

# 金属腐蚀与 防护导论

孔小东 胡会娥 苏小红 主编



科学出版社

# 金属腐蚀与防护导论

孔小东 胡会娥 苏小红 主编

科学出版社

北京

## 版权所有,侵权必究

举报电话:010-64030229;010-64034315;13501151303

### 内 容 简 介

本书是根据金属材料及腐蚀与防护方向硕士研究生培养需要编写的,内容的取舍有意侧重于海洋环境的腐蚀问题。

本书内容着眼于全面介绍金属腐蚀与防护的基本问题,为学习者介绍腐蚀与防护的基本理论,全方位展示腐蚀与防护的研究概况和研究成果。本书分6篇20章,分别介绍高温腐蚀的理论、影响因素和高温合金的基本研究思路;金属腐蚀电化学的电位、极化、钝化及阴极过程理论;海洋环境中的腐蚀规律、船舶海洋腐蚀的基本特征;金属各类局部腐蚀的规律、影响因素和基本防护措施;金属与合金的耐蚀理论、各类金属材料在不同环境尤其是海洋环境中的耐蚀性;常用的防腐蚀技术,如缓蚀剂、阴极保护、表面涂覆、阳极保护等。

本书适用于金属材料及腐蚀与防护方向上硕士研究生课程学习,也可供相关工程技术人员参考。

#### 图书在版编目(CIP)数据

金属腐蚀与防护导论/孔小东,胡会娥,苏小红主编. —北京:科学出版社, 2016. 11

ISBN 978-7-03-050474-6

I. ①金… II. ①孔… ②胡… ③苏… III. ①腐蚀-研究生-教材 ②金属-防腐-研究生-教材 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 265249 号

责任编辑:吉正霞/责任校对:董艳辉

责任印制:彭超/封面设计:苏波

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

武汉中科兴业印务有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

开本:787×1092 1/16

2016年12月第一版 印张:20 3/4

2016年12月第一次印刷 字数:490 000

定价:58.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

腐蚀作为材料最主要的破坏形式,是材料与环境相互作用的结果,长期存在于日常的生产、生活环境中,如大气、土壤、海水和化学介质等;长期困扰着装备发展、使用和安全运行,给机械、船舶、化学化工、航空航天、能源等行业造成了极大的破坏和经济损失。学习并掌握材料腐蚀的基本规律,了解常用的防腐蚀技术,合理选择耐蚀材料,对于有效控制各种环境中的腐蚀问题、保证装备的安全运行、减少不必要的经济损失,具有极其重要的意义;同时对于进一步开展材料腐蚀规律的研究,开发有针对性的防腐蚀技术,具有必不可少的指导作用。

本书根据多年来研究生教学工作的实际,进行章节设计和安排,内容力求全面覆盖金属腐蚀规律与防腐蚀技术,以适应材料科学与工程学科的金属腐蚀与防护方向上研究生对于“金属腐蚀与防护总论”课程的教学需要。除绪论外,本书共分6篇20章。

**第一篇 高温腐蚀** 考虑到高温腐蚀的特殊性将其单独列出。从腐蚀分类看,高温腐蚀最初多被认定为化学腐蚀,但后来研究表明其发展过程中也表现出电化学腐蚀的规律,因而主要是突出其环境的特殊性——高温环境。重点介绍高温环境中,金属材料表面膜的形成规律、作用及其影响因素,不同金属材料在高温环境中的腐蚀行为和使用条件等。

**第二篇 腐蚀电化学基础** 除极少数腐蚀现象外,绝大多数腐蚀属于电化学腐蚀,因此腐蚀电化学是研究生必须学习的课程。作为承上启下的需要,本篇用腐蚀电化学基础一章,介绍腐蚀的电化学基础内容,强调原电池、电极与电极电位、极化与极化曲线、阴极过程、钝化等基本知识点。

