

【加】 Pierre R. Roberge



腐蚀工程手册

吴荫顺 李久青 曹 备 等译

HANDBOOK OF
CORROSION
ENGINEERING

中國石化出版社

R
TB304-62
4

Handbook of Corrosion Engineering

腐蚀工程手册

【加】 Pierre R. Roberge

吴荫顺 李久青 曹备 等译

2

中国石化出版社

内 容 提 要

本书详细论述了水溶液腐蚀和高温腐蚀的基本原理和影响因素,分章节介绍了腐蚀寿命预测和计算机应用,腐蚀失效的过程和机理及其防止对策,腐蚀检测、监控和管理,加速试验和微观分析,以及各种主要的防腐蚀技术和腐蚀控制措施。本书还提供了许多腐蚀损伤及成功控制的案例,附录分别详细介绍了电化学原理、腐蚀术语和腐蚀经济学等方面的内容。

本书作为一本有关腐蚀科学技术的综合性工具书,可供从事腐蚀与防护的设计、生产、科研和管理人员以及大专院校有关专业师生参考。

著作权合同登记 图字:01-2001-2124号

Copyright © 2000 by The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.
Printed in the United States of America. Except as permitted under the United States Copyright Act of 1976, no part of this publication may be reproduced or distributed in any form or by any means, or stored in a data base or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

中文版权为中国石化出版社所有。版权所有,不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

腐蚀工程手册/[加]罗伯奇(Roberge, P. R.);吴荫顺等译.
—北京:中国石化出版社,2003
ISBN 7-80164-332-1

I. 腐… II. ①罗…②吴… III. 腐蚀-手册
IV. TG17-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 085031 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 44.75 印张 1143 千字

2003 年 4 月第 1 版 2004 年 1 月第 1 次印刷

定价:98.00 元

译 序

《腐蚀工程手册》是一本有关腐蚀科学技术的综合性工具书，同时也是一本内容丰富、很有参考价值的科技书。正如作者所言，该书力图总结和概述现有知识范围内的腐蚀科学技术的发展现状及其对现代工业技术和经济社会的影响。书中包含了作者的一些研究成果，但更多的则是对当前腐蚀科学技术的总结。该书详细论述了水溶液腐蚀和高温腐蚀的基本原理和影响因素，分章节介绍了腐蚀寿命预测和计算机应用，腐蚀失效的过程和机理及其防止对策，腐蚀检测、监控和管理，加速试验和微观分析，以及各种主要的防腐蚀技术和腐蚀控制措施。此外，该书还提供了许多腐蚀损伤及成功控制的案例。为了方便广大读者，作者编写了详细的附录，分别介绍了电化学原理、腐蚀术语和腐蚀经济学等方面的内容。该书内容丰富，简明扼要，条理清晰，查阅和使用方便，读者可以选读其中任意章节而不一定通读全书。希望该书能为腐蚀工程师和感兴趣的科技工作者提供一本案头必备的参考工具书。

该书的译校工作由以下一些同志集体完成。绪论：吴荫顺；第1~2章：张小红、李久青、吴荫顺；第3~6章：李久青、吴荫顺；第7章：曹备、李久青、吴荫顺；第8章：张钦京、李久青、吴荫顺；第9~12章：曹备、吴荫顺；附录：李涛、杨德钧、吴荫顺。全书由吴荫顺、李久青总校和审定。

在组织翻译和审校过程中，译者得到中国石化出版社和责任编辑的充分协助，合作十分愉快，谨此致谢。译者水平所限，时间仓促，译文中疏漏之处在所难免，敬请读者谅解和指导。

序

本书《腐蚀工程手册》的设计和编写与讨论同一主题的其他手册有非常大的不同。其他的腐蚀手册往往是由许多作者共同编撰而成,而本书则是由一位主要作者广泛收集、研究大量腐蚀工程最新科学发展动态的结果。虽然本书的作者只有一人,但本书却凝聚着几代科学家和工程师在认识和防止腐蚀(人类最持久的敌人之一)方面所作的努力。本书内容和编写面向新千年,采用了目前最先进的信息处理技术,参阅了大量即时的互联网信息,并借助一些软件将其化繁为简。书中还提供了信息管理要素及腐蚀问题处理工具,这对于实践工程师是十分有价值的。本书引证大量实例说明了各个工业部门和机构是如何处理腐蚀问题的,作为支持性案例所选择的体系取自广泛的应用领域,遍及从航空航天业到能源的运输和生产等各种工业部门。

本书可为实践工程师在解决选材问题及腐蚀可能成为影响因素的设计问题方面提供内容广泛的指南和参考。过去几十年来,耐蚀、耐高温材料获得了迅速的发展,新型不锈钢、高强度低合金钢、超合金及保护涂层方面也有了实质性的进展。本书涉及腐蚀失效问题的各个方面,为预防和控制腐蚀而实施检测和监控方面提供了重要信息源。

本书分3个主要部分,并附有7个附录作为补充材料。各部分及其章节之间相对独立,查阅其中某个部分时无需通读前文。第一部分(绪论及第1~3章)包括控制水溶液腐蚀及高温腐蚀的基本原理,涉及导致腐蚀的主要环境因素,如大气、各种自然水、海水、土壤、混凝土以及微生物和生物污染环境等。

第二部分(第4~7章)主要涉及腐蚀失效的预测及评估技术,包括模型建立、寿命预测、计算机应用检测和监控以及通过加速腐蚀试验和腐蚀损伤微观分析的测试检验。此外,这一部分还对各种不同类型的腐蚀失效情况进行了详细描述,包括失效案例和防止措施。第三部分(第8~12章)包括材料腐蚀防护和控制的一般性考虑,重点是选材。该章特别有用的是详细论述了一些主要类别工程合金的性能和维护,如铝合金、铜合金、镍合金、铬合金、难熔金属材料、钛合金、锆合金以及铸铁、不锈钢和其他钢种等。这一部分还介绍了保护层、缓蚀剂、阴极保护和阳极保护的一些基本问题。

