

环境效应与防护

典型铜镍合金在海洋环境中腐蚀行为与 防护技术研究进展

石泽耀, 刘斌, 刘岩, 解辉

(北京化工大学 材料科学与工程学院 材料电化学过程与技术北京市重点实验室, 北京 100029)

摘要: 在海洋高湿度、高盐度等复杂的腐蚀环境中, 海洋服役材料更容易发生腐蚀。然而铜镍合金由于具有非常优异的耐蚀性、抗菌性, 使其在海洋装备中得到非常广泛的应用。选择了两种最为典型的B10(C70600)和B30(C71500)铜镍合金材料, 分析了其在海洋环境中的腐蚀行为和腐蚀机理, 阐述了国内外B10和B30两种铜镍合金在海洋环境中防护技术的研究现状, 最后就两种典型铜镍合金在海洋环境中腐蚀与防护领域未来的研究方向提出了建议, 希望在以后的研究中取得突破性进展。

关键词: 铜镍合金; 海洋环境; 腐蚀行为; 防护技术; 进展

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.08.006

中图分类号: TG146.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)08-0038-07

Progress of Corrosion Behavior and Anti-corrosion Technology for Typical Copper-nickel Alloys Under Marine Environment

SHI Ze-yao, LIU Bin, LIU Yan, XIE Hui

(Beijing Key Laboratory of Materials Electrochemical Process and Technology, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT: In complex corrosive environments such as high humidity and high salinity ocean, the marine service materials are more prone to corrosion. However, copper-nickel alloy has been widely used in marine equipment due to their excellent corrosion resistance and antibacterial properties. The most typical B10 (C70600) and B30 (C71500) copper-nickel alloy materials were selected, and their corrosion mechanism and corrosion behavior under marine environment were analyzed. The research status of B10 and B30 copper-nickel alloys in marine environment protection technology at home and abroad was expounded. Finally, some suggestions for the future research directions of two typical copper-nickel alloys in the field of corrosion and protection in the marine environment were proposed. Breakthrough in future research is expected to be made.

KEY WORDS: copper-nickel alloy; marine environment; corrosion behavior; protection technology; progress

收稿日期: 2020-01-10; 修订日期: 2020-03-20

Received: 2020-01-10; Revised: 2020-03-20

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (buctrc201730)

Fund: Supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (buctrc201730)

作者简介: 石泽耀 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋铜镍合金的腐蚀与防护。

Biography: SHI Ze-yao(1995—), Male, Master's degree, Research focus: corrosion and protection of marine copper-nickel alloys.

通讯作者: 刘斌 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: LIU Bin(1973—), Doctor, Professor, Research focus: marine corrosion and protection.

海洋环境中,高湿度、高盐度等复杂的腐蚀环境,导致海洋服役材料更容易发生腐蚀,且腐蚀程度往往较其他环境更为严重。置于这种环境下的材料主要受到海水腐蚀、微生物腐蚀、大气腐蚀以及二氧化碳腐蚀^[1]。其中,海水腐蚀主要是金属与海水中的离子发生各种电化学反应,从而导致腐蚀的现象;微生物腐蚀^[2]主要是由海水中各种细菌以及其他海洋生物附着在材料表面,然后通过微生物的代谢产物所引起腐蚀的现象;大气腐蚀^[3]环境复杂,主要是高湿热、高氯离子浓度导致的严重腐蚀现象;二氧化碳腐蚀^[4]是由于二氧化碳能溶解在海水中生成碳酸,引起 pH 的变化,从而使金属发生腐蚀的现象。在海洋环境下主要发生的腐蚀类型可以分为点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀、电偶腐蚀以及晶间腐蚀,其中点蚀是最常见的腐蚀类型^[5]。铜镍合金在海洋环境中的腐蚀机制往往是多因素协同作用的结果,因此其腐蚀类型通常也可能是多种类型的综合。为了达到有效防腐的目的,需要根据不同的腐蚀机理,采取不同的措施来控制腐蚀的发生和发展。

随着我国对发展海洋战略资源的日益重视,对海洋船舶耐腐蚀性的要求也越来越高。在海洋耐腐蚀方面,铜镍合金起着越来越重要的作用。这是由于铜镍合金具有较好的可塑性、焊接性以及韧性,而且最重要的是在其较好的耐腐蚀性的基础上,还具有耐海生物污垢的特性,因此,铜镍合金在海洋船舶、海上油井平台、海上设施上得到广泛的应用^[6]。

铜镍合金的种类多、使用范围广,目前在海洋环境下应用最为广泛的铜镍合金为 B10 (C70600) 和 B30 (C71500) 合金^[7]。本文主要讨论的是这两种铜镍合金。两种常用铜镍合金的基本化学成分见表 1。

表 1 两种铜镍合金的基本化学成分 (质量分数)^[8-9]

