



第二章 影响腐蚀的结构因素

2012-9-14

1



第二节 表面状态与几何因素

受影响的腐蚀形态

- 小孔腐蚀
- 缝隙腐蚀
- 浓差电池腐蚀

2012-9-14

2



第二节 表面状态与几何因素

1. 孔蚀

- **孔蚀**：也称小孔腐蚀或点蚀，是在金属表面的局部区域产生腐蚀小孔并向深处发展的一种腐蚀形态。通常其腐蚀深度大于其孔径。由于小孔的尺寸很小，又常在腐蚀产物的遮蔽下，一般很难发现，但它又可在失重极小的情况下造成设备的穿孔破坏，而且蚀孔又常常是裂纹的起点，所以具有很大的破坏性。

2012-9-14

3



第二节 表面状态与几何因素

1.1 孔蚀的特征

(1) 不锈钢、铝、钛及其合金等具有自钝化特性的金属和合金，在一定介质中易发生孔蚀；金属表面膜缺陷处、加工过程中的损伤处易诱发孔蚀。

活性阴离子，如卤素离子

孔蚀敏感性作用： $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

形成活化-钝化腐蚀电池，阳极面积小，阴极面积大

2012-9-14

4



第二节 表面状态与几何因素

1.1 孔蚀的特征

表 7-4 Fe-Cr 合金在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中发生小孔腐蚀所需最低 Cl^- 浓度

合 金	$\text{Cl}^- / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
Fe	0.0003
5.6Cr-Fe	0.017
11.6Cr-Fe	0.069
20Cr-Fe	0.1
24.5Cr-Fe	1.0
29.4Cr-Fe	1.0
18.6Cr-9.0Ni-Fe	0.1

2012-9-14

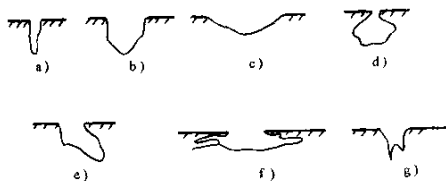
5



第二节 表面状态与几何因素

1.1 孔蚀的特征

(2) 孔蚀形貌多样;



有的蚀孔小(一般直径只有数十 μm),且深(深度大于或等于孔径),它在金属表面上的分布,有些较分散,有些较密集。孔口多数有腐蚀产物覆盖,少数呈开放式(无腐蚀产物覆盖)。通常认为,小孔的形状与蚀孔内腐蚀溶液的组成有关,也与金属的性质、组织结构有关。

2012-9-14

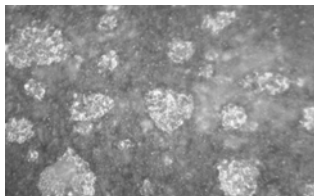
6



第二节 表面状态与几何因素

1.1 孔蚀的特征

(2) 孔蚀形貌多样;



工业纯铝在3%NaCl溶液中
× 400



304不锈钢在5%FeCl₃溶液中

2012-9-14

7

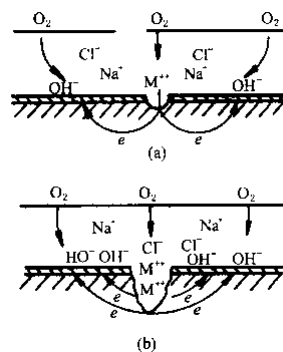


第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(1) 在钝态金属表面小孔的成核（孔蚀的诱导）

小孔腐蚀的初始阶段，即称为诱导阶段，根据钝化吸附理论，蚀孔是由于腐蚀性阴离子在钝化膜表面上吸附后离子穿过钝化膜所致。



不锈钢在充气NaCl溶液中孔蚀过程

2012-9-14

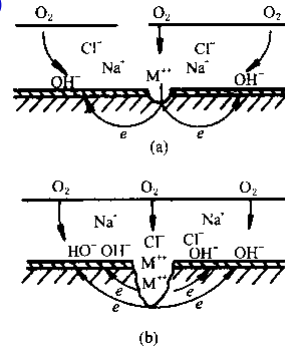
8

第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(1) 在钝态金属表面小孔的成核（孔蚀的诱导）

金属的氧化膜具有新陈代谢和自我修复的机能，使钝化膜处于不断溶解和修复的动态平衡状态。如果膜吸附了活性阴离子如氯离子，平衡即受到破坏，溶解占优势。其原因是氯离子能优先地吸附在钝化膜上，把氧原子排挤掉，即所谓的竞争吸附。



