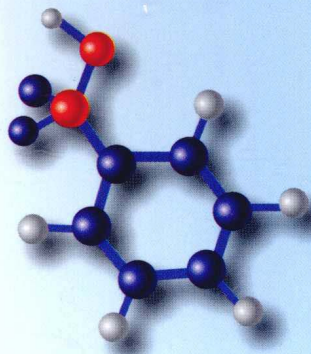




21世纪全国高等院校材料类**创新型**应用人才培养规划教材



MATERIALS

材料腐蚀与防护

王保成 编著

- 精选内容：反映腐蚀科学研究的新进展
- 典型案例：展现工程中现代最新防护技术
- 突出应用：培养分析与解决问题的能力

Materials



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

材料腐蚀与防护

王保成 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书系统地论述了金属材料、非金属材料的腐蚀原理、类型、腐蚀行为、影响因素和腐蚀控制方法,全面地介绍了材料、机械、化工与机电装备等领域的腐蚀与控制技术。本书内容包括绪论、电化学腐蚀热力学、电化学腐蚀动力学、阴极去极化过程、金属的钝化、局部腐蚀、应力腐蚀、环境腐蚀、金属腐蚀控制、腐蚀电化学研究方法、耐腐蚀金属材料及非金属材料的腐蚀与防护共 12 章。

本书可作为材料类专业的本科生和研究生的教材,同时也可供机械化工类相近专业的老师使用,并可作为从事腐蚀与防护、材料科学、化工、冶金、机械等专业工作的研究人员、工程技术人员、设计工作者和管理人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料腐蚀与防护/王保成编著. —北京:北京大学出版社, 2012. 2

(21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978 - 7 - 301 - 20040 - 7

I. ①材… II. ①王… III. ①工程材料—腐蚀—高等学校—教材②工程材料—防腐—高等学校—教材 IV. ① TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 001570 号

书 名: 材料腐蚀与防护

著作责任者: 王保成 编著

策划编辑: 童君鑫

责任编辑: 周 瑞

标准书号: ISBN 978 - 7 - 301 - 20040 - 7/TG · 0027

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> · <http://www.pup6.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱: pup_6@163.com

印 刷 者: 三河市博文印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 19.5 印张 458 千字

2012 年 2 月第 1 版 2012 年 2 月第 1 次印刷

定 价: 38.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010 - 62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

编审指导与建设委员会

成员名单（按拼音排序）

- | | |
|--------------|----------------|
| 白培康（中北大学） | 陈华辉（中国矿业大学） |
| 崔占全（燕山大学） | 杜彦良（石家庄铁道大学） |
| 杜振民（北京科技大学） | 耿桂宏（北方民族大学） |
| 关绍康（郑州大学） | 胡志强（大连工业大学） |
| 李楠（武汉科技大学） | 梁金生（河北工业大学） |
| 林志东（武汉工程大学） | 刘爱民（大连理工大学） |
| 刘开平（长安大学） | 芦笙（江苏科技大学） |
| 裴坚（北京大学） | 时海芳（辽宁工程技术大学） |
| 孙凤莲（哈尔滨理工大学） | 孙玉福（郑州大学） |
| 万发荣（北京科技大学） | 王春青（哈尔滨工业大学） |
| 王峰（北京化工大学） | 王金淑（北京工业大学） |
| 王昆林（清华大学） | 卫英慧（太原理工大学） |
| 伍玉娇（贵州大学） | 夏华（重庆理工大学） |
| 徐鸿（华北电力大学） | 余心宏（西北工业大学） |
| 张朝晖（北京理工大学） | 张海涛（安徽工程大学） |
| 张敏刚（太原科技大学） | 张锐（郑州航空工业管理学院） |
| 张晓燕（贵州大学） | 赵惠忠（武汉科技大学） |
| 赵莉萍（内蒙古科技大学） | 赵玉涛（江苏大学） |

前 言

材料腐蚀涉及建筑、交通、电力、水利、化工、机械、桥梁、船舶、航空、航天以及工业制造等多个领域。材料腐蚀与防护技术是一门综合性技术科学，与材料学、固体物理学、电磁学、化学、电化学、测试电子学和计算机学等学科有密切关系。本书旨在为工科大学材料专业的本科生和研究生普及和拓宽腐蚀科学知识、推广现代的防护技术提供一些方便，也适应目前世界新技术革命和我国高等工科院校的教学改革的发展需求。本书既可作为材料专业本科生和研究生的教材，又可作为冶金、化工、机械工程设计等专业学生选修课的教学参考书，同时还可作为从事上述领域工作的工程技术人员和科研、设计人员自学腐蚀与防护知识的参考用书。

