

## 内 容 简 介

本书是根据兵工高等专科学校金属腐蚀与防护专业培养目标的要求而编写的。全书共九章，主要内容有：绪论、金属氧化与高温腐蚀、电化学腐蚀理论、氢去极化腐蚀与氧去极化腐蚀、金属的钝化、金属的局部腐蚀、应力作用下的腐蚀、自然条件下的金属腐蚀和金属腐蚀控制。本书在编写中贯彻理论联系实际的原则，反映了国内外的现代金属腐蚀理论与防腐蚀工程新技术。在内容叙述上由浅入深，循序渐进，便于自学。每章都有思考题与习题，书末有附录和参考文献。

本书可作为高等工程专科学校金属腐蚀与防护专业教材，也可供从事这方面工作的工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

金属腐蚀学/陈鸿海主编. -北京:北京理工大学出版社,1996

ISBN 7-81045-074-3

I. 金… I. 陈… III. 腐蚀-理论 IV. TG171

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 19872 号

北京理工大学出版社出版发行

(北京市海淀区白石桥路7号)

(邮政编码 100081)

各地新华书店经售

北京房山先锋印刷厂印刷

\*

787×1092 毫米 16 开本 22 印张 529 千字

1995 年 12 月第一版 1995 年 12 月第一次印刷

印数:1-2500 册 定价:17.30 元

※图书印装有误,可随时与我社退换※

# 出版说明

遵照国务院国发[1978]23号文件精神,中国兵器工业总公司承担全国高等学校兵工类专业教材的规划、编审、出版的组织工作。自1983年兵总教材编审室成立以来,在广大教师的积极支持和努力下;在国防工业出版社、兵器工业出版社和北京理工大学出版社的积极配合下,已完成两轮兵工类专业教材的规划、编审、出版任务。共出版教材211种。这批教材的出版对解决兵工专业教材有无问题、稳定教学秩序、促进教学改革、提高教学质量都起到了积极作用。

为了使兵工类专业教材更好地适应社会主义现代化建设需要,特别是国防现代化培养人才的需要,反映国防科技的先进水平,达到打好基础、精选内容、逐步更新、利于提高教学质量的要求,我们以提高教材质量为主线,完善编审制度、建立质量标准、明确岗位职责,制定了由主审人审查、责任编委复审和教编室审定等5个文件。并根据兵工类专业的特点,成立了十个专业教学指导委员会,以更好地编制兵工类专业教材建设规划,加强对教材的评审和研究工作。

为贯彻国家教委提出的“抓好重点教材,全面提高质量,适当发展品种,力争系统配套,完善管理制度,加强组织领导的“八五”教材建设方针。兵总教材编审室在总结前两轮教材编审出版工作的基础上,于1991年制订了1991~1995年兵工类专业教材编写出版规划。共列入教材220种。这些教材都是从学校使用两遍以上、实践证明是比较好的讲义中遴选的,专业教学指导委员会从兵工专业建材建设的整体考虑对编写大纲进行了审查,认为符合兵工专业培养人才要求,符合国家出版方针。这批教材的出版必将为兵工专业教材的系列配套,为教学质量的提高、培养国防现代人才,为促进兵工类专业科学技术的发展,都将起到积极的作用。

本教材由朱永昌主审,经中国兵器工业总公司教材编审室审定。

限于水平和经验,这批教材的编审出版难免有缺点和不足之处,希望使用本教材的单位和广大读者批评指正。

**中国兵器工业总公司教材编审室**

1995年7月

# 前 言

“金属腐蚀学”是高等专科学校金属腐蚀与防护专业的一门专业课。本书是根据本专业培养目标编写而成的,主要反映现代金属腐蚀理论和现代腐蚀控制技术。在内容上体现出“新”、“先进”、“起点较高”的特色;在体系上体现出“循序渐进”、“层次分明”、“完整性、全面性、系统性”较强的特征。尤其适合兵器行业所属的院、校、厂、所等单位教学或参考之用。

本书既可作为120学时的高等工程专科学校金属腐蚀与防护专业的教材,也可供从事这方面工作的工程技术人员参考使用。

沈阳工业学院工业专科学校的陈鸿海副教授编写了本书的第一、二、三、四、五、六、七、九章,并担任主编;刘秀晨讲师编写了第八章。本书由北京航空航天大学朱永昌教授主审,他对本教材内容、结构提出了建设性意见。兵总教编室孙业斌教授对本书稿结构及部分内容提出了宝贵意见。在编写本教材大纲时,曾得到中国科学院金属腐蚀与防护研究所研究员杜元龙、李铁藩先生的精心指导;得到中国兵器工业总公司第五九研究所所长高级工程师王德富的亲切关怀;刘泽民高级工程师、金蕾工程师对教材编写大纲提出了宝贵意见和提供一定的资料帮助,在此一并表示深切感谢。因受教材编写字数所限本书不能包络所有内容,敬请谅解。

