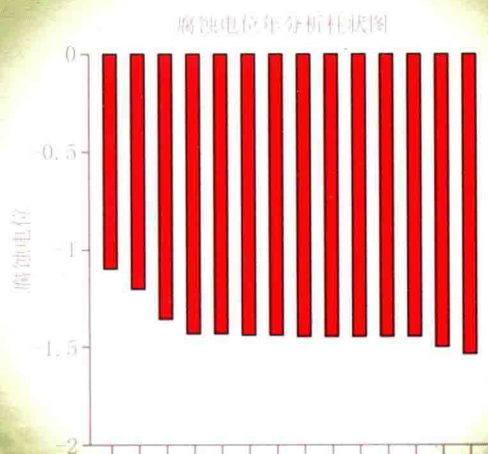


中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

海洋钢结构热浸镀层 腐蚀防护技术

魏世丞 魏绪钧 陈建设 王玉江 等 编著



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

海洋钢结构热浸镀层 腐蚀防护技术

魏世丞 魏绪钧 陈建设 王玉江 等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以热浸镀工艺和热浸镀层耐蚀机理为主线,在分析、总结国内外热浸镀层的研究现状及发展趋势的基础上,从海洋钢结构热浸镀层技术原理、工艺优化、制备流程、影响因素、试样制备、性能检测、耐蚀机理等角度详细阐述海洋钢结构热浸镀层腐蚀防护技术及其防护机理。主要包括热浸镀技术基础、热浸镀锌层影响因素、合金热浸镀层耐蚀机理、镀层海水腐蚀数学模型构建、镀层腐蚀监测系统研发、合金热浸镀层防腐蚀应用。

本书可供表面工程技术人员、研究学者、高校师生以及从事材料腐蚀与防护工作的人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

海洋钢结构热浸镀层腐蚀防护技术/魏世丞等编著. —北京:科学出版社, 2017.9

(中国腐蚀状况及控制战略研究丛书)

“十三五”国家重点出版物出版规划项目

ISBN 978-7-03-054480-3

I. ①海… II. ①魏… III. ①海洋工程—工程结构—钢结构—热浸涂—防腐 IV. ①TG174.443

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 223296 号

责任编辑:李明楠 李丽娇/责任校对:杜子昂

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

*

2017 年 9 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017 年 9 月第一次印刷 印张:11 3/4

字数:237 000

定价:88.00 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 为各领域的防腐工作者提供参考,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,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”倡议的实施,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

海洋钢结构腐蚀防护问题是当今腐蚀与防护领域的重大课题，诸多防护技术当中，热浸镀技术具有工艺简单、高质高效等特点，广泛应用于海洋钢结构的表面处理。热浸镀层的耐蚀性与涂层的微观组织结构、界面结合强度、添加元素等因素息息相关。随着基础理论研究的不断推进，热浸镀层的腐蚀防护理论正在不断完善和深入，热浸镀技术在海洋腐蚀防护领域展现了巨大的应用前景。

《海洋钢结构热浸镀层腐蚀防护技术》的作者及其合作单位经过多年的理论和应用研究，辅以丰富的工程实践，在热浸镀层腐蚀防护技术和腐蚀防护理论方面取得了较为显著的成果，为国民经济、国防建设做出了贡献。该书以热浸镀工艺为主线，系统阐述了热浸镀锌工艺优化、材料选择、性能表征、质量控制、防护机理等环节。

该书学术见解独到，数据翔实，对从事科学研究的学者和工程实践的一线技术工人均具有较好的理论指导和借鉴作用。相信该书的出版会使读者对热浸镀技术特点及其在腐蚀防护领域的应用有更为全面而深入的理解，将有力推动热浸镀技术在海洋腐蚀防护领域的推广应用。

侯保荣

2017年8月

前 言

近年来,海洋钢结构腐蚀与防护问题已成为腐蚀与防护、表面工程等领域的重大课题,国内外专家、学者积极探索海洋钢结构的腐蚀防护技术,研究钢结构在不同海域环境下的腐蚀失效规律、研制新型耐海洋腐蚀材料防护体系,旨在提高海洋钢结构的耐用性、稳定性和安全性,延长钢结构的使用寿命。在诸多腐蚀防护技术中,热浸镀技术具有成本低、效率高、腐蚀防护性能好等优点,在海洋腐蚀与防护领域具有广阔的应用前景。

