旋桨等铜合金部件制造业还有待改进，国产的船用铜合金部件与国外知名厂家的产品相比质量水平偏低，耐蚀性稍差，使用寿命偏短。它们一旦被腐蚀破坏，就会影响设备的正常运行，从而导致船舶在航率降低和运营成本上升，甚至威胁整船的安全。近年来在一些电厂也发生过铜镍合金管的腐蚀泄漏事故，造成重大经济损失。在电厂，一旦发生铜管泄漏和腐蚀，往往采用停机更换铜镍合金管的方法，这一方面会因更换铜管材料造成一定的直接经济损失，而停机造成的发电损失将更为巨大，由于突然停机甚至可能造成电网瘫痪，对社会造成巨大影响。

为把我国从铜加工大国提升为加工强国，满足我国造船和海洋工程建设需要，我国已把铜加工材料纳入了国家创新、国家安全工程的关键材料^[4]，启动的 17 个重大专项中有 9 项涉及铜加工材料，“有色金属工业十二五规划”重点科研项目中有 6 项关于铜加工材料，其中一项专门针对耐蚀铜合金，另有一项针对耐磨铜合金。

从事海洋工程的科学和技术人员，不仅要积极投入到科技攻关项目中去解决铜合金材料的有关难题，也要积累掌握大量资料、数据，要了解和熟悉多方面的知识和信息，包括铜合金材料本身的知识，海水环境的腐蚀特点及合金部件承受的工况条件等，以下将分别给予简短介绍。

1.2 铜及其合金的分类、牌号和标准化

我国铜及铜合金习惯按色泽分类，一般分为四大类。紫铜，指纯铜，主要品种有无氧铜、普通紫铜、磷脱氧铜、银铜；黄铜，指以铜与锌为基础的合金，又可细分为简单黄铜和复杂黄铜，复杂黄铜中又以第三组元冠名，如镍黄铜、硅黄铜、铅黄铜、铁黄铜；青铜，指除铜-镍、铜-锌合金以外的铜基合金，主要品种有锡青铜、铝青铜、硅青铜、特殊青铜（又称高铜合金）；白铜，指铜镍系合金。

对这四类铜及铜合金，国家制定了四大类标准。其一为基础标准，其中 GB/T 5231—2012 规定了加工铜及铜合金的化学成分及产品形状；其二为化学分析方法标准；其三为理化

性能试验方法,其中包括了电阻系数、超声波探伤、涡流探伤、残余应力、脱锌腐蚀、无氧铜含氧量、断口、晶粒度等测定方法;其四为产品标准,其中包括阴极铜、电工用铜线锭、铸造黄铜锭、铸造青铜锭、粗铜、铜-铍中间合金、铜精矿以及铜合金加工材标准。

铜合金的牌号分国内标准和国际标准,每类合金都包含了很多种牌号,具体将在以后的章节中叙述。

1.3 铜合金的合金化原则、组织结构与相变

合金元素对铜及铜合金的组织结构和性能的影响是很复杂的,有正面的影响和负面的影响,很多情况下表现出对某种性能有益,而对另一种性能却有害,当多种元素同时加入时还有交互作用,情况就显得格外复杂,但有些合金化原则是很成熟和肯定的,需要遵从:

所有与铜形成固溶体的合金元素,无一例外都会降低铜的电导率和热导率。

在铜中固溶度很低的合金元素,由于随着温度的下降,这些合金元素或以单质,或以金属化合物的形式析出,这样铜合金的强度得到弥散强化而且还能保持高的导电导热性,这也是高强高导合金的合金化原则之一。其中 Cu-Fe-P、Cu-Ni-Si、Cu-Cr-Zr 系合金是著名的高强度高导铜合金。

普通耐蚀铜合金的组织以单相为主,因为出现多相组织时,各相之间会产生电位差,从而出现相间腐蚀,为此,合金化的原则是加入的元素在铜中应该有极大的固溶度,最好是无限固溶,在工程应用中,单相黄铜、单相青铜、白铜都具有优良的耐蚀性。

