



中等专业学校教材

化工腐蚀与防护

江苏省常州化工学校

丁丕洽 主编



7

化学工业出版社

中等专业学校教材

化工腐蚀与防护

江苏省常州化工学校

丁丕治 主编

化学工业出版社

南京化工学校张志宇 第二章、第七章（第六节）。

由于编者水平有限，书中不足与错误之处在所难免，请各兄弟学校任课教师及读者，批评指正。

在编写中，还得到了南京化校及常州化校部分同志的帮助，在此一并致谢。

编者

一九八九年九月



前 言

化工生产中,腐蚀损失是一项极为普遍并十分严重的破坏因素。为了减轻和防止设备及构件的腐蚀,必须搞好企业的防腐蚀管理,推广并应用各种行之有效的防腐技术。而这些工作的开展,首先要从教育着手。因此,普及化工腐蚀与防护的教育,是当前促进化工防腐蚀工作开展的重要内容之一。为此,1987年化工部教育司在修订化机专业教育计划时,将“化工腐蚀与防护”列为中专化机专业必修课,并制订了四年制化机专业用的教学大纲。本书就是在这个大纲的基础上编写的。编者认为,不仅化机专业要掌握腐蚀与防护知识,化工工艺各专业也有必要学习这门课程;即使是施工、维修、管理甚至领导干部等人员也应懂得这方面的知识。只有当从事化工生产的有关人员都具有一定的腐蚀与防护知识之后,才有利于推动化工防腐蚀工作的发展,为提高企业经济效益服务。

本着这样的精神,并根据中专教育特点,我们也照顾到化工类各专业学习这门课的需要,在内容上力求从化工生产各个角度去讨论和阐述腐蚀与防护的基本概念,分析腐蚀原因,从而初步达到选用材料和采取适当防护措施的能力。为了使学生在学习这门课程后能更好地在防腐工作中发挥主观能动作用,教材中腐蚀理论这部分,还是具有一定深度的,可以根据各专业具体情况进行因材施教,组织教学内容。本书在编写时,力求文字通俗易懂,理论联系实际。全书以列举化工过程生产中设备与构件的腐蚀现象为主,也阐述了其它一些生产或日常生活中常见的腐蚀现象;举例力求符合生产实际情况。同时也注意到培养学生的独立思考能力、实验动手能力,所以各章都编写了思考题与习题,以及四个实验内容的实验指导。

本书主要介绍金属电化学腐蚀的基本概念;常用材料的耐蚀性能的特点及其应用。

内容包括三个部分。

第一部分(绪论至第三章)用热力学观点阐述了金属腐蚀的倾向;以金属电化学腐蚀的电极动力学为重点结合讨论了影响腐蚀速度的因素、金属的钝化、常见的局部腐蚀及常见环境中的腐蚀。

第二部分(第四、五章)介绍金属材料、非金属材料的主要耐蚀性能和腐蚀特点。

第三部分(第六、七章)通过介绍常用化工防腐蚀方法、腐蚀试验方法、实验选编等来阐明腐蚀理论的具体应用。

全书由丁丕洽同志组织编写并负责统稿。南京化学工业公司杨永炎同志主审。在整个编写过程中,承蒙杨永炎同志对本书作了全面细致的审阅,提供资料,精心指导,并提出了许多宝贵的意见。化机教材编委会主任楼宇新、上海化工学校孙洁常、安徽化工学校韩英杰、南京化工学校古启贤等同志也参加了审稿,在此编者对他们表示衷心感谢。

各章编写人员有:

常州化工学校丁丕洽,绪论、第一章(三、四节)、第三章、第四章、第六章(一、三、五节)。

南京化工学校段林峰 第一章(一、二节)、第五章、第六章(二、四节)、第七章(一~五节)。

南京化工学校张志宇 第二章、第七章（第六节）。

由于编者水平有限，书中不足与错误之处在所难免，请各兄弟学校任课教师及读者，批评指正。

在编写中，还得到了南京化校及常州化校部分同志的帮助，在此一并致谢。

编者

一九八九年九月

目 录

绪论	1
第一节 腐蚀的定义	1
第二节 腐蚀与防护的重要性	1
第三节 腐蚀与防护学科的内容和任务	2
第四节 金属腐蚀过程的本质	3
第五节 腐蚀的类型	3
第一章 电化学腐蚀的基本概念	6
第一节 金属腐蚀的电化学反应式	6
一、金属腐蚀的电化学反应式	6
二、腐蚀电化学反应的实质	7
第二节 金属电化学腐蚀倾向的判断	8
一、电极电位	8
二、腐蚀倾向的判断	11
三、电位-pH图	12
第三节 腐蚀电池	13
一、产生腐蚀电池的必要条件	13
二、腐蚀电池的工作过程	14
三、腐蚀电池的类型	15
第四节 金属电化学腐蚀的电极动力学	20
一、腐蚀速度与极化作用	20
二、电化学极化	22
三、浓差极化	23
四、混合电位理论	23
五、金属的钝化	25
思考题与习题	28
第二章 局部腐蚀	30
第一节 局部腐蚀电池及其特征	30
一、局部腐蚀电池	30
二、局部腐蚀电池特征	31
第二节 点蚀	31
一、点蚀的概念	31
二、点蚀的机理	32
三、影响点蚀的因素	33
四、点蚀的防止	33
第三节 缝隙腐蚀	34

一、缝隙腐蚀的概念	34
二、缝隙腐蚀的机理	34
三、缝隙腐蚀的防止	35
第四节 晶间腐蚀	35
一、晶间腐蚀的概念	35
二、晶间腐蚀的机理	35
三、晶间腐蚀的防止	36
第五节 腐蚀疲劳	36
一、腐蚀疲劳的概念	36
二、腐蚀疲劳的特征	36
三、腐蚀疲劳的防止	37
第六节 选择性溶解	37
一、黄铜的脱锌腐蚀	37
二、铸铁的石墨化	38
第七节 应力腐蚀破裂	38
一、应力腐蚀破裂的概念	38
二、应力腐蚀破裂的条件和破裂形式	38
三、应力腐蚀破裂的力学过程和特性	39
四、应力腐蚀破裂的机理	40
五、应力腐蚀破裂的防止	41
第八节 其它类型的局部腐蚀	42
一、空化损伤	42
二、空化腐蚀的防止	43
三、冲击侵蚀	43
思考题与习题	43
第三章 常见环境中的腐蚀	44
第一节 水的腐蚀	44
一、淡水腐蚀	44
二、海水腐蚀	48
第二节 大气腐蚀	50
一、腐蚀性大气的类型	50
二、大气腐蚀的特点	50
三、影响大气腐蚀的因素	51
四、防止大气腐蚀的方法	52
第三节 高温气体腐蚀	52
一、金属的高温氧化	52
二、钢的脱碳与渗碳	53
三、铸铁肿胀	54
四、钢的氢侵蚀	54
五、钢的高温氮化	54

六、高温硫化腐蚀	54
七、高温氯和氯化氢腐蚀	55
思考题与习题	55
第四章 金属材料的耐蚀性	56
第一节 铁碳合金	56
一、基本组成相对铁碳合金耐蚀性能的影响	56
二、铁碳合金在各种介质中的耐蚀性	57
第二节 高硅铸铁	61
一、高硅铸铁的耐蚀性	61
二、高硅铸铁机械加工性能的改善	61
三、高硅铸铁在化工生产中的应用	62
第三节 耐蚀低合金钢	62
一、在自然条件下的耐蚀性	62
二、在高温气体中的耐蚀性	62
第四节 不锈钢	63
一、概述	63
二、不锈钢的耐蚀特点及局部腐蚀问题	64
第五节 有色金属及其合金	74
一、铝及铝合金	74
二、铜及铜合金	75
三、镍及镍合金	76
四、铅及铅合金	77
五、钛及钛合金	78
六、难熔金属及其合金	79
思考题与习题	80
第五章 耐蚀非金属材料	81
第一节 非金属材料的一般特点	81
第二节 塑料	81
一、塑料的定义及特性	81
二、塑料的组成	82
三、塑料的分类	82
四、聚氯乙烯塑料 (PVC)	83
五、聚乙烯塑料 (PE)	84
六、聚丙烯塑料 (PP)	85
七、氟塑料	85
八、氯化聚醚 (CPE)	86
九、聚苯硫醚 (PPS)	87
十、聚酰胺 (尼龙、PA)	87
十一、石棉酚醛塑料	87
第三节 玻璃钢	88

