

金属腐蚀与防护

JINSHU FUSHI YU FANGHU

(第2版)

赵麦群 何毓阳 编著



国外借



国防工业出版社

National Defense Industry Press

内容简介

金属腐蚀与防护

(第2版)

赵麦群 何毓阳 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书共分9章,主要内容包括电化学腐蚀热力学、双电层理论、电化学腐蚀动力学、金属的常见腐蚀形态及防护措施、金属在工程介质中的腐蚀、耐腐蚀金属材料、腐蚀的防护等。

本书是在2002年第1版的基础上根据教学改革以及课程内容更新的需要,对每章内容进行了调整、扩充,对第1版中存在的错误进行了纠正,并在每章后附有思考题和习题,以便学生巩固所学理论知识和锻炼分析问题与解决问题的能力。本书适用学时为24~48学时。

本书适合作为高等院校材料科学与工程、材料化学专业必修教材,以及材料成型与控制、材料物理等专业选修教材,亦可供相关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属腐蚀与防护 / 赵麦群, 何毓阳编著. —2版.

—北京: 国防工业出版社, 2019.5

ISBN 978-7-118-11310-5

I. ①金… II. ①赵… ②何… III. ①腐蚀 IV. ①TG17

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第159689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100048)

三河市天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 18 字数 410 千字

2019年5月第2版第1次印刷 印数 1—4000册 定价 48.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

前 言

“金属腐蚀与防护”是材料科学与工程、材料化学专业学生的一门必修课程,是材料成型与控制、材料物理等专业学生的一门选修课程,其目的是使学生掌握金属材料腐蚀与防护原理,解决工程实际中金属材料腐蚀与防护问题。

金属材料腐蚀是一个普遍的问题,存在于国民经济各个领域。腐蚀弱化金属材料的力学性能和物理、化学性能,引发重大事故,是材料科学领域中的重要研究课题。然而,腐蚀与防护原理比较复杂,它涉及冶金学、化学、电化学、物理化学、金属工艺学、高分子物理学和高分子化学等学科,加上金属材料具体腐蚀形态及防护方法的多样性和复杂性,要掌握这门专业知识和理论,必须学习相关学科的理论 and 腐蚀与防护自身的理论。目前,鉴于材料专业学生知识面宽而浅的特点,为便于其他专业学生选修,本书尽可能系统地阐述金属腐蚀和防护的原理,并将所涉及的其他学科的知识给予恰当的说明。本书参照国内外的相关资料和教材,考虑材料专业的学生知识特点和将来工作的需要,本着由浅入深、通俗易懂、理论联系实际、便于自学的原则编写。为了体现理工科学生理论与实际结合紧密的特点,书中列举了大量的金属材料腐蚀与防护实例,以便于学生用所学知识很好地解决工程实际问题。因此,本书既可作为金属材料专业的教材,也可供工程技术人员的参考。

《金属腐蚀与防护》第1版于2002年由国防工业出版社出版,并得到许多高等院校的认可,先后进行了6次印刷。由于课程内容更新的需要,对本书每章内容进行了调整、扩充,对第1版中存在的问题进行了纠正,并附有思考题和习题,以便学生巩固所学理论知识和锻炼分析问题与解决问题的能力。本书适用学时为24~48学时。

全书共分9章,其中第0、1、2、3、5、7章由赵麦群编写,第4、6、8章由何毓阳编写。本书在编写过程中,冯拉俊、张颖提供了很大帮助,同时引用了国内外许多学者的资料和研究成果,在此一并表示诚挚的谢意。

限于作者的学术水平,书中的论述远非完备,书中难免存在不妥之处,恳请读者指正。

编者

2018年11月

目 录

第0章 绪论	1
0.1 金属腐蚀与防护的重要性	1
0.2 金属材料腐蚀的分类	2
0.3 腐蚀与防护的历史	3
0.4 电化学保护的历史	7
0.5 本书的内容	10
思考题	11
第1章 电化学腐蚀热力学	12
1.1 电池过程	12
1.1.1 原电池	12
1.1.2 腐蚀原电池	13
1.1.3 腐蚀原电池的化学反应及理论	14
1.1.4 腐蚀的次生过程	15
1.1.5 宏观电池与微观电池	15
1.1.6 化学腐蚀与电化学腐蚀的比较	17
1.2 电化学位	17
1.2.1 化学位	17
1.2.2 化学平衡的条件	18
1.2.3 电化学位	19
1.3 电极电位	21
1.3.1 绝对电极电位	21
1.3.2 参比电极与平衡电极电位	23
1.3.3 稳态电位(非平衡电位)	26
1.3.4 能斯特方程	27
1.4 金属电化学腐蚀倾向的判断	29
1.5 电极	31
1.5.1 单电极	32
1.5.2 多重电极	34
1.6 $E-pH$ 图及应用	34
1.6.1 $E-pH$ 图简介	34
1.6.2 $E-pH$ 图的应用	40
1.6.3 应用 $E-pH$ 图的局限性	43

