

Corrosion Science and Technology
Second Edition

腐蚀 科学与技术

原书第2版

[英] 戴维·塔尔伯特 (David E.J. Talbot) 著
詹姆斯·塔尔伯特 (James D.R. Talbot)
李赫 黄峰 雷浩 张学飞 译

腐蚀科学与技术

原书第2版

Corrosion Science and Technology
Second Edition

[英] 戴维·塔尔伯特 (David E. J. Talbot) 著
詹姆斯·塔尔伯特 (James D. R. Talbot)
李 赫 黄 峰 雷 浩 张学飞 译

机械工业出版社

本书系统地介绍了物质在周围环境的腐蚀作用下丧失它原有性质的现象与机理,并给出了对抗腐蚀的策略和方法。本书内容涵盖了腐蚀发生的机理、热力学和动力学过程,腐蚀的种类,对抗腐蚀的策略,各种常见材料的腐蚀,以及在航空、汽车制造、食品加工和建筑施工等领域中使用的腐蚀控制方法,并提出了可用来更好地保护材料的行之有效的方法。

本书可供从事腐蚀研究的科研人员和工程技术人员参考,也供相关专业在校师生参考。

Corrosion Science and Technology Second Edition/ by David E. J. Talbot and James D. R. Talbot / ISBN: 978-0-8493-9248-1

Copyright © 2007 by Taylor & Francis Group, LLC.

CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business.

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved.

本书原版由 Taylor & Francis 出版集团旗下, CRC 出版公司出版,并经其授权翻译出版,版权所有,侵权必究。

China Machine Press is authorized to publish and distribute exclusively the Chinese (Simplified Characters) language edition. This edition is authorized for sale throughout Mainland of China. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher.

本书中文简体翻译版授权由机械工业出版社独家出版并限在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可,不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal.

本书封面贴有 Taylor & Francis 公司防伪标签,无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记 图字:01-2013-5538 号。

图书在版编目(CIP)数据

腐蚀科学与技术:原书第2版/(英)戴维·塔尔伯特(David E. J. Talbot), (英)詹姆斯·塔尔伯特(James D. R. Talbot)著;李赫等译. —北京:机械工业出版社,2018.12
书名原文:Corrosion Science and Technology Second Edition
ISBN 978-7-111-61337-4

I. ①腐… II. ①戴…②詹…③李… III. ①腐蚀-研究②防腐-研究 IV. ①TG17②TB4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 259862 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:陈保华 责任编辑:陈保华 程足芬

责任校对:刘雅娜 张薇 封面设计:马精明

责任印制:孙炜

北京玥实印刷有限公司印刷

2019 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

184mm×260mm·19.25 印张·492 千字

标准书号:ISBN 978-7-111-61337-4

定价:99.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线:010-88361066

机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-68326294

机工官博:weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网:www.golden-book.com

策划编辑:010-88379734

教育服务网:www.cmpedu.com

封面无防伪标均为盗版



推荐序

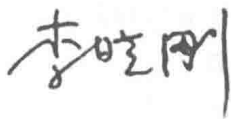
腐蚀是自然界中大多数物质都不可避免的，是人类在开发和利用自然过程中最难对付的“敌人”。据统计，每年腐蚀损失占各国 GDP 的 3%~5%，远远大于自然灾害、各类事故损失的总和。世界上工业发达的国家都投入了大量的人力物力来研究腐蚀，减少腐蚀带来的巨大危害。

我国在腐蚀研究方面相对英国、美国、日本这些工业发达国家起步比较晚，在对腐蚀本质上的认识方面尚存在很大的不足。但是随着近些年经济的发展，我国投入了大量的科技资源来研究腐蚀在各种环境下发生的机理，以及开发对抗腐蚀的各种技术。我本人也联合中国科学院宁波材料技术与工程研究所的科研人员，共同承担了我国在海洋领域里的第一个关于腐蚀与防护的 973 项目“海洋工程装备材料腐蚀与防护关键技术基础研究”，为推动我国海洋资源开发能力和维护国家海洋权益能力的发展提供腐蚀与防护关键技术的支持。

《腐蚀科学与技术》一书对材料发生腐蚀的机理、腐蚀发生的热力学和动力学原理、各种防护技术、常用的金属材料的腐蚀及在航空、汽车、食品、建筑、海洋、电厂等实际工况中的腐蚀防护都进行了深入探讨。相信本书会对从事腐蚀研究工作的科研人员有很大的帮助，也可以作为大学里教学的参考书。

我很高兴地看到越来越多的青年科研人员愿意投入到腐蚀领域的研究中来，为我国“十三五”规划和“一带一路”倡议的实施贡献力量。

中国腐蚀与防护学会常务副理事长兼秘书长



译者序

尽管我一直从事化学方面的研究工作，但是我几乎从未关注过腐蚀这种化学反应，因为它总是不知不觉悄悄地发生在不起眼的位置。当然这也可能是因为我从未将它当成一回事，直到我成为中科院海洋新材料与应用技术重点实验室的一员时，我才意识到腐蚀是多么可怕的一件事。感觉自己对于腐蚀知之较少，我开始阅读相关的文献，也经常向身边的同事讨教。这本《腐蚀科学与技术》原书第2版就成了我书单上比较靠前的一本书了。正巧机械工业出版社有意将此书翻译成中文出版，我怀着边学习边翻译的想法，把翻译任务接了下来，并请黄峰、雷浩、张学飞一起来共同完成这项难度颇大的项目。

我们四个人都有在国外学习生活的经历，感觉翻译这本书应该会比较快，但是当我们想把内容准确地翻译成中文时，却碰到了很大的困难。这本书的作者采用了大量的从句，让我们感到读起来比较吃力，而且在翻译的过程中，我们发现了书中存在一些错误，我们也花了一些时间进行修改。经过近三年的努力，我们终于完成了译稿。