由于作者水平有限,时间仓促,缺点和错误在所难免,恳切希望读者在使用中提出批评指正,以便修改、完善。

**编者**

1994年7月

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	( 1 )
1.1 引言 .....	( 1 )
1.2 金属腐蚀的定义及其重要性 .....	( 2 )
1.2.1 金属腐蚀的定义 .....	( 2 )
1.2.2 研究金属腐蚀的重要性 .....	( 3 )
1.2.3 金属腐蚀学科的研究内容和任务 .....	( 5 )
1.3 金属腐蚀的分类 .....	( 7 )
1.3.1 根据腐蚀的历程分类 .....	( 7 )
1.3.2 根据腐蚀的温度分类 .....	( 7 )
1.3.3 根据腐蚀的环境分类 .....	( 8 )
1.3.4 根据腐蚀的破坏形式分类 .....	( 8 )
1.4 金属腐蚀程度的表示方法与金属耐蚀性评定 .....	( 11 )
1.4.1 均匀腐蚀的腐蚀程度与评定方法 .....	( 11 )
1.4.2 局部腐蚀的腐蚀程度与评定方法 .....	( 14 )
<b>思考题</b> .....	( 17 )
<b>习 题</b> .....	( 17 )
<b>2 金属氧化与高温腐蚀</b> .....	( 19 )
2.1 引言 .....	( 19 )
2.1.1 定义 .....	( 19 )
2.1.2 影响金属氧化性能的因素 .....	( 19 )
2.1.3 实际意义与论述的主要内容 .....	( 20 )
2.2 金属氧化的热力学 .....	( 20 )
2.2.1 金属氧化的热力学判据 .....	( 21 )
2.2.2 金属氧化的历程 .....	( 28 )
2.2.3 金属氧化膜的保护性 .....	( 30 )
2.2.4 金属氧化膜的性质 .....	( 33 )
2.3 金属氧化过程的动力学 .....	( 37 )
2.3.1 金属氧化的动力学规律 .....	( 38 )
2.3.2 金属氧化的理论和应用 .....	( 42 )
2.3.3 氧化膜的内应力及膜的破坏 .....	( 46 )
2.3.4 影响金属氧化速度的因素 .....	( 48 )
2.3.5 提高合金抗氧化性的途径 .....	( 55 )
2.4 金属的高温氧化 .....	( 58 )
2.4.1 纯金属在高温气体中的氧化 .....	( 59 )
2.4.2 铁的高温氧化 .....	( 60 )
2.4.3 铁碳合金的高温氧化 .....	( 61 )
2.4.4 有色金属的高温氧化 .....	( 63 )

2.4.5	防止金属高温氧化的方法.....	( 65 )
2.5	枪、炮身管的烧蚀.....	( 68 )
2.5.1	身管烧蚀的特征.....	( 68 )
2.5.2	身管烧蚀的机理.....	( 69 )
2.5.3	影响身管烧蚀破坏的因素.....	( 70 )
2.5.4	防烧蚀技术的发展方向.....	( 73 )
2.6	金属热腐蚀与液态金属腐蚀.....	( 75 )
2.6.1	金属的热腐蚀.....	( 76 )
2.6.2	液态金属腐蚀.....	( 81 )
	<b>思考题</b> .....	( 84 )
	<b>习 题</b> .....	( 85 )
<b>3</b>	<b>电化学腐蚀理论</b> .....	( 86 )
3.1	引言.....	( 86 )
3.1.1	电化学腐蚀现象与特征.....	( 86 )
3.1.2	腐蚀原电池.....	( 86 )
3.1.3	电化学腐蚀的基本理论.....	( 88 )
3.2	电化学腐蚀过程热力学.....	( 88 )
3.2.1	电化学腐蚀热力学判据.....	( 88 )
3.2.2	电位-pH图及其应用 .....	( 96 )
3.2.3	腐蚀电池工作历程.....	( 103 )
3.2.4	腐蚀电池的类型.....	( 105 )
3.3	电化学腐蚀反应动力学.....	( 108 )
3.3.1	电化学腐蚀速度与极化作用.....	( 108 )
3.3.2	极化原因和类型.....	( 110 )
3.3.3	腐蚀电池工作图解.....	( 111 )
3.3.4	共轭体系与混合电位.....	( 113 )
3.3.5	腐蚀金属电极的极化曲线.....	( 115 )
3.3.6	腐蚀极化图及其应用.....	( 116 )
3.3.7	多电极腐蚀电池的图解计算.....	( 119 )
3.3.8	法拉第定律与腐蚀速度计算.....	( 120 )
3.3.9	腐蚀金属电极的极化方程式.....	( 121 )
	<b>思考题</b> .....	( 129 )
	<b>习 题</b> .....	( 130 )
<b>4</b>	<b>氢去极化腐蚀与氧去极化腐蚀</b> .....	( 132 )
4.1	腐蚀电池的电极过程.....	( 132 )
4.1.1	腐蚀的阳极过程.....	( 132 )
4.1.2	腐蚀的阴极过程.....	( 132 )
4.2	氢去极化腐蚀.....	( 133 )
4.2.1	定义.....	( 133 )
4.2.2	氢去极化腐蚀的必要条件与特征.....	( 133 )
4.2.3	氢去极化腐蚀的基本步骤.....	( 134 )
4.2.4	氢去极化的阴极极化曲线与氢过电位.....	( 135 )

4.2.5	氢去极化腐蚀的控制	(139)
4.3	氧去极化腐蚀	(140)
4.3.1	定义	(140)
4.3.2	氧去极化腐蚀的必要条件与特征	(140)
4.3.3	氧去极化过程的基本步骤	(141)
4.3.4	氧还原过程的阴极极化曲线	(142)
4.3.5	氧去极化腐蚀的控制	(143)
4.3.6	影响氧去极化腐蚀的因素	(144)
4.4	氢去极化腐蚀与氧去极化腐蚀的简单比较	(147)
	<b>思考题</b>	(147)
	<b>习题</b>	(148)
<b>5</b>	<b>金属的钝化</b>	(149)
5.1	金属钝化现象与阳极钝化	(149)
5.1.1	化学钝化与阳极钝化	(149)
5.1.2	阳极钝化的特性曲线	(150)
5.1.3	佛莱德 (Flade) 电位与金属钝态的稳定性	(152)
5.2	金属的自钝化	(153)
5.3	金属钝化理论	(156)
5.3.1	成相膜理论 (薄膜理论)	(156)
5.3.2	吸附理论	(156)
5.4	影响金属钝化的因素	(158)
5.4.1	合金成分的影响	(158)
5.4.2	钝化介质的影响	(159)
5.4.3	活化离子对钝化膜的破坏作用	(159)
5.4.4	温度的影响	(160)
	<b>思考题</b>	(161)
	<b>习题</b>	(161)
<b>6</b>	<b>金属的局部腐蚀</b>	(162)
6.1	局部腐蚀的特征	(162)
6.2	电偶腐蚀	(163)
6.2.1	定义与特征	(163)
6.2.2	电偶腐蚀原理	(163)
6.2.3	影响电偶腐蚀的因素	(164)
6.2.4	电偶腐蚀的控制方法	(167)
6.3	点蚀	(168)
6.3.1	点蚀的形貌与特征	(168)
6.3.2	点蚀的机理	(169)
6.3.3	影响点蚀的因素	(171)
6.3.4	点蚀的控制方法	(172)
6.4	缝隙腐蚀	(173)
6.4.1	定义与特征	(173)
6.4.2	缝隙腐蚀机理	(174)

