

综 述

B30 铜镍合金管材表面膜层演化及失效行为研究进展

刘 鹏¹, 陈雨雨²

(1.海装驻洛阳地区军事代表室,河南 洛阳 471023;2.中船双瑞(洛阳)特种装备股份有限公司,河南 洛阳 471023)

摘 要: B30 铜镍合金管材由于其良好的耐海水腐蚀性能被广泛应用于船舶换热设备及海水管系,但在复杂工况下,服役过程中频繁发生膜层失效导致的管材腐蚀泄漏问题。本研究分析了 B30 铜镍合金管材表面膜层的耐蚀机理及演化过程,阐述了铜镍合金表面膜层失效模式及影响因素,并提出了 B30 铜镍合金管防腐措施及使用建议。

关键词: B30 铜镍合金;保护膜层;失效治理

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Progress Research on Evolution and Failure Behavior of Surface Coating of B30 Copper-nickel Alloy Pipe

LIU Peng¹, CHEN Yuyu²

(1. Naval Equipment Deputy Office of Luoyang Area, Luoyang 471023, China;

2. CSSC Sunrui (Luoyang) Special Equipment Co., Ltd., Luoyang 471023, China)

Abstract: The B30 copper-nickel alloy pipe is widely used in the marine heat exchange equipment and seawater pipe system due to its good seawater corrosion resistance, but the corrosion and leakage of the pipe caused by film failure occurs frequently during its service under complex working conditions. In this study, the corrosion resistance mechanism and evolution process of the B30 copper-nickel alloy pipe's surface coating are analyzed, the failure mode and influencing factors of the alloy's surface coating are expounded, and a comprehensive treatment suggestion for failure control and maintenance of the B30 copper-nickel alloy pipe are proposed.

Keywords: B30 Cu-Ni alloy; surface coating; failure treatment

铜镍合金在天然海水环境中表面能够形成均匀致密的保护膜层,从而表现出良好的耐海水腐蚀性能^[1],因此,被广泛应用于船舶、滨海电厂的热交换设备及海水管系。由于对铜镍合金管

材的成膜及耐腐蚀机理认识不足、系统性腐蚀防护措施及维护保养要求缺位,导致船舶通海管系及换热设备频繁出现腐蚀泄漏问题^[2]。本研究通过对 B30 铜镍合金管材防腐机理、膜层结构及

收稿日期:2023-04-13

作者简介:刘鹏,男,1979 年生,博士,主要从事舰船动力及材料研究和监造。

引用格式:刘鹏,陈雨雨. B30 铜镍合金管材表面膜层演化及失效行为研究进展[J]. 材料开发与应用,2023, 38(6): 1-8.

LIU P, CHEN Y Y. Progress research on evolution and failure behavior of surface coating of B30 copper-nickel alloy pipe[J]. Development and Application of Materials, 2023, 38(6): 1-8.

演化规律、常见腐蚀失效模式及影响因素进行分析与讨论,提出 B30 管腐蚀防护措施的建议,为船舶冷凝器等设备用 B30 传热管腐蚀泄漏问题治理提供技术支撑。

1 B30 管材表面膜层耐蚀机理

国内外相关标准规定的 B30 铜镍合金管材的主要成分如表 1 所示^[3],主要为 Cu、Ni、Fe、Mn 以及杂质元素等。B30 管材在天然海水环境下表面成膜良好的膜层呈棕黄色或棕黑色,均匀一致且完整;保护性差的膜层较为疏松,呈黄绿色的斑状。North 等^[4]提出了铜镍合金表面膜层的结构及耐蚀性能影响机制,认为 B30 管材表面保

护膜层是典型层状结构,对其耐蚀性能起主要作用的是内层薄而致密的 Cu_2O 、 NiO 膜层,外层则为相对较厚且较为疏松的 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 FeOOH 保护膜。

Cu_2O 膜层是一种缺陷较多的 P 型半导体立方晶系结构^[5], Ni^{2+} 或 Fe^{2+} 占据了点阵结构中的阳离子空位或替换晶格中的 Cu^+ 。Efird^[6] 提出了铜镍合金增加适量的 Fe 和 Mn 可以促进 Ni 在膜层中的富集,进一步提高膜层的致密度,阻碍海水介质中的 Cl^- 等离子向基体的扩散,提高膜层的耐蚀性能^[7]。同时,Yuan 等^[8]认为 Fe 的加入可以使铜镍合金表面形成一层 FeOOH 保护膜,降低膜层中 NiO 、 Cu_2O 的溶解速率,提高膜层的耐腐蚀性能。

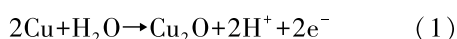
表 1 B30 铜镍合金管材化学成分

Table 1 Chemical composition of B30 copper-nickel alloy pipes (ω)