材料的腐蚀与防护是材料科学与工程科学的一门专业课，本书首先介绍材料与腐蚀环境介质作用的规律、机理、影响因素，其次是论述材料腐蚀的分析与研究的方法，最后介绍材料防腐蚀的技术与方法。本书内容包括绪论、电化学腐蚀热力学、电化学腐蚀动力学、阴极去极化过程、金属的钝化、局部腐蚀、应力腐蚀、环境腐蚀、金属腐蚀控制、腐蚀电化学研究方法、耐腐蚀金属材料及非金属材料的腐蚀与防护。本书注重基本概念、基本知识和理论联系实际应用的介绍。另外针对教改的需要，在部分章节增添了一些腐蚀科学研究的新内容和测试方法，并附有相关的阅读材料和导入案例，力求反映材料腐蚀与防护领域的新进展，满足各专业对材料腐蚀与防护教学的要求。每章前均有学习内容的教学目标与教学要点，每章后附有一定的习题，以便学生巩固所学理论知识和锻炼分析问题与解决问题的能力。本书适用学时为 32~40 学时。

全书共分 12 章，其中第 1、2、3、4、5、6、7、10、11、12 章由王保成编写，第 8 章由张晓芸编写，第 9 章由李爱秀编写，李玉平校对了全部书稿，最后由王保成统稿。太原理工大学孙彦平教授审阅了本书，并提出了许多宝贵意见。

本书在编写过程中，得到许多专家和同行的热情支持，书中引用了大量的国内外腐蚀科学方面的专家、教授、学者公开出版和发表的著作、论文以及网络文献资料，在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，书中难免存在疏漏之处，敬请广大读者批评指正。

编 者

2011 年 12 月

目 录

第 1 章 绪论	1	第 5 章 金属的钝化	97
1.1 材料腐蚀的基本概念	2	5.1 钝化现象	99
1.2 金属腐蚀的危害	3	5.2 钝化过程的电化学行为	100
1.3 腐蚀控制及其重要性	4	5.3 影响钝化的因素	103
1.4 腐蚀科学与防护技术的研究 进展	6	5.4 钝化理论	107
1.5 金属腐蚀的分类	7	5.5 不锈钢钝化膜的半导体 性质	110
1.6 金属腐蚀速率的表示方法	9	习题	114
1.7 材料腐蚀与防护的主要内容	11	第 6 章 局部腐蚀	116
习题	12	6.1 局部腐蚀与全面腐蚀的比较	117
第 2 章 电化学腐蚀热力学	13	6.2 电偶腐蚀	118
2.1 金属腐蚀倾向的热力学判据	14	6.3 点腐蚀	123
2.2 电化学腐蚀电池	18	6.4 缝隙腐蚀	127
2.3 腐蚀电池的分类	22	6.5 晶间腐蚀	130
2.4 电极和电极电位	24	6.6 选择性腐蚀	133
2.5 电位-pH 图及其应用	33	习题	138
习题	40	第 7 章 应力腐蚀	140
第 3 章 电化学腐蚀动力学	42	7.1 应力腐蚀的范畴	142
3.1 腐蚀电池的电极过程	45	7.2 应力腐蚀开裂	143
3.2 腐蚀速率及极化作用	46	7.3 氢致开裂	147
3.3 电化学极化动力学	49	7.4 腐蚀疲劳	154
3.4 液相传质控制下的动力学	56	7.5 磨损腐蚀	157
3.5 混合电位及腐蚀电位	61	习题	165
习题	72	第 8 章 环境腐蚀	166
第 4 章 阴极去极化过程	74	8.1 大气腐蚀	169
4.1 电化学腐蚀的阴极过程	76	8.2 海水腐蚀	175
4.2 氢去极化腐蚀	77	8.3 土壤腐蚀	179
4.3 氧去极化腐蚀	84	8.4 微生物腐蚀	184
4.4 影响氢过电位的因素	90	8.5 高温腐蚀	187
习题	95	习题	192



第 9 章 金属腐蚀控制	193
9.1 正确选用材料	197
9.2 阴极保护	199
9.3 阳极保护	204
9.4 缓蚀剂保护	205
9.5 金属表面的防护方法	210
9.6 腐蚀控制方法的选择原则	216
习题	218
第 10 章 腐蚀电化学研究方法	219
10.1 概述	220
10.2 电化学稳态技术	223
10.3 电化学暂态技术	230
习题	240
第 11 章 耐腐蚀金属材料	241
11.1 金属耐腐蚀合金化原理	243
11.2 金属耐腐蚀合金化的机理	246
11.3 耐蚀低合金钢	249
11.4 不锈钢	251
11.5 铝及铝合金	254
11.6 铜及铜合金	256
11.7 镍及镍合金	258
11.8 钛及钛合金	259
11.9 镁及镁合金	261
11.10 非晶态合金的耐蚀性	263
习题	266
第 12 章 非金属材料的腐蚀与防护	267
12.1 高分子材料的腐蚀	269
12.2 高分子材料的溶解腐蚀	270
12.3 高分子材料的应力腐蚀断裂	275
12.4 高分子材料的化学腐蚀	277
12.5 高分子材料的氧化与辐射老化	279
12.6 高分子材料的微生物腐蚀	285
12.7 无机非金属材料的腐蚀	287
12.8 玻璃的腐蚀	289
12.9 混凝土的腐蚀	291
习题	297
附录	298
参考文献	303

