

191
02

材料的腐蚀及其控制

刘宝俊 编 著

北京航空航天大学出版社

内 容 简 介

本书是大学材料、冶金、机械、化工等专业类本科生的选修课教材。它概括了腐蚀与防护学科领域的基本知识,包括有金属的氧化、金属电化学腐蚀原理、金属腐蚀破坏的形式、金属在各种条件下的腐蚀、非金属材料的腐蚀、设计与腐蚀控制、材料的选择与腐蚀控制、腐蚀环境的改善和缓蚀剂的应用、电化学保护方法和覆盖层保护法等基本内容。本书内容广泛、深入浅出、通俗易懂,是一本腐蚀与防护学科领域的入门书。

本书还可供从事材料及产品设计、制造、使用、维修等各方面工作的工程技术人员及技术管理人员阅读参考。

材料的腐蚀及其控制

CAILIAO DE FUSHI JIQI KONGZHI

刘宝俊 编著

责任编辑 陶金福

北京航空航天大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

北京密云华都印刷厂印装

850×1168 1/32 印张: 11 字数: 295千字

1989年2月第一版 1989年2月第一次印刷 印数: 6000册

ISBN 7-81012-086-7/TB·017

定价: 2.50元

前 言

在国民经济的各行各业中，广泛地应用各种材料来制造各种零件或构件，从而组成了各种机械产品。各种机械产品在使用过程中总会损坏失效，失效的原因可以归结为强度、磨损与腐蚀等三个方面。所谓腐蚀，就是材料或构件与周围环境介质发生物理的或化学的作用，从而导致其恶化变质或损坏。腐蚀问题已给人类带来了巨大的危害。它不但使人们遭受重大的经济损失，浪费资源和能源，而且可能造成重大的伤亡事故，给人们的生命安全造成严重威胁。因此，腐蚀问题的重要性，已日益被人们所认识。

腐蚀是物质在环境介质作用下的一个自发过程，而且贯穿着任何产品的设计、选材、加工、装配、贮运、使用和维护的整个过程。因此，只有各方面的工程技术人员密切配合，才能有效地防止或减少腐蚀问题。故在理工科大学中开设腐蚀及其控制课，使每个理工科大学生都能掌握一般的腐蚀和防腐知识，以便掌握和腐蚀作斗争的科学武器，是极其重要的。

本教材为非腐蚀与防护专业大学生的选修课教材。对非腐蚀与防护专业的大学生来说，不必要也不可能要求每个人都成为腐蚀专家，因此也不要求对腐蚀规律和腐蚀控制技术了解和掌握得十分深入和具体；但是为了扩大知识面，提高分析问题和解决问题的能力，要求他们对已有的腐蚀理论和防护技术应该有广阔的视野。根据这个特点，本教材的内容尽量广泛，但却不很深入，力求从物理概念上说明问题的实质，做到深入浅出，通俗易懂。

本教材的内容可分为三部分。第一部分讲金属腐蚀，包括金属的氧化、电化学腐蚀原理、金属腐蚀破坏的形式以及金属在各

种条件下的腐蚀；第二部分讲非金属材料的腐蚀；第三部分讲腐蚀控制的各种方法，包括腐蚀与结构设计、耐蚀材料的选择、腐蚀环境的改善和缓蚀剂的应用、电化学保护方法以及覆盖层保护法等内容。

在本教材的编写过程中，曾参考了一些公开出版的资料，已将它们分别列在每一章的后面。此外，还参考了北京航空学院103教研室以及范均钊、刘永辉、章保澄、徐修成等同志所编的内部讲义。在本教材中引用了上述参考资料中的某些图或表，在此谨向各位原编著者表示谢意。

本教材得到杨德钧同志的审阅，在此一并表示谢意。

目 录

前言

第一章 绪论

第一节 腐蚀的定义	(1)
第二节 腐蚀的危害	(2)
第三节 腐蚀的分类	(5)
第四节 腐蚀控制	(8)
参考文献	(9)

第二章 金属的氧化

第一节 金属氧化的热力学可能性	(10)
第二节 氧化膜的完整性	(15)
第三节 氧化膜的半导体性质	(17)
第四节 金属氧化的过程机理	(19)
第五节 金属氧化的动力学	(21)
第六节 合金化对氧化速度的影响	(28)
参考文献	(32)

第三章 金属电化学腐蚀原理

第一节 电极电位	(33)
第二节 腐蚀电池和微电池	(39)
第三节 极化作用和极化曲线	(46)
第四节 腐蚀极化图和腐蚀控制因素	(52)
第五节 电化学腐蚀中的阴极过程	(56)
第六节 电化学腐蚀中的阳极过程和金属的钝化	(63)
参考文献	(66)

