

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书

高强度钢浪花飞溅区 点蚀行为与机理

黄彦良 余秀明 编著



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书

高强度钢浪花飞溅区 点蚀行为与机理

黄彦良 余秀明 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书对浪花飞溅区的腐蚀环境做了全面、系统和科学的阐述,并对作为未来海洋环境下钢铁构筑物材料的高强度钢腐蚀行为进行了研究。内容主要包括高强度钢在浪花飞溅区的应用、点蚀研究的必要性、点蚀机理、点蚀影响因素、点蚀研究方法、浪花飞溅区温度对点蚀的影响、浪花飞溅区腐蚀产物对点蚀的影响以及浪花飞溅区高强度钢点蚀行为。

本书可供腐蚀与防护领域的研究人员和工程技术人员阅读。同时可作为高等院校腐蚀与防护方向课程的教学参考书,也可作为高等院校化工、机械、冶金等专业开设的相关课程的参考书,并可以作为有关专业的研究生教学用书及相关人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高强度钢浪花飞溅区点蚀行为与机理/黄彦良,余秀明编著. —北京:科学出版社,2016.1

(中国腐蚀状况及控制战略研究丛书)

ISBN 978-7-03-047002-7

I. ①高… II. ①黄… ②余… III. ①高强度钢—海水腐蚀—点蚀—研究 IV. ①TG172.5

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第003959号

责任编辑:李明楠 高 微 / 责任校对:贾娜娜

责任印制:徐晓晨 / 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

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2016年1月第一次印刷 印张:9 1/2

字数:190 000

定价:68.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书
顾问委员会

主任委员：徐匡迪 丁仲礼

委员（按姓氏笔画排序）：

丁一汇	丁仲礼	王景全	李 阳	李鹤林	张 偲
金翔龙	周守为	周克崧	周 廉	郑皆连	孟 伟
郝吉明	胡正寰	柯 伟	侯立安	聂建国	徐匡迪
翁宇庆	高从堦	曹楚南	曾恒一	缪昌文	薛群基
魏复盛					

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书
总编辑委员会

总主编：侯保荣

副总主编：徐滨士 张建云 徐惠彬 李晓刚

编委（按姓氏笔画排序）：

马士德	马化雄	马秀敏	王福会	尹成先	朱锡昶
任小波	任振铎	刘小辉	刘建华	许立坤	孙虎元
孙明先	杜 敏	杜翠薇	李少香	李伟华	李言涛
李金桂	李济克	李晓刚	杨朝晖	张劲泉	张建云
张经磊	张 盾	张洪翔	陈卓元	欧 莉	岳清瑞
赵 君	胡少伟	段继周	侯保荣	宫声凯	桂泰江
徐玮辰	徐惠彬	徐滨士	高云虎	郭公玉	黄彦良
常 炜	葛红花	韩 冰	雷 波	魏世丞	

丛 书 序

腐蚀是材料表面或界面之间发生化学、电化学或其他反应造成材料本身损坏或恶化的现象,从而导致材料的破坏和设施功能的失效,会引起工程设施的结构损伤,缩短使用寿命,还可能导致油气等危险品泄漏,引发灾难性事故,污染环境,对人民生命财产安全造成重大威胁。

由于材料,特别是金属材料的广泛应用,腐蚀问题几乎涉及各行各业。因而腐蚀防护关系到一个国家或地区的众多行业和部门,如基础设施工程、传统及新兴能源设备、交通运输工具、工业装备和给排水系统等。各类设施的腐蚀安全问题直接关系到国家经济的发展,是共性问题,是公益性问题。有学者提出,腐蚀像地震、火灾、污染一样危害严重。腐蚀防护的安全责任重于泰山!

