



第二章 影响腐蚀的结构因素



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。



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

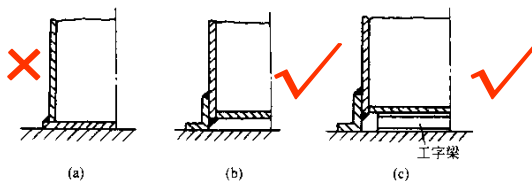


图 2-28 平底贮槽在基础上的支承方式

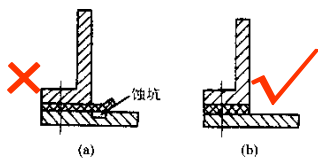


图 2-29 法兰垫片处的缝隙腐蚀

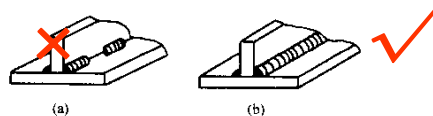


图 2-30 非连续焊造成缝隙

2012-9-14

3



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

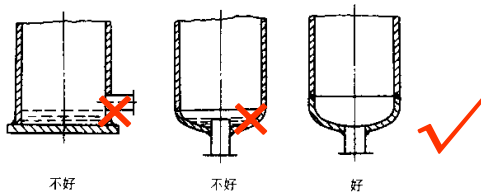


图 2-31 贮槽出口接管

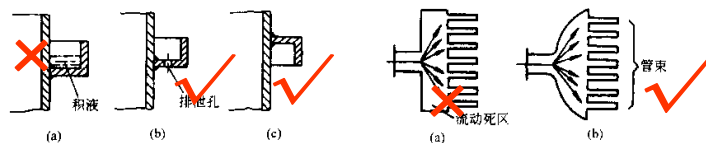


图 2-32 塔体刚性圈

图 2-33 列管换热器水箱示意图

2012-9-14

4



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

5



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

6



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

7



第三节 异种金属组合因素

2012-9-14

8



第三节 异种金属组合因素

- **电偶腐蚀：**也称接触腐蚀、双金属接触腐蚀。凡具有不同电极电位的金属相互接触（形成宏观腐蚀电池），并在一定的介质中所发生的电化学腐蚀即属电偶腐蚀。其结果是一种金属遭到了严重的腐蚀，而另一种金属则反而得到了保护。

2012-9-14

9



第三节 异种金属组合因素

- 电偶腐蚀是由两种不同金属或合金构成宏观腐蚀电池，是一种常见的局部腐蚀类型。一般，两者间的电位差为电偶腐蚀的推动力，两种金属的电位差越大，电偶腐蚀愈严重。

2012-9-14

10

第三节 异种金属组合因素

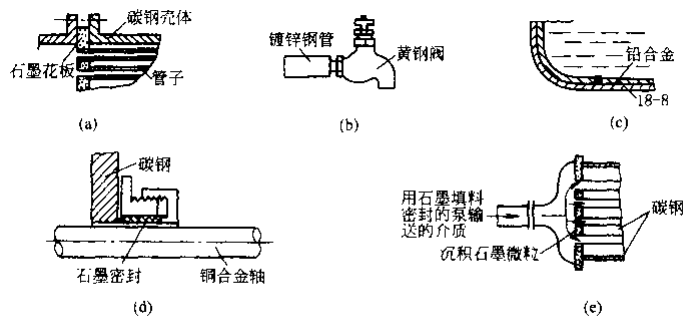


图 2-34 异种材料组合结构实例

2012-9-14

11

第三节 异种金属组合因素

电偶腐蚀与电偶序

异种金属在同一介质中相接触时，哪种是作为阳极溶解，哪种是作为阴极受保护，不能根据它们的标准电极电位的相对高低作为判断的依据。

以铝合金在海水中的腐蚀为例：

铝标准电极电位是 $-1.66V$ ，锌是 $-0.762V$ ，二者组成偶对时，铝为阳极，锌为阴极，所以，铝应受腐蚀，锌应受到保护，但事实则恰似相反，锌受到腐蚀，铝则受到保护。