铜基耐磨合金组织中通常存在软相和硬相。因此合金化原则是确保加入的元素有一部分溶于铜中,还希望有硬相析出,铜合金中典型的硬相有 Ni_3Si 、 FeAlSi 化合物等。

有的合金元素的加入可以改变铜的颜色,加入不同含量的锌、铝、锡、镍等元素使铜合金颜色发生红—青—黄—白的变化。合理地控制合金元素的含量会获得仿金和仿银合金。

有的合金元素对性能有针对性改善,如 Cu-Mn 系合金可提高铜的阻尼性能, Cu-Zn-Al、Cu-Al-Mn 系合金具有一定的形状记忆性能。

为了改善铜合金的应力腐蚀或脱成分腐蚀和冲刷腐蚀性能,会采取相应的合金化措施,这些将在后面腐蚀类型中列举。

在满足性能要求的前提下,铜合金化所选用的元素应该是常用、廉价、环保的,并尽量做到多元少量,合金原料能综合利用,合金化后的铜合金除满足使用性能应尽量具有优良的加工成形性能。

铜及其合金材料的成分确定后,其后的加工过程(冶炼、热冷加工、热处理、焊接等)就决定了该材料的金相组织结构,而材料的组织结构对性能有着重大的影响。

材料的初始组织是铸造组织,一般由柱状晶、等轴晶所组成,压力加工后铸造晶粒被破坏,并沿着加工方向被拉长,在热加工和热处理过程中,这些被破碎的晶粒发生多边化、再结晶、聚集再结晶,同时随着温度的下降,还伴随着固态相变,这时材料的晶粒大小、均匀程度、晶粒取向,合金相的形态、大小、组成、分布等,都对材料的性能有着决定性的影响。一般而言,晶粒及析出相细小、均匀、没有方向性,则材料的综合性能优良,这对任何一类铜合金都有大致相同的规律。但每类铜合金的组织结构与相变的具体细节却是不同的,所以每类合金的性能也各不相同。

研究相变的基础是合金的相图,相图表示在平衡状态下合金成分、温度、合金相之间的关系。在实际工况下要达到平衡状态是很困难的,所以实际相图与平衡相图相比会发生变化,但规律和趋势是普遍遵循的。

铜合金相图有二元、三元、四元和多元,其中铜合金的二元相图中合金成分在不同温度发

生的主要相变过程有：

铜合金液相向固相转变过程中有固溶体析出、共晶、包晶等相变，铜合金在固态下可以发生固溶体分解、共析转变、包析反应等相变，还有共格分解和马氏体转变等相变。表 1-2 是重要铜合金相变的举例。表 1-3 则给出了铜锌合金随锌含量变化所形成的不同相。

表 1-2 重要铜合金相变举例

合金系	相变反应公式	合金系	相变反应公式
Cu-Ag	$L_{71.9} \xrightarrow{780^{\circ}\text{C}} \alpha_{7.9} + \alpha_{91.2}$	Cu-Sn	$\delta_{32.5} \xrightarrow{350^{\circ}\text{C}} \alpha_{11} + \beta_{35}$
Cu-Al	$L_{8.5} \xrightarrow{1037^{\circ}\text{C}} \alpha_{7.5} + \beta_{9.5}$ $\beta_{11.5} \xrightarrow{565^{\circ}\text{C}} \alpha_{9.5} + \gamma_{15.6}$	Cu-Zn	$L_{37.5} + \alpha_{32.5} \xrightarrow{903^{\circ}\text{C}} \beta_{36.8}$ $L_{59.8} + \beta_{56.3} \xrightarrow{835^{\circ}\text{C}} \gamma_{59.8}$ $\beta_{48.9} \xrightarrow{465^{\circ}\text{C}} \beta_{48.9}$ 有序转变
Cu-Sn	$L_{25.5} + \alpha_{13.5} \xrightarrow{798^{\circ}\text{C}} \beta_{22.0}$ $\beta_{24.6} \xrightarrow{585^{\circ}\text{C}} \alpha_{15.8} + \gamma_{25.4}$ $\gamma_{27.0} \xrightarrow{520^{\circ}\text{C}} \alpha_{15.8} + \delta_{32.4}$	Cu-Cr	$\alpha_{0.65} \xrightarrow{1070^{\circ}\text{C} \rightarrow 400^{\circ}\text{C}} \alpha_{<0.03} + \text{Cr}$
		Cu-Zr	$\alpha_{0.15} \xrightarrow{965^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}} \alpha_{<0.01} + \text{ZrCu}_3$

