

主 编 刘秀晨 安成强  
副主编 崔作兴 吴 伟

# 金属 腐蚀学

国防工业出版社

National Defence Industry Press

<http://www.ndip.com.cn>

# 金属腐蚀学

TG 17  
L75

主 编 刘秀晨 安成强  
副主编 崔作兴 吴 伟

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书较系统地叙述了金属腐蚀的基本规律和作用机理,腐蚀控制原理,以及防蚀技术。

全书共 10 章,分别介绍了腐蚀热力学、动力学等金属电化学腐蚀基本理论;析氢腐蚀、吸氧腐蚀、金属的钝化等典型的阴、阳极过程;各种形式的局部腐蚀,如电偶腐蚀、点蚀、晶间腐蚀、应力作用下的腐蚀等;在自然环境中金属的腐蚀;金属的高温腐蚀;并讨论介绍了金属腐蚀的防护措施及防腐蚀设计。

本书可作为高等院校应用化学、材料专业学生的教科书,也可作为化工、材料、冶金、机械方面相关专业学生和工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

金属腐蚀学/刘秀晨,安成强主编. —北京:国防工业出版社,2002.9

ISBN 7-118-02931-9

I. 金... II ①刘...②安... III. 腐蚀  
IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 055943 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

涿中印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 850×1168 1/32 印张 10 $\frac{3}{4}$  278 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000 册 定价:17.00 元

---

(本书如有印装错误,我社负责调换)

# 前 言

本书作为应用化学专业电化学工程方向本科生必修课教材,是为适应学科、专业结构调整及培养全面型高素质人才的需要,经过多年的教学经验,在本、专科学生所使用的金属腐蚀学教材的基础上精心编写而成的。

本书较系统地、由浅入深地阐述了金属腐蚀与防护的基本理论,注重理论与应用的统一,力求反映出近年来在腐蚀理论与防护方面的新进展。为了培养学生分析和解决实际问题的能力,在每章后均附有习题及思考题,以便加深对书中内容的理解,达到举一反三的目的。本书理论系统,内容翔实,实用性较强。

本书第1章由吴伟同志编写,第2章、第3章、第4章、第5章、第9章由刘秀晨同志编写,第6章、第10章由安成强同志编写,第7章、第8章由崔作兴同志编写。全书由刘秀晨、安成强同志任主编,崔作兴、吴伟同志任副主编。

由于编者的水平所限,书中难免存在疏漏及不妥之处,敬请读者给予批评指正,以便完善、修订。

编 者

2002年8月

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 腐蚀的基本概念 .....	1
1.2 研究金属腐蚀的重要意义 .....	2
1.3 腐蚀科学技术的发展简史 .....	5
1.4 腐蚀的分类 .....	6
1.4.1 腐蚀的分类方法 .....	6
1.4.2 按腐蚀环境分类 .....	7
1.4.3 按腐蚀机理分类 .....	8
1.4.4 按腐蚀形态分类.....	10
1.5 金属腐蚀速度的表示法.....	12
1.5.1 失重法和增重法.....	12
1.5.2 深度法.....	13
1.5.3 以电流密度表示腐蚀速度.....	14
思考题 .....	16
习题 .....	16
<b>第 2 章 腐蚀热力学</b> .....	17
2.1 腐蚀倾向的热力学判据.....	17
2.2 电化学腐蚀倾向的判断和电动序.....	21
2.3 电位—pH 图 .....	28
2.3.1 电位—pH 图原理 .....	28
2.3.2 电位—pH 图的绘制 .....	30
2.3.3 电位—pH 图的应用 .....	35
2.3.4 理论电位—pH 图的局限性 .....	37
2.4 腐蚀电池及其工作历程.....	38
2.4.1 电化学腐蚀现象与腐蚀电池.....	38