附录A包含了国际单位制(SI)和其他主要单位制之间的换算表,是本书所使用的SI单位制的一个补充说明。附录B则是腐蚀工程领域中经常使用的大量专业术语的解释。附录C通过基于直线折旧法详细计算的实例概述腐蚀经济学。附录D详细介绍了基本的电化学原理,并附有大量 $E-pH$ 图(Pourbaix图)。附录E则列举了工程合金的牌号和化学成分。

Pierre R. Roberge

致 谢

本书完全是由笔者与 Martin Tullmin 合作的结果。事实上, Martin 不仅独立编写了本书的多个章节(混凝土中的腐蚀、土壤腐蚀和阴极保护), 而且对其他章节的编写也给予了很多帮助。笔者对 Robert Klassen 在编写大气腐蚀部分的帮助以及他对应用于腐蚀控制的光导纤维传感器的研究表示感谢。

正如我在序言中提到的那样, 本书力图总结概括现有知识范围内的腐蚀科学现况及其对当今社会的影响, 因而书中阐述的许多观点不仅来自于我与合作者进行的研究工作, 更多则来源于我对其他腐蚀工程师和科学家工作的总结。首先, 我要特别感谢 Ken Trethewey, 我们之间进行了许多启发性的讨论, 其中一些讨论结果已经公开发表。我还要提到腐蚀标准编写委员会(ISO TC 156 和 ASTM 01)中我曾与之合作的那些志同道合的专家们, 对他们给予我的精辟建议和严格要求表示感谢, 这些正是开发新的工艺过程和试验方法所必不可少的。

其次, 我必须重提那些开创我们今天的腐蚀知识体系的科学与工程泰斗们, 其中一些巨人的名字已在本书各处提及, 在绪论的表 I.4 中予以特别表彰。在这方面, 我个人对 Roger Staehle 教授在腐蚀损伤定量化方面实用有效的洞察力表示衷心的感谢, 这位巨人的工作给了我很大的鼓励。

我还要藉此机会对我身边的人一并表示谢意, 特别要对 Diane 对我工作习惯的超凡忍耐力表示感谢。

目 录

| | | | |
|--------------------------|--------|--------------------------------|-------|
| 绪论 | (1) | 5.4 腐蚀破坏的防止 | (231) |
| I.1 腐蚀造成的损失 | (1) | 5.5 腐蚀失效分析中的典型案例 | (235) |
| I.2 灾难性腐蚀事故例证 | (2) | 参考文献 | (236) |
| I.3 人为因素的影响 | (3) | 第 6 章 通过检测和监控进行 | |
| 参考文献 | (8) | 腐蚀维护 | (237) |
| 第 1 章 水溶液腐蚀 | (9) | 6.1 引言 | (237) |
| 1.1 引言 | (9) | 6.2 检测 | (239) |
| 1.2 电位 - pH 图的应用 | (10) | 6.3 维修革命 | (244) |
| 1.3 动力学原理 | (21) | 6.4 腐蚀破坏的监控和管理 | (257) |
| 参考文献 | (36) | 6.5 利用光导纤维对腐蚀的智能 | |
| 第 2 章 环境 | (37) | 传感 | (282) |
| 2.1 大气腐蚀 | (40) | 6.6 无损评价(NDE) | (291) |
| 2.2 自然水 | (58) | 参考文献 | (302) |
| 2.3 海水 | (82) | 第 7 章 加速腐蚀试验和显微分析 | (305) |
| 2.4 土壤腐蚀 | (90) | 7.1 引言 | (305) |
| 2.5 钢筋混凝土 | (96) | 7.2 腐蚀试验 | (307) |
| 2.6 微生物和生物附着 | (116) | 7.3 表面特征鉴定 | (354) |
| 参考文献 | (132) | 参考文献 | (361) |
| 第 3 章 高温腐蚀 | (136) | 第 8 章 材料选择 | (364) |
| 3.1 热力学原理 | (137) | 8.1 引言 | (365) |
| 3.2 动力学原理 | (143) | 8.2 铝合金 | (372) |
| 3.3 实际的高温腐蚀问题 | (147) | 8.3 铸铁 | (387) |
| 参考文献 | (166) | 8.4 铜合金 | (392) |
| 第 4 章 模拟、寿命预测及计算机 | | 8.5 高性能合金 | (418) |
| 应用 | (168) | 8.6 难熔金属 | (434) |
| 4.1 引言 | (168) | 8.7 不锈钢 | (444) |
| 4.2 模拟和寿命预测 | (168) | 8.8 钢 | (458) |
| 4.3 人工智能的应用 | (193) | 8.9 钛 | (464) |
| 4.4 基于计算机的培训和学习 | (204) | 8.10 锆 | (477) |
| 4.5 互联网及万维网 | (206) | 参考文献 | (482) |
| 参考文献 | (208) | 第 9 章 保护层 | (484) |
| 第 5 章 腐蚀失效 | (210) | 9.1 引言 | (484) |
| 5.1 引言 | (210) | 9.2 涂层和涂装工艺 | (484) |
| 5.2 腐蚀失效的机理、类型和模式 | (211) | 9.3 辅助保护系统 | (512) |
| 5.3 研究腐蚀失效的准则 | (230) | 9.4 表面处理 | (513) |