表 1-3 铜-锌合金不同锌含量形成不同的相

锌含量(原子分数)/%	相的名称	电子化合物		晶格类型	晶格常数/Å
		分子式	价电子数比原子数		
0~38	α	—	—	面心立方	3.608~3.693
45~49	β	CuZn	3/2	无序体心立方	2.942~2.949
	β'	—	—	有序体心立方	
56~66	γ	Cu ₅ Zn ₈	21/13	有序体心立方	8.83~8.85
74.5~75.4	δ	CuZn ₃	7/4	有序体心立方	3.006~3.018
77~86	ϵ	CuZn ₃	7/4	密集六方	2.74~2.76
98~100	η	—	—	密集六方	2.172~2.659

注：1Å=0.1nm，下同。

在相变研究中可发现，纯铜和白铜的相组织比较单纯，它们都是单一的 α 相，晶体结构则为面心立方体，而广泛使用的简单黄铜按结构可分为 α 、 $\alpha + \beta$ 、 β 三种，复杂黄铜、青铜的相图表现很复杂，会随合金成分的变化而有不同的相图和不同的合金相。典型的黄铜和青铜的相图在后面章节说明。

1.4 舰船和海洋工程用铜合金的腐蚀

1.4.1 海洋环境的腐蚀特性

海水是一种电解质溶液，溶有一定的氧，含盐量、海水电导率、溶解物质、pH 值、温度、海水流速和海生物等都会对腐蚀产生影响，这就决定海水腐蚀的电化学特征：①海水中的氯离子等卤素离子能阻碍和破坏金属的钝化；②海水腐蚀的阴极去极化剂是氧，阴极过程是腐蚀反应的控制性环节；③海水腐蚀的电阻性阻滞较小，异种金属的接触能造成显著的电偶腐蚀；④在海水中由于钝化的局部破坏，很容易发生点蚀和缝隙腐蚀等局部腐蚀。

所谓海洋环境是指从海洋大气到海底泥浆这一范围内任一种物理状态，包括海洋大气区、飞溅区、潮汐区、全浸区、海泥区，每个区带都有其特有的腐蚀环境，铜及铜合金在同一海域的不同区域内的腐蚀性是不同的，如图 1-3 所示。而全球不同地区的海洋，表现的腐蚀性也有差异，这些差异是由以下的腐蚀因素造成的：温度、风速、流速、日照、盐度、pH 值、海生物种类等，可归纳为化学因素、物理因素、生物因素，如表 1-4 所示。