2012-9-14

12

第三节 异种金属组合因素

电偶腐蚀与电偶序

其原因是确定某金属的标准电极电位的条件与海水中的相差很大。如铝在3% NaCl的溶液中测得的腐蚀电位是-0.060v，锌的腐蚀电位是-0.83v。

大多数电偶腐蚀效应是两种正在腐蚀着的金属偶接所引起的。在此情况下，要判断电偶腐蚀倾向，最好用电偶序。

所谓电偶序是根据金属和合金在一定的条件下，测得的稳定电位(非平衡电位)的相对大小排列而成的表。

2012-9-14

13

金属与合金在海水中的电偶序

金属或合金	电位/V	金属或合金	电位/V
Mg	-1.45	Ni(活化态)	-0.12
Mg 合金 ($w_{Al}6\%$, $w_{Zn}3\%$, $w_{Mn}0.5\%$)	-1.20	α -黄铜 ($w_{Zn}30\%$)	-0.11
Zn	-0.80	青铜 ($w_{Al}5\% \sim 10\%$)	-0.10
Al 合金 ($w_{Mg}10\%$)	-0.74	Cu-Zn 合金 ($w_{Zn}5\% \sim 10\%$)	-0.10
Al 合金 ($w_{Zn}10\%$)	-0.70	Cu	-0.08
Al	-0.53	Cu-Ni 合金 ($w_{Ni}30\%$)	0.02
Cd	-0.52	石墨	+0.02~0.3
杜拉铝(硬铝)	-0.50	不锈钢 Cr13(钝态)	+0.03
Fe	-0.50	Ni(钝态)	+0.05
碳钢	-0.40	Inconel ($w_{Ni}80\%$, $w_{Cr}13\%$, $w_{Fe}7\%$)	+0.08
灰铸铁	-0.36	不锈钢 Cr17(钝态)	+0.10
不锈钢 Cr18 和 Cr17(活化态)	-0.32	不锈钢 Cr18Ni9(钝态)	+0.17
Ni-Cu 铸铁 ($w_{Ni}12\% \sim 18\%$, $w_{Cu}5\% \sim 7\%$)	-0.30	Hastelloy ($w_{Mn}20\%$, $w_{Cr}18\%$, $w_{W}6\%$, $w_{Fe}7\%$, 其余 Ni)	+0.17
不锈钢 Cr19Ni9(活化态)	-0.30	Monel (70%Ni, 30Cu)	+0.17
不锈钢 Cr18Ni12Mo2Ti(活化态)	-0.30	不锈钢 Cr18Ni12Mo2Ti(钝态)	+0.20
Pb	-0.30	Ag	+0.12~0.2
Sn	-0.25	Ti	+0.16~0.2
$\alpha+\beta$ 黄铜 ($w_{Zn}40\%$)	-0.20	Pt	+0.40
锰青铜 ($w_{Mn}5\%$)	-0.20		

2012-9-14

14



第三节 异种金属组合因素

电偶腐蚀与电偶序

由电偶序可看出这些金属和合金在海水中的钝性、活性、阴阳极的电位趋势。若电位高的金属材料与电位低的金属材料相接触，则低电位金属为阳极，被加速用蚀。从而预示两种金属或合金在电偶序中相对位置愈远，产生的电位差和电偶效应愈大。相反，在电偶序中，相对位置靠近的金属或合金构成偶合时，很少有电偶腐蚀的危险。

2012-9-14

15



第三节 异种金属组合因素

电偶腐蚀与电偶序

利用电偶序可以定性地比较金属腐蚀的倾向，这对从热力学上判断金属偶对中的极性和腐蚀倾向有着参考价值。但是不能表示出实际的腐蚀速度。有时，两种金属在具体介质中与腐蚀初期相比，偶对中金属的极性甚至可与原来的极性相反，所以电偶序有着一定的局限性。

因此，为了考虑工程实际的破损事故，最好是实际测量某些金属或合金在该具体环境介质中的腐蚀电位和进行必要的电偶实验与考察，以获得可取的结果。

2012-9-14

16



第三节 异种金属组合因素

1. 电偶腐蚀原理

由腐蚀原电池原理得到解释。

耦合后金属的电位差为电偶腐蚀的推动力，而电偶腐蚀速度大，与电偶电流成正比，用下式表示：

$$I = \frac{E_c - E_a}{(P_c/S_c + P_a/S_a) + R}$$

I -----电偶电流，

E_c 、 E_a -----阴、阳极金属耦合前的稳定电位，

P_c 、 P_a -----阴、阳极金属的极化率；

S_c 、 S_a -----阴、阳极面积；

R ----欧姆电阻(包括溶液电阻和接触电阻)

2012-9-14

17



第三节 异种金属组合因素

1. 电偶腐蚀原理

$$I = \frac{E_c - E_a}{(P_c/S_c + P_a/S_a) + R}$$

耦合电流随稳定电位(腐蚀电位)差增大，及极化率和欧姆电阻的减小而增大，导致阳极加速腐蚀。

2012-9-14

18



第三节 异种金属组合因素

1. 电偶腐蚀原理

若将a,b两种金属偶接后，阳极金属(a)的腐蚀电流 i'_a 与未偶合时该金属的腐蚀电流 i_a 之比 γ ，称为电偶腐蚀效应。

$$\gamma = i_a / i_a = i_g + |i_{ac}| / i_a \approx i_g / i_a$$

式中 i_g ——电偶电流;