| | | | |
|--------------------------|-------|---|-------|
| 参考文献 | (513) | 12.6 实例:在纸浆和造纸工业中的 阳极保护 | (576) |
| 第 10 章 缓蚀剂 | (514) | 参考文献 | (580) |
| 10.1 引言 | (514) | 附录 A 国际标准单位换算表 | (581) |
| 10.2 缓蚀剂的分类 | (515) | 附录 B 术语 | (586) |
| 10.3 缓蚀作用机理 | (517) | 附录 C 腐蚀经济学 | (624) |
| 10.4 缓蚀剂系统的选择 | (529) | C.1 引言 | (624) |
| 参考文献 | (530) | C.2 现金流通与资本预算技术 | (624) |
| 第 11 章 阴极保护 | (532) | C.3 直线折旧法的一般方程 | (626) |
| 11.1 引言 | (532) | C.4 实例 | (627) |
| 11.2 牺牲阳极法阴极保护系统 | (537) | C.5 总结 | (629) |
| 11.3 外加电流阴极保护系统 | (541) | 参考文献 | (629) |
| 11.4 电流分布和干扰问题 | (546) | 附录 D 电化学基础 | (630) |
| 11.5 埋地管线阴极保护系统性能的 监测 | (558) | D.1 电化学原理 | (630) |
| 参考文献 | (567) | D.2 化学热力学 | (640) |
| 第 12 章 阳极保护 | (569) | D.3 动力学原理 | (649) |
| 12.1 引言 | (569) | 参考文献 | (658) |
| 12.2 金属的钝性 | (570) | 附录 E 工程合金的化学成分 | (659) |
| 12.3 阳极保护所需设备 | (573) | 附录 F 热力学数据和 $E - \text{pH}$ 图 | (689) |
| 12.4 设计事项 | (575) | 参考文献 | (706) |
| 12.5 应用 | (576) | 附录 G 金属的密度和熔点 | (707) |

绪 论

- I.1 腐蚀造成的损失(1)
 - I.2 灾难性腐蚀事故例证(2)
 - I.2.1 墨西哥污水管爆炸事件(2)
 - I.2.2 美国空军 F16 战斗机失事(2)
 - I.2.3 Aloha 空难(2)
 - I.2.4 MV KIRKI 号货轮失事(3)
 - I.2.5 基础设施的腐蚀(3)
 - I.3 人为因素的影响(3)
- 参考文献(8)

腐蚀是材料与其所处环境之间发生反应而引起的破坏。腐蚀过程所导致的一系列后果已经成为全球性问题。腐蚀不仅导致常见的材料老化,而且会导致工厂停工、资源浪费、产品损失或污染、效率降低、昂贵的维护费用和计划外开支。此外,腐蚀还会危害人身安全,阻滞技术进步。腐蚀问题具有多学科性,与之相关联的责任分担也是多方面的,这就增加了腐蚀问题的复杂性。实现腐蚀控制,需要认识和理解腐蚀机理,应用耐蚀材料和防腐蚀设计,使用防腐蚀系统、设备和处理。主要的企业、工业和政府机构都建立起了一些部门和委员会以关注腐蚀问题,但是在很多情况下,腐蚀失效事故的责任往往介于系统的制造者或生产者与他们的用户之间,这种情况很容易滋生对腐蚀问题的漠视,并将付出财产和生命的惨重代价。

I.1 腐蚀造成的损失

在工业化国家,腐蚀破坏所导致的经济损失估计占国民生产总值(GNP)的3%~5%,但是造成这些腐蚀问题的原因在有些情况下往往并不明确。自从 Uhlig 于 1949 年首次发表的重要报告^[1]报道腐蚀对一些国家造成的经济损失数目巨大,随后的所有研究结果都表明,腐蚀相当于对一个国家 GNP 的某一个固定比例的负担率^[2]。1971 年,以 Hoar^[3]为首所做的英国政府支持的报告中认为,很大一部分的腐蚀破坏本来是可以避免的,而且解决腐蚀问题最好的方法是提高公众的教育水平。

金属腐蚀在美国造成的经济损失,以 1995 年的价格水平计算,约为每年 3000 亿美元^[4]。耐蚀材料和最佳防腐蚀技术措施的广泛应用大约可以减少三分之一的腐蚀损失。这些估计数据源于最近 Battelle 研究小组对 1978 年早期研究报告的数据更新^[5]。1978 年的早期研究报告基于一个精心设计的模型,该模型综合考虑了 130 多个经济因素。该报告指出 1975 年金属腐蚀给美国造成的经济损失为 820 亿美元,约占当时 GNP 的 4.9%,这其中有 60%是不可避免的,而其余的 330 亿美元(40%)的经济损失,如果采用当时最好的防腐蚀措施,被认为是“可以避免的”。

在 Battelle 小组 1978 年的研究报告中,1975 年金属腐蚀造成的损失大约 40% 归因于机动车的生产、使用和维护,而其他任何一种原因所占比例均不超过 4%,其中大部分原因的比例则不到 1%。1995 年 Battelle 的研究表明,在机动车防腐蚀方面所作出的努力多于其他任何一个工业部门。不锈钢的使用、涂层金属的使用和其他表面处理都取得了很大进展。此

外，一些为减轻机动车重量的替代材料使用，同时也减轻了腐蚀。研究小组还估计，曾经认为不可避免的腐蚀损失中有 15% 实际上是可以避免的。防腐蚀措施在机动车工业中的应用，估计已经减少了 35% “可以避免的” 腐蚀损失。表 I .1 总结了这两项研究成果中美国因金属腐蚀而导致的损失。

