

金属腐蚀与防护

黄淑菊 编

西安交通大学出版社

金属腐蚀与防护

黄淑菊 编

西安交通大学出版社

内 容 简 介

本书阐述了金属腐蚀的电化学原理；氢脆、应力腐蚀、腐蚀疲劳的断裂过程和控制方法；常用耐蚀金属材料的耐蚀性特点等。此外，还简要地介绍了金属的其它局部腐蚀和常见自然环境中腐蚀的基本过程、影响因素以及主要的防护方法。

本书可作为高等院校金属材料专业金属腐蚀与防护课程的教材；也可作为化工、石油、机械等有关专业的参考书；并可供以上专业的工程技术人员和科研、设计工作者参考。

金属腐蚀与防护

黄淑菊 编

责任编辑 高民军

西安交通大学出版社出版

(西安市咸宁路26号)

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店发行 各地新华书店经售

开本 787×1092 1/32 印张 9.875 字数：206千字

1988年4月第1版 1988年10月第1次印刷

印数：1—5000册

ISBN7-5605-0098-6/TG·10

定价：1.95元

序 言

金属的腐蚀与防护问题直接关系到国民经济的各个领域。金属的腐蚀引起了巨大的经济损失，损伤了金属材料的使用性能，有时还会引起灾难性事故，它是科学技术领域中急待解决的重要问题。

深入地认识和较好地解决腐蚀问题，会涉及到许多理论和技术问题。鉴于电化学原理是金属腐蚀的最主要的机理，氢脆、应力腐蚀、腐蚀疲劳是常见的、重要的、与金属材料成分、组织关系密切的腐蚀形态以及本书的主要对象是金属材料专业的学生，故本书仅对金属腐蚀的电化学原理、氢脆、应力腐蚀、腐蚀疲劳的断裂过程和控制方法，常用耐腐蚀金属材料的耐蚀性特点进行较深入的讨论；而对金属的其他常见局部腐蚀、自然环境中腐蚀的基本过程、影响因素以及主要的防护方法等只作简要的介绍。

本书共分七章，第一、二、四、五章由南京化工学院魏宝明教授审稿，第三、六、七章由西安交通大学陆毅中教授审稿。责任编辑高民军同志为本书编辑付出了艰辛的劳动。编写过程中得到了西安交通大学教材科、出版社、材料系等单位有关领导和同志们的支持，得到了谢志高老师的帮助，在此一并致谢。

由于编者水平所限，错误及不当之处在所难免，敬请读者指教。

编 者

1987年12月

目 录

绪 论	1
第一章 电化学腐蚀原理	
第一节 电化学腐蚀现象	6
第二节 金属电化学腐蚀倾向的判断	10
第三节 腐蚀电池的类型	22
第四节 电位-pH图	24
第五节 电化学腐蚀动力学	31
第六节 混合电位与腐蚀电位	50
第七节 金属的钝化	58
第八节 氢去极化腐蚀与氧去极化腐蚀	67
第九节 腐蚀极化图及其应用	79
第二章 由电化学过程引起的腐蚀形态	
第一节 腐蚀速度	87
第二节 电偶腐蚀	92
第三节 小孔腐蚀	96
第四节 缝隙腐蚀	101
第五节 晶间腐蚀	104
第六节 选择性腐蚀	110
第三章 在力学因素影响下的腐蚀	
第一节 金属的氢损伤	114
第二节 应力腐蚀开裂	135

第三节	腐蚀疲劳	154
第四节	磨损腐蚀	171
第四章	金属的氧化	
第一节	金属氧化的倾向性	180
第二节	金属氧化过程及动力学	182
第三节	影响金属氧化的因素	188
第四节	钢铁及铜的高温氧化	191
第五节	金属的热稳定合金化理论	195
第六节	抗氧化金属材料及覆层	198
第五章	金属在自然环境中的腐蚀	
第一节	金属在大气中的腐蚀	203
第二节	金属在海水中的腐蚀	207
第三节	金属在土壤中的腐蚀	210
第四节	金属在酸、碱、盐中的腐蚀	212
第五节	熔盐腐蚀	219
第六章	耐腐蚀金属材料	
第一节	金属的耐腐蚀合金化原理	223
第二节	碳钢、铸铁和低合金钢	226
第三节	不锈耐酸钢	244
第四节	铝及铝合金	251
第五节	钛及钛合金	252
第六节	铜及铜合金	260
第七节	镍及镍合金	264
第八节	耐腐蚀金属材料的选择	266
第七章	金属腐蚀的防护	
第一节	组织对腐蚀的影响	270

