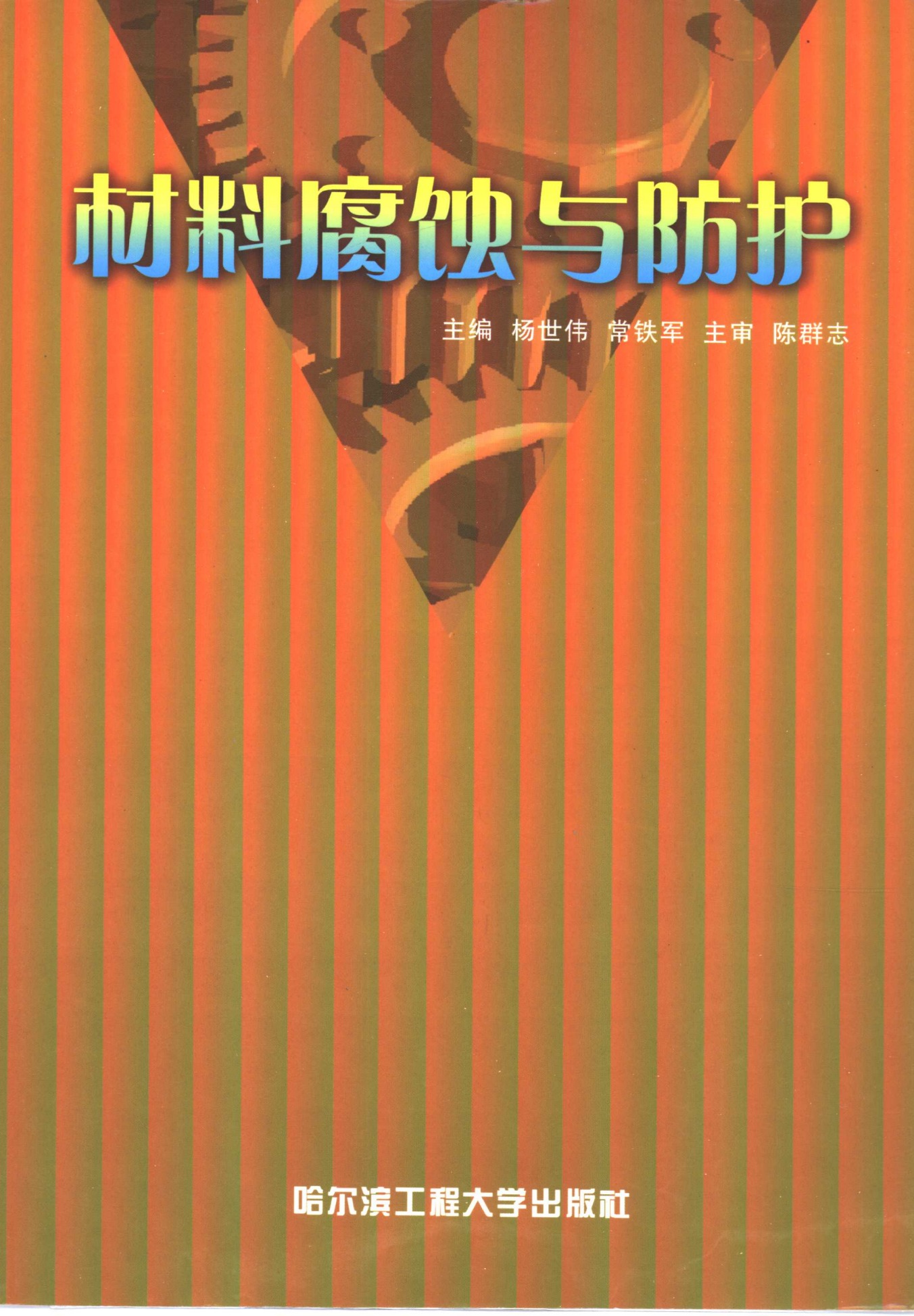




材料腐蚀与防护

主编 杨世伟 常铁军 主审 陈群志

哈尔滨工程大学出版社

材料腐蚀与防护

主编 杨世伟 常铁军
主审 陈群志

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

材料腐蚀与防护/杨世伟,常铁军主编. —哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社, 2003
ISBN 7-81073-353-2

I. 材… II. ①杨…②常… 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. TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 090942 号

内 容 简 介

本书为材料科学与工程学科非材料腐蚀与防护各专业本科生用教材。本书在简明扼要地阐述金属材料和非金属材料的电化学腐蚀、生物腐蚀的基本原理的基础上,重点介绍了材料腐蚀的防护措施,其中对海洋环境、辐照环境的腐蚀与防护进行了较详细的介绍。

本书亦可为从事腐蚀与防护的工程技术人员提供参考。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市南通大街145号 哈工程大学11号楼
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001
新华书店经销
黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂印刷