表 I .1 美国 1975 年和 1995 年因金属腐蚀而导致的损失 亿美元

| | 1975 年 | 1995 年 | | 1975 年 | 1995 年 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 所有工业 | | | 航空业 | | |
| 总计(1995 年价格水平) | 825 | 2960 | 合计 | 30 | 130 |
| 可避免的损失 | 330 | 1040 | 可避免的损失 | 6 | 30 |
| 可避免的损失 | 40% | 35% | 可避免的损失 | 20% | 23% |
| 机动车制造业 | | | 其他工业 | | |
| 合计 | 314 | 940 | 合计 | 476 | 1890 |
| 可避免的损失 | 231 | 650 | 可避免的损失 | 93 | 360 |
| 可避免的损失 | 73% | 69% | 可避免的损失 | 19% | 19% |

I .2 灾难性腐蚀事故例证

I .2.1 墨西哥污水管爆炸事件

1992 年 4 月，在墨西哥的 Guadalajara 发生了一起污水管爆炸的恶性事故，造成 200 多人死亡，1500 人受伤，并损毁了 1600 栋建筑，经济损失估计高达 7500 万美元^[6]。爆炸起因于事故发生几年前的污水管道安装工程，由于污水管道漏水造成位于其下方的汽油管道的腐蚀，汽油泄漏进入污水管而引发爆炸。因而墨西哥首席律师对 Pemex 公司(政府所有的石油公司)的四位负责人、三位当地污水处理系统的代表以及市长提起了诉讼。

I .2.2 美国空军 F16 战斗机失事

本事例说明了最近在美国空军 F16 战斗机编队中出现的腐蚀问题。由于石墨很容易从钢铁工业获取，因而含有石墨的润滑脂是一种常用润滑剂。另一种替代品——含有二硫化钼的润滑剂则非常昂贵。然而不幸的是，石墨润滑脂会导致异金属间的电偶腐蚀，这是众所周知的。在美国空军的一个超过 3000 架 F16 单引擎战斗机编队中，其合同方不顾空军禁止其在飞机上使用的一般命令而使用了石墨润滑脂^[7]。当副翼打开后，润滑脂被挤至飞机控制油路关闭阀处，控制阀门的电子连接器由镀金和镀锡的钢针组成。在许多情况下，就在这些金属之间发生了腐蚀并使阀门失控，导致飞行过程中发动机失去燃料供应。至少有 7 架飞机被认为是以这种方式失事，另外还有许多飞机由于这种原因而面临危险，需要耗资巨大的额外维修。

I .2.3 Aloha 空难

1988 年 4 月 28 日，Aloha 航空公司一架服役 19 年的波音 737 飞机发生结构失效，这一典型事故引起了公众及航空联合会对旧飞机的高度关注。在 24000 英尺高度全速飞行的这架飞机，其前端机身上部分丢失了一大块^[8]，然而飞行员却奇迹般地将飞机迫降在夏威夷的毛伊岛，有一名空乘人员被卷出机舱致死。在保留下来的飞机结构件上，在一些机身蒙皮搭接接头的上排铆钉孔处发现了大量疲劳裂纹。搭接接头是将一些大块的蒙皮连接在一起，并沿机身纵向排列。过去，只要搭接的蒙皮板牢固地连接在一起，就未曾预见到疲劳开裂会是一个问题。然而对其他类似情况的飞机检查发现，在搭接处有脱开连接、腐蚀及开裂的问题出

现。腐蚀过程以及随后大量腐蚀产物在机身搭接处积聚,导致“枕垫”鼓胀状,使紧密配合的机身表面分离。一些专门的仪器已经开发出,可以检测到这种情况。即使航空公司打算订购空前数量的新飞机,但飞机的老化问题仍然存在。陈旧的飞机很少被废弃,为某些经营者所替换下来的一些旧飞机可能又被其他经营者投入运行至终了。因而有关陈旧飞机的安全问题应予认真研究,安全程序的执行也必须建立在持久和严格的基础上。

1.2.4 MV KIRKI 号货轮失事

自 20 世纪 60 年代以来业已引起公众广泛关注的、而且本来可以避免的一些货轮失事事故,往往与散装货轮的设计、建造及服役中的操作使用有关,这是重大腐蚀损坏的另一类实例。仅 1991 年,即有超过 44 艘大容量散装货轮失事或遭到了严重毁损,超过 120 名海员丧生^[9]。货轮 MV KIRKI 即是其中一个典型例证,它是由丹麦人设计的,并于 1969 年在西班牙建成下水。1990 年,这艘船在驶离澳大利亚海岸的航行途中,发生了整个船头部分与船体分离的事故。然而令人称奇的是,没有人员伤亡,也几乎没有造成环境污染,船体也打捞上来。当时,压载舱普遍不采用涂层保护,也没有进行阴极保护,因而遭受腐蚀破坏在所难免。事实证明,严重的腐蚀使压载箱板壁显著减薄,加之不合理的疲劳载荷设计,这是失效事故的主要原因。澳大利亚政府就此提出所谓“羞耻之船”的报告。但 MV KIRKI 的失效事故并非绝无仅有的例子,还有许多类似的灾难性事故的例子发生,尽管许多情况下船只失事之前几乎没有或完全没有明显的迹象。

