

中国造船工程学会人才与教育学术委员会教材建设学组推荐

舰船现代化丛书

舰船腐蚀防护技术

主编 肖千云 吴晓光



HEUP 哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

舰船腐蚀防护技术

主编 肖千云 吴晓光

哈尔滨工程大学出版社

内 容 简 介

本书是我国首部系统地介绍舰船腐蚀及其防护的专业技术专著。该书将防腐基础理论与工程防腐应用相结合、综述性与专述性相结合,全面阐述了水面舰船与潜艇的腐蚀原理、腐蚀特征、防腐技术、防腐材料体系、防腐选材原则、涂料与涂装工艺、金属镀层与热喷涂、电化学防腐、牺牲阳极和外加电流阴极保护、防腐工艺要求、防腐设计等技术领域的专业知识和研究、设计实践经验。

本书可作为高等学校船舶类专业研究生的教材,对舰船研究设计院所从事腐蚀防护技术研究和设计人员在防腐设计中具有指导作用。同时,可供舰船建造厂、修理厂有关人员和海军驻厂、所军代表参考。

图书在版编目(CIP)数据

舰船腐蚀防护技术/肖千云,吴晓光主编. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社, 2011. 2
ISBN 978 - 7 - 81133 - 826 - 3

I. ①舰… II. ①肖… ②吴… III. ①船舶 - 防
腐 IV. ①U672. 7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 015305 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省教育厅印刷厂印刷
开 本 787mm × 1 092mm 1/16
印 张 19.25
插 页 4
字 数 499 千字
版 次 2011 年 2 月第 1 版
印 次 2011 年 2 月第 1 次印刷
定 价 120.00 元
<http://press.hrbeu.edu.cn>
E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

舰船(包括水面舰艇和潜艇)是海军的作战装备。由于舰船处于海水中,其构件(含有关设备、阀件、管件等)易发生严重腐蚀,成为影响舰船总体性能、安全、战斗力和寿命周期的重要因素。据有关资料介绍,因舰船腐蚀而造成的腐蚀损失占海军整个修理费用的 $1/3 \sim 1/2$ 。可以说,金属腐蚀一直是舰船研究设计者和使用部门所面临的一个重要而必须解决的问题。因此,舰船设计部门和使用部门对舰船的腐蚀防护十分重视,也一直在为减轻或消除舰船腐蚀而作出不懈努力。

人们在舰船腐蚀防护的长期工作实践中,不断探索舰船产生腐蚀的机理和原因、腐蚀规律和特征、腐蚀危害及评价、防腐途径和技术等,并由此逐步导引出由舰船腐蚀基础理论、腐蚀特征、评价方法、防腐技术、防腐设计、防腐涂装工艺等构成的“舰船腐蚀防护技术”,使其成为一门独立的舰船工程专业学科,成为“舰船工程学”的重要分支和舰船设计的重要组成部分。在我国舰船设计中,虽然随着人们对腐蚀问题严重性的认识不断深入,日益注重了防腐技术研究和防腐设计,但至今尚未形成系统的、完整的“舰船腐蚀防护技术”专业学科,没有一本系统阐述舰船腐蚀防护技术的专著。为了促进相互交流,推进我国舰船腐蚀防护技术持续发展,提高舰船的防腐能力,加速舰船防腐技术人才培养,尽快形成舰船腐蚀防护技术专业学科,我们根据舰船防腐技术的发展历程和趋势,参考有关文件和资料,汇集各方面从事舰船防腐技术研究和设计专家的丰富知识和实践经验,注入防腐技术的最新研究成果,编著出版了我国第一部全面阐述舰船腐蚀及其防护技术的专著——《舰船腐蚀防护技术》。

本书以舰船为主,将防腐基础理论与工程防腐应用相结合、综述性与专述性相结合,全面阐述了舰船的腐蚀原理、腐蚀特征、防腐技术、防腐设计、防腐材料体系、防腐选材原则、防腐涂装工艺等技术领域的专业知识和研究、设计实践经验。以期读者通过阅读本书,建立起较完整的舰船腐蚀及其防护等方面的概念,更好地开展该技术领域的研发和设计工作。

本书虽然对舰船防腐设计具有指导性作用,但不能代替设计规范、规定或设计手册使用。

本书共7章,各章名目请阅本书章节目录。本书可配套提供教学课件资源。

本书由肖千云、吴晓光、高新华、王晓红编著,由肖千云、吴晓光主编。本书的编写,得到了研究生部主任谢平、王允明老师的积极相助。还得到了上海船舶工艺研究所洪栋煌、武汉材料保护研究所刘秀生、武汉理工大学程旭东、肖红彦诸位先生、725所青岛分部魏琼女士的帮助。在本书面世之际,编著者对所有关心、支持和帮助过本书编著的女士和先生们表示衷心地感谢。

由于本书涉及内容广、防腐技术复杂,加之现代舰船防腐技术发展迅速,编著者水平有限,因而书中的观点和方法等难免存在一定的局限性和错误、疏漏之处,敬请读者和专家们指正。

编著者

2009年8月

目 录

第 1 章 绪言	1
1.1 舰船腐蚀防护的重要性	1
1.2 舰船防腐蚀的任务和内容	2
1.3 舰船与民船防腐蚀的异同	5
第 2 章 金属的腐蚀与防腐蚀技术概述	7
2.1 金属的腐蚀	7
2.2 防腐蚀技术	17
第 3 章 舰船船体结构和潜艇的腐蚀特征	20
3.1 舰船外部船体结构的腐蚀	20
3.2 舰船内部船体结构的腐蚀	23
3.3 潜艇腐蚀的基本特征	24
第 4 章 涂料防腐蚀技术	27
4.1 涂料概述	27
4.2 各类涂料简介	30
4.3 舰船涂料	51
4.4 舰船各部位对舰船涂料的主要性能要求	56
4.5 舰船涂料的涂装工艺	91
4.6 色彩知识	136
第 5 章 电化学腐蚀保护	150
5.1 电化学腐蚀的概念	150
5.2 电化学保护	156
5.3 舰船阴极保护法	163
第 6 章 金属表面镀层防腐蚀	180
6.1 热镀	180
6.2 渗镀	181
6.3 电镀	185
6.4 化学转化涂层	188
6.5 化学镀	189
6.6 离子镀	190
6.7 热喷涂	191
第 7 章 舰船防腐蚀设计	205
7.1 概述	205
7.2 防腐蚀选材	206
7.3 舰船防腐蚀设计	214

