

1992

张九渊 俞东升 张 殷 著

# 金属腐蚀学导论

Introduction to  
Corrosion and  
Protection of  
Metals



国际翻译出版社

# 金属腐蚀学导论

张九渊 俞东升 张殷 著

国际翻译出版社

1992

责任编辑：吴锦文 适 民

**金属腐蚀学导论 张九渊 俞东升 张殷 著**

---

---

出 版：国际翻译出版社

6001 BEACH ROAD #20-70

GOLDEN MILE TOWER

SINGAPORE 0719 电话：2961453

发 行：国际翻译出版社

印 刷：五洲印务私人有限公司

开 本：787×1092 1/32

字 数：300千字 12.8印张

版 次：1992年8月第一版

印 数：0001—1000

国际书号：ISBN 981-00-3929-8

定 价：S \$ 12.00

版权所有 不准翻印

## 内 容 简 介

本书重点讨论了金属腐蚀的基本原理。首先结合热力学和腐蚀动力学的基本理论论述了金属的高温氧化和电化学腐蚀的趋势和速度；然后按照腐蚀的类型及腐蚀环境分别讨论了各类局部腐蚀和自然环境中的腐蚀；最后阐述了缓蚀剂的缓蚀机理和电化学保护原理。

本书可作为大专院校腐蚀与防护及临近专业的教学参考书，也可供生产、科研与设计单位从事腐蚀与防护工作的工程技术人员参考。

# 目 录

第1章 概述.....	(1)
A. 腐蚀的定义 .....	(1)
B. 金属腐蚀的类型 .....	(2)
C. 金属腐蚀程度的表示方法 .....	(3)
C <sub>1</sub> . 重量变化表示法 .....	(4)
C <sub>2</sub> . 腐蚀深度表示法 .....	(4)
C <sub>3</sub> . 腐蚀电流表示法 .....	(6)
C <sub>4</sub> . 机械强度变化表示法 .....	(6)
第2章 金属的高温氧化.....	(8)
A. 金属氧化的热力学判据 .....	(9)
A <sub>1</sub> 氧化物的分解压力 .....	(9)
A <sub>2</sub> . $\Delta G^{\circ}-T$ 状态图 .....	(13)
A <sub>3</sub> . 氧化物的蒸气压和熔点 .....	(19)
B. 金属氧化物的类型 .....	(20)
B <sub>1</sub> . 离子晶体 .....	(20)
B <sub>2</sub> . 半导体 .....	(22)
C. 表面氧化膜的生长规律 .....	(27)
C <sub>1</sub> . 极薄氧化膜的生长规律 .....	(27)
C <sub>2</sub> . 薄氧化膜的生长规律 .....	(30)
C <sub>3</sub> . 厚氧化膜的生长规律 .....	(32)
D. 铁的高温氧化 .....	(37)
D <sub>1</sub> . 铁的氧化规律 .....	(37)
D <sub>2</sub> . 铁上氧化层的结构 .....	(39)

E.	合金的氧化 .....	(43)
E <sub>1</sub> .	合金元素的作用 .....	(43)
E <sub>2</sub> .	合金的内氧化 .....	(45)
<b>第3章</b>	<b>电化学腐蚀的热力学趋势</b> .....	<b>(47)</b>
A.	化学位和电化学位 .....	(47)
A <sub>1</sub> .	化学位 .....	(47)
A <sub>2</sub> .	电化学位 .....	(48)
B.	电极电位 .....	(49)
B <sub>1</sub> .	电极电位和双电层 .....	(49)
B <sub>2</sub> .	平衡电极电位和非平衡电极电位 .....	(54)
B <sub>3</sub> .	电化学腐蚀的阴、阳极反应 .....	(59)
C.	腐蚀反应趋势的判断 .....	(60)
C <sub>1</sub> .	用化学亲和势来判断 .....	(60)
C <sub>2</sub> .	用可逆电池的电动势来判断 .....	(62)
C <sub>3</sub> .	用电化学亲和势来判断 .....	(64)
C <sub>4</sub> .	用电极电位来判断 .....	(67)
D.	电位-pH图 .....	(68)
D <sub>1</sub> .	Fe-H <sub>2</sub> O体系的电位-pH图 .....	(69)
D <sub>2</sub> .	电位-pH图的应用 .....	(71)
<b>第4章</b>	<b>电化学腐蚀的速度</b> .....	<b>(79)</b>
A.	极化现象和极化原因 .....	(79)
A <sub>1</sub> .	极化现象 .....	(79)
A <sub>2</sub> .	极化原因 .....	(81)
B.	活化极化 .....	(82)
B <sub>1</sub> .	改变电极电位对反应活化能的影响 .....	(82)
B <sub>2</sub> .	单电极体系的平衡和极化行为 .....	(84)
B <sub>3</sub> .	腐蚀体系的稳态和极化行为 .....	(91)
B <sub>4</sub> .	氢去极化腐蚀 .....	(104)
C.	浓度极化 .....	(110)

