

内 容 提 要

该书首先简要介绍了腐蚀与防护的基础知识以及与本书有关的通用试验方法。然后分别阐述了碳钢与低合金钢、不锈钢、高镍合金在各种环境中产生的腐蚀现象及历史背景；列举了大量的腐蚀破坏事例，讨论了腐蚀机理，分析了各种影响因素，指出了防护措施。

该书涉及的腐蚀介质较多，与生产实际结合紧密，不仅提出问题，还能帮助解决问题。书中还附有大量图表照片和1109篇参考文献，有一定参考价值。

本书可供从事腐蚀与防护的研究、设计、管理以及化工设备的保养维护等方面的工程技术人员阅读，也可供高等院校有关专业师生参考。

小若正伦

金属の腐食損傷と防食技術

第 一 版

アグネ株式会社

東京 1983.8

、 金属的腐蚀破坏与防蚀技术

袁宝林 过家驹 朱应扬 译

责任编辑：李志清

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168^{1/32}印张16^{7/8}字数470千字

1988年11月第1版 1988年11月北京第1次印刷

印 数 1—4,000

ISBN 7-5025-0151-7/TQ·113

定 价 6.30 元

前 言

金属及合金具有各种优良的性能，因而广泛用作结构材料和设备材料。然而，由于使用环境的影响，这类金属材料常常发生严重的腐蚀性破坏。根据各国的调查结果，腐蚀破坏造成的损失高达国民经济总产值（GNP）的百分之几。现在，腐蚀与防护已成为一项重要的研究课题。这不仅是为了防止事故的发生，而且是为了避免对地球上有限的资源造成浪费。人们经过长期的努力，至今已经积累起了很多的经验，然而，目前的现状离真正解决腐蚀问题还相差甚远。这是因为：第一，腐蚀现象属于一种多学科交叉的边缘科学领域，因而即使对现象已相当明瞭，但深入认识这种现象却很困难；第二，由于腐蚀现象的相关因素较多，因而形成系统性理论的过程就很迟缓。

本书以关心腐蚀与防护问题的研究人员、工厂设备的设计、维护、管理技术人员为对象。写作宗旨是要使本书成为一本读者能充分认识腐蚀现象和确定防腐蚀措施的指南性手册。

需要预先指出的是，这本书收集的是作者长期从事腐蚀研究过程中所遇到的各种腐蚀问题，因此其内容并未涉及整个腐蚀领域的所有方面。

内容安排如下：首先是腐蚀和防护的概要及通用腐蚀试验方法，将这两部分内容独立出来是为了避免重复。接下去各章节内容都按各腐蚀现象的历史背景，腐蚀破损事例、试验方法、主要影响因素分析、腐蚀机理、防护措施的顺序编写，以求使整个章节内容清晰明了。每一章节都以独立的形式构成，使读者能方便地选读所需要的内容。

另外，书中有大量的图、表和照片，以帮助理解。为了方便欲作进一步研究的读者，书中收集了大量的文献。如果本书能对今后腐蚀研究与防护措施的发展起点指导作用，那么作者将感到十分的高兴。

著者

1983年7月

目 录

第1章 腐蚀与防护	1
1.1 腐蚀现象	1
1.2 腐蚀破坏	3
1.3 腐蚀电化学	4
(1) 动力学	5
(2) 热力学	5
1.4 材料的正确选用	6
1.5 腐蚀破损事故的处理	7
参考文献	8
第2章 局部腐蚀试验方法	9
2.1 点蚀试验方法	9
2.1.1 点蚀	9
2.1.2 试验方法	10
(1) 电化学方法	10
(2) 氯化铁试验方法	11
(3) 统计处理方法	13
2.2 缝隙腐蚀试验方法	13
2.2.1 缝隙腐蚀	13
2.2.2 试验方法	15
(1) 电化学方法	15
(2) 现场浸泡试验法	16
(3) 氯化铁试验方法	17
(4) 缝隙腐蚀的加速试验方法	18
(5) 海水热交换器实物试验方法	19
2.3 晶间腐蚀试验方法	19
2.3.1 晶间腐蚀	19
2.3.2 试验方法	23

