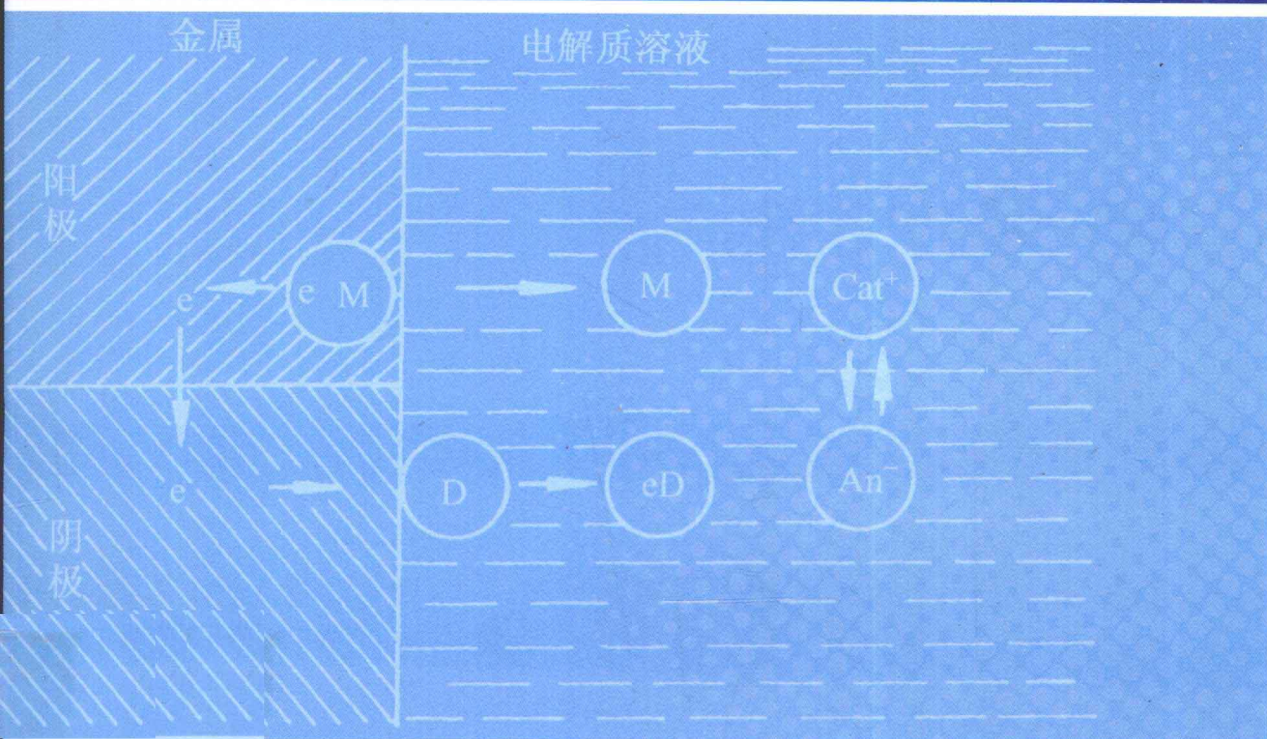


高荣杰 杜敏 编著

HAIYANG FUSU

YU FANGHU JISHU

海洋腐蚀 与防护技术



高荣杰 杜敏 编著

HAIYANG FUSHI
YU FANGHU JISHU

海洋腐蚀 与防护技术



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书主要讲述海洋环境的腐蚀原理、防护技术和腐蚀试验方法。根据知识结构可以分为三大部分：第一部分是基础腐蚀理论，包括腐蚀分类、电化学腐蚀热力学、电化学腐蚀动力学、电化学测量技术；第二部分是防护技术，包括常用耐蚀材料及其在海洋环境中的耐蚀性、表面处理与涂层技术、缓蚀剂、电化学保护和海洋生物污损与防污技术；第三部分包括腐蚀试验方法，腐蚀检测、监测与评价等。

本书内容丰富，实用性强，为广大师生提供了一本很好的关于腐蚀与防护的参考书，构建了一个较为完整的腐蚀与防护技术知识体系，也可供从事海洋腐蚀与防护工作的工程技术人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

海洋腐蚀与防护技术/高荣杰，杜敏编著. —北京：
化学工业出版社，2011.8

ISBN 978-7-122-11778-6

I. 海… II. ①高…②杜… III. ①海水腐蚀②金属材料-防腐 IV. ①TG172.5②TG174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 133485 号

责任编辑：宋林青

文字编辑：陈 雨

责任校对：周梦华

装帧设计：史利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14 $\frac{3}{4}$ 字数 375 千字 2011 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：35.00 元

版权所有 违者必究

前 言

金属材料在海洋中的腐蚀相当严重。目前全世界每年因腐蚀造成的经济损失高达数万亿美元。据不完全统计,2000年美国的腐蚀损失高达3000多亿美元,我国2008~2010年的年均腐蚀损失约1万亿人民币,折合近1600亿美元,约占我国国民生产总值的4%。由于独特的腐蚀特性,海洋环境中的腐蚀约占腐蚀总量的1/3,这比每年因水灾、风灾、火灾、地震等自然灾害造成的损失总和还要大。2010年我国的海洋经济总产值为3万2千亿,占国民生产总值的11%还多,随着我国海洋经济的迅猛发展和海洋开发的深入,海洋腐蚀与防护也越来越受到人们的关注。

欲选择适合于海洋工程的金属材料,必须了解它的腐蚀行为、腐蚀机理以及相应的防腐技术,加强腐蚀控制,减少金属材料的损耗,防止地球上有限的矿产资源过早地枯竭和避免设备在海洋环境中遭到过早的或意外的破坏。目前虽然有一些关于海洋腐蚀的专论,但却没有一本既包括必要基础理论知识,又含有近代防护方法、防护设计和工程监/检测实用知识,既适合于广大师生又对工程技术人员有较好指导作用的参考书。

