钛合金海水管路系统材料腐蚀特性研究

杨万国,董彩常,亓云飞,吴恒

(青岛钢研纳克检测防护技术有限公司,山东 青岛 266071)

摘要:目的 为钛合金海水管路材料体系提供可靠的基础腐蚀性能数据,开展了一系列对比研究试验。方法 筛选铜镍合金与钛合金海水管路体系主体材料各两种,开展海水腐蚀浸泡试验与海水腐蚀电化学试验,来 获取两类海水管路体系本征腐蚀性能。结果 钛合金在静态海水浸泡 30 天没有腐蚀质量损失,自腐蚀电位 及稳定电位较正,自腐蚀电流较小,耐腐蚀性较好;铜镍合金在静态海水中浸泡有腐蚀产物及腐蚀质量损 失,自腐蚀电位较钛合金负,且自腐蚀电流较大,耐蚀性能较钛合金差。结论 钛合金在海水中有良好的耐 蚀性,适合有长寿命要求的大型舰船使用。

关键词:海水管路体系;铜镍合金;钛合金;腐蚀性能 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.11.007 中图分类号:TG172.5 文献标识码:A 文章编号:1672-9242(2019)11-0036-04

Corrosion Characteristics of Titanium Alloy Seawater Pipeline System Materials

YANG Wan-guo, DONG Cai-chang, QI Yun-fei, WU Heng (Qingdao NCS Testing Protection Technology Co., Ltd, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To conduct a series of comparative research experiments for providing reliable basic corrosion performance data for titanium alloy seawater pipeline material system. **Methods** Two kinds of main materials of copper-nickel alloy and titanium alloy seawater pipeline system were screened, and seawater corrosion immersion test and seawater corrosion electrochemical test were carried out to obtain the intrinsic corrosion performance of two types of seawater pipeline systems. **Results** Titanium alloy had no corrosion weight loss after 30 days of static seawater immersion. The self-corrosion potential and stable potential were positive, the self-corrosion current was small, and the corrosion resistance was good. The copper-nickel alloy immersed in static seawater had corrosion products and corrosion weight loss. The self-corrosion potential was lower than that of the titanium alloy, and the self-corrosion current was large, and the corrosion resistance was inferior to that of the titanium alloy. **Conclusion** Titanium alloy has good corrosion resistance in seawater and is suitable for large ships with long life requirements.

KEY WORDS: seawater pipeline system; copper-nickel alloy; titanium alloy; corrosion performance

海水管路系统是舰船装备除船体结构以外的结构设计重点和防腐蚀难点^[1-3]。我国舰船海水管路第一代材料以紫铜管为代表,其寿命为 3~5 年;第二代材料以 B10 为代表,其寿命为 8~12 年^[4-6]。由于维修周期以及在航率要求的关系,30 年寿命周期的水面舰船一般要求海水管路寿命为 12~15 年,未来大型舰

船寿命要求长达 45 年,要求海水管路寿命至少 20~25 年,显然现有的铜镍合金体系难以满足要求。因此, 必须采用耐蚀性更好的钛合金材料代替铜合金材料 建造,提高海水管路系统使用寿命,满足大型舰船对 材料耐蚀性与长寿命的需求^[7]。

文中筛选第二代海水管路材料与钛合金海水管

收稿日期: 2019-06-15; 修订日期: 2019-07-25

作者简介:杨万国(1983—),男,山东聊城人,硕士,副高级工程师,主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

路材料进行腐蚀性能对比研究分析,为钛合金海水 管路材料体系提供可靠的基础腐蚀性能数据,也为 型号舰船的腐蚀防护设计提供可靠的参数,具有重 要意义。

1 试验

1.1 材料

试验所用材料见表1。

表 1 试验材料及用途说明

序号	材料类型	材料牌号	用途		
1	钛合金	TA2	海水管路, 换热器, 冷凝器等		
2	钛合金	TA10	通海管路、压力容器		
3	铜合金	B10	海水管路		
4	铜合金	B30	海水管路、换热器		

1.2 海水腐蚀浸泡试验

试样尺寸加工为 50 mm×25 mm×3 mm, 在一端 打孔(ϕ 3 mm), 每种材料制备 6 个平行样, 3 个试 样用于测试腐蚀质量损失, 3 个试样用于测试自腐蚀 电位。用于腐蚀电位测试的试样焊接铜导线,导线与 试样接触的部位使用环氧树脂进行封闭处理。将试样 用丙酮除油, 1000#砂纸打磨后称量。

