

应用于海水环境的阀门铸造材料

镍-铝青铜材料和它的竞争者

J R C Strang, Shipham Valves

关键词:

海水, 腐蚀, 镍-铝青铜, 压力-温度等级, 不锈钢, 6Mo, 双相, 超级双相, 镍合金, 钛。

摘要

镍-铝青铜 (NAB) 应用于海水环境已经有很多年了, 它对这种环境的适应性也得到普遍认可。然而, 随着追求低成本和低终身维护的压力越来越大, 想从最低端的铸铁到中端的超级双相合金、镍合金直至最高端的钛之间选择一个比较合适的材料是很困难的一件事情。这篇文章的主要目的就是证明 NAB 材料是一种合适的解决方案, 它避免了使用低端材料带来的低性能问题和使用高端材料带来的高成本问题, 具有不错的成本效益。

针对所有可选材料 (从标准规格的材料直到钛, 包括铜合金和双相不锈钢合金) 所做的比较非常少。本文将从材料的机械性能、抗腐蚀性能以及阀门生产成本等方面对材料进行比较。本文回顾了 Shipham 利用多种材料制造阀门的丰富经验, 并引用了来源多样的出版文献。

阀门的制材包括铸铁、碳钢、316 不锈钢、6Mo、双相及超级双相不锈钢、镍合金、钛和一系列高性能镍铝青铜。常见的腐蚀类型都将被纳入考虑的范围。

此外, 本文还讨论了镍铝铜的压力-温度特性。每个人都知道 Class150 阀的最大操作压力约是 20bar, 也有人知道青铜合金的最大操作压力是 15.5bar, 但真实值应该是位于这两个限值之间。目前, 对于 NAB 的最大潜质和局限性的认识还没有一个普遍的、可以为经济和安全设计提供参考的标准。

总之, 尽管在高温和硫化物环境下 NAB 的使用受到限制, 但 NAB 仍然表现出特别适应海水环境的性能。它的主要优势是:

- 比新颖的不锈材料便宜, 因此具有较高的成本效率。
- 在一般腐蚀、点腐蚀和汽腐蚀方面的性能与超级双相合金相当, 比标准规格合金的性能好得多。
- 它在热传导方面也有优秀的性能, 不易磨伤, 而且还有很好的抗污损性能。
- 它在压力温度等级上也比青铜的标准高。

本文还包括有参考书目, 可以为进一步研究提供帮助。

1 引言

青铜是铜和锡的合金。它是一种古老的材料, 也是“青铜时代”名字的来源, 青铜时代出现在石器时代之后, 铁器时代之前, 大约在公元前 4000 年。“青铜”这个名字对铝青铜合金的发展是一个阻碍, 作为铜-锡合金的青铜与古老的文明有密切联系, 但其性能却不及铝青

铜。

上文中提到的铝青铜是一种现代的材料。铜和铝的第一次混炼出现在 19 世纪中期，当时它的制造非常昂贵，因此除了作为冶金学家的研究对象以外，在其它地方很少使用。在 19 世纪末 20 世纪初，人们对其它的合金掺杂元素进行了研究。1913 年，Durville 完善了他设计的钢包倾注过程以制造铝青铜坯段。这一“Durville 工艺”对于克服合金特有的，尤其是由于窄的冻结范围引起的收缩缺陷和氧化夹杂物问题是非常必要的。它对这个问题的解决是如此成功以至于法国政府采用合金 (Cu 9Al) 即含 9% 铝的铜合金来制造某些币值的硬币 (包括 50 分、1 法郎和 2 法郎的硬币)。

Charles H Meigh 进一步发展了这个工艺并且和法国海军部一起合作制造了一种早期的镍-铝青铜 (Cu 10Al13Ni3Fe3Mn)。冶金学家的进一步研究预见了一种合金的发展前景，并且它的通用的商业用途随着更高速的船舶的螺旋桨推进器的需求而增长。由于镍-铝青铜 (NAB) 对于腐蚀疲劳的抵御能力是锰青铜和不锈钢的两倍，它成为满足此用途的最受欢迎的材料。石油工业的发展和最初由海水消防泵带来的需求也扩展了 NAB 的使用范围。海军也广泛地使用 NAB，因为它的强度和焊接性能可以代替炮铜 (Cu SnPbZn)。美国核潜艇 *Thresher* 在 1963 年由于铸造缺陷而造成的失事事件也加速了 NAB 在潜水艇制造中的应允。(Meigh,2000)。