第二节	金属表面的防护方法·····	272
第三节	介质的控制及缓蚀剂·····	285
第四节	电化学保护·····	290
第五节	防腐蚀设计·····	297
主要参考文献 ·····		302

绪 论

一、金属腐蚀与防护学科的发展

金属与周围介质发生化学、电化学反应(有时还伴随有力学因素的作用)而引起金属的变质或破坏称为金属的腐蚀。钢铁构件在大气中的生锈,机械零件在热加工过程中的氧化,地下输油管道的穿孔,热力发电厂锅炉的脆性破坏,海上采油平台的疲劳破坏等都属于金属腐蚀。此外,某些物理作用(例如金属在某些液态金属中的物理溶解现象)也可以归入金属腐蚀范畴。

人类开始使用金属,就遇到了金属腐蚀问题,不久就提出了防腐蚀的方法。早在公元前,古希腊的希洛多脱斯(Herodtus)和古罗马的泼利尼乌斯(Plinius)就都提出了用锡防止铁腐蚀的观点。在我国商代,劳动人民就已经冶炼出锡青铜,用锡改善了铜的耐蚀性。金属腐蚀与防护的历史虽然悠久,但长期一直处于经验性阶段,到了18世纪以后,腐蚀与防护的理论研究才陆续出现。其中,罗蒙诺索夫(Ломоносов)在1748年解释的金属氧化现象;凯依尔(Keir)在1790年描述的铁在硝酸中的钝化现象;德·拉·李夫(De·La·Rive)在1830年提出的金属电化学腐蚀的经典理论;法拉第(Faraday)在1833~1834年间提出的电解定律;魏哥那(Wagner)和楚安德(Trand)在1938年提出的混合电位理论;以及能斯特(Nernst)定律、伊文思(Evans)极化图、布

拜 (Pourbaix) 图等的相继出现, 均为金属腐蚀与防护成为独立学科奠定了理论基础。

近 30 年来, 随着科学技术的发展, 与腐蚀相关的学科的研究也取得了进展, 并形成了许多边缘腐蚀学科的分支, 如腐蚀电化学、腐蚀工程力学、腐蚀金属学、腐蚀材料学、生物腐蚀学和防护系统工程等。目前金属腐蚀与防护学科正向更加广泛的科学技术领域中延伸。

二、金属腐蚀与防护学科的重要性

金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设各个部门, 其危害十分严重, 主要反映在下述几方面:

1. 腐蚀造成重大的经济损失

据统计, 全世界因腐蚀而损耗的金属每年达 1 亿吨以上, 占年总产量的 20~40%, 其中 2/3 可再生, 其余的不可再生而散落在地球表面。除造成上述的直接经济损失外, 腐蚀还可引起设备损坏而导致停产、使产品质量下降、效率降低, 引起物质的跑、冒、滴、漏损失, 污染环境、引起爆炸、火灾等事故等间接损失。美国、英国、日本和西德等国家因腐蚀造成的直接经济损失支出约占其国家生产总产值的 4% 左右, 可见腐蚀造成的经济损失之大。

2. 腐蚀引起严重的资源危机

金属的腐蚀损耗了大量金属, 而地下蕴藏的金属量是有限的。1970 年就有人提出, 若以当时的年开采量计算, 铁、铬、镍三种金属可供开采的时间不到 100 年。可见减少金属腐蚀损耗对于减缓资源危机也是十分重要的。

3. 腐蚀造成灾难性事故

在某些腐蚀体系中, 特别是在伴随有力学因素的作用

下，金属的腐蚀会造成灾难性事故。如 1965 年 3 月美国有一输气管线因应力腐蚀开裂着火，造成 17 人死亡；1980 年 3 月北海油田的亚历山大·基兰德号采油平台发生腐蚀疲劳破坏，致使 123 人丧生。

