

TEACHING MATERIALS FOR COLLEGE STUDENTS

高等学校教材

海洋设备腐蚀 与保护

■ 蒋官澄 张 亚 编著



YZLI0890113647



中国石油大学出版社



TEACHING MATERIALS FOR COLLEGE STUDENTS

高等学校教材

第1版 (1997) 第1次印刷

本书是根据《普通高等学校本科专业目录》中“海洋工程”专业培养方案的要求，参照《海洋工程》专业教学大纲，结合编者多年从事该课程的教学和科研工作的经验编写而成的。

本书可作为高等院校海洋工程专业的教材，也可供从事该工作的工程技术人员参考。

ISBN 7-304-03357-9

本书共分五章。第一章为绪论，介绍海洋工程的发展概况、分类及特点；第二章为海洋工程材料，介绍海洋工程材料的性能、选择及防腐；第三章为海洋工程结构，介绍海洋工程结构的类型、设计、施工及维护；第四章为海洋工程设备，介绍海洋工程设备的类型、设计、施工及维护；第五章为海洋工程安全，介绍海洋工程安全的重要性、基本原则及措施。

本书由蒋官澄、张亚主编。蒋官澄负责全书的统稿和定稿，张亚负责第一章、第二章、第四章、第五章的编写。全书由蒋官澄、张亚共同编写。全书由蒋官澄、张亚共同编写。

本书由石油工业出版社出版。本书由石油工业出版社出版。

海洋设备腐蚀与保护

蒋官澄 张亚 编 著



YZLI0890113647

中国石化大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

海洋设备腐蚀与保护/蒋官澄,张亚编著. —东营:中国石油大学出版社,2011.2

ISBN 978-7-5636-3392-0

I. ①海… II. ①蒋… ②张… III. ①海上石油开采—采油设备: 机械设备—防腐—研究 IV. ①TE95

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 020025 号

中国石油大学(华东)规划教材

书 名: 海洋设备腐蚀与保护
作 者: 蒋官澄 张 亚

责任编辑: 穆丽娜 (电话 0532—86981531)

封面设计: 九天设计

出 版 者: 中国石油大学出版社 (山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: shiyoujiaoyu@126.com

印 刷 者: 青岛锦华信包装有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社 (电话 0532—86981532, 0546—8392563)

开 本: 180×235 印张: 25.25 字数: 522 千字

版 次: 2011 年 3 月第 1 版第 1 次印刷

定 价: 39.00 元

前言

随着现代工业的建立和蓬勃发展,材料设备的腐蚀问题日益突出,这就对解决设备腐蚀问题提出了迫切的需求。可以这样说,人类从开始利用金属材料制造工具和武器时起,就面临着金属腐蚀的问题,并不断地和腐蚀作斗争。电化学、电极过程动力学、金属学等学科科学家的辛勤努力奠定了现代腐蚀科学的理论基础。特别是 Evans 的腐蚀电池理论和 Wagner 的混合电位理论,成为电化学腐蚀理论最重要的成果。20 世纪 50 年代后, Pourbaix 在发展电位 pH 平衡图中的贡献、Stern 提出的线性极化技术、其他腐蚀科学家的卓越工作,再加上先进的仪器设备和实验手段的大量采用,以及其他相关学科理论发展的推动,使腐蚀科学技术进一步得到完善、充实和提高。有些腐蚀问题在尚未在理论上彻底明了之前,在防护技术上就已经提出了许多有效的解决方法。比如阴极保护在舰船和输油输气管道上的应用、不锈钢晶间腐蚀问题的解决等。所以有人说,如果没有腐蚀科学技术的发展,现代交通(特别是航空、航海)、现代石油工业、现代能源工业要发展到今天这样的水平和规模是难以想象的。

我国海域辽阔,海岸线长达 18 000 多千米,跨越了几乎所有气候带区。随着海洋开发、港口建设、沿海核电、石油化工和大型钢铁企业的建立,使研究材料在海洋环境中的腐蚀及防护方法成为越来越紧迫的任务。《海洋设备腐蚀与保护》一书是根据船舶与海洋工程教学计划和人才培养要求编写的船舶与海洋工程学生用专业课教材。全书本着理论与实际相结合、少而精、覆盖面广、尽量反映防腐新技术和新成果的原则,从多方面系统地讲述了金属腐蚀的基本理论、测试和防腐方法。