最近，伴随着超级奥氏体不锈钢和各类双相不锈钢的诞生，这些新材料的使用逐渐成为趋势，甚至在一些情况下还会使用更加新颖和贵重的钛金属材料。在 1986 年，铜镍的管道似乎与 NAB 阀门搭配很好。但由于重量、强度和速度限制 (在 3.5m/s 以上的腐蚀损坏)，人们开始寻找新的新材料，例如，用 14” 直径 245 SMO 材料的管道替代 20” 直径的铜镍材料的管道。(Gallager, Mallpas & Shone, 1986)，然而后来的试验却发现这些新材料有温度局限性和由于铸造质量控制带来的成本增加等弊端。本文将让人们看到 NAB 的优点，并强调 NAB 阀门能在低端产品和高端产品之间的区域内占有一席之地。

2 什么是镍—铝青铜？

在使用铝青铜（不含镍）的时期，阀门制造上最受欢迎的合金是含有约 8%-11%铝并添加铁和镍以起增强作用的双相合金，而且一般性地被称作镍—铝青铜。不幸的是，它的名字常常被胡乱地简化成铝青铜。简化起见，本文将称其为 **NAB**。合金可以有浇铸和锻造两种类型。主要的合金归纳如下：

美国	ASTM B148	UNS C95800 Nominal Cu bal 9Al 4.5Ni 4Fe 1.2Mn
		UNS C95500 Nominal Cu bal 11Al 4Ni 4Fe
欧洲	EN 1982	CC333G Nominal Cu bal 10Al 5Ni 5Fe

值得一提的是，尽管有些合金标准已经被废弃，但它们仍然很流行，像英国国标 **BS1400 AB2** 和英国海军技术规格 **DEF STAN 02-747** 以及锻造技术规格 **DEF STAN 02-833**。这些合金都很类似，只是在对锰的使用以及铁与镍之间的平衡等细节方面有差异。

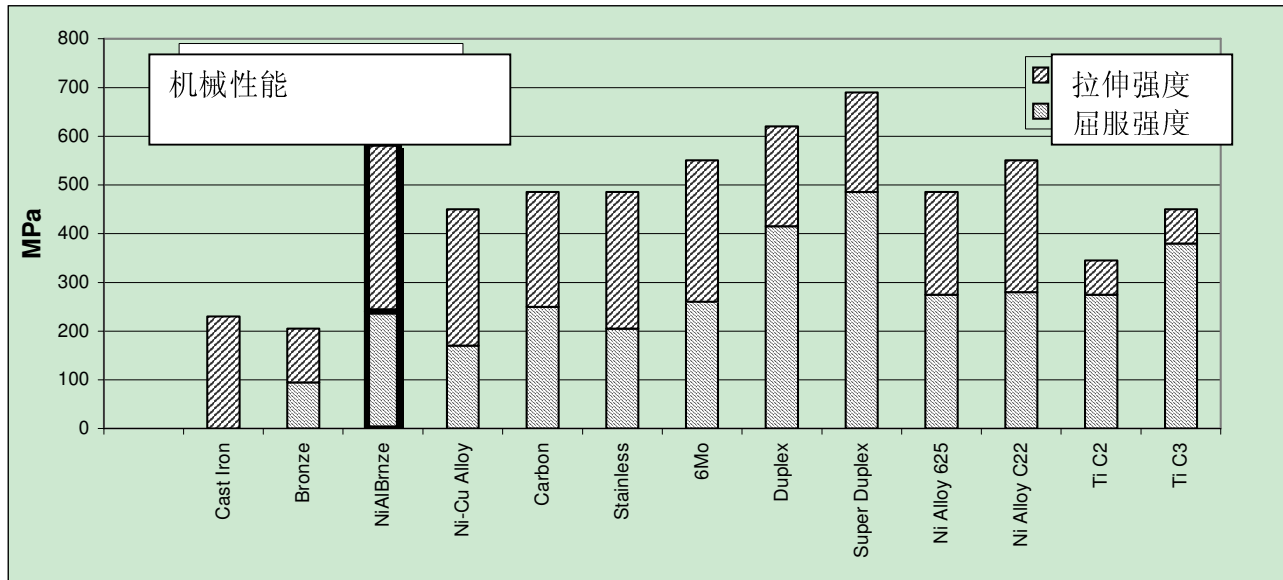
它们的机械性能将在稍后进行比较，但是这些 **NAB** 合金被认为是高强度的材料。就像工程师们所熟知的，高强度并不能代表一切，延展性也是一个衡量性能的重要因素。在这个例子当中，满意的性能要求在 **C95500** 和 **C95800** 之间进行一个折衷，**C95500** 的性能指标为断裂伸长率 6%，最低抗拉强度 620MPa；而对于 **C95800**，这两项指标分别为 15%和 585MPa。

