
腐蚀与防护手册

腐蚀理论·试验及监测

化学工业部化工机械研究院 主编



化学工业出版社

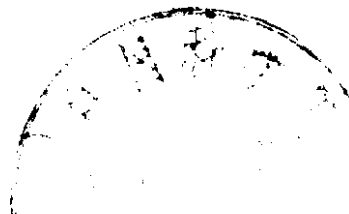
81.18.9073

腐蚀与防护手册

腐蚀理论·试验及监测

化学工业部化工机械研究院 主编

三/42/2/107



化学工业出版社

(京)新登字039号

内 容 提 要

《腐蚀与防护手册》共分4册。第1册为腐蚀理论·试验及监测；第2册为耐蚀金属材料及防蚀技术；第3册为耐蚀非金属材料及防腐施工；第4册为化工生产装置的腐蚀与防护。

本书为第1册。首先论述了电化学腐蚀与腐蚀控制原理、局部腐蚀机理、影响因素及防止措施。其次，较详细地介绍了金属、非金属的各种腐蚀试验、测量方法，简明扼要地介绍了各种腐蚀监测方法和腐蚀试验数据的统计分析方法。在进行理论阐述中，紧密结合生产实际，实用性强。

本书可供化工、石油、石油化工、轻工、纺织、冶金、机械等部门从事腐蚀与防护工作的研究、设计人员以及现场工作的工程技术人员、高等院校有关专业师生参考。

该书第1~2章由于福州编写，第3章由过家驹编写，第4章由孙恭宽编写，第5章由唐梦奇编写，第6章由刘国瑞编写，第7~8章由章武编写。

腐蚀与防护手册

腐蚀理论·试验及监测

化学工业部化工机械研究院 主编

责任编辑：李志清

封面设计：许立

*

化学工业出版社 出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号)

北京市燕山联营印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本850×1168¹/₃₂，印张19字数519千字

1989年5月第1版 1993年6月北京第2次印刷

印 数 2,551—5,550

ISBN 7-5025-0317-X/TQ·5

定 价 17.40 元

《腐蚀与防护手册》的主编单位及编写人员名单

主编单位：化学工业部化工机械研究院

编写人员：（按姓氏笔划序）

于福洲	马德章	毛力之	刘良岳
刘国瑞	刘桂彬	过家驹	孙恭宽
陈一字	陆世英	李挺芳	劳添长
赵先存	钟贞祚	聂世凯	徐自立
郭长荣	唐梦奇	章武	崔维汉
黄峻	黄嘉琬	廖朝忠	

刘国瑞、陆志兴负责总编审

刘桂彬、唐梦奇负责部分编审

前 言

腐蚀科学是研究材料在环境作用下的破坏机理以及如何进行保护的一门学科，它涉及的领域很广，与它交叉的学科很多，是一门新兴的边缘科学。

腐蚀问题遍及国民经济和国防建设各个部门。腐蚀造成巨大的经济损失，据几个工业发达国家的统计，每年由于腐蚀造成的直接损失约占其国民生产总值的1~4%，腐蚀造成的间接损失更是难以计算；腐蚀消耗了大量资源和能源，世界钢铁年产量约有十分之一因腐蚀而报废，美国每年因腐蚀要多耗3.4%的能量；腐蚀妨碍新技术新工艺的发展；腐蚀还危及人身安全和造成环境污染。因此，工业发达国家都高度重视这门科学技术，建立了研究和管理腐蚀的全国性机构，成立了各种国际性组织，举行学术会议，出版了大量专著和专业性杂志。

我国有计划有组织的腐蚀与防护的研究工作始于五十年代。多年来，广大腐蚀科技工作者为发展我国的腐蚀科学和防护技术作出了贡献。由于化工生产中存在的腐蚀问题尤为突出，因此人们特别关注化工腐蚀与防护工作的进展。为适应化工防腐工作的发展，化学工业部化工机械研究院受化学工业出版社的委托，曾于1974年组织编写了《石油·化工实用防腐蚀技术》一书，分十四册出版。该书总结了六十年代和七十年代初期我国化工腐蚀与防护的研究和应用成果，满足了那时广大防腐蚀工人和技术人员学习、掌握腐蚀基础理论和防腐蚀技术知识的要求。随着化工特别是石油化工的发展，腐蚀问题越来越突出，基层腐蚀研究和防腐工作者要求得到系统介绍化工防腐近期发展的书，于是我们再一次接受化学工业出版社的委托，组织编写了这本《腐蚀与防护手册》，奉献给从事化工防腐蚀工作的广大科技人员、工人、管理干部、教师、研究生和在大专院