2.4.2	金属腐蚀的电化学历程·····	41
2.4.3	电化学腐蚀的次生过程·····	43
2.5	腐蚀电池的类型·····	44
2.5.1	宏观腐蚀电池·····	44
2.5.2	微观腐蚀电池·····	46
2.5.3	亚微观腐蚀电池·····	49
思考题	·····	49
习题	·····	50
<b>第3章</b>	<b>电化学腐蚀动力学</b> ·····	<b>54</b>
3.1	腐蚀电池的电极过程·····	54
3.1.1	阳极过程·····	54
3.1.2	阴极过程·····	56
3.2	腐蚀速度与极化作用·····	58
3.2.1	腐蚀电池的极化现象·····	59
3.2.2	阳极极化·····	60
3.2.3	阴极极化·····	61
3.3	腐蚀极化图及混合电位理论·····	62
3.3.1	腐蚀极化图·····	62
3.3.2	混合电位理论·····	64
3.3.3	腐蚀极化图的应用·····	64
3.3.4	腐蚀极化图的实验测定·····	71
3.4	活化极化控制下的腐蚀动力学方程式·····	73
3.4.1	单电极反应的电化学极化方程式·····	74
3.4.2	活化极化控制下的腐蚀速度表达式·····	77
3.4.3	活化极化控制下腐蚀金属的极化曲线·····	80
3.5	浓差极化控制下的腐蚀动力学方程式·····	82
3.5.1	稳态扩散方程式·····	82
3.5.2	浓差极化控制下的腐蚀速度表达式·····	84
3.5.3	浓差极化控制下腐蚀金属的极化曲线·····	85
3.6	混合电位理论的应用·····	86

3.6.1	腐蚀电位	86
3.6.2	多种阴极去极化反应的腐蚀行为	88
3.6.3	多电极体系的腐蚀行为	90
3.6.4	差异效应	92
	思考题	95
	习题	96
<b>第4章</b>	<b>析氢腐蚀与吸氧腐蚀</b>	<b>99</b>
4.1	析氢腐蚀	99
4.1.1	析氢腐蚀的必要条件	99
4.1.2	析氢过电位	100
4.1.3	析氢腐蚀的控制过程	105
4.1.4	减小析氢腐蚀的途径	107
4.2	吸氧腐蚀	108
4.2.1	吸氧腐蚀的必要条件	108
4.2.2	氧的阴极还原过程及其过电位	109
4.2.3	吸氧腐蚀的控制过程及特点	113
4.2.4	影响吸氧腐蚀的因素	114
4.2.5	析氢腐蚀与吸氧腐蚀的比较	117
	思考题	118
	习题	119
<b>第5章</b>	<b>金属的钝化</b>	<b>120</b>
5.1	钝化现象与阳极钝化	120
5.1.1	钝化现象	120
5.1.2	阳极钝化	121
5.2	金属的自钝化	125
5.3	钝化理论	130
5.3.1	成相膜理论	131
5.3.2	吸附理论	133
5.3.3	两种理论比较	134
	思考题	135

习题	136
<b>第 6 章 局部腐蚀</b>	<b>138</b>
6.1 局部腐蚀与全面腐蚀的比较	138
6.2 电偶腐蚀	140
6.2.1 电偶腐蚀的推动力与电偶序	141
6.2.2 电偶电流与电偶腐蚀效应	144
6.2.3 影响电偶腐蚀的因素	146
6.2.4 控制电偶腐蚀的措施	149
6.3 点蚀	150
6.3.1 点蚀的形貌特征及产生条件	150
6.3.2 点蚀的电化学特性	151
6.3.3 点蚀机理	154
6.3.4 影响点蚀的因素和防止措施	156
6.4 缝隙腐蚀	159
6.4.1 缝隙腐蚀产生的条件	159
6.4.2 缝隙腐蚀机理	160
6.4.3 缝隙腐蚀与点蚀的比较	162
6.4.4 影响因素及防止措施	162
6.5 丝状腐蚀	164
6.5.1 丝状腐蚀特征	164
6.5.2 丝状腐蚀机理	166
6.5.3 影响因素和防止措施	167
6.6 晶间腐蚀	167
6.6.1 晶间腐蚀的形态及产生条件	167
6.6.2 晶间腐蚀机理	169
6.6.3 焊缝腐蚀和刀线腐蚀	173
6.7 选择性腐蚀	175
6.7.1 黄铜脱锌	175
6.7.2 石墨化腐蚀	177
思考题	178



