

# 金属结构 的 腐蚀与防护

吴开源 王勇 赵卫民 编著

石油大学出版社

# 金属结构的腐蚀与防护

吴开源 王 勇 赵卫民 编著

石油大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

金属结构的腐蚀与防护/吴开源,王勇,赵卫民编著.  
东营:石油大学出版社,2000.3  
ISBN 7-5636-1249-1

I.金… I.①吴… ②王… ③赵… II.①腐蚀-  
高等学校-教材 ②金属-防腐-保护-高等学校-教材  
IV.TF17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 29700 号

## 金属结构的腐蚀与防护

吴开源 王 勇 赵卫民 编著

出版者:石油大学出版社(山东 东营,邮编 257062)  
网 址: <http://sunctr.hdpu.edu.cn/~upcpress>  
电子信箱: [upcpress@sunctr.hdpu.edu.cn](mailto:upcpress@sunctr.hdpu.edu.cn)  
印刷者:山东沂南印刷厂  
发 行 者:石油大学出版社(电话 0546—8392563)  
开 本:787×1092 1/16 印张:13 字数:332千字  
版 次:2000年4月第1版第1次印刷  
印 数:1—800册  
定 价:19.50元

# 前 言

金属结构的腐蚀与防护问题,一直是石油与石化系统以及我国其他工业领域非常重视与亟待解决的问题。金属结构的腐蚀往往给人们带来灾难性的事故,给国家造成严重的经济损失(包括直接经济损失和间接经济损失)。

目前关于金属腐蚀与防护的书籍不少,多取材于欧美的以及日本的一些研究资料。这些书大多针对腐蚀专业的本科、研究生或专门从事腐蚀与防护的工程技术人员而编著。对非腐蚀专业毕业,在现场中又必须解决腐蚀问题的工程技术人员所适用的教材却为数较少。为了解决这一问题,我们编著了这本教材。本教材适用于我国教育部新编专业目录中的“材料成型与控制工程”专业的本科生及非腐蚀专业毕业,但在现场施工过程中,运作与腐蚀介质接触的结构或设备的工程技术人员。

本教材内容以石油、石化系统中与有关腐蚀接触的材料和结构(设备)为主,兼顾其他工程领域中材料的腐蚀与防护问题。

本教材分金属腐蚀、腐蚀电化学基础、金属材料的耐蚀性、金属的局部腐蚀、金属结构的应力腐蚀破裂及金属结构的腐蚀防护共六章。第一章《金属腐蚀》与第三章《金属材料的耐蚀性》由王勇同志编写;第二章《腐蚀电化学基础》、第六章《金属结构的腐蚀防护》由赵卫民同志编写;第四章《局部腐蚀》与第五章《金属结构的应力腐蚀破裂》由吴开源同志编写,并负责全书的主编工作。由于我们的水平有限加上时间仓促,书中内容难免有不妥之处,恳请读者给予指正。

# 目 录

第一章 金属腐蚀	(1)
第一节 金属腐蚀的基本概念	(1)
第二节 腐蚀的分类	(2)
一、腐蚀的分类方法	(2)
二、按腐蚀环境分类	(2)
三、按腐蚀机理分类	(3)
四、按腐蚀形态分类	(4)
第三节 金属腐蚀速度的表示法	(6)
一、失重法和增重法	(6)
二、深度法	(7)
三、容量法	(8)
四、以电流密度表示腐蚀速度	(8)
第四节 金属构件的防护	(9)
一、金属腐蚀与防护的意义	(9)
二、控制腐蚀的方法	(10)
第二章 腐蚀电化学基础	(14)
第一节 腐蚀原电池	(14)
一、腐蚀原电池的基本概念和构成	(14)
二、腐蚀电池的工作过程	(15)
三、腐蚀电池的类型	(16)
第二节 电极电位	(18)
一、基本概念	(18)
二、电极电位的测量	(21)
三、电位—pH图	(22)
第三节 极化和腐蚀速度	(25)
一、极化	(25)
二、极化曲线与腐蚀极化图	(27)
第四节 析氢腐蚀和吸氧腐蚀	(32)
一、析氢腐蚀	(32)
二、吸氧腐蚀	(35)
三、析氢腐蚀与吸氧腐蚀的比较	(37)