不锈钢在充气NaCl溶液中孔蚀过程

2012-9-14

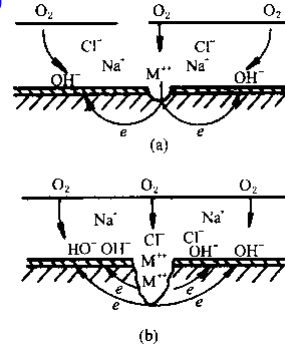
9

第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(1) 在钝态金属表面小孔的成核（孔蚀的诱导）

活性阴离子(如氯离子)的竞争吸附，打破钝化膜的不断溶解和修复的动态平衡状态，与钝化膜中的阳离子结合成可溶性氯化物，在新露出的基体金属的特定点上生成小蚀坑，即孔蚀核。



不锈钢在充气NaCl溶液中孔蚀过程

2012-9-14

10

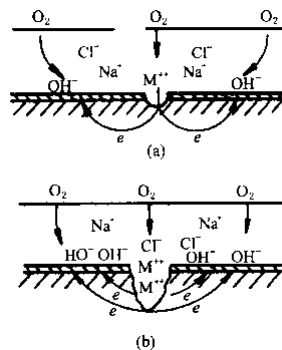
第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(1) 在钝态金属表面小孔的成核（孔蚀的诱导）

若金属表面上存在硫化物、氧化物夹杂，晶界碳化物析出或钝化膜的缺陷处，孔蚀核将优先在这些地方形成。

如不锈钢上有硫化物（MnS）夹杂是孔蚀核形成的敏感点，MnS很容易被不浓的强酸溶解。由于硫化物夹杂经常形成包围氧化物质点的外壳，所以这些外壳一旦溶解，即形成空洞和狭缝，于是在该处即成为孔蚀核。



不锈钢在充气NaCl溶液中孔蚀过程

2012-9-14

11

第二节 表面状态与几何因素

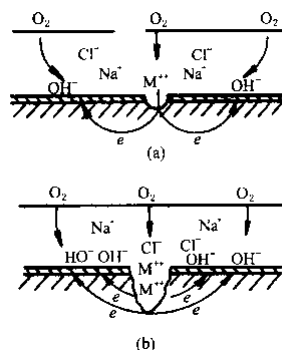
1.2 孔蚀的机理

(2) 小孔的成长

孔内阳极反应： $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$

孔外阴极反应： $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow 2\text{OH}^-$

金属在蚀孔内的迅速溶解产生过多阳离子，蚀孔外阴离子（氯离子）向内迁移以保持电中性。氯离子浓度升高。



不锈钢在充气NaCl溶液中孔蚀过程

2012-9-14

12

第二节 表面状态与几何因素

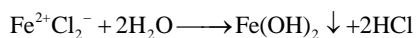
1.2 孔蚀的机理

(2) 小孔的成长

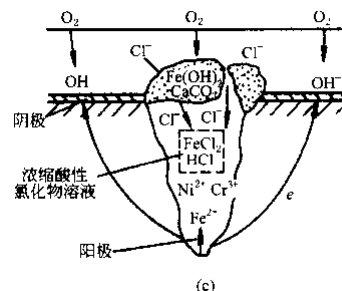
孔内形成金属氯化物浓溶液，蚀孔内金属继续维持活性态；

蚀孔加深，腐蚀产物覆盖坑口，氧难以扩散到蚀孔内部；

氯化物水解，产物沉积，形成闭塞电池：



闭塞电池内酸化加速腐蚀：“自催化酸化作用”。



不锈钢在充气NaCl溶液中孔蚀过程

2012-9-14

13

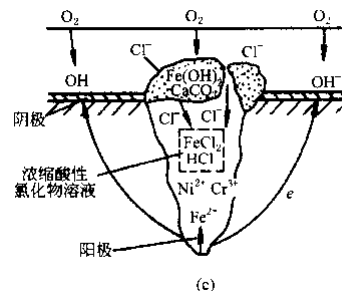
第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(2) 小孔的成长

“自催化酸化作用”可使蚀孔内的pH值接近零。孔内的强酸环境使蚀孔内壁处于活性态，为阳极；孔外大片金属表面仍处于钝态，为阴极，从而构成小阳极-大阴极组成的活化-钝化电池，使蚀孔加速长大。

