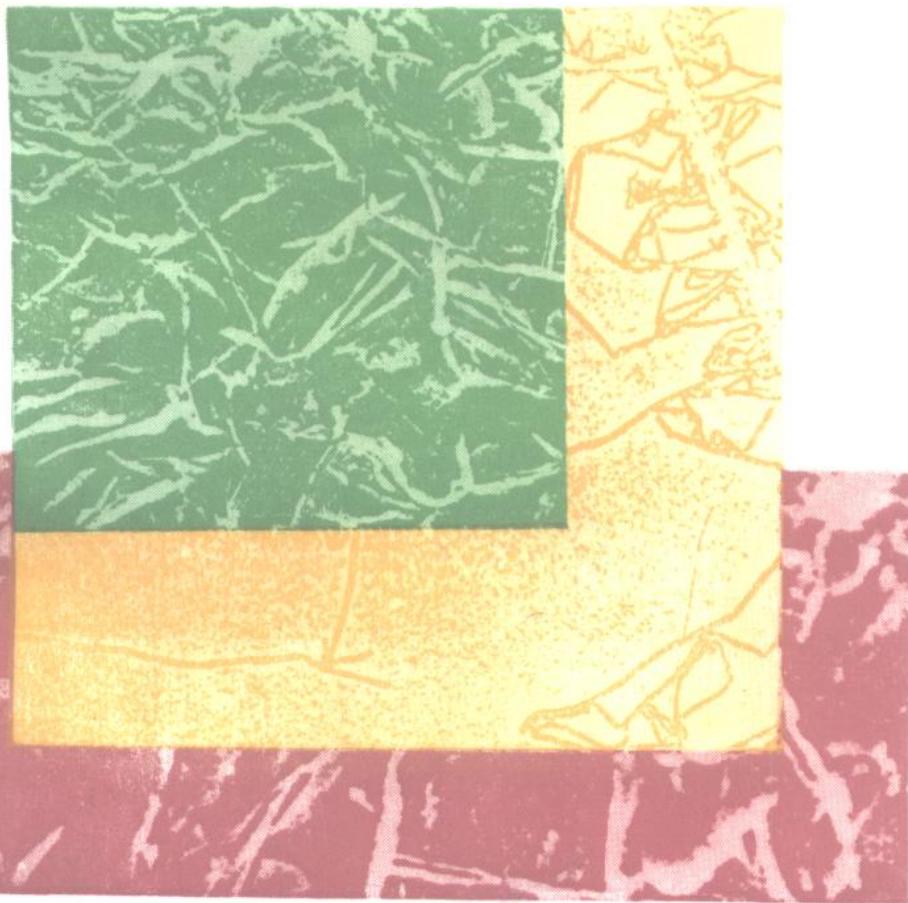


# 腐蚀与腐蚀控制

## 腐蚀科学和腐蚀工程导论

[美]H. H. 尤里克  
R. W. 瑞维亚 著



石油工业出版社

# 腐蚀与腐蚀控制

## 腐蚀科学和腐蚀工程导论

[美] H.H.尤里克 R.W.瑞维亚 著

翁永基 译

李相怡 梁翕章 校

石油工业出版社

# (京) 新登字 082 号

## 内 容 提 要

本书是著名腐蚀科学家 H.H.Uhlig 的代表作之一，全书对各种腐蚀现象作了深刻论述，总结了各种金属材料在各种腐蚀环境下的腐蚀现象和规律。全书结构简明，内容丰富，书中还提供了许多腐蚀问题的数学处理方法及大量的参考文献信息，这对进一步提高我国防腐蚀科技人员队伍的水平起着有益的作用。

本书可供腐蚀方面的科技工作者、管理人员以及现场的腐蚀工程师、高校及研究机构内从事腐蚀研究的师生参考。

## Corrosion and Corrosion Control An Introduction to Corrosion Science and Engineering

石油工业出版社出版  
(北京安定门外安华里二区一号楼)  
石油工业出版社印刷厂排版印刷  
新华书店北京发行所发行

\*

850×1168 毫米 32 开本 17 $\frac{1}{8}$  印张 451 千字 印 1—1500

1994 年 12 月北京第 1 版 1994 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-1170-0 / TE · 1079