1.2.5 基础设施的腐蚀

美国北部基础设施的损毁现状是最严重的现代腐蚀灾难之一,在多雪的地区,由于道路除冰盐的使用使得这种情况尤其严重。1950 年除冰盐的使用量仅有 60 万吨,而到了 1988 年这个数字已经上升到 1050 万吨。腐蚀损坏了数以万计的桥梁、路基、天桥以及其他混凝土建筑的整体结构,它们都急需修缮(费用昂贵)以确保公众安全。纽约运输部门的报告显示,如果继续 1981 年的维护水平,到 2010 年纽约全部桥梁建筑的 95% 将有问题。如何修缮保护这些桥梁已经成为一个重要的工程实践问题^[10]。钢筋混凝土的腐蚀问题已不仅仅限于交通基础设施。对英国在 1974~1978 年期间损毁建筑物的调查显示,至少有 8 栋建筑物(已服役 12~40 年)坍塌的直接原因是钢筋和预应力钢的腐蚀问题。加拿大停车场建筑的老化问题也引起了广泛关注,最近对 215 处停车场的调查显示,几乎所有的停车场建筑均有不同程度的老化问题,原因为当初的设计和建造无法满足环境的要求而导致钢筋腐蚀。调查还显示,迄今为止加拿大境内几乎所有按传统方法建造的停车场均需要修复,估计耗资超过 30 亿美元。美国北部地区也有类似情况,以纽约为例,世贸中心地下停车场遭受炸弹袭击以后展开的调查显示,停车场的腐蚀问题已经非常严重^[11]。

1.3 人为因素的影响

如果在有效设计的同时,综合考虑寿命监测、环境控制以及人为因素的影响,则往往能使腐蚀破坏对材料性能维护的影响降至最低。当一个工程系统按规范运行时,就建立了一种人为因素(p)、材料因素(m)和环境因素(e)三者之间复杂而多变的交互作用^[12]。把这种概念转化为一棵故障树的努力就产生了如图 1.1 所示的一个简单树形图。如图所示,作为一种后果,树形图的顶端事件就是腐蚀失效,这是上述三方面因素综合作用的结果。在这种表示中可通过逻辑布尔运算来评价顶端事件发生的概率(P_{sf}),如式(1.1)所示:

$$P_{sf} = P_m P_e F_p \quad (1.1)$$

式中, P_m 和 P_e 分别为材料和环境引致的失效概率; F_p 为表征人对系统寿命影响的指标,

当该指标的值小于 1 时，称为抑制因子，大于 1 时，称为激化因子。

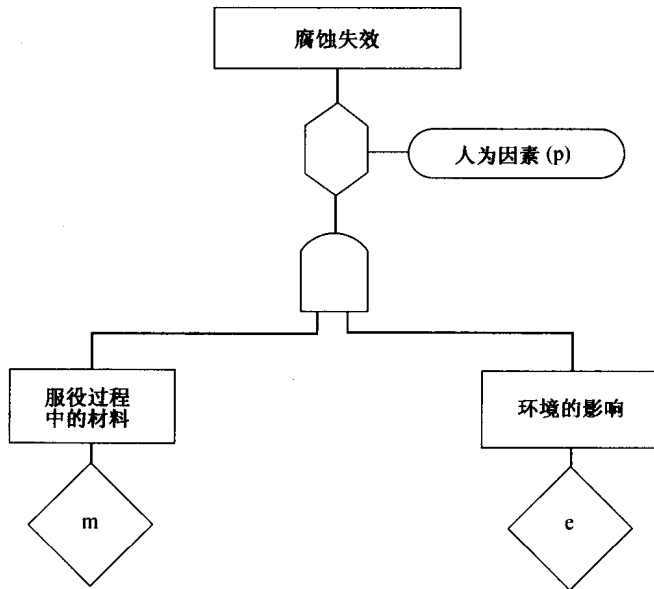


图 I.1 腐蚀失效的基本故障树

腐蚀是一个无需人为干涉即可发生的自发过程，因而我们有理由在该腐蚀树中将人为因素考虑为禁止门或条件事件。当 P_m 值很高而 P_e 值很低时失效过程可以看作是纯粹的机械失效，设计合理的工程系统 (P_e 近似为 0) 其可靠性很高。最成功的系统往往是那些环境因素的影响很小并在整个服役过程中始终如此的系统。若 P_e 成为影响 P_{st} 增长的重要原因，腐蚀失效的发生率一般也会提高。

仅仅通过合理设计来降低 P_{st} 值在实践中是难以实现的，这是因为在系统的整个服役寿命期内， P_m 、 P_e 及 F_p 的变数太多，具有不确定性。表 I.2 列举了影响工程系统运作及寿命的 6 种人为因素^[13]，并简述了他们对系统产生的主要影响，这些影响可能是积极的，也可能使系统过早失效。表 I.3 简要介绍了腐蚀控制的方法^[14]及相关责任的说明。

然而，由于人为决定具有高度可变性，使得人为因素对腐蚀失效的影响很难预计。许多设计良好的工程系统之所以能够按照规范运行，很大程度上是因为对人与这些系统的相互关系进行了严格的控制管理。图 I.2 解析了导致失效的各因素所占比例(该调查结果来自大型加工工业)^[15]。人们与腐蚀失效这一隐蔽威胁的斗争已经持续了很长时间，并取得了一些成果。表 I.4 列举了与认识腐蚀和控制腐蚀有关的新发现的一些里程碑式的历史事件。尽管这一领域未来的成功仍与材料的发展及其性能提高有关，但可以预计的是，腐蚀防护方面的主要进展将依赖于更好的信息处理技术的发展以及支持腐蚀控制程序的更有效的监控工具开发与应用。