自催化作用可使电池的电极电位达100-120mV，加上重力的作用构成了蚀孔具有深挖的能力。



不锈钢在充气NaCl溶液中孔蚀过程

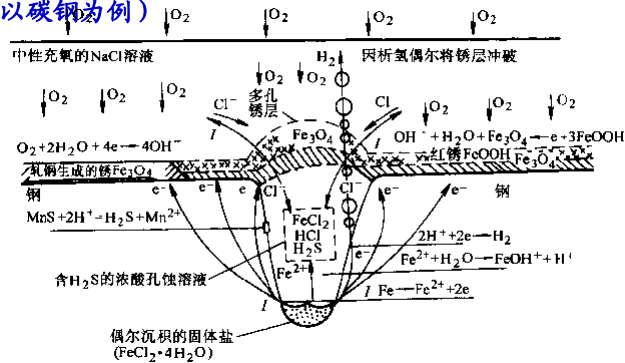
2012-9-14

14

第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(2) 小孔的成长 (以碳钢为例)



碳钢表面上的不完整的氧化皮, 或暴露在表面上的硫化物夹杂, 都会使其在含氧的水中产生小孔腐蚀。

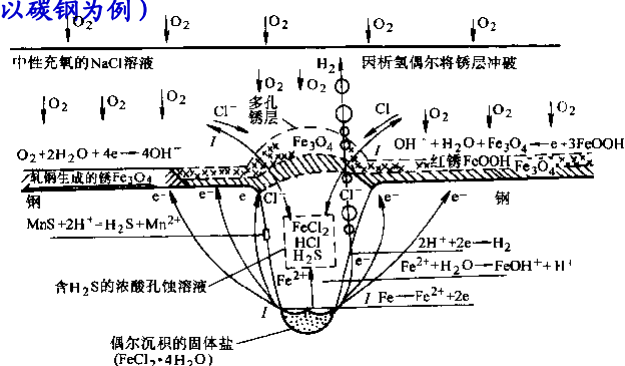
2012-9-14

15

第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(2) 小孔的成长 (以碳钢为例)



硫化物相对碳钢基体为阳极, 孔蚀自硫化物 / 碳钢界面处萌生, 向基体一侧发展。呈半球型腐蚀产物覆盖在孔口上, 阻挡介质中的溶解氧向孔内扩散, 因而构成闭塞腐蚀电池。

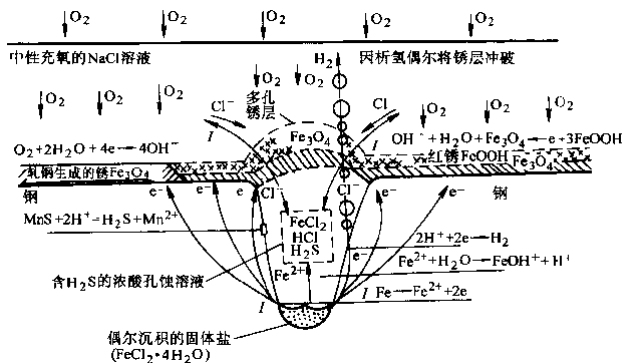
2012-9-14

16



第二节 表面状态与几何因素

(2) 小孔的成长 (以碳钢为例)



小孔腐蚀的电化学反应如下：

(1) 在蚀孔底部 Fe 发生溶解反应： $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Fe^{2+} 发生水解反应： $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$

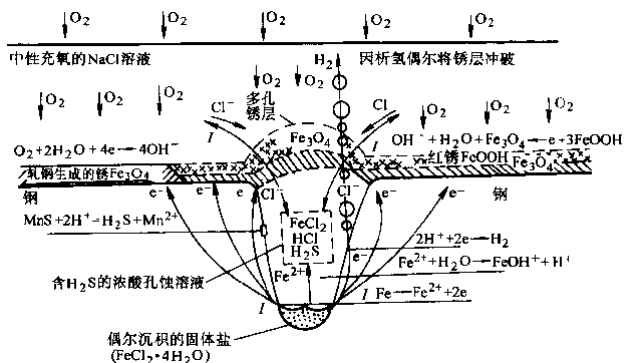
2012-9-14

17

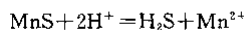


第二节 表面状态与几何因素

(2) 小孔的成长 (以碳钢为例)