6.4.3	缝隙腐蚀与点蚀的比较	(174)
6.4.4	影响缝隙腐蚀的因素	(175)
6.4.5	缝隙腐蚀的控制方法	(175)
6.5	丝状腐蚀	(176)
6.5.1	定义与特征	(176)
6.5.2	丝状腐蚀机理	(176)
6.5.3	影响丝状腐蚀的因素	(178)
6.5.4	丝状腐蚀的控制方法	(180)
6.6	晶间腐蚀	(180)
6.6.1	定义、特征与条件	(180)
6.6.2	晶间腐蚀机理	(181)
6.6.3	影响晶间腐蚀的因素	(183)
6.6.4	晶间腐蚀的控制方法	(184)
6.6.5	几种其他形式的晶间腐蚀	(185)
6.7	选择性腐蚀	(186)
6.7.1	黄铜脱锌腐蚀	(187)
6.7.2	灰口铸铁石墨化	(188)
6.8	剥蚀	(189)
6.8.1	特征与原理	(189)
6.8.2	产生剥蚀的条件	(189)
6.8.3	剥蚀的控制方法	(190)
	<b>思考题</b>	(190)
	<b>习 题</b>	(191)
<b>7</b>	<b>应力作用下的腐蚀</b>	(192)
7.1	应力腐蚀断裂	(192)
7.1.1	应力腐蚀断裂的特征	(192)
7.1.2	应力腐蚀断裂的机理	(195)
7.1.3	影响应力腐蚀断裂的因素	(199)
7.1.4	应力腐蚀断裂的控制措施	(203)
7.2	氢损伤	(205)
7.2.1	特征	(205)
7.2.2	氢损伤机理	(206)
7.2.3	影响氢损伤的因素	(207)
7.2.4	氢损伤的控制措施	(209)
7.3	腐蚀疲劳	(210)
7.3.1	定义与特征	(210)
7.3.2	腐蚀疲劳的机理	(212)
7.3.3	影响腐蚀疲劳的因素	(212)
7.3.4	腐蚀疲劳控制的措施	(213)
7.4	磨损腐蚀	(214)
7.4.1	定义与特征	(214)
7.4.2	磨损腐蚀的几种特殊形式	(214)

7.4.3	磨损腐蚀的控制措施	(216)
	<b>思考题</b>	(217)
	<b>习题</b>	(218)
<b>8</b>	<b>自然条件下的金属的腐蚀</b>	(219)
8.1	大气腐蚀	(219)
8.1.1	大气腐蚀的分类	(219)
8.1.2	大气腐蚀机理	(221)
8.1.3	影响大气腐蚀的因素	(228)
8.1.4	防止大气腐蚀的方法	(233)
8.2	海水腐蚀	(234)
8.2.1	海水的性质	(234)
8.2.2	海水腐蚀电化学过程的特征	(235)
8.2.3	碳钢、低合金钢及不锈钢在海水中的腐蚀	(236)
8.2.4	铜、铝、钛等有色金属及其合金在海水中的腐蚀	(238)
8.2.5	影响海水腐蚀的因素	(239)
8.2.6	海水腐蚀的防护措施	(240)
8.3	土壤腐蚀	(241)
8.3.1	土壤的性质和特点	(241)
8.3.2	土壤腐蚀的特征	(242)
8.3.3	土壤腐蚀的几种形式	(243)
8.3.4	防止土壤腐蚀的措施	(244)
8.4	兵器产品的腐蚀与控制	(245)
8.4.1	兵器产品的特点	(245)
8.4.2	兵器产品的腐蚀问题	(245)
8.4.3	兵器产品的腐蚀控制	(246)
	<b>思考题</b>	(247)
	<b>习题</b>	(248)
<b>9</b>	<b>金属腐蚀控制</b>	(249)
9.1	全面的腐蚀控制	(249)
9.1.1	结构设计中的腐蚀控制	(249)
9.1.2	加工制造过程中的腐蚀控制	(256)
9.1.3	安装、运行及维护保养过程中的腐蚀控制	(258)
9.2	全面正确选用耐蚀材料	(259)
9.2.1	耐高温氧化的金属材料	(259)
9.2.2	兵器专用和常用的耐蚀材料	(263)
9.2.3	耐大气腐蚀的金属材料	(264)
9.2.4	耐海水腐蚀的金属材料	(268)
9.2.5	耐土壤腐蚀的金属材料	(269)
9.2.6	耐酸、(碱)盐腐蚀的金属材料	(271)
9.2.7	耐局部腐蚀和应力腐蚀的金属材料	(277)
9.3	电化学保护	(284)
9.3.1	阴极保护	(284)



9.3.2	阳极保护	(294)
9.3.3	阴极保护与阳极保护的比较	(297)
9.4	腐蚀介质的处理——缓蚀剂的应用	(297)
9.4.1	腐蚀介质处理的目的是与分类	(297)
9.4.2	缓蚀剂	(298)
9.5	采用覆盖层保护	(312)
9.5.1	覆盖层保护的目的是与分类	(312)
9.5.2	金属覆盖层	(313)
9.5.3	非金属覆盖层	(316)
9.5.4	用化学或电化学方法生成的覆盖层	(318)
9.5.5	暂时性的覆盖层	(321)
	<b>思考题</b>	(328)
	<b>习 题</b>	(330)
	<b>附录</b>	(331)
附录 1	常用参比电极的电位值表	(331)
附录 2	各种金属腐蚀基本特征表	(331)
附录 3	清除各种金属腐蚀产物的化学方法表	(332)
附录 4	SI 基本单位及其组合	(333)
附录 5	部分非 SI 单位与 SI 单位的换算	(334)
附录 6	已废除的习惯使用单位 (摘录)	(334)
	<b>参考文献</b>	(336)

