

腐蚀和腐蚀控制手册

李金桂 赵闰彦 主编

内 容 简 介

本手册从腐蚀防护系统工程的角度,阐述了天气环境条件下工作的机械产品在制造、使用、维护、贮存中所遇到的环境特点,产生腐蚀的类型与控制措施,结合我国多年的经验,吸取国外有关标准的长处,提出了产品结构、材料和防护工艺选择、封存包装技术等方面的腐蚀控制原则与质量控制原则。同时,比较系统地提供了各地大气环境、金属材料腐蚀特性、各种防护层的性能特点及其对基体材料性能的影响等方面的技术数据。是一本实用科技手册。可供机械产品研制、设计、生产、检验、贮存、运输、维修、供应、教学等部门的有关工程技术人员使用,也可供高等院校师生参考。

腐蚀和腐蚀控制手册

李金桂 赵国彦 主编

责任编辑 阎瑞琪 宋桂珍

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京师范学院印刷厂印装

787×1092¹/₁₆ 印张49 1147千字

1988年7月第一版 1988年7月第壹次印刷 印数:0,001—6,000册

ISBN7-118-00249-6/TG25 定价:15.00元

前 言

在大气和许多腐蚀介质中，几乎所有的工程材料在热力学上是不稳定的，即有自发腐蚀破坏的倾向。世界各国大量的统计结果表明腐蚀造成国民经济的损失是十分惊人的。人们通过对腐蚀规律的认识，采取措施，使腐蚀过程以更缓慢的速度进行，从而满足对工程和产品的需求是完全可能的。据各国专家们的统计和分析表明，将现已掌握的知识用于工程和产品上，可以降低现有的腐蚀损失的三分之一。

由于腐蚀的特点，必须由设计、科研、生产、使用、贮存、维修人员共同努力，才能达到控制腐蚀的要求。如果上述工程技术人员都了解腐蚀和腐蚀控制技术，则设计部门可将其凝集于产品设计之中，可望设计出高质量、长寿命的产品；生产部门可达到节约材料、降低成本、提高产品合格率的目的；使用和维修部门可达到延长产品使用寿命、减少事故发生的目的。

由于腐蚀问题的极度广泛性和复杂性，一本手册很难做到面面俱到，本手册侧重于以大气条件为主要使用环境，为机械产品结构、材料选择、及防护工艺技术等方面推荐较全面的腐蚀控制原则及大量的实用数据。第一章概括地介绍了腐蚀方面的基本知识及腐蚀控制原则，并着重提供了环境因素的大量数据；第二、三章提供了结构材料 and 高温合金的材料选择原则，材料的耐蚀性能数据，及其腐蚀控制；第四、五、六、七章从应力腐蚀与氢脆、电偶腐蚀、非金属气氛腐蚀以及电子产品的特点入手，提供了腐蚀及其控制技术资料和数据；第八章到第十一章则是从金属和非金属覆盖层来控制产品的各种类型的腐蚀，提供了选择原则和数据；第十二章是从封存包装来控制产品在贮存运输过程中的腐蚀，提供了资料和数据。

本手册以解决实际问题为重点，介绍腐蚀规律，提供腐蚀数据、控制腐蚀的原则和措施，以期将机械产品的腐蚀控制到尽可能小的程度，提高产品的性能，延长其使用寿命，减少事故的发生，是为机床、汽车、电器仪表、兵器、飞机、导弹等机械产品的研制、设计、生产、检验、封存包装、维修、供应等部门的工程技术人员提供的一本实用科技手册，也可供高等院校师生参考使用。

本手册是集体创作，参加的人员有：

章 次	作 者	审 定	章 次	作 者	审 定
第一章	李金桂	杜发一	第七章	吴再思 李金桂	杜发一
第二章	戴廷洪 赵闰彦	盛润华	第八章	赵闰彦	盛润华
第三章	范瑞麟	刘士简	第九章	谢朝芳 毛庆珠	刘士简
第四章	张思九	杜发一	第十章	冯耀坤 赵家培	刘士简
第五章	吕维骏	盛润华	第十一章	范瑞麟	刘士简
第六章	李金桂	盛润华	第十二章	罗祥骥	刘士简

全书由杜发一同志主审。

腐蚀科学作为一门综合性边缘科学，正日益深入工程建设的各个领域，发挥着日益显著的作用。本手册期望在腐蚀科学与产品设计生产相结合方面迈出新的一步，以期获得更大的技术经济效益，为祖国“四化”建设作出应有的贡献。然而，由于笔者水平有限，时间仓促，错误不当之处诚恳欢迎批评指正。