本书主要讲述海洋环境的腐蚀特点与防护技术,兼顾其他重要的腐蚀知识和实际工程常用的监/检测方法。全书分为三个部分:第一部分基础腐蚀理论,包括腐蚀分类、电化学腐蚀热力学、电化学腐蚀动力学、电化学测量技术四章;第二部分腐蚀防护技术,包括常用耐蚀材料及其在海洋环境中的耐蚀性、表面处理与涂层技术、缓蚀剂、阴极保护和海洋防污损技术五章;第三部分包括腐蚀试验方法和腐蚀检测、监测与评价两章。

本书的一些内容是作者及同事多年教学、科研与实际工程工作的经验总结,也参考了大量参考书,如《金属材料的海洋腐蚀与防护》、《腐蚀实验方法与防腐蚀检测技术》、《电化学理论与应用》等,在此,感谢上述参考书的作者。参考书及参考文献已在本书中叙述,在此不一一列举。

中国海洋大学张静博士参与第7章资料整理与编写,王庆璋教授帮助搜集、整理、提供了大量的工程实用资料;在本书的撰写过程中,还得到了许多同志的鼓励和帮助,在此谨表示衷心的感谢。

本书虽经多次修改和一再校阅,书中不妥和疏漏之处在所难免,敬请读者批评指正,以俟再版时订正。

编者

2011年6月

目 录

0 绪论	1	第3章 电化学腐蚀动力学	32
0.1 腐蚀与防护的意义	1	3.1 电化学腐蚀过程——电极过程动力学基础	32
0.1.1 腐蚀损害	1	3.1.1 电极过程的特征	32
0.1.2 腐蚀控制的意义	4	3.1.2 电化学极化过程	35
0.1.3 控制腐蚀危害的途径	5	3.1.3 浓差极化过程	39
0.2 腐蚀定义、腐蚀环境与腐蚀学	5	3.1.4 混合极化过程	40
0.3 腐蚀工程	6	3.2 腐蚀速率的图解分析法	41
0.4 本书的内容	6	3.2.1 埃文斯图示法	41
第1章 腐蚀分类	7	3.2.2 极化曲线法	42
1.1 按腐蚀形态分类	7	3.3 钝化作用	46
1.1.1 电偶腐蚀	7	3.3.1 钝化现象	46
1.1.2 小孔腐蚀	7	3.3.2 钝化原因	46
1.1.3 缝隙腐蚀	8	3.3.3 具有钝化作用时的极化曲线	47
1.1.4 晶间腐蚀	9	3.3.4 介质氧化能力和阴极极化对钝化的影响	47
1.1.5 选择性腐蚀	10	3.3.5 活性离子和温度对钝化的影响	48
1.1.6 磨损腐蚀	10	3.3.6 钝化作用的应用——阳极保护	48
1.1.7 应力腐蚀破裂	11	第4章 电化学测量技术	52
1.1.8 腐蚀疲劳	11	4.1 电化学测量技术的实验装置	52
1.1.9 氢损伤	11	4.1.1 电极	52
1.2 按腐蚀机理分类	12	4.1.2 电解池	52
1.2.1 化学腐蚀	12	4.1.3 电位、电流的测量	53
1.2.2 电化学腐蚀	12	4.2 稳态极化曲线的测量	54
1.3 按腐蚀环境分类	14	4.2.1 稳态与暂态	54
1.3.1 大气腐蚀	14	4.2.2 控制电位法和控制电流法	56
1.3.2 水腐蚀	15	4.3 稳态极化法测定金属腐蚀速率的数 据解析方法	57
1.3.3 土壤腐蚀	18	4.3.1 金属电化学腐蚀速率基本方程	57
1.3.4 化学介质腐蚀	19	4.3.2 Tafel 直线外推法测定金属腐蚀 速率	59
第2章 电化学腐蚀热力学	20	4.3.3 线性极化法测定金属腐蚀速率	59
2.1 腐蚀原电池	20	4.3.4 弱极化法测定金属腐蚀速率	60
2.2 热力学概念	23	4.4 暂态法测定金属腐蚀速率	61
2.2.1 自由能	23	4.4.1 恒流充电法	61
2.2.2 平衡电位和标准电位	23	4.4.2 断电流法	64
2.2.3 腐蚀原电池电动势	25	4.4.3 方波电流法	65
2.3 电位-pH 图	26	4.4.4 方波电位法	66
2.3.1 理论电位-pH 图的绘制步骤	26	4.4.5 线性扫描法	66
2.3.2 电位-pH 图在腐蚀与防护中的 应用	29	4.5 交流阻抗谱法	67
2.3.3 电位-pH 腐蚀状态图	29		
2.3.4 电位-pH 图的适用性和应用 限制	30		

