

TA2 – B10 管不同电偶腐蚀防护方式对 B10 管腐蚀特性的影响^{*}

夏江敏^{1,2}, 李竹影¹, 林育锋¹, 陈页骅¹
(1. 海军工程大学 舰船与海洋学院, 湖北 武汉 430033; 2. 中国人民解放军 91550 部队, 辽宁 大连 116023)

摘 要:为研究 TA2 – B10 合金管在不同电偶腐蚀防护方式下对 B10 管腐蚀特性的影响,在青岛小麦岛海水试验场设置通径 DN80 TA2 – B10 管直接连接、电绝缘连接、电绝缘 + 涂层连接三组不同电偶腐蚀防护方式对照管道,依次进行 1 m/s、3 m/s、4 m/s 流动海水与浸泡交替腐蚀试验。对试验后的三组 B10 管道线切割,通过管道内表面电位分布试验分析不同电偶腐蚀防护方式下 B10 管道的腐蚀类型;采用动电位极化曲线、电化学阻抗谱和微观表征,分析不同电偶腐蚀防护方式下距离法兰接头 250 mm 处 B10 管试样的腐蚀特性。结果表明,直接连接 TA2 – B10 管处于电偶腐蚀状态,B10 端内电位正移腐蚀加速,电绝缘连接和绝缘 + 涂层连接 TA2 – B10 管均处于自腐蚀状态,但电绝缘 + 涂层连接具有更好的绝缘效果;电绝缘 + 涂层连接防护下的 B10 试样,腐蚀电流密度最小,自腐蚀电位最负;三组 B10 试样阻抗谱均呈现单容抗弧特征,电绝缘 + 涂层连接防护下的 B10 试样具有更大的传递电阻和膜层电阻;电绝缘 + 涂层连接能有效减缓点蚀、坑蚀和晶间腐蚀三种腐蚀倾向。以上结果综合说明,绝缘 + 涂层防护方式具有更好的电偶腐蚀防护效果。

关键词:B10 铜镍合金;TA2;电偶腐蚀;冲刷腐蚀;电绝缘

中图分类号:TG147 **文献标志码:**A **文章编号:**1001 – 2486(2022)03 – 148 – 08

Influence of different galvanic corrosion protection methods of TA2 – B10 pipe on the corrosion characteristics of B10 pipe

XIA Jiangmin^{1,2}, LI Zhuying¹, LIN Yufeng¹, CHEN Yexing¹
(1. College of Naval Architecture and Ocean Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;
2. The PLA Unit 91550, Dalian 116023, China)

Abstract: In order to study the influence of TA2 – B10 alloy tube on the corrosion characteristics of B10 tube under different galvanic corrosion protection methods, the direct connection, electrical insulation connection and electrical insulation + coating of TA2 – B10 tube with a diameter of DN80 were set up in Qingdao Maidao seawater test site. After connect three groups of control pipelines with different galvanic corrosion protection methods, flowing seawater and immersion alternate corrosion tests of 1 m/s, 3 m/s, and 4 m/s were conducted in sequence. After test, three sets of B10 pipelines were cut. Through the pipeline inner surface potential distribution test, the corrosion type of the B10 pipeline under different galvanic corrosion protection methods were analyzed; the potential polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy and microscopic characterization were used to analyze the corrosion characteristics of the B10 at a distance of 250 mm from the flange joint under different galvanic corrosion protection methods. Results show that the directly connected TA2 – B10 tube is in a galvanic corrosion state, the potential in the B10 terminal is positively shifted and the corrosion is accelerated, and the electrical insulation connection and the insulation + coating connection TA2 – B10 tube are in a self-corrosive state. The electrical insulation + coating connection has better insulation effect; the B10 sample under electrical insulation + coating connection protection has the smallest corrosion current density and the most negative self-corrosion potential; the impedance spectra of the three groups of B10 samples all show the characteristics of single capacitive impedance arc, the B10 sample of electrical insulation + coating under the protection of layer connection has greater transmission resistance and film layer resistance; electrical insulation + coating connection can effectively slow down the three corrosion tendencies of pitting, pointed and intergranular corrosion. The above results comprehensively show that the insulation + coating protection method has a better galvanic corrosion protection effect.

Keywords: B10 copper-nickel alloy; TA2; galvanic corrosion; erosion corrosion; electrical insulation

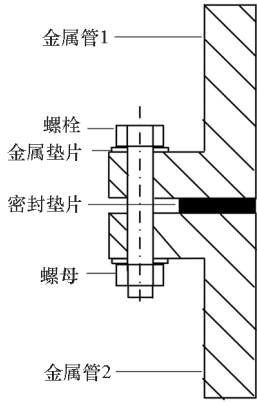
B10 铜镍合金生产工艺难度小、耐冲刷性好,性能最佳的船用材料之一,具有强度高、耐腐蚀、轻密度、无磁等特点,开始在舰船海水管系和设备在舰船海水管路中广泛应用^[1]。钛是当前耐蚀

^{*} 收稿日期:2021 – 02 – 08
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51679245)
作者简介:夏江敏(1990—),男,湖南益阳人,博士研究生,E-mail:x_jiangmin@163.com;
李竹影(通信作者),女,教授,博士,博士生导师,E-mail:570674280@qq.com