全书内容分十二章,绪论和第一章简单介绍了腐蚀与防护的意义和金属腐蚀的一些基本概念;第二章和第三章介绍了腐蚀的热力学和动力学原理,对比了电化学腐蚀两种主要阴极过程——析氢腐蚀和吸氧腐蚀;第四章概述了海洋腐蚀的特点;第五章和第六章分别介绍了金属材料和钢筋混凝土的海洋腐蚀;第七章、第八章和第九章则介绍了腐蚀防护的方法,包括表面处理、缓蚀剂以及电化学保护;第十章和第十一章针对船舶与海洋工程专业,主要介绍了船体结构与海洋工程结构的腐蚀与保护;第十二章介绍了

腐蚀试验的方法和对腐蚀破坏的评定。

本教材全书由中国石油大学石油工程学院蒋官澄、张亚编写。全书完稿后由赵修太教授进行了全面审查,在此表示衷心的感谢。由于编者的水平有限,其中难免有不当和错误之处,恳请使用本教材的师生和广大读者批评指正。

编者

2011年1月

目 录



绪 论	1
第一章 金属腐蚀	7
第一节 金属腐蚀的基本概念	7
第二节 腐蚀的分类	8
第二章 电化学腐蚀热力学	20
第一节 腐蚀原电池	20
第二节 热力学概念	25
第三节 电位-pH 图	29
第三章 电化学腐蚀动力学	36
第一节 电极过程动力学基础	36
第二节 腐蚀速度的图解分析法	46
第三节 析氢腐蚀和吸氧腐蚀	53
第四节 钝化作用	61
第四章 海洋腐蚀	66
第一节 海水的腐蚀特点与海上腐蚀环境的分区	66
第二节 海洋中金属的局部腐蚀	72
第三节 海洋中金属的腐蚀疲劳	109
第五章 金属材料在海洋环境中的腐蚀	138
第一节 常用耐腐蚀材料	138
第二节 钢铁在海水中的腐蚀	144
第三节 海洋大气特性及其腐蚀	147
第四节 海洋用金属材料的抗腐蚀性能	150
第六章 海洋中钢筋混凝土的防腐	194
第一节 海水对混凝土的腐蚀作用	194
第二节 混凝土防海水腐蚀措施	197
第三节 钢筋混凝土的阴极保护	198

第四节 混凝土内部用钢筋及管道合金元素成分的改良	200
第七章 表面处理与涂镀层技术	202
第一节 金属表面处理	204
第二节 镀层技术	212
第三节 防腐涂料	223
第四节 内衬和包覆	257
第八章 缓蚀剂	260
第一节 缓蚀剂的分类	260
第二节 缓蚀机理	261
第三节 海水介质中缓蚀剂的应用	265
第四节 缓蚀剂测试评定方法	270
第九章 电化学保护	274
第一节 阳极保护	274
第二节 阴极保护	278
第三节 牺牲阳极的阴极保护法	282
第四节 外加电流阴极保护法	288
第五节 阴极保护新进展	293
第六节 直流杂散电流的腐蚀与防护	307
第十章 船体结构的腐蚀与保护	318
第一节 船体水下部分和交变水线区	318
第二节 船舷、甲板及上层建筑	327
第三节 船体内部结构	328
第四节 船舶水下部分的船体结构	330
第五节 船舶管系	332
第十一章 海洋工程结构的腐蚀与保护	337
第一节 海洋平台结构的腐蚀	337
第二节 海洋工程钢结构防蚀方法简介	341
第三节 海洋平台阴极保护的参数选择	344
第四节 海洋平台的牺牲阳极保护	347
第五节 海洋平台的外加电流保护	349
第六节 海洋平台的混合阴极保护	352
第七节 海洋平台的阴极保护设计	353
第八节 海洋平台常用涂料及其涂装	358
第九节 海洋平台飞溅区和潮差区的特殊防蚀措施	360
第十节 海上石油贮器与海上石油天然气管道的防护	364