定价：25.00 元

## 译者的话

本书主要作者 H.H.Uhlig 教授是美国麻省理工学院著名的腐蚀科学家，有着 50 年左右从事腐蚀研究和教学的经验。本书是他的代表作也是腐蚀学科的经典著作之一。全书以金属腐蚀为题材，系统介绍了各种腐蚀的机理和防治方法，同时也介绍了石油、化工、冶金等工业中各种实用材料的腐蚀特性和规律。其特点是结构简明，内容丰富，尤其是贯穿全书的研究腐蚀问题的各种数学方法，并不需要深奥的数学知识就能够看懂，但却给人以深刻的印象和广阔的思索余地。译者 1985 年在美国俄亥俄州立大学方坦纳腐蚀研究中心任访问学者期间，经该中心主任 B.E.Wilde 教授推荐，阅读了本书，随即着手翻译。初译稿于回国后的 1987 年完成，后因种种原因被搁置。感谢石油出版社的大力支持，使本书得以出版。特别要感谢梁翕章总工程师的不懈努力和对我的鼓励。在成稿过程中，还先后得到潘家华总工程师、曹楚南先生等人的帮助。梁翕章、李相怡对全书译文作了认真校核，均在此深表谢意。

原书初版于 1962 年，二版于 1971 年，本译稿以 1985 年出版的第三版为蓝本。原书只分到章，译稿为便于国内读者阅读，在章下面划分了节和小节。基本按原书体系划分，仅在个别处为保持标题体系的完整性，调整或增补了个别标题。原书书末的索引删去。由于本书涉及的知识面极广，译者学识有限，若有错误不妥之处衷心希望读者批评指正。

正如原书初版前言中所说的，假如本书能在鼓励我国年轻学者攻克腐蚀难题和帮助减轻腐蚀损失等方面起一点作用的话，那么本书的目的也就达到了。

翁永基

1993 年 8 月

## 前　　言

过去十年中，腐蚀科学及其应用的文献资料显著地增长。和前二版相比，这一版中插补了新的内容。每章都经过重新审查并补充了最新资料。本书得益于以往师生关系的共同努力。

本版的一个主要变动是引入了国际单位制 (SI)，以便和多数国家科技文献中的应用趋势相一致。一般是遵循 ASTM 的“米制标准” (Standard for Metric Practice)<sup>(1)</sup> 和“腐蚀中使用的米制单位简介” (Condensed Metric Practice Guide for Corrosion)<sup>(2)</sup>。因而，现在腐蚀速率以克每天平方米 (gmd) 和每年侵蚀的毫米数 (mm/a) 表达。用它们代替老单位，或更经常是和老单位：毫克每天平方分米 (mdd) 及每年侵蚀的英寸数 (ipy) 同时给出，因为，后两种老单位在美国仍很流行。电流密度用安培每平方米 ( $A/m^2$ ) 表示，除非某些情况下，用  $mA/cm^2$  或  $\mu A/cm^2$  表达实验室测量数据可使读者有更直观的印象。我们现在仅仅用还原反应来表达电极电位，和过去一样，电位符号是  $\Phi$ ，符号  $E$  继续用来表示电池电动势 (EMF)。为避免混乱，现在不再使用一个不同符号来表示相当于  $-\Phi$  的氧化电位。

极化问题，现作了更详细讨论，以突出其重要性。“应力”一章中增补了关于断裂力学的新章节。对应力腐蚀破裂的临界电位（即：低于此值时破裂不出现）作了进一步详细得讨论。因为氢裂和氢剥离 (delamination) 仍是重要的工程问题，所以，这个课题也被予以极大重视。腐蚀疲劳机理按最新观点作了修改。混凝土中钢筋的腐蚀现象作为单独一个题目讨论，根据混凝土结构日益增多的损坏现象，我们认为有理由这样做。