本书共20章，其中中国科学院宁波材料技术与工程研究所的黄峰博士负责第1~3章的翻译，中国科学院金属研究所的雷浩博士负责第6~9章的翻译，我在美国的同学张学飞博士负责第4~5章和第10~14章的翻译，我负责剩下的章节及全书的校正工作。其中，中国科学院宁波材料技术与工程研究所的杨丽景博士参与了第3章的翻译，我的硕士研究生陈荣桥参与了第15章的翻译，另一位硕士研究生郭春娥参与了第16~20章的翻译。在这里我向他们表示诚挚的感谢。

我还要感谢中科院海洋新材料与应用技术重点实验室的同事们和同学们对我的支持和帮助，使我能够将本书的翻译工作进行下去。

最后，我要感谢我的妻子陶莉和女儿李语瞳，她们的支持使我有较为充足的业余时间来完成本书的翻译工作。

李赫

前 言

腐蚀问题通常在特定的有限范围内比较突出，比如在工厂和商业企业里。然而，对腐蚀发生原因的诊断，以及避免腐蚀问题策略的制订，取决于普适的物理科学的原理，而这些原理往往在工程技术学科中不会加以介绍。

本书第1版讨论了这些问题，通过将化学、电化学、物理和冶金等相关方面跨学科地关联起来，加以少量的假设，形成一个条理分明的框架，并将这些知识用于评估选定金属的行为，以及评估表面处理方法对材料的保护能力。以这些信息为指导，第1版讨论了航空、汽车制造、食品加工和建筑施工中的腐蚀控制方法，并根据公共安全和经济因素，以及技术可行性等按照优先级来展示它们的差异。

在第2版中，同样的方法被沿用下来，但范围扩大了，并且具有多样化。在一些章节中增加了铝、铜、镍、钛、铁及它们的合金，以及不锈钢等金属的制造、结构、性能和耐蚀性的介绍，还有正确和经济地应用它们的策略。新增加的章节以及拓展的技术有：阴极保护；海洋环境中的腐蚀控制，包括船舶；燃料锅炉和压水反应堆（PWR）蒸汽发生器在蒸汽提升过程中的腐蚀控制；腐蚀试验。在钛合金的章节中介绍了钛合金因在体液中有优异的耐蚀性而在医学上的应用。在不锈钢一章中介绍了一种处理钝化和钝化击穿的化学方法。

作者

拓展阅读	81	6.4 转化涂层	121
附录 一些 Pourbaix 图的构建	82	6.4.1 磷化	121
第4章 混合金属系统	89	6.4.2 阳极氧化	122
4.1 电偶腐蚀效应	89	6.4.3 铬化	125
4.1.1 双金属电偶	89	6.5 金属用涂料涂层	127
4.1.2 双金属效应的起源	89	6.5.1 涂料的组分	127
4.1.3 设计的影响	90	6.5.2 应用	129
4.2 阴极保护	94	6.5.3 涂料配方	130
4.2.1 原理	94	6.5.4 涂料系统对于金属的防护	130
4.2.2 使用涂层的阴极保护	94	拓展阅读	131
第5章 应力干预	96	第7章 铁和钢的腐蚀	132
5.1 应力腐蚀开裂 (SCC)	96	7.1 铁和钢的显微结构	132
5.1.1 特征	96	7.1.1 铁中的固溶体	132
5.1.2 铝合金的应力腐蚀开裂	97	7.1.2 铁-碳体系	133
5.1.3 不锈钢的应力腐蚀开裂	99	7.1.3 普通碳钢	134
5.1.4 纯碳钢的应力腐蚀开裂	100	7.1.4 铸铁	135
5.2 腐蚀疲劳	101	7.2 生锈	136
5.2.1 特征	101	7.2.1 铁-氧-水体系中的物种	136
5.2.2 机理	101	7.2.2 充气水中的生锈现象	138
5.3 流动或湍流的液体中腐蚀的增强	102	7.2.3 空气中的生锈	139
5.3.1 冲蚀	102	7.2.4 铸铁的生锈	140
5.3.2 气蚀	102	7.3 铁和钢的氧化	141
5.4 针对应力引起失效的预防措施	103	7.3.1 氧化物晶体结构和缺陷结构	142
5.4.1 材料	103	7.3.2 铁-氧体系中的相平衡	142
5.4.2 环境	103	7.3.3 瓦格纳 (Wagner) 氧化机理的 应用	143
5.4.3 应力	103	7.3.4 钢的氧化	144
5.4.4 形状	103	7.3.5 铸铁的氧化和生长	146
5.4.5 监测	104	拓展阅读	147
拓展阅读	104	第8章 不锈钢	148
第6章 防护涂层	105	8.1 相平衡	148
6.1 表面处理	105	8.1.1 铁-铬体系	149
6.1.1 制造金属形式的表面条件	105	8.1.2 铁-铬体系中其他元素的影响	149
6.1.2 金属表面的清洁和制备	106	8.1.3 舍夫勒 (Schaeffler) 图	151
6.2 电镀	110	8.2 商业不锈钢	153
6.2.1 原理和应用	110	8.2.1 分类	153
6.2.2 电镀镍	111	8.2.2 结构	154
6.2.3 电镀铜	115	8.3 耐水溶液腐蚀的性能	155
6.2.4 电镀铬	115	8.3.1 根据极化特性进行评价	155
6.2.5 电镀锡	117	8.3.2 铁铬合金中钝化的化学观点	158
6.2.6 电镀锌	119	8.3.3 不锈钢的腐蚀特性	161
6.3 热浸镀层	119	8.4 抗抗氧化	165
6.3.1 锌镀层 (镀锌)	120	8.5 应用	166
6.3.2 锡镀层	120	8.5.1 铁素体钢	166
6.3.3 铝镀层	120		