目 录

第一章 腐蚀及其控制原则	
第一节 概述	1
一、腐蚀定义	2
二、腐蚀频繁发生的原因	3
三、腐蚀的危害	3
第二节 腐蚀	4
一、腐蚀的电化学反应	4
二、钝化	6
三、腐蚀的九种形态	6
(一) 均匀腐蚀	6
(二) 电偶腐蚀	7
(三) 缝隙腐蚀	7
(四) 点蚀	10
(五) 晶间腐蚀	11
(六) 磨蚀	14
(七) 应力腐蚀和氢脆	16
(八) 腐蚀疲劳	16
(九) 高温氧化和热腐蚀	17
第三节 环境及其腐蚀作用	17
一、环境概念	18
(一) 总体环境	18
(二) 局部环境	19
(三) 具体环境	20
二、自然环境分析	21
(一) 我国的自然环境条件	21
(二) 世界自然环境条件	24
三、大气	24
(一) 湿度	25
(二) 工业污染	31
(三) 盐分	35
四、海水	39
五、温度	46
六、其他化学介质	52
(一) 运行时内部环境	52
(二) 人和货物环境	53
(三) 材料和涂层带来的影响	53
(四) 生产过程中的环境	53
七、其他绪因素	54
(一) 应力	54
(二) 微生物作用	55
(三) 物理因素	55
(四) 阳光	55
(五) 时间	55
第四节 腐蚀控制	55
一、腐蚀控制通用原则	56
二、避免腐蚀的设计	56
三、生产	58
四、储存运输	59
五、维护修理	60
参考文献	60
第二章 金属材料的腐蚀与选择	
第一节 控制材料腐蚀的选择原则	61
一、金属材料选择	62
二、合理的加工工艺	62
三、合理的选用防护层	62
四、控制环境影响	62
五、合理的设计	64
第二节 铸钢、碳钢与低合金钢	64
一、主要用途	64
二、耐腐蚀性	67
第三节 不锈钢	72
一、主要用途	73
二、耐腐蚀性	75
三、腐蚀的控制	76
(一) 奥氏体不锈钢晶间腐蚀倾向的控制	76
(二) 奥氏体不锈钢应力腐蚀倾向及控制	78
(三) 马氏体不锈钢的腐蚀控制	80
第四节 铝及铝合金	81
一、主要用途	82
二、耐腐蚀性	83
三、腐蚀的控制	87
(一) 点蚀	88
(二) 晶间腐蚀	88
(三) 腐蚀对铝合金力学性能的影响	92
(四) 提高铝合金耐腐蚀性的措施	97
第五节 铜及铜合金	97
一、主要用途	97

二、耐蚀性	100
三、耐蚀性特点	107
第六节 钛及钛合金	108
一、主要用途	108
二、耐蚀性	108
三、腐蚀的控制	112
第七节 镁合金	112
一、主要用途	113
二、耐蚀性	113
三、腐蚀的控制	117
附录2-1 美国材料标识与状态	117
附录2-2 金属材料腐蚀标准试验方法名称 与编号	121
附录2-3 各国金属材料牌号对照表	122
参考文献	137

第三章 高温合金的腐蚀

第一节 概述	138
第二节 腐蚀类型	139
一、环境介质	139
二、腐蚀类型	141
第三节 高温氧化	141
一、高温氧化过程	141
(一) 氧化热力学	141
(二) 氧化动力学	143
(三) 氧化行为	145
(四) 各因素的影响	147
二、高温合金抗氧化性能	150
第四节 热腐蚀	164
一、热腐蚀的形貌特点	165
二、热腐蚀过程	166
(一) 沉积物的形成	166
(二) 高温热腐蚀	166
(三) 低温热腐蚀	168
(四) 各因素的影响	169
三、热腐蚀的控制	177
四、高温合金抗热腐蚀性能	178
第五节 磨蚀	187
一、磨蚀-腐蚀过程	189
二、磨蚀的控制	190
第六节 碳腐蚀	190
一、碳腐蚀过程	191
二、碳腐蚀的控制	191

附录3-1 国外高温合金化学成分表	192
附录3-2 合金牌号对照表	196
参考文献	197

第四章 应力腐蚀与氢脆

第一节 概述	198
一、应力腐蚀	198
(一) 应力腐蚀的特点	198
(二) 特性参数	198
(三) 特性参数的工程应用	199
(四) 影响应力腐蚀的基本因素	201
(五) 裂纹形态	204
二、氢脆	205
(一) 氢脆的特征	206
(二) 氢脆的特性参数	206
第二节 高强度结构钢	206
一、合金的强度水平对应力腐蚀 性能的影响	206
二、冶金因素的影响	223
(一) 合金元素	223
(二) 显微结构及热处理	224
(三) 形变	224
(四) 焊接	224
三、环境的影响	225
(一) 阴极“毒化剂”	225
(二) 极化电位	226
(三) 其他环境	226
四、电镀工艺的影响	226
(一) 电镀过程中钢的吸氢量及临界应力	226
(二) 电镀工艺	227
(三) 镀层孔隙率	228
(四) 镀锌对钢焊接性能的影响	228
第三节 铝合金的应力腐蚀性能	228
一、应力	231
(一) 装配应力	231
(二) 残余应力	231
(三) 设计应力	232
二、冶金因素的影响	242
(一) 合金成分	242
(二) 热处理	243
三、环境的影响	246
(一) 大气曝晒	247
(二) 水和水溶液	247
(三) 其他环境因素	250
第四节 钛合金的应力腐蚀性能	250
一、应力集中的作用	254

(一) 不需要应力集中	254
(二) 需要应力集中	254
二、冶金因素的影响	254
(一) 合金元素	254
(二) 间隙元素	254
(三) 相的结构和组织	255
(四) 相的形态和晶粒大小	255
(五) 热处理	255
三、环境因素的影响	256
(一) 水溶液	256
(二) 甲醇溶液	258
(三) N_2O_4	259
(四) 气体环境	259
(五) 热盐应力腐蚀开裂	259
(六) 金属致脆	259
第五节 铜合金的应力腐蚀性能	260
一、冶金因素的影响	260
(一) 合金元素	260
(二) 晶粒尺寸	262
二、环境因素的影响	262
(一) 介质种类	262
(二) pH值及温度	262
第六节 应力腐蚀开裂的控制	263
一、避免应力集中	263
二、残余应力的消除和调整	264
三、表面渗层强化	264
四、氢的消除	264
五、选材	264
六、环境的改善	266
七、镀覆层	266
参考文献	267