思考题	43
习题	44
第2章 双电层理论	46
2.1 界面与相际	46
2.2 双电层的形成	47
2.2.1 离子双电层的形成	47
2.2.2 溶剂极性分子在相界面竞争吸附的双电层	48
2.2.3 溶液中无机阴离子特征吸附双电层	49
2.2.4 氧电极和氢电极的双电层	49
2.2.5 双电层可能达到的最大场强	50
2.3 双电层结构	51
2.3.1 紧密双电层模型	51
2.3.2 分散型模型	51
2.3.3 紧密-分散层模型	52
2.4 特征吸附对界面参数的影响	53
2.4.1 具有特征吸附的物质	53
2.4.2 发生特征吸附的原因	53
2.4.3 考虑特征吸附后的双电层结构	53
2.5 双电层与动电位	55
2.5.1 Gouy-Chapman 扩散型双电层的数学描述	56
2.5.2 斯特恩对扩散型双电层的发展	58
2.5.3 动电现象	59
思考题	63
第3章 电化学腐蚀动力学	65
3.1 极化	65
3.1.1 极化现象	66
3.1.2 产生极化的原因	66
3.1.3 极化的规律	67
3.1.4 极化曲线	69
3.1.5 塔菲尔关系	69
3.1.6 典型的阳极极化曲线	70
3.1.7 极化曲线的测量	71
3.2 典型极化形式与表达式	72
3.2.1 活化极化	72
3.2.2 浓差极化	73
3.2.3 混合极化	75
3.2.4 电阻极化	76
3.3 共轭体系与腐蚀电位	76
3.4 活化极化控制的腐蚀体系	78

3.4.1	活化控制体系的腐蚀速率与腐蚀电位	78
3.4.2	活化控制腐蚀体系的极化曲线	81
3.4.3	活化控制腐蚀体系的极化公式	82
3.5	实测极化曲线与理想极化曲线及其相互关系	83
3.5.1	实测极化曲线	83
3.5.2	理想极化曲线	84
3.5.3	实测极化曲线与理想极化曲线的关系	84
3.5.4	用实测极化曲线绘制理想极化曲线	85
3.6	腐蚀极化图及应用	86
3.6.1	腐蚀极化图	86
3.6.2	腐蚀的控制因素	87
3.6.3	腐蚀极化图的应用	88
3.7	金属的去极化	90
3.7.1	阳极去极化	90
3.7.2	阴极去极化	90
3.8	析氢腐蚀	91
3.8.1	析氢腐蚀的条件	91
3.8.2	析氢腐蚀过程中的析氢形式	92
3.8.3	析氢反应的步骤	92
3.8.4	氢去极化的阴极极化曲线	93
3.8.5	控制氢去极化腐蚀的措施	93
3.9	吸氧腐蚀	94
3.9.1	氧向金属(电极)表面的输运	94
3.9.2	氧还原反应的机理	94
3.9.3	氧去极化的阴极极化曲线	95
3.9.4	氧去极化腐蚀的一般规律	97
3.9.5	影响吸氧腐蚀的因素	98
3.10	金属的钝化	100
3.10.1	金属的钝化现象	100
3.10.2	金属或合金的化学钝化	101
3.10.3	金属的电化学钝化	101
3.10.4	钝化理论简介	102
3.10.5	钝化膜的破坏	103
3.10.6	过钝化	104
3.11	金属腐蚀速率表示	104
3.11.1	金属腐蚀速率的重量表示法	105
3.11.2	金属腐蚀速率深度表示法	105
3.11.3	金属腐蚀速率的电流表示法	106
3.11.4	塔费尔直线外推法测定金属腐蚀的速度	107

