



石油天然气类专业规划教材

油气储运设施腐蚀与防护技术

徐晓刚 主编 贾如磊 副主编 郑建国 主审



化学工业出版社

石油天然气类专业规划教材

油气储运设施腐蚀 与防护技术

徐晓刚 主 编

贾如磊 副主编

郑建国 主 审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书重点介绍了油气储运设施防腐的基本原理、基本方法和基本技能。全书分为两大部分,第一部分金属腐蚀理论概述介绍金属电化学腐蚀的基本原理、金属的局部腐蚀、金属在典型环境中的腐蚀;第二部分腐蚀控制方法,主要介绍金属防腐方法的确定、正确选材与合理设计(包括常用金属和非金属材料的选用)、覆盖层保护、电化学保护、介质处理(缓蚀剂)等各种防腐方法以及储运设施(油罐、长输管道等)防腐技术。

本书是高等院校、高等职业技术学院(校)油气储运技术专业使用的专业教材,也可作为其他相关专业用教材以及有关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

油气储运设施腐蚀与防护技术/徐晓刚主编. —北京:化学工业出版社, 2013. 7

石油天然气类专业规划教材

ISBN 978-7-122-17353-9

I. ①油… II. ①徐… III. ①石油与天然气储运-机械设备-防腐-高等学校-教材 IV. ①TE988

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 101198 号

责任编辑:高 钰

文字编辑:向 东

责任校对:蒋 宇

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 15½ 字数 384 千字 2013 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 33.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是在学习了众多基础课和专业基础课的基础上开设的，是一门综合性和实用性均很强的专业技术学科。本课程的任务是着重研究结构材料（主要是金属材料）的腐蚀机理、腐蚀产生原因和影响因素及其在各种使用条件下的防腐方法。通过对本课程的学习，要求学生不仅要掌握腐蚀的基本概念、理论和规律，更重要的是注重应用，要掌握各种常见防腐方法的应用，最终为防腐技术服务。

本书结合了作者多年从事金属防腐的实践经验和研究成果，经过不断总结和创新。本书具有以下特色：

1. 在进行本课程内容建设时，结合油气储运生产的特点，将企业生产实际中应用的新知识、新技术、新工艺、新方法反映到教学内容中去。

2. 在课程内容设置上，在保留必要的理论知识的同时，将理论部分进一步简化，强化学生对各种防腐方法应用能力的培养，同时注重对学生分析问题、解决问题能力的培养。

参加本书编写的有：徐晓刚（绪论、第一章、第二章、第三章第一～四节、第八章）、贾如磊（第三章第五节、第六章、第七章、第九章）、黄斌维（第四章、第五章）；全书由徐晓刚主编，天华化工机械及自动化研究设计院郑建国高级工程师（教授级）主审。

本书是高等院校、高职高专油气储运技术专业使用的教材，也可作为化工设备维修专业或其他与材料科学相关专业使用的教材以及相关工程技术人员的参考用书。

由于时间仓促、编者水平有限，书中缺点和不足之处在所难免，恳请指正，不胜感激。

编者

2013年3月

目 录

第一部分 金属腐蚀理论概述

绪 论	2
思考练习题	9
第一章 金属电化学腐蚀的基本原理	10
第一节 金属电化学腐蚀的基本概念	10
第二节 金属电化学腐蚀倾向的判断	13
第三节 腐蚀电池	19
第四节 金属电化学腐蚀的电极动力学	24
第五节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀	34
第六节 金属的钝化	40
思考练习题	46
第二章 常见的局部腐蚀	48
第一节 局部腐蚀概述	48
第二节 电偶腐蚀	49
第三节 小孔腐蚀	54
第四节 缝隙腐蚀	57
第五节 晶间腐蚀	61
第六节 应力腐蚀破裂	64
第七节 腐蚀疲劳	68
第八节 磨损腐蚀	71
思考练习题	75
第三章 金属在典型环境中的腐蚀	76
第一节 大气腐蚀	76
第二节 水的腐蚀	81
第三节 土壤腐蚀	86
第四节 金属在高温气体中的腐蚀	91
第五节 石油天然气采输与加工中的特殊腐蚀	95
思考练习题	105