第五节 金属的钝化 .....	(37)
一、钝化现象 .....	(37)
二、阳极钝化 .....	(38)
三、金属钝化理论 .....	(39)
四、用电化学方法评价钝化金属的点蚀抗力 .....	(40)
<b>第三章 金属材料的耐蚀性 .....</b>	<b>(41)</b>
第一节 金属耐腐蚀合金化原理 .....	(41)
一、利用合金化提高金属耐蚀性的途径 .....	(41)
二、金属耐蚀合金化机理 .....	(43)
第二节 金属材料高温下的腐蚀 .....	(46)
一、金属高温腐蚀的概况 .....	(46)
二、金属氧化膜的结构和性质 .....	(47)
三、影响金属氧化速度的因素 .....	(52)
四、合金的氧化 .....	(53)
第三节 碳钢和低合金钢的耐蚀性 .....	(57)
一、碳钢的耐蚀性 .....	(57)
二、低合金钢的耐蚀性 .....	(58)
第四节 不锈钢的耐蚀性 .....	(63)
一、不锈钢的成分与组织结构 .....	(63)
二、不锈钢的耐蚀性 .....	(65)
三、铬不锈钢 .....	(65)
四、奥氏体不锈钢 .....	(67)
五、奥氏体—铁素体双相不锈钢 .....	(69)
第五节 有色金属及其合金的耐蚀性 .....	(71)
一、铝及铝合金 .....	(71)
二、铜及铜合金 .....	(76)
<b>第四章 局部腐蚀 .....</b>	<b>(78)</b>
第一节 点蚀 .....	(78)
一、点蚀的形貌特征及产生条件 .....	(78)
二、点蚀机理 .....	(79)
三、影响点蚀的因素及防止措施 .....	(81)
第二节 缝隙腐蚀 .....	(82)
一、缝隙腐蚀机理 .....	(82)
二、缝隙腐蚀与点蚀的比较 .....	(83)
三、影响因素及防止措施 .....	(84)
第三节 丝状腐蚀 .....	(85)
一、丝状腐蚀的特征 .....	(85)
二、丝状腐蚀机理 .....	(86)

三、影响丝状腐蚀的因素和防止措施 .....	(86)
第四节 土壤腐蚀 .....	(87)
一、土壤腐蚀的电极过程及控制因素 .....	(87)
二、土壤腐蚀的类型 .....	(88)
三、土壤腐蚀的影响因素及防止措施 .....	(89)
<b>第五章 焊接结构的应力腐蚀破裂 .....</b>	<b>(91)</b>
第一节 应力腐蚀破裂的定义及应力腐蚀破裂的危害性 .....	(91)
第二节 应力腐蚀破裂的特点 .....	(93)
第三节 应力腐蚀破裂的分类及应力腐蚀破裂的一般过程 .....	(95)
第四节 应力腐蚀破裂的机理 .....	(97)
一、阳极溶解理论 .....	(97)
二、应力吸附破裂理论 .....	(100)
三、腐蚀产物的楔入作用理论 .....	(100)
四、以机械破裂为主的两段论 .....	(101)
第五节 影响应力腐蚀破裂的因素 .....	(101)
一、与金属材料本身的性质状态有关 .....	(101)
二、与结构(金属)承受的应力状况有关 .....	(103)
三、与金属所处的环境介质有关 .....	(104)
第六节 应力腐蚀破裂的试验方法 .....	(104)
一、应力腐蚀破裂敏感性的判据 .....	(105)
二、常用的试验方法 .....	(105)
第七节 断裂力学在研究应力腐蚀破裂中的应用 .....	(117)
一、应力强度因子及材料的断裂韧性 $K_{Ic}$ .....	(118)
二、金属材料(或构件)在腐蚀介质中的断裂判据 $K_{Isc}$ .....	(119)
三、 $K_{Isc}$ 与裂纹临界深度的关系 .....	(120)
四、测定 $K_{Isc}$ 的方法 .....	(121)
五、测试 $K_{Isc}$ 值的步骤 .....	(123)
六、测定裂纹扩展速率 $\frac{da}{dt}$ 的方法 .....	(125)
第八节 腐蚀疲劳 .....	(128)
第九节 钢在含硫化氢介质中的应力腐蚀开裂 .....	(130)
一、钢的硫化氢应力腐蚀破裂机理 .....	(131)
二、影响硫化氢应力腐蚀破裂的因素及其抑制措施 .....	(132)
三、在含硫化氢介质中测定钢焊接接头 $K_{Isc}$ 及 $\frac{da}{dt}$ 的新方法 .....	(140)
第十节 某些钢焊接接头的应力腐蚀开裂 .....	(141)
一、碳素钢和低合金钢焊接接头在碱性介质中对应力腐蚀破裂(SCC)的敏感性 .....	(141)
二、奥氏体不锈钢在氯化物溶液中的应力腐蚀破裂 .....	(144)
三、马氏体钢焊接接头在氯化物溶液中的稳定性 .....	(152)

