

高等学校教材

石油化工设备腐蚀与防护

杨启明 李 琴 李又绿 编著

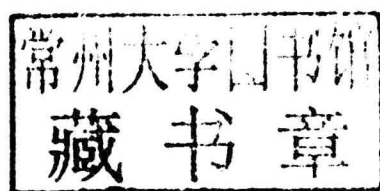


石油工业出版社
Petroleum Industry Press

高等学校教材

石油化工设备腐蚀与防护

杨启明 李 琴 李又绿 编著



石油工业出版社

内 容 提 要

本书重点介绍了有关金属腐蚀与防护的基本知识,对近年来迅速发展的非金属材料腐蚀与防护作了简要的叙述,同时兼顾了油气储运工程对石油天然气工业中腐蚀与防护的特殊需要。

本书是机电工程和油气储运工程专业本科生的教材,也可作为材料科学等专业本科生的教材和相关工程技术人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

石油化工设备腐蚀与防护/杨启明等编著.

北京:石油工业出版社,2010.4

高等学校教材

ISBN 978-7-5021-7632-7

I. 石…

II. 杨…

III. ①石油化工-化工设备-腐蚀-高等学校-教材

②石油化工-化工设备-防腐-高等学校-教材

IV. TE98

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 016898 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523580 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 中国石油报社印刷厂

2010 年 4 月第 1 版 2010 年 4 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 16

字数: 405 千字

定价: 24.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

腐蚀科学是研究材料在环境作用下的破坏机理及防护的一门学科。它涉及的领域很广，与之交叉的学科较多，是一门正在不断发展的科学。

本书在已出版的《工业设备腐蚀与防护》（杨启明等，石油工业出版社，2001）教材的基础上，又收集了大量的资料，根据科技发展的现状及新技术、新工艺在本学科中的应用，结合近期教学和科研的成果，进一步充实与完善了相关内容。

本书重点介绍了有关金属腐蚀与防护的基本知识，对近年来迅速发展的非金属材料腐蚀与防护作了简要的叙述，同时兼顾了油气储运工程对石油天然气工业中腐蚀与防护的特殊需要。针对机械学科中“过程装备与控制工程”专业和其他专业的要求，在腐蚀理论部分，注意了理论与实践的联系，重点突出了在石油化工工业设备腐蚀与防护中的应用，同时介绍了常见设备结构设计中应注意的防腐蚀问题，以达到能够分析常见的腐蚀现象和提出正确防护措施的基本要求。由于篇幅的限制，对某些具体的腐蚀问题没有作进一步深入详尽的论述，也没有全面分析耐腐蚀材料和对腐蚀试验方法的介绍。

本书是机电工程和油气储运工程专业本科生的教材，也可作为材料科学等专业本科生材料和相关工程技术人员的参考用书。

本书的第一章、第二章、第三章、第四章由杨启明编写，第五章、第六章、第七章由李琴编写，第八章、第九章由李又绿编写。

本书的编写工作得到了西南石油大学机电工程学院、石油工程学院领导和多位老师的亲切关怀与帮助，在此表示衷心的感谢。西南石油大学刘清友和四川大学阎康平在本书的编写过程中提出了不少宝贵的意见与建议，并在完稿后全面细致地审查了本书，在此谨致以诚挚的谢意。

由于编者的水平有限，书中谬误在所难免，热切希望读者批评指正。

编 者
2009 年 6 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 腐蚀与防护的任务及研究内容	1
第二节 腐蚀的定义及分类	2
思考题与习题一	5
第二章 金属腐蚀的主要类型	7
第一节 全面腐蚀	8
第二节 常见的局部腐蚀	10
思考题与习题二	34
第三章 金属电化学腐蚀的基本原理	37
第一节 金属电化学腐蚀的趋势	37
第二节 金属电化学腐蚀的热力学过程	41
思考题与习题三(1)	48
第三节 金属电化学腐蚀的动力学作用	48
思考题与习题三(2)	56
第四节 氢腐蚀与氧腐蚀	57
思考题与习题三(3)	67
第五节 石油天然气采输与加工中的特殊腐蚀	68
思考题与习题三(4)	102
第六节 金属的钝化	103
第七节 腐蚀极化图及应用	106
思考题与习题三(5)	113
第四章 电化学保护及应用	115
第一节 概述	115
第二节 阴极保护	117
第三节 阴极保护的应用实例	127
第四节 阳极保护	135
第五节 阳极保护的应用实例	141
思考题与习题四	143
第五章 金属在不同环境下的腐蚀	144
第一节 自然环境下的腐蚀	144
第二节 金属在干燥气体中的腐蚀	159
第三节 其他环境因素引起的腐蚀	168
思考题与习题五	173
第六章 非金属材料腐蚀	174
第一节 非金属材料腐蚀的分类	174

