

CP 腐蚀与防护全书

腐蚀总论

——材料的腐蚀及其控制方法

中国腐蚀与防护学会 主编

肖纪美 编著

化学工业出版社

腐蚀与防护全书

腐 蚀 总 论

——材料的腐蚀及其控制方法

中国腐蚀与防护学会 主编

肖纪美 编著

化学工业出版社

(京)新登字 039 号

腐蚀与防护全书
腐 蚀 总 论
—材料的腐蚀及其控制方法
中国腐蚀与防护学会 主编
纪美 编著

责任编辑：李志清
封面设计：程 辉

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号)
化学工业出版社印刷厂印刷
三河前程厂装订
新华书店北京发行所经销

*

开本 850×1168 1/32 印张 11 $\frac{3}{4}$ 插页 1 字数 323 千字

1994 年 5 月第 1 版 1994 年 5 月北京第 1 次印刷

印数 1—3800

ISBN 7-5025-1322-1/TQ·738

定 价 15.00 元

序

腐蚀与防护科学是本世纪 30 年代发展起来的一门综合性技术科学，目前已成为一门独立的学科，并在不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质，遍及国民经济各部门，给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查，每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 2—4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作，已不是单纯的技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全面普及科学知识，推广近代的防护技术，以减少腐蚀造成的经济损失，延长材料和设备的使用寿命，促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高，是当前急待解决的问题。

为此，中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐腐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册，并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书，全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用，总结国内外的腐蚀与防护经验，反映近代的防护技术；内容广泛，兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用，也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀领域许多专家、工程技术人员及其所在单位领导的热情协助和支持，对此，表示衷心感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书编委会》

1993. 8

《腐蚀与防护全书》编委会成员

- 主任委员:** 肖纪美
- 副主任委员:** 石声泰 曹楚南 朱日彰 杨永炎 郭长生
- 顾问:** 张文奇 李 苏 沈增祚
- 委员:** (按姓氏笔划序)
- | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 火时中 | 王广扬 | 王正樵 | 王光雍 | 许维钧 |
| 刘国瑞 | 刘翔声 | 朱祖芳 | 杜元龙 | 杜发一 |
| 宋诗哲 | 劳添长 | 李兴濂 | 李志清 | 李铁藩 |
| 吴宝琳 | 吴荫顺 | 杨文治 | 杨 武 | 杨熙珍 |
| 杨 璋 | 张其耀 | 张承濂 | 顾国成 | 徐乃欣 |
| 徐兰洲 | 徐克薰 | 袁玉珍 | 傅积和 | 曾宪焯 |
| 褚武扬 | 虞兆年 | 黎樵燊 | 戴新民 | |
- 编辑组:** 吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍 李志清
刘 威

前 言

《腐蚀与防护全书》框架的设计中，包含了总论、腐蚀理论、自然环境腐蚀-工业环境腐蚀、耐蚀材料、防蚀技术、试验监控共六篇数十分册。原设计中，总论包含两个分册：

- (1)《腐蚀与防护学科》
- (2)《防腐蚀管理与经济学》

第四篇及第五篇又分别有如下的两个概论或总论性的分册：

- (3)《耐蚀合金的设计》
- (4)《防蚀技术概论》

经编委会主任、副主任委员和编辑组同志讨论，将上列四个分册并为一个分册，并包括一些其它内容，达到“总论”的要求，由著者负责设计。

考虑到“总”有“综”之意，而又由“分”组成；属于技术科学的腐蚀学科，理所当然地既有原理，又有控制；对于腐蚀，既有“防护”的主要方面，又有可“利用”的方面；内涵少的概念，外延可多；因此，本分册命名为《腐蚀总论》，全书划分为五篇共十二章。由“引论”经两个“综论”及一个“分论”到“结论”。

在第（一）篇第1章引论中，引出三个概念——腐蚀、腐蚀学、总论，进行论述。注意到理、工、农、医、法等学科发展的大趋势，有着殊途同归的认识，即学科都有微观和宏观之分，著者将腐蚀学划分为微观和宏观二支。

