

海船电化学保护



国防工业出版社

海船电化学保护

Н.Н. 毕毕柯夫

〔苏〕 Е.Я. 留布林斯基 著

Л.В. 波瓦罗娃

《海船电化学保护》翻译组 译

国防工业出版社

1975

内 容 简 介

本书阐述了海船电化学保护的综合性问题,研究了电化学防腐的理论,包括海水和河水的物理-化学性能,牺牲阳极和外加电源阳极金属与合金的阳极溶解的动力学和机理,合金电化学性能与金相组织的关系。同时还特别注意到牺牲阳极、外加电源阳极、密封和绝缘材料的选择等。

可供船厂工人和船舶设计研究人员参考。

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА МОРСКИХ СУДОВ ОТ КОРРОЗИИ

Н.Н.Бибилов, Е.Я.Люблинский, Л.Ф.Поварова

Судостроение 1971

海船电化学保护

《海船电化学保护》翻译组译

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787 × 1092 ¹/₃₂ 印张 9¹/₂ 206 千字

1975年9月第一版 1975年9月第一次印刷 印数: 0,001—2,800册

统一书号: 15034·1397 定价: 0.78元

目 录

第一章 海船的使用条件和电化学保护	
系统的工作条件	5
§ 1. 海船的使用条件及因腐蚀造成的损失	5
§ 2. 海水和河水中的金属腐蚀	8
§ 3. 海船船体防腐蚀的方法	11
§ 4. 电化学保护的种类及其在造船中应用的范围	12
§ 5. 海水和河水的物理-化学特性	16
第二章 电化学保护理论	45
§ 6. 电化学保护机理	45
§ 7. 保护电位	68
§ 8. 保护电流密度	75
§ 9. 电化学保护的最佳参数	85
第三章 护屏金属和合金	91
§ 10. 镁和镁合金	92
§ 11. 铝和铝合金	113
§ 12. 锌和锌合金	153
§ 13. 最佳护屏合金的工艺性能	191
第四章 阳极金属及合金	197
§ 14. 可溶性阳极	200
§ 15. 微溶性阳极	204
§ 16. 不溶性阳极	225
第五章 绝缘材料和密封材料	238
§ 17. 护屏和阳极部件的绝缘零件材料	241

§ 18. 阳极屏材料	244
§ 19. 密封材料	249
§ 20. 油漆涂层	252
第六章 电化学保护系统及其元件	260
§ 21. 护屏保护的元件和系统	263
§ 22. 阴极保护的元件和系统	270
§ 23. 参考电极	279
§ 24. 合理制定和设计电化学保护系统的基本原则	284
参考文献	299

海船电化学保护

Н.Н. 毕毕柯夫

[苏] Е.Я. 留布林斯基 著

Л.В. 波瓦罗娃

《海船电化学保护》翻译组 译

国防工业出版社

1975

内 容 简 介

本书阐述了海船电化学保护的综合性问题,研究了电化学防腐的理论,包括海水和河水的物理-化学性能,牺牲阳极和外加电源阳极金属与合金的阳极溶解的动力学和机理,合金电化学性能与金相组织的关系。同时还特别注意到牺牲阳极、外加电源阳极、密封和绝缘材料的选择等。

可供船厂工人和船舶设计研究人员参考。

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЗАЩИТА МОРСКИХ СУДОВ ОТ КОРРОЗИИ

Н.Н.Бибилов Е.Я.Люблинский, Л.В.Поварова

Судостроение 1971

海船电化学保护

《海船电化学保护》翻译组译

国防工业出版社出版

北京市书刊出版业营业许可证出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1082¹/₃₂ 印张9¹/₂ 206千字

