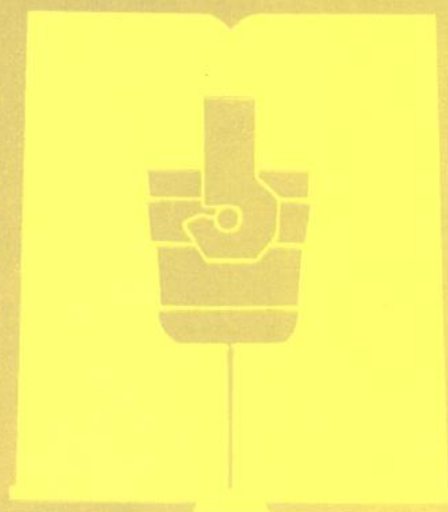


• 高等学校教学用书 •

金属腐蚀研究方法

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

(京)新登字036号

高等学校教学用书
金属腐蚀研究方法
北京科技大学 吴荫顺 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷34号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 14.75 字数 342千字

1993年 5 月第一版 1993年 5 月第一次印刷

印数00,001~2,000册

ISBN 7-5024-1154-2

TG·156 (课) 定价3.90元

前 言

本书的任务是研究和解决金属腐蚀与防护的理论和实践问题，并制订研究方案，设计实验，选择合适的试验方法、控制试验条件和选用先进的测量技术，以及提出必要的结论和观点等。显然，它的应用性和实验性都很强。

本书是根据北京科技大学金属腐蚀与防护专业的“金属腐蚀研究方法”课程的教学大纲，在1979、1984及1990年教学讲义的基础上，通过历届教学实践，经过不断总结、修改和创新编写而成，其中许多内容是作者及其同事们多年教学和科研工作的总结。本书既可作为高等学校腐蚀与防护专业的教科书，也可用作各类工程技术人员学习腐蚀与防护知识的参考书。

本书包括四部分内容：①腐蚀研究方法分类、试验设计和试验条件控制(第1、2章)，②腐蚀测量评定的物理方法、化学方法和电化学方法(第3、4章)，③常规的、局部的、加速的和自然环境中的腐蚀试验方法(第5、6、7、8章)以及④工业腐蚀监控和失效分析(第9、10章)。由于金属腐蚀研究方法的内容极为广泛，随着现代科学技术的迅速发展，新的研究方法、测试技术和相应的仪器设备不断涌现，因此，本书仅就目前的发展水平，择其要点介绍，并适当兼顾一般。

本书由北京科技大学表面科学与腐蚀工程系吴荫顺(编写第1、2、4、9、10章)、李久青(编写第5、6、7章)和屈祖玉(编写第3、8章)合作编写，由吴荫顺担任主编。在编写过程中受到张文奇教授的亲切关怀与指导，作者们深表谢意。系和教研室许多同事给予了热情的帮助和支持，顺致谢意。

杨德钧教授审阅了全书，提出了许多宝贵的建议，在此表示由衷的感谢。

鉴于作者们的水平所限，编写时间仓促，对书中疏漏和错误之处，殷切地期望读者批评指正。

编 者

1992年7月

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 金属腐蚀研究方法的任务	1
1.3 金属腐蚀试验方法的分类	2
1.3.1 实验室试验	2
1.3.2 现场试验	4
1.3.3 实物试验	4
习题	4
2 腐蚀试验设计与试验条件控制	5
2.1 腐蚀试验设计	5
2.1.1 金属腐蚀研究的组成部分	5
2.1.2 腐蚀试验设计的基本考虑	6
2.2 腐蚀评定和测量方法综述	7
2.3 金属试样	10
2.3.1 试验材料的原始资料	10
2.3.2 试样的形状和尺寸	11
2.3.3 试样制备	11
2.3.4 每次试验所需试样(平行试样)的数量	12
2.3.5 试样标记	12
2.3.6 试样的暴露技术	13
2.4 腐蚀介质	13
2.4.1 介质因素的作用	13
2.4.2 大气环境	14
2.4.3 土壤环境	14
2.4.4 自然水环境	15
2.4.5 人工配制介质	17
2.5 环境条件	17
2.5.1 温度控制	17
2.5.2 金属与介质的相对运动	18
2.5.3 充气与去气	18
2.5.4 试样暴露程度	19
2.5.5 试验持续时间	19
2.6 分段试验法	20
习题	20
3 腐蚀测量评定的物理方法和化学方法	21
3.1 外观检查	21
3.1.1 宏观检查	21