习题	179
<b>第7章 应力作用下的腐蚀</b>	<b>180</b>
7.1 应力腐蚀断裂	180
7.1.1 应力腐蚀断裂产生的条件及特征	180
7.1.2 应力腐蚀断裂机理	184
7.1.3 防止应力腐蚀断裂的措施	190
7.2 金属的氢脆和氢损伤	191
7.2.1 氢的来源及在金属中的存在形式	192
7.2.2 氢的传输	193
7.2.3 氢脆和氢损伤的类型	195
7.2.4 氢脆机理	200
7.2.5 减小氢脆敏感性的途径	203
7.3 腐蚀疲劳	205
7.4 磨损腐蚀	210
思考题	215
习题	216
<b>第8章 金属在自然环境中的腐蚀</b>	<b>218</b>
8.1 大气腐蚀	218
8.1.1 大气腐蚀类型	219
8.1.2 大气腐蚀过程和机理	221
8.1.3 影响大气腐蚀的主要因素	233
8.1.4 防止大气腐蚀的措施	241
8.2 海水腐蚀	243
8.2.1 海水腐蚀的特征	243
8.2.2 影响海水腐蚀的因素	245
8.2.3 防止海水腐蚀的措施	247
8.3 土壤腐蚀	249
8.3.1 土壤腐蚀的电极过程及控制因素	249
8.3.2 土壤腐蚀的类型	251
8.3.3 土壤腐蚀的影响因素及防止措施	253

思考题	255
习题	256
<b>第9章 高温腐蚀</b>	257
9.1 高温腐蚀的分类和重要意义	257
9.1.1 高温腐蚀的分类	257
9.1.2 研究高温腐蚀的重要意义	258
9.2 金属高温氧化的热力学判据	259
9.2.1 高温氧化的可能性与方向性	259
9.2.2 金属氧化物的高温稳定性	261
9.3 金属氧化膜的结构和性质	262
9.3.1 金属氧化膜的结构类型	262
9.3.2 金属氧化膜的晶体结构	266
9.3.3 金属氧化膜的完整性和保护性	267
9.4 金属氧化的动力学和机理	269
9.4.1 金属高温氧化的基本过程	269
9.4.2 金属氧化的动力学规律	270
9.4.3 金属氧化机理	273
9.5 影响金属氧化速度的因素	281
9.5.1 温度的影响	281
9.5.2 氧压的影响	281
9.5.3 气体介质的影响	283
9.6 合金的氧化	284
9.6.1 合金氧化的特点和类型	284
9.6.2 提高合金抗氧化的可能途径	288
9.6.3 铁和耐热合金钢的抗氧化性能	292
9.6.4 镍基高温合金的抗氧化性	294
思考题	297
习题	297
<b>第10章 腐蚀控制方法</b>	299
10.1 正确选用金属材料 and 合理设计金属结构	299

10.1.1	正确选用金属材料和加工工艺	299
10.1.2	合理设计金属结构	300
10.2	缓蚀剂	301
10.2.1	概述	301
10.2.2	缓蚀剂的分类	302
10.2.3	缓蚀剂的作用机理	305
10.2.4	缓蚀剂的选择和应用	313
10.3	电化学保护	315
10.3.1	阴极保护	315
10.3.2	阳极保护	320
10.4	表面保护覆盖层	322
10.4.1	金属覆盖层	322
10.4.2	非金属覆盖层	325
	思考题	328
	习题	328
	参考文献	330

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 腐蚀的基本概念

金属腐蚀学是研究金属材料在其周围环境作用下发生破坏以及如何减缓或防止这种破坏的一门科学。众所周知,金属材料是应用广泛的工程材料,但在使用过程中,它们将受到不同形式的直接的或间接的破坏。其中最重要、最常见的破坏形式是断裂、磨损和腐蚀。这三种主要的破坏形式已分别发展成为三个独立的边缘性学科。