4.5.1 电化学阻抗谱的基本知识	67	7.1.1 按照作用机理分类	117
4.5.2 电化学控制引起的阻抗	68	7.1.2 按照成分分类	117
4.5.3 含有浓差极化引起的交流阻抗	69	7.1.3 按照应用环境分类	117
4.6 循环伏安法	69	7.1.4 按照缓蚀剂膜分类	118
第5章 常用耐蚀材料及其在海洋环境		7.2 缓蚀机理	118
中的耐蚀性	71	7.2.1 电化学理论	118
5.1 常用耐蚀材料分类	71	7.2.2 吸附理论	119
5.1.1 钢铁材料	71	7.2.3 成膜理论	119
5.1.2 铜与铜合金	72	7.3 缓蚀剂测试评定方法	120
5.1.3 铝与铝合金	73	7.3.1 失重试验	121
5.1.4 钛与钛合金	73	7.3.2 电化学测定方法	121
5.1.5 镍与镍合金	73	7.3.3 物理分析技术	123
5.1.6 铅与铅合金	73	7.3.4 量子化学计算	123
5.1.7 其他有色金属	73	7.4 海洋环境中缓蚀剂的应用	123
5.1.8 碳系列材料	73	7.4.1 海水介质中碳钢缓蚀剂	123
5.1.9 硅酸盐系材料	74	7.4.2 海水介质中有色金属缓蚀剂	126
5.1.10 有机玻璃	74	7.4.3 油气田中抑制 CO ₂ 腐蚀的缓	
5.1.11 塑料	74	蚀剂	128
5.1.12 橡胶	75	第8章 阴极保护	135
5.2 海洋环境中材料的耐蚀性	75	8.1 阴极保护原理	135
5.2.1 钢铁	75	8.1.1 基本原理	135
5.2.2 铜与铜合金	77	8.1.2 阴极保护的种类及特点	136
5.2.3 铝与铝合金	78	8.1.3 阴极保护的主要参数	136
5.2.4 钛与钛合金	79	8.1.4 阴极保护的影响因素	137
5.2.5 锌及锌合金	79	8.2 牺牲阳极阴极保护法	138
5.2.6 镁及镁合金	80	8.2.1 牺牲阳极的性能及种类	138
5.2.7 镍与镍合金	80	8.2.2 牺牲阳极阴极保护设计	140
5.2.8 其他有色金属及其合金	83	8.2.3 应用举例	141
第6章 表面处理与涂层技术	85	8.3 外加电流阴极保护法	146
6.1 金属表面处理	85	8.3.1 外加电流阴极保护系统特点	146
6.1.1 铝及铝合金的阳极氧化	85	8.3.2 外加电流保护系统的组成	146
6.1.2 钢铁的氧化和磷化	88	8.3.3 外加电流阴极保护系统设计	148
6.1.3 镁合金及其表面处理	90	8.3.4 应用举例	149
6.1.4 钛合金及其表面处理	94	8.4 阴极保护新进展	149
6.2 镀层技术	97	8.4.1 牺牲阳极的发展	149
6.2.1 电镀	97	8.4.2 辅助阳极的发展	150
6.2.2 化学镀	104	8.4.3 参比电极的发展	150
6.2.3 热浸镀和热喷涂	109	8.4.4 外加电流阴极保护的发展方向	151
6.3 防腐涂料	111	8.4.5 阴极保护工程计算机辅助设计	
6.3.1 涂料的组成与分类	111	——专家库系统	151
6.3.2 海洋环境中常用涂料及其发展	112	8.4.6 阴极保护设计中的数值计算方法	154
6.3.3 涂料的使用方法——涂装工艺	113	8.5 直流杂散电流的腐蚀与防护	161
6.3.4 达克罗	114	8.5.1 管道杂散电流的腐蚀与防护	161
第7章 缓蚀剂	117	8.5.2 排流保护法的种类	165
7.1 缓蚀剂的分类	117	8.5.3 船体杂散电流的腐蚀与防护	167

第 9 章 海洋防污损技术	170	10.4 常用腐蚀评定方法	202
9.1 海洋污损的危害	170	10.4.1 表观检查	202
9.2 防生物污损方法	170	10.4.2 重量法	203
9.2.1 涂覆防生物污损涂料	170	10.4.3 失厚测量与孔蚀深度测量	206
9.2.2 施加液态氯	171	10.4.4 气体容量法	206
9.2.3 电解海水防污	171	10.4.5 电阻法	208
9.2.4 电解重金属	171	10.4.6 力学性能与腐蚀评定	209
9.2.5 铜合金覆膜	171	10.4.7 溶液分析与指示剂法	210
9.2.6 其他物理方法	171	第 11 章 腐蚀检测、监测与评价	211
9.3 防污涂料	171	11.1 失重挂片	211
9.3.1 防污涂料的分类	172	11.2 测厚法	211
9.3.2 防污剂	172	11.2.1 超声波测厚法	212
9.3.3 防污涂料的研究方向	173	11.2.2 磁感应测厚	212
9.3.4 防污涂料的国内发展状况	174	11.2.3 涡流测厚	212
9.4 电解防污技术	175	11.3 线性极化法 (LPR)	212
9.4.1 电解海水制氯防污	175	11.3.1 测定原理	212
9.4.2 海水中电解铜-铝阳极防污、防腐	175	11.3.2 测定系统类型	213
9.4.3 海水中电解氯-铜联合防污、防腐	177	11.3.3 线性极化技术特点	213
第 10 章 腐蚀试验方法	178	11.4 电阻探针法	213
10.1 腐蚀试验方法的分类	178	11.4.1 测量原理	213
10.1.1 实验室试验	178	11.4.2 电阻探针的种类	214
10.1.2 现场试验	179	11.4.3 技术特点	214
10.1.3 实物试验	179	11.5 电化学噪声法	214
10.2 试验设计与试验条件控制	179	11.6 旁路检测法	215
10.2.1 腐蚀试验设计的基本考虑	179	11.6.1 旁路式管道内腐蚀监测系统的构成	215
10.2.2 试样	180	11.6.2 旁路式管道内腐蚀监测系统的原理	215
10.2.3 试验介质	181	11.6.3 旁路式管道内腐蚀监测系统作用及优点	215
10.2.4 环境条件	184	11.7 阴极保护的微机监测技术	218
10.2.5 分段试验法	185	11.7.1 阴极保护检测系统	218
10.3 试验方法举例	186	11.7.2 应用效果与发展	221
10.3.1 模拟全浸试验——常规实验室腐蚀方法之一	186	11.8 新型方法	222
10.3.2 孔蚀试验	186	11.8.1 FSM 技术	222
10.3.3 盐雾试验	190	11.8.2 “智能猪”检测系统	222
10.3.4 大气暴露试验	191	11.8.3 硫酸盐还原菌检测	223
10.3.5 海水腐蚀试验	194	11.8.4 总铁与亚铁含量测定法	224
10.3.6 海上平台阴极保护节点模拟试验研究	196	主要符号说明	225
10.3.7 海管阴极保护效果实验室模拟试验	199	参考文献	228

0 绪 论

0.1 腐蚀与防护的意义

0.1.1 腐蚀损害

腐蚀是材料受环境的作用而发生的破坏或变质从而失去原有功能的一种现象。腐蚀的主体——材料包括各种金属和非金属材料。材料腐蚀问题涉及国民经济的各个领域，包括：能源（石油、天然气、煤炭、火电、水电、核电、风电等），交通（航空、铁路、公路、船舶、航运等），机械，冶金（火法、湿法、电冶金、化工冶金等），化工（石油化工、煤化工、精细化工、制药工业等），轻工，纺织，城乡建设，农业，食品，电子，信息，海洋开发等，还有尖端科技和国防工业。凡是使用材料的地方，都存在不同形式和不同程度的腐蚀问题。可以说腐蚀无处不在，所造成的后果也十分严重，可以从以下几个方面说明腐蚀的危害。