第二节 非金属材料腐蚀的一般特征·····	174
第三节 环境因素对非金属材料腐蚀的影响·····	178
思考题与习题六·····	180
第七章 设备的防腐蚀设计及工艺·····	181
第一节 耐腐蚀材料的合理选用·····	181
第二节 设备的防腐蚀设计·····	182
第三节 制造加工工艺对腐蚀的影响·····	188
第四节 化工生产中不同工艺流程对腐蚀的影响·····	188
思考题与习题七·····	190
第八章 储运工程腐蚀控制方法·····	191
第一节 正确选用金属材料 and 合理设计金属结构·····	191
第二节 缓蚀剂·····	193
第三节 表面保护覆盖层·····	198
思考题与习题八·····	202
第九章 储运工程中金属腐蚀的特点及防护方法·····	203
第一节 地下管路腐蚀特点和防护方法·····	203
第二节 油田金属腐蚀与防护·····	227
第三节 气田集输系统的腐蚀与防护·····	229
第四节 金属油罐的腐蚀与防护·····	241
思考题与习题九·····	246
参考文献·····	247

第一章 绪 论

第一节 腐蚀与防护的任务及研究内容

金属的腐蚀与防腐蚀问题与现代科学技术发展和人民生活息息相关,腐蚀是国民经济的大敌。它使宝贵的材料变为废物,使生产和生活设施过早地报废,造成生产的停顿,产品或生产的流体如石油、天然气等的流失与泄漏,污染环境,引起火灾,甚至发生爆炸,造成人员伤亡或死亡,给国民经济造成巨大损失,给个人和家庭带来巨大的悲痛,同时,也将影响新技术的发展。其原因在于:几乎所有金属材料都是在一定环境中使用,其使用量的90%以上是钢铁,而金属材料在使用过程中受环境的作用,往往随时间的延长而逐渐会发生损毁或性能下降,这种作用通常称之为“腐蚀”或“老化”。金属腐蚀的问题十分严重和普遍,据统计,全世界现存的金属设备每年的腐蚀率大约为10%左右,因腐蚀所造成的损失则高于7000亿美元。

据英国1970年统计,每年由于腐蚀所带来的损失高达国民生产总值的3.5%左右,而其中约三分之一(当时价值约为13.5亿英镑)可以通过运用现代先进的防腐蚀的科技手段加以克服。美国1975年因腐蚀而造成的损失为700亿美元,占当年国民生产总值的4.2%。在我国,每年由于腐蚀造成的损失可能高达数百亿元,包括上百万吨的钢材和各种灾难性事故所造成的损失。在石油化工企业中,腐蚀造成的损失所占的比例更大。其原因在于:目前世界上工业设备的绝大部分是由钢铁所构成的,而这些设备,如大型桥梁、钢轨、车辆、石油化工生产设备、储罐、厂房等都是在易于生锈的大气中使用,因而腐蚀是难以避免的。据估计,因大气腐蚀的金属约占材料总腐蚀损失量的一半以上,随着大型工程、核电站、石油化工与城市建设的发展,大量的油、气、水管、电缆及其他金属构件埋入地下,因此由土壤造成的腐蚀损失也十分可观,而这些损失往往在出现漏油、漏气、火灾、爆炸等事故时才发现,现代海洋工程中金属使用量的80%也是钢铁,而在海洋中的钢铁腐蚀速度约十倍于大气中的腐蚀速度。随着海洋石油天然气的开发,海上交通、港口建设的发展,如何加强海洋腐蚀与防护问题已成为世界各国面临的重大问题,我国海岸线长达一万八千多公里,加强腐蚀与防护问题更是十分突出。产生腐蚀的各种环境与其影响因素如图1-1所示。

腐蚀常常造成:装置开工周期缩短,引起爆炸、着火及人身伤亡事故;停工停产;缩短使用寿命,导致装置和设备过早报废;产品和物料流失;产品质量低劣;污染环境,同时也直接或间接影响新技术的正常开发。随着工业的发展,如不采取必要的措施,腐蚀所带来的损失将越来越严重。据统计,一个工业发达国家平均每年由于金属的腐蚀所造成的直接损失就占全年国民生产总值的4%左右,间接损失(如停工减产或对环境的污染等)则更大。所以,减轻腐蚀所带来的危害是国民经济各部门和工矿企业所共同关心的问题。特别是在石油天然气化工领域,这一问题的影响尤为严重。由此可见,材料的腐蚀遍及经济与生活的各个领域。努力克服腐蚀造成的危害是广大工程技术人员所面临的紧迫任务。

