

T671
30202

化工自控专业设计资料

自控设计防腐蚀手册

CADC 051-93

化工部自控设计技术中心站

T671

化工自控专业设计资料

自控设计防腐蚀手册

CADC 051-93

化工部工程建设标准编辑中心

1993 北京

目 录

第一篇 腐蚀的基本概念

1 总论	(1)
2 腐蚀的定义和本质	(1)
2.1 腐蚀的定义	(1)
2.2 腐蚀的本质	(1)
3 金属腐蚀的基本原理	(2)
3.1 化学腐蚀机理	(2)
3.2 电化学腐蚀机理	(3)
4 金属腐蚀损伤的类型	(8)
4.1 全面腐蚀和局部腐蚀	(8)
4.2 局部腐蚀	(9)
4.3 非金属腐蚀	(13)

第二篇 环境的腐蚀性

5 化学介质的腐蚀	(15)
5.1 酸的腐蚀	(15)
5.2 碱和盐的腐蚀	(17)
5.3 气体、卤素和有机溶剂的腐蚀	(18)
6 大气腐蚀	(18)
6.1 大气腐蚀的类型及特点	(18)
6.2 影响大气腐蚀的主要因素	(20)
6.3 控制大气腐蚀的途径	(21)
7 土壤腐蚀	(21)
7.1 土壤的组成与性质	(21)
7.2 土壤腐蚀的机理和特点	(22)
7.3 控制土壤腐蚀的途径	(23)
8 水的腐蚀	(23)
8.1 海水腐蚀	(23)
8.2 淡水腐蚀	(24)
9 影响腐蚀的主要因素	(28)
9.1 材料因素	(28)
9.2 环境因素	(28)

第三篇 材料的耐蚀性

10 金属材料的耐蚀性	(33)
10.1 碳钢和铸铁	(33)
10.2 耐蚀铸铁	(35)
10.3 耐蚀低合金钢	(36)

10.4	不锈钢.....	(37)
10.5	有色金属及其合金.....	(39)
11	非金属材料的耐蚀性.....	(41)
11.1	非金属材料的特点及分类.....	(41)
11.2	常用的非金属材料特性.....	(42)
第四篇 自控设计中的防腐蚀		
12	耐腐蚀材料的选用.....	(45)
12.1	概 述.....	(45)
12.2	选材的原则和方法.....	(45)
12.3	按介质选用材料.....	(48)
13	自控设计中防腐蚀方法.....	(94)
13.1	现场仪表及调节阀的选型、选材.....	(94)
13.2	工业大气环境下的仪表防腐措施.....	(95)
附录一	腐蚀性气体的分类.....	(98)
附录二	大气中颗粒物(包括盐类、气溶胶和粉尘)的特性.....	(99)

第一篇 腐蚀的基本概念

1 总论

在现代化的生产装置中,自控仪表及其附件均处在各种各样的腐蚀性环境中,它们受到不同形式的腐蚀。为了解决防腐蚀问题,作为自控设计人员,获得一定的防腐蚀综合知识是十分必要的。但因腐蚀所涉及到的问题是多种多样的,靠任何一个设计者完全掌握它是不太可能的,但至少应当尽力懂得腐蚀的一般理论及自控工程中常采用的腐蚀控制措施。今后,随着新材料、新的腐蚀控制技术的出现,将被及时消化、吸收、应用到自控设计中,从而不断丰富我们解决腐蚀问题的途径和方法。

本手册面向自控设计人员,叙述了腐蚀的基本理论、常见的腐蚀形态、各种环境的腐蚀特性及自控设计中采用的腐蚀控制措施,并尽可能列出各种常用材料的耐蚀性能,便于自控设计人员在解决工程中防腐蚀问题时,可以发挥并有选择地采用手册中提供的各种数据和措施,以期达到有效地、经济地控制腐蚀的实际目的。

目前,对非金属腐蚀,特别是对高分子材料的腐蚀研究范围还不够全面深入,加之当前实际应用的工程材料中,仍以金属为主,因此本手册重点以金属的腐蚀与防护为主。

2 腐蚀的定义和本质

2.1 腐蚀的定义

材料(通常是金属)和它所处环境之间的化学或电化学反应而引起材料及其性质的恶化变质,叫做腐蚀。

从以上定义可知:“腐蚀”这个术语有两方面含义;其一是它既包括金属、非金属材料的恶化变质,也包括其性质的恶化变质。其二是引起腐蚀的原因是化学或电化学反应。也就是说,不是由于化学或电化学反应所引起的破坏或恶化变质,不在本手册所讨论的腐蚀范围之内。

2.2 腐蚀的本质

总的来说,腐蚀是一个自然过程,几乎所有暴露在自然界的材料,都会随着时间的消逝而

变质。就金属而言,自然界中金属通常都是以矿石的形式而存在,也就是以金属的化合物形式而存在。其主要成份是 Fe_2O_3 ; 而铁的腐蚀产物的主要成份也是 Fe_2O_3 。由此可见,铁的腐蚀过程就是金属铁回复到它的自然状态的过程,金属从它的化合物经过冶炼还原成金属的过程,差不多都是吸热过程。因此,需要提供大量的热能才能完成这种转变。所以,金属状态的铁和矿石中的铁存在着能量上的差异,金属铁比它的原始状态金属化合物具有较高的自由能,因而金属铁就存在放出储藏的能量而变为能量更低、更稳定的状态趋向。放出能量就是产生腐蚀反应的推动力,放出能量的过程就是腐蚀过程。铁矿石转化成金属铁所需能量就是铁腐蚀形成同样的化合物时所放出的能量,只不过是吸收和放出能量的速度不同而已。