对于材料总体性能的一个总衡量标准就是看其是否具有可焊性、可铸性以及是否表面能生成氧化膜从而具备出色的抗腐蚀性能。好材料的抗震动和抗磨损性能也应当是优秀的（材料的各样加工产品可能被用作轴承和支架），而且材料还应当不易打火且具有相对较低的磁导率（铝—硅青铜材料可以用于那些要求材料磁导率接近为零同时又要具备优秀抗腐蚀性能的场所），同时电和热的传导性也应当很好。此外，**NAB** 材料在低温时也有较好的强度和延展性，因此适合于低温条件下使用。

评价单一材料的性能，结果可能是每一种都很好。只有将其与同类用途材料进行比较，才能够真正评估出其性能。因此，下一节中将对各种材料的机械性能和抗腐蚀性能进行比较。

3 机械性能

现选取一系列材料进行比较。为了简化过程，从每组合金中选取最具代表性的一种，图 1 给出了各样品的在拉伸强度和屈服强度上的标准规格性能。有关被选合金的详细情况请见附录



I。

图 1：各类选择材料的机械性能

图 1 可以清晰地表明以下几点：

首先，“青铜”和 NAB 的差别是非常显著的。这表明以“青铜”为名，为所有铜合金冠名将有损 NAB 的声誉。NAB 的屈服强度是青铜（也有称作炮铜或阀门青铜）的两倍以上。

其次，更令人吃惊的是，NAB 的机械性能优于镍—铜合金（更被人熟知的名字是 Monel® 合金）。图中显示，还存在一些高强度镍—铜可锻合金（像 k500）和常见的铸造合金都没有如此好的性能。

第三，普通的碳钢和不锈钢材料在基本的机械性能方面区别不是非常明显。事实上只有双相和超级双相材料拥有明显高于 NAB 的机械性能。

就阀门而言，材料的机械性能并不是决定因素。为了实现尺寸的标准化，法兰及阀门标准均通常采用这样一种办法，即为各压力等级设定一套尺寸标准，并为这些尺寸和特定的材料组确定一个压力—温度等级。于是，压力—温度等级就成为了一个很重要的因素。这个等级是根据材料的机械性能确定的，但是也会兼顾温度变化时的材料性能。因此，各材料的压力—温度等级比较才是真正的比较。