$|i_{ac}|$ ——金属阳极的阴极还原电流

偶接后， γ 值越大，则电偶腐蚀越严重。

2012-9-14

19



第三节 异种金属组合因素

1. 电偶腐蚀原理

等面积的两种金属，分别处在含 H^+ 的腐蚀介质中。

M_1 电位较正， M_2 电位较负。

金属 M_1 的共轭电极反应：

$$M_1 \longrightarrow M_1^{n+} + ne$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \uparrow$$

金属 M_2 的共轭电极反应：

$$M_2 \longrightarrow M_2^{n+} + ne$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \uparrow$$

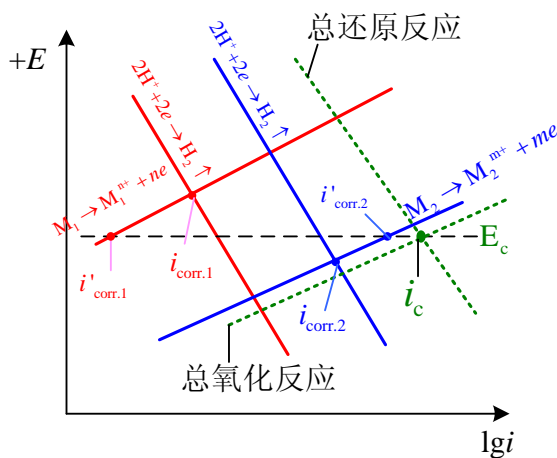
2012-9-14

20

第三节 异种金属组合因素

1. 电偶腐蚀原理

两种金属偶接后，
 M_1 电位较正，为阴极
 M_2 电位较负，为阳极
 电偶电流自 M_1 流向 M_2 。



2012-9-14

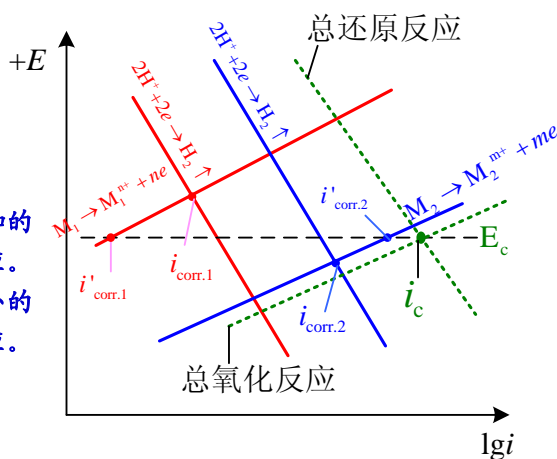
21

第三节 异种金属组合因素

1. 电偶腐蚀原理

阴极金属腐蚀电流下降，
 阳极金属腐蚀电流增加。

阳极体金属腐蚀速度增加的
 效应，称为接触腐蚀效应。
 阴极体金属腐蚀速度减小的
 效应，称为阴极保护效应。



2012-9-14

22

第三节 异种金属组合因素

2. 影响电偶腐蚀的因素——面积比与“有效距离”

(1) 面积比

随阴、阳极面积比的增加，阳极金属的腐蚀速度增大。

大阴极、小阳极为危险结构。

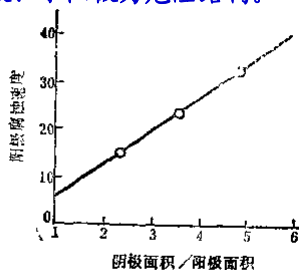


图 5-5 电极面积比对阳极腐蚀速度的影响

注：阳极腐蚀速度单位为毫克/分米²·天

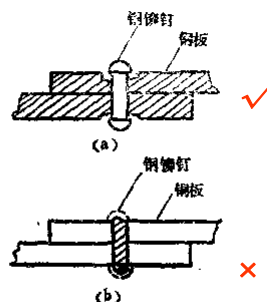


图 5-6 阴、阳极面积比不同的连接结构

2012-9-14

23

第三节 异种金属组合因素

2. 影响电偶腐蚀的因素——面积比与“有效距离”

(2) 有效距离

电偶腐蚀的部位以异种金属直接接触的地方最为严重，电位较负的金属表面常出现沟槽、蚀坑等，离开接触部位较远则腐蚀程度较轻，其影响的程度视介质的电导率高低而定。

“有效距离”与腐蚀电池的电动势、溶液的电导率、接合处的几何形状等有关。

介质电导率高，“有效距离”大，阳极所受腐蚀较“均匀”；

介质电导率低，“有效距离”小，阳极局部表面腐蚀速度变大。

2012-9-14

24



第三节 异种金属组合因素

2. 影响电偶腐蚀的因素——面积比与“有效距离”