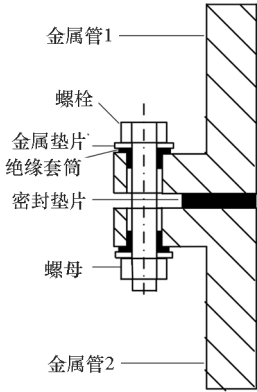
中逐步应用^[2]。考虑到钛制造工艺复杂、成本高等因素,舰船管系和装备不易实现全钛化,通常仅在舰船海水管路、阀门、法兰等部位使用。所以在舰船海水管路系统中,钛与B10铜镍合金管道的接触不可避免,容易发生电偶腐蚀^[3],从而造成管路腐蚀泄露,影响舰艇战斗性能,威胁舰艇生命安全^[4]。舰船管道在运行过程中,管内海水流速多变,管内状态多变^[5]。管道处在电偶腐蚀电场、海水流场冲刷等复杂环境中,容易造成低电位金属管因加速腐蚀而失效^[6]。

目前,舰船管系主要存在两种金属管道连接方式:一种是管道通过紧固件直接连接在一起,两根管道处于金属直接电连接状态,如图1(a)所示(以下简称直接连接);另一种是在紧固件处添加绝缘套筒,将紧固件与管道绝缘隔开,密封垫片采用聚四氟乙烯垫片,具有较大的绝缘性能与密封性能,切断金属管道上电子回路,具体连接方式如图1(b)所示(以下简称电绝缘连接)。方式一直接连接两根管道,形成了完整的电偶腐蚀回路,电偶腐蚀速率高,极易造成管路失效。方式二切断了电子回路,可以有效减缓电偶腐蚀,但是无法隔绝异种金属腐蚀电场的相互影响,在金属腐蚀产物较多且富集在管道内壁情况下,极易在管道内表面导通金属管,构成完整的电偶腐蚀回路。国内外对于异种金属的腐蚀防护研究,集中于实验室模拟海水研究,对于完全采用实船管路、实际海水、复杂工况的异种金属管系腐蚀特性研究甚少^[7],事实上,天然海水包含很多复杂的成分^[8]。

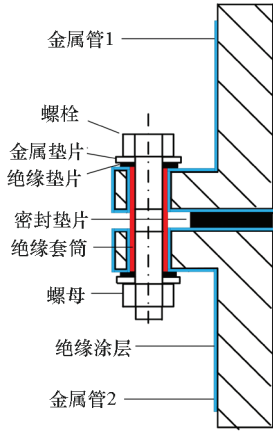
针对上述问题,本文在电绝缘连接方式基础上进行改进,提出一种全面防止异种金属接触腐蚀的连接方式,如图1(c)所示(以下简称电绝缘+涂层连接),即在TA2-B10连接端内外端面、法兰孔、管道内外表面涂覆一层厚度300 μm的绝缘涂层,管内外表面涂覆长度为200 mm,采用特制具有更大绝缘电阻的绝缘密封垫片,并在青岛小麦岛海水试验场搭建异种金属腐蚀试验系统。采用青岛海水,舰船海水管路现用TA2、B10管材,设置TA2管与B10管直接连接、电绝缘连接、电绝缘+涂层连接三种电偶腐蚀防护连接方式,实现管内1 m/s、3 m/s、4 m/s三种流速与浸泡交替试验工况,完成对实船海水管路复杂工况的模拟研究。综合采用高精度数字万用表、电化学工作站、金相显微镜、扫描电镜和能谱分析仪,研究TA2管与B10管在三种不同电偶腐蚀防护方式下对B10管腐蚀特性的影响,为复杂环境下的低电位金属电偶腐蚀防护提供新方法。



(a) 直接连接
(a) Direct connection



(b) 电绝缘连接
(b) Electrically insulated connection



(c) 电绝缘+涂层连接
(c) Electrical insulation + coating connection

图1 金属管道三种连接方式示意
Fig.1 Schematic diagram of three coupling methods for metal pipes