参照 JB/T 7901—1999《金属材料实验室均匀腐 蚀全浸试验方法》进行试验。试验介质为取自青岛海 域的天然海水,盐度为 31.5, pH 为 8.2。试验温度为 室温,静止试验。将试样全浸于盛放海水的烧杯中, 同一容器中的试样间距大于 1 cm。用 UT56 型万用表 测量电极电位,参比电极为饱和甘汞电极。试验周期 为 30 天,每周更换一次海水。

试验结束后,观察记录试样的腐蚀形貌,参照 GB/T 16545—1996《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上 腐蚀产物的清除》清除试样表面的腐蚀产物,称取试 样质量,计算腐蚀速率。

1.3 海水腐蚀电化学试验

试样尺寸为10 mm×10 mm×3 mm。非试验面上 焊接导线,用环氧树脂将非试验面部分和导线涂覆镶 嵌。将试验面打磨至 800#砂纸,蒸馏水冲洗,丙酮 去油。每种材料制备3个平行样。

主要实验仪器为 Imbe 电化学工作站,试验介质 为青岛海域天然海水,盐度为 31.5, pH 为 8.2。试验 温度为室温(23 ℃),静止试验,试验方法为动电位 扫描法。采用三电极体系进行极化曲线测试,参比电 极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。将测试试样 浸泡 30 min 后开始测试,扫描速度为 30 mV/min。

测量表 1 中海水管系材料在室温下青岛天然海

水中的阴阳极极化曲线,通过 Tafel 线性拟合求出材 料的自腐蚀电位、腐蚀电流、Tafel 斜率等理论参数, 评价材料的腐蚀电化学性能。

1.4 电偶腐蚀试验

使用钛合金 TA2 和铜合金 B10 作为阴极分别与 TUP 紫铜、铝青铜、907 耦合开展电偶腐蚀试验。阳 极材料试样尺寸加工为 30 mm×15 mm×3 mm,阴极 材料试样尺寸加工成 30 mm×15 mm×3 mm、90 mm× 15 mm×3 mm 及 150 mm×15 mm×3 mm 三种规格,试 样面积比为1:1、1:3及1:5,每种材料制备3个 平行样。试验前,将试样用丙酮除油,1000#砂纸打 磨后测量试样尺寸,并称量,使用导线焊接到试样一 端并封装处理。

参照 GB/T 15748—2013 《船用金属材料电偶腐 蚀试验方法》进行电偶腐蚀实验。试验介质为取自青 岛海域的天然海水,盐度为 3.15%,pH 为 8.2,试验 温度为室温,静止试验。将电偶对导线连接后全浸于 海水中开始试验,两个组元并排垂直放置于烧杯中, 两者距离为 30 mm,试验周期为 30 天。

试验结束后,首先对试样的腐蚀形貌进行观察、 记录,然后根据试样材质参照 GB/T 16545—1996《金 属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》附录 A 表 A.1 中的方法进行化学清洗,清除试样表面腐蚀 产物。分别用自来水、蒸馏水、无水乙醇清洗后使用 电吹风吹干,在干燥器中放置 12 h 后称量,计算阳 极平均电偶腐蚀率。主要测量仪器为 FC-4B 电偶腐 蚀仪、LZ3-200 函数记录仪。

2 结果与分析

2.1 海水浸泡试验

海水浸泡 30 天后,各测试试样的腐蚀形貌如图 1 所示,材料在静止海水中的腐蚀试验结果见表 2。



图 1 浸泡 30 天后材料的表面形貌

表 2 材料在海水中的腐蚀试验结果

过心材料	质量/g						腐蚀速率/
风迎初杆	试验前			试验后			$(\mathbf{mm} \cdot \mathbf{a}^{-1})$
TA2	15.778	15.68	15.624	15.778	15.68	15.624	0
TA10	14.512	14.908	15.313	14.512	14.908	15.313	0
B10	27.922	32.908	29.666	27.91	32.903	29.652	0.010
B30	5.469	5.462	5.472	5.453	5.434	5.444	0.014

从图 1 中可以看出,试验前后,钛合金材料的表面形 貌没有发生明显变化,没有明显腐蚀迹象;铜合金 材料在静止海水中浸泡 30 天后,表面形成锈层。据 研究,Cu-Ni合金海水腐蚀产物中含有许多元素,其 中有来自基体金属的铜、镍、铁和锰,还有来自海 水溶液的氯、硫、钙和钾,上述两种情况均含有 氧。应用 X 射线能谱分析发现,腐蚀产物中铜含量 较低,而铁、镍、氧和锰富集^[8]。

