

钛纳米聚合物防腐涂层 制备及应用

魏世丞 王玉江 王 博 等 编著



科学出版社

钛纳米聚合物防腐涂层 制备及应用

魏世丞 王玉江 王 博 等 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

有机涂层防护技术由于具有防护性好、成本低、应用范围广、施工方便,同时易与其他防护技术复合制备涂层等优点而成为应用最广泛的防护技术之一,在装备设施腐蚀防护方面具有广阔的应用前景。本书系统介绍了钛纳米聚合物及其防腐涂料设计、制备工艺和性能表征等,主要包括防腐涂料及纳米功能涂料研究进展、机械化学技术、钛纳米聚合物制备动力学分析及工艺研究、钛纳米聚合物衍生过程及机理研究、钛纳米聚合物防腐涂料的制备与表征、钛纳米聚合物防腐涂层腐蚀行为及防护机理研究、钛纳米聚合物涂层防腐蚀应用实例等内容。

本书可供表面工程技术人员、研究人员、高校师生以及从事材料腐蚀与防护工作的人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

钛纳米聚合物防腐涂层制备及应用 / 魏世丞等编著. —北京: 科学出版社, 2019.1

ISBN 978-7-03-059849-3

I. ①钛… II. ①魏… III. ①纳米材料-防腐涂层-制备 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 265311 号

责任编辑: 李明楠 宁 倩 / 责任校对: 杜子昂

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京九州迅驰传媒文化有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 1 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2019 年 1 月第二次印刷 印张: 10 1/4

字数: 206 000

定价: 128.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)



序

海洋蕴藏着丰富的矿产资源、海水资源、海洋生物资源等自然资源，具有重要的战略价值。然而，海洋严苛的腐蚀环境，使海洋装备设施长期遭受严重的腐蚀问题，严重制约了对海洋的开发和利用。因此，合理利用腐蚀控制技术，提高海洋装备设施的服役安全性，设计并制备具有良好防护性能且适用于海洋腐蚀环境的表面防护涂层，延长其服役寿命，对国民经济和国防建设与发展具有重大意义。

有机涂层防护技术由于防护性好、成本低、应用范围广、施工方便，同时易与其他防护技术复合制备涂层等而成为应用最广泛的防护技术之一，在海洋装备设施腐蚀防护方面具有广阔的应用前景。《钛纳米聚合物防腐涂层制备及应用》的作者及其所在单位经过多年的理论及应用研究，具有丰富的工程实践经验，在钛纳米聚合物防腐功能涂层制备及应用方面均取得了显著的成果，为国民经济、国防建设做出了巨大的贡献。

该书以钛纳米聚合物设计、制备及其防腐功能涂层的设计与制备为主线，系统论述了钛纳米聚合物的设计及制备方法、钛纳米聚合物衍生机理、钛纳米聚合物防腐功能涂层的制备与表征、钛纳米聚合物防腐功能涂层的防腐耐候性能和协同防护机制、钛纳米聚合物防腐功能涂层的工程实践应用等内容。该书学术见解独到、数据翔实，对从事科学研究的学者和工程实践的一线技术人员均具有很好的理论指导和借鉴作用。

相信该书的出版将会使人们对钛纳米聚合物功能涂层的防腐耐候特性及高性能的海洋防腐功能涂层制备技术有更为全面而深入的理解，并将有力推动钛纳米聚合物防腐功能涂层在海洋装备设施腐蚀防护领域的推广应用。

徐滨士

2018年9月

前 言

装备在服役过程中均会受到环境因素的影响和作用。尤其当其处于高温、高湿、高盐雾、强紫外光的严苛环境中时，会不可避免地发生化学（电化学）或物理反应，使其遭到破坏或失效而发生腐蚀。近年来，随着世界各国海洋资源开发力度的不断增强，装备设施的腐蚀失效问题愈演愈烈，已成为当今材料科学、表面工程等领域的重大课题。国内外专家、学者均在积极探索防腐技术，探究材料在腐蚀环境中的失效规律，研制新型的材料防护体系，延长装备设施的服役寿命，保障装备设施的正常运行和安全使用。其中具有防护性好、成本低、应用范围广、施工方便，同时易与其他防护技术复合制备涂层等优点的有机涂层防护技术应用最为广泛。

