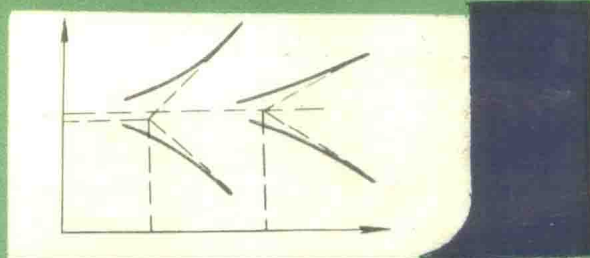
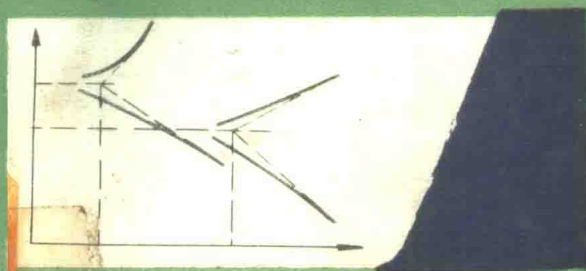
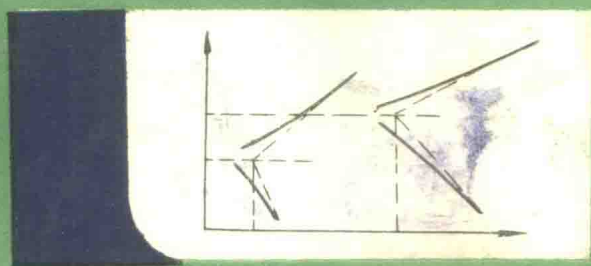


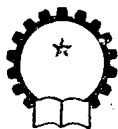
金属腐蚀与保护基本教程

陈旭俊 编著
黄惠金 蔡亚汉



金属腐蚀与保护基本教程

陈旭俊
黄惠金 蔡亚汉 编著



机械工业出版社

本书较系统地论述了金属腐蚀的基本理论、规律、形态及其影响因素；讨论了腐蚀事故的基本分析方法；介绍了常用的金属及其合金、有机高分子材料、硅酸盐材料等的耐腐蚀性能、物理、机械性能及其应用；阐述了为保护金属采用的防腐蚀设计方法、缓蚀剂、电化学保护、金属表面处理技术及覆盖层，以及应掌握的科学生产管理的方法；介绍了基本的腐蚀试验的原理与技术。还收集了一些新的技术资料、配方、数据与图表，内容丰富，文字通俗易懂，深入浅出，理论联系实际。

本书可以作为各类腐蚀与防护学习班的教材或参考书，更是生产的领导者和技术决策人了解腐蚀科学与防腐蚀技术的基本读物，也可作为大专院校师生和从事腐蚀与防护设计、研究、施工等工作的科学技术人员的参考资料或教材。

金属腐蚀与保护基本教程

陈旭俊

编著

黄惠金 蔡亚汉

*

责任编辑：常燕宾 责任校对：孙志筠

封面设计：王 伦 版式设计：张世琴

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

人民交通出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $12^{8/4}$ · 字数 282 千字

1988年6月北京第一版·1988年6月北京第一次印刷

印数 00,001—5,200 · 定价：5.00元

*

ISBN 7-111-00137-0/TG·47

序 言

金属材料至今仍是最主要的工程材料。在生产与生活的各个领域，金属及其制品的腐蚀所造成的经济损失与危害是十分严重的，如何把腐蚀的危害及损失减小到最低的程度是个极为重要的科学技术问题。为此，我国正在大力发展多层次的腐蚀科学教育，除了在高等院校培养腐蚀与防护专业的专门人才以外，还为在校的工学院其它专业的学生开设腐蚀课程，在各行各业的工程技术人员中，进行腐蚀科学的基本理论与基本知识的继续教育，力求有更多的生产领导者和技术决策人了解腐蚀的危害，掌握腐蚀过程的基本规律及控制腐蚀的基本途径。本书正是为了满足这种需要而编写的。为了适应不同读者的要求，本书在编写时力求理论联系实际，文字通俗易懂。尽管本书篇幅有限，仍尽最大努力使内容丰富、全面，涉及到腐蚀的基本理论；常用金属材料与非金属材料的耐腐蚀性能及应用；各种防腐蚀技术以及基本腐蚀试验方法等广泛的内容。

