

舰船海水管路腐蚀与防护技术研究进展

信世堡

(海军装备项目管理中心, 北京 100010)

摘要: 介绍了铜及铜合金海水管路、钛合金管路以及不锈钢管路腐蚀的研究进展, 并指出不同材料海水管路的失效特征, 进而分析适用于海水管路的腐蚀防护技术, 如电化学保护技术、表面处理技术, 为海水管路的腐蚀防护提供参考。

关键词: 舰船; 海水管路; 腐蚀与防护

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.11.018

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2018)11-0098-04

Review in Corrosion and Protection Methods of Seawater Pipeline of Marine Ships

XIN Shi-bao

(Project Management Office, Naval Equipment Department, Beijing 100010, China)

ABSTRACT: This paper first introduced the corrosion research progress of seawater pipelines made of copper, copper alloys, titanium alloy and stainless steel, and pointed out the failure characteristics of seawater pipelines made of different materials. The corrosion protection and control methods for seawater pipelines were proposed, such as electrochemical protection technology and surface treatment technology which can provide reference for corrosion protection of seawater pipelines.

KEY WORDS: marine ships; seawater pipeline; corrosion and protection

1 海水管路的腐蚀研究

1.1 铜及铜合金海水管路

铜及铜合金由于具有良好的力学性能、焊接性能、耐腐蚀性能、换热系数及抑制海洋生物附着等性能, 被广泛用于船舶海水管路系统^[1-2]。虽然铜及铜合金材料在海水中具有较为优异的耐蚀性能, 但在流动海水苛刻腐蚀环境中, 仍会发生电化学腐蚀、电偶腐蚀、脱成分腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀、缝隙腐蚀、冲刷腐蚀等, 其中以流动海水电化学腐蚀和电偶腐蚀最为普遍, 造成的腐蚀危害最大^[3-6]。当流速超过临界流速时, 管路流动海水电化学腐蚀速率显著增加, 若流体中还含有固体粒子, 将极大地加剧冲刷腐蚀, 严重威胁管路正常使用。

20世纪70年代前, 海水管路的主要材料为紫铜,

设计流速为1.2~1.8 m/s, 但实际使用流速经常高于设计流速, 因此, 造成很多管路泄漏事故^[7]。鉴于B10、B30、镍铝青铜等材料优异的耐流动海水腐蚀性能, 目前已逐步取代紫铜成为当代舰船海水管路系统的主要材料。海水管路系统弯头、三通、变径等形成海水湍流部位、焊接部位、异种金属电连接部位等腐蚀问题仍然很严重, 其允许的设计流速仍不能满足现代船舶高海水流速的要求^[8-11]。

对于铜及铜合金的腐蚀行为及腐蚀机理, M.舒马赫在《海水腐蚀手册》中详细地给出了铜及铜合金海水管路的静态和动态腐蚀数据, 并列举了典型海水管路失效事故。近年来, 国外对于海水管路腐蚀的研究主要集中在新型铜合金材料的腐蚀行为、腐蚀机理以及与其他管路材料偶合后的电偶腐蚀行为研究。如英美等国家开展了大量试验研究铜镍合金海水管路在不同流速海水中的腐蚀行为以及与其配套的铝青铜、

锡青铜电偶腐蚀行为^[12]。1995 年美军水面防务中心发布美军舰船海水管路材料在海水中的极化曲线图集,介绍了静态和流动海水试验装置及方法,90/10、90/30 铜镍合金、Ni-Al 青铜、海军 M 青铜在静止和 2.4 m/s 流动海水中的电化学极化行为。英国轮机规范针对 90/10 铜镍合金海水管路,制定了不同管径下允许的流速,以此来控制海水管路的腐蚀。Syrett^[13]从缝隙腐蚀、点蚀、冲刷腐蚀、硫化物腐蚀、脱成分腐蚀、电偶腐蚀、应力腐蚀开裂等方面分析了铜合金等冷凝器管腐蚀破损原因和防护措施。

近年来,国内通过实验室模拟试验以及实海环境试验,开展了大量铜合金海水管系材料流动海水环境适应性研究,分析其腐蚀机理^[14]。北京有色金属研究总院分析了铜合金在海水环境中的腐蚀规律和腐蚀的主要影响因素。林乐耘等^[15]研究了铜镍合金在海水中的腐蚀规律,对腐蚀产物膜的形成及腐蚀机理进行了分析。韩忠等研究了铝青铜管道的腐蚀行为,分析了铝青铜在使用过程中的脱成分腐蚀机理^[16]。吴真光等针对某船紫铜海水管道的腐蚀泄漏,研究了流速、流态和时间等因素对海水管路腐蚀的影响^[17]。