水解生成的 H^+ ，使孔内溶液氢离子浓度增高，pH 值降低，从而导致夹杂的硫化物相（ MnS ）溶解：



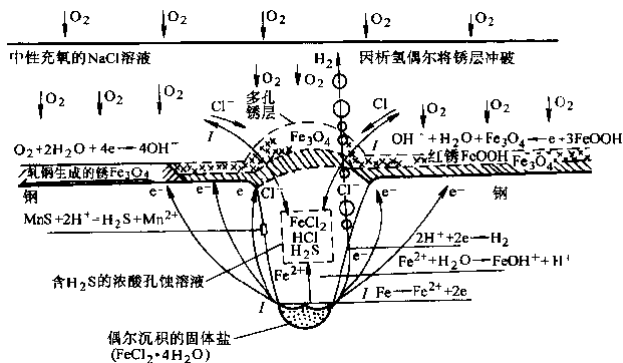
2012-9-14

18



第二节 表面状态与几何因素

(2) 小孔的成长 (以碳钢为例)



表面夹杂物的溶解, 会露出新鲜的基体, 促进小蚀孔的形成, 同时产生浓缩的 H_2S 酸溶液区, 并加速 Fe 的活化溶解。孔内金属离子不断增加, 在蚀孔电池产生的电场作用下, 蚀孔外的阴离子 (Cl^-) 不断地向孔内迁移、富集、孔内氯离子浓度升高。

2012-9-14

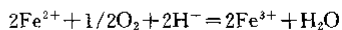
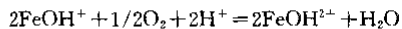
19



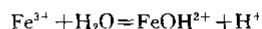
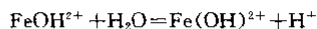
第二节 表面状态与几何因素

(2) 小孔的成长 (以碳钢为例)

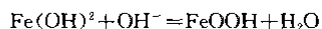
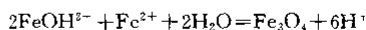
(2) 在孔口 FeOH^+ 和 Fe^{2+} 被溶解氧化:



反应产物随后发生水解:



Fe_3O_4 和铁锈的沉积:



2012-9-14

20



第二节 表面状态与几何因素

(2) 小孔的成长 (以碳钢为例)

水解产生的氢离子和孔内的氯离子又促使蚀孔侧壁铁的继续溶解。进而孔口形成了 Fe_3O_4 腐蚀产物沉积层, 阻碍了扩散和对流, 使孔内溶液得不到稀释。从而造成了闭塞电池局部供氧受到限制。

2012-9-14

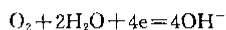
21



第二节 表面状态与几何因素

(2) 小孔的成长 (以碳钢为例)

(3) 在蚀孔外部 溶解氧的还原:



以及铁锈的还原:



孔外大片表面由于阴极还原反应产生的 OH^- 导致 pH 增大而钝化, 并且又受到蚀孔内阳极过程所释放的电子的阴极保护作用, 因而抑制了蚀孔周围的全面腐蚀。

2012-9-14

22



第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(3) 孔蚀停止

实际的腐蚀过程常发现大量的蚀孔在蚀穿金属截面以前变成非活性的，即深入到一定深度以后不再发展了。根据钝化的氧化膜理论，孔蚀的停止是孔内金属表面再钝化所致。

2012-9-14

23



第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(3) 孔蚀停止

三种原因可能引起再钝化。

➤ 消除了表面上的某些结构，如定向不适的晶粒和夹杂等，在这些地区生成的钝化膜往往是脆弱的。在消除了以后，如果溶液的pH没有降低，氯离子的浓度也没有升高，则这些地区能以较完整的方式再钝化。

2012-9-14

24



第二节 表面状态与几何因素

1.2 孔蚀的机理

(3) 孔蚀停止

三种原因可能引起再钝化。

- 当小孔内的电位转移到钝化区，并且低于保护电位时，就发生再钝化，或者是由于介质的氧化—还原电位降低，或者是由于邻近的小孔腐蚀的强烈发展。
- 在小孔腐蚀成长时，孔内的欧姆电位降逐渐增大，因而小孔底部的电位转移到钝化区，发生再钝化。