第二部分 腐蚀控制方法

第四章	防腐方法的确定	108
第一节	影响金属腐蚀的因素	108
第二节	金属防腐蚀方法的确定	112
	思考练习题	115
第五章	正确选材与合理设计	116
第一节	金属材料的耐蚀性能及选用	116
第二节	非金属材料的耐蚀性能及选用	132
第三节	正确选材的原则、方法	147
第四节	合理设计与施工	149
	思考练习题	154
第六章	覆盖层保护	156
第一节	表面处理技术	157
第二节	金属覆盖层	160
第三节	非金属覆盖层	165
	思考练习题	182
第七章	电化学保护	183
第一节	阴极保护	183
第二节	阳极保护	191
	思考练习题	196
第八章	介质处理——缓蚀剂	198
第一节	概述	198
第二节	缓蚀剂的选择和应用	202
	思考练习题	206
第九章	油气储运设施腐蚀与防护	207
第一节	金属储罐的防腐	207
第二节	油田集输设施腐蚀与防护	216
第三节	气田集输系统的腐蚀与防护	223
第四节	油气管道腐蚀与防护	226
第五节	物联网技术在管道防腐上的应用	237
	思考练习题	239
参考文献		240

第一部分

金属腐蚀理论概述

绪 论

一、腐蚀的危害性及防腐的重要意义

腐蚀现象几乎遍及国民经济的一切领域，大量的金属材料、构件和设备因腐蚀而损坏报废。随着工业的迅速发展，腐蚀问题越来越严重。腐蚀给国民经济带来巨大的损失和危害。据统计，全球每年因腐蚀而报废的金属设备和材料相当于全年金属产量的 20%~40%，其中部分金属尚可回炉重新熔炼，剩下的约有 10% 的金属材料因腐蚀散失掉而无法收回。可见腐蚀造成了资源的极大浪费。

腐蚀对石油化工、储运等企业的危害极大，不仅在于金属资源受到损失，更严重的还在于正常生产受到影响，因腐蚀造成设备的跑、冒、滴、漏，污染环境而引起公害，甚至发生火灾、爆炸、中毒等恶性事故，对职工人身安全也会带来严重的威胁。

腐蚀损失主要根据金属和非金属的消耗、防腐蚀费用、事故损失、停产损失等进行调查统计。

腐蚀造成的经济损失可分为直接损失和间接损失两类。

1. 直接损失

包括因腐蚀造成的金属材料的损耗、金属加工成设备的费用、更换已腐蚀的设备和部件等所耗用的金属和非金属材料费用和制造费用，防腐蚀所需要的材料费和施工维修费等，统称为直接损失。往往由于腐蚀而破坏金属设备，使设备提前报废，而金属设备的造价远远超过金属材料本身的价格。

2. 间接损失

除直接损失外，因腐蚀涉及造成的其他损失称为间接损失。有些间接损失不易计算，往往被忽视，但它相对于直接损失来说危害更大。

间接损失主要由以下几方面组成。

(1) 停工停产 现代石油化工、化纤、冶金等生产装置的特点是大型化、连续化和自动化，在生产中设备因腐蚀造成系统停车会中断生产，造成损失。

(2) 物料损失 因设备或管道腐蚀使反应物料泄漏造成的损失很大，不仅造成原料损失，而且还会引起火灾、爆炸、中毒、环境污染等，腐蚀性物料还会引起化工建筑物、地面、地沟、设备基础的严重腐蚀。见图 0-1~图 0-3。