1 试验

1.1 试验材料

试验所用金属管材料为DN80船用TA2管与B10铜镍合金管,成分及含量如表1和表2所列。

试验所用溶液为青岛小麦岛海域自然海水。

表 1 TA2 的化学成分
Tab.1 Chemical compositions of TA2

成分	Fe	N	C	H	O	Ti
质量分数	0.041	0.020	<0.010	0.002 3	0.042	余量

表 2 B10 的化学成分
Tab.2 Chemical compositions of B10

成分	Ni	Fe	Mn	Pb	C	Zn
质量分数	10.73	1.74	0.789 9	<0.010	<0.010	0.029

1.2 流动海水与浸泡交替腐蚀试验

在青岛小麦岛海域搭建试验台架,使用专用海水泵抽取海水,海水为青岛近海天然海水,盐度为 3.1% 左右,电导率约为 48 $\mu\text{s}/\text{cm}$,最低水温 3 $^{\circ}\text{C}$ (1—2 月),最高水温 25 $^{\circ}\text{C}$ (8—9 月),含有少量泥沙,海水流经测试管路系统后直接排海。试验平台包含 TA2、B10 两种海水管路,每根管路长 450 mm,内径 80 mm,研究 TA2 管与 B10 管三种连接方式试验后 B10 管的腐蚀特性。为充分模拟舰船实际管路工况,先后进行了 5 个阶段的试验,即海水 1 m/s 流动海水与浸泡交替试验(阶段 1)、海水 3 m/s 流动海水与浸泡交替试验(阶段 2)、海水 4 m/s 流动海水与浸泡交替试验(阶段 3)、海水 3 m/s 流动海水与浸泡交替试验(阶段 4)、管道长期闷压浸泡试验(阶段 5),其中流速冲刷与浸泡交替试验是在工作日每天白天持续冲刷 8 h 之后闷压浸泡,依此重复,直至各流速下流动海水折算里程满足 4 000 海里里程。各个阶段试验时长如表 3 所示。

表 3 台架各阶段运行时长表
Tab.3 Running time table of each stage of the bench

阶段	冲刷 时间/h	浸泡 时间/h	折算冲刷 里程/海里
阶段 1	2 116	3 569	4 113
阶段 2	686	1 234	4 000
阶段 3	514	1 166	4 210
阶段 4	718.5	3 600	4 190
阶段 5	0	8 352	0

1.3 电化学试验

对台架试验后的管道沿轴向切下管道 1/4

(图 2 中蓝色切割区域)。保留管道材料的原始表面,以余下的 3/4 管道内表面为试验面,组成直接连接、电绝缘连接和电绝缘 + 涂层连接 3 种连接方式的 TA2 - B10 异种金属管道偶对,金属管尾端用环氧树脂密封,管道内注满青岛自然海水,测试金属管内表面电位。测试时,沿金属管道轴线每 1 cm 设置一个测点,参比电极放置在对应的测点管道内侧。采用氯化银电极作为参比电极,使用福禄克 8845A 数字万用表测量金属内表面沿轴线的电极电位分布,万用表黑笔接参比电极,红笔接在管道外表面。

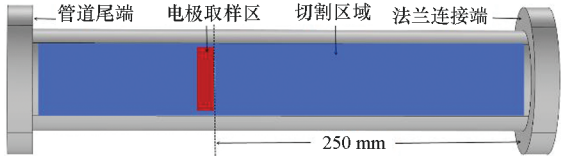


图 2 取样位置示意
Fig.2 Schematic diagram of sampling location

对切割下来的 1/4 管材,在距离 TA2 - B10 法兰接头 250 mm 处,切成面积尺寸均为 10 mm $\times$ 10 mm 试样,每组取 3 个平行样,取样区域如图 2 中红色区域阶段。切取一段全新的 B10 管道,切成面积尺寸均为 10 mm $\times$ 10 mm 试样,作为原始对照组。对上述切割后试样采用环氧树脂封装,保留管道材料的原始表面,以内表面为试验面制成电极,测试 TA2 - B10 管在 3 种电偶腐蚀防护方式下的 B10 管经过流速与浸泡交替腐蚀试验后的电化学阻抗谱、动电位极化曲线,对比分析 3 种连接方式下,距离法兰端面相对位置一致的 B10 管的电化学性能。测试均在 PARSTAT 2273 型电化学测试系统上进行,采用三电极体系,工作电极为待测试样,辅助电极为铂片电极,参比电极为氯化银电极,溶液为 25 $^{\circ}\text{C}$ 青岛自然海水。测试前先将试样在被测溶液中静置 2 h 使开路电位达到稳态后再进行测试。在动电位极化曲线测试中,扫描范围为 ± 500 mV (相对于开路电位),扫描速度为 0.1 mV/s。交流阻抗谱测量的频率范围为 100 kHz $\sim$ 0.01 Hz,交流激励信号幅值为 5 mV。

1.4 腐蚀形貌与腐蚀产物成分

采用 JSM - 6700F 场发射扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察 TA2 - B10 管在 3 种电偶腐蚀防护方式下的 B10 管经过流速与浸泡交替腐蚀试验后,距离法兰接头 250 mm 处 B10 的腐蚀形貌,并采用 INCAx-sight7574 型能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对

试样表面的腐蚀产物进行化学成分分析,采用VHX5000金相显微镜观察腐蚀后表面金相结构。

2 结果与分析

2.1 TA2-B10管道内表面电位分布分析

如图3所示,TA2-B10管直接连接方式下,作为阳极的B10管道在法兰端面附近电位正移,发生阳极极化,分布区域沿轴向至300 mm处逐渐趋于稳定,说明B10管在300 mm以内的区域腐蚀加剧,发生电偶腐蚀,在离管口300 mm及更远位置,由于电偶电流无法穿行更远,所以电偶腐蚀影响不大;作为阴极的TA2管道在法兰端面附近电位负移,发生阴极极化,分布区域沿轴向至200 mm处逐渐趋于稳定,说明TA2管在200 mm以内的区域受到阴极保护^[9-10]。TA2-B10管电绝缘连接与电绝缘+涂层连接方式下,TA2管与B10管内表面电位均呈水平分布,说明两种工艺均有效地切断了两金属管电子通路,防止电偶腐蚀发生,均处于自腐蚀状态。但电绝缘+涂层连接防护下的TA2-B10管道接头具有更大的电位差值,达到355 mV,电绝缘连接防护下的TA2-B10管道接头电位差值为263 mV,说明电绝缘+涂层连接具有更好的绝缘效果。