我国在腐蚀防护领域的发展水平总体上仍落后于发达国家,它不仅表现在防腐蚀技术方面,更表现在防腐蚀意识和有关的法律法规方面。例如,对于很多国外的房屋,政府主管部门依法要求业主定期维护,最简单的方法就是在房屋表面进行刷漆防蚀处理。既可以由房屋拥有者,也可以由业主出资委托专业维护人员进行防护工作。由于防护得当,许多使用上百年的房屋依然完好、美观。反观我国的现状,首先是人们的腐蚀防护意识淡薄,对腐蚀的危害认识不清,从设计到维护都缺乏对腐蚀安全问题的考虑;其次是国家和各地区缺乏与维护相关的法律与机制,缺少腐蚀防护方面的监督与投资。这些原因就导致了我国在腐蚀防护领域的发展总体上相对落后的局面。

中国工程院“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目工作的开展是当务之急,在我国经济快速发展的阶段显得尤为重要。借此机会,可以摸清我国腐蚀问题究竟造成了多少损失,我国的设计师、工程师和非专业人士对腐蚀防护了解多少,如何通过技术规程和相关法规来加强腐蚀防护意识。

项目组将提交完整的调查报告并公布科学的调查结果,提出切实可行的防腐蚀方案和措施。这将有效地促进我国在腐蚀防护领域的发展,不仅有利于提高人们的腐蚀防护意识,也有利于防腐技术的进步,并从国家层面上把腐蚀防护工作的地位提升到一个新的高度。另外,中国工程院是我国最高的工程咨询机构,没有直属的科研单位,因此可以比较超脱和客观地对我国的工程技术问题进行评估。把这样一个项目交给中国工程院,是值得国家和民众信任的。

这套丛书的出版发行,是该重大咨询项目的一个重点。据我所知,国内很多领域的知名专家学者都参与到丛书的写作与出版工作中,因此这套丛书可以说涉及

了我国生产制造领域的各个方面,应该是针对我国腐蚀防护工作的一套非常全面的丛书。我相信它能够各领域的防腐蚀工作者提供参考,用理论和实例指导我国的腐蚀防护工作,同时我也希望腐蚀防护专业的研究生甚至本科生都可以阅读这套丛书,这是开阔视野的好机会,因为丛书中提供的案例是在教科书上难以学到的。因此,这套丛书的出版是利国利民、利于我国可持续发展的大事情,我衷心希望它能得到业内人士的认可,并为我国的腐蚀防护工作取得长足发展贡献力量。

徐匡迪

2015年9月

丛书前言

众所周知,腐蚀问题是世界各国共同面临的问题,凡是使用材料的地方,不同程度地存在腐蚀问题。腐蚀过程主要是金属的氧化溶解,一旦发生便不可逆转。据统计估算,全世界每90秒钟就有一吨钢铁变成铁锈。腐蚀悄无声息地进行着破坏,不仅会缩短构筑物的使用寿命,还会增加维修和维护的成本,造成停工损失,甚至会引起建筑物结构坍塌、有毒介质泄漏或火灾、爆炸等重大事故。

腐蚀引起的损失是巨大的,对人力、物力和自然资源都会造成不必要的浪费,不利于经济的可持续发展。震惊世界的“11·22”黄岛中石化输油管道爆炸事故造成损失7.5亿元人民币,但是把防腐蚀工作做好可能只需要100万元,同时避免灾难的发生。针对腐蚀问题的危害性和普遍性,世界上很多国家都对各自的腐蚀问题做过调查,结果显示,腐蚀问题所造成的经济损失是触目惊心的,腐蚀每年造成损失远远大于自然灾害和其他各类事故造成损失的总和。我国腐蚀防护技术的发展起步较晚,目前迫切需要进行全面的腐蚀调查研究,摸清我国的腐蚀状况,掌握材料的腐蚀数据和有关规律,提出有效的腐蚀防护策略和建议。随着我国经济社会的快速发展和“一带一路”战略的实施,国家将加大对基础设施、交通运输、能源、生产制造及水资源利用等领域的投入,这更需要我们充分及时地了解材料的腐蚀状况,保证重大设施的耐久性和安全性,避免事故的发生。

为此,中国工程院设立“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目,这是一件利国利民的大事。该项目的开展,有助于提高人们的腐蚀防护意识,为中央、地方政府及企业提供可行的意见和建议,为国家制定相关的政策、法规,为行业制定相关标准及规范提供科学依据,为我国腐蚀防护技术和产业发展提供技术支持和理论指导。