C <sub>1</sub> .	溶液中的扩散过程 .....	(111)
C <sub>2</sub> .	浓度极化方程式 .....	(112)
C <sub>3</sub> .	浓度极化和活化极化的联合作用 .....	(114)
C <sub>4</sub> .	氧去极化腐蚀 .....	(115)
D.	金属的钝化 .....	(118)
D <sub>1</sub> .	钝化的特征与途径 .....	(118)
D <sub>2</sub> .	钝化理论 .....	(121)
D <sub>3</sub> .	Flade 电位 .....	(124)
D <sub>4</sub> .	过钝化与钝态被破坏引起的腐蚀 .....	(127)
<b>第5章</b>	<b>金属的局部腐蚀 .....</b>	<b>(131)</b>
A.	概况 .....	(131)
A <sub>1</sub> .	局部腐蚀的危害性 .....	(131)
A <sub>2</sub> .	导致局部腐蚀的 electrochemical 条件 .....	(132)
B.	电偶腐蚀 .....	(133)
B <sub>1</sub> .	电偶腐蚀与电偶序 .....	(133)
B <sub>2</sub> .	差异效应 .....	(134)
B <sub>3</sub> .	电偶腐蚀速度 .....	(137)
B <sub>4</sub> .	影响电偶腐蚀的因素 .....	(144)
B <sub>5</sub> .	电偶腐蚀的防止 .....	(146)
C.	小孔腐蚀 .....	(147)
C <sub>1</sub> .	孔蚀电位 .....	(147)
C <sub>2</sub> .	不锈钢的孔蚀 .....	(149)
C <sub>3</sub> .	碳钢的孔蚀 .....	(154)
C <sub>4</sub> .	铝的孔蚀 .....	(156)
C <sub>5</sub> .	铜的孔蚀 .....	(157)
C <sub>6</sub> .	孔蚀的防止 .....	(158)
D.	缝隙腐蚀 .....	(159)
D <sub>1</sub> .	碳钢的缝隙腐蚀机理 .....	(160)
D <sub>2</sub> .	不锈钢的缝隙腐蚀机理 .....	(160)
D <sub>3</sub> .	缝隙腐蚀的防止 .....	(162)