*

开本 787mm×1 092mm 1/16 印张 22.75 字数 570 千字

2003 年 10 月第 1 版 2003 年 10 月第 1 次印刷

印数:1—1 000 册

定价:29.00 元

前 言

本书在简明扼要地阐述金属材料和非金属材料的电化学腐蚀、生物腐蚀的基本原理的基础上,重点介绍了材料腐蚀的防护措施,其中对海洋环境、辐照环境的腐蚀与防护进行了较详细的介绍。

全书共分14章,第0章为绪论;第1章至第6章介绍了材料腐蚀与防护基础知识,主要简述材料腐蚀机理及腐蚀与防护的基本概念;第7章至第10章分别介绍了金属材料在自然环境、海洋环境和辐照条件下的腐蚀与防护知识;第11、12、13章介绍了无机非金属材料、高分子材料腐蚀控制的基本知识。

本书授课对象为材料科学与工程学科非材料腐蚀与防护专业的各专业大学本科生,前续课程为无机化学、物理化学、材料科学基础、材料学、热处理原理、材料失效分析。授课学时为36学时,实验教学为6学时。

哈尔滨工程大学杨世伟教授编写了第0章至第6章,第7章至第13章由哈尔滨工程大学常铁军教授编写。全书由空军第一研究所陈群志博士主审。

由于作者水平有限,时间仓促,缺点和错误在所难免,恳请广大读者提出批评指正。

相信该教材在广大教师和科技工作者的关心和指导下会日臻完善。

编 者

2003年9月

目 录

0 绪论	1
0.1 材料腐蚀的基本概念	1
0.2 研究材料腐蚀的重要性	1
0.3 金属腐蚀的试验方法	2
0.4 腐蚀的分类	11
1 电化学腐蚀的基本原理	16
1.1 电化学腐蚀的概念	16
1.2 电化学腐蚀的基本原理	18
2 电位 - pH 图及其应用	42
2.1 电位 - pH 图原理	42
2.2 Fe - H ₂ O 系的电位 - pH 图	44
2.3 电位 - pH 图在腐蚀科学上的应用及其局限性	45
2.4 腐蚀电池的工作历程	49
2.5 腐蚀电池的类型	51
3 析氢腐蚀与吸氧腐蚀	56
3.1 析氢腐蚀	57
3.2 吸氧腐蚀	62
4 局部腐蚀	70
4.1 电偶腐蚀	71
4.2 点蚀	78
4.3 缝隙腐蚀	83
4.4 丝状腐蚀	86
4.5 晶间腐蚀	87
4.6 选择性腐蚀	91
5 应力作用下的腐蚀	94
5.1 应力腐蚀断裂	94
5.2 氢损伤	107
5.3 腐蚀疲劳	113
5.4 磨损腐蚀	116
6 金属材料腐蚀的电化学保护	121
6.1 牺牲阳极的阴极保护	121
6.2 外加电流的阴极保护	138
6.3 金属材料的阳极保护	153
7 大气腐蚀	179
7.1 大气腐蚀的类型及特征	179

7.2	环境腐蚀性分类	180
7.3	大气腐蚀机理	182
7.4	影响大气腐蚀的因素	184
7.5	大气腐蚀的防护措施	186
8	土壤腐蚀	188
8.1	土壤的性质和特点	188
8.2	土壤腐蚀的特征	189
8.3	土壤腐蚀的几种形式	190
8.4	土壤腐蚀试验与检测方法	191
8.5	防止土壤腐蚀的措施	200
9	海洋环境腐蚀与防护	202
9.1	海水腐蚀的特征	202
9.2	海水腐蚀的原理及影响因素	204
9.3	海洋微生物腐蚀	207
9.4	常用金属材料在海洋环境中的腐蚀行为	210
9.5	海水腐蚀的试验方法	221
9.6	海水腐蚀的防护	224
9.7	船舶结构的腐蚀控制	226
9.8	舰船用钢焊接接头腐蚀行为	230
9.9	阴极保护技术在船体外部保护中的应用	231
10	核反应堆材料腐蚀与控制	238
10.1	核反应堆基本知识	239
10.2	辐照对材料性能的影响	241
10.3	核反应堆材料的腐蚀及其控制	256
10.4	核反应堆堆内结构材料的腐蚀	268
11	无机非金属材料的腐蚀	282
11.1	概述	282
11.2	无机非金属材料的化学成分和矿物组成	282
11.3	无机非金属材料的孔隙和结构	283
11.4	无机非金属腐蚀介质	283
11.5	典型无机非金属材料的耐蚀性	284
11.6	陶瓷基复合材料的腐蚀	295
12	高分子材料的腐蚀	297
12.1	高分子材料腐蚀的类型	297
12.2	介质与高分子材料反应引起的腐蚀	298
12.3	溶胀与溶解	305
12.4	环境应力开裂	308
12.5	微生物腐蚀	310
12.6	高聚物的存放效应与物理老化	313
12.7	高分子基复合材料的腐蚀	316

