

金属腐蚀理论与保护

(-)

北京化工学院

一九七九年六月

目 录

第一章 概论

第一节 金属腐蚀的危害及防腐工作的重大意义

第二节 金属腐蚀的定义和分类

第三节 金属防腐的主要途径

第四节 参考文献简介

第二章 金属的电化学腐蚀趋势

第一节 金属与电解质溶液

第二节 电极电位与电化学腐蚀趋势的判断

第三节 金属发生电化学腐蚀的原因

第四节 原电池与电解池

第五节 PH—电位图及其应用

第三章 极化与腐蚀速度

第一节 极化作用与去极化作用

第二节 气体参加的阴极过程

第三节 极化曲线

第四章 金属在化工介质和自然条件下的腐蚀

第一节 金属在化工介质中的腐蚀

第二节 金属在自然条件下的腐蚀

第三节 影响金属腐蚀的因素

第五章 金属腐蚀速度测定

第一节 重量法

第二节 电阻法

第三节 极化曲线法

第四节 线性极化法

第五节 容量法

第六节 电偶法及辅助技术简介

第六章 电化学保护

第一节 阳极保护

第二节 阴极保护

第七章 缓蚀剂

第一节 缓蚀剂的保护机理及分类

第二节 缓蚀剂的生产应用

第三节 我国缓蚀剂的发展概况

第八章 金属复盖层

第一节 金属喷镀和渗镀

第二节 金属的电镀

第一章 概 论

第一节 金属腐蚀的危害及防腐工作的重大意义

在生产建设、科学研究及人类生活中，到处可以看到各种金属制成的机械、设备、仪器及生活用品。金属具有很好的强度、硬度、韧性等机械性质，是非常重要的工业用材。但是，在外界环境的作用下，每年都有大量的金属遭到破坏。比如，埋在土壤中的地下管道，在潮湿的工业大气中的设备和厂房、海水中的船舶及码头等等都有发生“生锈”的现象，其中在石油、化学工业中、由于机器、设备及建筑物都必须与腐蚀性很强的酸、碱、盐溶液或腐蚀性气体接触，加上往往在高温、高压及一定流速的工艺条件下进行，所以化工设备的腐蚀情况比其它工业更普遍、更严重。

全世界因金属腐蚀而造成的经济损失是十分惊人的。已有统计资料表明，在化学工业中，由于金属腐蚀造成的事故，甚至超过了单纯由于机械性损失所造成的事故。

据估计，美国每年有4000万吨钢铁因腐蚀而报废，约占美国钢铁年产量40%，苏联因腐蚀而报废的钢铁约为全年钢铁总产量的三分之一，其中约占总产量的10%因腐蚀而散失掉、无法回收，表1-1列举了某些国家1970年左右统计的经济损失数字。

表 1-1 某些国家因腐蚀而造成的年经济损失

国 家	腐蚀造成的经济损失	占国民生产总值的%
美 国	700 亿美元	4%
英 国	13.6 亿英镑	3.5%
日 本	6250 亿日元	1.25%
苏 联	50~60 亿卢布	
加拿大	10 亿美元	3%

在我国，虽然还没有完整的统计数字，但按上述比例估计，数字也是十分可观的。由于腐蚀中损失掉的并不是单纯的一块金属，而是一个金属制品或整套的金属设备，由于腐蚀使某个零部件损坏，就可能使整套设备报废；腐蚀会使精密机床、仪表丧失其精度；由于腐蚀产物的污染可以导致化工产品质量变劣；腐蚀设备的检修和更换将引起停工减产，更为严重的是腐蚀引起物料的跑、冒、滴、漏、造成火灾、中毒、爆炸等重大事故，所有这些都比腐蚀本身造成更大的恶果和危害。另外，腐蚀还造成了金属矿物资源的浪费，许多新工艺、新技术的发展因缺少适用的耐蚀材料而受到阻碍等一系列问题。

可见，防腐工作是解决工业生产中的设备消耗，降低生产成本，提高产品质量，保证安全生产、促进化工、石油、原子能工业及宇宙航行技术等工业及科学技术的发展的极重要的措施，目前，我国钢铁生产还远远不能满足生产建设的需要，开展金属腐蚀与防护工作是开源节流、增产挖潜的重要途径，对我国的社会主义建设、对早日实现四个现代化具有重大的意义。