元素	Cu	Ni	Fe	Mn	Si
B10	余量	10	1.16	0.63	0.075
B30	余量	30	0.35	0.40	0.065

由于铜材料自身具有耐海洋微生物污垢的特性,其优异的耐海洋生物附着和腐蚀的抗菌性已获得研究证实^[10-11],使得铜镍合金在海洋工程上得以广泛应用。铜镍合金对不同的菌种抗菌性不同,所以,不同菌落吸附在铜镍合金表面发生的腐蚀情况不同。San 等^[12]研究了嗜水气单胞菌和 DA 菌(这两种菌在海洋水管中较普遍存在)对铜镍合金涂层的腐蚀失效,研究表明,这两种菌的附着会引起铜镍合金表面不均匀,且铜镍合金表面上的细菌附着层以及 EPS 中的代谢产物和可能存在的酸性基团会通过降低界面 pH 来增加铜镍合金的腐蚀,引起缝隙腐蚀。相比于嗜水气单胞菌和 DA 菌,铜镍合金对 SRB 菌具有更

大的敏感性,且更容易发生腐蚀。铜镍合金在没有 SRB 菌的海水中表现出优异的耐腐蚀性^[13]。研究表明,铜镍合金之所以具有良好的抗菌性是因为合金表面生成了一层 Cu 富集的薄膜,薄膜中含有的铜盐和氧化亚铜对抗菌性起着重要的作用^[14]。所以,有研究者对于铜镍合金的抗菌性提出总结,对于铜镍合金的抗菌性提出了海洋环境下结垢因子 K 。在一定情况下, $K=A+A/t$,其中 A 是在暴露的第一年期间确定的系统常数, t 是以年为单位的时间,在高铜合金的表观防污性能中起着相当大的作用。定义结垢参数 K ,首次允许定量地处理结垢对表面的腐蚀速率的影响。其中 $K>1$,结垢会加剧腐蚀,而 $K<1$ 则会抑制腐蚀^[15]。

1 铜镍合金在海洋环境中的腐蚀机理研究

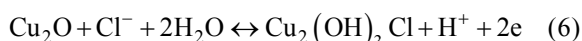
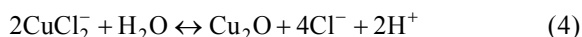
在海洋环境下,铜镍合金一般都会生成一层钝化膜或腐蚀产物膜。已经有研究者发表过报道,钝化膜的电化学稳定性和耐腐蚀性受到钝化膜组成变化的显著影响^[16-17]。通常在钝化膜中存在三种类型的点缺陷:阳离子空位、阴离子空位和阳离子间隙,它们分别对应于电子受体、电子供体和电子受体^[18-19]。此情况下,在元素周期表中由于 Ni 和 Cu 元素近邻,所以其阴离子半径相似(Cu⁺为 0.77Å, Ni²⁺为 0.69Å^[20]),这就表示 Cu⁺或空位有利于取代 Ni²⁺而不会倾向于去形成间隙离子。有前人也做过相关研究显示,为了有尽量低的形成能, Cu⁺更容易在钝化膜中形成,而不是形成铜间隙离子,所以在铜镍合金的钝化膜中,更具有优势的是阴离子空位,即氧空位,想比于其他两种缺陷更容易形成^[21]。由于铜镍合金表面钝化膜的原因,铜镍合金具有更好的耐蚀性。

为了更好地研究铜镍合金的耐蚀性,需要了解铜镍合金的腐蚀机理。海水中大量存在的 Cl⁻对铜镍合金的影响最大。A. AL-HASHEM 等^[22]研究发现,向海水中加入 Cl⁻后会略微增加 B30 合金的电荷转移阻力,意味着在存在 Cl⁻的海水中 B30 合金具有良好的耐蚀性。

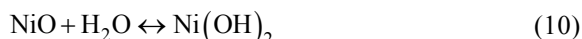
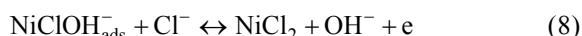
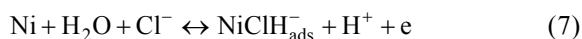
在海水环境下,铜镍合金中的铜更容易和 Cl⁻反应,而不是和 OH⁻,所以 Cl⁻是海洋环境下腐蚀的主要因素。海水环境中的 Cl⁻会导致铜镍合金的腐蚀,在腐蚀过程中 Cu 和 Ni 都会发生相应的转变。

铜镍合金在早期被侵蚀过程中, Cu 主要转化为 CuCl₂^[23-24],其主要过程如式(1)~(3)所示。在腐蚀中期,如果铜镍合金表面的 CuCl₂富集在合金表面附近,就会导致发生水解反应和 Cu₂O 的生成^[25],其主要过程如式(4)所示。在腐蚀后期,如果在 25 °C 海水的实验条件下, Cu₂O 会继续发生下一步的化学转变,可能会在合金表面被氧化,从而转变成腐蚀产物膜,薄膜中主要含有 CuO 或 Cu₂(OH)₃Cl,这种膜还会对铜