（1）会造成巨大的经济损失

腐蚀造成的经济损失可分为直接损失和间接损失。直接损失主要包括：更换设备和构件费、修理费和防蚀费等。间接损失则包括：停产损失、事故赔偿、腐蚀泄漏引起产品的流失、腐蚀产物积累或腐蚀破损引起的效能降低以及腐蚀产物导致成品质量下降等所造成的损失。其中间接损失远远大于直接损失，且难以估计。

腐蚀损失评价常用 Uhlig 方法（从制造和生产方面推算），Hoar 方法（从各个使用领域推算，源自英国人 T. P. Hoar），Battelle 方法（从国家或地区的经济活动领域划分推算）。根据惯用的估算方法，金属构筑物在一般环境下的防腐蚀费用约占整体成本的 2%~4%，而在腐蚀因素较多的海洋环境中则达到 10%~30%。这一点在致力开发海洋资源、发展海洋蓝色经济的今天，海洋腐蚀及其防护彰显其重要性。

据统计，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 3%~5%，其上限包含了间接经济损失；因腐蚀消耗的钢材大约为年产量的 1/3，其中占总产量的 1/10 是不可回收利用的。2009 年我国国民生产总值为 33.5 万亿元，按最低比例 3% 计算，则我国因腐蚀造成的经济损失高达 1 万亿；2009 年我国粗钢产量近 5700 万吨，年腐蚀消耗钢材估算为 19000 万吨，其中 5700 万吨不可回收利用。另外仅海船而言，每年钢铁消耗量为 $500\sim 570\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ，一艘 50 万吨级的船，每年因腐蚀而消耗的钢铁就高达 40t。虽然因腐蚀造成的经济损失大约相当于水灾、火灾、风暴和地震等自然灾害损失总和的 6 倍，但因为这种损失不像上述自然灾害那样比较集中，人们对腐蚀造成的危害没有给予特别重视。

石化行业的金属设备居多，并大多处于酸、碱、盐及高温腐蚀环境，并暴露于化工大气之中，因此石化行业因腐蚀造成的损失较其他工业部门的损失更为严重；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多达 2000 多吨，每年用于设备防腐维修、更换的费用即高达 1600 万元，国内年产 30 万吨合成氨的中型化肥厂，每年因腐蚀报废的钢铁达 1350~2100t，平均生产 1t 氨，就消耗钢材 4.5~7kg。

据不完全统计，截至 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。1992 年,中原油田 375 口注水井因腐蚀频繁更换油管达 4889t,损失资金达 2979 万元,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。中原油田的 11 座联合站,因腐蚀而不同程度地改造 47 座次,生产系统腐蚀速率高达 $1.5\sim 3\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$,远远高于国家标准 ($0.076\sim 0.125\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$);1993 年中原油田所属管线与容器腐蚀穿孔 8345 次,更换油管累计 590 多千米,全年直接经济损失 7000 多万元,而产品流失、停产、效率下降、环境污染等的间接损失多达 2 亿多元。

腐蚀给中原油田造成的直接损失由 1980 年的几百万元上升到 1990 年的几千万元,间接损失更是高达数亿元。据统计资料显示,中原油田自开发至 2000 年,因腐蚀造成的直接经济损失累计已达 5 亿元左右。

钢筋混凝土结构中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%。在海洋大气环境工作的舰载飞机以及海面上起飞的水上飞机,出现过由于修复腐蚀损失的费用超过本身造价而提前报废的情况。

表 0-1 部分国家腐蚀损失统计

国 别	统计年份	直接损失/(亿美元/年)	占国民生产总值(GNP)/%
美国	1949	55	4.4
	1960~1970	150~200	
	1975	820	
	1995 ^①	3000	
	1998 ^①	2757	4.2
苏联	1969	67	2
	1985	400 亿卢布	
联邦德国	1969	60	3
	1974	90	
	1982	150	3
日本	1976~1977	92	1.8
	1997 ^①	150	
英国	1957	15	3.5
	1969~1970	32	
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	

① 参照其他年份腐蚀调查结果给出。

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。最近,美国又宣布了 1995 年的最新调查结果,并对 1975 年的统计结果进行了修正。由表 0-1 可以看出,即使是发达国家,腐蚀造成的损失也相当可观。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 1100 美元/(人·年)。

由中国工程院组织的“中国工业和自然环境腐蚀调查”咨询项目是新中国成立以来所进行的最大规模的一次行业腐蚀调查,根据这次调查结果,由柯伟院士编写了《中国腐蚀调查报告》,数据显示:2000 年我国因腐蚀造成的直接损失约 2288 亿元人民币(利用 Hoar 估算法),占我国 GNP 的 2.4%;若计入间接损失,腐蚀总损失可达 5000 亿元,约占我国 GNP

的 5%，即 2000 年我国因腐蚀造成的损失约为 400 元/人。

随着我国经济的迅猛发展，由于腐蚀所造成的经济损失势必也逐年上升，必须采取适当的防护措施对构筑物进行有效防护、控制腐蚀，尽量减小腐蚀经济损失。

(2) 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。近 20 余年来，海洋腐蚀向人类敲响警钟。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，直接损失 1 亿多美元。日本一艘 5 万吨级的矿物专用运输船，因为腐蚀而突然沉没；日本沿海地区一石油厂的储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，使 46 人丧生。美国国家标准局和商业专家们对桥梁残骸做了检查，发现受力部分出现深达 3mm 以上的蚀孔，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。

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 级大风掀起高 6~8m 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 25min 内倾倒并沉没于汪洋大海，致使 123 名工作人员全部遇难，造成近海石油钻探史上罕见的灾难。据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。这里曾经开过一个直径 325mm 的孔，并焊上一个法兰，准备安装平台定位声呐装置，实际施工过程中并未安装，开裂就从这个法兰角上的 6mm 焊缝开始。裂纹在涌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，如储酸槽穿孔泄漏，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，而且有毒气体，如氯、硫化氢、氰化氢等的泄漏，则更危及工作人员和附近居民的生命安全。因而，腐蚀对安全的危害绝不容忽视。