第 1 章

绪 论



教学目标

通过本章的学习，使读者能够掌握材料腐蚀的基本概念和类型，了解材料的腐蚀造成的危害及对国民经济的影响，领会研究材料腐蚀与防护的重要意义，熟悉材料腐蚀速率的表示方法。



教学要点

- (1) 金属腐蚀的基本概念。
- (2) 金属腐蚀的分类方法。
- (3) 腐蚀科学发展概况。
- (4) 研究材料腐蚀的意义。
- (5) 金属腐蚀速率的表征方法。



导入案例

腐蚀引起灾难性事故

腐蚀引起的灾难性事故屡见不鲜, 损失极为严重。例如 1965 年 3 月, 美国一输气管线因应力腐蚀破裂着火, 造成 17 人死亡。

1970 年日本大阪地下铁道的管线因腐蚀断裂, 造成瓦斯爆炸, 乘客当场死亡 75 人。

1984 年 12 月, 美国联合碳化物公司在印度博帕尔市的农药厂因储罐腐蚀开裂, 泄漏了甲基异氰酸酯剧毒物, 造成 3500 多人丧生, 20 多万人中毒。

1985 年 8 月, 日航一架波音 747 客机由于机身增压舱端框应力腐蚀断裂而坠毁, 机上 524 人全部遇难。

1985 年, 瑞士一个游泳馆顶棚因不锈钢吊杆长期承受馆内空气中的氯和顶棚载荷 (200 吨) 的联合作用, 发生应力腐蚀而突然坍塌, 造成 12 人死亡, 多人受伤。

1980 年 3 月, 我国北海油田一采油平台, 在海水腐蚀和应力的共同作用下, 发生腐蚀疲劳破坏, 致使 123 人丧生。

1990 年美国轻水堆核电站由于腐蚀的原因不仅引起 13 亿美元的经济损失, 而且导致 1 万多人被辐射污染。

2003 年, 四川省成都市某建筑工地的塔式起重机, 由于底架与基础连接的法兰盘背面角焊缝长期受到泥水腐蚀, 焊缝有效高度越来越小, 当正常起吊额定载荷时, 焊缝撕裂, 塔式起重机从根部整体倒下, 造成严重事故。

2007 年 4 月, 辽宁省铁岭市某特殊钢有限公司, 由于炼钢车间吊运钢水包的起重机主钩在下降作业时, 控制回路中的一个联锁常闭辅助触点锈蚀断开, 致使驱动电动机失电, 未能有效阻止钢水包移动而失控下坠, 撞击浇注台车后落地, 发生钢水包倾覆特别重大事故, 造成 32 人死亡、6 人重伤。

1.1 材料腐蚀的基本概念

广义地讲, 材料的腐蚀是指材料与环境之间发生作用而导致材料的破坏或变质的现象。

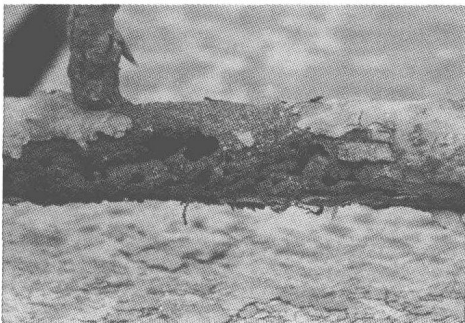


图 1.1 钢铁构件在大气中的生锈

材料包括金属材料和非金属材料。金属材料的腐蚀是指金属受到环境的高温化学氧化、电化学溶解等作用, 使金属单质变为化合物, 导致金属受到损失和破坏的现象。如钢铁构件在大气中的生锈(图 1.1); 铜制品在潮湿的空气中形成铜绿; 埋在地下的各种管道发生穿孔; 发电厂锅炉的脆性破坏; 海水中船体的局部开裂; 轧钢过程中氧化铁皮的形成; 等等。这些都属于金属的腐蚀。非金属材料的腐蚀是指非金属材料受到环境的化学或物理作用, 导致非金属材料

变质或破坏的现象。如陶瓷、水泥和玻璃等制品在酸、碱、盐和大气化学作用下形成开裂、粉化和风化；塑料在有机溶剂的作用下溶解和溶胀，橡胶制品的氧化与老化等均属于非金属材料的腐蚀。

环境指的是与材料体系直接接触的所有介质和气氛，包括水（蒸馏水、自来水、地下水、雨水、淡水、海水、污水等）、大气、水蒸气、化学气体（氧气、氯气、氨气、二氧化硫、硫化氢、二氧化碳等）、土壤、化学介质（酸、碱、盐的溶液）。此外，电磁场（阳光、放射性辐射）、电场、电流、应力、微生物等也属于导致材料体系腐蚀的环境。

材料与环境的作用包括化学反应、电化学反应、物理溶解、电磁辐射等。材料的破坏指的是材料的重量损失、开裂、穿孔、溶解、溶胀等。材料的变质是指材料的服役性能变差，如力学强度下降、弹性降低、韧性减小、脆性增大。

