



专论

舰船的腐蚀与涂层保护技术

江炎兰, 陈菊娜, 吴世永

(海军航空工程学院 基础部, 烟台 264001)

摘要: 在分析引起舰船腐蚀的主要原因基础上, 介绍了涂层保护技术在舰船防腐领域的应用现状和发展新情况, 提出了该领域今后重点发展方向。

关键词: 舰船; 腐蚀; 涂层保护; 应用

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-748X(2012)02-0139-05

Corrosion and Coating Protection Technology of Ship

JIANG Yan-lan, CHEN Ju-na, WU Shi-yong

(Department of Basic Sciences, NAAU, Yantai 264001, China)

Key words: ship; corrosion; coating protection; application

腐蚀是指材料受环境介质的化学、电化学和物理作用引起的破坏现象。从热力学观点而言, 除少数贵金属外的其它各种金属均存在与周围介质发生反应而生成离子的倾向, 即金属腐蚀是普遍存在的自然趋势。舰船长期处于海洋环境中, 高盐雾海洋性大气腐蚀和高盐海水腐蚀是其主要腐蚀形式。

高盐环境对舰船水上设备的腐蚀直接影响了舰船的环境适应性、使用的可靠性和船体的寿命, 影响其战斗力和海上生存能力。

据报道, 我国海军舰艇防腐蚀维修费用每年超过 15 亿人民币, 舰艇因腐蚀而丧失战斗性能贻误战机的事故也曾有发生。例如: 某潜艇上层壳体因严重腐蚀失去强度, 引起钢板破裂; 停靠在舟山码头的某艇因腐蚀而沉没在码头边; 铝壳鱼雷快艇在伏击敌舰的关键时刻因腐蚀严重而无法启动; 新造的某舰不到一年底板就腐蚀漏穿等等^[1]。

为此, 研究舰船在高盐环境下的腐蚀特点及寻找相应防腐蚀对策, 是海洋中舰船的一个长期研究的课题。

1 舰船腐蚀

天然海水中含有大量的可溶性盐, 其主要成分(见表 1)是氯化钠和硫酸盐及一定量的可溶性碳酸

盐, 其中氯离子约占 55%, 高含盐量海水对金属具有强腐蚀性, 同时海水温度、溶氧量、海水流速、海水的 pH 值及海洋生物等诸多因素的变化也会对舰船的腐蚀产生影响^[2]。

表 1 海水中主要盐的含量

成分	占总盐比例/%
氯化物	88.7
硫酸盐	10.8
碳酸盐	0.3
溴化物等	0.2
合计	100

因此舰船在海洋环境中的腐蚀比单一的腐蚀介质(如盐水等)所引起的腐蚀复杂得多, 腐蚀的形式多样, 根据腐蚀过程的机理, 舰船材料的腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。化学腐蚀是材料同周围介质发生直接的化学作用; 电化学腐蚀是材料在潮湿气体以及导电的液体中, 由于电子流动而引起的腐蚀。在海洋环境中, 舰船腐蚀多属于电化学腐蚀, 主要发生在舰船的水上部位、水线区、水下部位、内部舱室、设备和管系等; 且由于海水的长期直接作用, 以水下部位(包括船体、螺旋桨、舵等)、压载水舱、设备管系的腐蚀最为严重。

另外对于舰船来说海洋微生物的腐蚀也不容忽视。海洋是微生物生存的温床, 微生物的生命活动会加速金属腐蚀进程。其主要原因有: 海洋生物的

收稿日期: 2011-04-13

通讯作者: 江炎兰, 副教授, jiang37188@sohu.com

存在会使水层中含氧量增加;海洋生物活动中放出 CO_2 或残余的海洋生物会分解出 H_2S ,从而使周围海水酸化,这二者都会导致舰船腐蚀速度增加。微生物腐蚀在舰船上大量存在,主要在积水的舱底板、金属管道及海水冷却器内。舰船舱内由于管系及轴系密封不好,导致漏水漏油,因此舱底积水在所难免。尤其是机舱等舱室因管道密布、空间狭小,积水清理比较困难,且积水多为油污水,表面油膜隔绝了空气,形成缺氧环境,为一些厌氧的微生物生长和繁殖创造了条件。除钢铁材料外,微生物对舰船上的不锈钢、铝、锌、铜及其合金都会产生不同程度的腐蚀作用。微生物引起舰船的异常腐蚀也给我军造成较大的损失。