1975年9月第一版 1975年9月第一次印刷 印数:0,001—2,800册

统一书号:15034·1397 定价:0.78元

目 录

第一章 海船的使用条件和电化学保护	
系统的工作条件	5
§ 1. 海船的使用条件及因腐蚀造成的损失	5
§ 2. 海水和河水中的金属腐蚀	8
§ 3. 海船船体防腐蚀的方法	11
§ 4. 电化学保护的种类及其在造船中应用的范围	12
§ 5. 海水和河水的物理-化学特性	16
第二章 电化学保护理论	45
§ 6. 电化学保护机理	45
§ 7. 保护电位	68
§ 8. 保护电流密度	75
§ 9. 电化学保护的最佳参数	85
第三章 护屏金属和合金	91
§ 10. 镁和镁合金	92
§ 11. 铝和铝合金	113
§ 12. 锌和锌合金	153
§ 13. 最佳护屏合金的工艺性能	191
第四章 阳极金属及合金	197
§ 14. 可溶性阳极	200
§ 15. 微溶性阳极	204
§ 16. 不溶性阳极	225
第五章 绝缘材料和密封材料	238
§ 17. 护屏和阳极部件的绝缘零件材料	241

§ 18. 阳极屏材料	244
§ 19. 密封材料	249
§ 20. 油漆涂层	252
第六章 电化学保护系统及其元件	260
§ 21. 护屏保护的元件和系统	263
§ 22. 阴极保护的元件和系统	270
§ 23. 参考电极	279
§ 24. 合理制定和设计电化学保护系统的基本原则	284
参考文献	299

第一章 海船的使用条件和电化学 保护系统的工作条件

§ 1. 海船的使用条件及因腐蚀造成的损失

船舶自下水后到使用期满，船体水下部分处于浸蚀性介质的作用下。例如，高盐度的海水和大洋的水，与大洋相隔的低盐度的海水和海湾水、河水。根据船舶的型式和用途，船舶在上述浸蚀性介质中相对停留时间是不相同的。远洋船舶大部分时间航行在含有大洋盐度的水中。近海船舶基本上受与海洋相隔的低盐度海水的作用。辅助船队的船舶和固定的船舶（浮动码头、船坞及其他）可能在整个使用期内部处于淡水或近于千分之几盐度的水中。

现代海船船队是由大量的不同类型的船只组成。在大多数情况下，其中多数船只在上述浸蚀性介质中航行的特征是不可能预料的。因此，为了正确的确定电化学保护系统，在这里则需引用最典型的条件，即海船船队的船从建造开始起所处的条件。

多数造船厂位于大河的河口，甚至在河流的中游。因此，船舶下水后，船体受河水或盐度不大的水的作用。现代造船工艺就是这样的，从建造到航行的周期一般是不长的。但是，在建造时，由于处在造船厂的水域中，船体水下部分受到工业污水或其他污水的作用，这些污水能够明显地增加金属腐蚀的速度。这样一来，当船舶系泊在造船

厂续建的舾装码头水域时，处于外观无浸蚀介质中的情况下也能成为强烈腐蚀的原因。在位于有海水的，甚至盐度不高但有大量海生物的海湾的船厂，由于存在于土壤中并接近盐水的生物和植物的腐烂，以及带有污水的有机产物的腐烂，使得水的酸度升高，腐蚀速度实质上是增大了。最后，在造船厂水域中，船体水下部分可能遭受强烈的局部破坏；工厂水域中因为杂散电流的作用所引起的电腐蚀；在船上或其它地方电焊时从船体流入水中的电流作用下而引起的电腐蚀。

船舶交付使用后，在每一坞修之间，按船体水下部分腐蚀速度可分为“轻的”和“重的”腐蚀状况⁽⁶³⁾。

海船可航行状况，首先取决于金属腐蚀速度的腐蚀介质的浸蚀性，其次，是防腐方法的可靠性和有效性。因此，船舶在高盐度海水及高温海水航行，以及其他能够增加腐蚀速度的因素作用下航行属于重腐蚀状况。反之，在盐度不高的海水、低温海水，以及能够抑止金属腐蚀速度的因素作用下，均可看作是轻腐蚀可航行状况。