7.4 与防腐蚀措施有关的总体设计要求和工艺要求	275
7.5 防腐蚀设施的维护与保养	280
7.6 结束语	281
附录	282
附录 A 船舶涂料英文字母代号	282
附录 B 部分涂料和涂装的国际、国家、行业标准(摘录)	283
附录 C 主要船级社及与涂装相关的船级规范(摘录)	291
附录 D 船舶保护涂层性能新标准(PSPC)	295
附录 E 颜色色名和孟塞尔符号的对照关系	296
参考文献	304

第1章 绪 言

20 世纪 50 年代以前,腐蚀的定义局限于金属的化学和电化学损坏。随着非金属,尤其是合成材料的迅速发展,使人们对非金属的损坏也重视起来。由此腐蚀的定义已扩大为“所有物质因环境引起的损坏”,即腐蚀除化学、电化学之外,还包括机械、生物、物理和它们的联合损坏,例如金属在应力作用下腐蚀,塑料、橡胶的老化,木材的腐烂,混凝土、砖石的浸蚀、风化等。均可统属于腐蚀的范畴。

金属腐蚀是人们面临的一个十分严重的问题。粗略估计,每年因腐蚀而造成的金属结构、设备材料的损失量,大约相当于当年金属产量的 20% ~ 40%,全世界每年因腐蚀而报废的金属达 1 亿吨以上,经济损失占国民经济总产值的 1.5% ~ 3.5%,我国占 2% ~ 4%。例如,美国在 1995 年统计的腐蚀损失为 8 000 亿美元,占国民生产总值的 4.2%,我国 1995 年的腐蚀损失估计为 2 000 亿元人民币,2005 年的腐蚀损失达 5 000 亿元人民币。这些腐蚀损失费用尚未包括由腐蚀导致的寿命损失而造成的经济影响以及因腐蚀引起灾难性后果的处理等间接损失费用。

舰船的腐蚀也不例外,钢质船体及钢质构件、舰船管路系统、舰船设备等在海洋大气环境中,其腐蚀程度比一般环境要严重得多,其腐蚀性损失也是相当大的。重视舰船的腐蚀防护,防止或减轻舰船的腐蚀,将会有明显的经济效益和重要的军事效益。

1.1 舰船腐蚀防护的重要性

舰船是指军用战斗舰艇(水面舰艇及潜艇)和军用非战斗舰艇(军辅船),通常统称为舰船;其船体结构以及各种舰船设施,大部分由钢材建造,少数由有色金属和某些非金属材料建造,处在海水和海洋大气的恶劣环境中,腐蚀防护设计就成为舰船设计的一个重要组成部分。舰船的钢结构虽是腐蚀防护的重点,但各种舰船设备的腐蚀防护也是应充分重视的。海军装备无论是水面舰艇还是潜艇,无论是港口码头设施还是岸基仓库内的设备,它们的腐蚀远比其他军种装备的腐蚀要严重得多。如 20 世纪 80 年代某部装备仓库内发现大批开关、轴、外露元器件严重腐蚀,几乎不到一年时间就全部不能使用了;某舰上的 10 米液压天线,在海上通信联络调试时,因天线筒生锈,天线无法降下,后来只好锯掉;某鱼雷快艇发射鱼雷时出现故障,经检查发现是因锈蚀而导致自动发射装置失灵等等,这些例子都说明腐蚀问题对舰艇战斗力的破坏性。腐蚀除了会缩短舰船装备的使用寿命外,还会降低装备的技术性能和战术性能乃至贻误战机,严重影响到战斗任务的完成。这也充分说明了舰船腐蚀防护的重要性。但我国在舰船及其设备的防腐蚀与电子、武备、通信、机电设备等所处的地位的重要性相比较,以往由于受到经济的制约,在舰船设计中处于比较次要地位,和美、英、日等发达国家对防腐的重视程度相比有较大差距。据报导,美国海军舰船因腐蚀而导致的维修费用占其整个修理费用的三分之一,我国海军舰船因腐蚀而导致的维修费用占整个维修费