断裂是指金属构件受力超过其弹性极限、塑性极限而发生的破坏。可从不同角度分为脆性断裂、塑性断裂、沿晶断裂、穿晶断裂、机械断裂等等。断裂的结果,使构件失效,但金属材料本身还可重新熔炼再用。

磨损是指金属表面与其相接触的物体或与其周围环境发生相对运动,因摩擦而产生的损耗或破坏。它是个渐变过程。有时磨损了的零件还可修复。例如,用电刷镀可修复轻微磨损的轴。

腐蚀是指金属在其周围环境的作用下引起的破坏或变质现象。从不同角度,曾对腐蚀下过不同的定义,例如:

- (1) “材料因与环境反应而引起的损坏或变质”;
- (2) “除了单纯机械破坏之外的一切破坏”;
- (3) “冶金的逆过程”;
- (4) “材料与环境的有害反应”。

定义(1)和(2)用于区别单纯的机械破坏,如机械断裂和磨损,但包括应力腐蚀断裂、氢致滞后断裂和磨蚀等。定义(3)说明腐蚀

产物接近于冶炼该金属的矿石的组成,说明腐蚀过程在热力学上的自发性。定义(4)说明,某些情况下腐蚀还未严重到使材料破坏的程度,但却足以降低材料的使用性能,引起麻烦并造成损失,如金属失泽或变色等锈蚀现象。

以上这些定义,除(3)外,实际上包括了金属和非金属在内的所有材料。的确,非金属也存在腐蚀问题,例如砖石的风化,木材的腐烂,油漆、塑料和橡胶的老化等都是腐蚀问题,同样需要研究和解决。由于金属和非金属材料在腐蚀原理上差别很大,本教材只涉及金属腐蚀问题。考虑到金属腐蚀的本质,通常把金属腐蚀定义为:金属与周围环境(介质)之间发生化学或电化学反应而引起的破坏或变质。就是说,金属腐蚀发生在金属与介质间的界面上。由于金属与介质间发生化学或电化学反应,使金属转变为氧化(离子)状态。可见,金属及其环境所构成的腐蚀体系以及该体系中发生的化学和电化学反应就是金属腐蚀学的主要研究对象。

金属腐蚀学是在金属学、金属物理、物理化学、电化学、力学等学科基础上发展起来的一门综合性边缘学科。学习和研究金属腐蚀学的主要目的和内容在于:

(1) 研究和了解金属材料与环境介质作用的普遍规律。不但要从热力学方面研究金属腐蚀进行的可能性,更重要的是从动力学方面研究腐蚀进行的速度和机理。

(2) 研究和了解金属在各种条件下发生的原因以及控制或防止金属腐蚀的各种措施。

(3) 研究和掌握金属腐蚀速度的测试方法和技术,制定腐蚀评定方法和防护措施的各种标准,发展腐蚀的现场监控技术等。

## 1.2 研究金属腐蚀的重要意义

金属腐蚀遍及国民经济和国防建设各个领域,危害十分严重。首先,腐蚀会造成重大的直接或间接的经济损失。据工业发达国

家的统计,因腐蚀造成的经济损失约占当年国民经济生产总值的1.5%~4.2%。美国国会1978年发表的数字表明,1975年美国因腐蚀造成的经济损失约700亿美元,为美国当年生产总值的4.2%。我国尚未进行全国性的腐蚀损失调查,但据1981年国家科委腐蚀科学学科组第三分组对全国10家化工企业的腐蚀损失调查表明,1980年这些企业因腐蚀造成的经济损失约为其当年生产产值的3.9%。

其次,金属腐蚀,特别是应力腐蚀和腐蚀疲劳,往往会造成灾难性重大事故,危及人身安全。例如,1965年3月美国一输油管因应力腐蚀破裂而着火,造成17人死亡。1980年3月北海油田一采油平台发生腐蚀疲劳破坏,致使123人丧生。1985年8月12日,日本一架波音747客机因应力腐蚀断裂而坠毁,死亡500余人。