第四章 金属腐蚀破坏的形式

第一节	均匀腐蚀	(67)
第二节	电偶腐蚀	(70)
第三节	孔蚀	(75)
第四节	缝隙腐蚀	(80)
第五节	晶间腐蚀	(82)
第六节	选择性腐蚀	(86)
第七节	磨损腐蚀	(88)
第八节	应力腐蚀断裂	(94)
第九节	腐蚀疲劳	(99)
第十节	氢损伤	(101)
	参考文献	(106)
第五章 金属在各种条件下的腐蚀		
第一节	大气腐蚀	(107)
第二节	海水腐蚀	(113)
第三节	土壤腐蚀	(118)
第四节	有机气氛腐蚀	(124)
第五节	高温腐蚀	(129)
第六节	熔盐腐蚀	(138)
	参考文献	(142)
第六章 非金属材料的腐蚀		
第一节	概述	(143)
第二节	渗透与扩散作用	(146)
第三节	溶胀与溶解	(150)
第四节	介质与大分子进行化学反应引起的腐蚀	(156)
第五节	银纹与开裂	(163)
第六节	动态条件下的耐蚀性	(166)
第七节	微生物腐蚀	(169)
	参考文献	(171)
第七章 设计与腐蚀控制		

第一节	设计的前提条件·····	(172)
第二节	结构设计中的腐蚀控制·····	(175)
第三节	工艺设计和装配中的腐蚀控制·····	(183)
	参考文献·····	(191)

第八章 正确地选择耐蚀材料

第一节	钢铁·····	(193)
第二节	铝和铝合金·····	(201)
第三节	镁和镁合金·····	(206)
第四节	钛和钛合金·····	(208)
第五节	铜和铜合金·····	(210)
第六节	塑料·····	(213)
第七节	橡胶·····	(219)
第八节	陶瓷·····	(223)
第九节	碳和石墨·····	(228)
第十节	复合材料·····	(230)
	参考文献·····	(235)

第九章 腐蚀环境的改善和缓蚀剂的应用

第一节	腐蚀环境的改善·····	(236)
第二节	缓蚀剂的缓蚀原理和分类·····	(242)
第三节	缓蚀剂的应用·····	(246)
	参考文献·····	(258)

第十章 电化学保护方法

第一节	阴极保护·····	(259)
第二节	阳极保护·····	(267)
第三节	两种保护方法的比较·····	(272)
	参考文献·····	(273)

第十一章 覆盖层保护法

第一节	覆盖层的分类·····	(274)
第二节	涂覆施工前的表面准备·····	(278)

第三节	电镀.....	(285)
第四节	化学镀.....	(298)
第五节	电化学及化学转化膜层.....	(303)
第六节	热镀.....	(310)
第七节	渗镀.....	(312)
第八节	真空镀膜.....	(317)
第九节	热喷涂.....	(322)
第十节	衬层.....	(328)
第十一节	搪瓷.....	(334)
第十二节	油漆涂装.....	(335)
参考文献		(342)

第一章 绪 论

第一节 腐蚀的定义

由于金属具有较高的强度、可塑性、耐磨性、导热性、导电性以及良好的浇铸性和其它加工成型等性能，因此，金属是现代应用最广泛的重要工程材料。

大约从30年代开始，特别是近年来，由于非金属材料（例如塑料和橡胶等）具有优异的耐腐蚀性，并具有比重小、比强度高、减摩、耐磨、绝缘、易成型、复合能力强等特性，因此，它们在各个领域，特别是在化工防腐及包装领域，得到越来越广泛的应用。

但是，不论是由金属材料还是由非金属材料所制成的构件，都不是万年常存的，或迟或早总要发生恶化变质或损坏。人们通过对损坏现象的长期观察研究发现，材料或构件最重要的损坏形式有机械损坏、材料的磨损和腐蚀等几种。其中，机械损坏是由于施加外力引起的材料变形超过了材料弹性变形或塑性变形限度而发生的；磨损是由于机械摩擦作用而引起的材料的逐渐损坏；而腐蚀则是材料在周围介质作用下逐渐发生的物理化学损坏。所以，有人说强度、磨损和腐蚀是材料的三大失效形式。而且三种失效形式之间，又往往有着密切的联系。

为了延长构件的使用寿命，从而创造更大的经济效益，在结构材料的各种破坏形式中，腐蚀问题日益引起人们的重视。许多理论科学家、应用科学家和工程师们，对腐蚀问题从各个不同角度进行了深入的研究，对腐蚀下过各种定义。著名的腐蚀科学家