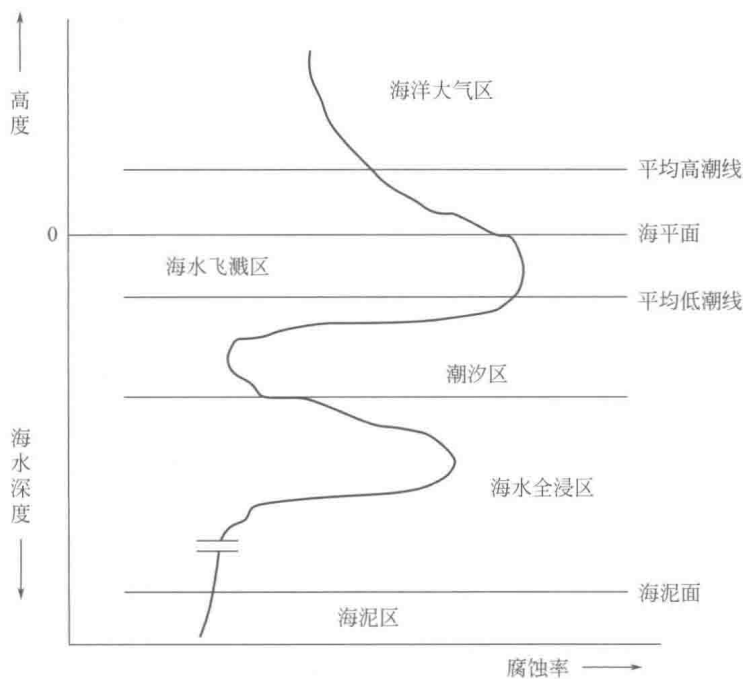


图 1-3 海洋腐蚀环境划分示意图

表 1-4 海水环境中的诸因素

化学因素	物理因素	生物因素
溶解的气体(氧、二氧化碳)	流速	生物污损(硬壳型、无硬壳型、迁移和半迁移型)
化学平衡	空气泡	植物的活力(氧的产生、二氧化碳的消耗)
盐度	悬浮泥沙	动物的活力(氧的消耗、二氧化碳的产生)
pH 值	温度	
碳酸盐溶解度	压力	

而对于舰船或海洋工程中某一具体部件，尽管它们处于海洋环境这个大环境中，但部件的实际使用工况可能更需要考虑。铜及铜合金海水管系材料腐蚀破损的主要腐蚀环境有：系统运行期间的流动海水冲刷腐蚀，管内排空及关闭期间的滞留海水腐蚀、沉积腐蚀，异金属间电偶腐蚀，法兰间的缝隙腐蚀，焊缝腐蚀，以及污染海水造成的腐蚀破坏。在流动海水体系中，与其他腐蚀类型相比，冲刷腐蚀是最重要的，导致管路腐蚀破损频率最高，造成的腐蚀危害最大。材料的腐蚀程度一般随流速的增大而增大，海水流速超过管路材料临界流速值时冲击腐蚀破坏将十分严重，若海水中含有固体粒子，造成的磨损腐蚀将更会加剧腐蚀破坏。因此各国对于铜及铜合金海水管路材料，都规定有允许的设计流速值。

1.4.2 铜及铜合金在海洋环境中的耐蚀性

铜及铜合金在海水中耐蚀性优良有多方面的原因。
第一，铜的热力学稳定性，即铜的离子化困难。形成 Cu^{2+} 和 Cu^{+} 的标准电位分别是

0.337V (SHE) 和 0.521V (SHE)^[5]。铜在海水中腐蚀时, 阴极反应不是析氢的阴极去极化反应, 而是发生氧的阴极去极化。铜的腐蚀受氧的离子化过程影响。

第二, 铜合金在海水中, 表面直接形成氧化亚铜保护薄膜, 上面还沉积有其他腐蚀产物, 如氯化铜、氢氧化铜、碳酸铜或碱式碳酸铜和含钙物质。

第三, 铜离子有毒性, 能阻止海生动、植物的聚集, 阻止海生物腐蚀。

铜在海水中的腐蚀大多属于均匀腐蚀。但由于海洋环境的复杂性, 加上舰船和海洋工程中使用的部件经受的工况条件变化很大, 铜合金有可能发生各种局部腐蚀, 它们的危害远远大于均匀腐蚀。