(3) 腐蚀是阻碍新技术发展的重要因素

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，只有解决了这些棘手的腐蚀问题，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，试验中几小时内就破裂，经查是应力腐蚀所致。后来科学家找到了防止腐蚀破裂的方法，即在氧化剂中加入少量水（>1.5%）或加入 0.6% NO 作为缓蚀剂，控制了应力腐蚀，克服了这道障碍，人类终于登上了月球。

再例如：1986 年“挑战者”号航天飞机由于一个零件腐蚀，导致发射 73s 后在空中爆炸解体，该航天飞机制造费用是 60~70 亿美元，机上 7 名高额经费培养出来的优秀的航天员全部遇难，发射一次费用约 5~6 亿美元；四川宜宾市南门大桥断裂事故（该桥仅仅使用 11 年），是应力腐蚀引发的钢缆断裂造成的事故；2004 年 4 月 16 日，重庆天元化工总厂发生氯气泄漏事故并爆炸，造成 9 人死亡或失踪，另有三人受重伤，大量群众被转移。事故中，请部队协助，摧毁三个危险的储气罐后，解除安全隐患。由腐蚀引发的事故直接影响科学技术和生产的发展。

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，而且解决起来会越来越困难，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，更快的生产速率和更低的生产成本，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℃，现在已达到约 1100℃，这就需要适应高

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,但这就会遇到一连串的难题,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。只有解决了这一系列问题,才可能获得廉价的液化煤和气化燃料,使得新技术得到应用,使我国乃至世界的经济面貌大为改观。

(4) 腐蚀加速了自然资源的耗损和浪费

地球只有薄薄的一层外壳储藏着可用的矿藏,而金属矿的储量是有限的,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,每时每刻都在发生腐蚀而消耗,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;21世纪以来,随着陆地资源的逐渐枯竭,人类对海洋资源的开发力度加大,在海洋这个腐蚀因素更多的环境中,金属材料的腐蚀消耗会更加显著,即使人们采用阴极保护的方法能减缓钢铁的腐蚀,但同时也需要消耗更多的能源或其他活性金属材料,如Al、Zn、Mg及其合金等。因此,腐蚀加速了自然资源的耗损和浪费。长期以来,我国资源利用率较低,要使我国经济持续快速增长,应尽快改变目前“高投入、高能耗、高排放、低效率”的粗放型增长方式,这就迫切需要政府各部门、各企业和全民都来关注腐蚀问题,与腐蚀做斗争,才能实现开源节流,促进我国经济的可持续发展。

(5) 腐蚀引起环境污染直接导致水和土地资源紧缺

我国是一个水资源严重短缺的国家。2003年我国淡水资源总量为2.75万亿立方米左右,水资源总量位居世界第6位,但人均淡水资源量只有2125立方米,仅为世界人均占有量的 $1/4$ 。被联合国列为13个贫水国家之一,全国660个城市中有400多个城市供水不足。缺水给农业造成的经济损失约1500亿元,如2000年全国七大水系,COD(化学需氧量)的排放量达到1445万吨,2001年水质检测达到三类水质的仅占29.5%,而低于五类的劣质水高达44%。如不采取有力措施,今后可供饮用的清洁水资源将更趋紧张。由于腐蚀导致设备工艺流程中的有害介质向外跑、冒、滴、漏所造成的污染,使全国水、土地资源紧缺的矛盾更为突出和尖锐。

地球表面的土地资源是有限的、脆弱的和不可再生的。我国因人口众多,人均可耕地面积每千人约在5平方公里以下。而加拿大人均耕地面积是我国人均耕地面积的9倍。土地退化的主要原因和类型可分为水蚀、风蚀、化学退化(即工业污染)和自然退化四个方面,都与水、大气和化学品引起的污染有关。以城市加油站可能引起的土壤污染为例,由于铅制储油罐的平均寿命为15年左右,腐蚀引起的原油或油品的泄漏将使土地受到污染,如要对受污染的土地进行修复,无论是物理修复、化学修复或生物修复都将付出很大的代价。

0.1.2 腐蚀控制的意义

实践告诉人们腐蚀是可以控制的,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的管理,因腐蚀造成的经济损失中有20%~40%是可以避免的。另外,仍有一半多的腐蚀损失在目前还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、发展腐蚀与防护技术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,除了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,呼吁全民关注腐蚀问题,各行各业重视腐蚀问题,广泛普及腐蚀与防护知识,提高民众的腐蚀科学素养,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。

正是由于认识到了腐蚀危害的严重性,2009 年经过世界腐蚀组织 WCO (Worldwide Corrosion Organization) 各成员的讨论并一致通过,在世界范围内确立每年的 4 月 24 日作为“世界腐蚀日 (Worldwide Corrosion Day)”。

0.1.3 控制腐蚀危害的途径

面对建设资源节约型与环境友好型社会,实施可持续发展的任务。腐蚀好比金属的癌症和无焰的火灾,我们希望全社会要像关注环境保护、减灾、医学一样来关注腐蚀问题。对腐蚀及其控制提出如下建议:

(1) 提高腐蚀防护意识

全面协调和可持续的科学发展观不仅要遵循经济发展的规律,而且要遵循社会和自然的发展规律。纠正和克服以过度消耗资源为代价而求得高速增长的片面观点和倾向,树立节约资源、保护环境的责任感和主人翁意识,将节能、节材、节水和节省土地资源等变成全体公民的自觉行为,大力提倡绿色生产和绿色消费,自觉选择有利于节约资源、保护环境的生活方式和消费方式,提高腐蚀防护意识,加快资源节约型社会的建设。

(2) 大力研究和推广腐蚀与防护的新技术和新材料

依靠科技进步,加强耐蚀新材料和防护新技术的研究与开发,改进和提高材料的防腐蚀性能,延长材料和设备的使用寿命,减少腐蚀的损失,降低对环境的污染,合理利用资源。例如在防腐蚀涂料方面,积极开展和应用水性涂料,粉体涂料,高固份无溶剂涂料,辐照固化涂料等低污染、低 VOC (挥发性有机化合物) 的环保涂料。在缓蚀剂方面推广应用无磷、无毒、无公害的缓蚀剂、在冬季避免滥用化学除雪剂等。