第（二）篇综合论述了微观腐蚀学原理，分五章（第2章至第6章），分别论述了普遍性腐蚀、局部腐蚀、应力腐蚀、高温氧化、非金属材料的腐蚀五个问题：前四章为金属腐蚀，第6章为非金属材料的腐蚀；第2章至第4章为金属在水溶液中的湿腐蚀，第5章为金属的高温氧化（干腐蚀）。

第（三）篇综合论述了宏观腐蚀学原理，分三章（第7章至第9章），先后论述了五个问题——方法论、经济和管理、科研和教育，这

部分内容应用了著者近十年来关于宏观材料学的论述。

第(四)篇为分论,是前面两篇中原理的应用,共两章(第10章及第11章),分别论述了各类防护措施。若综论是分析腐蚀的“病理”,那么,分论则是“对症下药”的分科“处方”。这种处理科技资料的方法,使我想起中国古代伟大教育家孔子的《论语》中开门见山的第一句话:

“子曰:‘学而时习之,不亦说乎?’”

南宋朱熹解为“时常温习”,有温故而知新之悦;近人杨伯峻提出更为确切的译注:

‘学了,然后按一定的时间去实习它,不也高兴吗?’

第(五)篇的第12章为结论:总结了内容;论述了若干体会,尝试从特殊到一般,认识历史唯物主义和辩证唯物主义若干重要观点。

注意到《全书》要求各分册要兼顾知识性、教育性和实用性。在教育性方面:本分册第7章方法论中提出的“四分析”——逻辑、历史、系统、环境及“四论”——性能、结构、过程、能量,希望这些方法具有较长远参考意义;本分册第8章腐蚀经济和管理,期望从事应用技术的科技人员重视这些问题。

为了便于读者选阅,提供了详细的目录,代替索引;关于文献,无法全部罗列原始文献,对有要求的读者,可从有关的专著中再查阅。

《腐蚀总论》成书过程中,使我加深了如下的认识:

“人的生命在于新陈代谢,机构的效率在于吐故纳新;学科的发展在于交叉结合。”录以共勉。

体系初成,成书仓促,水平不够,错误难免,敬请同行和读者指正。

成书过程中,承《腐蚀与防护全书》的编辑组吴荫顺同志提出许多宝贵意见,特致谢意。

肖纪美

1993年7月

北京科技大学

内 容 介 绍

该书共分五篇 12 章。在第一篇引论中,作者对腐蚀、腐蚀学、总论分别进行了论述。在论述腐蚀科学问题时,作者引经据典,通过历史唯物主义和辩证唯物主义的观点密切联系实际。

第二篇综合论述了微观腐蚀学原理,分别论述了普遍腐蚀、局部腐蚀、应力腐蚀、高温氧化、非金属材料的腐蚀。

第三篇论述了宏观腐蚀学原理,先后论述了方法论、经济、管理、科研和教育。

第四篇为分论,是前两篇中原理的具体应用,分别论述了各种防护措施。

第五篇是作者的若干体会。

作者在书中提出了一些新概念和新的分析问题的方法,为读者认识腐蚀科学开拓了新思路。

本书可供化工、石油、石油化工、轻工、冶金、纺织、煤炭、电力、机械等工业部门以及科研、工厂中从事腐蚀与防护工作的工程技术人员、管理人员阅读,也可供大、中专院校有关专业师生参考。

目 录

第一篇 引 论

第1章 引言	1
1. 腐蚀	1
1.1 定义	1
1.2 划分	3
2. 腐蚀学	5
2.1 微观腐蚀学	7
2.2 宏观腐蚀学	8
3. 总论	10

第二篇 综论(一) 微观腐蚀学

第2章 普遍性腐蚀	12
1. 金属腐蚀的基本过程	12
2. 热力学问题	16
2.1 电位-pH图	16
2.2 电极电位的不均匀性	19
2.2.1 金属相的不均匀性	19
2.2.2 液相的不均匀性	21
2.2.3 系统外界条件的不均匀性	22
3. 动力学问题	22
3.1 极化曲线	22
3.2 不锈钢的极化曲线	25
4. 结构学问题——钝化膜	28
4.1 膜的成分和电化学因素	28
4.2 膜的电子结构和电子学因素	29
4.3 膜的破坏和力学因素	30