1.4.3 铜合金的局部腐蚀类型

1.4.3.1 电偶腐蚀

当两种电偶序相差较大的金属相连接并暴露于海洋环境时, 通常会产生严重的电偶腐蚀, 在相连的电偶中, 一种金属是阳极, 另一种是阴极, 阳极将被腐蚀。腐蚀程度取决于两种金属的电位差, 电位差越大, 则腐蚀越严重, 阳极和阴极的面积比也是关键, 小阳极、大阴极则腐蚀速度快。典型的电偶腐蚀例子是远洋船的青铜螺旋桨和钢船体的裸露面之间产生的腐蚀, 青铜的电位约是 -0.31V (SCE), 船钢板约为 -0.61V , 如果船板钢有一块裸露, 那么就是阳极, 而螺旋桨是阴极。

要控制电偶腐蚀则需恪守几项原则。首先, 应考虑在两种金属之间加上绝缘层, 如不能, 则应在电偶的阴极上覆上不导电的保护层, 再者, 可减小阴极面积。

1.4.3.2 缝隙腐蚀

金属部件安装在一起时难免有缝隙, 在海水中这种缝隙对于能产生氧化膜的金属而言就有可能产生缝隙腐蚀, 在缝隙中, 氧不足, 钝化膜逐渐退化, 缝隙外氧充足, 钝化膜完整, 于是缝隙外是腐蚀的阴极, 缝隙内是腐蚀的阳极。由于设计和安装的特点 (如密封垫、垫圈、铆钉等), 金属部件的缝隙难免会产生, 当海生物附着或涂层局部脱落时缝隙也会产生。有些铜合金的缝隙腐蚀则有不-一样的特点, 即在缝隙外的铜离子被流动海水去除了, 而缝隙内的铜离子浓度更高, 形成了铜的浓度差电池, 缝隙内是阴极, 缝隙外是阳极。

控制缝隙腐蚀的措施是, 改进设计, 尽量减少缝隙, 实施阴极保护减轻腐蚀, 减小缝隙外部的金属面积, 减小阴极面积来控制缝隙内部的腐蚀。

1.4.3.3 点蚀

铜合金制品表面往往存在多种缺陷, 如化学成分不均匀, 金相组织不均匀, 夹杂物, 表面附着物或沉积物, 这些不均匀性会破坏铜合金表面的氧化膜, 形成点蚀源, 这些点蚀源与表面膜完整的地方形成了电偶腐蚀, 点蚀源是阳极, 不断被腐蚀, 最后可使部件穿孔泄漏。

防止点蚀的方法是减少表面缺陷, 经常清洗构件, 对一些管件, 早期预成膜的办法是十分有效的, 根据部件特点还可采用缓蚀剂或电化学保护。

1.4.3.4 脱成分腐蚀

脱成分腐蚀是某些铜合金的特殊腐蚀形式, 如最常见的是锌含量大于 15% 的黄铜, 尤其是 $\alpha+\beta$ 双相黄铜, 还有含有 $\gamma-2$ 相的铝青铜的脱铝腐蚀和铜镍合金的脱镍腐蚀。

黄铜是铜和锌的固溶体, 锌是固溶体中的阳极成分, 锌被优先地选择性溶解, 铜合金变成了脱锌的海绵铜, 从而引起材料破坏。铝青铜中含有 $\gamma-2$ 相时, 当 $\gamma-2$ 相沿晶界形成网状时, 脱铝腐蚀最严重。

抑制黄铜脱锌腐蚀的方法是选用含 Zn 量较低的黄铜,也可根据情况加入抑制脱锌的合金元素如砷、硼、锡、磷或锑。抑制铝青铜脱铝的方法是通过热处理消除 γ -2 相的沿晶界析出,或添加 1%~2% 的铁或 4.5% 以上的镍。运用搅拌摩擦处理也可大大改善组织结构,抑制铝青铜的脱铝腐蚀,第 4 章中将有介绍。

