

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

高强度钢浪花飞溅区 氢渗透行为及其抑制

黄彦良 路东柱 曲文娟 等 编著



非外借



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

高强度钢浪花飞溅区 氢渗透行为及其抑制

黄彦良 路东柱 曲文娟 等 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书总结了作者关于高强度钢在海洋浪花飞溅区腐蚀环境下腐蚀过程中的氢渗透行为、复层包覆防腐对氢渗透的抑制作用和对应力腐蚀开裂的保护作用方面的研究成果。全书共7章,分别介绍了海洋用钢及低合金高强度钢,浪花飞溅区中的腐蚀与防护,氢与金属的关系特别是氢渗透行为,腐蚀电化学研究方法及氢渗透行为测量,复层包覆技术对低合金高强度钢浪花飞溅区腐蚀的抑制,低合金高强度钢在浪花飞溅区的氢渗透特征,复层包覆对低合金高强度钢浪花飞溅区氢渗透行为的抑制作用。

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拟使用高强度钢的场合防腐蚀的设计、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、工矿企业等同类研究参考,作为技术、施工及管理人员开展相关氢脆预防工作的指导用书也十分适用。

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 宁 倩/责任校对:王 瑞

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: 11

字数: 222 000

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	

《高强度钢浪花飞溅区氢渗透行为及其抑制》
编 委 会

主 编：黄彦良

副主编：路东柱 曲文娟

委 员（按姓氏笔画排序）：

于 青 曲文娟 朱永艳 杨 州 余秀明

张琦超 陈 君 陈 曦 郑传波 郑 珉

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。既可以由房屋所有者,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”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 and 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

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，特别是深海资源的开发和利用。高强度钢在海洋环境下的应用将成为一种趋势。

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%。海洋腐蚀不但造成了资源的无谓消耗，而且高强度钢的使用还具有发生氢脆的潜在危险，严重阻碍了海洋产业的高速发展。有资料显示，若能将现代腐蚀防护技术应用到海工设施的防护中去，将可以减少 25%~40% 的经济损失，更重要的是可以减少灾难性腐蚀事故的发生。因此，研究海洋腐蚀破坏规律，评价战略性海洋新型防腐蚀技术对氢脆的防护效果，并将其应用到指导海工设施的防护中去，减少灾难性海洋腐蚀事故的发生，确保设施在服役期内的安全，对保障我国蓝色经济健康发展具有重大意义。

在发展蓝色经济的过程中，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。由于高强度钢具有节约材料、结构轻量化的优点，可减轻材料生产对环境的危害，将是一种新的发展方向。海洋腐蚀环境极为苛刻，特别是在浪花飞溅区，钢结构表面由于受到海水的周期性润湿，处于干湿交替状态，同时受氧供应充分、盐分高、温度差异大及受波浪冲击等因素作用，腐蚀速率是海水中的 3~10 倍，由此引起的向材料内部渗透的氢量也会加大，增加发生氢脆的危险，将严重影响钢结构的使用寿命和生产安全。

中国科学院海洋研究所自 20 世纪 60 年代开始，就一直开展海洋钢铁设施的腐蚀规律与控制技术研究，积累了海洋浪花飞溅区腐蚀规律和防护经验，近年来又开展了浪花飞溅区腐蚀过程中的氢渗透行为及抑制方面的研究工作；对于海洋浪花飞溅区的钢结构腐蚀过程中的氢渗透行为研究有独到之处，在浪花飞溅区包覆防护技术抑制氢脆方面取得了新的研究成果。

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”若干课题。氢脆作为和腐蚀伴生的一种破坏，它的防护技术也是该战略研究的重要内容。《高强度钢浪花飞溅区氢渗透行为及其抑制》一书的出版将是“我国腐蚀状况及控制战略研究”项目的重要成果之一。

相信该书的出版，将会使人们对海洋浪花飞溅区腐蚀过程中氢渗透的危害性有一个新的认识，也将使人们看到海洋浪花飞溅区复层矿脂包覆技术不仅在减少高强度钢腐蚀方面有良好的效果，而且在降低氢脆敏感性方面也有潜在的应用前景。

侯保荣

2016年9月

前 言

从目前的研究情况来看，高强度钢有提高其应力腐蚀开裂抗力和氢脆抗力的潜力。随着材料研发工作的进行，高强度钢的性能将不断提高，其在整个海洋环境中的使用将成为可能，也将是一种趋势，有广阔的应用前景。这样不论从高强度钢的安全使用方面还是从腐蚀科学基础理论发展方面，都需要掌握高强度钢在海洋不同腐蚀区带包括浪花飞溅区的腐蚀规律和机制。

海洋浪花飞溅区是海洋腐蚀最严重的区域，该区域的严重腐蚀不仅会大大降低码头、桥梁等海洋钢结构设施的承载力，而且浪花飞溅区腐蚀过程中产生的氢也可能造成钢结构的氢脆，严重危及构筑物安全，甚至引发灾难事故。掌握钢结构在浪花飞溅区的氢渗透行为对于高强度钢的安全使用具有十分重要的意义。由于浪花飞溅区腐蚀的严重性，对于浪花飞溅区腐蚀防护技术的研究也相当活跃，如外覆金属钛铝甲、Zn 涂层、Al 涂层、Zn-Al 合金涂层、外覆弹性橡胶、聚乙烯、重防腐涂层、包覆防护技术等。其中包覆防护技术是在国家科技支撑计划“海洋工程结构浪花飞溅区腐蚀控制技术及应用”项目的支持下开发并得到工程验证的，防腐蚀效果明显。进一步研究表明，复层包覆防护技术大幅降低了氢向材料内部的渗透，明显降低了材料的氢脆敏感性。本书主要介绍了低合金高强度钢在浪花飞溅区腐蚀过程中的氢渗透行为，以及复层包覆防护技术对浪花飞溅区氢渗透的抑制作用和对氢脆敏感性的影响。

本书总结了浪花飞溅区腐蚀过程中氢渗透行为研究的最新成果，为我国腐蚀状况及控制战略研究提供了重要素材。全书内容共 7 章，第 1 章介绍海洋用钢及低合金高强度钢；第 2 章介绍海洋腐蚀环境、浪花飞溅区腐蚀机理、影响因素和防护技术；第 3 章介绍氢与金属的联系，主要是金属中的氢渗透行为；第 4 章介绍腐蚀电化学研究方法和氢渗透行为测定方法；第 5 章介绍包覆防护对低合金高强度钢腐蚀的抑制作用；第 6 章介绍低合金高强度钢在浪花飞溅区的氢渗透行为；第 7 章介绍复层包覆防护对低合金高强度钢在浪花飞溅区自然腐蚀条件下的氢渗透行为和应力腐蚀开裂的抑制作用。

本书的研究内容得到国家自然科学基金（No. 41276087）的资助，本书的出版得到“我国腐蚀状况及控制战略研究”项目的资助。

本书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。

由于作者水平有限，加之时间仓促，难免存在疏漏和不足，恳请广大读者批评指正！

黄彦良

2016年9月

目 录

丛书序

丛书前言

序

前言

第 1 章 海洋用钢发展概况	1
1.1 海洋用钢	1
1.2 低合金高强度钢	2
1.2.1 低合金高强度钢的性能	4
1.2.2 合金元素对性能的影响	6
1.2.3 国内外发展状况	7
1.2.4 成分设计与 AISI 4135 钢	10
第 2 章 浪花飞溅区中的腐蚀	12
2.1 海洋腐蚀	12
2.1.1 海洋大气环境	15
2.1.2 海水环境	17
2.1.3 沉积物环境	20
2.1.4 海洋腐蚀防护技术	22
2.1.5 海洋腐蚀的检测和监测	23
2.2 浪花飞溅区的腐蚀	24
2.2.1 浪花飞溅区的定义	25
2.2.2 浪花飞溅区腐蚀机理	25
2.2.3 浪花飞溅区腐蚀影响因素	28
2.2.4 浪花飞溅区腐蚀防护技术	32
2.2.5 氢渗透抑制的重要性	39
第 3 章 氢与金属	41
3.1 氢对金属的影响	41
3.1.1 氢的来源	41
3.1.2 氢在金属表面的吸附、扩散和溶解	42
3.2 氢脆现象及其研究方法	49

3.2.1	氢对金属材料性能的影响	49
3.2.2	氢致开裂机理	51
3.2.3	氢脆的研究方法	54
3.2.4	氢脆的影响因素	59
3.2.5	氢脆的预防措施	61
第 4 章	腐蚀电化学研究方法 与氢渗透行为测量	62
4.1	腐蚀电化学研究方法	62
4.1.1	稳态测量	62
4.1.2	暂态测量	64
4.1.3	电化学阻抗谱 (EIS)	69
4.1.4	电化学噪声	71
4.2	氢渗透行为测量	72
4.2.1	氢渗透测量原理	73
4.2.2	氢渗透试样的设计	75
4.2.3	氢渗透的电解质溶液	75
4.2.4	氢渗透传感器	76
4.2.5	电化学氢传感器的传导介质	84
4.2.6	电极材料	88
4.2.7	氢渗透分析原理及其影响因素	89
第 5 章	AISI 4135 钢浪花飞溅区腐蚀及包覆防护技术对腐蚀的抑制作用	95
5.1	AISI 4135 钢在浪花飞溅区的润湿特征及规律	95
5.1.1	浪花飞溅区试样表面润湿程度测试装置	96
5.1.2	浪花飞溅区试样表面润湿状态的发展	97
5.1.3	浪花飞溅区试样表面润湿状态与腐蚀发展的相关性	99
5.1.4	浪花飞溅区试样表面润湿状态与腐蚀速率的关系	100
5.2	不同热处理后 AISI 4135 的腐蚀行为	100
5.2.1	材料及研究方法	100
5.2.2	极化曲线测试结果	102
5.2.3	不同热处理后 AISI 4135 试样的 EIS 测试	102
5.2.4	热处理对 AISI 4135 钢腐蚀影响分析	104
5.3	腐蚀产物分析	106
5.4	复层矿脂包覆技术简介	108
5.4.1	复层包覆技术的优势	109
5.4.2	矿脂防蚀膏	111

5.4.3	矿脂防蚀带	112
5.4.4	防蚀保护罩	114
5.5	不同热处理后 AISI 4135 试样在不同包覆防护下的 EIS 测试	116
5.5.1	P1 保护条件下的 EIS 测试	116
5.5.2	P2 保护条件下的 EIS 测试	118
5.5.3	P3 保护条件下的 EIS 测试	120
第 6 章	AISI 4135 低合金高强度钢在浪花飞溅区的氢渗透行为研究	122
6.1	浪花飞溅区模拟装置及氢渗透电流测量方法	122
6.1.1	浪花飞溅区模拟装置的设计	122
6.1.2	浪花飞溅区腐蚀条件下的氢渗透电流测量方法	123
6.2	浪花飞溅区的氢渗透行为	124
第 7 章	包覆防护对 AISI 4135 钢氢渗透行为及应力腐蚀开裂的影响	130
7.1	包覆防护条件下的氢渗透行为	130
7.1.1	不同包覆防护条件下试样的制备	130
7.1.2	生锈试样在不同包覆防护条件下的氢渗透行为	131
7.1.3	未生锈试样在不同包覆防护条件下的氢渗透行为	136
7.2	包覆防护破损后的氢渗透行为	140
7.2.1	圆孔状破损状态对氢渗透电流的影响	140
7.2.2	裂缝状破损状态对氢渗透电流的影响	141
7.3	包覆防护对应力腐蚀开裂的抑制作用	143
参考文献		144

第 1 章 海洋用钢发展概况

1.1 海洋用钢

随着人类活动范围的扩大和经济水平的发展,海洋以其丰富的资源和广阔的空间,已经成为世界各国争相探索、研究、开发的目标。对海洋未知领域的探究和对海洋大宗资源的利用离不开相关装备设施的不断改进,而高强度钢就被广泛应用在这些装备设施中。随着时代的发展,现代海洋工业对于高强度钢的需求量不断增大,对于高强度钢的强度和其他综合性能也提出了更高的要求^[1]。

海洋装备设施中的高强度钢处于恶劣的工作环境中,海洋环境空气湿度大、氯离子含量高,低纬度地区大气温度长期保持在较高水平,这些因素与浪花飞溅区的干湿交替行为、季节和昼夜温差变化等因素共同作用,使高强度钢处于严重的腐蚀性环境中。

除此之外,海洋装备设施中使用的高强度钢还要承受风浪、洋流、海底地震、机械撞击等因素诱发的各种应力。部分海洋装备设施用高强度钢还具有尺寸厚度大的特点,这在给高强度钢工件的加工制造带来困难的同时,也易在工件内部特定位置残留一定程度的应力。高强度钢工件在工作过程中承受的巨大工作应力与外界因素、加工制造过程产生的各类应力共同作用,使其在海洋环境服役过程中承受较大的应力腐蚀开裂风险,这成为制约高强度钢在海洋环境中长期安全服役的关键因素之一。

按照功能分类,海洋工程装备可分为钻井类装备、生产类装备、开发船舶等^[1, 2]。钻井类装备有移动式 and 固定式之分;海洋开发船舶包括钻井船、辅助开发用船等;生产类装备分为固定式与浮动式,随着海洋开发进程不断向深海发展,浮动式生产类装备逐渐增多。

为满足海洋工程装备轻量化的需求,研究人员尝试通过多种途径,推动低合金高强度钢不断向着高强度、高韧性、高耐蚀性的方向发展^[3]。因其服役环境的特殊性,海洋工程用钢要在满足力学性能的同时,具有良好的抵御海洋腐蚀的能力。

传统耐候钢屈服强度一般低于 400MPa,微观组织为铁素体+珠光体。若要使传统耐候钢达到 690 级海洋工程用钢的需求,应继续提高其强度,主要方法是提高微观组织中珠光体的含量。珠光体含量增加后,虽然强度提高,但是钢材的低温韧性和焊接性能却同时恶化。且海洋环境中 NaCl 含量高,传统耐候钢表面无法形成具有耐蚀能力的保护膜^[4]。具有回火马氏体组织的高强度钢,其屈服强度