2012-9-14

25



第二节 表面状态与几何因素

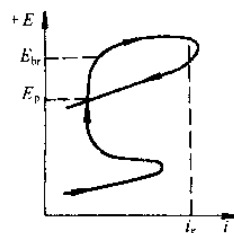
1.3 孔蚀电位

孔蚀电位 E_{br} 越正，耐孔蚀性能越好

自钝化电位 E_p 越正，越接近孔蚀电位，钝化膜自修复能力越好。

E_p 以下区，金属钝化不会产生小孔腐蚀。

滞后环中，不产生新的蚀孔源，但已产生的蚀孔会继续长大。



可钝化金属典型的“环状”
阳极极化曲线

2012-9-14

26



第二节 表面状态与几何因素

1.4 孔蚀的控制措施

- **合理选择耐蚀材料：**使用含有抗小孔腐蚀最有效的元素如Cr、Mo、N等的不锈钢，在含氯离子介质中可得到较好的抗孔蚀性能，这些元素含量越高，抗孔蚀性能越好。
- **改善热处理：**如铝合金避免在500℃左右退火，以减少沉积相的析出。
- **改善介质环境，降低活性离子浓度：**包括减少或消除氯离子等卤素离子，特别是防止引起局部浓缩；避免氧化性阳离子；加入某些缓蚀性阴离子；提高pH值；降低环境温度；使溶液流动或加搅拌等。

2012-9-14

27



第二节 表面状态与几何因素

1.4 孔蚀的控制措施

- **使用缓蚀剂：**通常，孔蚀的严重程度不仅与溶液中的侵蚀性离子的浓度有关，还与非侵蚀性离子的浓度有关。在含有氯化物的溶液中，许多化合物可起缓蚀作用，例如对碳钢和铁：硫酸盐、硝酸盐、碳酸钠、碳酸钠+磷酸钠、 OH^- 、亚硝酸盐、氨、明胶、淀粉和喹啉等。
对不锈钢：硫酸盐、硝酸盐、高氯酸盐、氯酸盐、铬酸盐、钼酸盐、磷酸盐、碳酸盐和 OH^- 等。
- **结构设计消除死区，防止介质浓缩**
- **电化学保护：**对金属设备、装置采用电化学保护，阴极极化使电位低于自钝化电位，使设备材料处于稳定的钝化区。

2012-9-14

28

第二节 表面状态与几何因素

1.5 孔蚀实例

石油储罐消防水系统304不锈钢软管孔蚀泄露



2012-9-14

29

第二节 表面状态与几何因素

2. 缝隙腐蚀

- **定义：**金属表面上由于异物或结构上的原因而形成缝隙，其宽度足以使介质进入缝隙而又使腐蚀有关的物质迁移困难所引起缝内金属腐蚀加速的现象。
- 如金属在腐蚀性介质中其表面或因铆接、焊接、螺纹连接，与非金属连接，或因表面落有灰尘、砂砾、垢层、浮着沉积物等固体物质时。

2012-9-14

30



第二节 表面状态与几何因素

2.1 缝隙腐蚀的特征

- 不论是同种金属或异种金属结构的连接还是金属同非金属之间的连接都会引起缝隙腐蚀，尤其是依赖钝性而耐蚀的金属材料。
- 几乎所有的腐蚀介质（包括淡水）都能引起金属缝隙腐蚀，介质可以是任何浸蚀性溶液，酸性或中性，而含有氯离子的溶液最易引起缝隙腐蚀。
- 对同一种合金，缝隙腐蚀比小孔腐蚀更易发生。
- 遭受缝隙腐蚀的金属表面呈现不同的蚀坑或深孔，缝口常为腐蚀产物覆盖。