增加了新的一章：钴合金。这种合金在实际中被认为很重

要，可用作外科埋植（surgical implant）和对耐磨损及耐摩振腐蚀性能要求极高的材料。

习题和答案一章经过了更新，对超出 Stern—Geary 方程范围时从极化数据计算腐蚀速率的一般公式，在附录中给出了推导。

作者十分感谢 I.Matsushima; A.Aspahani; R.Pelloux; M.Vucich; J.Morgan 和 Malhotra 所给予的有益讨论和资料补充。对作者之一 (R.W.R)，其家庭的支持对完成本书是最有帮助的。

H.H.尤里克  
R.W.瑞维亚  
1984 年 11 月

### 文内引用的参考文献

- (1) "Standard for Metric Practice." E380-82 in 1983 Annual Book of ASTM Standards. Vol. 14.02. p. 315. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. Pa. 1983.
- (2) "Condensed Metric Practice Guide for Corrosion" in 1983 Annual Book of ASTM Standards. Vol. 03.02. p. 496. American Society for Testing and Materials. Philadelphia. Pa., 1983.

# 目 录

<b>第一章 腐蚀的定义及重要性</b> .....	( 1 )
第一节 定义 .....	( 1 )
第二节 腐蚀的重要性 .....	( 2 )
总参考文献 .....	( 5 )
文内引用的参考文献 .....	( 5 )
<b>第二章 电化学机理</b> .....	( 7 )
第一节 干电池原理和法拉第定律 .....	( 7 )
第二节 阳极和阴极的定义 .....	( 9 )
第三节 电池的类型 .....	( 11 )
第四节 腐蚀损伤类型 .....	( 14 )
文内引用的参考文献 .....	( 18 )
<b>第三章 电极电位和腐蚀倾向</b> .....	( 19 )
第一节 自由能的变化 .....	( 19 )
第二节 电位计 .....	( 20 )
第三节 能斯特 (Nernst) 方程和半电池电位的计算 .....	( 21 )
第四节 氢电极和标准氢标 .....	( 24 )
第五节 符号规定和电动势 (EMF) 的计算 .....	( 25 )
第六节 pH 的测量 .....	( 28 )
第七节 氧电极和充气差异电池 .....	( 29 )
第八节 电位-pH 图 (Pourbaix 图) .....	( 31 )
第九节 电动序 (EMF) 和电偶序 .....	( 32 )
第十节 液接电位 .....	( 36 )
第十一节 参比半电池 (电极) .....	( 37 )
文内引用的参考文献 .....	( 39 )
<b>第四章 极化和腐蚀速率</b> .....	( 41 )

第一节 极化	( 41 )
第二节 极化电池	( 42 )
第三节 极化的测量	( 44 )
第四节 极化产生的原因	( 46 )
第五节 氢过电位	( 52 )
第六节 腐蚀金属的极化图	( 55 )
第七节 极化对腐蚀速率的影响	( 58 )
第八节 由极化数据计算腐蚀速率	( 61 )
第九节 阴-阳极面积比	( 64 )
第十节 阴极保护理论	( 66 )
总参考文献	( 68 )
文内引用的参考文献	( 68 )
<b>第五章 钝化</b>	( 71 )
第一节 钝化的定义	( 71 )
第二节 钝化的特征和 Flade 电位	( 72 )
第三节 钝化剂的行为	( 77 )
第四节 阳极保护和过钝化	( 79 )
第五节 钝化理论	( 81 )
第六节 合金的钝化	( 91 )
第七节 阴极极化的影响和催化作用	( 102 )
总参考文献	( 103 )
文内引用的参考文献	( 104 )
<b>第六章 铁和钢</b>	( 107 )
第一节 水溶液环境	( 109 )
第二节 冶金因素	( 134 )
总参考文献	( 142 )
文内引用的参考文献	( 143 )
<b>第七章 应力的影响</b>	( 147 )
第一节 冷加工	( 147 )
第二节 钢和铁的应力腐蚀破裂 (S.C.C.)	( 149 )