一、合成树脂	83
二、玻璃纤维及其制品	90
三、玻璃钢的施工工艺	90
四、玻璃钢的耐蚀性能	91
五、玻璃钢的应用	91
第四节 硅酸盐材料	92
一、化工陶瓷	92
二、玻璃	92
三、化工搪瓷	92
四、辉绿岩铸石	93
五、天然耐酸材料	93
六、水玻璃耐酸胶凝材料	93
第五节 不透性石墨	94
一、石墨的性能	94
二、不透性石墨的种类	94
三、不透性石墨的性能	94
四、不透性石墨在化工防腐中的应用	95
思考题与习题	95
第六章 常用化工防腐蚀方法	96
第一节 选用材料的一般原则	96
一、介质和工作条件	96
二、材料的物理机械性能	96
三、与系统中其它材料的适应性	97
四、材料的价格和来源	97
第二节 表面覆盖层	97
一、表面清理	97
二、金属覆盖层	99
三、非金属覆盖层	101
第三节 电化学保护	108
一、阴极保护	109
二、阳极保护	111
第四节 缓蚀剂	113
一、缓蚀剂的分类及缓蚀机理	113
二、影响缓蚀作用的因素	114
三、缓蚀剂在若干环境中的应用	116
第五节 化工防腐蚀管理	117
一、从全面腐蚀控制的概念考虑防腐蚀管理	117
二、开展腐蚀调查	120
思考题与习题	121
第七章 腐蚀试验方法	122

第一节 腐蚀试验的目的及分类	122
一、腐蚀试验的目的.....	122
二、腐蚀试验方法的分类.....	122
第二节 腐蚀试验条件	123
一、试样的准备.....	123
二、腐蚀的暴露条件.....	124
第三节 金属腐蚀试验方法	125
一、表面观察法.....	125
二、重量法.....	126
三、电阻法.....	129
四、电化学试验方法.....	129
五、局部腐蚀试验方法.....	133
第四节 非金属材料腐蚀试验方法	136
一、塑料腐蚀试验方法.....	136
二、玻璃钢腐蚀试验方法.....	138
三、涂料腐蚀试验方法.....	138
四、硅酸盐材料腐蚀试验方法.....	138
第五节 工业腐蚀监测方法简介	139
一、腐蚀监测的意义.....	139
二、常用腐蚀监测方法.....	139
思考题与习题.....	140
第六节 实验指导	140
实验一 重量法测定金属腐蚀速度.....	140
实验二 恒电位法测定极化曲线.....	143
实验三 手糊法制玻璃钢.....	145
实验四 涂料性能测定.....	146
附一 JH2C型恒电位仪操作规程.....	150
附二 HDV-7型恒电位仪操作规程.....	150
主要参考文献	151
符号表	152

绪 论

腐蚀与防护这门学科是本世纪30年代随着生产发展的需要逐渐建立和发展起来的一门新兴的边缘科学。开始仅针对金属材料的研究，当今已趋向于包括非金属材料在内的整个工程材料的腐蚀问题。腐蚀与防护学科的发展对国民经济各领域尤其是化学工业起了巨大的推动作用。

第一节 腐蚀的定义

我们经常看到的自然现象中，例如钢铁生锈变为褐色的氧化铁皮（化学成分主要是 Fe_2O_3 ），铜生锈生成铜绿（化学成分主要是 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ）等一般就是所谓金属的腐蚀。

但是腐蚀并不是单纯地指金属的锈蚀，从导致金属设备或零件损坏而报废的主要原因来看有三个方面的，即机械破裂、磨损和腐蚀。机械破裂，从表面看来似乎仅是纯粹的物理变化，但是在相当多的情况下常包括由于环境介质与应力联合作用下引起的所谓应力腐蚀破裂。磨损中也有相当一部分是摩擦与腐蚀共同作用下造成的，例如一些在流动的河水使用的金属结构常受到泥沙冲击发生磨损，同时也可能受到腐蚀。这就是说在材料的大多数破坏形式中都有腐蚀产生的作用。