(3) 产品污染 因腐蚀影响产品质量，例如化纤产品因腐蚀物污染，色泽出现变化，使产品降低等级，甚至造成废品。

(4) 效率降低 因腐蚀产物及结垢，会使换热器导热效率降低，从而增加水质处理和设备清洗的费用；管路因锈垢堵塞而不得不增大泵的容量；锅炉因腐蚀及结垢耗能损失增大。

(5) 过剩设计 当难以预测腐蚀速率或尚无有效的防腐措施时，为了确保设备预期使用寿命，大多增加设备腐蚀裕量，从而造成设计过剩，增大了设备费用。

据一些工业发达国家的统计（见表 0-1），每年由于腐蚀造成的经济损失约占国民生产



(a) 爆炸

(b) 泄漏

图 0-1 腐蚀引起的管道爆炸及泄漏

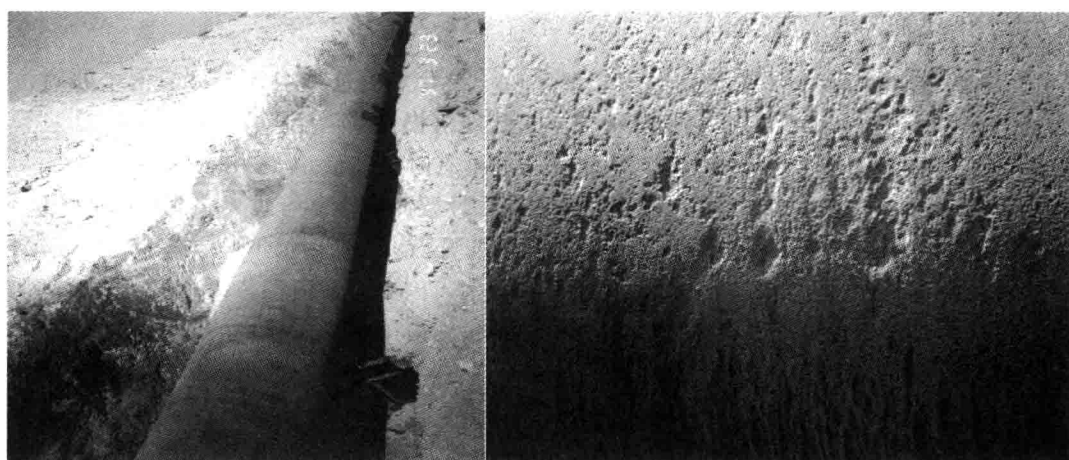


图 0-2 输油管线出现的严重腐蚀

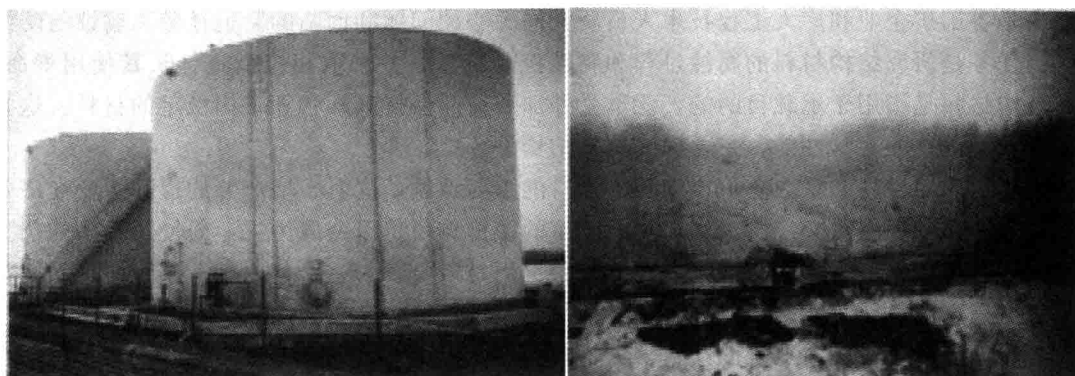


图 0-3 油罐罐底出现点蚀导致泄漏

总值（GNP）的1%~4%。调查表明：1998年美国总的腐蚀损失为2757亿美元，占当年GNP的2.76%，其中直接经济损失为1379亿美元；英国和德国的年腐蚀损失分别占GNP的3.5%和3%；根据2003年出版的《中国腐蚀调查报告》，我国的年腐蚀损失为5000多亿元人民币。以2000年为例，我国GNP为10710亿美元，年腐蚀损失约占GNP的6%。日本是腐蚀损失比较小的国家，目前大约占GNP的1%~2%。这一方面得益于重视腐蚀问题，另一方面也客观说明腐蚀是可以控制的。

表 0-1 一些国家的年腐蚀造成的经济损失

国家名称	年 份	年腐蚀造成的经济损失额	占国民经济总产值/%	国家名称	年 份	年腐蚀造成的经济损失额	占国民经济总产值/%
英国	1957~1969年	6亿~135亿英镑	3.5	日本	1997年	52580亿日元	2~3
美国	1975年	700~800亿美元	4.2~4.9	德国	1968~1969年	190亿马克	3~3.5
	1982年	1260亿美元			1982年	450亿马克	
	1995年	3000亿美元		中国 (大陆)	2000年	5019亿人民币	5~6
	1998年	2757亿美元			2004年	8190亿人民币	
日本	1974~1976年	25509亿日元	2~3				

国内外腐蚀损失实例：

① 据美国杜邦公司两年数据统计，两年共发生设备事故560例，其中因腐蚀造成的破坏313例，占事故总数的56%；

② 在20世纪70年代开发四川某气田时，由于硫化氢腐蚀造成管道破裂产生井喷，大量天然气放空，持续6天后遇雷击引起火灾，造成经济损失6亿元；

③ 国内西部某油田，设计寿命为15年的原油罐有时只能使用5~8年，设计寿命为10年的污水罐有时只能使用3~5年，每年因腐蚀穿孔导致的储罐、管线大修费用就达5亿元；

