

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书·典藏版
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

海洋大气腐蚀环境下 钢材氢脆理论及应用

黄彦良 郑传波 等 编著



梁外借



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书·典藏版

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

海洋大气腐蚀环境下 钢材氢脆理论及应用

黄彦良 郑传波 等 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书总结了作者关于钢材在海洋大气腐蚀环境下腐蚀过程中的氢渗透及氢吸收行为、氢渗透与腐蚀的关系以及氢渗透对氢脆行为的影响方面的研究成果。全书共分九章,介绍了海洋大气腐蚀环境下应力腐蚀和氢脆的国内外发展状况,材料在海洋大气环境下腐蚀过程中的氢渗透行为,动载荷对氢渗透行为的影响,液膜下材料的电化学腐蚀行为,裂纹处的氢渗透行为特征,海洋大气环境下应力腐蚀开裂敏感性研究,基于氢渗透的氢渗透电流传感器,海洋大气环境下材料的氢脆机制,对基于氢渗透的腐蚀监测和应力腐蚀与氢脆监测的应用前景进行了展望。

本书内容翔实,数据丰富,可读性强,可以为滨海或海上码头、平台、桥梁等重大工程设施的防腐蚀监测设计、施工、管理和维护等提供重要参考。本书适用于有关高等院校、科研院所、工矿企业等同类专业人员研究参考,也十分适用于作为技术、施工及管理人员开展相关腐蚀监测、应力腐蚀与氢脆预防工作的指导读物。

图书在版编目(CIP)数据

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书:典藏版/侯保荣主编. —北京:科学出版社, 2018.1

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-056255-5

I. ①中… II. ①侯… III. ①腐蚀-调查研究-中国 IV. ①TG17

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第002936号

责任编辑:李明楠 李丽娇 / 责任校对:贾伟娟

责任印制:张 伟 / 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>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年1月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2018年1月第一次印刷 印张: 15 1/2

字数: 286 000

定价: 3200.00元(全32册)

(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	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	

《海洋大气腐蚀环境下钢材氢脆理论及应用》

编辑委员会

主 编：黄彦良

副主编：郑传波

编 委（按姓氏笔画排序）：

于 青	王秀通	曲文娟	朱永艳	杨 州
余秀明	张 杰	张琦超	陈 君	郑传波
郑 珉	单亦礼	侯保荣	黄彦良	董希青
路东柱				

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锈处理。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。

徐臣迪

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,都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,更好地了解和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共同努力,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

21 世纪是海洋的世纪，海洋资源以惊人的速度和规模被开发和利用，海洋产业高速发展，这就对各类海工设施的耐久性、稳定性和安全性提出了更高的要求。由于高强度钢的应力腐蚀和氢脆敏感性较高，在海洋大气环境下腐蚀过程中产生的氢对钢结构安全性的影响需要引起重视。

海洋腐蚀无时无刻不在发生，严重破坏了蓝色经济赖以发展的海工设施。我国每年因海洋腐蚀造成的损失超过全国海洋产业 GDP 的 3%，有数据表明在大气环境中腐蚀损失的金属约占总损失量的 50% 以上。海洋腐蚀不但造成了材料资源消耗，材料在使用过程中还具有发生应力腐蚀和氢脆的潜在危险，严重阻碍了海洋产业的发展进程。有资料表明若能较好地现代腐蚀防护技术应用到海工设施的防护中去，可以减少 25%~40% 的经济损失，更重要的是减少灾难性腐蚀事故的发生。因此，研究海洋大气腐蚀过程中的氢渗透行为及其对应力腐蚀和氢脆的影响规律，将研究成果应用到指导海工设施的应力腐蚀和氢脆的监测中去，对及时发现隐患，减少灾难性海洋腐蚀事故的发生，确保服役期内的安全，对保障我国蓝色经济健康发展具有重大意义。

在发展蓝色经济过程中，将不断兴建大量海洋工程基础设施，如港口码头、跨海大桥、海洋石油平台、栈桥等，钢铁材料仍将是最常用的材料之一。海洋大气腐蚀环境比陆地大气腐蚀环境要苛刻得多。由于湿度大，钢铁材料表面常常覆盖一层含 Cl⁻ 的液膜，腐蚀速率远高于陆地，由此引起的腐蚀过程中产生的氢也比陆地环境要多，向材料内部渗透的量也可能大，增加发生氢脆的危险，严重影响着钢构造物的使用寿命和安全生产。