全书共分为四个单元：第一单元是金属腐蚀的基本原理（第一章~第四章）；第二单元是材料的耐腐蚀性（第五章、第六章）；第三单元是腐蚀控制方法（第七章~第十章）；第四单元是腐蚀试验（第十二章）。各章的编写

人员：

陈旭俊 第一~五章、第七~十一章；

黄惠金 第六章；

蔡亚汉 第十二章。

本书由陈旭俊拟定大纲、组织编写、负责统稿。

编者希望本书对于在实际工作中急需了解腐蚀科学的同志能有所帮助，能为腐蚀科学的传播作一点微薄的贡献，力求减少腐蚀对人类所造成的危害。但是，由于编者的水平有限，难免有不足与错误之处，欢迎读者批评指正。

承蒙北京钢铁研究总院高级工程师张德康同志对本书的初稿作了全面审阅，提出了宝贵的意见，特此表示衷心感谢。本书的许多材料是编者在北京化工学院腐蚀与防护教研室从事教学与科研工作中积累起来的，其间曾得到一些同事的帮助，特此致谢。

编著者

1986年1月于北京化工学院

目 录

绪论	1
§1 金属腐蚀的定义	1
§2 腐蚀的危害	2
§3 腐蚀与防护学科的任务	3
§4 腐蚀的分类	4

第一单元 金属腐蚀的基本原理

第一章 化学腐蚀和电化学腐蚀	7
§1-1 金属的表面膜	7
§1-2 化学腐蚀的机理	9
§1-3 常见的化学腐蚀	10
一、金属的高温气体腐蚀	10
二、防止高温气体腐蚀的基本途径	13
三、金属在非电解质溶液中的腐蚀	14
四、化学腐蚀与电化学腐蚀的主要区别	14
§1-4 双电层和电极电位	14
§1-5 平衡电极电位和非平衡电极电位	17
§1-6 金属的腐蚀电位和电偶序	26
§1-7 电位-pH图	26
§1-8 电化学腐蚀与腐蚀电池	30
§1-9 宏电池和微电池的作用	36
一、宏电池(大电池)	36
二、微电池	39
§1-10 极化作用与腐蚀速度	40
§1-11 极化曲线	45
§1-12 金属的钝化	46

第二章 腐蚀损伤与破坏的形态	52
§2-1 全面腐蚀和局部腐蚀	52
§2-2 双金属接触腐蚀	54
§2-3 缝隙腐蚀	58
§2-4 孔蚀	63
§2-5 晶间腐蚀	64
§2-6 应力腐蚀破裂	67
§2-7 腐蚀疲劳	73
§2-8 磨损腐蚀	76
§2-9 氢损伤	80
§2-10 选择性腐蚀	83
第三章 环境的腐蚀性	84
§3-1 自然环境中的腐蚀	84
§3-2 工业生产环境中的腐蚀	108
第四章 影响腐蚀的主要因素	124
§4-1 材料因素与环境因素	124
§4-2 腐蚀事故的分析	135
第二单元 材料的耐腐蚀性	
第五章 金属材料	139
§5-1 碳钢和普通铸铁	139
§5-2 耐蚀铸铁	145
§5-3 耐蚀低合金钢	146
§5-4 不锈钢	150
§5-5 有色金属及其合金	160
第六章 非金属材料	181
§6-1 非金属材料的特点及分类	181
§6-2 热塑性塑料	185
§6-3 热固性塑料	205
§6-4 橡胶	222

§6-5 涂料	224
§6-6 硅酸盐材料	227
§6-7 其他非金属材料	229

第三单元 腐蚀控制方法

第七章 选材与设计	233
§7-1 选材的基本原则	233
§7-2 选材的基本方法	234
§7-3 防腐蚀设计的一般原则	240
第八章 腐蚀环境的处理	247
§8-1 改变环境状态	247
§8-2 缓蚀剂保护	251
第九章 电化学保护	273
§9-1 阴极保护	273
§9-2 阳极保护	288
§9-3 阴极保护和阳极保护的比较	297
第十章 金属表面处理与覆盖层	300
§10-1 金属表面的清理	300
§10-2 金属覆盖层	307
§10-3 非金属覆盖层	313
§10-4 金属表面的化学转化	318
§10-5 金属表面综合处理	322
第十一章 全面生产管理	325
§11-1 加工制造和贮运、安装过程管理	325
§11-2 生产运行过程和设备的检查与维修管理	328