3.1.2	显微检查	21
3.1.3	评定方法	23
3.2	重量法	24
3.2.1	增重法	24
3.2.2	失重法	24
3.2.3	重量法测定结果的评定	25
3.2.4	腐蚀产物的清除方法	25
3.3	失厚测量与点蚀深度测量	27
3.3.1	失厚测量	27
3.3.2	点蚀深度测量	28
3.4	气体容量法	28
3.4.1	析氢测量	29
3.4.2	吸氧测量	29
3.5	电阻法	30
3.5.1	基本原理	30
3.5.2	测量技术	32
3.6	力学性能与腐蚀评定	33
3.6.1	全面腐蚀对力学性能的影响	33
3.6.2	局部腐蚀对力学性能的影响	33
3.7	溶液分析与指示剂法	34
3.7.1	溶液分析法	34
3.7.2	指示剂法	38
	习题	39
4	电化学测量技术	40
4.1	电极与电解池	40
4.1.1	电解池	40
4.1.2	参比电极	41
4.1.3	辅助电极	41
4.1.4	研究电极(试样)	41
4.1.5	盐桥	42
4.1.6	鲁金毛细管	42
4.2	电极电位测量	43
4.2.1	原理	43
4.2.2	测量技术	43
4.2.3	电极电位测量仪器	45
4.2.4	微区电位测量	45
4.3	极化曲线测量	46
4.3.1	原理与方法	46
4.3.2	稳态和准稳态测试系统	47
4.3.3	动态扫描测试系统	47
4.3.4	极化曲线外延法测定金属腐蚀速度	48
4.4	线性极化测量技术	49

4.4.1	线性极化技术原理	49
4.4.2	极化阻力测量技术	50
4.4.3	线性极化技术中的常数	51
4.4.4	线性极化技术的应用	52
4.5	弱极化测量技术	52
4.5.1	两点法	52
4.5.2	三点法	53
4.5.3	四点法	54
4.5.4	计算机解析法	55
4.6	充电曲线法	56
4.6.1	充电曲线方程式	56
4.6.2	暂态线性极化技术	58
4.6.3	充电曲线试差法和改进法	59
4.6.4	充电曲线切线法和两点法	59
4.6.5	充电曲线的电子计算机解析法	61
4.7	恒电量法	62
4.7.1	原理	62
4.7.2	测试技术	63
4.8	法拉第整流法	63
4.8.1	双电极法拉第整流法	63
4.8.2	三电极法拉第整流法	65
4.9	交流阻抗技术	68
4.9.1	电化学等效电路与阻抗图谱	68
4.9.2	各种腐蚀体系的复数平面图	70
4.9.3	交流阻抗的测试技术	73
4.10	微分极化电阻法	77
4.10.1	原理	77
4.10.2	测试方法与电路	78
4.11	电化学噪声研究方法	78
4.11.1	噪声谱的分析原理	78
4.11.2	电化学噪声的测量	79
4.12	光电化学研究方法	81
4.12.1	原理	81
4.12.2	光电流测试系统	82
4.13	电化学调制光谱研究	82
4.13.1	原理	82
4.13.2	测试系统	84
4.14	恒电位仪及其应用	84
4.14.1	恒电位原理	84
4.14.2	恒电位仪的电路组成	85
4.14.3	恒电位仪的性能及其检测方法	87
4.14.4	恒电位仪使用方法	90

习题	91
5 常规实验室腐蚀试验方法	92
5.1 模拟浸泡试验	92
5.1.1 全浸试验	92
5.1.2 半浸试验	93
5.1.3 间浸试验	94
5.2 动态浸泡试验	96
5.2.1 一般流动溶液试验	96
5.2.2 循环流动溶液试验	96
5.2.3 高速流动溶液试验	97
5.2.4 转动金属试样的试验	97
5.3 控制温度的腐蚀试验	98
5.3.1 等温试验	98
5.3.2 传热面试验	98
5.3.3 温差腐蚀试验	99
5.3.4 高温高压釜试验	99
5.4 氧化试验	100
5.4.1 概述	100
5.4.2 重量法	101
5.4.3 容量法	102
5.4.4 压力计法	102
5.4.5 电阻法	103
5.4.6 水蒸气氧化试验	104
5.4.7 工业氧化试验	105
5.5 燃气腐蚀试验	105
5.5.1 概述	105
5.5.2 硫酸露点腐蚀试验	106
5.5.3 碱性硫酸盐熔融腐蚀试验	107
5.5.4 钒腐蚀试验方法	109
习题	110
6 局部腐蚀试验方法	111
6.1 点腐蚀试验	111
6.1.1 点蚀研究目的及试验方法分类	111
6.1.2 点蚀的化学浸泡试验方法	111
6.1.3 点蚀的电化学试验方法	116
6.1.4 点蚀现场试验	122
6.2 缝隙腐蚀试验	122
6.2.1 浸泡试验法	122
6.2.2 测定缝隙腐蚀敏感性的电化学方法	125
6.3 电偶腐蚀试验	127
6.3.1 实物部件试验	127
6.3.2 模拟试验方法	128