由于海水中含有高浓度 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 等，同时受日照、海风、海生生物等条件的影响，海洋大气环境具有湿度高、盐度高、紫外光照强等特点，是条件极为苛刻的腐蚀环境。传统的有机涂层尽管具有一定的防护作用，但是其防护周期短，不能满足海洋环境的使用要求。因此开发适于海洋环境的防腐涂料是亟待解决的问题。为了与相关学者、工程技术人员共同推进高性能防腐功能涂层制备技术研究，我们撰写了本书。全书以钛纳米聚合物防腐功能涂层设计和制备为主线，共分为绪论、纳米功能涂料、机械化学技术、钛纳米聚合物制备动力学分析及工艺研究、钛纳米聚合物衍生过程及机理研究、钛纳米聚合物防腐涂料的制备与表征、钛纳米聚合物防腐涂层腐蚀行为及防护机理研究和钛纳米聚合物涂层防腐蚀应用实例 8 章内容。

本书由中国工程院院士、波兰科学院外籍院士徐滨士教授担任顾问，魏世丞、王玉江、王博担任主编，梁义、薛俊峰、郭蕾担任副主编。各章编写人员如下：第 1 章，魏世丞、王博、黄威、刘欣、张芳；第 2 章，王博、王玉江、苏宏艺、田洪刚；第 3 章，王玉江、王博、黄玉炜、郑超、韩振飞；第 4 章，梁义、王博、薛俊峰、郭蕾、周云龙、任立宁；第 5 章，魏世丞、王博、郭蕾、张长鹏；第 6 章，王博、梁义、薛富津、黄威；第 7 章，王玉江、王博、梁义、郭蕾；第 8 章，郭蕾、梁义、苏宏艺、黄威、童辉。全书由魏世丞、王玉江、王博统稿。

本书的编写基础是国家自然科学基金优秀青年基金项目“表面效应与表面技术”、国家自然科学基金面上项目“潜水器钢结构腐蚀/疲劳损伤、累积规律及失效机制研究”、中国工程院咨询研究项目“我国石油天然气管道再制造发展战略研

究”、“十三五”装备预研共用技术项目“海洋装备设施腐蚀控制与维修技术”和国防科技卓越青年人才基金项目“濒海装备维修保障模式及防护技术”。

借本书出版之际，向国家自然科学基金委员会、中国工程院等单位 and 部门表示衷心感谢。同时，向书中参考文献的作者致以敬意。

由于本书涉及的领域广泛，其中关联不少复杂的科学问题，加之作者学术水平和能力有限，书中不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正并提出宝贵意见。

作 者

2018年9月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 腐蚀防护的意义	1
1.2 腐蚀防护的重要性	3
1.3 腐蚀防护技术	4
1.3.1 高速电弧喷涂防腐技术	6
1.3.2 等离子喷涂防腐技术	9
1.3.3 电热爆炸喷涂防腐技术	10
1.3.4 非晶态合金化学镀层防腐技术	11
1.3.5 纳米电刷镀防腐技术	11
1.3.6 纳米固体薄膜减摩防腐技术	12
1.3.7 有机涂层防腐技术	12
1.4 防腐涂料研究进展	13
1.4.1 防腐涂料发展及应用现状	13
1.4.2 防腐涂料存在的问题	17
第 2 章 纳米功能涂料	19
2.1 概述	19
2.2 纳米材料特性及应用	20
2.3 纳米功能涂料研究进展	25
2.3.1 纳米材料在涂料中的应用现状	25
2.3.2 纳米涂料研制中存在的问题	29
2.4 纳米功能涂料的制备技术	30
第 3 章 机械化学技术	33
3.1 机械化学反应概述	33
3.2 机械化学作用原理	34
3.3 机械化学法制备无机-有机杂化材料	36
第 4 章 钛纳米聚合物制备动力学分析及工艺研究	39
4.1 高能球磨法制备钛纳米聚合物	39
4.1.1 动力学分析	39
4.1.2 实验验证	41

4.2 钛纳米聚合物制备工艺研究	42
4.2.1 球料比对钛纳米聚合物制备的影响	43
4.2.2 球径比对钛纳米聚合物制备的影响	50
4.2.3 助磨剂对钛纳米聚合物制备的影响	57
第5章 钛纳米聚合物衍生过程及机理研究	64
5.1 研磨时间对钛纳米聚合物组织和性能的影响	64
5.1.1 钛纳米聚合物分散稳定性及组织分析	65
5.1.2 钛纳米聚合物成分结构演化过程分析	68
5.1.3 钛纳米聚合物接枝过程分析	80
5.2 高能球磨改性钛纳米聚合物作用机理研究	82
5.2.1 钛纳米聚合物衍生过程分析	82
5.2.2 机械化学作用对钛纳米聚合物衍生过程影响	84
5.2.3 钛纳米聚合物衍生机理分析	85
第6章 钛纳米聚合物防腐涂料的制备与表征	87
6.1 钛纳米聚合物防腐涂料设计思路	87
6.1.1 基料的选择	88
6.1.2 溶剂的选择	90
6.1.3 颜/填料的选择	91
6.1.4 助剂的选择	93
6.2 钛纳米聚合物防腐涂料配方设计	95
6.3 钛纳米聚合物防腐涂层的制备	98
6.3.1 钛纳米聚合物防腐涂料制备工艺	99
6.3.2 钛纳米聚合物防腐涂层制备工艺	99
6.4 钛纳米聚合物防腐涂层常规性能分析	100
6.5 钛纳米聚合物防腐涂层组织分析	101
6.5.1 宏观形貌	102
6.5.2 微观形貌	102
6.6 钛纳米聚合物防腐涂层结构表征	103
6.6.1 红外分析	103
6.6.2 DSC 分析	105
第7章 钛纳米聚合物防腐涂层腐蚀行为及防护机理研究	108
7.1 钛纳米聚合物防腐涂层浸泡实验分析	108
7.2 钛纳米聚合物防腐涂层中性盐雾实验分析	113
7.3 钛纳米聚合物防腐涂层耐候性研究	116