实船调研发现,船舶海水管路的主要损伤失效是由冲刷腐蚀和电偶腐蚀导致的。多家科研院校对紫铜和 B10 铜镍合金等海水管材在流动海水中的冲刷腐蚀行为和电偶腐蚀行为进行了系统的研究。研究结果表明,紫铜在海水流速大于 0.9 m/s 时腐蚀质量损失显著增大;B10 铜镍合金在海水流速大于等于 3.6 m/s 时腐蚀质量损失显著增大;B30 铜镍合金在海水流速低于 5 m/s 时耐蚀性能明显优于紫铜和 B10 铜镍合金,但海水流速大于 5 m/s 时腐蚀质量损失速率显著增大;B30 铜镍合金与不锈钢和 TA2 钛合金偶合时腐蚀速率显著增大^[18-19]。

1.2 钛合金管路

钛及其合金表面自然形成一层致密氧化膜,可起到隔绝腐蚀介质的作用,因此钛及其合金具有良好的耐海水腐蚀性。同时钛合金具有密度小、比强度高的优点,有助于船舶轻量化,极其适合作为船舶海水管路材料,是下一代舰船管路系统首选材料^[20]。最近几年,随着基础工业的发展,钛合金管路开始被应用于船舶海水管路系统,并获得了良好的使用效果,迄今为止没有发生腐蚀泄漏事故^[21-22]。

1.3 不锈钢管路

不锈钢是指在大气、水蒸气、淡水等弱腐蚀介质中耐腐蚀或具有不锈性的钢种。不锈钢耐蚀的主要原因是其表面能够形成一层致密的铬氧化膜,隔绝腐蚀介质。常规不锈钢在海水中的耐蚀性能较差,特别是对应力腐蚀和缝隙腐蚀非常敏感。其主要原因是海水中含有大量的氯离子,而氯离子通过一系列复杂的电

化学反应,能够导致材料表面氧化钝化膜的局部破裂,形成点蚀,因此仅有少量牌号的不锈钢材料被应用于海水管路系统,如双相不锈钢等^[23]。

双相不锈钢是指铬、镍当量相图在 A+F 区内的一类不锈钢,通常含 18%~26%铬和 4%~7%镍,并根据不同用途分别加入 Mn、Mo、Cu、Ti、W、N 等合金元素。双相不锈钢在海水中具有较好的耐蚀性能,因此在 20 世纪 90 年代末被尝试应用在了部分船舶的海水管路系统中。应用结果表明,双相不锈钢管路在管道连接处极易发生腐蚀,部分管道系统使用不到半年便多处发生漏水。研究表明,其主要原因是不锈钢材料极易发生缝隙腐蚀,不锈钢钝化膜在氯离子和冲刷腐蚀的双重作用下发生局部失效。

2 海水管路的腐蚀防护与控制

海水管路的腐蚀防护方法主要有以下几种。

1) 合理选材。根据服役环境合理选材,可有效降低设备损坏率。

2) 合理设计设备结构,在海水管路系统中,冲刷腐蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀等都是普遍存在的腐蚀行为,通过结构设计,降低湍流、实现管路电绝缘、降低缝隙腐蚀等都能够提高海水管路的耐蚀性能。

3) 电化学保护。通过外加电流或牺牲阳极阴极保护技术,抑制或者消除管路海水腐蚀。

4) 表面改性处理。在管路表面涂镀耐腐蚀防护层,使管路表面的抗冲刷和腐蚀性能大幅度提高。

海水管路的材料选用受到技术发展和成本的制约,没有很大的选择余地。现有船舶海水管路一般采用以铜合金为主的材料体系,关键部位采用钛合金管路。海水管路的结构设计则受到设备、空间和整体布局的制约,同样没有较大的选择余地。现有结构设计优化方向主要是海水管路绝缘技术。目前,国内外主要采用电化学保护技术和表面处理技术对管路进行腐蚀防护。