13 材料腐蚀控制 321

13.1 结构设计过程中的腐蚀控制 321

13.2 加工制造过程中的腐蚀控制 329

13.3 安装、运行及维护保养过程中的腐蚀控制 330

附录 333

参考文献 355

0 绪 论

0.1 材料腐蚀的基本概念

金属和它所处的环境介质之间发生化学、电化学或物理作用,引起金属的变质和破坏,称为金属腐蚀。随着非金属材料越来越多地用作工程材料,非金属材料失效现象也越来越受到人们的重视,因此,腐蚀科学家们主张把腐蚀的定义扩展到所有材料(金属和非金属材料)。腐蚀较确切的定义为:腐蚀是材料由于环境的作用而引起的破坏和变质。

腐蚀现象是十分普遍的。从热力学的观点出发,除了极少数贵金属(Au、Pt)外,一般材料发生腐蚀都是一个自发过程。

可以说,人类有效地利用金属的历史,就是与金属腐蚀做斗争的历史。我国早在商代就冶炼出了青铜,即用锡改善了铜的耐蚀性。从出土的春秋战国时代的武器、秦朝的青铜剑和大量的箭镞来看,有的迄今毫无锈蚀。经鉴定,这些箭镞表面有一层铬的氧化物层,而基体中并不含铬,很可能这种表面保护层是将铬的化合物人工氧化并经高温处理得到的。这种两千年前创造的与现代铬酸盐钝化相似的防护技术,不能不说是中国文明史上的一个奇迹。

金属腐蚀防护的历史虽然悠久,但长期处于经验性阶段。到了18世纪中叶,才开始对腐蚀现象做系统的解释和研究。其中,罗蒙诺索夫(Ломоносов)于1748年解释了金属的氧化现象。1790年凯依尔(Keir)描述了铁在硝酸中的钝化现象。1830年德·拉·里夫(De La Rive)提出了金属腐蚀的微电池概念。1833~1834年间,法拉第(Faraday)提出了电解定律。这些都对腐蚀科学的进一步发展具有重要意义。

金属腐蚀作为一门独立的学科则是在20世纪初才逐渐形成的。20世纪以来,由于石油、化工等工业的高速发展,促进了腐蚀理论、耐蚀材料的研究和应用。经过电化学家和金属学家的辛勤努力,经过深入而系统的大量研究之后,人们逐步了解了金属腐蚀和氧化的基本规律,为提出腐蚀证明论奠定了基础。

近50年来,金属腐蚀已基本发展成为一门独立的综合性边缘学科。随着现代工业的迅速发展,使原来大量使用的高强度钢和高强度合金构件不断暴露出严重的腐蚀问题,引起许多相关学科的关注,包括现代电化学、固体物理学、断裂力学、材料科学、工程学、微生物学等。这些学科对腐蚀问题进行了综合研究,形成了许多腐蚀学科分支,如腐蚀电化学、腐蚀金属学、腐蚀工程力学、生物腐蚀学和防护系统工程等。

0.2 研究材料腐蚀的重要性

材料腐蚀问题遍及国民经济的各个领域。从日常生活到交通运输、机械、化工、冶金,从尖端科学技术到国防工业,凡是使用材料的地方,都不同程度地存在着腐蚀问题。腐蚀给社会带来巨大的经济损失,造成了灾难性事故,耗竭了宝贵的资源与能源,污染了环境,阻碍了

高科技的正常发展。

1. 材料腐蚀给国民经济带来巨大损失

以金属材料为例,据一些工业发达国家统计,每年由于腐蚀而造成的经济损失约占国民生产总值的 2%~4%。美国 1975 年因腐蚀造成的经济损失约为 700 亿美元,约占当年国民生产总值的 4.2%,而 1982 年高达 1 260 亿美元;英国 1969 年腐蚀损失为 13.65 亿英镑,占国民生产总值的 3.5%;日本 1976 年腐蚀损失为 92 亿美元,占国民生产总值的 1.8%;前苏联 1967 年腐蚀损失为 67 亿美元,占国民生产总值的 2%;前联邦德国 1974 年腐蚀损失为 60 亿美元,约占国民生产总值的 3%。据我国 1995 年统计,腐蚀损失高达 1 500 亿元人民币,约占国民生产总值的 4%。目前,全世界每年因腐蚀造成的经济损失已高达 7 000 亿美元。

2. 腐蚀事故危及人身安全

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。日本 1970 年大阪地下铁道的管线因腐蚀折断,造成瓦斯爆炸,乘客当场死亡 75 人。1985 年 8 月 12 日,日本的一架波音 747 飞机由于构件的应力腐蚀断裂而坠毁,造成 500 多人死亡的惨剧,直接经济损失 1 亿多美元。又如 1979 年我国某市液化石油气贮罐由于腐蚀爆炸起火,伤亡几十人,直接经济损失达 630 万元。而且,由于意外事故而引起的停工、停产所造成的间接经济损失,可能超过直接经济损失的若干倍。

