

材料腐蚀通论

— 腐蚀科学与工程基础

● 翁永基 编著 ●



石油工业出版社
Petroleum Industry Press

材料腐蚀通论

——腐蚀科学与工程基础

翁永基 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书为腐蚀科学与工程的基础入门书。全书分8章，内容包括：腐蚀基础知识、电化学腐蚀理论、实际腐蚀问题分析和防腐腐蚀技术。

本书系统、全面地介绍了现代腐蚀理论体系、以石油、石化等工业为主的常见腐蚀问题分析和4大防腐技术。内容简单明了、深入浅出、通俗易懂，可读性强。

本书可作为高等学校腐蚀学科的基础教材或参考书，适当筛选后也可作各类腐蚀培训班的教材。对不从事本专业的人员，本书也是一本极好的自修教材或启蒙读物。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料腐蚀通论：腐蚀科学与工程基础/翁永基编著.

北京：石油工业出版社，2004.4

ISBN 7-5021-4556-7

- I. 材…
- II. 翁…
- III. ①工程材料-腐蚀
②工程材料-防蚀
- IV. TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 003667 号

出版发行：石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址：www.petropub.cn

总 机：(010) 64262233 发行部：(010) 64210392

经 销：全国新华书店

印 刷：石油工业出版社印刷厂印刷

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月第 1 次印刷

850×1168 毫米 开本：1/32 印张：8.25

字数：220 千字 印数：1—2000 册

书号：ISBN 7-5021-4556-7/TE·3188

定价：18.00 元

(如出现印装质量问题，我社发行部负责调换)

版权所有，翻印必究

前 言

编写本书想法可追溯到 30 多年前，当时我在石油系统从事与管道及土壤腐蚀有关的技术工作。迫于工作需要，挤出不少时间来翻阅这个领域的教材和论文，希望能指导工作，但收获一直不太大，感觉像是雾里看花，似清非清、似懂非懂。当时很希望有一本言简意赅的参考书来指点迷津。后来的经历似乎为我创造了写书的条件：1984—1985 年，我有幸在美国接受了系统的腐蚀课程教育，然后翻译了美国著名腐蚀科学家尤里克先生（H. H. Uhlig）的专著《腐蚀与腐蚀控制》；1993 年调到石油大学（北京）任职，先后为油气储运专业、材料专业、化工专业和机电专业本科生开设腐蚀课程，此外每年还为石油系统专业技术人员开设腐蚀培训班。这些教学过程为编写本书提供了充足的动力和基础。

本书是在作者自编讲义的基础上修改而成，起名为“通论”是因为内容较“全面”和“通俗”。全书分为 4 部分：第一章绪论介绍腐蚀基础知识；第二章至第四章为电化学腐蚀理论，分别介绍腐蚀热力学、腐蚀动力学和钝化理论的基础知识；第五、六章是实际腐蚀现象分析，分别介绍均匀腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀等具体腐蚀问题的起因、影响因素和发生规律；第七、八章介绍四大防腐蚀技术：耐腐蚀材料、缓蚀剂、覆盖层技术和电化学保护技术。全书内容既上下连贯，又相对独立。腐蚀检测、试验和评价的内容没有包括在内，因为按习惯将它们作为一门新的课程，单独编写教材。

本书写法上力求精炼，既考虑腐蚀理论体系完整性和腐蚀知识的实用性，又尽量避免在不太重要的枝节问题上过度展开。

许多问题只给出结论或关键点，点到为止。让读者有一个较清晰轮廓，掌握最基本概念，熟悉最常用技术。对于专业从事腐蚀研究的同志，还需找更多专业书籍阅读。本书以一个在腐蚀研究领域摸索了几十年的过来人身份介绍腐蚀科学和工程的基础知识，书中融入较多个人感受和体会，在体系结构、介绍方法上与传统教材相比有不少差别。但据个人经验，这种讲法较容易被学生接受，并激发他们的学习热情。