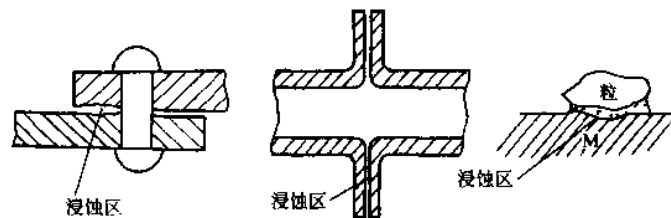
2012-9-14

31



第二节 表面状态与几何因素

2.1 缝隙腐蚀的特征



2012-9-14

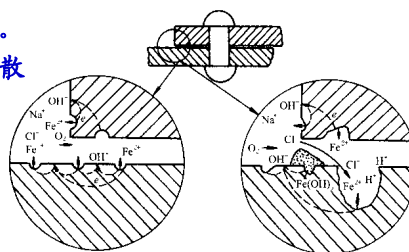
32

第二节 表面状态与几何因素

2.2 缝隙腐蚀的机理

氧浓差电池与闭塞电池自催化腐蚀过程（类似于小孔腐蚀）

- (1) 初期：缝隙内外的氧去极化均匀腐蚀。
- (2) 缝隙内介质不能对流流动，氧不易扩散补充，氧还原反应逐步停止。
- (3) 宏观氧浓差电池形成：
 - 阳极：缺氧的缝隙内部
 - 阴极：缝隙外部钝化金属



碳钢在海水中缝隙腐蚀示意图

2012-9-14

33

第二节 表面状态与几何因素

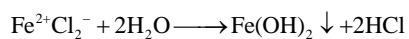
2.2 缝隙腐蚀的机理

氧浓差电池与闭塞电池自催化腐蚀过程（类似于小孔腐蚀）

缝内阳极反应： $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$

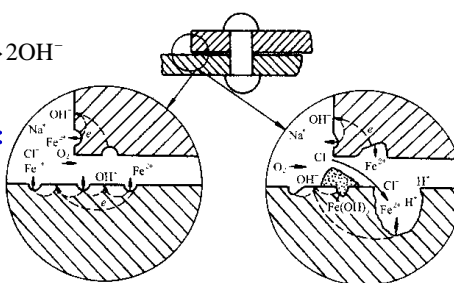
缝外阴极反应： $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow 2\text{OH}^-$

缝内形成金属氯化物，氯化物水解：



闭塞电池内酸化加速腐蚀：

“自催化酸化作用”



碳钢在海水中缝隙腐蚀示意图

2012-9-14

34

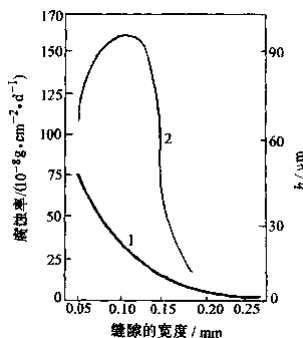


第二节 表面状态与几何因素

2.3 影响缝隙腐蚀的因素

➤ **几何形状的影响：**缝隙的几何形状，间隙的宽度和深度以及外面积比，它们决定着 O_2 进入缝隙的程度，电解质组成的变化、电位的分布和宏观电池的有效性。

当缝隙宽度变窄时，腐蚀率随之增高，腐蚀深度也随之变化。损伤最大的缝隙宽度为 $0.10 \sim 0.12\text{mm}$ 。缝隙必须足够宽，以使溶液进入，又要足够窄，以使缝内溶液保持静止，并使阴极反应物的进入和腐蚀产物的除去困难。



不锈钢在 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$

1—总腐蚀率 2—腐蚀深度 A

2012-9-14

35



第二节 表面状态与几何因素

2.3 影响缝隙腐蚀的因素

➤ **环境因素的影响：**主要有溶解氧量、电解质的流速、温度、pH值和氯离子浓度等。

溶液中氧浓度增加，缝隙外部阴极反应随之加速，缝隙腐蚀加速。温度升高，缝隙腐蚀危险性增大；增加腐蚀液流速可减少产生缝隙腐蚀。降低pH值，只要缝隙外部金属仍处于钝化状态，则缝隙腐蚀量增加。与孔蚀一样，氯离子浓度愈高，发生缝隙腐蚀的可能性愈大。

2012-9-14

36



第二节 表面状态与几何因素

2.3 影响缝隙腐蚀的因素

- **合金因素的影响：**Cr、Ni、Mo、Cu、Si、N等是提高钢耐缝隙腐蚀性能的有效元素，而Rh、Pd是有害元素。

■ 有益； □ 无影响； X 有害；
 ■ 与 M_0 共存时有益； — 无研究

						VIA	VIA	VIA		IIIA	IVA	VA
						Se	Te	S		B	C	N
						—	—	—		—	—	■
										Al	Si	P
										—	■	—
IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	VIB	IB	IIB			
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
□	—	■	—	基体	—	■	■	—	—	—	—	—
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
—	□	■	—	—	X	X	—	—	—	—	—	—
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