# 1 绪 论

## 1.1 引 言

当代人类社会的文明和高新技术发展的三大支柱是信息、材料和能源（或生物工程）。

金属作为材料的一个重要领域，是由于它们具有许多可贵的特性，有良好的使用性能，如机械性能（强度、硬度、塑性、韧性等）；物理性能（导电性、导热性、热膨胀性等）；化学性能（如抗氧化性、耐腐蚀性）等。又具有良好的工艺性能，如铸造性能、塑造成形性能、焊接性能和切削加工性能等。因此，金属材料是现代最重要的工程材料。

随着航空航天、能源、电子和现代化战争新式武器装备等高新技术领域不断发展，对新材料提出更高、更迫切的要求，更紧密地依赖于新材料的开发与研究。

新材料研究的发展趋向，主要表现在以下八个方面：①高性能化，大幅度地提高材料的比强度、韧性、耐热性、耐腐蚀性。②高功能化，利用材料所具有的特殊的热、声、光、电、磁、辐射等物理性能，制成各种敏感材料、信息存储材料、光电转换材料等功能材料。③轻量化，产品的重量越轻越好，如研制高比强度、高比刚度的轻合金、工程塑料、陶瓷和各种先进的复合材料代替常用的金属结构材料。④极限化，大幅度超越常规或现有技术水平，或是日益趋近各种意义的最高极限，即在超高压、超高温、超低温、超真空、超纯、超净、微重力或无重力等极限条件下合成或制备新材料。⑤低维化，是指超细粉（零维）、纤维（一维）、薄膜（二维）等材料。它们与块状（三维）材料相比，在电、磁、光、热等方面具有优异的特性，广泛应用于以微电子技术为中心的许多工程技术领域中。⑥复合化，把不同材料，通过各种方法复合成一体，获得比原组分更好或具有某些特殊性能的复合材料。它以优异的综合性能、可设计性和各向异性的特点，应用于发展高技术所需要的重要材料。⑦设计化，人们掌握材料组成、结构与性能之间变化规律，已有可能利用原子、分子结构理论来预测材料性能，并从被动选择材料到主动优化设计材料。实现利用电子计算机按性能进行材料成分的设计。最近出现的“纳米技术”，能使材料在原子、分子水平上进行复合和加工，从而产生出一大批具有优异性能的新材料。使材料的研制和生产发生根本性的变革。⑧系统化，运用系统工程的理论和方法，正确处理好材料科学、材料工程、腐蚀科学领域内的相互关系，指导新材料的研究，实现少投入、多产出、快产出，收到事半功倍的效果。

众所周知，各种金属工程材料都有一定的使用寿命。这是由于它们在使用或存放的过程中都会受到不同形式的直接或间接的损坏。

金属结构材料最重要、最常见的损坏形式是断裂、磨损和腐蚀。

断裂是指金属构件受力超过弹性极限、塑性极限而产生裂纹最终导致断开的破坏，它使金属构件失去了原有的功能。例如钢轴的断裂，钢丝绳的破断等均属此类损坏。但是这种情况下结构材料本身却常常可以再生，如断裂的钢轴可以作为炉料重新进行熔炼。

磨损是指金属构件和其他部件相互作用，由于机械摩擦而引起的逐渐损坏。例如最常见

的实例是活塞环的磨损、机车的车轮与钢轨之间的磨损、涡轮喷气发动机叶片的磨损等。磨损了的零件还是可以修复的。例如用电刷镀法可以修复已经轻微磨损的大、中、小型车轴。

腐蚀是指金属材料在周围环境介质作用下，逐渐发生物理化学损坏。如金属材料在大气中的锈蚀现象，是最常见的腐蚀现象。

与断裂不同，金属材料的磨损和腐蚀是一个逐渐变化的过程，它们与被破坏金属的粉化和氧化有关。磨损是一种物理变化过程，它使金属粉化转变成粉末状的金属微粒。腐蚀是一种物理化学变化过程，它使金属氧化变成化合物。总之，断裂、磨损和腐蚀都是不可恢复的损坏。

腐蚀和磨损常常是同时进行又难以区分的，如快速海船的螺旋推进器的损坏就是一个实例。它既有海水的腐蚀作用，又有海水冲刷的磨损。

应当指出，在金属材料各种形式的损坏中，金属腐蚀已引起人们最大的关注。一方面现代无数的金属和合金是重要的工程结构材料，另一方面许多事实已经证明金属腐蚀已严重地影响了高新技术的发展，高性能、高功能性等新材料的出现，高新工程的实施。

因此，研究腐蚀的过程，研制适宜的高耐蚀材料、寻找最佳有效的防止腐蚀和控制腐蚀方法，是发展我国国民经济的最重要问题之一。

## 1.2 金属腐蚀的定义及其重要性

### 1.2.1 金属腐蚀的定义

“腐蚀”一词来自拉丁语“Corrodere”，意指“损坏”、“腐烂”。关于腐蚀的定义许多学者按其考察方式不同都有自己的表述。50年代前腐蚀的定义仅局限于金属的腐蚀。从金属腐蚀过程和原因考察，可将金属腐蚀定义为“金属和它周围环境介质之间发生化学作用或电化学反应而引起的破坏和变质”。在许多情况下还同时存在着物理、机械、应力、各种放射线、电流和生物等的共同作用。而且它们会强化腐蚀作用，加速材料的破坏和变质。