拓展阅读	81	6.4 转化涂层	121
附录 一些 Pourbaix 图的构建	82	6.4.1 磷化	121
第4章 混合金属系统	89	6.4.2 阳极氧化	122
4.1 电偶腐蚀效应	89	6.4.3 铬化	125
4.1.1 双金属电偶	89	6.5 金属用涂料涂层	127
4.1.2 双金属效应的起源	89	6.5.1 涂料的组分	127
4.1.3 设计的影响	90	6.5.2 应用	129
4.2 阴极保护	94	6.5.3 涂料配方	130
4.2.1 原理	94	6.5.4 涂料系统对于金属的防护	130
4.2.2 使用涂层的阴极保护	94	拓展阅读	131
第5章 应力干预	96	第7章 铁和钢的腐蚀	132
5.1 应力腐蚀开裂 (SCC)	96	7.1 铁和钢的显微结构	132
5.1.1 特征	96	7.1.1 铁中的固溶体	132
5.1.2 铝合金的应力腐蚀开裂	97	7.1.2 铁-碳体系	133
5.1.3 不锈钢的应力腐蚀开裂	99	7.1.3 普通碳钢	134
5.1.4 纯碳钢的应力腐蚀开裂	100	7.1.4 铸铁	135
5.2 腐蚀疲劳	101	7.2 生锈	136
5.2.1 特征	101	7.2.1 铁-氧-水体系中的物种	136
5.2.2 机理	101	7.2.2 充气水中的生锈现象	138
5.3 流动或湍流的液体中腐蚀的增强	102	7.2.3 空气中的生锈	139
5.3.1 冲蚀	102	7.2.4 铸铁的生锈	140
5.3.2 气蚀	102	7.3 铁和钢的氧化	141
5.4 针对应力引起失效的预防措施	103	7.3.1 氧化物晶体结构和缺陷结构	142
5.4.1 材料	103	7.3.2 铁-氧体系中的相平衡	142
5.4.2 环境	103	7.3.3 瓦格纳 (Wagner) 氧化机理的 应用	143
5.4.3 应力	103	7.3.4 钢的氧化	144
5.4.4 形状	103	7.3.5 铸铁的氧化和生长	146
5.4.5 监测	104	拓展阅读	147
拓展阅读	104	第8章 不锈钢	148
第6章 防护涂层	105	8.1 相平衡	148
6.1 表面处理	105	8.1.1 铁-铬体系	149
6.1.1 制造金属形式的表面条件	105	8.1.2 铁-铬体系中其他元素的影响	149
6.1.2 金属表面的清洁和制备	106	8.1.3 舍夫勒 (Schaeffler) 图	151
6.2 电镀	110	8.2 商业不锈钢	153
6.2.1 原理和应用	110	8.2.1 分类	153
6.2.2 电镀镍	111	8.2.2 结构	154
6.2.3 电镀铜	115	8.3 耐水溶液腐蚀的性能	155
6.2.4 电镀铬	115	8.3.1 根据极化特性进行评价	155
6.2.5 电镀锡	117	8.3.2 铁铬合金中钝化的化学观点	158
6.2.6 电镀锌	119	8.3.3 不锈钢的腐蚀特性	161
6.3 热浸镀层	119	8.4 抗干氧化	165
6.3.1 锌镀层 (镀锌)	120	8.5 应用	166
6.3.2 锡镀层	120	8.5.1 铁素体钢	166
6.3.3 铝镀层	120		

8.5.2 奥氏体钢	167	12.1 纯钛的化学特性和腐蚀行为	209
8.5.3 硬化钢	168	12.1.1 钛-水体系	209
8.5.4 双相钢	168	12.1.2 耐蚀性	210
8.5.5 抗氧化钢	168	12.2 钛合金的成分及腐蚀行为	213
8.6 铸造不锈钢的应用	169	12.2.1 合金配方	213
拓展阅读	170	12.2.2 添加贵金属提高耐非氧化性酸的 能力	214
第9章 铝和铝合金的耐蚀性	171	12.3 应用	214
9.1 一些标准合金的物理冶金	171	12.3.1 在航空航天上的应用	214
9.1.1 未经热处理的合金	172	12.3.2 在海洋上的应用	214
9.1.2 热处理(时效)合金	174	12.3.3 典型的工业应用	214
9.1.3 铸造合金	175	12.3.4 在医学上的应用	216
9.2 耐蚀性	175	第13章 阴极保护	217
9.2.1 铝-氧-水体系	176	13.1 原理	217
9.2.2 水介质中纯铝的耐蚀性	177	13.2 地下管道和分配系统	218
9.2.3 水介质中铝合金的耐蚀性	179	13.2.1 外加电流保护	218
9.2.4 铝和铝合金在空气中的耐蚀性	182	13.2.2 牺牲阳极保护	220
9.2.5 几何效应	182	13.3 在开放水域的阴极保护	221
9.2.6 在制造过程中铝-镁合金的 氧化	183	13.3.1 船舶的船体保护	221
拓展阅读	185	13.3.2 沿海和海上设施的保护	223
第10章 铜及铜合金的耐蚀性	186	13.4 副反应和过度保护	223
10.1 纯铜的化学性质和腐蚀行为	186	13.5 测量仪器	224
10.1.1 铜-氧-水体系	187	13.5.1 电位的测量	224
10.1.2 在自然环境中的耐蚀性	187	13.5.2 土壤电阻率的测量	225
10.1.3 供水和循环系统	188	拓展阅读	225
10.1.4 应力相关的腐蚀失效	189	第14章 航空中的腐蚀和腐蚀控制	226
10.1.5 伴生金属的电化学腐蚀	189	14.1 机身	226
10.2 铜合金组分及腐蚀行为	189	14.1.1 制造材料	226
10.2.1 基于铜-锌体系的合金: 黄铜	190	14.1.2 机身的腐蚀与防护	227
10.2.2 基于铜-铝体系的合金	192	14.1.3 环境敏感断裂	228
10.2.3 基于铜-镍体系的合金	195	14.1.4 腐蚀控制的系统评价	229
10.2.4 基于铜-锡体系的合金	196	14.2 燃气涡轮发动机	229
拓展阅读	198	14.2.1 发动机运转	230
第11章 镍及其合金的耐蚀性	199	14.2.2 镍合金的性能及应用	230
11.1 纯镍的化学性质和腐蚀行为	199	14.2.3 发动机环境	232
11.1.1 镍-氧-水体系	199	14.2.4 合金的选择	233
11.1.2 在自然环境中的耐蚀性	200	14.2.5 监测和技术的发展	235
11.1.3 在中性和碱性介质中的耐蚀性	200	拓展阅读	235
11.1.4 在酸性介质中的耐蚀性	200	第15章 汽车制造中的腐蚀控制	236
11.1.5 非水介质	201	15.1 概述	236
11.2 镍合金组成及腐蚀行为	201	15.2 汽车车身的防腐蚀保护	236
11.2.1 镍合金的一般耐蚀性	201	15.2.1 设计上的考虑	236
11.2.2 燃气轮机部件的高温合金	207	15.2.2 涂装车间操作概述	237
第12章 钛及其合金的耐蚀性	209	15.2.3 清洗和预处理车壳	238