第二节 金属腐蚀的定义和分类

一、金属腐蚀的定义

金属由于与环境作用引起的破坏或变质就称为金属的腐蚀。

二、金属腐蚀的分类

金属腐蚀的分类方法有很多，至今国际上尚无统一的、完善的分类法，主要是由于腐蚀现象和机理十分复杂之故。在本世纪五十年代以前，腐蚀的分类是很凌乱的，近代的趋势是分类更加细致。下面我们介绍几种常见的分类法及各类腐蚀的概况。

(一) 按腐蚀机理分类

五十年代之前，金属腐蚀仅分为化学腐蚀与电化学腐蚀二类。当时认为，金属腐蚀过程就是金属同与它接触的介质发生作用，转变成金属化合物，从而使金属材料受到破坏的过程。这个过程从化学上来说，实际上是一个氧化还原反应，即零价的金属由于受到介质中某一氧化剂的作用而被氧化，成为正价状态参加到腐蚀产物中去；与此同时，介质中的氧化剂则被还原，以较原先为低的化学价参加到腐蚀产物中去。深入考察实际发生的腐蚀过程时发现，这样的氧化还原反应，根据条件之不同，分别按照两种不同的历程进行，一种历程称之为化学腐蚀，另一种历程称之为电化学腐蚀。

到五十年代，发现了金属还有由于单纯物理溶解作用引起的腐蚀破坏——物理腐蚀，所以按腐蚀机理可分为化学腐蚀、电化学腐蚀、物理腐蚀三类。

1. 化学腐蚀

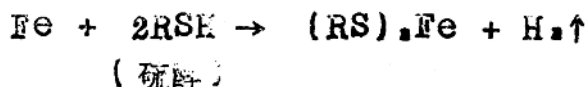
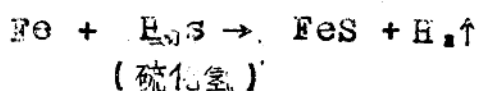
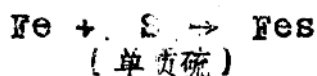
化学腐蚀历程是被还原的氧化剂直接与金属表面的原子相碰撞而

形成腐蚀产物，即氧化还原反应在反应粒子相碰撞的瞬间、而且在相碰撞的那个反应点上完成，这样，在腐蚀进行过程中没有电流产生。金属在非电解质和干燥气体中的腐蚀通常属这一类。

实际上，单纯的化学腐蚀的例子是较少见到的，因为上述介质往往由于有少量水份存在而转变为电化学腐蚀。

(1) 金属在非电解质中的腐蚀

金属在无水的有机化合物如醇类、苯类、活性硫化物等非电解质中的腐蚀就是化学腐蚀的实例。在炼制含硫原油时，由于原油中的硫存在的形式有单质硫、硫化氢、硫醇、硫醚、二硫醚、环硫醚、噻吩等，因此，在炼制温度为 $300 \sim 450^{\circ}\text{C}$ 的条件下，尤其是高温重油部位腐蚀是十分严重的，主要的腐蚀反应为：



除此之外，铝在 CCl_4 、 CHCl_3 或醇中，镁和钛在甲醇中的腐蚀等也属此类。

2) 金属在高温气体中的腐蚀

过去，一直将金属的高温氧化作为化学腐蚀的典型实例来分析。持这样观点的学者认为，钢铁与高温空气接触时，首先是氧分子被吸附在金属表面上，并进一步分解成为原子，然后与金属原子作用生成相立的化合物。在反应的最初阶段，金属表面生成一层单分子层的化合物（腐蚀产物），金属原子和介质原子都能扩散通过这一层表面膜并

相互作用生成新的腐蚀产物而使膜不断长厚。随着膜的增厚，金属或介质的原子通过膜就愈加困难，因而腐蚀速度也就慢下来了。如果这层氧化膜是致密的，完整的、能把金属表面全部遮盖住，并且与主体金属结合力强，有一定的塑性和强度、并且与主体金属具有相近的热膨胀系数，同时在介质中是稳定的话，那么这层表面膜能起到对金属良好的保护作用。