6.3.3	实验室试验	123
6.4	晶间腐蚀试验方法	132
6.4.1	评定晶间腐蚀倾向的化学浸泡方法	132
6.4.2	晶间腐蚀的电化学试验方法	136
6.4.3	晶间腐蚀的其他评定和研究方法	139
6.5	应力腐蚀开裂试验方法	140
6.5.1	概述	140
6.5.2	应力腐蚀的经典试验方法	143
6.5.3	断裂力学方法	151
6.5.4	慢应变速率法	156
6.5.5	电化学方法在应力腐蚀开裂研究中的应用	158
6.6	腐蚀疲劳试验	160
6.6.1	腐蚀疲劳试验目的	160
6.6.2	腐蚀疲劳试验的分类	160
6.6.3	腐蚀疲劳试验的加载方法	161
6.6.4	腐蚀介质的引入方法	162
6.6.5	评定方法	162
6.7	磨蚀和空泡腐蚀试验方法	163
6.7.1	标准试验方法	163
6.7.2	其它试验方法	165
6.7.3	试验数据的相关性	165
6.8	微动腐蚀试验方法	165
6.8.1	机械式微动腐蚀试验装置	165
6.8.2	电磁式微动腐蚀试验装置	166
	习题	167
7	加速腐蚀试验方法	169
7.1	盐雾试验	169
7.1.1	中性盐雾(NSS)试验	169
7.1.2	醋酸盐雾(ASS)试验	169
7.1.3	铜加速的醋酸盐雾(CASS)试验	169
7.1.4	其他标准试验方法	170
7.1.5	盐雾箱的结构	171
7.2	电解加速腐蚀试验	170
7.2.1	电解腐蚀试验(EC试验)	170
7.2.2	阳极氧化铝的腐蚀试验方法	171
7.3	湿热腐蚀试验	172
7.4	二氧化硫气体腐蚀试验方法	174
7.5	硫化氢气体腐蚀试验方法	175
7.6	膏泥腐蚀试验 (Corrodokote试验)	176
	习题	177
8	自然环境中的腐蚀试验	178

8.1 大气暴露试验	178
8.1.1 试验场点的选择和要求	178
8.1.2 试验条件和设备	179
8.1.3 试样制备和要求	180
8.1.4 试验记录与结果评定	181
8.2 海水与淡水中的腐蚀试验	182
8.2.1 海水腐蚀试验	182
8.2.2 淡水腐蚀试验	185
8.3 土壤腐蚀试验	185
8.3.1 概述	185
8.3.2 土壤埋置试验	185
8.3.3 测量与评定	186
习题	188
9 工业腐蚀监控	189
9.1 引言	189
9.1.1 工业腐蚀监控的意义及发展	189
9.1.2 工业腐蚀监控的任务	190
9.2 腐蚀监测技术	190
9.2.1 表观检查	190
9.2.2 挂片	191
9.2.3 警戒孔监视(腐蚀裕量监测)	192
9.2.4 电阻探针	193
9.2.5 线性极化探针	194
9.2.6 电位探针	195
9.2.7 交流阻抗探针	196
9.2.8 电偶探针	197
9.2.9 氢探针	198
9.2.10 超声检测	199
9.2.11 涡流检测	201
9.2.12 热象显示技术	202
9.2.13 射线照相术	202
9.2.14 声发射监测	203
9.2.15 化学分析与离子选择探针	204
9.3 腐蚀监控方法的选择	205
9.4 腐蚀监控位置的确定	206
9.5 腐蚀监控装置和仪器	207
习题	209
10 腐蚀失效分析	210
10.1 引言	210
10.1.1 腐蚀失效分析的目的和意义	210
10.1.2 腐蚀失效的类型与特征	210

10.1.3 腐蚀失效分析的基本原则与步骤·····	211
10.2 失效构件的工况调查·····	212
10.2.1 导致腐蚀失效的因素·····	212
10.2.2 失效构件的工况调查·····	212
10.3 复查失效构件性能·····	213
10.3.1 取样·····	213
10.3.2 宏观分析·····	213
10.3.3 化学分析·····	214
10.3.4 力学性能检验·····	214
10.3.5 无损检测·····	215
10.3.6 显微分析·····	215
10.4 失效构件的断口分析·····	216
10.4.1 断口的类型·····	216
10.4.2 断口宏观分析·····	217
10.4.3 断口微观分析·····	220
10.5 重演性试验·····	222
10.6 构件过早失效的原因及防范措施·····	222
10.6.1 设计·····	222
10.6.2 材料·····	223
10.6.3 工艺·····	223
10.6.4 运行条件控制·····	223
习题·····	223
主要参考书目·····	223