由于目前使用的工程材料大部分为金属材料，通常说的腐蚀一般是指金属材料的腐蚀，因此本书所讨论的材料腐蚀以金属材料为主。

1.2 金属腐蚀的危害

金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设的各个领域，从日常生活到工农业生产，凡是使用材料的地方都存在腐蚀问题，对国计民生的危害十分严重，表现在如下几个方面。

1. 腐蚀造成重大的经济损失

据不完全统计，全世界每年因腐蚀报废和损耗的钢铁约为2亿多吨，约占当年钢产量的10%~20%。英国每年由于金属腐蚀造成的经济损失达几十亿英镑；美国每年由于金属腐蚀造成的经济损失为3000亿美元；世界各发达国家每年因金属腐蚀而造成的经济损失约占其国民生产总值3.5%~4.2%（表1-1），超过每年各项大灾（火灾、风灾及地震等）损失的总和。

表 1-1 一些国家的年腐蚀损失

国家	时间	年腐蚀损失	占国民经济总产值(%)
美国	1949年	55亿美元	
	1975年	700亿美元	4.9
	1995年	3000亿美元	4.21
	1998年	2757亿美元	
英国	1957年	6亿英镑	
	1969年	13.65亿英镑	3.5
日本	1975年	25509.3亿日元	
	1997年	39376.9亿日元	
中国	1998年	2700亿人民币	4.2



目前我国的钢铁产量已高达数亿吨，但其中却有 30% 由于锈蚀而白白损失掉了。据此测算，我国每年因钢铁腐蚀损失约有 2700 多亿元人民币，远远大于自然灾害和各类事故损失的总和，数字非常触目惊心，可见腐蚀造成的经济损失之大。至于金属腐蚀事故引起的停产、停电等间接损失就更无法计算。

众所周知，地球上的资源有限，珍惜自然资源是人类一项长期的战略任务。金属的腐蚀损耗了大量的金属材料，同时也会浪费很大的能源。有人估计，地球上的铁、铬、镍、铝、铜矿只能使用几十年了。因此，为了我们的子孙后代，减小金属材料的损耗，防止地球上有限的矿产资源过早的枯竭，加强腐蚀与防护的研究具有重要的战略意义。

2. 腐蚀引起灾难性事故

在某些腐蚀体系中，特别是在伴随有力学因素的作用下，金属的腐蚀会造成灾难性事故。腐蚀造成生产中的“跑、冒、滴、漏”，使有毒气体、液体、核放射物质等外泄，严重危及人类的健康和生命安全。腐蚀引起严重的环境污染，由于腐蚀增加了工业废水、废渣的排放量和处理难度，增多了直接进入大气、土壤、江河及海洋中的有害物资，因此造成了自然环境的污染，破坏了生态平衡，危害了人民健康，妨碍了国民经济的可持续发展。金属材料因腐蚀失效造成的直接人员伤亡的例子则不胜枚举。

3. 腐蚀阻碍了科学技术的发展

腐蚀不仅造成了上述的种种危害，有时还成为生产发展和科学技术进步的障碍。腐蚀问题不能及时解决则会阻碍科学技术的发展，从而影响生产力的进步。例如，现代电子技术需要极高纯度的单晶硅半导体材料，而生产设备受到副产品四氯氢硅腐蚀，不仅损坏了设备，也污染了目标产品，降低了各种物理性能，影响了新材料的利用进程。在量子合金的固体物理基础研究中，需要高纯度的金属铝与其他元素进行无氧复合，但是由于金属铝的表面非常易被氧化，至今仍然成为该研究进展的瓶颈。美国阿波罗登月飞船储存 N_2O_4 (氧化剂) 的钛合金高压容器产生应力腐蚀开裂，使登月计划受阻；若不是后来研究出添加 0.6% NO 来解决腐蚀的办法，登月计划就会推迟许多年。在宇宙飞船研制过程中，一个关键问题是如何防止回收舱再入大气层时与大气摩擦生成的热而引起的机体外表面高温 (可达 $2000^{\circ}C$) 氧化。经过多年的研究采用陶瓷复合材料做表面防护层后，此问题方得以解决。最近国内外致力于发展的高超声速航空器，其制约研究的瓶颈同样是表面耐热材料及涂层的耐腐蚀问题。

1.3 腐蚀控制及其重要性

由上面的介绍可以看出，腐蚀造成的危害极大，不仅带来巨大的经济损失，而且给人类赖以生存的环境造成严重的污染以及资源和能源的严重损耗，与当今全球倡导的可持续发展以及低碳经济的战略相抵触。因此，学习和研究腐蚀的基本原理，减缓和控制腐蚀破坏的发生，不仅有显著的经济效益和巨大的社会效益，而且对于促进新技术、新工艺的应用，促进腐蚀与防护科学的发展具有重要的理论意义。