一般认为，钢铁表面的氧化皮（轧钢或热处理时钢铁表面的腐蚀产物）是由几层不同的氧化铁所构成的，各层的厚度与氧化时间、氧化温度、大气成分和铁碳合金的组成有关，这些氧化物中， FeO 结构疏松，保护作用较弱，而 Fe_2O_3

Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 则比较稳定而且结构致密，有较好的保护作用，如图1-1所示。

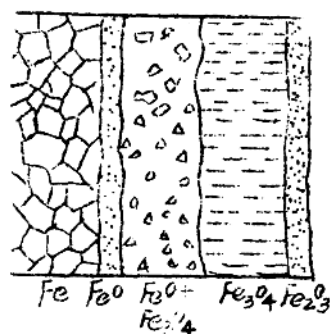
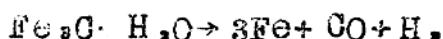
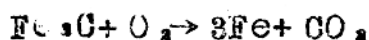


图 1-1

铁上氧化皮的结构

碳钢在高温空气的腐蚀除高温氧化外，如果气体介质中不仅含有 O_2 ，还有 H_2O 、 H_2 等气体，则在发生氧化的同时，这些气体

还可能与表面的渗碳体 Fe_3C 相作用进行如下的反应：



反应结果导致表面层中渗碳体的减少，这种现象称为“脱碳”。脱

碳时由于有气体生成、使表面膜的完整性受到破坏，因而降低了膜的保护作用，脱碳的结果还引起了金属机械能的变化，特别是降低了它们表面硬度和疲劳极限。

在高温高压下、氢和含氢的气体与普通的碳钢起强烈的作用（所谓氢蚀），如合成氨的设备、石油裂解中加氢或脱氢装置以及苯的合成工业设备等就常遇到氢蚀的问题。产生氢蚀的原因是由于氢沿晶粒边缘扩散到金属的内部，并发生如下的反应：

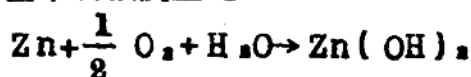


生成的 CH_4 气体会引起晶粒边缘破坏；同时当 Fe_3C 转变成 Fe 时，其体积要缩小0.7%，因此氢蚀结果必然导致金属的强度大大降低。

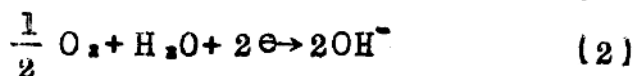
铸铁发生气体腐蚀时，由于腐蚀性气体沿着晶粒边界、石墨夹杂物和细微裂缝渗入到铸铁内部发生内部氧化的结果。由于所生成的氧化物体积较大，因此引起铸件尺寸也显著增大，结果使铸件机械强度大为降低，通常称之为“铸铁膨胀”。

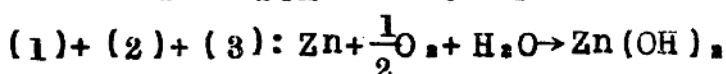
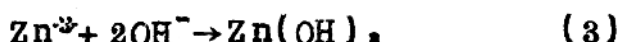
2. 电化学腐蚀

电化学腐蚀历程即氧化还原反应分成两个虽然是同时进行的，但却是相对独立的过程，即金属原子被氧化的过程和氧化剂被还原的过程。例如金属锌在含 O_2 的中性水溶液中腐蚀，生成白色的腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，整个腐蚀反应是



←反应产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的生成不是由 O_2 分子、 H_2O 分子同时碰撞在一个 Zn 原子上的那一瞬间，同被碰撞的那个 Zn 原子直接结合而成的，而是通过了下列步骤：





其中反应(1)和反应(2)是同时地但又相对独立地进行的。也就是，在反应(1)中的Zn原子并没有同在反应(2)中的O₂分子直接相碰撞。Zn原子被氧化时释放出来的电子从发生反应(1)的表面部位通过金属锌本身传导到发生反应(2)的表面部位，再同O₂分子结合而使之还原。这样，直接生成的腐蚀产物就不是固体沉淀Zn(OH)₂，而是溶于水溶液中的Zn²⁺离子和OH⁻离子。这两种离子在水溶液中扩散相遇，才按反应(3)结合成为固体沉淀Zn(OH)₂。可见，腐蚀过程中有电流产生，故称之为电化学腐蚀，这是它与化学腐蚀区别的关键。