第十二章	腐蚀试验的方法和对腐蚀破坏的评定.....	369
第一节	腐蚀试验方法的分类.....	369
第二节	实验室加速腐蚀试验.....	370
第三节	台架腐蚀试验.....	384
第四节	船舶条件下的实船试验.....	386
第五节	腐蚀状态的评定.....	387
参考文献		396

绪 论

一、腐蚀与防护的意义

1. 腐蚀损害

腐蚀是金属(材料)和周围环境发生化学或电化学反应而被破坏的现象,它是一种自发进行的冶金过程的逆过程,给人类带来巨大的经济损失和社会危害。

自然环境(大气、土壤、海洋、生物和微生物等)和工业介质(酸、碱、盐、工业水、熔盐、燃气等)都有可能造成材料的腐蚀,它的危害遍及所有行业,包括冶金、化工、能源、矿山、交通、机械、航空航天、信息、农业、食品、医药、海洋开发和基础设施等。除了材料、能源的消耗和设备的失效等直接损失外,腐蚀还可能进一步引起物料的污染和产品质量的下降、工艺流程的中断、装置的泄漏、爆炸和人员伤亡以及大规模的环境污染等间接损失。这类间接的腐蚀损失往往比直接损失更大,甚至难以估算。

腐蚀使大量得之不易的有用材料变成废料。由于人们无节制地开采和使用原材料,地球上的有限资源日益枯竭(见表1)。与此同时,全世界每90 s就有1 t钢腐蚀成铁锈,而炼制1 t钢所需的能源则可供一个家庭使用3个月,由此可见,腐蚀实际上是对自然资源的极大浪费。

表1 地球上重要金属资源的估计储量

金 属	储 量 /($\times 10^6$ t)	年消耗增长率 /%	可用年数 /a	乐观计算年数 /a	材料能耗 /(kW·h·kg ⁻¹)
Fe	1 $\times 10^6$	1.3	109	319	16~30
Al	1 170	5.1	35	35	约 80
Cu	308	3.4	24	24	30~40
Zn	123	2.5	18	18	15~20
Ti	147	2.7	51	51	约 200

腐蚀无时无刻不存在,所造成的后果非常严重。首先是会造成巨大的经济损失。根据惯用的估算方法,金属构筑物在一般环境下的防蚀费用约占整体成本的2%~4%,而在海洋环境中则占到10%~30%。每年因腐蚀造成的直接经济损失约占国

民生产总值的 2%~4%;因腐蚀而消耗的钢材大约占年产量的 1/3,其中,不可回收利用的占总产量的 1/10。按此比例,1995 年我国国民生产总值为 5.76×10^{12} 元,钢产量为 $9\,400 \times 10^4$ t,则我国因腐蚀造成的直接经济损失在 $1\,152 \times 10^8 \sim 2\,304 \times 10^8$ 元之间,年腐蚀报废钢材 $3\,100 \times 10^4$ t,其中 940×10^4 t 不可回收利用。仅海船,每年的钢铁消耗量就达 $500 \sim 570$ mg/m²。 50×10^4 t 级的船每年因腐蚀而消耗的钢铁为 40 t,每年因腐蚀造成的经济损失比水灾、火灾、风暴和地震等自然灾害损失的总和还大。

据化工部 1980 年对 10 个化工企业的统计,腐蚀损失约占年生产总值的 3.97%。一个大型染料厂,每年腐蚀报废的钢材超过 2 000 t,每年用于设备防腐维修、更换的费用高达 $1\,600 \times 10^4$ 元。国内年产 30×10^4 t 合成氨的中型化肥厂,每年因腐蚀报废的钢铁达 $1\,350 \sim 2\,100$ t,平均每吨氨耗钢 4.5~7 kg。