1. 腐蚀的控制方法

经过人类与腐蚀现象的长期斗争和对腐蚀行为、机理和规律较为广泛、深入的研究，

已经建立了一定的基础理论,并通过借助相关科学技术的发展,探索出了一系列行之有效的腐蚀控制方法,并已成功地应用于材料和设备的腐蚀防护。目前用于控制腐蚀的基本方法可以概括为以下几个方面。

(1) 开发新型的耐蚀材料。运用腐蚀科学的基础理论,制定出科学合理的材料设计方案,研究和开发新型耐蚀材料。根据设备和工程结构的具体工况条件,正确选用工程材料。在目前材料难以满足具体应用背景下,必须发展新型耐蚀材料。

(2) 研究可行的表面处理工艺。科学选用表面涂镀层和改性技术(通过物理的或化学的手段,改变材料表面的结构、力学状态、化学成分等),达到抗腐蚀或隔离材料与腐蚀环境的目的。当目前的技术难以满足具体应用要求时,需要开发新型表面工程技术。

(3) 改善材料体系环境。采取各种技术措施和手段,降低环境的腐蚀性。例如,工业生产中采用的脱气、除氧、脱盐和降温处理等措施,或将腐蚀控制对象置入干燥的、腐蚀性低的环境之中的做法。

(4) 使用合适的缓蚀剂。在适当的工况条件下(如封闭或循环的体系中)添加恰当的缓蚀剂也可达到有效地控制腐蚀的目的。

(5) 电化学保护。对于电化学原因导致的腐蚀,可以采用阴极保护或阳极保护的措施,或者进行以上方法的综合保护,这样可获得更好的效果。

2. 腐蚀的综合治理

腐蚀现象不仅仅是材料自身的问题,它涉及设计、选材、制造、储存、运输、安装、运行、维护、维修和管理等诸多环节,因此,要真正达到有效地控制腐蚀,必须将腐蚀工程与科学管理相结合,通过上述各个环节系统、综合地控制腐蚀。随着科学技术的不断进步,已形成了一门新的学科——防腐蚀系统工程学(Terotechnology),即从系统工程的角度出发,对腐蚀进行综合治理。这种方法已在发达国家和我国航空工业等部门中得到了推广应用。从系统工程角度控制腐蚀,不仅要考虑技术的可行性,而且还要注意技术的经济性(图 1.2)和防护方案实施的社会效益。由图 1.2 可以看出,一味地追求腐蚀控制的有效性,从经济上讲可能是得不偿失的。因此盲目地在任何情况下都杜绝腐蚀的发生,不仅不现实(因为腐蚀是自发过程),而且没必要,亦即合理地控制腐蚀或减缓腐蚀比根除腐蚀更科学。当然,对于腐蚀可能造成严重的人员伤亡或构成较大的社会影响时,经济性的考虑还需服从于社会效益。

实践表明,若能充分利用现有的防腐蚀技术,实施严格的科学管理,就有可能使腐蚀损失降低,降低大量的资源浪费,避免更大的环境污染和人员伤亡事故的发生。现有腐蚀控制技术虽取得了明显的效果,但就目前来看,仍有 50% 以上的腐蚀损失尚无行之有效的腐蚀控制方法来加以避免。同时,随着科学技术进步和社会的发展,原有的腐蚀问题不断得到解决,新的腐蚀问题也在不断涌现,因此,需要不断加强腐蚀学科的基础

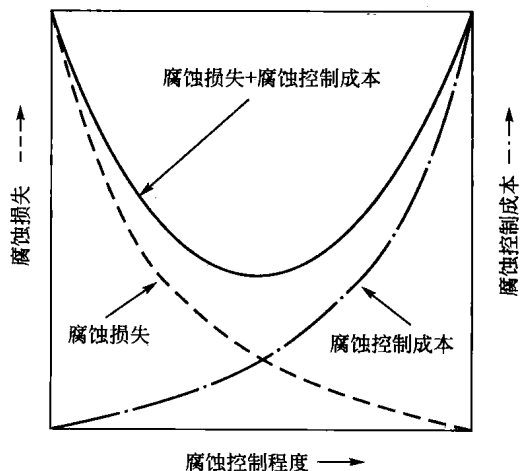


图 1.2 腐蚀控制策略示意图



理论和防护与应用技术的研究。

需要指出的是,由于任何事物都是一分为二的,腐蚀既有有害的一面,也有有利的一面。腐蚀的有害表现前面已进行了讨论,而利用腐蚀现象进行电化学抛光加工、制备电子产品的印刷线路、腐蚀出金相试样的微观形貌等,均属于腐蚀对人类有利的一面。因此,从科学上深入理解腐蚀的机理,在技术上提出避免腐蚀的有害效应、利用有利效应的措施,就可以最大限度地获得人类所追求的经济效益。