7.4 钛纳米聚合物防腐涂层防护机理研究	121
7.4.1 电化学阻抗谱分析	121
7.4.2 钛纳米聚合物涂层浸泡后附着力分析	128
7.4.3 钛纳米聚合物涂层的防护机理分析	129
第 8 章 钛纳米聚合物涂层防腐蚀应用实例	132
8.1 钛纳米聚合物涂层在海洋钢结构长效防腐工程中的应用	132
8.2 钛纳米聚合物涂层在石化工业中的应用	133
8.3 钛纳米聚合物涂层在航空航天领域中的应用	135
8.4 钛纳米聚合物涂层在桥梁工程中的应用	136
8.5 钛纳米聚合物涂层在其他腐蚀工程中的应用	137
8.5.1 在焊缝腐蚀工程中的应用	137
8.5.2 在换热管束腐蚀工程中的应用	139
8.5.3 在食品行业腐蚀工程中的应用	140
8.6 研究工作展望	142
参考文献	144

第1章 绪 论

1.1 腐蚀防护的意义

金属作为现代装备设施的重要组成材料，在装备使用过程中会受到环境因素的影响和作用。尤其当材料处于高温、高湿、高盐雾、强紫外光的严苛环境时，其不可避免地会受到周围环境介质的影响，发生化学（电化学等）或物理作用，使金属遭到破坏或失效而发生腐蚀。

金属的腐蚀问题十分普遍，是制约其应用发展的不可忽略的因素。例如，铁路桥梁、公路大桥和跨江大桥，各种钢铁架构的工业和民用建筑，石化炼油设备、电力设备等钢结构，长年累月暴露在大气中，经受着工业大气、风沙、尘土、盐类等的侵蚀。当空气的相对湿度达到 100% 时，大气中的 SO_2 、 Cl_2 、 NH_3 等气体被金属表面的水膜溶解后，形成“酸雨”，加剧了钢材的腐蚀。在工业大气中，碳钢的腐蚀速率为 $0.1\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ；低合金钢腐蚀速率为 $0.08\sim 0.09\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ 。各种不同钢材浸在海水中，腐蚀速率范围都在 $0.1\sim 0.2\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ 。不完全浸入海水中的钢结构，交变水区区的腐蚀速率比其他位置快得多，例如，插入海水中的钢桩，位于水面以上 0.8m 处的腐蚀速率比水平面附近高 4 倍；高水位浪溅区钢桩腐蚀速率为海底土中的 6 倍。

到目前为止，金属材料的腐蚀给世界各国的国民经济带来了巨大的损失。据不完全统计结果，全球每年因腐蚀造成的经济损失约为 7000 亿美元，腐蚀损失约为综合自然灾害（即地震、台风、水灾等）损失总和的 6 倍。全世界每年生产的钢铁有近 30% 遭受腐蚀，其中 10% 的钢铁变成无用的铁锈。美国 1995 年因腐蚀造成的经济损失约为 3000 亿美元，占当年国内生产总值（GDP）的 4.2%，分析认为其中 33% 的损失可以避免；到了 2000 年，美国直接腐蚀损失为 4400 亿美元，占 GDP 的 5%，较 1995 年增加约 47%，间接损失为 8000 亿美元。英国平均每年的腐蚀损失占 GDP 的 3.5%，其中基础设施的腐蚀损失占很大部分，现有桥梁中的 35%~40% 必须修复，每年维修费用达数亿英镑。日本 1997 年的腐蚀损失为 39376.9 亿日元。澳大利亚每年基础设施腐蚀损失为 250 亿美元，占 GDP 的 4.2%。印度每年腐蚀损失为 2400 亿卢比，生产的新钢材 10% 用于更换被腐蚀的材料。波兰每年腐蚀损失占 GDP 的 6%~10%，是发达国家腐蚀损失的 2 倍左右，通过立法和宣传，于 1997 年提出了“防腐蚀战斗计划”，挽回了约一半的