随着非金属材料，特别是合成材料的迅速发展，非金属材料破坏现象日益增多和严重，50年代以来已引起人们的重视。由于非金属的破坏同样是在使用和存放过程中与周围环境介质作用而产生的，造成非金属性能的恶化。从50年代以后，许多著名权威腐蚀学者倾向于把腐蚀的定义扩大到所有的材料，如金属、塑料、木材、陶瓷、混凝土和其他的无机、有机物的非金属材料等。将腐蚀定义为“材料和材料性质，由于它与所处的环境介质发生反应而引起的破坏和变质”。美国腐蚀工程学家方坦纳（M. G. Fantana）认为腐蚀可以从几方面下定义：（1）由于材料与环境反应而引起的材料的破坏或变质；（2）除了单纯机构破坏以外的材料的一切破坏；（3）冶金的过程。

非金属腐蚀是指非金属材料由于在环境介质的化学、机械和物理因素作用下，出现老化、龟裂、腐烂和破坏的现象。如涂料、橡胶等由于阳光（老化）或化学物质作用引起的变质，都属于腐蚀的范畴。

金属腐蚀是多种多样的，习惯上常把金属或合金在大气中由于氧、水分及其他物质的作用而发生的腐蚀或变色称为锈蚀，这种腐蚀产物称为“锈”。例如钢铁在潮湿的大气中与氧作用腐蚀生成棕褐色的铁锈，它是一种含水的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO}$ 的化合物，其化学成份一般式可用

$x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{FeO} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  表示, 或从结构上看由  $\gamma\text{-FeOOH}$  (即  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、 $\alpha\text{-FeOOH}$  (即  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 和  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  等组成。

通常我们把金属在高温下的气体腐蚀称为金属氧化。金属氧化后在其表面形成一层厚的腐蚀产物, 称为氧化皮。例如钢铁零件在空气中退火处理, 在其表面会产生氧化皮。金属在强腐蚀介质 (如强酸、强碱) 中产生的溶解称为侵蚀。为了进行显微金相观察, 对金相试样的腐蚀称为浸蚀或侵蚀。

在工程技术中, 有许多方面应用腐蚀进行加工处理, 它们都有专门的名称, 如电解加工、化学抛光、电解抛光、化学铣切等。这些加工处理都是金属腐蚀现象。

### 1.2.2 研究金属腐蚀的重要性

金属腐蚀是十分普遍的。从热力学观点出发, 自然界除了少数贵金属 (如 Au、Pt) 在特殊介质 (如王水等) 中能变成离子外, 一般金属都有在周围环境介质作用下由金属元素状态逐渐转变成金属离子 (化合物) 状态的倾向。它是一个放热反应, 并伴随体系自由能的减少。所以, 金属腐蚀是一个自发的破坏过程。它普遍地存在于国民经济各个部门及人们的日常生活之中, 已成为带有普遍性的严重问题。

#### 1.2.2.1 金属腐蚀的危害性

金属腐蚀给人们带来的损失和危害是很惊人的。主要表现在以下三个方面:

1. 造成国民经济的巨大损失和金属材料的消耗。据一些工业发达国家 1967 年至 1984 年的统计, 每年由此造成的直接损失约占国民经济生产总值的 1.8~4.2%, 见表 1-1。美国在 1975 年腐蚀的直接经济损失为 700 亿美元, 占国民经济生产总值的 4.2%; 有资料报导, 美国 1982 年的腐蚀损失为 1260 亿美元。英国 1970 年调查, 腐蚀损失为 89 亿美元, 占国民经济生产总值的 3.5%。前苏联、日本等国, 因腐蚀造成的损失, 占国民经济生产总值 1.8~2%, 其腐蚀损失也是逐年增加的。这一惊人的数字震动了这些国家的议会和政府, 也震动了其他工业发达的国家, 并促使他们紧急行动起来, 采取了一系列有效的措施, 从而取得了显著的经济效益。

表 1-1 工业发达国家腐蚀损失

国 名	年 份	腐蚀损失/亿美元	占国民经济生产总值×100
美 国	1975	700	4.2
	1982	1260	4.0
英 国	1970	89	3.5
前 苏 联	1967	67	2.0
日 本	1984	160	1.8

另外也有人把腐蚀损失与各种自然灾害造成损失作过对比。例如美国全年因火灾平均年损失 110 亿美元, 水灾为 4.3 亿美元, 风灾 7 亿美元、地震为 4 亿美元, 总计不过 125.3 亿美元。可是美国与 1982 年因腐蚀损失 1260 亿美元相比, 腐蚀损失竟然是自然灾害总和的 10 倍。

我国腐蚀损失尚未作详细调查, 但从我国 10 个化工企业的初步调查看, 腐蚀损失约为企业总产值的 3.97%。从鞍钢的初步调查看, 1979 年腐蚀损失占总产值 1.6%。有些专家认为我

国目前每年因腐蚀损失约占工农业总产值的 2%。1980 年我国总产值为 7100 亿元，2%就是 142 亿元，这是一个多么惊人的损失。

从金属材料因腐蚀消耗来看，据国外统计全世界每年因腐蚀而消耗的金属达 1 亿吨以上，占金属年产量的 30%，如果其中有 2/3 的金属材料可以回炉重新熔炼再生，那么仍有 10% 的金属材料因腐蚀无法回收而损失。我国钢年产量若以 6 千万吨计，则每年因腐蚀要消耗掉 6 百万吨钢，这刚好等于上海宝山钢铁总厂的年产量。可见腐蚀对自然资源是极大的浪费。

2. 造成重大事故和严重的环境污染。以上指的仅仅是腐蚀的直接损失，它包括更换已被腐蚀的设备和构件、为防止腐蚀所采用耐蚀合金材料、金属表面防护（电镀、涂漆、防锈）和电化学保护等费用，其损失费用较易估算。而腐蚀引起的间接损失更为严重，它包括由于腐蚀造成的设备停车、停工停产、设备效能降低的利润损失、物料产品的流失（如管道输送的油、水、气等造成的跑、冒、滴、漏），导致产品对环境污染，甚至引起火灾、爆炸等重大事故。使运输中断、停水、停电、生命财产蒙受巨大损失。