用的二分之一。在舰船的全寿命设计中,钢结构及各设备的腐蚀寿命未被纳入舰船全寿命设计管理,以致一艘驱逐舰级的舰船在一个中修过程中,船体换板量甚至高达 1 000 ~ 2 000 平方米。根据现在腐蚀防护技术的水平,防腐蚀设计保护年限可达 10 年以上甚至 20 ~ 30 年。而在新舰设计时,为了减轻舰艇的重量,船体钢结构有些部位的钢板未考虑按腐蚀寿命留有足够的腐蚀余量;为了控制新舰的建造费用,腐蚀防护措施不足,不能与时俱进采用快速发展的表面防护技术、新的涂料和新材料,以致舰艇钢结构、管系、阀件等腐蚀防护处于相对落后的状态,使得船体及管系、阀件等在很短时期内严重锈蚀甚至穿孔。低性能的或者不符合要求的防污漆使水下船壳部分在新造舰船交舰不到半年就大量附着海洋生物,不仅加快船体的腐蚀,而且使船速严重下降。据“八五”期间调查资料,我国海军有的舰艇服役仅三年零三个月,航速由 28 海里/小时降至 10.5 海里/小时。经实验证明,在青岛中港一个海生物生长旺季 6 ~ 10 个月,海生物附着可达 20 kg/m² 以上。由于防腐蚀寿命短,有的舰艇艇体钢板腐蚀达每年 0.7 mm。舰艇声呐罩上海生物不断附着,使其透声性能不断下降。这些可从本书扉页的一组照片看出舰艇腐蚀和污损的严重程度。该组照片是 1987 年国家舰船涂料科技攻关组调研我国在役舰船腐蚀、污损现状时在船厂修理现场拍摄的。由此可见,低水平、低性能的腐蚀防护技术所带来的不仅仅是高额的维修费用,还造成油料消耗量的增加。据统计,一艘大型舰艇因腐蚀造成的维修费用占总维修费用的一半以上。有资料介绍,美国海军因海生物污损造成每年增加 10% ~ 15% 的油料消耗量。更重要的是这些损害对战斗舰艇来说,是无法用经济价值来计算的。由于观念和经费方面的原因,以往我国军船的防腐蚀不仅落后于发达国家的舰船腐蚀防护,甚至落后于国内民用船舶的腐蚀防护。新造舰艇的腐蚀防护研究与设计,也落后于在役舰艇的腐蚀防护研究与综合治理。现在海军和设计部门、承制厂都已开始重视这一问题。作为舰船研究设计部门和海军主管部门,应把国内腐蚀防护研究的新材料、新涂料、新技术、新工艺等新的科研成果适时应用到新的舰船设计与建造和在役舰船维修、管理方面,把舰船的腐蚀防护寿命提高到一个新的水平。

1.2 舰船防腐蚀的任务和内容

1.2.1 国内外舰船腐蚀防护概况

舰船腐蚀防护是构成舰船设计的重要组成部分之一,舰船的腐蚀防护采用的是多方面、综合性的防腐蚀措施,包含选用耐腐蚀性好的材料、非金属涂层、金属涂(镀)层、电化学保护、防蚀工艺、及时维修等等。因此,国内外海军部门、舰船科研设计部门、舰船材料和工艺研究部门都相当重视,都投入了大量时间、人力、物力研制新的涂料、新的材料、新的腐蚀防护工艺。在上世纪中后期,我国舰船腐蚀防护水平和世界先进国家(主要是美、英、日、丹麦、挪威等)及民用船舶相比有较大差距。民用船舶可进口高档涂料,但是舰船所用的防腐涂料则是低档次的。20 世纪 70 年代发达国家就有专门机构对舰船热喷涂及热喷涂材料进行了试验研究,并进行了长期跟踪,制定了相应规范。

20 世纪 60 年代以来,我国在舰船涂料和舰船热喷涂这两方面,特别是舰船涂料方面,无

论是在产品品种方面还是在产品质量方面,都与发达国家有很大差距。为了缩小和发达国家的差距,从上世纪中期起,国家拨出了专项资金,组建了专门的攻关班子,在五个五年计划期间进行了长达 20 多年的舰船涂料攻关,研制出了一批国外有的而我们没有的既有防腐功能又具有舰船特殊需求的特种性能涂料,如直升机起降甲板和航空母舰舰载机飞行甲板的防滑涂料、太阳热反射甲板和船壳涂料、抗沾污涂料、耐导弹发射烧蚀及高速气流冲刷涂料、带油涂装涂料、雷达波隐身涂料、声呐波隐身涂料、电磁波屏蔽涂料、无锡防污涂料、橡胶面防污涂料、环氧沥青云母鳞片重防腐涂料、环氧沥青玻璃鳞片重防腐涂料,并对长效防腐涂料和长效防污涂料的测试方法立项进行了研究和对国内主要涂料厂家(含合资企业)相同品种的高性能涂料的性能进行了对比。在防污涂料方面,由于国际海事机构规定,在 2008 年以后全面禁止含有机锡的防污涂料在新造船舶上使用,近些年来,国内外对环保型防污涂料都在从多方面、多种途径进行开发研制和探索性研究。国内一些涂料研制单位也跟踪国外先进国家的研究成果,从多种途径进行了探索性研究,取得了一定成果。如低表面能防污涂料、仿生防污涂料、生物防污涂料、病毒防污涂料、无机硅酸盐防污涂料、导电防污涂料、辣椒素防污涂料等等,但这些研究成果都还未进展到能实际应用的阶段。此外,还研制了一批高性能常规舰船涂料,如长效超黏附涂料、高性能滑油舱涂料、航空燃油舱浅色导静电涂料、防结露涂料、聚氨酯甲板涂料、聚氨酯船壳漆、丙烯酸聚氨酯船壳漆、无溶剂舱室地板漆、耐高电压击穿蓄电池舱涂料等等。有的单位还对水性舰船舱室涂料、高氯化聚乙烯不锈钢鳞片重防腐涂料、氟碳涂料、纳米涂料等进行了研制。到现在为止,除少数涂料品种(如双组分无溶剂环氧重防腐涂料、舰船用纳米涂料、激光诱导改善表面甲板防滑涂料、以及用氧化铝、无定形玻璃、霞石响岩、硫酸钡、滑石、硅灰石之类的耐磨填料或铝、碳黑之类防火花的导电颗粒作填料的具有高摩擦系数、高耐磨性能、高抗冲击性能、无火花、易成型的航空母舰飞行甲板防滑涂料等)外,我国已基本形成了较为完整的舰船涂料配套体系。不过好多涂料在性能方面与发达国家相比还有一定的差距。如鳞片涂料用的玻璃鳞片,由于在鳞片的厚度、片径、表面处理技术等方面还有差距,成为影响重防腐涂料长效防腐性能的关键因素。在舰船涂料攻关项目中,曾对国产的环氧沥青玻璃鳞片涂料与相同质量的环氧沥青涂料,按照完全相同的涂装要素、相同的试验标准和试验方法、相同的考核时间进行防腐性能质量对比考核评分,玻璃鳞片涂料在长效防腐性能上并无优势,而其价格却贵好多。又如双组分水性聚氨酯涂料,其涂膜的光泽度、耐化学性以及机械性能等可与双组分溶剂型聚氨酯涂料相当,但目前国内的水性涂料产品,还存在着适用期短、干燥速度慢、在舰船舱室内甚至很长时间不能固化、施工不便、耐水性不佳、龟裂等问题,严重影响了其在舰船上推广应用。国外航空母舰飞行甲板已有 100% 固体含量的无溶剂型聚氨酯防滑涂料、水性防滑涂料、粉末防滑涂料等,国内的航空母舰飞行甲板防滑涂料的研制还在起步阶段。