金属腐蚀回复到它的化合物状态,在一般情况下仅仅是一种表面现象,事实上有很多途径降低或者甚至停止这种反应。有些金属和合金在一定环境中虽有腐蚀,但腐蚀的产物形成很慢,并在裸金属上形成一层很薄的保护膜,这就是如铝、钛、不锈钢等在很多环境中之所以耐蚀的缘故。铁的锈层在一般情况下会被氧和水汽所渗透而继续腐蚀。

非金属材料的腐蚀机理与金属不同,它们的腐蚀是化学、物理、机械等方面的原因造成的,其耐蚀性能主要取决于材料的化学组成、结构、孔隙率、环境变化对材料性能的影响等。

3 金属腐蚀的基本原理

金属腐蚀主要是由于金属与环境发生了化学反应和电化学反应,即发生了化学腐蚀与电化学腐蚀。下面简要叙述这两类腐蚀的机理和一般规律。

3.1 化学腐蚀机理

当金属与非电解质相接触时,介质中的分子(例如 O_2 、 Cl_2 等)被金属表面所吸附,并分解为原子,然后与金属原子化合,生成腐蚀产物。反应式如下:



式中: M ——金属原子;

X ——介质原子;

m ——自然数;

n ——自然数。

如果腐蚀产物是挥发性的,腐蚀反应(3-1)将继续下去。

如果腐蚀产物可以附着在金属表面上,则在金属表面上逐渐形成表面保护膜,将金属和腐蚀性介质隔离开来,从而降低金属腐蚀的速度。例如铝在空气中很容易生成 Al_2O_3 , 铬镍不锈钢在空气中容易生成 Cr_2O_3 的保护膜,因此,它们在大气中和某些环境里“不锈”。值得注意的是:并不是所有的金属表面膜都具有保护金属的作用。

由上述可知,化学腐蚀的基本过程是介质分子在金属表面吸附和分解:金属原子与介质原子化合,反应的产物或者挥发掉;或者附在金属表面成膜。属于前者,金属不断遭到腐蚀,属于后者,直到膜足以阻止这种反应为止。

3.2 电化学腐蚀机理

电化学腐蚀是指金属材料与环境发生电化学反应而引起的腐蚀。其特点是引起腐蚀的介质是电解质,腐蚀过程有电流产生。而电解质溶液是金属产生电化学腐蚀的基本条件,大致任何溶液包括雨水、淡水、海水、酸、碱和盐的水溶液,甚至从空气中冷凝的水蒸汽,都可以成为构成腐蚀环境的电解液。因此,电化学腐蚀比化学腐蚀更为严重和迅速。

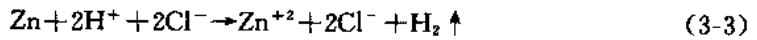
3.2.1 金属腐蚀的电化学反应式

在电化学腐蚀过程中,把放出电子的反应通称为阳极反应,又叫氧化反应;把接受自由电子的反应通称为阴极反应,又叫还原反应。

例如锌在无空气的盐酸中腐蚀时,反应式如下:



将上式改写成离子方程式则有:



因为 Cl^- 在反应前后没有变化,所以(3-3)式可简化为:



从方程(3-4)看出,锌被盐酸腐蚀,可简单地看成是锌和氢离子之间的反应。所以,锌的腐蚀反应就是锌放出电子氧化成锌离子的氧化反应,氢离子接受自由电子还原成氢的还原反应。其它金属如铁、铝、锡、铅等在非氧化性酸中的电化学作用亦如此,可进一步表示为:

阳极反应(在金属上)



阴极反应:



可见,析氢反应是一切活泼金属在非氧化性酸中的基本腐蚀反应。这一类由于氢离子的还原而使金属受到腐蚀,并伴随氢析出的腐蚀作用叫析氢腐蚀。

多数的金属在海水、淡水、土壤和弱碱性的水溶液中,由于氢离子的浓度小,不足以腐蚀金属;少量溶解氧则充当了氧化剂。这时的阴极反应基本是:

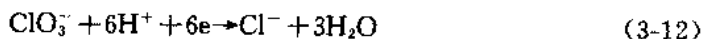


在弱酸性介质中也可能是:



由于氧的还原而引起金属的腐蚀叫吸氧腐蚀。这是一种极为普遍的腐蚀反应。

引起金属发生电化学腐蚀的除最普遍的 O_2 和 H^+ 以外,还有一些其它的氧化剂,如氧化性酸与盐中的酸根(如 ClO_4^- 、 ClO_3^- 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等)和高价金属离子(如 Fe^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等),这时的阴极反应就是这些物质的还原反应:



或



在同一个金属-电解质溶液的体系中,有时也可能同时存在两个或两个以上的阴极反应和阳极反应。例如钢铁在充满空气的盐酸中就存在两个阴极反应同时在腐蚀着钢铁:



即有析氢腐蚀,又有吸氧腐蚀,当然比单一的腐蚀反应快。

上述各种电化学腐蚀过程,都可以用腐蚀电池的作用来描述。腐蚀电池的原理与干电池很类似。一个干电池,它的中间部分为石墨电极,外壳为锌片,用 NH_4Cl 、 ZnCl_2 等制成糊状的电解质, MnO_2 作为在阴极移去电子的去极剂。在电池中锌片用负极表示,石墨用正极表示,而作为腐蚀电池,则锌片是阳极,石墨是阴极。如果在锌(阳极)和石墨(阴极)之间用导线接通,则在导线中将有电流流通。这是因为两电极间存在电位差,积聚在锌片上的电子通过导线流入阴极,被去极剂 MnO_2 所消耗,在这个密闭的系统中没有溶解氧, MnO_2 在这里起了氧的作用,所以实际上就是酸性溶液中氧的还原反应。

从上述干电池的简单剖析可见,产生腐蚀电池要有下列必要条件:

(1)要有阴极和阳极。阴、阳极之间要有电位差,电位差是腐蚀电池的推动力。不同的金属之间可产生电位差,同一金属中不同组份之间可产生电位差,同一金属相同组份所处环境条件有差别时(如温度差、浓度差和所受应力的差别等等)也会产生电位差。总之,金属表面物理、化学性质的不均匀性,以及与金属接触的介质物理、化学性质的不均一性,都能产生电位差而使金属腐蚀。

(2)要有电解质的存在。金属和电解质间要能传递自由电子。这里所说的电解质只要稍微有一点离子化就够了。如果是强电解质,则腐蚀反应大为加速。如果电解质是酸性溶液,则有可能直接放出氢气;如果电解质是中性或碱性溶液,一般需要去极剂氧的存在。

(3)在腐蚀电池的阴极和阳极之间要有能传递电子的电回路。

综上所述,腐蚀电池是由下面四个环节构成:

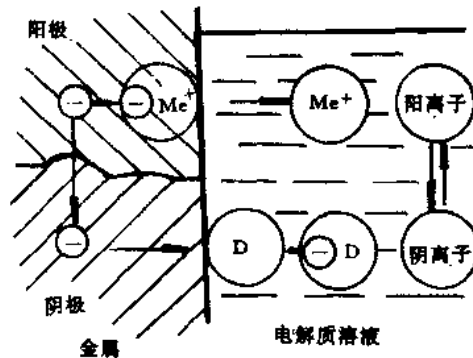


图 3-1 腐蚀电池的工作机构示意图

(1)阳极反应电位较负的金属溶解变成金属离子进入溶液:



(2) 阴极反应能接受电子的氧化剂 D 在阴极得到来自阳极的电子, 发生还原反应:



(3) 电子导体电子通过电子导体由阳极流向阴极。阴阳极常常是短路的。

(4) 离子导体(即腐蚀介质)两极间通过腐蚀介质中的离子迁移传送电荷。

3.2.2 金属电极电位及判断腐蚀倾向

当金属浸入电解质溶液中时, 金属被腐蚀成为离子进入溶液, 金属与溶液之间产生电位差, 称此电位差为金属-溶液体系的电极电位。和电解质溶液相接触并在界面上进行电化学反应的导体称为电极, 在导体和电解质溶液的界面上所发生的电化学反应称为电极反应。电极电位的大小取决于金属的化学性质、晶体结构、表面状态, 也决定于介质的性质、浓度、温度和 pH 值等。

至今还没有可靠的方法测定金属的电极电位绝对值, 但可用比较其相对大小的方法求其相对值。通常采用为基准的电极(叫作参比电极或参考电极)是标准氢电极。将标准氢电极的稳定电位称为标准氢电极的电位, 被人为规定作零, 以标准氢电极作为参比电极来测定其它电极的电位。一种金属对应一个标准电极电位。表 3-1 是各种金属在 25℃ 时的标准电极电位值。

表 3-1 25℃ 时金属的标准电极电位

电极反应	电极电位(V)	电极反应	电极电位(V)
$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e$	-3.04	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e$	-1.66
$\text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + e$	-2.925	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2e$	-1.63
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e$	-2.925	$\text{Pu} \rightleftharpoons \text{Pu}^{4+} + 4e$	-1.28
$\text{Cs} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + e$	-2.923	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + 3e$	-1.21
$\text{Ra} \rightleftharpoons \text{Ra}^{2+} + 2e$	-2.92	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e$	-1.18
$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2e$	-2.90	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e$	-0.913
$\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2e$	-2.89	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0.762
$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2e$	-2.87	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0.136
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e$	-2.714	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0.126
$\text{La} \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3e$	-2.52	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0.036
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2.37	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$	0
$\text{Am} \rightleftharpoons \text{Am}^{3+} + 3e$	-2.32	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e$	-0.74
$\text{Pu} \rightleftharpoons \text{Pu}^{3+} + 3e$	-2.07	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3e$	-0.440
$\text{Th} \rightleftharpoons \text{Th}^{4+} + 4e$	-1.90	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$	+0.337
$\text{Np} \rightleftharpoons \text{Np}^{3+} + 3e$	-1.86	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e$	+0.521
$\text{Be} \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2e$	-1.85	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2e$	+0.789
$\text{U} \rightleftharpoons \text{U}^{3+} + 3e$	-1.80	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$	+0.799
$\text{Hf} \rightleftharpoons \text{Hf}^{4+} + 4e$	-1.70	$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2e$	+0.987
$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 3e$	-0.283	$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{Ir}^{3+} + 3e$	+1.000
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e$	-0.277	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2e$	+1.19
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0.25	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3e$	+1.50
$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3e$	-0.2	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + e$	+1.68