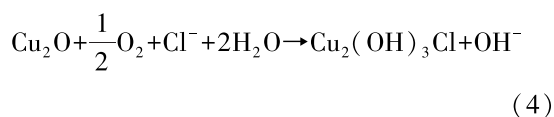
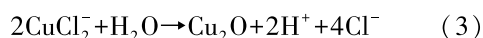
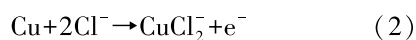
%

类型	Ni	Fe	Mn	Pb	P	Zn	Sn	C	S	杂质	Cu
GB/T 8890—2015	29~32	0.5~1.0	0.5~1.2	≤ 0.02	≤ 0.006	≤ 0.3	≤ 0.03	≤ 0.05	≤ 0.01	≤ 0.7	余量
BS EN 12451—2012	30~32	0.4~1.0	0.5~1.5	≤ 0.02	≤ 0.020	≤ 0.5	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.01	≤ 0.2	余量
ASME B111—2017	29~32	0.4~1.0	≤ 0.1	≤ 0.05	≤ 0.020	≤ 1.0	—	≤ 0.05	≤ 0.02	—	余量

B30 管材表面膜层的致密性和完整性对其耐蚀性能起到关键的作用,这种致密的 Cu_2O 是由阳极反应直接生成的,如反应式(1)所示。



保护性能较差的膜层较为疏松,主要为 Cu^+ 与海水介质中的 Cl^- 反应生成的 CuCl_2 进一步水解生成的 Cu_2O 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 。反应过程见式(2)~式(4)。



B30 铜镍合金管材在天然海水中的表面保护膜层的形成与演化是一个动态变化的过程,管材成分、组织、表面状态以及环境介质等因素均对表面膜层的致密性与完整性有较大的影响^[9]。

2 B30 铜镍合金不同状态下表面膜层结构及成分

2.1 B30 铜镍合金管材原始态表面膜层

B30 铜镍合金管材出厂原始态外观为亮白色,表面存在一层主要成分为 NiO 的膜层,厚度约为 50 nm ^[10]。B30 管材生产过程需经过熔铸、挤压、轧制、拉伸以及退火等过程,不同的生产工艺对 B30 管出厂原始态表面膜层结构影响较大,而原始态表面膜层的成分及均匀性对管材的耐蚀性能具有较大的影响。铜镍合金管材光亮退火产生的表面富 Mn 的原始膜有利于在海水环境下富 Ni 保护膜的生成^[11]。

B30 管材拉伸成型后管内残留的润滑油脂在保护气氛下热处理时,管内壁表面会产生积碳。碳膜的产生与润滑剂的添加量、退火前的清洗及退火所选择的工艺有关系。这种残碳膜的存在不仅会阻止钝化膜的生成,更会加速合金管

腐蚀,是导致 B30 铜镍合金管材失效的主要原因之一^[12]。B30 管材内壁局部存在“贝壳纹”的碳膜以及红色的铜斑夹杂等,相对于合金基体 50~70 mV 的正电位,这种残碳膜作为阴极,在海水等腐蚀性介质下极易使附近的合金基体发生局部电化学腐蚀^[13]。同时,朱小龙等^[14]认为残碳膜的存在能够促进致密的 Cu_2O 转化为疏松的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,使局部膜层破裂暴露出合金基体,加速合金点蚀形核,并使合金基体发生快速沿晶腐蚀或形成蚀孔。

林乐耘等^[15]对不同原始状态的管样在青岛实海开展浸泡试验,结果表明,镍铁富集且以镍的氧化态存在的原始表面膜经过海水浸泡可以形成薄而致密的富镍膜层,有效抑制腐蚀。游离态残碳、镍以氧化态和单质态混合存在的原始表面膜浸泡腐蚀后变得厚而疏松,发生严重的脱镍腐蚀。

2.2 静态海水浸泡环境下膜层演化规律

B30 铜镍合金在海水中短期浸泡表面形成富 Ni 的保护膜,随着浸泡时间的增加,局部点蚀倾向加重。原始态管材表面存在的碳膜等缺陷,在天然海水浸泡条件下促进了合金点蚀形核,加速合金腐蚀。B30 铜镍合金管材在天然海水短期浸泡条件下无明显的分层;长期浸泡后形成的膜层内层为富 Ni 的 Cu_2O ,阻碍内外离子和电子的迁移,中间层为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 Cu_2O 、 Ni_2O_3 的混合物,外层主要为疏松的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 、 FeOOH 和海水中的沉积物^[16]。Kato 等^[17]发现铜镍合金表面保护膜层的厚度随着海水浸泡时间的增加快速增大后趋于平稳,降低了阳极反应和阴极反应的速率,其内层的 Cu_2O 的电子导电性对反应速率起到关键作用。迟长云等^[18]研究表明 B30 铜镍合金在青岛海域天然海水中随着浸泡时间增加,表面膜层阻抗先升高再降低,当生成与溶解达到平衡后,局部点蚀倾向加重。