3.12 腐蚀电化学测试方法	108
3.12.1 电化学稳态测试方法	108
3.12.2 电化学暂态测试方法	111
思考题	118
习题	119
第4章 影响金属腐蚀的因素	123
4.1 金属的电化学和化学特性	123
4.1.1 金属的电极电位	123
4.1.2 超电压	124
4.1.3 金属钝性	124
4.1.4 腐蚀产物的性质	125
4.1.5 合金元素	125
4.1.6 复相组织	129
4.1.7 热处理工艺	129
4.1.8 变形与应力	129
4.1.9 材料的表面状态	130
4.2 环境介质的影响	130
4.2.1 介质的pH值	130
4.2.2 介质成分与浓度	131
4.2.3 介质的温度	132
4.2.4 介质的压力	133
4.2.5 介质流速	133
4.2.6 细菌微生物	133
4.2.7 其他因素	134
思考题	134
第5章 金属的常见腐蚀形态及防护措施	136
5.1 均匀腐蚀	136
5.2 电偶腐蚀	137
5.2.1 电偶腐蚀现象	137
5.2.2 电位序与电偶腐蚀的倾向	138
5.2.3 影响电偶腐蚀的因素	139
5.2.4 电偶腐蚀的防护	141
5.3 小孔腐蚀	141
5.3.1 孔蚀的概念	141
5.3.2 孔蚀机理	141
5.3.3 影响孔蚀的因素	143
5.3.4 孔蚀的防护	144
5.4 缝隙腐蚀	145
5.4.1 缝隙腐蚀的概念	145

5.4.2	缝隙腐蚀的机理	146
5.4.3	缝隙腐蚀与孔蚀的区别与联系	147
5.4.4	影响缝隙腐蚀的因素	147
5.4.5	缝隙腐蚀的防护	147
5.5	晶间腐蚀	148
5.5.1	晶间腐蚀的概念	148
5.5.2	晶间腐蚀的机理	148
5.5.3	晶间腐蚀的防护	150
5.6	应力腐蚀	151
5.6.1	应力腐蚀的概念	151
5.6.2	应力腐蚀机理	152
5.6.3	影响应力腐蚀的因素	154
5.6.4	应力腐蚀的防护	155
5.7	腐蚀疲劳	156
5.7.1	腐蚀疲劳的一般概念	156
5.7.2	腐蚀疲劳的机理	157
5.7.3	腐蚀疲劳的影响因素	157
5.7.4	腐蚀疲劳的防护	158
5.8	磨损腐蚀	158
5.8.1	磨损腐蚀的概念	158
5.8.2	湍流腐蚀和空泡腐蚀	159
5.8.3	影响磨损腐蚀的因素	160
5.8.4	腐蚀的防护	161
5.9	选择性腐蚀	161
5.9.1	黄铜脱锌的现象与特征	162
5.9.2	黄铜脱锌的机理	162
5.9.3	控制脱锌的方法	162
	思考题	163
	习题	164
第6章	金属在工程介质中的腐蚀	165
6.1	大气的腐蚀与防护	165
6.1.1	大气腐蚀的概念	165
6.1.2	大气腐蚀的电化学过程	165
6.1.3	影响大气腐蚀的因素	166
6.1.4	大气腐蚀的防护	169
6.2	海水的腐蚀与防护	170
6.2.1	海水的物理化学性质	170
6.2.2	海水腐蚀的电化学过程与特点	171
6.2.3	海水腐蚀的影响因素	172

6.2.4	海水腐蚀的防护	175
6.3	土壤的腐蚀与防护	177
6.3.1	土壤腐蚀的概念	177
6.3.2	金属的土壤腐蚀过程	178
6.3.3	土壤腐蚀的影响因素	179
6.3.4	土壤腐蚀的防护	182
	思考题	186
	习题	187
第7章	耐腐蚀金属材料	188
7.1	铁基耐蚀合金	188
7.1.1	奥氏体不锈钢	188
7.1.2	铁素体不锈钢	189
7.1.3	马氏体不锈钢	191
7.2	铜基耐蚀合金	191
7.2.1	纯铜	191
7.2.2	黄铜	192
7.2.3	青铜	194
7.2.4	白铜	195
7.3	铝基耐蚀合金	195
7.3.1	纯铝	195
7.3.2	铝合金的耐蚀性能	196
7.4	镍基耐蚀合金	199
7.4.1	纯镍	199
7.4.2	镍基耐蚀合金	200
7.5	钛基耐蚀合金	201
7.5.1	纯钛	201
7.5.2	耐蚀钛合金	202
7.5.3	钛基合金的“氢脆”	203
7.6	镁基耐蚀合金	204
7.6.1	纯镁	204
7.6.2	耐蚀镁合金	205
7.7	非晶态合金的耐蚀性	206
7.7.1	非晶态合金概念	206
7.7.2	非晶态合金耐蚀性	206
7.7.3	非晶态合金耐蚀机理	207
	思考题	207
第8章	腐蚀的防护	209
8.1	概述	209
8.2	合理选材和介质处理	209