(3) 积极推行清洁生产和循环经济

作为企业的层面首先应推行清洁生产,作为地区或城市的层面还要在企业或工业园区内推行循环经济,组成一个“资源—产品—再生资源”的反复循环的过程,达到经济发展与节约资源、保护环境相协调、可持续发展的模式。

(4) 加强防腐蚀与防腐蚀科技人才的培养和培训

“人才资源是第一资源”。加强腐蚀与防护工程师、技师以及防腐工 (包括高级工、中级工、初级工) 的岗位职业培训,并通过考评后发放职业资格证书。防腐蚀作为特殊工种之一将实行持证上岗,以满足腐蚀与防护专业人才的迫切需求。

0.2 腐蚀定义、腐蚀环境与腐蚀学

关于腐蚀的定义,学术界颇多争议。早期的提法是“金属和周围介质发生化学或电化学反应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,它们在介质的作用下也会发生消耗或破坏。另外,也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”、“冶金的逆过程”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,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表面刻蚀以观察其晶界结构、制作不锈钢铭牌、玻璃刻花,利用电

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、充分利用介质的腐蚀作用制作螺栓松动剂等,此处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, pE, 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、速率、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、群落活动特性及代谢产物,如细菌、黏膜、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,可将其划分为微观及宏观两个分支。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,腐蚀教育为基础,腐蚀经济为核心,科学研究与技术开发为未来,腐蚀管理为保证。

0.3 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;②电化学保护技术,主要是阴极保护技术、阳极保护技术与排流技术;③表面处理技术,如磷化、氧化、钝化及表面转化膜;④涂层、镀层技术,主要有涂料、油脂、镀层、衬里与包覆层等;⑤调节环境,即改善环境介质条件,如封闭式循环体系中使用缓蚀剂、调节 pH 值,以及脱气、除氧和脱盐等;⑥正确设计与施工,从工程与产品设计时就应考虑腐蚀问题,如正确选材与配合,合理设计表面与几何形状,严格施工工艺,采取保护措施,特别是防止接触腐蚀、应力腐蚀、缝隙腐蚀及焊接腐蚀等。

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。

0.4 本书的内容

《海洋腐蚀与防护技术》主要讲述海洋环境的腐蚀原理及防护技术,也兼顾其他环境。根据知识结构可以将本书 11 章内容分为三大部分:第一部分是腐蚀理论,包括腐蚀分类、电化学腐蚀热力学、电化学腐蚀动力学、电化学测量技术;第二部分是防护技术,包括耐腐蚀材料、表面处理与涂层技术、缓蚀剂、电化学保护和海洋防污损技术;第三部分包括腐蚀试验方法,腐蚀检测、监测与评价等。

第 1 章 腐蚀分类

1.1 按腐蚀形态分类

从腐蚀的外观形态看，金属腐蚀可分为全面腐蚀和局部腐蚀。

全面腐蚀也称均匀腐蚀，腐蚀反应不同程度地分布在整個或大部分金属表面上，宏观上难以区分腐蚀电池的阴极和阳极。一般表面均匀覆盖着腐蚀产物膜，在不同程度上能使腐蚀减缓，如高温氧化和易钝化金属（不锈钢、钛、铝等）在氧化环境中形成的钝化膜，都具有良好的保护性，甚至能使腐蚀过程几乎停止。全面腐蚀分布较均匀，危害较小。

局部腐蚀即非均匀腐蚀，腐蚀反应集中在局部表面上。局部腐蚀又可分为电偶腐蚀、小孔腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀破裂、磨损腐蚀、腐蚀疲劳和氢损伤九种。

1.1.1 电偶腐蚀

当一种不太活泼的金属（阴极）和一种比较活泼的金属（阳极）在电解质溶液中接触时，因构成腐蚀原电池而引发电流，从而造成（主要是阳极金属）电偶腐蚀。电偶腐蚀也称双金属腐蚀或金属接触腐蚀。

电偶腐蚀首先取决于异种金属之间的电极电位差。这一电位指的是两种金属分别在电解质溶液（腐蚀介质）中的实际电位。通常在手册、资料中能找到的是各种金属、合金在特定的介质中按腐蚀电位高低排列的电位顺序表，称为电偶序。图 1-1 给出了金属在海水中的电偶序。在其他条件不变的情况下，它们之间的电位差愈大，腐蚀初始驱动力愈大。

影响电偶腐蚀的因素还有介质导电性、金属极化性及阴阳极面积比。

图 1-1 给出的仅仅是在海水中的自腐蚀电位，在其他介质中或不同温度下，不仅电位值不同，甚至金属的电偶序也会变动，从而会发生电偶中极性颠倒的现象。电偶腐蚀取决于异种金属的实际电位，而实际电位却受极化的影响。面积比是指阴、阳极面积比，比值愈大，即大阴极小阳极组成的电偶，其阳极腐蚀电流密度愈大，腐蚀愈严重。在腐蚀电偶的阳极区有涂层时也会出现大阴极小阳极的情况，结果造成极严重的局部腐蚀而迅速穿孔。

防止电偶腐蚀的方法有：①尽量避免使腐蚀电位相差悬殊的异种金属作导电接触；②避免形成大阴极小阳极的不利面积比，对不同金属制造的设备使用涂料时，应该涂在电位较正的金属表面上，或两种金属都涂涂料，而绝不应只涂在电位较负的（阳极）金属表面上；③当腐蚀电位相差悬殊的不同金属必须组装在一起时，应使不同金属之间绝缘，如附加绝缘垫片。

1.1.2 小孔腐蚀

也称点蚀，坑蚀或孔蚀。它发生在金属表面极为局部的区域内，造成洞穴或坑点并向内部扩展，甚至造成穿孔，是破坏性和隐患最大的腐蚀形态之一。小孔腐蚀常常发生于易钝化的金属，由于表面覆盖保护性钝化膜，使得腐蚀轻微，但由于表面往往存在局部缺陷，当溶液中存在破坏钝化膜的活性离子（主要是卤素离子）与配位体等时，容易造成钝化膜的局部