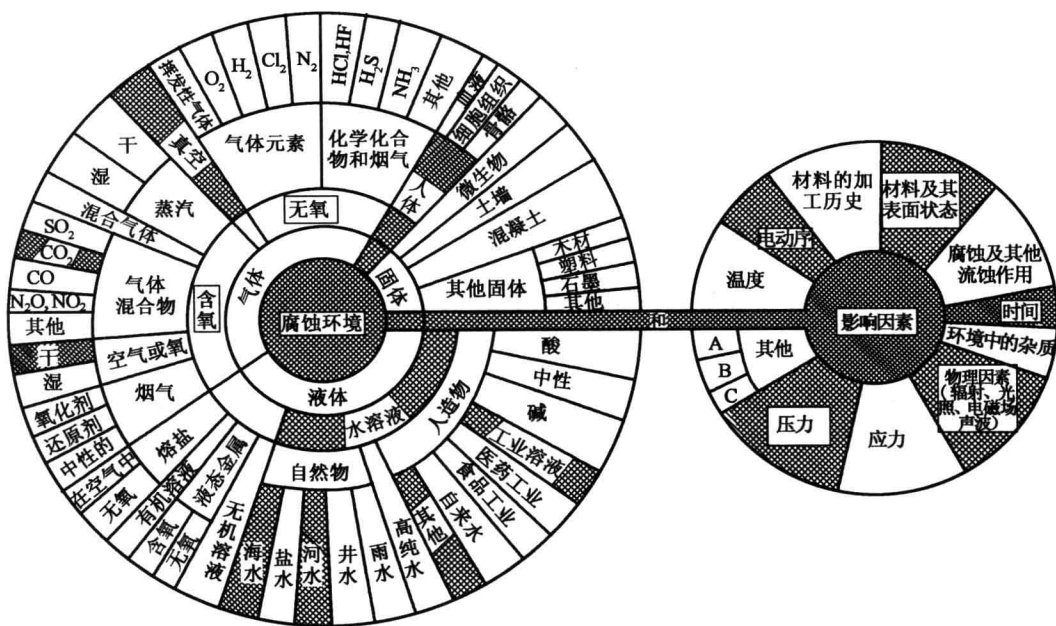


图 1-1 产生腐蚀的各种环境和影响因素

近几十年来，国内外腐蚀与防腐蚀科学技术取得了显著的成果。据国内外有关部门和专家估计，如果将现在已取得的腐蚀与防腐蚀的科学知识加以普及推广，至少可使设备的腐蚀损失减少 30% 左右。

随着现代腐蚀科学技术的迅速发展，新的防腐蚀技术不断涌现，加上我国腐蚀科学知识的不断普及，进一步把已取得的成熟的防腐蚀科学技术在各个领域进行推广应用，不仅对我国现代化建设发展意义深远，而且还将成为节约能源，保护资源，减少污染，减少灾害隐患，提高社会、经济和环境效益的有效途径之一。

在腐蚀的防护中，对腐蚀的监测是控制腐蚀发展的一项有效而可靠的方法，采用腐蚀监测技术，不仅能提高经济效益，还可获得其他的潜在收益。随着石油天然气生产现代化的日益进步，生产装置越来越趋于向一体化的方向发展，一个简单的设备甚至零件发生意外损坏，都可能给生产甚至企业带来巨大的经济损失。随着人们市场经济观点的逐渐树立，经济观点的意识日益增强，加之对人身安全的关注和对环境问题的认识不断深化与提高，对腐蚀进行监测以减轻其危害已受到各方面的关注。

与此同时，有关防腐蚀的设计工作也随之发展起来，对设备的腐蚀预防与防护都起到了良好的作用。

第二节 腐蚀的定义及分类

一、腐蚀的定义

广义的腐蚀是指材料与环境间发生的化学或电化学相互作用而导致材料功能受到损伤的现象。狭义的腐蚀是指金属与环境间的物理—化学相互作用，使金属性能发生变化，导致金

属、环境及其构成系功能受到损伤的现象。由此可见，所谓腐蚀，是指材料在环境的作用下引起的破坏或变质的现象。它包括化学腐蚀和电化学腐蚀机理两大类。

化学腐蚀是根据化学的多相反应机理，金属表面的原子直接与反应物(如氧、水、酸)的分子相互作用。在反应过程中，金属的氧化和氧化剂的还原是同时发生的，电子从金属原子直接转移到接受体，而不是在时间或空间上分开独立进行的共轭电化学反应。因此，化学腐蚀即指材料表面(常指金属表面)与非导电液体或气体等介质接触时，两者间发生相互作用，但不伴随电流产生。

金属和不导电的液体(非电解质)或干燥气体相互作用是化学腐蚀的实例。最典型的化学腐蚀形式是气体腐蚀，也就是金属的氧化过程(与氧的化学反应)，或者是金属与活性气态介质(如二氧化硫、硫化氢、卤素、蒸汽和二氧化碳等)在高温下的化学作用。

电化学腐蚀是指材料表面(常指金属表面)与电解质溶液(酸、碱、盐的水溶液)接触时，两者的相互作用，此时发生氧化或还原反应，部分金属溶解的同时有电流的产生。

电化学腐蚀机理与纯化学腐蚀机理的基本区别是：电化学腐蚀时，介质与金属的相互作用被分为两个独立的共轭反应。阳极过程是金属原子直接转移到溶液中，形成水合金属离子或溶剂化金属离子；另一个共轭的阴极过程是留在金属内的过量电子被溶液中的电子接受体或去极化剂接受而发生还原反应。图 1-2 为铁的电化学腐蚀模型。