8.2.1	合理选材	209
8.2.2	介质处理	211
8.3	阴极保护	213
8.3.1	阴极保护的基本原理	213
8.3.2	阴极保护的基本控制参数	215
8.3.3	阴极保护基本参数的测定和分析	216
8.3.4	外加电流阴极保护	218
8.3.5	牺牲阳极保护法	226
8.3.6	牺牲阳极保护法与外加电流阴极保护法的比较	231
8.3.7	联合保护	232
8.4	阳极保护	233
8.4.1	阳极保护的基本原理	233
8.4.2	阳极保护的主要参数	234
8.4.3	阳极保护主要参数测定	236
8.4.4	有关阳极保护实施的几个问题	237
8.4.5	联合保护	239
8.4.6	阳极保护与阴极保护的比较	239
8.5	缓蚀剂防腐	240
8.5.1	缓蚀剂分类	242
8.5.2	缓蚀剂作用机理	243
8.5.3	缓蚀剂作用的影响因素	246
8.5.4	缓蚀剂的评定与试验方法	249
8.6	涂料防护	251
8.6.1	涂层的保护机理	252
8.6.2	涂层的破坏	253
8.6.3	涂料的组成及各成分的作用	256
8.6.4	常用的树脂类及橡胶类防腐蚀涂料	260
8.6.5	有特殊性能的防腐蚀涂料	261
8.6.6	涂料的合理选用	264
8.7	玻璃钢衬里	264
8.7.1	玻璃钢衬里层的结构	265
8.7.2	玻璃钢衬里的破坏形式	265
8.8	金属涂层防护	267
8.8.1	金属的表面处理	268
8.8.2	金属喷涂工艺	271
8.8.3	金属喷涂举例	273
	思考题	273
	习题	275
	参考文献	277

第 0 章 绪 论

0.1 金属腐蚀与防护的重要性

1. 腐蚀的概念

金属材料表面与环境介质发生化学和电化学反应,引起材料的退化和破坏称为腐蚀。随着非金属材料的迅速发展,越来越多的非金属材料作为工程材料使用。从这个现实出发,许多腐蚀科学家以及世界著名的腐蚀学术机构主张把腐蚀定义扩大到所有物质(包括金属和非金属)。因此,更广泛的定义:腐蚀是某种物质由于环境的作用引起的破坏和变质(性能降级)。本书的学习仅限于金属腐蚀。在多数情况下,金属腐蚀后失去金属特性,往往变成某种更稳定的化合物。例如,日常生活中常见的水管生锈,金属加热过程中的氧化等。

按照热力学的观点,腐蚀是一种自发过程,这种自发的变化过程破坏了材料的性能,使金属材料向着离子化或化合物状态变化,是自由能降低的过程。

人类开始使用金属后不久,便提出了防止金属腐蚀的问题。古希腊早在公元前就用锡来防止铁的腐蚀。我国商代就已经用锡来改善铜的耐蚀性,而出现了锡青铜。18世纪以来,工业的迅速发展,为金属材料腐蚀理论的出现创造了条件。

凯依尔(Keir)在1790年详细论述了铁在硝酸中的钝化,从此研究金属在各种介质中破坏的科学才活跃起来。哈尔(Holl)在1819年证明铁在没有氧的情况下是不会生锈的。德维(Dary)在1824年证明,当没有氧时,海水并不对钢起作用。同年,德维又提出了用锌保护钢壳船的原理。

电离理论以及法拉第(Faraday)定律的出现对腐蚀的电化学理论的发展起到了重要推动作用。德·拉·李夫(De La Rive)在1830年提出了腐蚀电学的概念(微电池理论),随后能斯特定律、热力学腐蚀图($E-pH$ 图)等也相继出现,并创立了电极动力学过程的理论。到了20世纪初,腐蚀学科成为一门独立的科学,在科学领域中占有一定的位置。