例如发电厂因一根锅炉管腐蚀穿孔引起爆炸事故，更换一根管子约花费几百元，可是爆炸导致停电、引起一大片工厂停产的损失就相当可观了。1949 年 10 月美国俄亥俄州煤气公司天然气贮罐腐蚀破裂，造成 128 人死亡，损失达 680 万美元。我国在开发某油田时，由于硫化氢应力腐蚀破坏产生井喷、大量天然气放空，在持续六天后又遇雷击引起火灾，一次造成经济损失达 6 亿元。1974 年日本沿海地区的石油化工厂贮罐因腐蚀破裂，大量重油流出，造成严重污染。诸如此类屡有记载，桥梁的突然断裂塌陷，飞机失事、轮船突然沉没、油管爆炸、军事装备的腐蚀破坏直接影响战局等。其严重性远远超出经济意义以外了。因此腐蚀引起的间接损失，往往是无法估计的。

3. 腐蚀阻碍着新技术、尖端科学和国防科学技术的发展。新技术的采用对生产起很大的推动作用，但若不解决腐蚀问题，其应用是会受到严重阻碍的。例如美国的阿波罗（Apollo）登月飞船，贮存高能燃料  $N_2O_4$  的钛合金高压容器曾发生应力腐蚀破裂，经研究分析是由于  $N_2O_4$  中含有微量氧造成的，经加入 0.6%  $NO$  之后才得以解决。美国著名腐蚀学者方坦纳认为，如果找不到这个解决办法，登月计划将会推迟若干年。又如原子能工业、航空航天工业、火箭工业、化工生产的强化、国防工业高新武器研制等都不断地提出腐蚀与防护的新课题。

由此可见，腐蚀科学及防护技术与现代高科技的发展有着极密切的关系，它在发展国民经济及国防建设中占有极其重要的地位。

#### 1.2.2.2 发展腐蚀科学技术的必要性

正由于腐蚀问题已严重地影响科学技术和生产的发展，为了研究腐蚀产生的原因、过程和防止与控制腐蚀，金属腐蚀科学本世纪初发展成为一门独立的学科，同时出现了一大批著名的现代腐蚀科学家。特别是英国科学家、现代腐蚀科学的奠基人、英国剑桥大学的伊文思（U. R. Evans）及其同事们作出了卓越贡献。他们提出了金属腐蚀过程的电化学基本规律，发表“金属的腐蚀与氧化”等许多经典著作。苏联科学家弗鲁姆金（А. Н. Фрумкин）及阿基莫夫（Г. В. Акимов）分别从金属溶解的电化学历程与金属组织结构和腐蚀的关系方面提出许多新的见解，进一步发展充实了腐蚀科学的基本理论。

近年来，比利时科学家波拜（M. Pourbaix）、美国科学家尤立格（H. H. Uhlig）、方坦纳（M. G. Fantana）、德国科学家瓦格纳尔（C. Wagner）、英国科学家霍尔（T. P. Hoar）、前苏联科学家柯罗对尔金（Я. М. Колотыркин）、托马晓夫（Н. Д. Томашов）等现代腐蚀科学家都

为腐蚀科学作出了卓越的贡献。

各工业发达的国家都十分重视对腐蚀科学的研究工作。这些国家均建立了几个到几十个从事腐蚀的研究机构，主要分布在高等院校、专门的研究机构以及产业部门。组织和建立了庞大的腐蚀研究队伍，如美国腐蚀工程师协会（NACE）会员达1万余人以上，每年用于防腐方面的投资在30亿美元以上。据估计，全世界每年用于防腐的投资在150亿美元以上。为开展业务领导和情报交流工作，国际间还建立了各种腐蚀的业务组织。颇有影响的腐蚀机构与学术团体，如比利时腐蚀研究中心（CEBELOR）、丹麦腐蚀研究中心、瑞典科学院腐蚀研究所、前苏联科学院物理化学研究所、英国曼彻斯特理工学院防腐中心。英国和日本分别成立了英国腐蚀工程师协会（BACE）、日本腐蚀工程师协会（JSOE）、日本防锈协会（JACC），欧洲几国还成立了欧洲腐蚀联合会（EFC）等。国际上还定期召开国际金属腐蚀会议，自1960年首次在英国伦敦揭幕以来，每三年举行一次。

解放后在党和国家的关怀下，我国的腐蚀与防护研究工作得到较大的发展。在大专院校设立了金属腐蚀与防护专业，培养了一批专业人员，建立了从事腐蚀与防护的专业研究机构和学会组织。如1978年恢复了国家科委腐蚀学科组，1982年12月在沈阳建立了中国科学院金属腐蚀与防护研究所（从事腐蚀电化学、高温氧化及热腐蚀、力学-化学腐蚀和腐蚀金属学、自然环境腐蚀领域等方面的研究）。在武汉建立了材料保护研究所，在重庆建立了西南技术工程研究所，在上海建立了中国科学院上海冶金研究所等，从事金属腐蚀与防护研究及其工程工作。1979年11月在杭州成立了中国腐蚀与防护学会及其下设的各专业委员会。中国兵器工业还成立了中国兵工学会防腐包装学会及其省级防腐包装专业委员会。

