

 腐蚀与防护全书

现代物理研究方法及其 在腐蚀科学中的应用

中国腐蚀与防护学会 主编

顾瀋祥 林天辉 钱祥荣 编著

化学工业出版社

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了腐蚀科学领域常用的现代物理方法。对每种方法而言,则是从应用的角度出发,阐述其基本概念、仪器组成和工作原理、主要功能和实验结果、影响测量结果的主要因素、应用范围,同时还专门对每种方法的特点、局限性和发展动态进行了分析。书中还以较为丰富的实例介绍了这些方法在全面腐蚀、局部腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、气体腐蚀、金属的钝化现象、各类防护涂层和缓蚀机理等方面的应用思路 and 要领。本书亦可作为工具书使用,对于读者掌握与选用合适的物理方法有一定参考价值。

本书可供各行各业从事腐蚀研究和防腐蚀工作的工程技术人员和有关院校师生参考。

该书由倪瑞澄同志审阅。

腐蚀与防护全书

现代物理研究方法及其 在腐蚀科学中的应用

中国腐蚀与防护学会 主编

顾潜祥 林天辉 钱祥荣 编著

责任编辑:李志清

封面设计:许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 850×1168 1/32 印张 10 字数 266 千字

1990年3月第1版 1990年3月北京第1次印刷

印 数 1—2,300

ISBN 7-5025-0393-5/TQ·283

定 价 7.10 元

《腐蚀与防护全书》编委会成员

主任委员: 肖纪美

副主任委员: 石声泰 曹楚南 朱日彰 杨永炎
郭长生

顾问: 张文奇 李 苏 沈增祚

委员: (按姓氏笔划序)

火时中	王广扬	王正樵	王光雍	许维钧
刘国瑞	刘翔声	朱祖芳	杜元龙	杜发一
宋诗哲	劳添长	李兴濂	李志清	李铁藩
吴宝琳	吴荫顺	杨文治	杨 武	杨熙珍
杨 璋	张其耀	张承濂	顾国成	徐乃欣
徐兰洲	徐克薰	袁玉珍	傅积和	曾宪焯
褚武扬	虞兆年	黎樵桑	戴新民	

编辑组: 吴荫顺 王光雍 褚武扬 袁玉珍 李志清
刘 威

序

腐蚀与防护科学是本世纪30年代发展起来的一门综合性技术科学,目前已成为一门独立的学科,并正不断发展。

腐蚀是材料在各种环境作用下发生的破坏和变质,遍及国民经济各部门,给国民经济带来巨大损失。根据工业发达国家的调查,每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的2—4%,我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达二百亿元。搞好腐蚀与防护工作,已不是单纯的技术问题,而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。全面普及腐蚀科学知识,推广近代的防护技术,以减少腐蚀造成的经济损失,延长材料和设备的使用寿命,促进城乡经济的发展和企业经济效益的提高,是当前急待解决的问题。

为此,中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社决定共同组织编写《腐蚀与防护全书》。《全书》分总论、腐蚀理论、环境腐蚀与防护、耐蚀材料、防蚀技术、腐蚀试验与监控等六篇数十个分册,并将陆续出版。

《全书》属于专业百科性质的大型综合性工具书,全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用,总结国内外的腐蚀与防护经验,反映近代的防护技术;内容广泛,兼顾知识性、教育性和实用性。主要供腐蚀与防护专业以及与该专业有关的工程技术人员阅读使用,也可供企业管理干部与大专院校有关专业师生参考。

《全书》的编写工作曾得到腐蚀与防护领域许多专家、工程技术人员及所在单位领导的热情协助和支持,对此,表示衷心地感谢。

由于我们水平有限,缺点和错误在所难免,望读者批评指正。

《腐蚀与防护全书》编委会

1988.3

前言

本书系根据腐蚀与防护全书的要求,以从事腐蚀研究和防腐蚀工程的技术人员为对象而撰写的。立足于基本概念、使用要领、便于查索和深入追究,并结合腐蚀领域的应用实例,对那些与腐蚀科学研究关系密切的和用途较广的现代物理方法给以简明系统、深入浅出的介绍。