写作中除引用作者多年工作经验和研究成果外，还参考了目前流行的腐蚀教材，例如：

[美] H. H. Uhlig 著，翁永基译，《腐蚀与腐蚀控制》，石油工业出版社，1995年；

魏宝明著，《金属腐蚀理论及应用》，化学工业出版社，1984年；

朱日彰著，《金属腐蚀学》，冶金工业出版社，1989年；

曹楚南著，《腐蚀电化学理论》，化学工业出版社，1998年。

为节省篇幅，书中除重要图表给出出处外，其余参考文献不再标出。特向所有作者们致以谢意。边丽同学为本书做了部分绘图；李相怡老师做了大量文字整理和校核工作，张嗣伟教授通读了书稿，并提出宝贵意见。作者一并向他们表示深深谢意。

本书主要是为有志从事腐蚀科学的年轻学子们编写的，希望为他们提供系统学习的指南，迅速入门的捷径。同时也是为在生产一线和腐蚀问题作斗争的技术人员、管理人员们编写的，希望他们能较快补充知识，提高分析、处理腐蚀问题的能力，而不必像我当年那样花太多时间去摸索。即使对非腐蚀专业的同志，利用工作之余和片刻间隙，花少量时间，选感兴趣的内容，甚至当作科普读物来浏览，相信也一定会开卷有益的。

腐蚀科学与工程涉及的学科知识面极广，除前面提及的有

些问题未能涉及或深入讨论之外，个别读者认为重要的内容本书也可能没有包括，再加上作者学识有限，本书编写内容和叙述方法上的一切不妥及错误之处均希望读者随时指出，以便有机会时改正。

翁永基

2003年3月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 什么是腐蚀	(1)
第二节 腐蚀现象特点	(3)
第三节 研究腐蚀的意义	(4)
第四节 腐蚀现象本质	(7)
第五节 腐蚀定量表示	(9)
第六节 现代腐蚀理论发展	(13)
第七节 腐蚀科学学习方法	(14)

电化学腐蚀理论

第二章 腐蚀热力学和电极电位	(19)
第一节 腐蚀热力学研究什么	(19)
第二节 腐蚀电池工作要素	(19)
第三节 材料表面形成电极的原因	(21)
第四节 不同导体的界面电位差	(23)
第五节 电极电位产生原因和模型	(25)
第六节 电极电位的测量	(27)
第七节 参比电极和电极电位度量标准	(29)
第八节 电极电位和材料腐蚀倾向	(31)
第九节 平衡电极和标准电极电位	(32)
第十节 能斯特方程和平衡电位计算	(34)
第十一节 非平衡电极和非平衡电位	(36)
第十二节 电动序和电偶序	(37)
第十三节 电位—pH 值图及应用	(39)
第三章 腐蚀动力学和极化现象	(42)

第一节	腐蚀动力学研究什么	(42)
第二节	极化现象的本质及分类	(42)
第三节	电化学极化	(44)
第四节	浓度极化	(47)
第五节	平衡电极极化和极化公式	(49)
第六节	共轭电极极化和极化公式	(52)
第七节	复杂电极体系的极化	(57)
第八节	极化图及其应用	(58)
第九节	极化曲线和实际测量	(63)
第十节	极化曲线方程和应用	(65)
第四章	钝化现象及理论	(73)
第一节	钝化现象和定义	(73)
第二节	阳极钝化极化曲线	(74)
第三节	钝化剂和自钝化现象	(78)
第四节	钝化理论	(80)
第五节	钝态的稳定性	(82)

实际腐蚀问题分析

第五章	实际腐蚀——以环境和形貌分类	(89)
第一节	腐蚀分类	(89)
第二节	自然环境的腐蚀机理	(91)
第三节	淡水和海水的腐蚀	(93)
第四节	大气腐蚀	(96)
第五节	土壤腐蚀	(99)
第六节	杂散电流腐蚀和细菌腐蚀	(102)
第七节	高温腐蚀	(107)
第八节	电偶腐蚀	(115)
第九节	点蚀和缝隙腐蚀	(120)
第十节	晶间腐蚀和选择性腐蚀	(125)
第十一节	应力腐蚀开裂	(128)