随着非金属材料，特别是其中的高分子材料的迅速发展，它们在各种环境中的破坏已引起人们普遍重视。因而许多权威的腐蚀学者或研究机构倾向于把腐蚀的定义扩大到一切材料。

所以，腐蚀的定义为：材料（通常是金属）或材料的性质由于与它所处环境的反应而恶化变质。

关于腐蚀的定义不止这一种表达方式，这里不一一叙述。总之，材料腐蚀的概念是应该明确指出包括材料和环境两者在内的一个反应体系，而且在一般情况下一定的材料只能适应于一定的环境，尤其是在化工生产过程中，由于腐蚀介质特别复杂，这种情况非常明显。例如碳钢在稀硫酸中腐蚀很快，但在浓硫酸中则相当稳定；而铅则正好相反，它在稀硫酸中很耐蚀，在浓硫酸中则不稳定。所以，必须根据具体条件正确选用材料和采取适当的防护措施。

第二节 腐蚀与防护的重要性

材料的腐蚀遍及国民经济各个部门。由于腐蚀而导致的损失是现代工业中极重要的破坏因素，它们不仅使国民经济造成严重损失，有的还造成重大事故，危及人身安全，因而这门学科越来越受到人们的重视。

根据一些工业发达国家统计，每年因腐蚀造成的损失约占国民生产总值的3—4%。

有的专家对腐蚀损失统计后认为，这一数字近于一个常数，也就是说腐蚀损失总是占国民生产总值的3—4%，如果要降低这一腐蚀损失占国民经济的比例数，则必须加强现有工艺

改进的研究,也就是必须加强现有工艺的腐蚀与防护的研究。在腐蚀造成的损失中有直接和间接的两种,直接损失是指金属材料的消耗(据统计冶炼出来的金属中约有1/10被腐蚀掉而无法回收),金属加工成设备的费用以及防腐蚀材料和防腐蚀施工工艺费用等;间接损失则包括原料和产品流失、产品污染、效率降低、停工减产甚至引起火灾、爆炸等情况造成的损失。例如,一个热力发电厂由于锅炉管子腐蚀爆破,更换一根管子价格不会太高,但因停电而引起大片工厂停产其损失是十分严重的。

在化工生产过程中,由于经常与腐蚀介质接触,生产又经常在高温、高压、高流速下进行,所以腐蚀更为严重。

由于材料腐蚀,还给化工生产带来多方面影响,例如因腐蚀而在设计时就要增加原材料的设计余量,多消耗材料;腐蚀可使金属表面粗糙,加大摩擦系数,为维持管道内流体的流速,就要增加能耗,才能维持原定流量。

由于设备及机械的腐蚀常导致化工厂连续生产中断,使生产能力受到影响。以一个大型合成氨厂为例,停工一天就要少产1000吨氨。由于腐蚀使部件损坏,管道泄漏,造成介质或产品的跑、冒、滴、漏、污染环境,影响人身健康,危害农作物。而当高温高压的生产装置因腐蚀而引起爆炸或火灾,这将导致严重的伤亡事故。

因此,保证正常和均衡生产,节约更多的材料,延长设备的使用寿命;节约能源,提高企业的经济效益;减少污染给人民身体带来的危害;采用新技术,新工艺,解决材料的腐蚀问题已被提到重要的地位上来。

第三节 腐蚀与防护学科的内容和任务

腐蚀与防护是研究结构材料的腐蚀过程和腐蚀控制机理,采取措施延长结构材料使用寿命的一门学科。正确地选用材料和采取防护措施则是其中的重要课题,这对于增产节约提高企业经济效益具有十分明显的现实意义。由于当前实际应用的结构材料仍以金属为主,而且使用最多的仍为普通碳钢及铸铁,所以,腐蚀与防护这门学科的对象当前也仍是以金属为主。它的内容着重于研究结构材料的腐蚀机理及其在各种使用条件下的防腐方法。