3. 腐蚀耗竭了宝贵的资源和能源

据统计,全世界每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料相当于金属年产量的 10%~40%,其中 2/3 可再生,而 1/3 的金属材料被腐蚀后无法回收。我国目前年产钢量以 1 亿吨计,则每年因腐蚀消耗掉的钢材近 1 千万吨。可见,腐蚀对自然资源是极大的浪费,同时还浪费了大量的人力和能源。因此,从有限的资源与能源出发,研究解决腐蚀问题,已刻不容缓。

4. 腐蚀引起的环境污染也是相当严重的

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质,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。

此外,由于腐蚀现象的普遍性,许多新技术的发展往往都会遇到腐蚀问题。如果腐蚀问题解决得好,就能起到促进作用。例如,不锈钢的发明和应用,促进了硝酸和合成氨工业的发展;反之,如果腐蚀问题解决得不好,则可能妨碍高技术的发展。美国的阿波罗登月飞船储存 N_2O_4 的高压容器曾发生应力腐蚀破裂,经分析研究,加入质量数量为 0.6% 的 NO 之后才得以解决。美国著名的腐蚀学家方坦纳(Fontana)认为,如果找不到这个问题的解决办法,登月计划会推迟若干年。

0.3 金属腐蚀的试验方法

0.3.1 腐蚀的试验方法分类

根据金属材料与环境介质的相互关系,可分为实验室试验、现场试验和实物试验三大类。按照试验方法的性质,可分为物理的、化学的和电化学的三种方法。按照试验结果,又可分为定性考察和定量测量。按照研究内容、试验手段或腐蚀类型,还可作其他各种分类。

1. 实验室试验

在实验室内,有目的地将专门制备的小型金属试样在人工配制的、受控制的环境介质条件下进行腐蚀试验,称为实验室试验。其优点是:

- (1)可以充分利用实验室测试仪器及控制设备的严格精确性;
- (2)可以自由选择试样的大小和形状;
- (3)可以严格地分别控制各个影响因素;
- (4)试验时间较短;
- (5)试验结果的重现性较好等。

其主要缺点是金属试样与实物状态的差别较大。

实验室试验一般又可分为模拟试验和加速试验两类。前者是一种不加速的长期试验,在实验室的小型模拟装置中,尽可能精确地模拟自然界或工业生产中所遇到的介质及条件,或在专门规定的介质条件下进行试验。

加速试验就是力求在较短时间内确定金属材料发生某种腐蚀的倾向,或若干种材料在指定条件下的相对耐蚀性次序。制定加速腐蚀试验方法的一个原则是,只能强化一个或少数几个控制性因素。除特殊试验外,一般不应引入实际条件下并不存在的因素,也不能因为引入了加速因素而改变实际条件下原来的腐蚀机理,否则会从不适当的试验中得出错误的结论。

2. 现场试验

把专门制备的金属试片置于现场的实际应用介质中进行腐蚀试验,称为现场试验。其最大特点就是环境条件的真实性,它的试验结果比较可靠,试验本身也比较简单。但是现场的环境因素无法控制,结果的重现性往往较差。

3. 实物试验

实物试验是将试验的金属材料制成实物部件、设备或小型试验性装置,在现场的实际应用条件下进行腐蚀试验。它一般是在材料的研制和设计基本完成之后,用于考核其长期使用效果的,为定型纳标所必须的试验阶段。实物试验如实地反映了实际使用的金属材料的状态及环境介质状态。

0.3.2 腐蚀试验条件与影响因素

1. 试验材料的原始资料

应当尽可能详细地掌握关于试样来源的各种原始资料,包括牌号、化学成分、冶金,和加工工艺特征、热处理、焊接以及金相组织等,因为这些与材质直接有关的因素可通过不同的方式从根本上影响腐蚀行为。

2. 试样的形状和尺寸

在腐蚀试验中,通常要求试样的形状尽可能简单,以便于加工、制备和精确测量受腐蚀表面积等。常用的有矩形和圆形的板状试样及圆棒试样。试样尺寸应视试验方法和评定方法而定,小试样可使试验装置简单化,失重法评定和点蚀几率测量则要求试样大些。为提高测量精度,应尽可能增大试样暴露面积与其质量之比,以及试样暴露面积与边棱面积之比。