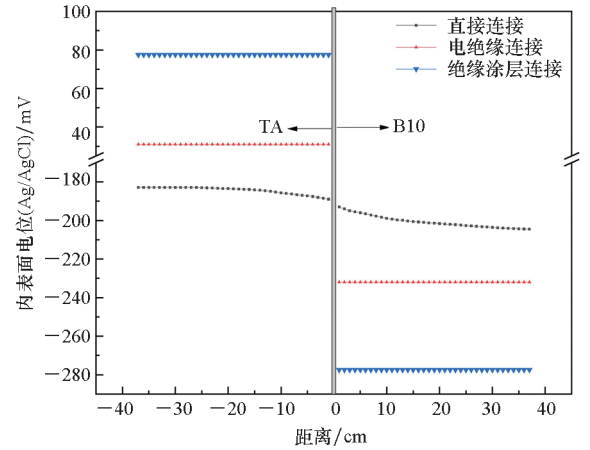


图3 3种连接方式内表面电位分布
Fig.3 Change of potential of TA2-B10 connector

2.2 动电位极化曲线分析

图4所示为TA2-B10管在3种电偶腐蚀防护方式下的B10管经过流速与浸泡交替腐蚀试验后B10的动电位极化曲线,并与原始对照的B10作对比。表4所示为拟合极化曲线所得动力学参数。从表4可以看出,直接连接的B10具有最大的腐蚀电流密度*i*₀,达到3.34×10⁻⁶ A·cm²,但是腐蚀电位最正,为-229.01 mV;电绝缘+涂层连接的B10电流密度*i*₀最小,为1.26×10⁻⁶ A·cm²,

但是腐蚀电位最负,为-275.56 mV,原始对照组B10和电绝缘连接的B10位于两者之间。这说明在电绝缘+涂层连接防护下,能够防止发生电偶腐蚀,有效隔绝金属管道腐蚀电场的相互影响,在流速与浸泡交替腐蚀试验后,金属氧化膜层相对稳定致密,减小到达金属基体表面或氧化膜层中参与电化学反应的溶解氧浓度,从而导致*i*₀最小。而在直接连接形式下,电偶腐蚀速率相对较大,金属表面的氧化膜层在腐蚀过程中不断地形成与溶解,加快了物质传输速率,增大了参与电化学反应的氧交换速率,使阴极氧还原反应速度加快,从而导致*i*₀最大^[11]。电绝缘连接可以防止电偶腐蚀发生,但是无法隔绝金属管道腐蚀电场的相互影响,造成其防护下的金属腐蚀电流密度较绝缘涂层防护下的腐蚀电流密度大。

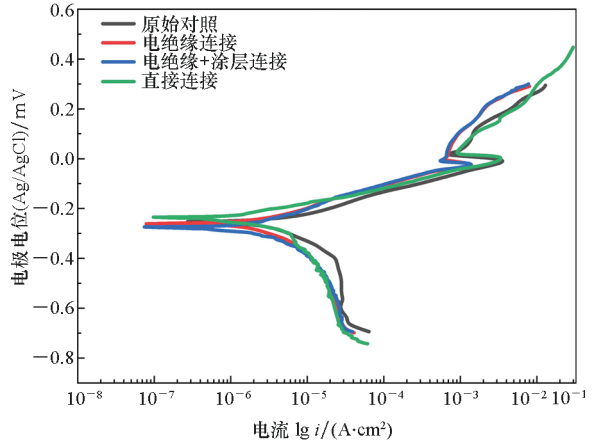


图4 B10铜镍合金动电位极化曲线
Fig.4 Potential polarization curve of B10 copper-nickel alloy

表4 B10铜镍合金动力学参数

Tab.4 Kinetic parameters of B10 copper-nickel alloy				
连接方式	阳极塔菲尔斜率/ (mV/dec)	阴极塔菲尔斜率/ (mV/dec)	电流密度 <i>i</i> ₀ / (A·cm ²)	自腐蚀电位/mV
原始对照	79.120	-152.68	3.05×10 ⁻⁶	-256.47
直接连接	75.191	-328.30	3.34×10 ⁻⁶	-229.01
电绝缘连接	83.597	-254.14	2.56×10 ⁻⁶	-239.26
电绝缘+涂层连接	90.895	-101.73	1.26×10 ⁻⁶	-275.56