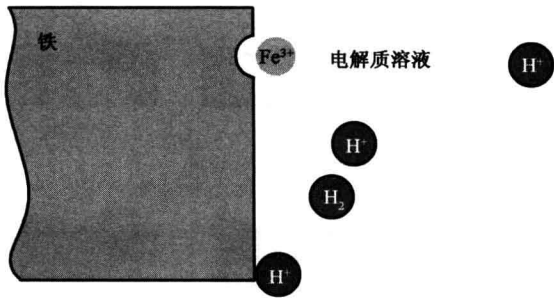


图 1-2 铁的电化学腐蚀模型

金属和合金的腐蚀主要是由化学或电化学作用所引起的。其破坏有时还伴随着机械、物理或生物的作用。单纯物理的作用所造成的破坏，如合金在液态金属中的物理溶解，仅是少数的例外。

对于非金属而言，破坏往往是由于直接的化学作用或物理作用(如氧化、溶解、溶胀等)引起的。

单纯的机械破坏并不属于腐蚀的范畴。

本书重点分析金属的腐蚀与防护，对常见的非金属腐蚀与防护也将进行简单的介绍。

二、腐蚀的分类

根据被腐蚀材料的差别，通常将腐蚀分为金属腐蚀与非金属腐蚀两大类。

1. 金属腐蚀的分类

金属在各种环境条件下，因腐蚀而受到的损伤或破坏的形态是多种多样的。根据金属腐蚀的形态，可将金属的腐蚀分为两大类：均匀腐蚀与局部腐蚀。据此又可划分为若干小的类型，如图 1-3 所示。

金属的腐蚀是互相联系、互相影响的，实际的腐蚀可能是多种形态的综合作用。从危害性的观点看，局部腐蚀的影响较全面腐蚀大得多。据调查，在化工设备的腐蚀破坏中，局部腐蚀约占 70% 左右，而且相当部分的局部腐蚀是突发性的或灾难性的，可能引发各种事故，甚至造成人身伤害或环境污染，因此必须特别注意这一类腐蚀。各类腐蚀破坏的形态如图 1-4 所示。

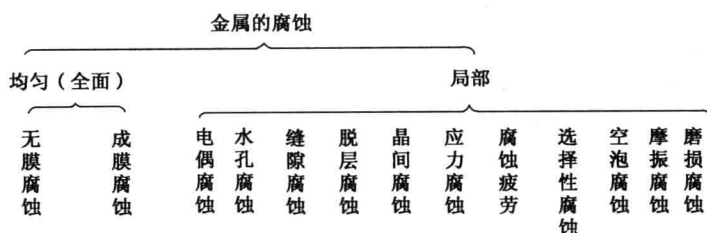


图 1-3 金属腐蚀的分类

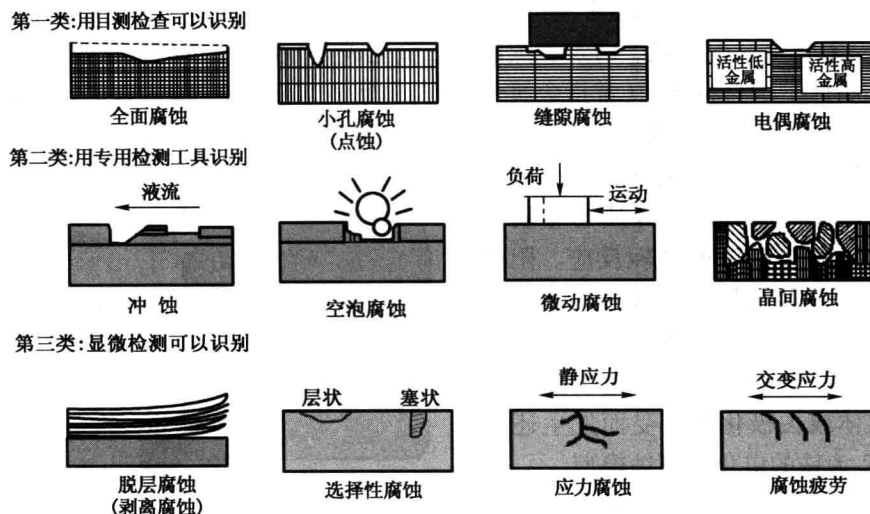


图 1-4 金属材料腐蚀破坏的各种形态

2. 非金属材料腐蚀的分类

非金属材料的种类很多，按其性质划分，可分为有机材料与无机材料两大类。按使用方法分，又可以分为结构材料、衬里材料、胶凝材料、涂料和浸渍材料等。由于工程中所用的材料常常是由多种材料的成分混合制成，例如玻璃钢等，因此上述分类的方法不是绝对的。非金属材料的常见腐蚀类型如表 1-1 所示。

表 1-1 非金属材料的常见腐蚀类型

材料类型	高分子材料	玻璃与陶瓷	混凝土
腐蚀类型或表现	化学氧化 水解 应力腐蚀（环境应力开裂） 生物腐蚀 辐照分解 热、光氧化分解 溶胀和溶解	水解 酸、碱侵蚀（溶解） 风化（溶解与水解浸析） 选择性腐蚀 应力腐蚀	溶解浸蚀（物理性溶解） 分解型腐蚀（化学作用） 膨胀型腐蚀（物理或化学作用）

