



Corrosion and Protection of Submarine Structures

潜艇结构腐蚀防护

方志刚 刘斌 著



國防工業出版社

National Defense Industry Press



国防科技图书出版基金

潜艇结构腐蚀防护

Corrosion and Protection of Submarine Structures

方志刚 刘斌 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

潜艇结构腐蚀防护/方志刚,刘斌著. —北京:国防工业出版社,2017.5

ISBN 978-7-118-11301-3

I. ①潜… II. ①方… ②刘… III. ①潜艇结构 - 防腐
IV. ①U672.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 077767 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

腾飞印务有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710 × 1000 1/16 印张 20 1/4 字数 342 千字

2017 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 98.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

致 读 者

本书由中央军委装备发展部国防科技图书出版基金资助出版。

为了促进国防科技和武器装备发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。这是一项具有深远意义的创举。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。
2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。
3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。
4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在中央军委装备发展部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由中央军委装备发展部国防工业出版社出版发行。

国防科技和武器装备发展已经取得了举世瞩目的成就,国防科技图书承担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。开展好评审工作,使有限

的基金发挥出巨大的效能,需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金
评审委员会

国防科技图书出版基金 第七届评审委员会组成人员

主任委员 潘银喜

副主任委员 吴有生 傅兴男 赵伯桥

秘书长 赵伯桥

副秘书长 许西安 谢晓阳

委员 才鸿年 马伟明 王小謨 王群书

(按姓氏笔画排序) 甘茂治 甘晓华 卢秉恒 巩水利

刘泽金 孙秀冬 芮筱亭 李言荣

李德仁 李德毅 杨 伟 肖志力

吴宏鑫 张文栋 张信威 陆 军

陈良惠 房建成 赵万生 赵凤起

郭云飞 唐志共 陶西平 韩祖南

傅惠民 魏炳波

前　　言

地球上 71% 的面积被海水覆盖,海洋及海底蕴藏着大量的矿产、石油、天然气和丰富的鱼类、海产资源,人类对自然的开发、利用和战略制高点的抢夺已逐渐从陆地走向海洋,21 世纪是海洋世纪。开发、经略海洋,从海洋大国发展成为海洋强国是我国今后相当长时期内的国家战略工程。在这个庞大的工程中,包括对海洋资源勘探、开发、利用的海洋工程,物质交易运输的海运工程,护航舰船、守护岛屿的海监和海军工程等,金属材料起到了重要的作用。海水是自然界强腐蚀性介质,无论是海洋工程、海运工程还是海军舰船,只要是利用、开发海洋,就离不开与海水打交道,就避不开海水对材料的腐蚀问题。如何减少和控制海水对装备的腐蚀是管理者、设计者必须考虑的问题。随着人们对海洋认识程度的增加,开发和研究的重点也逐渐从浅海走向深海、从近海走向远海。对两极的开发利用已不遥远,深海探潜器已从当初的几百米逐渐发展到 4000m、7000m,极少数国家科学家甚至可以利用深潜器下潜到超过 10000m 的海沟进行探索。所以我们对海洋腐蚀问题的研究也必须跟随人们对海洋追求的步伐,需要扩大研究视野,将关注的焦点和精力转移到深海工程的腐蚀问题上来。

潜艇是军事装备的一个重要组成部分,是人们和平利用、开发、探索海洋的重要保障。现在潜艇已经成为民用上开发、研究深海的器具之一,潜艇和潜器的功能将会在很大程度上重合,潜艇在民用上的用途也将会越来越广泛。海水对金属的腐蚀作用会随着海水温度、盐度的增加而加剧,所以在赤道附近海域的海洋和海工装备一般要比其他地区的腐蚀严重一些,长期航行于海水中的舰船装备更是如此。潜艇不仅壳体有可能全部、长期浸泡在海水中,还有大量的为了节省耐压壳体内部空间而布置于舷外的设备、附体,腐蚀又要比水面舰船严重一些。恶劣环境(如南太平洋的“高温、高湿、高盐雾”环境)及深潜后使用条件(如海水压力增大)的联合作用,使潜艇的腐蚀问题更加复杂和严重。潜艇在交付使用一段时间后透水部位的艇体、系统、设备等都会出现较为严重的腐蚀问题,这种问题已影响到潜艇的安全性和装备的正常使用。