我国的腐蚀科学发展较晚,与发达国家相比还有较大的差距。为了改变这种状况,我国于1978年专门成立了腐蚀科学组并组建了腐蚀学术委员会,制定了1978—1985年腐蚀学科发展规划,建立了腐蚀研究机构,同时加快了科技人才的培养,加强了国际学术交流,以促进我国腐蚀科学水平的提高。

2. 金属腐蚀与防护的重要性

金属腐蚀直接关系到人民的生命财产安全,关系到工农业生产和国防建设,所以腐蚀科学在国民经济中占有重要的地位。由于国民经济各部门大量使用金属材料,而金属材料在绝大多数情况下与腐蚀性环境介质接触而发生腐蚀,因此,腐蚀与防护是很重要的问题。

腐蚀往往会带来灾难性的后果。例如,1982年9月17日,一架日航DC-8喷气式客

机在上海虹桥机场着陆时突然冲出了跑道,对飞机和旅客造成了极大的伤害。事故原因是飞机刹车系统的高压气瓶由于晶间应力腐蚀爆炸,导致刹车失灵。

在美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的一座桥梁,于1967年12月15日突然坍塌,当时桥上的车辆和行人纷纷坠入河中,死亡46人。事后经专家鉴定,发现钢梁由于应力腐蚀和疲劳的联合作用,产生裂缝而断裂。

在我国,1968年,威远至成都的输气管道泄漏爆炸,死亡20余人。

1955年4月25日,天津某纺织厂锅炉因腐蚀而爆炸,锅炉顶盖冲破室顶,飞出数十米远,造成死亡8人,重伤17人,轻伤52人,经济损失36万余元。

2006年1月20日,四川省某输气站管线发生泄漏爆炸事故,造成10人死亡、3人重伤、47人轻伤,损坏房屋21户3040m²,输气管道爆炸段长69.05m。事故原因为管道内外壁长期腐蚀与焊接缺陷引起管道开裂。

2013年11月22日,青岛市发生了“11.22”东黄输油管线泄漏爆炸事故。秦皇岛路桥涵以北至入海口、以南沿斋堂岛街至刘公岛路排水暗渠的预制混凝土盖板大部分被炸开,与刘公岛路排水暗渠连接的长兴岛街、唐岛路、舟山岛街排水暗渠的现浇混凝土盖板拱起、开裂和局部炸开,全长波及5000余米。爆炸产生的冲击波及飞溅物造成现场抢修人员、过往行人、周边单位和社区人员,以及青岛丽东化工有限公司厂区内排水暗渠上方临时工棚人员,亡62人,伤136人,直接经济损失75172万元。爆炸还造成周边多处建筑物不同程度损坏,多台车辆及设备损毁,供水、供电、供暖、供气多条管线受损。泄漏原油通过排水暗渠进入附近海域,造成胶州湾局部污染。与排水暗渠交叉段的输油管道所处区域土壤氯化物含量高,排水暗渠内随着潮汐变化海水倒灌,输油管道长期处于干湿交替的海水腐蚀环境,导致管道加速腐蚀减薄、破裂,造成原油泄漏,流入排水暗渠,引起爆炸。

此外,如核电站、登月舱、火箭、船只、储存罐及油田化工等管线,都曾因腐蚀破坏而多次出现事故,使人们生命安全受到极大威胁,财产损失严重。

腐蚀破坏所造成的直接经济损失也是很可观的。1969年美国调查,腐蚀损失占国民生产总值的3.5%;1977年美国调查,每年的腐蚀损失约为700亿美元,相当于国民生产总值的4.2%。1974年日本调查,每年腐蚀损失约为92亿美元。有人统计每年全世界腐蚀报废和损耗金属为1亿t,占钢年产量的20%~40%。还有人统计世界上每年冶金产量的1/3腐蚀报废,这其中有2/3再生利用,其余不能再生而散落在地球表面。当然,这些只是直接的经济损失。而由腐蚀引起的设备损坏,导致停产,产品质量下降,效率低,引起物质的跑、冒、滴、渗损失,对环境污染以至爆炸、火灾等的间接经济损失更是无法估量。因此,研究腐蚀规律,解决腐蚀破坏成为国民经济中迫切需要解决的重大问题。

金属材料专业和金属成型专业的技术人员担负着材料成分设计、材料选用及材料保护的重要任务,将防护问题考虑在任何一项工程的设计中将损失减至最低,就要求材料研究人员和管理人员自觉地运用腐蚀与防护规律。因此,掌握腐蚀与防护技术是材料科学与工程、材料化学、材料成型与控制等专业技术人员的一项基本要求。