1994年,我南海某舰舱底板由于微生物发生严重腐蚀。

2000年,有6艘某型舰艇的船底,在下水后不到两年的使用期间就发生了多处的腐蚀穿孔,如图1所示,此腐蚀为硫酸盐还原菌所致^[3,4]。

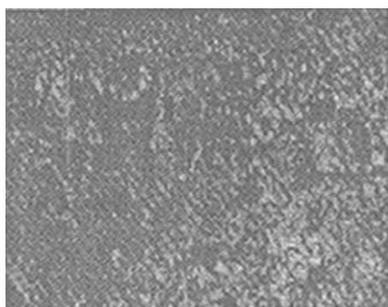


图1 某型艇的腐蚀坑群宏观照片

2 舰船的涂层保护

现代水面舰船防腐蚀控制是一项系统工程,从总体综合防腐蚀观点出发,需要考虑到舰船的设计、材料和环境等方面的因素。目前舰船防腐蚀保护主要采用阴极保护和涂层保护两种方式^[5]。

表面涂层在金属腐蚀与防护领域占有重要地位,是舰船钢结构防腐蚀的主要手段。在金属材料表面喷、衬、镀或涂上一层耐蚀性、阻隔性较好的金属或其他物质,使金属材料表面与腐蚀介质隔离,从而达到防腐蚀目的。同时涂层可扮演离子过滤器的角色,由于其本身具有高的阻抗,可减缓阴阳极之间的电子转移;涂层亦可扮演阻挡层的角色,可阻止氧气的渗透参与阴极反应,即涂层可为基材提供一道有效的屏障,减缓金属的腐蚀^[6]。

通常阴极保护和涂层联合应用能够形成完善的

保护体系,能够有效地解决上述腐蚀问题。船底和水线以下船体部位及附体,采用外加电流阴极保护和长效配套涂料联合防腐蚀保护。压载水舱、污水水舱采用高效牺牲阳极和长效配套涂料联合防腐蚀保护。此外,接触海水部位的不同管材的接头、法兰之间,必须进行有效的电绝缘处理。舰船主船体、上层建筑和内部各种不同用途舱室需使用长效无毒防腐蚀涂料。舰船上大容积的燃油舱或重油舱、航空煤油舱等部位,需用浅色导静电耐油涂料^[7]。

涂层保护分金属性涂(镀)层、无机和有机涂层等。

2.1 金属性涂(镀)层

铝、锌或铝锌合金电镀层具有优良的耐腐蚀性能,是舰船防护领域普遍采用的防腐蚀处理方式,其原理是在保护过程中,镀层作为阳极被消耗,而钢铁作为阴极被保护下来,同时保护过程产生的腐蚀产物也有一定的物理隔离作用。

铝涂层保护时,铝涂层厚度只要大于0.08 mm,有无油漆封闭均可保护基体金属19年不损坏。采用一层清漆再加一或两层乙烯基铝粉漆改善涂层外表后,至少能延长其寿命1倍^[8]。

我国开发研制的电弧喷涂 $\text{Al}+10\%$ (质量) Al_2O_3 用作舰船甲板和海洋平台的耐磨、耐蚀防滑涂层,已在大型科考船远望号上使用,效果良好^[9]。

锌铝合金涂层具有优良的耐海洋环境腐蚀性能,盐雾试验结果表明,当锌:铝为1:1时,其腐蚀失重仅为纯锌的3%左右。喷锌、喷铝涂层可以通过4000 h盐雾试验,具有优良的防海水、海洋大气、盐雾等的腐蚀能力,这是因为涂层中金属微粒表面形成的致密氧化膜也起到了防腐蚀的作用。实验室加速腐蚀试验结果表明,喷锌、喷铝涂层可对钢铁基体起到良好的保护作用,在盐雾和海水腐蚀介质中,喷铝涂层性能优于喷锌涂层^[10]。