四、不锈钢在高温水中的应力腐蚀破裂 .....	(153)
第十一节 我国某些炼油厂重油催化裂化装置设备应力腐蚀开裂的情况调查 及解决对策探讨(工程举例) .....	(157)
一、裂解试样综合分析 .....	(158)
二、再生烟气成分分析 .....	(158)
三、再生烟气酸露点温度测试 .....	(158)
四、设备原材料的评价 .....	(158)
<b>第六章 金属结构的腐蚀防护</b> .....	(160)
第一节 金属结构的腐蚀防护设计 .....	(160)
一、选材 .....	(160)
二、结构设计 .....	(161)
三、强度设计 .....	(163)
四、其他防腐设计 .....	(164)
第二节 控制环境介质 .....	(164)
一、油田腐蚀介质的控制 .....	(164)
二、石油炼制设备的腐蚀与防护 .....	(171)
第三节 隔离环境 .....	(171)
一、金属覆盖层 .....	(173)
二、非金属覆盖层 .....	(177)
第四节 金属结构的电化学保护 .....	(179)
一、阴极保护 .....	(179)
二、阳极保护 .....	(183)
第五节 国内外油气水管线防蚀技术 .....	(184)
一、管道外腐蚀防蚀技术 .....	(184)
二、管道内腐蚀防蚀技术 .....	(188)
三、管接头的腐蚀防护技术 .....	(190)



# 第一章 金属腐蚀

金属腐蚀给国民经济造成了巨大的经济损失,甚至带来灾难性的事故,浪费了宝贵的资源与能源,而且污染了环境。但是如果采取适当的防腐蚀措施,在一定程度上,腐蚀是可以得到控制的,经济损失是可以减少的,有些腐蚀事故是可以避免的。金属结构的腐蚀与防护是一门融合了多种学科的新兴边缘学科,它的理论和实践与金属学、化学、电化学、物理学、工程力学、生物学和医学等密切相关。近数十年来,它的发展与成就是相当引人注目的。

## 第一节 金属腐蚀的基本概念

金属腐蚀是研究金属材料在其周围环境作用下发生破坏以及如何减缓或防止这种破坏的一门科学。金属材料是应用广泛的工程材料,但在使用过程中,它们将受到不同形式直接或间接的破坏。其中最重要最常见的破坏形式是断裂、磨损和腐蚀。这三种主要的破坏形式已分别发展成为三个独立的边缘性学科。

断裂是指金属构件受力超过其弹性极限、塑性极限而发生的破坏。从不同角度可分为脆性断裂、塑性断裂、沿晶断裂、穿晶断裂,机械断裂等等。断裂的结果使构件失效,但金属材料本身还可重新熔炼再用。

磨损是指金属表面与其相接触的物体或与其周围环境发生相对运动,因摩擦而产生的损耗或破坏,它是个渐变过程。有时磨损了的零件还可修复。例如,用刷镀可修复轻微磨损的轴。

腐蚀是指金属在其周围环境的作用下引起的破坏或变质现象。从不同角度,曾对腐蚀下过不同的定义,例如:

- (1) 材料因与环境反应而引起的损坏或变质;
- (2) 除了单纯机械破坏之外的一切破坏;
- (3) 冶金的逆过程;
- (4) 材料与环境的有害反应。

定义(1)和(2)用于区别单纯的机械破坏,如机械断裂和磨损,但包括应力腐蚀断裂、氢致滞后断裂和磨蚀等。定义(3)说明腐蚀产物接近于冶炼该金属的矿石组成,说明腐蚀过程在热力学上的自发性。定义(4)说明,某些情况下腐蚀还未严重到使材料破坏的程度,但都足以降低材料的使用性能、引起麻烦并造成损失,如金属失泽或变色等锈蚀现象。以上这些定义,除(3)外,实际上包括了金属和非金属在内的所有材料。的确,非金属也存在腐蚀问题,例如砖石的风化,木材的腐烂,油漆、塑料和橡胶的老化等都是腐蚀问题,同样需要研究和解决。由于金属和非金属材料在腐蚀原理上差别很大,故本教材只涉及金属腐蚀问题。考虑到金属腐蚀的本质,国际标准化组织(ISO)为统一学术界的交流,对于腐蚀一词赋以新的定义,我国原石油部标准SYJ30—87等效采用了ISO标准对腐蚀一词所下的定义,同时还包括了环境所受到的破坏。此定义为“金属与环境间的物理—化学的相互作用,造成金属性能的改变,导致金属、环境或由其构成的一部分技术体系功能的损坏。”

## 第二节 腐蚀的分类

### 一、腐蚀的分类方法

每一学科都需要分类。由于腐蚀领域大而且多种多样,因此有不同的分类方法。最常见的是从下列不同角度分类:腐蚀环境;腐蚀机理;腐蚀形态类型;金属材料;应用范围或工业部门;防护方法。

从腐蚀分类观点可见,首先按腐蚀环境分类最合适。可分为潮湿环境、干燥气体、熔融盐等。这同时意味着按机理分类:潮湿环境下属电化学机理;干燥气体中为化学机理。而且,各种腐蚀试验研究方法主要取决于腐蚀环境。不同的腐蚀形态类型,如点蚀、应力腐蚀断裂等,是属进一步的分类。按各种金属材料分类,在手册中是常见和实用的,但从分类学观点来看,效果不好。按应用范围或工业部门分类,实为按环境分类的特殊应用。按防护方法分类,则是从防腐蚀出发,依采取措施的性质和限制腐蚀的方法进行分类,如:

- (1)改变金属材料本身特性。如改变材料的成分或组织结构,研制耐蚀合金。
- (2)降低腐蚀介质的腐蚀能力。如加入缓蚀剂,改变介质的 pH 值等。
- (3)改变金属/介质体系的电极电位。如阴极保护和阳极保护等。
- (4)借助表面涂层把金属与腐蚀介质分开。

### 二、按腐蚀环境分类

根据腐蚀环境,腐蚀可分为下列几类:

#### 1. 干腐蚀

(1)失泽。金属在露点以上的常温干燥气体中腐蚀(氧化),生成很薄的表面腐蚀产物,使金属失去光泽,为化学腐蚀。

(2)高温氧化。金属在高温气体中腐蚀(氧化),有时生成很厚的氧化皮。在热应力或机械应力下可引起氧化皮剥落。属于高温腐蚀。

#### 2. 湿腐蚀

湿腐蚀主要是指在潮湿环境和含水介质中的腐蚀。绝大部分常温腐蚀属于这一种,为电化学腐蚀。湿腐蚀又可分为:

(1)自然环境下的腐蚀:

大气腐蚀;土壤腐蚀;海水腐蚀;微生物腐蚀。

(2)工业介质中的腐蚀:

酸、碱、盐溶液中的腐蚀;工业水中的腐蚀;高温高压水中的腐蚀。

#### 3. 无水有机液体和气体中的腐蚀

无水有机液体和气体中的腐蚀为化学腐蚀机理。

(1)卤代烃中的腐蚀。

(2)醇中的腐蚀,如 Al 在乙醇中, Mg 和 Ti 在甲醇中的腐蚀。

这类腐蚀介质都是非电解质,不管是液体或气体,腐蚀反应都是相同的。在这些反应中水实际上起缓蚀剂的作用。但在油类有机液体中的腐蚀,绝大多数情况是由于痕量水的存在,而水中常含有盐和酸,因而这种腐蚀实为电化学腐蚀。

4. 熔盐和熔渣中的腐蚀(电化学腐蚀)
5. 熔融金属中的腐蚀(物理腐蚀)

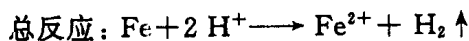
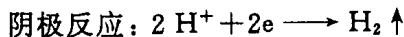
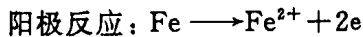
### 三、按腐蚀机理分类

#### 1. 化学腐蚀

化学腐蚀是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。其反应历程的特点是金属表面的原子与非电解质中的氧化剂直接发生氧化还原反应,形成腐蚀产物。腐蚀过程中电子的传递是在金属与氧化剂之间直接进行的,因而没有电流产生。纯化学腐蚀的情况并不多。主要为金属在无水的有机液体和气体中腐蚀以及在干燥气体中的腐蚀。金属的高温氧化,在50年代前一直作为化学腐蚀的典型例子,但1952年瓦格纳(C Wagner)根据氧化膜的近代观点提出,高温气体中金属的氧化最初虽是通过化学反应,但随后膜的生长过程则属于电化学机理。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。金属可在阳极(金属/膜界面)离解后,通过膜把电子传递给膜表面上的氧,使其还原变成氧离子( $O^{2-}$ ),而氧离子和金属离子在膜中又可进行离子导电,即氧离子向阳极(金属/膜界面)迁移和金属离子向阴极(膜/气相界面)迁移,或在膜中某处进行第二次化合。所有这些均已划入电化学腐蚀机理的范畴,故现在已不再把金属的高温氧化视为单纯的化学腐蚀了。

#### 2. 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属表面与离子导电的介质(电解质)发生电化学反应而引起的破坏。任何以电化学机理进行的腐蚀反应至少包含有一个阳极反应和一个阴极反应,并以流过金属内部的电子流和介质中的离子流形成回路。阳极反应是氧化过程,即金属离子从金属转移到介质中并放出电子;阴极反应为还原过程,即介质中的氧化剂组分吸收来自阳极的电子的过程。例如,碳钢在酸中腐蚀时,在阳极区铁被氧化为 $Fe^{2+}$ 离子,所放出的电子由阳极(Fe)流至钢中的阴极( $Fe_3C$ )上被 $H^+$ 离子吸收而还原成氢气,即



可见,与化学腐蚀不同,电化学腐蚀的特点在于,它的腐蚀历程可分为两个相对独立并可同时进行的过程。由于在被腐蚀的金属表面上存在着在空间或时间上分开的阳极区和阴极区,腐蚀反应过程中电子的传递可通过金属从阳极区流向阴极区,其结果必有电流产生。这种因电化学腐蚀而产生的电流与反应物质的转移,可通过法拉第定律定量地联系起来。

