

金属材料的

海洋腐蚀

与防护

夏兰廷 黄桂桥 张三平 等著

冶金工业出版社

金属材料的 海洋腐蚀与防护

夏兰廷 黄桂桥 张三平 等著

北京
冶金工业出版社
2003

内 容 简 介

本书是关于金属海洋腐蚀研究方面的专著,书中首先介绍了海洋环境与金属腐蚀的关系,分析了影响金属腐蚀的海洋环境因素,并对电化学腐蚀原理、材料试验方法进行了简介。其中重点介绍和详细分析了钢铁、非铁合金等金属材料的海洋腐蚀及其机理,并以阴极保护和对金属材料表面喷涂为防护重点,提出了对海洋环境中的钢铁设施进行长期有效的防腐蚀方法。

本书可供从事沿海工程设计、海洋资源开发等领域的工程设计人员、科研人员和管理人员参考,也可作为高等院校、科研院所金属腐蚀与防护专业的研究生教材。

图书在版编目(CIP)数据

金属材料的海洋腐蚀与防护/夏兰廷等著. —北京:

冶金工业出版社,2003.4

ISBN 7-5024-3214-0

I . 金… II . 夏… III . ①金属材料—海洋腐蚀

②金属材料—防腐 IV . TG172.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 003401 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 杨盈园 美术编辑 王耀忠 责任校对 刘倩 责任印制 李玉山

北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2003 年 4 月第 1 版,2003 年 4 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 12.125 印张; 321 千字; 367 页; 1-2000 册

29.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前　　言

材料科学是正在兴起的新技术革命的重要组成部分，金属材料的腐蚀直接关系到国民经济的各个领域，腐蚀给金属材料造成的直接损失巨大，是材料科学中亟待解决的问题。腐蚀与防护科学是20世纪30年代发展起来的一门综合技术学科，随着世界各国工业技术的发展，特别是20世纪90年代后，由于陆地资源的过度消耗和日益减少，各国把目光投向了海洋这一资源宝库。并把发展海洋科技作为向海洋进军的首要任务，因此不可避免地涉及到海洋环境下金属材料的腐蚀与防护。我国在该领域的研究起步较晚，20世纪70年代后，开始在大专院校设立金属腐蚀与防护专业，并建立了各种从事金属腐蚀与防护研究的专门机构，1978年恢复了国家科委腐蚀与防护学科组，1982年在沈阳建立了中国科学院金属腐蚀与防护研究所等。

我国海域辽阔，海岸线长达18000多千米，跨越了几乎所有的气候带区。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，使研究金属材料在海洋环境下的腐蚀及积累常用材料的海洋腐蚀数据的任务变为十分紧迫。截止到1986年，国内尚无常用材料在我国海域各区带系统的、长周期的腐蚀数据，并且各家试验和评定方法不统一，数据缺乏可比性，这给海洋工程设计、选材和开展防护工作造成了很大困难。自1980年后，我国大型化工企业、钢铁企业、核电站、火电站相继在沿海建立，大量的铸铁材料开始在沿海工业应用，而铸铁材料的选择无任何可参照的依据。基于上述原因，为了建立我国诸海域金属材料的腐蚀数据，研究材料的腐蚀行为和规律，为沿海工业、建筑物的设计、选材、开展防护、开发新的耐腐蚀材料提供依据以及满足其它领域的腐蚀研究的需要，我国先后完成了青岛站、舟山站、厦门站、榆林站的组

建,组成了中国海水腐蚀试验网,它们分布在黄海、东海和南海海域,代表着不同海域海洋特征,并开始了长达 20 年的对钢铁和非铁合金中的铝合金、铜合金、钛合金以及金属喷涂层、有机涂层等百余种材料的试验研究。

由于检测手段的日趋完善,在对金属海水锈层的分析中除采用了长焦显微镜、岩镜显微镜外,还大量使用了透射电镜、扫描电镜、电子探针、电子能谱仪等,并经计算机控制转换测定锈层的晶体状态和结构。研究了金属腐蚀电位与耐蚀性的关系,分析了材料的海水腐蚀机理并在上述方面取得了多项研究成果,填补了国内绝大部分金属材料海水腐蚀数据的空白。其数据的可靠性已成为我国沿海工业、建筑等设计、选材、防护的重要依据。