电极电位的大小表示金属溶解成金属离子的趋势, 也大致指出金属的耐腐蚀性能。负值越大, 金属变为离子, 受腐蚀的趋势越大; 正值越大, 金属在电解质溶液中就越稳定, 金属的耐蚀性能就越好。

3.2.3 金属的腐蚀电位和电偶序

在实际生产中,我们所遇到的金属大多是含有杂质的金属或是合金。因此,当把它们放入电解质溶液以后,就不是单一的金属电极,也不能测得单一金属的电极电位,只能测得几个电极电位的混合值,这个电位值叫这种金属在该电解质溶液中的腐蚀电位或自然腐蚀电位。它受金属材料的成份、金相结构、表面状态、溶液的成份、浓度、温度和 pH 值等因素的影响,只可用实验方法测得。在一种介质中,金属材料的腐蚀电位越负,这种金属越容易被介质中的氧化性物质(如 H^+ 、 O_2 、 Cl_2 、 NO_3^- 等)所腐蚀;反之,腐蚀电位越正,金属材料受腐蚀的倾向越小。为了比较不同的金属材料在同种腐蚀环境中的耐腐蚀性能,研究不同金属相互接触处在同一腐蚀环境中的腐蚀行为,把各种金属在某一腐蚀环境中实际测得的腐蚀电位由低到高排列起来,从而得到一个电位顺序,叫作金属的腐蚀电位序或电偶序(见表 3-2)。

表 3-2 某些金属或合金在海水的电偶序

镁	电位较负
镁合金	(阳极性)
锌	↑
镀锌钢	
铝	
镉	
铝合金	
软钢	
熟铁	
铸铁	
13%Cr 不锈钢,410 型(活性的)	
18-8 不锈钢,304 型(活性的)	
18-12-3 不锈钢,316 型(活性的)	
锡焊条	
铅	
锡	
因科镍(铬镍铁合金)(活性的)、镍(活性的)	
镍铬钼合金、哈氏合金 B	
{ 蒙乃尔(镍铜合金)、铜镍合金	
{ 青铜、铜、黄铜	
银焊条	
因科镍(钝态的)、镍(钝态的)	
1Cr13 型不锈钢(钝态的)	
18-8 型不锈钢(钝态的)	
银	
钛	
石墨	
金	电位较正
铂	(阴极性)

这张表中的具体数值随测试条件的不同而相差很大,因此,在此表中列出具体的数据意义不大,所以只列出了它们之间的相对位置。

从这张表上归纳起来可以得出如下规律:

(1)在表的上部的金属或合金的电位比下部的金属或合金的电位较负,当两种金属接触时,腐蚀电位较负的金属或合金为阳极,受到加速腐蚀;腐蚀电位较正的金属或合金为阴极,受到保护。

(2)表中位置接近的金属或合金的电位差不大,一般情况下可以联合使用。

(3)两种金属或合金在表中的位置距离越远,则电位之间的电位差越大,阳极端的金属或合金腐蚀的越快。

由于金属或合金在很多环境中的相对腐蚀趋势大体上是相同的,这张表也可用于初步判断还缺乏直接数据的其它环境下,腐蚀电流的大致方向,但要注意,例外的情况是常有的。

金属的标准电极电位和金属的腐蚀电位序两张表的样式相似,容易混淆,必须区别清楚。简单地讲,金属的标准电极电位是用来判断金属的腐蚀倾向,而金属的腐蚀电位序是用来判断两种金属在同一腐蚀介质中接触时,能否发生接触腐蚀,如果有腐蚀,则可用来判断谁是阳极,谁是阴极。这两张表的简单区别就在于此。

3.2.4 极化作用与腐蚀速度

从腐蚀电池的原理可知,腐蚀电池的电动势越大,腐蚀的可能性越大。但是腐蚀的可能性大,并不等于腐蚀的速度大。从工程角度来看,主要的兴趣还在于腐蚀速度。决定腐蚀速度的不单是腐蚀电池的电动势,而更重要的是极化作用。所谓极化作用就是因为环境因素的影响使一个电化学反应的速度发生变化的作用。电化学腐蚀是发生在金属和介质相接触的界面上包括好几个步骤的电极过程。这些步骤的速度并不相等,只要一个步骤变慢,就会使整个电极过程的速度受到阻滞而产生极化,极化起到了阻止腐蚀的作用。

极化包括阳极极化和阴极极化。当电流通过电极时,阳极电位上升,称为阳极极化;阴极电位下降,称为阴极极化。

产生阳极极化的原因有三方面:

(1)阳极的电化学极化,又称为活化极化。这是由于金属离子从金属晶格上溶解到溶液中并形成水化离子的阳极过程。比电子由阳极跑到阴极的速度迟缓,造成阳极上正电荷积累,造成阳极的电位正移。

(2)阳极的扩散极化或浓度极化这是由于溶解进溶液中的金属离子不能迅速扩散,造成阳极附近的金属阳离子的浓度升高,超过了电极反应平衡时的浓度,使阳极的电位朝正方向移动。

(3)钝化、又叫电阻极化。这是由于电流通过阳极表面生成了保护膜,使阳极溶解过程受到膜的阻碍,溶解的速度小于电子由阳极跑到阴极的速度,使阳极电位向正方向移动。

产生阴极极化的原因有两方面:

(1)阴极的电化学极化是由于电子由阳极流到阴极时,在阴极取得电子的氧或氢离子等不能及时夺取电子,使阴极上积累了过多的电子,使阴极电位向负方向移动。

(2)阴极的浓差极化或叫扩散极化。这是由于阴极附近的反应物或反应生成物的扩散缓慢引起的极化。例如氧或氢离子不能及时扩散到阴极夺取电子,或其还原产物(氢氧离子和氢气)不能迅速离开阴极,都会使阴极电位向负方向移动。

3.2.5 金属的钝化

钝化主要是指某些金属或合金在特殊的条件下失去化学活性的现象。金属发生钝化以后在其表面形成了一层表面膜,使其后的腐蚀变得很慢,实际上几乎停止。这时若测它的电位,已

变得和铂、金等贵金属的电位差不多。所以钝化对腐蚀的控制很重要。许多重要的工业金属和合金,如不锈钢、铝、钛、锆、钽等就因生成钝化膜而获得了良好的耐蚀性能。

金属钝化的途径有两条:

(1)化学钝化法:即用化学方法使金属由活泼状态转变为钝态的方法。例如把金属放在一些强氧化剂(如浓硝酸、重铬酸盐、铬酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、浓硫酸、氯酸盐、高锰酸盐等)中处理,可以生成保护性氧化膜,有些金属如铝、铬等在空气中的氧或溶液中的氧的作用下也会钝化,即自钝化。这些在空气中处于自钝化状态的金属,当其钝化膜受到破坏时,往往可以自己修复,所以有很好的耐蚀性。

(2)电化学钝化法:用外加电流使金属阳极极化而获得钝态的方法。阳极极化法已用于生产中,阳极氧化工艺就是把金属制件作为阳极,用电解的方法使其表面形成氧化物薄膜的工艺过程。这层薄膜色泽美观、耐蚀、耐磨。

4 金属腐蚀损伤的类型

金属在各种环境条件下,因腐蚀而受到的损伤或破坏形态是多种多样的,分析与判断腐蚀损伤和破坏形态,对于了解腐蚀机理,研究防腐的对策是重要的。

4.1 全面腐蚀和局部腐蚀

如果腐蚀发生在整个金属表面上,则称为金属的全面腐蚀,如果腐蚀均匀地分布在金属表面,则称为均匀腐蚀。如果腐蚀只发生在金属表面的局部区域,其余大部分表面不腐蚀,称之为局部腐蚀,见图 4-1。局部腐蚀只发生在局部,但常常无先兆,难预测,控制也较困难。

局部腐蚀按其发生的条件、机理或外观特点,被分成金属接触腐蚀(电偶腐蚀)、缝隙腐蚀、孔蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀等等。

常见的腐蚀外观特征如图 4-2 所示。

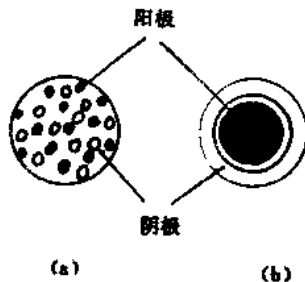


图 4-1 全面腐蚀与局部腐蚀的阴、阳极分布示意图

a) --- 全面腐蚀 b) --- 局部腐蚀

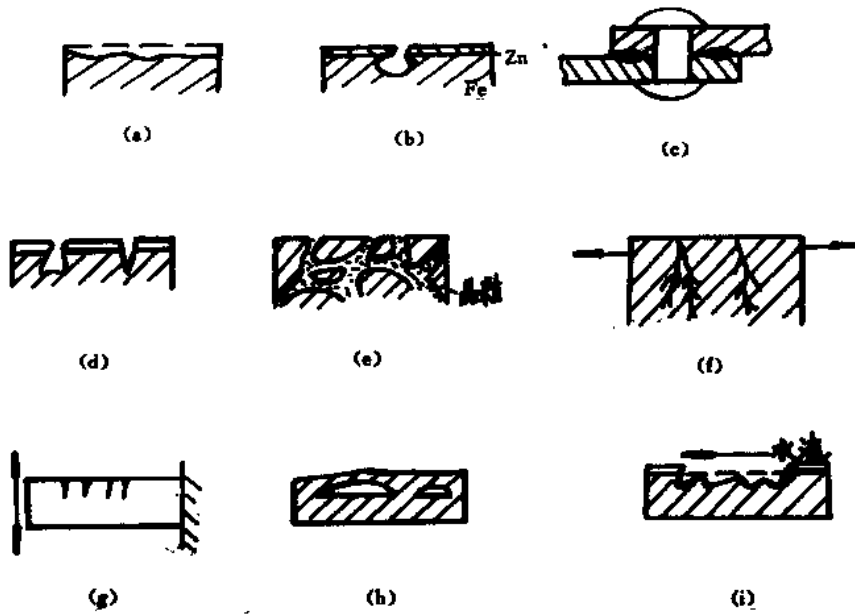


图 4-2 常见腐蚀形态示意图

a——均匀腐蚀；b——电偶腐蚀；c——缝隙腐蚀；d——孔蚀；e——晶间腐蚀；f——应力腐蚀；g——腐蚀疲劳；h——氢鼓泡；i——磨损腐蚀。

4.2 局部腐蚀

4.2.1 双金属接触腐蚀(电偶腐蚀)