该书共分4章。第1章为“引论”,目的在于将因历史等原因而引起的令人困惑的种种称呼的现代物理方法,按条理给以说明和整理,提供识别它们的办法,并按功用、源粒子或信息粒子加以归类。此外,对如何选用方法(或仪器)的若干重要原则作了阐述。以此为基础,将读者引入最关心的方法篇。第2章以与腐蚀研究密切相关的一些重要的物理方法为内容,按信息源性质分类编排,^①对方法逐个地从基本原理、功能特征、主要参数到应用范围和局限性等给以介绍,使读者有较全面和系统的认识,为选择和应用方法打下基础。应该指出,书中的方法既包括表面分析技术又包括非表面分析技术,既有典型的现代方法也有较常规的经典方法。这是因为有些方法,如椭圆术,X-射线衍射技术,它们虽非现代开发的新技术,但不断有新内容和新发展,至今在腐蚀研究中占有重要的地位。第3章的目的是通过应用实例巩固对方法选择和应用要领的掌握,了解在应用研究中贯穿的哲理和思路,可供应用时借鉴。遗憾的是,在众多的文献中,因篇幅所限,只能选用其中很小一部分,而且以阐明如何应用方法为目标仅引用了其中的部分内容。借此机会向被引用的文献的作者表示感谢。

^① 电子探针和扫描电镜作微区分析时,情况则有些例外,这时取用的信息源为X-射线,故应归入光信息类;但它们又可作形貌观察的仪器,以及考虑阐述系统起见,按习惯在第2章中将归并于电子信息类(若按入射源性质分类,则均属于电子束)。

第4章介绍一些目前应用不多,但今后有可能应用到腐蚀研究领域的一些方法,并对一些适于腐蚀问题研究但至今尚处于实验研究阶段的方法或技术作了简短的介绍。

尽管我们在编写过程中竭尽全力去实现上述目标,但限于水平,恐怕难于如愿以偿,而且书中肯定会存在不少错误和缺点,我们殷切地期望读者纠正和指教。

本书由顾濬祥、林天辉、钱祥荣同志在集体讨论的基础上分工撰写:第1章主要由顾濬祥负责;第2章主要由林天辉、钱祥荣负责(椭圆偏光法由顾濬祥撰写),梁钰、常汝勤同志分别撰写了X-射线荧光分析和穆斯堡尔谱学的分节;第3章由顾濬祥负责;第4章主要由钱祥荣、顾濬祥负责。中国腐蚀与防护学报编辑部与上海钢研所测试中心的有关同志提供了资料、照片或图表,并给本书提出了有益的意见和建议。在本书编写过程中,自始至终得到各界前辈和同行们热情的关怀、鼓励和许多帮助,在此一并表示感谢。

编 者

1988. 4

缩写字英-汉对照

ACI	Absorption Current Image	吸收电流象
AE	Auger Electron	俄歇电子
AEM	Analytical Electron Microscopy	分析电子显微镜
AES	Auger Electron Spectroscopy	俄歇电子谱法
AP	Atom Probe	原子探针
APFIM	Atom Probe Field Ion Microscopy	原子探针场离子显微 镜
BFI	Bright Field Image	明场象
BI	Binary Image	二元象
BSE	Back Scattered Electron	背散(反)射电子
BSEI	Back Scattered Electron Image	背散射电子象
CA	Channel Address	道址
CBD	Convergent Beam Diffraction	会聚束衍射技术
CDS	Crystal Dispersion Spectrometer	晶体分光谱仪
CEMS	Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy	转换电子穆斯堡尔 谱
CHA	Concentric Hemispherical Analyser	半球分析器
CMA	Cylindrical Mirror Analyser	圆筒镜分析器
CMA	Computer-aided Microanalysis	计算机辅助显微分 析
CRT	Cathode Ray Tube	阴极射线管
DCEMS	Depth-Selective Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy	深度分析转换电子 谱
DFI	Dark Field Image	暗场象
DIMA	Direct Imaging Mass Analyzer	直接成象质量分析 器
EBA	Electron Beam Analyzer	电子束分析仪器
ECE	Electron Channel Effect	电子通道效应

ECMS	Electro-Chemical Modulation Spectrometer	电化学调制光谱方法
ECP	Electron Channel Partern	电子通道花样
EDAX	Energy Dispersion Analyzer of X-Ray	X 射线能量色散分析仪
EDS	Energy Dispersion Spectrometer	能量色散谱仪
EDXRF	Energy Dispersion for X-Ray Fluoresence	X 射线荧光能量色散
EELS	Electron Energy Loss Spectrometer	电子能量损失谱仪
EFG	Electric Field Gradient	电场梯度
EIID	Electron Induced-Ion Desorption	电子诱发离子解吸法
Ellip.	Ellipsometry	椭圆术
EM	Electron Microscopy	电子显微镜
EMA	Electron Microprobe Analyzer	电子显微探针分析仪
EPM (EPMA)	Electron Probe X-ray Micro-Analyzer	电子探针X-射线显微分析仪
EPR	Electron Paramagnetic	电子顺磁共振法
EPSMS	Electron Probe Surface Mass Spectroscopy	电子探针表面质谱法
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	电子能谱化学分析法
ESDN	Electron Stimulated Desorption for Neutral Particles	电子诱发中性粒子解吸术
EXAFS	Expansion X-ray Absorption Fine Structure	扩展X-射线吸收精细结构
FAT	Fixed Analyser Transmission	固定能量透过方式
FEM	Field Emission Microscope	场发射显微镜
FID	Free Induction Decay	自由感应衰减
FIM	Field Ion Microscope	场离子显微镜
FNR	Ferromagnetic Nuclear Resonance	铁磁核共振