采用高速电弧喷涂技术喷涂 Zn-Al (质量比为85:15)合金涂层,防腐蚀效果良好。研究发现这种涂层中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牺牲阳极保护,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^[11]。锌铝涂层已广泛应用在舰船的腐蚀防护上。

热浸镀锌主要用于舰船的海水管路、淡水管路,

各种海水阀、淡水阀、海水过滤器、滤网等部件。经过热浸,可以大大延长部件的使用寿命。

热浸镀锌主要用于甲板上易遭受严重腐蚀的各种舾装件及设备部件,如鹅颈通风头、菌形通风头、百叶窗、通风滤网等;以及一些易锈蚀的高温管道如废气管、伙房排烟管等。

热喷涂铝、锌主要的应用有:①上甲板及以上平台热喷铝;②内部舱室壁脚地板热喷铝;③易锈蚀的设备基座、斜梯、箱柜、百叶窗、水密门等的热喷铝;④管外壁锈蚀的蒸气管、高、低压疏水管、抽气集管、燃油管等的热喷铝;⑤易锈蚀的海水过滤器、阀门等的热喷铝。

此外,镍钛合金涂层制备螺旋桨抗空蚀涂层已在海军用小型船舶螺旋桨上获得应用^[12]。

全军装备维修表面工程研究中心还成功地将非晶态 Ni-P 镀层解决舰船上的两栖装备的腐蚀防护问题。非晶态 Ni-P 镀层是在不外加电流的情况下,利用化学还原的方法将镍阳离子还原成金属镍并沉积在催化金属表面上。该技术通过控制磷含量得到的非晶态 Ni-P 镀层致密、孔隙少,耐腐蚀性能优于电镀层。

由于非晶态镀层无晶界,不存在晶界腐蚀,几乎不受碱液、中性盐水、淡水和海水的腐蚀,因而耐腐蚀性能特别优异。

从表 2 可看出非晶态镀层与不锈钢相比,其耐腐蚀性能要优异得多。在 3.5%(质量分数)盐水中的腐蚀速度,非晶态镀层只有 1.21 $\mu\text{m}/\text{a}$,在海水或盐雾条件下,零件表面如果沉积 40~50 μm 厚的镀层进行保护,可以确保零部件 20~30 年不腐蚀失效。

表 2 非晶态镀层与不锈钢腐蚀速率对比试验

腐蚀介质	质量分数/%	温度/ $^{\circ}\text{C}$	腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	
			非晶镀层	不锈钢
硫酸	10	25	0.021 0	1.5~1.8
烧碱	10	25	0.000 1	0.04~0.05
食盐	3.5	25	0.001 2	0.05~0.5

虽然非晶态 Ni-P 镀层本身具有良好的耐蚀性能,但在实际应用时,还要改进 Ni-P 镀层本身的电化学电位。这是因为 Ni-P 镀层本身的电位比舰体、船体用钢约正 100 mV,焊接或螺纹紧固若使镀层破损,裸露出的舰体、船体钢将遭到加速腐蚀^[13]。

2.2 非金属涂层

非金属涂层主要指无机和有机涂层,这类涂层在舰船保护中有着举足轻重的位置,与金属性涂层

相比,涂料质量的好坏,直接影响舰船的在航率和战斗力。随着国民经济的发展,和 50 余年的努力,现有传统的舰船涂料的研制水平基本与先进国家相当,满足了舰船的使用要求^[14]。

我国目前舰船的油漆涂料保护情况是:

水上部位:采用喷砂抛丸除锈工艺涂富锌底漆+环氧或聚氨脂封闭层漆+聚氨脂面漆的配套方案,总膜厚达 300 μm ,保护期可达 10a。此类涂料具有耐老化、耐高温性能,在大气曝晒和风吹雨淋后,不粉化、变色、脱落。