第三节 钢和其它金属的应力腐蚀破裂机理	(154)
第四节 氢裂	(168)
第五节 辐射损伤	(174)
第六节 腐蚀疲劳	(175)
第七节 摩振腐蚀	(186)
总参考文献	(192)
文内引用的参考文献	(195)
<b>第八章 铁和其它金属的大气腐蚀</b>	(200)
第一节 大气的类型	(200)
第二节 腐蚀产物膜	(201)
第三节 影响大气腐蚀性的因素	(206)
第四节 预防方法	(213)
总参考文献	(216)
文内引用的参考文献	(217)
<b>第九章 铁和其它金属在土壤中的腐蚀</b>	(220)
第一节 影响土壤腐蚀性的因素	(221)
第二节 美国国家标准局试验	(223)
第三节 应力腐蚀破裂	(226)
第四节 预防方法	(228)
总参考文献	(229)
文内引用的参考文献	(229)
<b>第十章 氧化和失泽</b>	(232)
第一节 氧化初始阶段	(232)
第二节 保护性和非保护性氧化层	(235)
第三节 瓦格纳 (Wagner) 氧化理论	(239)
第四节 氧化物性质和氧化过程	(241)
第五节 电偶效应和氧化物电解质	(245)
第六节 热腐蚀和热灰腐蚀	(246)
第七节 铜的氧化	(248)
第八节 铁和铁合金的氧化	(250)

第九节 抗氧化金属丝的寿命试验	(252)
第十节 抗氧化合金	(253)
总参考文献	(256)
文内引用的参考文献	(256)
<b>第十一章 杂散电流的腐蚀</b>	(261)
第一节 杂散电流的来源	(262)
第二节 杂散电流危害性的定量估计	(264)
第三节 杂散电流的检测	(266)
第四节 土壤电阻率的测定	(267)
第五节 减少杂散电流腐蚀的方法	(268)
文内引用的参考文献	(269)
<b>第十二章 阴极保护</b>	(270)
第一节 简史	(270)
第二节 阴极保护的实施	(272)
第三节 和涂层联合使用	(275)
第四节 所需保护电流的大小	(277)
第五节 阳极材料和回填	(278)
第六节 保护的准则	(280)
第七节 阴极保护的经济性	(283)
第八节 阳极保护	(284)
总参考文献	(286)
文内引用的参考文献	(286)
<b>第十三章 金属涂层</b>	(289)
第一节 实施方法	(289)
第二节 涂层的分类	(290)
第三节 几种具体的金属涂层	(292)
总参考文献	(301)
文内引用的参考文献	(301)
<b>第十四章 无机涂层</b>	(304)
第一节 釉瓷涂料	(304)

第二节 普通（硅酸盐）水泥涂层	(305)
第三节 化学转换膜涂层	(307)
总参考文献	(308)
文内引用的参考文献	(308)
<b>第十五章 有机涂层</b>	(310)
第一节 对防腐蚀涂层的要求	(311)
第二节 金属表面处理	(314)
第三节 施加油漆涂层	(316)
第四节 丝状腐蚀	(318)
第五节 塑料内衬	(321)
总参考文献	(322)
文内引用的参考文献	(323)
<b>第十六章 缓蚀剂和钝化剂</b>	(325)
第一节 钝化剂	(325)
第二节 酸洗缓蚀剂	(333)
第三节 酸洗缓蚀剂的应用	(335)
第四节 防锈脂化合物	(336)
第五节 气相缓蚀剂	(337)
总参考文献	(338)
文内引用的参考文献	(339)
<b>第十七章 水和蒸汽系统的处理</b>	(343)
第一节 除气和去活化	(343)
第二节 热水和冷水的处理	(346)
第三节 锅炉水的处理	(350)
总参考文献	(361)
文内引用的参考文献	(362)
<b>第十八章 耐腐蚀合金，不锈钢</b>	(366)
第一节 不锈钢的简史	(368)
第二节 不锈钢分类和型号	(370)
第三节 不锈钢的晶间腐蚀	(376)