赵月红等^[19]在我国周边海域对 B10、B30 铜镍合金开展了长周期实海浸泡试验,结果表明,B30 铜镍合金实海全浸状态下均发生以沿晶腐蚀为主的局部腐蚀;B30 铜镍合金的 Ni、Mn 和 Fe 含量对其耐蚀性能具有较大的影响。林乐耘等^[20]对 B30 铜镍合金在不同海域浸泡后的试样进行分析,结果表明合金基体原始态存在厚度为

0.5 μm 的碳膜,在海水浸泡的过程中加速了基体的阳极溶解和 Cu_2O 膜的去极化过程,使局部膜层破裂脱落导致基体发生沿晶腐蚀,加速了合金在海水中点蚀形核,导致局部腐蚀快速扩展。

2.3 动态海水环境下 B30 管材表面膜层演化规律

B30 铜镍合金管材在富氧洁净的动态天然海水冲刷条件下,表面能够形成均匀致密的保护膜层,海水流速对表面膜层的结构、成分及耐蚀性能具有较大的影响。Bianchi 等^[21]研究了铜镍合金在不同流速环境下表面膜层的成分与结构,在低流速条件下,铜镍合金表面膜层为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ - Cu_2O 的多层膜结构,Ni、Fe 等元素在膜层中间富集;而高流速条件下,表面疏松层剥落,膜层成分以 Cu_2O 为主。Efird 等^[6]认为海水对合金表面膜层的剪切力会随着流速的增大而增大,当达到临界流速时,剪切应力大于膜层与基体间的结合力,使膜层局部剥落或无法生成。Bianchi 等认为较高流速的海水介质传质系数大,有利于 Cu_2O 等的溶解扩散,加速膜层破坏及剥落。杨帆等^[22-23]分析了流速对 B30 铜镍合金耐海水腐蚀性能的影响,结果表明,在不同流速的人工海水中,B30 铜镍合金腐蚀反应的线性极化常数随流速的增大而增大,其在人工海水中的临界流速约为 3.0 m/s。低于 3.0 m/s 时,B30 铜镍合金表面存在保护膜,腐蚀速率较低;高于 3.0 m/s 时, Cl^- 等离子传输加剧,表面膜层溶解速度加快,局部出现破裂,导致基体材料快速腐蚀。

3 B30 管材表面膜层失效机制及影响因素

3.1 B30 管材表面膜层腐蚀失效模式

B30 铜镍合金管材表面膜层腐蚀失效受到材料表面状态、环境介质等多种因素的影响。若 B30 管材表面局部存在缺陷,当环境介质中存在如 Cl^- 、 S^{2-} 等活性离子浸泡条件时,具有较高的点蚀敏感性;干净富氧的流动海水环境下,有利于抑制点蚀的发生。

当 B30 管材表面存在碳膜等缺陷时,保护膜层容易局部被破坏,破口处形成阳极,腐蚀电流

高度集中;破口周围大面积的膜层成为阴极,因此腐蚀迅速向内发展,形成小而深的腐蚀坑。腐蚀坑内的氧消耗尽后,坑内发生阳极反应,积累带正电的金属离子。为保持电中性,带负电的 Cl^- 从外部溶液进入坑内发生水解反应。坑内 pH 值下降,加速金属溶解,使更多的 Cl^- 迁入坑内,形成自催化加速的腐蚀。腐蚀坑形成以后,周围表面膜层成为较大面积的阴极,与腐蚀坑形成“大阴极-小阳极”效应,阴阳极面积比越大,腐蚀电流越集中,越容易发生腐蚀穿孔。朱小龙等^[14]认为铜镍合金表面膜层的破裂主要包括点蚀形核和点蚀生长两个阶段:点蚀形核速率主要和 Cl^- 浓度以及膜厚相关;点蚀生长阶段主要是 Cl^- 替代 Cu_2O 膜层中的 O^{2-} ,加速合金与膜层界面金属阳离子的溶解,当局部阳离子溶解扩散速率大于沉积速率时,点蚀快速生长,引起局部钝化膜层崩溃破裂暴露出合金基体,点蚀进入稳定生长阶段。