电化学腐蚀是最普遍，最常见，最严重，同时也是最严重的腐蚀。在各种电解质水溶液中，在大气、海水、土壤等介质中，金属的腐蚀皆属此类。

随着腐蚀科学研究的深入发展，特别是由于固体物理学家参加了腐蚀研究工作，对金属的高温氧化机理的研究有了新的发展。过去一直认为金属的高温氧化纯属化学腐蚀机理，而根据膜的近代观点，G. wagner在1952年就提出了他的新观点，他认为金属高温氧化之初虽然通过化学反应，但其后膜的成长过程则属于电化学机构。这是因为此时金属表面的介质已由气相改变为既能电子导电又能离子导电的半导体氧化膜，所以金属在阳极（金属——膜界面）离子化（ $\text{M} \rightleftharpoons \text{Mn}^{+} + \text{ne}$ ）后，可以通过膜把电子传递给膜表面上的氧，使其还原变为氧离子，即 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{O}^{2-}$ ，而氧离子和金属离子在膜中又可以进行离子导电，即氧离子往阳极（膜——金属界面）

迁移。而金属离子往阴极（膜——相界面）迁移，或者在膜中某处进行化合过程，电流（离子和电子）则在膜中两极间流动。因此它也属于电化学腐蚀之列。它与水溶液中的不同之处是，高温大气中是氧直接离子化，水溶液中氧的离子化必须包含水合氢离子或水的反应（即 $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ 或 $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ ）

如图 1-2 (A), (B) 所示

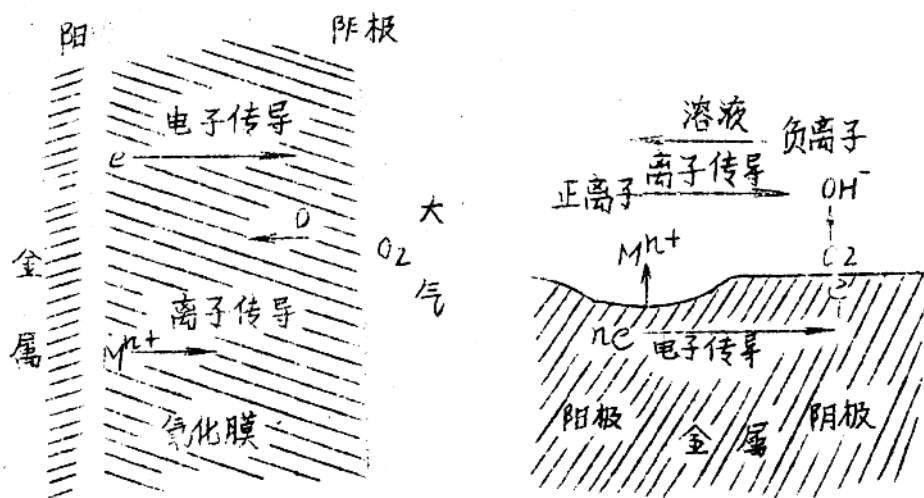
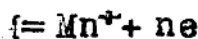


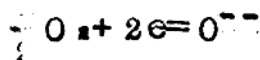
图 1-2 腐蚀电池模型

(A) 金属的高温氧化腐蚀

阳极反应：



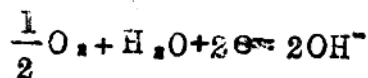
阴极反应：



(B) 金属在水溶液中的腐蚀电池

阳极反应： $M = Mn^+ + ne^-$

阴极反应：



8. 物理腐蚀

由于近代的化工、石油、原子能工业、宇宙航行技术的飞跃发展，发现了金属存在着由于单纯物理溶解作用引起的腐蚀——物理腐蚀，如金属在高温熔盐、熔碱、液态金属中物理溶解、在容器的另一部分又沉积出来，形成“物质转移”现象，物质转移是单纯的物理溶解现象，它的发现使腐蚀增加了一个新概念。

