

钢质潜水器表面防护的研究和发展现状 *

童 辉^{1,2}, 魏世丞², 陈永雄², 刘玉欣², 刘 毅², 徐滨士²

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072)

摘 要: 钢质潜水器的表面腐蚀问题是制约其安全服役的一个重要瓶颈。介绍了钢质潜水器材料及表面防护技术研究的国内外现状,着重从基体材料的选择、阴极保护和涂层保护三个方面进行了具体阐述,并提出潜水器材料表面防护的研发与改进方法。文中还针对提高潜水器防腐、抗疲劳性能的阴极保护法和涂层防护的技术进展,以及钢质潜水器表面防护的未来发展,提出了包括建立潜水器材料及其涂层与不同海洋腐蚀区域之间跨尺度损伤的映射关系、研发集防腐—抗疲劳于一体的复合防护涂层体系等建议。

关键词: 钢质潜水器; 腐蚀; 材料性能; 阴极保护; 涂层防护

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0021-05

Situation and Development of Surface Protection of Steel Submersible

TONG Hui^{1,2}, WEI Shi-cheng², CHEN Yong-xiong², LIU Yu-xin², LIU Yi², XU Bin-shi²

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100124; 2. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The safety of steel submersible is a puzzle for surface corrosion. The technology development situation of surface protection of steel submersible at home and abroad from the aspects of the choice of substrate materials, cathodic protection and coating protection is introduced, and the methods of researching and improving is also proposed. In addition, for the future development of technologies of cathodic protection and coating protection for anti-corrosion and fatigue resistance, some suggestions of establishing corresponding relationship of step-scale damaging between coatings and different ocean corrosion areas, and developing the compositing coating system for anti-corrosion and fatigue resistance are proposed.

Key words: steel submersible; corrosion; material properties; cathodic protection; coating protection

0 引 言

随着 21 世纪各国经济的不断发展,陆地资源已日趋紧张。因此,人类又不得不再一次将发展的目光投向海洋。海洋面积占地球总面积的 71%,其中蕴藏着重要的油气、多金属结核、富钴结壳、多金属硫化物、天然气水合物等新型矿产以及极为丰富的海洋生物资源,其经济总价值是陆地资源总价值的数十倍,海洋因此成为了各国

高科技竞争的重要舞台。更为重要的是,它还关系到很多沿海国家的国家安全,从而倍受重视^[1]。

基于以上众多因素,深海探测器、深海空间站、水下机器人以及潜艇等深海潜水器的研发和探究工作层出不穷。然而制约人们深海探测的一个重要瓶颈就是这些潜水器的基体材料服役问题。基于技术和造价方面的诸多考虑,潜水器

收稿日期: 2012-04-01; **修回日期:** 2012-07-05; **基金项目:** * 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB013403); 国家科技支持课题(2011BAF11B07); 国家自然科学基金(51105377,50971132)

作者简介: 童辉(1984—),男(汉),河北唐山人,博士生; **研究方向:** 金属的腐蚀与防护

网络出版日期: 2012-09-07 10:53; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120907.1053.001.html>

引文格式: 童辉,魏世丞,陈永雄,等. 钢质潜水器表面防护的研究和发展现状 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 21-25.

普遍采用的还是钢体结构。这些钢质潜水器既要适应海洋 5 个腐蚀区域带(大气区、飞溅区、潮差区、全浸区、海泥区)的需要,同时又面临着流体场、温度场、应力场、电磁场等多强场的交互作用,造成潜水器壳体、肋骨及其表面防腐、防污、耐磨、装饰等功能性涂层出现腐蚀、磨损、疲劳等失效行为,导致钢结构强度下降、锈蚀穿孔甚至爆裂、注水等严重事故产生。因此,无论是出于民用或者军事方面的各种原因,各国都在加大对潜水器基体材料的保护和应用方面的投入。文中主要介绍了钢质潜水器的一些表面防护的技术手段,并展望了其各种表面防护方法的发展前景并提出了建议。