3. 试样的表面制备

试样表面的粗糙度、均一性和洁净程度,是影响腐蚀试验结果的重现性和可比性的重要因素,为此,须使试样表面制备技术规范化。通常从原材料上切取,并经过适当的机械

加工和必要的研磨抛光制成试样,再用化学溶剂脱脂去污后使之具有均一的粗糙度。

4. 每次试验所需试样(平行试样)数量

金属材料的成分和组织结构的不均一性,以及表面制备的缺陷,将会给腐蚀试验带来随机误差;为了提高试验结果的准确性,每次试验时须用一定数量的平行试样。显然,平行试样数量越多,结果的准确性就越高。一般试验的平行试样为3~12个,常用5个;对于加载应力的试验,试样为5~20个,常用10个。

5. 试样的暴露技术

通常要求悬挂试样的支架不能妨碍试样与腐蚀介质间的自由接触;支架本身不能因腐蚀而失效,也不能因其腐蚀而污染溶液;保证试样之间、试样与容器及支架之间电绝缘,且不产生缝隙;应使试样装取方便、牢固可靠。

6. 腐蚀介质

腐蚀介质系指金属试样所处的环境,如大气、土壤、水溶液,和酸、碱、盐等溶液。对腐蚀试验至为重要的是应该了解,并进而根据实际需要去控制腐蚀环境的各项影响因素,主要有:

- (1)介质的类型和主要成分;
- (2)杂质或污染成分;
- (3)主要成分和杂质成分的浓度分布;
- (4)介质的导电率;
- (5)溶液的 pH 值;
- (6)气候因素;
- (7)与金属接触的粒子尺寸;
- (8)腐蚀产物;
- (9)介质的容量;
- (10)生物因素。

在腐蚀研究中大都希望避免复杂化,为此在实验室内人工配制腐蚀介质,可用简单的纯溶液,或采用强化的加速腐蚀试验介质。在解决实际腐蚀问题时,尽可能采用实际应用的介质,或在实验室中模拟配制这种介质。

应当用蒸馏水(或去离子水)和化学纯(或分析纯)试剂精确地配制试验溶液,以严格控制溶液成分。

7. 外部条件

1) 温度

腐蚀试验中的温度控制,往往是从试验简便出发,以溶液温度为控制对象。这种基于金属表面与溶液温度相同的试验,称为等温试验。实际上,由于金属与腐蚀介质之间往往存在着传热过程,使金属/介质的界面与介质本体之间存在着明显的温度梯度,据此而设计的试验称为传热试验,这时主要控制两者之间的温度梯度。

2) 金属与介质的相对运动

在腐蚀试验中,根据研究目的,可以设计成金属相对于溶液转动,或溶液在金属表面上流过,或两者都做相对运动。常用的试验装置是使腐蚀液体流过金属表面的管道系统,或者用搅拌器连续搅动溶液,研究流速对腐蚀规律和机理的影响时,通常使用旋转圆盘、圆环、盘-环、环-环和旋转圆筒等装置。

3) 充气与去气

溶液中的 O_2 和 CO_2 等气体从不同的方面影响着腐蚀过程。当腐蚀试验的设计证明充气或去气是合理而必要的时候,就必须对溶液中的气体状态进行控制,而在化工系统的许多模拟试验中,一般并不要求充气或去气,往往是在系统的固有气氛下进行试验。

充气一般是指向溶液中供氧,可以直接供以氧气,也可供以空气,或者供以氧气与惰性气体的混合气体。去气则是以惰性气体或不活泼气体(如氩、氮气等)充入溶液,驱除溶液中溶存的氧,或者以抽真空与充惰性气体相结合,也有加热溶液驱氧或加入除氧剂除氧的。

4) 试样暴露程度

在实验室腐蚀试验中,金属试样可以全部(全浸)、部分(半浸)或间断(间浸)地暴露于腐蚀介质中,以模拟实际应用中可能遇到的各种状况(图 0-1)。

全浸试验通常可以比较严格地控制一些主要影响因素,如温度、流速和充气状态等。为了保证恒同的供氧状态,一般要求试验浸入深度不小于 2 cm。半浸试验对于研究水线破坏具有特殊价值,主要涉及支撑试样的方法,应使试样在半浸时有固定的水线位置,维持液面恒定。为了提高试验结果的重现性,应保证试样尺寸(尤其是水线上下的金属面积比)恒定。间浸即间断浸泡试验,也称交替浸泡试验,系指按照

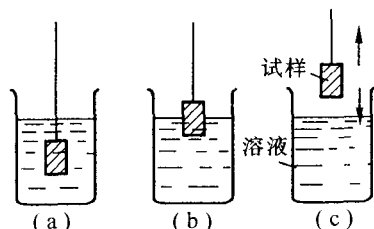


图 0-1 浸泡试验中试样与溶液的相对关系
(a)全浸;(b)半浸;(c)间浸

预定的循环变化程序重复交替地浸入和提出溶液。

应当严格控制环境的温度和湿度,以保证大气暴露周期和浸入周期的干湿变化频率。腐蚀试验中所用的溶液容量(或气体腐蚀中的气体容量)选择取决于试验表面积、腐蚀速度和试验周期等。原则是不能因腐蚀过程而使介质中的腐蚀性元素明显减少,腐蚀产物在介质中的积累也不能明显影响腐蚀规律。一般认为,随腐蚀速度和试验周期不同,腐蚀液体容量与试样表面积的比率应在 $20 \sim 200 \text{ mL/cm}^2$ 范围中。在静态氧化试验中的比率范围还要更大些,而流动介质试验则无此问题。