王曰义等^[24]对出现泄漏问题的船舶冷凝器用 B30 铜镍合金管进行解剖分析及对比试验,结果表明铜镍合金在 60 ℃ 的天然海水中浸泡具有明显的点蚀敏感性。点蚀初期表现为暗红色斑点,即为较为疏松的膜层,膜下有时中空含水,形成膜下闭塞腐蚀条件,从而导致点蚀;后疏松膜层破裂,形成绿色腐蚀产物。流动海水会抑制点蚀的发生。宋泓清等^[25]通过对船用辅冷凝器腐蚀泄漏的失效 B30 合金管进行分析,发现 B30 合金管内壁存在黑色或蓝色的腐蚀产物,局部存在 500~600 μm 的腐蚀坑。蚀坑内缺氧环境下形成的酸性环境促进了脱镍腐蚀的发生。邓楚平等^[26]对火电厂凝汽器发生腐蚀泄漏的 B30 铜合金管进行了分析,认为冷却水中的氯离子和硫离子是造成白铜管产生脱镍点腐蚀的主要原因;同时,管内残余应力损伤了表面膜层的致密性,特别是随着膜层的增厚,应力越来越大,直至膜层局部脱落失效。

3.2 B30 管材表面膜层失效影响因素

铜镍合金管材表面保护膜层的形成与演化过程受到管材本身以及服役工况环境等多种因素的影响,其中材料因素包括管材成分、组织、表面状态以及形变等,工况环境因素包括海水温度、pH 值、溶解氧浓度、 S^{2-} 浓度、微生物等。

3.2.1 管材合金成分及微观组织

B30 铜镍合金管材中 Ni 含量的升高有利于提高 B30 铜镍合金表面膜层的致密度和耐蚀性能,0.5%~1.0% 的 Fe 有利于表面膜层中 Ni 的富集,但 Fe 添加量过大时,会沉淀析出 Ni-Fe 相。晶界处富集的 Ni-Fe 相会引起局部微区电偶腐蚀,且膜层疏松剥落引起沿晶腐蚀。传热管安装过程胀管封焊引起的局部变形、焊接热影响会导致膜层剥落,加速局部腐蚀。

B30 铜镍合金管材为 Cu-Ni 无限连续互溶的固溶体,管材均为等轴孪晶 α 组织,晶粒大小均匀,晶粒度为 8~10 级,平均晶粒尺寸为 0.01~0.05 mm。Crousier 等^[27]研究了铜镍合金中 Ni 含量对 Cu-Ni 合金在 NaCl 溶液中表面钝化行为的影响,结果表明,当 Ni 含量为 10% 时,表面钝化膜性能趋于稳定;当 Ni 含量为 30% 时,70Cu-30Ni 的维钝电流密度与纯镍相近,表现出良好的耐蚀性能。North 等^[4]进一步分析了 Ni 含量对铜镍合金表面 Cu_2O 膜层的影响,结果发现 Cu-30Ni 的膜层厚度小于 Cu-10Ni 的,但电阻率相对较高,主要是由于 Ni 掺杂到了 Cu_2O 半导体薄膜的离子空穴中去。Efird^[6]研究表明添加一定量的 Fe 有利于提高铜镍合金表面膜层中 Ni 的富集,提高铜镍合金在静态海水浸泡以及动态海水冲刷环境下的耐腐蚀性能。Fe 在 B30 铜镍合金中的固溶度为 0.5%~1.0%,当 Fe 在铜镍合金中完全固溶时,表现出良好的耐腐蚀性能,不能完全固溶时,会沉淀出 Ni-Fe 析出相。林乐耘等^[15]研究表明管材表面晶界处富集的 Ni-Fe 析出相会引起局部微区电偶腐蚀,同时容易引起晶界表面膜层在内应力的作用下疏松剥落,与腐蚀介质接触后引起沿晶腐蚀。Mn 在表面膜层中以 MnO_2 的形式存在,能够促进 Ni 对阳离子空位的填充,因此, Mn 分布与含量对保护膜中 Ni 的分布均匀性具有较大的影响,从而影响 B30 管材的耐海水腐蚀性能。

换热设备用 B30 传热管在安装时两端胀管封焊导致局部过胀,焊接热影响导致晶粒粗大、成分异化等组织劣化行为会引发电偶腐蚀、晶间腐蚀,加速焊接热影响区的腐蚀过程。朱小龙等^[28]研究了 B30 铜镍合金不同形变量对其在 NaCl 溶液浸泡和海水暴露中的腐蚀行为的影

响,结果表明,位错密度随着形变量的增加而增大,铜镍合金在海水中保护膜的形成速度增加,合金腐蚀电位和极化电阻随时间下降速度增加。随着浸泡时间增加,保护膜的应力增加,当内应力大于膜的强度时,膜层会疏松剥落,以释放内应力。