1 绪 论

1.1 引 言

金属材料受到环境介质的化学作用或电化学作用而引起的变质和破坏,一般称为金属腐蚀,其中也包括上述作用与机械因素或生物因素的共同作用。某些物理作用(例如合金在某些液态金属中的物理溶解现象)也可以归入金属腐蚀范畴。

由于金属腐蚀,需要经常更换零件或修补整机,甚至报废,直接造成金属材料大量损失。腐蚀的间接损失更为严重,如污染产品而降低质量,设备泄漏造成物料损失和引起公害,停车导致减产,爆炸引起严重的人身事故和物质损失等等。随着国民经济发展,对金属材料需求量不断增长,从社会效益和经济效益考虑,迫切希望把腐蚀造成的破坏和损失减到最低限度,使工厂设备和金属构件能长期、安全、高效率地运转。

腐蚀破坏的产生不仅仅直接起因于设备装置维护不当或操作错误,而且往往可追溯到设计阶段或金属生产、设备制造阶段的疏忽或失误。无论是设计人员,还是材料工作者,都应该熟悉金属腐蚀的基本原理,了解金属在各种介质条件下的腐蚀形态,它们的起因和作用机理,以及各种因素的影响规律。设计新的金属设备装置或构件,不能仅仅从机械性能、制作方便或经济因素来考虑,而且也应该顾及材料耐蚀性能的要求。可以期望,设计、材料和腐蚀科学工作者的密切配合将能更好地解决腐蚀问题。腐蚀研究证明,有些由于设计或制造工艺上的疏忽而产生的腐蚀事故,只要施以简单得惊人的矫正措施,就可以解决问题。

金属材料的耐蚀性(腐蚀稳定性)并不像极限强度或熔点那样是金属本身的固有特性,而是既决定于金属本身,又决定于介质特性和环境条件的相对性质。一种金属材料在一些条件下可能是相当耐腐蚀的,而在另一些条件下则可能会受到严重的腐蚀,因此金属腐蚀研究极为困难。

针对某项具体的腐蚀损伤或腐蚀研究课题,可以凭借现有的经验采取预防性措施。但是,更为安全可靠和有效的,还是通过腐蚀试验和研究作出判断。因为腐蚀体系是多种多样和经常变化的,即使凭经验作出的决定也仍须待腐蚀试验来验证。

对于一些常见的典型腐蚀试验,应该使试验方法标准化,这样可将某些决定性的影响因素控制在规定的试验条件下,从而减少测量结果的误差,并为试验操作提供方便。更重要的是,腐蚀科学工作者可在不同的场合下,通过采用同一标准试验方法,对同种类型腐蚀体系的测量结果进行比较。否则,由于采用的试验方法不同,或试验条件和影响因素不完全相同,可能导致数据上的差误,甚至产生截然相反的规律。但是,由于腐蚀研究所涉及的领域十分广阔,而腐蚀条件和腐蚀规律又是那么错综复杂,所以至今多数腐蚀试验方法仍是非标准的。

1.2 金属腐蚀研究方法的任务

金属腐蚀研究方法的任务一般可归纳为如下几个方面:

(1) 进行生产工艺管理、控制产品质量的检验性试验。检验炉批生产的金属材料或其制品的耐蚀性；通过特定的腐蚀试验确定一种金属合金、一种保护涂层或一种缓蚀剂是否达到规定的标准。试验条件并不一定与使用条件相同，但要求试验结果有良好的重现性。许多特殊腐蚀试验，例如不锈钢晶间腐蚀试验、镀锌钢板的盐雾试验等，就是为此目的服务的。

(2) 从现有的金属和合金中选择出适合于在指定腐蚀介质中使用的材料；或者确定指定金属材料可能适用的介质。所用试验条件应尽量接近实际使用的介质条件。

(3) 针对指定的金属/介质体系，选择合适的缓蚀剂及确定最佳缓蚀剂用量，以最经济的缓蚀剂添加量取得最大的腐蚀控制效果。

(4) 对已经确定的金属/介质体系，估计金属的使用寿命。此时往往需与一已知使用寿命的金属进行对比试验。为能在短期内得到结果，又常常使用加速试验法。

(5) 确定由于金属腐蚀对介质造成污染的可能性或污染程度。例如在药品和食品的生产、运输和贮存过程中，确定由于金属腐蚀可能造成的污染程度。

(6) 在发生腐蚀事故后，追查原因和寻找解决问题的办法。为此往往在实验室模拟设备装置或构件在破坏时的金属/介质条件，通过重演性试验进行研究。

(7) 选择有效的防腐蚀措施，并估计其效果如何。如选择适合于特定介质条件的涂层；为电化学保护提供设计数据，作施工测量和控制性检测等。

(8) 研制发展新型耐蚀合金。弄清其化学成分和热处理制度等对耐蚀性的影响；确定其适用的介质类型是氧化性的还是还原性的；确定其适用的介质条件范围；绘制新型耐蚀合金在某种介质中的浓度-温度等腐蚀曲线。