④ 华北某油田一个采油厂因腐蚀造成储罐管线的更换维修费用每年近1亿元（2010年）。

由此可见腐蚀给国民经济带来的极大损失和危害，因此，各国、各行业都高度重视腐蚀问题。腐蚀问题的解决与否，往往会直接影响新技术、新工艺、新材料的应用。搞好防腐工作对节省原材料、延长设备使用寿命、提高效率、保证安全生产、减少环境污染、促进新技术的应用和发展有着重大意义。一般认为，只要充分利用现有的防腐技术，就可使腐蚀损失降低25%~30%。每一种防腐技术都有其适用范围和条件，只有掌握了它们的原理、技术和工程应用条件，才能获得令人满意的防腐效果。

学习和研究腐蚀理论的目的最终要为防腐技术服务，努力克服腐蚀造成的危害、减少腐蚀损失是各工矿企业和广大工程技术人员所共同关心的问题和面临的紧迫任务。腐蚀与防护学科的任务是研究结构材料的腐蚀过程和腐蚀控制机理，并采取相应措施延长其使用寿命。所谓结构材料是指用于承载目的的，能承受外加载荷而保持其形状和结构稳定的材料。这类材料须具有优良的力学性能，主要用来制造结构件。

正确地选用材料和采取防护措施是本学科的重要课题，这对于增产节约提高企业经济效益有十分明显的现实意义。由于当前实际应用的结构材料仍以金属为主，而使用最多的仍为普通碳钢和铸铁，所以本学科研究的主要对象也仍以金属为主，其内容着重于研究结构材料（重点是金属材料）的腐蚀机理及在各种使用条件下的防腐方法。

腐蚀与防护学科基本上是以金属学与物理化学为基础的，同时还与冶金学、工程力学、机械工程学等学科有密切关系，因此是一门综合性很强的边缘学科，也是一门实用性很强的技术学科。

二、腐蚀的基本概念和本质

1. 腐蚀的定义

我们经常看到的自然现象中,例如钢铁生锈变为褐色的氧化铁(化学成分主要是 Fe_2O_3)、铜生锈生成铜绿[化学成分主要是 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]等就是一般所谓金属的腐蚀。

但是腐蚀并不是单纯指金属的锈蚀。一方面,腐蚀不仅仅发生在金属材料上,非金属材料也会发生腐蚀。随着工业的发展,各种非金属材料越来越广泛地在工程领域得到应用,它们与某些介质接触同样会被破坏或发生变质;另一方面,有些金属腐蚀时并不生锈(或腐蚀形态肉眼观察不到,如不锈钢的晶间腐蚀)。因此,从广义的角度可将腐蚀定义为:材料(包括金属和非金属)由于与它们所处的环境的作用而引起的破坏或变质。这里所指的环境的作用包括化学作用、电化学作用,也包括化学-机械、电化学-机械以及生物、射线、电流等作用,但不包括单纯机械作用所引起的材料的破坏。比如砖石的风化,木材的腐烂,橡胶、塑料的老化、龟裂、溶解、溶胀等现象都可认为是腐蚀。不过目前习惯上所说的腐蚀,大多是指金属腐蚀,这是因为金属及其合金至今仍然是最重要的结构材料,无论从使用的数量、腐蚀损失的价值还是从腐蚀学科研究的内容来说,金属材料仍占主导地位,因此金属腐蚀是研究的重点。金属腐蚀可定义为:金属表面与其周围环境(介质)发生化学或电化学反应而产生的破坏或变质。

在此应注意以下几点。

① 材料腐蚀的概念应明确指出包括材料和环境两者在内的一个反应体系,即必须说明材料在什么“介质”中,因为不同材料在同一介质中或同一材料在不同介质中耐蚀性可能完全不同。例如碳钢在稀硫酸中腐蚀很快,但在浓硫酸中相当稳定;而铅则正好相反,它在稀硫酸中很耐蚀,而在浓硫酸中则不稳定。

② 单纯的机械破坏并不属于腐蚀的范畴,但在环境介质的共同作用下就可认为是腐蚀。从导致金属设备或零件损坏而报废的主要原因来看有三个方面,即机械破坏、磨损和腐蚀。机械破坏从表面看来似乎仅是纯粹的物理变化,但是在相当多的情况下常包括由于环境介质与应力联合作用下引起的所谓应力腐蚀破裂。磨损中也有相当一部分是摩擦与腐蚀共同作用造成的,例如一些在流动的河水中使用的金属结构常受到泥沙冲刷发生磨损,同时也可能受到腐蚀。这就是说在材料的大多数破坏形式中都有腐蚀产生的作用。