由上述电化学机理可知,金属的电化学腐蚀实质上是短路的电偶电池作用的结果。这种原电池称为腐蚀电池。电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀。金属在大气、海水、土壤和各种电解质溶液中的腐蚀都属此类。电化学作用既可单独引起金属腐蚀,又可和机械作用、生物作用共同导致金属腐蚀。当金属同时受拉伸应力和电化学作用时,可引起应力腐蚀断裂。金属在交变应力和电化学共同作用下,可产生腐蚀疲劳。若金属同时受到机械磨损和电化学作用,则可引起磨损腐蚀。微生物的新陈代谢可为电化学腐蚀创造条件,参与或促进金属的电化学腐蚀,称为微生物腐蚀,或称细菌腐蚀。

#### 3. 物理腐蚀

物理腐蚀是指金属由于单纯的物理溶解作用引起的破坏。熔融金属中的腐蚀就是固态金属与熔融液态金属(如铅、锌、钠、汞等)相接触引起的金属溶解或开裂。这种腐蚀不是由化学反

应,而是由于物理溶解作用,形成合金,或液态金属渗入晶界造成的。例如,热浸锌用的铁锅,由于液态锌的溶解作用,可使铁锅很快腐蚀坏。

#### 四、按腐蚀形态分类

##### 1. 全面腐蚀或均匀腐蚀

##### 2. 局部腐蚀

指腐蚀的发生局限在结构的特定区域或部位上。局部腐蚀又可分为以下几种。

##### (1) 电偶腐蚀:

当一种不太活泼的金属(阴极)和一种比较活泼的金属(阳极)在同一环境中相接触时,组成电偶并引起电流的流动,从而造成电偶腐蚀。电偶腐蚀也称双金属腐蚀或接触腐蚀。电偶腐蚀形貌见图 1-1。

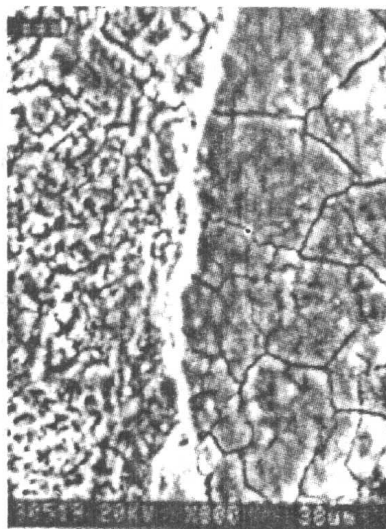


图 1-1 耐蚀合金焊缝/20 号钢电偶腐蚀形貌(SEM)

##### (2) 点蚀:

它发生在金属表面极为局部的区域内,造成洞穴或坑点并向内部扩展,甚至造成穿孔。若坑口直径小于洞穴深度时,称为点蚀;若坑口直径大于坑的深度时,又称坑蚀。实际上,点蚀和坑蚀没有严格的界限。铝和不锈钢在含氯化物的水溶液中发生的腐蚀就是点蚀的典型例子。低合金耐蚀焊缝点蚀形貌见图 1-2。

##### (3) 缝隙腐蚀:

腐蚀发生在缝隙处或邻近缝隙的区域。这些缝隙是由于同种或异种金属相接触,或是金属与非金属材料相接触而形成的。缝隙处受腐蚀的程度远大于金属表面的其他区域。这种腐蚀通常是由于缝隙中氧的缺乏、缝隙中酸度的变化、缝隙中某种离子的累积而造成的。缝隙腐蚀是一种很普遍的腐蚀现象。几乎所有的金属材料都可能发生缝隙腐蚀。法兰联接面、螺母紧压面、搭接面、焊缝气孔、锈层下以及沉积在金属表面的淤泥、积垢、杂质都会形成缝隙而引发缝隙腐蚀。

##### (4) 晶间腐蚀:

晶间腐蚀是在晶粒或晶体本身未受到明显侵蚀的情况下,发生在金属或合金晶界处的一种选择性腐蚀。晶间腐蚀会导致强度和延性的下降,因而造成金属结构的损坏甚至引发事故。晶间腐蚀的原因是在某些条件下晶界非常活泼,如晶界处有杂质,或晶界区某一合金元素增多

或减少。如锌含量在黄铜的晶界处比较高;不锈钢在晶界处贫铬时,将引起晶间腐蚀。晶间腐蚀形貌见图 1-3。

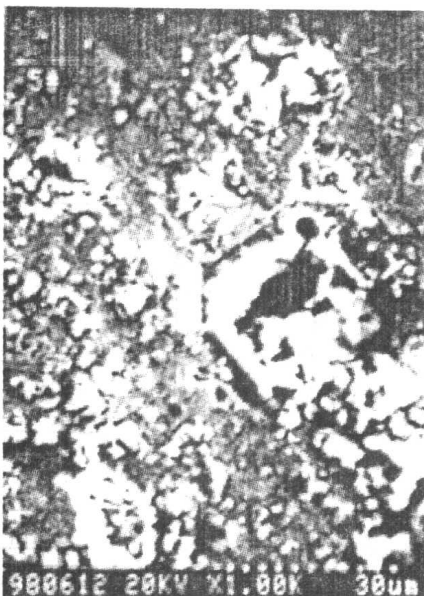


图 1-2 低合金 Cr-Ni 耐蚀焊缝点蚀形貌 SEM(3.5%NaCl 溶液,室温腐蚀 72h,SEM)