表 I.2 系统管理中的职能人员及其相关责任

| |
|----------------|
| 采购者 |
| 指定的主系统是什么? |
| 主系统的功能是什么? |
| 系统设计是否已实现预算平衡? |

续表

| | |
|---------------------------------------|--|
| 采购者 | |
| 附属系统如何在主系统中得以体现? | |
| 附属系统的范围是否与主系统兼容? | |
| 设计者 | |
| 指定的附属系统是什么? | |
| 附属系统的功能是什么? | |
| 最佳材料选择了什么? | |
| 是否已做出了工况环境的正确决定? | |
| 部件的制造方法是什么? | |
| 是否采用了最佳几何设计? | |
| 是否已确定了表面处理、保护性涂层和腐蚀控制技术的技术要求? | |
| 是否已确定了正确的操作条件? | |
| 是否已确定了最佳维护计划表? | |
| 设计是否已体现了使正确的维护程序得以实施的特点? | |
| 制造者 | |
| 材料是否符合最初规定的要求? | |
| 购买的原材料是否符合订单的规格要求? | |
| 是否正确执行了制造工艺过程? | |
| 是否遵循了设计要求,是否严格遵守材料的规格要求? | |
| 是否采用了合理的技术? | |
| 是否采用了最恰当的连接技术? | |
| 是否实现了为获得最佳性能所必不可少的规定状态和涂层? | |
| 部件是否遵守了有关质量控制标准? | |
| 是否正确执行了附属系统的标准装配方案,以便能正确地进行安装? | |
| 安装人员 | |
| 系统安装是否符合技术规程? | |
| 是否遵循了正确的装配程序? | |
| 是否发现了环境中有什么新的、可能会产生影响并且在设计过程中未预见到的因素? | |
| 维护保养人员 | |
| 是否遵守了正确的维护保养计划表? | |
| 系统维修过程中使用的备件是否符合规格? | |
| 是否执行了正确的维护保养程序? | |
| 对系统状态的监控正确与否? | |
| 用户 | |
| 系统是否在规定的条件下使用? | |
| 有没有发生过类似失效案例的经历以及是否有特殊情况出现? | |
| 系统闲置时是否有恶化条件存在? | |
| 是否有迹象表明该系统曾为未经授权的人滥用? | |

表 I .3 腐蚀控制方法简表

| 方 法 | 责任者 | |
|---|-------|------------|
| | 直接责任人 | 经办人 |
| 选材 | | |
| 根据特定的环境条件(成分、温度、速度等)选择金属或合金(然后是非金属材料),并综合考虑材料的机械性能、物理性能、可供性、制造方法及结构件的总成本; 对于使用昂贵且耐腐蚀性良好的合金和价格低廉但需要采取防护措施并定期维护的金属两种方案,确定哪一种更为经济可行 | 设计者 | 采购人员(属使用者) |

续表

| 方 法 | 责任者 | |
|---|---------|---------|
| | 直接责任人 | 经办人 |
| 设计 | | |
| <p>对于确需防护的金属,设计方案中应提供下列防护措施:金属涂层、非金属涂层、阴极保护和阳极保护</p> <p>应避免易形成腐蚀条件的几何构型,包括:</p> <p>易聚集灰尘、潮气和水分的构型;</p> <p>缝隙(不然就填塞之)以及可在金属表面形成沉积物的状态;</p> <p>可能导致磨损腐蚀或空泡腐蚀的设计;</p> <p>可能造成无法进入以实施再保护(如维修涂漆)的区域的设计;</p> <p>可能导致金属中的不均一性(热处理的不同)或环境的不均一性(温度或速度的差异)的设计</p> | 设计者 | 设计者 |
| 与其他材料的接触 | | |
| <p>避免易于造成腐蚀的金属-金属或金属-非金属的接触,包括:</p> <p>大面积贵金属(如 Cu)与小面积贱金属(如 Fe、Zn、Al 等)接触的双金属电偶对;</p> <p>金属与吸附性材料的接触且总是保持在潮湿条件下,或者是钝性金属与除氧环境的接触;</p> <p>与释放腐蚀性气体(如某些木材、塑料等)的物质接触(或封装在狭小空间内)</p> | 设计者,使用者 | 设计者,使用者 |
| 机械因素 | | |
| <p>从应力大小和应力类型两方面消除应力并避免诱发应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳或微动腐蚀的环境条件:</p> <p>对于应力腐蚀开裂,避免在指定环境中使用对该环境敏感的合金,如果确实无法避免,则应保证将外应力和内应力降至最低值;</p> <p>对于在腐蚀环境中易产生腐蚀疲劳的金属,应保证金属受到涂层的良好保护;</p> <p>采用喷丸、渗碳及渗氮等措施可以在金属表面引入压应力,往往有利于防止腐蚀疲劳和微动腐蚀</p> | 设计者,使用者 | 设计者,使用者 |
| 涂镀层 | | |
| <p>若金属在指定环境中的耐蚀性较差,在设计方案中应采用适当的保护性涂层,包括:</p> <p>金属反应产物(如 Al 表面的阳极氧化膜)、钢表面的磷酸盐镀层(以备进一步的涂装处理或防锈油处理),轻金属及其合金(Zn、Al、Cd、Mg)表面的镀铬层;</p> <p>金属镀层,钢铁表面的 Ni、Cr 镀层可以形成保护性屏障;而 Zn、Al 或 Cd 镀层则通过牺牲阳极机理起到保护性作用;</p> <p>无机涂层,如珐琅、玻璃和陶瓷等;</p> <p>有机涂层,如油漆、塑料和油脂等</p> | 设计者 | 设计者 |
| 环境 | | |
| <p>去除环境中的某些促进腐蚀的组分,降低温度、速度,在可能的情况下防止水分和潮气进入,从而减轻环境的腐蚀性;</p> <p>对于大气腐蚀,降低空气湿度,去除固体颗粒,加入缓蚀剂(对于钢而言);</p> <p>对于水溶液腐蚀,去除溶解氧,升高 pH 值(对于钢而言),加入缓蚀剂</p> | 设计者,使用者 | 设计者,使用者 |
| 电极电位 | | |
| <p>通过使电极电位足够负而对金属施加阴极保护,包括(1)牺牲阳极法阴极保护或(2)强制电流法阴极保护;</p> <p>通过使电极电位足够正而引起金属钝化,对金属施加阳极保护</p> | | |
| 腐蚀试验和监控 | | |
| <p>对于在指定环境条件下使用的金属、合金或建造物(新配制的合金和/或新环境),由于缺乏相关资料,有必要进行腐蚀试验;</p> <p>监控环境的组成,金属的腐蚀速率,电极电位等等,以保证腐蚀控制的有效性</p> | 设计者 | 设计者,使用者 |