15.2.4 磷化	238	17.5.4 集中供暖水路	268
15.2.5 涂装	239	17.6 木材上的金属腐蚀	268
15.2.6 整体测试	240	17.6.1 接触腐蚀	268
15.3 发动机的腐蚀防护	241	17.6.2 木材中的蒸汽造成的腐蚀	269
15.3.1 排气系统	241	17.7 不锈钢在休闲游泳池中的应用	269
15.3.2 冷却系统	241	17.7.1 腐蚀损伤	270
15.3.3 运动部件	241	17.7.2 控制	270
15.4 光亮的装饰件	242	拓展阅读	271
15.4.1 电镀镍-铬体系	242	第18章 海洋环境中的腐蚀控制	272
15.4.2 阳极电镀铝	243	18.1 海洋环境的性质	272
拓展阅读	243	18.1.1 海洋	272
第16章 食品加工与配送过程中的腐蚀控制	244	18.1.2 海洋大气	273
16.1 总则	244	18.2 船舶	274
16.1.1 公共卫生	244	18.2.1 钢船壳涂料	274
16.1.2 食品生产环境	245	18.2.2 铝合金上层结构	276
16.2 马口铁在食品和饮料罐中的应用	247	18.2.3 螺旋桨	277
16.2.1 历史	247	18.2.4 船用燃气轮机	277
16.2.2 现代马口铁罐头	247	18.2.5 多种零件	278
16.2.3 制造马口铁的钢材	249	18.2.6 热交换器	278
16.2.4 马口铁的制造	249	18.3 近海平台	278
16.2.5 用作包装材料的无锡钢	251	18.3.1 结构	278
16.3 乳品业	252	18.3.2 使用海水的系统	279
16.3.1 牛奶及其衍生物	252	18.3.3 酸性服役环境	280
16.3.2 乳品工业使用的材料	254	18.3.4 浸没油气管道	280
16.4 酿造	256	18.3.5 埋入式紧固件及配件	280
16.4.1 酿造工艺	256	拓展阅读	280
16.4.2 用于酿造厂的材料	257	第19章 热电厂的腐蚀控制	281
16.4.3 啤酒桶	258	19.1 燃油锅炉	281
拓展阅读	260	19.1.1 水侧的腐蚀控制	282
第17章 建筑的腐蚀控制	261	19.1.2 炉侧的腐蚀控制	284
17.1 简介	261	19.2 循环压水堆蒸汽发生器(PWR)	287
17.2 结构	261	19.2.1 设计与操作	287
17.2.1 钢筋混凝土框架用钢筋	262	19.2.2 腐蚀和腐蚀控制	289
17.2.2 钢结构	264	拓展阅读	291
17.2.3 传统结构	265	第20章 腐蚀测试的原则	292
17.3 覆层	265	20.1 加速试验	292
17.3.1 钢筋混凝土板	265	20.2 暴露试验	293
17.3.2 铝合金板	265	20.3 先导试验	293
17.4 金属屋顶、外墙和防水板	266	20.4 应力增强腐蚀测试	293
17.4.1 自支承屋顶和外墙	266	20.4.1 应力腐蚀开裂试验	293
17.4.2 全支承屋顶和防水板	266	20.4.2 腐蚀疲劳试验	294
17.5 管道和集中供暖装置	267	20.4.3 侵蚀、气蚀和冲蚀试验	294
17.5.1 管道	267	20.5 抗热氧化试验	294
17.5.2 水箱	268	20.5.1 热重测量	294
17.5.3 接头	268	20.5.2 暴露和先导测试	294
		拓展阅读	295

第1章 腐蚀与防护策略概述

金属在使用过程中常给人一种永恒不变的表象。但是，室温时在空气和饱含空气的水中，除了金以外，所有金属在化学上都不稳定。而且，即使在不含空气的水中，大多数金属也不稳定。因此，几乎所有金属的使用环境都可能极不友好，因而在工程和商业应用中，金属是否能成功使用取决于防护机制。在有些金属/环境体系中，金属通过钝化自然形成一种能够抑制反应的表面状态，使之得以保护。在另一些体系中，金属表面保持活泼状态，所以必须通过设计来提供某种形式的保护。这一点特别适用于低碳和低合金的铁与钢，它们是产量最大、价格最低、用途最广的金属材料。腐蚀常发生在各种防护机制被忽视、失效或耗尽时，此时金属难以对抗腐蚀。