(9) 对工厂设备的腐蚀状态作间断的或连续的监测。通过添加缓蚀剂，控制酸度、导电度或有关工艺参数，以控制腐蚀的发生和发展，维护设备正常运转。

(10) 腐蚀机理与腐蚀规律研究。

1.3 金属腐蚀试验方法的分类

由于金属材料的种类和性质各异，环境介质也复杂多变，因而试验方法和仪器装置显得杂乱繁多。但通过适当分类，仍可对其有较清晰的认识。按照金属试样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。按照方法的性质可分为物理的、化学的和电化学的三种试验方法。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。

1.3.1 实验室试验

为了研究生产实践中已经发生或可能发生的腐蚀问题及有关理论问题，可以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，这称为实验室试验。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可以灵活地规定试验时间，一般试验时间较短；⑤试验结果的重现性较好。

但实验室试验也有它固有的局限性。例如：①金属试样与实物之间的状态差别，很难实现完全一致的冶金状态、焊接热经历和加工应力状态等；②试样与实物之间的面积差别将引起极化、微观电池和宏观电池的差异等；③由于溶液中腐蚀性组分与阻蚀性组分的相

互均衡作用，以致于在一定面积区域上存在有限的腐蚀几率，大型设备上的腐蚀几率比小试样的大得多；④实验室腐蚀介质与实际环境介质之间在组成、杂质和包括温度、压力、流速在内的外界条件等方面存在着很难完全模拟的差别。

由于上述局限性，一些重要的试验结果和结论，往往需在实验室试验的基础上进一步通过现场试验或实物试验来验证。

实验室试验一般又可分为模拟试验和加速试验两类。

1.3.1.1 实验室模拟试验 这是不加速的长期试验。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环境条件，或在专门规定的介质条件下进行试验。鉴于如下原因，这种试验方法在某种程度上往往优于实际条件的现场试验：①不会引起工艺过程和生产操作上的紊乱，也不会沾污产品；②现场条件的偶然变化常使现场试验结果不稳定，而实验室中的试验条件则容易控制、观察和保持，其试验结果的稳定性和重现性也较高；③实验室模拟试验比加速试验可靠，有时加速试验的结果也还要通过模拟试验或现场试验来验证。

显然，要在实验室完全再现现场的环境条件是困难的。此外，模拟试验的周期较长，费用也较大。

1.3.1.2 实验室加速试验 腐蚀破坏是一个缓慢的过程，往往需要几个月或几年，甚至更长时间才导致最终破坏。显然，进行如此长时间的模拟试验以解决生产实践中的腐蚀问题是不现实的。加速试验法就是力求在较短的时间内确定金属材料发生某种腐蚀的倾向，若干种材料在指定条件下的相对耐蚀性，或若干种介质或介质状态对指定金属材料的相对侵蚀性。这种方法一般只能达到相互比较耐蚀性优劣和控制产品质量的目的。

制订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得出错误的结论。因此，制订和使用加速试验方法时必须了解各种重要因素对腐蚀规律和腐蚀机理的作用。一个恰当的加速试验应具备足够的“侵蚀性”和良好的“鉴别性”。

为了加速腐蚀过程的进行，常用如下几种措施：

(1) 适当提高介质中某重要组分的浓度。例如，在中性介质中增加溶氧量、含盐量；在酸性介质中提高氢离子活度；用喷盐雾的方法模拟海洋大气条件等。

(2) 增大反应几率和反应速度。例如，搅拌溶液，提高温度和增大相对湿度等。

(3) 增加发生腐蚀过程的频数。例如，在变温变湿的试验箱中按规定的程序进行腐蚀试验，以快速模拟大自然凝雾、结露和蒸发过程。

(4) 缩短腐蚀过程的诱导期。例如，采用缺口试样或预制裂纹试样进行应力腐蚀试验。

(5) 强化金属的腐蚀倾向。例如，将铬镍奥氏体不锈钢进行650℃敏化处理，提高合金对晶间腐蚀的敏感性。

(6) 用电化学方法加速腐蚀过程。例如，检验镀层质量的阳极电解腐蚀试验（EC试验）。

在需要及条件许可的情况下，在某些加速腐蚀试验结果与长时间实际使用结果之间建立起对应关系，对于发展加速腐蚀试验方法及应用其结果来说是非常有益的。例如，试验

结果证明,对汽车某零件镀层作阳极电解腐蚀 试验循环两次(每次在 $+0.3V_{scE}$ 下电解 1min,溶液中静止浸泡2min),相当于在美国底特律市使用一年的寿命。