研究者发现,除腐蚀环境恶劣和材料耐蚀性有待提高外,防护涂料过早失效、牺牲阳极结壳失效、防护系统设计不当是造成潜艇腐蚀的主要原因。表面处

理是防腐蚀方法的一种最常见的手段,大致可分为两大类,即金属表面处理技术和金属表面涂装技术,包括化学的、电化学的、物理的方法,诸如热喷涂、冷喷涂以及激光熔覆、热扩散、离子注入、气相沉积等方法。这些方法工程设计者都做过尝试,但是实际应用效果不理想。学术上较为一致的意见是,对全浸状态下流动结构的腐蚀防护运用这些“先进”的表面处理方法尚需谨慎,工程上这些表面处理方法还需要涂料进行“封闭”,而封闭层难以做到真正地对海水“绝对封闭”,流动的装备与海水中的氧充分交换造成喷涂覆盖层实际上沦为牺牲层。随着纳米技术的发展,金属基涂层微观孔隙小于海水分子,在技术上已能做到通过涂层的屏蔽作用抵御海水的侵蚀,但真正进入到装备实用还有待时日。同其他海洋装备一样,潜艇结构的腐蚀防护当今依然采用提高材料的耐蚀性、涂料保护、阴极保护以及结构优化设计等几种主要方式。

提高材料的耐蚀性(如选择钛合金作为潜艇壳体)是一个长期的、基础性的过程,是材料学和总体设计范畴。而涂层破损失效、牺牲阳极材料防护能力下降、阴极保护系统失效、结构设计不合理则是潜艇设计者应该认真思考的问题:其一,防腐蚀涂料快速破损、寿命短、防护效果差是引起腐蚀的基本原因。进一步分析认为,目前绝大多数国家没有针对潜艇的耐压防腐蚀涂料,没有针对于潜艇特殊使用环境和工况条件系统地进行防腐蚀涂料配套设计选型和性能评价方法研究,没有系统地开展涂料方面的维修性设计研究,以致于存在涂料配套体系选型设计不合理、档次偏低、施工工艺复杂且不完善等问题,涂料的防腐蚀能力不能适应潜艇发展的需要。其二,针对干湿交替环境的牺牲阳极材料防护性能下降、失效速度更快、潜艇结构防腐蚀涂层失效以后得不到有效保护也是原因之一。如果不是针对干湿交替、压力交变环境的阴极保护阳极材料,阳极在使用一段时间以后,结壳、失效、电流效率下降,金属结构处于欠保护状态,在海水环境中腐蚀速度会比平时更快。其三,由于潜艇上层建筑等舷间结构复杂,浸泡在海水中的金属种类多,阴极保护系统存在“电流屏蔽”现象,阴极保护系统处于失效状态,即使牺牲阳极材料本身可用时,局部结构也可能得不到保护而腐蚀速度比设计者预计要快得多。

经过多年深入调研、分析认为,潜艇腐蚀防护问题研究是一个特殊的领域,涂料破损的原因除受到海水介质中的水分子、氯离子等影响外,还有压力、氧、温度和海水中的盐度以及这些因素的交变与交互影响。在科学的研究的范畴内,这与海油等海洋工程、水面舰船的防腐蚀问题都不类同,在这些领域取得的成功经验都不能完全被借鉴和参考。理论研究的缺乏造成产品研制和应用研究方向上的偏移,乃至引起装备应用过程中产品可靠性和适应性差。为此,一方面需要研究潜艇环境条件下涂料和牺牲阳极失效成因、失效机理,研究装备结构失效规

律,研究如何在原材料选用和制作工艺上防止压力、氧、温度、盐度以及这些因素的交变影响,为指导研发耐蚀、高效防护产品打下理论基础;另一方面,需要在设计方面突破传统设计方法,开发有限元、边界元等优化设计模型,将整个潜艇结构作为一个“大系统”来对待,做到系统设计、兼顾局部,避免腐蚀防护设计中应尽量杜绝的局部快速腐蚀的“水桶短板”问题。

对于装备腐蚀防护工作者来说,一是需要研究如何解决现实问题。通过系统研究找出潜艇涂料失效、牺牲阳极失效的真正原因和主要影响因素,避免工程应用或学术上无休止的争论,乃至错误的设计选型造成装备质量的不稳定,影响装备的可靠使用。二是需要研究基础理论问题。潜艇处于一种特殊环境,有二维的海域腐蚀环境变化,有三维带压力的海水环境参数交变,还有使用因素带来的干湿交替环境变化,材料的腐蚀特性特别是防护材料的失效理论需要研究和突破。三是需要研究发展问题。随着消声瓦技术在潜艇上的使用和潜艇向更深的潜深发展,对潜艇材料性能、防腐蚀涂料和牺牲阳极保护材料的防护期效、压力海水条件下的防腐蚀性能提出了更高的要求,迫切需要对潜艇防护材料配套体系发展方向、科学的设计方法进行研究。