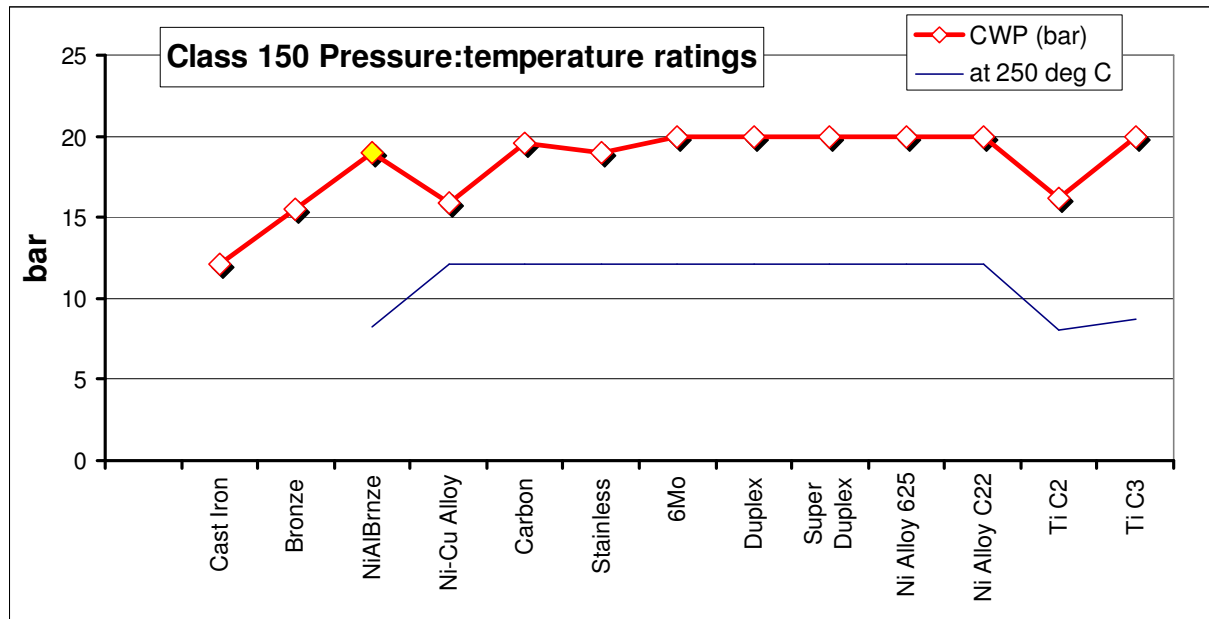


Figure 1: 相对压力—温度等级

图 2 比较了不同材料的冷水工作压力（cold working pressure）。这并不是一个直接比较，因为青铜和铸铁的对应数据只与平面法兰有关，而其它尺寸都与 ANSI B16.5 凸面尺寸有关。后文将会对此详加讨论，我们已经算出了 NAB 和钛的等级。

压力等级和机械性能的比较表明，各材料之间的差异被淡化了，这主要是因为压力—温度等级的确定方法为压力设定了一个上限，即为了限制偏差而设定一个压力最高限值。受这个上限值影响的材料有 6Mo, 双相合金和镍合金。

为了便于比较，图中还包括了各种材料在温度 250 °C 时的等级。这样就能显示出铜合金在高温下的缺点。由于没有青铜的等级，NAB 的等级低于其它大部分材料，钛也是。附录 II 列出了各种材料的温度和压力上限。由于在更高的压力下使用了最高上限值，各个材料的差异被进一步缩小。

从机械性能上看，NAB 完全可以与其他材料相抗衡。唯一的限制就是高温时性能不够理想，但如果将它用在海水环境中，通常就不会遇到这样的问题。

3 抗腐蚀比较

腐蚀是一个复杂的主题，它包含了许多变量，小至一个材料的精确化学成分和热处理，而材料的无限应用会使这个主题变得更加复杂。媒质只是影响因素之一，其它因素还包括环境、压力、温度和流速，它们都会对材料的使用效果造成重大影响。而且就算只考虑海水环境，问题也不简单，因为地质条件千变万化，生物活动也会对其造成影响。大型的石油公司都斥重金投资冶金技术和腐蚀控制技术。有趣的是，一个公司的文化会影响其冶金技术方面的决策：北海上有一道区域划分线，在分界线的左边，青铜适用于做消防栓；而在它的右边，则

只有钛金属适用！这表明了在类似的问题可以有不同的解决方案。

因此下面所给出的只是一个宽泛的总体评述，目的只是为读者形成一个总体观点提供一些帮助。这些信息的来源很广泛，但大多数都已经在附录IV中的参考文献中列出。不过遗憾的是，尽管在相对腐蚀方面人们已经进行了大量研究并出版了很多著作，但仍然无法直接找到想要查找的内容，因此还必须采用外推法。另外，进行比较的环境也各不相同，很难说这到底要不要紧。以下的综述的仅是通过整体的描述来提供一些帮助，在任何特定条件下的具体情况还当另作考虑。

3.1 全面腐蚀

人们认为，除了碳钢和铸铁材料以外，大多数材料都不存在全面腐蚀的问题。碳钢和铸铁材料需要涂覆上一层保护层。

3.2 点蚀和缝隙腐蚀

点蚀是静海水中的定点侵蚀，它是由环境的不均一而造成的。抗点蚀性能是选择材料时要考虑的一个重要因素。通过测试，我们可以得到一个临界的点蚀温度（CPT）或者可以计算出抗点蚀当量（ $PREN = \%Cr + 3.3x\%Mo + \{16 \text{ or } 30\}x\%N$ ）。它们给出的是腐蚀点起始的指标，而不是腐蚀点增长的指标。受点蚀影响最为严重的就是钢，随着合金成分的提高，这个问题也会消失。值得一提的是双相材料的腐蚀点增长问题要比奥氏体材料更加严重，双相 22Cr 在高氯化物含量的水中抗点蚀和缝隙腐蚀的能力很差。有人建议它在接触未处理的海水时应采取一定预防措施（Smith, Celant & Pourbaix, 2000; HSE Safety Notice 3/2003, Norsok M-001）。