1 钢质潜水器表面损伤及防护途径

海洋是一个极其严苛的腐蚀环境,这主要是因为海水当中蕴藏着丰富的矿物质盐,因此极易和金属制成的潜水器形成原电池,出现微观腐蚀。另外海洋中的许多生物会附着在潜水器肌体上,不但降低了潜水器的运行速度,还会分泌有机酸或还原形成二氧化硫、硫化氢等强腐蚀性物质,从而对潜水器肌体造成从微观到介观、再到宏观的跨尺度复合损伤。腐蚀区域不同,腐蚀特点也不尽相同。主要的腐蚀形式有均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、冲击腐蚀、空泡腐蚀、磨蚀、电偶腐蚀等等,这些腐蚀类型往往与潜水器的结构设计或冶金因素有关。而造成潜水器在海洋腐蚀现象的因素主要有化学因素、物理因素、生物因素、区域因素、压力因素以及冲蚀因素等。

除了腐蚀因素之外,由于潜水器需在不同海洋区域进行不断的下潜和上浮,因此还面临着许多不同形式的力学损伤问题。例如随着下潜深度的增加,交变载荷的幅值也会越来越大,基体材料出现低周疲劳的情况在所难免。而由于点蚀等因素存在,基体材料出现力学损伤的临界条件则会变得越来越低。

因此,为了保证潜水器的安全运行和服役,通过必要的技术手段对潜水器基体材料进行保护就显得格外重要。

随着各国对海洋研发力度的不断加大,潜水器的研究与开发也得到了许多相应的重视。对于潜水器基体材料的表面防护研究,主要通过 3 个途径加以实现:①增强基体自身的防腐性能和耐

疲劳性能;②利用阴极保护法对潜水器基体进行耐蚀保护;③通过涂层的方法对基体材料进行综合保护。

2 基体材料的开发与选用

目前,世界载人潜水器共有 13 件^[2],超过 6 000 米水深的有 6 件,主要应用于海底石油和矿藏的开发、水下建筑、海缆通讯、深海生物研究等工程和科研领域。我国也成功研制出深海救生艇、6 000 米无人无缆水下机器人、7 000 米大深度载人潜水器等深海装备,在结构设计、应力计算等关键技术上取得了重大突破^[3-4]。2012 年 6 月 27 日,我国自主研制的“蛟龙号”深潜器在太平洋马里亚纳海沟创造了深潜 7 062.68 m 的新的中国深潜纪录。

与陆上结构和水面舰艇结构相比,潜水器需承受的载荷要苛刻得多。目前,国内外大部分潜水器采用外壳和内壳的双壳结构,作为载荷主要承受者的内部耐压壳体形状多为球形、椭球形或圆筒形,可形成一个水密空间承受着深水压力,保证舱室内部人员和各种设备的正常工作。然而,由于潜水器内部仪器、人员空间布置的限制,耐压壳体的重量与体积必须严格控制,因而壳体多采用高屈服强度、高韧性和抗爆性、焊接性良好的低合金高强钢以保证其静强度的要求,但当高强度钢屈强比达到甚至超过 0.9,壳体一旦进入屈服,其塑性储备将大大减小,影响了潜水器的时效性和稳定性^[5-6]。

在材料的应用方面,美国所采用的钢材分为 355 MPa(36 kgf/mm²)级 HTS 钢、550 MPa(56 kgf/mm²)级 HY80 钢、690 MPa(70 kgf/mm²)级 HY100 钢、890 MPa(91 kgf/mm²)级 HY130 钢。俄罗斯开发了屈服强度从 390~1 175 MPa(40~120 kgf/mm²)级的 AB 系列舰船钢。法国耐压壳体采用的高强钢屈服强度为 980 MPa(100 kgf/mm²)级的 HLES100 钢。日本开发的 NS110 高强钢屈服强度已达到了 1 000 MPa(110 kgf/mm²)级^[7-8]。我国也相继研制成功了 390、440、590、785、980 MPa(40~100 kgf/mm²)等不同级别的高强度深海装备用钢^[9]。其中 980 钢是一种屈服强度不小于 785 MPa 的高强度、高韧性、可焊接耐压壳体用钢。该钢是我国当前强度最高,韧性最好的耐压壳体用钢,不仅强度高,而且具有高韧性、良好焊