据不完全统计,至 1992 年底,中原油田已有 100 多口注水井套管腐蚀穿孔,400 多口井的套管出现问题,并有 30 多口井因腐蚀而报废;仅 1992 年,中原油田 375 口注水井因腐蚀而频繁更换油管达 4 889 t,损失资金 $2\,979 \times 10^4$ 元;有 400 多口油井因深井泵及抽油杆等井下设备的腐蚀而陆续停产;中原油田 11 座联合站因腐蚀而不同程度地改造 47 座次,生产系统腐蚀速度高达 $1.5 \sim 3$ mm/a,远远高于国家标准 ($0.076 \sim 0.125$ mm/a),全年直接经济损失超过 $7\,000 \times 10^4$ 元。腐蚀给中原油田造成的直接经济损失由 1980 年的几百万元上升到 1990 年的几千万元,间接损失在 2×10^8 元以上。最新的统计资料显示,中原油田自开发以来,因腐蚀造成的直接经济损失累计已达 5×10^8 元左右。

又如,1966 年某天然气井套管因硫化物应力腐蚀开裂,发生井喷,造成特大爆炸和人员伤亡事故,使日产百万立方米的高产气井报废;1971 年某天然气管线腐蚀断裂、爆炸,仅第一次爆炸的直接经济损失就达 7 000 万元;1979 年由环境敏感断裂引起某液化气罐爆炸,当场炸死 30 余人,重伤 50 多人;1997 年 6 月 27 日,北京某化工厂 18 个乙烯原料储罐因硫化物腐蚀发生火灾,停产达半年,直接经济损失超过 2×10^8 元,间接损失巨大;2000 年 6 月 16 日,广东某石化厂焦化装置由于高温管线硫化物腐蚀发生重大火灾,大火烧了 25 min。

海洋环境中钢筋混凝土结构的钢筋腐蚀问题也不容忽视。在 1981 年调查的华南 18 座海港钢筋混凝土码头中,因钢筋腐蚀而危及安全使用的占 89%;1985 年调查的北方港口,因钢筋腐蚀而造成混凝土结构破损的占总数的 44%。

20 世纪 60~70 年代,某些国家曾对本国的腐蚀损失进行过调查。美国宣布了 1995 年的调查结果,并对 1975 年的统计结果进行了修正。由表 2 可以看出,即使是发达国家,腐蚀造成的损失也是相当可观的。按美国腐蚀工程师协会(NACE)主席霍特伯姆(W. B. Holtabaum)的说法,美国人均腐蚀损失达 1 100 美元/(人·a)。

表 2 部分国家腐蚀损失统计

国 别	统计年份	直接损失/($\times 10^8$ 美元 $\cdot a^{-1}$)	占国民生产总值的百分数/%
美 国	1949	55	
	1960—1970	150~200	
	1975	820	4.4
	1995	8 000	4.2
前 苏 联	1969	67	2
联邦德国	1969	60	3
	1974	90	
日 本	1976—1977	92	1.8
英 国	1969—1970	32	3.5
加 拿 大	1965	10	
澳大利亚	1973	4.7~5.5	1.5
瑞 典	1968	4	1.25
芬 兰	1965	0.47~0.62	
印 度	1960—1961	3.2	

其次,腐蚀不仅造成经济上的损失,也经常对安全构成威胁。在航空航天、船舶、舰艇及机械结构方面因腐蚀造成的事故屡屡发生。1985年8月12日,日本一架波音747客机由于应力腐蚀断裂而坠毁,造成500多人死亡,直接经济损失1亿多美元。日本一艘 5×10^4 t级的矿物专用运输船,因为腐蚀破坏而突然沉没;日本沿海地区一石油厂的贮罐因腐蚀开裂使大量重油流入海面,造成该区严重污染。在美国东部快乐岬和卡诺加之间的一座铁桥,使用了40年后塌落在俄亥俄河中,致使46人丧生。美国国家标准局和商业部的专家们对残骸作了检查,发现受力部分出现超过3 mm的蚀孔,缺口处钢材的抗断强度显著降低,致使蚀孔处发生应力腐蚀开裂(SCC)而酿成灾难性事故。

近30年来,海洋腐蚀向人类敲响了警钟。1980年3月,在北海埃科菲斯油田上作业的“亚历山大·基定德”号钻井平台,在8级大风掀起的高6~8 m的海浪的反复冲击下,5根巨大桩腿中的D号桩腿因6根主撑管先后断裂而发生剪切断裂,万余吨重的平台在25 min内倾倒,使123人遇难,造成近海石油钻探史上罕见的灾难。挪威事故调查委员会检查报告表明,D号桩腿上的D-6主撑管首先断裂。该主撑管曾经开过一个直径325 mm的孔,并焊上一个法兰,准备安装平台定位声呐装置,实际上后来并未安装,开裂就是从这个法兰角上的6 mm焊缝处开始的,裂纹在海浪与载荷的反复作用下不断扩展,最后导致平台沉没。

