

●〔美〕A.G.奥斯特罗夫等著

FUSHIKONGZHI

腐蚀控制手册

SHOUCE

● 石

腐 蚀 控 制 手 册

〔美〕 A.G. 奥斯特罗夫 等著

王向农 张清玉 等译 梁翕章 王绍玲 等校

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本手册收集了美国许多专家学者的76篇论文及图表,共分九章。主要包括金属腐蚀与防护的基础理论、实用的腐蚀检测方法和技术、采用阴极保护和防腐涂层材料,控制和防止腐蚀的具体措施及经验等内容,涉及石油工业管道、城市煤气管网、海洋工程、钻井工程、采油工程等方面。

本书可供从事防腐工作的科研、设计人员,现场工程技术人员、生产管理人员,以及大专院校师生阅读参考。

A.G.Ostroff et al

CORROSION CONTROL HANDBOOK

Energy Communications, Inc. (Petroleum Engineer Publishing Co.)

Fourth Edition Copyright 1975.

腐蚀控制手册

【美】A.G.奥斯特罗夫 等著

王向农 张清玉 等译 梁翕章 王绍玲 等校

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京顺义县燕华营印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 16开本 21印张 528千字 印1—5,000

1988年10月北京第1版 1988年10月北京第1次印刷

书号: 15037·2932 定价: 4.10元

ISBN 7-5021-0081-4/TE·81

《腐蚀控制手册》编译者前言

美国能源通讯协会(石油工程师出版公司)的阿莫可(AMOCO)等十五家公司共同组织出版了这部由许多专家、学者共同撰写的《腐蚀控制手册》。手册内容包括腐蚀基础理论,腐蚀危害;在埋地管道中所造成的巨大损失概况;控制腐蚀发生、发展的必要性及可能性以及如何应用先进技术和管理方法来预测和控制腐蚀。手册介绍了防腐涂层、阴极保护、科学管理在管道工程、城市煤气管网、海洋工程、钻井工程和采油工程等生产领域控制腐蚀工作中的应用与实践,有很强的实用价值。

我国随着石油工业、城市建设和城市煤气工业的发展,埋于地下的钢铁材料不断增加,腐蚀问题陆续发生并造成严重危害。因此,对腐蚀工作者也提出了较高的要求。手册中A.G.奥斯特罗夫博士说过:“采油工作者必须懂得,腐蚀及控制腐蚀的投资可高可低,关键是能否鉴别和采取适当的控制措施。”又说:“腐蚀破坏是能减到最低程度的,大多数油田设备腐蚀问题可以解决,只是必须遵照减缓腐蚀的基本原理并采用明智的做法才行。”

腐蚀工作者们在实际工作中应遵照什么原理?采取什么措施?希望这部《腐蚀控制手册》编译本能够提供借鉴。

原手册是由许多作者撰写的,为了国内读者阅读,使用方便起见,我们对原手册作了一些删节,归并,调整。现共分以下九章写出。

本书由石油规划设计总院、华北石油勘察设计院协作编译。参加翻译与编译的有王向农,王绍玲,王志强,袁东等同志,对本书进行校审的有梁翥章,张清玉,胡明安等同志。

参加翻译的还有王萌、李连宝、徐胜华、杨树德同志。编译过程中,还得到芦绮敏、蒋宁、申中辉等同志的协助,特此表示感谢。

我们水平有限,经验不足,错误缺点在所难免,望读者批评指正。

编译者

1987年2月

目 录

第一章 腐蚀概论	(1)
一、腐蚀起因、发生和发展.....	(1)
二、腐蚀类型.....	(14)
三、厌氧腐蚀的新见解.....	(16)
四、实用腐蚀检查方法.....	(24)
五、编制管道施工规程必须重视腐蚀控制.....	(30)
六、重视腐蚀控制,合理收集数据,预测管道腐蚀.....	(31)
七、完好的记录是实现腐蚀控制计划的保证.....	(39)
八、电子管道探测器是进行腐蚀控制调查的有效工具.....	(43)
九、堵漏卡上的腐蚀问题.....	(46)
十、美国城市的大气腐蚀速度指数.....	(54)
第二章 防腐涂层	(56)
一、腐蚀控制方法.....	(56)
二、管道保护涂层指南.....	(62)
三、乙烯薄膜管道涂层.....	(67)
四、输气管道聚合物薄膜涂层的评价.....	(73)
五、管道缠带防腐技术指南.....	(75)
六、储存期间管端的保护方法.....	(78)
七、管子的喷砂清理.....	(79)
八、研究保护管子的更好途径.....	(86)
第三章 阴极保护	(89)
一、确定“热点”,实施保护.....	(89)
二、有效地应用管-地电位图.....	(91)
三、电干扰腐蚀排流过程分析.....	(94)
四、阴极保护干扰电路简易电流分步解释.....	(103)
五、简易腐蚀测试方法.....	(108)
六、如何查明短路的绝缘法兰螺栓.....	(112)
七、整流器基础教程.....	(113)
八、阴极保护设施的使用和维护.....	(117)
九、如何确定阳极最佳经济设计寿命.....	(143)
第四章 管道工程	(147)
一、将腐蚀控制纳入输气公司维修大纲.....	(147)
二、成品油管道的腐蚀控制.....	(149)
三、输气公司保护旧的无涂层管道.....	(153)
四、薄膜涂层降低电流密度.....	(165)