2.1 电化学保护技术

电化学保护广泛应用于海洋环境中各种金属结构的腐蚀防护,主要分为外加电流阴极保护技术和牺牲阳极阴极保护技术。外加电流阴极保护技术是通过外部电源强制将被保护的 material 变成阴极,使被保护的 material 不会失去电子发生腐蚀。牺牲阳极阴极保护技术是基于电偶腐蚀原理,将电负性的牺牲阳极材料与被保护材料进行电连接,通过牺牲电负性材料保护管路免受腐蚀的一种保护技术^[24-25]。

外加电流阴极保护技术在海水管路腐蚀防护应用较少,其主要原因是海水管路内部空间比较狭小,电流屏蔽效应严重,保护距离有限,且辅助阳极安装困难。目前,管路和冷却设备阴极保护主要采用牺牲

阳极保护技术, 牺牲阳极材料主要有锌合金牺牲阳极和铁合金牺牲阳极。锌合金塞式牺牲阳极多用于淡水环境下铜热水管路的腐蚀防护, 此前曾采用锌合金塞式牺牲阳极对铜质海水管路进行保护, 但锌合金牺牲阳极与铜合金电位差大, 消耗速度快, 使用寿命不超过半年。船舶航行期间, 锌塞阳极不仅不容易更换, 而且阳极底座和丝堵材料为有脱成分腐蚀敏感性的H59-1黄铜, 容易腐蚀失效, 受压崩出, 导致电器失火的重大事故。

虽然铁合金牺牲阳极工作电位较正, 但可满足铜及铜合金阴极保护电位范围要求, 寿命较锌合金长, 因此国内外逐步采用铁合金牺牲阳极取代锌合金牺牲阳极用于铜质海水管路腐蚀防护。据文献报道, 铁基牺牲阳极材料主要为纯铁或普通碳钢。十一五期间, 中船重工第七二五研究所针对纯铁、普通碳钢材料溶解性能较差、电流效率较低等问题, 研制出了专门应用于铜质海水管路的环式结构铁合金牺牲阳极, 成功地解决了铜质海水管路的电化学阴极保护难题, 并在多艘舰船海水管路系统中安装应用, 并获得了良好的防护效果^[26-27]。

2.2 表面处理技术

适用于海水管路内表面腐蚀防护的表面处理技术主要有化学镀和涂塑等表面处理技术^[28-29]。化学镀是不依靠外部加电流, 依靠溶液中的还原剂来提供电子给金属离子, 实现耐蚀性金属在管路内表面沉积的一种工艺。与电镀相比, 化学镀具有以下优势。

1) 镀层厚度均匀, 化学镀液的分散力接近100%, 边缘效应不明显, 几乎是基材形状的复制, 特别适合形状复杂的深孔件、腔体件、管件内壁、盲孔件等表面施镀。电镀法因受电力线分布不均匀, 很难做到。

2) 利用敏化、活化等前处理, 化学镀可在非导电材料表面进行, 而电镀法仅能在导电材料表面进行。

3) 化学镀靠基材的自催化活性起镀, 其结合力一般优于电镀, 镀层有光亮或半光亮的外观、致密、晶粒细、孔隙率低, 某些化学镀层还具有特殊的物理化学性能。

目前成熟的化学镀工艺主要有镀铜和镀镍, 特别是镍磷镀已经成为一种重要的表面处理手段, 在电子工业、石油化工、机械、航天等领域都得到了较多的应用。该类涂层具有高的硬度和耐蚀性, 最适用于海水管路内表面的防护处理。

涂塑表面处理技术是将高分子防腐粉末均匀地涂塑在管路内表面的一种防腐技术, 通过在管路内表面形成一层均匀、致密和光滑的塑料涂层, 提高管路耐海水腐蚀性能。涂塑复合管集金属材料优异力学性能和高分子材料卓越耐化学腐蚀性能于一体, 具有良好的耐腐蚀, 抗刮擦无结垢, 助润滑耐高压等多种优

越性能, 大大延长了海水管路系统寿命。

3 结语

虽然现代舰船在航率更高、服役工况更复杂、更苛刻的环境中, 承受的腐蚀破坏作用更强, 但是在研发、设计、建造、使用等单位多方共同努力下, 通过合理设计选材、结构优化、综合防护等手段一定能有效解决海水管路系统流动海水电化学腐蚀和电偶腐蚀等问题, 共同保障海军舰船的战斗力和可靠性。