镍合金起到保护作用^[26]。其反应的方程式取决于环境的 pH 值, 当在碱性和中性环境下发生反应(5), 在酸性环境下发生反应(6)。



铜镍合金中的 Ni 在早期侵蚀过程中会经过两个过程, 转化为 NiCl_2 ^[27], 其主要过程如式(7)–(8)所示。在腐蚀后期, 由于海水环境的 pH 一般偏碱性, 且随着海水深度的增加, pH 会逐渐变成中性, 所以在腐蚀后期会进一步转化成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。其主要过程如式(9)–(10)所示。



铜镍合金表面的半钝化氧化膜可以使合金免受腐蚀, 但在较高浓度 Cl^- 的作用下氧化膜会脱落^[28]。从而会发生式(11)的反应。



2 铜镍合金在海洋环境中的腐蚀行为研究

目前市场上的铜镍合金都具有较好的耐腐蚀性, 而对于应用最为广泛的 B10^[29]和 B30 铜镍合金而言, B30 合金比 B10 合金具有更好的耐蚀性^[30]。在海水湍流的情况下, 相比于 B30 合金, B10 合金具有更好的耐蚀性^[31]。因此, 两种合金在不同的海洋环境下表现出不同的耐蚀性, 其腐蚀行为也存在着差异。

2.1 铜镍合金在海洋环境下不同区域的腐蚀行为研究

海洋环境下, 海水的流速和铜镍合金在海水中服役的位置对耐蚀性均有影响。海洋环境下合金服役的位置大致可以分为大气区、飞溅区、潮汐区、全浸区和泥沙区。在海洋环境下各个腐蚀区域的腐蚀情况各不相同, 但一般情况下, 飞溅区的腐蚀最为严重, 其次是潮汐区和大气区, 腐蚀较轻的是全浸区和泥沙区。

在海洋飞溅区, 浪花拍打、海水不断的冲刷以及干湿交替的环境使铜镍合金更容易发生腐蚀, 于是有研究者模拟了海洋环境下的飞溅区进行试验, 研究铜镍合金的耐腐蚀性。王洪仁等^[32]利用旋转圆桶冲

刷腐蚀试验机在室内模拟海水环境下飞溅区的冲刷过程, 研究 B10 铜镍合金在海水环境的冲刷腐蚀下的成膜过程和分析膜层的组成信息, 探讨了流速及腐蚀时间对成膜过程的影响。结果表明, B10 合金在静止和流动的海水中均会在合金的内外表面上生成双层致密的 Cu_2O 腐蚀产物膜, 而且随着海水流速的增加, 腐蚀产物膜会受流体力学作用而被冲刷变薄, 直至脱落。

全浸区的腐蚀环境也同样较恶劣, 静水压力以及海洋生物的作用会使合金发生严重的腐蚀。Hu 等^[33]研究了铜镍合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀情况, 研究了静水压力对 B10 铜镍合金腐蚀行为的影响, 讨论了静水压力对合金腐蚀过程的影响, 并且详细地解释了铜镍合金在腐蚀前、中、后期的化学反应过程。结果表明, 在早期浸泡时, 高静水压力通过促进其在铜镍合金表面上的吸附并加速合金的溶解来增强 Cl^- 的活性。在后期的腐蚀循环中, 交替的静水压力加速了腐蚀产物的剥离和宏观裂缝的产生, 并且高的静水压力可能促进 Cl^- 渗透到 Cu_2O 晶格中, 以产生更多的晶格缺陷, 其中导致腐蚀产物的保护性降低。所以, 在海水全浸区, 铜镍合金的耐蚀性会随着服役深度的增加而降低。

合金在潮汐区也会受到严重的腐蚀, 周期较长的干湿交替环境还会加速腐蚀。所以, 在模拟海洋环境的潮汐区的腐蚀时, 含有 Et_2dtc 配合物溶液在停滞和流动的情况都会在铜镍合金表面形成产物膜, 这种镍基腐蚀产物膜对材料本身具有防腐作用, 且随着 Ni 含量的增加形成的产物膜保护效率越高^[34]。

2.2 铜镍合金在海水环境中的腐蚀行为研究

目前大多数研究者的海洋环境试验都是在实验室内模拟进行的, 针对实海环境下铜镍合金的研究却相对较少, 不管在模拟还是实海暴露情况下, 都证明了铜镍合金具有较好的耐腐蚀性能。刘天娇等^[35]研究了 B10 铜镍合金在室内模拟海水环境下的腐蚀行为, 分析了 B10 铜镍合金腐蚀速率的变化情况以及氧化膜的生成破坏过程。结果表明, 铜镍合金表面氧化膜的生成与破坏使瞬态腐蚀速率先减小后增大, 腐蚀产物含有 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 Cu_2O , 生成的腐蚀产物膜具有一定的耐蚀性, 与上述的腐蚀机理相符。