书中在提供了金属材料在不同海域进行大量实海试验数据的基础上,进行了理论分析,重点介绍了钢铁、非铁合金的海洋腐蚀与防护,为我国沿海工业对金属材料的选用和保护提供了详细可靠的依据,预测了金属材料腐蚀与防护的未来发展方向。

本书是太原重型机械学院、青岛海洋腐蚀研究所、武汉材料保护研究所等单位的教师、科研工作者多年来对材料海洋腐蚀研究科研成果的系统总结。全书共分三篇 12 章。

第一篇海洋环境及其腐蚀原理。第 1 章介绍了海洋环境、海洋环境腐蚀特点及海洋腐蚀试验评定方法;第 2 章介绍了海洋环境下的金属腐蚀电化学原理,包括海水的物理化学性质、海洋腐蚀热力学和电化学基础以及影响金属腐蚀的主要环境因素。

第二篇金属材料的海洋腐蚀。通过大量的试验数据,分别介绍了各种金属材料的海洋腐蚀性能、影响金属材料腐蚀的因素、腐蚀机理及相关结论。第 3 章铸铁材料的海水腐蚀,主要介绍了常用铸铁在静海全浸和动海流速条件下的腐蚀行为、腐蚀特点,对不同石墨形态的铸铁的点蚀进行了分析;第 4 章介绍了碳钢、低碳钢在海洋环境中的腐蚀,重点分析了腐蚀锈层和合金元素对其海水腐蚀性能的影响;第 5 章介绍了不锈钢的海水腐蚀特点及其在海水中的耐蚀性与腐蚀电位的关系;第 6、7 章为铜、铝等非铁合金的

海洋腐蚀研究；第8章介绍了金属材料的海洋大气腐蚀。通过对大部分金属材料腐蚀电位的测试、研究以及相关腐蚀数据的分析，揭示了金属材料在海洋环境下腐蚀行为的共性和各自的个性。

第三篇金属材料海洋腐蚀的防护。第9章介绍了铝牺牲阳极及阴极保护在滨海电站的应用；第10、11章以金属喷涂、有机涂层和复合涂层保护为主，讨论了金属涂层、有机涂层的防腐机理及防护体系中各种材料选择的依据，相互间的电化学、化学、物理性能的配合；第12章简介了新材料、新技术及计算机网络技术在金属腐蚀防护上的应用与展望。

《金属材料的海洋腐蚀与防护》一书是在对书中所涉及的金属及防护材料进行大量的实海暴露试验后获得的可贵的第一手资料的基础上完成的。通过对试验结果和试验数据的分析，得到了一些值得同行参考和借鉴的结论，同时对一些传统观点提出了修改、补充，力求使数据的可靠性与机理分析的科学性相互验证、相互补充。

全书由夏兰廷主编，各章节撰写人员具体如下：第1、2、3章夏兰廷；第4、5章黄桂桥；第6章黄桂桥、夏兰廷；第7章金威贤；第8章梁彩凤；第9章曲政；第10章张三平、萧以德，第10章第7节夏兰廷；第11章张三平、周学杰；第12章夏兰廷、韦华。全书由夏兰廷、张改莲统稿。

在本书编写工作中，太原重型机械学院、青岛海洋腐蚀研究所、武汉材料保护研究所领导及相关部门给予了大力支持。作者在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，书中错误和疏漏之处，敬请读者批评指正。

夏兰廷
2003年4月



作者简介

夏兰廷,1950年出生,1977年毕业于太原重型机械学院机械工艺系,1991年工程机械硕士研究生班毕业。现为太原重型机械学院教师,副教授、硕士研究生导师。25年来,一直从事金属材料及材料腐蚀与防护的教学、科研工作。曾获省部级科技进步一等奖、三等奖各一项,发表学术论文40多篇。主要研究方向为金属材料及材料腐蚀与防护。



第一篇 海洋环境及其腐蚀原理

1 海洋环境与金属材料腐蚀	1
1.1 概述	1
1.2 海洋腐蚀环境	3
1.2.1 海洋大气区	3
1.2.2 海洋飞溅区	9
1.2.3 海水潮差区	10
1.2.4 海水全浸区	11
1.2.5 海底泥土区	13
1.3 中国沿海环境特征	14
1.3.1 海水温度	14
1.3.2 海水盐度	18
1.3.3 降水	21
1.3.4 雾	23
1.3.5 寒潮	24
1.3.6 台风	26
1.4 中国海区的自然特征	27
1.4.1 渤海	27
1.4.2 黄海	33
1.4.3 东海	36
1.4.4 南海	42
1.5 海洋环境腐蚀类型	45
1.5.1 均匀腐蚀	46
1.5.2 点蚀	46
1.5.3 缝隙腐蚀	47