此外，国内外还出版了各种腐蚀与防护的期刊杂志。美国全国工程师协会出版的主要刊物有腐蚀《Corrosion》、腐蚀文摘《Corrosion Abstracts》、材料性能《Materials Performance》、美国电化学学会志《Journal of the Electrochemical Society》和金属氧化《Oxidation of Metals》等。英国出版的主要刊物有腐蚀科学《Corrosion Science》、英国腐蚀杂志《British Corrosion Journal》、腐蚀的防止与控制《Corrosion Prevention and Control》和防腐《Anti-Corrosion》等。前苏联国家科学技术委员会、前苏联科学院、前苏联化学工业部合编的金属防护《Защита, Металлов》，西德腐蚀协会等合编的工业材料与腐蚀《Werkstoffe and Korrosion》，日本出版的主要刊物有防蚀技术和防铸管理等。其中腐蚀科学月刊《Corrosion Science》是国际腐蚀界所公认的学术水平最高的一本刊物，它是由英国腐蚀科学技术学会与比利时腐蚀中心合办的腐蚀刊物。国内主要刊物有中国腐蚀与防护学会的学术刊物《中国腐蚀与防护学报》（1981年3月正式出版）、武汉材料保护研究所出版的《材料保护》、上海材料研究所出版的《机械工程材料》、西南技术工程研究所出版的《表面技术和包装工程》以及武汉材料保护研究所出版的《机械制造文摘——材料保护分册》等。这些刊物都及时报导了科研成果、学术理论、工程应用等。

随着高科技和生产发展的需要，国内外的技术协作、学术交流日益增多，极大地促进了金属腐蚀科学的发展。

### 1.2.3 金属腐蚀学科的研究内容和任务

金属腐蚀学或称金属腐蚀与腐蚀控制学，它是针对腐蚀这一重大现实问题而迅速发展起来的一门科学。因此，金属腐蚀学科是研究金属及其合金的腐蚀机理并探索防护新技术的学

科。它不仅以物理化学和金属学为基础，而且它是一门融合了化学、冶金学、金属物理、工程力学、断裂力学、机械工程学、生物学、电学和表面科学等有关部分的新兴边缘科学。

金属腐蚀学科作为一门独立的学科，它研究的内容概要地说主要有以下几个方面。

#### 1.2.3.1 研究并确定金属在介质中的腐蚀机理与腐蚀的普遍规律

研究金属腐蚀机理与腐蚀的普遍规律，既要从热力学观点研究腐蚀进行的可能性，又要从动力学观点研究腐蚀进行的速度和机理。近40年来有关腐蚀规律的研究比较集中在以下几个方面。

1. 腐蚀电化学。用理论和实验方法定量地确定腐蚀电位、腐蚀电流和溶液、表面参数之间的依赖关系，推导出表达式。这里特别应提到的是斯特恩 (Sten) 和盖里 (Geary) 的工作。他们从理论上导出由极化测量推算腐蚀率的线性极化方程，并根据这一原理制作的各种快速测定腐蚀速度的仪器，在国内外均有出售。波拜建立的电位-pH图是用热力学来研究腐蚀倾向，特别是实验的电位-pH图更有实用价值。

2. 高温氧化。许多学者继续从平衡和速度两个方面对金属的高温氧化规律进行研究。尤其是在合金成分和组织结构对氧化膜的影响，氧化膜的成分、结构、附着性、剥落、抗破裂与自愈机理、传导性和扩散性对膜生长的动力学影响等方面，并发表了许多论文和报告。

3. 局部腐蚀与应力腐蚀。实践表明，大多数情况下严重腐蚀往往发生在金属构件的个别的、关键性的部位。为此，有关局部腐蚀的产生和发展机理已引起人们极大的注意。特别需要指出的是金属在应力作用下发生的腐蚀，往往会产生灾难性事故。有关应力腐蚀断裂的事故在腐蚀事故中占有较大的比例，成为许多腐蚀学者研究的重要课题。近40年来在应力腐蚀断裂、晶间腐蚀、腐蚀疲劳、氢脆、点蚀、剥蚀和钝化等方面发表了大量的研究报告和论文，提出了众多的腐蚀理论。

#### 1.2.3.2 研究腐蚀控制方法

研究在各种条件下控制与防止腐蚀的技术措施，以便把腐蚀控制在最小的腐蚀程度上。为了使金属构件具有良好的耐蚀性和延长其使用期限，必须研究金属的稳定性及影响金属稳定性的过程，控制与腐蚀有关的各种参数等。从50年代以来，腐蚀学者在新型耐蚀合金、缓蚀剂、电化学保护、表面处理、涂料等方面的研制、生产及使用做了大量的工作。它们对控制金属的腐蚀获得了显著的效果。

#### 1.2.3.3 研究金属腐蚀的测试方法和技术

现代科学的发展，使得研究金属腐蚀的手段越来越显示出重要意义。在测试方法上，除了不断完善和发展电化学的测试方法外，正日益广泛地采用多种近代金属表面测试技术，如扫描电子显微镜、电子探针、X射线光电子能谱、俄歇电子能谱技术、椭圆偏振技术和电子计算机等现代化测试手段。不但研究了金属腐蚀的测试方法，找出评定金属腐蚀的试验方法与标准，还研究了工厂现场的监测技术和方法，以求在生产过程中对腐蚀过程有个基本了解，并进行有效的腐蚀控制。

综上所述，金属腐蚀学科的任务就是研究金属腐蚀过程的基本规律及其作用机理、发展有效地控制金属腐蚀的方法，并为这种研究和控制提供必要的手段。

近30年来，现代工业的迅速发展，促使许多新的相关学科（如现代电化学、固体物理学、材料科学、工程学以至微生物学等）的学者们对腐蚀问题进行综合研究，并形成了许多边缘腐蚀学科的分支。如腐蚀电化学、腐蚀金属学、腐蚀工程力学、生物腐蚀学、非金属腐蚀学

和防护系统工程等。

## 1.3 金属腐蚀的分类

由于金属腐蚀的现象与腐蚀机理是比较复杂的，因此金属腐蚀的分类方法也是多种多样的，至今尚未统一。一般可按金属腐蚀过程的历程、温度、环境和破坏形式，分为四大分类体系。但是它们又往往是互相联系着的。