在整个坞修之间，防腐方法的完善性及其工作的可靠性，决定于可航行状况，因而，船体水下部分防腐的有效性也决定于可航行状况。例如，在北极带航行时在冰块的作用下，或在热带或赤道附近船体水下部分迅速地生长海生物，油漆涂层会遭受强烈的机械破损，海生物的生长使油漆涂层穿孔，海生物靠金属生活，或者靠其他生物的分泌物生活，这些生物能够明显地增加金属的腐蚀速度，这是重腐蚀可航行状况的因素。船体大部分水下表面在坞修之间油漆涂层完整则保证了船舶有轻腐蚀可航行状况，因为油漆涂层是防腐条件之一，甚至船舶在浸蚀性腐蚀介质的区域内

航行时也是如此。油漆涂层的完整程度和电化学保护的有效性是相互制约的，在较恶劣的航行状况油漆不完全保障的条件下，为防止腐蚀则需要较大功率的电化学保护系统。

船舶的种类不同，船舶在港口或基地停留的时间也不相同。例如，由于装卸货，长时间停在港内或基地的船，则应该有专门的保护方法。现代港口或基地的水域与造船厂水域没有很大的区别。在港口水域内也可能有浸蚀性介质作用于船体水下部分，并且也可能产生电腐蚀。由于在造船厂和修船厂停泊的条件是相同的，因此需要同样的防止船体水下部分腐蚀的方法。

从上面有关船舶使用条件的叙述中知道，船舶水下部分的防腐在它整个使用期间是必需的：在造船厂停泊建造时，在一定区域航行时，在港口或基地停泊时，以及在修船厂等等。船舶使用可分为在造船厂和移交基地的停泊建造期，在港口、基地和修船厂的停泊期，以及在海洋和其他区域的航行期。

轻腐蚀和重腐蚀的航行状况的区分是有条件的。除了已经指出的外，还有很多其他因素影响油漆涂层的保障性，因而影响船体水下部分的腐蚀状态。

处于船体水下部分并周期性地注满舷外水的水柜，隔舱，压载舱的防腐，应该考虑到载水的时间，水的物理-化学特性，在舱内所进行的工作（载货及载其他东西时，压载舱的清洗和蒸发等）。

采用电化学保护的典型范围是：

1. 停泊时（建造、修理、停避）未采用电化学保护的船体水下部分的保护，或虽有电化学保护但暂时对船体不起作用的保护；

2. 大部分时间处于航行中的船体水下部分的保护;
3. 油船及其他船舶的压载水柜, 隔舱, 压载舱的保护。

船舶电化学保护运转一年的每次安装费用, 以及它每年使用的费用应该是显著地小于每年因腐蚀造成的损失。关于海上船队的船因腐蚀造成的损失的资料, 因为船舶种类很多, 使用条件各不相同, 所以没有充分估计这些损失。根据过去的某些资料⁽⁴¹⁾, 仅仅是运输船和渔船, 因腐蚀而造成的损失, 每年约 1200 万卢布。排水量为 16000 吨的一条船因腐蚀造成的损失每年总量达 2~3 万卢布⁽⁴²⁾。根据国外文献资料, 排水量为 10000 吨的船腐蚀损失每年约为 6~8 万卢布。据中央航运科学研究所的资料, 因腐蚀造成的损失, 大体上是由修理费用(25%), 清理和涂敷工作的费用(10%), 船舶停用的费用(60%), 以及因船体水下部分的粗糙度造成的航速减低费用(5%)所组成。运干货的船队的船因腐蚀引起的修理工作有 75% 在船体上; 油船船队有 45% 在船体上。船体水下部分因腐蚀造成的总损失中的每一种, 在采用电化学保护的情况下, 可以减小或完全消除。

§ 2. 海水和河水中的金属腐蚀

腐蚀是金属在与其周围介质发生化学、电化学或生物化学的作用时自行产生的破坏。金属在高温浸蚀性气体作用下, 金属与不导电的有机介质(非电解质)接触时产生的破坏则属于化学腐蚀。利用金属作为生活介质或以自己生命活动产物来破坏金属的各种微生物的作用是属于生物化学腐蚀。在大气中, 金属表面上可能凝聚着湿汽(大气腐蚀), 在土壤中(土壤腐蚀)以及在任何盐、酸及其他水溶