水线区:采用富锌底漆+重防蚀涂料+聚氨脂或乙烯面漆,涂层总厚度达 1 mm 以上,也可达到 10 年的保护期。

水下部位:采用环氧类或氯化橡胶类配套船底涂料(含底漆、防锈漆和防污漆,具有耐水、耐盐雾、耐酸碱等功能以及防污、防止海洋生物的生长和附着等性能。)总厚度达 250 μm 以上,配合阴极保护,期效可达 5 年以上^[1]。

据报道,水溶性无机硅酸锌涂层具有优良的耐腐蚀性能、耐磨、耐热和柔韧性,对钢质底材的附着性良好,快速自固化。特种有机富锌涂料性能优于普通环氧富锌底漆^[15]。

聚脲涂层具有更好的防腐性能,可以长期耐受油、水等介质的腐蚀以及耐盐雾、耐海水腐蚀、耐磨、抗冲击、防滑等,而且具有一定的阻尼效果,起到减振、降噪的作用。美国海军从 1999 年开始在舰船上应用聚脲来防腐,具体应用部位包括舵板、美人架、舰艇内部舱室(压载水舱、饮水舱、燃油舱等)、潜艇上甲板防滑等。随着时间的推移,聚脲涂层在我国舰船领域的应用逐步得到了认可^[16]。

舰船油漆涂料除具有耐水、耐盐雾、耐酸碱防腐功能外还应具有耐老化、耐高温以及防止海洋生物的生长和附着等功能。

2.3 其他涂层

随着纳米技术的发展,纳米材料显现出独特的力学、电学、光学、热学和磁学等性能。由于纳米材料的特有的性质,人们发现如果将纳米技术与涂料技术相结合,则可达到常规涂层无论其性能怎样优异也难以达到的遏制作用。

(1) 纳米涂层 国外早在 20 世纪 80 年代初期就给予了特别的关注,并取得了明显的进展。

2003 年开发的含有 Al_2O_3 -13 TiO_2 成分的等离子纳米陶瓷复合材料涂层,具有优良的耐磨性、黏结

强度和韧性,首先应用在“Chief”舰上的推进轴,另外,涂覆该涂层的军舰还有“Ardent”号和“Champion”号舰,由于磨损和腐蚀性的改善而大大降低了维修成本。

国外的潜艇在潜望镜和桅杆上涂覆陶瓷涂层不但可以防止腐蚀,还具有减少雷达散射横截面的特性,由此,可提高舰艇的隐蔽性^[17]。

国内这方面的工作,目前处在初步试验和探索阶段,距离真正的实用还有很大距离。

舰船研究设计中心的毛志强等人通过对纳米氧化锆涂料性能的研究,结果表明此纳米涂料可以防酸防腐蚀,抵挡冷凝水、酸雾、盐雾等介质的侵蚀,可有效对舰船进行有效防护^[18]。

全军装备维修表面工程研究中心研制成功了纳米锌粉/磷酸盐无机自干防腐蚀涂料,对其进行了性能测试,涂层性能良好。在核潜艇腐蚀严重的内仓地板和洞库海水管道进行了涂装应用考核试验。此涂料通过 1000 h 的盐雾试验,防腐蚀效果良好^[19]。

最新研制的纳米二氧化钛改性氟碳树脂涂料等与普通的涂料相比,显示出较为明显的性能优势。它具有更为优秀的常规物理性能和耐蚀性以及环保性能。特别是在涂层存在缺陷的状态下,其表现出来的防腐蚀能力更为突出^[20]。

纳米固体润滑膜不但抗磨损,而且耐腐蚀,已在两栖装甲车辆的部件上进行了应用^[13]。

美国研制的铝-钛陶瓷纳米涂料具有优良的性能,据美国海军方面分析,这种涂料有防止不同类型磨损、锈蚀和腐蚀的广泛用途,可减少舰船的重复维修费用^[21]。

(2) 防污涂层 针对海生物对舰船腐蚀的影响,积极开展了纳米防污涂料及涂装技术的研究。

海洋生物和微生物的附着,不但影响舰船的航速,多消耗燃油,堵塞海水冷却管系,严重的直接影响到动力系统的正常运作,降低了热交换管和换热效率,还会加速舰体、船体和管道的腐蚀。因此,舰船的防污与舰船防腐蚀同样重要。