1) 高分子材料腐蚀的分类

高分子材料的腐蚀通常称为化学老化。一般可将高分子材料的腐蚀分为：溶胀和溶解、化学氧化、应力腐蚀、渗透与扩散等。

2) 非金属无机材料的腐蚀

非金属无机材料很多，常见的有陶瓷、搪玻璃、玻璃钢、碳—石墨(如碳纤维及其复合材料、膨胀石墨)材料等。各种材料的性能根据工作环境的不同而有所不同，这些材料一般都具有较良好的耐腐蚀性。

非金属无机材料的腐蚀类型受多种因素影响，有溶解、胀裂、渗透后腐蚀基体金属等。由于非金属的腐蚀与环境的物理作用紧密相联，且条件不同，其表现形式也有区别。

此外，还有其他各种分类方法，如图 1-5 所示。

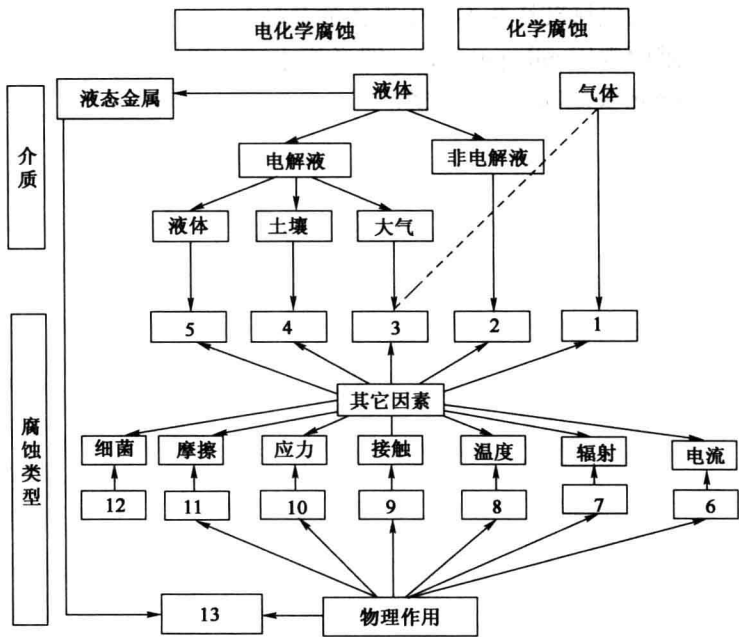


图 1-5 腐蚀的分类

1—气体腐蚀(氧化)；2—非电解液中的腐蚀；3—大气腐蚀；4—土壤腐蚀；5—电解质中的腐蚀；6—外部电流腐蚀；7—辐射加速腐蚀；8—高温腐蚀；9—接触腐蚀(电偶和缝隙腐蚀)；10—应力作用下腐蚀；11—磨损腐蚀(磨损、冲蚀、微动腐蚀等)；12—微生物腐蚀；13—液态金属腐蚀

有关各种金属腐蚀的类型、机理、主要影响因素和常用的防护措施，将在第二章分析；对非金属腐蚀的分析将在第六章中介绍。

思考题与习题一

1. 什么叫腐蚀？导致腐蚀发生、发展的机理主要分为哪几类？
2. 金属和合金的腐蚀主要是由哪些因素引起的？为什么？
3. 研究设备腐蚀与防护的目的、意义是什么？
4. 腐蚀有哪些危害？腐蚀的直接经济损失包括哪些方面？
5. 腐蚀的分类方法有哪些？为什么要从多种角度对腐蚀进行分类？按腐蚀形态可将腐蚀分为哪些类型？请用图示法给以说明。
6. 什么腐蚀现象属于化学腐蚀？什么腐蚀现象属于电化学腐蚀？它们的根本区别是什么？
7. 通过图 1-1，你对影响腐蚀的因素有何认识？你认为研究腐蚀问题涉及的学科内容

主要有哪些？

8. 在腐蚀的各种分类方法中，它们有何共同之处？

9. 什么叫均匀腐蚀？什么叫局部腐蚀？为什么说实际的腐蚀可能是多种形态的综合作用？

10. 为什么说对腐蚀的监测具有重大意义？

11. 学习本书的主要目的是什么？

12. 试举一生活中的实例分析说明影响局部腐蚀的主要因素有哪些。为什么？

11. 为什么说单纯的机械破坏并不属于腐蚀的范畴？

13. 国外英文文献中常用 mils per year，即毫英寸/年（记为 mpy），来作为腐蚀速率的单位，请导出该单位与 mm/a 之间的换算关系。

第二章 金属腐蚀的主要类型

如前所述,金属在各种环境条件下,因腐蚀而受到的损伤或破坏的形态是多种多样的。按照金属腐蚀破坏的形态可分为均匀腐蚀和局部腐蚀(非均匀腐蚀)两大类。而局部腐蚀又可分为区域腐蚀、点腐蚀、晶间腐蚀、表面下腐蚀等。材料或构件到底以哪种形式发生腐蚀破坏,取决于材料的成分、组织、构件的结构形式和外部的环境条件等因素。各种腐蚀破坏有其自身的特征和破坏机理,但是这些腐蚀破坏之间总是有着或多或少的联系。人们常常发现,在同一个腐蚀构件上,往往同时发生几种不同类型的腐蚀破坏。本章主要介绍金属腐蚀的主要类型、机理和相应的预防措施。