1.5.4 湍流腐蚀.....	47
1.5.5 空泡腐蚀.....	48
1.5.6 电偶腐蚀.....	48
1.5.7 腐蚀疲劳.....	49
1.6 海洋环境中金属腐蚀失效分析.....	51
1.6.1 金属材料本身引起的失效.....	51
1.6.2 环境因素引起的失效.....	52
1.6.3 设计方面引起的失效.....	52
1.7 海水腐蚀试验评定方法.....	52
1.7.1 实海暴露试验.....	53
1.7.2 试验地点的选择.....	54
1.7.3 试验分类及试验装置.....	55
1.7.4 试样制备与试样固定.....	56
1.7.5 试验周期及试验前后试样的处理.....	59
1.7.6 试验结果的评定.....	59
1.7.7 流速试验.....	62
 2 金属腐蚀的电化学原理.....	69
2.1 概述.....	69
2.2 金属的电化学腐蚀基础.....	69
2.2.1 腐蚀原电池.....	69
2.2.2 宏观与微观电池.....	71
2.2.3 电极与电极电位.....	72
2.2.4 极化.....	74
2.2.5 去极化.....	76
2.2.6 析氢腐蚀.....	77
2.2.7 氧去极化腐蚀.....	78
2.2.8 腐蚀极化图.....	79
2.2.9 金属的钝化.....	80
2.3 海洋腐蚀的热力学基础.....	85

2.4 海水的物理化学性质.....	90
2.5 海水腐蚀电化学特征.....	91
2.6 影响海水腐蚀的环境因子.....	93
2.6.1 含盐量(盐度)的影响.....	93
2.6.2 电导率的影响.....	95
2.6.3 溶解物质——氧、二氧化碳、碳酸盐的影响.....	96
2.6.4 pH 值的影响.....	101
2.6.5 温度的影响	102
2.6.6 流速和波浪的影响	102
2.6.7 海生物的影响	105
2.7 海水与淡水腐蚀的比较	106

第二篇 金属材料的海洋腐蚀

3 铸铁材料的海水腐蚀	111
3.1 概述	111
3.2 铸铁的组织及结晶特点	112
3.2.1 铸铁的高碳相及基体	113
3.2.2 铸铁的结晶特点	113
3.3 铸铁的腐蚀电位及其腐蚀形貌	118
3.4 石墨形态对铸铁腐蚀的影响	121
3.4.1 石墨形态对铸铁均匀腐蚀的影响	122
3.4.2 石墨形态对铸铁局部腐蚀的影响	124
3.5 低合金化对铸铁腐蚀的影响	126
3.6 铸铁点蚀的化学电化学溶解机理	128
3.6.1 模型的建立	129
3.6.2 模型	131
3.6.3 铸铁点蚀的化学和电化学溶解机理	132
3.7 流动海水对铸铁腐蚀的影响	134
3.7.1 试验装置	134
3.7.2 试样受力及试验结果分析	135

4 碳钢及低合金钢在海洋环境中的腐蚀	139
4.1 概述	139
4.2 全浸区(浅海区)	140
4.2.1 碳钢的腐蚀	140
4.3 低合金钢的腐蚀	152
4.3.1 无铬低合金钢	152
4.3.2 含铬低合金钢	154
4.3.3 铬对钢耐海水腐蚀性的影响	158
4.4 潮差区	159
4.4.1 腐蚀行为	159
4.4.2 合金元素影响	161
4.4.3 锈层结构分析	162
4.5 飞溅区	166
4.5.1 腐蚀行为	166
4.5.2 合金元素对钢腐蚀的影响	168
4.6 长钢样的腐蚀	171
4.6.1 长钢样和短钢样在对应位置的腐蚀速度差别	171
4.6.2 长钢样与对应短钢样腐蚀总量的差别	174
4.7 低合金钢在流动海水条件下的腐蚀性能	175
4.7.1 试验结果及影响因素分析	176
4.8 钢之间的电偶腐蚀	177
4.8.1 腐蚀行为	178
4.8.2 海水中钢偶对阳极的腐蚀速度公式	181
5 不锈钢在海洋环境中的腐蚀	188
5.1 概述	188
5.2 全浸区	190
5.2.1 常用不锈钢长期暴露的腐蚀行为	190
5.2.2 高铬、钼不锈钢长期腐蚀结果	193