中国科学院海洋研究所自 20 世纪 60 年代开始，就一直从事海洋钢铁设施的腐蚀规律与控制技术研究，积累了海洋大气环境腐蚀规律和防护经验，近年来又开展了大气腐蚀过程中材料对氢的吸收及其对材料应力腐蚀和氢脆影响方面的研究工作，在海洋大气腐蚀环境下钢结构腐蚀过程中的氢渗透行为研究方面有独到之处，在海洋大气腐蚀环境下渗氢监测和腐蚀危险性监测方面取得了有价值的研究成果。

在中国工程院的支持下，中国科学院海洋研究所承担了我国腐蚀状况及控制战略研究课题。海洋大气腐蚀过程中发生的应力腐蚀和氢脆作为和腐蚀伴生的一种破坏，它的腐蚀破坏机理和危险性监测技术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。

相信该书的出版，将会使人们对海洋大气腐蚀过程中氢渗透行为及其所引起的应力腐蚀和氢脆的危害性有一个新的认识，也将使人们看到大气腐蚀渗氢监测技术在减少或避免应力腐蚀和氢脆危害性方面的潜在应用前景。

侯保荣

2015年11月

前 言

海洋大气腐蚀环境是海洋腐蚀环境之一。在海洋大气环境中金属表面能凝结一层电解质液膜，膜的厚度随昼夜的更替而发生变化。正是在这种条件下，金属发生各种类型的腐蚀形态。

金属材料在大气环境中除发生均匀腐蚀外，还发生应力腐蚀、氢脆、腐蚀疲劳等形式的环境敏感断裂。在大气环境中发生环境敏感断裂的例子已有很多。例如，美国跨越俄亥俄河的“银桥”在使用 40 年后于 1967 年 12 月断裂，事后由专家鉴定，发现是由于环境敏感断裂产生了裂缝而破坏，引起腐蚀破裂的环境是大气中含有微量 SO_2 或 H_2S 。1987 年 5 月，瑞士一室内游泳池天花板的不锈钢挂钩发生应力腐蚀开裂，造成严重事故。滨海设施的高强度构件和紧固件发生环境敏感断裂的例子也多有报道。研究表明，大气环境下环境敏感断裂的发生是由于金属材料表面存在电解质液膜，电解质液膜的成分一般不同于所处的环境，常常具有极高的浓度和极低的 pH。液膜与溶液有着不同的性质，而且，液膜会随着环境湿度的变化而变化，使金属表面出现干湿交替的现象，当大气中含有污染物时情况将更加复杂。

在环境敏感断裂中，氢脆是其中的一个重要类型，但有关大气环境中的氢渗透行为的研究却不多见。虽然有关碳钢和耐候钢的大气腐蚀机理、锈层结构和成分研究得较多，但是腐蚀过程中由于氢离子的还原反应相对其他阴极反应（如氧的阴极还原反应）所占比例较小，氢的渗入被多数研究者所忽略。

本书根据作者近年来的相关工作参阅国内外同类研究文献总结了海洋大气环境下腐蚀过程中氢渗透行为与应力腐蚀和氢脆研究的最新成果，为我国腐蚀状况及控制战略研究提供了重要素材。

全书内容分为 9 章，第 1 章介绍了海洋大气腐蚀、应力腐蚀和氢脆研究的背景材料以及国内外发展状况，强调海洋大气腐蚀氢渗透行为与应力腐蚀和氢脆研究的重要性；第 2 章介绍了海洋大气腐蚀环境下氢渗透行为的研究成果；第 3 章介绍了动载条件下氢渗透行为与形变的关系；第 4 章介绍了薄液膜下的应力腐蚀和不锈钢裂纹尖端处的氢渗透特征；第 5 章介绍了裂纹尖端及其周围的氢渗透行为；第 6 章介绍了海洋大气环境下的应力腐蚀及氢脆的研究方法和部分材料的海洋大气应力腐蚀开裂敏感性，介绍了污染物的影响；极化条件下的氢渗透行为和包覆防腐对氢脆的抑制作用；第 7 章介绍了氢渗透电流监测在腐蚀监测方面的应用；第 8 章介绍了材料在海洋大气环境下的氢脆机制；第 9