物质转移有两种：一种称“温差转移”，即金属容器各部分有温差，较热部分在液态金属中溶解较多，流到较冷部分，就在器壁上沉积因此较热区越来越薄，较冷区若是管子的话就可能堵塞。另一称为“浓差转移”，即两种不同金属接触，温度相同，但不同金属（或元素）在液态金属中的溶解度不同。溶解度较大的金属（元素）随液态金属流到溶解度较小的金属部分，可能沉积在表面，或扩散入内部，例如碳钢管连接不锈钢管碳从钢管渗入不锈钢和不锈钢结合，对二者均起破坏。

在大多数液态金属和熔盐中都能发生物质转移，例如核反应堆作冷却剂的钠、钠钾合金、铯、铅、铍等。

(二) 干腐蚀与湿腐蚀

有些学者将腐蚀分为“干腐蚀”和“湿腐蚀”二类，“湿”就是指水溶液中及金属表面有液膜时的腐蚀，“干”是无水的腐蚀，这样，高温气体腐蚀就属于“干腐蚀”这类，这种分类虽有它的科学性的一面，但也有含混不清之处，例如在液态金属中的腐蚀究竟属“干”或“湿”，似乎二者皆不妥当，尽管如此，在许多腐蚀专著中却常见到采用此分类法。

三、按腐蚀破坏的分布特征分类

若按照腐蚀破坏的分布特征来分类，通常将金属腐蚀分为均匀腐蚀和局部腐蚀二类。

1. 均匀腐蚀

腐蚀作用均匀分布在金属表面，腐蚀产物成片地复盖在金属

上。钢铁在露天腐蚀的许多情况即属于这一类型，在这种情况下，钢铁的零件或构件表面被均匀的铁锈层复盖。强化学试剂如酸、碱等和金属作用时在很多情况下也都属于均匀腐蚀，这种腐蚀的危险性相对地比较小，在知道了腐蚀速率和使用寿命时，我们很容易估计材料的损失。在设计时留下适当的“腐蚀裕度”。

2、局部腐蚀

局部腐蚀，顾名思义，就是腐蚀作用仅局限在一定的区域。局部腐蚀有以下列几种最为重要：

1) 应力腐蚀破裂

应力腐蚀破裂在局部腐蚀中占首位，化工设备常见出现这类破坏。因此，近几十年来，它是研究得最多的腐蚀领域之一。这种破坏常发生于耐腐蚀性优良的金属，又在微弱的腐蚀环境中（例如不锈钢在微量 Cl^- 的溶液中，钛在甲醇中），似乎令人迷惑不解。简略地说，应力腐蚀是在拉应力（外加应力或残余应力）和腐蚀介质同时作用下以显著的速度发生和发展的一种裂开破坏，是一种危害性极大的破坏。

(2) 孔腐蚀

这种腐蚀破坏主要集中在某些活性点上并向深处发展，严重时可能导致设备穿孔。

(3) 晶间腐蚀

这种腐蚀的特征是腐蚀首先在晶粒边界上发生，并沿着晶界向深处发展。虽然这时金属的外观甚至并未发生明显的变化，但其机械性能已显著降低，甚至完全丧失。

4) 氢脆

在某些介质中，因腐蚀而产生的氢原子可以渗入金属内部，使金属变脆，在应力的作用下发生脆裂。例如含硫化氢的油、气集输管线

和炼制设备中常出现这种腐蚀。

(5) 黄铜的脱锌

由于腐蚀的结果，黄铜中的锌进入溶液，表面上逐渐富集了铜，这种腐蚀称为黄铜的脱锌，例如发电厂中黄铜制的海水凝汽器就是一例。其它合金也有类似的现象，如铝青铜的脱铝等。

一般说来，局部腐蚀比均匀腐蚀有更大的危险性。虽然局部腐蚀在失重上往往比均匀腐蚀小得多，但因破坏集中在局部地区，容易引起设备突然泄漏，或迅速失去强度，从而造成突然爆破等灾难性事故。