2.3 阻抗谱分析

图5所示为TA2-B10管在3种电偶腐蚀防护方式下的B10管经过流速与浸泡交替腐蚀试

验后 B10 的电化学阻抗谱 Nyquist 图,并与原始的 B10 铜镍合金作对比。由图 5 可知,原始对照组金属腐蚀的阻抗谱是由 2 个时间常数的容抗弧组成。双容抗弧特征表示 B10 合金在浸入海水初期,金属表面迅速生成具有保护性的氧化膜,试样的阻抗值不断增大,氧化膜越来越致密。阻抗谱在低频区出现扩散,在高频区表现为容抗弧,表明阴极反应的溶解氧出现浓度扩散梯度,整个反应过程受扩散控制,因此等效电路应包含溶液电阻(R_s)、合金/界面阻抗(CPE_1) (常相位元件, $n=1$ 时为等效电容)、电荷转移电阻(R_t) 以及 Warburg 阻抗(W),如图 6(a) 所示^[12]。直接连接、电绝缘连接和电绝缘+涂层连接处理的 B10 管道阻抗谱呈现单一容抗弧特征(见图 6(b))。单一容抗弧表明金属表层氧化膜生长已达到了外层溶解、内层生长的动态平衡,等效电路应包含溶液电阻(R_s)、合金/界面阻抗(CPE_1 、 CPE_2)、膜层电阻(R_f)、电荷转移电阻(R_t)。利用 Zview 软件计算由等效电路拟合得到的电化学参数如表 5 所示。电容 $CPE-T$ 为双电层电容, $CPE-P$ 为弥散指数^[13]。

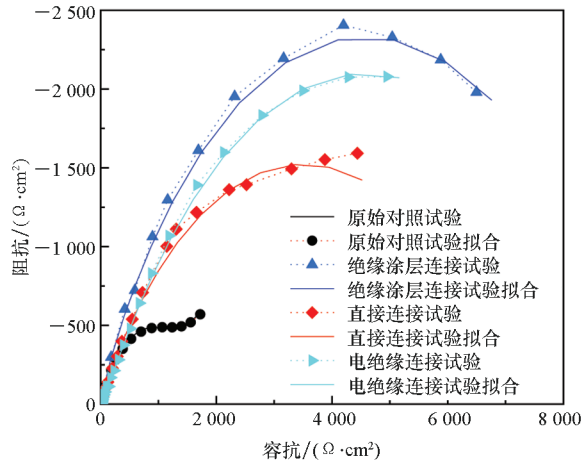
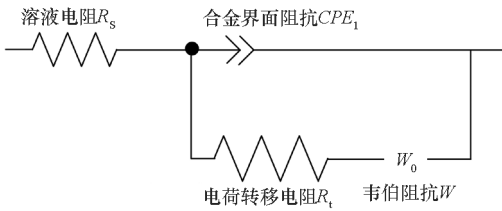


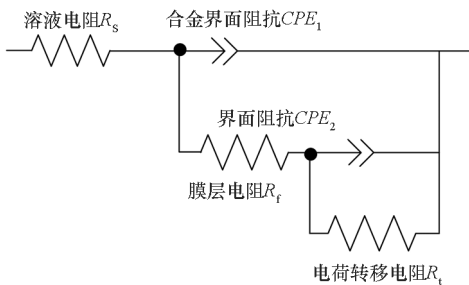
图 5 B10 铜镍合金阻抗谱 Nyquist 图
Fig. 5 Impedance Nyquist of B10 copper-nickel alloy

一般情况下,用电荷转移电阻 R_t 表示在自腐蚀电位下电荷穿过电极和溶液两相界面过程的难易程度, R_t 值越大,电荷转移过程越难以进行;用膜层电阻 R_f 表示腐蚀反应物质通过表面氧化物膜的难易程度, R_f 值越大,腐蚀反应物质通过表面氧化物膜越难^[14]。从表 5 可以看出,在电绝缘+涂层连接防护下的金属 R_t 和 R_f 值最大,分别达到 $8\,866\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $610\,\Omega\cdot\text{cm}^2$,说明在 B10 内表面生成了较为完整致密的产物膜,海水中电荷通过 B10 管内表面氧化膜的阻力最大,电荷转

移难以进行,此时管材的腐蚀电流密度最小,与 2.2 中分析结果一致。



(a) 原始对照组试样阻抗谱所采用的等效电路
(a) Equivalent circuit used in the impedance spectrum of the original sample



(b) 直接连接、电绝缘连接和电绝缘+涂层连接处理试样阻抗谱所采用的等效电路
(b) Equivalent circuit used in the impedance spectroscopy direct connection, electrical insulation connection and electrical insulation + coating connection

图 6 等效电路
Fig. 6 Equivalent circuit

表 5 等效电路拟合电化学参数			
Tab. 5 Equivalent circuit fitting electrochemical parameters			
连接方式	$R_s /$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$R_t /$ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	$R_f /$ (Ω/cm^2)
原始对照	7.70	1 245	
直接连接	9.03	7 088	177.1
电绝缘连接	9.39	8 597	197.2
电绝缘 + 涂层连接	9.42	8 866	610

2.4 腐蚀形貌与腐蚀产物成分分析

2.4.1 扫描电镜分析

试验后试样表观 SEM 形貌如图 7 所示。直接连接试样表面腐蚀产物较为致密,但存在明显的点蚀坑;电绝缘连接试样疏松多孔,呈棉花状;电绝缘+涂层连接处理接头试样表面产物较为致密,形成了一层完整的腐蚀产物膜。对腐蚀产物做能谱 EDS 分析,如表 6 所示。电绝缘+涂层连接腐蚀产物中 O 元素含量最高,Cu 元素含量最低,相反,直接连接金属试样腐蚀产