第四单元 腐蚀试验

第十二章 基本的腐蚀试验方法	333
§12-1 腐蚀试验的分类与试验条件准备	333
§12-2 腐蚀的非电化学试验方法	343
§12-3 腐蚀的电化学试验方法	366
§12-4 某些局部腐蚀测试方法	393

绪 论

§1 金属腐蚀的定义

金属有许多优良的性质，例如它的导电性、导热性、强度、塑性、耐磨性、铸造性以及其它特性。因此，至今它仍然是最重要的结构材料，广泛地应用在生产、生活和科学技术的各个方面。

金属的各种制品，在它们的生产和使用过程中都在受到各种损坏，例如机械磨损、生物性的破坏，腐蚀损坏等等。

什么是金属的腐蚀呢？金属在环境的作用下所引起的破坏或变质叫作金属的腐蚀。金属腐蚀的定义还有其它的表述。

什么是环境呢？它是指和金属相接触的物质，例如自然存在的物质：大气、土壤、海水、淡水，生产用的原料、材料及其产品等。金属的腐蚀主要是由于这些物质与金属发生化学或电化学反应引起的，在许多情况下还同时存在着物理、机械、射线、电流和生物的作用。金属正是在这种种环境作用下发生腐蚀的。有的金属生锈了，有的金属开裂了，有的金属穿孔了，有的金属在表现上看不出生锈、开裂和穿孔，却变脆、变质。

金属发生化学或电化学反应都使金属单质变成了化合物，生成了与原有金属的组成和性质全然不同的另一种物质，尤如木材烧成了炭或二氧化碳一样。电化学反应是化学作用的一种，是伴有电流产生的一类化学作用。金属的腐蚀

大多属于电化学腐蚀。金属发生物理溶解只是物理变化过程，没有新物质的生成，只有物理性质的变化。金属腐蚀的定义一般不包括单纯的物理变化。由于一些新兴工业部门的发展与腐蚀研究的深入。现在一些学者把金属的物理溶解也包括到金属腐蚀的定义里，例如合金在液态金属中的物理溶解。

单纯的机械损伤与破坏不属于金属腐蚀。例如磨损、切削、锻压与破碎等都不是腐蚀。

§2 腐蚀的危害

金属与人类生活的密切关系已是人所共知的。世界各国每年都要花费大量的人力、物力从地下找出各种矿藏，并把矿石冶炼成金属或合金，再加工成多种多样的金属制品。但是，金属却又在逐渐地受到各种环境的腐蚀，具有重新变成各种化合物的趋势。

据统计，大约有三分之一的金属由于腐蚀而在使用中报废，而其中有三分之二可以回炉再生。由此可见，冶炼所得的金属中大约有九分之一或10%左右，将由于腐蚀破坏而无可挽回地损失掉。在生产和生活中，我们所接触的金属，大约95%是钢铁。我国现有钢铁的年产量若按4000万t计，每年就有1300万t钢铁制品报废，其中400万t左右是无法回炉的。

其实金属腐蚀所造成的损失与危害远不止是金属材料或制品本身的损坏。因腐蚀而增加的设备制造、维修与保护的費用，由于设备与管道的泄漏，产品的污染，局部乃至全局性的停产，发生燃烧与爆炸事故等，所造成的损失与危害更加惊人。许多金属制成的化工设备、飞机、汽车和轮船，其制造費用远远地超过了材料的本身价值。

腐蚀给各国的国民经济所造成的损失是巨大的，但是长期以来，人们对此并没有充分的认识。直到近40年来，许多国家相继对腐蚀造成的损失作了科学的调查和计算，结果（见表1）使人大为震惊，腐蚀所造成的直接的经济损失竟然占国民生产总值的1~4%之多！

表1 某些国家腐蚀损失统计

国 别	年 分	腐蚀损失金额 (亿美元)	占国民生产总值 (%)
美 国	1975	700	4.2
	1982	1260	—
英 国	1969	32	3.5
	1970	89	3.5
加 拿 大	1969	10	3.0
苏 联	1967	67	2.0
日 本	1976	92	1.8
捷 克	1975	—	1.73
澳大利亚	1973	5.6	1.5
联邦德国	1968	60	—
瑞 典	1975	2.5	—
芬 兰	1965	0.47~0.62	—