4. 腐蚀阻碍了科学技术的发展

腐蚀不仅造成了上述的种种危害，有时还成为生产发展和科学技术进步的障碍。如法国的拉克气田 1951 年因设备发生 H_2S 应力腐蚀开裂问题得不到解决，推迟到 1957 年才全面开发；采用降膜法生产固碱具有占地面积小，生产效率高等优点，但由于我国还没有圆满地解决降膜管的腐蚀问题，至今这个新工艺还不能广泛地应用于生产。

当前国民经济各个领域无不使用金属，而在绝大多数情况下金属要接触腐蚀性介质。要把国民经济搞上去，要发展科学技术，金属腐蚀与防护的研究是十分重要的。

三、金属腐蚀的分类

按照产生腐蚀的自然环境、腐蚀形态和腐蚀机制等，金属腐蚀有不同的分类。表 1 列出了金属腐蚀的分类，并示出了分类间的关系。

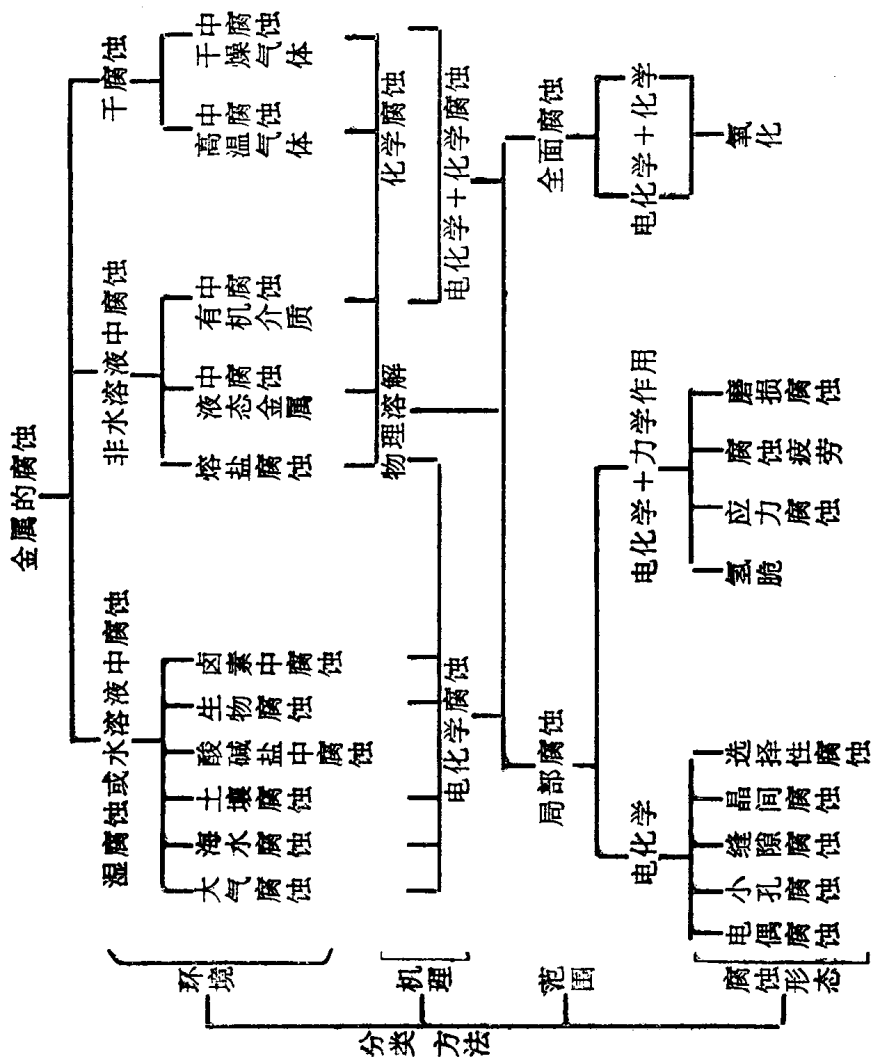
四、金属腐蚀与防护学科的任务

金属腐蚀与防护涉及诸如物理化学、理论电化学、金属学、表面物理化学等多种学科，它是一门新兴的边缘科学。

金属腐蚀与防护学科的研究内容包含如下两个方面：

1. 研究金属在腐蚀性介质作用下或者腐蚀性介质和力学因素联合作用下所发生的现象，确定这些现象的机理及一般规律；

表 1 金属腐蚀的分类及不同分类之间的关系



2. 研究在各种条件下使用的金属制品的腐蚀防护方法。

金属腐蚀与防护是个老问题，但是它作为一门独立学科却只有几十年的历史。我国金属腐蚀与防护学科的研究起步更晚，与世界先进国家相比，差距较大。为了改变这种状态，减小腐蚀造成的危害，我们应该努力地研究金属腐蚀与防护学科。