损失。我国于 1999 年根据柯伟、曹楚南、徐滨士等院士提出的建议和申请,正式启动中国工程院咨询研究项目“中国工业与自然环境腐蚀问题的调查与对策”,历时三年,于 2001 年末完成。调查涉及自然环境、化工、交通运输、基础设施、电力系统、能源系统、机械制造、军事装备等领域的腐蚀。对比世界各国腐蚀损失占该国国民生产总值的比例,日本占 2%~3%,英国占 3.5%,美国达 4%~5%,而中国为 5%~6%。2016 年中国工程院发布的腐蚀调查报告表明,我国 2014 年腐蚀成本占当年 GDP 的 3.34%,达 21278.2 亿元,相当于每位公民该年承担 1555 元的腐蚀成本。以上数据表明,全球各国因腐蚀造成的经济损失是十分惊人的,给国民经济带来了巨大的损失。因此,腐蚀问题引起了各行业的高度重视。

腐蚀问题不仅给国民经济造成了巨大损失,因腐蚀失效引发的渗漏、爆炸、坍塌等灾难性事故更是屡见不鲜,同时带来了严重的环境污染、资源浪费甚至人员伤亡,阻碍新技术的发展,加速自然资源的损耗,威胁人类生命财产安全。统计表明,每年由于腐蚀而报废的金属材料相当于金属年产量的 10%~40%,其中 2/3 可再生,而 1/3 的金属材料被腐蚀掉而无法回收。在海军领域,腐蚀不仅降低了舰船钢结构的强度,缩短了舰船的使用寿命,还会使航行阻力增加、航速降低,影响作战能力。更为严重的是,一旦出现穿孔或开裂,还会导致海损事故的发生。钢结构承受拉伸、压缩、弯曲和扭转等各种应力作用,同时又受到腐蚀介质的作用,即不受到应力作用时腐蚀甚微,但是受到拉伸应力后,腐蚀随之加剧,经过一段时间构件会发生突然断裂。由于这种应力腐蚀断裂事先没有明显的征兆,所以往往造成灾难性后果。1967 年 12 月,美国某大桥由于二氧化硫及硫化氢产生的应力腐蚀及腐蚀疲劳,突然断裂,引起一场 46 人死亡的灾难性事故;1979 年 12 月 18 日,我国吉林市 400m³ 的石油液化气贮罐爆炸引起大火,造成多人死伤、直接经济损失 600 余万元的严重事故。腐蚀不仅造成经济上的巨大损失,而且往往会直接影响新技术、新材料、新工艺的实现。例如,硝酸工业在不锈钢问世后才得以实现大规模的生产;合成尿素新工艺在 20 世纪初就已完成中间试验,但其在几十年后才得以实现工业化生产,这主要是因为熔融尿素对钢材的腐蚀问题直到 20 世纪 50 年代才得以解决。

综上所述,加强金属腐蚀防护的重要意义是多方面的。其一是经济方面,立足有限的资源与能源,通过一系列先进的再制造关键技术解决腐蚀问题,可以减少由腐蚀而造成的大量浪费;其二是安全方面,保障并提高设备及装备运行的安全性,减少恶性事故发生的可能性;其三是资源保护方面,主要是指金属资源,由于金属资源在全球的储量有限,且可开采的年限已经不多,通过有效的腐蚀与防护技术延长现有设备的使用年限,同时对濒临报废的设备实施再制造,提升原有设备的防腐效果,将腐蚀给人类带来的危害降到最低。总之,运用科学技术,

经济而安全地控制装备设施的腐蚀行为,降低灾难性事故的发生,提高装备设施的服役安全性,延长其服役寿命,对国民经济和国防建设与发展具有重大意义。

1.2 腐蚀防护的重要性

腐蚀科学在国民经济中的地位日益重要,这是因为金属腐蚀直接关系到人民的生命财产安全,关系到工农业生产和国防建设。国民经济的各部门大量地使用金属材料,而金属材料在绝大多数情况下会因与腐蚀性环境接触而发生腐蚀。因此腐蚀与防护是很重要的问题。

腐蚀往往带来的是灾难性的后果。例如,1982年9月17日,一架日航DC-8喷气式客机在上海虹桥机场着陆时,突然失控冲出了跑道,对飞机和旅客造成了极大的伤害。事故之后调查原因发现,飞机刹车系统的高压气瓶晶间应力腐蚀爆炸,导致飞机刹车失灵。