这套丛书包括了公路桥梁、港口码头、水利工程、建筑、能源、火电、船舶、轨道交通、汽车、海上平台及装备、海底管道等多个行业腐蚀防护领域专家学者的研究工作经验、成果以及实地考察的经典案例,是全面总结与记录目前我国各领域腐蚀防护技术水平和发展现状的宝贵资料。这套丛书的出版是该项目的一个重点,也是向腐蚀防护领域的从业者推广项目成果的最佳方式。我相信,这套丛书能够积极地影响和指导我国的腐蚀防护工作和未来的人才培养,促进腐蚀与防护科研成果的产业化,通过腐蚀防护技术的进步,推动我国在能源、交通、制造业等支柱产业上的长足发展。我也希望广大读者能够通过这套丛书,进一步关注我国腐蚀防护技术的发展,更好地了解 and 认识我国各个行业存在的腐蚀问题和防腐策略。

在此,非常感谢中国工程院的立项支持以及中国科学院海洋研究所等各课题承担单位在各个方面的协作,也衷心地感谢这套丛书的所有作者的辛勤工作以及科学出版社领导和相关工作人员的努力,这套丛书的顺利出版离不开每一位参与者的贡献与支持。

侯保荣

2015年9月

序

海洋，它作为全球生命支持系统的一个重要组成部分，也是人类社会可持续发展的宝贵财富。海洋空间利用已从传统的交通运输，扩大到生产、通信、电力输送、储藏、文化娱乐等诸多领域。海洋钢铁构筑物和设施的服役问题，尤其是浪花飞溅区腐蚀问题若不引起重视和解决，将会危及这些建筑设施的服役寿命。目前，调查结果表明，我国海洋钢铁构筑物在浪花飞溅区仍遭受着严重的自然腐蚀问题。因此，海洋钢结构的浪花飞溅区的腐蚀与防护工作十分紧迫。

海洋环境下，腐蚀是影响钢结构材料使用寿命的主要因素。海洋环境的腐蚀问题将随海洋开发相伴而来。然而，海洋腐蚀形成了十分严酷的腐蚀环境，不仅造成各种设备、构筑物和基础设施的腐蚀损坏和功能丧失，缩短构筑物和材料的使用寿命，还造成材料、资源和能源的巨大浪费，而且还会引发油气泄漏，污染海洋环境，导致突发性灾难事故，造成人员伤亡。在非常严峻的海洋腐蚀环境中，钢铁材料也极易腐蚀。钢结构设施在海洋环境下长时间的服役，预计耐用期长达30年、50年乃至100年。人们一方面研究各种防腐蚀手段，另一方面也正在努力通过提高钢铁材料本身的耐腐蚀性能减缓腐蚀的发生。

众所周知，局部腐蚀往往比均匀腐蚀的危害性更大，会造成重大事故。在海洋环境中钢铁材料的局部腐蚀，尤其是点蚀（也称小孔腐蚀）是影响钢铁材料强度和寿命的重要因素。随着高强度钢性能的不断提高，其在整个海洋环境中的使用将成为可能，也将是一种趋势，有广阔的应用前景。浪花飞溅区的腐蚀是海洋环境各区带中最严重的，具有与其他区带不同的锈层结构，从浪花飞溅区入手对高强度钢浪花飞溅区锈层覆盖下的点蚀破坏规律及机理进行深入研究对促进高强度钢在海洋环境下的推广及安全评估有重要意义。

在中国工程院的支持下，中国科学院海洋研究所承担了中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”课题。点蚀作为一种危害性较大的局部腐蚀，研究其在浪花飞溅区机理也是本战略研究的重要内容。该书的出版将是我国腐蚀状况及控制战略研究的重要成果之一。

为进一步推动海洋防腐蚀技术的发展，推广海洋浪花飞溅区的防腐蚀技术，希望该书的出版，能使人们认识到海洋浪花飞溅区腐蚀的严重性及危害，推动防腐科研成果的转化，为国家建设服务。

侯保荣

2015年11月

前 言

本书总结了浪花飞溅区腐蚀过程中高强度钢的点蚀行为，为中国腐蚀状况及控制战略研究的重要素材。全书内容分为七章，内容主要包括高强度钢在浪花飞溅区的应用、点蚀研究的必要性、点蚀机理、点蚀影响因素、点蚀研究方法、浪花飞溅区温度对点蚀的影响、浪花飞溅区腐蚀产物对点蚀的影响以及浪花飞溅区高强度钢点蚀行为。