4.4	膜的特征和工艺因素	30
第3章	局部腐蚀	32
1.	闭塞电池	32
2.	缝隙腐蚀和点蚀	36
2.1	缝隙腐蚀	36
2.2	点蚀	37
2.2.1	表象规律	38
2.2.2	作用机理	41
3.	晶间腐蚀	42
3.1	碳化铬沉淀引起的晶间腐蚀	43
3.1.1	表象规律	43
3.1.2	作用机理	44
3.2	σ 相沉淀引起的晶间腐蚀	47
3.3	晶间腐蚀的实验方法	49
3.4	MC沉淀引起的晶间腐蚀	51
3.5	晶界吸附引起的晶间腐蚀	53
3.6	铁素体不锈钢的晶间腐蚀	56
3.6.1	表象规律	56
3.6.2	作用机理	58
3.7	晶间腐蚀理论	63
3.8	小结	65
4.	成分选择性腐蚀	67
4.1	概论	67
4.2	黄铜的脱锌	70
4.2.1	表象规律	70
4.2.2	作用机理	71
第4章	金属应力腐蚀断裂	73
1.	分析方法	73
1.1	历史分析	73
1.2	逻辑分析	74
1.3	系统分析	77
2.	主要因素	78
2.1	应力——力学因素	78

2.1.1	应力来源	78
2.1.2	局部力学环境	79
2.2	腐蚀——电化学因素	83
2.3	金属断裂——金属学因素	84
3.	作用机理	87
3.1	阳极溶解机理	89
3.1.1	沿晶断裂	89
3.1.2	穿晶断裂	90
3.2	氢致开裂机理	94
3.2.1	概念	94
3.2.2	机理	96
第5章	高温氧化	99
1.	氧化热力学	99
2.	氧化动力学	101
2.1	恒温动力学曲线	101
2.2	温度影响	104
3.	氧化膜结构和特性	107
3.1	氧化物的状态和热性	107
3.2	氧化膜的电子结构和电性	109
3.3	氧化膜内应力和力性	113
3.4	多层氧化膜和化学变化	115
4.	氧化理论	117
5.	影响因素	122
5.1	合金化	122
5.1.1	合金元素作用	122
5.1.2	选择性氧化	125
5.1.3	氧化物互不溶解	126
5.1.4	氧化物固溶体——哈菲原子价规律	129
5.1.5	复合氧化物	133
5.1.6	内氧化	135
5.2	气体环境	136
第6章	非金属材料腐蚀	140
1.	引言	140

2. 塑料	141
2.1 概说	141
2.2 结构	143
2.2.1 共价键	143
2.2.2 一级结构	145
2.2.3 高级结构	145
2.2.4 晶体结构	148
2.3 腐蚀	148
2.3.1 溶解与渗透	149
2.3.2 应力腐蚀开裂	150
2.3.3 化学腐蚀	151
2.3.4 老化	154
2.3.5 热稳定性	155
2.3.6 辐照电离	158
2.3.7 生物腐蚀	160
3. 玻璃	160
3.1 概说	160
3.2 结构	161
3.2.1 成分	161
3.2.2 结构	163
3.3 腐蚀	165
3.3.1 溶解	165
3.3.2 水解及腐蚀	166
3.3.3 选择性腐蚀	167
4. 混凝土	169
4.1 概说	169
4.2 结构	169
4.3 腐蚀	171
4.3.1 环境介质及腐蚀类型	171
4.3.2 溶解浸蚀	172
4.3.3 化学腐蚀	174
4.3.4 耐腐蚀混凝土	176

第三篇 综论(二) 宏观腐蚀学

第7章 方法论	177
1. 分析方法	178
1.1 逻辑分析	179
1.1.1 概念的内涵和定义	179
1.1.2 概念的外延和划分	181
1.1.3 概念的命名	183
1.1.4 概念的变化	184
1.2 历史分析	186
1.2.1 腐蚀科学发展史简介	186
1.2.2 不锈钢的发展历程	188
1.3 系统分析	193
1.3.1 概说	193
1.3.2 模型化	197
1.3.3 最优化	200
1.4 环境分析	203
1.4.1 类型	203
1.4.2 作用	204
2. 材料四论	206
2.1 性能论	206
2.1.1 定义	207
2.1.2 划分	208
2.1.3 分析方法	211
2.2 结构论	214
2.2.1 定义	214
2.2.2 测定	216
2.2.3 稳定性	217
2.2.4 控制	219
2.3 过程论	221
2.3.1 概念	221
2.3.2 原理	222
2.3.3 类型	222