42645

校有关专业学习的学生。

本《手册》全面反映七十年代以来我国腐蚀理论、化工耐蚀材料、化工腐蚀控制、腐蚀试验及评定等方面的最新成果，力求内容适合国情，简明系统。

本《手册》分四册出版，第一册为腐蚀理论·试验及监测；第二册为耐蚀金属材料及防蚀技术；第三册为耐蚀非金属材料及防腐施工；第四册为化工生产装置的腐蚀与防护。

《手册》所列数据、标准、规范如有与国家现行规定不同之处，应以国家规定为准。

在《手册》编写过程中，杨永炎先生协助做了大量工作，在此表示感谢。

由于水平所限，书中缺点错误在所难免，请读者批评指正。

化学工业部化工机械研究院

1987.9

目 录

第1章 电化学腐蚀与控制原理	1
1. 金属腐蚀的分类	1
2. 金属腐蚀的电化学机理	1
2.1 电池作用	1
2.2 电解作用	5
3. 电化学腐蚀的热力学·电位-pH图	5
3.1 利用金属标准电极电位和阴极反应平衡电位估计腐蚀的 可能性	5
3.2 电位-pH图	6
3.3 电位-pH图在腐蚀中的应用	11
3.4 电位-pH腐蚀状态图	13
3.5 实测的电位-pH腐蚀状态图	15
3.6 电位-pH图的适用性和应用限制	17
4. 极化作用与极化曲线	18
4.1 极化现象	18
4.2 极化原因	19
4.3 过电位	19
4.4 极化曲线	21
4.5 极化图及其应用	23
4.6 理想极化曲线与实测极化曲线	26
5. 多电极腐蚀体系	26
5.1 多电极体系图解分析法	27
5.2 多电极图解分析法的应用	29
6. 钝化作用	30
6.1 钝化现象	30
6.2 钝化原因	30
6.3 有钝化作用的极化曲线	31
6.4 介质氧化能力和阴极极化对钝化的影响	33

6.5	活性离子和温度对钝化的影响	35
7.	环境因素对腐蚀的影响	35
7.1	阴极反应物浓度的影响	35
7.2	流速的影响	35
7.3	温度的影响	36
8.	材料因素对腐蚀的影响	37
8.1	合金成分的影响	37
8.2	杂质的影响	40
8.3	第二相及热处理的影响	41
9.	腐蚀过程的控制因素	42
9.1	控制因素	42
9.2	控制程度	44
9.3	控制因素的确定	45
10.	腐蚀控制的途径	45
10.1	防蚀方法的分类	46
10.2	腐蚀控制途径的选择	48
11.	化工防腐蚀方法评述	49
	参考文献	51
第2章	局部腐蚀	52
1.	电偶腐蚀	52
1.1	电偶序	53
1.2	电偶腐蚀的影响因素	55
1.3	防止电偶腐蚀的途径	56
2.	缝隙腐蚀	57
2.1	碳钢缝隙腐蚀机理	57
2.2	不锈钢缝隙腐蚀机理	58
2.3	环境因素的影响及防止措施	60
2.4	材料因素的影响以及耐缝隙腐蚀的合金	61
3.	孔蚀	65
3.1	不锈钢孔蚀机理	65
3.2	环境因素的影响及防止措施	67
3.3	材料因素的影响以及耐孔蚀不锈钢与合金	70
3.4	碳钢的孔蚀	73