D <sub>1</sub> .	丝状腐蚀 .....	(162)
E.	晶间腐蚀 .....	(163)
E <sub>1</sub> .	晶间腐蚀机理 .....	(164)
E <sub>2</sub> .	晶间腐蚀的防止 .....	(165)
F.	应力腐蚀破裂 .....	(166)
F <sub>1</sub> .	应力腐蚀破坏的现象和特征 .....	(166)
F <sub>2</sub> .	应力腐蚀破裂机理 .....	(168)
F <sub>3</sub> .	低碳钢的应力腐蚀破裂 .....	(171)
F <sub>4</sub> .	不锈钢的应力腐蚀破裂 .....	(187)
F <sub>5</sub> .	镍合金的应力腐蚀破裂 .....	(193)
G.	腐蚀疲劳 .....	(194)
G <sub>1</sub> .	腐蚀疲劳的特征 .....	(194)
G <sub>2</sub> .	影响腐蚀疲劳的因素 .....	(195)
G <sub>3</sub> .	腐蚀疲劳机理 .....	(196)
G <sub>4</sub> .	腐蚀疲劳防止方法 .....	(197)
H.	氢损伤 .....	(197)
H <sub>1</sub> .	高温氢腐蚀 .....	(198)
H <sub>2</sub> .	氢脆 .....	(199)
H <sub>3</sub> .	阴极充氢时的氢脆 .....	(200)
I.	磨损腐蚀 .....	(207)
I <sub>1</sub> .	冲刷腐蚀 .....	(207)
I <sub>2</sub> .	湍流腐蚀 .....	(208)
I <sub>3</sub> .	空蚀 .....	(209)
I <sub>4</sub> .	摩擦腐蚀 .....	(210)
J.	微生物腐蚀 .....	(212)
J <sub>1</sub> .	微生物概况 .....	(212)
J <sub>2</sub> .	微生物腐蚀的特征 .....	(217)
J <sub>3</sub> .	与腐蚀有关的主要微生物 .....	(217)
J <sub>4</sub> .	海洋生物的腐蚀 .....	(219)
J <sub>5</sub> .	微生物腐蚀的控制 .....	(220)



<b>第6章 金属在自然环境中的腐蚀</b> .....	(221)
A. 大气腐蚀 .....	(221)
A <sub>1</sub> . 金属表面水膜的形成 .....	(221)
A <sub>2</sub> . 大气腐蚀的类型 .....	(222)
A <sub>3</sub> . 影响大气腐蚀的因素 .....	(225)
A <sub>4</sub> . 大气腐蚀的防止方法 .....	(227)
B. 海水腐蚀 .....	(227)
B <sub>1</sub> . 海水的性质 .....	(228)
B <sub>2</sub> . 海洋环境各区的腐蚀特征 .....	(229)
B <sub>3</sub> . 海水腐蚀的主要形式 .....	(231)
B <sub>4</sub> . 金属在海水中的腐蚀 .....	(231)
C. 土壤腐蚀 .....	(233)
C <sub>1</sub> . 土壤的性质 .....	(234)
C <sub>2</sub> . 土壤腐蚀的特征 .....	(235)
C <sub>3</sub> . 土壤腐蚀的形式 .....	(236)
<b>第7章 缓蚀剂的缓蚀机理</b> .....	(238)
A. 缓蚀剂概况 .....	(238)
A <sub>1</sub> . 缓蚀剂性能的评定 .....	(238)
A <sub>2</sub> . 缓蚀剂保护的特点 .....	(239)
A <sub>3</sub> . 缓蚀剂的分类 .....	(240)
B. 钝化型缓蚀剂 .....	(243)
B <sub>1</sub> . 钝化型缓蚀剂的两种类型 .....	(243)
B <sub>2</sub> . 铬酸盐的缓蚀作用 .....	(246)
B <sub>3</sub> . 亚硝酸盐的缓蚀作用 .....	(249)
C. 沉淀膜型缓蚀剂 .....	(252)
C <sub>1</sub> . 沉淀膜的形成 .....	(252)
C <sub>2</sub> . 沉淀膜的缓蚀作用 .....	(253)
C <sub>3</sub> . 沉淀膜缓蚀剂的抑制类型 .....	(254)
D. 吸附型缓化剂 .....	(260)

D <sub>1</sub> .	金属表面的吸附性能 .....	(261)
D <sub>2</sub> .	物理吸附 .....	(266)
D <sub>3</sub> .	化学吸附 .....	(271)
D <sub>4</sub> .	软硬酸碱规则 .....	(285)
D <sub>5</sub> .	非极性基对缓蚀性能的影响 .....	(288)
E.	油溶性缓蚀剂 .....	(296)
E <sub>1</sub> .	常用的油溶性缓蚀剂 .....	(297)
E <sub>2</sub> .	油溶性缓蚀剂的作用机理 .....	(300)
F.	气相缓蚀剂 .....	(306)
F <sub>1</sub> .	常用的气相缓蚀剂 .....	(306)
F <sub>2</sub> .	气相缓蚀剂的作用机理 .....	(307)
F <sub>3</sub> .	气相缓蚀剂的应用 .....	(309)
第8章	电化学保护原理 .....	(310)
A.	阴极保护 .....	(311)
A <sub>1</sub> .	阴极保护的主要参数 .....	(311)
A <sub>2</sub> .	阴极保护的适用范围 .....	(315)
A <sub>3</sub> .	外加电流阴极保护系统 .....	(317)
A <sub>4</sub> .	外加电流阴极保护的设计 .....	(326)
A <sub>5</sub> .	牺牲阳极保护 .....	(331)
B.	阳极保护 .....	(337)
B <sub>1</sub> .	阳极保护的主要参数 .....	(337)
B <sub>2</sub> .	阳极保护的设计 .....	(339)
B <sub>3</sub> .	阳极保护与阴极保护的比较 .....	(345)
主要参考文献	.....	(346)