2.3.4 分析方法	224
2.4 能量论	227
2.4.1 概念	227
2.4.2 能量分析法	229
2.4.3 合金能量学	230
3. 结语	232
第8章 腐蚀经济和管理	235
1. 收益递减律	235
1.1 表述	235
1.2 产出函数	238
2. 商品价格律	241
2.1 供需平衡	241
2.2 供需弹性	242
3. 腐蚀经济损失	244
3.1 尤里格的估算	245
3.1.1 腐蚀研究的重要性	245
3.1.2 腐蚀经济损失的分类	245
3.2 霍尔报告	247
3.3 NBS/BCL 模型	248
3.3.1 概念和定义	249
3.3.2 模型和结果	251
4. 腐蚀管理	251
4.1 国家腐蚀中心	252
4.2 腐蚀失效分析	253
4.2.1 腐蚀失效	253
4.2.2 分析方法	255
4.2.3 失效与管理	256
第9章 腐蚀科研和教育	259
1. 科研类型	259
2. 科研选题	261
3. 科研方法	265
3.1 学习与科研	265
3.2 推理方法	265

3.3	假说法	267
3.4	科研水平	268
4.	科研管理	270
4.1	科研效益	270
4.2	科研效率	271
5.	人才培养	272
5.1	概念	272
5.1.1	人才	272
5.1.2	培养	274
5.2	学校教育	275
5.2.1	才能论	275
5.2.2	结构论	275
5.2.3	过程论	276
5.2.4	能量论	277
5.3	在职教育	278

第四篇 分 论

第10章	防护系统	279
1.	概述	279
2.	防腐蚀设计	280
2.1	选材	281
2.2	工程结构的耐蚀设计	281
2.3	防蚀设计备忘录	283
3.	防护涂层	284
3.1	概念	284
3.2	防蚀机理	285
4.	电化学保护	287
4.1	概念	287
4.2	阴极保护	288
4.2.1	原理	288
4.2.2	参数	288
4.2.3	牺牲阳极	289
4.2.4	外加电流的阴极保护系统	290

4.3	阳极保护	294
4.3.1	原理	294
4.3.2	系统	295
5.	治理环境	296
5.1	概说	296
5.2	锅炉用水的处理	297
5.2.1	脱气	297
5.2.2	碱化	299
5.2.3	加缓蚀剂	300
5.3	缓蚀剂	301
5.3.1	机理	301
5.3.2	应用	307
第11章	防护分论	311
1.	普遍性腐蚀	311
1.1	概论	311
1.1.1	介质	312
1.1.2	介质与金属的接触区	312
1.1.3	整个腐蚀系统	312
1.1.4	金属	314
1.2	电阻控制	314
1.3	阴极控制	315
1.4	阳极控制	316
2.	局部腐蚀	320
2.1	缝隙腐蚀和点蚀	320
2.2	晶间腐蚀	321
2.2.1	奥氏体不锈钢	322
2.2.2	铁素体不锈钢	325
2.3	成分选择性腐蚀	327
2.3.1	黄铜的脱锌	327
2.3.2	低碳钢的氢蚀	327
3.	金属应力腐蚀断裂	328
3.1	金属	328
3.2	应力	329

3.3 腐蚀	329
4. 高温氧化	331
4.1 有益的合金元素	332
4.2 有害的合金元素	333
4.3 其它有启发性的概念	335
4.3.1 热处理	335
4.3.2 简单的理论分析	335
4.4 涂层	336
4.4.1 防护系统	336
4.4.2 涂层分类	337

第五篇 结 论

第12章 结论	338
1. 总结	338
2. 体会	340
2.1 历史分析	341
2.2 逻辑分析	342
2.3 环境分析	343
2.4 系统分析	344
2.5 类比、应用和交叉	344
参考文献	346