化工厂的腐蚀事故更多,如贮酸槽穿孔泄漏,造成重大环境污染;管道和设备的跑、冒、滴、漏,不但严重污染生产环境,有毒气体(如氯、硫化氢、氰化氢等)的泄漏更危及工作人员和附近居民的生命安全。

因此,腐蚀对安全和环境的危害决不可忽视。

腐蚀是阻碍新技术发展的重要因素。在一项新技术、新工艺、新产品的实现过程中,往往会遇到腐蚀问题,只有解决了棘手的腐蚀问题,这些新技术、新工艺、新产品才能得以发展。工业史上有许多例子,如铅室法硫酸工业在找到了耐稀硫酸的铅材之后才得以发展;发明了不锈钢以后,生产硝酸和应用硝酸的工业才蓬勃兴起;近代,美国人在实施登月计划的过程中,遇到一个严重的腐蚀问题,盛 N_2O_4 (氧化剂) 的容器是用钛合金(6%Al, 4%V)制成的,试验中几小时就破裂,经查是应力腐蚀所致,后来科学家们找到了防止腐蚀破裂的方法,即在氧化剂中加入少量水或加入 0.6%NO 作为缓蚀剂,控制应力腐蚀,从而克服了障碍,人类才登上月球。

在现在和未来的高新技术发展过程中,还会不断遇到各种新的腐蚀问题,而且是越来越困难的问题,例如化学、能源(包括核能)、航天工业等都有向高温、高压方向发展的趋势,这样可获得更高的生产率、更快的生产速度和更低的生产成本,但高温高压却会造成更加苛刻的腐蚀环境。早期的喷气机油泵温度约为 790°C , 现在已达到 1100°C 左右,这就需要能适应高温、高速的新材料。由于石油和天然气的短缺,特别是我国,利用蕴藏量巨大的煤转化为气体或液体燃料是有重大意义的,但这会遇到一连串的难题,如高温(超过 1650°C)、高压、粉尘的磨损腐蚀,硫化氢与加氢引起的氢腐蚀,以及适应高温、高速、高腐蚀的泵阀和庞大的容器等。如果解决了这一系列问题,则可能获得廉价的液化煤和气化燃料,我国乃至世界的经济面貌将大为改观。

地球只有薄薄的一层外壳贮藏着可用的矿藏,而金属矿的贮量是有限的,并且越来越少。人类花费大量劳动、消耗相当多的能量而获得的金属材料,多数在自然条件(大气、天然水体、土壤)或人为条件(酸、碱、盐及其他介质)下每时每刻都因发生腐蚀而消耗,变成无用的、不能回收的、散碎的氧化物,致使整个配件、机械、设备和装置报废。因此,腐蚀加速了自然资源的耗损和浪费。

2. 腐蚀控制的意义

实践告诉人们,若充分利用现有的防腐蚀技术,广泛开展防腐蚀教育,并采用严格的防蚀设计与科学管理方法,则因腐蚀造成的经济损失中有 30%~40% 是可以避免的。另外仍有一半以上的腐蚀损失在目前尚没有一种行之有效的防蚀方法来避免,需要今后加强腐蚀基础理论与工程应用研究予以控制。可见,防腐蚀工作的潜在经济价值与综合效益是不可忽视的。

作为防腐蚀工程技术人员,除掌握先进实用的防腐蚀理论与技术外,还需要宣传腐蚀的危害性,普及防腐蚀基础知识,引起有关部门乃至全社会的重视,同心协力控制腐蚀,使腐蚀损失降到最低程度。

二、腐蚀的定义、腐蚀环境与腐蚀学

关于腐蚀的定义,学术界争议颇多。早期的提法是“金属和周围介质发生化学或电

化学作用而导致的消耗或破坏,称为金属的腐蚀”。这一定义的缺陷是没有包括非金属材料。事实上,非金属材料(如混凝土、塑料、橡胶等)在介质的作用下也会发生消耗或破坏。另外,有人认为生物作用和某些物理作用引起的材料破坏也属于腐蚀的范畴。

目前腐蚀界多数人采用的定义是:“材料在环境作用下引起的破坏或变质称为腐蚀。”除此之外,国外还有采用“除了单纯机械破坏以外的材料的一切破坏”、“冶金的过程”等。对于人们最关注的金属材料而言,比较确切而实用的腐蚀定义为:金属材料与环境相互作用,在界面处发生化学、电化学和(或)生化反应而引起破坏的现象。

同任何破坏效应一样,它的“害”和“利”取决于人们的意愿。一方面,对于材料腐蚀来说,结构部件的腐蚀是有害的,这是一种导致严重损害的材料失效方式;另一方面,利用腐蚀现象进行金属材料的电化学加工和表面氧化、磷化、钝化处理,制备信息硬件的印刷线路,制取奥氏体不锈钢粉末等,这类腐蚀却对材料的应用与开发有利。

腐蚀环境泛指影响材料腐蚀的一切外界因素,包括化学因素、物理因素和生物因素。化学因素指介质的成分与性质,如溶液成分、pH 值、pE 值、溶解氧及物相等;物理因素指介质的物理状态与作用场,如温度、压力、速度、机械作用(冲击、摩擦、振动、张力等)、辐射强度及电磁场强度等;生物因素指生物种类、菌落活动特性及代谢产物,如细菌、粘膜、藻类、附着生物及其排泄物和污损等。

从实际情况出发,也可将腐蚀环境分为介质性环境和作用性环境。介质性环境指材料所处的周围介质,如湿的或干的、热的或冷的、淡的或咸的、化学的或生物的,以及土壤、大气、水膜、烟气、熔盐、液体金属、食品、饮料等;作用性环境指材料所受外界作用,如应力、疲劳、振动、湍流、冲击、摩擦、空泡、辐射等。

腐蚀学是研究腐蚀的学科,可划分为微观和宏观两个分支。微观腐蚀学着眼于腐蚀现象的微观分析,建立腐蚀理论,在它的指导下开发防蚀技术,即材料的腐蚀与防护。微观腐蚀学体系包括腐蚀科学和防蚀技术,是处理环境与材料之间的交互作用问题。这一分支的内容就是本书讲述的腐蚀工程。

宏观腐蚀学着眼于从整体上分析腐蚀问题,即将腐蚀现象的整体作为研究对象,考察它与社会环境的交互作用以及腐蚀学的经济与社会效应。宏观腐蚀学是自然科学与社会科学之间的交叉科学,强调腐蚀学的经济效益和社会效应。这一分支的主要内容是以方法论为指导,以腐蚀教育为基础,以腐蚀经济为核心,以科学研究与技术开发为未来,以腐蚀管理为保证。

三、腐蚀工程

腐蚀工程包括腐蚀原理和防护技术两部分。腐蚀原理是从热力学和动力学方面解释和论述腐蚀的原因、过程和控制。防护技术泛指防止或延缓腐蚀损害所采用的有效措施,大体上有以下几种:

- (1) 选择材料,根据使用环境合理选用各类金属材料或非金属材料;

(3) 表面处理技术,如磷化、氧化、钝化及表面转化膜技术;

(5) 调节环境,即改善环境介质条件,如在封闭式循环体系中使用缓蚀剂、调节 pH

(6) 正确设计与施工,从工程与产品设计开始就应考虑腐蚀问题,如正确选材与配

由此可见,腐蚀工程涉及的专业知识领域很广,主要有冶金、材料、机械、表面处理、化学、化工、电子、生物和环境科学等。

第一章 金属腐蚀

金属腐蚀给国民经济造成了巨大的经济损失,甚至带来灾难性的事故,浪费了宝贵的资源与能源,而且污染了环境。但是如果采取适当的防腐蚀措施,在一定程度上,腐蚀是可以得到控制的,经济损失是可以减少的,有些腐蚀事故是可以避免的。金属结构的腐蚀与防护是一门融合了多种学科的新兴边缘学科,它的理论和实践与金属学、化学、电化学、物理学、工程力学、生物学和医学等密切相关。数十年来,它的发展与成就是相当引人注目的。

第一节 金属腐蚀的基本概念

金属腐蚀是研究金属材料在其周围环境作用下发生破坏以及如何减缓或防止这种破坏的一门科学。金属材料是应用广泛的工程材料,但在使用过程中,它们常受到不同形式直接或间接的破坏,其中最重要最常见的破坏形式为断裂、磨损和腐蚀。对这三种主要破坏形式的研究已分别发展成为三个独立的边缘性学科。

断裂是指金属构件受力超过其弹性极限或塑性极限而发生的破坏。从不同角度可分为脆性断裂、塑性断裂、沿晶断裂、穿晶断裂、机械断裂等。断裂致使构件失效,但金属材料本身还可重新熔炼再用。

磨损是指金属表面和与其相接触的物体或其周围环境发生相对运动,因摩擦而产生的损耗或破坏,它是一个渐变的过程。有时磨损了的零件还可修复,例如,用刷镀可修复轻微磨损的轴。

腐蚀是指金属在其周围环境作用下引起的破坏或变质现象。从不同角度,曾对腐蚀下过不同的定义,例如:

- (1) 材料因与环境反应而引起的损坏或变质;
- (2) 除了单纯机械破坏之外的材料的一切破坏;
- (3) 冶金过程的逆过程;
- (4) 材料与环境的有害反应。

定义(1)和(2)用于区别单纯的机械破坏,如机械断裂和磨损,但包括应力腐蚀断裂、氢致滞后断裂和磨蚀等;定义(3)说明腐蚀产物的组成接近于冶炼该金属的矿石,说明腐蚀过程在热力学上的自发性;定义(4)说明,某些情况下腐蚀还未严重到使材料破

坏的程度,但都足以降低材料的使用性能,引起麻烦并造成损失,如金属失泽或变色等锈蚀现象。以上这些定义,除(3)外,实际上包括了金属和非金属在内的所有材料。的确,非金属也存在腐蚀问题,例如砖石的风化,木材的腐烂,油漆、塑料和橡胶的老化等都是腐蚀问题,同样需要研究和解决。由于金属和非金属材料在腐蚀原理上差别很大,故本书只涉及金属的腐蚀问题。考虑到金属腐蚀的本质,国际标准化组织(ISO)为统一学术界的交流,对腐蚀一词赋予了新的定义;我国原石油部标准 SYJ 30—87 采用了 ISO 标准对腐蚀一词所下的定义,同时还包括了环境所受到的破坏,此定义为:“金属与环境间的物理-化学的相互作用,造成金属性能的改变,导致金属、环境或由其构成的一部分技术体系功能的损坏。”

第二节 腐蚀的分类

一、腐蚀的分类方法

由于腐蚀领域广而且内容多种多样,因此有不同的分类方法。最常见的是从下列不同角度分类:腐蚀环境、腐蚀机理、腐蚀形态类型、金属材料、应用范围或工业部门、防护方法。

从腐蚀分类观点可见,按腐蚀环境分类最合适,可分为大气腐蚀、水腐蚀、土壤腐蚀、化学介质腐蚀。这同时意味着按腐蚀机理分类:潮湿环境下属电化学机理;干燥气体中为化学机理。另外,各种腐蚀试验研究方法主要取决于腐蚀环境。不同的腐蚀形态类型,如点蚀、应力腐蚀断裂等,属进一步的分类。按各种金属材料分类,在手册中是常见和实用的,但从分类学观点来看,效果不是很好。按应用范围或工业部门分类,实为按环境分类的特殊应用。按防护方法分类,则是从防腐蚀出发,根据采取措施的性质和限制腐蚀的方法进行分类,如:

- (1) 改变金属材料本身的特征。如改变材料的成分或组织结构,研制耐蚀合金。
- (2) 降低腐蚀介质的腐蚀能力。如加入缓蚀剂、改变介质的 pH 值等。
- (3) 改变金属/介质体系的电极电位。如阴极保护和阳极保护等。
- (4) 借助表面涂层把金属与腐蚀介质分开。

二、按腐蚀环境分类

按照腐蚀环境,可分为大气腐蚀、水腐蚀、土壤腐蚀及化学介质腐蚀。海上油气设施的腐蚀问题与海洋环境存在密切的关系,下面详细阐述这几类腐蚀:

1. 大气腐蚀

在腐蚀学科中,常把大气分为工业大气、海洋大气和农村大气 3 类。其中以海洋大气腐蚀最为严重,工业大气次之,农村大气最轻。日常生活中,常可看到海边城市中的

自行车圈锈蚀比内陆的严重得多。文献中介绍钢在海岸的腐蚀比在沙漠中大 400~500 倍;离海岸 24 m 的钢试样比离海洋 240 m 的腐蚀快 12 倍;工业大气比沙漠区的腐蚀可能大 50~100 倍。

工业大气的腐蚀性超过农村大气,其主要原因是空气污染严重,含有大量的腐蚀性气体,如 SO_2 , CO_2 和 NO_x 等。海洋大气因含有盐分及海水的蒸发而使其腐蚀性较工业和农村大气都严重。

大气腐蚀几乎也是一种电化学过程。对于大气的腐蚀性,不能只看某些腐蚀性气体的含量和降尘量大小,如沈阳大气污染中 SO_2 最大质量浓度达 1.38 mg/m^3 ,降尘量高达 953 mg/m^2 ,5 年合计相对湿度(RH)不低于 70% 的日数为 619 d;上海大气中 SO_2 的最大质量浓度为 0.19 mg/m^3 ,5 年合计相对湿度不低于 70% 的日数为 1 162 d,且气温比沈阳高;而广州大气中 SO_2 的最大质量浓度为 0.14 mg/m^3 ,5 年合计相对湿度不低于 70% 的日数为 893 d。实验结果表明,腐蚀以上海最为严重,广州次之,沈阳最轻。这是因为上海平均气温比沈阳高,而腐蚀介质含量又比广州高。由此可见,大气腐蚀是综合作用的结果。

影响大气腐蚀的主要因素是湿度、工业污染和盐分含量。

(1) 湿度。大气腐蚀环境中,湿度对腐蚀性的影响起着决定性作用。空气中相对湿度的大小决定了大气中金属腐蚀的速度。通常存在着临界相对湿度,即金属腐蚀速度突然上升时的相对湿度。研究表明,当 $\text{RH} > 65\%$ 时,物体表面附着 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 厚的水膜,如果水膜中溶解有酸、碱、盐,则会加速大气腐蚀(图 1-1)。空气中相对湿度愈高,金属表面上的水膜愈厚。一般因降水造成干湿交替的情况下腐蚀性最强。

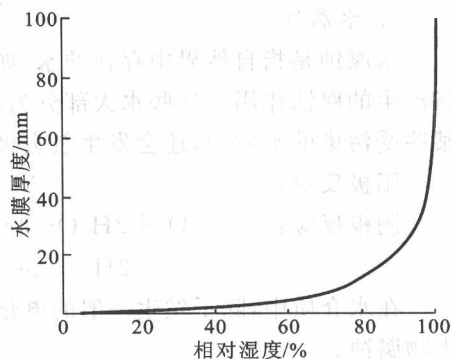


图 1-1 相对湿度对水膜厚度的影响

水膜中溶解的腐蚀性物质除氧外,还有硫的氧化物 SO_x (主要是 SO_2), CO_2 和氯化物。在城市大气中 SO_2 的沉积速度可达 $100 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;在工业大气中可达 $200 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;农村大气在 $10 \sim 30 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 之间。大气中 CO_2 的体积分数为 $0.03\% \sim 0.05\%$,水膜中 CO_2 的摩尔浓度约在 10^{-5} mol/m^3 数量级。另外,在海洋大气中,氯化物沉积速度一般在 $0.3 \sim 300 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d}) \text{Cl}^-$ 范围内。

(2) 工业污染。工业大气中的工业废气污染程度决定了它的腐蚀性。工业废气中含有大量的 SO_x , NO_x , CO_2 , CO , Cl_2 , H_2S , NH_3 等,这些气体可在大气中形成酸雨,危害很大。

(3) 盐分含量。在海洋大气中,离海越近,氯化物含量越高,大气的腐蚀性越严重。