章对海洋大气环境下腐蚀过程中氢渗透行为监测在钢材应力腐蚀和氢脆保护方面的应用前景进行了展望。

希望本书的出版能在理论上完善环境敏感断裂理论，使人们对海洋用钢在海洋大气环境下的腐蚀破裂机制及其与氢渗透行为之间的关系有更深入的认识，作为应用部门在发展氢致断裂监测传感器，监测海上结构设施发生腐蚀开裂的危险性方面的参考。

在本书撰写过程中，编委会成员在资料查阅、整理和成文过程中付出了辛勤劳动，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. 40576049 和 No. 40876048 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”的资助。

由于水平有限，时间仓促，错误和不足难免存在，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 研究背景	1
1.2 海洋大气腐蚀	2
1.2.1 大气腐蚀的概念	2
1.2.2 大气腐蚀学科的发展	2
1.2.3 大气腐蚀的分类	3
1.2.4 大气腐蚀环境的特点及影响因素	6
1.2.5 海洋大气腐蚀环境的特点及影响因素	7
1.2.6 大气腐蚀的机理	9
1.2.7 大气腐蚀试验的研究方法	9
1.2.8 大气腐蚀的危害及防护方法	14
1.2.9 模拟海洋大气区的研究进展	15
1.3 应力腐蚀开裂	16
1.3.1 应力腐蚀开裂的特征	17
1.3.2 应力腐蚀开裂的影响因素	19
1.3.3 应力腐蚀开裂机理	21
1.3.4 应力腐蚀开裂研究方法	24
1.3.5 应力腐蚀开裂控制方法	28
1.4 氢脆	29
1.4.1 氢的来源	30
1.4.2 氢的传输	30
1.4.3 氢的存在形式	31
1.4.4 氢致开裂的分类	31
1.4.5 氢致开裂的机理	32
1.4.6 氢脆的研究方法	34

1.4.7	评定氢脆的试验方法	37
1.4.8	氢脆的影响因素	38
1.4.9	氢脆的预防措施	39
1.5	氢与金属	40
1.5.1	氢的渗入	40
1.5.2	氢在金属中的溶解和扩散	42
1.5.3	氢渗透研究方法	42
1.6	氢对金属材料性能的影响	44
第2章	海洋大气环境下的氢渗透行为	46
2.1	引言	46
2.2	干湿交替作用下金属的氢渗透行为	47
2.2.1	实验材料的准备	47
2.2.2	实验用溶液的配制	48
2.2.3	实验装置	49
2.3	模拟海洋大气干湿循环条件下的氢渗透行为	50
2.3.1	蒸馏水干湿循环下氢渗透行为	50
2.3.2	干湿循环海水条件下金属的氢渗透行为	57
2.3.3	不同 H ₂ S 浓度对干湿循环海水条件下金属氢渗透的影响	61
2.3.4	不同 SO ₂ 浓度对干湿循环海水条件下金属氢渗透的影响	74
2.3.5	FeCl ₃ 海水干湿循环条件下不锈钢的氢渗透行为	81
2.4	自然蒸发条件下氢渗透行为	83
2.4.1	实验材料的准备、实验溶液的配制及实验装置	83
2.4.2	模拟海洋大气环境中金属的氢渗透行为	84
2.4.3	不同浓度 H ₂ S 对模拟海洋大气环境中金属氢渗透的影响	85
2.4.4	不同浓度 SO ₂ 对模拟海洋大气环境中金属氢渗透的影响	88
第3章	动载荷对氢渗透行为的影响	93
3.1	引言	93
3.2	研究方法	93
3.2.1	试样处理	93
3.2.2	环境模拟	94
3.3	动载状态下钝化电流	95
3.4	动载条件下模拟海洋大气环境中的氢渗透行为	97
3.5	海洋大气环境中的氢渗透电流随形变的变化	101
3.5.1	在 pH=3 的模拟海洋大气环境液膜中氢渗透电流随形变的变化	101
3.5.2	在含 0.03mol/L SO ₂ 模拟海洋大气环境中的氢渗透电流随形变的变化	102