5.2.3 不锈钢的短期腐蚀结果	195
5.2.4 合金元素对不锈钢耐蚀性的影响	196
5.3 潮差区	196
5.3.1 点蚀和缝隙腐蚀	198
5.3.2 腐蚀率	199
5.3.3 海生物污损及对耐蚀性的影响	199
5.4 飞溅区	199
5.4.1 腐蚀外观	199
5.4.2 点蚀和缝隙腐蚀	200
5.4.3 腐蚀率	203
5.4.4 合金元素对耐蚀性的影响	203
5.5 不锈钢在海水中的腐蚀电位	203
5.5.1 不锈钢在海水中的腐蚀电位特性	203
5.5.2 不锈钢在海水中的耐蚀性与腐蚀电位的关系 ..	206
6 铜及铜合金在海洋环境中的腐蚀	207
6.1 概述	207
6.2 全浸区	208
6.2.1 青岛海域的腐蚀行为	208
6.2.2 其它海域的腐蚀行为	212
6.2.3 海生物污损及其对腐蚀的影响	213
6.3 潮差区	216
6.4 飞溅区	217
6.5 黄铜的脱锌腐蚀	218
7 铝及铝合金在海洋环境中的腐蚀	222
7.1 概述	222
7.2 铝及铝合金在全浸区的腐蚀	224
7.2.1 工业纯铝和锻铝	224
7.2.2 防锈铝	226

7.2.3 硬铝和超硬铝	229
7.2.4 腐蚀电位与耐蚀性的关系	231
7.2.5 海生物污损的影响	232
7.2.6 不同表面状态对防锈铝的海水腐蚀性的影响 ..	233
7.3 铝及铝合金在潮差区的腐蚀	236
7.3.1 工业纯铝和锻铝	236
7.3.2 防锈铝	237
7.3.3 硬铝和超硬铝	238
7.3.4 海生物的影响	240
7.4 铝及铝合金在飞溅区的腐蚀	240
7.4.1 工业纯铝和锻铝	240
7.4.2 防锈铝	241
7.4.3 硬铝及超硬铝	242
7.4.4 缝隙腐蚀	243
7.5 海水腐蚀对铝及铝合金机械性能的影响	246
 8 金属材料的大气腐蚀	248
8.1 概况	248
8.2 钢的大气腐蚀	249
8.2.1 腐蚀失重规律	249
8.2.2 环境因素对钢大气腐蚀的影响	251
8.2.3 合金元素对钢大气腐蚀的影响	255
8.2.4 大气腐蚀机理	260
8.3 不锈钢的大气腐蚀	263
8.3.1 腐蚀失重规律	263
8.3.2 环境因素对不锈钢大气腐蚀的影响	263
8.3.3 合金元素对不锈钢耐大气腐蚀能力的影响 ..	265
8.4 有色金属的大气腐蚀	266
8.4.1 铝及铝合金的大气腐蚀	266
8.4.2 铜及铜合金的大气腐蚀	267

8.4.3 锌的大气腐蚀	267
8.4.4 钛及钛合金的大气腐蚀	268
第三篇 金属材料海洋腐蚀的防护	
9 阴极保护技术及应用	269
9.1 概述	269
9.2 阴极保护	270
9.2.1 牺牲阳极保护	270
9.2.2 外加电流保护	271
9.3 热海水环境中高性能铝阳极	275
9.3.1 铝阳极选择	276
9.3.2 铝阳极电化学性能	277
9.3.3 影响铝阳极性能的因素	278
9.3.4 铝阳极极化曲线及其影响因素	281
9.4 阴极保护技术在滨海电厂的应用	284
9.4.1 循环冷却水系统的腐蚀及防护对策	284
9.4.2 电厂接地网与基础钢桩的阴极保护	288
9.4.3 滨海电厂阴极保护技术部分应用实例	290
9.4.4 阴极保护技术在滨海电厂中的发展 及应用前景	293
10 保护层材料防护原理及其海水腐蚀	294
10.1 概述	294
10.2 防护层材料海水腐蚀研究方法	296
10.2.1 实海暴露腐蚀试验	296
10.2.2 实验室加速腐蚀试验	296
10.2.3 电化学测量及其它研究方法	297
10.3 金属喷涂层的海水腐蚀	298
10.4 金属喷涂层实验室条件下的腐蚀	300
10.4.1 盐雾试验	300