5) 试验持续时间

腐蚀速度随时间的变化关系对于腐蚀研究具有很重要的实际意义,因此须恰当地确定试验周期。一般说来,金属腐蚀速度越高,试验时间应该越短;能形成保护膜或钝化膜的体系,试验时间则应较长。在实验室中,一个周期的试验时间通常为 $24 \sim 168 \text{ h}$ ($1 \sim 7 \text{ d}$)。如果腐蚀速度是中等或略低的,则可粗略地由下式估计试验周期:

$$\text{试验周期(h)} = \frac{50}{\text{腐蚀速度(mm/a)}} \quad (0-1)$$

这种估算只能用来确定在一次试验之后是否还需要继续进行更长时间的试验。

在海水、河水和土壤等现场挂片或埋片试验过程中,须在各个不同的时间间隔之后逐组取出试片,进行检查和评定。有一个通则是,顺序取片的时间间隔每次要加倍,即各组试片相继取片的时间表为:1、2、4、8 和 16 等(时间单位可为年(a)、月(m)、天(d)或小时(h))。

0.3.3 常规腐蚀评定方法

根据腐蚀研究的目的,除选择和确定试验方法及试验条件外,还必须确定测量参数以及评定和表示的方法,以取得腐蚀试验结果和表达腐蚀状态或耐蚀性能的某些指标。

腐蚀作用的评定主要是对受腐蚀金属表面进行考察,也可对腐蚀介质的变化进行考察,或者对两者都进行考察。表0-1列出了一些常用的评定测量方法及其基本特征。

表0-1 一些常用的腐蚀评定和测量方法

方 法	应 用 范 围	优 点	缺 点	计 量 单 位
金属材料的表面观察	各种实验室试验、现场试验和实物试验	(1)简便; (2)可作大致的定性评价; (3)与其他方法联合使用;用途广泛	(1)人为误差较大; (2)不能定量	
溶液变化的表面观察	实验室试验:溶液染上颜色,或腐蚀产物的污垢和沉淀物出现在溶液中或溶液底部	(1)简单; (2)大致的定性评价	(1)人为误差大; (2)不能定量; (3)用途有限	
低倍观察	实验室、现场和实验实物试验:不均匀的腐蚀或腐蚀产物保持在试样上	(1)简便; (2)定性地确定腐蚀分布和腐蚀产物分布	用途有限	
显微研究	实验室、现场和实物试验: (1)确定腐蚀类型; (2)测量蚀孔深度; (3)研究腐蚀过程起始阶段的行为	(1)是确定晶间腐蚀和选择性腐蚀的直接方法; (2)是其他研究方法的很好的补充研究手段	制备显微磨片比较复杂	
连续拍照的显微研究	实验室、现场和实物试验	可能跟踪相当复杂的腐蚀过程、动力学考察,具有慢速电影的特点	方法复杂	
测量失重	实验室和现场试验(腐蚀产物容易清除且不遭受局部腐蚀的情况)	(1)简便; (2)可定量测定腐蚀速度	(1)清除腐蚀产物可能损伤基体金属; (2)不能测量局部腐蚀; (3)要绘制腐蚀-时间曲线需用大量试验; (4)费时冗长	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ mdd mm/a

表 0-1(续)