一般认为 NAB 不会受点蚀影响，缝隙腐蚀也很少，而且也没有关于它的氯化物应力腐蚀开裂的报道（Oldfield and Masters, 1996）。

3.3 速率的影响

这里涉及到的腐蚀类型是侵蚀腐蚀、汽蚀和高速率下的侵害以及低流速下海洋生物造成的污损。

材料的污损发生在海洋生物附着的时候。由于差动曝气效应，会产生一个腐蚀电池。在这样的情况下，铜合金的情况还较好，因为相比之下铜对生物体有毒性。镍-铜具备一定的抗污损能力，而其余的合金在这个方面则较差。（Tuthill & Shillmoller, 1965）

随着速率的增加，金属表面的氧气流动也随着增大，这会对腐蚀速度会有显著的影响。电镀在碳钢上的寿命只有 6 个月（Todd）。高流速（尤其是流动媒质中含有磨损颗粒时）也可以剥离掉材料表面的氧化物保护膜。这就是铜合金要有速度限制的原因。各种材料的限速值不同，但 NAB 通常被限制在 4.3m/s，间歇情况下最大值在 10m/s（Norsok M-001）。泵及螺旋桨推进器的指导性限速值是 23m/s（Tuthill, 1987）。

3.4 温度的影响

总的来说，升高温度将会加速化学反应的速率，因此腐蚀过程也会进行得越快。这在不锈钢

和双相不锈钢的缝隙腐蚀中表现得特别明显，对于应用于海水环境的 6Mo、22Cr 和 25Cr 的有缝隙材料来说，温度应当限制在 20 °C 以内（Norsok M-001）。对于其他材料，我们的建议是：对于 22Cr 和 25Cr，最低温度分别是 -46 °C 和 -30 °C，而且在海水环境下，有缝隙时最高温度不超过 15 °C，无缝隙时最高温度不超过 30 °C（Tystad, 1997）。

可以预料，NAB 中腐蚀过程会随温度升高而加速，但是没有发现有特别的不利影响。

3.5 电化学腐蚀

电化学腐蚀由两种不同的金属通过电解质溶液（像海水）的连通而产生。腐蚀效果与电位序的距离、或是与两种材料的电位差成正比。这种效应非产显著，因此这也是为什么阀门材料种类经常由管道材料所决定的原因。相对外露面积也与腐蚀效果密切相关。

总的来说，NAB 与其它可选材料相比表现出更显著的阳极性（除了碳钢、铸铁和青铜），因而与其它材料形成接触时更易腐蚀。NAB 在自然海水中不建议与 25Cr 配对也说明了这一点。但如果温度控制在 25 °C 以下而且海水也已经氯化过，腐蚀就容易得到控制（Francis, 1999）。

为了尽可能增大保护效果，不相近的材料也常被选用。例如我们使用的经铜镍合金修饰的 NAB 材料。铜镍被保护起来，与 NAB 的大块表面积相比，腐蚀可以被忽略。

3.6 其它条件下的腐蚀

由于被污染的海水中含有硫化氢，因此不得将 NAB 用于被污染的海水环境中。；对于双相材料，我们也建议采用预防措施（Smith et al, 2000; Norsok M-001）。

总体来说，NAB 在酸性环境下适用。由于强碱性环境能破坏掉表面的保护膜，在此环境下的腐蚀速度将会很快。

3.7 有关腐蚀的总结

在前期工作的基础上，表 3 和表 4 对可选材料的相对腐蚀情况进行了总结。表中的指标值是任意指定的，目的是传达各种材料的总体性能。请将这个指标值看作一个排行系统，而不是一个细节上的比较，这样的话将会更加有用（例如 10 并不是意味着比 5 好一倍）。表中还包括了磨耗和磨损性能，尽管它们不属于腐蚀的范畴。NAB 以优异的性能为阀门的设计者和使用者带来了福音。

制作这些表格的主要目的不是发现一个全面胜出者，而是鉴别出各样材料的优缺点。不能在不考虑成本和使用寿命的情况下孤立地考虑这些性能。

任意指标值， 越高则性能越好	全面腐蚀	点蚀	缝隙腐蚀	侵蚀腐蚀	汽蚀	应力腐蚀
青铜	8	9	9	7	5	
镍铝青铜	9	10	8	8	8	10
镍-铜合金	10	5	2	10	8	?
碳钢	3	3			2	