# 第1章 概 述

## A. 腐蚀的定义

金属的腐蚀是指金属在侵蚀性环境中所引起的破坏。如 Fe 在空气中生成红棕色的铁锈 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )；Cu 在潮湿空气中长铜绿 ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ )；铝锅在含盐食品的作用下生成小孔(孔中有时充满白色的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。所以金属腐蚀的实质是金属在周围介质的作用下转变为金属化合物的过程，转变的结果破坏了金属键结构，致使性能变坏，不能再作为材料使用。因此金属腐蚀的化学本质是金属的氧化过程。氧化是失去电子的过程，金属氧化(腐蚀)时失去的电子必须为另一物质所接受，所以腐蚀介质(获得金属电子的氧化剂)的存在是腐蚀过程必不可少的条件。因此，经典的金属腐蚀定义是金属在周围介质的化学或电化学反应下引起的破坏。

但目前对腐蚀范围的理解越来越宽广。首先，某些物理溶解过程引起的破坏也属于腐蚀范畴，如熔锌对铁罐的合金化溶解；Pb 在  $\text{PbCl}_2$  熔盐中生成络盐  $(\text{Pb})_2\text{PbCl}_2$  而溶解等。其次，材料性能的恶化也是一种腐蚀现象，如氢脆，虽然表面上看不出明显的变化，也不发生重量的损失，但材料性能却发生了质的变化。再有，不仅金属材料会发生腐蚀，塑料、陶瓷、木材、混凝土等非金属材料在介质的作用下也会发生腐蚀破坏，如塑料在溶剂作用下的溶解、溶胀破坏；塑料和橡胶制品的氧化与老化；混凝土在酸、碱或盐作用下的粉化或开裂等。所以，

对腐蚀的完整定义应该是,腐蚀是材料在化学介质或其它环境因素作用下的变质或破坏.当然,这里不包括因磨损、拉断、压碎等原因引起的纯机械性损坏.

由于金属目前仍然是最广泛使用的主要工程材料,因此本书仅讨论金属材料的腐蚀.

## B. 金属腐蚀的类型

金属腐蚀按腐蚀机理来分可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类.化学腐蚀是金属表面与周围介质直接发生化学反应而引起的腐蚀,电子是在金属与氧化剂之间直接交换的,腐蚀进行过程中不产生电流.如金属在高温时的氧化及在非电解质溶液中的腐蚀等.电化学腐蚀是在电解质溶液等导电性介质中进行的,腐蚀金属的表面上存在着阴、阳极,腐蚀过程可分为两个互相独立又同时进行的阴极过程和阳极过程,在腐蚀过程中有电流产生.如金属在大气、海水、土壤或酸、碱、盐溶液中的腐蚀等.

电化学腐蚀要比化学腐蚀普遍得多.首先是因为电化学腐蚀的介质条件很容易满足.即使金属不是直接浸在电解质溶液中,由于金属表面具有吸附凝聚水分子的能力,因此处于温度不太高的大气中的金属上,总是覆盖着一层水膜, $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 等气体的溶入更增加了水膜的导电性,所以电化学腐蚀的介质条件是普遍存在的.其次是电化学不均匀性的存在形成了电化学腐蚀的阴、阳极,如金属表面结构中的夹杂物、晶体偏析、晶粒晶界、同素异形体等;金属表面膜上的微孔、疏松产物或不完整性;以及不均匀变形或不均匀内应力的存在等,均使金属表面上存在着电极电位不相等的阴、阳极.此外液相中存在的局部区域的浓度差别、温度差别或杂散电流的影响