方 法	应 用 范 围	优 点	缺 点	计 量 单 位
测量增重	实验室和现场试验(腐蚀产物须是不可溶的并牢固附着在试样上),特别适用于高温氧化和燃气腐蚀试验	(1)不从试样上清除腐蚀产物; (2)有时可用一个试样确定一条腐蚀-时间曲线; (3)可用于研究晶间腐蚀	(1)为计算金属的腐蚀损失必须分析腐蚀产物; (2)腐蚀产物容易失落; (3)不能用于吸湿性腐蚀产物的情况; (4)腐蚀产物溶解会导致错误的结果	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ mdd mm/a
测定放氢量	实验室试验和实物试验(仅为氢去极化的腐蚀过程)	(1)可由一个试样得出腐蚀-时间曲线; (2)灵敏度高; (3)方法简便; (4)不需清除或收集试样上和溶液中的腐蚀产物	(1)用途有限; (2)结果不反映试样上的腐蚀分布; (3)仅限于氢去极化的腐蚀过程; (4)不能搅拌溶液	$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$
测定力学性质的变化	结构材料的实验室腐蚀试验。抗拉强度测量适用于全面腐蚀;而点腐蚀、晶间腐蚀和选择性腐蚀最好测量延伸率;疲劳强度值则可表示对腐蚀疲劳的敏感性	(1)不必去除腐蚀产物; (2)可直接测量力学性质变化,对工程结构有实用价值; (3)可测量均匀腐蚀、晶间腐蚀和选择性腐蚀	(1)灵敏度较低; (2)结果中可能包括几种腐蚀类型,无法分别确定它们的作用	$\sigma_s, \sigma_b, \delta, \psi$
测定热效应	实验室研究,适用于强烈的腐蚀过程	(1)不必去除腐蚀产物; (2)可由一个试样获得一条腐蚀-时间曲线	(1)实验技术复杂; (2)热绝缘可提高温度及改变腐蚀状态随时间的变化	$4.184 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$
测定反射能力的变化	实验室和现场试验(只用于测量磨光试样上大气腐蚀过程的初始阶段)	可由一个试样获得一条腐蚀过程初始阶段的腐蚀-时间曲线	用途有限	

表 0-1(续)

方 法	应 用 范 围	优 点	缺 点	计 量 单 位
测定腐蚀断裂的时间	应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳断裂的实验室、现场和实物试验	(1)简便; (2)宜作材料的定性筛选	数据分散性较大,应考虑断裂试样的数量	s (应力腐蚀); 应力循环周次或 $N = 10^7$ 时的应力下降 (腐蚀疲劳)
测定断裂试样的百分数			要求试样较多,试验工作量较大	%
断裂力学试验	应力腐蚀和腐蚀疲劳的实验室研究	(1)简便; (2)可提供安全设计的工程数据; (3)不需加速介质; (4)可由一个试样确定 K_{ISCC} ; (5)可研究裂纹扩展动力学	(1)有时因裂纹交叉导致试验失败; (2)结果误差较大	K_{ISCC} , $\text{kg} \cdot \text{mm}^{3/2}$; $\frac{da}{dt}$, mm/s (应力腐蚀); $\frac{da}{dN}$, mm/周次 (腐蚀疲劳)
测定电化学响应特性	实验室和现场试验 (用于腐蚀速度测定和腐蚀机理研究)	(1)可获得准确而可靠的结果; (2)利用快速灵敏的特性,可连续测定腐蚀速度,由一个试样可得到一条腐蚀-时间曲线; (3)可用于现场检测和监控; (4)不必清除腐蚀产物	(1)需用复杂仪器设备; (2)仅限于电解质体系; (3)不能鉴别某些腐蚀类型	自然腐蚀电位 E_K ; 自然腐蚀流 i_K ; 塔菲尔常数 b_a 、 b_c ; 极化电阻 R_p
测定吸氧量	实验室试验 (主要是氧去极化的腐蚀过程)	(1)与放氢测量方法的优点同; (2)可测定氧去极化腐蚀和氢去极化腐蚀分别占有的份额	(1)不能决定腐蚀类型及分布情况; (2)对于多价态氧化物或复杂成分腐蚀产物难以计算腐蚀掉的金属量; (3)不能搅拌溶液	$\text{cm}^3 / (\text{cm}^2 \cdot \text{d})$
测量试样厚度变化	实验室试验和实物试验 (管道、水槽、贮槽和气体容器等的腐蚀检查)	(1)能正确测量腐蚀深度; (2)为设备维护提供直接数据; (3)简便	(1)不够精确; (2)不适用于非均匀腐蚀; (3)须用多个试样确定一条腐蚀-时间曲线	mm/a

表 0-1(续)

方 法	应 用 范 围	优 点	缺 点	计 量 单 位
测量点蚀深度	实验室、现场和实物试验	专用于点腐蚀检查	(1)需用专门仪器 (2)只能得到统计结果	mm, mm/d, mm/a
测定试验电阻变化	实验室研究和现场监测: (1)检测介质腐蚀性变化; (2)在 $\text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 法中用于测量不锈钢的晶间腐蚀	(1)不需清除腐蚀产物; (2)可由一个试样确定一条腐蚀-时间曲线; (3)可显示晶间腐蚀	(1)不能区分腐蚀类型; (2)试样必须制成丝状或薄片状; (3)把结果应用到大试件上时会产生误差	mm/a $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
定量分析溶液和极谱分析	(1)实验室试验(腐蚀产物可溶解的情况); (2)化工设备、贮槽、冷却系统的实物试验; (3)确定腐蚀产物是否会影响产品质量	(1)可由一个试样确定一条腐蚀-时间曲线 (2)应用极谱分析可测量很缓慢过程的腐蚀速度	(1)用途有限 (2)如有不溶性腐蚀产物时会产生误差; (3)不能确定腐蚀类型	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