第五章 电偶腐蚀

第一节 概述	268
一、发生电偶腐蚀的条件	268
二、电偶效应	268
三、电偶腐蚀的特征	269
第二节 影响因素	271
一、电位	271
二、极化	274
三、电解液	276
四、阴阳极面积比	278
五、腐蚀产物	279
六、接触电阻	279
第三节 电偶腐蚀敏感性的分类	282

一、国内有关标准的规定	282
二、国外有关标准的规定	282
第四节 电偶腐蚀的控制	289
一、原理	289
二、一般原则	289
三、具体措施	290
第五节 典型材料的电偶腐蚀	294
一、常用材料	294
二、铝合金	299
三、钛合金	304
四、石墨-环氧复合材料	306
参考文献	309

第六章 非金属材料对金属的腐蚀

第一节 概述	310
第二节 气氛腐蚀的特征	311
一、腐蚀气氛源	311
二、气氛腐蚀作用	315
三、气氛腐蚀产物	320
第三节 气氛腐蚀的影响因素	321
一、腐蚀气氛的性质	321
二、腐蚀气氛的浓度	321
三、湿度和温度对材料和镀层气氛腐蚀的影响	321
第四节 预防措施	322
附录 中华人民共和国航空工业部标准 HB/Z32-82 有机材料挥发气氛 对锌、镉镀层的腐蚀与防护指南	327
参考文献	333

第七章 电子产品的腐蚀控制

第一节 概述	334
第二节 环境——腐蚀效应	334
一、潮湿	335
二、温度	335
三、盐份	338
四、臭氧和腐蚀气体	338
五、沙石和尘埃	339
六、微生物和动物	339
七、压力	341
八、太阳辐射	341
九、人为的侵蚀环境	341

第三节 腐蚀控制	342
一、金属材料的选择	343
二、注意材料的相容性	344
三、防止外加电压引起的腐蚀	347
四、采用保护技术	347
五、选用非金属材料	348
六、避免微生物侵蚀	356
七、连接技术中的防腐蚀	356
八、电气接地(串接)与屏蔽中的防 腐蚀	358
九、包装、保管及运输	362
参考文献	362

第八章 金属镀层和化学覆盖层

第一节 概述	363
一、金属镀层和化学覆盖层分类	363
(一) 按电化学性质分类	363
(二) 按工艺方法分类	363
(三) 按保护目的分类	365
二、使用条件分类	365
第二节 防腐设计	366
第三节 金属镀层和化学覆盖层 特性与应用范围	370
一、金属镀层与化学覆盖层的 耐腐蚀性和耐磨性	370
二、镉镀层	374
三、锌镀层	381
四、铜镀层	387
五、镍镀层	389
六、化学镀镍层	393
七、铬镀层	398
八、锡镀层	404
九、铅镀层	408
十、银镀层	410
十一、金和硬金镀层	411
十二、钯镀层	412
十三、铱镀层	412
十四、黄铜镀层	413
十五、青铜镀层	414
十六、铅锡合金镀层	414
十七、镍镉扩散镀层	415
十八、镉钛镀层	418

十九、镍铁合金镀层	420
二十、无机盐铝涂层	422
二十一、复合镀层	428
二十二、离子镀与离子镀铝	440
二十三、钢铁氧化(发蓝)	441
二十四、钢铁磷化	442
二十五、铝及铝合金硫酸阳极化	443
二十六、铝合金铬酸阳极化	446
二十七、铝合金绝缘(草酸) 阳极化	447
二十八、铝合金硬质阳极化	448
二十九、铝合金瓷质阳极化	454
三十、铝合金磷酸阳极化	454
三十一、铝合金化学氧化	456
三十二、镁合金化学氧化	457
三十三、A12涂层	457
三十四、TSM3涂层	458
三十五、离子注入表面改性层	458
三十六、喷锌、喷铝	459
第四节 镀覆层选择原则	459
一、钢铁材料镀覆层的选择原则	460
二、铝和铝合金镀覆层的选择原则	472
三、铜及铜合金镀覆层选择原则	474
四、钛及钛合金镀覆层选择原则	474
五、镁合金防护原则	479
第五节 金属镀层和化学覆盖层的 质量标准	480
一、镀覆层的耐蚀性	480
二、电性能	491
第六节 国内、外镀覆层标准编号 及名称	492
一、航空工业部标准(HB)	492
二、国际标准(ISO)	493
三、美国军用标准(MIL)	495
四、美国联邦标准(QQ)	496
五、美国材料与试验协会标准(ASTM)	496
六、日本工业标准(JIS)	498
参考文献	499
第九章 有机涂层	
第一节 概述	500
一、用途	500

二、涂层的保护作用	500
三、涂料的主要组份	500
四、分类	501
第二节 涂料的主要种类	502
一、酚醛漆	502
二、醇酸漆	503
三、氨基漆	508
四、硝基漆	509
五、过氧乙烯漆	510
六、丙烯酸漆	511
七、环氧漆	513
八、聚氨酯漆	517
九、有机硅漆	519
第三节 涂料的涂覆工艺	520
一、一般空气喷涂	521
二、热喷涂	521
三、高压无空气喷涂	521
四、粉末涂料涂覆	522
五、电泳涂漆	523
六、静电喷涂	523
第四节 涂层质量控制	526
一、涂漆前零部件的表面准备	526
二、涂料的准备	526
三、施工环境条件	526
四、施工要点	527
五、涂层质量检验	528
第五节 涂层系统	529
一、钢铁涂层系统	529
二、铝合金涂层系统	534
三、镁合金涂层系统	541
四、钛合金涂层系统	543
第六节 专用涂层	544
一、抗磨蚀涂层	545
二、耐油涂层	548
三、耐热涂层	548
四、“三防”涂层	551
附录9-1 中华人民共和国国家标准 (GB2705-81) 涂料产品分类、 命名和型号	555
附录9-2 涂料的主要品种	559
附录9-3 有机涂料性能一览表	568
参考文献	572