3.2.2 环境介质因素

B30 管材表面膜层失效影响因素中,除了管材本身的材料因素外,海水 pH 值、溶解氧浓度、 S^{2-} 浓度、温度及微生物等环境介质因素也具有重要影响,相关人员对此进行了大量研究。

(1)pH 值。迟长云等^[29]研究了 3.5% NaCl 溶液中 pH 值对 B30 铜镍合金腐蚀电化学行为的影响,结果表明:在 pH<3 的溶液中,B30 管材易发生均匀腐蚀;在 pH 值为 5~9 的溶液中,材料耐蚀性能提高,但静态浸泡条件下材料发生点蚀的机率增大;在 pH>12 的溶液中,腐蚀现象不明显。Folquer 等^[30]研究表明 B30 铜镍合金在弱碱或酸性环境中发生脱镍腐蚀,而在 pH>10 溶液中发生铜的选择性溶解腐蚀。调研结果表明,我国周边海域的天然海水 pH 值为 7.5~8.5 的弱碱性介质。B30 铜镍合金管材表面局部初始状态异常的区域在天然海水环境中容易诱发点蚀,且缺陷处与周围膜层的电位差超过临界电位时,点蚀快速生长以致腐蚀泄漏。

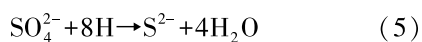
(2)溶解氧浓度。海水中温度和盐度对其溶解氧浓度具有较大的影响,随着海水温度和盐度的升高而降低。我国周边海域海水的表层海水溶解氧浓度实测值约为 4.5~8.5 mg/L,受海域、深度、季节以及早晚温差等因素的影响波动很大。溶解氧对铜镍合金表面膜层的影响可以用 Evans 图来描述,当铜镍合金浸没在氧浓度较高的海水中时,阴极反应为 $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$,阳极反应为 $2Cu = 2Cu^{2+} + 2e^-$,铜镍合金可以快速生成表面钝化膜层;当氧浓度较低时,阴极反应因缺氧仅能发生析氢反应,表面无法生成钝化膜层。陈翰林等^[31]研究了 B30 合金在不同溶解氧浓度和流速海水环境下表面膜层的演化规律,结果表明溶解氧浓度的增加有利于铜镍合金表面形成稳定致密的保护膜层,且膜层中 Cu_2O 比例显著提高,膜层保护效果增强。

(3)硫离子浓度。船舶建造或维修过程主要是在近岸的船坞或码头中进行,在生活废弃物、海生物腐烂等污染海水静态浸泡条件下,易造成硫离子污染,产生严重的点蚀。在含 S^{2-} 污染的海水或淡水环境中,铜镍合金阳极反应生成的 Cu^+ 与 S^{2-} 反应生成疏松多孔的 Cu_2S 膜层。 Cu_2S 膜层晶格中 S^{2-} 取代了 O^{2-} ,有大量的缺陷,增加了电子和离子导电率,因而使合金的耐蚀性降低。张承典等^[32]研究了含硫化物淡水对 B30 铜镍合金管腐蚀的加速作用,结果表明硫离子对全浸、干湿交替、缝隙腐蚀、局部膜层破损等条件下 B30 铜镍合金的腐蚀均有加速作用。Gudas 等^[33]在流动的含氧海水对 CuNi10Fe 和 CuNi30Fe 的硫化物腐蚀研究表明,在硫化物含量分别为 0.01 mg/L 和 0.05 mg/L 的低含量时,两种合金已经出现局部腐蚀,CuNi30Fe 的耐蚀性能稍强于 CuNi10Fe 的。当 CuNi10Fe 和 CuNi30Fe 合金在洁净流动的海水中冲刷 120 d 时,表面可以形成完整的 Cu_2O 保护膜层,在含 0.2 mg/L 的硫离子海水中浸泡 15 d 未出现腐蚀现象;仅在洁净海水中冲刷成膜 30 d 时,生成的保护膜层不足以完全消除硫离子的影响。

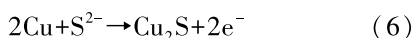
(4)温度。温度对 B30 铜镍合金等钝化金属耐蚀性能的影响机制较为复杂,一方面温度加快了离子的扩散速率,反应初期腐蚀速率明显增大,但较高的温度促进了铜镍合金表面保护膜的生成,反应后期的腐蚀速率会快速下降;另一方面,在浸泡等低氧环境下,表面膜层的快速生长又会造成内部缺陷较多,膜层点蚀倾向加重^[34]。较高的室温是硫酸盐还原菌最适宜的温度条件,会加剧铜镍合金的微生物腐蚀。宋翼等^[35]研究了不同温度(25℃、37℃、45℃)条件下硫酸盐还原菌(SRB)的繁殖状态及对合金耐蚀性能的影响。结果表明,37℃时硫酸盐还原菌的生长状态最好,分解生成较多的 H_2S 。合金表面疏松生物膜也在 37℃时覆盖范围最大,形成点蚀坑深度最深。