再者,腐蚀不但损耗大量金属,而且浪费了大量能源。据统计每年因腐蚀要损耗10%~20%的金属。若以我国1986年年产粗钢5000万吨计,取下限10%,则每年也要有500万吨粗钢被腐蚀掉。这比宝山钢厂一期工程的年产钢量还要多75%。何况生产这500万吨钢所用的能源和其他材料以及人力也浪费掉了。

另外,石油、化工、农药等工业生产中,因腐蚀所造成的设备跑、冒、滴、漏,不但造成经济损失,还可能使有毒物质泄漏,造成环境污染,危及人民健康。

同时,腐蚀还可能成为生产发展和科技进步的障碍。例如,法国的拉克气田1951年因设备发生 $H_2S$ 应力腐蚀开裂得不到解决,不得不推迟到1957年才全面开发。美国的阿波罗登月飞船贮存 $N_2O_4$ 的高压容器曾发生应力腐蚀破裂,若不是及时研究出加入0.6%NO解决这一问题,登月计划将会推迟若干年。

现在以航空喷气发动机为例,看一看腐蚀防护问题的重要性。飞机发动机在使用过程中会受到各种腐蚀。例如,铝合金叶片的剥蚀;不锈钢叶片的点蚀;涡轮盘槽底的腐蚀疲劳裂纹以及导向叶片的烧蚀等等。因为发动机使用或存放过程中会遇到各种腐蚀条

件。例如,低空飞行的军用飞机或海军飞机,进入发动机的潮湿空气中含有一定量的盐分。这种空气经压气机压缩后,温度可达 $600^{\circ}\text{C}$ 。发动机中燃料燃烧后可产生 $\text{SO}_2$ ,被燃烧产物及各种盐分污染的,最后达 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1350^{\circ}\text{C}$ 的高温气体,高速地通过燃气涡轮。虽然经过巧妙地设计使定子叶片和涡轮叶片冷却,将表面温度限制在大约 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下,但叶片受到的很高的离心应力是不可避免的,特别在启动和停车期间会造成很大的加速度和高应力。上述这些腐蚀条件,必将使发动机零部件遭到高温氧化、热腐蚀、磨蚀和各种电化学腐蚀的联合作用。因此发动机必须进行精心设计,合理选材并进行表面防护;否则,生产出的发动机无法正常工作,或者寿命很短。因腐蚀所造成的零部件的更换或重大事故,都会给国家经济和人民的生命财产带来重大损失。

例如,英国早期的 Conway 发动机的铝转子叶片,常因晶间腐蚀和点蚀导致叶片根部产生应力集中而断裂。更换损坏的低压压气机约需 29000 英镑(见表 1-1)。把飞机送回基地,租用替代飞机,连同乘客赔偿费及营业损失在内,每次飞机失效事故,公司需多花 11000 英镑。由于这种设计使叶片根部产生很高的疲劳应力,加上腐蚀坑的产生而导致断裂失效。但这之前并未发现腐蚀坑有如此大的危害性。因此,通常所用的铬酸盐钝化在这种情况下是不合适的。为此,将所有未发生点蚀的叶片用化学法清洗,并用刚玉( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 砂子进行喷砂,以除去腐蚀产物以及铬酸盐钝化膜中陷入的氯离子。延长喷砂(喷丸)处理时间,以提高表面疲劳强度。然后将叶片在铬酸中进行阳极氧化处理。这样得到的氧化膜的耐蚀性比只进行铬酸盐钝化要高得多。最后再喷涂有机硅环氧漆。叶片进行这样改进后的表面防护,每台发动机只增加成本费 250 英镑;却可使压气机叶片的寿命延长到原来的 3 倍以上。可见,这 250 英镑的附加成本费,可以避免每台 39500 英镑的巨大损失,无疑是非常合算的。但有趣的是,由于当时还没有如表 1-1 所示的屡次断裂事故造成巨大损失的报道,这些投资很小而可得到很大改进的防护措施,当时竟未被采纳。