腐蚀还造成地球上有限资源的浪费和能源的损失，酿成恶性事故，阻碍新兴工业部门及科学技术的发展。据估计，利用人类现有的科学技术与腐蚀科学的知识，可以把上述的腐蚀造成的损失减少四分之一左右。可见开展腐蚀科学与工程学的研究会带来巨大的经济效益。

§3 腐蚀与防护学科的任务

金属的腐蚀是个化学过程，是发生在金属表面与介质之间的化学或电化学反应过程。腐蚀与防护专业是个跨学科

的专业，它的发展是化学、物理、冶金、力学、电气、机械和统计等各领域的科学家及工程师们共同努力的结果。

腐蚀与防护学科的任务是运用现代科学与技术，研究金属腐蚀的发生与发展的规律，经济而又有效地防止或控制腐蚀危害。腐蚀工作者为了有效地解决各种腐蚀问题，必须掌握腐蚀理论及实验方法，熟悉材料的物理、化学、机械、冶金、加工工艺性能及其生产、供应与价格情况，熟悉有关环境的腐蚀特性以及防腐技术，掌握有关的设计知识，此外还应具有一定的宣传与组织才能。从事腐蚀与防护的工作人员，不应受过去所学专业知识的限制，而必须勇于跨越学科界线，学习新的知识，作出更大贡献。

§4 腐蚀的分类

金属腐蚀有各种不同的分类方法。根据腐蚀过程的不同，可以把腐蚀分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。

(一)化学腐蚀

化学腐蚀是金属与环境介质直接发生化学作用而产生的损坏，在腐蚀过程中没有电流的生成。例如，金属在高温空气中和干燥氯气中的氧化以及在非电解质溶液中所受到的腐蚀。引起化学腐蚀的介质不能导电。

(二)电化学腐蚀

电化学腐蚀是金属在介质中由于发生电化学作用而引起的损坏，在腐蚀过程中有电流产生。引起电化学腐蚀的介质都能使电流通过。例如，金属在电解质溶液中，在熔盐中，在潮湿的空气和土壤中都可能发生电化学腐蚀。

与化学腐蚀不同，电化学腐蚀的过程可以分为两个相互独立而又同时进行的阴极过程与阳极过程。电化学腐蚀更为

普遍与常见。

按照金属腐蚀破坏的形态可把金属腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀。

(一)全面腐蚀

腐蚀分布在整个金属表面上叫作全面腐蚀。全面腐蚀可以是各处腐蚀程度相同的均匀腐蚀，也可以是腐蚀程度不同的非均匀腐蚀。例如，铁、锌、铝和铅等在强酸中的腐蚀属于全面腐蚀。

(二)局部腐蚀

腐蚀主要集中在金属表面的某一区域叫作局部腐蚀。金属发生局部腐蚀时，尽管金属的腐蚀量不如全面腐蚀大，但是由于金属的局部快速破坏，使设备报废或爆炸，因此局部腐蚀比全面腐蚀危害更大。

局部腐蚀的形态多种多样，可以发生孔蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀破裂等等，在本书第二章中将分别讨论这些腐蚀形态。

按照腐蚀的环境，可以把金属的腐蚀分别称为大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀、酸碱盐的腐蚀等等。本书的第三章将分别讨论各种环境对金属的腐蚀性。

此外，还有人主张把腐蚀按高温与低温、干与湿来分类。

表示金属材料耐蚀性或腐蚀快慢有多种多样的方法。均匀腐蚀速度常用单位时间内单位面积的腐蚀量〔单位是 $g/(m^2 \cdot h)$ 〕或单位时间的腐蚀深度（我国常用 mm/a ① 为单位）表示。局部腐蚀一般不能用这种方法来表示。

本书出现的酸液浓度，除特别注明外，一律为重量百分浓度。

① a 表示年， mm/a 表示每年腐蚀的深度的毫米数。

第一单元 金属腐蚀的基本原理

第一章 化学腐蚀和电化学腐蚀

金属的腐蚀是如何产生的呢？主要是由于金属与环境介质发生了化学反应和电化学反应，即发生了化学腐蚀和电化学腐蚀。本章将简要阐述这两类腐蚀的可能性、机理与一般规律，讨论阻滞腐蚀的基本原理与途径。掌握这些基本内容是学习本书与深入研究腐蚀的重要基础。