本书共 8 章,由方志刚主编,涉及 5 个方面:深海装备腐蚀研究科学问题的提出,结构材料腐蚀特性,涂层在压力海水环境的失效问题,牺牲阳极材料在干湿交替环境的失效问题,腐蚀控制系统的优化设计方法。第 1、2、3 章由方志刚、张波、刘斌撰写,以装备的典型腐蚀问题和基础结构材料在海水中的腐蚀特性为研究起点,提出了开展潜艇等深海装备腐蚀研究的 3 个主要的科学问题,即涂层失效、牺牲阳极材料失效、腐蚀控制系统失效的研究,以及这 3 个方面的失效控制;第 4、5 章由曹京宜、方志刚、刘斌、邵亚薇撰写,以模拟实海环境为手段,研究了防腐蚀涂层在压力海水和压力交变海水中的失效机理;第 6 章由方志刚、王洪仁、刘斌、管勇撰写,总结了实验室试验、实海试验数据,论述了牺牲阳极保护材料在干湿交替环境中的失效规律;第 7 章由黄一、方志刚、管勇撰写,描述了分块边界元在复杂结构阴极保护系统设计中的应用,阐述了牺牲阳极阴极保护系统的屏蔽效应;第 8 章由刘斌、黄一、方志刚撰写,阐述了基于 BP 人工神经网络结合分块边界元方法,设计优化布置多材料组成的复杂结构牺牲阳极阴极保护系统的方法。

装备腐蚀控制涉及腐蚀学、材料学和系统工程学。本书撰写的基础是团队多年持续研究成果的积累,团队核心研究人员先后有王虹斌研究员、李平教授、刘斌博士、管勇博士、董月成博士等,笔者一方面总结、提炼团队研究成果,一方面参考了文献中提到的国内外同行最近 10 年的最新研究进展;在涂层失效研究方面得到海军涂料检测分析中心、哈尔滨工程大学、中国科学院腐蚀与防护国家

实验室的支持,材料腐蚀特性研究方面得到青岛海洋腐蚀研究所的支持,牺牲阳极材料失效研究方面得到海洋腐蚀与防护国防重点实验室的支持,牺牲阳极阴极保护系统优化设计研究方面得到大连理工大学船舶学院的支持;上级机关的课题支持,敖晨阳、刘云生等管理者合理的工作安排,为本书的撰写创造了好的条件,在此一并表示感谢。

潜艇等深海装备的腐蚀控制技术属于腐蚀学科前沿领域,深海工作站、深海探测器等进入到人们视野的时间还非常短,许多深海环境还处于未知领域,关于深海装备、材料、腐蚀防护的许多基础理论还有待更进一步的探索,如同浩瀚而深邃的大海一样,深海装备的腐蚀研究有着广阔的空间。本书的主要目的是做一块“砖”,希望能为装备总体设计者和材料研发人员起一个“抛砖引玉”的作用,为专注于开发研制耐深海腐蚀的结构材料、耐压力交变的防护涂层和既在深海环境中性能优异又能兼顾干湿交替环境作用的阴极保护材料的人们提供一种思想、一种思考方法,这样我们就很满足了。

受水平、基础和条件所限,书中不足在所难免,敬请读者批评指正。

方志刚

2017年1月

目 录

第1章 舰艇腐蚀与控制概论	1
1.1 腐蚀基础.....	1
1.1.1 腐蚀概念	1
1.1.2 腐蚀类型	2
1.1.3 舰船腐蚀的分类和破坏形态	4
1.2 腐蚀控制概论	10
1.2.1 金属发生腐蚀的条件.....	10
1.2.2 舰艇腐蚀原因.....	12
1.3 潜艇结构腐蚀及控制技术研究动态	14
1.3.1 外国海军的腐蚀防护概况.....	14
1.3.2 国内舰船腐蚀防护现状.....	15
1.4 潜艇结构典型腐蚀失效调查	17
1.4.1 潜艇防腐蚀涂料失效行为特征.....	17
1.4.2 牺牲阳极失效	19
1.4.3 潜艇结构腐蚀涉及的科学问题	19
1.5 潜艇结构腐蚀控制技术研究动态	23
1.5.1 国内外涂层性能评价与测试技术研究现状及发展趋势.....	23
1.5.2 牺牲阳极保护设计与失效分析	28
第2章 潜艇材料与腐蚀环境	32
2.1 结构材料	32
2.1.1 结构钢.....	33
2.1.2 钛合金	36
2.1.3 铜合金	38
2.1.4 不锈钢	41
2.2 防腐蚀涂料	43