③ 腐蚀的作用是发生在材料/介质相界面上的反应。

④ 生锈是腐蚀,但腐蚀不一定都生锈。

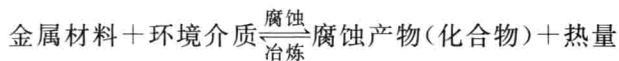
2. 金属腐蚀过程的本质

在自然界中大多数金属常以矿石形式,即金属化合物形式(稳定状态)存在,而腐蚀则是一种金属(不稳定状态)回到自然状态的过程。例如,铁在自然界中大多为赤铁矿(主要成分 Fe_2O_3),而铁的腐蚀产物——铁锈主要成分是 Fe_2O_3 ,可见,铁的腐蚀过程正是回到它的自然状态——矿石的过程。

由此可见,腐蚀的本质就是:单质状态的金属在一定的环境中经过反应自发地回到其化合物状态的过程。

从能量变化的观点来看,既然金属化合物通过冶炼还原出金属的过程(如炼铁)是吸热过程,那么根据能量守恒定律,在腐蚀环境中金属变为化合物(如生锈)时必然是放出能量

的过程。金属在遭到腐蚀后，把存在于金属内部的化学能转变成热能放出，结果是金属的能量降低了。显而易见，能量上的差异是产生腐蚀反应的推动力。这样，从热力学的角度腐蚀过程可表述为：在一般条件下，单质状态的金属比其化合态具有更高的能量，因此就存在着释放能量而变为能量更低的稳定状态化合物的倾向，这时能量将降低，过程自发地进行。此过程正好与冶炼过程相反。可用下式概括：



金属腐蚀的倾向也可以从矿石中冶炼金属时所消耗能量的大小来判断；冶炼时，消耗能量大的金属较易腐蚀，例如铁、铅、锌等。消耗能量小的金属，腐蚀倾向就小，像金这样的金属在自然界中以单质状态（砂金）存在。但是，也有一些金属是例外，如铝冶炼时需要消耗大量的电能，但它在大气中却比铁稳定得多。这是由于铝在大气中会形成一层致密的氧化铝保护膜覆盖在铝的表面，而氧及水汽可以渗透铁的锈层而继续腐蚀铁。

三、腐蚀的分类

如前所述，腐蚀的现象与机理比较复杂，因此腐蚀分类方法也多种多样。首先，按照使用材料的不同，把腐蚀分为金属材料腐蚀和非金属材料腐蚀。

由于通常所说的腐蚀，大多是指金属腐蚀，为了便于了解规律、研究腐蚀机理，以寻求有效的腐蚀控制途径，现将金属腐蚀分类方法介绍如下。

1. 根据腐蚀过程的特点和机理分类

一般可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

(1) 化学腐蚀 化学腐蚀是因金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的破坏或变质，其特点是在作用过程中没有电流产生。化学腐蚀又分为两类。

① 气体腐蚀 金属在干燥或高温气体中（表面上没有湿气冷凝）发生的腐蚀，称为气体腐蚀。如铁在干燥的大气中。

② 在非电解质溶液中的腐蚀 这是指金属材料在不导电的非电解质溶液（如无水的有机物介质）中的腐蚀。例如铝在四氯化碳、三氯甲烷或无水乙醇中的腐蚀。

(2) 电化学腐蚀 电化学腐蚀是因金属表面与电解质发生电化学作用而引起的破坏或变质，其特点是在作用过程中有电流产生。

电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀，将在后面重点讨论。

2. 按照腐蚀环境分类

可分为自然环境下的腐蚀和工业介质中的腐蚀。这种分类方法帮助我们按照金属材料所处的周围环境去认识腐蚀规律。

(1) 自然环境下的腐蚀 主要包括大气腐蚀、海水腐蚀和土壤腐蚀、微生物腐蚀。

(2) 工业介质中的腐蚀 主要包括酸、碱、盐及有机溶液中的腐蚀；高温高压水中的腐蚀。

3. 按照腐蚀破坏的形式（或外观形态）分类

可以把腐蚀分为两大类：全面（均匀）腐蚀和局部腐蚀。

(1) 全面腐蚀 全面腐蚀是腐蚀分布在金属表面上，它可以是均匀的，也可以是不均匀的，但总的来说，腐蚀的分布相对较均匀。其特点是：重量损失较大但危险性较小，因为全面腐蚀容易被发现且易于测量，可按腐蚀前后重量变化或腐蚀深度变化来计算年腐蚀速

率,并可依据腐蚀速率预测使用寿命或进行防腐蚀设计(如在工程设计时可预先考虑留出腐蚀余量)。

(2) 局部腐蚀 局部腐蚀是腐蚀作用仅局限在一定的区域,而金属其他大部分区域则几乎不发生腐蚀或腐蚀很轻微。其特点是:腐蚀的分布、深度和发展很不均匀,常在整个设备较完好、没有事故先兆的情况下,发生局部穿孔或破裂而引起严重事故,所以危险性很大。据统计,局部腐蚀通常占总腐蚀的80%左右。