0.2 金属材料腐蚀的分类

金属腐蚀分类的目的是更好地掌握腐蚀规律,但由于金属腐蚀的现象和机理比较复杂

杂,因此金属腐蚀的分类方法也是多种多样的,至今尚未统一。目前,一般将腐蚀形态分为如下 8 类:

(1) 均匀腐蚀或全面腐蚀:腐蚀均匀分布在金属表面上。从重量上来看,均匀腐蚀代表金属的最大破坏。但从技术观点来看,这类腐蚀形态并不重要。如果知道腐蚀速率,就可估算出材料的腐蚀公差,并在设计时将此因素考虑在内。

(2) 电偶腐蚀或双金属腐蚀:具有不同电极电位的金属相互接触,并在一定介质中所发生的电化学腐蚀。

(3) 缝隙腐蚀:浸在腐蚀介质中的金属表面,在缝隙和其他隐蔽的区域内常常发生强烈的局部腐蚀,这种腐蚀常与空穴、垫片底面、搭接缝、表面沉积物以及螺母和铆钉下的缝隙内积存的少量静止溶液有关。

(4) 小孔腐蚀(简称孔蚀):腐蚀的破坏主要集中在某些活性结点上,并向金属内部深处发展。通常其腐蚀深度大于孔径,严重时可穿透设备。

(5) 晶间腐蚀:腐蚀首先发生在晶粒边界上,并沿着晶界向纵深发展。虽然外观没有明显的变化,但其力学性能大为降低。

(6) 选择性腐蚀:合金中的某一组分由于腐蚀优先地溶解到电解质溶液中,造成另一组分富集于金属表面上。

(7) 磨损腐蚀:腐蚀流体和金属表面间的相对运动,引起金属的加速磨损和破坏。一般这种运动的速度很高,同时还包括机械磨耗和磨损作用。

(8) 应力腐蚀:在拉应力和一种给定腐蚀介质共存而引起的破坏。金属或合金发生应力腐蚀破坏时,大部分表面实际不遭受腐蚀,只有一些细裂纹穿透内部,破坏现象能在常用的设计应力范围内发生,因此后果很严重。

根据金属腐蚀发生的部位,分为全面金属腐蚀和局部金属腐蚀两大类;按腐蚀环境,分为化学介质腐蚀、大气介质腐蚀、海水介质腐蚀和土壤腐蚀等;按腐蚀过程的特点,分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀三大类。

上述腐蚀分类方法虽然不够严格,但可帮助人们从腐蚀介质或腐蚀过程的特点出发去认识腐蚀规律。

0.3 腐蚀与防护的历史

古希腊哲学家柏拉图(公元前 427—前 347)是最早在其著作中用文字描述腐蚀现象的。柏拉图把生锈说成是从金属里分离出来的土质。我国宋代《集韵》中记载:“锈,铁生衣也。”两千年后,乔治乌斯·阿古利可拉在其矿物学巨著《自然化石》中发表了同样的见解:“铁锈顾名思义就是金属铁的一种分泌物。用各种包覆材料可以防止铁生锈,如红丹漆、白铅漆、石膏、沥青或煤焦油。”古罗马作家老普林尼在其《博物志》中也提到用石油沥青、煤焦油沥青、白铅漆和石膏保护铁和青铜使它们不发生腐蚀。他在书中还写道,马其顿国王亚历山大大帝曾经在幼发拉底河上的萨马拉建造了一座浮桥。但是,后来插进去的新链节发生了腐蚀损坏,而原先的旧链节却完好无损。其实,从古至今一直流行这样的看法,即新制铁件与用过的旧铁器相比更容易腐蚀。

腐蚀过程的概念是从拉丁语 *corrodere*(侵蚀、消耗、逐渐毁坏)引申而来的,最早出现

在 1667 年出版的《哲学学报》上,1785 年有关白铅漆生产的文献中提到腐蚀过程的概念,1836 年英国的戴维爵士的《铁在海水中阴极保护》论文也提到了腐蚀过程。直到今天,腐蚀过程的概念仍被不加区分地与腐蚀反应、腐蚀效应、腐蚀破坏等概念混用。