应该说,人类几乎在使用材料的同时,就开始了对腐蚀与防护的研究。1965年,湖北省发掘楚墓时出土的两柄越王勾践时期的宝剑,检验剑身发现有抗氧化防腐的经硫化处理的无机涂层。在地下埋藏二千多年,至今光彩夺目,没有锈蚀。1974年在陕西临潼,发掘出来的秦始皇时代的青铜宝剑和大量箭镞,经鉴定表面有一层致密的氧化铬涂层。这说明了早在二千多年前我国就创造了与现代铬酸盐相似的钝化处理防护技术,这是中国文明史上的一大奇迹。闻名于世的中国大漆在商代已大量使用。在古代的希腊、印度等国也有不少高超的防腐技术,印度德里铁塔,至今已有一千五百多年没有生锈,也是其中的一例。

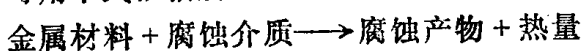
深入而系统开展腐蚀研究,并使之由经验阶段发展成为一门独立的学科是从20世纪30年代开始的,因而腐蚀与防护这门学科较为年轻。二次大战后,从五十年代开始,特别是七十年代以来,随着工业生产高速发展的需要,出现了一系列腐蚀研究和腐蚀控制技术的新成就,反过来又促进了工业的发展。例如合成尿素工艺在中间试验成功,相隔了38年,当解决了设备材料的耐蚀性之后,直至1953年才得以大规模生产。美国的阿波罗登月飞船贮存 N_2O_4 的高压容器曾发生应力腐蚀破裂,经分析研究加入0.6%NO之后才得以解决。诸如此类的事例是很多的,由此说明了腐蚀与防护这门学科与现代科学技术的发展有极为密切的关系,对国民经济的发展有重大的意义。

腐蚀与防护这门学科基本上是以金属学与物理化学这两门学科为基础的，同时它还与冶金学、工程力学、机械工程学和生物学等有关学科发生密切关系。因此，腐蚀与防护实际上是一门综合性很强的边缘科学，由于它涉及国民经济各个部门，因而也是一门实用性强的技术科学。研究腐蚀理论的目的最终要为防腐技术服务；而在腐蚀研究过程中，由于大量应用了现代实验技术，更加深刻地揭示出腐蚀的本质，又促进了防腐技术的较快发展。如新型耐蚀合金、缓蚀剂、电化学保护、表面处理技术、涂料及非金属材料等方面的研制、生产及使用。

第四节 金属腐蚀过程的本质

在自然界中大多数金属常以矿石形式，即金属化合物的形式存在，而腐蚀则是一种金属回复到自然状态的过程。例如，铁在自然界中大多为赤铁矿（主要成分为 Fe_2O_3 ），而铁的腐蚀产物——铁锈主要成分也是 Fe_2O_3 ，可见，铁的腐蚀过程正是回复到它的自然状态——矿石的过程。由此可知，腐蚀的本质就是金属在一定的环境中经过反应回复到化合物状态。

金属化合物通过冶炼还原出金属的过程大多是吸热过程。因此需要提供大量热能才能完成这种转变过程；而当在腐蚀环境中，金属变为化合物时却能释放能量，正好与冶炼过程相反。可用下式概括腐蚀过程：



这样，我们用热力学的术语来表达腐蚀过程：在一般大气条件下，单质状态的铁比它的化合态具有更高的能量。金属铁就存在着释放能量而变为能量更低的稳定状态化合物的倾向，这时能量将降低，过程自发地进行。这一个从不稳定的高能态变为稳定的低能态的腐蚀过程就象水从高处向低处流动一样，是自发进行的。

从能量观点来看，金属腐蚀的倾向也可以从矿石中冶炼金属时所消耗能量的大小来判断；冶炼时，消耗能量大的金属较易腐蚀，例如铁、铅、锌等。消耗能量小的金属，腐蚀倾向就小，象金这样的金属在自然界中以单质状态（砂金）存在。但是，也有不少金属不是如此，例如铝冶炼时需消耗大量电能，但它在大气中却比铁稳定得多。这是由于金属腐蚀回复到它的化合物状态，一般情况下仅是一种表面反应，并有很多途径使它受到阻碍。铝在大气中会形成一层致密的氧化铝保护膜覆盖在铝的表面。而氧及水汽可以渗透铁的锈层而继续腐蚀铁。