(1) 电化学方法	23
(2) 浸泡试验方法	24
(3) 连多硫酸试验	26
2.4 应力腐蚀开裂试验方法	26
2.4.1 应力腐蚀开裂	26
2.4.2 试验方法	28
(1) 恒变形法	28
(2) 恒载荷法	33
(3) 慢应变速率法	36
(4) 断裂力学方法	38
(5) 电化学测定法	38
(6) 各种试验方法的比较	39
2.5 腐蚀试验方法的标准	41
2.6 SI单位制	44
参考文献	46
第3章 碳钢与低合金钢的腐蚀	49
3.1 大气腐蚀	49
3.1.1 历史背景	49
3.1.2 试验方法	51
(1) 实验室试验	51
(2) 大气暴露试验	52
3.1.3 主要影响因素分析	53
(1) 环境因素的影响	53
(2) 材料因素的影响	54
3.1.4 腐蚀机理	57
3.1.5 防护措施	61
(1) 使用耐候钢	61
(2) 覆盖层保护	62
(3) 其它	62
3.2 海水腐蚀	64
3.2.1 历史背景	64
3.2.2 腐蚀现象	64
3.2.3 试验方法	66

3.2.4	主要影响因素分析	68
3.2.5	腐蚀机理	71
3.2.6	防护措施	71
	(1) 使用耐海水钢种	71
	(2) 覆盖层保护	72
	(3) 电化学保护	72
3.3	沟状腐蚀	72
3.3.1	历史背景	72
3.3.2	腐蚀破损事例	72
3.3.3	试验方法	74
3.3.4	主要影响因素分析	75
	(1) 环境因素的影响	75
	(2) 材料因素的影响	75
3.3.5	腐蚀机理	75
3.3.6	防护措施	76
	(1) 选材	76
	(2) 环境控制	77
3.4	流动水中的腐蚀	77
3.4.1	历史背景	77
3.4.2	腐蚀破损事例	78
3.4.3	试验方法	78
3.4.4	主要影响因素的分析	80
	(1) 环境因素的影响	80
	(2) 材料因素的影响	84
	(3) 高温脱气海水中的腐蚀	87
3.4.5	腐蚀机理	90
3.4.6	防护措施	91
	(1) 选材	91
	(2) 聚氯乙烯涂层钢管、衬塑钢管	91
	(3) 防蚀设计	91
	(4) 缓蚀剂	91
	(5) 阴极保护	91
3.5	传热面腐蚀	92

3.5.1	历史背景	92
3.5.2	腐蚀破损事例	94
3.5.3	碱腐蚀现象	96
	(1) 水处理	96
	(2) 垢与腐蚀	99
	(3) 沸腾现象与腐蚀	99
	(4) 热电池腐蚀	101
	(5) 碱腐蚀	102
3.5.4	腐蚀机理	103
	(1) 碱腐蚀机理	103
	(2) 氢腐蚀	104
3.5.5	试验方法	106
	(1) 静态腐蚀试验方法	106
	(2) 沸腾传热条件下的腐蚀试验	106
3.5.6	主要影响因素分析	108
	(1) 碱种类的影响	108
	(2) 其它因素的影响	109
3.5.7	防护措施	110
	(1) 防止生成垢层	110
	(2) 控制运行条件	110
	(3) 锅炉清洗	111
	(4) 水处理	111
	(5) 控制给水中的 CO_2	111
3.6	硫化氢环境中的腐蚀	112
3.6.1	历史背景	112
3.6.2	腐蚀破损事例	112
3.6.3	试验方法	114
3.6.4	主要影响因素分析	114
	(1) 环境因素的影响	114
	(2) 材料因素的影响	116
3.6.5	腐蚀机理	117
3.6.6	防护措施	117
3.7	硫酸露点腐蚀	118

3.7.1	历史背景	118
3.7.2	腐蚀破损事例	119
3.7.3	露点腐蚀现象	121
	(1) 燃料中的含硫量与 SO_3 浓度及露点的关系	121
	(2) 凝聚硫酸浓度与腐蚀	122
3.7.4	试验方法	124
	(1) 硫酸浸泡试验	124
	(2) 硫酸-活性炭试验	124
	(3) 实际锅炉中的试验	125
3.7.5	主要影响因素分析	125
	(1) 硫酸浓度的影响	125
	(2) 活性炭的影响	126
	(3) 合金元素的影响	127
3.7.6	腐蚀机理	129
3.7.7	防护措施	130
	(1) 抑制 SO_3 的生成	130
	(2) 加入添加剂	131
	(3) 选材	131
参考文献		133
第4章 碳钢及低合金钢的应力腐蚀开裂		138
4.1	在碱溶液中的应力腐蚀开裂	138
4.1.1	历史背景	138
4.1.2	开裂破损事例	139
4.1.3	试验方法	141
4.1.4	主要影响因素分析	142
	(1) 环境因素的影响	142
	(2) 材料因素的影响	145
	(3) 应力因素的影响	149
4.1.5	开裂机理	150
4.1.6	防护措施	152
	(1) 消除应力退火	152
	(2) 通过热处理改善其性能	153
	(3) 使用缓蚀剂	153