第十章 高温无机涂层

第一节 概述	573
第二节 耐磨涂层	575
一、磨损的类别	575
(一) 撞击磨损	575
(二) 微振磨损	575
(三) 粘着磨损	575
(四) 磨粒磨损	575
(五) 空泡气蚀(气蚀)	575
(六) 纤维和丝线磨损	575
二、耐磨涂层的选用	576
(一) 耐撞击磨损涂层	570
(二) 耐微振磨损涂层	577
(三) 耐粘着磨损涂层	580
(四) 耐磨粒磨损涂层	582
(五) 耐空泡气蚀涂层	583
(六) 耐纤维和丝线磨损涂层	584
三、常用耐磨涂层	585
(一) 碳化钨涂层	585
(二) 碳化铬涂层	586
(三) 碳化钛涂层	586
(四) 镍铬硼硅合金涂层	587
(五) 钴铬钨合金涂层	587
(六) 镍包铝涂层	588
(七) YT-301复合涂层	588
(八) 氧化物涂层	589
(九) 国产耐磨涂层用粉末	589
第三节 耐热和抗氧化涂层	589
一、耐热和抗氧化涂层的类别	590
(一) 抗氧化涂层	590
(二) 耐高温冲蚀涂层	591
(三) 热障涂层	591
二、耐热和抗氧化涂层的选用	591
(一) 抗氧化涂层	591
(二) 耐高温冲蚀涂层	594
(三) 热障涂层	595
三、常用的几类陶瓷涂层	596
(一) W-2高温搪瓷涂层	596
(二) T-1高温搪瓷涂层	597
(三) B-1000高温搪瓷涂层	598
(四) 氧化铝涂层	598
(五) 氧化锆涂层	598
(六) B-44隔热涂层	599
(七) 国外高温搪瓷涂层	599
第四节 恢复尺寸涂层	600
一、恢复尺寸涂层类别	600
(一) 碳钢用涂层	600

(二) 不锈钢用涂层	600
(三) 有色金属及合金用涂层	600
二、恢复尺寸涂层的选用	600
(一) 碳钢用涂层	600
(二) 不锈钢用涂层	601
(三) 有色金属用涂层	602
第五节 涂层工艺	603
一、零件表面处理	604
(一) 除油	604
(二) 喷砂	604
(三) 预热	604
(四) 去除涂层处理	605
二、涂覆工艺	606
(一) 热喷涂	606
(二) 高温熔烧	611
(三) 低温烘烤	612
三、涂后处理	612
(一) 涂层加工的工艺规范	612
(二) 碳化钨涂层的磨削加工	614
第六节 涂层性能检测	614
一、外观检查	615
二、结合强度测定	615
三、抗氧化试验	615
四、抗高温腐蚀试验	617
五、耐磨性试验	617
(一) 磨损试验	617
(二) 冲刷试验	617
(三) 划痕试验	617
六、力学性能测定	618
七、显微镜分析	618
八、显微硬度测定	618
九、孔隙率检验方法	618
(一) 对比法	618
(二) 剪切称重法	618
(三) 定量金相法	618
(四) 浮力法	620
(五) 渗透液体称重法	620
十、环境试验	620
(一) 热障试验	620
(二) 单管冲刷试验	620
(三) 耐蚀试验	621
参考文献	621

第十一章 耐高温腐蚀涂层

第一节 概述	622
第二节 涂层的种类	622

第三节 涂层的结构	625
一、简单铝化物涂层的结构	625
二、改进型铝化物涂层的结构	628
三、合金涂层的结构	630
四、复合涂层的结构	631
第四节 铝化物涂层的形成和失效	631
一、涂层形成机理	632
(一) 气态扩散过程和固态扩散过程	632
(二) 高温低活性填料中涂层形成机制	634
(三) 低温高活性填料中涂层形成机制	634
(四) 涂层结构的控制	636
二、涂层的失效	636
三、铝化物涂层的相变	636
四、涂层失效的控制	639
第五节 涂层的性能	639
一、耐高温腐蚀性性能	639
(一) 抗氧化性能	639
(二) 耐热腐蚀性性能	641
二、延性	643
三、力学性能	645
(一) 拉伸性能	645
(二) 持久性能	646
(三) 高周疲劳性能	648
(四) 低周疲劳性能	650
四、热疲劳性能	652
五、复合涂层的性能	654
第六节 涂层的选择	655
第七节 涂覆工艺	656
一、涂覆工艺的种类	656
二、工艺过程	657
三、热渗法	659
(一) 填料埋渗(固渗)	659
(二) 料浆渗	660
(三) 气相渗	660
(四) 熔渗	661
四、物理沉积	661
(一) 真空蒸发沉积	661
(二) 阴极溅射沉积	662
五、低压等离子喷涂	665
六、熔烧和烧结	665
七、涂覆工艺的选择	666
参考文献	667