续表

| 方 法 | 责任者 | |
|---|---------|-----|
| | 直接责任人 | 经办人 |
| 监督和检查 | | |
| 确保现场或工厂内保护性涂层的应用受到适当的监督和检验,以符合技术要求和操作规范 | 设计者,使用者 | 使用者 |

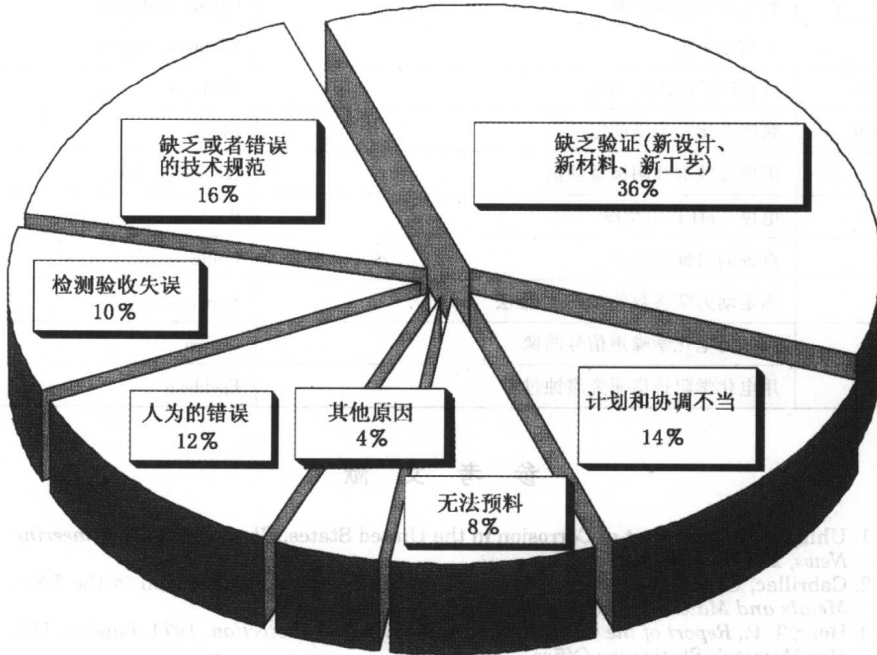


图 I.2 导致失效的各因素所占的比例图
(该调查结果来自大型加工工业)

表 I.4 与认识腐蚀和控制腐蚀有关的新发现的里程碑事件

| 时 间 | 里程碑事件 | 研 究 者 |
|-------------|------------------------|-----------------------------------|
| 1675 | 在机械上最初发现腐蚀现象及腐蚀性 | Boyle |
| 1763 | 双金属腐蚀 | HMS Alarm |
| 1788 | 铁发生腐蚀时水呈碱性 | Austin |
| 1791 | Cu - Fe 加伐尼电偶电池 | Galvani |
| 1819 | 对腐蚀的电化学本质的理解 | Thenard |
| 1824 | Zn 和 Fe 可以对 Cu 提供阴极保护 | Sir Humphrey Davy |
| 1830 | 腐蚀的微观形貌 | De la Rive |
| 1834 ~ 1840 | 化学作用与电流产生之间的关系 | Faraday |
| 1836 | 铁的钝性 | Faraday Schoenbein |
| 1904 | 氢过电位与电流的函数关系 | Tafel |
| 1905 | 对铁的腐蚀而言,碳酸和其他酸溶液不是最重要的 | Dunstan, Jowett, Goulding, Tilden |
| 1907 | 氧起到了阴极促进剂的作用 | Walker, Cederholm |
| 1908 ~ 1910 | 在不同介质中腐蚀速率的汇编 | Heyn, Bauer |

续表

| 时 间 | 里程碑事件 | 研 究 者 |
|-------------|--------------------|-------------------|
| 1910 | 防锈涂料的出现 | Cushman, Gardner |
| 1913 | 钨的高温氧化动力学研究 | Langmuir |
| 1916 | 充气差异电池电流 | Aston |
| 1920 ~ 1923 | 黄铜的季裂 = 晶间腐蚀 | Moore, Beckinsale |
| 1923 | 氧化物的高温生成 | Pilling, Bedworth |
| 1924 | 加伐尼腐蚀 | Whitman, Russell |
| 1930 ~ 1931 | “内腐蚀”的次生氧化 | Smith |
| 1931 ~ 1939 | 腐蚀电化学本质的量化 | Evans |
| 1938 | 阳极缓蚀剂和阴极缓蚀剂 | Chyzewski, Evans |
| 1938 | 电位 - pH 热力学图 | Pourbaix |
| 1950 | 点蚀的自催化机理 | Unilig |
| 1956 | 测定动力学参数的 Tafel 外推法 | Stern, Geary |
| 1968 | 腐蚀的电化学噪声信号图像 | Iverson |
| 1970 | 用电化学阻抗谱研究腐蚀过程 | Epelboin |