图 1-3 奥氏体不锈钢焊接接头晶间腐蚀形貌(SEM)

#### (5) 成分选择性腐蚀:

成分选择性腐蚀是指合金中活性较强的组元选择性溶解,如黄铜脱锌、青铜脱锡、铜铝合金脱铝等等。这种腐蚀只发生在二元或多元固溶体合金中。

#### (6) 丝状腐蚀:

在漆膜、搪瓷、镀锡、磷化等保护层下产生的呈纤维(丝)状的腐蚀称为丝状腐蚀。这类局部腐蚀在钢、镁、铝等金属材料的表面上都有发现。

### 3. 应力作用下的腐蚀

应力作用下的腐蚀易造成以下几种破坏:

#### (1) 应力腐蚀断裂;

- (2) 氢脆和氢致开裂；
- (3) 腐蚀疲劳；
- (4) 磨损腐蚀。

腐蚀形态示意图见图 1-4。

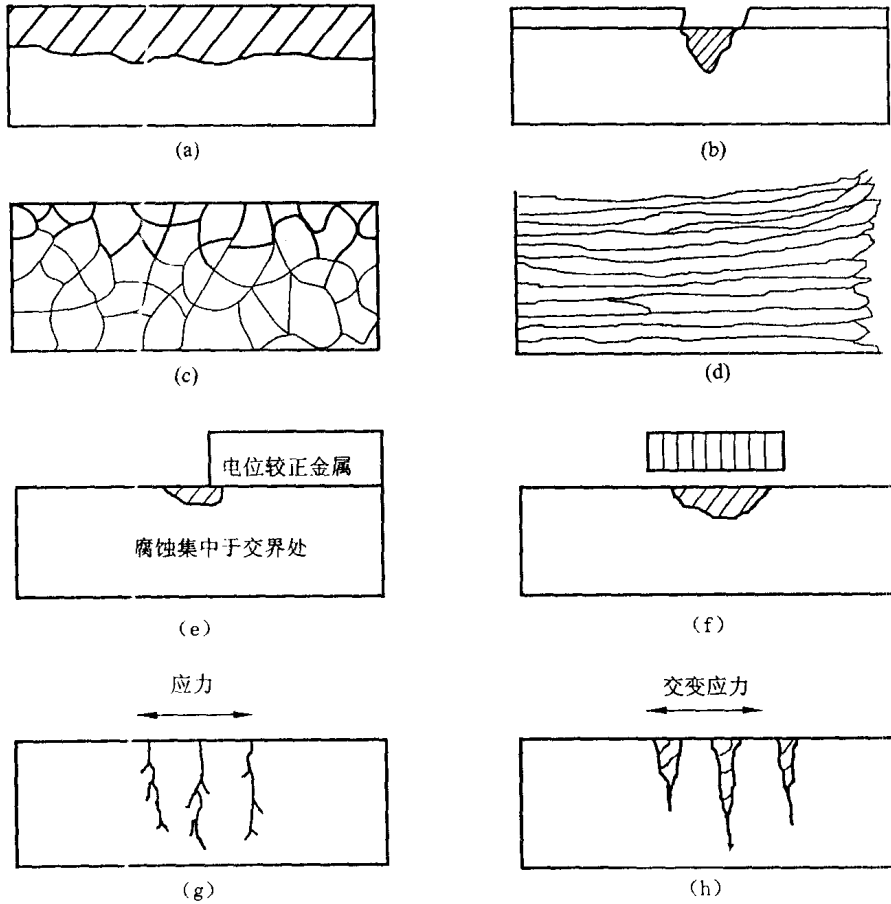


图 1-4 腐蚀形态示意图

(a)全面腐蚀(均匀腐蚀);(b)点蚀;(c)晶间腐蚀;  
(d)剥蚀;(e)电偶腐蚀;(f)缝隙腐蚀;(g)应力腐蚀;(h)疲劳腐蚀

### 第三节 金属腐蚀速度的表示法

金属腐蚀程度的大小,根据腐蚀破坏形式的不同,有各种不同的评定方法。对于全面腐蚀来说,通常用平均腐蚀速度来衡量。腐蚀速度可用失重法(或增重法)、深度法和电流密度来表示。

#### 一、失重法和增重法

金属腐蚀程度的大小可用腐蚀前后试样质量的变化来评定。由于生活和贸易中,人们习惯上把质量称为重量,因此根据质量变化评定腐蚀速度的方法习惯上仍称为“失重法”或“增重法”。

失重法就是根据腐蚀后试样质量的减小,用下式计算腐蚀速度:

$$V_{失} = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t}$$

式中： $V_{失}$  为腐蚀速度( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )， $m_0$  为试样腐蚀前的质量( $\text{g}$ )， $m_1$  为试样清除腐蚀产物后的质量( $\text{g}$ )， $S$  为试样表面积( $\text{m}^2$ )， $t$  为腐蚀时间( $\text{h}$ )。