在工程和相关学科的背景下，经常会遇到与腐蚀有关的实际难题，解决腐蚀的方法，可能受制于研究者对电化学、冶金学、物理学的特点还不能融会贯通。只有融会贯通这些知识，才有可能为腐蚀难题找到令人满意的解决方案。本章概要地指出了这些不同学科的重要性，以及它们之间的关联性。随后的篇章将对它们予以详细阐述。

1.1 水介质中的腐蚀

1.1.1 腐蚀作为一种系统特性

金属和金属零部件在服役中，其预期表现的一些特点可根据以下几点来预测：由成分决定的本质特性；由显微镜观察到的结构；已历经的热处理和机械加工。这些特性决定了密度、热导率、电导率、延展性、良性环境中静态加载下的强度以及其他的物理和力学性能。服役能力的这些方面，比较直观而可控。但是，其他方面的表现就不这么明显了，而且难以控制。这是因为它们不仅取决于金属的本质特性，而且与其特定的服役条件有关。这些服役条件包括腐蚀敏感性、金属疲劳、磨损，它们会造成零部件整体过早失效，导致不菲的代价并且有时带来危险的后果。

由腐蚀、疲劳、磨损等导致的性能下降，不能单独考虑金属，而是要在一个更宽广的系统中，考虑各个组件、金属、化学环境、应力、时间等的影响。因此，选择使用的某种金属在一个化学环境或应力系统中很好用，或许在另一个环境中就不好用。正如第5章的实例所阐述的那样，腐蚀、疲劳、磨损等可以协同作用。但是，对于大多数情况而言，将腐蚀过程当成一个包括金属及其环境的化学系统来考虑，通常就够了。

1.1.2 腐蚀的电化学起因

自从初次接触到腐蚀过程的各种效应，人们或许难以相信，这些效应能够在理性的基础上予以解释。有关溶解氧在腐蚀过程中的作用，即是其中一个实例。众所周知，在纯中性的水中，未做防护的铁仅在含有溶解氧时才会生锈。基于这一观察，对蒸汽锅炉中钢的腐蚀予以控制的标准方法，就包括除去水中的溶解氧。这一点似乎与以下这些观察不一致：不论中性水中

含氧与否,纯铜在其中都有良好的耐蚀性。而且,虽然铜可溶解于含有溶解氧的酸中,但如果将氧除去,铜则几乎不受侵蚀;对于不锈钢而言,上述过程则完全相反。这些观察,与其他许多看起来相互冲突的观察一起,在腐蚀过程和防护策略的基本原理之电化学起因的基础上,均可得以调和。这些概念原本不难理解,但由于对用来表达这些原理的标识和约定不太熟悉,工程师经常望而却步。

在最简单的情况下,一个腐蚀系统受两个自发且耦合的反应所驱动,它们发生在金属和水环境的界面处。在其中一个反应中,来自水环境的化学物质将电子从金属表面移走;在另一反应中,金属表面的原子参与补足电子的损失。两个反应之间的电子交换,在金属表面形成电流。电子交换的重要效果是在金属表面施加电势,其大小恰好使电子在两个耦合反应的供需之间得以平衡。

施加于金属上的电势,较之于仅仅平衡生成该电势的互补反应,要重要得多,因为它是决定将发生何种反应的主要因素之一。当电势处于含有空气的中性水所能获得的那个水平时,铁发生的反应是作为一个可溶解的物质被溶解掉。该物质扩散至溶液中,使反应得以继续(即铁持续腐蚀)。如果除去氧而降低电势,该反应会减缓甚至中止。或者,如果通过向水中适当地添加某种物质来提高电势,可改变所发生的反应,然后在铁的表面生成一种固体产物,给铁有效的腐蚀防护。提高水的碱性可产生类似的效果。

1.1.3 受激局部腐蚀

氧吸收过程的某一特点会产生两个重要的效果,一利一弊。在静止的水中,吸收过程中所消耗的氧必须由一个远处的源(通常是与空气接触的水面处)来加以补充,而制约着补充速率的因素,是水中低溶解度的氧的扩散速率。有利的效果是,腐蚀总速率由氧的吸收过程所控制,因此比原本预期的要慢得多。不利的效果是,由于氧的再补给非常困难,在金属表面形成了氧浓度差,导致的效应是,在缺氧区(特别是裂缝)能够激发剧烈的金属溶解。这是局部作用腐蚀电池的一个例子。这一现象较前面简短描述所暗示的反应要复杂得多,将在第3章更充分地予以讨论。

另一个受激发而腐蚀的例子是双金属效应。其原因在于不同的金属具有与环境反应的不同趋势,该趋势由自由能的变化来度量,并将在第3章中用电化学术语来正式量化表述。像铁和铝这样具有强反应趋势的金属被视为活泼金属;像铜这样具有较弱反应趋势的金属被视为惰性金属。一些非常不活泼的金属(如不锈钢)和一些非金属导体(如石墨),可以激发惰性金属,这点以后将解释。对于暴露于相同的水环境且形成电接触的一对金属而言,该效应会促进其中较活泼金属的腐蚀。反之,惰性更强的金属则部分地或完全地得以保护。这些物质非常复杂,将在第4章和第13章中进行讨论。