本书全面概述了海洋腐蚀环境的特点及高强度钢的应用情况，尤其介绍了高强度钢在海洋环境下的应用。由于浪花飞溅区是海洋环境腐蚀区带下腐蚀最严重的区域，而高强度钢又具有资源节约且使结构轻量化等优点，研究高强度钢在浪花飞溅区的腐蚀，加快其应用的步伐，对于推动国民经济的发展具有促进作用。海洋环境中钢铁材料的局部腐蚀，尤其点蚀（也称小孔腐蚀）是影响钢铁材料强度和寿命的重要因素。随着高强度钢性能的不断提高，其在整个海洋环境中的使用将成为可能，也将是一种趋势，有广阔的应用前景。因此，对高强度钢在海洋不同腐蚀区带包括浪花飞溅区的腐蚀规律和机理进行研究已势在必行，以便为将来应用提供理论基础。

在本书撰写过程中，作者在资料查阅、整理等工作中得到了丛书编委会相关人员的帮助，在此表示衷心感谢。

本书的研究内容得到国家自然科学基金 No.41276087 的资助，本书的出版得到中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”资助。

由于水平有限，时间仓促，难免存在疏漏和不足之处，恳请广大读者批评指正！

黄彦良

2015年11月

目 录

丛书序

丛书前言

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 高强度钢的应用	2
1.2.1 浪花飞溅区的海洋用钢	2
1.2.2 高强度钢在浪花飞溅区的应用	4
1.3 浪花飞溅区腐蚀破坏特征	6
1.3.1 浪花飞溅区腐蚀类型	6
1.3.2 浪花飞溅区腐蚀的影响因素	8
1.4 高强度钢浪花飞溅区点蚀研究的必要性	15
1.4.1 海洋腐蚀环境	17
1.4.2 海洋腐蚀影响因素	22
1.4.3 海洋环境下防腐蚀方法	25
1.4.4 国内外浪花飞溅区腐蚀研究	28
1.4.5 点蚀研究的必要性	38
参考文献	44
第 2 章 点蚀机理	51
2.1 引言	51
2.2 点蚀的分类	51
2.3 点蚀坑的几何特征	52
2.3.1 点蚀坑的形貌特点	52
2.3.2 点蚀形貌的演化	53
2.3.3 点蚀坑的演化	54
2.4 点蚀的萌生和发展	57
2.4.1 亚稳态点蚀的形核机理	57
2.4.2 亚稳态点蚀的生长和再钝化	58

2.4.3	亚稳态点蚀向稳态点蚀的转变	59
2.4.4	稳态点蚀的生长	60
2.5	点蚀萌生机理和稳态点蚀生长机理	62
2.5.1	点蚀萌生机理	62
2.5.2	点蚀生长机理	63
	参考文献	64
第3章	点蚀影响因素	68
3.1	环境因素对点蚀的影响	68
3.1.1	温度	68
3.1.2	介质离子	68
3.1.3	溶液中溶解的气体种类	70
3.1.4	pH	71
3.2	材质因素对点蚀的影响	71
3.2.1	夹杂物对点蚀的影响	72
3.2.2	材料表面粗糙度	72
3.2.3	合金元素	73
	参考文献	73
第4章	点蚀研究方法	78
4.1	化学浸泡法	78
4.2	极化曲线测量方法	79
4.3	电化学交流阻抗技术	80
4.4	电化学噪声法	81
4.5	激光电子散斑干涉技术	82
4.6	声发射技术	82
4.7	扫描电化学显微镜技术	82
4.8	数字图像处理技术	83
4.9	点蚀动力学	83
4.9.1	统计方法	83
4.9.2	数学模型方法	83
4.10	Kelvin 探针技术	85
	参考文献	85
第5章	浪花飞溅区温度对点蚀的影响	87
5.1	引言	87
5.2	温度对自腐蚀电位的影响	88
5.3	电化学方法研究温度对点蚀影响	90