(5)微生物。船舶海水管系及换热设备传热管等铜镍合金管系的服役环境温度常在 30℃~50℃之间,这一温度有利于硫酸盐还原菌等细菌的繁殖。船舶建造及维修期间海水管系在码头船坞等污染海水浸泡条件下,海水中的泥沙、

淤泥等沉积物为厌氧性细菌提供了繁殖环境。由于溶液中含有硫酸盐还原菌,导致阴极过程以如下形式发生,如反应式(5)所示。



其中 S^{2-} 取代络合离子 CuCl^{2-} 结合生成 Cu_2S ($K_{\text{sp}} = 2 \times 10^{-47}$), 阳极过程转变如反应式(6)所示。



Reza 等^[36]发现了硫酸盐还原菌对铜及铜合金造成腐蚀,腐蚀产物为硫化铜或者硫化亚铜。段东霞等^[37]研究表明:硫酸盐还原菌会使 B30 铜镍合金腐蚀电位发生负移,使其发生严重的脱镍腐蚀,铜镍合金不能抑制硫酸盐还原菌在其上附着成膜。黄国胜等^[38]利用电化学测试技术研究了硫酸盐还原菌对铜镍合金腐蚀的影响。结果表明,硫酸盐还原菌在生长代谢周期内使 B30 的电极电位由 -280 mV 负移至 -700 mV ,且硫酸盐还原菌的新陈代谢活动使 B30 铜镍合金表面膜疏松,其耐腐蚀性能明显下降。

4 B30 铜镍合金管材防腐措施及使用建议

B30 铜镍合金管材表面膜层的形成与演化受到材料、工艺及环境等多种因素耦合作用的影响,由于 B30 管材成膜及腐蚀机理认识不充分、膜层耐蚀性指标无法量化考核以及系统性维护保养要求缺位等问题,B30 管内壁膜层失效以致异常腐蚀现象频繁发生。为降低 B30 管表面残碳膜等异常状态以及含 S^{2-} 等离子体的污染海水对表面膜层的影响,同时采用苯丙三氮唑($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, BTA)等唑类以及硫酸亚铁等预成膜工艺促进 B30 管材表面保护膜层的形成,从而提高管材的耐腐蚀性能。

4.1 B30 管材表面质量控制

B30 传热管由于内壁残碳膜的存在,在天然海水浸泡条件下短期即出现腐蚀现象。目前国内 B30 管材内壁碳膜的检测采用 GB/T 18033—2017《无缝铜水管和铜气管》中“碳膜试验”的相关要求进行定性检测,由于抽样检验的随机性,只能反映生产过程的工艺水平,不能反映管材内

壁的实际状态。应深入开展 B30 管材微量元素、成分及组织的均匀性、表面残碳膜/缺陷等因素对 B30 管材耐蚀性能的影响研究,分析对残碳量等关键耐蚀性指标进行量化考核的可行性,加强 B30 铜镍合金管材生产过程控制,结合生产工艺改进和腐蚀环境提出具体控制值,为 B30 管材的成分、组织以及表面状态等采购技术要求的制定提供技术支撑。传热管内壁的残碳等微观缺陷难以用酸洗、有机溶剂、胶球擦拭等常规方法去除,为了消除这一隐患,可以利用高速射流对 B30 传热管内壁进行机械清理,去除管内壁的残碳等微观缺陷,再利用除油酸洗的工艺进一步去除管内壁残留的氧化物,并使管内壁基体活化,以利于钝化成膜。

4.2 表面预成膜技术研究

钝化处理是指通过成膜、沉淀或局部吸附作用,使金属表面的局部活性点失去化学特性而呈现钝态的处理过程。按钝化剂的分类可以分为铬酸盐钝化(有毒)和无铬钝化(含有机钝化)工艺。有机钝化原理是利用 BTA 等有机物中未成对的 N 原子与 Cu 原子形成络合物薄膜,并最终在铜合金表面形成不溶性的多聚物保护膜,可以抑制环境介质中氯离子、硫化物等对铜的腐蚀,苯丙三氮唑及衍生物属于有机杂环类化合物,能在铜合金表面形成多聚物保护膜,可抑制环境介质中氯离子、硫化物对 Cu 的腐蚀。王艳秋等^[39]研究表明 BTA 复配钝化体系对 B10 铜镍合金进行钝化处理,比单一的 BTA 体系形成的钝化膜具有更高的耐蚀性,可以有效提高铜镍合金在含硫化物环境介质中的耐腐蚀性能。