等也都会造成阴、阳极的存在。阴、阳极之间的电位差构成了电化学反应的推动力，而阴、阳极的分区存在可防止腐蚀产物对反应的阻碍作用。因此在温度不太高的情况下，电化学反应比化学腐蚀更容易发生。但化学腐蚀与电化学反应的界限不是很严格的。如果把化学腐蚀生成的表面膜看成是具有半导体性质的固体电解质，那么化学腐蚀就是一种广义的电化学反应。而且已经证明<sup>[1]</sup>，在电解质溶液中进行电化学反应的同时，也平行地进行着化学腐蚀，只是电化学反应占优势而成为控制机理而已。

金属腐蚀也可以按腐蚀破坏的形式而分为全面腐蚀和局部腐蚀。全面腐蚀包括均匀全面腐蚀和不均匀全面腐蚀。均匀全面腐蚀是由超微腐蚀电池引起的，其阴、阳极来源于固溶体中不同原子的存在、金属表面原子能量的起伏、以及由分子热运动引起的液体的超微不均匀性。不均匀全面腐蚀起因于微电池腐蚀，其腐蚀形式在宏观上是均匀的，而微观上是不均匀的。局部腐蚀包括电偶腐蚀、小孔腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、溃疡腐蚀和选择性腐蚀等，也包括腐蚀与机械因素共同作用的应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳、磨蚀、冲击腐蚀等，以及腐蚀与生物因素共同作用的微生物腐蚀或海洋生物腐蚀。当全面腐蚀不太严重时，设计时只要增加腐蚀裕度就能防止设备的破坏。而局部腐蚀则往往在没有先兆下发生，因此预测和防止都很困难，所以是造成设备破坏的主要原因。

### C. 金属腐蚀程度的表示方法

金属遭受腐蚀后，其重量、厚度、机械性能、组织结构及电极过程等都会发生变化。这些物理或力学性能的变化率可用来表示金属腐蚀的程度<sup>[2]</sup>。

### C<sub>1</sub>. 重量变化表示法

金属试片在腐蚀介质中挂片试验后重量的变化,可表示金属腐蚀的速度.当腐蚀产物容易除去时,用腐蚀失重表示;当腐蚀产物牢固附着时,用腐蚀增重表示.由于腐蚀产物易脱落,故一般都用腐蚀失重法.失重时的腐蚀速度可由下式求得:

$$V_s = \frac{W_0 - W_1}{S \cdot t} \quad (1.1)$$

式中  $V_s$ ——失重时的腐蚀速度( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ );

$W_0$ ——金属的初始重量( $\text{g}$ );

$W_1$ ——清除腐蚀产物后金属的重量( $\text{g}$ );

$S$ ——金属的面积( $\text{m}^2$ );

$t$ ——腐蚀进行的时间( $\text{h}$ ).

此法测量简便、数据可靠.但测定时间长;只能表示均匀腐蚀速度;而且由于金属的密度不同,因此不同金属之间的数据不能比较.

### C<sub>2</sub>. 腐蚀深度表示法

在衡量密度不同的各种金属的腐蚀程度时,此法最为方便,在设计考虑腐蚀裕度时也比较直观,一般采用  $\text{mm}/\text{a}$ (毫米/年)来表示,俗称年腐蚀率.

它既适用于均匀腐蚀,也适用于某些局部腐蚀体系.对均匀腐蚀可表示为单位时间内壁厚的减薄量;对局部腐蚀(如活化——钝化金属上的孔蚀)可用单位面积上的孔蚀数和最大孔蚀深度来表示其腐蚀趋势.

表 1.1 和表 1.2 是用腐蚀深度来表示的均匀腐蚀的 3 级标准和 10 级标准.但具体是否“耐蚀”、“可用”,还决定于使用

的条件,如对精密部件、高压或处理剧毒、易燃、易爆物质的设备,对材料耐蚀性的要求就应该提高.表 1.3 列出了一些常用腐蚀速度单位的换算系数.