1.2 热氧化

清洁空气中的氧和水蒸气对金属来说是活泼的组分。大气中的氮主要充当稀释剂,因为尽管像镁、铝这样的金属在纯氮气中会形成氮化物,但当有氧存在时,金属的氮化物不如其氧化物稳定。

在常温下,大多数工程金属被一层厚3~10nm的极薄的氧化物薄膜保护着。金属一旦与大气中的氧接触,在其表面很快形成一层极薄的膜层。但是,在湿度较低的无污染的空气中,这

些膜层的后续生长却难以察觉。因此,在未受污染的室内大气环境中,铝、铬、锌、镍以及其他常用金属会保持它们的金属光泽。

1.2.1 防护型氧化物

在温度较高的空气中,氧化物会在大多数工程金属,包括铁、铜、镍、锌以及它们的许多合金的表面上形成,并在金属基底上形成连续的、附着良好的薄膜。然而,反应会继续进行,因为反应物质能够穿透氧化物,使氧化物增厚。由于氧化速率随其厚度的增加而减小,所以这些氧化物被归类为防护型氧化物,尽管防护并不完全。氧化物的增厚是由两个电化学过程所驱动的总反应所致:阳极过程在金属/氧化物界面将金属转换成阳离子,并产生电子;与阳极过程耦合的阴极过程在氧化物/大气界面将大气中的氧转化成阴离子,并消耗电子。这些离子的本性及相关电子传导机制,与其在水介质中的腐蚀完全不同。

当阴、阳离子相遇,即产生一个单位的氧化物。为此,两种离子之一必须扩散穿透氧化物。离子通过原子尺度上的缺陷(氧化物结构所决定的特征)而扩散。电子结构中的伴生缺陷,则为电子从金属/氧化物界面向氧化物/空气界面的传输,提供了所必需的电子传导。这些结构将在第2章予以综合考虑。它们因氧化物而异,在为抗氧化而选择金属和配制合金时极为重要。例如,铬和铝的氧化物中这些缺陷数目很少,因此它们在非常高的温度下依然具有防护能力。由这些氧化物所提供的抗氧化性,可以通过形成合金或表面处理的方式,赋予其他金属。这就是将抗氧化能力赋予不锈钢和汽轮机叶片的镍基超合金的基础所在。

1.2.2 非防护型氧化物

对于有些金属,所形成的氧化物的体积与被消耗的金属的体积不同,由此会产生很大的剪切应力,以至于影响了连贯且附着的防护型氧化物薄层的形成。如果这类金属处于高温下的大气中,就必须对它们进行防护。将铀燃料棒罐封起来,就是这样的例子之一,因为铀的氧化物薄层不具有防护能力。

1.3 环境敏感型开裂

腐蚀过程可以同受应力的金属相互作用,在临界应力只达到正常断裂应力几分之一-的情况下,就会产生断裂。如果这些状况发生在飞机上,其后果将是灾难性的,甚至威胁到人的生命。第5章主要介绍了两种不同的主要失效模式,即腐蚀疲劳和应力腐蚀开裂。

腐蚀疲劳失效可以影响任何金属。疲劳失效是指在低应力时因周期性的加载而使裂纹扩展所产生的断裂。这类失效会滞后一段时间后发生,可以通过设计一个安全疲劳寿命对后果予以考虑,典型的安全疲劳寿命为 $10^7 \sim 10^8$ 个加载周期。开裂会经过一系列过程而发展,如孕育、裂纹成核、裂纹扩展。如果不加限定,疲劳这个术语是针对接触正常空气的金属而言的。腐蚀疲劳的突出特点是,失效发生在某种介质中,通常是水介质,其中产生断裂的过程在成核点和裂纹端因局部电化学效应而加速,缩短了疲劳寿命。

应力腐蚀开裂只限于与非常特殊的环境中的物质接触的特定金属和合金。经时效硬化的航空铝合金在有氯离子存在环境中的失效即为一例。该效应的一个令人不安的特点是,尽管初始开裂可以滞后数月或数年,但一旦裂纹出现,断裂几乎马上发生。对腐蚀疲劳和应力腐蚀开裂这两个效应,人们均尚未充分理解,因为每个效应对不同的金属和合金都显示出不一样的临界

特征。但是,如果运用已积累的经验,则两者均可通过相关预防措施而得到控制。

1.4 腐蚀控制策略

1.4.1 钝化

铝是一种典型的可以在适当的环境中自然生成钝化表面的金属。矛盾之处在于,铝在理论上通过一些活泼的化学反应,趋向于和空气与水反应。但是,只要这些介质既不呈强酸性,也不呈强碱性,且不含某些强污染物,初始反应产物即形成一极薄且难透过的隔离层,将金属和环境分隔开来。这种特性所能提供的防护非常有效,以至于铝和部分铝合金可作为标准材料用在烹饪用具、食品和饮料容器、建筑用途,还可用于其他要求裸露的金属表面持续接触空气和水的场合。

类似的效应让一些其他的金属也可用于腐蚀防护,包括锌、钛、钴、镍。在某些体系中,易于钝化的特征也可赋予合金,合金的主要组分是一种在正常情况下活泼的金属。这种方法被用在不锈钢的配方中。不锈钢是以铬作为诱导钝化成分的铁基合金。

1.4.2 环境条件

在暴露于水中或雨中时,未做防护的活泼金属易被腐蚀。但是,在这样的环境中,可通过自然的或人工设计的条件延缓腐蚀,甚至阻止腐蚀发生。在潮湿的空气中或含有溶解氧的水中,钢容易被腐蚀,但是如按 1.1.3 节所述的那样,可通过减慢氧的补充,或在金属表面通过从自然水中沉积白垩或其他沉积物,对其溶解速率加以遏制。对于像铁轨那样断面较厚的钢构件,或许不需要进一步的防护。