为了深入研究实海环境下铜镍合金的表面钝化膜。Ma 等^[36]研究了 B10 铜镍合金在实海中浸泡一个月后合金表面形成薄膜的组成和结构。结果表明, 浸泡一个月后, 合金内外表面的腐蚀产物膜中富集 Fe 和 Ni, 通过电化学阻抗谱 (EIS) 发现具有这种膜的合金比未处理的合金具有更优异的耐腐蚀性。并且详细地解释了合金外层膜富集最多的 Fe 元素以 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 Fe 的形式存在, 内层膜富集最多的 Ni 元素以 $\text{NiO}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和金属 Ni 的形式存在。与上述腐

蚀机理相符。

2.2.1 铜镍合金在不同海水环境因素中腐蚀行为研究

研究实海环境下铜镍合金的浸泡后发现,合金表面都会生成腐蚀产物膜。这些产物膜在实海环境下会对合金本身具有一定的保护作用,海洋环境复杂,不仅 Cl⁻对铜镍合金有影响,其他因素同样会导致合金的腐蚀。还需要研究海洋环境下温度、海水流速、应力等对铜镍合金的影响。

Ezuber 等^[37]研究了 B10 铜镍合金对于环境参数的腐蚀影响,如温度、二氧化碳和氧气。研究 B10 合金在充气的 3.5% NaCl 溶液中,在 25、50、80 °C 的温度下,在注入和不注入二氧化碳的情况下的腐蚀行为。结果表明铜镍合金的腐蚀速率随温度的增加不断增加,而随着 CO₂ 的存在而降低,但 CO₂ 的存在将使合金更容易发生表面点蚀。

除了海水中的物质对铜镍合金的腐蚀外,海洋的生态环境同样对铜镍合金的腐蚀存在影响。其中杨博均等^[38]研究了 B10 以及 B30 铜镍合金在不同的海洋环境下的腐蚀情况,合金均在各种环境下检测了 2 年。发现在淡水交替下的铜镍合金均比海水环境下的腐蚀严重,且腐蚀深度近似为两倍,约为 0.005 mm/a 和 0.011 mm/a。在自然环境下合金的腐蚀速率随海水流速的增加而增加。对于海洋环境下海水流速对铜镍合金的影响,范旭文等^[39]也研究了 B30 铜镍合金在不同的海水流速下的腐蚀行为。结果表明,随着海水流速的增加,B30 铜镍合金的腐蚀速率呈现先增后减的趋势,这可能是在高流速下生成了更稳定的钝化膜的原因。

铜镍合金中应力应变的存在同样对腐蚀产生影响。Drach 等^[40]研究了两种铜镍合金,并监测了合金在大西洋实海环境下浸泡 1 年的腐蚀情况,进行腐蚀分析。结果显示,铜镍合金的腐蚀速率基本维持在 0.02 mm/a。还研究了在拉伸变化载荷下暴露 12 个月后的腐蚀速率平均比未张紧固定构型的腐蚀率高 39%。所以在海洋环境下的铜镍合金在船舶服役时需要避免存在过多的内部应力,以减缓材料的腐蚀。

2.2.2 铜镍合金在海水管道中的腐蚀行为研究

铜镍合金在海水管道下也会受到相当严重的腐蚀。海洋环境下的管道要经常受到海水的冲刷,有些管道也会受到温度、海生物附着、某些离子腐蚀的影响。所以有研究者研究了 B30 合金服役的海水管道系统对存在硫化物的海水环境下的腐蚀行为,发现硫化物会大大增加铜镍合金管道的腐蚀^[41]。

研究船舶上海水管道焊缝以及偶接区的腐蚀尤为重要,这直接影响着船舶的安全性。因此,朱伟明等^[42]研究了船舶上 B10 合金发生在焊缝附近环状腐蚀、短管节位置梯田状腐蚀以及在弯头内侧焊缝热影响区附近坑状腐蚀,再对其电位和电流的测试后总结

电解腐蚀和电偶腐蚀规律。结果表明,海水环境下 B10 合金和 H62 黄铜直接偶接时,B10 铜镍合金的腐蚀速率比不偶接时的腐蚀速率小且维持在很小的范围,约为 0.03 mm/a。而黄铜会受到较严重的电偶腐蚀,腐蚀速率随暴露面积大大增加,且阴阳极面积比越大,电偶腐蚀效应越显著。说明由于电偶腐蚀的作用,使得 B10 合金与黄铜偶接时,B10 合金具有良好的被保护作用,但却直接损坏了其他部件,不利于管道之间的焊接。所以,还应避免发生电偶腐蚀。