5.3.1 循环阳极极化的影响	90
5.3.2 恒电位极化的影响	94
5.4 本章结语	97
参考文献	98
第 6 章 浪花飞溅区腐蚀产物对点蚀的影响	101
6.1 引言	101
6.2 腐蚀产物下氯离子浓度的测量及对高强度钢点蚀的影响	102
6.2.1 腐蚀产物的制备	102
6.2.2 氯离子浓度的测量方法	103
6.2.3 氯离子对高强度钢点蚀的影响	104
6.3 腐蚀产物下 pH 的测量及对高强度钢点蚀的影响	107
6.3.1 pH 的测量方法	107
6.3.2 pH 对高强度钢点蚀的影响	108
6.4 本章结语	113
参考文献	115
第 7 章 浪花飞溅区高强度钢点蚀机理	119
7.1 引言	119
7.2 高强度钢在模拟浪花飞溅区的点蚀	121
7.2.1 模拟浪花飞溅区试验一	121
7.2.2 模拟浪花飞溅区试验二	123
7.3 高强度钢在实海飞溅区的点蚀	126
7.3.1 实海浪花飞溅区试验一	126
7.3.2 实海浪花飞溅区试验二	128
7.3.3 实海浪花飞溅区试验三	130
7.4 本章结语	134
参考文献	134

第1章 绪 论

1.1 概 述

海洋是全球生命支持系统的一个重要组成部分，也是人类社会可持续发展的宝贵财富。当前，随着陆地资源短缺、人口膨胀、环境恶化等问题的日益严峻，各沿海国家纷纷把目光投向海洋，加快了对海洋的研究开发和利用。一场以开发海洋为标志的“蓝色革命”正在世界范围内兴起。世界人口的迅速增长使得陆地空间越来越拥挤，海洋空间的开发利用问题越来越受到人们的关注。

海洋资源的开发利用，在很大程度上推动了经济的发展，满足了人类向海洋要效益的愿望。海洋可利用空间包括海上、海中、海底三个部分，随着人类逐步向海洋挺进，海洋将成为人类活动的广阔空间。海洋环境不同于陆地，它的环境和生态条件有极其复杂性和特殊性。人类活动在近海和海洋表面，要抗御多变的海洋气象状况和海水运动；深海活动要能适应黑暗、高压、低温、缺氧的环境；海水的腐蚀性强，海冰的破坏性大，对工程设备材料和结构有严格的要求。因此，海洋空间资源开发对科学技术和资金投入的依赖性大、技术难度高、风险大。海洋空间利用已从传统的交通运输，扩大到生产、通信、电力输送、储藏、文化娱乐等诸多领域。交通运输方面包括海港码头、海上船舶、航海运输、海底隧道、海上桥梁、海上机场、海底管道等。生产空间有海上电站、工业人工岛、海上石油城、围海造地和海洋牧场等。通信和电力输送空间主要是海底电缆。储藏空间方面，有海底货场、海底仓库、海上油库、海洋废物处理场等。文化娱乐设施空间包括海洋公园、海滨浴场和海上运动区等。

据上所述，随着海洋开发新时代的到来，海洋工程设施的投入建设必不可少。钢铁材料因其诸多的优点，被广泛应用于海洋开发的各种设施中，钢筋混凝土结构和钢铁结构是应用最广泛的海洋设施材料。近些年来，由于海上运输、海洋能源开发、海洋工程、海港建设的迅速发展，钢铁构筑物 and 设施日益增多。据不完全统计，我国的东南沿海、珠三角、西南沿海、长三角和环渤海 5 个港口群拥有近 60 个亿吨级和千万吨级大型的港口码头，已建的海港码头的钢桩数量达数万根，已建的海上石油平台有数百座。此外，我国还在大力发展海上风电设施建设。这些大型海洋钢铁构筑物和设施的腐蚀问

题,尤其是浪花飞溅区腐蚀问题若不引起重视和解决,将会危及这些建筑设施的服役寿命。

由于海洋环境腐蚀介质和材料腐蚀行为的复杂性,虽然海洋腐蚀研究工作已经开展了多年,但人们对钢铁材料在海洋环境中腐蚀规律和机理的研究一直保持着浓厚的兴趣,以期对腐蚀的本质有更深入的了解。近年来发表的有关海洋腐蚀方面的论文仍较多^[1-9],海洋环境中钢铁的腐蚀与防护一直是国内外学术领域研究的热点^[10]。随着研究手段和仪器设备精度的提高,对腐蚀科学问题的研究也越来越细致。例如,邹妍等^[11]采用电化学技术结合 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)分析,研究了 A3 碳钢在海水中的阴极电化学行为,探讨了锈层在阴极过程中的作用,证明了锈层可以作为去极化剂参与阴极还原反应,提出了一个评价锈层参与还原反应比例的参数。一般认为碳钢在海水环境中是氧去极化腐蚀,探讨锈层在海水腐蚀阴极过程中的作用,这说明腐蚀科技工作者已不满足已经取得的海洋腐蚀理论成果,希望通过努力更详细地探索腐蚀的本质,得到腐蚀过程更清晰的图像。Kwon 等^[12]更是从原子尺度研究了铬对 β -FeOOH 结构的影响。