**第三篇 自然环境中的腐蚀** 绝大多数的金属结构处于自然环境中,绝大多数的腐蚀问题也是发生在自然环境中。本篇分为3章,分别介绍大气腐蚀、土壤腐蚀和海水腐蚀的基本规律和影响因素。鉴于培养对象的服务环境,重点讨论海水腐蚀的相关内容。

**第四篇 局部腐蚀** 按腐蚀失效的形态,可将腐蚀分为均匀腐蚀和局部腐蚀。就腐蚀失效的案例数量和危害看,局部腐蚀占据绝对突出的地位,因此局部腐蚀始终是研究和学习的重点。本篇分为7章,分别介绍电偶腐蚀、点腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、细菌腐蚀和应力作用下的腐蚀的基本特征、机理、影响因素和防护措施等。

**第五篇 金属材料耐蚀性** 装备在环境中的腐蚀问题取决于材料本身和环境条件,因此提升材料自身的耐蚀性是减缓腐蚀的重要基础。本篇分为金属材料耐蚀理论、碳钢低合金钢耐蚀性、不锈钢耐蚀性、有色金属耐蚀性4章,阐述影响金属材料腐蚀性能的内在因素、提高金属材料耐蚀性的基本方法、常用金属材料的腐蚀性能及其使用范围等。重点着眼于耐蚀金属材料的开发和金属材料的合理选用。

**第六篇 防腐蚀技术** 金属腐蚀的过程是自由能降低的过程,或者说是自发进行的过程,因此很难完全杜绝腐蚀的发生和发展。但腐蚀又是可以控制的,掌握基本的腐蚀理论,采取必要的措施,可以减缓腐蚀的进程、避免严重的腐蚀事故、减少经济损失。本篇分为4章,分别是



金属的缓蚀、阴极保护、金属涂覆保护、阳极保护。按照腐蚀的基本条件和基本过程,基于改变或隔离环境介质、改变阴阳极过程、改变材料表面状态等原则,介绍各种防腐蚀技术,包括基本原理、技术参数、适用范围、效果分析等内容。部分章节侧重于海水环境下金属防腐蚀。

本书由孔小东、胡会娥、苏小红主编,李国明、胡裕龙、陈姗、李曦参与部分章节的资料整理工作。本书编写过程中,编者认真总结了多年来金属腐蚀与防护方向上研究生教学工作的得失和船舶腐蚀与防护科研工作的经验,较全面地学习和参考了所收集的国内外专家、学者的相关著作(参考书目附后),借鉴了相关内容,在此表示衷心的感谢。

感谢编者所在单位研究生教材建设基金的资助。

由于编者学识和经验有限,书中难免存在不足和疏漏,请读者及时批评指正,以便进行进一步修改。

编者

2016年1月于武汉

# 目 录

绪论	1
0.1 金属腐蚀的基本概念	1
0.2 金属腐蚀的危害	1
0.3 金属腐蚀分类	2
0.4 金属腐蚀与防护的研究内容	3
0.5 金属腐蚀速度的表示方法	4
0.5.1 失重法和增重法	4
0.5.2 深度法	5
0.5.3 滴定法	5
0.5.4 以电流密度表示腐蚀速度	5
0.5.5 机械性能指标	6
0.5.6 电阻性能指标	6

## 第一篇 高温腐蚀

第1章 金属高温腐蚀	9
1.1 概述	9
1.2 高温腐蚀理论	10
1.2.1 高温氧化	10
1.2.2 高温腐蚀锈皮的形成	12
1.2.3 合金的高温腐蚀	14
1.3 金属与合金的高温抗蚀性	15
1.3.1 高温抗蚀锈皮	15
1.3.2 金属抗高温腐蚀合金化	15
1.3.3 Fe基合金的高温抗蚀性	16
1.3.4 Ni基合金的高温抗氧化性	17
1.3.5 合金元素对Fe基、Ni基合金高温抗氧化性的影响	18
1.3.6 抗高温腐蚀合金的设计	18
1.4 各种介质条件下的高温腐蚀	19
1.4.1 气态介质对合金的腐蚀	19
1.4.2 液态介质对合金的腐蚀	20
1.4.3 固态介质对合金的腐蚀	22
1.4.4 燃气轮机部件的热腐蚀	23
1.4.5 热腐蚀过程中的氧化皮熔化机理	24
1.5 金属高温腐蚀的防护	24