(3) 介质条件的影响

由于金属的稳定性随介质条件的改变而变化，且各种金属的变化趋势并不相同。当两种金属组成偶对时，在一定条件下，耐蚀性较低的金属可能是电偶对的阳极，当溶液条件变化后，两者可能发生电极电位的逆转，从而改变金属的极性。同时，溶液温度和pH值及溶液成分的变化会引起偶对中金属的极性与原来的极性相反。流速对电偶腐蚀有显著影响。一些异种金属接触时，静态时，电偶腐蚀并不明显，而在流动的情况下，电偶腐蚀加剧；在高速流动产生磨损腐蚀时，会造成更大的电偶效应，以致破坏。

2012-9-14

25



第三节 异种金属组合因素

3. 电偶腐蚀的控制措施

➤ 选择相容性材料

在设计装置和设备时、在选材方面尽量避免由异种材料或合金相互接触。组装构件应尽量选择电偶序中位置靠近的金属相组合。当不同金属相接触时，金属间的电位差在25mv以下时允许组合。因不同介质不一定有现成的电偶序，应预先进行适当的实验。

2012-9-14

26

第三节 异种金属组合因素

表 2-2 某些金属和合金在海水中的电偶序

阳 极 性	↑	镁和镁合金
		工业纯锌
		镉
		杜拉铝
		铜、铸铁
		1Cr13(活态)
		高镍铸铁
		18-8 型不锈钢(活态)
		锡焊条
		铝
		锡
		因科镍(镍铁合金)、镍(活态)
		Hastelloy B(60Ni, 30Mo, 6Fe, 1Mn)
		Chlorimet 2(66Ni, 22Mo, 1Fe)
		黄铜、铜、青铜
阴 极 性	↓	钢镍合金(60~90Cu, 40~10Ni)
		蒙耐尔(70Ni, 30Cu)
		银焊条
		因科镍、镍(纯态)
		1Cr13, 18-8 型不锈钢(纯态)
		Hastelloy C(62Ni, 17Cr, 15Mo)
		Chlorimet 3(62Ni, 18Mo)
		银
		钛
		石墨
		金
		铂

2012-9-14

表 2-3 某些金属和合金在土壤中的电偶序

金 属	电位(近似值)/V
镁	-1.3
锌	-0.8
铝	-0.5
干净的低碳钢	0.5 ~ +0.2
生锈的低碳钢	+0.1 ~ -0.2
铸 铁	0.2
铅	-0.2
低碳钢	+0.1
铜、黄铜、青铜	+0.1
高硅铸铁	+0.1
碳、石墨	+0.1

27

第三节 异种金属组合因素

3. 电偶腐蚀的控制措施

➤ 合理的结构设计

- ① 应避免大阴极和小阳极面积比的组合。
- ② 不同金属部件之间应采取绝缘措施，如法兰盘连接处用绝缘材料做垫圈或垫片等，避免不同金属直接接触。

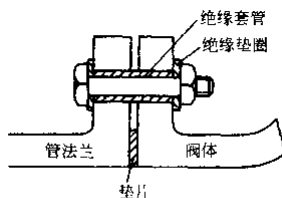


图 2-37 法兰连接的正确绝缘

2012-9-14

28

第三节 异种金属组合因素

3. 电偶腐蚀的控制措施

➤ 合理的结构设计

- ③ 安装电极电位比两种偶合金属更负的第三种金属，或可用涂层和金属镀层方法防止电偶腐蚀，如涂料不仅涂在阴极性金属上，也应把阳极性金属一起涂覆起来。
- ④ 选用容易更换的阳极部件，或适当增厚。

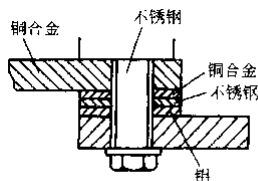


图 2-38 加中间金属的结构

2012-9-14

29

第三节 异种金属组合因素

3. 电偶腐蚀的控制措施

➤ 牺牲阳极保护

人为地在设备上附加一种负电性较强的金属构件，依靠它的溶解产生电流，使主体设备得到保护，即“牺牲阳极保护”。

牺牲阳极的材料要求：足够负的腐蚀电位、阳极极化性能小。

常用的牺牲阳极材料：锌及锌合金、铝合金、镁合金等。

2012-9-14

30



2012-9-14

31



Thank you!

2012-9-14

32