五、合金钢管, 聚丙烯涂层保护的乙烯管道	(168)
六、油基泥浆混合物加在套管环形空间保护管道	(170)
七、新型现场补口材料	(173)
八、熔融粉末快速现场补口	(174)
九、管道转动180度可减缓点蚀问题	(177)
第五章 城市煤气管网	(179)
一、配气系统设计中要考虑防腐	(179)
二、腐蚀控制是长久之计	(181)
三、配气系统的阴极保护	(183)
四、用锌阳极排除高压感应电对管线的干扰	(188)
五、连续阳极保护湖下穿越输气干线	(191)
六、使用小型整流器的保护程序	(193)
七、配气系统中有关铁插接承压联管节阴极保护的困难	(196)
八、无杂散电流区气体入户管的保护	(198)
九、没有绝缘体就没有阴极保护	(204)
十、新型塑料管接头有助于解决入户管的绝缘问题	(205)
十一、绝缘气表架有助于气表隔绝	(206)
十二、气表的外腐蚀	(207)
十三、将常规气表更换测试纳入供气管系绝缘计划	(211)
十四、民用热水器中的腐蚀	(211)
十五、配气管网专用维修车深受欢迎	(214)
十六、用铆钉堵漏	(215)
十七、廉价封堵停用的入户管	(221)
十八、用插入铜管更新入户管	(224)
第六章 海洋工程	(228)
一、深海中的腐蚀问题	(228)
二、海上构筑物——腐蚀控制的一个难题	(235)
三、海上管道的保护	(240)
四、海上管道阴极保护的新趋势	(243)
五、深海管道的加重混凝土外涂层	(247)
六、海水管道的防垢	(249)
第七章 钻井工程	(252)
一、高温、高压深井钻井	(252)
二、墨西哥湾岸地区的钻井经验	(254)
三、腐蚀环境影响钻杆寿命	(258)
四、由氧造成的钻杆腐蚀	(261)
五、如何延长钻柱寿命	(264)
六、钻杆的腐蚀与防护	(266)
第八章 采油工程	(273)
一、美国石油工业每年腐蚀费用高达五亿美元	(273)

二、了解和控制油田腐蚀.....	(276)
三、水基完井泥浆对钻杆的腐蚀性.....	(296)
四、控制硫化氢腐蚀.....	(299)
五、油田生产设备的阴极保护.....	(302)
六、一项清除硫酸钙沉积水垢的成功方法.....	(307)
七、在腐蚀性环境中的阀门设计要点.....	(309)
八、高压注水泵的改进.....	(311)
九、304型不锈钢的选用	(315)
十、耐腐蚀富锌涂料.....	(318)
第九章 常用图表.....	(320)

第一章 腐蚀概论

一、腐蚀起因、发生和发展

W.A. 凯勒

为了有效地控制腐蚀，懂得什么是腐蚀、腐蚀的起因及在腐蚀过程中发生的种种变化显然是必要的。如果能准确地弄清楚腐蚀的起因，就可选用相应的措施来抑制腐蚀。

腐蚀是个自然的、正常的过程

从事防腐作业的煤气工人经过一天艰辛的劳动会在思想上厌烦这种自然的腐蚀本性。然而，管子发生腐蚀时，正是这种自然的本性在正常地起作用。铁锈蚀时变为氧化铁，这恰恰就是铁埋藏在矿床中尚未被人类开采出来时的自然状态，此时它处于平衡状态。假如以动物的感情来看待矿物中的铁，对这种状态安之若素是无可非议的。确实，它已在地下沉睡了数百万年。但是，随着人类的出现，铁矿石终究被开采出来，与焦炭、石灰石混配后，在灼热高温下熔炼，排除长期伴随铁存在的氧，得到了现在的铁或钢。难道我们能责怪铁因为它要恢复自然的平衡状态吗？铁正试图立即恢复成氧化铁，而在人类看来，这个恢复过程是与人的意愿相反的。这个恢复过程永远要具备两个重要的伙伴：湿气和氧。单独存在一个并不起多大作用，而两者并存时，就值得注意了！

腐蚀的电化学理论

现已十分清楚，金属的腐蚀是个电化学过程。迈克尔·法拉第 (Michael Faraday) 奠定了这项理论的基础；1824年，汉弗莱·戴维爵士 (Sir Humphrey Davy) 以法拉第的理论为基础应用了阴极保护；1903年，威利斯·罗德尼·惠特尼博士 (Dr. Willis Rodney Whitney) 发展了为人们所熟知的现代理论。由于有这些前人收集的证据，并提出了一些见解，今天才能更有效地对付腐蚀。