§1-1 金属的表面膜

众所周知，金属有活泼与不活泼之分。活泼金属在空气里或在某些环境中容易受到腐蚀，即金属原子失去电子变成离子，生成各种“锈”。有趣的是，某些活泼金属（譬如铝、铬等）却可以在这样的环境中较稳定地存在，变得“不活泼”了。原来由于某些活泼的金属在氧或某些氧化剂的作用下，会在表面上生成一层肉眼难以发现的“表面膜”。这种膜薄而致密，孔隙少，可以把金属和腐蚀性介质（例如水和空气等）隔离开。例如铝在空气中很容易生成一层致密的 Al_2O_3 ，铬镍不锈钢在空气中容易生成 Cr_2O_3 的保护膜，因此它们在大气中和某些环境里“不锈”。银在碘蒸气中会生成一层黄色或浅绿色的或红褐色的 AgI 薄膜，以阻止碘对银的进一步腐蚀。由此可见，不同的金属在各种不同的介质中，可能生成不同的表面保护膜。表面膜可以是氧化物，也可以

是其它类型的化合物。这一层由腐蚀产物所组成的，能把金属表面和腐蚀环境隔离开，从而降低金属的腐蚀速度的薄膜被称为金属表面保护膜。生成金属表面保护膜的可能性取决于材料与环境的组合。

显然，并不是所有的金属表面膜都具有保护金属的作用，而只有具备下述条件的表面膜才有保护金属的性能：

1. 膜要完整地覆盖于金属的全部表面 只有当金属表面上所生成的化合物的体积略大于它所消耗的金属原子的体积，该化合物才足以覆盖金属的整个表面。反之，所生成的膜不能把金属表面完全覆盖起来，也就没有保护性。

如果假设金属表面氧化物的分子体积为 V_o ，金属原子的体积为 V_M ，则

$$V_o = \frac{M}{\rho_{\text{氧}}} \quad (1-1)$$

$$V_M = \frac{AX}{\rho_{\text{金}}} \quad (1-2)$$

式中 M ——氧化物的分子质量；

$\rho_{\text{氧}}$ ——氧化物的密度；

$\rho_{\text{金}}$ ——金属的密度；

A ——金属的原子质量；

X ——在一个分子的金属氧化物中所含金属原子数。

因此

$$\frac{V_o}{V_M} = \frac{M\rho_{\text{金}}}{X A \rho_{\text{氧}}} \quad (1-3)$$

据认为，金属的表面膜具有较好保护作用的大致条件是

$$1 < \frac{M\rho_{\text{金}}}{X A \rho_{\text{氧}}} < 2.5 \sim 3 \quad (1-4)$$

膜要完整地覆盖于金属表面，膜的分子还应是不挥发的。膜在金属所在的环境中应是稳定的，不被分解或溶解。

2. 膜与基体金属的结合要牢，不容易剥落。为此，膜要有一定的强度和塑性，与金属的热膨胀系数要相近。在受到一定的冲击和温度变化时，不致于剥落。膜的內应力不应过大，否则膜不会稳定地附着在金属表面上。由公式(1-4)可知，钨的 $\frac{M\rho_{\text{金}}}{\bar{X}A\rho_{\text{氧}}} > 3$ ，表面膜分子相互挤压，膜内应力太大，变脆，容易受到损坏。因此， WO_3 对钨没有良好的保护作用。图1-1是表面膜受拉应力与压应力的示意图。

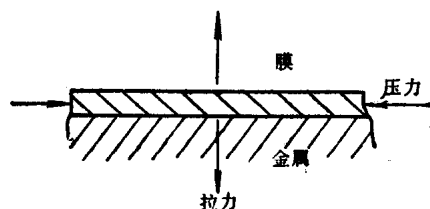


图1-1 表面膜内应力示意图

3. 膜对在其中扩散的物质应具有较大的阻力。即它能阻碍金属阳离子向外扩散及介质中的分子、原子或离子向里扩散。否则，尽管有膜存在，腐蚀仍将继续。

§1-2 化学腐蚀的机理

当金属与非电解质相接触时，介质中的分子（例如 O_2 、 Cl_2 等）被金属表面所吸附，并分解为原子，然后与金属原子化合，生成腐蚀产物。反应式：



式中 Me——金属原子；