舰船外加电流阴极保护技术在不断发展进步,国外已在大型舰船上已普遍应用现代数值分析计算方法和以计算机作为工具进行阴极保护系统设计的现代设计方法。国内在这方面的技术研究起步较晚,存在较大的差距。

我国海军在舰船热喷涂方面,从 20 世纪 80 年代以来,进行了多次试用试验。采用喷涂铝长效防护涂层在数艘舰船上进行实用考核。提出了喷铝涂层 + WRL9028 复合型封闭剂 + 高阻抗无机微片掺入的中间层和面层涂料 + 低电位或仿生涂料防污面层配套体系,以达到增加涂层体系的电绝缘性和增强其抗海水渗透性、耐磨性及海水冲刷能力。

在舰船热喷涂材料方面也进行了多种新的材料研制,如舰船热喷涂多种丝材、粉材合金

材料等。新开发研制的电弧喷涂 $\text{Al} + 10\%$ (质量) Al_2O_3 复合线材已用于舰船甲板耐磨耐蚀防滑涂层。

在舰船船体和舰船设备方面也不断研制出新的高耐蚀性材料并得到实际应用。近年来新造舰船的海水系统采用了涂塑管材、B10 管、B30 管、钛管、双相不锈钢管、蒙乃尔 (Monel) 合金海水阀的阀盘、阀杆等。在国外, Monel 合金在各行业的应用已有很久的历史, 在舰船上应用也较广。英国有些舰艇的螺旋桨、关键的轴及泵的部分零部件均由 Monel 合金制造; 法国“戴高乐”航母的不少设备和系统都应用了 Monel 材料。由于 Monel 合金价格较贵, 我国在舰船上大范围使用有一定的困难, 但在某些关键的零部件上使用 Monel 材料可起到良好的效果。我们采用了 B10 合金管, 使用寿命可达到紫铜管的三倍以上, 但腐蚀和漏泄问题仍还存在一些问题; 采用双相不锈钢管可明显提高防腐效果, 但由于焊缝处不能保证双相, 其实际使用效果还不够理想, 这些都还需要进一步研究和改进。我国某新型舰在建造过程中, 海水阀的阀盘、阀杆均采用 Monel 合金制造, 该舰服役后的实际使用证明, 海水系统的阀门腐蚀泄漏现象得到了满意的解决。

舰船防腐除船体以外, 舰船动力、电站和各种辅助系统的管系是防腐的另一个重点。我国海军自 20 世纪 80 年代以来对舰船防腐和防漏以及防蚀工艺进行了大量研究工作, 制定了一系列有关防腐、防漏的文件, 对舰船的防腐防漏特别是防腐方面在设计、建造、设备制造、维修、维护保养等起到了重要作用。

1.2.2 舰船防腐蚀的任务和内容

舰船金属结构的腐蚀除导致巨额腐蚀维修费用外, 更重要的是影响到舰船的在航率和作战任务的执行, 严重的情况甚至会带来灾难性的事故。防污效果差的舰船, 除影响到舰船的腐蚀防护效果外, 还会浪费宝贵的能源, 造成经济上的损失。污损造成航速下降, 将使战斗任务的完成受到影响。如果采取适当的防腐蚀和防污措施, 舰船的防腐蚀寿命和防污损是可以达到一个新的台阶的, 也是可以提高经济和军事效益的。因此, 研究舰船的腐蚀防护技术和有效的防污措施, 推广应用舰船腐蚀防护新产品、新技术、新工艺、新成果, 是设计人员、研究和使用部门的一项十分重要的任务。

但是, 在推广应用时, 有一个难题, 就是没有一个专门对舰船腐蚀防护进行综合应用研究的部门和经费支持, 来对这些新产品、新技术、新工艺、新成果, 综合进行实船试验、试用、扩大应用、结果跟踪、发布权威性的应用结论、制定相应的规范、标准。舰船研究设计部门从可靠性要求出发, 没有可在实船推广应用的结论, 是不会贸然自行在新设计的舰船上应用的。这就是为什么会出现“旧船用新漆, 新船用老漆”的问题。也是很多新研制的具有优异性能的新涂料、耐腐蚀好的新材料尚未得到大量推广应用的原因。因此要使舰船腐蚀防护再上一个新台阶, 一方面海军和舰船研究设计部门不断跟踪国外舰船防护方面新的动态, 另一方面海军装备部门对舰船腐蚀防护研制出的新产品、新技术、新工艺、新成果投入一定经费和人力进行综合性应用研究, 总结出可推广应用的成果。舰船研究设计部门大力推广其研究成果, 是舰船研究设计部门、建造和修理部门、海军使用部门义不容辞的责任和任务。

舰船的腐蚀防护或者说控制金属的腐蚀所包含的内容是多方面的, 如选材、结构设计、涂料保护、金属涂(镀)层保护、热喷涂保护、电化学保护、合适的防蚀工艺等等, 应根据舰船不同部位、所处的不同环境、所选用不同材料、不同的工况, 提出不同的防腐蚀要求, 采用相应的防腐蚀技术措施和良好的工艺, 达到合理的最佳的腐蚀防护状态。本书将对相关的防