U·R·艾万思 (U.R.Evans) 归纳了看待腐蚀的各种方式:

1. 把腐蚀看作为化学动力学的一个分支;
2. 把腐蚀看作是金属和非金属之间的电子亲合势的结果;
3. 把腐蚀看作为短路了的电池作用;
4. 把腐蚀看作为结晶结构的破坏;
5. 把腐蚀看作是冶炼过程的逆过程;
6. 把腐蚀看作为化学热力学的某一分支;
7. 把腐蚀看作为金属的疾病。

如果把上述看法作为腐蚀的定义, 则未免过于繁琐, 而且, 上述看法绝大部分是从金属腐蚀的研究中得出的。然而, 对于科技工作者来说, 比较全面地了解各种观点, 对于广开思路是十分有益的。

许多人在对金属材料和非金属材料的对比研究过程中发现, 金属材料和非金属材料在腐蚀破坏方面有许多共同点, 即它们的环境介质 (如日光、大气、土壤、海水、高温、应力等) 作用下, 都会发生恶化变质、性能降低以至于损坏。所以, 有越来越多的人认为, 给腐蚀下一个对金属和非金属都适用的定义是合适的。

综上所述, 可把腐蚀定义为: 腐蚀就是物质 (或材料) 与环境介质作用而引起的恶化变质或破坏。

第二节 腐蚀的危害

腐蚀已给人类带来了严重的危害, 这些严重后果促使人们对腐蚀问题加深了认识。

1. 巨大的经济损失

据报载, 在一些工业发达的国家中, 每年由于金属腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2~4%。如美国1975年的腐蚀损失为700亿美元, 占当年国民生产总值的4.2%; 其它一些国家的

腐蚀损失数据如表11-所列。

表1-1 70年代一些国家金属腐蚀损失调查统计表

国 别	直接损失金额 (亿美元)	占国民总产值 (%)
苏 联	67	2
西 德	60	3
英 国	3.2	3.5
澳大利亚	5.5	1.5
日 本	92	1.8

我国1980年对化工部等七个部的二百多个企业进行了调查，因腐蚀而造成的经济损失达300多亿元，占被调查各企业总产值的4~5%。

上述国内外的调查统计表明，由腐蚀而造成的经济损失是十分惊人的。

2. 资源和能源的浪费

曾有人估计，在由冶炼而得到的金属中，大约有三分之一的金属将由于腐蚀而在工业中报废，假若其中有三分之二可以通过重新冶炼而再生，那么由冶炼而得到的金属中将有九分之一由于腐蚀而白白消耗了。据估计，全世界因腐蚀而损耗的金属每年达一亿吨以上。这样，不但浪费了宝贵的矿石资源，而且在重新冶炼金属、加工制造构件过程中所需的宝贵能源，如电力、石油和煤炭等也白白浪费了。这在资源和能源日趋紧张的今天，更是一个严重的问题。

3. 由腐蚀而造成的间接损失

在估计前两项损失时，一般只考虑材料本身的价值，构件或设备的造价，为防腐蚀而采用的各种防护措施的费用以及监测试验费等。

除此之外,由腐蚀而造成的间接损失也是十分惊人的。例如,一些工厂或工厂生产流程的某些部分常常由于意外的腐蚀事故而停车停产。据统计,一个年产三十万吨聚乙烯的化工厂如停产一天,产值损失约为160万元,但由它引起的其它用聚乙烯为原料的一批工厂停产或减产,共同的损失可达数百万元。再如,如果电站锅炉管由于腐蚀泄漏而引起爆炸,造成电厂停电,受停电影响的大片工厂停工,其损失更是十分惊人的。此外,由腐蚀而引起的材料或产品的流失,由腐蚀而造成的产品污染变质,由腐蚀引起的管道输送容积变小、设备效率降低等,都会造成巨大的间接损失,其损失很可能超过直接损失的若干倍。

4. 由腐蚀造成的污染和事故

腐蚀会造成工厂企业生产过程中的“跑、冒、滴、漏”,如果有毒的物质扩散开来,就会污染大气、污染环境以至于污染地下水,给人民的健康和正常生活带来巨大威胁。

由腐蚀造成的构件或设备的损坏常引起生产事故,而突发性的腐蚀破坏如应力腐蚀断裂,还经常会引起伤亡事故:1967年12月,美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的俄亥俄大桥,因应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳而突然塌入河中,死亡46人;1977年4月,沙特阿拉伯东部阿卜凯克油田,由于应力腐蚀断裂造成管线泄漏,从而引起大火,造成了巨大损失;1982年9月,一架日航DC-8客机在上海降落时,由于紧急刹车高压气瓶内壁应力腐蚀破裂而导致刹车失灵,使飞机冲出跑道,有几十人受伤。这类由于腐蚀而造成的重大事故实在不胜枚举。