1.5.1 金属材料的正确选择与使用 .....	24
1.5.2 环境介质的选择与控制 .....	25
1.5.3 高温预氧化处理 .....	25
1.5.4 抗高温腐蚀防护层 .....	26
思考题 .....	29

## 第二篇 腐蚀电化学基础

<b>第2章 金属腐蚀的电化学基础</b> .....	<b>33</b>
2.1 腐蚀原电池 .....	33
2.1.1 原电池 .....	33
2.1.2 腐蚀原电池的工作过程 .....	34
2.1.3 金属腐蚀原电池的种类 .....	34
2.1.4 腐蚀过程的基本特点 .....	36
2.2 电极与电极电位 .....	36
2.2.1 电极 .....	36
2.2.2 电极电位 .....	36
2.3 电极电位 $E$ -pH 图 .....	38
2.3.1 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系的理论电位 $E$ -pH 图的理论分析 .....	39
2.3.2 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系电位 $E$ -pH 图的绘制 .....	40
2.3.3 $\text{Fe-H}_2\text{O}$ 体系 $E$ -pH 图在腐蚀防护研究中的应用 .....	41
2.3.4 $E$ -pH 图的局限性 .....	42
2.4 腐蚀电极的极化 .....	43
2.4.1 腐蚀原电池的极化 .....	43
2.4.2 极化原因 .....	44
2.4.3 过电位 .....	45
2.4.4 极化曲线及其测量 .....	48
2.4.5 腐蚀电极 .....	49
2.5 电化学腐蚀的阴极过程 .....	51
2.5.1 析氢去极化腐蚀 .....	51
2.5.2 吸氧去极化腐蚀 .....	52
2.5.3 析氢腐蚀与吸氧腐蚀的比较 .....	53
2.6 金属的钝化 .....	54
2.6.1 钝化作用 .....	54
2.6.2 钝化的原因 .....	54
2.6.3 钝化曲线的特征 .....	54
思考题 .....	55

## 第三篇 大气及海洋环境中的腐蚀

<b>第3章 大气腐蚀</b> .....	<b>59</b>
3.1 大气腐蚀概述 .....	59
3.1.1 大气腐蚀的含义 .....	59

3.1.2	大气腐蚀环境分类	59
3.1.3	大气腐蚀电化学过程	62
3.1.4	大气腐蚀的主要破坏形态	63
3.1.5	大气腐蚀的影响因素	64
3.2	材料的大气腐蚀特征与耐候性	67
3.2.1	碳钢和低合金钢的大气腐蚀	67
3.2.2	不锈钢的大气腐蚀	68
3.2.3	铝及铝合金的大气腐蚀	69
3.2.4	铜及铜合金的大气腐蚀	69
	思考题	70
<b>第4章</b>	<b>海水腐蚀</b>	<b>71</b>
4.1	概述	71
4.2	海水腐蚀及影响因素	71
4.2.1	海水腐蚀机理	71
4.2.2	海水腐蚀的影响因素	73
4.2.3	海洋环境中的腐蚀特点	80
	思考题	83
<b>第5章</b>	<b>船舶的海洋环境腐蚀</b>	<b>84</b>
5.1	船体的腐蚀	84
5.1.1	水下及水线区船体的腐蚀	84
5.1.2	水上船体结构的腐蚀	87
5.2	船体内部结构的腐蚀	87
5.3	不同类型船舶的腐蚀规律	89
5.3.1	A型船的腐蚀	89
5.3.2	B型船的腐蚀	90
5.4	船舶腐蚀的原因分析	91
5.4.1	造船材料	91
5.4.2	船舶防腐蚀保护	92
5.4.3	船舶防腐蚀结构设计	92
5.4.4	船舶制造与修理	93
5.4.5	使用管理	93
5.5	船体的异常腐蚀:电腐蚀	94
	思考题	95
<b>第四篇 局部腐蚀</b>		
<b>第6章</b>	<b>电偶腐蚀</b>	<b>99</b>
6.1	电偶腐蚀概述	99
6.2	电偶序与电偶腐蚀效应	100
6.2.1	电偶序	100
6.2.2	电偶腐蚀效应	101