10.4.2 盐雾+光老化复合试验	300
10.4.3 涂层渗水率的测试	300
10.4.4 电化学测试	301
10.4.5 喷涂层阴极保护效果测定	301
10.4.6 试验结果及讨论	302
10.5 喷涂层加有机涂层封闭的海水腐蚀行为	310
10.6 有机涂层的海水腐蚀行为	316
10.6.1 试验结果及影响因素	316
10.7 防护涂层在流动海水中的腐蚀性能	320
10.7.1 动海试验结果及影响因素分析	320
10.8 涂层的渗水率及阻抗测量	322
10.8.1 涂层渗水率的测量及其与厚度的关系	322
10.8.2 用交流阻抗技术测量涂膜下腐蚀 与厚度的关系	325
11 海洋环境钢结构件防腐蚀涂装的选用	327
11.1 概述	327
11.2 海洋环境结构物防腐涂装	328
11.2.1 涂装设计的重要因素	328
11.3 海洋环境对防蚀涂层破坏的主要因素	329
11.3.1 海生物附着污损对涂层耐蚀性的影响	329
11.3.2 氯离子对涂层和金属腐蚀的影响	330
11.3.3 海水中其它腐蚀因素的影响	330
11.4 海洋环境对防蚀涂层的性能要求及其选用	330
11.4.1 海洋结构物防蚀对涂料的要求	330
11.4.2 新型海洋防蚀涂料	332
11.4.3 水下涂料	332
11.5 涂层体系的选择	333
11.5.1 底涂层	333
11.5.2 面涂层	334

11.5.3 复合防护层体系	335
11.6 涂装施工工艺的选择	338
11.7 海洋环境防腐涂装应用实例	342
11.7.1 海洋采油设施及结构物的涂装	342
11.7.2 海岸码头结构物的涂装	346
11.7.3 桥梁钢结构的防腐涂装	346
12 金属材料腐蚀与防护的未来发展趋势	350
12.1 概述	350
12.2 新涂料新工艺的发展	351
12.2.1 重防腐涂料	351
12.2.2 纳米聚合乳液	352
12.2.3 海水介质中缓蚀剂	353
12.2.4 纳米材料及纳米技术	355
12.2.5 复合表面工程技术	355
12.3 人工神经网络在腐蚀与防护领域的运用	356
12.3.1 确定主要的腐蚀因子	357
12.3.2 区分腐蚀类型	357
12.3.3 解析图谱数据	357
12.3.4 腐蚀监测	358
12.4 计算机技术和网络运用	358
参考文献	361

第一篇 海洋环境及其腐蚀原理

1 海洋环境与金属材料腐蚀

1.1 概述

海洋不仅仅是巨大的资源宝库,而且是人类生存与发展不可缺少的空间环境,是解决人口剧增、资源短缺、环境恶化三大难题的希望所在。在不断增长的生存压力下,世界各国正想方设法寻求改善生活质量和可持续发展的路子。沿海国家纷纷把目光投向了海洋,加紧制定海洋发展规划,大力发展海洋高新科技,加强海军建设,强化海洋管理,不断加快海洋资源开发步伐。可以预见,21世纪人类将在很大程度上依赖海洋来实现可持续发展,研究、开发、利用和保护海洋将成为21世纪的主旋律,海洋必将为人类社会的进步做出重要的贡献。

21世纪是海洋的世纪,海洋将成为21世纪竞争的焦点。海洋领域内的竞争,无论是政治的、经济的还是军事的,归根到底是科技的竞争。而海洋科技竞争的焦点在于海洋高新技术。海洋技术与原子能、宇航科技一起被称为当代世界三大尖端科技革命的重要内容,受到许多国家的高度重视。目前,世界上有100多个国家把开发海洋定为基本国策,竞相制定海洋科技“发展规划”、“战略计划”等,把发展海洋科技摆在向海洋进军的首要位置,把海洋科技作为世界新技术革命最重要的内容来对待。10年前,美国就提出了“全球海洋科学规划”,把发展海洋科技提到全球战略的位置,实施该计划的目的在于保持和增强美国在海洋科技领域、尤其是高科技领域内的地位。1990年,美国全国研究会和海事分会共