1.4 腐蚀科学与防护技术的研究进展

人类开始使用金属,就遇到了金属腐蚀的问题,不久便提出了防腐蚀的方法。早在公元前,古希腊的 Herodtus 和古罗马的 Plinius 就都提出了用锡防止铁腐蚀的观点。我国商代(公元前 16 世纪至公元前 11 世纪)就用锡改善铜的耐蚀性,冶炼出了青铜,且冶炼技术相当成熟。现在发现的商代最大的青铜器司母戊大方鼎重达 875 千克,2000 多年前的秦始皇兵马俑坑中的青铜剑光亮如新,锋利如初,经分析表面有一层厚约 $10\mu\text{m}$ 的含铬黑色氧化层,而基体中并不含铬。很可能这种表面保护层是用铬的化合物人工氧化并经高温处理得到的。2000 多年前创造出与现代铬酸盐钝化处理相似的防护技术,的确是中国文明史上的一个奇迹。同一时期类似近代钝化防护技术的鍍金术也得到了广泛应用。

金属腐蚀与防护的历史虽然悠久,但都是属于经验性的。18 世纪中叶开始陆续出现对腐蚀现象和防护技术的研究及论述。其中,俄罗斯科学家 Ломоносов 在 1748 年解释了金属氧化现象。Alarm 在 1763 年认识到了双金属接触腐蚀现象。1790 年,Keir 描述了铁在硝酸中的钝化现象。1800 年,意大利科学家 Volt 发现了原电池原理。1801 年,英国电化学家 Wollaston 提出了电化学腐蚀理论。1824 年,Davy 用铁作为牺牲阳极,成功地实施了英国海军钢船底的阴极保护。1827 年,Behquerel 和 Mallet 先后提出了浓差腐蚀电池原理。1830 年,De La Rive 提出了金属腐蚀的微电池概念。1833 年,Faraday 提出了法拉第电解定律。1847 年,Aide 发现了氧浓差电池腐蚀现象。1860 年,Baldwin 申请了世界上的第一个关于缓蚀剂的专利。1880 年,Hughes 明确了金属酸洗中析氢导致氢脆的后果,同一时期发现了金属材料的应力腐蚀开裂现象。1890 年,Edison 研究了通过外加电流对船只进行阴极保护的可行性。这些先驱工作为腐蚀学科的发展奠定了基础。

腐蚀科学与防护技术作为一门独立的学科则是在 20 世纪初发展起来的。1903 年,Whitney 发现了铁在水中的腐蚀与电流的流动有关。1905 年,Tafel 根据实验结果找到了过电位与电流密度的关系。1906 年,美国材料试验学会(ASTM)开始建立材料大气腐蚀试验网。1912 年,美国国家标准局启动了历时 45 年的土壤腐蚀试验。1932 年,英国的 Evans 通过实验证实了在金属表面存在腐蚀电池,揭示了金属腐蚀电化学的基本规律。1934 年,Butler 和 Volmer 根据电极电位对电极反应活化能的影响推出了著名的电极反应动力学基本公式,即 B-V 方程。1938 年,Wagner 和 Trand 提出了混合电位理论。同年比利时的 Pourbaix 计算并绘制了大多数金属的电位-pH 图。以上科学家的系统研究工作奠定了金属腐蚀电化学的动力学基础。

20 世纪 50 年代以后,随着腐蚀电化学理论的不完善和发展,腐蚀电化学研究方法也得到了相应的发展。随着电子技术的发展,出现了腐蚀电化学研究的稳态测试仪器,即

恒电位仪,使腐蚀电化学研究集中在电化学测试方法上。之后又建立了暂态的腐蚀电化学测试方法,促进了腐蚀电化学界面和电极过程动力学研究的迅速发展。1957年, Stern提出了线性极化的重要概念,经过电化学工作者的不断努力,完善和发展了极化电阻技术。

20世纪80年代以后,随着微电子技术和计算机技术的发展,使得烦琐测量过程的电化学阻抗以暂态测量的方法而实现,而且应用越来越普遍,研究范围已经超出了腐蚀电化学的范畴,产生了一个新的学术领域,即电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS),并于1989年6月在法国举行了第一届EIS国际学术会议。通过电化学阻抗谱的研究,不仅可以获得腐蚀电化学的动力学参数,而且可以得到腐蚀电极表面双电层的电容以及表面状态信息,极大地促进了电化学腐蚀测试技术的应用和发展。1987年, M. Stratmm等提出了应用开尔文(Kelvin)探针技术,用来测量探针与腐蚀金属电极表面上的水薄膜下金属表面的腐蚀电位。这种技术不需要测量参比电极与腐蚀电极之间的电位,解决了用通常的方法测量水薄膜下金属表面的腐蚀电位时难以在水薄膜下安置参比电极的问题。

现代腐蚀科学的研究主要包括在复杂的宏观体系中建立腐蚀过程及其相互作用的理论模型;决定材料体系使用寿命的参数及寿命预测;对重要的结构材料体系腐蚀实时监控的传感器技术;耐蚀新材料的开发;金属钝化膜的成分、晶体结构即电子性质以及钝化膜的破坏形式;腐蚀电化学微区测试技术;缓蚀剂的电化学行为的分子水平研究。

金属的腐蚀与防护技术实际上是一个涉及多门学科的综合性边缘学科,它的理论和实践与金属学、冶金学、金属物理、材料学、化学、电化学、物理学、物理化学、工程学、断裂力学、流体力学、化学工程学、机械工程学、微生物学、表面科学、表面工程学、电学、计算机科学等密切相关。因此,作为独立学科的腐蚀与防护,是随着各相关学科的发展逐步完善的。

1.5 金属腐蚀的分类

为了便于系统地了解腐蚀现象及其内在规律,并提出相应的有效防止和控制腐蚀的措施,需要对腐蚀进行分类。但是由于金属腐蚀的现象和机理比较复杂,所以金属腐蚀有不同的分类,至今尚未统一。常用的分类方法是按照腐蚀机理、腐蚀形态和产生腐蚀的自然环境3方面来进行分类。

1. 按照腐蚀机理分类

金属腐蚀按照腐蚀机理可分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀。

1) 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属表面与非电解质直接发生化学反应而引起的破坏。在反应过程中没有电流产生。如钢铁材料在空气中加热时,铁与空气中的氧气发生化学反应生成疏松的铁的氧化物;铝在四氯化碳、三氯甲烷或乙醇中的腐蚀;镁或钛在甲醇中的腐蚀等均属于化学腐蚀。该类腐蚀的特点是在一定条件下,非电解质中的氧化剂直接与金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物。腐蚀过程电子的传递是在金属和氧化剂之间直接进行的,所以没有电流产生。金属的高温氧化一般都认为是化学氧化,但是由于高温可以使金属表面形成



致密的半导体氧化膜，故也有学者认为金属的高温氧化属于电化学机制。

2) 电化学腐蚀

金属的电化学腐蚀指的是金属在水溶液中与离子导电的电解质发生电化学反应产生的破坏。在反应过程中有电流产生。腐蚀金属表面存在阴极和阳极。阳极反应使金属失去电子变成带正电的离子进入介质中，称为阳极氧化过程。阴极反应是介质中的氧化剂吸收来自阳极的电子，称为阴极还原过程。这两个反应是相互独立而又同时进行的，称为一对共轭反应。在金属表面阴阳极组成了短路电池，腐蚀过程中有电流产生。如金属在大气、海水、土壤、酸碱盐溶液中的腐蚀均属于这一类。

3) 物理腐蚀

金属的物理腐蚀是指金属和周围的介质发生单纯的物理溶解而产生的破坏。金属在液态金属高温熔盐、熔碱中均可发生物理溶解。物理腐蚀是由于物质迁移引起的，被腐蚀金属称为溶质，液态金属称为溶剂，固体溶质在液态溶剂中溶解而转移到液态中，使得固体金属材料破坏。该腐蚀过程没有化学反应，没有电流产生，是一个纯物理过程。如金属钠溶于液态汞形成钠汞齐；钢容器被熔融的液态金属锌溶解，使得钢容器壁减薄破坏等。

上述3种腐蚀中，电化学腐蚀最为普遍，对金属材料的危害最为严重。本书主要讨论金属的电化学腐蚀。

2. 按照腐蚀形态分类

根据金属的破坏形态，可将腐蚀分为均匀腐蚀和局部腐蚀两大类。

1) 均匀腐蚀

均匀腐蚀是指发生在金属表面的全部或大部损坏，也称全面腐蚀。腐蚀的结果是材料的质量减少，厚度变薄。均匀腐蚀危害性较小，只要知道材料的腐蚀速率，就可计算出材料的使用寿命。如钢铁在盐酸中的迅速溶解，船体在海水中的整体腐蚀等。多数情况下，金属表面会生成保护性的腐蚀产物膜，使腐蚀变慢。

2) 局部腐蚀

局部腐蚀是指只发生在金属表面的狭小区域的破坏。其危害性比均匀腐蚀严重得多，它约占设备机械腐蚀破坏总数的70%，而且可能是突发性和灾难性的，会引起爆炸、火灾等事故。局部腐蚀主要有5种不同的类型。