第十二章 封存包装

第一节 概述	668
--------	-----

一、外果条件对封存包装效果的影响	668	(六) 湿度指示	702
(一) 环境条件的影响	668	(七) 衬垫、缓冲、堵塞和紧固	702
(二) 贮存、运输条件的影响	669	六、运输包装	703
(三) 管理条件的影响	669	第四节 封存包装的质量控制	703
、机械产品封存包装设计因素	670	一、质量控制	703
第二节 封存包装分类	671	二、检验管理	704
、封存包装方法	671	(一) 首批封存包装产品的检验	704
(一) 防锈水剂	671	(二) 批生产封存包装产品的检验	705
(二) 防锈油(脂)	674	三、检验方法	705
(三) 气相缓蚀剂	676	(一) 清洁度的检验	705
(四) 可剥性保护膜	679	(二) 防锈材料质量检验	705
(五) 控制环境的封存方法	681	(三) 密封检验	706
(六) 五种封存包装方法特征的比较	682	(四) 焊封检验	706
二、封存包装方式	683	(五) 循环暴露检验	706
三、封存包装级别	687	(六) 封存包装产品的适应性检验	706
第三节 产品封存包装技术	688	(七) 封存包装效果检验	707
一、一般要求	688	四、封存包装标记	707
二、清洗	688	第五节 封存包装及所用材料及有关	
三、干燥	690	标准	707
四、涂防锈剂	690	一、清洗用材料	707
(一) 防锈剂的选择	690	二、防锈剂的品种和有关标准	707
(二) 防锈剂的应用	690	三、内包装用材料的品种和标准	735
(三) 接触性防锈剂的涂敷方法	691	四、衬垫、缓冲、堵塞和紧固材料	737
(四) 气相缓蚀剂的使用	691	五、外包装(运输包装)容器	738
五、单元封存包装方式	694	六、包装用其它材料的品种标准	746
(一) 封存包装通用要求	694	七、封存包装用主要材料技术要求	747
(二) 封存包装方式实施要点	694	八、封存包装方法及试验方法的国内外	
(三) 气相缓蚀剂用量	696	标准或技术要求	767
(四) 干燥剂及其用量	697	参考文献	773
(五) 常用包装薄膜的透湿率	701		

第一章 腐蚀及其控制原则

第一节 概 述

腐蚀科学是一门涉及大量现实问题的科学。包括冶金、石油、化工、轻工、铁路、交通、通讯、电子、海洋工程、航空、宇航、电站、核能等领域，可以说世界上一切由物质组成的产品，都有一个在环境作用下被腐蚀及控制腐蚀的问题。腐蚀科学之所以成为一门迅速发展的科学，正是因为它的宗旨是控制腐蚀，造福于人类。控制腐蚀的斗争，涉及到各行各业，因而，它必然吸引并推动着许许多多的科学工作者、工程技术人员关心腐蚀、研究腐蚀、探求控制腐蚀的理论、技术、工艺和措施。

人类对腐蚀现象的考察及其防护措施的探索，可以追溯到古代社会，考古学家在考证金字塔时，发现了四千五百多年前世界上最古老的金属管道是用石灰三合土包覆的；从我国秦始皇陵墓中出土的青铜剑，有的至今还无锈蚀；我国二千多年前已广泛采用鍍金术以及类似近代的钝化防护技术等等，说明人类早就懂得与金属材料的腐蚀现象作斗争。

但是，腐蚀作为一门科学，却还是近代的事，其发展过程大致可以分为三个阶段：第一阶段（1800~1850年），1800年沃尔特（A. Volta）发现原电池原理，1801年英国渥尔勒顿（W. H. Wollaton）提出了电化学腐蚀理论，1827年贝克勒尔（A. C. Becquerel）和马哩特（R. Mallet）先后提出了浓差腐蚀电池原理，1847年艾德（R. Aide）发现了氧浓差电池腐蚀现象。十九世纪下半叶除1887年阿贝斯（S. Arrbeius）提出离子化理论外，腐蚀科学的发展几乎处于停滞状态。第二阶段（本世纪上半叶）腐蚀科学又出现一个黄金时代，涌现了像英国的伊万斯（U. R. Evans），沃浓（W. M. J. Vernon），美国的勒丘（F. L. Laque），苏联的阿基莫夫（Т. В. Акимов）等一批著名的腐蚀科学家，著书立说，科学研究机构纷纷成立，腐蚀科学逐步趋于系统化，理论水平也更提高了。第三阶段（近二、三十年）腐蚀科学得到了更迅速的发展，其特点是：（1）国际交往迅速发展；（2）随着石油化工、海洋工程的兴起、局部腐蚀的研究成为最感兴趣的课题；（3）腐蚀科学的应用学科——腐蚀工程学问世；（4）科研队伍迅速壮大，许多其他学科的科学家的科学家成为腐蚀科学家。在这个阶段，有几项重大进展：一是玻尔拜克斯（M. Pourbaix）的“E-pH图”，它说明了金属在介质体系中的电化学和腐蚀行为，成为探讨腐蚀动力学和腐蚀机理时鉴别可能发生反应及复杂性的入门；二是斯忒恩（M. Stern）和居哩（Geary）从理论上导证出：在靠近腐蚀电位的微小极化电位区间（如 $\pm 10\text{mV}$ ），腐蚀电流（ i_c ）与极化电阻（ $\Delta E/\Delta I$ ）成反比关系，从而使某些腐蚀过程达到能够自动控制的程度；三是扫描电子显微镜和俄歇谱仪在腐蚀研究中的应用，进一步揭示了许多腐蚀问题的微观本质。