不同的金属在同一电解质溶液中发生电连接,电位较负的金属更强烈地受到腐蚀,电位较正的金属腐蚀减缓。这种由于不同金属的接触并产生电流而引起的腐蚀叫双金属接触腐蚀(电偶腐蚀)。

不同金属在同一电解质溶液中相接触,哪一种金属受腐蚀,哪一种金属受保护,可参见表 3-2 某些金属或合金在海水中的电偶序。

但是要注意的是,电偶序只能告诉我们两种金属相接触时,有无发生双金属接触腐蚀的可能性及腐蚀程度的可能大小,它不能肯定这种腐蚀是否一定发生及准确的速度大小,因为影响双金属接触腐蚀的因素比较复杂。

影响双金属接触腐蚀的主要因素如下:

(1) 双金属电位差大小。电位差越大,腐蚀的可能性与速度越大。

(2) 腐蚀介质的导电性影响。导电性越差,接触腐蚀的速度越大。因为当介质的导电性差时,两种金属间溶液的电阻大,电偶电流不易分散到离双金属接触点较远的金属表面上,阳极受到的腐蚀较集中。

(3) 阴极与阳极的面积比。其比值越大,阳极金属的腐蚀速度越大。

为避免或减缓双金属接触腐蚀,应采取以下措施。

(1) 要力求避免异金属相接触,或尽量采用电偶序中位置相近的材料搭配。

(2) 在结构上切忌组成大阴极、小阳极的面积比。

(3)在异金属接触处要采取绝缘措施。如加垫片、套管或用“法兰”、阳极极化等,以加大接触面的电阻。

(4)设计时尽量使阳极的部件易于更换或加大尺寸以延长寿命。

4.2.2 缝隙腐蚀

这类腐蚀发生在缝隙内(如焊、铆缝、垫片或沉积物下面等),因此称为缝隙腐蚀。破坏形态为沟缝状,严重的可穿透。

产生缝隙腐蚀的主要条件及其影响因素:

(1)凡其耐蚀性是依靠氧化膜或钝化层来维持的金属或合金,容易受到缝隙腐蚀,例如不锈钢和铝等特别易于发生缝隙腐蚀。

(2)金属表面存在有适当宽度的缝隙,宽到足以让介质流入,而又窄到能够使缝隙内的介质维持静止状态。因此,缝隙腐蚀通常发生在宽度为 0.025~0.1mm 的缝隙内,很少发生在宽度大于 0.3mm 的沟和缝内。

(3)几乎在所有介质中均可发现缝隙腐蚀,尤其在 Cl^- 存在的介质中。

(4)升高介质的温度,缝隙腐蚀的速度加快。

(5)提高介质的流动速度,缝隙腐蚀的敏感性下降。

引起缝隙腐蚀的原因是缝隙内外氧及金属离子的浓度不同造成的。缝隙内由于对流不畅,缺氧,电位比较低,发生金属的阳极溶解缝外富氧,电位比较高,发生氧的阴极还原,形成了缝隙腐蚀。

缝隙腐蚀的防止,首先就是设法避免缝隙的存在,或者采用耐蚀胶合剂将缝隙填满,使溶液(或湿气)进不去,以防止局部腐蚀电池的形成。选择耐蚀材料及适当加大流动速度也有利于避免或减轻缝隙腐蚀。

4.2.3 孔蚀

孔蚀是一种高度局部的腐蚀形态。孔有大有小。小而深的孔可能使金属板穿透,引起物料流失、火灾、爆炸等事故。它是破坏性和隐患最大的腐蚀形态之一。

孔蚀通常发生在表面有钝化膜或有保护膜的金属,如不锈钢、钛、铝合金等。由于金属表面存在缺陷和溶液内存在能破坏钝化膜的活性离子(如 Cl^- 、 Br^-),钝化膜在局部被破坏,微小的膜破口处的金属成为阳极,其电流高度集中,破口周围大面积的膜成为阳极,因此腐蚀迅速向内发展,形成蚀孔。当蚀孔形成后不久,孔内的氧很快耗尽,因此只有阳极反应在孔内进行,很快就积累了带正电的金属离子,为了保持电中性,带负电的 Cl^- 从外部溶液扩散到孔内,由于金属氯化物的水解产生了盐酸,孔内 pH 下降,变为酸性,盐酸使更多的金属溶解,又有更多的 Cl^- 进入孔内,形成自催化加速的腐蚀。

蚀孔形成以后,如孔少,腐蚀电流集中,深入发展的可能性大,严重时造成穿孔。

一般而言,提高金属材料的纯度与表面光洁程度,除去介质中的氧及其它氧化剂,降低活性离子的浓度,提高介质的流动速度等措施,都有利于减缓金属孔蚀的速度。

4.2.4 晶间腐蚀

金属晶体是由许多晶粒组成的,晶粒与晶粒之间叫晶间或晶界。当晶界或其邻近区域产生局部腐蚀,而晶粒的腐蚀很小时,这种局部腐蚀形态,叫做晶间腐蚀或晶界腐蚀。腐蚀从表面沿晶界深入内部,外表看不出腐蚀迹象,但是金属原有的物理、机械性质几乎完全丧失,甚至一击即碎。