局部腐蚀又可分为:

① 小孔腐蚀(又称点蚀) 在金属某些部分被腐蚀成为一些小而深的圆孔,有时甚至发生穿孔,不锈钢和铝合金在含氯离子溶液中常发生这种破坏形式。

② 缝隙腐蚀 发生在铆接、螺纹连接、焊接接头、密封垫片等缝隙处的腐蚀。

③ 电偶腐蚀 两种不同电极电位的金属相接触,在一定的介质中发生的电化学腐蚀称为电偶腐蚀。电位较负的金属加速腐蚀,如热交换器的不锈钢管和碳钢管板连接处,碳钢在水中作为电偶对的阳极而被加速腐蚀。

④ 应力腐蚀破裂 石油化工设备因应力腐蚀破裂造成的损坏尤为突出,它在局部腐蚀中居前列。应力腐蚀破裂是指金属材料在拉应力和介质的共同作用下所引起的破裂,英语缩写为SCC。

⑤ 晶间腐蚀 这种腐蚀发生在金属晶体的边缘上,金属遭受晶间腐蚀时,它的晶粒间的结合力显著减小,内部组织变得松弛,从而机械强度大大降低。通常晶间腐蚀出现于奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢和铝合金构件中。

⑥ 磨损腐蚀 由于介质运动速度大或介质与金属构件相对运动速度大,致使金属构件局部表面遭受严重的腐蚀损坏,称为磨损腐蚀。如海轮的螺旋推进器,磷肥生产中的刮刀,冷凝器的入口管及弯头、弯管等,在生产过程中都遭受不同程度的磨损。磨损是高速流体对金属表面已经生成的腐蚀产物的机械冲刷作用和对新的裸露金属表面的侵蚀作用的综合结果。

⑦ 其他局部腐蚀类型 除上述局部腐蚀类型外,选择性腐蚀、氢脆、微振腐蚀、浓差腐蚀、丝状腐蚀等也属于局部腐蚀之列。

4. 按腐蚀温度分类

根据腐蚀发生的温度可分为常温腐蚀和高温腐蚀。

(1) 常温腐蚀 常温腐蚀是指在常温条件下,金属与环境发生化学反应或电化学反应引起的破坏。常温腐蚀到处可见,如金属在干燥的大气中腐蚀是一种化学反应;金属在潮湿大气或常温酸、碱、盐中的腐蚀,则是一种电化学反应,导致金属的破坏。

(2) 高温腐蚀 高温腐蚀是指在高温条件下,金属与环境发生化学反应或电化学反应引起的破坏。通常把环境温度超过100℃的腐蚀规定为高温腐蚀的范畴。

四、金属腐蚀程度表示方法及耐蚀性评定

(一) 腐蚀速率

任何金属材料都可能与环境相互作用而发生腐蚀,同一金属材料在有的环境中被腐蚀得快一些,而在另外的环境中被腐蚀得慢一些;不同的金属在同一环境中的腐蚀情况也不一样。因此,表示及评价金属的腐蚀速率就非常重要。

金属遭受腐蚀后,其质量、厚度、力学性能以及组织结构等都会发生变化,这些物理和

力学性能的变化率均可用来表示金属的腐蚀程度。在均匀腐蚀的情况下,金属的腐蚀速率可以用质量指标(重量法)来表示,也可用深度指标(年腐蚀深度)表示。

1. 重量法

重量法是以腐蚀前后的质量变化来表示,分为失重法和增重法两种。失重是指腐蚀后试样的质量减少;增重是指腐蚀后试样质量增加。有些金属腐蚀后腐蚀产物(膜)紧密地附着在试样的表面,往往难以去除或不需要去除。

(1) 失重法 当腐蚀产物完全脱离金属试样表面或能很好地除去而不损伤主体金属(如金属在稀的无机酸中)时用这个方法较为恰当,其表达式为

$$V^- = \frac{m_0 - m_1}{St} \quad (0-1)$$

式中 V^- ——金属腐蚀失重速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

m_0 ——腐蚀前金属的质量, g ;

m_1 ——腐蚀后金属的质量, g ;