腐蚀技术措施予以系统介绍。

1.3 舰船与民船防腐蚀的异同

舰船与民船一样,船体是腐蚀防护的一个重要部分,而船体所采用的主要是钢质、铝质、玻璃钢材料,这些材料的常规防腐蚀原理和方法、施工工艺大致相同,但有的问题值得重视。比如,在对船体钢板的表面处理方面,由于民船的主船体和上层建筑钢板大都等于和大于6 mm,而舰船的主船体和上层建筑钢板厚度相当一部分为3~5 mm,船厂对前者按厚钢板在流水线上喷砂、喷丸进行表面处理,对后者有的船厂往往怕钢板变形,只采用手工除锈而不在流水线上进行喷砂表面预处理,其表面处理的质量就难以达到涂装要求而影响到涂装质量,最终也就影响到防腐蚀效果。海军经实践证明,3 mm厚的钢板用喷砂除锈是也完全可行的,既未变形又能达到涂装表面预处理要求。

舰船和民船的防腐方法都主要是采用船舶涂料、外加电流阴极保护和牺牲阳极保护、热喷涂、其他电化学保护方法等。其中大量采用的是船舶涂料防腐,但舰船采用了很多既具有防腐功能又具有舰船特殊功能要求的特种涂料,如各类隐身涂料、航空母舰舰载机甲板防滑涂料、红外热反射涂料、耐烧蚀耐高速气流冲刷涂料、阻尼涂料、特种防污涂料、抗沾污涂料、耐核辐射涂料等等。因此舰船的涂料配套体系要比民船复杂得多了,所选用的涂料品种也多得多。水面舰船的油水舱、底舱、隔离舱等部位低矮、狭小、结构复杂,施工难度比排水量相当的民船大。舰船的使用要求和环境条件与民船相比大不相同。比如,在舰艇舱室狭小、通风不良的环境中,水性涂料难以固化,特别是在5℃以下就不能施工,这在我国北方的船厂,冬季将有几个月不能施工,这就会严重影响施工进度;舰船比民船的航速高,航停比也大大低于民船,因此,对所选用的防污涂料性能要求与民船也有所不同;排烟管涂料除要求耐高温外,有的还要具有耐干湿交替、耐冷热骤变的性能;防火涂料除要求有更高的防火性能外,还要求耐水、耐油、低烟、低毒的性能,这样的特殊要求是一般的防火涂料无法达到的;航空母舰舰载飞机起降甲板的防滑涂料要求具有高磨擦系数、高耐磨性、高耐冲击性、无火花、耐化学性、耐油、耐水、耐火、耐喷气爆炸冲击波性能强、易成型、易修补、形变量小、使用寿命长等高性能,是普通的或直升机甲板防滑涂料不可替代的。除特种涂料外,有的部位还采用热喷涂层。军船还要求采用某些高耐腐蚀性的合金材料和非金属材料,如铝合金、铜合金、双相不锈钢、钛合金、蒙乃尔合金和高强玻璃钢等等。

由于铝合金材料密度小、强度高,船用铝合金在军用舰艇上的应用也占有一定的地位。铝合金舰船的板材通常采用Al-Mg系合金,型材则多用Al-Mg-Si系合金。Al-Mg系合金管材也可用于铝合金舰船的淡水、燃油和滑油系统,但不能用于海水冷却系统。如果考虑到成本因素,油污水系统、生活用海水系统、喷淋装置也可采用铝合金管材,但在设计中要注重防蚀设计和采取特别的腐蚀防护措施。铝合金活性强、耐海水能力较差,在海水或盐雾环境中,氯离子对铝材起主要腐蚀破坏作用。铝合金除不耐海水外,抗海水冲刷性能也比较差,特别是在有湍流的部位会很快产生腐蚀穿孔。很显然,与民船和钢质舰船相比,铝合金舰船的腐蚀防护就具有不同的技术特点和要求。

由于舰船的作战使命不同,其设备的复杂性、管系和电缆的复杂与密集性、舱内设备的特殊性,特种涂料的多样性,潜艇与水面舰艇所处的环境因素不同性等,是民用船舶无可比

拟的,因而防腐技术要求也就不一样。如潜艇在压力动态变化状态下的防腐要求与水面舰船和民船的要求不一样,登陆舰内快艇的船坞登陆舱的腐蚀防护就与其他内舱防腐要求不一样,登陆舰内履带式武器和轮式装甲战斗车的储藏舱甲板和通道内甲板的防滑要求与普通甲板的防滑设计要求也不一样。舰船舱内管路和电缆的排列间距、吊架高度、吊架材料、基座高度、基座间的距离等根据腐蚀防护的需要都是受限制的乃至结构形式都是有要求的。

由于舰船管系比民用船舶的管系要复杂密集得多,其腐蚀防护难度比民船大。舰船管系及其连接件、阀件的防腐也是舰船腐蚀防护的一个重要方面,

由于海洋环境是一个特定的极为复杂的腐蚀环境,特别是潜艇,结构复杂,空间有限,使用环境严酷度高,潜艇处于动态变化的压力环境对防腐材料和涂料所造成的影响,这些因素都会导致潜艇发生腐蚀的概率远超过一般的船舶和其他类舰艇。潜艇的综合防腐是一项复杂的系统工程,它与专项课题研究、防腐蚀设计(研究成果的应用)、防腐蚀材料的质量检验、施工工艺、质量控制、及时有效的维护等各环节均有十分密切的关系。

由于舰船的武器系统、航空系统、通信指挥系统、消磁系统等设备是民用船舶所不具有的,对这些系统设备与舰船接口的防腐要求、防腐措施都是舰船防腐要特别考虑的。此外,核动力舰艇的核动力部位的防腐以及某些设备关键件的磨损与腐蚀防护也是有特别要求的。