(4) 选材	153
4.2 在硝酸盐溶液中的应力腐蚀开裂	153
4.2.1 历史背景	153
4.2.2 开裂破损事例	153
(1) 高强度缆绳的应力腐蚀开裂	153
(2) 油井用钢管的应力腐蚀开裂	153
(3) 放射性废液贮藏容器的应力腐蚀开裂	154
(4) 热风炉的应力腐蚀开裂	155
4.2.3 试验方法	156
4.2.4 主要影响因素的分析	156
(1) 环境因素的影响	156
(2) 材料因素的影响	160
4.2.5 开裂机理	166
(1) 电化学理论	166
(2) 膜破坏理论	167
(3) 吸附论	168
4.2.6 防护措施	168
(1) 高强度电缆	168
(2) 油井用钢管	168
(3) 放射线残渣处理槽	168
(4) 热风炉	168
4.3 在液态氮中的应力腐蚀开裂	169
4.3.1 历史背景	169
4.3.2 开裂破损事例	172
(1) 美国农业用液态氮容器的开裂事例 ^[71]	172
(2) 日本化学工业用液态氮容器的开裂事例	172
(3) 英国的液态氮贮藏容器的开裂事例	175
4.3.3 试验方法	175
4.3.4 主要影响因素分析	175
(1) 环境因素的影响	175
(2) 材料因素的影响	179
(3) 在液态氮中的电位序	183
4.3.5 开裂机理	183

4.3.6	防护措施	184
(1)	消除腐蚀因素	185
(2)	添加缓蚀剂	185
(3)	选材	185
(4)	消除应力退火	185
(5)	阴极保护	185
(6)	低温贮藏	185
4.4	在湿润硫化氢环境中的硫化物应力腐蚀开裂	186
4.4.1	历史背景	186
(1)	油井用钢管的SSCC	186
(2)	液化石油气贮罐的SSCC	188
4.4.2	开裂破损事例	190
(1)	油井用钢管	190
(2)	液化石油气用贮罐	194
4.4.3	试验方法	195
(1)	试液	195
(2)	试验装置	195
(3)	应力加载方法及开裂敏感性的评价	195
4.4.4	主要影响因素分析	197
(1)	环境因素的影响	197
(2)	材料因素的影响	203
4.4.5	开裂机理	211
4.4.6	防护措施	214
(1)	油井用钢管	214
(2)	液化石油气贮罐	216
4.5	在湿润硫化氢环境中的氢致开裂	218
4.5.1	历史背景	218
4.5.2	开裂破损事例	221
4.5.3	试验方法	223
(1)	试样	223
(2)	试验溶液	223
(3)	试验装置	224
(4)	评价方法	224

(5) 吸氢量的测定	225
(6) 实际贮罐试验	226
4.5.4 主要影响因素的分析	226
(1) 环境因素的影响	226
(2) 材料因素的影响	230
(3) 应力因素的影响	233
4.5.5 氢致开裂机理	234
(1) 发生机理	234
(2) 开裂扩展机理	235
4.5.6 防护措施	235
(1) 防止氢的侵入	235
(2) 防止氢的聚集	236
4.6 在CO-CO ₂ -H ₂ O环境中的应力腐蚀开裂	237
4.6.1 历史背景	237
4.6.2 开裂破损事例	239
(1) 化工装置中的破损事例	239
(2) 混合煤气容器的破损事例	241
4.6.3 试验方法	243
(1) 实验室试验	243
(2) 现场试验	243
4.6.4 主要影响因素分析	244
(1) 环境因素的影响	244
(2) 材料因素的影响	249
(3) 应力因素的影响	251
4.6.5 开裂机理	252
4.6.6 防护措施	252
(1) 消除应力退火	253
(2) 选材	253
(3) 环境控制	254
(4) 表面处理	254
4.7 在其他环境中的应力腐蚀开裂	254
4.7.1 在碳酸盐溶液中的应力腐蚀开裂	254
4.7.2 在磷酸盐溶液中的应力腐蚀开裂	255