S ——暴露在腐蚀介质中的表面积, m^2 ;

t ——试样的腐蚀时间, h 。

(2) 增重法 当金属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(如金属的高温氧化)时,可用增重法表示,其表达式为

$$V^+ = \frac{m_2 - m_0}{St} \quad (0-2)$$

式中 V^+ ——金属腐蚀增重速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

m_2 ——腐蚀后带有腐蚀产物的试样质量, g 。

必须指出,金属的腐蚀速率一般随时间而变化,金属在腐蚀初期的腐蚀速率与腐蚀后期的腐蚀速率往往是不一样的。重量法测得的腐蚀速率是整个腐蚀实验期间的平均腐蚀速率,而不反映金属材料在某一时刻的瞬时腐蚀速率。

2. 深度法

对于密度不同的金属,尽管质量(重量)指标相同,但腐蚀速率则不同,对于重量法表示的相同腐蚀速率,密度大的金属被腐蚀的深度比密度小的金属为浅,因而用腐蚀深度来评价腐蚀速率更为合适。工程上,腐蚀深度或构件腐蚀变薄的程度直接影响该构件的寿命,从材料腐蚀破坏对工程性能(强度、断裂等)的影响看,确切地掌握腐蚀破坏的深度更有其重要的意义。深度法就是以腐蚀后金属厚度的减少来表示腐蚀速率。

当全面腐蚀时,腐蚀深度可通过腐蚀的质量变化,经过换算得到

$$V_L = \frac{24 \times 365}{1000} \times \frac{V^-}{\rho} = 8.76 \frac{V^-}{\rho} \quad (0-3)$$

式中 V_L ——腐蚀深度, mm/a ;

ρ ——金属的密度, g/cm^3 。

显然,知道了金属的密度,即可进行质量指标和深度指标的换算。

(二) 金属耐蚀性的评定

金属材料在某一环境介质条件下承受或抵抗腐蚀的能力,称为金属的耐蚀性。对均匀腐蚀的金属材料,常以腐蚀速率的深度指标来评价金属的耐蚀性。表 0-2 和表 0-3 分别列出了我国金属耐蚀性四级标准和金属耐蚀性十级标准。

表 0-2 金属耐蚀性四级标准

级别	腐蚀速率/(mm/a)	耐蚀性评定	级别	腐蚀速率/(mm/a)	耐蚀性评定
1	<0.05	优良	3	0.5~1.5	可用,腐蚀较重
2	0.05~0.5	良好	4	>1.5	不适用,腐蚀严重

表 0-3 金属耐蚀性十级标准

耐蚀性分类		耐蚀性等级	腐蚀速率/(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

思考练习题

1. 什么是腐蚀？
2. 什么是金属腐蚀？金属腐蚀的实质是什么？
3. 防腐的重要意义是什么？
4. 腐蚀按照其反应的机理是如何划分的？
5. 什么是化学腐蚀？什么是电化学腐蚀？
6. 腐蚀按照其腐蚀的环境是如何划分的？
7. 腐蚀按照其破坏形式（或外观特征）是如何划分的？
8. 什么是全面腐蚀？有什么特点？
9. 什么是局部腐蚀？有什么特点？常见的局部腐蚀形态有哪些？
10. 表示腐蚀速率的指标有哪些？
11. 导出腐蚀速率 mm/a 与 $g/(m^2 \cdot h)$ 之间的一般关系式。
12. Mg 在海水中的腐蚀速率为 $1.45g/(m^2 \cdot d)$ ，问每年腐蚀多厚？若 Pb 也以这个速率腐蚀，其 V_L (mm/a) 多大？已知 Mg 的密度为 $1.74g/cm^3$ ，Pb 的密度为 $11.35g/cm^3$ 。
13. 已知铁在某介质中的腐蚀速率为 $0.5mm/a$ ，问铁在此介质中的耐蚀性如何？
14. 已知铁的密度为 $7.87g/cm^3$ ，铝的密度为 $2.7g/cm^3$ ，当两种金属的腐蚀速率均为 $1.0g/(m^2 \cdot h)$ 时，求以腐蚀深度指标 (mm/a) 表示的两种金属的腐蚀速率。

第一章

金属电化学腐蚀的基本原理

金属与电解质溶液发生电化学作用而遭受的破坏称为电化学腐蚀。这是金属中最常见的、最普通的腐蚀形式。金属材料在各种工业环境和自然环境内发生的腐蚀，就其机理而言大多数属于电化学腐蚀。工业环境是指金属材料在工业生产过程中服役时所接触的环境，环境介质中只要有（哪怕是很少量的）凝聚态的水存在，金属材料的腐蚀就以电化学腐蚀的过程进行。自然环境指大气、海水和江河湖泊的淡水、土壤等由非工业介质组成的环境。实际上，大部分的工业环境和自然环境都含有凝聚态的水，所以电化学腐蚀过程非常普遍。