第五节 腐蚀的类型

由于金属腐蚀的现象与机理较复杂，涉及的范围又十分广泛，因此腐蚀的分类方法也很多。在进行理论阐述时，按反应机理，可分化学腐蚀和电化学腐蚀两大类；当研究一些实际问题时，常按腐蚀环境分类，如大气腐蚀、土壤腐蚀等；按腐蚀的形式来分则有全面腐蚀与局部腐蚀两大类。

1. 按照腐蚀反应的机理分类

(1) 化学腐蚀：指金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的破坏。反应特点是氧化-还原反应进行特别迅速，电子的传递是直接的，因而没有电流产生；例如金属在非电解质溶液或干燥气体中的腐蚀。实际上，单纯化学腐蚀是很少的，上述介质常因含少量水份而使金属化学腐蚀转化为电化学腐蚀。

(2) 电化学腐蚀：指金属表面与电解质溶液因发生电化学作用而产生的破坏，反应过

程中均包括阳极反应和阴极反应两个过程，在金属与介质间有电流流动，实际上是一个短路了的原电池反应。

电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀，有时单独造成腐蚀，有时和机械作用、生物作用共同产生腐蚀。当金属同时受到电化学作用和固定拉应力作用时，将发生应力腐蚀破裂。例如奥氏体不锈钢在含氯化物水溶液的高温环境中非常容易发生这种类型的腐蚀。金属在交变应力和电化学的共同作用下，将产生腐蚀疲劳。例如泵轴的腐蚀，使它的疲劳极限大为降低而过早地破裂。金属若同时受到电化学和机械磨损作用，则可发生磨损腐蚀。例如管道弯头处和热交换器管束进口端因受液体湍流作用而发生冲击腐蚀，高速旋转的泵的叶轮由于在高速流体作用下产生的所谓“空穴”（或“空化”）腐蚀等。

微生物的存在能促进金属的电化学腐蚀。例如土壤中的硫酸盐还原菌可把 SO_4^{2-} 离子还原成 H_2S ，从而大大加快了土壤中碳钢管道的腐蚀速度。

2. 按照腐蚀的环境分类

可分大气腐蚀、水和蒸汽腐蚀、土壤腐蚀、化学介质（酸、碱、盐）腐蚀等。这种分类方法对系统地研究不同环境的腐蚀问题较为方便，但有它不够严格的一面，这是由于在各种环境中的腐蚀问题必然包括不同的腐蚀形式和不同腐蚀机理。

3. 按照腐蚀的外观特征分类

根据金属被破坏的形式分下面两类。

（1）全面腐蚀：腐蚀分布在金属表面上，它可以是均匀的，也可以是不均匀的，但总的来说，腐蚀分布相对地较均匀。碳钢在强酸中发生的腐蚀就属于均匀腐蚀，这是一种重量损失较大而危险性较小的腐蚀，可按腐蚀前后重量变化或腐蚀深度变化来计算年腐蚀率，并可在设计时将此因素考虑在内（即腐蚀余量）。

（2）局部腐蚀：腐蚀主要集中在金属表面某一区域，由于这种腐蚀的分布，深度和发展很不均匀，常在整个设备较好的情况下，发生局部穿孔或破裂而引起严重事故。所以危险性很大。常见的局部腐蚀有以下一些形式（见图0-1所示）。