4.7.3	在甲醇中的应力腐蚀开裂	255
4.7.4	在胺中的应力腐蚀开裂	258
4.7.5	在液化煤气中的应力腐蚀开裂	259
4.7.6	在高温高压水中的应力腐蚀开裂	260
4.8	氢腐蚀	261
4.8.1	历史背景	261
4.8.2	腐蚀破损事例	262
4.8.3	试验方法	263
4.8.4	主要影响因素分析	264
	(1) 环境因素的影响	264
	(2) 材料因素的影响	265
4.8.5	氢腐蚀机理	268
4.8.6	防护措施	268
	(1) 选材	268
	(2) 通过热处理加以改善	269
	(3) 施工时的注意事项	269
	参考文献	269
第5章	不锈钢的腐蚀	278
5.1	高温腐蚀	278
5.1.1	历史背景	278
5.1.2	试验方法	278
5.1.3	主要影响因素的分析	279
	(1) 环境因素的影响	279
	(2) 材料因素的影响	279
	(3) 新材料的评价	282
5.2	钎腐蚀	283
5.2.1	历史背景	283
5.2.2	腐蚀破损事例	284
5.2.3	试验方法	285
	(1) 实验室试验	285
	(2) 燃烧装置试验	287
	(3) 实际装置试验	287
5.2.4	主要影响因素分析	287

(1) 环境因素的影响	287
(2) 材料因素的影响	289
5.2.5 腐蚀机理	291
5.2.6 防护措施	292
(1) 管壁温度的管理	292
(2) 附着物的熔点上升	292
(3) 选材	292
(4) 表面处理材料	292
5.3 水蒸汽氧化	292
5.3.1 历史背景	292
5.3.2 腐蚀破损事例	293
5.3.3 试验方法	294
(1) 试验用的试样	294
(2) 实验室试验	295
(3) 实际锅炉中的试验	295
5.3.4 主要影响因素分析	296
(1) 水蒸汽氧化与大气氧化	296
(2) 试验温度与试验时间的影响	296
(3) 晶粒度的影响	300
(4) 表面加工的影响	302
(5) 合金元素的影响	304
(6) 氧化皮的剥离性能	305
(7) 实际锅炉试验的评价	306
5.3.5 水蒸汽氧化机理	307
(1) 氧化皮结构	307
(2) 水蒸汽氧化机理	308
5.3.6 防护措施	310
(1) 选材	310
(2) 表面加工	310
(3) 调整晶粒度	310
(4) 切管检查	311
(5) 运行条件的改善	311
(6) 其他方法	311

5.4 海水腐蚀	311
5.4.1 历史背景	311
5.4.2 腐蚀破损事例	312
5.4.3 试验方法	312
5.4.4 主要影响因素分析	313
(1) 点蚀	313
(2) 缝隙腐蚀	318
5.4.5 腐蚀机理	325
5.4.6 防护措施	326
(1) 防蚀设计	326
(2) 选材	326
(3) 缓蚀剂	331
(4) 电化学保护	331
(5) 其他	331
参考文献	331
第6章 不锈钢的应力腐蚀开裂	337
6.1 高浓度氯化物溶液中的应力腐蚀开裂	337
6.1.1 现象	337
6.1.2 历史背景	340
6.1.3 开裂破损事例	342
6.1.4 试验方法	344
(1) 试验溶液	344
(2) 应力加载方法	345
6.1.5 主要影响因素分析	345
(1) 环境因素的影响	345
(2) 应力因素的影响	352
(3) 材料因素的影响	353
(4) 断口形貌	364
(5) 电位的影响	370
6.1.6 铁素体不锈钢的应力腐蚀	373
6.1.7 双相不锈钢的应力腐蚀	378
6.1.8 应力腐蚀开裂机理	381
(1) 吸附理论	381

(2) 电化学理论	382
(3) 膜破坏理论	382
(4) 隧道腐蚀理论	383
(5) 腐蚀产物楔入理论	384
(6) 氢脆理论	384
6.1.9 防护措施	385
(1) 消除应力退火	385
(2) 选材	386
(3) 环境控制	386
6.2 低浓度氯化物溶液中的应力腐蚀开裂	387
6.2.1 历史背景	387
6.2.2 开裂破损事例	388
6.2.3 试验方法	389
6.2.4 主要影响因素分析	389
(1) 环境因素的影响	389
(2) 材料因素的影响	396
6.2.5 应力腐蚀开裂机理	397
6.2.6 防护措施	398
6.3 高温高压纯水中的应力腐蚀开裂	398
6.3.1 现象	398
6.3.2 历史背景	400
6.3.3 开裂破损事例	403
6.3.4 试验方法	405
(1) 试验室试验	405
(2) 实际管道试验	406
(3) 模拟试验	406
6.3.5 主要影响因素的分析	406
(1) 环境因素的影响	406
(2) 应力因素的影响	412
(3) 材料因素的影响	414
6.3.6 沿晶应力腐蚀开裂机理	425
6.3.7 防护措施	427
(1) 改进焊接施工方法	427