古代的铁件几乎没有腐蚀的迹象,即使有,也是微乎其微的。其原因可能是过去几百年里清洁的大气环境使铁器表面附着一层非常薄的氧化层,对铁器起到保护作用,甚至能够抵御今天腐蚀性很强的工业污染物的腐蚀破坏。也就是说,初始腐蚀状态往往是决定金属耐蚀性的重要条件。一个很有名的事例就是印度德里的库图普神柱,它是公元 410 年用大铁块手工锻打成的,在洁净干燥的大气中,神柱没有任何锈痕,仅仅是埋在土壤里的那部分铁柱有腐蚀斑点。但是,当把这铁含量为 99.7% 的铁样品运到英国后,它和其他锻铁件一样,很快发生了腐蚀。

中国是最早进入铁器时代的国家,早在公元前 200 年,我国人民已经用无烟煤炼铁,生产出诸如犁铧、锅、鼎、钟和香炉等实用铸铁件。在欧洲和印度,铁块是在烧木炭的小铁匠炉里冶炼的,单个熔炼炉只有 8~10kg 的生产能力。铸铁技术直到 14 世纪末才传到欧洲。表 0-1 为冶铁技术和腐蚀与防护的演化。材料的防护一直伴随着人类的发展,只是到现代,随着钢铁材料的广泛使用,才使防护技术得到飞速发展。在 18 世纪,人们已经普遍认识到防止钢铁腐蚀的必要性,1822 年发表了第一篇防锈漆报告,指出使用清漆、树胶或植物油涂刷钢铁表面。人们似乎在 1847 年已经认识到在涂刷涂料前金属表面彻底清洁是涂漆技术的重要因素。1885 年,红丹漆被推荐为底漆。美国使用煤焦油制取涂料和清漆,1860 年后将其使用到船厂各种钢铁件的保护。1982 年,首次使用煤焦油涂料涂刷大型浮船坞。1912 年,巴拿马运河的船闸、泄水闸门和堰口都喷涂了煤焦油漆。

巴黎的埃菲尔铁塔被作为钢铁防止大气腐蚀的典型事例。在那个时代,又窄又薄的钢条需要用优质红丹底漆防止腐蚀,面漆是亚麻籽油和铅白,后来又加上赭石、氧化铁和含有云母的氧化铁涂料。现代保护采用快干硝酸纤维漆、合成树脂和活性树脂(双组分混合物)。化学家利奥·贝克兰德(Leo Bakelite)在 1907 年发现了合成酚醛树脂,3 年后在防锈漆里确立了酚醛树脂的地位,标志着合成材料时代曙光的到来。

中国是世界四大文明古国之一,在材料发展和防护方面具有重要地位。图 0-1 为陕西秦兵马俑二号坑出土的青铜剑。剑长 86cm,剑身有 8 个棱面,极为对称均衡。它们在地下历经了 2000 多年,却无锈蚀,光洁如新。经检测分析,发现这些青铜剑表面存在一层厚约 10 μ m 的含铬氧化膜。这一发现让世界为之震动,因为这种铬盐氧化处理技术是近代才掌握的先进工艺。据说德国在 1937 年,美国在 1950 年才先后发明并申请专利,而且是在较为复杂的设备和工艺流程实现的。秦人的铸造水平之高,尤其是防腐技术,让我们叹为观止。值得一提的是,这些青铜剑具有优异的韧性,有一把剑,被一具 150kg 重的陶俑压弯了,弯曲度超过 45°,当陶俑被移开的瞬间,青铜剑反弹平直,自然还原。另外,在《考工记》和《战国策·赵策》中有记载,春秋诸侯国时期的吴越两国剑师善于制剑。据不完全统计,已出土发现吴王剑 5 件,越王剑 8 件,均为青铜剑。图 0-2 为湖北江陵出土的越王勾践剑,这是 1965 年 12 月在湖北江陵望山一号楚墓挖掘中发现的。当考古人员小心翼翼地将墓主人的内棺打开,赫然发现尸首骨架的左侧有一把装在漆木剑鞘内的青铜剑。在场工作者回忆,当考古人员将剑从剑鞘中抽出的瞬间,伴随着一道亮眼的寒光,在