第四节	点蚀和缝隙腐蚀	.....	(384)
第五节	应力腐蚀破裂和氢裂	.....	(389)
第六节	敏化奥氏体钢在连多硫酸中的开裂	.....	(396)
第七节	减少或避免不锈钢破裂的方法	.....	(397)
第八节	电偶腐蚀和均匀腐蚀	.....	(398)
	总参考文献	.....	(399)
	文内引用的参考文献	.....	(400)
<b>第十九章</b>	<b>铜和铜合金</b>	.....	(405)
第一节	铜	.....	(405)
第二节	铜合金	.....	(409)
	总参考文献	.....	(418)
	文内引用的参考文献	.....	(418)
<b>第二十章</b>	<b>铝和镁</b>	.....	(421)
第一节	铝	.....	(421)
第二节	镁	.....	(435)
	总参考文献	.....	(438)
	文内引用的参考文献	.....	(439)
<b>第二十一章</b>	<b>铅</b>	.....	(441)
	总参考文献	.....	(443)
	文内引用的参考文献	.....	(443)
<b>第二十二章</b>	<b>镍和镍合金</b>	.....	(445)
第一节	镍	.....	(445)
第二节	镍合金	.....	(446)
	总参考文献	.....	(455)
	文内引用的参考文献	.....	(455)
<b>第二十三章</b>	<b>钴和钴合金</b>	.....	(457)
	总参考文献	.....	(460)
	文内引用的参考文献	.....	(460)
<b>第二十四章</b>	<b>钛，锆和钽</b>	.....	(461)
第一节	钛	.....	(461)

第二节 锌	.....	(468)
第三节 钨	.....	(472)
总参考文献	.....	(473)
文内引用的参考文献	.....	(475)
<b>第二十五章 硅-铁和硅-镍合金</b>	.....	(479)
文内引用的参考文献	.....	(481)
<b>第二十六章 练习题</b>	.....	(482)
部分习题答案	.....	(494)
<b>附录</b>	.....	(496)
第一节 强电解质活度和活度系数	.....	(496)
第二节 由低电流密度极化数据计算腐蚀速率的 Stern-Geary 公式的推导	.....	(502)
第三节 铁的电位-pH 图	.....	(509)
第四节 天然水中饱和指数表达式的推导	.....	(511)
第五节 沿阴极保护管线的电位变化公式的推导	.....	(516)
第六节 电流进入或离开埋地管道时，在土壤表面形成的电位降的计算公式推导	.....	(522)
第七节 四极法测量土壤电阻率时计算公式的推导	.....	(524)
第八节 摩振腐蚀中失重量公式的推导	.....	(525)
第九节 各种换算系数表	.....	(530)
第十节 本书引用的符号和缩写	.....	(534)
文内引用的参考文献	.....	(536)

# 第一章 腐蚀的定义及重要性

## 第一节 定义

腐蚀是金属和周围环境起化学或电化学反应而导致的一种破坏性侵蚀。由于物理原因造成的损伤不称为腐蚀，而称为磨蚀 (erosion)；磨损 (galling)，或磨耗 (wear) 等等。有些场合下化学侵蚀和物理损伤是伴随发生的，此时，称为腐蚀-磨蚀 (corrosion-erosion)；腐蚀-磨耗 (corrosive wear) 或摩振腐蚀 (fretting corrosion)。上述定义并不包括非金属材料，例如：塑料可能发胀或开裂；木头可能干裂或腐烂；花岗岩可能被风蚀；普通水泥可能会剥离脱落等等。然而，本文指的腐蚀仅仅只限于金属的化学侵蚀。