金属腐蚀的类型较多,其分类方法根据不同的需要也可以分为多种,主要有如下几种分类。

(1) 按腐蚀原理分。

- { 化学腐蚀
- { 电化学腐蚀

(2) 按环境和条件分。

- { 高温腐蚀
- { 大气腐蚀
- { 海水腐蚀
- { 土壤腐蚀
- { 工业水腐蚀
- { 湿腐蚀
- { 干腐蚀

(3) 按腐蚀破坏形态分。

- { 全面腐蚀 { 无膜腐蚀
- { 成膜腐蚀
- { 局部腐蚀 { 电偶腐蚀
- { 小孔腐蚀
- { 缝隙腐蚀
- { 脱层腐蚀
- { 晶间腐蚀
- { 应力腐蚀
- { 腐蚀疲劳
- { 选择性腐蚀
- { 空泡腐蚀
- { 摩振腐蚀
- { 磨损腐蚀

(4) 按石油天然气采输与加工中的特殊腐蚀分。



图 2-1 美国部分工业不同腐蚀形态所占百分比统计

石油天然气采输与加工工业中除了存在上述各种腐蚀类型外, 普遍存在且严重影响生产正常进程的腐蚀类型主要为硫化氢腐蚀、二氧化碳腐蚀和环烷酸腐蚀。这些腐蚀既表现出上述一些腐蚀的特性, 又具有其行业的特殊性, 因而本书专门加以分析研究。

国外通过对腐蚀损伤的统计, 得到了其在各种腐蚀中所占有的百分比, 如图 2-1 所示。

从以上腐蚀分类中可以看出绝大多数的腐蚀都属于电化学腐蚀的范畴。

下面根据腐蚀的破坏形态, 分别对上述主要的腐蚀类型加以分析说明。其余一些未分析的内容, 将在后面各章中分别进行描述或说明。

第一节 全面腐蚀

全面腐蚀又称均匀腐蚀, 所谓均匀腐蚀, 是指腐蚀发生在材料的全部或大部分面积上, 生成或不生成腐蚀产物膜, 如图 2-2 所示。这是危险性较小的一种腐蚀, 因为在全面腐蚀中, 金属以一定的速度被腐蚀介质所溶解, 金属结构逐渐变薄, 并在平面上逐步地使金属腐蚀并降低其各项性能。只要设备或零件具有一定厚度, 其力学性能因腐蚀而引起的改变并不大。不锈钢在强酸和强碱中可能呈现全面腐蚀。它包括无膜腐蚀与成膜腐蚀两类。

在全面腐蚀中, 均相电极(纯金属)或微观复相电极(均匀的合金)的自溶解过程都表现出这类腐蚀形态。但在生产上以后者较为普遍。如钢铁在大气、水溶液中的腐蚀等。

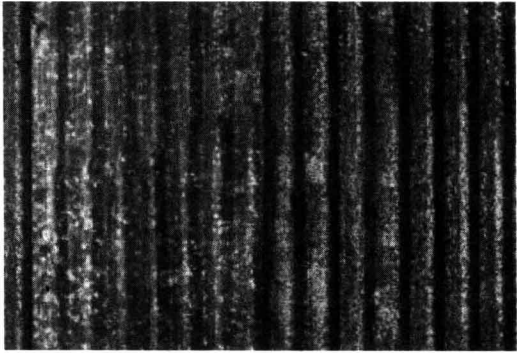


图 2-2 金属表面全面腐蚀后期形貌

全面腐蚀的特征是: 化学反应或电化学反应在整个或绝大部分材料表面均匀地进行, 腐蚀的结果使构件材料的表面变薄, 直至最后发生破坏。

全面腐蚀与摩擦学中的腐蚀磨损有一定的相似性, 其不同之处在于: 全面腐蚀基本上没有考虑机械作用的影响, 而在摩擦学的腐蚀磨损中则对机械作用加以了特别的关注。

一、无膜腐蚀

在均匀腐蚀过程中, 若无腐蚀膜产生, 将使腐蚀以一定的速度连续进行下去, 生成腐蚀化合物, 这是非常危险的。这种金属—环境的组合是没有实用价值的, 如铁或锌在盐酸中短期就会全部变成氯化铁或氯化锌就是一个众所周知的例子。除非选材上发生严重错误, 否则, 这种情况很少发生。