2.2.1	防腐蚀涂料种类	43
2.2.2	潜艇防腐蚀涂料生产和应用现状	45
2.2.3	国外潜艇防腐蚀涂料应用现状	46
2.2.4	潜艇透水部位防锈涂料种类	48
2.3	牺牲阳极阴极保护材料	49
2.3.1	要求与种类	49
2.3.2	锌合金	49
2.3.3	铝合金	50
2.3.4	铁合金	52
2.4	海洋环境典型参数	52
2.4.1	我国海域海水温度	52
2.4.2	我国海域海水盐度	54
2.4.3	全球海域海水温度和盐度	55
2.5	潜艇结构外部腐蚀环境及其影响分析	59
2.5.1	腐蚀环境	59
2.5.2	潜艇腐蚀环境	60
2.5.3	环境条件对腐蚀的影响初步分析	61
第3章	结构金属材料腐蚀特性	66
3.1	概述	66
3.2	试验内容和方法	66
3.2.1	试验材料	66
3.2.2	室内海水全浸腐蚀试验	67
3.2.3	腐蚀电位测量	68
3.2.4	周期浸润腐蚀试验	68
3.2.5	极化曲线测量	69
3.2.6	海水中的电偶腐蚀试验	69
3.2.7	电绝缘效果试验	70
3.3	结果和讨论	71
3.3.1	在室内静止海水的腐蚀行为	71
3.3.2	腐蚀电位及与腐蚀行为的关系	75
3.3.3	海水周浸条件下的腐蚀	78
3.3.4	在海水中的极化曲线	81

3.3.5 室内静止海水中的电偶腐蚀.....	84
3.3.6 电绝缘效果	103
3.4 主要结论.....	104
3.4.1 系列金属材料在静止海水中的腐蚀性能	104
3.4.2 系列金属材料在海水周期浸润条件下的腐蚀性能	105
3.4.3 7种偶对在静止海水中的电偶腐蚀行为	105
第4章 涂料在压力海水中的失效行为	106
4.1 概述	106
4.2 试验方法.....	106
4.2.1 试验样品制备	106
4.2.2 试验装置与环境	107
4.2.3 电化学阻抗谱测量	107
4.2.4 吸水率测试	108
4.2.5 附着力测试	108
4.2.6 DSC 与 TG 测试	108
4.3 静水压力条件下环氧树脂涂层失效机理.....	108
4.3.1 静水压力对涂层吸水率的影响	108
4.3.2 静水压力对涂层附着力的影响	110
4.3.3 常压下涂料的电化学阻抗谱分析	110
4.3.4 3.5 MPa 压力下的电化学阻抗谱分析.....	110
4.3.5 静水压力对涂层性能的影响规律	111
4.3.6 静水压力浸泡试验后的涂层形貌照片	117
4.3.7 小结	117
4.4 交变压力海水对涂层失效行为的影响.....	119
4.4.1 交变压力对涂层吸水率的影响	119
4.4.2 交变压力对涂层附着力的影响	120
4.4.3 常压/3.5 MPa 交变压力下电化学阻抗谱	121
4.4.4 常压/6.3 MPa 交变压力下电化学阻抗谱	124
4.4.5 EIS 数据分析	127
4.4.6 交变压力试验后的涂层形貌照片	131
4.4.7 交变压力对涂层热性能的影响	131
4.4.8 小结	133

第 5 章 潜艇耐压涂料发展方向和要求	135
5.1 概述	135
5.2 富锌涂料在常压海水中的失效机制	136
5.2.1 试验体系	136
5.2.2 研究内容与试验方案	137
5.2.3 试验方法	138
5.2.4 试验结果与分析	139
5.2.5 小结	158
5.3 环氧涂层分子链结构对涂层性能的影响研究	159
5.3.1 试验方法	159
5.3.2 涂层交联度变化	162
5.3.3 静水压力对水在涂层中的传输机制的影响	162
5.3.4 静水压力对涂层附着力的影响	163
5.3.5 静水压力对涂层失效行为的影响	165
5.3.6 分子链结构对涂层耐蚀性能的影响	172
5.4 涂层失效防护技术研究发展探讨	174
5.4.1 关于潜艇结构耐压涂层失效影响因素	174
5.4.2 涂层失效防护技术研究发展方向	174
5.4.3 关于潜艇涂料指标体系	176
5.4.4 潜艇透水部位涂层发展方向	178
第 6 章 牺牲阳极耐环境性能	182
6.1 概述	182
6.2 牺牲阳极的国内外发展现状	183
6.2.1 牺牲阳极材料	183
6.2.2 铝合金牺牲阳极的活化机理	188
6.2.3 铝合金牺牲阳极在含氯溶液中的电化学腐蚀行为	189
6.2.4 牺牲阳极的主要性能指标	190
6.3 海水干湿交替条件下金属腐蚀行为的研究现状	191
6.3.1 海水干湿交替条件下金属的电化学行为	191
6.3.2 海水干湿交替环境下腐蚀试验	193
6.4 牺牲阳极在干湿交替环境下试验	193