表0-1 冶铁技术及腐蚀与防护的演化

年份	4000	3000	2000	1000	0	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
时代	史前		古代		中世纪		文艺复兴时期		现代							
文明时期	新石器时代		青铜器时代		铁器时代		合成材料									
原料与燃料	陨铁		铁矿石与木炭		无烟煤 焦炭		核能									
能源	风力		体力		水力		热能									
铁的熔炼工艺	利用木炭炉和铁匠炉从 矿石直接炉膛还原		立式高炉(生铁间接还原)													
铁的处理设备	还原高炉		锻炉		酸性转炉、 西门子法和氧气 顶吹转炉、平炉											
铁的类型	原生态		可以焊接的熟铁与钢		铸铁		铁锭、钢和球 墨铸铁									
铁的重要性	未计		青铜为主		机器、桥梁、车辆、 船舶最重要的结构材料											
腐蚀与防护	沥青		抽光		金属镀层		厚膜型有 机涂料		阴极 保护							
贴合材料	石蜡、沥青、清漆		沥青与树脂		沥青漆、亚麻籽油、虫胶		松节油		合成树脂							
颜料	氧化铁、赭石、石膏、白垩		红铅、朱砂		铅白		氧化铁粉、锌粉									

场的人都惊呆了。一名挖掘队员一不留神割破手指,血流不止。有人再用 16 层白纸试其锋芒,稍一用力,便将纸全部划破。这把剑的剑长 55.7cm,剑柄长 8.4cm,剑宽 4.6cm,剑首为外翻卷圆箍形,内铸有间隔只有 0.2mm 的 11 道同心圆,剑身布满了规则的黑色菱形暗格花纹,剑格正面镶有蓝色玻璃,背面镶有绿松石,刻有“越王鸠浅自作用剑”鸟篆铭文。神奇的是,深埋地下 2600 多年后,剑体依然寒光四射,剑身隐隐泛着蓝色光泽,剑刃依然锋利无比。这说明我们的祖先对腐蚀及防护早有认识,并对腐蚀科学与技术做出了卓越贡献。



图 0-1 陕西秦兵马俑二号坑出土的青铜剑

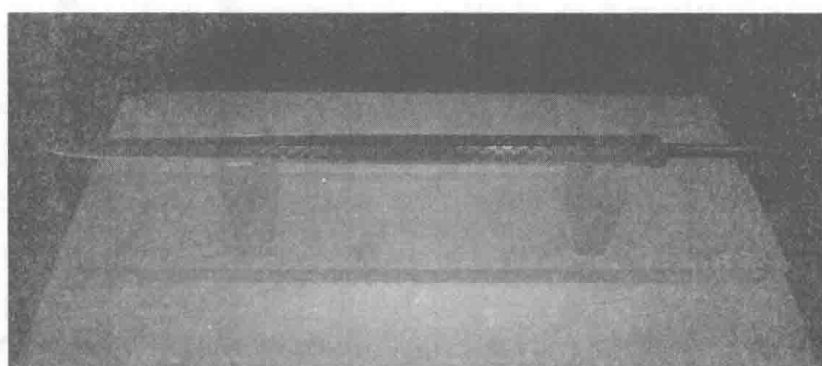


图 0-2 湖北江陵出土的越王勾践剑

从 18 世纪中叶到 20 世纪初期,人们对材料腐蚀的认识经历了从经验到理论的发展过程。1748 年,罗蒙索洛夫从化学角度解释了金属的氧化现象。1788 年,Austin 发现铁在中性水中腐蚀时溶液有碱化趋势。1790 年,Keir 发现了铁在硝酸中的钝化现象。1801 年,Wollaton 提出了腐蚀的电化学理论。1840 年,第一个镀银的专利是由英国伯明翰的 G. Elkington 和 H. Elkington 兄弟获得,促进了电镀工艺技术的大发展。1840 年,俄国人雅可比(Jacobi)向英国申请了第一个电镀铜专利。1841 年,劳尔兹发明了镀黄铜,获得氰化物溶液中电镀黄铜的专利;1842 年,他又首先提出了电镀铜锡合金工艺,镀液由氰化亚铜和锡酸盐组成。1842 年,德国人包特格(Böttger)发明了电镀镍技术。1852 年,在英国公布了铁上镀锌的专利。1866 年,美国人亚当斯(Adams)博士在气喷灯嘴上电镀了镍,成为第一位使镀镍工业化的人。1890 年,Placet 和 Bonnet 获得了铬酸溶液电镀铬的第一个专利。1908 年,美国芝加哥 Meaker 公司的化学家 Broad 首先获得了光亮镀镍的专利,采用了 1,5 - 萘二磺酸和锌盐。1860 年,英国科学家 Baldwin 首次申请了以糖浆和植物