接性以及耐海水腐蚀性能等特点。它主要采用 NiCrMoV 合金设计及先进的 VHD 炉外真空精炼等技术措施。

一般来讲,材料的耐蚀性能和它自身的电极电位以及组织结构有关。就钢铁材料而言,它的电极电位较负。因此极易在强电解质海水和当中形成原电池,出现点蚀等缺陷。另外,钢中各种组织的耐蚀程度也不一样。作为舰船用钢,很大一部分的组织类型都是贝氏体。Wang 等^[10]利用周期性浸润腐蚀试验对贝氏体钢进行了耐蚀性测试,其结果表明:贝氏体组织在耐蚀性能方面略优于铁素体和珠光体组织。另外,应尽量保持钢基体自身的组织均匀,这样才可以最大限度地减小出现点蚀的倾向。这主要是因为不同组织之间或者不同变形程度的晶粒之间的电位有所差别。如果电位相差过大,则形成原电池的电流密度则会加大,从而加速了腐蚀的进行。因此,钢材的加工条件会在很大程度上影响其最终的耐蚀性能。

3 阴极保护法的进展

由于钢材自身的性能特点,即便能在一定程度上和范围内抵抗腐蚀,但终究不能满足防腐的要求。因此,必须对钢材基体进行其它必要的防腐措施。阴极保护法就是从电化学的角度对材料基体实施保护的一种方法,其基本原理是向被保护金属上输入一定数量的电子,使其保持在还原态从而得到保护。常用的提供电流的主要方法有外加电流法与牺牲阳极法。

早在 19 世纪早期,英国人就懂得利用锌板作为被牺牲的阳极来保护作为阴极的船体。后来由于这种方法会增加船体的重量,且会在航行时产生可测得的声响,影响其隐蔽性,另外会在高速航行时产生严重的阻力等原因,其应用逐渐减少。在上世纪 50 年代后期,美国海军则首先开始在潜艇上通过外加电流的方法对艇体进行保护,并取得了良好地防护效果^[11]。

现阶段欧美日等发达国家对舰船外加电流保护的研究已经相对比较成熟。他们主要利用数值计算的方法并利用计算机加以辅助模拟计算,结合实测数据,对辅助阳极和参比电极数量及布置位置进行定量的分析与控制。鉴于涉及许多军事以及高科技等原因,在可查阅的文献当

中提及甚少^[12]。而中国在此领域虽然起步较晚,信息不畅,但近年来还是在一些相关方向上取得了一定的进展。Lu 等^[13]对不同腐蚀方式的电磁场特征进行了仿真研究,其结果表明,不同保护状态导致的腐蚀相关电磁场具有各自的特征,且外加电流导致的腐蚀相关电磁场最强,牺牲阳极保护次之,无保护时腐蚀相关电磁场最小。Du 等^[14]利用数值模拟方法研究了罐底土壤电阻率沿垂直方向变化对电位分布的影响,建立了罐底外侧阴极保护电位分布的数学模型。Xing 等^[15]针对压载舱结构复杂、电流屏蔽现象严重导致牺牲阳极数量和位置精确设计困难,以及目前基于经验法设计的牺牲阳极保护系统常导致局部欠保护或过保护的问题,开展了基于边界元法的压载舱保护电位仿真和优化研究,并取得了一定的成果。但目前对于潜水器的外加电流保护的研究还相对甚少。但已有的一些基础理论和试验方法还是值得借鉴的。

4 涂层防护的进展

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^[15]。外加电流的方法虽然可以在一定程度上减轻电化学的腐蚀,但很多时候无法避免来自海洋生物的化学腐蚀,无法完全隔离基体材料与腐蚀介质。因此,外加涂层就显得尤为重要。

现在的舰船保护措施也主要是利用外加电流和涂层保护相结合的方法。然而作为潜水器,又存在着一个特殊的服役环境,那就是深海环境。众所周知,在海洋当中,深度每增加 10 m,就相应地会增加大约 1 个大气压强。而潜水器又处在一个反复下潜与上浮的交变应力环境当中,同时潜水器的运行速度也会增加海水对其自身的冲蚀损伤。因此,在这样一个多强场(流体场,应力场,温度场、电磁场等)环境当中,涂层的制备与涂覆就显得格外重要。目前的潜水器所使用的外涂层,主要应用的还是一些有机涂料,例如环氧树脂等。这主要是因为它们的成本较低,且能够基本符合在短期内的防腐作用。然而随着现代潜水器设计深度的增加和航行速度的加大,所面临的深海环境更加复杂,有机涂层寿命明显缩短。这严重制约了潜水器的服役寿命。从防护成本上来看,使用热喷涂技术相比于使用