表 1-1 早期设计的 18 台 RR Conway 发动机的压气机叶片  
断裂导致的平均损失费

项 目	金额/英镑
零件更换费	20000
劳务成本费	8500
运营损失及附加费	11000
合计每台损失费	39500

### 1.3 腐蚀科学技术的发展简史

可以毫不夸张地说,人类有效地利用金属的历史,就是与金属腐蚀作斗争的历史。我国早在商代就冶炼出了青铜,即用锡改善了铜的耐蚀性。从出土的春秋战国时代的武器、秦始皇时代的青钢剑和大量的箭镞来看,有的迄今毫无锈蚀,经鉴定,这些箭镞表面上有一层含铬的氧化物层;而基体中并不含铬。很可能这种表面保护层是用铬的化合物人工氧化并经高温处理得到的。这在两千年前创造的与现代铬酸盐钝化相似的防护技术,不能不说是中国文明史上的一个奇迹。

金属腐蚀防护的历史虽然悠久,但长期处于经验性阶段。到了 18 世纪中叶以后,才陆续出现对腐蚀现象的研究和解释。其中,罗蒙诺索夫于 1748 年解释了金属的氧化现象。1790 年凯依尔描述了铁在硝酸中的钝化现象。1830 年德·拉·里夫提出了金属腐蚀的微电池概念。1833 年—1834 年间法拉第提出了电解定律。这些对腐蚀科学的进一步发展具有重要意义。

但是,金属腐蚀作为一门独立的学科则是从 20 世纪初才逐渐形成的。20 世纪以来,由于石油、化工等工业的蓬勃发展,促进了腐蚀理论和耐蚀材料的研究和应用。经过许多电化学家和金属学家们的辛勤努力,进行了大量深入而系统的研究,逐步确定了金属腐蚀和氧化的基本规律,奠定了腐蚀理论基础。其中做出重大贡献的科学家有:英国的埃文思、霍尔,美国的尤利格、方坦纳,德国的豪飞、瓦格纳,比利时的布拜,苏联的阿基莫夫、弗鲁姆金和托马



晓夫等。

20世纪50年代以来,金属腐蚀已发展成为一门独立的综合性边缘学科。近30多年来,随着现代工业的迅速发展,使原来大量使用的高强度钢和高强度合金构件不断出现严重的腐蚀问题,从而促使许多相关学科(如现代电化学、固体物理学、断裂力学、材料科学、工程学、微生物学等)的学者们对腐蚀问题进行综合研究,并形成了许多边缘腐蚀学科分支,如腐蚀电化学、腐蚀金属学、腐蚀工程力学、生物腐蚀学和防护系统工程等。

我国的腐蚀与防护的科技研究工作在新中国成立之后得到很大发展。早在建国初期,国家科学技术委员会在机械科学学科组内成立了腐蚀与防护分组。1958年以后我国一些高等院校建立了腐蚀防护专业,开展了有关教学和科研工作。1961年,为了加强腐蚀与防护学科的研究工作,国家科学技术委员会决定在科委直接领导下单独成立国家腐蚀科学学科组。曾多次召开全国性腐蚀与防护学科的学术会议,制定了全国的腐蚀科学发展规划,使中国的腐蚀科学技术工作得到了很大的发展。1978年12月国家科学技术委员会重新恢复了腐蚀科学学科组的工作。1979年12月成立了中国腐蚀与防护学会。从此,我国的腐蚀与防护科学工作走上了发展的新历程。经过广大腐蚀与防护科技工作者的辛勤努力,现在我国已初步解决了在石油天然气开发、石油化工、化学工业、船舶制造、航空航天、核能等现代工业中的腐蚀问题,研制出了许多耐蚀金属和非金属材料,基本上满足了工业生产发展的需要,为发展国民经济和增强国防建设做出了贡献,并培养出了一支有一定造诣的腐蚀防护科技队伍。

## 1.4 腐蚀的分类

### 1.4.1 腐蚀的分类方法

由于腐蚀领域广而且多种多样,因此有不同的分类方法。最常见的是从下列不同角度分类: