

金属腐蚀 与防护概论

(第三版)

叶康民 编



METALS
CORROSION
PROTECTION

高等教育出版社

高等学校教学参考书

金属腐蚀与防护概论

(第三版)

叶康民 编

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 提 要

本书系高等工业学校普通化学课程关于“金属腐蚀”专题的教学参考书。

本书是在《金属腐蚀与防护概论》(1980年修订本)的基础上修订而成,增加了一些新的内容。

本书由三部分组成。第一部分为金属腐蚀原理(第二章至第五章),第二部分为金属在各种条件下的腐蚀(第六章至第十一章),第三部分为金属腐蚀的防护法(第十二章至第十五章)。

本书可供高等工业学校学生课外阅读和教师参考,也可以供从事金属防腐蚀工作的工程技术人员参考。

本书由东北工学院乐秀毓教授审阅。

高等学校教学参考书
金属腐蚀与防护概论
(第三版)

叶康民 编

*

高等教育出版社出版
新华书店总店科技发行所发行
国防工业出版社印刷厂印刷

*

开本 850×1108 1/32 印张 6.5 字数160 000
1980年6月第1版 1993年11月第3版 1993年11月第1次印刷
印数 0001—1 607
ISBN 7-04-003974-5/O·1163
定价 4.85 元

第三版修订说明

本书是将本人所编《金属腐蚀与防护概论》(修订本)(人民教育出版社, 1980年)一书加以修订而成, 保持原书的体系, 未作大的更动, 但增加了一些新的内容。

增加的内容有:

第二章增加金属腐蚀过程热力学和动力学, 热腐蚀。第四章增加混合电势理论, 电化学方法测定腐蚀速率的理论基础。第六章增加用动电势扫描法测取阳极极化曲线来评价金属材料的耐孔蚀性能。第十一章增加影响应力腐蚀的主要因素。第十三章增加油溶性缓蚀剂。此外, 在有关章节的内容上还作了一些修改、删减和补充。

本书采用我国法定计量单位, 并将单位用符号表示。

本书是作为一本高等学校(非腐蚀及防护专业)的教学参考书来编写的, 介绍有关金属腐蚀及防护的基本知识, 力图简明扼要, 因此本书也可以作为高等学校本科或专科某些专业开设腐蚀与防护课程选修课的教材。

由于编者水平的限制, 书中错误及不妥之处, 希读者提出批评指正。

编者

1989年11月

目 录

第一章 绪论	(1)
§1.1 金属腐蚀及防护在国民经济中的意义	(1)
§1.2 金属腐蚀及防护这门科学的任务及其研究内容	(2)
§1.3 金属腐蚀的分类及其破坏形式	(3)
§1.4 腐蚀程度的表示方法	(5)

第一部分 金属腐蚀原理

第二章 化学腐蚀	(8)
§2.1 金属腐蚀过程的热力学和动力学	(8)
§2.2 金属表面膜的概念	(10)
§2.3 金属表面膜作为保护层的必要条件	(11)
§2.4 表面膜的形成过程及其成长规律	(13)
§2.5 表面膜的内应力及膜的破坏	(18)
§2.6 金属氧化物的性质与氧化	(19)
§2.7 钢铁的气体腐蚀	(23)
§2.8 防止气体腐蚀的方法	(25)
§2.9 热腐蚀	(27)
第三章 电极电势	(29)
§3.1 金属电极电势	(29)
§3.2 标准电极电势和金属电动序	(32)
§3.3 平衡电势与非平衡电势	(35)
§3.4 金属的腐蚀电势及其测定法	(36)
§3.5 金属的腐蚀电势序	(38)
§3.6 气体电极、氢电极、氧电极	(39)
§3.7 氧化还原电极	(42)
第四章 电化学腐蚀理论	(46)
§4.1 电化学腐蚀的原因	(46)

§4.2	腐蚀电池的类型	(49)
§4.3	电化学腐蚀速率	(55)
§4.4	极化作用	(56)
§4.5	阳极极化	(58)
§4.6	阴极极化	(60)
§4.7	氢去极化的腐蚀	(62)
§4.8	氧去极化的腐蚀	(67)
§4.9	电偶腐蚀中电极面积的大小对于腐蚀速率的影响	(72)
§4.10	腐蚀电池工作的图解分析	(74)
§4.11	腐蚀极化图解的应用	(77)
§4.12	混合电势理论	(79)
§4.13	电化学方法测定腐蚀速率	(82)
§4.14	线性极化技术与快速测定腐蚀速率	(88)
§4.15	金属的钝化	(90)
§4.16	金属钝化理论	(93)
第五章	电势 - pH 图	(97)
§5.1	什么是电势 - pH 图	(97)
§5.2	铁的电势 - pH 图及其在防腐中的应用	(100)
§5.3	应用电势 - pH 图的局限性	(101)

第二部分 金属在各种条件下的腐蚀

第六章	金属的局部腐蚀	(105)
§6.1	小孔腐蚀	(105)
§6.2	缝隙腐蚀	(110)
§6.3	晶间腐蚀	(112)
第七章	金属在大气中的腐蚀	(116)
§7.1	大气腐蚀的分类	(116)
§7.2	大气腐蚀进行的过程	(117)
§7.3	影响大气腐蚀性的一些因素	(118)
§7.4	防止大气腐蚀的方法	(121)
第八章	金属在土壤中的腐蚀	(122)

§8.1	土壤腐蚀的严重性	(122)
§8.2	土壤的腐蚀性	(122)
§8.3	杂散电流引起的土壤腐蚀	(126)
第九章	金属在海水中的腐蚀	(129)
§9.1	影响海水腐蚀性的一些因素	(129)
§9.2	海水腐蚀过程的基本特征	(132)
§9.3	耐海水腐蚀的金属材料	(132)
第十章	金属在熔融盐中的腐蚀	(135)
第十一章	在机械因素影响下的金属腐蚀	(139)
§11.1	应力腐蚀裂开	(139)
§11.2	影响应力腐蚀的主要因素	(140)
§11.3	应力腐蚀的机理	(142)
§11.4	防止金属应力腐蚀的主要措施	(144)
§11.5	氢脆与氢裂	(145)
§11.6	碱脆	(146)
§11.7	腐蚀疲劳	(147)

第三部分 金属的防护方法

第十二章	正确选用金属材料 and 合理设计金属结构	(150)
§12.1	正确选用金属材料	(150)
§12.2	合理设计的重要性	(151)
第十三章	腐蚀介质的处理——缓蚀剂的应用	(154)
§13.1	消除或减少介质中的有害成分	(154)
§13.2	应用缓蚀剂	(155)
第十四章	电化学保护法	(166)
§14.1	电化学保护的两种方法	(166)
§14.2	阴极保护	(166)
§14.3	阳极保护	(176)
第十五章	用覆盖层保护	(180)
§15.1	金属覆盖层	(181)
§15.2	非金属覆盖层	(184)

§ 15.3 用化学或电化学方法生成覆盖层	(189)
§ 15.4 暂时性的覆盖层	(194)
编后话	(197)

第一章 绪 论

§ 1.1 金属腐蚀及防护在国民经济中的意义

金属表面与周围介质发生化学及电化学反应而遭受破坏，叫做金属腐蚀。从热力学的观点来看，除少数的贵金属^①(如Au、Pt)外，各种金属都有与周围介质发生作用而转变成离子的倾向，也就是说金属受腐蚀是自然趋势，因此腐蚀现象是普遍存在的。钢铁结构在大气中生锈，海船外壳在海水中的腐蚀，地下金属管道的穿孔，热力发电厂中锅炉的损坏，化工厂中各种金属容器的损坏，轧钢及金属热处理时氧化皮的形成等等，都是金属腐蚀的例子。

金属表面因机械磨损而引起的破坏，通常叫做磨蚀，例如铸铁轴承被磨损即称为磨蚀，而轴承生锈则称为腐蚀。

腐蚀和磨蚀这两种破坏作用，有时会同时发生。例如某些在水中使用的金属结构，在水中受到流沙冲击而发生磨蚀，同时也可能受到腐蚀。

金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设的各个部门，大量的金属构件和装备因腐蚀而报废。据国外统计，每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料，约相当于金属年产量的20~40%，全世界每年因腐蚀而损耗的金属达1亿吨以上。金属腐蚀直接和间接地造成巨大的经济损失，据有关国家统计，每年由于腐蚀而造成的经济损失，英国为13.65亿英镑(1969年)，美国为700亿美元(1975年)，分别占该国当年的国民生产总值的3.5%和4.2%；日本为92亿美元(1976年)；西德为350亿马克。我国因腐蚀造成的经济损失虽没有完整的统计数字，但估计也是非常惊人的。

由于金属设备受腐蚀而引起停工停产，产品质量下降，大量

^① Au、Pt等贵金属在一些特殊的介质(例如王水)中也能转变为离子。

有用物质(例如地下管道输送的油、水、气等)渗漏,环境污染,有时甚至造成火灾、爆炸等重大事故。这些总的损失比起金属本身的价值要大得多。为了防止腐蚀,人们不得不采取一系列措施,而投入的人力、物力那就更大了。

为了减轻因金属腐蚀带来的损失,研究腐蚀发生的原因及其防护的方法,对于国民经济的发展,实现我国四个现代化,具有十分重要的意义。

§ 1.2 金属腐蚀及防护这门科学的任务及其研究内容

恩格斯说:“科学的发生和发展,一开始就是由生产所决定的”^①。金属腐蚀及防护这门科学也不例外,它是随着生产发展的需要,在近几十年逐渐建立和发展起来的。

金属腐蚀是发生在金属表面与介质之间的化学或电化学的多相反应。因此,作为研究金属腐蚀的这门科学分支,它基本上是奠基于金属学与物理化学这两门科学之上的。特别是研究物理化学中多相反应的化学动力学和电化学过程动力学,对于了解腐蚀现象的本质,起着非常重要的作用。

金属腐蚀及防护学的研究对象是金属和合金表面的物理-化学破坏问题,研究的内容包括如下两个方面:

1. 研究金属和周围介质作用时所发生的化学或电化学的现象,确定这些现象的机理及其一般规律。
2. 研究在各种条件下使用的金属结构(机器仪器、建筑物、运输用具等)的腐蚀防止法。

金属腐蚀及防护这门学科,还是一门很年轻的学科,它不仅与金属学和物理化学有关,而且还与冶金学、工程力学、机械工程学和生物学等有关部分发生密切的关系,所以它是融合好几门科学的新兴边缘学科。近年来由于生产上的需要,对腐蚀的研究

^① 恩格斯,《自然辩证法》,人民出版社,1971年,第162页。

有了飞速的发展，现在许多国家都组织了专门的机构对金属腐蚀问题大力开展研究并进行国际间的协作和学术交流活动，全世界出版的有关腐蚀和防护方面的专业性刊物，已有几十种。

我国在解放后，随着国民经济的恢复与发展，在党与政府的重视和关怀下，有关单位已经组织了专门研究机构，大力开展腐蚀与防护的研究工作，同时在高等学校设置了这方面的专业，培养了一批从事腐蚀和防护工作的专门人才，取得了不小的成绩。但是，我国目前在腐蚀的研究方面，与世界先进工业国家相比，仍然有很大差距。腐蚀这门学科，由于它的重要作用，1960年国家科委已成立了学科组。1979年正式成立了中国腐蚀与防护学会，下设十三个专业委员会，开展了腐蚀与防护方面的各种学术活动。可以相信，在党的领导下，我国在腐蚀与防护方面，必然会得到更快的发展，为加速实现我国的四个现代化；作出贡献。

§ 1.3 金属腐蚀的分类及其破坏形式

金属腐蚀一般可分为两大类：

1. 化学腐蚀

化学腐蚀是因金属表面与介质发生化学作用而引起的，它的特点是在作用进行中没有电流产生。化学腐蚀可分为如下两类：

1) 气体腐蚀 金属在干燥气体中(表面上没有湿气冷凝)发生的腐蚀，称为气体腐蚀。气体腐蚀一般是指在高温时金属的腐蚀，例如轧钢时生成厚的氧化皮，内燃机活塞的烧坏等。

2) 在非电解质溶液中的腐蚀 这是指金属在不导电的液体中发生的腐蚀，例如金属在有机液体(如酒精、石油等)中的腐蚀。

2. 电化学腐蚀

电化学腐蚀与化学腐蚀不同之处在于前者在进行的过程中有电流产生。按照所接触环境的不同，可以把电化学腐蚀分为如下几类：

1) 大气腐蚀 腐蚀在潮湿的气体(例如空气)中进行。

2) 土壤腐蚀 埋设在地下的金属构筑物(如管道、电缆等)的腐蚀。

3) 在电解质溶液中的腐蚀 这是极其广泛的一类腐蚀,天然水及大部分水溶液对金属结构的腐蚀(例如在海水和酸、碱、盐的水溶液中所发生的腐蚀)都属于这一类。

4) 在熔融盐中的腐蚀 例如在热处理车间,熔盐加热炉中的盐炉电极和所处理的金属发生的腐蚀。

按照腐蚀破坏的形式,可以把腐蚀分为两大类:均匀腐蚀和局部腐蚀。均匀腐蚀是腐蚀作用均匀地发生在整个金属表面上(图 1.1a);局部腐蚀是腐蚀作用仅局限在一定的区域。局部腐蚀又可分为:

1) 斑点腐蚀 腐蚀像斑点一样分布在金属表面上,所占面积较大,但不很深(图 1.1b)。

2) 脓疮腐蚀 金属被腐蚀破坏的情形好像人身上长的脓疮,被损坏的部分较深较大(图 1.1c)。

3) 孔腐蚀(又称点腐蚀) 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(图 1.1d)。

4) 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,内部组织变得很松弛,从而机械强度大大降低(图 1.1e)。

5) 穿晶粒腐蚀 破坏沿最大张应力线发生的一种局部腐蚀,其特征是腐蚀可以贯穿晶粒本体,例如金属在周期地交变载荷下的腐蚀及在一定的张应力下的腐蚀。穿晶粒腐蚀通常又称为腐蚀裂开(图 1.1f)。

6) 选择腐蚀 多元合金中某一组分溶解到腐蚀介质中去,而造成另一组分富集在合金的表面上。黄铜的脱锌,便是选择性腐蚀的例子,此时黄铜的组分之一——锌溶解到介质中去,金属表面上富集着铜而呈红色。

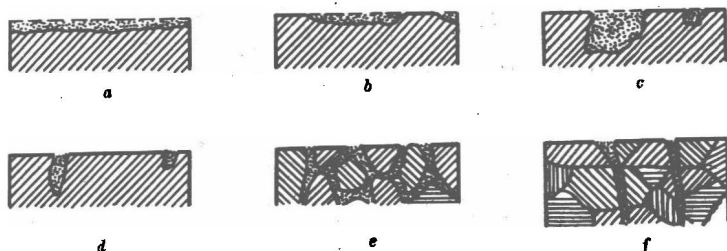


图 1.1 腐蚀破坏的各种形式

- a*——均匀腐蚀；*b*——斑点腐蚀；
c——脓疮腐蚀；*d*——孔腐蚀；
e——晶间腐蚀；*f*——穿晶粒腐蚀

局部腐蚀比均匀腐蚀危害要大得多。例如：一根铁管如果均匀地慢慢腐蚀，则可以使用相当长的时间而并无妨碍，但如果局部腐蚀而烂穿成小孔，则它就要报废。特别是晶间腐蚀对于受应力的器械危害最大：高压锅炉、飞机上侧面薄壁、钢索、机器的轴等，假如发生晶间腐蚀，就可能突然崩裂以致发生严重事故。

§ 1.4 腐蚀程度的表示方法

金属腐蚀的程度通常是用平均腐蚀速率来表示的。评定腐蚀程度的方法很多，这里不一一加以叙述，下面简单介绍两种最常用的方法。

1. 由质量的变化来评定

金属的腐蚀程度可以由样品在腐蚀前后质量的变化(减少或增加)来评定。如果根据质量的减少来测定，可以用下式来表示其腐蚀速率：

$$K_{\text{质量}}^{-} = \frac{m_0 - m_1}{S_0 t}$$

式中， $K_{\text{质量}}^{-}$ ——腐蚀速率， $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ； m_0 ——样品腐蚀前的质量， g ； m_1 ——样品腐蚀后的质量， g ； S_0 ——样品的表面

积, m^2 ; t —— 腐蚀的时间, h。显然, 此法只能在均匀腐蚀并能很好地清除金属表面的腐蚀产物时, 才能采用。在某种情况下, 如果金属表面的腐蚀产物全部附着在上面, 或者即使脱落下来也能全部把它收集起来时, 则腐蚀速率可以根据样品腐蚀前后的质量增加来测定, 此时可用如下的关系式:

$$K_{\text{质量}}^+ = \frac{m_2 - m_0}{S_0 t}$$

式中, $K_{\text{质量}}^+$ —— 腐蚀速率, $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; m_2 —— 带有腐蚀产物的样品质量, g。

2. 由腐蚀深度来评定

上面所述的两种方法是用质量变化来表示腐蚀速率, 都没有考虑金属的密度。当两种密度不同的金属, 其质量的损失相同时, 若两种金属的表面积也相同, 显然, 这两种金属的腐蚀深度就不同, 密度大的金属, 其腐蚀深度自然就浅一些。例如当质量损失等于 $1.0 g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ 时, 钢、生铁和铜的样品的腐蚀深度为 $1.1 mm \cdot a^{-1}$, 铝样品则为 $3.4 mm \cdot a^{-1}$ (a 表示年)。为了表示腐蚀前后样品尺寸的变化, 用腐蚀深度来评定腐蚀速率更为适当, 可按下式换算:

$$\Pi = \frac{K_{\text{质量}}^-}{\rho_{\text{金属}}} \times \left(\frac{24 \times 365}{1000} \right) = (8.76) \times \frac{K_{\text{质量}}^-}{\rho_{\text{金属}}}$$

式中, Π —— 用腐蚀深度表示的腐蚀速率, $mm \cdot a^{-1}$; $K_{\text{质量}}^-$ —— 由质量减少求得的腐蚀速率, $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; $\rho_{\text{金属}}$ —— 金属的密度, $g \cdot cm^{-3}$ 。

金属和合金的耐腐蚀性通常按照表 1 中列出的十级标准来评定。

应当指出, 用上述方法来评定金属的腐蚀程度, 只是在均匀腐蚀的情况下结果才是正确的, 对于金属的晶间腐蚀和局部腐蚀的腐蚀程度不能采用这种方法来测定。

表 1 金属耐腐蚀性标准

耐腐蚀性的分类		耐腐蚀性的等级	腐蚀速率 /mm·a ⁻¹
I	完全耐蚀	1	<0.001
II	极耐蚀	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	稍耐蚀	8	1.0 ~ 5.0
		9	5.0 ~ 10.0
VI	不耐蚀	10	>10.0

参 考 书 目

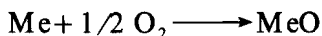
- [1] Г. Т. Бахвалов, А. В. Турковская, "Коррозия и защита Металлов", Металлургиядат, 1959.
- [2] Н. Д. 托马晓夫著, 华保定等译, 《金属腐蚀及其保护的理論》, 中国工业出版社, 1964.
- [3] 北京钢铁学院、中南矿冶学院合编, 《金属腐蚀与保护》, 中国工业出版社, 1962.

第一部分 金属腐蚀原理

第二章 化学腐蚀

§ 2.1 金属腐蚀过程的热力学和动力学

金属为什么很容易受腐蚀?从热力学的观点来看,这是因为金属处于不稳定状态,它有与周围介质发生作用转变成金属离子的倾向。金属这种不稳定的倾向,既与金属本身的性质有关,也与周围介质的特性和外界条件有关。在热力学上,它可以用进行相应的腐蚀反应时吉布斯函数变 ΔG 来衡量,如果 ΔG 是负值,就表明该腐蚀反应是可能的, ΔG 值愈负,金属腐蚀的倾向就愈大。如果 ΔG 为正值,则该腐蚀过程不可能进行。例如金属进行氧化,发生如下反应:



从这个氧化反应的吉布斯函数变 ΔG ,就可判断它是否可能发生。一般也可以从金属氧化物的标准生成吉布斯函数变进行推断。

表 2.1 列出一些常见的金属氧化生成氧化物时的 25 °C 的标准生成吉布斯函数变 ΔG^\ominus 值($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

由表 2.1 可以看出一些常见的金属,与氧反应生成相应的氧化物, $\Delta G_{\text{f} 298}^\ominus$ 都是负值,表明这些金属与氧反应有自发进行的倾向,即可能发生化学腐蚀。

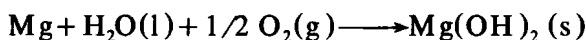
金属与其它介质作用是否可能发生腐蚀,同样可从反应的 ΔG^\ominus 值来判断。例如 Mg、Cu 和 Au 三种金属分别与 H_2O 和 O_2 作

表2.1 一些金属氧化物的 $\Delta G_{f, 298}^{\ominus}$ 值

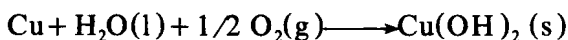
金属	氧化物	$\Delta G_f^{\ominus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Al	Al_2O_3	-1576.4
Cr	Cr_2O_3	-1046.8
Cu	CuO	-130
Fe	Fe_2O_3	-741
Mg	MgO	-596.6
Mn	MnO	-362.8
Zn	ZnO	-318.2
Sn	SnO	-257.3
Co	CoO	-213.4
Ni	NiO	-216.3

$\Delta G_{f, 298}^{\ominus}$ 是化学物的标准生成吉布斯函数变, 它表示在100kPa 下由稳定单质生成单位物质的量的化合物的吉布斯函数变, 通常还把温度选定为298.15K。 $\Delta G_{f, 298}^{\ominus}$ 值可从物理化学手册中查得到。

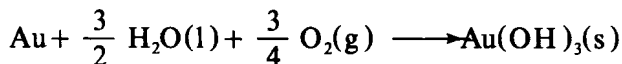
用发生如下的化学反应:



$$\Delta G^{\ominus} = -596.64 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G^{\ominus} = -119.66 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G^{\ominus} = 65.69 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

显然, Mg 和 Cu 与 H_2O 和 O_2 作用, 由于 ΔG^{\ominus} 均为负值, 有发生腐蚀的倾向, 并且Mg 比 Cu 的腐蚀倾向更为明显。但 Au, 因为它的反应的 ΔG^{\ominus} 为正值, 所以就完全没有发生腐蚀的倾向, 即在这样的条件下, 不可能发生腐蚀。

必须注意, 应用热力学数据, 只能判断腐蚀过程的可能性, 但不能用来讨论腐蚀反应进行的实际速率。一个很明显的例子是铝, 上面指出过 Al 与 O_2 反应, 其 ΔG^{\ominus} 具有很大的负值