6.3	电偶腐蚀的影响因素 .....	102
6.3.1	材料的影响 .....	102
6.3.2	阴、阳极面积比的影响 .....	102
6.3.3	介质的影响 .....	103
6.4	电偶腐蚀的控制措施 .....	104
	思考题 .....	104
<b>第7章</b>	<b>点腐蚀</b> .....	<b>105</b>
7.1	概述 .....	105
7.2	点蚀的影响因素 .....	106
7.2.1	环境因素 .....	106
7.2.2	材料因素 .....	110
7.3	点蚀机理 .....	115
7.3.1	点蚀的萌生 .....	115
7.3.2	点蚀的发展 .....	118
	思考题 .....	120
<b>第8章</b>	<b>缝隙腐蚀</b> .....	<b>121</b>
8.1	概述 .....	121
8.2	缝隙腐蚀的影响因素 .....	123
8.2.1	缝隙的几何因素 .....	123
8.2.2	环境因素 .....	123
8.2.3	材料因素 .....	126
8.3	缝隙腐蚀机理 .....	127
8.3.1	浓差电池机理 .....	127
8.3.2	一元化机理 .....	129
8.3.3	丝状腐蚀 .....	131
8.4	缝隙腐蚀的控制 .....	133
8.4.1	改进设计和改善运行条件 .....	133
8.4.2	合理选择耐蚀材料 .....	134
	思考题 .....	134
<b>第9章</b>	<b>晶间腐蚀</b> .....	<b>135</b>
9.1	概述 .....	135
9.2	晶间腐蚀理论 .....	136
9.2.1	贫乏理论 .....	137
9.2.2	亚稳沉淀相理论 .....	138
9.2.3	亚稳相溶解理论 .....	138
9.2.4	应力理论 .....	140
9.2.5	沉淀相形貌理论 .....	140
9.2.6	腐蚀电化学理论 .....	141
9.3	晶间腐蚀的影响因素 .....	142

9.3.1	冶金因素	142
9.3.2	加工工艺	147
9.3.3	环境因素	148
9.4	晶间腐蚀的防止措施	148
9.4.1	奥氏体不锈钢晶间腐蚀的防止措施	148
9.4.2	铁素体不锈钢晶间腐蚀的防止措施	149
9.4.3	其他合金晶间腐蚀的防止措施	149
	思考题	150
<b>第 10 章</b>	<b>选择性腐蚀</b>	<b>151</b>
10.1	概述	151
10.1.1	介质条件和破坏形式	151
10.1.2	水溶液中的选择性腐蚀	152
10.1.3	高温条件下的选择性腐蚀	154
10.2	选择性腐蚀的影响因素	155
10.2.1	合金成分	155
10.2.2	组织和热处理	155
10.2.3	介质	156
10.2.4	温度	157
10.3	选择性腐蚀机理	157
10.3.1	再沉积理论	157
10.3.2	选择溶解理论	158
10.4	选择性腐蚀的控制	160
10.4.1	控制合金成分	160
10.4.2	热处理和组织控制	162
10.4.3	介质处理	163
	思考题	163
<b>第 11 章</b>	<b>微生物腐蚀</b>	<b>164</b>
11.1	概述	164
11.2	硫酸盐还原菌腐蚀	164
11.2.1	腐蚀机制	164
11.2.2	腐蚀控制	165
11.3	海洋微生物腐蚀机理	166
	思考题	167
<b>第 12 章</b>	<b>应力作用下的腐蚀</b>	<b>168</b>
12.1	概述	168
12.2	应力腐蚀的特征	169
12.2.1	力学特征	169
12.2.2	环境特性	170
12.2.3	材料学特征	171