液中(电解质中的腐蚀)均产生电化学腐蚀。

电化学腐蚀可以产生在与电位较正的金属接触的金属结构上——接触腐蚀；机械应力和腐蚀同时作用——应力腐蚀(交变应力的腐蚀疲劳，外部或内部张力的腐蚀开裂)；在浸蚀性介质中的冲击或磨擦作用下产生的腐蚀作用——空泡腐蚀或腐蚀磨损；外部附加电流的作用——电腐蚀。腐蚀可分为整体腐蚀和局部腐蚀。整体腐蚀可以是均匀的和不均匀的。局部腐蚀分为斑点腐蚀、溃疡腐蚀、点腐蚀、皮下腐蚀、晶间腐蚀、穿晶腐蚀、选择性腐蚀(成分选择或结构选择)和腐蚀开裂。

工业金属和合金的腐蚀，很大程度上取决于其表面上微电池的总数。这些金属和合金的腐蚀速度取决于微电池电极的电化学性能和浸蚀性介质的电阻。在专门的文献中，为解释多相表面电化学过程，应用了腐蚀图(见图1)，图中在电位-电流坐标上以极化曲线表示阳极和阴极的行为。随电流的增加，阳极和阴极的电位差缩小。在S点，电位差等于零。表面电位相等。这点叫做最大可能腐蚀速度 I_{Makc} 。在系统的电阻为R时，腐蚀速度为 I' 。腐蚀速度是阴极和阳极反应的起始电位差 $\varphi_k^0 - \varphi_a^0$ 、阴极和阳极的极化率和腐蚀介质电阻R的函数。

上述因素对腐蚀电流的影响示于

图2。根据这些因素的综合作用，腐蚀将在阴极控制，阳极控制，阴极-阳极控制及其他控制下进行。

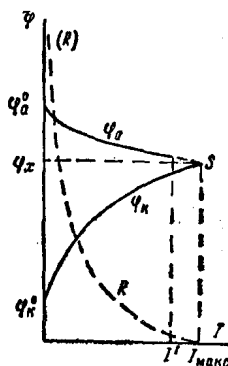


图1 极化图

在海水中金属腐蚀(海水腐蚀)具有电化学性质。海水作为侵蚀性介质其特征是含有高量易离解盐类,因而具有高的导电性。因氯离子的作用,海水能够强烈地腐蚀很多金属。海水充气良好, pH 值约为 $8 \sim 8.5$, 因此在大多数情况下, 金属由氧去极化引起腐蚀。海水的物理化学特性决定小阳极阻滞腐蚀过程的进行, 即用阴极阻滞法控制腐蚀速度。海水的相当大的电导不仅是金属表面微电偶活化的原因, 而且也是推进器—船体等宏观电偶活化的原因。由于阳极过程的强烈活化剂——氯离子的存在, 且在一定范围内变化其浓度, 则很少影响到阳极过程的阻滞, 因此, 在全世界盐度大致相同的海洋中的各区域, 金属腐蚀速度没有多大差别。

在氯离子及矿物质含量很少的河水中, 腐蚀机理不同于海水中。在河水中阳极过程受到很大的阻滞。因为, 如果在海水中, 由于氧扩散过程受到阻滞时, 铁主要以阴极控制的形式遭受腐蚀的话(见图 2, б), 那么在河水中腐蚀过程既可能以阳极-阴极混合控制(见图 2, г)形式进

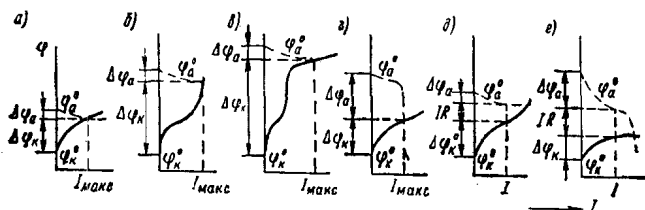


图 2 电化学腐蚀的不同控制情况的腐蚀极化图 (84)