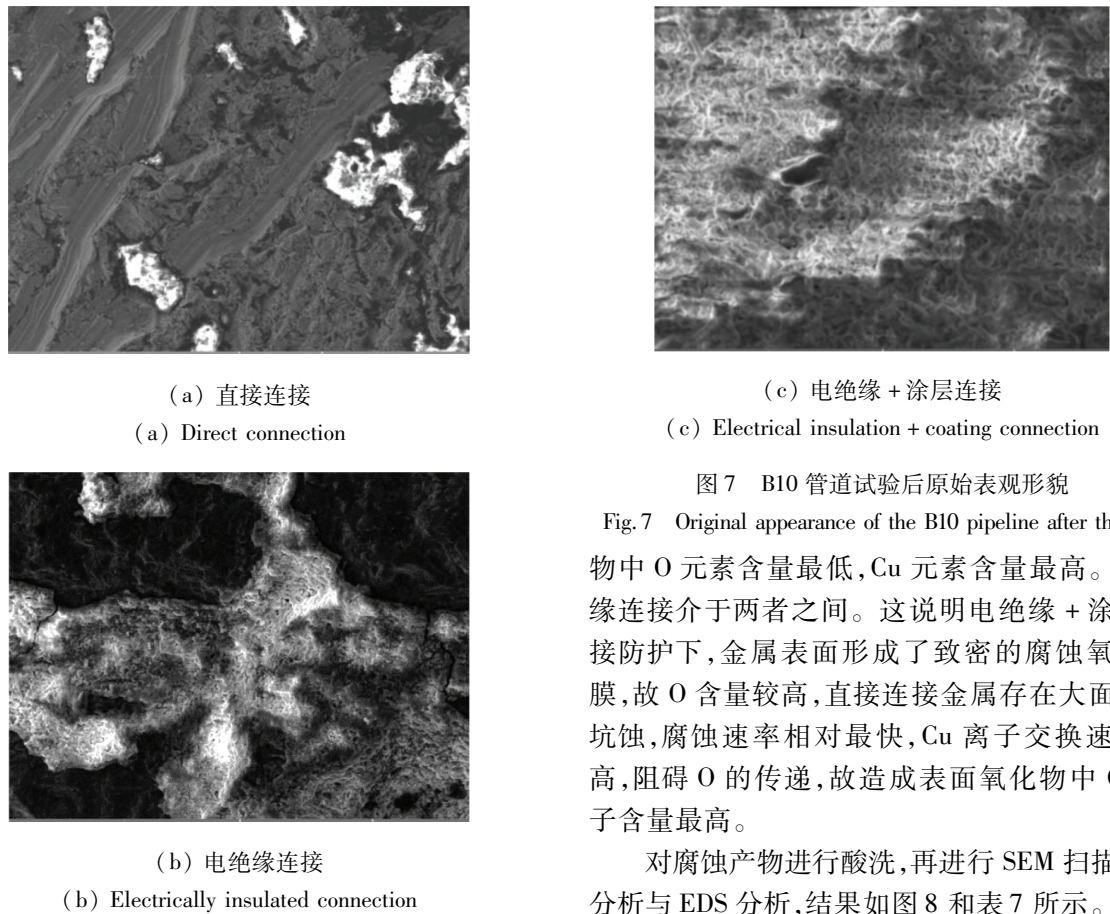


图 7 B10 管道试验后原始表观形貌

Fig.7 Original appearance of the B10 pipeline after the test

物中 O 元素含量最低,Cu 元素含量最高。电绝缘连接介于两者之间。这说明电绝缘 + 涂层连接防护下,金属表面形成了致密的腐蚀氧化物膜,故 O 含量较高,直接连接金属存在大面积点坑蚀,腐蚀速率相对最快,Cu 离子交换速率较高,阻碍 O 的传递,故造成表面氧化物中 Cu 离子含量最高。

对腐蚀产物进行酸洗,再进行 SEM 扫描电镜分析与 EDS 分析,结果如图 8 和表 7 所示。电绝

表 6 样品表面能谱半定量分析结果(酸洗前)

Tab.6 EDS results of sample surface energy spectrum (before pickling)

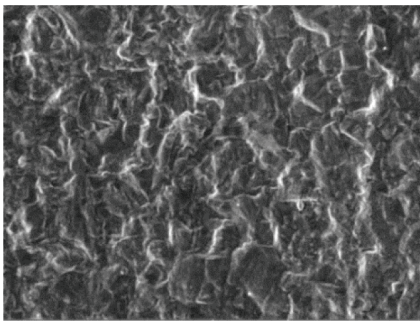
连接方式	C	O	Mg	Al	Si	Cl	K	P	Ti	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	总量
电绝缘 + 涂层连接	2.3	11.4	0.3	0.6	3.3	0.1			0.1	0.1	0.7	2.2	10.4	61.9	0.7	100
电绝缘连接	2.1	32.2	0.9	2.5	3.0	10.3	0.4			0.3		2.9	0.9	41.8	2.7	100
直接连接	3.1	7.2	0.3	0.2	0.1			0.3		0.4	0.5	2.0	10.1	74.6	1.2	100

缘 + 涂层连接处理试样表面比较光滑平整,基体腐蚀不明显,表面元素 Fe、Ni 的相对含量最低。电绝缘连接表面出现较为明显的晶间腐蚀,表面元素 Fe、Ni 的相对含量相对提高。直接连接金属出现明显的晶间腐蚀特征,表面元素 Fe、Ni 的相对含量相对最高,发生脱镍腐蚀^[15-16]。在海水介质腐蚀过程中,B10 铜镍合金中的 Fe、Ni 元素有向表面富集的趋势,合金元素向表面的扩散主要通过晶界实现^[17],晶间腐蚀越严重,Fe、Ni 元素向表面扩散越快,从而会加速合金晶界原有的析出物形核的粗化^[18],进一步促使晶间腐蚀发生。所以,扩散效应越严重,越易造成晶间腐蚀。

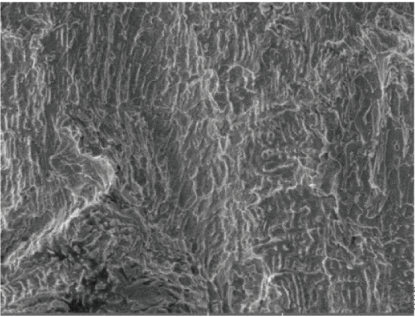
2.4.2 金相分析

按照国标 GB/T16545 - 2015 对台架试验后线切割下来的 B10 合金管试样进行除锈处理,观察试

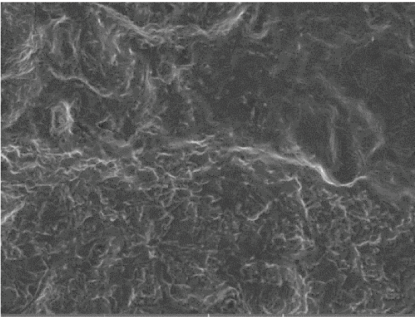
样表面金相结构如图 9 所示。三种工艺处理的管道试样表面金相结构均出现点蚀、坑蚀。直接连接管道试样出现大面积坑蚀,电绝缘连接腐蚀较为均匀,电绝缘 + 涂层连接处理管道接头试样坑蚀、点蚀程度最轻。在电绝缘 + 涂层方式防护下,能够隔



(a) 直接连接
(a) Direct connection



(b) 电绝缘连接
(b) Electrically insulated connection



(c) 电绝缘 + 涂层连接
(c) Electrical insulation + coating connection

图 8 B10 试验酸洗后腐蚀表现形貌

Fig.8 Corrosion appearance after pickling in B10 test

绝异种金属管道间的相互影响,阳极管道仅发生自腐蚀,有效阻止异种金属管道发生电偶腐蚀,故对金属点蚀、坑蚀腐蚀倾向有一定防护作用。

表 7 酸洗后的表面能谱半定量分析结果

Tab.7 EDS results of surface energy spectrum after pickling

连接方式							总量
	C	Si	Mn	Fe	Ni	Cu	
电绝缘 + 涂层连接	0.8	0.3	0.9	1.8	10.3	85.9	100
电绝缘连接	1.0		0.7	1.8	11.4	85.1	100
直接连接	1.0		0.7	2.0	11.3	85.0	100



(a) 直接连接
(a) Direct connection



(b) 电绝缘连接
(b) Electrically insulated connection



(c) 电绝缘 + 涂层连接
(c) Electrical insulation + coating connection

图 9 除锈后 B10 铜镍合金表面金相结构

Fig.9 Metallographic structure of B10 copper-nickel alloy surface after rust remove

3 结论

综合对上述不同电偶腐蚀防护方式下流速与浸泡交替腐蚀试验后管道内表面电位分布分析,以及距离法兰接头 250 mm 处 B10 管试样的动电位极化、交流阻抗以及腐蚀形貌观察与成分分析结果,得到如下结论:

1) B10 铜镍合金管与 TA2 管直接连接发生电偶腐蚀, B10 电位正移腐蚀加速。电绝缘连接和电绝缘 + 涂层连接均能防止电偶腐蚀, 但电绝缘 + 涂层连接具有更好的绝缘效果。

2) 电绝缘 + 涂层连接防护下的 B10 试样, 腐蚀电流密度最小, 直接连接腐蚀电流密度最大, 电绝缘 + 涂层连接防护下的 B10 试样表面生成电化学特性更稳定的腐蚀产物膜。

3) 试验后的 B10 管阻抗谱均呈现单容抗弧特征, 电绝缘 + 涂层连接防护下的 B10 试样具有更大的传递电阻和膜层电阻, 分别达到 $8\,866\,\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $610\,\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀速率最慢。

4) 试验后的 B10 管均出现点蚀、坑蚀和晶间

腐蚀,合金内元素从晶间向外扩散,并在金属表面富集,电绝缘+涂层连接防护下的B10铜镍合金腐蚀程度最轻,能有效减缓点蚀、坑蚀和晶间腐蚀3种腐蚀倾向。

参考文献 (References)

[1] 陆菁,武家艳. 铜镍合金的研究及其应用综述[J]. 有色金属材料与工程, 2020, 41(3): 55-60.
LU J, WU J Y. Review on research and application of Cu-Ni alloys [J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2020, 41(3): 55-60. (in Chinese)

[2] 唐元斌. 钛合金管在舰船上应用的工艺研究[J]. 造船技术, 2016(2): 57-60, 82.
TANG Y B. Technology research of titanium-alloy pipe in marine[J]. Marine Technology, 2016(2): 57-60, 82. (in Chinese)

[3] 张海丽, 李宁, 薛建军, 等. 工业纯钛与铜镍合金的电偶腐蚀及电绝缘控制[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(8): 615-618.
ZHANG H L, LI N, XUE J J, et al. Galvanic corrosion and insulation control between industrial pure titanium and albata[J]. Corrosion & Protection, 2010, 31(8): 615-618. (in Chinese)

[4] 张文毓. 电偶腐蚀与防护的研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2018, 32(12): 51-56, 122.
ZHANG W Y. Progress in research on galvanic corrosion behavior and protection[J]. Total Corrosion Control, 2018, 32(12): 51-56, 122. (in Chinese)

[5] 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 J, WANG H R, DU M, et al. Electrochemical corrosion behavior of 90/10 Cu-Ni alloy in flowing seawater [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2008, 20(1): 12-18. (in Chinese)

[6] 戴明城, 万新斌, 鞠剑峰, 等. 多场耦合条件下的B10铜镍合金在海水中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(7): 479-484, 489.
DAI M C, WAN X B, JU J F, et al. Corrosion behavior of B10 Cu-Ni alloy in seawater under multi-field coupling condition[J]. Corrosion & Protection, 2019, 40(7): 479-484, 489. (in Chinese)

[7] 陈海燕, 朱有兰. B10铜镍合金在NaCl溶液中腐蚀行为的研究[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(8): 404-407, 390.
CHEN H Y, ZHU Y L. Selective corrosion of BFe10-1-1 alloy in NaCl solution [J]. Corrosion & Protection, 2006, 27(8): 404-407, 390. (in Chinese)

[8] 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 T J, CHEN H P, ZHANG W F, et al. Accelerated corrosion behavior of B10 Cu-Ni alloy in seawater[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(5): 31-37. (in Chinese)

[9] 张建春, 王向军. 层流介质中金属板腐蚀电位分布研究[J]. 国防科技大学学报, 2018, 40(6): 157-164.
ZHANG J C, WANG X J. Corrosion potential distribution research of metal plate in laminar flow [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2018, 40(6): 157-164. (in Chinese)

[10] 陈日辉, 周林, 张聪, 等. 异种金属管道耦接引起的电位分布研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(5): 483-488.
CHEN R H, ZHOU L, ZHANG C, et al. Potential distributions for coupling of dissimilar metallic pipes in 3.5% NaCl solution [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(5): 483-488. (in Chinese)

[11] 王振华, 白杨, 马晓, 等. 钛合金和铜合金管路电偶腐蚀数值仿真[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(4): 403-408.
WANG Z H, BAI Y, MA X, et al. Numerical simulation of galvanic corrosion for couple of Ti-alloy with Cu-alloy in seawaters[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(4): 403-408. (in Chinese)

[12] 赵永韬, 李海洪, 陈光章. 铜合金在海水中电化学阻抗谱特征研究[J]. 海洋科学, 2005, 29(7): 21-25.
ZHAO Y T, LI H H, CHEN G Z. EIS characteristics of Cu-based alloy in seawater[J]. Marine Sciences, 2005, 29(7): 21-25. (in Chinese)

[13] DONG Z H, SHI W, GUO X P. Initiation and repassivation of pitting corrosion of carbon steel in carbonated concrete pore solution[J]. Corrosion Science, 2011, 53(4): 1322-1330.

[14] ROBERGE P R, HALLIOP E, ASPLUND M, et al. Electrochemical impedance spectroscopy as a valuable monitoring technique for various forms of corrosion [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1990, 20: 1004-1008.

[15] YIN B, YIN Y S, LEI Y H, et al. Experimental and density functional studies on the corrosion behavior of the copper-nickel-tin alloy[J]. Chemical Physics Letters, 2011, 509(4/5/6): 192-197.

[16] 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.

[17] 林乐耘, 刘少峰, 刘增才, 等. 铜镍合金海水腐蚀的表面与界面特征研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(1): 37-43.
LIN L Y, LIU S F, LIU Z C, et al. Surface and interface characteristics of Cu-Ni alloy corroded in seawater [J]. Corrosion Science and Technology Protection, 1999, 11(1): 37-43. (in Chinese)

[18] 林乐耘, 刘少峰, 朱小龙. 海水腐蚀导致铜镍合金的沿晶析出[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(1): 1-6.
LIN L Y, LIU S F, ZHU X L. Seawater-corrosion-induced intergranular precipitation in Cu-Ni alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1997, 17(1): 1-6. (in Chinese)