二、成膜腐蚀

若在全面腐蚀的过程中有腐蚀膜生成，这种腐蚀就叫成膜腐蚀。若生成的腐蚀膜极薄，且是钝化膜，例如不锈钢、钛、铝等在氧化环境中产生的氧化膜，通常具有较优异的保护性。

三、表示均匀腐蚀速度的方法

常用来表示均匀腐蚀速度的方法有三种。

1. 失重量表示法

采用失重量表示法的条件是：腐蚀产物能较容易从材料腐蚀表面清除下来。其计算公式为：

$$K^- = \frac{(G_1 - G_2)}{S \cdot t} \quad (2-1)$$

式中 K^- ——腐蚀的失重速度，单位为 $g/(m^2 \cdot h)$ ；

G_1 ——试样腐蚀前的质量，g；

G_2 ——试样腐蚀后的质量，g；

S ——试样的表面积， m^2 ；

t ——腐蚀时间，h。

2. 增重量表示法

在腐蚀产物能较好地附着于材料表面时，或者即使部分脱落也能够全部收集起来，就可该方法，其计算公式为：

$$K^+ = \frac{(G_2 - G_1)}{S \cdot t} \quad (2-2)$$

式中 K^+ ——腐蚀的增重速度， $g/(m^2 \cdot h)$ 。

3. 腐蚀深度表示法

用重量法表示的缺点是没有考虑材料的密度影响。在两种材料的重量变化一样时，一般来说密度较大的材料其重量的变化相对较小。因而用单位时间内的腐蚀深度来表示材料的腐蚀速度就更具有实用价值，而且由它还可以直接估算出设备的使用寿命。

$$V = 8.76 K^- / d \quad (2-3)$$

式中 V ——用腐蚀深度表示的腐蚀速度， mm/a ；

d ——材料的密度， g/cm^3 。

表 2-1 列出了金属耐蚀性的十级标准。

表 2-1 金属的耐蚀性标准

耐蚀性分类		耐蚀性等级	腐蚀速度， mm/a
I	完全腐蚀	1	<0.001
II	极耐蚀	2	$0.001 \sim 0.005$
		3	$0.005 \sim 0.01$
III	耐蚀	4	$0.01 \sim 0.05$
		5	$0.05 \sim 0.1$
IV	尚耐蚀	6	$0.1 \sim 0.5$
		7	$0.5 \sim 1.0$

续表

耐蚀性分类		耐蚀性等级	腐蚀速度, mm/a
V	稍耐蚀	8	1.0 ~ 5.0
		9	5.0 ~ 10.0
VI	不耐蚀	10	> 10.0

四、均匀腐蚀的危害及控制措施

一般来说，均匀腐蚀的危害较其他腐蚀小得多，但在某些场合，如对装饰性镀层、反光镜用的功能性镀层或发生全面腐蚀会污染产品的情况下，仍然不希望出现均匀腐蚀现象。为此可采取的一些控制措施为：合理的选材，选择合适的保护性镀层，使用缓蚀剂或采用阴极保护措施等。有时还需要采用联合措施才能获得满意的效果。

第二节 常见的局部腐蚀

如前所述，如果腐蚀只集中发生在金属表面局部区域上，其余大部分区域几乎不发生腐蚀，这种类型的腐蚀称为局部腐蚀。如不锈钢、铝合金等在海水中发生的小孔腐蚀等就属于局部腐蚀的范畴。

全面腐蚀和局部腐蚀具有不同的特征：

- (1) 在全面腐蚀中，其阴、阳极尺寸非常微小且相互紧密靠拢，有时用微观的方法也难以分辨它们，此时，大量的微阴极和微阳极无规律地分布于金属表面，因此可以认为在全面腐蚀中金属的自溶解是在整个电极表面上均匀进行的。在局部腐蚀中，材料上的阴、阳极区则截然分开，通常能够通过宏观进行识别，在微观上也可以加以区分。而且在局部腐蚀中，大多数情况下阳极区的面积都较小，而阴极区的面积则相对较大，即所谓的“小阳极一大阴极”，因而金属局部的溶解速度要比在全面腐蚀中迅速得多。
- (2) 从腐蚀的机理和类型可知，发生局部腐蚀时，金属上生成的腐蚀电池或是由异种金属构成(如电偶腐蚀电池)，或是由同一种金属因所接触介质的浓度差异而构成(如氧浓差电池)，也可能是由于表面所生成的钝化膜的不连续性而构成(如活态—钝态电池)，还有可能是因为介质和应力的共同作用而构成(如应力腐蚀裂纹)等。因而按照金属发生局部腐蚀时的条件、机理或外部特征等，把局部腐蚀分成几种类型，主要有电偶腐蚀、小孔腐蚀(点蚀)、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、端晶腐蚀、脱层腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、选择性腐蚀、磨损腐蚀、空泡腐蚀、摩振腐蚀等。这些腐蚀中，电偶腐蚀是与不同金属组合因素有关的一类腐蚀，缝隙腐蚀、小孔腐蚀和晶间腐蚀等则与材料的表面状况和几何因素有关，而应力腐蚀、腐蚀疲劳和磨损腐蚀可归类于与力学因素有关的腐蚀类型，其余的腐蚀大多可认为与环境因素等有关关系。而全面腐蚀仅可分为两种类型。
- (3) 从控制腐蚀的角度来分析，全面腐蚀可以预测和及时防止，危害性较小，但对局部腐蚀而言，目前的预测和防止仍存在一定困难，腐蚀破坏事故甚至可能在无明显征兆的情况下突然发生，因此危害性相当大。同时，根据对腐蚀破坏事例的统计表明，局部腐蚀的发生率要比全面腐蚀高得多。国外某公司对该公司十年来化工设备破坏事件的调查统计结果表明：全面腐蚀仅占8%，其余92%都属于局部腐蚀。由此可见局部腐蚀的严重性。这就是