不锈钢	10	4	3	10	7	8
6Mo	10	9	8	10	8	8
双相合金	10	5	4	10	8	9
超级双相合金	10	9	8	10	8	9
镍合金 625	10	13	12		13	
镍合金 C22	10	14			10	
钛	10	15	10		9	

图 3: 腐蚀性能比较, 第一部分 (after Oldfield and Masters, 1996)

任意指标值, 越高则性能越好	污染的海水	腐蚀疲劳	抗污能力	电化学腐蚀	磨耗及磨损
青铜			10	5	10
镍铝青铜	4	9	8	6	10
镍-铜合金	?	?	4	8	5
碳钢				1	8
不锈钢	4	6	1	4/7	6
6Mo	9	6	1	9	5
双相合金	5	9	1	8	4
超级双相合金	9	9	1	10	3
镍合金 625		12	1	10	3
镍合金 C22			1	10	3
钛			1	9	2

图 4: 腐蚀性能比较, 第二部分 (after Oldfield and Masters, 1996)

4 相对成本

由于成本通常是材料选择的一个决定因素，在选择阀门材料时也不能不对材料成本进行一些比较。然而，由于原材料的成本由市场决定且在近期波动频繁，因此比较结果可能在刚出现时就已经过期。

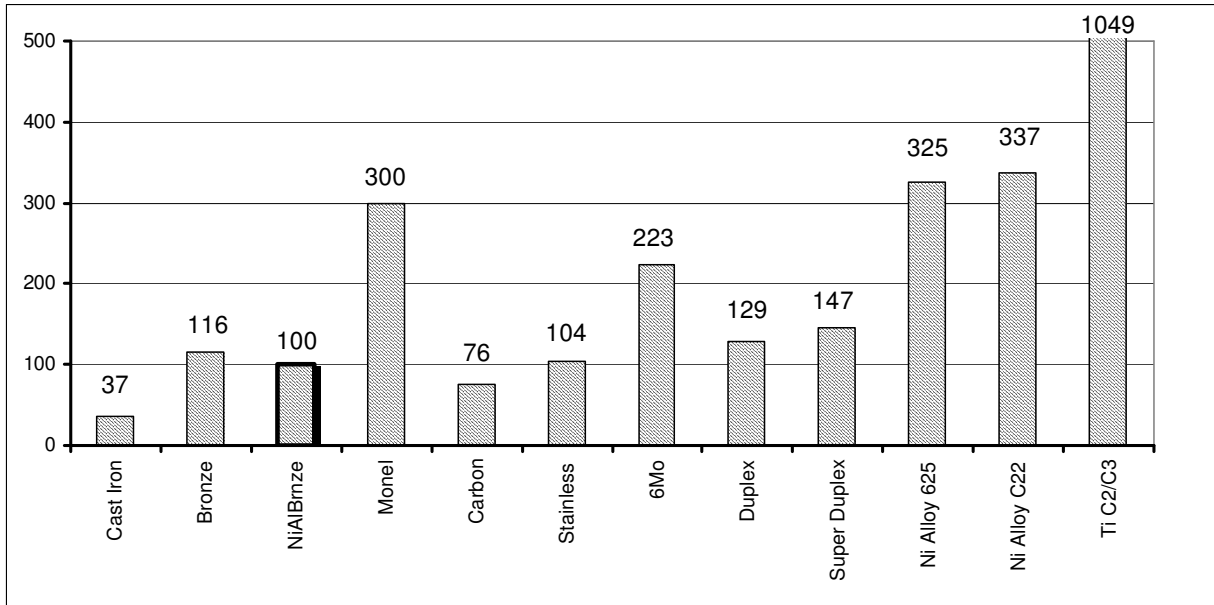


图 5: 每单元体积的相对铸造成本 (NAB 定义为 100)

同样，这个比较的目的也只是作为一个引导。图 5 中的数值是同样指标的比较。参数的制定主要考虑到少量的有相同设计的中等尺寸范围制件（像 6” 闸阀门主体）。每公斤的价格由相应材料的密度来确定，每种情形下都使用相同体积的材料。由于阀门都是按可满足标准的最小壁厚制造，因此它们的情况非常接近实际，但制作时并没有考虑细节设计上的差异，这些细节设计差异是因为各个合金的特性不同而引起的。上述数据没有将规模经济的因素考虑在内，而这对于那些用于大批量生产的常用材料来说是必然存在的。上述数据考虑到了质量测试这一常见因素。这些就是典型的成本费用，它与材料的数量紧密相关。