这种方法适用于均匀腐蚀，而且腐蚀产物完全脱落或很容易从试样表面清除掉的情况。表 1-1 列出了一些从不同金属上除去腐蚀产物的溶液和浸蚀条件。

表 1-1 常用的去除金属上腐蚀产物的溶液

金 属	腐 蚀 产 物	溶 液 及 条 件
铁 和 钢	$\text{FeO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(1) 10% (质量分数, 其余同) 酒石酸铵 + $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25~70℃ (2) 10% 柠檬酸铵 + $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25~70℃ (3) 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.5% 硫脲 (或甲醛水 1%), 25℃ (4) 5% $\text{NaOH}$ + Zn 粒, 80~90℃, 30~40 min (5) 8% $\text{NaOH}$ , 阴极处理 (6) 10% 柠檬酸铵, 阴极处理 (7) 20% 盐酸 + 有机缓蚀剂, 30~40℃
铝 及 铝 合 金	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Al}(\text{OH})_3$	(1) 5% $\text{HNO}_3$ , 10~15 min (2) 65% $\text{HNO}_3$ , 10~20 min (3) 5% (体积分数) $\text{HNO}_3$ (相对密度 1.4) + 1% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 15~20℃, 0.5~2 h (4) 20% 偏磷酸 + 8% $\text{CrO}_3$ , 20℃, 15~20 min
铜 及 铜 合 金	$\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{CuO}$ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	(1) 5% $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 10~20℃ (2) 15%~20% $\text{HCl}$ , 室温
不 锈 钢	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	10% $\text{HNO}_3$ , 60℃
镁	$\text{MgO}$ , $\text{MgCO}_3$	20% $\text{CrO}_3$ + 1% $\text{AgNO}_3$ , 沸腾, 10 min
锡 和 锡 合 金	$\text{SnO}_2$ , $\text{SnO}$	(1) 5% $\text{HCl}$ (2) 15% 偏磷酸, 沸腾, 10 min
铅	$\text{PbO}$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	(1) 10% 醋酸溶液, 沸腾, 10 min (2) 5% 醋酸铵溶液, 热, 5 min

当腐蚀后试样质量增加且腐蚀产物完全牢固地附着在试样表面时，可用增重法，用下列公式计算腐蚀速度：

$$v_{增} = \frac{m_2 - m_0}{S \cdot t}$$

式中： $v_{增}$  为腐蚀速度( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ )， $m_2$  为带有腐蚀产物的试样的质量( $\text{g}$ )。

## 二、深度法

以质量变化表示的腐蚀速度的缺点是没把腐蚀深度表示出来。工程上，腐蚀深度或构件腐蚀变薄的程度直接影响该部件的寿命，更具有实际意义。在衡量不同密度的金属的腐蚀程度时，更适合用这种方法。

将金属失重腐蚀速度换算为腐蚀深度的公式为：

$$v_{\text{深}} = 8.76 v_{\text{失}} / \rho$$

式中： $v_{\text{深}}$  为以腐蚀深度表示的腐蚀速度，单位 mm/a； $v_{\text{失}}$  取为失重腐蚀速度， $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ； $\rho$  为金属的相对密度， $\text{g}/\text{cm}^3$ ；8.76 为单位换算系数。

根据金属年腐蚀深度不同，可将其耐蚀性按十级标准(表 1-2)和三级标准(表 1-3)分类。

表 1-2 金属耐蚀性十级标准

耐蚀性分类		耐蚀性等级	腐蚀速度/(mm/a)
I	完全耐蚀	1	<0.001
II	很耐蚀	2	0.001~0.005
		3	0.005~0.01
III	耐蚀	4	0.01~0.05
		5	0.05~0.1
IV	尚耐蚀	6	0.1~0.5
		7	0.5~1.0
V	欠耐蚀	8	1.0~5.0
		9	5.0~10.0
VI	不耐蚀	10	>10.0

表 1-3 金属耐蚀性三级标准

耐蚀性分类	耐蚀性等级	腐蚀速度/(mm/a)
耐蚀	1	<0.1
可用	2	0.1~1.0
不可用	3	>1.0

### 三、容量法

析氢腐蚀时，如果氢气析出量与金属的腐蚀量成正比，则可用单位时间内单位试样表面积析出的氢气量来表示金属的腐蚀速度：

$$v_{\text{容}} = \frac{v_0}{St}$$

式中： $v_{\text{容}}$  为氢气容积表示的腐蚀速度，单位为  $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ； $v_0$  为换算成  $0^\circ\text{C}$ 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  的氢气体积， $\text{cm}^3$ ； $S$  为试样表面积， $\text{cm}^2$ ； $T$  为腐蚀时间， $\text{h}$ 。