军船和民船的腐蚀防护比较起来,考虑的防腐措施要更复杂些、更细致些。要从根本上解决好舰船的腐蚀防护问题,关键在于科学的综合防腐蚀设计以及严格控制防腐蚀施工质量,结合有效的维护保养,使舰船的腐蚀得到全面有效的控制。

舰船的综合防腐蚀设计涉及到很多方面,主要包括耐腐蚀材料的选用、长效防腐涂料保护、阴极保护(含电解防污)、结构防腐优化设计、电绝缘设计、隔离海水密封、防积水设计等。除此以外,有些腐蚀防护技术是潜艇特有的,如隔离海水密封技术、排烟管防腐蚀设计、消声防腐蚀设计等等。在防腐蚀寿命要求方面,如对防腐涂料,水面舰船的重防腐部位、潜艇都要求其防腐保护期效达到10年以上等。

从以上可以看出,军船和民用船舶的防腐蚀要求、措施,防腐蚀结构设计、选材等既有相同之处,也有不同之处,既要考虑到经济效益的合理性,也要考虑到军事效益的重要性。

第2章 金属的腐蚀与防腐蚀技术概述

2.1 金属的腐蚀

金属材料和环境介质自发地发生化学和电化学反应,生成金属化合物,使金属材料遭到损坏,称之为金属材料的腐蚀。这种破坏性腐蚀过程遍及所有使用金属的地方。航行或停泊于海洋上的舰船既受到强烈阳光的照射,又长期处在含有盐分的大气和海水包围中,并且始终处于干湿交替的作用之下,其钢结构的腐蚀问题就显得更为突出。这里是仅指金属材料的腐蚀,没包含非金属材料的腐蚀。

2.1.1 金属腐蚀的分类

2.1.1.1 按金属表面与介质发生的作用分类

按金属表面与介质发生的作用分类,一般可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类:

1. 化学腐蚀

化学腐蚀是由金属表面与介质直接发生化学作用而引起的,它的特点是在化学作用过程中没有电流产生。

化学腐蚀可分为如下两类:

(1) 气体腐蚀

金属在干燥气体中(表面上没有湿气冷凝)发生的腐蚀。气体腐蚀一般是指在高温时金属的腐蚀,例如轧钢时生成厚的氧化皮、内燃机活塞烧坏等。

(2) 在非电解质溶液中的腐蚀

金属在不导电的液体中发生的腐蚀。例如金属在有机液体中的腐蚀。

2. 电化学腐蚀

电化学腐蚀是由金属表面与介质发生电化学作用构成腐蚀电池而引起的,在电化学作用过程中有阴极区和阳极区,在金属与介质中有电流流动。

电化学腐蚀电池分为宏观电池和微电池。

(1) 宏观电池

宏观电池是一类肉眼可以看到电极的腐蚀电池。包括异金属电偶电池和浓差电池等。

①电偶电池 是由不同的金属在同一种电解质中相互接触而构成的腐蚀电池。在电偶电池中,总是电位较低的金属成为阳极而受到腐蚀。

②浓差电池 是同一种金属与相同的电解质溶液相接触,如果电解质溶液的浓度不同,将形成所谓的浓差电池而使金属受到腐蚀。在浓差电池腐蚀中最有实际意义的是氧浓差电池。所谓氧浓差电池,是由金属与含氧量不同的溶液相接触而形成的。溶液中氧的浓度愈大,氧电极电位愈高。因此,如果溶液中的各部分的含氧量不同,在氧浓度较小的地方,金属的电位较低,成为阳极,在这里的金属常常遭受腐蚀。舰船的水线区域特别容易受到腐蚀,

其原因之一就是水线区域形成氧浓差电池的缘故。

(2) 微电池

微电池是因为金属的化学、物理、力学不均匀性等产生的许多极微小的阴极和阳极而构成的许多微小的电化学腐蚀电池。从理论上讲,单一金属在电解质溶液里只能形成双电层,不具有阴极和阳极,不会产生腐蚀。但实际上除金、铂等少数特别惰性的金属外,几乎所有的金属单独置于电解质溶液里,都会由于这种微电池作用发生电化学腐蚀。

下列腐蚀都属于电化学腐蚀:

①大气腐蚀 金属在潮湿的气体(包括海洋大气)中发生的腐蚀。

②在电解质溶液中的腐蚀 这是极其广泛的一类腐蚀。天然水及大部分水溶液对金属结构的腐蚀(例如在海水和酸、碱、盐的水溶液中所发生的腐蚀等)。

③在熔融盐中的腐蚀 金属在熔融盐中发生的腐蚀,如热处理车间中,熔盐加热炉中电极和被处理金属等发生的腐蚀。

④接触腐蚀 是由于浸在电介质中的不同金属所组成的电偶电池作用所引起的腐蚀。如在舰船结构上,铜合金螺旋桨与钢制船体接触时、船体及安装在船体上的牺牲阳极、舰船设备安装时异种金属直接接触等都会发生这种腐蚀。

⑤微生物腐蚀 某些微生物或细菌的生命活动,能够促进阳极区或阴极区的电化学反应,或能削弱金属表面膜的耐蚀作用,或能产生腐蚀性物质,从而加速电化学腐蚀。如硫酸盐还原菌和铁细菌对金属的腐蚀。

⑥海洋生物腐蚀 不少海洋生物(动物或植物)能够黏附在金属表面并且不断繁殖,其新陈代谢过程中能产生腐蚀性的物质,或由于其在金属表面覆盖不均匀而造成氧浓差电池,从而加速电化学腐蚀。

电化学作用有时单独造成腐蚀,有时和机械作用、生物作用共同产生腐蚀。如下列几种形式的腐蚀:

①应力腐蚀开裂 是在拉伸应力和腐蚀介质作用下的金属腐蚀破坏。应力来自冷热加工过程中的残余应力或外应力。开裂的裂纹和拉应力垂直,有时沿晶界开裂,有时穿晶开裂。

②腐蚀疲劳 是在交变应力(或脉冲应力)和腐蚀介质共同作用下,金属的疲劳极限大大降低而导致过早地破裂(如螺旋桨轴、泵轴)的腐蚀。

③磨损腐蚀(磨蚀) 同时存在腐蚀作用和机械磨损,两者相互加速。磨损的形式有多种,如:

(a)冲击腐蚀(冲蚀) 是由于液体湍流或冲击所造成的。

(b)空泡腐蚀(空蚀) 高速流动的液体,因不规则的流动,产生了所谓空泡。这种空泡内只有一点水汽或低压的空气,由于压力和流动条件经常变化,空泡会周期性地产生和消失,当它消失时由于周围高压形成很大的压力差,在靠近空泡的金属表面产生所谓“水锤作用”,常常破坏金属表面的保护膜,使腐蚀作用继续深入。舰船的螺旋桨桨叶和舵板上会出现这种腐蚀。

(c)微振磨损腐蚀 是由两个紧贴着的表面相互产生振动引起的磨损,破坏了金属的保护膜,使腐蚀加速。

此外由杂散电流作用造成的电腐蚀(通常在造船和修船时焊接供电线路不正确时发生)和埋设在地下的金属构筑物(如管道、电缆等)所产生的土壤腐蚀也属于电化学腐蚀。

2.1.1.2 按腐蚀环境分类

按腐蚀环境分类,一般可分为大气中的腐蚀、海洋飞溅区的腐蚀、海水中的腐蚀、土壤中的腐蚀四大类。

1. 大气中的腐蚀

金属在潮湿的气体(例如空气)中发生的腐蚀,称为大气腐蚀。

在舰船上,这种腐蚀发生在船体水线以上部位及船体内部结构上,特别易于发生在低温下由海水或空气从外部冷却的表面上。

大气腐蚀是金属腐蚀中最普通的形式之一,如果空气中的相对湿度达到 100%,或者在雨水中,或者金属表面温度低于露点时,水分会在钢铁表面形成液滴凝聚,肉眼可见水膜,这种情况下发生的腐蚀,我们称其为可见液膜下的大气腐蚀。

金属材料在大气中的腐蚀机制主要是受大气中所含的水分、氧气和腐蚀性介质(如二氧化硫气体、氯化物盐类的粒子、雨水的杂质)、表面沉积物等的联合作用而引起的破坏。大部分情况下是电化学腐蚀。大气环境中的电化学腐蚀是金属表面电解液膜下的电化学腐蚀。这个过程的特点是氧气特别容易到达金属表面,金属腐蚀受到氧去极化——依靠氧来吸收阴极电子,消除阴极极化——过程的控制。

大气的相对湿度是影响大气腐蚀最主要的原因之一。大气腐蚀实质上是一种水膜下的电化学反应。空气中水分在金属表面凝聚生成的水膜和空气中氧气通过水膜进入金属表面是发生大气腐蚀的最基本的条件。物体表面形成水膜与物体本身特性有着密切的联系。

相对湿度达到某一临界点时,水分在金属表面形成水膜,从而促进了电化学过程的发展,表现出腐蚀速度迅速增加。当金属表面状态不同时,临界相对湿度也有所不同。表面越粗糙,其临界相对湿度越低,金属表面上沾有易于吸湿的盐类或灰尘等,临界湿度也会降低。干净的钢铁表面在干净的空气中,临界湿度接近 100%;在潮湿的大气中,其临界湿度为 65%;在水中轻微腐蚀过的表面为 65%;在含有 0.01% 二氧化硫的空气中为 70%;在 3% 的氯化钠溶液中腐蚀过的表面的临界湿度为 55%;铜的临界湿度接近 100%。

当相对湿度低于金属临界相对湿度时,温度对大气的腐蚀影响较小;当相对湿度达到金属临界相对湿度时,温度的影响十分明显。湿热带或雨季气温高则腐蚀严重。温度的变化还会引起结露。比如,白天温度高,空气中相对湿度较低,夜晚和清晨温度下降后,大气的水分就会在金属表面形成结露。

大气环境腐蚀分级与分类见表 2-1。

表 2-1 大气环境腐蚀性分类

腐蚀类型 ¹⁾		腐蚀速度 $/(mm \cdot a^{-1})$	腐蚀环境		
等级	名称		环境气体类型	相对湿度(年平均)/%	大气环境
I	无腐蚀	<0.001	A	<6	乡村大气
II	弱腐蚀	0.001 ~ 0.025	A	60 ~ 75	乡村大气
			B	<60	城市大气
III	轻腐蚀	0.025 ~ 0.050	A	>70	乡村大气
			B	60 ~ 75	城市大气和
			C	<60	工业大气

表 2-1(续)

腐蚀类型 ¹⁾		腐蚀速度 /(mm·a ⁻¹)	腐蚀环境		
等级	名称		环境气体类型	相对湿度(年平均)/%	大气环境
IV	中腐蚀	0.05 ~ 0.20	B	> 70	城市大气
			C	60 ~ 75	工业大气和
			D	< 60	海洋大气
V	较强腐蚀	0.02 ~ 1.00	C	> 70	工业大气
			D	60 ~ 75	
VI	强腐蚀	1 ~ 5	D	> 75	工业大气

注:1)在特殊场合与额外腐蚀负荷作用下,应将腐蚀类型提高等级,如:

[1] 机械负荷:①风沙大的地区因风携带颗粒(沙子等)使钢结构发生腐蚀的情况。

②钢结构上用于人或车辆等有机机械重负载并定期移动的表面。

[2]经常有吸潮性物质沉积于钢结构表面的情况。

金属和合金在常温的干燥空气中与氧化合,形成一层薄而致密的氧化膜,其阻碍金属与氧的进一步作用,从而抑制金属的腐蚀过程。

在潮湿的空气中,当在金属表面形成薄水膜时,金属氧化膜与水作用,变成多孔组织的锈。这种锈不能使金属与氧完全隔绝。由于这种原因,在潮湿的空气中,腐蚀的过程就可能发展。

金属表面形成引起腐蚀的水膜与空气的相对湿度有关。当空气的相对湿度达到 100%,或者金属表面温度低于露点时,潮气就会在金属表面凝结;但是当金属表面存在疏松的腐蚀产物或易吸湿的固体粒子时,即使不满足上述条件,只要空气的相对湿度超过某一临界值,金属的腐蚀速度也会急剧地增加。表 2-2 列出了在不同条件下引起铁的腐蚀速度剧增的临界相对湿度值。

表 2-2 引起铁腐蚀速度剧增的临界相对湿度

表面状态	临界湿度/%
干净表面在干净的空气中	接近 100
干净表面在含 0.01% 二氧化硫的空气中	70
在水中预先轻微腐蚀的表面	65
在 3% 氯化钠溶液中预先腐蚀的表面	55

海洋性大气环境的相对湿度大,大气中含有海盐粒子。沉降在金属表面上的海盐粒子,或者表面上原有的具有很强吸湿性的盐分与金属腐蚀物,会溶于水膜中形成强腐蚀介质,而且海盐粒子为氯化物,渗透腐蚀性强,可以渗进钝化膜,腐蚀底材,即使是不锈钢也会因其而产生点蚀。对于舰船钢结构来说,无论是在甲板结构上,还是在舱内结构上,空气的相对湿度都高于它的临界值。因此,在金属表面上很容易形成引起金属腐蚀的水膜。

空气中所含杂质对大气腐蚀速度的影响很大。海洋大气含有大量的海盐粒子;在工业区,空气被二氧化硫所污染;在某些化工区域,空气中甚至含有强腐蚀性的酸性介质。这样,空气中的杂质溶于金属表面的水膜中,使这层液膜变为腐蚀性很强的电解质,加速了金属的腐蚀。例如,与干净大气的冷凝水膜相比,被 0.1% 的二氧化硫所污染的空气能使钢的腐蚀

速度增加5倍;而被海雾周期饱和的空气使钢的腐蚀速度增加8倍。

不同大气条件下,金属的腐蚀速度相差很大。英国钢铁学会提供的数据表明:低碳钢在热带海洋气候条件下,腐蚀速度最快。表2-3列出了低碳钢在不同大气条件下的腐蚀速度。

表2-3 低碳钢在不同大气条件下的腐蚀速度

大气特点	腐蚀速度/[g/(m ² ·a)]	大气特点	腐蚀速度/[g/(m ² ·a)]
低湿度	10.13	中等工业	401.5
炎热干燥	80.3	大工业	1 003.8
乡 村	200.8	热带海洋近岸处	5 018.8
海 洋	301.1		

2. 海洋环境中飞溅区的腐蚀

海洋环境通常划分为五个区域,即海洋大气区、海洋飞溅区、潮差区、海水全浸区、海泥区。实践表明,钢铁在飞溅区和潮差区的腐蚀最为严重。

在海洋环境中,钢结构物的飞溅区系指受潮汐和波浪作用而干湿交替的区域。对于海上固定式钢结构来说,我国《海上固定平台入级与建造规范》规定,其范围为从设计高潮位以上波高(为50年一遇的平均波高)的2/3,至设计低潮位以下这个波高的1/3。各海区的海况不同,飞溅区的范围也不同。例如,在渤海,飞溅区的范围约为5~7 m,而在莺歌海则为8~9 m。就水面舰船而言,遭到海水间浸作用的正常排水量与最大排水量水线之间的船壳部位,所处环境条件也类似于海洋固定钢结构物的飞溅区。

飞溅区是一个特殊的腐蚀环境。在这一区域,钢结构物表面由于受到海水的周期润湿、风浪冲击,所以经常处于干湿交替状态。由于腐蚀介质层的厚度较小以及在蒸发过程中加强了介质的混合,因此向金属表面供氧的速度大大加快,从而加速了金属腐蚀的阴极过程。另外,在飞溅区的钢结构上,或在舰船间浸部位形成的腐蚀产物二价铁在海水薄膜下的空气中进行强烈氧化,变成三价铁。这样,这个部位的腐蚀产物不仅不能抑制腐蚀过程,反而由于三价铁的还原而导致阴极过程的去极化,从而对腐蚀过程起了促进作用。这些原因致使钢结构物在飞溅区腐蚀特别严重。

在飞溅区的不同部位,钢结构的腐蚀速度也是不同的。腐蚀最严重的部位,往往位于高潮位以上1~2 m的范围内。在平均中潮位附近,因为充气不同所造成的氧浓差电池的作用,这个部位的钢结构受到充气差的全浸区的阴极保护,因而腐蚀速度较低。相反,低潮位稍下部位,却又遭到严重的腐蚀。

3. 海水中的腐蚀

金属在海水中的腐蚀比在大气和淡水中严重。海水是具有多种盐类的天然电解质溶液,其中还含有生物、悬浮泥沙、溶解的气体、腐败的有机物等。影响海水腐蚀性的,既有化学因素,又有物理因素和生物因素,因而它比单纯的盐溶液也要复杂得多。

(1) 盐度

海水的特性首先在于它的含盐量相当大。海水中盐的种类很多。从表2-4可以看出,其中氯化钠的含量最多,占总盐量的77.8%。

海水的含盐总量通常以盐度来表示。盐度系指1 000 g海水中溶解的固体物质的总克数。一般来说,在公海的表层海水中,正常盐度变化在32%~37.5%。