在短期加速试验的基础上,要预先判断金属材料或保护涂层在侵蚀性不太强的自然介质中的寿命,通常是很困难的,不过可获得它们的优劣顺序。

不言而喻,对实际可能出现的所有各种腐蚀性环境条件都能给出可靠结果的通用试验方法是不存在的。加速腐蚀试验结果往往是随着加速作用程度越高和试验周期越短,其可靠性越差。

1.3.2 现场试验

把专门制备的金属试片置于现场实际应用的环境介质(如自然海水、土壤、大气或工业介质等)中进行腐蚀试验,称之为现场试验。这种试验方法解决了实验室试验很难完全模拟实际介质状态和环境条件的困难。因此,现场试验的最大特点就是腐蚀介质和试验条件均与实际使用情况严格相同,所以它的试验结果比实验室试验可靠,试验本身也比较简单方便。它的缺点是,现场试验中的环境因素无法控制,腐蚀条件变化较大,试验周期较长,试片较易失落,现场试验的腐蚀产物可能污染工业产品,试验结果的重现性往往较差等。

此外,现场试验用的金属试片与实物状态之间同样存在很大差异。如金属构件中可能存在的应力状态、异金属接触状态、缝隙状态和焊接状态等,在小试片中是不可能完全模拟的。而这些因素都对腐蚀行为有着重要影响。因此,现场试验结果如不能得出肯定结论,那么就须进一步做实物试验。

现场试验可用于筛选材料、评定材料的耐蚀性或预测材料的使用寿命,检验实验室试验结果的可靠性,考核防蚀措施的有效性等。

1.3.3 实物试验

实物试验是将待试验的金属材料制成实物部件、设备或小型试验装置,在现场的实际应用条件下进行的腐蚀试验。例如,用试验性金属材料制作管子以替换热换热器中的部分管子;在生产装置上并联旁路的试验泵、阀等;在研制新工艺流程时,可用试验性金属材料制成整套小型生产设备进行试运转等等。

实物试验如实地反映了实际使用的金属材料状态及环境介质状态。也含有金属结构件在加工制造过程中遭受的应力、热经历等作用影响,能够比较全面、正确地提供金属材料在实际使用状态下的耐蚀性,因此是所选定或所研制金属材料的最终评定。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,为定型纳标所必需的试验阶段。

实物试验的局限性是试验周期冗长(短期内一般不会产生明显的腐蚀破坏),费用很大,而且只能作定性的评定考核。试验时需要有更多的空间和人力以及更为仔细小心,因为万一出了差错,再重复一次试验将是极其费钱、费力和费时间的。所以在进行实物试验之前,必须先进行实验室试验和现场试验,取得足够的数据之后才可考虑实物试验。

习 题

1. 研究金属腐蚀的科学意义和实践意义是什么?
2. 金属腐蚀研究方法与工业建设关系如何?它的具体任务是什么?
3. 试论述实验室试验、现场试验与实物试验的优缺点。

2 腐蚀试验设计与试验条件控制

2.1 腐蚀试验设计

2.1.1 金属腐蚀研究的组成部分

金属腐蚀研究大致包含五个组成部分,即:研究目标的确定,试验方法和测量技术的选择,试验条件的控制,试验参数的测量以及试验结果的解析。

(1) 研究目标的确定:金属腐蚀研究的具体目标不同,所研究的内容就不同,采用的试验方法和测量技术也不同,试验条件的安排以及测量结果的解析等也都不相同。如果研究目标是选择合适的耐蚀材料,就应当进一步确定这种材料将在什么样的环境介质中使用;它经历过什么样的加工、制造和热处理过程;对它有些什么样的使用寿命、机械性能的要求;根据以往的经验 and 已有的理论知识,它可能发生哪种类型的腐蚀等。由此就确定了试验内容,采用的试验方法和测试技术,需控制的试验条件,测量的数据及结果的解析等。因此,确定研究目标是金属腐蚀研究的首要步骤。