### 1.3.1 根据腐蚀的历程分类

根据腐蚀过程的历程特点，可将金属腐蚀分为化学腐蚀与电化学腐蚀两类。具体的金属材料是按哪一种机理进行腐蚀，主要取决于金属所接触的介质种类（是非电解质，还是电解质溶液）。

#### 1.3.1.1 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属表面与非电解质介质直接发生纯化学反应而引起的破坏。其腐蚀的特点是在反应过程中没有电流产生。化学腐蚀服从多相反应的纯化学动力学的基本规律。

非电解质通常是指干燥气体、高温气体、非电解质溶液。所以化学腐蚀又可分为：

1. 气体腐蚀。是指金属在干燥气体中（表面上没有湿气冷凝）或高温气体作用下的腐蚀。例如金属在干燥大气中的腐蚀，轧钢时生成厚的氧化皮，内燃机的活塞烧坏，坦克、火箭、飞机发动机燃烧室内壁接触的燃气腐蚀等。

2. 金属在非电解质溶液中的腐蚀。是指金属在不导电的液体中发生的腐蚀。例如金属在有机物液体（酒精、石油）中的腐蚀，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皆属于化学腐蚀。

#### 1.3.1.2 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属表面与电解质溶液发生电化学反应而引起的破坏。其腐蚀的特点是在反应过程中有电流产生。电化学腐蚀服从电化学动力学的基本规律。

电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀形式。例如金属在各种电解质溶液中的腐蚀，在大气、淡水、海水、土壤、介质中的腐蚀，以及化工、冶金生产中金属结构在绝多数介质中的腐蚀均属于电化学腐蚀。

### 1.3.2 根据腐蚀的温度分类

金属在相同的环境介质条件下，由于环境温度不同，其腐蚀反应类型和腐蚀速度可以大不相同，通常高温环境能加速腐蚀的过程。所以根据腐蚀环境温度，可把金属腐蚀分成两大类，常温腐蚀与高温腐蚀。

#### 1.3.2.1 常温腐蚀

常温腐蚀是指在常温条件下，金属与环境介质发生化学或电化学反应引起的破坏。

常温腐蚀是到处可见，金属在干燥的大气中腐蚀是一种化学反应，金属在潮湿大气或常温下的酸、碱、盐等化工产品中的腐蚀，则是一种电化学反应的破坏（也可称为湿腐蚀）。

#### 1.3.2.2 高温腐蚀

高温腐蚀是指在高温条件下，金属与环境介质发生化学或电化学反应引起的破坏。



高温腐蚀的主要特征是温度高。通常，在腐蚀过程把温度超过 100℃ 的腐蚀规定为高温腐蚀范畴。如金属在高温下混合气体中的腐蚀（也可称为干腐蚀），枪、炮的身管的烧蚀，液态金属腐蚀，熔盐腐蚀，燃气腐蚀等都属于高温腐蚀。

### 1.3.3 根据腐蚀的环境分类

根据产生腐蚀的环境状态，可将腐蚀分为金属在自然环境介质中的腐蚀和工业环境介质中的腐蚀。

在自然环境介质中的腐蚀可分为：

1. 大气腐蚀。是指金属在大气环境条件下发生的腐蚀。如金属原材料及其制成品在生产、运输、使用和贮存过程中都会受到大气的作用发生腐蚀。

2. 海水腐蚀。是指金属结构物在海洋环境中发生的腐蚀。如舰船、码头、海底管线都会受到海洋环境的腐蚀。

3. 淡水腐蚀。是指金属在硬水或软水中的腐蚀。如河水、湖水、地下水等含盐量少的天然水中的金属腐蚀。

4. 土壤腐蚀。是指埋设在地下的金属构筑物（如石油管道、电缆等）在土壤作用下发生的腐蚀。如油、气、水管道长期埋在土壤中造成的腐蚀穿孔而漏油、漏气、漏水的现象时有发生。

5. 生物腐蚀。是指金属表面在某些微生物生命代谢活动时会产生各种化学物质，而发生的腐蚀。如土壤中的硫酸盐还原菌可把  $\text{SO}_4^{2-}$  离子还原成  $\text{H}_2\text{S}$ ，从而大大加快了土壤中碳钢管道的腐蚀速度。而硫细菌在有氧条件下能使硫或硫化物氧化，反应最终生成硫酸。在有些矿区，这种细菌代谢活动产生酸会造成水泵等机械设备的严重腐蚀。

工业环境介质中的腐蚀又可分为：

1. 化工介质腐蚀。是指金属在酸、碱、盐溶液、有机化合物、含水的有机溶剂介质中的腐蚀。

2. 熔融介质中腐蚀。是指金属在熔融盐、碱、高温液态金属中的腐蚀。

### 1.3.4 根据腐蚀的破坏形式分类

金属腐蚀通常是从金属表面开始的，然后逐渐往金属内部发展使金属的外形或内部结构遭到破坏。金属腐蚀形态是我们研究腐蚀首先观察到的一些现象。因此，根据金属腐蚀破坏形态的基本特征，可将金属腐蚀分为全面腐蚀、局部腐蚀和应力与环境介质共同作用下的腐蚀。

金属的全面腐蚀与各种局部腐蚀的破坏形态见图 1-1 所示。图中 1~2 为全面腐蚀，3~9 为局部腐蚀。

#### 1.3.4.1 全面腐蚀

全面腐蚀是指腐蚀作用遍布整个金属表面上和连成一片的腐蚀破坏。

根据金属表面各部分金属腐蚀速度是否相同，全面腐蚀又可分为均匀腐蚀和不均匀腐蚀。

1. 均匀腐蚀。是指腐蚀作用均匀地发生在整个金属表面上，金属表面上各部分的腐蚀速度基本相同。例如碳钢在强酸、强碱中发生的腐蚀。钢材在大气中的锈蚀、金属高温氧化等。

从质量上来看均匀腐蚀，损失质量的破坏最大。但从技术观点来看，均匀腐蚀的危险性