6.4.1	试验材料与方法	194
6.4.2	海水全浸条件恒电流试验	197
6.4.3	干湿交替条件下恒电流试验	200
6.4.4	干湿交替条件下自放电试验	206
6.4.5	干湿交替条件电化学性能评价	215
6.4.6	盐雾试验	224
6.4.7	实海试验	231
6.5	实艇牺牲阳极性能评价	242
6.5.1	微观分析	244
6.5.2	海水中自腐蚀电位测量	244
6.5.3	电化学保护性能评价	246
6.5.4	再活化性能评价	246
6.6	结论	247
第 7 章 艇体结构阴极保护屏蔽效应		249
7.1	概述	249
7.2	阴极保护设计的边界元方法	251
7.2.1	边界元	251
7.2.2	分块边界元法	255
7.3	阴极保护系统中两种典型的“屏蔽效应”	259
7.3.1	隔板高度对“屏蔽效应”的影响	259
7.3.2	高电位金属对吸收式“屏蔽效应”的影响	260
7.4	复杂结构屏蔽效应仿真	261
7.4.1	复杂结构阻挡式屏蔽效应影响	261
7.4.2	复杂结构阻挡式屏蔽效应和单点吸收式屏蔽效应 综合影响	262
7.4.3	复杂结构阻挡式和多点吸收式屏蔽效应影响	264
7.5	结论	265
第 8 章 潜艇结构阴极保护系统优化		267
8.1	保护电位分布与牺牲阳极布置之间的关系	267
8.1.1	BP 人工神经网络概述	267
8.1.2	保护电位分布状态与阳极布置之间关系的模拟	268

8.2 换牺牲阳极布置优化技术	271
8.2.1 遗传算法概述	271
8.2.2 牺牲阳极位置的优化	272
8.3 牺牲阳极系统优化设计算例	274
8.3.1 计算模型	274
8.3.2 数值模拟仿真计算	274
8.3.3 “牺牲阳极位置—保护电位方差”神经网络模型	275
8.3.4 牺牲阳极优化布置	277
8.3.5 计算结果分析	279
8.3.6 小结	280
8.4 潜艇上层建筑结构防腐蚀系统模拟	280
8.4.1 导致潜艇上层建筑内舱结构严重腐蚀的主要因素	280
8.4.2 现行防腐系统模拟计算	281
8.4.3 合理的牺牲阳极系统计算设计	283
8.4.4 牺牲阳极系统综合评价	288
8.5 结论	289
参考文献	290

Contents

Chapter1	Introduction to Naval Vessels Corrosion and Control	1
1. 1	Fundamentals of Corrosion	1
1. 1. 1	Conception of Corrosion	1
1. 1. 2	Types of Corrosion	2
1. 1. 3	Types of Naval Vessels Corrosion and Destruction Forms	4
1. 2	Introduction to Corrosion Control	10
1. 2. 1	Conditions of Metal Corrosion	10
1. 2. 2	Reasons for Naval Vessels Corrosion	12
1. 3	Research Progress of Submarine Corrosion and Control Technology	...	14
1. 3. 1	Overview of Foreign Navies Corrosion and Protection	14
1. 3. 2	Domestic Research of JC Corrosion and Protection	15
1. 4	Investigation on Failure of Submarine Structures Typical Corrosion	...	17
1. 4. 1	Failure Behavior Features of Submarine Anti – Corrosion Coatings	17
1. 4. 2	Failure of Sacrificial Anode	19
1. 4. 3	Scientific Problems of Submarine Structure	19
1. 5	Research Trends of Submarine Structures Corrosion Control Technology	23
1. 5. 1	Research Statuses and Development Trends of Coating Performance Evaluation and Testing Technology at Home and Abroad	23
1. 5. 2	Protection Design and Failure Analysis of Sacrificial Anode	28
Chapter2	Submarine Materials and Corrosive Environment	32
2. 1	Structural Material	32
2. 1. 1	Structural Steel	33
2. 1. 2	Titanium Alloy	36