参考文献:

- [1] GLOVER T J. Copper-Nickel Alloy for the Construction of Ship and Boat Hulls[J]. British Corrosion Journal, 2013, 17(4): 155-158
- [2] ACALLCUT V. 90/10 合金在船舶工业中应用[M]. 谢士英, 译, (余不详), 1994.
- [3] И.я 鲍戈拉德. 海船的腐蚀与保护[M]. 王曰义, 杜桂枝, 等译. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- [4] 张敏丽. 船舶海水管系腐蚀的原因及其防护[J]. 全面腐蚀控制, 2010, 24(6): 5-9.
- [5] 王曰义. 海水冷却系统的腐蚀及其控制[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [6] 阮少华, 胡强生. 某船海水管系腐蚀的原因及其防护[J]. 天津航海, 2003(2): 7-9.
- [7] 王曰义. 紫铜在流动海水中的腐蚀及防护[J]. 材料开发与应用, 1994(6): 24-29.
- [8] 潘全武. B10 管配件在舰船上应用获重大进展[J]. 中国军转民, 2001(11): 46.
- [9] 朱建军. 低镍白铜在海洋环境中的应用[J]. 现代冶金, 2003, 31(6): 21-22.
- [10] 汪鸣, 赵学龙. 铜及铜合金管在海洋工程中的应用简述[C]// 中国铜加工技术与应用论坛文集. 北京: 中国有色金属加工工业协会, 2007.
- [11] 刘雯, 王洪涛, 杨海洋, 等. 金属材料海水腐蚀试验方法的编制及标准解读[J]. 环境技术, 2016, 34(1): 57-60.
- [12] CROUSIER J, BECCARIA A M. Behaviours of Cu-Ni Alloys in Natural Sea Water and NaCl Solution[J]. Werkstoffe and Korrosion, 1990, 41: 185-190.
- [13] SYRETT B C. Erosion-corrosion of Copper-Nickel Alloys in Sea Water and Other Aqueous Environments—A Literature Review[J]. Corrosion, 1976, 32(6): 242-252.
- [14] 张永强. 国产 B10 合金耐海水冲刷腐蚀对比研究[J]. 材料开发与应用, 2007, 22(6): 36-39.
- [15] 林乐耘, 徐杰, 赵月红. 国产 B10 铜镍合金腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(6): 361-367.
- [16] 杜娟. TUP 紫铜及 B10 铜镍合金流动海水冲刷腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.
- [17] 雒娅楠. 海洋环境中金属材料现场电化学检测及冲刷腐蚀研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [18] 郭泽亮, 李文军, 王洪仁. 新型镍铝青铜的电偶腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2005, 38(1): 5-8.

- [19] 戴明安, 张英, 殷正安, 等. 流动海水中电偶腐蚀动力学规律[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1992(3): 209-211.
- [20] 宁兴龙. 俄罗斯舰船用钛[J]. 钛工业进展, 2003, 20(6): 28-32.
- [21] 高玉柱, 许立坤, 董克贤. 钛冷凝器的腐蚀与防护[C]//水冷却系统腐蚀与防护学术会论文集. 泰安: (余不详), 1992.
- [22] 王曰义, 姚萍, 刘玉梅. 全钛冷凝器主循环水系统的电偶腐蚀及其防护[J]. 船舶工程, 1998(1): 30-34.
- [23] 罗永赞. 海洋用高级不锈钢和金属合金[J]. 舰船科学技术, 2002, 24(6): 64-68.
- [24] 战广深, 姚春玲. 牺牲阳极合金在海水中的接触腐蚀行为[J]. 材料保护, 1999, 32(2): 31-33.
- [25] 王虹斌, 赵进刚, 韩冰. 舰船冷却设备的防腐对策[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(6): 359-361.
- [26] 陈光章, 吴建华, 许立坤, 等. 舰船腐蚀与防护[J]. 舰船科学技术, 2001(2): 38-43.
- [27] 孙明先. 舰船阴极保护技术的现状与发展[J]. 舰船科学技术, 2001(2): 44-46.
- [28] 金蓓, 沈伟杰. 舰船海水管系电绝缘技术[J]. 机电设备, 2006, 23(5): 98-100.
- [29] 王虹斌, 方志刚. 舰船海水管系异金属电偶腐蚀的控制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(2): 145-147.