FRR	Fixed Retarding Ratio	恒定减速比
FWHM	Full Width at Half Maximum	半高（全）宽
GL	Grey Level	灰度值
HEIS	High Energy Ion Scattering	高能离子散射术
HREM	High Resolution Electron Microscopy	高分辨电子显微镜
IXA	Ion-Excited X-ray Analysis	离子激发X-线分析
IFRRAS	Infra Red Reflection-Absorption Spectrum	红外反射-吸收谱
IM	Ion Microscope	离子显微镜
IMA	Ion Microanalysis	离子探针显微分析
IMP	Ion Micro-Probe	离子探针
IP	Imaging Plate	成象板
IR	Infra Red-ray	红外光（谱）
ISS	Ion Scattering Spectroscope	离子散射谱
ITS	Inelastic electron Tunnel Spectroscopy	非弹性电子隧道谱
LEED	Low Energy Electron Diffraction	低能电子衍射
LI	Lattice Imaging	晶格象
LIA	Lock-in Amplifier	锁相放大器
LIDS	Low-energy Ion Dispersion Spectroscopy	低能离子色散谱法
LRS	Laser Raman Spectrum	激光喇曼谱
MCA	Multi-Channel Analyzer	多道分析器
ME	Mössbauer Effect	穆斯堡尔效应
MES	Mössbauer Effect Spectrum	穆斯堡尔(效应)谱
MS	Mössbauer Spectroscopy	穆斯堡尔谱学
NANOANALYSIS		纳米（级）分析
ND	Neutron Diffraction	中子衍射术
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	核磁共振术
ODF	Orientation Distribution Function	取向分布函数
OM	Optical Microscopy	光学显微镜

PA	Positron Annihilation	正电子湮灭术
PCM	Phase Contrast Microscope	相差显微镜
PHA	Pulse Hight Analyzer	脉冲高度分析器
PIX	Proton Impulsing X-ray	质子激发X-射线
PLM	Polarized Light Microscope	偏光显微镜
PLIM	Polarizeol Light Interference Microscope	偏光干涉显微镜
PRIRS	Polarized Reflection Infrared Spectroscopy	偏光红外反射谱
RA (= IFRRAS)	Reflection Absorbe	(红外) 反射吸收 (谱)
RDF	Radial Distribution Function	径向分布函数
RE	Raman Effect	喇曼效应
RHEED	Reflected High Energy Electron Diffraction	反射高能电子衍射
RS	Raman Scattering	喇曼散射
RS	Rayleigh Scattering	瑞利散射
SACP	Selected Area Channel Partern	选区通道花样
SAED	Selected Area Electron	选区电子衍射
SAM	Scanning Auger Microscopy	扫描俄歇显微镜
SCI	Specimen Curvent Image	试样电流象
SDMM	Surface Desorption Molecular Microscope	表面解吸分子显微 镜
SE	Secondary Electron	二次电子
SEI	Secondary Electron Image	二次电子象
SEM	Scanning Electron Microscopy	扫描电子显微镜
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy	二次离子质谱仪
SL	Stokes Lines	斯托克斯线
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy	扫描透射电子显微 镜
TC	Tone Controler	色调控制器
TEM	Transmission Electron Microscope	透射电子显微镜
TOF	Time of Flight	飞行时间法

UHVEM	Ultra-High Voltage Electron Microscopy	超高压电子显微镜
UPS	Ultraviolet Photo-electron Spectroscopy	紫外光电子能谱法
WDAX	Wavelength Dispersion Analyzer of X-Ray	X-射线波长色散分析仪
WDS	Wavelength Dispersion Spectrometer	波长色散谱仪
XES	X-ray Emission Spectroscopy	X-射线发射谱仪
XFA	X-Ray Fluorescence Analysis	X-射线荧光分析
(=XRFA)		
XPS	X-ray Photo-electron Spectroscopy	X-射线光电子能谱法
XRD	X-Ray Diffraction	X-射线衍射法
XRI	X-Ray Image	X-射线象
XRFS	X-Ray Fluorescence Spectrometry	X-射线荧光光谱法