有机涂料来讲,前期的投入确实稍高一些。但一般有机涂层的使用寿命也就在 3~5 年,即使最好的有机涂层的防护性能最多也不会超过 10 年。而热喷涂金属涂层的防护性能最少也能保证在 15 年以上,有的甚至可以达到 20~30 年。因此从长期来看,还是金属涂层的平均价格更低一些,防护性能更好一些,且中间省掉了较多人工维修的费用。因此,采用热喷涂等重防腐措施就被人们提上了议事日程,同时这也是日后深海防腐的一个重要方向。

目前关于深海热喷涂涂层的研究还非常稀少。除了涉密因素之外,昂贵的深海试验费用也是令人们望而却步的原因之一。即便如此,国内外的一些试验的相关方法还是值得借鉴的。比如除采取常规的浸泡、盐雾加速、实海挂片、腐蚀失重等方法研究涂层腐蚀动力学规律外,还可辅以腐蚀电化学和腐蚀产物微区分析等测试手段,揭示涂层的腐蚀电化学特征和腐蚀产物组织结构特征的变化规律^[16-19]。其中 Hu 等^[20]采用电化学交流阻抗技术研究了无铬达克罗涂层在海水中的腐蚀行为。Lu 等^[21]采用动电势扫描技术就溅射 Cu-Zr 纳米结构薄膜材料的耐蚀性能进行了研究。Rosliza 等^[22]采用动电位极化曲线、电化学交流阻抗技术研究了 AA6061 铝合金在海水中的缓蚀作用和电化学行为,研究认为空气中的氧有助于铝合金的溶解,材料腐蚀过程主要由电荷转移所控制。Song 等^[23]利用循环伏安和电化学交流阻抗谱研究了纳米结构镍薄膜的电沉积机理。Barranco 等^[24]利用扫描开尔文探针和阳极极化曲线研究了 Ti6Al4V 的腐蚀行为,分析了涂层的剥离机理、腐蚀产物的微区结构及其影响关系。Wei 等^[25-26]的研究表明,腐蚀电化学噪声特征分析不仅可以区分涂层的腐蚀类型和强度,而且可以获取钢结构及其涂层腐蚀过程中各阶段的相关动力学信息。

在涂层制备方面,Fu 等^[27]设计的 Zn-Al-Mg-RE 涂层和有机涂料配合的复合涂层体系,形成了在孔隙内碱式盐封孔的“自封闭”效果涂层,对海水侵蚀具有很好的防护作用。Liu 等^[28]在 Zn-Al-Mg-RE 涂层的基础上加入了 3% 的 Si 元素,使得涂层更加稳定且获得了较高比例的非晶成分。而 Zhang 等^[29]在锌铝海洋防腐涂层的基础上研究了机械混合的 Zn-55%Al 的伪合

金涂层,较之纯锌或纯铝具有更好的防腐效果。

综上所述,目前国内外在对钢结构及涂层的腐蚀研究方法上各有不同,虽取得了一定的研究成果,但在腐蚀行为、耐蚀机理等细节方面的研究还尚未达成共识。

5 展 望

随着潜水器下潜深度的加大,服役环境的不断恶化,各强场对潜水器以及它们之间的作用关系也变得越来越复杂。关于潜水器在大深度以及大应力、交变载荷作用下的表面保护研究,还基本上处于起步阶段。

研究钢质潜水器的表面防护工作是一项系统工程,科研人员可以在以下几个方面具体进行研究。

(1) 应通过调整基体钢中的有益元素和改善加工工艺的方法,使其防腐性能和耐疲劳等力学性能得到进一步的完善。

(2) 可从钢质潜水器表面涂层的跨尺度损伤方面寻找规律,研究环境因素与损伤机理之间的映射关系。这其中可利用有限元和力学分析的方法,模拟和探究钢质潜水器和不同海洋区域的流体场、应力场、温度场以及可能存在的电磁场之间的各种作用关系,从而优化阴极保护外加电流的强度与分布,并可研发集防腐、抗疲劳于一体的复合防护涂层体系。

(3) 还应针对在深海环境下基体材料和涂层的耐蚀机理和疲劳特性进行深入的理论分析,并综合考虑各种实际因素,对钢质潜水器的寿命做出合理而有效的评价与评估,建立相应的数学模型,使其得到量化的发展。

参考文献

- [1] 李颖虹,任小波. 深海的呼唤——深海技术发展现状及对策思考 [J]. 中国科学院院刊, 2011, 26(5): 561-569.
- [2] 廖又明. 载人深潜器 HOV 在海洋开发中的运用及现状——海洋考察中的 HOV 特征、用途、能力及作用 [J]. 江苏船舶, 2010, 19(5): 38-42.
- [3] 封锡盛,李一平,徐红丽. 下一代海洋机器人写在人类创造下潜深度世界记录 10912 米 50 周年之际 [J]. 机器人, 2011, 33(1): 113-118.
- [4] 段纪元. 7000 米深海载人潜水器 [J]. 中国地名, 2009, 2(11): 73-75.
- [5] 谢金鑫. 基于参数化有限元的潜水器结构优化设计 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2010.