表 1-2 是美国关于化工设备腐蚀损坏类型的一个统计。

表 1-2 化工设备腐蚀损坏类型

腐蚀类型	损坏%
全面腐蚀	28%
应力腐蚀破裂	24%
孔 蚀	14%
晶间腐蚀	10%
其 他	24%

第三节 金属防腐的主要途径

对于在各类情况下的金属腐蚀，可以有较多类型的方法进行防护，一般地都可以归结为金属防腐和非金属材料防腐两大类。非金属防腐方法是用相对于某种特定介质及环境为耐蚀的非金属材料代替原有设备的金属材料。比如采用各种塑料或玻璃钢代替钢材制成整体设备，或用各种无机材料或有机材料做成设备衬里，还有各种类型的涂料等等。采用非金属材料可以大量节约钢材，比起应用比较昂贵的不锈钢及合金是经济有效的，在我国钢铁工业目前还不能充分满足各项工业发展需要的情况下，有着很大的优越性和广阔的发展前途。

但是，当我们走进化工厂以后，看到的设备仍然是以金属的居多。其原因是多种多样的。首先是金属具有许多良好的性能，可以抗高温、高压、抗冲击、加工性能良好，可做成各种形状的机械和设备。非金属材料则大多发展得比较晚，人们对其性质的认知及加工制造还很不成熟，因此在目前还不能广泛地应用。这样，金属制成的机械设备在化工厂中仍占主要地位，我们学习金属防腐也仍然有着非常重大的意义。

金属防腐途径有以下几项：

- 1 选择耐蚀的金属材料（如不锈钢、合金等）；
- 2 电化学保护，即利用金属的腐蚀电化学特性保护金属的方法，可分为阳极保护和阴极保护两类。
- 3 金属复盖层，即通过喷镀、渗镀或电镀等方法使基体金属上复盖另外一种完全不同的抗蚀金属材料，从而达到对基体金属的保护；
- 4 控制与改善腐蚀环境，比如改变介质中的成份，去掉介质中对金属起破坏作用的物质，或者添加不同类型的缓蚀剂，使与腐蚀性介质接触的设备减缓腐蚀；

另外，能够减少设备腐蚀的方法还有：改革生产的工艺流程，使设备操作条件发生变化；或改革设备的结构等等。仅就金属防腐来说，所用的方法也是很多的，具体内容在后面的几章中详细介绍。

第四节 参考文献简介

1. 书类

- (1) H. Uhlig "Corrosion and Corrosion Control" (1971)
- (2) M. Pourbaix "Lectures on electrochemical Corrosion" (1973)
- (3) J. C. Scully "The Fundamentals of Corrosion" (1975)
- (4) Shreir I. L. "Corrosion" (1976)
Vol. 1. Metal-Environment Reaction
Vol. 2. Corrosion Control
- (5) Marb G. Fontana, N. D. Grene "Corrosion Engineering" (1978)
- (6) H. D. 托马晓夫, "金属腐蚀及其保护的理論" 华保定等译 (1964)
- (7) H. D. 托马晓夫 "金属腐蚀理論" 余柏年等译 (1957)
- (8) U. R. 伊文思 "金属的腐蚀与氧化" (1971)
- (9) 查金论 "电极过程动力学杂论" (1974)
- (10) 叶康民 "金属腐蚀与防护概论" (1965)
- (11) 化机所等单位合编 "石油、化工实用防腐蚀技术" 丛书, 共13本。 (1978)
- (12) A. H. 弗鲁姆金 "电极过程动力学" 朱荣昭译 (1965)

2. 文摘类

- (1) 美国 "Corrosion Abstracts"

内容包括八类:

- (a) General
- (b) Testing
- (c) Characteristic Corrosion phenomena
- (d) Corrosion environments
- (e) Preventive measures
- (f) Materials of construction
- (g) Equipment
- (h) Industries

2) 英国 "Metals Abstracts"

其中有关本学科的内容有：

- 22. Testing and Control
- 34. Chemical and electrochemical properties
- 35. Corrosion
- 72. Special publication

(3) 苏联 "Реферативный журнал"

С Р. Ж. 66 КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ

КОРРОЗИИ) 月刊 (1968年创刊)

(4) 日本“科学技术文献速报”G分册内有：金属学—腐蚀与防腐、金属材料。

1、期刊类