晶间腐蚀的原因归纳起来有以下几点：

(1) 由于晶界处某些合金成份比晶粒少，使晶界的电位低于晶粒的电位，或晶界的极化性能不如晶粒的极化性能，从而造成晶间有更大的腐蚀敏感性。

例如：不锈钢的晶间贫铬，铝铜合金的晶间贫铜，镍铬钼合金的晶间缺钼等，都会引起晶间腐蚀。这种晶界某些成份的贫化现象，常常是在热处理时产生的。

(2) 由于晶界存在易溶解的杂质，这些杂质在某些介质中优先溶解，引起晶间腐蚀。

(3) 当晶粒与晶界的应力状态不同时，也会引起晶粒与晶间的电位差，导致晶间腐蚀。

奥氏体不锈钢晶间腐蚀是最常见和危害最大的晶间腐蚀，常采用以下几种途径控制晶间腐蚀。

(1) 采用高温固溶淬火处理，即加热到 1100℃ 左右，随即水淬。这样可以得到较均一的合金。

(2) 添加稳定的合金元素，如铌和钛（约为钢中碳含量的 5~10 倍）。

(3) 降低不锈钢中碳的含量，采用超低碳不锈钢。

(4) 采用双相不锈钢代替奥氏体不锈钢。

4.2.5 应力腐蚀破裂

金属或合金在固定的拉应力与特定的腐蚀介质的共同作用下所引起的破坏，称为应力腐蚀破裂。例如：碳钢在碱液中，奥氏体不锈钢在氯化物水溶液中，钢在氯气中，铅在醋酸铅溶液中，蒙乃尔合金在氯氟酸中，当有拉应力作用时，都可能产生应力腐蚀破裂。这是一种最危险的腐蚀形态。

产生应力腐蚀破裂的主要条件有：

(1) 拉应力的存在是必要的条件。拉应力可以是由于冷加工、焊接或机械束缚等残留下的，也可是在使用中外加的或是由于吸附了某些腐蚀产物后产生的，但都必须是拉应力，压应力反而可以减轻应力腐蚀破裂。

(2) 应力腐蚀破裂只发生于一些特定的“材料—环境”体系。常见的产生应力腐蚀的材料与环境组合见表 4-1。

表 4-1 产生应力腐蚀的材料与环境的组合

金属材料	腐蚀环境
碳钢和低合金钢	苛性碱、氨、硝酸盐、 H_2S 、HCN、醋酸 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $FeCl_3$ 等溶液
奥氏体不锈钢	氯化物、 H_2S 、明矾、聚连多硫酸溶液、海水、高温水、浓缩锅炉水
铁素体不锈钢	$MgCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $NaOH$ 、 NH_3 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_2S 水溶液、海洋及工业大气
铜合金	水、水汽 $NH_3 + CO_2$ 、 $AgNO_3$ 、湿 H_2S 、 $FeCl_3$ 、水银、 NH_3 蒸汽
铝合金	海水、水银、工业大气、 $NaCl + H_2O_2$ 、 $NaCl$ 、 $CaCl_2 + NH_4Cl$ 水溶液
镁合金	Na_2SO_4 、氯化物、氯化物 + $K_2Cr_2O_7$ 水溶液、海洋大气
镍	熔融 $NaOH$ 、 $>427^\circ C$ 水蒸汽、 $>260^\circ C$ 硫磺
镍基合金	熔融 $NaOH$ 、氢氟酸、浓 Na_2S 溶液、液铅、水蒸汽 + SO_2
钛及钛合金	红烟 HNO_3 、汞、甲醇、海水、 H_2 、乙醇、 Br_2 蒸汽
铅	醋酸铅溶液、水、空气、土壤
铋及铋合金	甲醇、 CCl_4 、 CS_2 、卤素、 Hg

应力腐蚀破裂受到各种因素的影响,这些因素包括金属的组成、组织结构、介质的成份、浓度、温度和 pH 值以及应力的大小等。

防止应力腐蚀破裂可从以下几方面着手:

(1)合理选材。要针对不同的腐蚀环境选择抗应力腐蚀破裂的材料。

(2)通过热处理消除或减弱应力,例如普通钢可在 593~649℃退火,奥氏体不锈钢常在 816~927℃的温度范围内退火以消除应力。

(3)采用电化学保护,涂料或缓蚀剂等。

4.2.6 腐蚀疲劳

金属材料在腐蚀介质与循环应力(或脉动应力)的联合作用下所引起的损坏叫腐蚀疲劳。

腐蚀疲劳的外形特征是:有许多深蚀孔,裂缝通过蚀孔,可以有若干条,没有分支裂缝,缝边呈现锯齿形。

腐蚀疲劳的机理还没有完全搞清楚;它最容易发生在能引起孔蚀的环境中。它的阻止方法有以下几种:改造设计或进行热处理以减小或消除应力;表面喷丸引入压应力;采用缓蚀剂或电镀锌、铬、镍等。后者要注意镀层中不可产生拉应力,也不许有氢扩散到金属内部。

4.2.7 磨损腐蚀

流体对金属表面同时产生磨损和腐蚀的破坏形态叫磨损腐蚀。一般是在高速流体的冲击下,使金属表面的保护膜破损,破口处的金属被加速腐蚀。磨损腐蚀的外表特征是:局部性的沟槽、波纹、圆孔和山谷形,通常显示方向性。所有影响腐蚀的因素都影响磨损腐蚀。磨损腐蚀的速度比单纯的腐蚀快。有固体悬浮的液体尤其有害。

磨损腐蚀的几种特殊形式:

(1)湍流腐蚀:流动的介质在金属设备的某些特定部位形成的湍流所引起的磨损腐蚀叫湍流腐蚀。其外观特征是:金属表面常呈现凹槽和深谷状波纹。

湍流腐蚀的原因在于:湍流加快了腐蚀剂的供应量,而且附加了一个流动介质对金属表面的切应力,使腐蚀产物一旦形成就被剥离并被冲走,如果流体中有气泡或悬浮固体颗粒,会加强这种作用,使磨损腐蚀加剧。

(2)冲刷腐蚀:这是高速流体直接不断地冲击金属表面所造成的磨损腐蚀。

(3)空泡腐蚀:是介质与金属构件作高速相对运动,在金属表面的局部区域产生涡流,在金属表面上伴随有气泡的迅速生成与破灭,产生冲击波,不断破坏表面膜,从而产生的磨损腐蚀叫空泡腐蚀。空泡腐蚀的外表类似孔蚀,只是表面十分粗糙,蚀孔分布得更紧密。

(4)摩擦腐蚀:这是指在加有载荷的两块相互接触的材料表面之间,由于摩擦、振动及大气的联合作用所产生的腐蚀。

控制磨损腐蚀的途径:

(1)选用耐磨损腐蚀的材料,例如 20 号合金优于 18-8 不锈钢。含硅 14.5%的高硅铁硬化合金,其硬度高、耐磨,可用于流动态的浓硫酸中。

(2)改进结构设计。

(3)改变环境条件如设法除去流体中的悬浮物或固体物料;除去介质中的氧;选用缓蚀剂。

(4)采用涂料和衬里。

(5)对于摩擦腐蚀还可以采用下述措施:

接触表面涂润清油脂,可以减小摩擦并排除氧,还可选用硬质合金,用喷丸处理或冷加工

以提高表面硬度等。

4.2.8 氢腐蚀

在腐蚀反应、阴极保护和电解过程中都能产生氢,如氢原子不能迅速结合为氢分子排出,则部分氢原子可能扩散到金属内部,引起各种破坏,主要形态有下列几类:

(1)氢鼓泡 当氢以原子状态扩散到金属内部,当到达金属材料内的空穴时,结合为氢分子,由于氢分子不能扩散,就会积累形成巨大内压,引起钢材表面鼓泡,甚至破裂。

产生氢鼓泡的腐蚀环境中通常含有硫化物、砷化合物、氰化物、含磷离子等毒素,阻止了放氢反应,石油生产过程中常含有这类毒素,因此在石油工业中,氢鼓泡是一个重要问题。消除这类毒素是有效的防氢鼓泡的方法。此外,也可选用没有空穴的镇静钢代替有许多空穴的沸腾钢,采用对氢渗透低的奥氏体不锈钢或镍的衬里层,或橡胶、塑料保护层、瓷砖衬里,和加入减小氢离子还原速度的缓蚀剂。

(2)氢脆 在某些介质中,由于腐蚀或其它原因而产生的氢原子渗入金属内部,使金属的韧性和抗拉强度下降而脆化的现象称为氢脆。氢脆是个可逆过程,因充氢面脆化的金属材料当设法使氢离去后,金属的韧性又会回复。

氢脆与钢内的空穴无关,使用镇静钢并不见效。常用的防护方法是:在容易发生氢脆的环境,最好避免选用对氢脆最敏感的高强钢,可选用含Ni、Mo的合金钢。在焊接、电镀、酸洗等操作中避免或减少氢的发生(如酸洗液中加入缓蚀剂),对降低氢脆都有效。

(3)氢蚀 在高温高压的氢气中,碳钢和氢发生作用以致其机械强度大大降低甚至破裂,即为氢蚀。氢蚀的发生是由于氢沿晶粒的边界向金属内部扩散,并发生如下反应:



由于甲烷的生成及聚集,在钢内形成局部高压和应力集中,以致引起晶粒边缘的破坏。又由于 Fe_3C 向 Fe 的转变,其体积缩小0.7%,这样使钢的强度大大降低。

防止钢的氢蚀,可以加入合金元素铬或铬-钼。它们能生成稳定的碳化物,这样就能减少甲烷的产生,因而能耐较高的温度和较高的氢分压,奥氏体不锈钢则可完全耐高温氢蚀。

4.2.9 选择性腐蚀

合金在某些环境介质中,一部分成份被腐蚀浸出,只剩下由其它成份所组成的海绵状物质,其机械强度几乎完全丧失,这种破坏形态称作选择性腐蚀或选择浸出。

通常是合金中较活泼的组份优先被溶解。常见的选择性腐蚀有黄铜脱锌,即锌从黄铜中首先溶解下来。黄铜脱锌后,强度大大下降。

采用在黄铜中加砷,降低介质中氧的含量以及阴极保护等措施,有助于防止黄铜脱锌。

选择性腐蚀的其它例子还有:铸铁的石墨化、铝黄铜的脱铝、硅青铜脱硅、Co-W-Cr合金脱钴等。

4.3 非金属腐蚀

绝大多数非金属材料是非电导体,就是少数导电的非金属(如碳、石墨)在溶液中也不会离子化,所以非金属的腐蚀一般不是电化学腐蚀,而是纯粹的化学或物理作用,这是和金属腐蚀的主要区别。金属腐蚀主要是表面现象,内部腐蚀较少见,而非金属内部腐蚀则是常见的现象。

当非金属表面和介质接触后,溶液(或气体)会逐渐扩散到材料内部。表面和内部都可能产