12.2.4	应力腐蚀裂纹扩展特征 .....	172
12.2.5	应力腐蚀破坏的形态学特征 .....	173
12.3	应力腐蚀的机理 .....	174
12.3.1	电化学快速溶解理论 .....	174
12.3.2	滑移-溶解-断裂机理(膜破裂理论) .....	175
12.3.3	闭塞电池腐蚀理论 .....	176
12.3.4	应力吸附理论 .....	176
12.3.5	氢脆理论 .....	176
12.4	应力腐蚀的影响因素 .....	176
12.4.1	冶金因素 .....	176
12.4.2	应力因素 .....	176
12.4.3	环境因素 .....	177
12.5	应力腐蚀的控制措施 .....	178
12.5.1	降低和消除应力 .....	178
12.5.2	控制环境 .....	178
12.5.3	正确选择材料 .....	178
	思考题 .....	178

## 第五篇 金属材料的耐蚀性

第13章	金属与合金的耐蚀理论 .....	181
13.1	腐蚀热力学 .....	181
13.2	耐蚀合金化途径 .....	183
13.2.1	提高金属热力学稳定性 .....	183
13.2.2	抑制腐蚀的阴极过程 .....	183
13.2.3	抑制腐蚀的阳极过程 .....	184
13.2.4	增加金属表面电阻 .....	185
13.3	合金元素与耐蚀性 .....	186
13.3.1	合金元素对阳极极化特征的影响 .....	186
13.3.2	合金元素对阴极极化的影响 .....	187
13.3.3	主要合金元素对金属耐蚀性的影响 .....	189
13.3.4	金属表面合金化 .....	193
13.4	纯净度与耐蚀性 .....	196
13.4.1	杂质对钢铁耐蚀性的影响 .....	196
13.4.2	杂质对有色金属耐蚀性的影响 .....	198
13.4.3	纯净度与耐蚀性 .....	199
13.5	表面与耐蚀性 .....	201
13.5.1	表面膜特征理论 .....	201
	思考题 .....	203

<b>第 14 章 碳钢和低合金钢的耐蚀性</b> .....	204
14.1 碳钢的耐蚀性 .....	204
14.1.1 冶金因素的影响 .....	204
14.1.2 自然环境中的耐蚀性 .....	206
14.2 低合金钢的耐海水腐蚀性 .....	208
14.2.1 合金元素的影响 .....	208
14.2.2 国内外耐海水腐蚀钢 .....	210
14.2.3 耐海水腐蚀钢的耐蚀性 .....	213
思考题 .....	217
<b>第 15 章 不锈钢的耐蚀性</b> .....	218
15.1 马氏体不锈钢 .....	218
15.1.1 概述 .....	218
15.1.2 马氏体不锈钢的耐蚀性 .....	219
15.1.3 典型钢种的耐蚀性 .....	220
15.2 铁素体不锈钢 .....	221
15.2.1 概述 .....	221
15.2.2 普通铁素体不锈钢的成分、组织 .....	221
15.2.3 普通铁素体不锈钢的耐蚀性能 .....	222
15.2.4 高纯高铬铁素体不锈钢 .....	223
15.2.5 典型钢种的耐蚀性 .....	224
15.3 奥氏体不锈钢 .....	224
15.3.1 概述 .....	224
15.3.2 奥氏体不锈钢耐均匀腐蚀性能 .....	225
15.3.3 奥氏体不锈钢耐点蚀性能 .....	226
15.3.4 奥氏体不锈钢耐缝隙腐蚀性能 .....	228
15.3.5 奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性能 .....	229
15.3.6 奥氏体不锈钢耐应力腐蚀开裂性能 .....	230
15.4 双相不锈钢 .....	231
15.4.1 概述 .....	231
15.4.2 合金元素与相组织对双相不锈钢耐蚀性的影响 .....	232
15.4.3 典型双相不锈钢牌号及其耐蚀性 .....	234
15.4.4 双相不锈钢的主要应用 .....	235
15.5 不锈钢的海水腐蚀 .....	235
思考题 .....	237
<b>第 16 章 有色金属的耐蚀性</b> .....	238
16.1 铝及铝合金 .....	238
16.1.1 概述 .....	238
16.1.2 铝及铝合金的腐蚀行为 .....	238



16.1.3	铝及铝合金的耐蚀性 .....	242
16.2	铜及铜合金 .....	247
16.2.1	概述 .....	247
16.2.2	铜及铜合金的腐蚀行为 .....	248
16.2.3	铜及铜合金的耐蚀性 .....	251
16.3	钛及钛合金 .....	256
16.3.1	概述 .....	256
16.3.2	钛及合金的腐蚀行为 .....	256
16.3.3	钛合金的耐蚀性 .....	259
	思考题 .....	259