第一章 电化学腐蚀原理

金属电化学腐蚀是指金属表面与电解质发生电化学反应而产生的腐蚀。从表 1 可以看出这是一种发生最普遍的金属腐蚀。本章将首先介绍金属电化学腐蚀现象，然后讨论电化学腐蚀的热力学和动力学问题，金属的钝化现象，氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀，最后讨论腐蚀极化图及其应用。

第一节 电化学腐蚀现象

一、腐蚀原电池

金属电化学腐蚀的过程类似于原电池的工作过程。最常见的原电池是由中心碳棒(正电极)、外围锌壳(负电极)及两极间的电解质(如 NH_4Cl) 溶液所组成的，如图 1-1 所示。当外电路接通时，灯泡通电发光。两电极与电解质之间的反应如下：

锌壳发生氧化反应，使锌原子离子化：

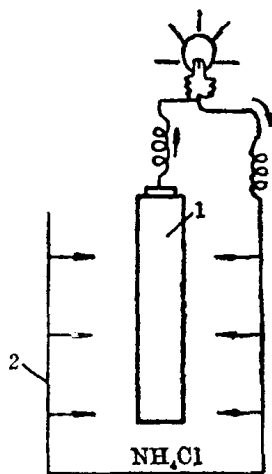
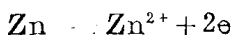
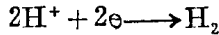


图 1-1 原电池
1—碳棒； 2—锌壳

碳棒上发生氢离子的还原反应:



电池总反应为:



随着反应的进行, 锌壳不断地被离子化, 并给出电子, 在外电路中形成电流。离子化的结果使金属锌被腐蚀。这一腐蚀过程是电子导电相(锌壳、碳棒)和离子导电相(NH_4Cl)界面发生的氧化-还原反应的过程。在上述反应过程中, 电子从一种反应物(锌)沿着一定方向, 经过一定路径转移到另一种反应物(氢离子, H^+)上, 这种氧化-还原反应属于电化学反应。这种因发生电化学反应引起的腐蚀属于电化学腐蚀, 锌浸在 NH_4Cl 中发生的腐蚀即属于电化学腐蚀。参与电极反应的物质量 ΔW 可以根据法拉第定律来确定:

$$\Delta W = \frac{A Q}{F n} \quad (1-1)$$

当腐蚀速度 v 以摩尔数表示时, v 与电流密度 i 的关系为:

$$v = \frac{\Delta W}{A S \tau} = \frac{A Q}{A S F n \tau} = \frac{i}{n F} \quad (1-2)$$

式(1-2)表明金属腐蚀速度与其腐蚀电流成正比, 因此可用腐蚀电流密度的大小表示腐蚀速度的大小。

在原电池中发生氧化反应的电极是阳极, 发生还原反应的电极是阴极。整个原电池的电化学过程是由阳极的氧化过程, 阴极的还原过程以及电子、离子的流动过程所组成。电子和离子的流动回路构成了电回路, 电回路的驱动力是两个电极的电位差, 即电池电动势。

金属在电解质中发生腐蚀的过程与上述锌的腐蚀过程相似，属于电化学反应。但金属的电化学腐蚀过程往往是一个短路原电池发生的电化学反应。短路原电池又称为腐蚀原电池。在腐蚀原电池中，电子回路短接，电流不对外作功，电子

自耗于腐蚀电池的阴极的还原反应中。将铁素体球墨铸铁置于盐酸水溶液中，就构成了以铁素体为阳极，石墨为阴极的腐蚀电池(图1-2)。电子自铁素体流向铁素体周围的石墨，并在石墨电极表面上与来自溶液的