腐蚀的电化学过程很简单

要理解金属腐蚀时发生的电化学变化无需通晓更多的化学知识，只需有一块金属，通常它又硬、又坚固、又致密、不透明、不溶于水而且导电。金属也能以离子状态存在。金属离子溶解于水，即便有颜色也与金属的颜色无关；它带正电荷，能协助携带电流通过溶液，而金属却呈中性。

腐蚀的电化学过程涉及金属变为离子和离子变为金属或气体。当金属变为离子时，即发生了腐蚀。所以，腐蚀的电化学过程就是这样简单。

电化学理论

电子是物质的最小颗粒，几乎没有重量，却带负电荷。电子用字母e表示，是所有原子的组成部分，但它无法单独存在。当某个原子失去一个或若干个电子时就变为离子。这可用下式表示，式中Fe代表铁原子：



Fe⁺⁺是铁离子。铁原子失去两个电子，而重量基本不减，但是，离子的特性变得与原子

的特性极不相同。上面已列举过一些这类差异。式(1)是铁锈蚀时的基本腐蚀过程，同样的式子适用于其他金属。然而，式(1)表达的变化是不会单独发生的。在此，引出下一议题：电解池。

电解池

只要将两种金属（或一种金属与碳棒或石墨棒）一起浸没在水里，两金属间就会建立起电压。除非两金属绝对相同或者水是绝对纯的才是例外。如果水里溶有某种盐或酸，电压就较大，如果两金属差异很大，也会产生较大的电压。例如，锌-铜组合产生的电压就比铸铁-铜组合产生的电压大。尽管这个电压概念比较抽象，但它是由自然提供的重要的力。对这样一个力，人们是无能为力的，就和对地心引力无能为力一个样。

称作电极的两种金属一并浸入称作电解质的导电液中，就构成了一个电解池。如果此电解池自然产生电压，就叫做伏打电池或原电池。常用的干电池都是伏打电池。

如果用一根导线将两个电极连接起来，就会有电流流过此电路，电流经由导线，通过称作阳极的那个电极进入电池，流过电解质，在称作阴极的另一个电极离开电解质，再返回导线（见图1-1-1）。

伏打电池是腐蚀研究中令人关注的主题。

电解池有几项基本要点是需要记住的。当电流流经电池时，分别在阳极及阴极与电解质的接触面上，总会发生一些化学变化。它们对腐蚀控制有广泛影响，是很重要的。

许多情况下（但不是全部），阳极被耗损，形成离子，也就是说，被腐蚀了。如果阳极材料是铁或碳钢，那么实际情况总是如此。然而，假如阳极材料是碳棒或铂，阳极就不会被腐蚀掉。反之，阴极不受在其表面发生的化学变化的影响。通常，发生的化学变化是阴极上释放出氢或在阴极表面镀上一层金属，而这两种情况任何一种对阴极都无多大损害，如果阴极材料是铁或钢，则更是如此。

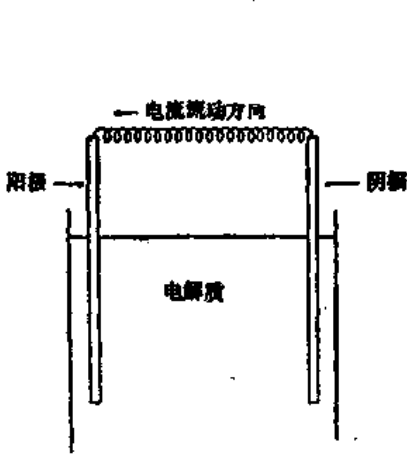


图1-1-1 简易电解池

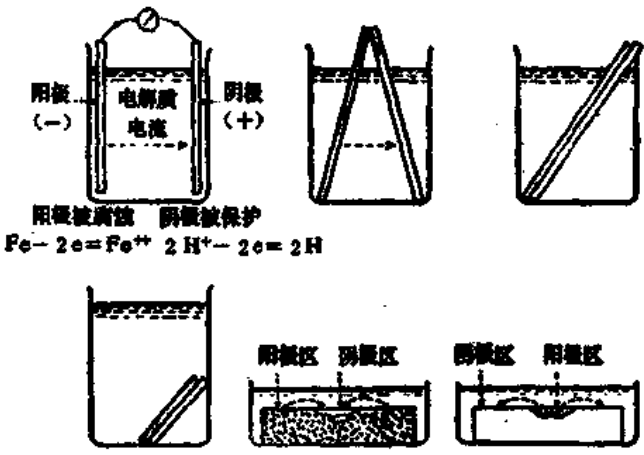


图1-1-2 电解池中阳极-阴极端组配示例

伏打电池不一定非由浸泡在同一电解质里的两种分隔开的电极来构成，图1-1-2就是在电学上与图1-1-1所示电池完全一样的各种组配方式。但是，从这些组配得不到可利用的电流，因为两电极直接接触，处于短路状态。尽管如此，化学反应仍在继续，电流从阳极流出，经由电解质到达阴极，再通过金属直接返回阳极。