第十二节	腐蚀疲劳	(132)
第十三节	运动造成的腐蚀	(135)
第十四节	氢腐蚀	(136)
第十五节	石油、石化工业环境腐蚀	(139)
第六章	实际腐蚀——以设备、材料分类	(144)
第一节	油、水储罐内腐蚀	(144)
第二节	钻井液中设备、工具腐蚀	(147)
第三节	不锈钢材料的腐蚀	(148)
第四节	铜及铜合金的腐蚀	(149)
第五节	铝及铝合金的腐蚀	(151)
第六节	镁及铅的腐蚀	(152)
第七节	镍、钴、钛的腐蚀	(154)
第八节	混凝土材料的腐蚀	(156)
第九节	其他无机材料的腐蚀	(159)
第十节	高分子材料的腐蚀	(160)

防腐蚀技术

第七章	防腐蚀技术——材料、环境	(169)
第一节	防腐蚀技术基本思路	(169)
第二节	纯金属耐蚀性	(171)
第三节	耐蚀合金形成原理	(172)
第四节	耐蚀材料介绍	(174)
第五节	缓蚀剂基本知识	(178)
第六节	常见的缓蚀剂物质	(181)
第七节	缓蚀剂应用技术	(183)
第八章	防腐蚀技术——材料/环境界面	(186)
第一节	覆盖层基本知识	(186)
第二节	覆盖层分类	(188)
第三节	表面处理和涂料施工	(190)
第四节	几种重要的金属涂层	(192)

第五节	有机涂料和涂层	(195)
第六节	无机涂层和内衬	(197)
第七节	中国管道的外覆盖层	(198)
第八节	化学转化膜和暂时保护层	(201)
第九节	电化学保护技术原理	(204)
第十节	阴极保护应用条件和判别准则	(209)
第十一节	阴极保护参数测量	(215)
第十二节	阴极保护基本方法	(218)
第十三节	管道阴极保护设计	(224)
第十四节	其他设施的阴极保护	(229)
第十五节	阳极保护	(233)
第十六节	油气田设备防腐蚀技术简介	(237)
第十七节	与防腐有关专项技术	(240)
第十八节	防腐蚀工程和腐蚀经济学	(247)

第一章 绪 论

第一节 什么是腐蚀

“腐蚀”的英文名词 Corrosion 来自拉丁文 “Corrdere”，意思为“损坏”“腐烂”等。古汉语中，“腐”字还隐含“因久放而导致形状、性质改变”的意思。如：荀子劝学：“肉腐出虫，鱼枯生蠹”，史记平準书：“太仓之粟，陈陈相因，充溢露积于外，至腐败不可食”等。作为科学名词，腐蚀最初只局限于金属材料。美国著名腐蚀科学家 H. H. Uhlig 在他的《腐蚀科学与腐蚀工程——腐蚀科学与腐蚀工程导论》一书中写道：“腐蚀是金属和周围环境起化学或电化学反应而导致的破坏性侵蚀”。日常生活说的生锈是指铁及铁基合金生成以水合氧化铁为主的腐蚀。非铁基金属也发生腐蚀，但不一定称为生锈；塑料发胀或开裂；木头干裂或腐烂；花岗岩风蚀；普通水泥剥离脱落等非金属材料的环境变化原不包括在这个腐蚀定义之内。这种狭义定义至今仍在应用，如：国际标准化组织 ISO 8044—1999 和我国国标 GB/T 10123 中将腐蚀定义为：“金属与环境间的物理—化学相互作用，其结果使金属性能发生变化，导致金属、环境及其构成的技术体系功能受到损伤”。

由于时代进步和科技发展，金属之外其他材料，如非金属材料、高分子材料和复合材料等应用越来越广泛，这些材料在使用过程中同样会因环境作用发生功能损伤现象。现代腐蚀研究已涵盖这些材料，所以不妨将上述定义中“金属”改为“材料”，可得腐蚀的广义定义：“材料和环境发生化学或电化学反应而导致材料功能损伤的现象称为腐蚀”。这个定义用字可以推敲，但必须包含以下几个含义：

(1) 腐蚀研究着眼点在材料。腐蚀是一把双刃剑，既导致材料损伤，又造成环境破坏。例如：食品或酒类生产、储运过程的容器材料，因腐蚀造成容器壁厚减薄、强度降低，但同时也可能导致食品或酒类受腐蚀产物污染而品质恶化。后者虽因腐蚀引起，但介质环境的变化一般称为污染，而不称为腐蚀。