研究表明^[9-10], Cu-Ni 合金海水腐蚀产物膜呈现 层状结构,靠近溶液侧为含有机物质的、连续的碱式 氯化铜, 次层为 Fe、Ni 富集和 Cu 量较少的碱式氯化 铜, 底层为 Cu₂O。在海水中, 90Cu-10Ni 合金腐蚀 产物膜外层膜的剥离对阴极过程无影响,阳极极化形 成的内层膜阻碍腐蚀反应的进行,内层腐蚀产物是该 合金腐蚀的主要障碍层。随着静态暴露时间增加, 90Cu-10Ni 合金腐蚀产物膜呈抛线规律增厚, 该腐蚀 产物膜略减缓阳极反应。当腐蚀产物膜存在时,阴极 过程(氧的还原)下降至少1个数量级,并在外层膜 除去后这种效应仍维持不变。70Cu-30Ni 合金在海水 中短期浸泡形成富镍的腐蚀产物膜,该膜薄在结构上 无明显分层,膜在次表面与基体之间存在一个富镍 区。铁在膜的外侧附近富集并以 FeOOH 形式存在, FeOOH 作障碍层阻止镍的流失,从而促进镍的富集。 随腐蚀产物膜的增厚,该富镍区变宽。富镍的腐蚀产 物膜一方面在基体与海水之间充当屏障,阻碍内外离 子和电子的迁移;另一方面作为阳极而溶解,保护基 体。锈层具有较好的保护性, 使铜合金在海水中具有

从表 2 中可以得知,铜合金 B10、B30 腐蚀率较低,为 0.012 mm/a 左右,而钛合金没有测出腐蚀质量损失。

2.2 海水腐蚀电化学试验

2.2.1 静态海水浸泡电位

较低的腐蚀速率[11-12]。

四种试验材料从浸泡初期到浸泡试验结束的电 位变化值见表 3, 钛合金在浸泡初期电位急剧下降, TA2、TA10 浸泡一天电位达到稳定。这是由于 TA2 和 TA10 浸入海水后,表面形成一层氧化物薄膜,与 海水中的卤素离子接触,导致一定程度的活化,但氧 化物薄膜很快完成修复使得电位达到稳定^[13]。TA2 电位稳定在 - 10 mV, TA10 电位稳定在 - 30 mV 左 右。铜合金电位波动较大,且电位较负。

表 3 材料静态海水浸泡电位

材料	编号-	电位/mV						
		1 h	1 d	5 d	10 d	20 d	30 d	
TA2	1	110	-6	-12	-15	-11	0	
	2	136	8	-4	-5	-7	5	
	3	128	-13	-24	-13	-21	8	
TA10	1	96	-13	-10	-24	-27	-5	
	2	97	-20	-30	-25	-43	-37	
	3	99	-24	-33	-22	-39	-35	
B10	1	-171	-199	-204	-183	-152	-152	
	2	-173	-205	-248	-270	-233	-268	
	3	-172	-208	-208	-207	-154	-171	
B30	1	-197	-169	-169	-106	-153	-222	
	2	-195	-125	-169	-107	-122	-165	
	3	-193	-102	-175	-99	-160	-170	

2.2.2 动电位极化曲线分析

钛合金、铜合金材料动电位极化曲线如图 2 所示, 钛合金自腐蚀电位较正, 且自腐蚀电流较小。ba 较大表明在钛合金表面进行的氧还原反应阻力大, 阳极随电位的增加表现为活化-钝化特征, 当达到致钝 电位后, 电流不再随电位增加, 表现为钝化特征。钛 合金自腐蚀电位与静态海水挂片试验稳定电位较为 接近。

铜合金在海水中有相似的极化特征。阳极极化 曲线具有活化溶解区、钝化过渡区、钝化区及过钝 化区,活化区极化阻力小^[14-15]。结合表4可以看出, B30 自腐蚀电流较大,腐蚀速率较快;B10 自腐蚀 电流较小,腐蚀速率较慢。与钛合金相比,铜合金 自腐蚀电位较负,自腐蚀电流较大,耐腐蚀性较弱, 腐蚀速率较高。

2.3 电偶腐蚀试验

不同面积比电偶对电偶腐蚀试验数据见表 5。可 以看出, B10 和 TA2 作阴极与其他材料偶合后, 阳 极腐蚀速率随面积比的增大有增加的趋势。与 B10 相比, TA2 作阴极与之偶合的阳极腐蚀速率较高, 且 随面积比的增加电偶腐蚀行为呈现加剧的趋势。