(2) 除氧运行	428
(3) 添加氢	428
(4) 选材	428
6.4 连多硫酸溶液中的应力腐蚀开裂	428
6.4.1 现象	428
6.4.2 历史背景	429
6.4.3 开裂破损事例	431
6.4.4 试验方法	431
6.4.5 主要影响因素分析	431
(1) 环境因素的影响	432
(2) 材料因素的影响	433
(3) 电位的影响	439
6.4.6 应力腐蚀开裂机理	441
6.4.7 防护措施	441
(1) 环境控制	441
(2) 选材	442
6.5 碱溶液中的应力腐蚀开裂	442
6.5.1 历史背景	442
6.5.2 开裂破损事例	443
6.5.3 试验方法	444
6.5.4 主要影响因素分析	444
(1) 环境因素的影响	444
(2) 材料因素的影响	447
(3) 电位的影响	451
6.5.5 应力腐蚀开裂机理	451
6.5.6 防护措施	452
参考文献	453
第7章 高镍合金的应力腐蚀开裂	462
7.1 在高温高压水和苛性钠溶液中的应力腐蚀开裂	462
7.1.1 历史背景	462
7.1.2 腐蚀破损事例	468
(1) 应力腐蚀开裂	468
(2) 减薄	470

(3) 压凹	470
7.1.3 试验方法	472
7.1.4 主要影响因素的分析	473
(1) 在高温高压水中的应力腐蚀开裂	473
(2) 在碱溶液中的应力腐蚀开裂	489
(3) 在连多硫酸溶液中的应力腐蚀开裂	498
7.1.5 腐蚀机理	498
(1) 应力腐蚀开裂	498
(2) 减薄	503
(3) 压凹	503
7.1.6 防护措施	503
(1) 防止减薄	503
(2) 防止应力腐蚀开裂	504
7.2 在湿润硫化氢环境中的腐蚀	504
7.2.1 历史背景	504
7.2.2 腐蚀破坏事例	505
7.2.3 试验方法	505
7.2.4 主要影响因素的分析	506
(1) 环境因素的影响	507
(2) 材料因素的影响	508
7.2.5 腐蚀机理	513
7.2.6 防护措施	513
(1) 使用缓蚀剂	513
(2) 选材	513
参考文献	514

第1章 腐蚀与防护

1.1 腐蚀现象

腐蚀是金属于其环境中由于化学作用而遭受破坏的现象。一切金属与合金对于某些特定环境可以是耐蚀的，但是在另一些环境中却对腐蚀又很敏感。一般来说，对于所有环境都耐蚀的工业用金属材料是不存在的。

就腐蚀环境而言，又分为与水分的存在有关的湿润环境及与高温气体等有关的干燥环境。在前者中的腐蚀称为湿蚀(wet corrosion)，后者称为干蚀(dry corrosion)。

腐蚀又可分类为均匀腐蚀(uniform corrosion)或全面腐蚀(general corrosion)与局部腐蚀(localized corrosion)。如表1.1所示，全面腐蚀的腐蚀速度可用 mm/yr 或 $(\text{g/m}^2)/\text{hr}$ 等单位来表示。这些单位可按表1-2进行相互换算。表中还列入了能否作为耐蚀材料使用的评定标准。通常可把腐蚀速度在 0.1mm/yr 以下的材料作为耐蚀材料。对于腐蚀速度较此再大一个数量级，也即腐蚀速度为 1mm/yr 的材料，有时可酌情定为可以使用的材料。腐蚀速度比它更大的材料是不适用的。

尤其在金属的腐蚀产物会污染产品的情况下，更应该重视材料的选择。不过对于全面腐蚀来说，根据腐蚀速度的大小就可以预测金属的使用寿命，而且只要具备了有关腐蚀方面的知识，就比较容易采取相应的措施。问题是在于局部腐蚀。

局部腐蚀可分类如下：

点蚀(pitting)

缝隙腐蚀(crevice corrosion)

丝状腐蚀(filiform corrosion)