浪花飞溅区的腐蚀速率在海洋环境的五个区带中是最严重的,腐蚀速率为 $0.3 \sim 0.5 \text{ mm/a}$ ^[1, 13-17]。浪花飞溅区受到干湿交替、海水飞沫、阳光、大气中腐蚀性成分和良好的氧气交换等一系列外部因素的作用,同时还有钢铁材料本身的影响,使得腐蚀速率快且难以控制。国内外学者从未停止过对钢铁材料在这一区带的腐蚀规律的研究和防护技术的开发^[1, 7-9]。尽管取得了相当大的进展,但其中仍有很多科学问题需要探索,相关腐蚀过程并未完全搞清。

1.2 高强度钢的应用

1.2.1 浪花飞溅区的海洋用钢

海洋资源的开发涉及海洋码头、海洋石油平台、跨海大桥等基础设施建设和使用。近年来,钢铁材料的腐蚀导致了一些灾难性事故的发生。因此,人们一方面研究各种防腐蚀手段,另一方面也正在努力通过提高钢铁材料本身的耐腐蚀性能减缓腐蚀的发生。

各国研究者已逐渐重视耐海水腐蚀钢的研究^[18, 19],试图向钢材中添加合金元素,如 Cr、Mo、Mn,目的是提高钢的耐蚀性。耐海水钢最早开发于 20 世纪初,当时研究者发现,向钢中添加少量的磷(0.01%~0.02%)和铜(0.008%~0.49%)可显著提高钢的耐腐蚀性^[20]。美国 U.S. Steel 公司最早开发出耐海水腐蚀性较好的钢种,即“玛丽娜”(Mariner)钢,作为镍-铜-磷(Ni-Cu-P)系钢,

其屈服强度超过 345MPa, 其耐候性是含铜钢的两倍, 是普通碳钢 (铜含量不大于 0.02%) 的四倍。尤其在海洋高盐分的环境下, Ni 的添加能提高钢的耐候性^[21]。另外, 钢材中添加 Ni 还可以提高钢的韧性和强度。在浪花飞溅区, Mariner 钢的耐蚀性比碳钢高 2~3 倍, 然而, 其耐蚀性在海洋潮差区和海水全浸区并未明显改善。其中 P 含量较多, 从而导致钢的焊接性能降低, 因此, 只能限制使用在焊接性能不高的钢结构上, 如钢管桩、深水船坞、海岸围堰等。其次, 由于这种钢中含有价格较高的 Cu、Ni 等元素, 钢的成本较高, 从而在海洋开发中的广泛应用受到阻碍。

目前, 随着钢铁冶炼技术的改善和提高, 多种耐海水腐蚀性能良好的钢被开发出来, 如 JN235-345、Ni-Cu-P 钢、Cor-Ten A、10CrCuSiV、Cor-Ten B、10CrMoAl 和日本开发的 CUPLOY400-CL、MARIWELK、MARIWEL H50 等钢种。图 1-1 所示为普通碳钢和耐海水钢在海水中腐蚀速率曲线^[22]。