## 第六篇 防腐蚀技术

<b>第 17 章</b>	<b>金属的缓蚀 .....</b>	<b>263</b>
17.1	引言 .....	263
17.1.1	缓蚀作用 .....	263
17.1.2	缓蚀效率 .....	263
17.1.3	协同效应与拮抗效应 .....	264
17.2	缓蚀剂的分类 .....	264
17.3	缓蚀剂的作用机理 .....	266
17.3.1	氧化膜型缓蚀剂的作用机理 .....	266
17.3.2	沉淀膜型缓蚀剂的作用机理 .....	267
17.3.3	吸附膜型缓蚀剂的作用机理 .....	268
17.4	缓蚀作用的影响因素 .....	270
17.4.1	浓度的影响 .....	270
17.4.2	温度的影响 .....	271
17.4.3	流动速度的影响 .....	271
17.5	缓蚀剂的应用 .....	272
17.5.1	缓蚀剂的适用条件 .....	272
17.5.2	缓蚀剂的应用实例 .....	274
	思考题 .....	277
<b>第 18 章</b>	<b>阴极保护 .....</b>	<b>278</b>
18.1	概述 .....	278
18.2	阴极保护的基本原理 .....	278
18.3	阴极保护的基本控制参数 .....	280
18.3.1	最小保护电位 .....	280
18.3.2	最小保护电流密度 .....	281
18.4	牺牲阳极阴极保护 .....	282
18.4.1	牺牲阳极材料 .....	282
18.4.2	牺牲阳极在船舶上的应用 .....	283
18.5	外加电流阴极保护 .....	286

18.5.1	外加电流阴极保护系统的基本组成	286
18.5.2	船用外加电流阴极保护系统	288
18.6	阴极保护的应用	290
	思考题	292
<b>第 19 章</b>	<b>金属表面的涂覆保护</b>	<b>293</b>
19.1	概述	293
19.2	金属覆盖层	293
19.2.1	钢板镀锌及其合金技术	294
19.2.2	钢板镀铝及其合金技术	297
19.2.3	钢板镀锡技术	299
19.3	非金属覆盖层	299
19.3.1	钢铁表面的氧化膜层	299
19.3.2	有机涂层钢板	301
19.4	暂时性保护	304
19.4.1	防锈水	304
19.4.2	防锈油	305
19.4.3	气相缓蚀剂	306
19.4.4	可剥性塑料	307
19.4.5	环境控制	308
19.4.6	几种暂时性防锈方法的比较	308
	思考题	309
<b>第 20 章</b>	<b>阳极保护</b>	<b>310</b>
20.1	概述	310
20.2	阳极保护的基本原理	310
20.3	阳极保护的主要参数	311
20.3.1	致钝电流密度	311
20.3.2	维钝电流密度	312
20.3.3	钝化区电位范围	312
20.3.4	最佳保护电位	314
20.4	阳极保护的应用	315
	思考题	315
	主要参考书目	316
	后记	318

# 绪 论

## 0.1 金属腐蚀的基本概念

广义上讲,材料和它所处的环境介质之间发生化学作用、电化学作用或物理溶解而产生的性能劣化和破坏现象,统称为腐蚀(corrosion)。材料可以分为金属材料和非金属材料,传统上将金属材料的这类作用称为腐蚀,而将非金属材料的类似问题称为老化。因此狭义上讲,腐蚀是指金属材料与环境介质之间的相互作用导致材料性能劣化和破坏的现象。

腐蚀现象普遍存在,从热力学的角度看,除了极少数贵金属(Au、Pt)外,一般金属材料发生腐蚀是由单质氧化为化合物,是一个熵增加的自发进行的过程。但是可以采取各种措施,从化学动力学的角度尽可能减缓这一过程的速率,因此腐蚀研究主要围绕如何阻滞金属这一转变过程而展开。