2012-9-14

37



第二节 表面状态与几何因素

2.4 缝隙腐蚀的防止和控制措施

- **合理设计：**在设计和施工上应避免造成缝隙结构

在制造工艺上，应尽量用焊接代替铆接或螺栓连接；焊接时，在接触溶液的焊接一侧，应避免空洞或缝隙。在设计容器时，应使容器内液体完全排空，防止积水，避免锐角或静滞区的出现。连接部件的法兰盘垫圈应采用非吸附性材料，如采用聚四氟乙烯等材料。

2012-9-14

38



第二节 表面状态与几何因素

2.4 缝隙腐蚀的防止和控制措施

➤ 合理设计：在设计和施工上应避免造成缝隙结构

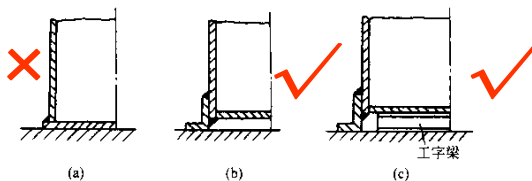


图 2-28 平底贮槽在基础上的支承方式

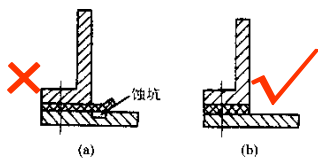


图 2-29 法兰垫片处的缝隙腐蚀

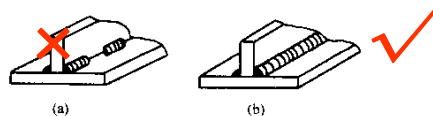


图 2-30 非连续焊造成缝隙

2012-9-14

39



第二节 表面状态与几何因素

2.4 缝隙腐蚀的防止和控制措施

➤ 合理设计：避免积液和死区

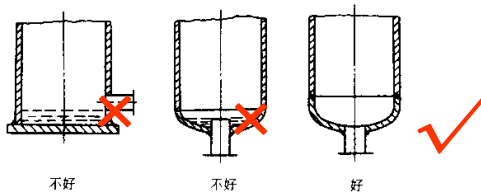


图 2-31 贮槽出口接管

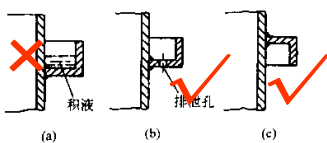


图 2-32 塔体刚性圈

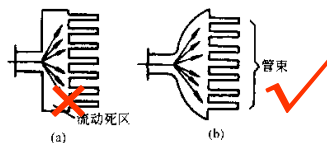


图 2-33 列管换热器水箱示意图

2012-9-14

40



第二节 表面状态与几何因素

2.4 缝隙腐蚀的防止和控制措施

- **电化学保护**：采用牺牲阳极或外加电流法进行阴极保护。
- **合理选择耐蚀材料**：黑色金属材料应含有Cr、Mo、Ni、N等有效元素。目前主要是高铬、高钼的不锈钢和镍基合金等。

2012-9-14

41



第二节 表面状态与几何因素

缝隙腐蚀与孔蚀特征的比较

- 两者有许多相似之处，腐蚀发展的阶段机理是一致的。有些研究者把孔蚀看作是以蚀孔做成缝隙的一种缝隙腐蚀。
- 在发生机理上，发生难易程度上以至在发展的电位区间等方面，两者都有很大的差异。

2012-9-14

42

第二节 表面状态与几何因素

缝隙腐蚀与孔蚀特征的比较

- 从腐蚀发生的条件来看，孔蚀是通过腐蚀逐渐形成蚀孔(即闭塞电池)，而后加速腐蚀。而缝隙腐蚀是在腐蚀前就已存在缝隙，腐蚀一开始就是闭塞电池作用。而且缝隙腐蚀的闭塞程度较孔蚀的为大。
- 孔蚀一定要在含有活性阴离子的介质中才发生；而缝隙腐蚀即使在不含活性阴离子的介质中亦能发生。
- 不锈钢缝隙腐蚀的发生与成长电位范围比孔蚀的要宽，说明缝隙腐蚀更易发生。
- 从腐蚀形态上，孔蚀的蚀孔窄而深，缝隙腐蚀则较广而浅。

2012-9-14

43

第二节 表面状态与几何因素



2012-9-14

44



Thank you!