在使用断面较薄的关键零部件时,如蒸汽锅炉,运用化学除气法将溶解的氧从水中完全去除,并使水呈温和的碱性以在正常活泼的铁表面诱导钝化。这种方法可以提供几乎完全的防护。这是一个通过调节环境条件以提供防护的实例。

1.4.3 阴极保护

阴极保护为与水连续接触的活泼金属提供了一种防护方法,如船舶和管线。它通过施加一个电势来对抗金属的溶解反应,该电势通过将阴极电流从直流发电机越过金属/环境界面来施加。另一种达到类似效果的方法,是使需要防护的金属与一个较活泼的金属相耦合,较活泼的金属如第 1.1.3 节所述那样被牺牲。这些技巧的运用,将在第 13 章予以描述。

1.4.4 防护涂层

当其他的防护策略不太适宜或不太经济时,活泼金属必须通过施加涂层来防护。最为熟悉的涂层是油漆——一个涵盖了各种有机介质的术语,通常基于醇酸树脂和环氧树脂,液态涂装,随后聚合形成硬化涂层。油漆涵盖了油基涂料、在空气中干燥的涂料和弥散于水中的热固性介质。前两种用刷子刷在土木工程结构上,而热固性介质可通过电镀沉积在造好的产品上,包括机动车的车体。另外,昂贵的耐腐蚀金属薄膜,通常采用电镀法沉积,可以防护一个易受腐蚀但不昂贵的金属。其中一个实例就是钢制食品罐上的锡涂层,另一例则是镀于钢上的镍-铬涂层。后者要求能耐腐蚀兼外表美观,如摩托车和民用设备上的亮边。防护型金属涂层的一

个重要的特殊用途是在强度高却易被腐蚀的航空铝合金的表面,用热轧法覆上一层纯铝涂层。

1.4.5 腐蚀的成本

对腐蚀成本的估算,引起了人们对资源浪费的关注,但估算这些成本时应该小心,因为它们或许包括了若干可以避免的条目。这些条目可归因于设计不良、信息不足或忽视某些方面。腐蚀的真正成本是指即使以最经济的手段处理腐蚀,依然不可避免的成本。这些成本包括耐腐蚀金属的价格,还有防护、保养和按计划的分期偿还的成本。

设计的根本目的是在生产结构和制造产品时,能够以最大的经济性来满足意图。最大经济性是指用金钱计算的整体的资源使用。这点颇不易评估,需要采纳会计们所使用的一些原理。原理之一是“现值”的概念,即由现金流的打折而衍生出来的未来花费。这更有利于保养之类的递延成本,而不是初始成本。另一个原理是优先选择可减免税额的开支。如此评估的结果会影响技术判断。例如,人们或许会决定是否一开始就使用开支较大,但具有高度完整性的材料,或是后期再使用它们来防护或代替便宜但更易腐蚀的材料。

1.4.6 腐蚀失效的标准

资源的经济利用建立在重要的金属结构或产品的预期寿命的基础之上。对资源合理利用的限制因素或许是腐蚀,但通常是其他原因,如运动部件的磨损、周期性承载零件的疲劳失效、相关附件的失效、技术过时或库存补充周期过长。因此,腐蚀失效的标准是通过与其环境的互动;在达到预期寿命之前,过早地使金属的有用功能失效。在预期寿命之外的残余寿命即是资源浪费。失效的标准随情况而变,包括:

- 1) 强度损失所导致的受力金属部件的失效。
- 2) 腐蚀产品污染了敏感材料(如食品或油漆)。
- 3) 点蚀导致的穿孔,如在储藏罐或输送管上导致的泄漏。
- 4) 环境敏感开裂导致的断裂。
- 5) 腐蚀产品影响了传热。
- 6) 失去美观的外表。

腐蚀控制的策略,一定不能孤立考虑,而必须在以下两个强加的限制之内考虑:经济有效地使用材料;具有特定用途的金属材料的其他性质和特征。以下三个实例阐明了不同的优先程度:

1) 金属的食品罐和饮料罐的预期寿命仅区区数月,在此期间,腐蚀控制必须保证罐内容纳物不被污染。所施加的任何表面防护必须无毒,并且适应高速增长的巨大市场上的罐子生产商和材料供应商之间的成本竞争。选用的金属以及施加于其上的任何表面防护涂层,必须能承受罐体制造过程中所经历的非常剧烈的变形。

2) 飞机被设计用于连续多年的资本密集型航空公司运营。用于制造飞机的金属,必须密度小,强度高,刚性大,能承受破坏且耐腐蚀。它们必须能在海洋环境和被除冰所用的氯化物污染的环境中服役,这些环境会加快环境敏感开裂。可靠的长期腐蚀控制和监控计划是必不可少的,以满足乘客安全的要求,并避免由于计划外的飞机着陆所导致的计划进度的中断。

3) 核反应堆中保护燃料的罐封材料必须在有核辐射的情况下,能抵抗特殊的传热介质所导致的高温侵袭。但是,对材料最重要的要求是截面的中子捕获率要低,这进一步限制了对材料的选择。根据反应堆设计,已被应用的材料包括基于金属镁和不含有铅元素的金属锆的定制

合金。

1.4.7 材料选择

在初步设计金属或结构时，考虑使用便宜的易加工的金属（如低碳钢）是很自然的事。仔细权衡就会发现，未被保护的便宜金属将无法抵抗主要环境的侵蚀。因此，必须就是否施加防护、控制环境或选用更昂贵的金属做出决定。该选择受到主要金属价格的影响。