金属腐蚀发生的条件是金属材料、介质环境以及两者的直接接触,这三个要素互为关联、缺一不可。同时,金属的腐蚀多发生在金属与环境介质的界面处,是典型的界面变化过程,因此金属与介质的接触面的变化直接影响金属的腐蚀状态。

## 0.2 金属腐蚀的危害

金属的腐蚀现象非常普遍,金属构件的生锈、机械零件的生锈、管路的点蚀穿孔、船舶船体的生锈等,遍及国民经济的各个领域,可以说只要有金属材料的地方,就存在不同程度的腐蚀问题。腐蚀给国民经济带来了巨大的损失,某些腐蚀还造成了灾难性的事故,不但耗费了宝贵的能源,而且污染了环境,严重阻碍着社会和科学技术的发展。

世界各国先后进行过大规模的腐蚀调查,统计腐蚀造成的直接或间接损失合计与其国民生产总值(GDP)相比较,具体数据见表 0-1。针对腐蚀造成的经济损失有不同的统计计算方法,世界上主要工业国家的统计结果表明,腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 1.8%~4.2%,发展中国家则达到 3%~5%<sup>[1]</sup>。

表 0-1 各国统计的腐蚀造成的损失

占国民经济总量/%	年份	年经济损失
美国	1949	55 亿美元
	1975	820 亿美元
	1995	3 000 亿美元
英国	1957	6 亿英镑
	1969	13.65 亿英镑



续表

国家	年份	年经济损失
苏联	1985	400 亿卢布
日本	1975	25 509.3 亿日元
	1997	39 376.9 亿日元
联邦德国	1968/1969	190 亿马克
	1982	450 亿马克
瑞典	1986	350 亿瑞典法郎
印度	1960/1961	15 亿卢比
	1984/1985	400 亿卢比
澳大利亚	1973	4.7 亿澳元
	1982	20 亿美元
中国	1998	2 800 亿元
	2001	5 000 亿元

腐蚀造成的直接经济损失或许可以计算,但间接损失难以估量,且许多是难以挽回的。例如,1985年,一架波音747由于应力腐蚀断裂而坠毁,造成500人死亡;1979年,由于环境敏感断裂引起某液化石油气储罐爆炸,当场炸死30余人,重伤50多人;某大型海洋船舶,修理后半年内发现船底因异常腐蚀而大量穿孔,造成整船报废。腐蚀还可进一步导致物料的污染、产品质量的下降、工艺流程的中断、装置的泄漏、爆炸和人员的伤亡以及大规模的环境污染等间接损失,这类间接损失往往比直接损失更大,甚至难以估计。

腐蚀使大量得之不易的材料直接变成了废料,不但浪费了大量的劳动力成本,而且严重浪费了资源。统计表明,每年因腐蚀报废的钢铁设备吨位约占全年钢产量的30%,其中10%完全变成了腐蚀产物而无法回收,2014年全世界粗钢产量约为16.62亿吨,我国为8.227亿吨。按上述比例,近5亿吨的钢铁设备报废,而炼制1吨钢所需的能源可供一个普通家庭用3个月,可见腐蚀对能源的极大浪费。然而,金属腐蚀的损失是可以减少和控制的,通过对材料腐蚀规律的研究,采取必要的措施可以阻止或者减缓腐蚀的发生和发展。

### 0.3 金属腐蚀分类

按照不同的分类方法,金属腐蚀可以分为不同的类型或形态<sup>[2]</sup>。

一般按照金属腐蚀的过程特点,将金属腐蚀分为化学腐蚀和电化学腐蚀。化学腐蚀是指金属与介质反应形成化合物,直接生成腐蚀产物,如钢铁表面形成氧化皮、船舶动力装置中锅炉炉管的外表面高温氧化、燃气轮机叶片的过热表面氧化等。这类腐蚀的特点是,介质直接与金属在接触点直接反应生成产物;电子的传递在金属和介质物质间一步完成。电化学腐蚀是指金属与介质(电解质)接触,通过电化学作用而导致金属的破坏。各种自然环境如大气、土壤和海水中金属部件的腐蚀,均属于这一类型;船舶处于海洋环境中,其腐蚀以电化学腐蚀为主。