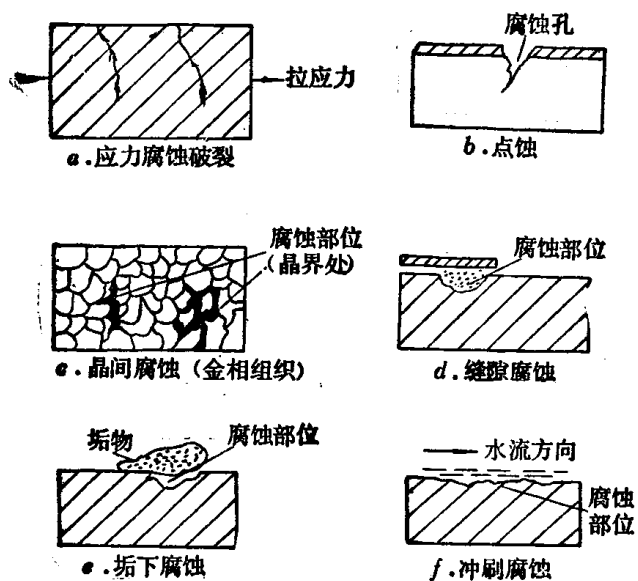


图 0-1 局部腐蚀破坏的几种形式

① 应力腐蚀破裂：在局部腐蚀中出现得最多，化工设备由此造成的损失尤为突出。例如，碳钢，低合金钢处在熔碱、硫化氢或海水中；奥氏体不锈钢（18-8型）在热氯化物水溶液中（ $\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$ 等溶液）；裂纹特征在显微观察下呈树枝状，根据腐蚀介质性质和应力状态形式又有不同，但裂纹走向与所受拉应力的方向均呈垂直状（图0-1a），这种腐蚀形式的危害性极大。

② 点蚀（小孔腐蚀）：破坏主要集中在某些活性点上并向金属内部深处发展，通常腐蚀深度大于孔径，严重的可使设备穿孔。不锈钢和铝合金在含 Cl^- 的水溶液中常呈此种破坏形式（图0-1b）。

③ 晶间腐蚀：腐蚀发生在晶界上，并沿晶界向纵深处发展（图0-1c），从金属外观看

不出明显变化，而机械性能明显下降。通常晶间腐蚀出现于奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢和铝合金的构件中。

④ 电偶腐蚀：不同金属在一定介质中互相接触所发生的腐蚀。例如，热交换器的不锈钢管和碳钢管板连接处，碳钢将加速腐蚀。

⑤ 缝隙腐蚀：腐蚀发生在缝隙内，如法兰连接面、焊缝等处，是一切金属材料普遍能发生的一种局部腐蚀。（图0-1*d*）如发生在沉积物下面，则为垢下（沉积物）腐蚀（图0-1*e*）。

其它局部腐蚀还有冲刷腐蚀（图0-1*e*）、选择性腐蚀、（例如黄铜脱锌）、氢脆、空泡腐蚀等。

如果把各种各样的腐蚀加在一起，大概有五十七种。目前对于分类方法还没有统一的意见，根据具体情况为了掌握腐蚀与防护各方面的基本概念，我们将不局限于某一种分类方法，而从各个方面进行讨论。

第一章 电化学腐蚀的基本概念

金属在电解质溶液中的腐蚀与电化学有关，或者说金属与外部介质发生了电化学反应。这里所说的电解质溶液，简单的说就是能导电的溶液，它是金属产生电化学腐蚀的基本条件。几乎所有的水溶液，包括雨水、淡水、海水、酸、碱、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质溶液。电化学腐蚀是金属最常见、最普遍的腐蚀形式。

第一节 金属腐蚀的电化学反应式

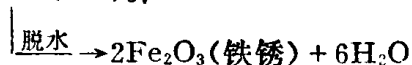
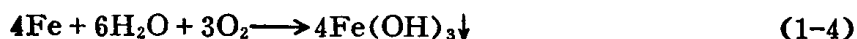
一、金属腐蚀的电化学反应式

腐蚀虽然是一个复杂的过程，但金属在电解质溶液中发生的电化学腐蚀通常可以简单地看作是一个氧化还原反应过程。所以也可用化学反应式来表示。

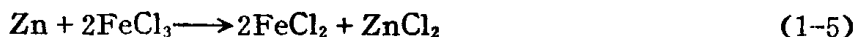
金属在酸中的腐蚀。锌、铝等活泼金属在稀盐酸或稀硫酸中会被腐蚀并放出氢气，其化学反应式如下：



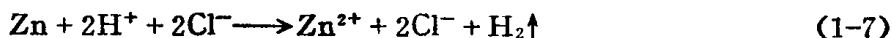
金属在中性或碱性溶液中的腐蚀。铁、铜等在水中或潮湿的大气中的生锈，其反应式如下：