1.4.3.5 应力腐蚀

应力腐蚀断裂(或开裂)(stress corrosion cracking, SCC)是指受拉伸应力作用的金属材料在某些特定的介质中,由于腐蚀介质与应力的协同作用而发生的断裂(或开裂)现象。在这里,开裂和断裂分别对应于 cracking 和 fracture,前者突出开始出现裂纹,而后者包括从裂到断,似可通用,因问题而异,不必强调一致。一般认为发生应力腐蚀断裂需具备三个基本条件,即敏感材料、特定介质和拉伸应力。这说明应力腐蚀是一种较为复杂的现象:当应力不存在时,敏感材料在该特定介质环境中腐蚀甚微;施加应力后,经过一段时间,该敏感材料会在腐蚀并不严重而应力又不够大的情况下发生断裂。一般认为纯金属不会发生应力腐蚀断裂,而每种合金的应力腐蚀断裂只是对某些特定的介质敏感。随着合金使用环境不断拓展,现已发现能引起各种合金发生应力腐蚀的环境非常广泛。

铜合金在外界拉应力或自身残余应力作用下,遇到与之匹配的腐蚀介质(含 NH_4^+ 的溶液或蒸气、汞盐溶液),就有可能产生应力腐蚀,这是一种能产生贯穿性裂纹的破坏,危害性极大。四大类铜合金中,紫铜和白铜在海洋环境中抗应力腐蚀性能最佳,黄铜对应力腐蚀最敏感,青铜次之。黄铜的“季裂”是典型的应力腐蚀现象,潮湿、含氧的氨气、铵盐、汞盐等都能使黄铜发生应力腐蚀, SO_2 有加速作用。黄铜发生应力腐蚀的机理是,首先铜的表面产生保护膜,然后保护膜在应力下开裂,促进了沿晶的阳极性溶解,溶解处再形成保护膜,再开裂,再溶解,而沿晶界的阳极性溶解是由于黄铜中的锌被选择性溶解造成的^[6]。当黄铜在介质中不生成膜时,有可能产生穿晶应力腐蚀。一般来说 α 黄铜的 SCC 是沿晶的, β 黄铜是穿晶的,而 $\alpha+\beta$ 黄铜可以是穿过 β 相又沿着 α 相晶界扩展的。

降低黄铜应力腐蚀敏感性的措施除了降低残余应力、改善环境介质以外,降低锌的含量,或加入适量的抑制应力腐蚀的微量元素 Si 也是有效的。

部分青铜也有相当的应力腐蚀敏感性,如锰青铜、铝青铜、铍青铜、螺旋桨用复合青铜在污染海水中也有应力腐蚀。但青铜的应力腐蚀抗力高于黄铜。

1.4.3.6 腐蚀疲劳

腐蚀疲劳是指材料或构件在交变应力与腐蚀环境的共同作用下产生的脆性断裂。交变应力与腐蚀环境共同作用所造成的破坏要比单纯的交变应力造成的破坏(即疲劳)或单纯的腐蚀作用造成的破坏严重得多。船舶推进器、涡轮及涡轮叶片、泵轴和泵杆、海洋平台等常出现这种破坏。腐蚀疲劳与应力腐蚀有共同之处,都涉及应力和腐蚀介质的共同作用,但也有很大区别:腐蚀疲劳是在交变应力作用下发生,而应力腐蚀通常在拉应力作用下发生;纯金属也会发生腐蚀疲劳,且金属构件发生腐蚀疲劳不需要材料-介质环境的特殊组合,只要存在腐蚀介质,在交变应力作用下就会发生。

正常情况下,设计人员总会赋予动态的铜合金关键部件较高的安全系数,发生腐蚀疲劳断裂的可能性小,但一旦发生,后果很严重。为避免腐蚀疲劳应注意如下方面:

① 合理选材,一般来说抗点蚀能力高的材料,抗腐蚀疲劳的性能也较高,应力腐蚀敏感的材料,腐蚀疲劳的性能也较差。还要注意,材料强度高的,腐蚀疲劳强度未必高。

② 精心设计,尽量降低部件的应力水平,避免部件出现尖锐缺口,减少应力集中。

③ 如有可能,可以采用消除内应力的热处理,而对工件采用喷丸处理,使工件表层有残

余压应力则多半是有益的。

④ 针对性地采用涂层、缓蚀剂或电化学保护也可产生很好的效果。

1.4.3.7 空泡腐蚀

与流体相对高速运动的铜合金部件其周围的流体压力分布是不均匀的，如舰船推进器，泵阀的进出口或换热器管的进出口，在低压区金属表面局部区域，形成流体的空泡，随后这些空泡在下游溃灭，产生高压的冲击波或微射流，压力可达 400atm (1atm=101325Pa，下同)，甚至更高，损坏金属表面的保护膜，加速了腐蚀的进行，这种空泡形成和溃灭的多次循环所引起的金属的累积损伤叫空泡腐蚀。

空泡腐蚀是冲击波或微射流力学因素和腐蚀介质腐蚀的协同作用造成的。力学作用可破坏铜合金的保护膜，促进腐蚀，而进一步的腐蚀又产生蚀坑或使蚀坑变深、变粗糙，这又反过来促进空泡的形核。表 1-5 列举了一些常用铜合金的相对空泡腐蚀速度，表 1-6 则列出了一些螺旋桨铜材空泡腐蚀试验结果。

表 1-5 一些常用铜合金的相对空泡腐蚀速度

材料	主要成分/%				状态	失重/(mg/h)	
	Cu	Zn	Ni	其他		淡水	海水
黄铜	60	39	—	1Sn	轧	69.5	65.2
黄铜	60	40	—	—	轧	77.8	68.7
黄铜	85	15	—	—	轧	115.2	101.3
黄铜	90	10	—	—	轧	134.9	122.8
青铜	89	—	<1	10Al,<1Fe	铸	15.3	14.5
青铜	87.5	—	1.5	11Sn	铸	54.6	62.4
铝青铜	88	—	—	10Sn,2Pb	铸	60.4	48.5
硅青铜	92~94	<1	—	3~4Si,<1Fe,<1Al	铸	42.6	40.4
青铜	94	—	—	5Si,1Mn	铸	52.4	54.5
黄铜	60~70	20~30	—	<1Al,<1Fe	锻	19.2	19.9
黄铜	58	40	—	1Fe,<1Al	铸	53.0	55.4
青铜	88	2	—	10Sn	铸	65.8	57.4

表 1-6 螺旋桨铜材空泡腐蚀试验结果

试验材料	质量损失/(mg/18h)	体积损失/(mm ³ /18h)	空蚀比值(以铍青铜为例 1)
铍青铜	29	3.6	1.0
ZQAl 12Mn-8Al-3Fe-2Ni	58	7.8	2.2
ZQAl 14Mn-8Al-3Fe-2Ni	55	7.8	2.2
TA7(Ti-5Al-2.5Zn)	49	10.9	3.0
ZQAl 9Al- 4Fe-4Ni	91	12.1	3.4
ZHAl 67Cu-5Al-2Mn-2Fe	143	16.8	4.7
ZQAl 13Mn-7Al-4Fe-3Zn-1Sn	154	20.5	5.4
ZHMn 55Cu-3Mn-1Al	522	61.4	17
H59Cu-1Sn	1146	134.8	37

抑制空泡腐蚀的主要措施有：

- ① 改进设计，从水力学角度降低流体的压力差，减少空泡的形成。
- ② 提高部件表面光洁度，降低空泡形成概率。
- ③ 采用弹性高的橡胶或塑料涂层，吸收冲击波。
- ④ 采用阴极保护，在工件部位产生氢气泡以缓冲空泡的冲击波。
- ⑤ 合理选用材料。