按金属所处的腐蚀环境,可以将腐蚀分为自然环境中的腐蚀和工业介质中的腐蚀。自然环境中的腐蚀包括大气腐蚀、土壤腐蚀、淡水和海水腐蚀等;工业介质中的腐蚀包括酸溶液、碱



溶液、盐溶液、工业水溶液、熔盐、液态金属等介质中的腐蚀。

按腐蚀的形态,可以将腐蚀分为均匀腐蚀和局部腐蚀。均匀腐蚀也称为全面腐蚀,是指腐蚀现象分布在整个金属表面,腐蚀在表面均匀发生。局部腐蚀则是指腐蚀主要集中在金属表面某一区域,而表面的其他部分则几乎完好。两者比较而言,局部腐蚀的危害更加严重,这类腐蚀一般肉眼难以察觉,具有不可预见性,其危害多具有突发性,往往造成灾难性后果。局部腐蚀的形式多样:小孔腐蚀、晶间腐蚀、电偶腐蚀、选择性腐蚀、微生物腐蚀、氢脆、空泡腐蚀、应力作用下的腐蚀(包括氢致开裂、应力腐蚀断裂、腐蚀疲劳、磨损腐蚀等)。图 0-1 为不同腐蚀形态大致所占的比例。



图 0-1 不同腐蚀形态所占的比例  
(1968~1971 年,美国)

## 0.4 金属腐蚀与防护的研究内容

腐蚀研究为交叉性学科,以物理化学和金属学为理论基础,电化学热力学、电极过程动力学、多相反应电化学、金属学、金属工艺学等在研究中均会涉及,腐蚀研究中也不可避免地会应用多学科的基本理论和结论。多学科的长期交叉融合,形成了相对独立和系统的腐蚀学科。

自人类开始有目的地使用金属材料以来,腐蚀与防护的研究与应用便随即展开了。考古出土的文物鉴定表明,我们的祖先早在 2 000 多年前便有防腐蚀技术的应用,如出土的战国、秦始皇时期的青铜剑和箭镞,表面几乎无锈迹,缘于表面有一层铬的氧化物,且中国古代许多金属甲冑和装饰品已经使用了抛光、磨光技术,再镀上贵金属。

然而,针对金属腐蚀的研究则是从金属的高温氧化开始的,16 世纪 50 年代,俄国科学家罗蒙诺索夫(М. В. Ломоносов)研究了氧化和钝化问题。19 世纪,法拉第(M. Faraday)确立金属阳极溶解的质量与电极上通过的电量之间的关系;德·拉·李夫(De La Rive)第一次提出了腐蚀微电池特征;卡拉捷尔(Н. Каляндер)研究了金属在酸中的溶解动力学。进入 20 世纪后,金属腐蚀逐渐成为一门独立的学科,确立了腐蚀历程的基本电化学规律,英国的伊文思(U. R. Evans)、苏联的弗鲁姆金(А. Н. Фрумкин)、阿基莫夫(Г. В. Акимов)、托马晓夫(Н. Д. Томащов)、柯罗泰尔金(Я. М. Коптыркин)、比利时的波拜(M. Pourbaix)、美国的尤力格(H. H. Uhlig)、方坦纳(M. G. Fantana)、德国的瓦格纳(C. Wagner)、英国的霍尔(T. P. Hoar)等科学家为现代腐蚀科学的发展做出了卓越贡献。

概括起来,腐蚀的具体研究主要包括以下两大方面<sup>[3]</sup>。

(1) 研究金属在介质的物理化学作用下腐蚀发生发展的普遍规律。

环境不同,金属腐蚀的发生与发展就会呈现不同的规律,如钢铁材料在水介质、大气和土壤中均会腐蚀,而且均属于电化学腐蚀范畴,但是环境条件不同,腐蚀的发展规律也不同。近四十多年以来,腐蚀学科取得了较快的发展。

建立了电化学理论与腐蚀过程的定性和定量的关系,这是腐蚀学科得以建立的重要基石。在此基础上,应用化学热力学的成熟理论研究材料的腐蚀倾向,将认识上升到理论高度,对实