3.5	铝的孔蚀	73
3.6	铜的孔蚀	74
4.	晶间腐蚀	77
4.1	晶间腐蚀机理	78
4.2	奥氏体不锈钢的晶间腐蚀	81
4.3	铁素体不锈钢的晶间腐蚀	89
4.4	奥氏体-铁素体不锈钢的耐晶间腐蚀性能	91
4.5	镍基合金的晶间腐蚀	92
4.6	铝合金的晶间腐蚀	93
5.	选择性腐蚀	94
5.1	组织选择性腐蚀	94
5.2	成分选择性腐蚀·黄铜脱锌	97
6.	应力腐蚀破裂	99
6.1	应力腐蚀破裂的定义	99
6.2	应力腐蚀的特征	100
6.3	防止应力腐蚀破裂的途径	105
6.4	碳钢和低合金钢的应力腐蚀破裂	105
6.5	奥氏体不锈钢的氯化物应力腐蚀破裂	110
6.6	铁素体不锈钢和双相不锈钢在氯化物溶液中的耐应力腐蚀 破裂性能	114
6.7	奥氏体不锈钢的碱脆	116
6.8	奥氏体不锈钢连多硫酸腐蚀破裂	119
6.9	奥氏体不锈钢高温高压水腐蚀破裂	120
6.10	铜及铜合金的应力腐蚀破裂	121
7.	氢损伤	123
7.1	氢脆及其特征	123
7.2	氢鼓泡与氢诱发破裂	124
7.3	高强度钢在 H_2S 水溶液中的氢脆	125
7.4	钛的氢脆	125
7.5	氢脆机理	126
7.6	氢腐蚀	127
8.	腐蚀疲劳	127
8.1	腐蚀疲劳及其特征	127

8.2	腐蚀疲劳发生机理及成长特点	130
8.3	影响腐蚀疲劳的因素	132
8.4	防止腐蚀疲劳的途径	134
9.	冲刷腐蚀	136
	参考文献	139
第3章	环境的腐蚀作用	141
1.	大气腐蚀	141
1.1	大气腐蚀的特征	141
1.2	大气腐蚀的影响因素	145
1.3	金属材料在大气中的耐蚀性	149
1.4	大气腐蚀的防止	151
2.	土壤腐蚀	152
2.1	土壤腐蚀的特征	152
2.2	土壤腐蚀的影响因素	154
2.3	金属材料在土壤中的耐蚀性及保护方法	162
3.	海水腐蚀	164
3.1	海水腐蚀的特征	164
3.2	海水流速及海生物的影响	168
3.3	金属在海水中的耐蚀性	170
3.4	海水腐蚀的防止	174
4.	酸、碱、盐溶液的腐蚀作用特点	175
4.1	酸的腐蚀作用特点	175
4.2	碱的腐蚀作用特点	179
4.3	盐的腐蚀作用特点	182
5.	非水溶剂的腐蚀	186
5.1	非水溶剂的腐蚀特点	186
5.2	非水溶剂中腐蚀实例	188
	参考文献	189
第4章	金属(合金)的高温腐蚀	191
1.	简述	191
1.1	高温腐蚀的分类	191
1.2	研究金属(合金)高温腐蚀的意义	192
2.	金属(合金)高温腐蚀理论	193

2.1	界面化学反应	193
2.2	界面化学反应产物——金属腐蚀锈皮	196
2.3	金属腐蚀锈皮对界面化学反应的影响	203
2.4	金属的高温抗蚀性	204
2.5	合金的高温腐蚀机理	205
3.	一些金属和合金的高温抗蚀性	208
3.1	钢铁及铁基合金的高温抗蚀性	209
3.2	金属镍及镍基合金的高温抗蚀性	212
3.3	金属钴及其合金的高温抗蚀性	215
3.4	金属铝、钛及其合金的高温抗蚀性	215
3.5	金属钨、钼、铌、钽及其合金的高温抗蚀性	216
4.	金属(合金)高温腐蚀的环境效应	216
4.1	气态环境介质中的高温腐蚀	217
4.2	液态环境介质中的高温腐蚀	222
4.3	固态环境介质中的高温腐蚀	225
4.4	石油精炼和石油化工环境中的某些高温腐蚀	228
5.	金属(合金)高温腐蚀的防护	230
5.1	抗高温腐蚀合金的正确设计、选择及使用	231
5.2	环境介质的选择与控制	234
5.3	表面化学热处理和表面涂层	234
	参考文献	245
	第5章 金属的腐蚀试验	246
1.	金属的实验室重量法腐蚀试验	246
1.1	原理	246
1.2	优缺点	246
1.3	试样的制备	246
1.4	试验条件及其控制	250
1.5	暴露方法及试验装置	255
1.6	腐蚀产物的清除	258
1.7	结果的评定	263
2.	晶间腐蚀试验、检测方法及其评定	267
2.1	晶间腐蚀的电化学原理	267
2.2	晶间腐蚀试验方法的分类	269
2.3	草酸电解浸蚀试验	269