试验材料动电位极曲线

动电位极化曲线拟合数据 表 4

材料	$E_{\rm corr}/{ m mV}$	$J_{ m corr}/(\mu { m A} \cdot { m cm}^{-2})$	$b_{\rm a}/{ m mV}$	$b_{\rm c}/{ m mV}$
TA2	84	0.013	156	95
TA10	34	0.011	160	81
B10	-218	5.41	80	259
B30	-253	256.24	72	366

表 5 不同面积比电偶对电偶腐蚀试验数据

阴极	KD +174	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)					
	PH 1/X	面积比1:1	面积比1:3	面积比1:5			
TA2	TUP 紫铜	0.064	0.097	0.155			
	铝青铜	0.070	0.094	0.170			
	907	0.142	0.295	0.399			
	B10	0.088	0.146	0.228			
B10	TUP 紫铜	0.036	0.070	0.106			
	铝青铜	0.030	0.067	0.115			
	907	0.097	0.137	0.222			

3 结论

1)在30天静止海水浸泡试验当中,钛合金材料 在静态海水中表现出良好的耐腐蚀性能。

2) 钛合金在静态海水中自腐蚀电位及稳定电位 较正,自腐蚀电流较小,耐腐蚀性较好,材料表面难 以被卤素离子击穿形成点蚀。当极化到致钝电位时, 电流将不再随电位的增加而增加,表现为钝化状态。

3) B10、B30 等铜合金在静态海水中浸泡时, 电 位会产生波动,而在动电位极化曲线测试得到的自腐 蚀电位较为稳定,电位比钛合金负,自腐蚀电流比钛 合金大,表明铜合金材料在静态海水中耐蚀性较钛合 金弱。

4) B10 和 TA2 作为与其他种类金属材料偶合 时,阳极腐蚀速率随阳/阴极面积比的增大而呈增加 趋势; B10 与 TA2 偶合时, B10 作为阳极加速了自身 的腐蚀。

参考文献:

- [1] 张敏丽. 船舶海水管系的腐蚀及其防护[J]. 涂装与电 镀, 2010(1): 16-19.
- [2] 沈捷攀, 林晨. 船舶海水管系的防腐蚀探讨[J]. 安徽建 筑,2010(1):51.
- [3] 曾荣辉, 彭玉辉, 张威. 船舶海水管路防腐蚀研究[J]. 中国舰船研究, 2009, 4(3): 74-76.
- [4] 邢涛, 宋保维, 梁庆卫, 等. 舰船管路系统寿命的确定 [J]. 海军工程大学学报, 2010, 22(5): 48-51.
- [5] 王小锋,马俊,刘春林,等. 舰船通海系统管路腐蚀影 响因素及控制方法浅析[J]. 舰船科学技术, 2009, 31(12): 54-57.
- [6] 沈宏, 高峰, 张关根, 等. 舰船海水管系选材及防腐对 策[J]. 船舶工程, 2002(4): 43- 47.
- [7] 黄晓艳, 刘波, 李雪. 钛合金在舰船上的应用[J]. 南方 金属,2005,147(12):10-11.
- [8] IJSSELING F P, DROLENGA L J P, KOLSTER B H. Influence of Temperature on Corrosion Product Film Formation on CuNi10Fe in the Low Temperature Rage: I-Corrosion Rate as a Function of Temperature in Well Aerated Sea Water[J]. British Corrosion Journal, 1982, 17(4): 162-167.
- [9] 朱小龙, 李中建, 徐杰. Cu-Ni 合金海水腐蚀产物膜的 形成与破裂机制研究进展[J]. 稀有金属, 1997, 21(6): 463-468.
- [10] 朱小龙,林乐耘,徐杰,等.Cu-Ni合金海水蚀产物膜研 究进展[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(2): 21-24.
- [11] 徐群杰, 黄诗俊. 铜镍合金耐蚀性影响的研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2007, 23(2): 157-162.
- 林乐耘, 刘少峰, 刘增才, 等. 铜镍合金海水腐蚀的表 [12] 面与界面特征研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(1): 36-38.
- [13] 张海丽. TA2 工业纯钛在海水管系中的应用研究[D]. 南京,南京航空航天大学,2010.
- [14] 林乐耘, 徐杰, 赵月红. 国产 B10 铜镍合金海水腐蚀行 为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(6): 362-363.
- [15] 迟长云, 李宁, 薛建军, 等. B30 铜镍合金在海水中的 电化学行为[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 19-22.