国外也同样做了相似的研究。Din 等^[43]研究了海洋环境下 MSF 蒸馏器中海水管路的腐蚀行为。海水管道的主要材料是 B30 铜镍合金。在管路检测中发现 Cu²⁺ 的含量明显增加,说明铜镍合金已经发生了严重的腐蚀,并经过检测发现铜镍合金发生了蒸气侧腐蚀(VSC)。实验结果显示,必须空气与二氧化碳一起存在才能引起材料发生 VSC 腐蚀,用上层冷凝水滴轰击铜镍合金管材会大大加速材料的腐蚀损失,并且腐蚀后溶解的 Cu²⁺ 会进一步催化铜镍合金的溶解。在后期材料更换时应更换相同的材料,避免发生电偶腐蚀。

3 铜镍合金在海洋环境中的防护技术研究

在海洋环境下的铜镍合金虽然具有良好的耐腐蚀性,但是这种耐蚀性是相对的,一旦腐蚀环境条件变化,超出材料的耐蚀极限,材料也会发生严重的腐蚀。因此,基于铜镍合金材料在海洋环境中的腐蚀机理,开展有针对性的防护技术研究,是十分有必要的。目前,针对铜镍合金在海洋环境中的防护技术,主要是从材料本身、表面处理、阴极保护和缓蚀剂等几个方面开展研究。

3.1 材料合金化及制备工艺

Do 等^[44]采用电沉积法从硫酸铜溶液中制备了铜镍合金的纳米结构涂层,其尺寸为 160 nm。由于细化了晶粒,得到了致密的氧化层,然而涂层中的 Cu 含量会大大影响合金的耐腐蚀性,所以在纳米涂层上添加质量分数 3.87% 的 Cu⁺ 掺杂可以显著提高涂层的耐腐蚀性。因此,在铜镍合金的制备上通过细化晶粒以及添加一些物质可以大大提高耐蚀性。Thurber 等^[45]采用电沉积法制备 B30 铜镍合金膜,然后再在膜中渗入蒙脱土来得到复合涂层。结果显示,渗入蒙脱土后的铜镍合金的极化电阻相比纯铜镍合金提高了 65%,大大提高了铜镍合金的耐腐蚀性。

在增强铜镍合金耐腐蚀性方面,最基础也是最简单的方法是通过添加微量元素制备铜镍合金。Taher 等^[46]研究发现,在 B10 合金中加入铁、铝、铬、钴、钛微量元素会得到更好的机械性能,加入铝元素可以

有效增强 B10 合金的耐腐蚀性。所以,合理的添加微量元素可以有效提高铜镍合金的耐蚀性和其他性能。

3.2 表面处理

另有研究者通过对铜镍合金进行表面处理或改变加工工艺来得到更好的耐蚀性。Xia 等^[47]将 B10 铜镍合金进行超声表面轧制工艺处理,结果显示,经过表面轧制工艺可以将 B10 铜镍合金的表面晶粒细化成纳米晶粒,增加晶界数量,促进形成更厚、更致密的 CuO、Cu₂O 和 Cu(OH)₂ 钝化膜,检测发现其比未处理的铜镍合金具有更好的耐腐蚀性。Mukherjee 等^[48]使用摩擦搅拌处理(FSP)和激光沉积(DMD)处理了 B30 铜镍合金,发现 FSP 相比于 DMD 降低了孔隙率,细化了晶粒,增加了硬度,降低了延展性并提高了腐蚀速率,约为 0.012 mm/a。而 DMD 具有更好的耐腐蚀性,约为 0.009 mm/a。所以,材料在提高耐蚀性的时候,也会牺牲一些其他性能。

3.3 阴极保护和缓蚀剂

另外,也有研究者采用化学方法增强铜镍合金的耐蚀性。马启国等^[49]研究了 Fe 金属对 B10 铜镍合金以及 B30 铜镍合金的电化学保护情况,在模拟海洋环境下,Fe 的自腐蚀电位低于两种铜镍合金,所以利用电化学牺牲阳极的阴极保护法可以大大提高铜镍合金的耐腐蚀性。并且还研究了 Fe 与铜镍合金的电偶腐蚀,以 Fe 作为阳极材料大大地抑制了铜镍合金的腐蚀,从而达到更好的保护效果。这种牺牲阳极的阴极保护法虽然可以大大抑制铜镍合金的腐蚀,但是会对阳极材料造成损耗,一段时间需要补充阳极材料。后来,有人发现可以使用缓蚀剂减缓腐蚀,缓蚀剂是通过吸附在金属上,来抑制腐蚀阴阳极反应,从而达到缓蚀效果^[50]。Khadom 等^[51]研究了在模拟酸性环境中的苯并三唑(BTA)对铜镍合金的缓蚀作用,通过电化学检测发现,在 BTA 浓度为 0.1 mol/L 和 35 °C 时,抑制腐蚀效率达到了 99.8%,将腐蚀电流密度降低了近 800%。因此,缓蚀剂可以大大提高铜镍合金的耐蚀性。