1.4.3.8 冲刷腐蚀

金属表面与腐蚀性流体之间由于高速相对运动而引起的金属损坏现象，称冲刷腐蚀。腐蚀性流体可以是单相流，也可能是含有气相和固相的多相流。无论是单相或多相流引起的冲刷腐蚀，一般来说，相对速度越高，流体中悬浮的固体颗粒越多、越硬，质量越大，则冲刷腐蚀越严重。表 1-7 给出了几种铜合金在几种流速下的单相海水中的腐蚀速率。

表 1-7 海水流动速度对腐蚀速率的影响

材 料	下列流动速度(m/s)下的腐蚀速率/[mg/(dm ² ·d)]		
	0.30	1.22	8.23
硅青铜	1	2	343
海军黄铜	2	20	170
铝青铜(10%Al)	5	—	236
铝黄铜	2	—	105
90Cu-10Ni(0.8Fe)	5	—	99
70Cu-30Ni(0.05Fe)	2	—	199
70Cu-30Ni(0.5Fe)	<1	<1	39
蒙乃尔合金	<1	<1	4

表中数据表明，流速高时腐蚀速率高，也表明了不同的铜合金耐冲刷腐蚀的能力差别很大。

一般情况下，每一种铜合金都有一个耐冲刷腐蚀的极限流速，被称为临界流速，超过临界流速，材料的破坏速度会突然显著加快。当然这个临界流速的值除与材料相关，还与腐蚀流体的各种参数有关。文献 [7] 给出了在简单的流体中，即洁净海水中，几种铜合金的临界流速。紫铜的临界流速为 0.9m/s，含砷海军黄铜为 1.8m/s，含砷铝黄铜为 3m/s，90Cu-10Ni (1.5Fe) 为 3.6m/s，70Cu-30Ni (0.7Fe) 为 4.5m/s，在冷凝器中典型海水流速为 2.4m/s，那么只有后三种铜合金可用于制备海水冷凝器。

如果上述洁净海水流体温度升高，pH 变化，海水被污染，含有泥沙等，那么临界流速还会降低。

冲刷腐蚀的机理说到底金属表面在腐蚀介质中具有一层保护膜，而冲刷作用使这层膜变薄或被破坏，从而使裸露金属进一步腐蚀，如果冲刷的力学作用进一步加大，大大超过临界流速时，那么金属还会被机械性地直接剥离。鉴于这种机理，减小冲刷腐蚀的措施有：

- ① 选择耐冲刷腐蚀的材料，如表 1-7 所示，在铜合金中 8m/s 高速冲刷时，耐冲刷腐蚀性能优劣排序为 70Cu-30Ni (0.5Fe)，90Cu-10Ni (0.8Fe)，铝黄铜，海军黄铜，70Cu-30Ni (0.05Fe)，铝青铜，硅青铜。
- ② 改变腐蚀介质，添加缓蚀剂，过滤掉悬浮固体颗粒，降低操作温度，都可降低冲刷腐蚀。

- ③ 改进设计，降低流速，减小湍流，加厚易损部位或使这些部位易于更换修补。
- ④ 采用适当的牺牲阳极或电化学阴极保护，也是有效的措施。

参考文献

[1] 王碧文, 王涛, 王祝堂编著. 铜合金及其加工技术. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[2] 王海才, 舰船及海洋工程用铜及铜合金//中国铜加工技术创新文集, 2006: 365-367.

[3] 铜合金在海洋工程领域异军突起. SMM上海有色网, SMM6月4日讯.

[4] 中国铜加工新材料发展与应用. 新材料在线, 2014-8-13.

[5] 中国腐蚀与防护学会主编, 肖纪美编著. 应力作用下的金属腐蚀: 应力腐蚀·氢致开裂·腐蚀疲劳·磨耗腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 1990.

[6] R. Winston Revie 主编. 尤利格腐蚀手册. 杨武, 等译. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[7] 中国腐蚀与防护学会主编, 王光雍, 李兴濂, 银耀德编著. 自然环境的腐蚀与防护: 大气·海水·土壤. 北京: 化学工业出版社, 1997.