(2) 试验方法和测量技术的选择:应当根据研究目的和实际具备的条件选定。应当在现代科学理论的基础上,按照不同的腐蚀机理和腐蚀类型,确定具体的试验方法和试验装置。所选定的试验方法应能正确地重现实情况下的腐蚀类型。而且试验方法应是简单方便的,可以迅速得到结果的。例如,为检测奥氏体不锈钢产品是否存在因贫铬引起的晶间腐蚀敏感性,可采用加铜屑的酸性硫酸铜试验,这是一种控制产品质量的检验性试验方法。为评定适用的缓蚀剂及最佳的缓蚀剂用量,可采用化学浸泡试验及电化学极化测量技术。而盐雾加速试验则用于检验涂层和镀层抗海洋大气或污染工业大气腐蚀的能力。根据选定的试验方法的特点,可以选用重量法、电阻法或声发射测量技术等,也可选用电化学测量技术评定腐蚀效应。

(3) 试验条件的控制:首先,根据研究内容和试验方法的要求确定试验应控制的条件参数,其中哪些参数作为实验背景而保持在某一水平不变,哪些参数作为实验自变量按照试验设计的程序变化,哪些参数作为实验应变量(研究参数)要进行测量和采集。其次,根据研究目的确定控制参数的精确度。第三,根据实验室现有条件实现这些参数的控制,根据已确定的腐蚀体系,设计或选用适当的试验装置和仪器。

一个腐蚀体系往往存在着多个基本的腐蚀反应过程。例如电化学反应的阳极过程和阴极过程,其中又包括若干分过程——电化学反应的电荷传递过程,反应物和反应产物的传递过程,溶液离子电迁移过程,电极界面双电层的充放电过程,电极表面的吸附、脱附过程,表面膜结晶生长过程,以及伴随电化学反应同时存在的化学反应等。这些基本过程和分过程各有它们自己的矛盾关系和影响因素。为了单一研究某个基本过程或分过程,必须控制各有关影响因素,使该过程在腐蚀总反应过程中占主导地位。如为模拟海洋大气腐蚀过程进行加速腐蚀试验,设计了干湿交替的中性盐雾试验,为此须控制盐溶液成分、喷雾与间歇时间比、喷雾液量和温度等。又如为在电化学极化测量中单一研究工作电极的行为,一般采用

大面积的镀铂黑辅助电极和哈贝尔-鲁金毛细管。

任何腐蚀体系，不管多么复杂，其中总有一个或几个主要的影响因素对腐蚀机理和腐蚀规律起着决定性作用。抓住这个主要矛盾，在设计试验装置和规定试验条件时，就可以避免腐蚀机理的谬误或腐蚀规律的混乱。试验过程中应当严格控制规定的全部有关因素，以保证试验结果的重现性。

(4) 试验参数的测量：在金属腐蚀研究过程中，测量参数和取得试验结果是工作中的主要环节。试验结果有两类，一类是对试验过程中的腐蚀现象进行观察，作定性的记载和描述；另一类是对试验过程中的某些参数作定量测定。为了获得可靠的试验结果，要求进行准确的测量。测量的准确性取决于采用具有足够灵敏度的仪器，对方法的正确理解以及操作上的仔细谨慎。例如，电化学测试中主要测量的是电极电位和电流（一般随时间而变化），对此可采用函数记录仪或示波器直接记录。对于稳态实验结果的精确测量可采用电位差计或数字电压表。电化学方法可以测定腐蚀体系瞬时状态参数，也可以对某些状态参数作连续的跟踪测量。这些都需要灵敏的测试仪器和发展新的测试方法，为此往往采用基于现代电子技术的新型测试仪器和装置，并且越来越多地应用电子计算机以测量试验参数。

(5) 试验结果的解析：在完成试验参数的测量后，往往还要对试验结果作解析处理，才能作出正确可靠的判断。在腐蚀科学研究中，影响腐蚀过程（也就是影响试验结果）的因素很多，在试验过程中又往往不能控制所有各种参数的变化，从而导致试验数据具有一定的分散性。这就需要应用统计分析方法对试验数据作解析处理。

试验结果的解析可以采用极限简化法或解析法。例如，已推导出所研究的电极过程相应的数学方程，对此可采用方程的极限简化或解析的方法，配合适当的作图，有时也采用解方程。由作图得到的直线或近似直线，再从截距和斜率等计算某些参数。试验结果的解析还可以利用电子计算机进行模拟解析或最优化曲线拟合法解析。

2.1.2 腐蚀试验设计的基本考虑

金属的耐蚀性是指金属抵抗腐蚀的能力，人们除了凭借已经积累起来的许多实际经验来认识金属的耐蚀性外，往往还需进行各种腐蚀试验。金属的耐蚀性既受金属因素——内因的影响，又受介质因素——外因的影响。内因包括金属的热力学稳定性、化学成分、聚集状态、元素的分布、相的状态及分布、杂质、应力状态、表面状态、氢超电压等。外因包括介质中的离子特性、离子及溶解氧的浓度及浓度分布、介质的导电率、腐蚀产物的性质和分布、有无缓蚀剂、是否存在外来杂质等。此外，温度（包括温差）、系统的几何形状、压力、金属与介质的相对运动、放射性辐照等则是与内因和外因都有关系的因素。