(2) 腐蚀是一种材料和环境间的反应，大多数是电化学反应，这是腐蚀和摩擦现象的分界线。实际条件下腐蚀和磨损往往密不可分、同时发生。强调化学或电化学反应时称为腐蚀，强调力学或机械作用时则称为摩擦磨损。如两者作用相当，习惯上称为腐蚀磨损或磨损腐蚀，它们不仅包含腐蚀及磨损作用，还会产生复杂交互作用。这些在讨论实际腐蚀体系时再展开讨论。根据习惯，部分化学反应及少数物理过程也被当作腐蚀。如：铝在非电解质 CCl_4 中的腐蚀属于纯化学反应；金属在某些高温溶盐或液态金属中的腐蚀属于纯物理溶解等。现代的金属腐蚀理论主要以电化学腐蚀（即以电化学反应为特征的腐蚀）为对象。本书主要介绍电化学腐蚀理论，如不特殊说明，腐蚀即指电化学腐蚀。

(3) 腐蚀是材料的损伤。宏观上可表现为材料质量流失、强度等性质退化等；微观上可表现为材料相、价态或组织改变。我们靠这些变化来发现腐蚀或评价腐蚀程度。腐蚀一般指材料坏的变化；强化过程或好的变化习惯不称为腐蚀，如：钢铁在一定气氛中热处理、材料表面三束（粒子束、电子束、激光束）改性等过程。这层含义有时比较含糊，例如：铝、不锈钢材料表面氧化；半导体硅片蚀刻等，虽称为腐蚀，但其后果是我们希望的。

(4) 腐蚀是渐渐发生的慢性过程。有报道说，巴拿马运河海水中不锈钢闸门工作 10 年之后才出现点蚀；许多埋地管道运行一二十年后才出现事故多发期，这些都说明腐蚀过程之慢。材料和环境之间发展迅速的反应，如：镁粉燃烧、火药爆炸等习惯上不叫腐蚀。这一点上腐蚀和磨损是相同的，均属于渐变

过程；而造成材料损伤的另一种类型：“断裂”则不同，是裂纹由无到有、由小到大、从量变到质变，最终导致材料断裂的突变过程。

引起材料腐蚀的环境被统称为：腐蚀环境或腐蚀介质。

第二节 腐蚀现象特点

腐蚀现象特点可归纳为“自发性”、“普遍性”和“隐蔽性”三点，简述如下：

(1) 自发性：大多数金属腐蚀是自发的。以钢铁腐蚀为例，在潮湿土壤、大气等腐蚀环境中，铁腐蚀变成以水和氧化铁为主的腐蚀产物，这些腐蚀产物在结构或形态上和自然界天然存在的铁矿石类似，或者说处于同一能量等级。从矿石中提炼钢铁时需要付出能量，如：炼铁、钢需消耗煤、电等能量，根据能量守恒定律，得到的铁或钢在能量等级上高于铁矿石。自然界一切自发变化都是从高能级状态向低能级状态变化，例如：水可以从高处流向低处、高温物体可以向低温环境散发热量、固体糖块可以在水中溶解变成糖溶液等等。如果不依靠外部的帮助，上述过程的逆过程绝不可能发生。图 1.1 以图解形式表示铁矿石中提炼铁和铁腐蚀过程的关系。炼铁过程是耗能的，铁腐蚀就是放能的自发过程。但为什么铁腐蚀时感觉不到有能量放出呢？实际上这些能量以热量形式被分散到周围环境中，并未引起注意或加以利用。腐蚀产生的能量是可以利用的，靠普通干电池锌皮腐蚀获得电能就是最好例子。