2.4	沸腾硝酸试验	275
2.5	硫酸-硫酸铁试验	281
2.6	酸性硫酸铜试验	284
2.7	硝酸-氢氟酸试验	287
2.8	其它化学试验方法	288
2.9	电化学试验	289
2.10	弯曲试验	295
2.11	电阻试验	295
2.12	金相检验和结构分析	296
3.	孔蚀试验及其评定	298
3.1	孔蚀试验的分类及优缺点	298
3.2	三氯化铁试验	299
3.3	临界孔蚀温度试验	305
3.4	最低氯离子浓度试验	307
3.5	动电位法测量孔蚀电位	307
3.6	恒电位区段法测量孔蚀特征电位	318
3.7	划伤法测量孔蚀电位	321
3.8	小孔发展速度-电位曲线测量	323
4.	应力腐蚀试验及其评定	324
4.1	试验方法及分类	324
4.2	试验方法的选择	325
4.3	恒应变试验	325
4.4	恒载荷试验	347
4.5	焊接试样试验	352
4.6	断裂力学试验	356
4.7	恒(慢)应变速率试验	361
4.8	试验介质的选择	365
4.9	3.5% NaCl溶液试验	365
4.10	沸腾MgCl ₂ 溶液试验	368
4.11	饱和硫化氢溶液试验	376
4.12	连多硫酸溶液试验	378
4.13	高温高压下的应力腐蚀试验	378
4.14	材料抗应力腐蚀性能的判断	379

5. 电阻法测量金属的腐蚀速度	382
5.1 原理	382
5.2 优缺点	382
5.3 基本公式	383
5.4 测量方法	385
5.5 测量仪表	388
5.6 电阻探针	388
6. 电极电位的测量	390
6.1 原理	390
6.2 电极电位的类型	391
6.3 测量电极电位的仪表	391
6.4 电极电位的测量线路及操作	391
6.5 参比电极	392
6.6 盐桥	402
7. 极化曲线的测量	404
7.1 原理	404
7.2 测量方法	404
7.3 应用范围	406
7.4 测量回路及测量仪表	407
7.5 测量线路	408
7.6 恒电流法测量极化曲线的步骤	411
7.7 动电位扫描法测量极化曲线的步骤	412
7.8 工作电极	413
7.9 辅助电极	416
7.10 电解池	418
8. 线性极化法测量腐蚀速度	420
8.1 原理	420
8.2 线性极化测量的有效范围	421
8.3 测量方法及优缺点	422
8.4 测量操作	426
8.5 极化阻力测定仪	429
8.6 影响 R_p 测量精度的因素及消除方法	430
8.7 比例常数 B 的确定	434

9. 电偶腐蚀试验	437
9.1 电偶电流的测量方法	437
9.2 电偶腐蚀的实验室测量方法	439
9.3 试验结果处理	441
9.4 电偶腐蚀的现场测量方法	444
参考文献	450
第6章 非金属耐化学腐蚀性试验	453
1. 塑料耐化学腐蚀性试验方法	453
1.1 试验方法的选择	453
1.2 重量变化试验法	454
1.3 机械性能变化试验法	461
1.4 应力腐蚀试验法	467
1.5 应力松弛试验法	469
2. 塑料耐化学腐蚀性的评定	472
2.1 综合指数评定法	472
2.2 重量、机械性能变化评定法	475
2.3 耐蚀时间系数评定法	476
2.4 应力松弛评定法	478
3. 玻璃纤维增强塑料耐化学腐蚀性试验	481
3.1 试验方法	481
3.2 试验结果评定	482
4. 灰浆耐化学腐蚀性试验	483
5. 橡胶耐化学腐蚀性试验	484
5.1 试验方法	484
5.2 试验结果及其评定	486
6. 涂料耐化学腐蚀性试验	488
7. 无机材料耐化学腐蚀性试验	489
7.1 试验方法标准	489
7.2 试验方法	489
7.3 试验结果评定	491
参考文献	491
第7章 腐蚀监测	492
1. 概述	492