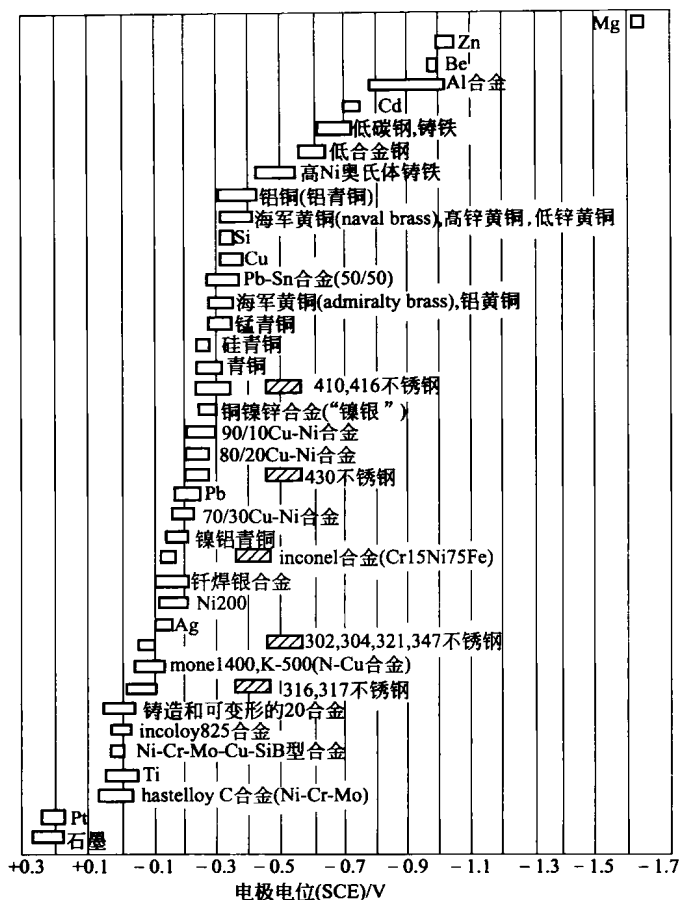


图 1-1 不同合金在流动海水中的电偶序
(画影线的是合金发生缝隙腐蚀即合金活化时的电位)

破坏。此时，微小破口处暴露的金属成为阳极，周围钝化膜成为阴极；阳极电流高度集中使腐蚀迅速向内发展，形成蚀孔 [如图 1-2(a) 所示]。上述蚀孔形成需要一定的孕育时间，当蚀孔形成后，孔外被腐蚀产物（主要是金属氢氧化物）阻塞，使内外的物质对流和扩散受到阻滞，孔内形成独特的闭塞区（亦称闭塞阳极），孔内的溶解氧随着阴极反应的进行迅速耗尽，只剩下金属腐蚀的阳极反应，而阴极反应完全移到孔外进行。因此孔内很快积累了大量带正电的金属离子并发生水解，产生的 H^+ 使 pH 值降低 [如图 1-2(b) 所示]。为了保持电中性，带负电的 Cl^- 从孔外迁入孔内， Cl^- 浓度增高，其配位作用使金属更不稳定 [如图 1-2(c) 所示]。孔内的 H^+ 和 Cl^- 形成强腐蚀性的盐酸，这种强酸环境使蚀孔内壁处于活性状态，成为阳极，而孔外金属表面仍处于钝态成为阴极，构成由小阳极/大阴极组成的活化态-钝化态电池体系，致使蚀孔加速发展 [如图 1-2(d) 所示]。这种电池的势（蚀孔内外表面的电位差）曾测得为 100~120mV，它是孔蚀发展的推动力，以上过程具有自催化加速效应。

1.1.3 缝隙腐蚀

当金属表面上存在异物或结构上存在缝隙时，由于缝内溶液中有关物质迁移困难所引起缝隙内金属的腐蚀，总称为缝隙腐蚀。例如，金属铆接板、螺栓连接的接合部、螺纹接合部

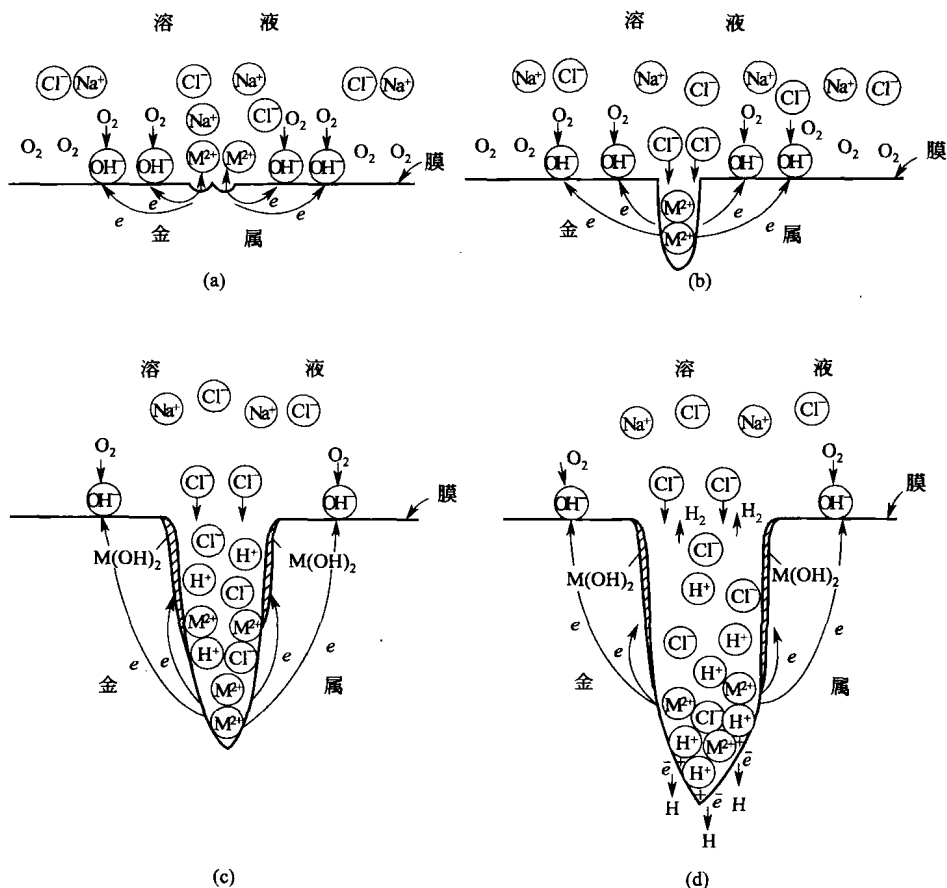


图 1-2 孔蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀发展阶段示意图

(a) 钝化膜局部破裂; (b) 膜破口腐蚀闭塞区内金属离子增浓; (c) 阴离子进入闭塞区, 金属离子水解, pH 下降; (d) 裂缝内产生自催化加速腐蚀过程, H_2 在尖端析出, 渗入裂缝前缘, 使金属脆化