舰船防污早期用的是有机锡防污涂料,但在上世纪 80 年代被发现此涂料有危害海洋生物的作用后,国际海事组织会议通过了 2003 年 1 月 1 日起在全世界禁止使用有机锡防污涂料的决议。

目前允许使用的铜防污涂料存在着时效短影响环境等问题,所以各国都在积极开展环保型的防污涂料的研究。

美国海军从 20 世纪 80 年代开始了低表面能氟化氨基甲酸乙酯和硅酮弹性涂料的研究。已将它们用于潜艇的声纳罩、消声瓦、航母、美国海岸警备艇等。

由美国 Rohm 和 Haas 公司研制的 SEA-NINE211(DCO 1)(组分为 4,5-二氯-2-辛基-4-异噻唑素-3-1)防污涂料,在经过几百艘船的使用和全面、系统的研究后发现,此涂料符合环保要求。目前,它是世界上第一种获得环保局认可的合成防污剂的有毒防污涂料。

日本三菱重工公司与日本船舶海洋协会联合研制的导电除污涂料,将它涂覆在船壳和海洋建筑物上,通过微小直流电流,使海水电解产生具有防污作用的次氯酸钠,分布在被保护对象的周围,防止海生物的附着。经过小船实船试验,证明该涂料是十分有效的^[22]。

荷兰开发了氟代聚氨酯舰船防污涂料 WC15E,试验结果表明防污效果优良^[21]。

国内舰船现用的防污漆为氧化亚铜(或硫氰酸铜)渗出型涂料,其防污期效仅为 3~5 年,而且铜离子仍为有毒的重金属离子,损害海洋生物资源并危害人类健康,妨碍了海洋活动。

以聚氨酯为黏合剂,粉状聚四氟乙烯为填料,以二氧化钛为颜料的氟化聚氨酯涂料却具有了优异的防护效果。这是因为:二氧化钛涂料无毒无害;二氧化钛的涂料在强烈的日光照射下发生氧化还原反应,并产生大量的氧化能力极强的氢氧自由基和活性氧,会破坏微生物(细菌)的生物膜,凝固微生物的蛋白质,抑制微生物的活性;具有水油两亲性,在船底区和水线区的二氧化钛涂料即使得不到日光的照射,但由于其超亲水性,能在涂料的表面形成一层厚厚的亲水膜,隔绝了和海水直接接触,在很大程度上减小了海水对舰船基体的腐蚀;二氧化钛涂料本身好的机械强度、耐磨性还可以抵抗海浪的冲击和其他物体撞击而不会破损^[23]。

3 结束语

舰船在海洋环境中的腐蚀主要是电化学腐蚀和海生物的腐蚀,涂料保护是舰船防腐蚀和防污的重要手段。目前我国舰船的涂料防护技术已取得了长足的发展,在世界市场中已占有一席之地。但和世界先进涂料防护技术水平相比,我国在这方面的研究和应用采用的方法基本上还是经典或半经验性的

设计方法,并存在一定的安全隐患。在新的形势下,随着舰船隐身、减振降噪、防污、环保等新需求,需加强腐蚀和涂料保护的微观机理研究,同时要加强对吸波、防红外、隐形隐身、隐声减振等特殊涂料的研制,满足舰船防腐防污的要求。

参考文献:

- [1] 陈光章,吴建华,许立坤,等. 舰船腐蚀与防护[J]. 舰船科学技术,2001(2):38-43.
- [2] 张敏丽. 船舶海水管系腐蚀的原因及防护措施[J]. 中外船舶科技,2010(1):19-23.
- [3] 王小锋,马俊,刘春林,等. 舰船通海系统管路腐蚀影响因素及控制方法浅析[J]. 舰船科学技术,2009,31(12):55-57.
- [4] 陈德斌,胡裕龙,陈学群. 舰船微生物腐蚀研究进展[J]. 海军工程大学学报,2006,18(1):79-84.
- [5] 邵开文,马运义. 舰船技术与设计概述[M]. 北京:国防工业出版社,2005.
- [6] Shifler D A. Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life[J]. Corrosion Science,2005,47(10):2335-2352.
- [7] 孙建红,郑炜,王晓鹏. 水面舰艇船体防腐和阴极保护的优化设计方法[J]. 中国舰船研究,2007,2(4):60-64.
- [8] 李国英. 表面工程手册(第9篇) 腐蚀防护与防腐工程设计[M]. 北京:机械工业出版社,1998.
- [9] 李新会,艾艳辉,何小军. 热喷涂在舰船防护领域的应用[J]. 水雷战与舰船防护,2006(3):38-41.
- [10] 董言治,尉志苹,沈同圣,等. 高盐雾条件下舰船设备的腐蚀防护研究进展[J]. 现代涂料与涂装,2003(3):

35-38.

- [11] Xu B S. High velocity arc spray-superior surface anti-corrosion technology[C]//ASM International Material Solutions Conference,2000.
- [12] 尹建平,谢礼波. 舰船长效防腐保护涂层[J]. 环境技术,2001(6):39-41.
- [13] 徐滨士,马世宁,刘世参,等. 军事装备腐蚀现状及对策[J]. 涂料工业,2004,34(9):9-12.
- [14] 马艳,孙虹. 舰船涂料的质量控制[J]. 中国修船,2008,21(3):35-37.
- [15] 金晓鸿,洪栋煌. 新型舰船船体防腐涂料配套体系的研究[J]. 材料的开发与应用,2001,16(3):27-32.
- [16] 孙静,陈酒姜,卢敏,等. 聚脲在美国舰船上的应用[J]. 现代涂料与涂装,2009(3):57-60.
- [17] 金建新. 纳米陶瓷涂层在舰船装备上的应用研究[J]. 舰船科学技术,2007(4):54-57.
- [18] 毛志强,李志印,王勇. 纳米氧化锆材料等离子喷涂涂层性能研究及应用[J]. 中国舰船研究,2010,5(3):78-80.
- [19] 徐滨士,马世宁,刘世参,等. 军事装备腐蚀现状及对策[J]. 涂料工业,2004,34(9):9-12.
- [20] 李辉. 船舶压载舱腐蚀原因及防腐涂层的研究[J]. 中国水运,2010,10(1):26-27.
- [21] 林晓. 舰船材料技术发展跟踪研究[J]. 船舶物资与市场,2006(6):26-29.
- [22] 吴始栋. 舰船防污和环境保护[J]. 船舶,2002(2):56-59.
- [23] 董言治,任建存,刘振杰. 霉菌和微生物对舰船的腐蚀及其涂料防护研究[J]. 现代涂料与涂装,2006(7):30-32.

(上接第105页)

明显颈缩形态,宏观上呈杯锥形状,整个断口界面布满韧窝微孔,微孔深且边缘被拉长,有些大韧窝中间还布有小韧窝,韧窝底部有孔洞存在,说明其断裂过程中发生了强烈的塑性变形,但是断口总体以韧窝形貌为主,试样未出现明显的应力腐蚀迹象,如图2(a)、(b)和(c)所示。

3 结论

电弧喷涂的该种铁基镍铬合金涂层具有良好的抵抗应力腐蚀的性能,在150℃、30%氢氧化钠溶液中各应力腐蚀敏感指数均小于25%,试样微观断口

显示无明显的应力腐蚀迹象。电弧喷涂的该铁基镍铬合金涂层对于较高温度的碱脆防护可以提供较好的工程参考。

参考文献:

- [1] 刘素娥,朱自勇,柯伟. 氧化铝溶出过程压力容器用钢高温碱脆研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,1992,4(4):283-288.
- [2] 蒋建敏,董娜,贺定勇,等. 电弧喷涂 NiCrMo 涂层耐蚀性能研究[J]. 稀有金属,2006,30(1):34-38.
- [3] 易春龙. 电弧喷涂技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:189-193.