- [6] 陆蓓,刘涛,崔维成. 深海载人潜水器耐压球壳极限强度研究[J]. 船舶力学, 2009, 8(1): 51-58.
- [7] 蔡廷文,译. 美国海军舰艇船体用钢[J]. 中外船舶科技, 2008(3): 12-17.
- [8] 麻衡,李中华,朱小波,等. 航空母舰用厚钢板的发展现状[J]. 山东冶金, 2010, 32(2): 8-10.
- [9] 曹睿,闫英杰,杜挽生,等. 一种新型980MPa高强钢的弯曲断裂机理[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(5): 696-700.
- [10] 王志奋,吴立新,孙宜强,等. 组织结构对贝氏体钢的耐腐蚀性能影响[J]. 物理测试, 2011, 29(4): 37-41.
- [11] 张佩剑,秦以钦,尹克明. 潜艇外加电流阴极保护的应用和研究概述[J]. 武汉造船, 1999, 1(1): 12-13.
- [12] 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): 60-67.
- [13] 陆璐,邢少华,闫永贵,等. 船舶腐蚀相关电磁场特征仿真研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(1): 24-28.
- [14] 杜艳霞,张国忠. 土壤电阻率对罐底外侧阴极保护电位分布的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2007, 20(1): 81-84.
- [15] 邢少华,彭衍磊,张繁,等. 压载舱阴极保护系统性能仿真及优化[J]. 装备环境工程, 2011, 8(1): 5-14.
- [16] Shreepathi Subrahmanya, Bajaj Priyansh, Mallik B P. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: role of Zn content on corrosion protection mechanism[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(18): 5129-34.
- [17] Schuerz S, Fleischanderl M, H Luckeneder G. Corrosion behavior of Zn-Al-Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment[J]. Corrosion Science, 2009(51): 2355-63.
- [18] Lin C H, Du J G. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5wt% NaCl solution[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 784-787.
- [19] Najoua Labjar, Mounim Lebrini, Fouad Bentiss. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris - (methylenephosphonic) acid[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119(1): 330-336.
- [20] Hu H L, Li N, Cheng J N, Chen L J. Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1/2): 219-224.
- [21] Lu H B, Li Y, Wang F H. Corrosion behavior and porous structure formation of sputtered Cu - Zr nanostructured films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465(1/2): 139-144.
- [22] Rosliza R, Senin H B, Wan W B, et al. Electrochemical properties and corrosion inhibition of AA6061 in tropical seawater[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 312(2/3): 185-189.
- [23] 宋利晓,张昭,张鉴清,等. 纳米结构黑镍薄膜的电沉积机理[J]. 金属学报, 2011, 47(1): 123-128.
- [24] Barranco V, Onofre E, Escudero M L, et al. Characterization of roughness and pitting corrosion of surfaces modified by blasting and thermal oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(3): 3783-93.
- [25] Wei S C, Xu B S, Liang X B, et al. Research on corrosion-resistance of high velocity arc spray coatings on surface of steel structure in splash zone environment[J]. Advanced Material Science and Technology, 2011(675/676/677): 1291-94.
- [26] 刘毅. 高速电弧喷涂在海洋浪花飞溅区钢结构腐蚀防护的应用研究[D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2010.
- [27] 付东兴. 舰船涂料与 Zn-Al-Mg-RE 涂层构建的复合涂层的耐蚀机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2007.
- [28] Liu K R, Ma P H, Pu N W, et al. Influence of silicon coating on the corrosion resistance of Zn-Al-Mg-RE-Si alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(2): 378-381.
- [29] 张舞文,马爱斌,江静华,等. 海洋工程用钢表面喷涂 Zn、Al 和 Zn-55%Al 伪合金涂层的耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 59-64.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室
Tel: (010) 6671 8541
E-mail: abcbest1001@163.com