为了确保机械产品的安全、可靠和延长使用寿命，必须解决它的腐蚀问题，这就要求设计、加工、材料、防护、储运、维护和修理中的所有有关的工作人员共同努力才能

实现。正如许多文献所指出的，腐蚀与防护问题的解决，要求合理的设计，正确的选材，良好的防护，精心的施工、装配和储运，认真的维护。当然，我们不能也不要求各行各业的人员都精通腐蚀，成为腐蚀科学家。但是，希望产品设计、加工、检验及使用等部门的工程技术人员能了解腐蚀的一般理论、有关材料的腐蚀特性和根据环境特点而必须采用的防护技术，经常掌握腐蚀控制技术的最新进展，以便不断地为本产品提供最好的控制措施。本手册正是为上述各类人员提供了解腐蚀和控制腐蚀所必须的资料，同时，也为冶金、材料、腐蚀防护工程师提供必要的备忘录，从而使各种机械产品达到延长使用寿命、减少经济损失、促进新产品发展、提高运行可靠性、确保使用安全的目的。

一、腐蚀定义

腐蚀科学是研究材料在环境作用下的破坏和变质及其控制的科学。这是一门涉及化学、物理、表面科学、力学、冶金学、机械工程和生物学等多科性边缘科学。不同学科的科学家或工程技术人员曾站在不同的角度、对腐蚀下过不同的定义。例如，把腐蚀看作为化学动力学的一个分支；把腐蚀看作为金属和非金属之间亲合势的结果；把腐蚀看作为短路了的电池的作用；把腐蚀看作为结晶结构的破坏；把腐蚀看作为冶炼过程的逆过程；把腐蚀看作为化学热力学的一个分支；把腐蚀看作为金属的疾病；把腐蚀看作为除了单纯机械破坏以外的材料一切破坏等等。

美国腐蚀工程学家方坦纳 (M. G. Fantana) 认为腐蚀可以从几个方面下定义：(1) 由于材料与环境及应力作用而引起的材料的破坏和变质；(2) 除了机械破坏以外的材料的一切破坏；(3) 冶金的逆过程。

过去仅局限于金属腐蚀，因而，许多腐蚀科学家把腐蚀定义为金属和周围介质发生化学、电化学反应，或是在介质和某些物理因素共同作用下引起的破坏或某些性能降低的现象。然而，随着非金属材料（特别是合成材料）的迅速发展，对非金属材料在环境作用下的破坏、老化、变质等问题越来越重视，从现实意义出发，许多腐蚀科学家或研究机构、学会（如美国腐蚀工程师学会NACE）已将腐蚀定义扩大到所有物质（包括金属和非金属）由于环境引起的破坏。1978年我国国家科委腐蚀学科组成立会议上，与会腐蚀科学家和工程师就这个问题曾进行过一场认真的讨论，结论是应当包括非金属在内，即有金属腐蚀学和非金属腐蚀学。美国《腐蚀》期刊主编R. W. Staehle曾从多方面阐述金属和塑料、陶瓷、玻璃、混凝土、木材等在腐蚀破坏和防护方面的许多共同性，建议统一在一个“腐蚀科学”内。勒丘(Laue)、汗纳(Hamner)、皮尔士(Pierce)等腐蚀科学家都赞同这种看法。Staehle建议一切环境作用（包括放射线的破坏）引起的材料的失效都属腐蚀。卫瑟特(E. Weisert)则认为所有的疲劳都属于腐蚀疲劳，因为这些破坏并非在真空中进行。

综上所述，比较确切的定义应当是：腐蚀是一种物质由于与环境作用引起的破坏和变质。

这是一个新定义，新概念，新认识，它必然又会吸引许多科学家在非金属材料学上作出新的贡献。在现代材料的发展中，有人预计，到2000年在各种材料的总消耗量中塑料将占78%（目前仅占22%），所有非金属材料的消耗量必然占更大的比例。深信，会有更多的人员去研究非金属材料的腐蚀及其控制问题。但是，目前对非金属腐蚀，特别是

对高分子材料的腐蚀研究范围还不够全面、深入，因此，本手册主要涉及金属材料的腐蚀问题。

二、腐蚀频繁发生的原因

1. 用户对腐蚀防护的意义、重要性和控制要领不了解、不掌握或不重视；
2. 实际存在的腐蚀程度并不是都可以预测出来的；
3. 从防腐观点看，设计、选材、加工、装配、使用、维护并不是都很合理；
4. 操作过程中材料或防护层不可避免的被损伤；
5. 实践中存在的腐蚀问题，不能及时反馈给设计制造部门，不能及时采取相应措施。

三、腐蚀的危害

腐蚀已给人类造成了严重的危害，但是如何来认识和估计这个危害，却是逐渐加深的，现在看来，腐蚀的危害可归纳为下列几种。

(一) 直接损失

材料，主要是金属材料，由于腐蚀造成的损失是巨大的。各种产品的零部件和设备常因腐蚀而报废。曾有人估计，十吨钢铁中约有三吨因腐蚀而报废，其中一吨变成了完全无用的铁锈。直接损失除材料本身的价值外，还应包括设备的造价；为控制腐蚀而采用的合金元素、防腐涂层、镀层、衬里；为调整环境而加入的缓蚀剂、中和剂；进行电化学保护；监测试验费用等等。