1. 外观检查

1) 宏观检查

就是对金属材料在腐蚀前后及去除腐蚀产物前后的形态做肉眼观察,还应注意腐蚀产物的形态和分布,以及它们的厚度、颜色、致密度和附着性;同时也应注意腐蚀介质中的变化,包括溶液的颜色,腐蚀产物在溶液中的形态、颜色、类型和数量等。虽然这种观察是很粗略的,但任何精细的腐蚀研究都辅之以这种方法。

2) 显微观测

就是对受腐蚀试样进行金相检查或断口分析,或者用扫描电镜、透射电镜、电子探针、俄歇谱仪等做微观组织结构和相成分的分析,据此可研究微细的腐蚀特征和腐蚀过程动力学。

对于定性的外观考察来说,腐蚀形态的记述明显地受到人为因素的影响。为此,有人提出了一些标准样图,根据腐蚀深度或蚀孔的孔径、孔深和数目划分成七级,用规定的标准术语描述腐蚀特征和程度。

2. 重量法

重量法灵敏、有效、用途广泛,作为最基本的定量评定方法,它仍是许多电化学的、物理的、化学的现代评定方法鉴定比较的基础。

增重法和失重法都是以试样腐蚀前后的重量差来表征腐蚀速度的。前者是在腐蚀试验后连同全部腐蚀产物一起称重试样,后者则是清除全部腐蚀产物后称重试样。因此,增重法的数据具有间接性,究竟被腐蚀掉多少金属,仍须通过换算,由于腐蚀产物的成分复杂,这种换算,显然是不易的。

为了使各次不同试验及不同试样的数据能够互相比,必须采用单位时间内单位面积上的重量变化为表示单位,即平均腐蚀速度,如 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。根据金属材料的密度又可把它换

算成单位时间内的平均腐蚀侵蚀深度,如 m/a 。这两类速度单位之间的换算公式为

$$B = 8.73 \frac{A}{d} \quad (0-2)$$

式中 A ——按重量计的腐蚀速度, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

B ——按深度计的腐蚀速度, mm/a ;

d ——金属材料密度, g/cm^3 。

应当注意,这种表示单位中包含着两个事实上可能不正确的假设:

(1)在整个试验周期中腐蚀始终是以恒定速度发展的;

(2)在整个试样表面上的腐蚀过程是处处均匀地进行的。因此,平均腐蚀速度具有统计意义。

从腐蚀试验前后的试样重量差计算腐蚀速度 $V(\text{mm/a})$,公式为

$$V = \frac{87\,600 \times \Delta W}{d \times A \times t} \quad (0-3)$$

式中 ΔW ——试样失重, g ;

d ——金属密度, g/cm^3 ;

A ——试样面积, cm^2 ;

t ——试验周期, h 。

根据失重法测量的腐蚀速度可以对金属材料耐蚀性做出各种分类评级,如三级、四级、五级或十级分类标准。应用于失重法的关键操作之一是完全清除腐蚀产物而又不损伤基体金属。

3. 失厚测量

直接测量腐蚀前后或腐蚀过程某两时刻的试样厚度,就可得到腐蚀损失量。但是对于不均匀腐蚀来说,这种方法是很不准确的。可以用一些计量工具和仪器装置直接测量厚度,也可采用无损测厚的方法,如涡流法、超声法、射线照相法和电阻法等。

4. 点蚀深度测量

常用的方法有:用配有刚性细长探针的微米规探测孔深;在金相显微镜下观测试样点蚀小孔截面的磨片;以试样的某个未腐蚀面为基准面,通过机械切削达到蚀孔底部来测量孔深;用显微镜分别聚焦在未受腐蚀的蚀孔边缘和蚀孔底部,测量蚀孔深度;以及其他方法等。

为表示点腐蚀严重程度,应综合评定点蚀密度、蚀孔直径和点蚀深度。前两项指标表征点蚀范围,而后一项指标则表征点蚀强度。相比之下,后者具有更重要的实际意义。为此,经常测量面积为 1 dm^2 的试样上 10 个最大蚀孔的深度,并取其最大蚀孔深度和平均蚀孔深度来表征点蚀严重程度。也可采用点蚀系数(见图 0-2)。点蚀系数的定义是,最大点蚀深度 P 与按全面腐蚀计算的平均侵蚀深度 d 的比率。这个数值越大,则表明点蚀的程度越严重。

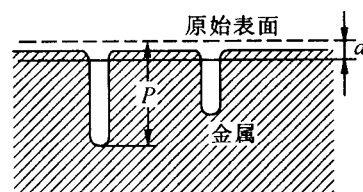


图 0-2 点蚀系数 = $\frac{P}{d}$

5. 力学性能与腐蚀评定

测定试样腐蚀前后的力学性能变化可以评定全面腐蚀作用,更重要的是可用以评定晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳等局部腐蚀的作用。