- а——主要是阴极控制, 并且氧的离子化过电位有着主要意义;
 б——主要是阴极控制, 而主要的阻滞来自于氧的扩散; в——
 主要是阴极控制, 而氢的去极化过程有着主要意义; г——阳
 极和阴极混合控制; д——阴极和欧姆电阻混合控制; е——阴
 极、阳极和欧姆电阻混合控制。

行,也可能因河水的低电导,而以阴极-阳极-电阻混合控制(见图2,e)的形式进行。河水中充气不均,在腐蚀过程中可能起很大作用。如果在含有大量的使铁活化的氯离子的海水中,充气不均对电偶的工作影响较小,那么在河水中则影响较大。金属表面充气较少的部分则起阳极作用。这些条件使得钢的脓疮形腐蚀得到发展。

金属腐蚀问题在专门的文献中⁽¹⁾⁽⁵⁴⁾有详细的介绍。

§ 3. 海船船体防腐的方法

众所周知的金属防腐蚀方法中只有少数几种适合于船体水下部分的保护。其中有些方法不可能用于像船体这样大的结构,有些方法则不适应于航行的条件或修造船时的船台、船库、或船坞的条件。实际上仅采用下列为数不多的方法来防止船体水下部分的腐蚀:

1. 消除引起腐蚀的原因;
2. 使被保护的金属表面与浸蚀性介质机械地绝缘;
3. 使被保护结构的金属处于不反应的稳定状态;
4. 应用耐腐蚀的船体材料。

消除引起腐蚀的原因是可以做到的:排除船体水下部分的宏观电偶;使不同金属制成的构件和零件电性分离;清除船体金属氧化皮;在电焊工作时,向船上供岸电时,消除通过船体金属表面-海水界面的漏电现象等。

涂刷油漆和其他非金属涂层则可使船体金属达到机械绝缘。

采用使金属达到保护电位的阴极极化法(电化学保护)使金属处于不反应的状态。

对于船体采用耐腐蚀的材料——高合金化的合金(不

锈钢), 造船中耐海水的新金属材料, 以及非金属材料(塑料)。

与船体水下部分的腐蚀作斗争要采用所有的保护方法并进行合理的配合才能实现。在绝大多数的情况下, 电化学保护不是一个保护船体水下部分的独立方法。与油漆涂层同时应用时, 它补偿了油漆因船舶使用过程中老化和破坏所引起的保护性能的损失。

§ 4. 电化学保护的种类及其在 造船中应用的范围

早在 1824 年 Г.戴维就发现与电负性金属接触时能降低金属的腐蚀⁽⁷⁵⁾。但是这一发现, 过了一百多年之后才应用到实际造船中。船体水下部分防腐的必要性仅仅是在从用木头造船过度到用钢造船后才被突出出来, 即到十九世纪后半叶才引起重视。海上船队与腐蚀作斗争只是在本世纪前四十年代末才变得迫切起来, 因为这时船舶的赢利开始明显地决定于腐蚀造成的损失。

尽管在 1931 年, Г.В. 阿基莫夫就已确定采用铝护屏的可能性⁽¹⁾, 稍后 Н.Д. 托乌朔夫提出了由铝-锌合金(1.5~10% 锌)做的护屏⁽⁵³⁾, 也指出了用锌护屏的合理性, 在三十年代, 电化学保护还没有被认为是与腐蚀作斗争的有效方法, 因而它的位置也是排在其他保护方法后面的⁽¹³⁾。

1945 年底, 在加拿大, 锌护屏初次被广泛地应用于海军舰艇水下部分的防腐。但是, 船舶电化学保护第一次实验是不成功的, 用工业纯锌做的护屏不仅没有防止住军舰水下部分的腐蚀, 甚至没有能够防止住固定护屏用的钢制螺钉的腐蚀。以后, 电化学防止船舶水下部分腐蚀的问题