热浸镀锌技术是一种海洋钢结构常用的表面处理方法,其目的是通过热浸镀锌或合金的耐蚀特性起到腐蚀防护作用,具有结合强度高、涂层致密等特点,在材料学及冶金学的基础上形成独特的基础理论和技术理论。其防护性能及机制与涂层的微观组织结构、表/界面服役匹配性行为及环境适应性息息相关。为推进热浸镀技术的发展,我们编著了《海洋钢结构热浸镀层腐蚀防护技术》一书,全书以耐腐蚀性热浸镀层工艺和热浸镀锌层耐蚀机理为主线,分为绪论、热浸镀技术基础、添加元素对锌镀层性能的影响、合金热浸镀层的耐蚀机理、镀层海水腐蚀数学模型的建立、镀层腐蚀监测系统的研究及开发、合金热浸镀层防腐应用七章。从海洋钢结构热浸镀层技术原理、工艺优化、制备流程、影响因素、试样制备、性能检测、耐蚀机理等角度详细阐述海洋钢结构热浸镀层腐蚀防护技术,结合添加元素的影响机制及腐蚀数学模型的构建,详尽地介绍了热浸镀锌层的腐蚀防护原理等基础科学问题,并列举了热浸镀层的防腐应用实例,兼顾了理论性和实用性,突出了技术的应用性和可操作性,便于读者掌握技术的本质及要领。

本书由魏世丞任主编,魏绪钧、陈建设、王玉江、梁义任副主编。各章节编著人员为:第1章,魏世丞、魏绪钧、陈建设、王玉江;第2章,魏绪钧、陈建设、李焰、王洪仁;第3章,韩庆、刘奎仁、朱晓飞;第4章,魏世丞、魏绪钧、陈建设、王玉江;第5章,魏世丞、陈建设、梁义、赵磊;第6章,魏世丞、孙虎元、梁义;第7章,魏世丞、魏绪钧、陈建设。全书由魏世丞、王玉江统稿。

本书的编写基础是国家自然科学基金优秀青年科学基金项目“表面技术与表面效应”、中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究”。

借本书出版之际,向国家自然科学基金委员会、中国工程院等单位 and 部门表示衷心感谢。同时,向书中参考文献的作者致以敬意。限于编著人员水平,书中不妥之处在所难免,恳请读者指正并提出宝贵意见。

作 者

2017年8月

目 录

丛书序

丛书前言

序

前言

第1章 绪论	1
1.1 海水腐蚀概述	1
1.1.1 海水腐蚀的特点	1
1.1.2 海洋环境分类及腐蚀行为	1
1.1.3 影响海水腐蚀的因素	2
1.1.4 海水腐蚀的分类及电化学特征	5
1.1.5 海水腐蚀的防护措施	8
1.2 耐海水腐蚀热浸镀层研究现状	9
1.2.1 国内外热浸镀行业的发展与现状	9
1.2.2 热浸镀层耐蚀性能及耐蚀机理研究状况	13
1.3 计算机技术在腐蚀与防护中的应用状况	15
1.3.1 计算机在腐蚀研究中的作用	15
1.3.2 计算机在腐蚀监测中的应用	15
1.4 锌涂层的耐腐蚀性能	16
1.4.1 锌涂层电化学腐蚀原理	16
1.4.2 锌涂层对钢铁材料的防护作用	17
1.4.3 锌涂层在不同环境中的耐腐蚀性能	19
第2章 热浸镀技术基础	24
2.1 锌的结构与性质	24
2.1.1 锌的结构	24
2.1.2 锌的热力学性质	25
2.2 热浸镀锌反应	28
2.2.1 铁-锌二元平衡相图及铁锌金属间化合物相	28
2.2.2 铁锌金属间化合物相层的形成过程	30

2.2.3 热浸镀锌层生长动力学	32
2.3 钢的化学成分对铁锌反应的影响	37
2.4 锌浴的化学成分对铁锌反应的影响	39
2.5 镀前处理	44
2.5.1 脱脂	45
2.5.2 除旧漆	47
2.5.3 酸洗	49
2.5.4 喷丸(砂)处理	56
2.5.5 溶剂助镀	60
2.5.6 烘干	63
2.6 镀后处理	64
2.6.1 离心法和螺纹刷光法	64
2.6.2 水冷	64
2.6.3 钝化	64
2.6.4 检测与修整	65
2.6.5 堆放及储运	65
第3章 添加元素对锌镀层性能的影响	69
3.1 添加元素的确定	69
3.1.1 Al 的影响	69
3.1.2 Mg 的影响	69
3.1.3 RE 的影响	69
3.1.4 Ni 的影响	70
3.1.5 Mn 的影响	70
3.1.6 Si 的影响	71
3.1.7 其他元素的影响	71
3.1.8 添加元素的确定	72
3.2 添加元素镀层样品的制备	72
3.2.1 镀层样品制备材料及装置	72
3.2.2 镀层样品制备流程	73
3.2.3 热镀工艺助镀剂的选择	73
3.2.4 镀层样品的制备	75
3.3 镀层样品各项性能检测	76
3.3.1 镀层表观质量检测	76
3.3.2 镀层重量检测	76

3.3.3 镀层耐蚀性检测	78
第 4 章 合金热浸镀层的耐蚀机理	85
4.1 合金镀层微观组织结构及耐蚀机理探讨	85
4.1.1 扫描电子显微镜检测结果及分析	85
4.1.2 能量色散谱检测结果及分析	88
4.1.3 电子探针 X 射线显微分析仪检测结果及分析	90
4.2 镀层钢丝腐蚀电化学检测及耐蚀机理探讨	97
4.2.1 电化学测试方法	98
4.2.2 腐蚀电化学检测结果及分析	99
第 5 章 镀层海水腐蚀数学模型的建立	117
5.1 系统建模技术简介	117
5.2 建立腐蚀数学模型工具的选择	117
5.2.1 灰色 GM (1, 1) 模型建模机理	118
5.2.2 MATLAB 建模软件简介	118
5.2.3 建立腐蚀数学模型工具的确定	119
5.3 镀层海水腐蚀数学模型的建立	119
5.3.1 腐蚀实验数据的选用及分析	119
5.3.2 耐海水镀层腐蚀数学模型的分段建立	121
5.3.3 MATLAB 对全程数据的预测	136
第 6 章 镀层腐蚀监测系统的研究及开发	139
6.1 腐蚀监测研究的意义	139
6.2 腐蚀监测系统特点及设计要求	140
6.2.1 腐蚀监测系统特点	140
6.2.2 腐蚀监测系统设计要求	141
6.3 镀层腐蚀监测系统的设计	142
6.3.1 镀层腐蚀监测系统硬、软件的选择	142
6.3.2 镀层腐蚀监测软件的设计	146
6.4 镀层腐蚀监测系统部分源程序	150
6.5 镀层腐蚀监测系统操作指南	152
6.5.1 腐蚀监测系统安装及系统要求	152
6.5.2 镀层腐蚀监测系统操作指南	153
第 7 章 合金热浸镀层防腐蚀应用	158
7.1 合金热浸镀锌涂层的防腐蚀应用	158
7.2 合金热浸镀铝涂层的防腐蚀应用	159

7.3 合金热浸镀锌铝涂层的防腐蚀应用	161
7.4 其他合金热浸镀涂层的防腐蚀应用	162
7.4.1 锌铝镁合金	162
7.4.2 锌镍合金	163
7.4.3 锌锰合金	164
参考文献	165

第1章 绪 论

1.1 海水腐蚀概述

1.1.1 海水腐蚀的特点

海水是一种含盐量相当大的腐蚀性介质，盐分总量为 3.5%~3.7%（质量分数），其中 NaCl 占总盐度的 77.8%，其次为 MgCl_2 ，再次为 Mg、Ca、K 的硫酸盐和少量的 CaCO_3 、 MgBr_2 。海水作为电解质溶液，易使金属发生电化学腐蚀。但实际情况更加复杂，海水腐蚀还随海水深度、厌氧性细菌的繁殖发生变化。同时，还受海水潮汐、波浪运动、浪花飞溅、海洋生物、夹带浪沙等因素影响。归纳起来海水腐蚀过程具有以下特点。

（1）海水接近中性，里面含有溶解氧，金属在海水中的腐蚀速率基本上是由阴极氧去极化过程控制。

（2）由于海水中含有大量 Cl^- ，大多数金属在海水中的腐蚀阳极极化程度均很小，而腐蚀速率却相当大，若想用增加阳极过程阻滞腐蚀的方法，一般收效不大。

（3）由于海水电导率很大，约为 $4 \times 10^{-2} \text{ S/m}$ ，电阻率阻滞很小，极易在金属表面形成微电池和宏电池，异种金属在海水中的接触能造成显著的电偶腐蚀，且作用强烈，影响范围较大。

（4）不同区域的海水组成及盐度差别不大。因此，海水腐蚀不同于大气及土壤腐蚀，其受地域因素影响不大。

（5）金属在海水中除发生均匀腐蚀外，还易发生局部腐蚀。同时，由于钝化膜的破坏，易发生孔蚀和缝隙腐蚀，在高流速情况下，易产生空蚀和冲击腐蚀。

1.1.2 海洋环境分类及腐蚀行为

金属在海洋环境中的腐蚀行为与所处海洋中不同区域有直接关系。区域不同，金属抗腐蚀破坏的能力也不同。可将海洋环境分为五个区域带：海洋大气区、浪花飞溅区、海水潮差区、海水全浸区和海底泥土区。根据海水深度不同又可将全浸区分为浅海区、大陆架区和深水区。每一区带都有各自特有的环境因素。因此，金属材质在不同的区域带呈现出不同的腐蚀行为。各区腐蚀环境和腐蚀行为如表 1-1 所示。

表 1-1 海洋腐蚀环境与腐蚀行为关系

腐蚀环境	环境条件	腐蚀行为
海洋大气区	由风带来的细小海盐颗粒。影响腐蚀性的因素是距离海面的高度、风速、风向、降露周期、雨量、太阳照射、尘埃、季节和污染等	阴面可能比阳面损坏得更快，远离海岸时，腐蚀状况迅速减弱
浪花飞溅区	潮湿供氧充分的表面，无海生物污损	许多像钢铁这样的金属在此区的侵蚀最严重，保护涂层比在其他区域更易损坏
海水潮差区	随潮水涨落而干湿交替，通常有充足氧气	位于潮差区的材料可充当阴极（充分充气），并可对处于潮差区以下的材料起到一定程度的腐蚀防护作用。此区中，单独的金属材料存在较严重的腐蚀性
海水全浸区	岸边的浅海海水通常被氧所饱和。污染、沉积物、海生物污损、海水流速等都可能起重要作用。深海区的氧含量往往比表层低得多	在浅海腐蚀可能比海洋大气中更迅速，可采用保护涂层和阴极保护来控制腐蚀。在大多数浅海中，有一层硬壳及其他生物污损防止氧进入表面，从而减轻了腐蚀。保护涂层在此区腐蚀最严重。在浅海区金属的腐蚀较轻
海底泥土区	往往存在硫酸盐还原菌等细菌。海底沉积物的来源、特征和性状不同	海底沉积物通常是腐蚀性的，有可能形成沉积物间隙腐蚀电池。部分埋设的金属物件有加速腐蚀的趋势，硫化物和细菌可能是影响因素

1.1.3 影响海水腐蚀的因素

在海水中影响金属腐蚀的因素可分为化学因素、物理因素及生物因素。这些因素单独或相互作用，从而决定了金属材质在海水中的腐蚀行为及金属的腐蚀破坏类型。

1. 化学因素

1) 含盐量（盐度）的影响

海水中溶解有大量以 NaCl 为主的盐类，其盐度范围一般为 32‰~37.5‰，通常取 35‰作为海水平均盐度，表 1-2 列出了盐度为 35‰的海水各离子组成及含量。盐度分布取决于海区的地理、水文、气象等因素，如海水蒸发、降水、结冰、融冰、海流及河流速度等。在不同地区、不同纯度、不同海水深度时，海水的盐度会在一个不大的范围内波动。

表 1-2 海水中离子组成及含量一览表

离子组成	离子含量/‰	离子相对含量/%
Cl ⁻	18.980	55.04
Na ⁺	10.556	30.61
SO ₄ ²⁻	2.649	7.68