第一节 金属电化学腐蚀的基本概念

一、电化学腐蚀的特点及过程

和化学腐蚀相比，电化学腐蚀过程具有以下特点。

① 介质为电解质。这里所说的电解质溶液，简单地说就是能导电的溶液，它是金属产生电化学腐蚀的基本条件。几乎所有的水溶液，包括雨水、淡水、海水及酸、碱、盐的水溶液，甚至从空气中冷凝的水蒸气都可以成为构成腐蚀环境的电解质溶液。

金属在电解质溶液中的腐蚀与电化学有关，或者说金属与外部介质发生了电化学反应。

② 金属电化学腐蚀历程与化学腐蚀不同。化学腐蚀时，氧化与还原是直接的、不可分割的，即被氧化的金属与环境中被还原的物质之间的电子交换是直接的；而电化学腐蚀过程中，金属的氧化与环境中的物质的还原过程是在不同部位相对独立进行的，电子的传递是间接的。

电化学腐蚀过程可认为由四个部分组成：电子导电的金属（电子导体）、离子导电的电解质溶液（离子导体）以及氧化、还原反应。

在腐蚀学科中，把金属氧化的反应即金属放出电子成为阳离子的反应通称为阳极反应，把还原反应即接受电子的反应通称为阴极反应。金属上发生阳极反应的表面区域称为阳极（区），发生阴极反应的表面区域称为阴极（区）。很多情况下，电化学腐蚀是以阴、阳极过程在不同区域局部进行为特征的。这是区分电化学腐蚀与纯化学腐蚀的一个重要标志。

③ 电化学腐蚀过程中，在金属与介质间有电流流动。

图 1-1 为锌在盐酸中腐蚀时的电化学反应过程示意图。

图 1-1 中表明，浸在盐酸中的锌表面的某一个区域被氧化成锌离子进入溶液并放出电

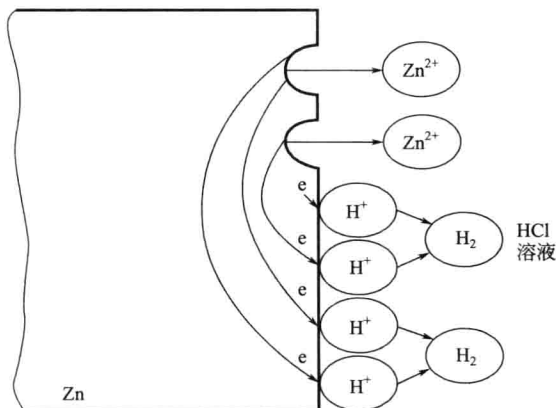


图 1-1 锌在无空气的盐酸中腐蚀时发生的电化学反应

子，电子通过金属传递到锌表面的另一个区域被氢离子所接受，并还原成氢气。锌溶解的这一个区域称为阳极，受腐蚀，而产生氢气的这一区域称为阴极。从阳极传递电子到阴极，再由阴极进入电解质溶液。这样一个通过电子传递的电极过程就是电化学腐蚀过程。

综上所述可见：①腐蚀电化学反应实质上是一个发生在金属和溶液界面上的通过电子传递的多相界面反应；②金属电化学腐蚀是由至少一个阳极反应和一个阴极反应构成的，此二反应相对独立但又必须同时完成，并具有相同的速度（即得失电子数相同）。

二、金属腐蚀的电化学反应式

1. 腐蚀过程表达式

金属在电解质溶液中发生的电化学腐蚀虽然是一个复杂的过程，但通常可以看作一个氧化还原反应过程。所以也可以用化学反应式表示。

如：锌等活泼金属在稀盐酸或稀硫酸中会被腐蚀并放出氢气，其化学反应式如下：



上述反应虽然表示了金属的腐蚀反应，但未能反映其电化学的特征。因此需要用电化学反应式来描述金属电化学腐蚀的实质。

由于盐酸、氯化锌均是强电解质，所以上述反应式可写成离子形式：



在这里， Cl^- 反应前后没有发生变化，实际上没有参加反应，因此可简化为：



该式表明，锌在盐酸中腐蚀，实际上是锌与氢离子发生的反应，其实质是锌失去电子被氧化成锌离子，同时在腐蚀过程中，氢离子得到电子，还原成氢气。所以该式也称为腐蚀反应式，并可分为独立的氧化反应和独立的还原反应。



这两式共同构成了锌在盐酸中发生电化学腐蚀的电化学反应式。

2. 电化学反应式通式

电化学腐蚀过程由以下三个环节组成。

(1) 阳极过程 金属发生溶解，变成相应的金属离子进入溶液，并把相应的电子留在金