参 考 文 献

- Uhlir, H. H., The Cost of Corrosion in the United States, *Chemical and Engineering News*, **27**:2764 (1949).
- Cabrillac, C., Leach, J. S. L., Marcus P., et al., The Cost of Corrosion in the EEC, *Metals and Materials*, **3**:533-536 (1987).
- Hoar, T. P., *Report of the Committee on Corrosion and Protection*. 1971. London, UK, Her Majesty's Stationary Office.
- Holbrook, D., Corrosion Annually Costs \$300 Billion, According to Battelle Study, <http://www.battelle.org/pr/12corrode.html>, 1-1-1996, Battelle Memorial Institute.
- Bennett, L. H., Kruger, J., Parker, R. L., Passaglia, E., Reimann, C., Ruff, A. W., and Yakowitz, H., *Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States: A Report to the Congress*, NBS Special Pub. 511-1. 1-13-1978. Washington, DC, National Bureau of Standards.
- Up Front, *Materials Performance*, **31**:3 (1992).
- Vasanth, K., *Minutes of Group Committee T-9 - Military, Aerospace, and Electronics Equipment Corrosion Control*, 3-30-1995. Houston, Tex., NACE International.
- Miller, D., Corrosion control on aging aircraft: What is being done? *Materials Performance*, **29**:10-11 (1990).
- Hamer, M., Clampdown on the Rust Buckets, *New Scientist*, **146**:5 (1991).
- Broomfield, J. P., *Five Years Research on Corrosion of Steel in Concrete: A Summary of the Strategic Highway Research Program Structures Research*, paper no. 318 (Corrosion 93), 1993. Houston, Tex., NACE International.
- Trethewey, K. R., and Roberge, P. R., Corrosion Management in the Twenty-First Century, *British Corrosion Journal*, **30**:192-197 (1995).
- Roberge, P. R., Eliciting Corrosion Knowledge through the Fault-Tree Eyeglass, in Trethewey, K. R., and Roberge, P. R. (eds.), *Modelling Aqueous Corrosion: From Individual Pits to Corrosion Management*, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1994, pp. 399-416.
- Trethewey, K. R., and Roberge, P. R., Lifetime Prediction in Engineering Systems: The Influence of People, *Materials and Design*, **15**:275-285 (1994).
- Shreir, L. L., Jarman, R. A., and Burstein, G. T., *Corrosion Control*. Oxford, UK, Butterworths Heinemann, 1994.
- Congleton, J., Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels, in Shreir, L. L., Jarman, R. A., and Burstein, G. T. (eds), *Corrosion Control*. Oxford, UK, Butterworths Heinemann, 1994, pp. 8:52-8:83.

第1章 水溶液腐蚀

- 1.1 引言(9)
 - 1.2 电位 - pH 图的应用(10)
 - 1.2.1 钢在高温水中的腐蚀(12)
 - 1.2.2 丝状腐蚀(17)
 - 1.2.3 混凝土中钢筋的腐蚀(19)
 - 1.3 动力学原理(21)
 - 1.3.1 平衡动力学: 交换电流概念(21)
 - 1.3.2 极化状态下的动力学(22)
 - 1.3.3 动力学数据图示(26)
- 参考文献(36)

1.1 引言

任何情况下, 环境都是产生腐蚀的关键因素之一。这种环境参量的定义和表征是相当复杂的。只要知道环境的化学组成, 便可以利用热力学, 例如 Pourbaix 图即电位 - pH 图, 评价给定金属或合金的理论行为。但对实际情况而言, 重要的一点是要认识到环境是可变的, 它会随时间和条件而变化。另一点也很重要, 即影响金属的环境是与微观环境条件相关的, 对金属真正起主要作用的是在金属表面的局部环境, 事实上, 局部环境反应将决定真正意义上的腐蚀损害。因此, 如果一个实验只研究标称的环境条件, 而没有考虑诸如流动、pH 电池、附着物和电偶效应等局部作用, 则对寿命预测是没有意义的。

在我们的社会中, 水有各种各样的用途。从维持生命作为饮用水, 到完成大量的工业任务, 像热交换和废物的运输。因此, 水对材料完整性的影响是系统管理的一个重要方面。由于钢和其他铁基合金是暴露在水中最通常的材料, 因而水溶液腐蚀将集中讨论铁(Fe)与水(H₂O)的反应。金属铁在阳极区进入溶液, 其化学当量与阴极区反应相当(图 1.1)。对于铁基合金, 在阳极区通常发生下列反应:



在大多数介质中该反应迅速, 正如铁被用作为外加电流阳极时没有明显的极化一样。当铁腐蚀时, 速度通常受阴极反应控制, 而阴极反应一般要慢得多(阴极控制)。在除气溶液中, 阴极反应是:

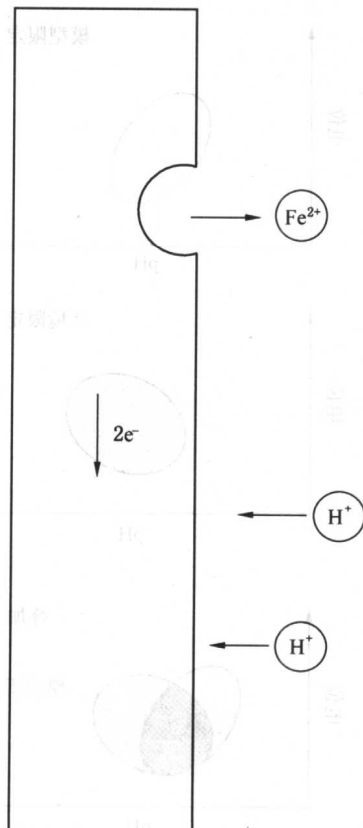
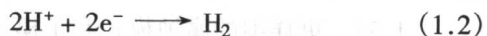


图 1.1 描述腐蚀过程
电化学性质的简单模型