金属在盐溶液中的腐蚀。锌、铁等在三氯化铁及硫酸铜溶液中均会被腐蚀，其反应式如下：



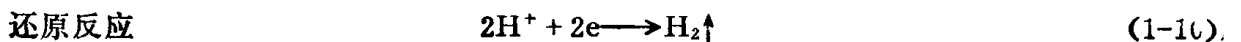
上述反应式虽然表示了金属的腐蚀反应，但未能反映其电化学反应的特征。因此需要用电化学反应式来描述金属电化学腐蚀的实质。如锌在盐酸中的腐蚀，由于盐酸、氯化锌均是强电解质，所以式(1-1)可写成离子形式。



在这里， Cl^- 反应前后没有发生变化，实际上没有参加反应，因此式(1-7)可简化为



式(1-8)表明，锌在盐酸中腐蚀，实际上是锌与氢离子发生的反应。其实质是，锌失去电子被氧化成锌离子，同时在腐蚀过程中，氢离子得到电子，还原成氢气。所以式(1-8)就可分为独立的氧化反应和独立的还原反应。



式(1-9)和(1-10)两式共同构成了锌在盐酸中发生电化学腐蚀的电化学反应式。显然该式比式(1-1)更能揭示锌在盐酸中腐蚀的实质。

在腐蚀术语中,把氧化反应即放出电子的反应通称为阳极反应,把还原反应即接受电子的反应通称为阴极反应。因此,金属腐蚀是由至少一个阳极反应和一个阴极反应构成的电化学反应。

二、腐蚀电化学反应的实质

图1-1 为锌在盐酸中腐蚀时的电化学反应过程示意图^①。

图中表明,浸在盐酸中的锌表面的某一区域被氧化成锌离子进入溶液并放出电子,通过金属传递到锌表面的另一区域被氢离子所接受,并还原成氢气。锌溶解的这一区域称为阳极,遭受腐蚀。而产生氢气的这一区域称为阴极。因此,腐蚀电化学反应实质上是一个发生在金属和溶液界面上的多相界面反应。从阳极传递电子到阴极,再由阴极进入电解质溶液。这样一个通过电子传递的电极过程就是电化学腐蚀过程。

电化学腐蚀过程中的阳极反应,总是金属被氧化成金属离子并放出电子。可用下列通式表示



式中 M ——被腐蚀的金属;

M^{n+} ——被腐蚀金属的离子;

n ——金属放出的自由电子数。

式(1-11)适用于所有金属的腐蚀反应的阳极过程。

电化学腐蚀过程中的阴极反应,总是由溶液中能够接受电子的物质(称为去极剂或氧化剂)移去从阳极流来的电子。可用下列通式表示



式中 D ——去极剂;

$[D \cdot ne]$ ——去极剂接受电子后生成的物质;

n ——去极剂消耗的电子数,等于阳极放出的电子数。

常见的去极剂有三类。

第一类去极剂是氢离子,还原生成氢气,所以这种反应又称为析氢反应



第二类去极剂是溶解在溶液中的氧,在中性或碱性条件下还原生成 OH^- 离子,在酸性条件下生成水。这种反应常称为吸氧反应或耗氧反应。

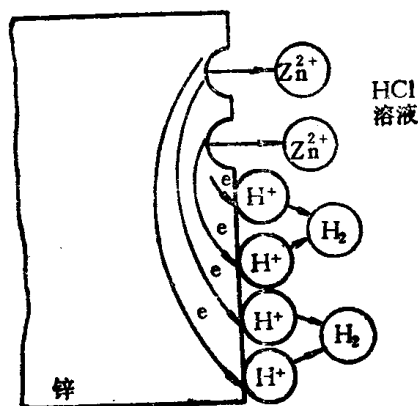
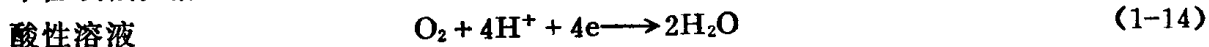
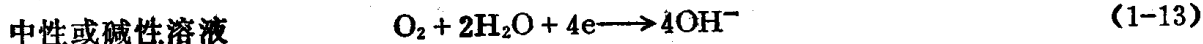


图 1-1 锌在无空气的盐酸中腐蚀时发生的电化学反应

^① 图1-1只是一张示意图,实际上金属离子并不只是在一个点上溶解,氢离子也不限于在表面的一个区域还原。在一般腐蚀中,这些过程的发生是不规则的。