5. 阻碍新技术的发展

目前,化学、能源、核能和火箭等工业,不断向高温、高压、高速等方向发展,以便提高产率、节约能源和降低成本。高温、高压和高速往往会造成更加苛刻的腐蚀条件,如果不解决防腐蚀措施,不采用更加耐蚀的材料,有许多新工艺、新技术就无法实现。例如,美国的阿波罗登月飞船,只是在解决了贮存 N_2O_4 的

高压容器的应力腐蚀问题之后，才实现了人类登月的愿望，否则，登月计划不知要推迟多少年。

当然，腐蚀所造成的危害绝不仅限于上面所述几项，但从上述几项足可以看出，腐蚀的危害是十分严重的，和腐蚀作斗争是一项十分重要的任务。

第三节 腐蚀的分类

对各种材料大致可分为金属材料、非金属材料 and 复合材料三大类型。目前所使用的复合材料主要是非金属复合材料和金属-非金属复合材料，前者具有非金属材料的特性，而后者具有金属和非金属综合表现的特性，只不过多了一个金属和非金属的界面问题。因此，就材料腐蚀问题而言，可以分为金属腐蚀和非金属腐蚀两大类。

一、金属腐蚀的分类

对金属腐蚀有不同的分类方法，大致有如下几种。

(一) 按腐蚀的原理不同分类

1. 化学腐蚀 化学腐蚀是由于金属表面与环境介质发生化学作用而引起的，它的特点是在化学作用过程中没有腐蚀电流产生。金属在干燥的气体介质中和在不导电的液体介质（如酒精、石油）中发生的腐蚀，都属于化学腐蚀。

2. 电化学腐蚀 电化学腐蚀是金属在导电的液态介质中由于电化学作用而导致的腐蚀，在腐蚀进行过程中有腐蚀电流产生。大气腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀等都属于电化学腐蚀。

需要指出的是，有时很难把化学腐蚀与电化学腐蚀明确地区分开来。例如，铁在水蒸气中一般发生电化学腐蚀，但在高温时却转化为化学腐蚀，而且很难明确找出其间的温度界限。

(二) 按腐蚀破坏形式分类

1. 均匀腐蚀 当金属发生均匀腐蚀时,腐蚀作用均匀地分布在整個金属表面上。这类腐蚀虽然可以造成损害,但相对来说其危害性没有局部腐蚀那样严重。

2. 局部腐蚀 当金属发生局部腐蚀时,腐蚀作用集中在某一特定的区域内,而金属的其余部分却几乎没有发生腐蚀。这类腐蚀造成的危害可能比均匀腐蚀更为严重。

局部腐蚀又有不同的类型,例如电偶腐蚀、缝隙腐蚀、孔蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、磨损腐蚀、应力腐蚀以及腐蚀疲劳等,都属于局部腐蚀,其具体内容将在第四章中加以叙述。

(三) 按照具体的腐蚀环境分类

1. 大气腐蚀 即金属在大气以及任何潮湿气体中的腐蚀。这是最普遍的腐蚀类型,因为绝大多数金属结构都是在大气条件下使用的。

2. 在电解质溶液中的腐蚀 即天然水和大部分水溶液对金属结构的腐蚀。例如酸、碱、盐水溶液对金属的腐蚀。这一类腐蚀也是极为普遍的腐蚀类型,例如发生在石油工业和化学工业中的大部分腐蚀,都属这种类型。

3. 海水腐蚀 即舰船和海洋设施在海水中发生的腐蚀。

4. 土壤腐蚀 即埋设在地下的金属结构的腐蚀。例如地下金属管道和地下电缆的腐蚀。

5. 熔盐腐蚀 即金属与熔融盐类接触时所发生的腐蚀。例如热处理的熔盐加热炉中的盐炉电极和被处理的金属所发生的腐蚀。

6. 有机气氛腐蚀 即金属在某些塑料、橡胶等非金属材料挥发出的有机气氛中的腐蚀。例如锌和镉等在有机气氛中的腐蚀。

7. 生物腐蚀 即某些细菌、海洋生物以及人体等对金属的腐蚀。

8. 其它特殊环境的腐蚀 即金属在高压高纯水、宇宙空间等特殊环境中所发生的腐蚀。

(四) 其它分类法

除了上述常见的分类以外，也可按腐蚀环境的温度不同将腐蚀分为常温腐蚀和高温腐蚀；还可把腐蚀分为湿腐蚀和干腐蚀，有液体存在时发生的是湿腐蚀，环境中没有液相或在露点以上时发生的是干腐蚀。