(1) 电偶腐蚀。电偶腐蚀是两种电极电位不同的金属或合金互相接触，并在一定的介质中发生电化学反应，使电位较负的金属发生加速破坏的现象。

(2) 小孔腐蚀。小孔腐蚀又称坑蚀和点蚀，在金属表面上极个别的区域产生小而深的孔蚀现象。一般情况下蚀孔的深度要比其直径大的多，严重时可将设备穿通。

(3) 缝隙腐蚀。缝隙腐蚀是指在电解液中金属与金属或金属与非金属表面之间构成狭窄的缝隙，缝隙内离子的移动受到了阻滞，形成浓差电池，从而使金属局部破坏的现象。

(4) 晶间腐蚀。晶间腐蚀是指金属在特定的腐蚀介质中，沿着材料的晶界出现的腐蚀，使晶粒之间丧失结合力的一种局部破坏现象。

(5) 选择性腐蚀。选择性腐蚀是指多元合金在腐蚀介质中，较活泼的组分优先溶解，结果造成材料强度大大下降的现象。

另外，应力腐蚀也属于局部腐蚀，是力学作用引起材料的局部破坏。即金属在特定的介质中和在静拉伸应力(包括外加载荷、热应力、冷加工、热加工、焊接等所引起的残余

应力等)条件下,局部所出现的低于强度极限的脆性开裂现象。

另外由机械因素(湍流、漩涡、多相流体冲击、空化作用、微振摩擦等)和腐蚀介质联合作用而产生的金属材料破坏现象称为磨损腐蚀。

在应力的作用下,金属中由于氢的存在或氢和金属的相互作用使得金属力学性能恶化的现象称为氢致腐蚀,又称氢致开裂和氢损伤。

3. 按照腐蚀环境分类

按照腐蚀环境可分为大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀、生物腐蚀、高温气体中的腐蚀、辐射腐蚀、酸碱盐中的腐蚀、熔盐腐蚀及非水溶液中的腐蚀等。

1.6 金属腐蚀速率的表示方法

腐蚀速率是评价金属耐腐蚀性的重要判据。金属腐蚀速率的表示方法很多,对全面腐蚀可采用平均腐蚀速率表示,常用的有重量指标、深度指标和电流指标。

1. 金属腐蚀速率的重量指标

金属腐蚀速率的重量指标就是把金属因腐蚀而发生的重量变化换算成相当于单位金属表面积与单位时间内的重量变化的数值,如式(1-1)表示。

$$V_w = \frac{\Delta W}{S \cdot t} \quad (1-1)$$

式中, V_w 为重量表示的腐蚀速率($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); ΔW 为腐蚀前后金属重量的改变(g); S 为金属的表面积(m^2); t 为腐蚀的时间(h)。

2. 金属腐蚀速率的深度指标

金属腐蚀速率的深度指标就是把金属的厚度因腐蚀而减少的量以线量单位表示,并换算成相当于单位时间的数值,一般采用 mm/a (毫米/年)来表示。在衡量密度不同的各种金属的腐蚀程度时,此种指标极为方便。

由式(1-1)可以得出腐蚀深度与重量指标 V_w 的关系式(1-2)。

$$\text{即} \quad V_w = \frac{\Delta W}{S \cdot t} = \frac{\rho \Delta V}{S \cdot t} = \frac{\rho \Delta d \cdot S}{S \cdot t} = \frac{\rho \Delta d}{t} \quad (1-2)$$

式中, Δd 为腐蚀深度(m)。

若腐蚀深度的单位用毫米(mm)表示,腐蚀时间的单位用年(a)表示,则一年内的腐蚀深度 Δd 就是用深度表示的腐蚀速率,见式(1-3)。

$$V_d = \frac{24 \times 365 \times V_w}{1000 \rho} = \frac{8.76 V_w}{\rho} \quad (1-3)$$

式中, V_d 为深度表示的腐蚀速率(mm/a); V_w 为重量表示的腐蚀速率($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$); ρ 为金属的密度(g/cm^3)。

用腐蚀的深度指标来评价金属的全面腐蚀的耐蚀性通常采用表 1-2 所列出的三级标准和表 1-3 所列出的十级标准。



表 1-2 金属耐蚀性的三级标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度/(mm/a)
耐蚀	1	<0.1
可用	2	0.1~1.0
不可用	3	>1.0

表 1-3 金属耐蚀性的十级标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度/(mm/a)
完全耐蚀	1	<0.001
很耐蚀	2	0.001~0.005
	3	0.005~0.01
耐蚀	4	0.01~0.05
	5	0.05~0.1
尚耐蚀	6	0.1~0.5
	7	0.5~1.0
稍耐蚀	8	1.0~5.0
	9	5.0~10.0
不耐蚀	10	>10.0

3. 金属腐蚀速率的电流指标

金属腐蚀速率的电流指标是以金属电化学腐蚀过程的阳极电流密度的大小来衡量金属的电化学腐蚀速率的程度。根据法拉第(Faraday)定律式(1-4),可以把电流指标和重量指标关联起来。

$$\Delta W = M \frac{It}{nF} \quad (1-4)$$

式中, ΔW 为通电后金属重量的改变(g); I 为通过金属表面的电流(A); t 为通电时间(h); F 为法拉第常数($F=96500\text{C/mol}=26.8\text{A}\cdot\text{h/mol}$); n 为得失电子数; M 为原子量。

根据式(1-1)和式(1-4)得出式(1-5)。

$$V_w = \frac{\Delta W}{S \cdot t} = \frac{MI}{nFS} \quad (1-5)$$

令 $i_{\text{corr}} = \frac{I}{S}$ (单位面积通过的电流,也称腐蚀电流密度),因此,得到以电流指标表示的腐蚀速率式(1-6)。

$$i_{\text{corr}} = V_w \frac{nF}{M} \quad (1-6)$$

式中, i_{corr} 为电流表示的腐蚀速率(A/m^2); V_w 为重量表示的腐蚀速率($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$); F 为法拉第常数($F=96500\text{C/mol}=26.8\text{A}\cdot\text{h/mol}$); n 为得失电子数; M 为原子量。

例题 1.1 已知金属锌腐蚀反应为