自发性只代表反应倾向，不等于实际反应速度，这点在腐蚀动力学中会详细讨论。

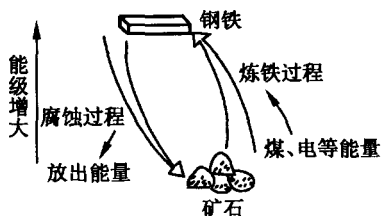


图 1.1 金属腐蚀和冶金互为逆过程

(2) 普遍性：元素周期表

中约有三四十种金属元素，除了金（Au）和白金（Pt）在地球上可能以纯金属单体形式天然存在外，其他金属均以它们的化合物（各种氧化物、硫化物或更复杂的复合盐类）形式存在。在地球形成和演变的漫长历史中，能稳定保存下来的物质一般都是它的最低能级状态。这说明，除 Au 和 Pt 外，其他金属能级都要高于它们化合物，都具有自发回到低能级矿石状态的倾向。另一方面，地球上普遍存在的空气和水是两类主要腐蚀环境（分别含腐蚀因素 O_2 和 H^+ ）。所以，地球环境下金属腐蚀不是个别现象，而是普遍面临的问题。幸好有不少金属虽有大的腐蚀倾向，但实际腐蚀十分微小（以后会讲到，这称为钝化现象），否则我们人类可能会面临没有稳定金属材料可用的尴尬局面。

（3）隐蔽性：腐蚀的隐蔽性包含几层意思，一是指它发展速度可能很慢、短期变化极微小。前面例子中，不锈钢在海水中的点蚀约有 10 年潜伏期（又称孕育期）。在此之前，材料安然无恙，但产生点蚀后，材料的腐蚀发展不可等闲视之。这给腐蚀科学家和工程师们提了醒，不能过分轻信实验室短期试验结论，不能用短期试验数据无根据地判断材料的长期腐蚀行为，否则可能会出大问题。隐蔽性的另一层意思是其表现形式可能很难被发觉，虽然我们一眼就能分辨出生锈和生锈的钢铁，但有些腐蚀类型，如含裂纹局部腐蚀，靠肉眼或简单仪器很难发觉。应力腐蚀断裂管道的实际调查中曾发现，断裂管道表面光亮如新，几乎不存在均匀腐蚀迹象，然而在金相显微镜下可以看到，管道钢内部已布满细微裂纹。

第三节 研究腐蚀的意义

众所周知，材料、能源和信息是现代文明的三大支柱。腐蚀是材料研究重要组成部分。一般说，材料在环境中服役时有三种基本失效形式，腐蚀是较重要一种。另两种失效形式分别

是磨损和断裂。它们的特性归纳如表 1.1。

表 1.1 材料在环境中失效的基本形式

失效形式	腐 蚀	磨 损	断 裂
作用因素	电化学、化学	机械运动、力学	力学
变化方式	渐 变		突变
相应学科	腐蚀科学	摩擦学、磨损理论	断裂力学

腐蚀的重要性首先来自经济方面，这是腐蚀学科最初发展原动力。腐蚀给国民经济带来巨大损失，估计全世界每年因腐蚀报废的钢铁设备折合钢年产量 30%。英国 1969 年“Hoar”报告称腐蚀每年给英国造成至少 13.65 亿英镑损失，1975 年美国国家标准局（NBS）调查，美国每年腐蚀直接损失达 700 亿美元，我国每年腐蚀造成的直接经济损失也十分可观，有人统计，腐蚀造成的直接经济损失大约占国民经济净产值（GNP）的 3%~4%，这和其他国家数据相仿。腐蚀造成的间接损失比较难统计，一般是直接损失的几倍，如：我国中原油田，1993 年度，管线、容器穿孔 8345 次，更换油管总长 590km，直接经济损失 7000 多万元，而产品流失、停产损失、效率损失和环境污染等造成的腐蚀间接损失高达两个亿。

腐蚀重要性的第二个领域来自安全和减少灾难性事故的考虑。第 15 届世界石油大会综合报告中曾提到 1992 年国外某炼油厂因腐蚀导致液化石油气管道泄漏事故，造成 6 人死亡、3 亿美元财产损失的事例，更糟糕的是：精密的腐蚀监测仪器竟未能事先发现这个隐患；汽车、轮船、飞机许多事故也或多或少和腐蚀有关。1986 年 1 月 28 日，美国“挑战者”号航天飞机在卡纳维尔角发射升空，起飞 74 秒后随着强烈爆炸声，7 位太空人，包括一名中学女教师，连同价值十几亿美元的飞船，全部葬身大西洋底。惨祸原因竟是某种合成橡胶密封圈在低温环境下的失效（发脆、变粘是橡胶在环境作用下损伤的主要表现形