表 1.1 均匀腐蚀的 3 级标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度 (mm/a)
耐蚀	1	<0.1
可用	2	0.1—1.0
不可用	3	>1.0

表 1.2 均匀腐蚀的 10 级标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度 (mm/a)
I. 完全耐蚀	1	<0.001
II. 很耐蚀	2	0.001—0.005
	3	0.005—0.01
III. 耐蚀	4	0.01—0.05
	5	0.05—0.1
IV. 尚耐蚀	6	0.1—0.5
	7	0.5—1.0
V. 欠耐蚀	8	1.0—5.0
	9	5.0—10.0
VI. 不耐蚀	10	>10.0

表 1.3 常用腐蚀速度单位的换算系数

腐蚀速度单位	换算系数				
	$g/m^2 \cdot h$	mdd	mm/a	ipy	mpy
克/米 <sup>2</sup> ·小时 ( $g/m^2 \cdot h$ )	1	240	$8.76/\rho$	$0.345/\rho$	$345/\rho$
毫米/分米 <sup>2</sup> ·天 (mdd)	$4.17 \times 10^{-3}$	1	$3.65 \times 10^{-2}/\rho$	$1.44 \times 10^{-3}/\rho$	$1.44/\rho$
毫米/年 (mm/a)	$1.44 \times 10^{-1} \times \rho$	$274 \times \rho$	1	$3.94 \times 10^{-2}$	39.4

表 1.3(续)

腐蚀速度单位	换算系数				
	g/m <sup>2</sup> ·h	mdd	mm/a	ipy	mpy
英寸/年 (ipy)	2.9×ρ	696×ρ	25.4	1	10 <sup>3</sup>
密耳/年 (mpy)	2.9×10 <sup>-3</sup> ×ρ	0.696×ρ	2.54×10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	1

注 1) 1 mil(密耳)=10<sup>-3</sup>in(英寸), 1 in(英寸)=25.4mm(毫米);

2) ρ——金属的密度(g/cm<sup>3</sup>).

### C. 腐蚀电流表示法

根据 Faraday 定律, 金属的腐蚀速度也可以用腐蚀电流密度来表示. 金属电化学腐蚀时的阳极电流密度的大小可以衡量金属的电化学腐蚀速度. 采用电化学测试仪器可以快速而方便地进行测量, 但必须明确测量电流的化学含义, 并正确处理测量电流与实际腐蚀电流之间的关系. 腐蚀电流法一般用来表示金属均匀腐蚀的瞬时腐蚀速度.

腐蚀电流密度与腐蚀失重之间可按下式换算:

$$i_{\text{corr}} = V, \frac{nF}{A} \quad (1.2)$$

式中  $i_{\text{corr}}$ ——腐蚀电流密度(A/cm<sup>2</sup>);

$n$ ——化合价;

$F$ ——Faraday 常数(1F=96 494C=26.8A·h);

$A$ ——原子量.

### C. 机械强度变化表示法

可表示材料机械性能的恶化程度, 适用于许多特殊的局部腐蚀形式, 如晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀开裂和氢脆等. 常采用腐蚀前后机械强度的损失率来表示其腐蚀程度.

$$V_M = \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100\% \quad (1.3)$$



式中  $V_M$ ——机械强度的损失率；

$M_0$ ——腐蚀前材料的机械性能；

$M$ ——腐蚀后材料的机械性能。

常用的机械性能指标有：强度指标（屈服极限  $\sigma_s$ 、强度极限  $\sigma_b$ ）、塑性指标（延伸率  $\delta$ 、断面收缩率  $\psi$ ）、刚性指标（弹性模量  $E$ ）等。由于局部腐蚀一般都使材料的脆性增大，所以塑性指标用得最多。表 1.4 是用延伸率的变化来表示的耐蚀性评定标准。

表 1.4 用机械强度变化来表示的耐蚀性标准

耐蚀性评定标准	拉伸试验时延伸率的减少率 (%)
耐蚀	<5
较耐蚀	5—10
稍耐蚀	10—20
不耐蚀	>20