“生锈”这个词常用于铁及铁基合金以水合氧化铁为主要腐蚀产物时的腐蚀。所以，非铁基金属受腐蚀，但并不生锈。

既然腐蚀是一种化学过程，很显然，从事腐蚀研究的学生必须熟悉化学的基本理论以便能够理解腐蚀反应。实际上，腐蚀过程大都是电化学过程，所以了解电化学学科是十分重要的。此外，金属结构及组成常常决定腐蚀行为，所以，学生还必须熟悉物理冶金学。因此，化学和冶金学是研究腐蚀的两大基础，在某种含义下，就如同生物学和化学是研究药物学的基础一样。

腐蚀科学家是指那些从事腐蚀机理研究的学者，通过他们的研究，更好地理解腐蚀的起因，提供防止或尽量减少腐蚀损失的实用方法。腐蚀工程师应用积累的科学知识，采用切实可行而又经济的方法来减少腐蚀损失。例如，腐蚀工程师采用阴极保护方法大规模地保护埋地管道；试验和发展新的更好的油漆、涂料；研制更有效的缓蚀剂配方或推荐合适的金属涂层等等。另一方

面，腐蚀科学家则改进阴极保护的准则；提出起最佳缓蚀作用的物质可能的化学结构式；指导耐蚀合金的研制；提供热处理条件或改变合金组成来改善其性能。总之，在诊断腐蚀损伤及提供适当预防措施时，科学上和工程上的观点彼此起相互补充的作用。

## 第二节 腐蚀的重要性

研究腐蚀的重要意义是多方面的。其一是经济方面，这包括降低因管道、贮罐、各类机械的金属零件、船只、桥梁、海洋工程结构的腐蚀所造成的金属损失。其二是提高了设备运行的安全性，因为腐蚀可能造成设备灾难性的破断事故。这类设备如：压力容器、锅炉、储存有毒物质的金属容器、汽轮机叶片和螺旋桨，桥梁，飞机零件和汽车驾驶机构。在核电站设备及核废料处理装置的设计中首先考虑的是安全。其三是保护资源，主要指金属资源，因为它们在全球的储量有限，并且，它们的浪费还伴随着这些金属构件生产制造中的能源和水的浪费。人类在为那些被腐蚀的金属设备设计和重新制作过程中所耗费的精力并非无足轻重，否则，这些精力本可用于其他有益的目的。

经济因素是当前腐蚀领域中许多研究工作的原动力。每年在工业上，军事上及民政方面因腐蚀造成的损失高达数十亿美元。

经济损失可分为：(1) 直接损失和 (2) 间接损失。直接损失是指更换被腐蚀的构件、机械或它们的零部件，如：冷凝管、排气管、管道、金属屋顶，并包括这种更换工作所需的劳动力在内合计花费的金额。另一类直接损失的例子是对构件进行以防锈为主要目的的重新油漆的费用和建立对管道阴极保护时的基本投资及维持费用。直接损失的大小常被描述为相当于每年更换数百万个家用热水箱，或者类似于相当每年更换数百万个汽车排气管。直接损失还包括因使用耐蚀金属和合金代替尽管机械强度足够，但耐蚀性不足的碳钢时所需支付的额外费用，此外还包括钢上镀锌或镀镍的费用以及向水里加缓蚀剂的费用和对储放金属设

备的仓库内除湿所需的费用。在道路和桥梁上洒的防冻盐(de-icing salt)是导致汽车直接受腐蚀损坏的原因之一，其损失估计每年高达20亿( $2 \times 10^9$ )美元，对公路和桥梁而言，每年花费在50万美元左右<sup>(1)</sup>。根据一个纸浆和造纸公司的经验，每年因腐蚀及控制腐蚀所耗费用估计在2千万美元左右<sup>(2)</sup>。仅在美国，这类直接损失的总额估计达700亿美元，或者说，占国民经济净产值(GNP)的4.2%<sup>(3)</sup>。据估计，这类损失中约有15%只需应用目前已有的防腐蚀技术就可以避免<sup>(3)</sup>。澳大利亚<sup>(4)</sup>、英国<sup>(5)</sup>、日本<sup>(6)</sup>和其他国家腐蚀损失的研究结果也已经发表，这些国家的腐蚀损失大约也都占国民经济净产值的3~4%。