注意正号(+)和负号(-)

凡是电池都能恰当地标明电极的正负。可是对许多人来说，这些符号却是复杂难辨的。某些情况下，阳极为负，阴极为正；而在另一些情况下，正好相反。尽管有一些区分正负号

的法则，但有时也难以弄清该遵循哪条法则。

因此，改用术语“阳极”和“阴极”来讨论，就不易混淆了。因为任何条件下，所有电池中，电流总是从阳极经由电解质流到阴极的。

所有直流伏特计、毫伏计、安培计和毫安计的接线柱都标明正（负）号。电流总是从标有正号的接线柱进表，并从另一可能标有负号的接线柱离表。这就直截了当解答了电路中电流的方向问题（图1-1-3）。

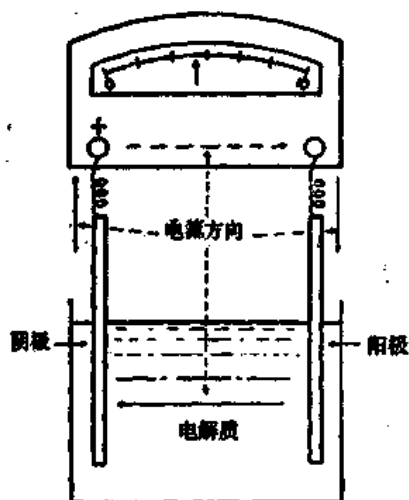
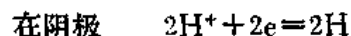


图1-1-3 所有直流表中，电流从正接线柱进表，这就解答了电流方向问题

基本腐蚀反应

钢或铁被腐蚀时，总是有阳极、阴极、电解质和回路。在阳极和阴极上的腐蚀反应分别为：



在阴极反应中， H^+ 代表氢离子， H 代表氢气。一滴普通自来水里包含有三万亿个氢离子，所以，只要有湿气，就无怪乎有氢离子。

腐蚀中的电解质是什么？

酸或盐溶液可成为良好的电解质，在这样的电解质中，腐蚀相当快。普通自来水或河水也导电，足以促成腐蚀行为。甚至雨水在穿过大气落下时，也可溶解足以使它导电的二氧化碳；若在工业区或沿海地区，雨水还可溶解各种各样的化合物而使其具有很强的导电性。

金属表面只需有层很薄的水膜就会发生腐蚀。也许这层水膜薄得难以觉察，但它确实作为电解质促成了腐蚀。例如，房檐下的一块铁是决不会淋湿的，可是它也锈蚀了，尽管不如淋湿时腐蚀得快，但经过几周缓慢的腐蚀后，终究会被觉察出来。

电极材料很重要

电极材料与腐蚀速度有重要的关系，因为它们对腐蚀电池的电压有明显影响。电化学家按照金属形成离子进入溶液的先后顺序把金属排列起来，这就是众所周知的电动序，也称作电动势序。

电动序(Electromotive Series)

表1-1-1列出了一些常用金属的电动序,所列电压值是在一定条件下、特定的电解池内获得的。在此电解池中,表中所列金属为一电极,氢电极为另一电极。该表中氢电极电位任取为零。要求任何两种金属用来作为电极时产生的电压值,若两金属符号相同,应以较大的电极电位值减去较小的电极电位值;两金属符号相反,则将两个电极电位值相加。

表1-1-1 电 动 序

电 极	标准电极电位, 伏特
钠	-2.712碱金属端即阳极端
镁	-2.34
铝	-1.67
锌	-0.76
铬(三价)	-0.71
铁(二价)	-0.440
镍	-0.250
锡	-0.136
铅	-0.126
氢	0.000
铜(二价)	+0.345
铜(一价)	+0.552
银	+0.800
铂	+1.2
金(一价)	+1.68 贵金属端即阴极端

电动序说明了许多事

表1-1-1上部所列材料比较容易溶于溶液中;钠会自然、迅速地与水结合在一起。顺表自上而下,金属的这种特性逐渐减弱,铂以下金属就不再溶解(即不再腐蚀),即使在强硝酸里也不溶解。一般说来,金属被腐蚀的趋势随电动序自上而下减弱。

当两种不同的金属用作伏打电池中的电极时,处于电动序中较高位置的金属为阳极,会被腐蚀;而另一种金属为阴极,通常不受损坏。而且,两种金属在电动序中相距越远,电解池的电压就越大,腐蚀趋势也就越强烈。

一种金属可置换溶液中电动序比它低的另一种金属。例如,将一块铁或镍放入硫酸铜溶液里,铁和镍就会置换出溶液中的铜,铜会沉积在铁或镍块上成为一层金属镀层。这种现象叫做浸镀。

谨慎运用电动序

在电动序中给定电压的实验条件,包括电解质的性质、浓度和温度都是明确规定的,偏离了这些规定条件,就会得出不同的电压值。

例如,假若所用电解质的浓度比规定的浓度低,所得电压值就会偏向电动序表的碱金属端。比如溶液中的铜离子浓度相当低,所得铜的电压值就会移向锌或移向电动序中比锌更高的位置。

反之,如果锌里含有0.01%的锡,那么它的电压值就会沿电动序表向下偏移,甚至比表中铁的电压值还要低。假如将纯锌及其溶液加热到接近沸点,也会出现类似情况。因此,电极的实际电压值将随电极类型、电极中所含合金、溶液种类、溶液温度和浓度而异。

上述举例说明,实际得到的电极电位总是不同于标准电位,因而可能作出错误的判断。

若在不同于标准条件的条件下仍强求采用标准电极电位，就会造成很大的错误。

电动序表的价值在于懂得本表的全部意义及其局限性的腐蚀工程师能参照本表去规划与设计装置，使腐蚀程度减到最小。就是新手也能从本表学得一些基本原理，并借助本表在工作中取得成效。

同样要注意正、负符号

表1-1-1所示电动序中，氢以上的金属，电极电位都标有负号；而氢以下的金属，电极电位都标有正号。这是人为给定的。表1-1-2中所列的是从电动序表里选出几种金属和氢以不同形式的排列。但难以肯定一种排列较另一种排列更好。表1-1-2中A行的排列顺序与表1-1-1相同；B行采用与A行相同数字，但符号相反；C行与A行相似，但排列顺序被上下颠倒过来了；D行则以金电极取代氢电极作为零点。

表1-1-2 单一电极电位的几种排列形式

A		B	
钠	-2.71伏	钠	+2.71伏
锌	-0.76	锌	+0.76
铁	-0.44	铁	+0.44
氢	0.0	氢	0.0
铜	+0.35	铜	-0.35
金	+1.68	金	-1.68
C		D	
金	+1.68伏	钠	+4.39伏
铜	+0.35	锌	+2.44
氢	0.0	铁	+2.12
铁	-0.44	氢	+1.68
锌	-0.76	铜	+1.33
钠	-2.71	金	0.0

A行是腐蚀工程师普遍采用的，本文用的也是这种排列形式。一些化学家爱用B行排列形式。A、B两者有些共同点。还有人爱将镁置于电动序中铁的上方，或将金置于铜的下方，这些对A、B两种排列形式都适用。然而，就电特性而言，所谓镁比铁更负的说法若按A行排列无疑是对的，若按B行排列就是错的。因此，这样的说法会混淆不清。

C行所示排列形式尚未采用，希望以后也不采用，因为若按此排列会使结果混淆不清。D行代表了几十种可用的其他形式，为避免混淆不清，均可忽略不用。

要摆脱所有可能发生的混淆，有两条原则有助于保持清楚思路。其一，不管是所示的A、B、C、D行排列，还是几百种别的排列形式，任何两种金属间的电位差都是不变的，这种固有特性是任何人也改变不了的。其二，不管采用何种排列形式，表中包含钠、镁等金属的一端称为碱金属端（因为钠、镁等是碱金属），另一端称为贵金属端（金、银等是贵金属），这是合理的。

因此，本文中，就电特性而言，不说镁比铁更负，或金比铁更正，但可以说镁比铁更具碱性，或金比铁更“贵”。如果避而不用C行排列形式，就能恰当地说，电动序中，镁在铁的上方。并且，靠近碱金属端的金属对其下方的金属呈阳极特性；相反，靠近贵金属端的金属对其上方的金属呈阴极特性。

作了上述解释后，想必听到或读到有关电极电位的说明时，就不致混淆不清了。以上述解释为指南，遇有误用术语或用得不严格时，也容易辨明对错。

腐 蚀 电 池

腐蚀形成过程中少不了有被腐蚀的阳极或阳极区、电解质、不被腐蚀的阴极和回路。实际上, 这些组成部分在腐蚀问题中从未安排在同一纯电池内。通常, 腐蚀电池的存在只是整体结构的一个组成部分, 是难以辨认出来的。但是, 不管腐蚀电池外观、形状如何, 总是必须有阳极、电解质、阴极和回路这几部分。一根钢管连接一根铁管, 管里装上水, 这就满足了腐蚀电池的全部要求; 同样, 将一块铜渣嵌入一块钢里, 暴露在湿气中, 也满足了腐蚀电池的全部要求。

有两类腐蚀电池

在此, 仍借用腐蚀电池的几个基本组成部分: 阳极、电解质(或称腐蚀环境)、阴极和回路来讨论。为了在两个电极之间得到一个电位差, 还必须具备下述一项或全部条件: (1) 电极必须不相同; (2) 两个电极所处的环境必须不同。只具备其中一个条件就会产生电位差; 当两个条件都具备时, 有时, 产生的电位差会比只具备一个条件时更大些; 有时反而比只具备一个条件时还要小, 此时两个条件互相抵消。下面将比较全面地探讨这些条件。

电极不同引起的腐蚀

1. 两种不同金属相接触 当用作电极的材料十分不同时, 如两种金属在电动序中相距很远时, 它们之间产生相当大的电位差, 腐蚀也相当快。

上文提及, 一根铜管连接一根铁管, 管内装有普通自来水。钢管是阳极、被腐蚀, 铜管是阴极, 管内的水是电解质。如果这根钢管埋在地下, 土壤水分成为电解质, 此时, 钢管不仅内壁腐蚀, 外壁也被腐蚀。

另一实例是图1-1-4所示钢质给水管道上装有一个黄铜截流阀。黄铜阀是阴极, 钢管是阳极并被腐蚀。

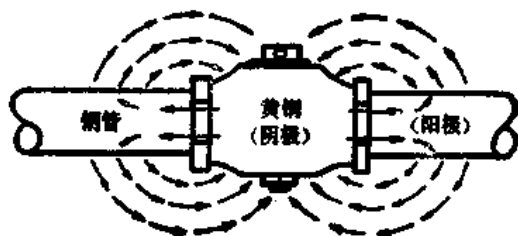


图1-1-4 黄铜截流阀对于钢管为阴极, 加快钢管的腐蚀

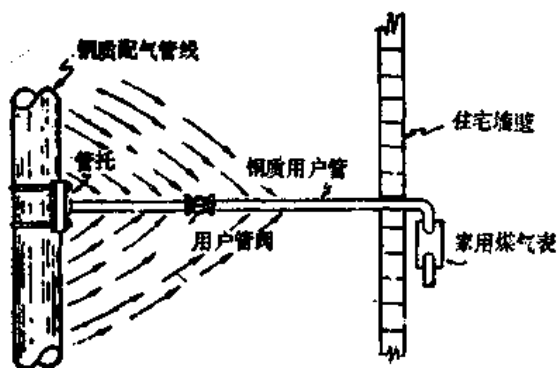


图1-1-5 铜质用户管对于钢质配气管为阴极, 促使钢管腐蚀

还有一例如图1-1-5所示, 铜质用户管与钢质配气管道相接, 此种情况下, 以牺牲钢管为代价保护了铜管。

如果两种金属在电动序中紧挨着, 其间产生的电位差很小, 有时该电位差小得不足以产生一股电流, 因而也就不会发生腐蚀。作为一条准则, 电动序中相距甚远的两种金属不宜连接在一起。为此, 将电动序中的金属分组搭配, 供安全选材用。表1-1-3列出了分组情况。

通常, 就腐蚀与安全而论, 任何一组中的金属可与同组中的其他金属连接起来。这两种金属之间会产生电位差, 但这个电位差很微弱, 还不足以促成任何能够觉察出来的电偶腐蚀。然而, 若一组中的金属与另一组中的任何一种金属相接, 就非常有可能发生电偶腐蚀, 并且,

表1-1-3 金属和合金的电偶序

被腐蚀端 (阳极性, 即贱金属端)

镁
 镁合金
 ↓
 锌
 铝2S
 ↓
 镉
 铝17S1
 ↓
 钢或铁
 铸铁
 ↓
 铬铁 (活态)
 耐蚀镍铁
 ↓
 18-8铬-镍-铁 (活态)
 18-8-3铬-镍-钼-铁 (活态)
 ↓
 哈斯特洛依合金C
 铅-锡钎料
 铅
 锡
 ↓
 镍 (活态)
 因康镍合金 (活态)
 ↓
 哈斯特洛依合金 A
 哈斯特洛依合金 B
 ↓
 黄铜
 铜
 青铜
 铜-镍合金
 钛
 蒙乃尔合金
 ↓
 银钎料
 镍 (钝态)
 因康镍合金 (钝态)
 ↓
 铬铁 (钝态)
 18-8铬-镍-铁 (钝态)
 18-8-3铬-镍-钼-铁 (钝态)
 ↓
 银
 石墨

被保护端 (阴极性, 即贵金属端)

假如这两种金属在表中相隔越远, 腐蚀趋势就越强烈。

可惜, 在许多工业组合中, 铁或钢都为阳极并将被腐蚀。表1-1-4所示阳极-阴极的组合, 只有在表的最后四组中铁为阴极, 因而铁受到保护, 免于腐蚀。

有时, 如图 1-1-6 所示, 一截新管子焊接



图1-1-6 一截新管子焊接到旧管子上时, 新管子必定为阳极

表1-1-4 腐蚀趋势

伏 打 电 偶 对	
在腐蚀过程中, 阳极区被耗损; 即被腐蚀; 阴极区保留不受损害	
阳 极 区	阴 极 区
钢	渗碳体
铸铁	石墨片
铁	铁的硫化物
铁	硫
铁	铅
铁	铁的氧化皮
铁	黄铜
铁	铜
铁	蒙乃尔合金
铁	镍
铁	锡
铁 (未渗氮的)	铁 (渗氮的)
铁	氢
铁 (在流动电解质中)	铁 (在静止电解质中)
扭曲变形的金属	未扭曲变形的金属
铝	铁
镉	铁
锌	铁
镁	铁

到一根旧管子上时,新管子总为阳极而被腐蚀。

值得注意的是,上述阳极-阴极的组合并非固定不变的。环境的变化就会打乱这一顺序。例如,接近沸点时,锌-铁组合情况就相反。

在加工过程中,铁的氧化皮会被嵌入管子表面,如果氧化皮是一种与管壁不同的金属,就会发生作用。由表1-1-4可见,铁对氧化皮来说为阳极。因此,电流将从铁(阳极)流出,经由土壤中的水分到达氧化皮区,再沿管子金属返回。

2. 不同的热处理 如果两块类似钢材连接在一起,一块经过回火,一块经过退火,回火的钢块对于退火的钢块为阳极。

3. 刮痕或磨损 如果一块金属上有刮痕或磨损,有刮痕或磨损的部位对于其周围的部位为阳极。

4. 不均匀变形 通常,扭曲变形部位对于未扭曲变形部位为阳极。管钳的钳口咬入管子表面时,这个变形部位将发生锈蚀,因为对于周围的部位它是阳极。钉子的平端和钉子尖部对于钉子本体为阳极。

金属表面还有一些别的能引起腐蚀的条件,虽然有些对于埋地腐蚀来说并不重要,但为使讲述更加完整,不妨也列于此。

5. 晶体颗粒和基体组分的差异 在许多合金中,某种组分的晶体被其他组分的基体所包围,并且两相间有个电位差,但未能建立通用法则。当 CuAl_2 晶体处于 Cu-Al 合金基体中时,基体对于晶体为阳极,而 Mg_3Al_2 晶体对于周围的 Mg-Al 合金基体为阳极;反之,当 MnAl_6 晶体处于 Mn-Al 合金基体中时,两相间并没有什么电位差。

6. 晶界 在所有金属中有晶粒与晶粒间的边界。通常,晶界对于晶粒的主体部分为阳极。

7. 晶粒大小的差异 金属晶粒大小永远是不一致的, 通常, 较小的晶粒对于较大的晶粒为阳极。

8. 粗糙表面 当一个粗糙的金属表面邻接一个比较光滑的金属表面时, 较粗糙的金属表面对于较光滑的金属表面为阳极。

9. 不同的曲率 在表面弯曲的金属上, 凸起较高的表面对于凸起较低的表面为阳极。

这些例子说明不仅是两种不同材料可以引起腐蚀, 而且其他情况下也会引起腐蚀, 但前者是更为重要的。

电解质的不同引起的腐蚀

在某些情况下, 金属表面的各部位可能都均匀一致, 这样, 在其本身不存在阳极区或阴极区 (尽管这种情况极少见), 然而, 与金属接触的电解质不同时也能引起腐蚀。

1. 电解质的组成不同 洒在地上的电池酸液渗入地下可能危及管子, 使一截管子与酸液接触, 而距此不远处可能是中性地下水。这样, 将使两管段之间产生电位差, 引起腐蚀。埋地管道回填时, 旧灰渣可能倒在管子某一部位上, 而附近可能是“干净”土, 这造成土壤组分湿度的差别, 引起管子腐蚀。一条长距离管道, 其中一部分可能穿过砂壤土, 而离它不远处, 可能管子埋在粘土中。例如, 在阿巴拉契亚地区 (Appalachian), 埋入粘土中的管段对于埋入砂壤土中的管段为阳极, 这种情况几乎无一例外。