第 4 章 液膜下电化学反应	104
4.1 薄液膜下金属腐蚀的测试方法	104
4.1.1 薄液膜下金属腐蚀的电化学研究方法	104
4.1.2 其他测试技术	108
4.2 薄液膜环境腐蚀电化学	109
4.2.1 稳态薄液膜电化学反应研究	109
4.2.2 干湿交替液膜研究	110
4.2.3 不同湿度条件下薄液膜研究	110
4.3 奥氏体不锈钢表面模拟海洋大气环境表面液膜的变化过程	110
4.3.1 实验的准备	112
4.3.2 实验步骤	112
4.3.3 结果与讨论	112
4.4 薄液膜下的电化学反应	116
4.4.1 试样处理及腐蚀环境	116
4.4.2 极化曲线	117
4.4.3 阻抗行为研究	120
第 5 章 裂纹处氢渗透行为	121
5.1 海洋工程用钢薄液膜环境应力腐蚀开裂	121
5.1.1 薄液环境应力腐蚀研究概述	121
5.1.2 薄液膜环境裂尖行为	124
5.2 不锈钢裂纹尖端周围的氢渗透行为	126
5.2.1 试样处理	127
5.2.2 实验步骤	127
5.2.3 海水条件下裂纹尖端及裂纹侧壁处氢渗透行为	128
5.2.4 含有 FeCl_3 的酸性海水条件下裂纹尖端及裂纹侧壁处氢渗透行为	128
第 6 章 海洋大气环境下应力腐蚀开裂敏感性研究	130
6.1 引言	130
6.2 研究方法	131
6.2.1 实验材料的准备	132
6.2.2 实验用溶液的配制	133
6.2.3 实验装置及实验方法	134
6.3 模拟海洋大气环境中海洋用钢应力腐蚀开裂敏感特性	134
6.3.1 海洋结构钢在空气中的应力-应变曲线	134
6.3.2 在模拟海洋大气环境中的应力-应变曲线	137
6.3.3 在含 H_2S 的海洋大气环境中的应力-应变曲线	141

6.3.4	在含 SO ₂ 的海洋大气环境中的应力-应变曲线	147
6.3.5	在含有 Fe ³⁺ 海水介质中的应力-应变曲线	152
6.3.6	在不同温度海水介质下的应力-应变曲线	153
6.3.7	在含有不同 H ⁺ 和 Fe ³⁺ 浓度海水介质中的应力-应变曲线	154
6.3.8	自腐蚀电位下的应力-应变曲线	156
6.3.9	阳极极化电位下的应力-应变曲线	157
6.3.10	阴极极化电位下的应力-应变曲线	158
第 7 章	氢渗透电流传感器	165
7.1	电化学传感器的分类	165
7.1.1	电位型传感器	165
7.1.2	电流型传感器	167
7.1.3	电导型传感器	169
7.1.4	其他腐蚀电化学传感器	169
7.2	实际海洋大气环境中钢材的氢渗透	170
7.3	氢渗透电流传感器原理	173
7.4	传感器设计	175
第 8 章	海洋大气环境下的氢脆机制	178
8.1	海洋大气中发生氢渗透的前提条件	178
8.1.1	钢材表面氢原子的形成	178
8.1.2	钢材表面氢原子的渗透	179
8.2	大气环境中氢渗透的起因	180
8.3	大气环境中氢渗透的影响因素	182
8.3.1	干湿循环的影响	182
8.3.2	空气污染物的影响	183
8.3.3	腐蚀产物膜的影响	184
8.3.4	材料受力状态的影响	185
8.3.5	试样表面状况的影响	185
8.3.6	温度的影响	186
8.3.7	湿度的影响	187
8.3.8	表面亚硫酸盐沉积量的影响	188
8.4	不锈钢在海洋大气环境中应力腐蚀开裂敏感性及其影响因素	190
第 9 章	应用展望	191
9.1	引言	191
9.2	腐蚀监测的意义	191
9.2.1	电阻法	194