近年来对局部腐蚀的研究与控制日益受到重视的主要原因之一。

本节根据影响腐蚀的主要因素，介绍生产系统中常见的局部腐蚀的类型、产生原因、机理和控制方法。

一、电偶腐蚀

电偶腐蚀又称为不同金属的接触腐蚀。这是因为在同一介质中，由于异种金属相接触所产生的腐蚀电位存在差异，导致两金属界面附近产生电偶电流而引起电化学腐蚀，其中电位较低的金属溶解速度增大，电位较高的金属溶解速度则减小。即发生电偶腐蚀时，电极电位较低的金属通常会加速腐蚀，而电极电位较高的金属的腐蚀则会减慢。这是一种因接触而引起的局部腐蚀。有时也将电偶腐蚀称为接触腐蚀或双金属腐蚀。实际上这是两种不同的电极接触构成的宏观腐蚀电池。图 2-3 为异种材料的组合实例。

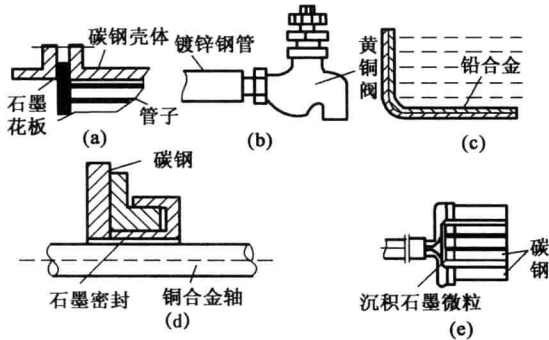


图 2-3 异种材料的组合实例

在工矿企业中，机器设备的零部件往往由于某些功能要求或经济上的考虑，采用不同的材料组合，这是较普遍的，有时甚至是不可避免的，因而电偶腐蚀的现象广泛存在。图 2-3(a) 为二氧化硫石墨冷凝器，管间通冷却介质——海水，由于石墨花板、管子与碳钢壳体构成电偶腐蚀，工作不到半年壳体便被腐蚀穿孔。图 2-3 (b) 是镀锌钢管与黄铜阀连接，首先镀锌层腐蚀，进一步导致碳钢管基体腐蚀。图 2-3 (c) 是维尼纶醛化液(含 H_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 HCHO)槽，基体材料为 316L 不锈钢衬铅锡合金(含 Sn 6.4% 和微量 Cu、Fe 等)，由于衬里焊缝出现裂纹，引起不锈钢的强烈腐蚀。图 2-4 (d) 是石墨密封的泵造成的铜合金轴的电偶腐蚀。此外，图 2-3 (e) 示出一碳钢换热器，尽管两金属并未接触，但由于输送介质的泵采用石墨密封，工作中摩擦副产生的石墨磨屑在列管内沉积，通过这一间接途径引起了碳钢管的电偶腐蚀。这种例子在生产中经常可见，如循环冷却系统中的铜零件，由于腐蚀下来的铜离子可通过扩散而在碳钢设备表面上沉积，沉积的疏松铜粒子与碳钢之间可以形成微电偶腐蚀电池，结果引起了碳钢设备严重的局部腐蚀(如腐蚀穿孔)。这种现象归因于构成了间接的电偶腐蚀，可以认为是特殊条件下的电偶腐蚀。

在实际工作中，碰到异种金属直接接触的情况下，应该考虑是否会引起严重的电偶腐蚀问题，尤其是在设备结构的设计上要引起必要的注意。

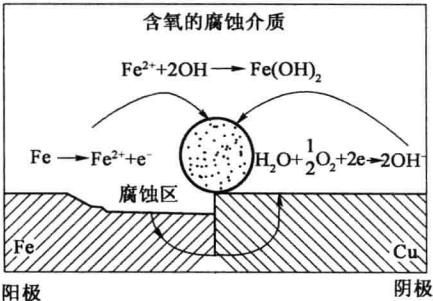


图 2-4 电偶腐蚀示意图

1. 电偶腐蚀的原理

合金中呈现不同电极电位的金属相、化合物、组成元素的贫化或富集区以及氧化膜等都可能与金属间发生电偶现象，钝化与浓差效应也会形成电偶型的腐蚀现象，这些微区中的电偶现象通常称为腐蚀微电池，不称作电偶腐蚀。

从混和电位的角度，用腐蚀电池的形成机理，可以清楚地了解电偶腐蚀的过程，如图 2-4 所示。

设有等面积的两块金属 M_1 和 M_2 ，把它们分别放