这些因素的组合和变化，构成了错综复杂的金属腐蚀条件和表现形式。实际情况的腐蚀条件是多种多样的，产生的腐蚀类型也各不相同，与之相对应的腐蚀机理也是形形色色的，腐蚀科学工作者所面对的现实课题是相当复杂的。因此，明确腐蚀研究目的是腐蚀试验设计首要考虑的步骤。

腐蚀条件的多种多样不仅仅是由于金属材料的各异性质造成的，而且更多地受到外部条件千变万化的影响。因此，要想制订出能满足所有试验目的的通用、万能的试验方法和仪器装置，显然是不现实的。只能根据腐蚀研究的具体目的和客观条件的可能性，选择现有的或者设计新的腐蚀试验方法及仪器装置。

有人认为,腐蚀试验就应该如同使用万用表测量电阻一样简单,其实不然。金属腐蚀这门学科,它的理论问题和实际问题紧密联系在一起,金属腐蚀的任何理论研究都离不开试验方法,任何试验方法中都有理论问题。应当正确地理解所用试验方法的原理,了解它的实验技术和限制条件,正确判断其结果。常用的腐蚀失重法比较简单,但有时对试验条件控制不当,得到的结果却是错误的,或者是对结果作了错误的解释。例如,实际腐蚀介质是无氧的,但为了简便,有时就在敞露空气的条件下进行试验,得到的结果当然是错误的(改变了阴极过程),这就是不熟悉腐蚀原理、不重视试验方法导致的结果。因此,必须了解作为研究对象的腐蚀体系的腐蚀机理和各种因素对腐蚀规律的影响,才能正确地选择和设计试验方法,正确地确定试验条件,进而才能得到准确的试验结果和对结果作出正确的解释。

设计或选用的腐蚀试验方法必须符合腐蚀机理的现代科学理论。按照不同的腐蚀机理和腐蚀类型,确定具体的腐蚀试验方法和试验仪器装置。据此,试验的结果应能正确地重现实情况下的腐蚀类型。腐蚀类型的谬误将导致整个试验研究失败。例如,在大气条件下或在弱酸溶液中,不锈钢可遭受点腐蚀或晶间腐蚀,但由于试验方法设计不妥,得到的试验结果却是均匀腐蚀的数据,这样的结果是脱离实际的,是无效的。

试验方法应当严格地规定应予控制的有关因素,以保证试验结果的重现性。但是,如果过分地追求试验结果的重现性,或者仅仅为了试验操作上的方便,而使腐蚀体系过于简单化,虽然重现性好了,但是试验结果的真实性和可靠性却差了,甚至可能会提供无益有害的结论。

在设计试验装置、选用测量仪器及规定试验方法时,应根据腐蚀研究的目的与现实条件的可能,确定是选用实验室试验,现场试验,还是实物试验。或者在实验室试验之后,再由现场试验或实物试验来确认其结果的可靠性。鉴于腐蚀研究的复杂性,有时还要辅之以其他研究方法。在可能的情况下,应尽可能采用各种现代技术。

对于腐蚀研究和腐蚀试验设计,应该熟悉试验方法本身的原理,相应的试验装置和测量仪器,试验操作,试验条件的具体控制以及数据采集和结果处理,以便对试验结果进行分析和作出正确的解释。

2.2 腐蚀评定和测量方法综述

在金属腐蚀研究中有各种各样的腐蚀评定和测量方法,应当根据具体的腐蚀体系、研究目的和现有的试验装置及测量仪器选择适当的方法。在最简单的情况下,由于金属或涂层在腐蚀试验时发生破坏而呈现出明显的腐蚀损伤征状,这时只要作定性的评定即可。而在为工程结构的设计提供腐蚀数据时,或估计使用寿命时,必须进行定量的腐蚀测量。通常,仅仅记载腐蚀破坏征状或作一次测量是不够的,为了达到腐蚀研究的最终目的,需对试验结果的可靠性、重现性、最终耐蚀性,或者各种条件下的腐蚀行为变化,进行长期连续的试验或重复试验,这又要求有可连续跟踪的、快速灵敏的测量方法。有时,为了同一研究目的,可以同时采用几种不同的腐蚀测量方法和表示方法。

通常,总要把试验结果表示为腐蚀破坏的程度或腐蚀损耗的多少,为此有多种评价和表示方法。腐蚀评定和测量方法可分为定性和定量的两大类。表2-1列出了腐蚀评定和测量的一些常用方法及其基本特征。