青铜的密度比 NAB 大，因此尽管它们每公斤的材料价格差不多，但青铜的成本要比 NAB 高。出于同样的原因，密度较高的不锈钢的成本也高于 NAB。上述比较中，没有考虑机械加工的价格，但笼统看来，6Mo、双相及超级双相合金以及镍合金的加工成本要比 NAB 高。

材料的质保测试对成本也有一个显著的影响。例如，6Mo、22Cr 和 25Cr 和 Shell ES/247 需要接受下列测试：

- 冲击测试（6Mo 除外）
- 硬度测试
- 微结构检测和铁氧相平衡测试（6Mo 除外）
- 点蚀测试（假如有规定，则对 25Cr 进行应力腐蚀裂纹的测定）

除以上测试外，还要加上染色剂渗透试验和射线摄影，几乎所有的材料都需要这些测试，目的是为了**确保铸造过程完全在控制之下而且没有有害结构产生**。

NAB 可以经过特别的热处理以确保铸件的抗腐蚀性能处于最优的状态，但针对 **NAB** 的特别测试却不常见。

关于成本的总的结论就是，如果附加上设计规范的话，性能较高的材料并不意味着就是较稀有的，而且材料成本的一个重要项目就是为保证材料质量而进行的检测所带来的成本，这一项不可忽略。

5 标准和 NAB

有关标准倾向于将 **NAB** 当作一种青铜材料，而且处理方式也与青铜一样。前文已经讨论过，这两种材料在机械性能方面有很大的不同，但在制定阀门和法兰标准的时候并没有意识到这些区别。总的来说，有关法兰和阀门的标准分两大主流，如下表所示：

来源	标准	材料	覆盖范围	压力 (CWP, bar)
美国	ASME B16.24	B62, B61	Class 150,300 FF 150: 12" max 300: 8" max	Cl150=15.5 bar,300=34.5
		C95200	B16.5 R/F	Cl150=13.4 bar, 300=35.5
	EN1759-3:2003 (ISO 7005-3)	各种铜合金	Class 150,300 FF to DN900 (150) or DN600 (300)	Cl150=15.5 bar,300=34.5 Cl150, >DN350 14 bar Cl300, >DN250 20 bar
欧洲	EN 1092-3:2003 (ISO 7005-3)	各种铜合金	PN6 – PN40 平面 或凸面 DN500 (PN16) DN400 (PN40)	PN x = x bar, PN16 = 16 bar etc

EN 欧洲标准规定 **NAB** 分压力温度等级（**CC333G**），但是除了将 **NAB** 的压力温度等级延伸至高温区（高于青铜），它并未指出 **NAB** 的屈服强度是青铜的两倍以上。

美国标准 **B16.24** 中有 **B16.5** 尺寸的铝青铜合金。它依然弱于 **NAB**（40%）但强于 **B62**（80%）。然而在这种情况下的尺寸要求是凸面的 **B16.5** 尺寸，它解释了在冷水工作压力下收缩的原因。标准中有关“倘若在厚度上增加额外的尺寸则允许青铜法兰的面凸起的条文”在这两个等级上是不一致的。

对无论什么材料，欧洲“**PN**”标准都允许凸面和平面尺寸和一个完整的 **PN** 等级。由于牵涉到低的材料强度和挠矩，对于所有凸面法兰“青铜”材料的操作都必须极其小心，尤其是插上的时候。垫圈和组装过程中用到的可控的插销的选择是非常重要的。本文作者建议尽可能地避免凸面的青铜法兰。

这些标准无一指明 NAB 的高屈服强度，但标准 B16.34 和 B16.5 的附录中给出了确定压力—温度等级的方法。如果使用这套方法，即可算出 NAB 的一个冷水工作压力为 19bar（见附录 III）。为了计算更高温度下的压力，需要有材料性能方面的数据。“SPT01”等级（Shipham 阀门的压力—温度等级）显示于图 6 中。