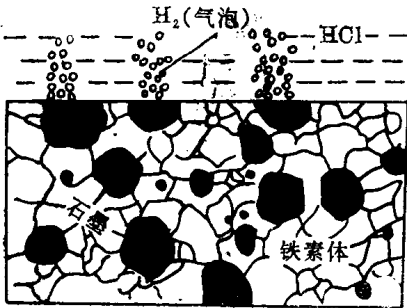


图 1-2 腐蚀原电池

液的氢离子结合，形成氢原子并聚合成氢气气泡逸出。这一过程的结果是铁素体被腐蚀。

二、电化学腐蚀的基本过程

电化学腐蚀的基本过程包含下面三个过程：

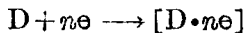
1. 阳极过程

阳极过程是金属被溶解，以离子形式进入溶液中，并把电子留在金属上的过程：



2. 阴极过程

阴极过程是溶液中的氧化性物质（也叫去极化剂，D）在阴极表面接受从阳极流过来的电子的过程：



许多种氧化性物质都可以于阴极表面上接受电子，但是

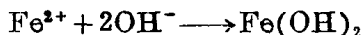
最常见的接受电子的物质是氢离子和氧分子，由这两种物质接受电子引起的腐蚀分别称为析氢腐蚀和吸氧腐蚀。

3. 电流的流动

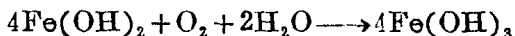
在腐蚀电池中，阳极区发生着阳极过程；阴极区发生着阴极过程；这两个过程靠电子的流动过程而紧密地联系着（电子经阳极流向阴极）。在溶液中，阳离子向阴极区移动，阴离子向阳极区迁移。只要其中一个过程受到阻滞，其它两个过程也将不能顺利进行，整个腐蚀电池的工作受阻，金属的电化学腐蚀过程也难以顺利进行。

三、电化学腐蚀的次生过程

在腐蚀过程中，靠近阳极区域的电解液中由于金属的溶解，金属离子的浓度增高；而靠近阴极区域的电解液中由于氢离子或溶解氧等的还原，使溶液的 pH 值升高，靠近两极区域的电解液组成起了变化。这种变化就诱发扩散过程，以力求使溶液中所有区域的组成趋向一致。在阳极过程产物和阴极过程产物因扩散而相遇的地方，可能产生腐蚀的次生过程——难溶性产物的形成。例如将铁、碳电极短接之后放入 3% NaCl 溶液中，阳极区即产生大量的 Fe^{2+} 离子，阴极区产生大量的 OH^- 离子。由于扩散作用， Fe^{2+} 离子与 OH^- 离子可能会在溶液中相遇，并发生如下反应：

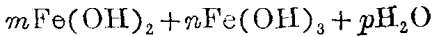


这种反应产物称为腐蚀次生产物，也称为腐蚀产物。某些情况下腐蚀产物会发生进一步的变化，如上述的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 又可以被溶液中的溶解氧所氧化而形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，即：

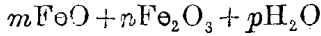


随着条件（如温度、介质的 pH 值及溶解氧含量等）的不同，

也可能得到更为复杂的腐蚀产物。例如氢氧化铁部分脱水而成为铁锈。铁锈的组成可表示如下：



或



这里系数 m 、 n 、 p 的数值随着条件的不同会有很大的改变。

第二节 金属电化学腐蚀倾向的判断

在无氧的盐酸中，铁会发生腐蚀而铜不发生腐蚀；在含氧的盐酸中，铁和铜都会发生腐蚀，但是铁的腐蚀速度大于铜的腐蚀速度。这些均与金属的腐蚀倾向有关，而金属的腐蚀倾向与其电极电位有关。本节将讨论金属的电极电位及与其有关的概念。

一、电极的概念及相间电位的形成

1. 电极的概念

在电化学领域的不同场合中，电极有不同的含义。本书称电子导体和离子导体组成的体系为电极。腐蚀领域中常见的电极有下面 3 种：

(1) 金属电极 金属在含有自己离子的溶液中构成的电极称为金属电极。例如 Cu/CuSO_4 构成铜电极， Zn/ZnSO_4 构成锌电极。常以 $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ 表示铜电极， $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ 表示锌电极。

(2) 气体电极 金属在含有气体和气体离子的溶液中构成的电极称为气体电极。图 1-1 原电池中的阴极就是氢电极，又称为石墨电极。当溶液中含有氧气或者氯气时，将分别构成氧电极、氯电极。标准氢电极是重要的气体电极。将