(二) 间接损失

例如一台发动机某零件因镀层用错了，造成腐蚀，零件价值可能是数元或几十元，但引起的后果有时却不堪设想，其损失可能是该零件的百万倍。又例如电站锅炉管腐蚀，造成泄漏引起锅炉爆炸，造成电厂停电，该厂供电的大片工厂停产，其损失是十分惊人的。腐蚀引起原材料和产品的流失，污染产品，降低设备和管道的换热效率及输送容积等。这些都是间接损失。

(三) 人身事故和环境污染

腐蚀造成生产中的“跑、冒、滴、漏”，使有毒气体不断放出、污染环境、危及人民的健康，同时，还进一步加剧了材料和结构的腐蚀。而突发性腐蚀（如应力腐蚀和氢脆开裂等）还经常引起伤亡事故。1967年12月美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州间的俄亥俄桥突然塌入河中，死亡46人。事后查明是由于钢梁因应力腐蚀开裂加上腐蚀疲劳，产生裂缝所致。1965年3月4日美国路易西安娜州输气管道破裂着火，17人死亡。以上的人身事故和环境污染是不能仅用经济损失计算的，环境污染往往不能短期消除，因而还会遗害后代子孙。

(四) 阻碍新技术的发展

新技术是促进生产率提高的主要途径，但如果不克服腐蚀问题，一些重大的新技术会受到阻碍，甚至难以实现。美国阿波罗登月飞船贮存 N_2O_4 的高压容器产生应力腐蚀破裂，经过研究，加入了约0.6% NO才得到解决。美国腐蚀工程学家方坦纳认为，如果找不到解决方法，则登月计划会推迟许多年。若腐蚀问题解决得好，则能保证或促进

技术的发展，如不锈钢的发明和应用促进了硝酸和合成氨工业的发展等。

(五) 浪费资源

地球上资源有限，珍惜资源是人类的战略任务。若腐蚀控制搞得不好，则可延长产品的使用寿命，从而节约大量的原材料和能源。

上述几项危害中，只有第一项可以统计出数字。表1-1列出了几个国家因腐蚀造成的直接损失费用。一般，腐蚀年损失约为每年国民生产总值的1~3.5%，美国1975年的数字达到4%。美国曾将各种天灾人祸加以比较，如火灾、水灾、地震等，腐蚀损失遥遥居首位。

表1-1 几个国家腐蚀直接损失费用统计

国 别	统计年份	损失费(美元/年)	国 别	统计年份	损失费(美元/年)
美 国	1949年	55亿	日 本	1976年	92亿
美 国	60~70年代	150~200亿	西 德	1974年	90亿
美 国	1975年	700亿	澳大利	1973年	4.7亿
英 国	1969年	13.65亿英镑	瑞 典		4亿
加拿大	1965年	10亿			

第二节 腐 蚀

在大气和许多腐蚀介质中，大多数工业合金在热力学上是不稳定的。因此，有自发腐蚀破坏的倾向，即它们有从金属原子状态转变为离子状态的倾向。如果腐蚀反应的自由能的变化(ΔG)是负值，就表明腐蚀的热力学过程是可能的， ΔG 的数值愈负，金属的腐蚀的倾向就愈大，腐蚀过程愈易于进行。腐蚀过程的结果是金属原子从金属点阵中转变为离子状态，即形成可溶的金属氧化物、氢氧化物或较复杂的络合物。

一、腐蚀的电化学反应

根据近代电极过程动力学原理(混合电位理论)来解释腐蚀现象，腐蚀的电化学性质可用盐酸对锌的侵蚀来说明，当锌放入稀盐酸时，产生剧烈反应，氢气析出，锌溶解并产生氯化锌溶液，其反应式为：



(1.1)式可简化为：



即锌和酸溶液的氢离子反应生成锌离子和氢气。也即锌氧化成锌离子(丢失电子)，而氢离子还原为氢(取得电子)。

(1.2)式可以分为两个反应：

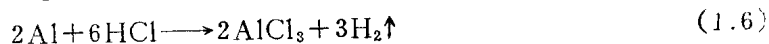
氧化(阳极反应)



还原(阴极反应)



铁和铝块投入稀盐酸中，也发生类似的反应：



其还原反应与(1.4)一致。

其氧化反应可以简化为：



实际上，(1.4)式的析氢反应，也适用于其他酸中的腐蚀，如硫酸、磷酸、氢氟酸和水溶性有机酸（甲酸、醋酸等）等，在这些酸中只有氢离子是活性的，硫酸根、磷酸根等都不参加电化学反应。

可见，腐蚀的电化学反应要点是：

(1) 金属腐蚀时，氧化速度等于还原速度。

氧化或阳极反应的标志是价数提高，产生电子，还原或阴极反应则是消耗电子，价数降低。

(2) 任何反应如果能分为两个（或更多）氧化和还原分反应，就叫做电化学反应。

铁、铝和锌在盐酸中一样都发生类似的电化学反应，即铁、铝、锌发生了电化腐蚀。

(3) 从氧化和还原分过程的观点看，所有腐蚀反应都可以分为少数几个通式反应。

阳极反应：



即金属氧化，成为离子，腐蚀成为化合物。

阴极反应：



氧还原（酸液中）



氧还原（中性或碱性溶液）



金属离子还原



金属沉积



析氢是一种常见的阴极反应，在酸和酸性介质中常遇到。氧还原则更加普遍，pH大于4的任何水溶液与空气接触都能产生这种反应。

腐蚀时，可能有一个以上的氧化反应和一个以上的还原反应。

(4) 腐蚀过程中阳极反应和阴极反应是相互依存的，所以降低任何一种反应的速度都可能降低腐蚀，反之则加速腐蚀。

铁在不含空气的水或海水中不会腐蚀，因为不存在可能的阴极反应，表面涂以涂料或其他不导电的覆盖层；向溶液中添加缓蚀剂或提高溶液电阻等措施，都可以降低其反应速度，降低腐蚀。