4 结语

铜镍合金由于其特有的抗菌性在海洋中的应用越来越广泛,在研究铜镍合金的腐蚀机理以及提高耐蚀性方面,各国的研究者都做出了巨大贡献。我国目前对铜镍合金的研究远没有国外多,在耐蚀性和其他物理性能上的研究差距较大。未来有望在铜镍合金的表面处理上进行更深层次的研究,以铜镍合金的制备工艺为入手点,经过合理的表面处理,在此基础上还可以使用缓蚀剂进一步提高耐腐蚀性。

参考文献:

- [1] 江洪,王微.全球深海材料研究概况[J].新材料产业,2013(11):7-10.
JIANG Hong, WANG Wei. Survey of Global Deep-sea Materials Research[J]. Advanced Materials Industry, 2013(11): 7-10.
- [2] 张文毓.海洋微生物腐蚀研究进展[J].全面腐蚀控制,2017,31(1):8-12.
ZHANG Wen-yu. Advances in the Study of Microbiologically Influenced Corrosion in Marine Environment[J]. Total Corrosion Control, 2017, 31(1): 8-12.
- [3] 彭文山,侯健,郭为民,等.西沙海洋大气环境中典型材料腐蚀形貌识别[J].装备环境工程,2019,16(7):1-7.
PENG Wen-shan, HOU Jian, GUO Wei-min, et al. Corrosion Morphology Identification of Typical Materials in Xisha Marine Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(7): 1-7.
- [4] 兰德尔.海洋工程基础[M].上海:上海交通大学出版社,2002.
RANDALL. Fundamentals of Ocean Engineering[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2002.
- [5] 姜自安.海洋平台腐蚀机理分析[J].河南科技,2013(7):73.
JIANG Zi-an. Analysis of Corrosion Mechanism of Off-shore Platform[J]. Journal of Henan Science and Technology, 2013(7): 73.
- [6] ALFANTAZI A M, AHMED T M, TROMANS D. Corrosion Behavior of Copper Alloys in Chloride media[J]. Materials & Design, 2009, 30(7): 2425-2430.
- [7] AGARWAL D C, BAPAT A M. Effect of Ammonia and Sulphide Environment on 90/10 and 70/30 Cupronickel Alloy[J]. Journal of Failure Analysis & Prevention, 2009, 9(5): 444-460.
- [8] 马启国,肖稳,陈散兴,等.纯铁对 B10 和 B30 铜合金在模拟海洋环境中的阴极保护[J].腐蚀与防护,2016,37(10):793-796.
MA Qi-guo, XIAO Wen, CHEN San-xing, et al. Cathodic Protection of Pure Iron for B10 and B30 Copper Alloys in Simulated Marine Environment[J]. Corrosion and Protection, 2016, 37(10): 793-796.
- [9] 郑俊涛,张三平,周学杰,等.白铜 B10 和 B30 冲刷腐蚀对比研究[J].装备环境工程,2010,7(1):40-43.
ZHENG Jun-tao, ZHANG San-ping, ZHOU Xue-jie, et al. Comparative Study on Erosion and Corrosion of Cupro-nickel B10 and B30[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(1): 40-43.
- [10] CIACOTICH N, DIN R U, JENS J S, et al. An Electroplated Copper-silver Alloy as Antibacterial Coating on Stainless Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2018, 345(15): 96-104.
- [11] BEALE D J, DUNN M S, MORRISON P D, et al. Characterisation of Bulk Water Samples from Copper Pipes Undergoing Microbially Influenced Corrosion by Diag-

- nostic Metabolomic Profiling[J]. Corrosion Science, 2012, 55: 272-279.
- [12] SAN N O, NAZLR H, GNÜL D. Microbiologically Influenced Corrosion Failure Analysis of Nickel-copper Alloy Coatings by Aeromonas Salmonicida and Delftia Acidovorans Bacterium Isolated from Pipe System[J]. Engineering Failure Analysis, 2012, 25: 63-70.
- [13] YIN B, YIN Y, LEI Y, et al. Experimental and Density Functional Studies on the Corrosion Behavior of the Copper-nickel-tin Alloy[J]. Chemical Physics Letters, 2011, 509(4-6): 192-197.
- [14] 林乐耘, 严宇民, 朱小龙, 等. 铜合金实海暴露腐蚀与抗污行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995(3): 241-243.
LIN Le-yun, YAN Yu-min, ZHU Xiao-long, et al. Study of marine Corrosion and Antifouling Behavior of Copper Alloy[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995(3): 241-243.
- [15] SNEDDON A D, KIRKWOOD D. The Influence of Fouling upon Corrosion Rates of Steels and Copper-nickel Alloys in Seawater[J]. Construction & Building Materials, 1989, 3(1): 35-39.
- [16] MENG G, SUN F, SHAO Y, et al. Influence of Nano-scale Twins (NT) Structure on Passive Film Formed on Nickel[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(7): 2575-2581.
- [17] CHENG X, WANG Y, LI X, et al. Interaction between Austenite-ferrite Phases on Passive Performance of 2205 Duplex Stainless Steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(11): 174-182.
- [18] MAO F X, DONG C F, MACDONALDC D D. Effect of Octadecylamine on the Corrosion Behavior of Type 316SS in Acetate Buffer[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 192-200.
- [19] MACDONALD D D. The History of the Point Defect Model for the Passive State: A Brief Review of Film Growth Aspects[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1761-1772.
- [20] SHANNON R D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides[J]. Acta Crystallographica, 2015, 32(1-2): 751-67.
- [21] KONG D, XU A, DONG C, et al. Electrochemical Investigation and Ab Initio Computation of Passivefilm Properties on Copper in Anaerobic Sulphide Solutions[J]. Corrosion Science, 2017, 116: 34-43.
- [22] AL-HASHEM A, CAREW J. The Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Effect of Chlorine and Ammonia Residuals on the Corrosion of Copper-based and Nickel-based Alloys in Seawater[J]. Desalination, 2002, 150(3): 255-262.
- [23] MATHIYARASU J, PALANISWAMY N, MURALIDHARAN V S. Electrochemical Behaviour of Copper-nickel Alloy in Chloride Solution[J]. Journal of Chemical Sciences, 1999, 111(2): 377-386.
- [24] KEAR G, BARKER B D, STOKES K, et al. Electrochemical Corrosion Behaviour of 90-10 Cu-Ni Alloy in Chloride-Based Electrolytes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(7): 659-669.
- [25] BECCARIA A M, POGGI G, ARFELLI M, et al. The effect of Salt Concentration on Nickel Corrosion Behavior in Slightly Alkaline-solutions at Different Hydrostatic Pressures[J]. Corrosion Science, 1993, 24(35): 989-1005.
- [26] BIANCHI G, LONGHI P. Copper in Sea-water, Potential-pH Diagrams[J]. Corrosion Science, 1973, 13(11): 853-864.
- [27] BADAWY W A, ISMAIL K M, FATHI A M. Effect of Ni Content on the Corrosion Behavior of Cu-Ni Alloys in Neutral Chloride Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(18): 3603-3608.
- [28] IZADI M, AIDUN D K, MARZOCCA P, et al. Integrated Experimental Investigation of Seawater Composite Fouling Effect on the 90/10 Cu/Ni Tube[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(14-15): 2464-2473.
- [29] ROBERT M. Effect of Water Nutrient Pollution on Long-term Corrosion of 90:10 Copper Nickel Alloy[J]. Materials, 2015, 8(12): 8047-8058.
- [30] KHALIED Z, ALSUBAIE K, HODGKIESS T. Corrosion of Copper-nickel Alloys in Simulated Vapour-side Environments[J]. Desalination, 2003, 158(1): 43-50.
- [31] METIKOŠ H, BABIĆ R, RONČEVIĆ S I, et al. Corrosion Resistance of Copper-nickel Alloy under Fluid Jet Impingement[J]. Desalination, 2011, 276(1-3): 228-232.
- [32] 杜娟, 王洪仁, 杜敏, 等. B10 铜镍合金流动海水冲刷腐蚀电化学行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1): 12-18.
DU Juan, WANG Hon-gren, DU Min, et al. Electrochemical Behavior of 90/10 Cu-Ni Alloy in Flowing Seawater[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(1): 12-18.
- [33] HU S B, LIU L, CUI Y, et al. Influence of Hydrostatic Pressure on the Corrosion Behavior of 90/10 Copper-nickel Alloy Tube under Alternating Dry and Wet Condition[J]. Corrosion Science, 2019, 146: 202-212.
- [34] METIKOŠ-HUKOVIĆ M, BABIĆ R, ŠKUGOR, et al. Copper-nickel Alloys Modified with Thin Surface Films: Corrosion Behaviour in the Presence of Chloride Ions[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 347-352.
- [35] 刘天娇, 陈惠鹏, 张卫方, 等. B10 铜镍合金海水加速腐蚀行为[J]. 材料工程, 2017, 45(5): 31-37.
LIU Tian-jiao, CHEN Hui-peng, ZHANG Wei-fang, et al. Accelerated Corrosion Behavior of B10 Cu-Ni Alloy in Seawater[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(5): 31-37.
- [36] MA A L, JIANG S L, ZHENG Y G, et al. Corrosion Product Film Formed on the 90/10 Copper-nickel Tube in Natural Seawater: Composition/Structure and Formation Mechanism[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 245-261.
- [37] EZUBER H M, ALSHATER A. Influence of Environ-

- mental Parameters on the Corrosion Behavior of 90/10 Cupronickel Tubes in 3.5%NaCl[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(15): 1-10.
- [38] 杨博均, 陈翔峰, 姚敬华, 等. 铜及铜合金在淡海水交替自然环境条件下的腐蚀行为研究[J]. *装备环境工程*, 2017, 14(2): 24-30.
- YANG Bo-jun, CHEN Xiang-feng, YAO Jing-hua, et al. Corrosion Behavior of Copper and Its Alloys in Freshwater-Seawater Alternate Circumstance[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2017, 14(2): 24-30.
- [39] 范旭文, 赵桂锋, 张少峰, 等. B30 铜镍合金动态条件下在海水中腐蚀与结垢性能研究[J]. *山东化工*, 2018, 47(21): 50-53.
- FAN Xu-wen, ZHAO Gui-feng, ZHANG Shao-feng, et al. Study on Corrosion and Scaling Properties of B30 Cu-Ni Alloy in Seawater Under Dynamic Conditions[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2018, 47(21): 50-53.
- [40] DRACH A, TSUKROV, JUDSON D C, et al. Field Studies of Corrosion Behaviour of Copper Alloys in Natural Seawater[J]. *Corrosion Science*, 2013, 76: 453-464.
- [41] GUYADER L, HERVÉ. Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater 70/30 Copper-nickel Seawater Piping Systems-use of Descaling Agents and their Effects on Corrosion Properties[J]. *Corrosion Behaviour & Protection of Copper & Aluminium Alloys in Seawater*, 2007: 95-115.
- [42] 朱伟明, 宗献红. 国产 B10 铜镍合金海水腐蚀行为及防腐对策研究[J]. *船舶标准化工程师*, 2017(5): 65-70.
- ZHU Wei-ming, ZONG Xian-hong. Research on Domestic B10 Copper-Nickel Alloy Corrosion Behavior in Seawater and Anti-corrosion Measurement[J]. *Ship Standardization Engineer*, 2017(5): 65-70.
- [43] DIN A M S E, MOHAMMED R A. Contribution to the Problem of Vapour-side Corrosion of Copper-nickel Tubes in MSF Distillers[J]. *Desalination*, 1998, 115(2): 135-144.
- [44] DO Q Q, AN H Z, WANG G X, et al. Effect of Cupric Sulfate on the Microstructure and Corrosion Behavior of Nickel-copper Nanostructure Coatings Synthesized by Pulsed Electrodeposition Technique[J]. *Corrosion Science*, 2018, 147: 246-259.
- [45] THURBER C R, AHMAD Y H, SANDERS S F, et al. Electrodeposition of 70-30 Cu-Ni Nanocomposite Coatings for Enhanced Mechanical and Corrosion Properties[J]. *Current Applied Physics*, 2016, 16(3): 387-396.
- [46] TAHER, ABULMAALI M. Effect of Alloying Elements on the Hardness Property of 90% Copper-10% Nickel Alloy[J]. *Materials Science Forum*, 2016, 872: 13-17.
- [47] XIA T T, ZENG L F, ZHANG X H, et al. Enhanced Corrosion Resistance of a Cu10Ni Alloy in a 3.5%NaCl Solution by Means of Ultrasonic Surface Rolling Treatment[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 363(15): 390-399.
- [48] MUKHERJEE S, GHOSH A K. Friction Stir Processing of Direct Metal Deposited Copper-nickel 70/30[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2011, 528(9): 3289-3294.
- [49] 马启国, 肖稳, 陈散兴, 等. 纯铁对 B10 和 B30 铜合金在模拟海洋环境中的阴极保护[J]. *腐蚀与防护*, 2016, 37(10): 793-796.
- MA Qi-guo, XIAO Wen, CHEN San-xing, et al. Cathodic Protection of Pure Iron for B10 and B30 Copper Alloys in Simulated Marine Environment[J]. *Corrosion and Protection*, 2016, 37(10): 793-796.
- [50] QU J E, GUO X, CHEN Z. Adsorption Behavior of Dodecylamine on Copper-nickel Alloy Surface in NaCl Solutions Studied by Electrochemical Methods and AFM[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 93(2-3): 388-394.
- [51] KHADOM A A, YARO A S. Mass Transfer Effect on Corrosion Inhibition Process of Copper-nickel Alloy in Hydrochloric Acid by Benzotriazole[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, 18(3): 214-219.