1.1	腐蚀监测的意义	491
1.2	腐蚀监测技术的发展	491
1.3	腐蚀监测方法的要求及影响因素	493
1.4	腐蚀监测方法的分类和选择	494
1.5	监测点的选择	500
2.	腐蚀监测的方法	501
2.1	现场调查法	501
2.2	挂片法	503
2.3	超声波法	509
2.4	声发射法	510
2.5	电阻法	511
2.6	涡流法	515
2.7	热图象法	516
2.8	射线照相法	517
2.9	监测孔法	517
2.10	腐蚀电位监测法	518
2.11	线性极化法	519
2.12	交流阻抗法	522
2.13	电偶法	523
2.14	介质分析法	525
2.15	氢探针	525
2.16	其它方法	526
2.17	微处理机在腐蚀监测中的应用	529
3.	几种特殊腐蚀监测问题	530
3.1	高温腐蚀和结垢的监测	530
3.2	微生物腐蚀的监测	533
3.3	容器非金属衬里层的检查	536
3.4	应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳的监测	539
4.	腐蚀监测的应用实例	539
4.1	腐蚀监测在化学工业中的应用	539
4.2	腐蚀监测在各种水系统中的应用	544
4.3	酰洗工作中的腐蚀监测	546
4.4	腐蚀监测技术在缓蚀剂筛选工作中的应用	546

4.5 腐蚀监测在石油工业中的应用	547
参考文献	549
第8章 腐蚀试验数据的统计分析方法	550
1. 概述	550
1.1 统计分析方法和腐蚀试验数据处理	550
1.2 讨论的范围	550
2. 试验数据的表示法	551
2.1 误差	551
2.2 计算中误差的传递	551
2.3 腐蚀现象中的概率分布	552
2.4 标准偏差	553
2.5 平均值和包括平均值真值的极限——置信范围	554
2.6 概率曲线	555
2.7 曲线拟合法	558
2.8 用于试验数据处理的两个计算机程序	565
3. 试验数据的比较	570
3.1 平均值的比较	570
3.2 在概率曲线上数据的比较	572
4. 试验数据影响因素的判别	574
4.1 差方分析	574
5. 腐蚀试验的设计	585
5.1 随机排列区组设计	585
5.2 析因试验安排	588
5.3 试样的数量	590
参考文献	594

第1章 电化学腐蚀与控制原理

1. 金属腐蚀的分类

金属的腐蚀,按其作用性质分为化学腐蚀和电化学腐蚀;按发生腐蚀过程的环境和条件可分为高温腐蚀(包括液态金属腐蚀、熔盐腐蚀、燃气腐蚀等)、大气腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀、工业水腐蚀,等等;按腐蚀形态可分为全面腐蚀和局部腐蚀。广义的局部腐蚀包括:电偶腐蚀(galvanic corrosion)、缝隙腐蚀(crevice corrosion)、孔蚀(pitting)、晶间腐蚀(intergranular corrosion)、选择性腐蚀(selective corrosion)、应力腐蚀开裂(stress corrosion cracking)、氢脆(hydrogen embrittlement)、腐蚀疲劳(corrosion fatigue)和冲刷腐蚀(erosion-corrosion)。

2. 金属腐蚀的电化学机理

金属电化学腐蚀的机理可以归纳为电池作用和电解作用^[1]。而在电池作用中,绝大多数的金属腐蚀属于微电池作用,少数情况属于宏观电池作用。

2.1 电池作用

微电池腐蚀 如果把工业纯锌放入稀硫酸中,用显微镜可以看到在金属锌晶粒溶解的同时,有气泡在锌中杂质上形成并逸出。试验证明,这种气泡是氢气泡,而且在杂质与锌晶粒之间有电流流动,如示意图(图1-1)所示。这个现象在原理上同Zn-Cu原电池的作用一样(图1-2)。如果Zn-Cu原电池的溶液是稀硫酸,则在锌电极上发生锌的溶解,而在铜电极上逸出氢气泡,两电极间有电流流动。在电池作用中,发生溶解的电极(图1-2中的锌电极,图1-1中的锌晶粒)称为阳极,另一极(图1-2中的铜电极,图1-1中的杂