式)。

腐蚀重要性的第三个领域来自节约资源、能源，保护环境等方面考虑。地球上矿产、能源资源有限而腐蚀浪费了大量宝贵资源。有人统计全世界金属资源日趋枯竭，即使按 10 倍现有储量再加上 50%再生利用的乐观估计，可维持年代也不会很长。浪费材料的同时也是浪费了能源，因为从矿石中提炼金属需消耗大量能源。表 1.2 数据提供了某些大概轮廓。

表 1.2 地球上重要金属资源的估计储量^①

金属	储量, 10 ⁶ t	年消耗增加率, %	可用年数, a	乐观计算年数, a	每公斤材料能耗, kW·h
Fe	1 × 10 ⁶	1.3	109	319	16~30
Al	1170	5.1	35	91	约 80
Cu	308	3.4	24	95	30~40
Zn	123	2.5	18	101	15~20
Ti	147	2.7	51	152	约 200

①部分数据转引自：肖纪美，《材料研究方法论》，北京：化学工业出版社，北京，1998。

前面提过，腐蚀是把双刃剑，既损害材料，又破坏环境。在“保护地球——我们赖以生存环境”的呼声日益高涨的今天，对生态环境考虑已逐渐大于经济方面考虑。可以预料，在 21 世纪走持续可发展道路的战略格局中，材料腐蚀和防护将占重要地位。

腐蚀问题有时成为新技术、新材料应用的拦路虎。例如，美国著名腐蚀科学家方坦纳评价道：要是没有腐蚀科学家成功应用 0.6%NO 作为缓蚀剂避免储存 N₂O₄ 高压容器的应力破裂，美国阿波罗登月计划将会推迟若干年。在我国四川石油天然气开发初期，要是没有我国腐蚀工作者努力，及时解决钢材硫化氢应力开裂问题，我国天然气工业不会如此迅速发展。同样，由于缺乏可靠技术（包括防腐蚀技术），我国有一批含硫 80%~

90%的高硫化氢气田至今仍静静地埋在地下，无法开采利用。

腐蚀现象也可以用来为人类造福。随着人们对腐蚀现象认识的不断深化，腐蚀不再是总和我们作对的捣乱者，有目的地利用腐蚀现象的代表性例子有：电池工业中利用活泼金属腐蚀获得携带方便的能源和半导体工业利用腐蚀对材料表面进行间距只有 0.1mm 左右的精细蚀刻等。

第四节 腐蚀现象本质

材料发生电化学腐蚀是因为表面形成了腐蚀电池。拿一节传统的手电筒干电池和一块在潮湿大气中腐蚀的钢板来作比较。

干电池由中央碳棒、外围锌皮和充填糊状电解质组成。该电解质主要成分为酸性氯化铵和二氧化锰（去极化剂，含义以后叙述）。当外部导线回路接通时就产生电流，锌皮作为阳极材料被消耗，发生氧化（腐蚀）反应，而阴极碳棒上发生还原反应。

腐蚀钢板表面存在肉眼难以分辨的微小阳极和阴极（原因后叙），它们彼此靠金属母体相连，一旦金属表面存在连续薄膜，就会像干电池那样，使阳极部分的铁发生氧化（腐蚀）。这种电池称为腐蚀电池。两种电池结构类似，但前者由位于电子通道的开关控制电池工作；后者由离子通道控制。所以有人将腐蚀电池比作短路的原电池（图 1.2A，图 1.2B）。两者区别是电池电流的控制渠道不同；并且干电池提供有用能源，而腐蚀电池能量被浪费了。

表 1.3 对这两种电池的特征作了对照。

根据腐蚀这种电学本质，可得到一条重要的腐蚀规律：由于腐蚀电池电流流动，使阳极金属腐蚀，发生的腐蚀量 W 和电池电流 I 关系符合法拉第定律，即：

$$W = \frac{M}{nF} \cdot I \cdot t$$

式中 M ——金属摩尔原子量；