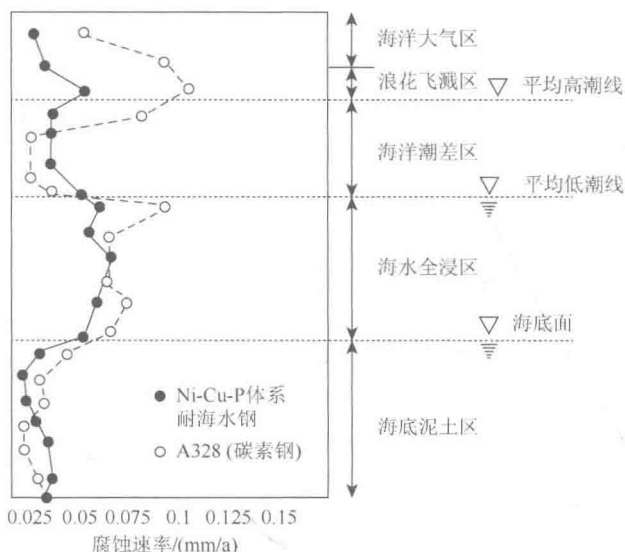


图 1-1 浪花飞溅区耐海水钢与普通碳钢腐蚀速率曲线 (暴露 9 年, 美国 Kure 海滨)^[22]

针对浪花飞溅区耐海水钢的研究, 日本富士制铁和八幡制铁公司分别在 1965 年引入美国 U.S. Steel 公司的技术, 1967 年日本川崎制铁公司也引入该技术, 开发出不仅耐海水腐蚀性能良好且焊接性能佳的耐海水腐蚀钢, 如 Cu-Cr-Al-P 系、Cu-Cr-Mo 系、Cu-Cr 系、Cr-Cu-P 系、Cr-Al 系等具有代表性的钢桩用低合金钢。这些钢的主要特征是添加 Cr 元素替代 Ni 元素, 这不仅降低了成本还由于添加了 Cr 元素而提高钢的耐蚀性。图 1-2 所示为碳钢和低合金钢在日本福山港暴露 5 年的海洋各腐蚀区带的腐蚀速率, 结果表明, 这些含 Cr 的低合金钢的耐腐蚀性能比

碳钢高 2 倍，尤其在浪花飞溅区的耐蚀性更突出^[23]。低合金钢耐蚀性提高的原因是：合金中添加的 Al 和 Cr 等元素的氧化产物形成了一层致密的保护膜，从而提高钢的耐腐蚀性能。

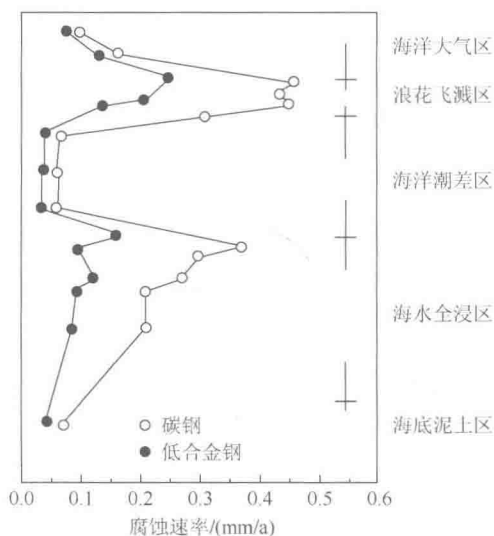


图 1-2 碳钢、低合金钢的腐蚀速率（暴露 5 年，日本福山港）^[23]

法国 Pomopey 公司的 E. Herzog 研制出 Cr-Al 系的 APS 耐海水腐蚀钢，并于 1965 年与日本 NKK 公司签订了 Cr-Al 系的 8 种 APS 钢耐海水腐蚀钢的生产技术合作^[24]。同时，德国研制出的 HSB55C 钢（Ni-Cu-Mo 系）已应用于海上平台。

现在，日本出售的耐海水腐蚀钢达十几种，可分为浪花飞溅区与海水全浸区并用钢、浪花飞溅区用钢、海水全浸区用钢。在浪花飞溅区应用的钢种有日本神户制钢所的 Taicor M50 (A. B. C)、三菱制钢的 NER-TEN50 及 60、NK 马丽尼 50 等。在浪花飞溅区耐蚀性良好的 Mariloy G、Mariloy P59 系钢常用作钢桩。

我国从 20 世纪 60 年代才开始研究耐海水腐蚀的低合金钢。当时主要是中国科学院海洋研究所、上海钢铁研究所、上海第三钢铁厂、浙江省冶金研究所、鞍山钢铁公司钢铁研究所、马鞍山钢铁公司钢铁研究所、舞阳钢铁研究所、北京科技大学等开展大量研究工作。

1.2.2 高强度钢在浪花飞溅区的应用

由于高强度钢对应力腐蚀和氢脆的敏感性较高，目前应用于海洋环境工程