### 四、以电流密度表示腐蚀速度

电化学腐蚀中，阳极溶解导致金属腐蚀。根据法拉第定律，阳极每溶解 1 克当量金属，通过的电量为 1 法拉第，即 96 500 C。若电流强度为  $I$ ，通电时间为  $t$  则通过的电量为  $It$ 。阳极所溶解的金属量  $\Delta m$  应为：

$$\Delta m = AIt/nF$$

式中： $A$  为金属的原子量； $n$  为价数，即金属阳极反应方程式中的电子数； $F$  为法拉第常数，即  $F=96\,500 \text{ C/mol}$  电子。



对均匀腐蚀,整个金属表面积  $S$  可看成阳极面积,故腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  为  $I/S$ ,因此可求出腐蚀速度  $v_{\text{失}}$  与电流密度  $i_{\text{corr}}$  间的关系:

$$v_{\text{失}} = \Delta m/ST = \frac{A}{nF} \cdot i_{\text{corr}}$$

可见,腐蚀速度与电流密度成正比。因此可用电流密度  $i_{\text{corr}}$  表示金属的电化学腐蚀速度。

必须指出,金属的腐蚀速度一般随时间而变化。腐蚀试验时,应测定腐蚀速度随时间的变化,选择合适的时间以测得稳定的腐蚀速度。

局部腐蚀速度及其耐蚀性的评定比较复杂,一般不能用上述方法表示腐蚀速度。

## 第四节 金属构件的防护

### 一、金属腐蚀与防护的意义

从工厂到矿山,从农村到城市,可以说各行各业、千家万户都离不开金属材料。金属材料的生产已成为国力强弱的标志之一。我国 1995 年钢产量为  $9.4 \times 10^7$  t,10 种有色金属产量为  $4.25 \times 10^6$  t,已成为全球金属材料的生产大国。令人不安的是我们花费大量劳动,消耗相当能量而获得的金属材料,除某些贵金属外,多数金属在自然条件(大气、天然水体、土壤)或人为条件(酸、碱、盐及其他介质)下,每时每刻都在发生腐蚀,一种自发进行的无谓的消耗。其根本原因是因为这些金属处于热力学不稳定状态,一旦有可能,它们就要恢复到原来在地壳中所处的相对稳定状态,生成金属氧化物、硫化物、碳酸盐等,或转变为可溶性离子。这一过程可以看作是冶金过程的逆过程。腐蚀造成的后果是严重的,不仅仅是浪费了金属资源,它使生产停顿、物流流失、降低产品质量、污染环境、延误新技术的发展,甚至引起火灾、爆炸、塌毁等灾难性事故。

据原化工部 1980 年对 10 个化工企业的统计,腐蚀损失约占年生产总值的 3.97%。一个大型染料厂,每年因腐蚀报废的钢材达 2000 多吨。每年用于设备防腐维修、更换的费用即高达 1600 万元。国内年产  $3 \times 10^5$  t 合成氨的中型化肥厂,每年因腐蚀报废的钢铁达  $1.35 \sim 2.10 \times 10^3$  t,平均吨氨耗钢 4.5~7 kg。炼油厂的腐蚀情况也很惊人,国内炼厂常压塔顶碳钢空冷器的最大腐蚀穿孔速度达 5.5 mm/a,所以一台空冷器的使用时间不到半年。管壳式冷凝器的管束腐蚀穿孔速度有时高达 15 mm/a,使用两个多月就要进行堵漏。

油气田生产系统的腐蚀也十分严重。据不完全统计,至 1992 年底,中原油田已有 100 多口注水井套管腐蚀穿孔,400 多口井的套管出现问题,并有 30 多口井因腐蚀而报废。仅 1992 年,中原油田 375 口注水井因腐蚀而频繁更换油管达 4 889 t,损失资金 2979 万元。有 400 多口油井因深井泵及抽油杆等井下设备的腐蚀频频停产。中原油田 11 座联合站因腐蚀而不同程度地改造 47 座次,生产系统腐蚀速率高达 1.5~3 mm/a,而国家要求达到 0.076~0.125 mm/a 以下,所以远远高于国家标准,全年直接经济损失达 7 000 多万元。仅 1989~1992 年,中原油田单井管线腐蚀穿孔 1 889 次,报废管线 7 条共 33.95 km,集油支线穿孔 825 次,报废 9.63 km;集油干线已有 47 条发生穿孔,已报废 55.68 km;原油外输管线已穿孔 235 次,报废 35.2 km。中原油田 292 km 的注水干线、支线已进入整体腐蚀阶段,1989 年以来已有 25 km 管线全部报废。腐蚀给中原油田造成的损失越来越大,直接经济损失由 1980 年的几百万上升到 1990 年的几千万元。间接损失至少在 2 亿元以上。最新的统计资料显示。中原油田自开发以来,因腐蚀造成的直接经济损失累计已达 5 亿元左右。胜利油田仅 1988 年一年的不完全统计,腐蚀穿孔