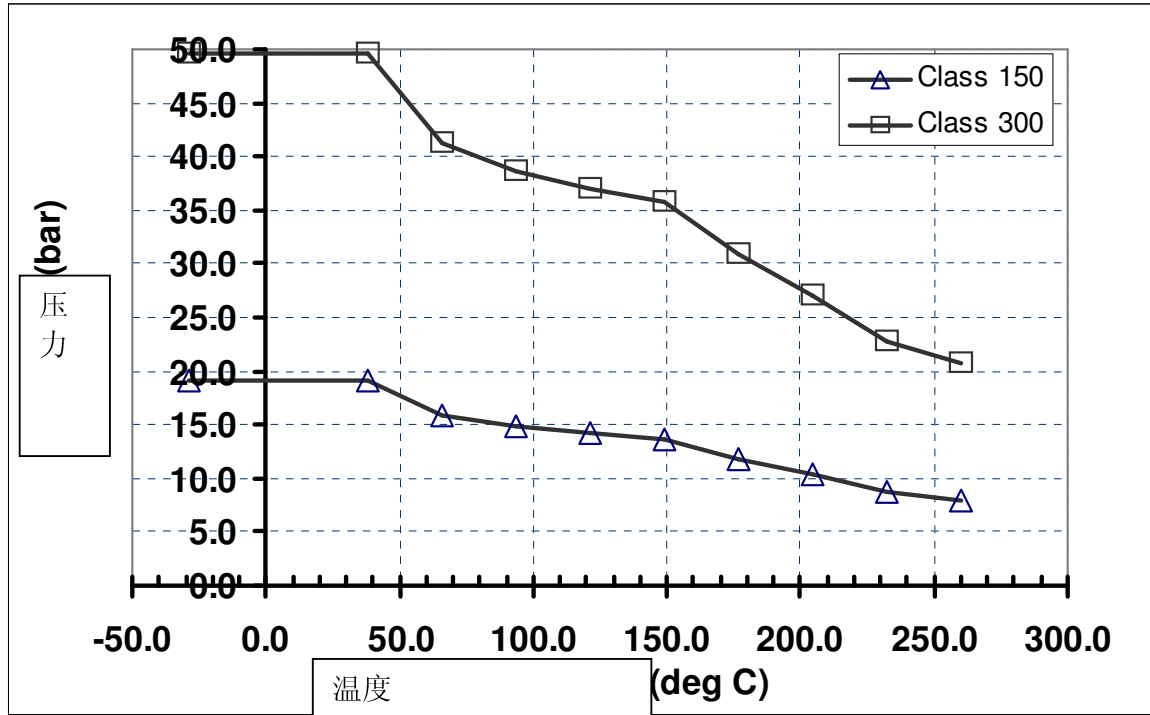


图 2: STP01, NAB 的压力—温度等级 (UNS C95800 及类似)

这个等级已经毫无争议地应用于 Shipham 很多年了，它与 B16.34 规则是一致的，而且可以在保障安全的前提下，最大程度地发挥 NAB 的全部潜质。尽管高温等级可以被扩展，但 NAB 并不是经常被用于这样的温度条件下，而且实践证明，这并不是必要之举。

其它原料（尤其是钛）也需要一个相似的步骤。但与 NAB 不同的是，钛的数据更容易得到，因为它在美国工程师协会（ASME）II 中有列出，而 NAB 并未列入其中。

6 结论

与同类材料相比，**NAB** 具有显著的优势。它尤其适用于海水环境，其抗腐蚀性能——尤其是抵抗点腐蚀的特性非常出众。人们对制造质量高、性能稳定的 **NAB** 铸造物的技术也有较好的了解，而且在质量检测方面，它不需要像 **6Mo**、双相和超级双相钢那样接受很多测试。

从机械性能上看，**NAB** 和其它常用的抗腐蚀合金不相上下，但为了能够充分利用这些性能，人们特别设定了压力—温度等级。良好的耐磨损和磨耗特性使得 **NAB** 阀门能够长久保持优异的性能。

NAB 的局限性在于它不适用于硫化物环境。其它的可选材料（包括铸铁和钢）需要加上一些保护措施后才能够与其匹敌。在这种情况下，保护层的质量和寿命就决定了它们的使用寿命。不锈钢在海水中会发生严重的点蚀，而且当海水中的含氯量达到最大时，**6Mo**、双相和超级双相不锈钢的使用温度上限只有 **15-20 °C**。对于更加新颖和高端的合金来说，费用是决定性因素，是否采用这些材料还要考虑。

材料的市场价格总是在不断变化。尽管最近铜价有一定上涨，但 **NAB** 依然是一个适用于海水环境的、颇具成本效益的阀门材料。阀门材料与管道材料的兼容性是我们选择阀门材料时的决定因素，但是 **NAB** 所具有的优势不仅仅是这一点。