间接损失比较难估计，但对这类损失的简略调查得到的结论是约在上述直接损失上再增加几十亿美元。间接损失的例子有：

### 1. 停产损失

更换一根腐蚀的炼油装置的管道可能只花费几百美元，但检修时设备停产可能在生产上会造成每小时高达2万美元的损失。同样，在一个大型发电厂内更换一个受腐蚀的锅炉或冷凝管时，可能不得不每天支付5万美元用来从联网的其他电力系统购买电能，以便在锅炉停产期间可以继续向自己的用户供电。美国电力系统每年因这类损失达数千万美元<sup>(7)</sup>。

### 2. 产品损失

油、气或水从腐蚀损坏了的管道系统中泄漏，直到被修补为止的损失。汽车散热器的腐蚀可能造成防冻液漏失。由于管道腐蚀导致煤气渗漏积累在大楼地下室里可引起爆炸。

### 3. 效率损失

其原因可能是因腐蚀产物积累引起的热传递效率降低，或是因铁锈等腐蚀产物阻塞管道而不得不提高泵功率(估计在美国，因铁锈等造成主干线局部阻塞而不得不提高泵功率所造成的损失大约相当于每年多花几百万美元)<sup>(8)</sup>。

还有一个例子是汽车中的内燃机，它的活塞环和缸壁不断受

燃气及冷凝产物的腐蚀，使活塞运动方向偏离，消耗了过量汽油和油料。在这种运动方向偏离的原因中，腐蚀起的影响在程度上往往大于或等于磨擦的影响。一个补充例子是能量转换系统的效率因腐蚀过程而受到限制，这相当于数十亿美元的潜在损失<sup>(9, 10)</sup>。

#### 4. 产品污染

钢管和黄铜设备很耐用，最多只有轻微腐蚀。但是，溶出的少量铜盐可能会毁掉整缸肥皂液。铜盐加速了肥皂变质，产生哈喇味，并缩短使用前肥皂的贮存时间。同样，痕迹量的金属有可能改变染料的颜色。

铅设备一般很耐用，但不允许用于食品和饮料工业，因为极少量铅盐就有相当毒性①。同样，用铅管输送的软水作为饮用水也不安全②。

这类污染的例子还有食品受金属容器腐蚀影响而败味。有一家水果和蔬菜罐头公司在对造成局部腐蚀的冶金因素进行研究和改进之前，每年大约要损失 1 百万美元以上。另一家公司使用金属盖封闭玻璃瓶装罐头，每年大约要损失约 50 万美元，原因是金属盖很快被点蚀穿孔，使细菌污染了内部食品。

#### 5. 过度设计

这种情况常见在设计反应容器、锅炉、冷凝管、油井抽油杆、埋地管道、水箱和海洋结构时，因为腐蚀速率未知，或者控制腐蚀的方法不明确，所以设备常常设计得比正常操作压力及外应力所需的笨重好几倍，以确保合理的使用寿命。随着对腐蚀知识的熟悉，可作出对设备寿命更可靠的估计，并在材料及劳力方

---

① 食品及药物局规定，食品中铅含量不得超过 1ppm。

② 少量铅就有毒性，这在很早以前就已经知道。本杰明·富兰克林<sup>(11)</sup> (Benjamin Franklin) 在 1786 年 7 月 31 日写给 Benjamin Vanghu 的信中曾警告说，饮用从铅皮屋顶上收集起来的雨水或与铅接触的酒精饮料可能会导致疾病。在他的那个时代，这种疾病的症状被称为“干腹痛”(dry bellyache)，并伴随四肢麻木等症状。这种疾病的起因是由于新英格兰地区使用铅管冷凝器来蒸煮酒类。当明白了这个原因后，马萨诸塞州的议会通过了一项禁止用铅作此种目的的法律。