(5) 电化学反应速度受各种物理因素和化学因素限制，减缓了反应速度，就认为反应被极化了或者说该反应受环境阻滞了。极化分为活化极化或浓差极化。

活化极化是指电化学过程受金属-电解质界面上的反应历程所控制；浓差极化则是指电化学反应受电介质中的扩散历程所控制。在高浓度介质（如浓酸）中通常发生活化极化；当可还原的物质浓度小时（如稀酸），一般以浓差极化为主。

二、钝化

某些金属和合金在一定环境条件下失去了化学活性，成为惰性，称为钝化。铁、镍、硅、铬、钛和含这些金属的合金最易产生钝化，一旦钝化发生，腐蚀速度成千成万倍地下降，其原因、机理尚不清楚，可能是生成某种隔离膜的结果。

三、腐蚀的九种形态

（一）均匀腐蚀

均匀腐蚀是指在金属表面上发生的比较均匀的大面积腐蚀。它的特征是在暴露的全部或大部分表面积上腐蚀均匀，譬如屋顶铁皮外表面的锈蚀，浸在稀硫酸中的钢或锌表面上均匀的溶解。根据金属厚度的减薄或单位面积上金属的失重，可以测量出其腐蚀程度，借此可以估算其寿命。

防止或减少均匀腐蚀的措施：

- a. 采用耐蚀材料；
- b. 施加防护层（油漆层、镀层等）；
- c. 采用缓蚀剂；
- d. 采用阴极保护；
- e. 在结构允许的前提下增大零件的尺寸。

常见的腐蚀率表达式见表1-2。

表1-2 工程应用中腐蚀率表达式的比较

表 达 形 式	评 语
重量损失，或 重量变化百分率	劣——结果受试件形状和暴露期限影响； 好——但没有显示腐蚀深度的速率；
mg/dm ² ·d	更好——表达了腐蚀深度的速率；
g/dm ² ·d	最好——表达了不含小数或过大的腐蚀深度
g/cm ² ·h	
g/m ² ·h	
g/in ² ·h	
克分子/cm ² ·h	
mm/a	
mm/月	
mm/a	
mil/a	
μm/a	

有的作者认为用 mil/a 表示腐蚀率最好，这种表达式可从腐蚀试验中金属试样的失重按下式很容易计算出来：

$$\text{mpy(密尔/年)} = \frac{534W}{DA\Gamma}$$

结合我国情况，应当以国际单位制为基础，一般选用单位时，应避免小数，可以 $\mu\text{m}/\text{a}$ 用于低腐蚀率的数据，而以 mm/a 用于高腐蚀率的数据。这两种表达式与失重的关系为：

$$\mu\text{m}/\text{a} = 87600 \frac{W}{DAT}$$

$$\text{mm}/\text{a} = 87.6 \frac{W}{DAT}$$

上述三式中：

W ——失重，mg；

D ——试样密度， g/cm^3 ；

A ——试样面积， cm^2 ；

T ——暴露时间，h。

(二) 电偶腐蚀

又称不同金属接触腐蚀，是指两种或两种以上具有不同电位的金属接触时造成的腐蚀。耐蚀性较差的金属接触后，成为阳极，腐蚀加速；耐蚀性较高的金属变为阴极受到保护，腐蚀减缓，甚至停止腐蚀。详见第五章“电偶腐蚀”。

(三) 缝隙腐蚀

在两个金属表面之间或一个金属和一个非金属表面或沉积物之间的缝隙内，金属常发生强烈的局部腐蚀。这类腐蚀与空穴、垫片下、搭接缝、表面沉积块以及螺帽、铆钉帽下的缝隙内积存的少量静止溶液有关，这是比较多见的一种腐蚀现象。

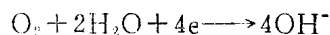
一条缝隙要成为缝隙腐蚀的部位，必须宽到液体能流入，但又必须窄到能维持静滞的区域。有人曾观察到浸在中性稀氯化钠溶液中的缝隙内的液体，其所含氯化物为主体溶液中的 3~10 倍，且 pH 值能达到 2~3。

图1-1 说明了其腐蚀机理，从而解释缝内溶液的变化。

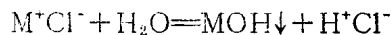
一铆接件浸于充空气的海水中 ($\text{pH} = 7$)。总反应包括：

氧化：金属溶解失去电子 $\text{M} \longrightarrow \text{M}^+ + \text{e}$

还原：氧取得电子，成为氢氧根离子



金属和溶液二者中电荷是守恒的，因此，生成一个离子，即产生一个氢氧根离子，不久，缝内的氧耗竭，氧还原中止。可见金属继续溶解，为了维持电中性，缝外易流动的氯离子迁移到缝内，于是缝内金属氯化物浓度增加。除了碱金属外，金属盐类在水中水解：



结果分解为一种不溶的氢氧化物和游离酸，于是缝内 pH 值下降。氯离子和氢离子都会加速大多数金属和合金的溶解速度，如图所示，溶解增加，又使迁移增加，出现明显的加速和自动催化过程。缝隙腐蚀进行时，缝外部分的表面则很少腐蚀，甚至不发生腐蚀。

凡依靠氧化膜或钝化层耐蚀的金属或合金，特别容易遭受缝隙腐蚀，例如，不锈钢、铝合金。