目 录

缩写字英-汉对照

第 1 章 引论	(1)
1. 腐蚀研究方法的重要性和发展过程	(1)
2. 命名及分类	(4)
2.1 命名	(4)
2.2 分类	(5)
3. 方法选用依据	(7)
3.1 分析研究对象	(7)
3.1.1 试样状态	(7)
3.1.2 目标范围	(7)
3.1.3 背景状况	(8)
3.2 仪器的功能及性能	(8)
3.2.1 功能	(8)
3.2.2 性能	(9)
第 2 章 腐蚀研究中常用的现代物理方法	(10)
1. 光信息法	(10)
1.1 椭圆偏光法 (Ellipsometry)	(10)
1.1.1 基本原理	(10)
1.1.2 仪器组成和工作原理	(14)
1.1.3 主要功能和给出的实验结果	(18)
1.1.4 影响测量结果的主要因素	(19)
1.1.5 应用范围和局限性	(20)
1.1.6 发展动向	(21)
1.2 穆斯堡尔谱法 (MS)	(21)
1.2.1 基本原理	(22)
1.2.2 仪器组成和工作原理	(26)
1.2.3 主要功能和给出的实验结果——穆斯堡尔参数	(29)
1.2.4 影响测量结果的主要因素	(34)

1.2.5	应用范围和局限性	(34)
1.2.6	发展动向	(37)
1.3	X-射线荧光光谱法 (XRFS)	(38)
1.3.1	基本原理	(38)
1.3.2	仪器组成和工作原理	(39)
1.3.3	主要功能和给出的实验结果	(41)
1.3.4	影响分析结果的主要因素	(45)
1.3.5	应用范围和局限性	(46)
1.3.6	发展动向	(47)
1.4	X-射线衍射法 (XRD)	(48)
1.4.1	基本原理	(49)
1.4.2	仪器组成和工作原理	(52)
1.4.3	主要功能和给出的实验结果	(54)
1.4.4	影响分析结果的主要因素	(66)
1.4.5	应用范围和局限性	(67)
1.4.6	发展动向	(68)
2.	电子信息法	(69)
2.1	概述	(69)
2.1.1	电子束在试样中可能产生的各种信号	(69)
2.1.2	图象分辨率和信号的空间分辨率	(69)
2.1.3	衬度	(72)
2.1.4	电子光学与几何光学	(72)
2.2	透射式电子显微镜 (TEM)	(73)
2.2.1	基本原理	(73)
2.2.2	仪器的组成和工作原理	(77)
2.2.3	主要功能和给出的实验结果	(78)
2.2.4	影响实验结果的主要因素	(81)
2.2.5	应用范围和局限性	(82)
2.2.6	发展动态	(83)
2.3	扫描电镜 (SEM)	(87)
2.3.1	基本原理	(88)
2.3.2	仪器组成和工作原理	(91)
2.3.3	主要功能和给出的实验结果	(93)

2.3.4	影响分析结果的主要因素.....	(95)
2.3.5	应用范围与局限性.....	(96)
2.3.6	发展动态.....	(98)
2.4	电子探针法 (EPMA).....	(100)
2.4.1	基本原理.....	(101)
2.4.2	仪器组成和工作原理.....	(103)
2.4.3	主要功能和给出的实验结果.....	(107)
2.4.4	影响分析结果的主要因素.....	(111)
2.4.5	应用范围和局限性.....	(112)
2.4.6	发展动态.....	(113)
2.5	俄歇电子能谱法 (AES).....	(115)
2.5.1	基本原理.....	(115)
2.5.2	仪器组成和工作原理.....	(118)
2.5.3	主要功能和给出的实验结果.....	(119)
2.5.4	影响分析结果的主要因素.....	(127)
2.5.5	应用范围和局限性.....	(127)
2.5.6	发展动向.....	(130)
2.6	X-射线光电子能谱法 (XPS)	(131)
2.6.1	基本原理.....	(131)
2.6.2	仪器组成和工作原理.....	(133)
2.6.3	主要功能和给出的实验结果.....	(134)
2.6.4	影响分析结果的主要因素.....	(144)
2.6.5	应用范围和局限性.....	(145)
2.6.6	发展动向.....	(147)
3.	离子信息	(148)
3.1	二次离子质谱法 (SIMS)	(148)
3.1.1	基本原理.....	(149)
3.1.2	仪器的主要组成和工作原理.....	(154)
3.1.3	主要功能和给出的实验结果.....	(156)
3.1.4	影响分析结果的主要因素.....	(160)
3.1.5	应用范围和局限性.....	(161)
3.1.6	发展动向.....	(163)
第 3 章	现代物理方法在腐蚀研究方面的应用举例	(165)