海水中的 Fe 离子可以形成 FeOOH 膜附着在铜镍合金 Cu_2O 外侧,对铜镍合金基体起到保护作用。通常采用电解铁成膜法或者硫酸亚铁成膜对铜镍合金管路进行保护。邓楚平等^[26]研究了某电厂 B30 铜镍合金管材使用硫酸亚铁成膜失效后的腐蚀机理及原因分析。B30 管的 FeSO_4 成膜过程的溶解氧含量、pH 值、流速、亚铁离子量等工艺环境均会给硫酸亚铁膜层性能带来影响。同时,如果 B30 管长期停滞于含硫化物、氯化物和有沉积物污染的冷却水中,会因脱镍腐蚀而迅速破坏。B30 管使用前和使用过程中产生的残余应力损伤了表面膜层的致密性并

导致成膜失效也是产生腐蚀的重要原因。

4.3 B30 传热管使用建议

B30 铜镍合金耐腐蚀的主要原因是其在天然流动海水条件下的自然钝化成膜机制,因此,B30 管材使用期间的维护保养对其服役寿命起到关键作用。根据 GJB 4000—2000《舰船通用规范 5 组辅助系统》规定,海水系统中 B30 铜镍合金的极限流速应不大于 3.0 m/s。Izadi 等^[40]研究表明,B10 铜镍合金管在干净的含氧海水中表面保护性钝化膜层的形成周期为 8~12 周,B10 铜合金在天然海水中或者初次接触海水前在含氧淡水中,在流动的条件下浸泡 14~90 d 能形成表面钝化膜层^[41]。船舶海水管系或换热设备在建造过程中设备打压浸泡,装配及调试过程中淡水海水交替浸泡、干湿交替、污染水质浸泡,交付后间歇性海水浸泡,高流速海水条件下贝壳、泥沙刮擦等工况环境因素均对 B30 管材自然成膜及耐腐蚀性能有较大的影响。因此,需要对 B30 管材制造、装配、调试以及服役过程提出系统性维护保养措施要求。

5 结论

(1) B30 铜镍合金管材出厂原始态表面是主要成分为 NiO 的膜层。在富氧洁净的天然海水环境下,其表面形成内层以薄而致密的 Cu_2O 、NiO 为主的层状膜层,对其耐蚀性能起到主要作用,外层为厚且疏松的 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 和 FeOOH 保护膜。合金中 Ni、Fe、Mn 元素的存在可以提高膜层的致密性及耐蚀性能,但不完全固溶的 Ni-Fe 相富集易引起局部膜层疏松剥落导致沿晶腐蚀。

(2) B30 铜镍合金管材出厂原始态表面存在的残碳膜等缺陷容易诱发局部点蚀,在污染海水浸泡等环境介质中 Cl^- 、 S^{2-} 以及硫酸盐还原菌等微生物存在时,会加剧点蚀敏感性,海水动态运行会抑制 B30 管材点蚀的发生。

(3) B30 铜镍合金管材表面机械清理、预成膜等技术可以改善管材表面状态,结合天然海水动态运行等措施,可以促进管材表面形成致密连续的保护膜层,以提高其耐蚀性能。

参考文献:

- [1] 黄璐琼,武兴伟. 铜镍合金管在舰船海水管系中的应用[J]. 船舶, 2011, 22(1): 40-43.
- [2] 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.
- [3] 陶欢,郁炎,赵国超,等. 舰船冷凝器用 B30 铜合金传热管标准体系[J]. 材料开发与应用, 2021, 36(1): 96-100.
- [4] NORTH R F, PRYOR M J. The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu-Ni alloys [J]. Corrosion Science, 1970, 10(5): 297-311.
- [5] BLUNDY R G, PRYOR M J. The potential dependence of reaction product composition on copper-nickel alloys[J]. Corrosion Science, 1972, 12(1): 65-75.
- [6] EFIRD K D. The synergistic effect of Ni and Fe on the sea water corrosion of copper alloys [J]. CORROSION, 1977, 33(10): 347-350.
- [7] 杨博均,陈翔峰,姚敬华,等. 铜及铜合金在淡水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.
- [8] YUAN S J, PEHKONEN S O. Surface characterization and corrosion behavior of 70/30 Cu-Ni alloy in pristine and sulfide-containing simulated seawater [J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1276-1304.
- [9] SYRETT B, MACDONALD D. The validity of electrochemical methods for measuring corrosion rates of copper-nickel alloys in sea water [J]. Corrosion, 1979, 35: 505-509.
- [10] 林乐耘,罗德清. 原始表面状态对 Cu-Ni (70:30) 合金管耐海水腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属, 1989, 13(2): 142-146.
- [11] 顾彩香,张小磊,赵向博. 铜合金腐蚀的影响因素及研究状况[J]. 船舶工程, 2014, 36(3): 10-12.
- [12] EISELSTEIN L E, SYRETT B C, WING S S, et al. The accelerated corrosion of Cu-Ni alloys in sulphide-polluted seawater: mechanism No. 2 [J]. Corrosion Science, 1983, 23(3): 223-239.
- [13] TORRES BAUTISTA B E, CARVALHO M L, SEY-EUX A, et al. Effect of protein adsorption on the corrosion behavior of 70Cu-30Ni alloy in artificial seawater [J]. Bioelectrochemistry, 2014, 97: 34-42.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 刘少峰,林乐耘. Cu-Ni 合金表面膜在海水中的转化行为[J]. 材料研究学报, 1998, 12(1): 20-24.

- [17] KATO C, PICKERING H W, CASTLE J E. Effect of sulfide on the corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe alloy in aqueous NaCl solution [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1984, 131(6): 1225-1229.
- [18] 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.
- [19] 赵月红, 林乐耘, 崔大为. 铜镍合金在我国实海海域的局部腐蚀[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1786-1794.
- [20] 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.
- [21] BIANCHI G, FIORI G, LONGHI P, et al. "Horse shoe" corrosion of copper alloys in flowing sea water: mechanism, and possibility of cathodic protection of condenser tubes in power stations [J]. Corrosion, 1978, 34(11): 396-406.
- [22] 范旭文, 赵桂锋, 张少峰, 等. B30 铜镍合金动态条件下在海水中的腐蚀与结垢性能研究[J]. 山东化工, 2018, 47(21): 45-48.
- [23] 杨帆, 郑玉贵, 姚治铭, 等. 铜镍合金 BFe30-1-1 在流动人工海水中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(4): 207-213.
- [24] 王曰义, 刘玉梅. 铜镍合金点蚀行为的研究[J]. 材料开发与应用, 1988, 3(4): 22-29.
- [25] 宋泓清, 周娟, 王永明. 船用辅冷凝器 B30 合金管腐蚀失效分析[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(2): 151-154.
- [26] 邓楚平, 黄伯云, 尹志民, 等. 硫酸亚铁成膜失效的镍白铜冷凝管腐蚀机理分析[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2006, 28(4): 85-90.
- [27] CROUSIER J, BECCARIA A. Behaviour of Cu-Ni alloys in natural sea water and NaCl solution[J]. Materials and Corrosion, 1990, 41(4): 185-189.
- [28] 朱小龙, 林乐耘, 徐杰, 等. 形变对 70Cu-30Ni 合金腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 79-81.
- [29] 迟长云, 许立坤, 蔺存国, 等. pH 值变化对 B30 铜镍合金腐蚀电化学行为的影响[J]. 装备环境工程, 2009, 6(3): 38-41.
- [30] FOLQUER M E, RIBOTTA S B, REAL S G, et al. Study of copper dissolution and passivation processes by electrochemical impedance spectroscopy[J]. CORROSION, 2002, 58(3): 240-247.
- [31] 陈翰林, 马力, 黄国胜, 等. 溶解氧和流速对 B30 铜镍合金在海水中成膜的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(5): 724-732.
- [32] 张承典, 潘辉英, 徐乃欣, 等. 硫化物对淡水中 B30 镍铜管腐蚀的加速作用[J]. 腐蚀与防护, 1993, 14(2): 69-72.
- [33] GUDAS J P, HACK H P. Sulfide induced corrosion of copper nickel alloys [J]. Corrosion, 1979, 35(2): 67-73.
- [34] 迟长云, 李宁, 薛建军, 等. 温度对 B30 铜镍合金在海水中电化学行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(11): 772-774.
- [35] 宋翼, 陈守刚. 温度对厌氧环境中硫酸盐还原菌所致铜镍合金腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 95-102.
- [36] JAVAHERDASHTI R. A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria: past, present and future[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1999, 46(3): 173-180.
- [37] 段东霞, 刘光洲, 蔺存国, 等. 硫酸盐还原菌对舰船管路系统腐蚀的影响[J]. 装备环境工程, 2008, 5(6): 85-88.
- [38] 黄国胜, 刘光洲, 段东霞, 等. 硫酸盐还原菌对铜镍合金腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(6): 242-244.
- [39] 王艳秋, 邵亚薇, 孟国哲, 等. Cu-Ni 合金 BTA 复配体系钝化处理工艺研究[J]. 金属学报, 2012, 48(6): 744-748.
- [40] 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.
- [41] MELCHERS R. Effect of water nutrient pollution on long-term corrosion of 90 : 10 copper nickel alloy [J]. Materials, 2015, 8(12): 8047-8058.