又如,在美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的一座桥梁,于1967年12月的一天突然坍塌,当时桥梁上的车辆和行人纷纷坠入河中,造成46人死亡。事后经专家鉴定,发现钢梁因应力腐蚀和疲劳的联合作用产生裂缝,不堪重负而断裂。

再如,1968年,我国威远至成都的输气管道因腐蚀造成泄漏爆炸,死亡20余人;四川气田,因阀门腐蚀破裂漏气,造成火灾,绵延22天,损失6亿元;天津某纺织厂,锅炉因为腐蚀而爆炸,锅炉顶盖冲破屋顶,飞出数十米远,当场死亡多人。这些血淋淋的例子都告诉人们金属腐蚀是极其危险的,造成的后果也是无法想象的。

腐蚀破坏所造成的直接经济损失也是很可观的。以年产30万吨合成氨装置为例,每年因设备腐蚀失效导致物料泄漏,工艺流程停产一天就损失人民币约60万元。该装置中的转化炉是其心脏设备,由于高温腐蚀,每更换一根炉管就会造成三天停产,每损坏17根炉管造成停产的损失相当于一台转化炉的造价;由于腐蚀,停车100次的损失相当于整个合成氨厂的总投资。一个年产30万吨乙烯的装置每停产一天造成的损失高达750万元。据国内石油化工生产企业统计,1999年四川泸天化股份有限公司年总产值8.284亿元,而直接与间接腐蚀经济损失共计6010万元,占年生产总值的7.25%。中国石化仪征化纤股份有限公司大修周期从1年延长为2年,创净利润22亿~23亿元/年。通常认为间接腐蚀损失比直接腐蚀损失大,根据现有数据,石油工业的间接腐蚀损失是直接腐蚀损失的3倍。2000年,上海医药集团腐蚀损失是8114万元;华东电网因锅炉“四管”腐蚀爆漏导致非计划停车115次,损失电量29亿kW·h,经济损失7.7亿元。汽车行业1999年的腐蚀损失约为242亿元。以重庆汽车腐蚀调查为例,重庆市系内陆盆地,夏季闷热,冬季潮湿,年平均气温较高,其环境大气中的 Cl^- 、 SO_2 和 H_2S 等含量高,降雨频率高,酸雨、大雾天气时有发生。重庆车辆受大气环境的腐蚀十分严重,通常新车运行1年后就产生锈斑,2年

左右就有腐蚀穿孔现象发生。由于大面积腐蚀和腐蚀穿孔,通常车辆每年都要进行外涂装;2年要进行换顶;4年要进行面板、车顶的更换,大梁、车身骨架的维护,重庆市车辆年均总腐蚀损失为16057.1万元。

腐蚀不仅是安全问题,还是经济问题,更是生态文明问题。腐蚀防护在“一带一路”建设中提供重要基础保障,腐蚀防控力度是国家文明和繁荣程度的象征。因此研究腐蚀规律、避免和减少腐蚀破坏,就成为国民经济中迫切需要解决的重大问题。

1.3 腐蚀防护技术

腐蚀环境的复杂性,导致金属腐蚀失效的行为也是多种多样的。以严苛的海洋腐蚀环境为例,按腐蚀机理或破坏性质,金属腐蚀可以分为电化学腐蚀和化学腐蚀两大类,按腐蚀的环境条件又可列为干腐蚀和湿腐蚀两大类。海洋腐蚀是在海洋物理、海洋化学和海洋生物三个方面综合作用下呈现出的一种腐蚀现象。从海洋环境腐蚀的角度出发,沿垂直方向将海洋环境划分为五个不同特性的腐蚀区带:海洋大气带、海水飞溅带、海水潮差带、海水全浸带和海泥带。根据海水深度不同,全浸带又可以分为浅水区、大陆架区和深水区。每个区带的腐蚀环境和特点各不相同。以海水飞溅带(简称浪溅区)为例,其处于氧富集、海水电解质溶液、干湿交替、紫外光强的环境中,电化学腐蚀是最普遍的腐蚀现象,该区域腐蚀速率最快,高达 $1\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ 。海洋腐蚀基本上属于电化学腐蚀。除简单的电化作用外,实际上海洋腐蚀还常有机机械作用和生物作用,使腐蚀过程更加复杂。从电化学腐蚀机理角度来看,海洋环境中金属构件的腐蚀类型主要有空泡腐蚀、均匀腐蚀、缝隙腐蚀、点蚀、冲击腐蚀、电偶腐蚀、腐蚀疲劳等几种类型。

因此,装备防护措施是一项综合且系统的工程,由于腐蚀种类繁多,机理复杂,应依据装备材料的腐蚀类型,采取有针对性、绿色、优质、长效的防护技术,预防或减缓腐蚀,有效解决装备的腐蚀问题。

针对上述问题,国内外研究学者展开了大量的研究,结果表明,采用表面防护以及再制造关键技术可以很好地防止或延缓腐蚀,是一种行之有效的防腐技术措施。十几年来,装备再制造技术国防科技重点实验室在防腐表面工程技术领域开展了深入、系统的研究、开发和推广工作,并取得了显著的军事效益和经济效益。目前,所采取的腐蚀防护主要方法有以下几种。

1. 耐蚀材料的选择

正确选用金属材料,合理设计金属构件结构,减少金属发生腐蚀的机会,如选用耐腐蚀的合金材料。同时在装备结构设计时应避免产生积水,减少腐蚀性介质残存。

2. 电化学防护技术

其可分为阴极保护法和阳极保护法两大类。阳极保护法是将被保护金属作为阳极,在一定介质和温度下,阳极金属发生钝化,使之由活化状态转变为钝化状态的保护方法,但该方法一般不适合海水腐蚀的防护。在海水中广泛采用阴极保护法,即对被保护金属提供一定量的电子流(或称电流)进行阴极极化,使金属的电位发生负移,使之处于热力学稳定区,从而减轻或防止金属腐蚀。根据所提供电流的方式不同,其主要分为以下几种方法:

(1) 牺牲阳极的阴极保护法:选择电位较低的金属材料,在电解液中与被保护的金属相连,依靠其自身腐蚀所产生的电流来保护其他金属的方法。常见的有铝合金、锌合金、镁合金等。

(2) 外加电流的阴极保护法:通过外加电源来提供所需的保护电流,将被保护的金属作阴极,选用特定材料作为辅助阳极,从而使被保护金属受到保护。

(3) 阳极性金属镀层保护法:在要保护的金属材质表面镀上一层比基体金属电位更负的金属层,当镀层金属发生腐蚀时,基体作为阴极受到保护。

3. 保护性覆盖层技术

由于金属腐蚀是在金属与介质接触时发生的,当用某些物质覆盖在被保护的金属表面时,金属材料与外围介质隔离开,从而达到防止腐蚀的目的。这种方法分为以下三种:

(1) 金属保护法:如电镀、热镀、化学镀、喷涂、包覆等。

(2) 非金属保护法:如涂油漆、涂塑料、涂树脂等。

(3) 非金属膜法:在被保护金属表面发生化学或电化学作用,以形成非金属保护膜,如磷酸盐膜、铬酸盐膜、植酸盐膜等。

在以上各种保护方法中,非金属保护法和外加电流的阴极保护法应用较多,对防止金属材料腐蚀做出了很大贡献。但非金属保护法的保护效果不够好,每隔一定时间就需要重新涂敷一次;外加电流的阴极保护法防护周期长,电流、电位等参数可自动化控制,但是其电能消耗较大,一次性投入成本高,设备还需维护;牺牲阳极的阴极保护法虽然结构简单,成本低,但是其防护周期短,需要定时更换;选择耐蚀的合金钢和不锈钢是国外目前研究的热点,但是其投入成本高、研发周期长、质量可控性差,且目前主要研究重点是如何抑制氯离子对钝化膜的破坏作用。

装备再制造技术国防科技重点实验室采用再制造关键技术很好地防止或延缓了军用装备的腐蚀问题,开发了一系列行之有效的防腐蚀新技术。目前采用的及处于研究阶段的腐蚀防护表面工程技术主要包括以下几个方面。

1.3.1 高速电弧喷涂防腐技术

电弧喷涂是以电弧为热源,将金属丝熔化并用气流雾化,使熔融颗粒高速喷到工件表面形成涂层的一种工艺。喷涂时,两根丝状金属喷涂材料用送丝装置通过送丝轮均匀、连续地分别被送进电弧喷涂枪中的导电嘴内,导电嘴分别接电源的正、负极,并保证两根丝之间在未接触之前的可靠绝缘。当两金属丝材被送进而互相接触的瞬间,端部由于高电流密度产生电弧,同时,高压气体将电弧熔化的金属雾化成微熔滴,并将微熔滴加速喷射到工件表面,经冷却、扁平化后沉积到基体上,形成电弧喷涂层。也就是说,喷涂材料(电极丝)不断进行着“电弧加热熔化—熔滴脱落—雾化成微粒—加速—喷射(向工件表面)—沉积成涂层”的过程。

电弧喷涂技术首先由瑞士的 M. U. Schoop 博士在 1914 年提出构思,并在两年以后制出成品,但因效果不佳而未被实际应用。1920 年该技术被引入日本,并发明了用交流电弧作为热源的喷涂装置。但由于交流电弧不稳定、效率低、涂层质量差,没有得到实际推广。1924 年英国人首次将电弧喷涂用于实际工程。其后苏联、德国、匈牙利等国也相继开始研究和应用,但因设备和喷涂质量等问题,直至 20 世纪 40 年代仍进展不大。第二次世界大战后,德国和挪威在该方面做了大量研究和开发工作,并利用直流电源作为喷涂电源,使得电弧喷涂在工业上得到较大规模的应用。工业部门开始用电弧喷涂钢丝修复机械零件,喷涂铝锌作为防护涂层。20 世纪 50~60 年代,世界各国对电弧喷涂技术的关注越来越多,如 1963 年在马德里举行的第三届金属会议关于电弧喷涂的论文涉及钢的电弧喷涂、电弧喷涂技术的发展、电弧喷涂的工艺规律性等方面。20 世纪 60 年代中期至 70 年代,由于材料生产和喷涂技术水平等因素的限制,电弧喷涂技术的发展相对延缓。20 世纪 70 年代的研究主要侧重于锌、铝防腐涂层。人们发现使用电弧喷涂得到的铝涂层质量比火焰喷涂好且成本低。20 世纪 70 年代末,粉芯丝材的出现给电弧喷涂带来了生机,世界各国对电弧喷涂的研发应用大大加强。粉芯丝材既克服了高合金成分带来的难以拔丝的困难,还使一些不能导电的颗粒材料在电弧喷涂上得以应用,由于粉芯丝材具有成分调节容易、生产周期短、便于优选材料且成本较低等特点,很大程度上促进了电弧喷涂的发展。20 世纪 80 年代后期,世界各国对电弧喷涂的研发应用大大加强。20 世纪 90 年代,电弧喷涂设备得到迅速发展与更新,正朝向精密化和自动化的方向发展,使涂层质量得到进一步提高,应用范围也越来越广泛,电弧喷涂又重新得到了各工业领域的重视。如仅在 1998 年召开的第 15 届国际热喷涂会议的参展商品中,电弧喷涂设备及产品就占 30% 以上。

我国在 20 世纪 50 年代初从苏联引进电弧喷涂技术,但当时其被认为是一种“高效率,低质量”的落后技术而未受重视。国内对电弧喷涂技术和设备所做的大量试验研究和开发工作,实际上是在 20 世纪 80 年代中期才真正开始。20 世纪 80 年代后期,钢结构防腐耐磨的潜在市场需求又推动了电弧喷涂的应用和发展,国内许多单位加快了对电弧喷涂技术及设备的研发。

电弧喷涂具有节约能源、经济性好、安全性高、喷涂效率高、设备相对简单、便于现场施工、涂层质量及与基体结合强度高等特点。此项技术可赋予表面优异的耐磨、防腐、防滑、耐高温等性能,因此它在许多国家都得到了重视,在机械制造、电力电子、航天、航空、能源、交通、冶金、国防等领域得到了广泛的应用。但普通的电弧喷涂技术因喷涂粒子速度低,从而致使涂层氧化现象较为严重,影响了涂层质量。为克服上述问题,在 20 世纪 80 年代后期开发了高速电弧喷涂新技术。

高速电弧喷涂是在普通电弧喷涂的基础上,利用气体动力学原理,通过优化喷涂枪的设计,将喷涂粒子的速度提高到亚音速以上,同时改变粒子的雾化效果,提高涂层质量的电弧喷涂技术。它主要是通过提高喷涂粒子的雾化程度和飞行速度以实现减轻粒子氧化、降低涂层孔隙率和增高涂层结合强度的目的。与普通电弧喷涂技术相比,高速电弧喷涂技术具有沉积效率高、涂层组织致密、电弧稳定性高、通用性强、经济性好等特点。其关键设备是高速电弧喷涂枪,主要技术特点如下:

(1) 应用电弧喷涂技术,可以在不提高工件温度、不使用贵重底层材料的情况下获得高的结合强度,结合强度可达 20MPa。电弧喷涂层的结合强度是普通火焰喷涂层的 2.5 倍。

(2) 电弧喷涂的高效率表现在单位时间内喷涂金属量大。电弧喷涂的生产效率正比于电弧电流,比火焰喷涂提高 2~6 倍。

(3) 电弧喷涂的节能效果十分突出,能源利用率显著高于其他喷涂方法,而能源费用降低 50% 以上。除能源利用率很高外,其电能的价格又远低于氧气和乙炔,费用通常仅为火焰喷涂的 1/10。

(4) 电弧喷涂技术仅使用电和压缩空气,不用氧气、乙炔等易燃气体,安全性高。

高稳定性高速电弧喷涂的原理与普通电弧喷涂基本相似,都是以电弧为热源,将熔化的丝状喷涂材料用高速气流雾化、加速,并喷射到工件表面而形成涂层。它们的主要区别在于前者是采用高速雾化,即提高雾化气的压力和流速,使高压气流(高速射流)对喷涂材料熔滴雾化,从而提高电弧的稳定性、将喷涂粒子加速、减少粒子与空气接触的时间,以达到减少涂层氧化和显著提高涂层质量的目的。

与普通电弧喷涂技术相比, 高速电弧喷涂技术具有沉积效率高、涂层组织致密、电弧稳定性高、通用性强、经济性好等特点。高稳定性高速电弧喷涂技术制备的涂层性能可以与等离子喷涂技术相抗衡, 在有些领域有望替代超音速火焰喷涂技术。与此同时, 伴随着加速技术的引入, 又涌现出了许多新的电弧喷涂技术, 如高速脉冲电弧喷涂、复合超音速电弧喷涂、燃烧电弧喷涂、真空电弧喷涂、等离子转移电弧喷涂及单丝电弧喷涂等新技术。这些电弧喷涂新技术的出现, 不仅提高了喷涂效率, 而且进一步改善了电弧喷涂涂层的质量, 从而进一步拓宽了电弧喷涂的应用领域。

电弧喷涂技术应用最为广泛的领域之一是长效防腐涂层的制备, 电弧喷涂锌、铝及锌铝合金涂层具有优良的防海水、海洋大气、盐雾以及土壤的腐蚀能力, 加入稀土可以有效地改善涂层的物理化学性能, 提高涂层的耐腐蚀性能。

Zn-Al (质量比为 85:15) 材料防腐效果良好, 是国内广泛应用的防腐蚀材料。涂层中 Al 的质量分数超过 13%~15% 时, Zn-Al 合金涂层既具有纯 Zn 涂层对钢铁基材有效的阳极保护、对点腐蚀和裂纹不敏感的特点, 又因涂层中含有足够的 Al, 能够形成完整的 Al_2O_3 保护膜而耐环境腐蚀。Zn-Al 合金涂层是替代 Zn 和 Al 涂层的极具发展前途的耐蚀金属涂层。在高温、高湿、高盐雾环境下使用的猎潜艇钢结构, 原来 4~5 年发生腐蚀穿孔, 7~8 年中修时换板率达 50%, 采用该技术后防腐蚀寿命延长至 15 年以上, 全军装备维修表面工程研究中心采用电弧喷涂技术对水陆坦克车体进行防腐处理, 实验证明防腐效果良好。

在 Zn-Al 耐蚀涂层的基础上, 装备再制造技术国防科技重点实验室又开发了 Zn-Al-Mg 及 Zn-Al-Mg-RE 涂层。这两类涂层由于具有“自封闭”作用, 进一步提高了涂层耐腐蚀性能。在涂层的腐蚀过程中, Zn 可形成不溶解性的氧化物及碱式碳酸盐等腐蚀产物 [ZnO 或 $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$], 封闭涂层中的孔隙, 即“自封闭”效果。Mg 加快了涂层中孔隙的“自封闭”过程, 从而提高了涂层的耐蚀性。在加入 0.7%~1.4% Mg 后, Zn-Al-Mg 合金涂层在实验室盐雾腐蚀环境下耐蚀性较 Zn-Al 涂层提高了 4 倍。同时, 由于稀土元素的加入, Zn-Al-Mg-RE 涂层的腐蚀产物与 Zn-Al-Mg 涂层比较并没有明显差别, 但稀土元素可细化涂层颗粒, 使颗粒粒径均匀, 降低涂层孔隙率, 使涂层组织致密, 进而减少了腐蚀通道。因此反应进行一定时间后, 由于钝化膜及腐蚀产物的堵塞, Cl^- 很难通过涂层表面的缺陷进入涂层到达涂层/基体的界面, 涂层的“自封闭”效果更加明显, 大幅度提高了涂层腐蚀产物层的稳定性, 从而使 Zn-Al-Mg-RE 涂层表现出优异的耐蚀性。同时进行了纯 Al、Zn-Al-Mg-RE 防腐涂层与舰船等有机涂料相容性的研究工作, 结果表明所研究的 Zn-Al-Mg-RE 复合涂层体系经热盐水浸泡 (11 个月)、盐雾加速试验 (未划痕 2000h、有划痕 1200h)、极化曲线、交流阻抗 (3000h) 等电化学测试均未出现异常, 相容性明显好于 Al 复合涂层。该项技术目前在南海舰队导弹