1. 全面腐蚀研究方面的应用	(165)
1.1 研究合金元素与性能之间的关系.....	(165)
1.1.1 大气环境中.....	(165)
1.1.2 水溶液中.....	(170)
1.1.3 熔融盐中.....	(173)
1.2 腐蚀产物的分析和鉴定.....	(177)
1.2.1 大气腐蚀形成的产物.....	(177)
1.2.2 海水腐蚀形成的产物.....	(183)
2. 局部腐蚀研究方面的应用	(187)
2.1 孔蚀研究.....	(187)
2.1.1 研究合金元素对孔蚀的影响.....	(187)
2.1.2 研究孔蚀原因和鉴别孔蚀源.....	(194)
2.2 缝隙腐蚀研究.....	(200)
2.2.1 用于探讨缝隙腐蚀的发生和发展.....	(200)
2.2.2 用于分析缝隙内的溶液及产物.....	(202)
2.3 晶间腐蚀研究.....	(205)
2.3.1 用于分析不锈钢晶间腐蚀的原因.....	(205)
2.3.2 用于分析非铁基合金晶间腐蚀的原因.....	(208)
2.4 选择性腐蚀研究.....	(211)
2.4.1 用于研究脱溶腐蚀过程.....	(211)
2.4.2 用于研究相选择性腐蚀过程.....	(213)
3. 应力腐蚀、氢致开裂和腐蚀疲劳研究方面的应用	(214)
3.1 应力腐蚀研究的应用示例.....	(214)
3.1.1 应力腐蚀机制及断口形貌方面的应用.....	(214)
3.2 氢致开裂研究的应用示例.....	(217)
3.2.1 用于研究氢脆的机理.....	(217)
3.2.2 用于研究氢致开裂时特征形貌的形成.....	(220)
3.2.3 用于氢致开裂事故的原因分析.....	(222)
3.3 腐蚀疲劳研究的应用示例.....	(223)
3.3.1 腐蚀疲劳行为研究方面的应用.....	(223)
3.3.2 在探讨腐蚀疲劳机制与断口形貌特征间的关系上的 应用.....	(224)
3.3.3 用于腐蚀疲劳事故的原因分析.....	(225)

4. 气体腐蚀研究方面的应用	(226)
4.1 鉴定和分析腐蚀产物.....	(226)
4.1.1 产物的组成及结构.....	(226)
4.1.2 元素的变化及分布.....	(230)
4.2 用于研究合金元素对抗气体腐蚀性能的影响.....	(232)
4.2.1 元素Co的作用	(232)
4.2.2 元素Y的作用	(234)
5. 金属钝化行为研究方面的应用	(238)
5.1 用于分析和鉴定钝化膜的本征参量.....	(238)
5.1.1 膜的厚度及光学性质.....	(238)
5.1.2 不同成膜条件下膜的组成及结构.....	(240)
5.2 用于研究合金元素对钝态合金耐蚀性能的影响.....	(247)
5.2.1 元素Nb、Cr和Mo的影响	(247)
5.2.2 元素Mn的影响	(251)
5.2.3 元素Ti的影响	(252)
5.3 用于研究膜的成长和溶解过程.....	(254)
5.3.1 膜的成长.....	(254)
5.3.2 膜的溶解.....	(256)
6. 防护层和缓蚀剂研究方面的应用	(257)
6.1 各种防护层成分、结构、形态及其与耐蚀性的关系.....	(257)
6.1.1 渗涂工艺护层.....	(257)
6.1.2 电镀工艺护层.....	(260)
6.1.3 热浸工艺护层.....	(262)
6.1.4 转化膜护层.....	(264)
6.2 缓蚀剂.....	(267)
6.2.1 影响缓蚀效应的原因探究.....	(267)
6.2.2 研究缓蚀层的类型及机理.....	(271)
第4章 腐蚀研究中其它现代物理方法简介	(277)
1. 光信息类	(277)
1.1 红外反射-吸收谱法 (IFRRAS)	(277)
1.2 激光喇曼谱法 (LRS).....	(280)
1.3 正电子淹没法 (PA)	(281)
2. 电子信息类	(283)

2.1 低能电子衍射法 (LEED).....	(283)
3. 离子和中性粒子信息类	(285)
3.1 离子散射谱法 (ISS)	(285)
3.2 中子散射法 (ND)	(287)
3.3 场离子显微镜 (FIM).....	(289)
4. 电磁场信息类	(292)
4.1 核磁共振法 (NMR).....	(292)
结 束 语	(294)
参考文献	(296)