等情况下金属与金属间形成的缝隙, 金属同非金属 (包括塑料、橡胶、玻璃等) 接触所形成的缝隙, 以及砂粒、灰尘、污物及附着生物等沉积在金属表面上所形成的缝隙等。在一般电解质溶液中, 以及几乎所有的腐蚀性介质中都可能引起金属缝隙腐蚀, 其中以含 Cl^- 溶液最容易引起该类腐蚀。

缝隙内是缺氧区, 处于闭塞状态, 缝内 pH 值下降, Cl^- 浓度增大。经过一段较长的孕育期, 当缝内 pH 值下降到临界值后, 与小孔腐蚀相似, 也产生自催化性加速腐蚀。防止缝隙腐蚀的有效方法是消除缝隙。

1.1.4 晶间腐蚀

晶间腐蚀是在晶粒或晶体本身未受到明显侵蚀的情况下, 发生在金属或合金晶界处的一种选择性腐蚀。晶间腐蚀使得晶粒间的结合力丧失, 会导致强度和延展性的急剧下降, 因而造成金属结构的损坏, 甚至引发事故。例如经过晶间腐蚀的不锈钢样品, 外表依然十分光亮, 但是轻轻敲击即可碎成粉末。另外一个方面, 在使用显微镜观察金相组织时, 常常选择适当的侵蚀剂腐蚀金属试样, 借助于晶间腐蚀, 可以观察到晶界以及晶界区的组织。为什么会发生晶间腐蚀?

晶间腐蚀的原因是在某些条件下晶界比较活泼，若晶界处存有杂质或合金偏析，如铝合金的铁偏析、黄铜的锌偏析、高铬不锈钢的碳化铬偏析等都容易引起晶间腐蚀。

以奥氏体不锈钢为例，含铬量须大于 11% 才具有良好的耐蚀性。当焊接时，焊缝两侧 2~3mm 处可被加热到 400~910℃，在这个温度下，晶界的铬和不锈钢内含的少量碳化物形成 Cr_3C_2 ，Cr 从固溶体中沉淀出来，晶粒内部的 Cr 扩散到晶界很慢，晶界就成了贫铬区，在某些电解质溶液中就形成“碳化铬晶粒（阴极）-贫铬区（阳极）”电池，使晶界贫铬区腐蚀。其防止方法有：①“固液淬火”处理，将已产生贫铬区的钢加热到 1100℃ 左右，使碳化铬溶解，水淬，迅速通过敏化温度区，使合金保持含 Cr 的均一态；②钢中加入少量更易生成碳化物的元素如钛或铌；③碳含量降低到 0.03% 以下，使晶界沉淀出来的铬量很少。

1.1.5 选择性腐蚀

由于合金组分在电化学性质上的差异或合金组织的不均匀性，造成其中某组分或相优先溶蚀，这种情况叫做选择性腐蚀。选择性腐蚀的结果，轻则使合金损失强度，重则造成穿孔，破损，酿成严重事故。例如，黄铜脱锌，铝铜脱铝等属于成分选择性腐蚀；灰口铸铁的“石墨化”属于组织选择性腐蚀。

成分选择性腐蚀指单相合金腐蚀时，固溶体中各成分不是按照合金成分的比例溶解，而是发生某种成分的优先溶解。常见的黄铜脱锌形式有三种，如图 1-3 所示：(a) 层状脱锌，腐蚀沿表面发展，但较均匀；(b) 带状脱锌，腐蚀沿表面发展，但不均匀，呈条带状；(c) 栓状脱锌，腐蚀在局部发生，向深处发展。脱锌可以在各种 pH 值的介质中发生。发生最多的是在海水中，特别是高温海水中。黄铜脱锌是使用海水作为冷却水时黄铜冷凝管的重要腐蚀问题。

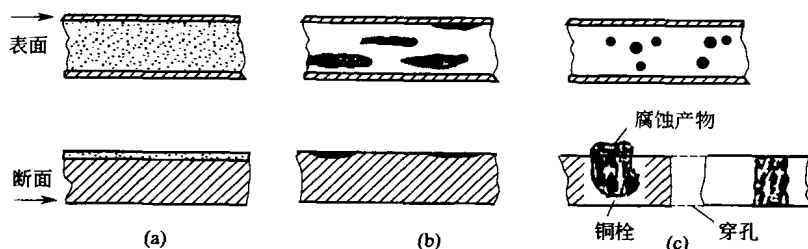


图 1-3 黄铜脱锌类型

(a) 层状脱锌；(b) 带状脱锌；(c) 栓状脱锌

组织选择性腐蚀指多相合金中某相优先溶蚀。如灰口铸铁的“石墨化”腐蚀。灰口铸铁在土壤中或水中腐蚀时，铸铁中的石墨为阴极，作为基体的铁素体组织为阳极，发生腐蚀。腐蚀结果只剩下网状石墨和铁锈。产生这种腐蚀后，金属外形虽未变，但强度锐减，极易破损。

1.1.6 磨损腐蚀

磨损腐蚀是金属受到液体中气泡或固体悬浮物的磨耗与腐蚀共同作用而产生的破坏，是机械作用与电化学作用协同的结果，它比单纯作用的破坏性大得多。

按照机械作用性质不同，又可分为：①磨振腐蚀；②冲击腐蚀；③空泡腐蚀。

(1) 磨振腐蚀

指加有负荷的两种材料之间相互接触的表面，因摩擦、滑动或振动而造成的腐蚀。主要发生在潮湿大气中，如铁轨铆钉下面，发动机上松动的螺栓处等。防护方法是将接触部件紧