不同金属间的价格差异巨大，受供需关系影响而波动。这种供需关系导致的波动，反映在金属交换中的定价上，通过该定价进行贸易。价格同样随纯度和规格而变化，因其涵盖了提纯和制造的成本。表 1-1 列出了一些有代表性的金属的价格。该表阐明了在指定其他金属或合金来代替钢时的不菲开支。这点特别适用于昂贵金属（如镍或锡），即使其仅用作防护涂层或合金组分时也适用。例如，镍含量对不锈钢的价格有重要影响。

不同的金属在使用中相互接触，就有可能造成腐蚀灾害，因为在一些耦合的金属对中，其中的一个被保护，另一个就要被牺牲，如前面提到阴极防护时所述。在不合格的设计中碰到的不利于混用的金属对的实例有，铝/黄铜和碳钢/不锈钢，其中铝和碳钢分别受到加速腐蚀的威胁。与腐蚀有关的设计缺陷，更常见的其中一个实例即是未经审察将金属混用，因此将在第 4 章专门介绍这种情况，如此操作所导致的明显的和隐藏的危险都将予以解释。

表 1-1 2007 年 1 月时有代表性的金属的价格

金属		规格	价格/(美元/t)
纯金属	铝 ^①	原锭	2200
	铜 ^①	原锭	5750
	铅 ^①	原锭	1700
	镍 ^①	原锭	41000
	锡 ^①	原锭	12100
	锌 ^①	原锭	3650
	钛 ^②	真空熔炼原锭	47250
低碳钢 ^②		连铸厚板	215
		6mm 厚热轧板，宽 1m 的钢卷	628
		2mm 厚热轧板，宽 1m 的钢卷	752
		锡镀层厚 0.2mm 的板，宽 1m 的钢卷	1520
不锈钢 ^③	AISI409	2mm 的薄板	1700
	AISI304	6mm 厚热轧板，宽 1m 的钢卷	2300
		2mm 厚热轧板，宽 1m 的钢卷	2500
	AISI316	6mm 厚热轧板，宽 1m 的钢卷	4200
		2mm 厚热轧板，宽 1m 的钢卷	4500

注：纯金属价格随市场状况而变化，并且热轧产品价格可通过议价而带来附加费用和折扣。

① 典型金属的交易价格。

② 典型金属贸易价格。

③ 典型的价格。

1.4.8 几何因素

当设计思想已定且适用材料已选后，对制品拟定的物理形式必须详查其腐蚀“陷阱”。只

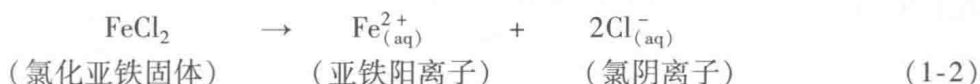
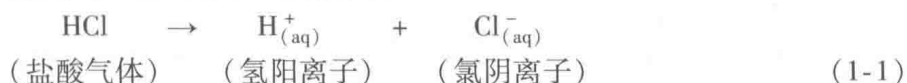
要已考虑了一两个众所周知的效应，这项工作相当直截了当。不管防护与否，金属与水接触的时间越短，腐蚀的可能性越小。需要做的仅为一些明显的预防，如带弯的断面尖头朝上、箱形断面可以闭合或配备排水孔、储藏罐的底部与地板间应留有空间、排液龙头安装在储液系统的最低点。为避免局部缺氧，孔隙必须消除，原因见第1.1.3节和第3章。这要求对接焊缝要完全焊透、搭接焊要采用双面焊接、垫片要配合良好等。如果不得不使用不利于混用的金属对，则应对其进行绝缘处理，且水流方向应从较活泼的金属到惰性的金属，以防止如第4章所述的间接效应。

1.5 一些符号的定义与反应方程式

从已有的讨论可以看出，显然必须用专业的标记法来表达腐蚀过程的特征。这种标记法通常禁止使用根本性的原理。化学和电化学过程中应用的符号与通常在工程实践中使用的符号不一样。有些术语，如电极、电势、电流、极化，其意义或许与其在其他科学与工程学科中的意义不同。熟悉这些含义后，就可以从大量积累的技术文献中获得直接应用于实际问题的资讯。

1.5.1 离子与离子反应方程式

一些溶解在水中的物质可以形成导电的溶液，这些物质称为电解质。这个效应是由于它们分解成了带电荷的实体，以原子或原子团为中心，称为离子。电荷是由于离子之间的可用电子分布不均所致，有些离子带正电荷，称作阳离子；有些离子带负电荷，称作阴离子。法拉第通过电解现象展示了离子的存在。在电解过程中，将电势施加于溶液，离子在正、负电极被释放出来。离子符号有上标，显示电荷的极性，其值显示电荷数（即一个电子电荷的倍数）。下标“(aq)”必要时可加上，以将水溶液中的离子与在其他介质中的离子区别开来，如离子晶体。这些符号可用来描述任何溶解时产生电解质的溶液，如



这些符号的使用，只是一个为在书写方程时便利而形成的约定。它们所代表的离子的结构与性质，将在第2章介绍。

1.5.2 部分反应式

式(1-1)和式(1-2)代表着全反应，但有时候溶液中的阴离子和阳离子由电中性的物质等互补的部分反应所产生，在某个导电的表面（通常是金属）上交换电荷。为阐明该过程，考虑铁在无空气的稀盐酸溶液中的溶解，生成物为氢气和氯化亚铁的稀溶液。整个反应为



强酸及其可溶解的盐在稀溶液中电离，反应如式(1-1)和式(1-2)所示。因此，在盐酸和氯化亚铁的稀溶液中出现的化学物质不是HCl和FeCl₂分子，而是它们的离子，即(H⁺ + Cl⁻)和(Fe²⁺ + Cl⁻)。式(1-1)因此等价于



氯离子Cl⁻在反应中保持不变，保持了电中性（即它们担任对充离子）。有效反应是电子