二、非金属腐蚀的分类

在防腐蚀领域中应用较多的非金属材料主要有塑料与橡胶等高分子材料，还有化工陶瓷、搪瓷及耐蚀玻璃等硅酸盐材料。

对于高分子材料，其腐蚀的主要类型有：

1. 溶胀和溶解 水和某些有机溶剂分子通过渗透扩散作用而渗入材料内部，与高分子材料中的大分子发生溶剂化作用，从而破坏大分子间的次价键，结果会使高分子材料发生溶胀、软化或溶解。

2. 化学裂解 在具有化学活性的介质作用下，渗入材料内部的介质分子可能与大分子发生氧化、水解等化学反应，结果使大分子的主价键发生破坏和裂解。

3. 银纹与开裂 某些塑料由于应力的作用，特别是在应力与一定的化学介质联合作用下，会产生银纹、裂缝与断裂。这里所说的银纹，是由于介质渗入塑料表面层，在应力作用下使表面层局部引起塑性变形和高度取向而造成的。它与裂缝不同，裂缝完全由空隙组成，而银纹中虽有空隙，但却是由具有纤维结构和一定质量的物质组成的。

4. 渗透破坏 对于用作衬里的高分子材料来说，一旦介质渗透穿过衬里层而接触到被保护的基体，则会引起基体材料的腐蚀破坏。

对于化工陶瓷、搪瓷和玻璃等耐蚀硅酸盐材料，它们中有一些其成分主要是酸性氧化物 SiO_2 ，它们耐酸而不耐碱腐蚀；有一些其成分中含有大量的 CaO 和 MgO 等碱性氧化物，它们耐碱而

不耐酸腐蚀。所以耐蚀硅酸盐材料的腐蚀破坏形式主要是与酸、碱等介质作用，发生化学溶解。

第四节 腐 蚀 控 制

所谓腐蚀控制，就是要在产品的设计、选材、加工、装配、贮运和使用等各个环节中，采取各种措施，建立和健全必要的技术规程和规章制度，从而把产品的腐蚀控制在最低限度之内。

腐蚀控制的方法很多，概括起来主要有：

1. 正确地进行产品的结构设计和工艺设计；
2. 根据使用环境正确地选用耐蚀材料；
3. 在可能的条件下，采取各种改善腐蚀环境的措施；
4. 采用电化学保护方法；
5. 在基体材料上施加各种保护层。

除此之外，如果能使腐蚀的实际监控和监测手段不断地科学化和完善化，则无疑将有利于对腐蚀进行有效的控制。

为了使腐蚀控制行之有效，除了要根据实际情况采取相应的技术措施之外，还应在技术管理和行政管理方面，建立和健全必要的技术规程和规章制度，以便使腐蚀控制技术规范化，使腐蚀控制管理措施在各个环节中得到落实。

因为腐蚀是物质在环境介质作用下的一个自发过程，所以要想使任何产品绝对不腐蚀是不可能的。但是目前从造成各种腐蚀的原因来分析，其中有许多腐蚀问题主要是由于人们对腐蚀控制的重要性不够重视，对腐蚀控制的各种方法不够了解，因此在设计、选材、加工、装配、贮运和使用维修各方面都不够合理而引起的。

要想真正控制腐蚀，就必须要了解腐蚀，认识腐蚀规律，掌握腐蚀控制的新技术和技术发展新动向，只要将已掌握的腐蚀控制技术正确地运用到设计、科研、生产、贮运、使用和维修的各

个过程中,那么,由腐蚀而造成的巨大损失就可以大量避免。

参 考 文 献

〔1〕 U.R.Evans 著,华保定译,《金属的腐蚀与氧化》,机械工业出版社,1976年6月。

〔2〕 H·П·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年6月。

〔3〕 M·G·方坦纳等著,左景伊译,《腐蚀工程》第二版,化学工业出版社,1982年8月。

〔4〕 吴国贞等《塑料在化学工业中应用》,化学工业出版社,1985年。

〔5〕 陈正钧等,《耐蚀非金属材料及应用》,化学工业出版社,1985年。

〔6〕 邵雷,“防腐工作再不能等闲视之了”,北京科技报,1982年1月18日。

〔7〕 许淳淳,“尚未引起重视的巨大浪费”,经济日报,1988年2月8日。