2. 电解质的浓度不同 与同一构筑物接触时, 同类电解质可能有不同的浓度。与较稀的接触的那部分金属为阳极区并被腐蚀。

3. 含氧浓度不同 电极周围的含氧浓度对腐蚀影响极大。含氧浓度较低的那一部分为阳极区。

4. 温度不同 如果构筑物某一部分的温度不同于另一部分的温度, 温度较高的那部分对于温度较低的那部分为阳极区。

5. 电解质移动情况不同 如果一个构筑物受到不同速度移动的电解质的影响, 如图1-1-7所示, 受到移动速度较高的电解质的影响的那部分为阳极区。

6. 照明不同 就地下构筑物的腐蚀而论, 照明不同, 关系不大。但就总的腐蚀研究而论, 较暗的部位对于较亮的部位为阳极。

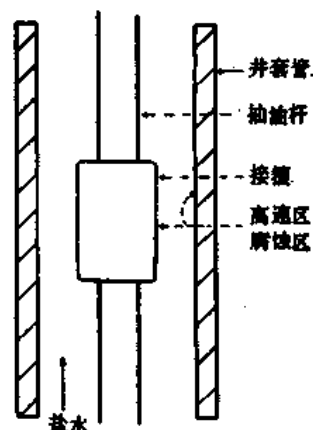


图1-1-7 在液流速度较高部位的金属为阳极

以上讨论了两组引起腐蚀的条件。前一组中电极不同, 后一组中环境不同。已列举了十五个例子能产生伏打电池, 因此能引起腐蚀。虽然这些例子比较重要, 有一定代表性, 但也许只占可能发生的事例的一半。这些事例有许多能同时起作用, 它们有的在一起起作用, 加快了金属的腐蚀; 而有些在一起可能互相抵消, 减缓以至避免了腐蚀。

为什么单一金属也会被腐蚀?

在描述腐蚀电池时, 曾提到两种电极, 一种是被腐蚀的阳极, 另一种是受到保护的阴极。那么为什么全部处于均一环境中的单一金属还会被腐蚀?

这是因为实际上所有金属都有无数细微的阳极阴极区, 它们构成局部的电偶对。湿气存在时, 腐蚀就开始了。这些区域可能非常小, 甚至只有在显微镜下才能看清。这些区域存在的差异往往是由于金属中杂质的偏析, 或由于铁的氧化皮的附着, 或由于加工或无意中引起

的应变所造成的。

许多腐蚀情况中，金属的某一小块区域对于邻近区域可能为阳极区，而对于另一区域可能为阴极区。并且，电位可能连续发生变换，从而使这些区域从阳极区变为阴极区，以及再重新变回来。这就可以解释为什么单独一块金属会产生相当均匀的腐蚀。另一种情况下，某一区域为阳极区，而且始终处于腐蚀过程中，这一区域会不断耗损，最终会在构筑物上形成腐蚀穿孔。

有时还会提出这样的问题：如果一块金属绝对纯，也就不存在偏析，倘若没有应变，这块金属还会被腐蚀吗？纯金属能够被腐蚀。但是，如果没有所含杂质的偏析，也没有应变，并排除了某些腐蚀起因，这块金属只会受到非常缓慢的腐蚀，甚至完全不被腐蚀。

必须说明，即便最纯的金属也依然有晶粒和晶界，上文已提到了它们对腐蚀的影响。一种合金可能有不同的结晶相，它们是合金的基本组成部分，因此不是杂质，但这些晶体可能有不同的电位。

而且，“纯”钢是由铁素体及具有不同电位的渗碳体晶体构成的，铸铁里含有铁晶体和片石墨。即使金属只有一种晶体，如纯铁，不同的晶体面也有不同的电位。

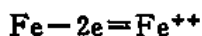
因此，几乎找不到使任何金属避免产生阳极区和阴极区的机会。幸好，在某些场合，阳极区和阴极区之间形成的电位还不足以使一股电流流动，所以没有发生腐蚀。这就引出下节讨论的主题——极化作用。

极化作用

每当电流流过电池中的电解质时，在与电解质接触的电极表面上总会发生化学变化。这些变化干扰电极上的单一电极电位，并使其与电流开始流动前不同。在原电池中（这里包括腐蚀电池），阳极上发生的变化使其电位沿电动序向下移动；阴极上，这个变化使其电位沿电动序向上移动。因此，两个电极的电位互相靠近，两者间的差值不断减小。这种电位的变化就叫做极化作用。

还能以另一种方式来描述极化作用：每当电流流过电解池在电极上发生化学变化时，往往会导致建立一个电位方向与主电池电位方向相反的新的伏打电池，这个新的反向电位就是极化作用。极化作用电位总是与电池的主电位相反，它决不会起到增强主电位的作用。

再进一步仔细观察铁被腐蚀时在电极上发生的一些变化。铁被腐蚀时，阳极上的反应是：



也就是说，形成的铁离子趋向于改变阳极上的电位，使它向贵金属方向偏移，并且，铁离子浓度越高，极化作用就越大。

在阴极上，通常反应是：



阴极表面附近的氢离子变成了气态氢不再成为离子，使氢离子浓度降低了。在阳极，极化作用是由阳极表面上铁离子的总量增多而产生的；而在阴极，极化作用是由阴极表面上氢离子的总量减少而产生的。氢气在阴极表面上聚集，比氢离子浓度的变化重要得多。至少在电解过程中，它有将阴极表面变为氢表面的作用，产生一个非常明显的反电位即极化作用。

可借助图1-1-8来说明极化作用。图中水平线代表电位。在没有电流流过时，A点代表阳极上的电位，C点代表阴极上的电位。电池的电位用两点间的距离h表示，称作平衡电位或平衡电位。如果电流开始流过电池，阳极上的电位变到新的位置A'，这个变化表示阳极区极化作用。