



普通高等教育“九五”国家级重点教材

# 金属腐蚀学

JINSHU

FUSHI

(第2版)

XUE

杨德钧 沈卓身 主编

冶金工业出版社



高等学校教学用书

# 金属腐蚀学

(第2版)

北京科技大学 杨德钧 沈卓身 主编

北京

冶金工业出版社

1999

## 图书在版编目(CIP)数据

金属腐蚀学/杨德钧,沈卓身主编. 2版. 北京:冶金工业出版社,1999.6  
高等学校教学用书  
ISBN 7-5024-2269-2

I. 金… I. ①杨… ②沈… III. 腐蚀-理论 高等学校-教材 IV. TG171

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第06549号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

责任编辑 刘冀琼

北京市梨园彩印厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1999年5月第1版,1999年6月第2版,1999年6月第3次印刷

787mm×1092mm 1/16;22.75印张;534千字;351页;12000册

30.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64013877

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

## 前 言

1989年在张文奇和朱日彰教授的关怀和亲自主持下,《金属腐蚀学》(第1版)编写完成。出版后受到各方面的欢迎,并荣获1992年国家教委全国优秀教材奖。我们对这两位教授深表怀念与感谢。

经过10年的教学实践,我们认为有必要对该书进行修订,补充近年来国内外在这一领域中的新进展,尤其是要充分反映我国在腐蚀学科领域的科研成果,使本书更具有先进性、科学性和实用性。

本书强调基本理论,同时注意到这些基本理论的实际应用,也注意到教学的适用性,为此我们在各章后面补充了思考题,这不仅便于学生学习,也有助于加深理解。

本书由北京科技大学表面科学与腐蚀工程系杨德钧(1、4章)、沈卓身(5、8章),过家驹(6、7章)、何业东(2章)、孙冬柏(3章)等人编写。杨德钧、沈卓身担任主编。

作者特别感谢北京化工大学林玉珍教授及北京科技大学吴继勋教授在百忙中审阅了全稿,并提出许多宝贵意见。

由于作者水平所限,书中的错误与不足之处在所难免,殷切地希望读者批评指正。

编 者

1998年12月

## 第 1 版 前 言

本书是根据北京科技大学金属腐蚀与防护专业的金属腐蚀学的教学大纲，在多次教学实践的基础上，经过不断修改、创新后编写而成的。它既可作为一本腐蚀与防护专业的教科书，同时也可作为其他有关工程技术人员学习腐蚀与防护知识的参考书。

本书涉及的内容较为广泛，既讨论了腐蚀基本原理，又比较重视实际。它主要包括了：金属氧化及电化学腐蚀原理（第 2、3 章），金属的腐蚀形态及其产生的机理（第 4、5 章），金属材料在不同环境介质中的腐蚀与防护（第 6、7 章）及各种耐腐蚀金属材料（第 8 章）等四个部分。鉴于金属腐蚀是一门正在发展着的综合性边缘学科，不可能在一本书中包括金属腐蚀与防护的全部内容，因此，有关金属保护学、腐蚀试验研究方法、非金属耐蚀材料等将在本专业的其他教材中介绍。

本书是由北京科技大学表面科学与腐蚀工程系朱日彰（编写第 1、2、3 章及第 8 章）、杨德钧（编写第 4 章）、沈卓身（编写第 5 章）、过家驹、杨德钧（编写第 6、7 章）合编。在本书的编写过程中，自始至终得到了张文奇教授的指导与关怀，作者们深表感激。吴荫顺副教授审阅了第 1、2、3 章，教研室许多同志给予了帮助与支持，在此谨表谢意。

作者们特别感谢大连理工大学防腐蚀教研室火时中教授。火先生在百忙中审阅了全书，并提出了许多宝贵的意见。

由于作者们的水平所限，时间仓促，书中的不足和错误之处在所难免，殷切地希望同志们批评指正。

编 者

1988 年 5 月

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	(1)
1.1 引言 .....	(1)
1.2 金属腐蚀的定义 .....	(1)
1.3 金属腐蚀科学在发展国民经济中的意义 .....	(2)
1.4 金属腐蚀科学技术的发展简史 .....	(3)
1.5 金属腐蚀的分类 .....	(4)
1.6 金属腐蚀学课程的内容 .....	(5)
思考题 .....	(5)
<b>2 金属的高温腐蚀</b> .....	(6)
2.1 高温腐蚀热力学 .....	(6)
2.1.1 金属在单一气体中腐蚀的热力学 .....	(6)
2.1.2 氧化物固相的稳定性 .....	(7)
2.1.3 金属在混合气氛中的优势区相图 .....	(11)
2.2 金属氧化物的结构及性质 .....	(13)
2.2.1 氧化物的结构与缺陷 .....	(14)
2.2.2 与缺陷相关的氧化物的性质 .....	(17)
2.3 金属氧化过程的动力学 .....	(19)
2.3.1 金属氧化的恒温动力学曲线 .....	(19)
2.3.2 薄氧化膜的生长 .....	(21)
2.3.3 厚氧化膜的生长 .....	(23)
2.3.4 氧化膜中的应力与应力松弛 .....	(27)
2.4 合金的氧化 .....	(29)
2.4.1 合金的选择氧化 .....	(30)
2.4.2 合金的内氧化及外氧化 .....	(32)
2.4.3 掺杂对合金氧化的作用 .....	(34)
2.4.4 活性元素效应 .....	(35)
2.5 其它类型的金属高温腐蚀 .....	(36)
2.5.1 金属的高温硫化 .....	(36)
2.5.2 金属在O-S体系中的高温腐蚀 .....	(37)
2.5.3 金属的热腐蚀 .....	(38)
2.5.4 金属的碳化 .....	(40)
思考题 .....	(41)
<b>3 金属腐蚀电化学理论基础</b> .....	(42)
3.1 金属腐蚀热力学 .....	(42)
3.1.1 自然环境中金属的不稳定性 .....	(42)

3.1.2	腐蚀过程的自发性判据	(42)
3.1.3	电化学电位和电动序	(45)
3.1.4	界面结构和性质	(48)
3.1.5	腐蚀电池	(53)
3.1.6	腐蚀形态与分类	(59)
3.1.7	电位-pH图原理	(61)
3.1.8	电位-pH图在腐蚀研究中的应用与其局限性	(66)
3.2	金属腐蚀动力学	(68)
3.2.1	电化学腐蚀速度和腐蚀速度	(68)
3.2.2	极化与混合电位理论	(70)
3.2.3	腐蚀极化图及其应用	(80)
3.2.4	极化控制下的腐蚀动力学方程	(84)
3.2.5	腐蚀过程中的阴极反应	(91)
3.2.6	腐蚀过程中的阳极溶解反应	(101)
3.2.7	均匀腐蚀动力学	(102)
3.2.8	局部腐蚀及其动力学	(105)
3.3	金属的钝化	(111)
3.3.1	钝化现象	(111)
3.3.2	钝化膜	(114)
3.3.3	金属的自钝化	(115)
3.3.4	钝化理论	(116)
	思考题	(121)
4	局部腐蚀	(122)
4.1	点腐蚀	(122)
4.1.1	点腐蚀的形貌与特征	(122)
4.1.2	点腐蚀机理	(124)
4.1.3	影响点蚀的因素	(129)
4.1.4	防止点蚀的措施	(131)
4.2	缝隙腐蚀	(132)
4.2.1	缝隙腐蚀的特征	(132)
4.2.2	缝隙腐蚀机理	(132)
4.2.3	影响缝隙腐蚀的因素	(133)
4.2.4	防止缝隙腐蚀的措施	(136)
4.2.5	丝状腐蚀——缝隙腐蚀的一种特殊形式	(137)
4.3	电偶腐蚀	(139)
4.3.1	电动序和电偶序	(139)
4.3.2	电偶电流及电偶腐蚀效应	(140)
4.3.3	影响电偶腐蚀的因素	(141)
4.3.4	防止电偶腐蚀的措施	(143)

4.4	晶间腐蚀 .....	(144)
4.4.1	晶间腐蚀的机理 .....	(144)
4.4.2	影响晶间腐蚀的因素 .....	(147)
4.4.3	防止晶间腐蚀的措施 .....	(149)
4.4.4	不锈钢焊缝的晶间腐蚀 .....	(150)
4.5	选择性腐蚀 .....	(151)
4.5.1	黄铜脱锌 .....	(151)
4.5.2	石墨化腐蚀 .....	(152)
4.5.3	其它合金系的选择性腐蚀 .....	(152)
	思考题 .....	(152)
<b>5</b>	<b>应力作用下的腐蚀 .....</b>	<b>(153)</b>
5.1	应力腐蚀断裂 .....	(153)
5.1.1	应力腐蚀断裂的特征 .....	(153)
5.1.2	应力腐蚀断裂的影响因素 .....	(155)
5.1.3	应力腐蚀机理 .....	(160)
5.1.4	奥氏体不锈钢的氯化物应力腐蚀断裂 .....	(161)
5.1.5	碳钢、低合金钢的应力腐蚀断裂 .....	(167)
5.1.6	铝合金的应力腐蚀断裂 .....	(172)
5.1.7	铜合金的应力腐蚀断裂 .....	(174)
5.1.8	防止应力腐蚀断裂的措施 .....	(176)
5.2	氢致开裂 .....	(177)
5.2.1	氢在金属中的行为 .....	(177)
5.2.2	不可逆氢脆 .....	(181)
5.2.3	可逆氢脆 .....	(184)
5.2.4	减少氢脆敏感性的途径 .....	(190)
5.3	腐蚀疲劳 .....	(192)
5.3.1	疲劳的概念 .....	(192)
5.3.2	腐蚀疲劳的特点 .....	(193)
5.3.3	影响腐蚀疲劳的因素 .....	(194)
5.3.4	腐蚀疲劳裂纹扩展规律 .....	(197)
5.3.5	腐蚀疲劳的机理 .....	(199)
5.3.6	防止腐蚀疲劳的措施 .....	(200)
5.4	与磨损有关的腐蚀 .....	(200)
5.4.1	冲刷腐蚀 .....	(200)
5.4.2	腐蚀磨损 .....	(205)
	思考题 .....	(207)
<b>6</b>	<b>自然环境中的腐蚀 .....</b>	<b>(208)</b>
6.1	大气腐蚀 .....	(208)
6.1.1	大气腐蚀的特征 .....	(208)



6.1.2	大气腐蚀的影响因素	(211)
6.1.3	金属在大气中的耐蚀性	(216)
6.1.4	防止大气腐蚀的措施	(218)
6.2	土壤腐蚀	(218)
6.2.1	土壤腐蚀的特征	(218)
6.2.2	土壤腐蚀的影响因素	(221)
6.2.3	金属在土壤中的耐蚀性	(224)
6.2.4	防止土壤腐蚀的措施	(225)
6.3	淡水和海水腐蚀	(226)
6.3.1	淡水腐蚀	(226)
6.3.2	海水腐蚀	(228)
6.3.3	金属在海水中的耐蚀性	(234)
6.3.4	防止海水腐蚀的措施	(236)
6.4	微生物腐蚀	(237)
6.4.1	微生物腐蚀的特征	(237)
6.4.2	与腐蚀有关的主要微生物	(237)
6.4.3	防止微生物腐蚀的措施	(240)
	思考题	(240)
<b>7</b>	<b>工业介质中的腐蚀与防护</b>	(241)
7.1	酸、碱、盐介质中的腐蚀	(241)
7.1.1	酸溶液中的腐蚀	(241)
7.1.2	碱溶液中的腐蚀	(253)
7.1.3	金属在盐类水溶液中的腐蚀	(255)
7.2	工业水腐蚀	(256)
7.2.1	冷却水腐蚀	(257)
7.2.2	高温高压水腐蚀	(262)
7.3	熔盐腐蚀	(270)
7.3.1	熔盐腐蚀的特征	(270)
7.3.2	金属在熔盐中的耐蚀性	(272)
7.4	液态金属腐蚀	(273)
7.4.1	液态金属腐蚀的特征	(273)
7.4.2	金属材料在液态金属中的耐蚀性	(275)
	思考题	(276)
<b>8</b>	<b>金属材料的耐蚀性能</b>	(277)
8.1	纯金属的耐蚀性	(277)
8.1.1	纯金属的热力学稳定性	(277)
8.1.2	金属的耐蚀性与元素周期表	(277)
8.2	提高金属材料耐蚀性的合金化途径	(280)
8.2.1	金属耐蚀合金化的电化学原理	(280)

8.2.2	增加金属的热力学稳定性 .....	(281)
8.2.3	阻滞阴极过程 .....	(282)
8.2.4	阻滞阳极过程 .....	(283)
8.2.5	增大腐蚀体系电阻 .....	(285)
8.3	铁的耐蚀性 .....	(286)
8.3.1	铁的电化学性质 .....	(286)
8.3.2	铁的耐蚀性 .....	(286)
8.3.3	铁在各种电解质中的腐蚀 .....	(287)
8.4	铸铁的耐蚀性及其应用 .....	(288)
8.4.1	高合金铸铁的耐蚀性 .....	(289)
8.4.2	低合金铸铁的耐蚀性 .....	(289)
8.5	碳钢和低合金钢的耐蚀性 .....	(290)
8.5.1	碳钢的耐蚀性 .....	(290)
8.5.2	低合金钢的耐蚀性 .....	(291)
8.6	不锈钢 .....	(297)
8.6.1	不锈钢的成分与组织结构 .....	(297)
8.6.2	不锈钢的耐蚀性 .....	(300)
8.6.3	铬不锈钢 .....	(300)
8.6.4	高纯高铬铁素体不锈钢 .....	(303)
8.6.5	奥氏体不锈钢 .....	(304)
8.6.6	奥氏体-铁素体双相不锈钢 .....	(309)
8.6.7	沉淀硬化不锈钢 .....	(312)
8.7	耐热钢及耐热合金 .....	(314)
8.7.1	耐热铸铁 .....	(314)
8.7.2	耐热钢 .....	(314)
8.7.3	高温合金 .....	(317)
8.7.4	钴基高温合金 .....	(318)
8.7.5	新型高温材料 .....	(319)
8.8	镍、钴、铬及其合金 .....	(321)
8.8.1	镍及其合金 .....	(321)
8.8.2	钴及其合金 .....	(328)
8.8.3	铬及其合金 .....	(328)
8.9	铜及其合金 .....	(329)
8.9.1	纯铜 .....	(329)
8.9.2	青铜 .....	(330)
8.9.3	黄铜 .....	(331)
8.10	轻金属及其合金 .....	(332)
8.10.1	铝及其合金 .....	(332)
8.10.2	镁及其合金 .....	(337)

8.10.3 铍及其合金 .....	(339)
8.11 钛、锆、钍及其合金 .....	(339)
8.11.1 钛及其合金 .....	(339)
8.11.2 锆 .....	(343)
8.11.3 钍 .....	(344)
8.12 铅、锡、锌、镉的耐蚀性及其应用 .....	(344)
8.12.1 铅 .....	(344)
8.12.2 锡 .....	(345)
8.12.3 锌 .....	(345)
8.12.4 镉 .....	(346)
8.13 贵金属 .....	(346)
8.13.1 银 .....	(346)
8.13.2 金 .....	(347)
8.13.3 铂 .....	(347)
8.13.4 钯 .....	(348)
思考题 .....	(348)
<b>主要参考文献</b> .....	(349)

# 1 绪 论

## 1.1 引言

金属材料是现代最重要的工程材料。它们的强度高，塑性好，耐腐蚀，耐磨损，具有良好的导热性、导电性及某些特殊的物理性能。此外，它们还具有良好的工艺（铸造、焊接、锻造、机加工等）性能。可以毫不夸张地说，人类社会的发展是与金属材料的制取工艺的进步与加工工艺的改进有着极密切的关系。因此，材料科学与工程的发展是现代科学技术的一个重要组成部分。

众所周知，金属材料制品都有一定的使用寿命，随着时间的流逝，它们将受到不同形式的直接或间接的损坏。金属结构材料的损坏形式是多种多样的，但最重要、最常见的损坏形式是断裂、磨损和腐蚀。

断裂是指金属构件受力超过其弹性极限、塑性极限而最终的破坏，它使构件丧失原有的功能。例如，轴的断裂，钢丝绳的破断等均属此类。但是，断裂的轴可以作为炉料重新进行熔炼，材料可以再生。

磨损是指金属构件和其它部件相互作用，由于机械摩擦而引起的逐渐损坏。最明显的例子是活塞环的磨损，机车的车轮与钢轨间的磨损。在某些情况下，磨损了的零件是可以修复的。例如，用快速刷镀法可以修复已轻微磨损了的轴。

腐蚀是指金属材料或其制件在周围环境介质的作用下，逐渐产生的损坏或变质现象，金属材料的锈蚀是最常见的腐蚀现象之一。在机器设备的损坏中，腐蚀与磨损经常是“狼狈为奸”，同时进行。腐蚀与断裂往往也是如此。因此，这三种损坏形式经常同时存在，甚至难以区分。

与断裂不同，金属材料的磨损与腐蚀是一个渐变的过程，它们与金属的粉化和氧化有关，且腐蚀使损伤的金属转变为化合物，是不可恢复的，不可再生。

还应指出，在金属材料的各种形式的损坏中，金属腐蚀引起了人们的特殊关注。因为，在现代工程结构中，特别在高温、高压、多相流作用下，金属腐蚀格外严重。因此，只有研制适宜的耐蚀材料、涂层及保护措施，才能防止或控制金属腐蚀，满足工业生产要求。

## 1.2 金属腐蚀的定义

金属和它所处的环境介质之间发生化学、电化学和物理作用而引起的变质和破坏称为金属腐蚀，其中也包括上述因素与机械因素或生物因素的共同作用。通常也把金属在某些液态金属中物理溶解现象归入金属腐蚀范畴。在大多数的金属腐蚀过程中，在金属表面或界面上进行化学或电化学多相反应，结果使金属转入了氧化（离子）状态。这些多相反应就是金属腐蚀研究的对象，而研究的理论基础是物理化学和金属学两门相近的学科。也可以说，金属腐蚀学科是在金属学、金属物理、物理化学、电化学、力学与生物学等学科的基础上发展起来的一门综合性的边缘学科。所以，为了研究与认识金属腐蚀现象，进一步研究讨论多相反应的化学动力学和电化学动力学具有特殊的重要意义。

从广义来讲，任何结构材料（包括金属材料及非金属材料）都可能遭受腐蚀。例如，混凝土的腐蚀，建筑用砖、石的风化，油漆、塑料、橡胶等的老化，以及木材的腐烂（是一种细菌、霉菌引起的生物性损坏）。因此，有些学者将上述现象列入腐蚀损伤之列，加以研究，但本书主要讨论金属腐蚀问题。

总起来讲，金属腐蚀科学的目的是，通过综合研究金属材料在环境介质中，其表面或界面上发生的各种物理化学、电化学反应，探求它们对组织结构损坏的普遍及特殊规律，提出金属材料或其构件在各种不同条件下，控制或防止腐蚀的措施。

### 1.3 金属腐蚀科学在发展国民经济中的意义

金属腐蚀问题遍及国民经济的各个领域，从日常生活到工农业生产，从尖端科学技术到国防工业的发展，凡是使用金属材料的地方，都不同程度上存在着腐蚀问题。它给人们带来了巨大的经济损失，造成了灾难性的事故，消耗了宝贵的资源与能源，且污染了环境，危害甚大。

金属腐蚀给国民经济带来的损失是巨大的，据世界上主要工业国家 60 年代末至 70 年代调查统计，由于金属腐蚀给国民经济带来的经济损失约占当年国民生产总值的 1.8%~4.2% 左右，见表 1-1。应当指出，1975 年美国金属腐蚀经济损失的调查结果是美国国家标准局以“美国金属腐蚀的经济影响”的特别报告提交给国会，并公布于世的。这一年美国由于金属腐蚀造成的经济损失约为 700 亿美元，为当年国民生产总值的 4.2%，是当年由于水灾、火灾、地震、飓风等自然灾害损失（125 亿美元）的 5 倍多。这一调查结果引起世界各国的震惊，产生了极大影响。1982 年美国腐蚀年损失已高达 1260 亿美元。

表 1-1 主要工业国金属腐蚀造成的年经济损失

国 家	调查时间	年腐蚀损失/亿美元	占国民生产总值/%
英 国	1969 年	27.3	3.5
德 国	1969 年	60	3.0
美 国	1975 年	700	4.2
前 苏 联	1975 年	196~231	2.0
日 本	1976 年	90	1.8

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 年这些企业由于腐蚀造成的经济损失约为其当年生产总值的 3.9%，这个数值与许多国家进行全面腐蚀损失调查结果大体相当。

不仅如此，金属腐蚀所造成的灾难性事故，严重地威胁着人们的安全。像氢脆与应力腐蚀断裂一类的失效事故，往往会引起爆炸、火灾等灾难性的后果。由于金属腐蚀所造成的灾难性事故而导致的伤亡人数尚无完整的统计数字。但是，近年来，由腐蚀引起的灾难性事故屡见不鲜，损失极为严重。例如，1979 年我国某市液化石油气贮罐由于腐蚀爆炸起火，伤亡几十人，直接经济损失达 630 余万元。又如 1985 年 8 月 12 日日本的一架波音 747 客机，由于应力腐蚀断裂而坠毁，死亡 500 余人。

据已有的统计数据，每年由于金属腐蚀大约使 10%~20% 的金属损失掉了。若以我国

1996年产粗钢一亿t计算,取下限按10%计,那么一年就有1000万t钢被腐蚀掉了,这个数字相当于一个大型钢铁企业的年产量。这就消耗了极为宝贵的和有限的资源,同时还浪费了大量的能源(由矿石冶炼成金属需花费大量的能源)。因此,从有限的资源与能源出发,研究解决腐蚀的问题已迫在眉睫。

化学工业、石油化工、农药等工业中,由于金属腐蚀造成设备的跑、冒、滴、漏可使许多有毒的物质泄漏污染了环境,危害着人民的健康。因此,研究与解决金属腐蚀问题,是与防止环境污染、保护人民的健康息息相关的。

应当指出,金属腐蚀造成的经济损失不是完全不可避免的,只要普及腐蚀与防护知识,推广应用近代防腐蚀技术,腐蚀经济损失可减少25%~30%。

#### 1.4 金属腐蚀科学技术的发展简史

差不多从人类有目的地利用金属时起,就开始了对金属腐蚀及防护技术的研究。我们的祖先早就对腐蚀与防护科学技术的研究作出了卓越的贡献。从已发掘出的春秋战国时期的武器、秦始皇时代的青铜剑和大量的箭镞来看,有的迄今毫无锈蚀。经鉴定,在这些箭镞的表面上有一层含铬的氧化物层,而基体金属中并不含铬。很可能,该表面保护层是用铬的化合物人工氧化并经高温扩散处理取得的。由此可见,早在两千多年以前,我们中华民族就创造了与现代铬酸盐(或重铬酸盐)钝化处理相似的防护技术,这是中国文明史上的一大奇迹。还有,从古代开始,金属甲冑和许多装饰品就已使用抛光、磨光技术,然后镀上贵金属。这不仅仅是为了改善外观,更重要的是为了防止腐蚀。但是,所有这些,还远远没有与金属腐蚀研究紧密联系起来。

金属腐蚀的现象的解释是首先从金属的高温氧化开始的。16世纪50年代,俄国科学家罗蒙诺索夫(Ломоносов)曾指出,没有外界的空气进入,烧灼过的金属的重量仍然保持不变,金属的氧化,乃是金属与空气中最活泼的氧化合所致。之后他又研究了金属的溶解及钝化问题。1830~1840年间法拉第(Faraday)首先确立了阳极溶解下来的金属重量与通过电量之间的关系,这对腐蚀的电化学理论的进一步发展是很重要的。他还提出了在铁上形成钝化膜历程及金属溶解过程的电化学本质的假说。1830年德·拉·李夫(De La Rive)在有关锌在硫酸中溶解的研究中,第一次明确地提出了腐蚀的电化学特征的概念(微电池理论)。1881年卡扬捷尔(Н. Каяндер)研究了金属在酸中溶解的动力学,指出了金属溶解的电化学本质。

但是,本世纪初金属腐蚀才发展成为一门独立的学科。在20世纪初,由于化学工业的蓬勃发展及现代科学技术突飞猛进的需要,经过电化学、金属学等科学家的辛勤努力,通过一系列重要而又深入的研究,确立了腐蚀历程的基本电化学规律。特别值得提出的是英国科学家、现代腐蚀科学的奠基人伊文思(U. R. Evans)及其同事们的卓越贡献。他们提出了金属腐蚀过程的电化学基本规律,发表了许多经典性的著作。前苏联科学家弗鲁姆金(А. Н. Фрумкин)及阿基莫夫(Г. В. Акимов)分别从金属溶解的电化学历程与金属组织结构 and 腐蚀的关系方面提出了许多新的见解,进一步发展与充实了腐蚀科学的基本理论。

近些年来,比利时科学家布拜(M. Pourbaix)、美国科学家尤立格(H. H. Uhlig)和方坦纳(M. G. Fantana)、德国科学家瓦格纳(C. Wagner)、英国科学家霍尔(T. P. Hoar)、前苏联科学家柯罗泰尔金(Я. М. Колотыркин)和托马晓夫(Н. Д. Томацов)等现代腐蚀科

学家都为发展腐蚀科学作出了卓越的贡献。

我国的腐蚀与防护科技工作在新中国成立之后获得了很大的发展。早在建国初期，国家科委在机械科学学科组内成立了腐蚀与防护分组。在制定国家科技发展规划时，腐蚀科学也被列入发展规划之中。1961年，为了加强腐蚀与防护学科的工作，国家科委决定在科委下单独成立国家腐蚀科学学科组。与此同时，召开了多次全国性的腐蚀与防护学科的学术会议，制订了全国的腐蚀科学发展规划，使中国的腐蚀科学技术工作获得了很大的发展。经过10年动乱，1978年12月国家科委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。现在，由于我国广大腐蚀与防护科技工作者的辛勤努力，已经初步解决了在我国石油、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，研制成了许多耐腐蚀金属及非金属材料，初步满足了工业生产发展的需要，为发展国民经济作出了贡献，同时也培养了一支有一定造诣的腐蚀与防护科技队伍。

### 1.5 金属腐蚀的分类

金属腐蚀是一个十分复杂的过程。首先，环境介质的组成、浓度、压力、温度、pH值等千差万别；其次金属材料的化学成分、组织结构、表面状态等也是各种各样的；再次，由于受力状态不同，也可能对腐蚀损伤造成很大的影响，有时甚至是决定性的影响。因此，存在着各种不同的腐蚀分类方法。

根据腐蚀过程进行的历程不同，可以把腐蚀分为两大类，即化学腐蚀和电化学腐蚀。化学腐蚀服从多相反应的化学动力学的基本规律；电化学腐蚀服从电化学动力学的基本规律。

根据腐蚀过程进行的条件，可以把腐蚀分成两大类，即高温气体腐蚀（干腐蚀）及水溶液腐蚀（湿腐蚀）。

根据产生腐蚀的环境状态，可以将腐蚀分为：

#### A 在自然环境中的腐蚀

- 1) 大气腐蚀；
- 2) 土壤腐蚀；
- 3) 淡水和海水腐蚀；
- 4) 微生物腐蚀。

#### B 工业环境介质中的腐蚀

- 1) 在酸性溶液中的腐蚀；
- 2) 在碱性溶液中的腐蚀；
- 3) 在盐类溶液中的腐蚀；
- 4) 在工业水中的腐蚀；
- 5) 在熔盐中的腐蚀；
- 6) 在液态金属中的腐蚀。

根据腐蚀形态可将腐蚀分为以下几类：

#### A 全面腐蚀

- 1) 均匀的全面腐蚀；
- 2) 不均匀的全面腐蚀。

## B 局部腐蚀

- 1) 电偶腐蚀;
- 2) 点腐蚀;
- 3) 缝隙腐蚀及其特例丝状腐蚀;
- 4) 晶间腐蚀及其特例焊缝腐蚀;
- 5) 选择性腐蚀。

## C 在力学和环境因素共同作用下的腐蚀

- 1) 氢致开裂
  - a) 氢脆;
  - b) 氢鼓泡;
  - c) 氢腐蚀。
- 2) 应力腐蚀断裂;
- 3) 腐蚀疲劳;
- 4) 磨损腐蚀
  - a) 冲刷腐蚀及其特例空泡腐蚀;
  - b) 腐蚀磨损及其特例微动腐蚀。

在一般情况下,局部腐蚀比全面腐蚀的危险性大得多,由于氢脆与应力腐蚀的突发性,因此危害性最大,常常造成灾难性的事故。

## 1.6 金属腐蚀学课程的内容

金属腐蚀科学及防护技术的主要内容是:

(1) 研究并确定金属材料与环境介质作用的普遍规律,既要从事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的观点研究腐蚀进行的速率及机理。

(2) 研究在各种条件下控制或防止腐蚀的措施,以把腐蚀控制在合理的程度上。

(3) 研究金属腐蚀速率的测试技术和方法,找出评定金属腐蚀的试验方法与标准;同时也要研究现场金属腐蚀的测试技术与监控方法。

本教材定名为《金属腐蚀学》,它将着重介绍金属腐蚀的基本原理,金属高温腐蚀和水溶液腐蚀的基本理论;腐蚀类型、局部腐蚀原理;在环境与力学因素共同作用下的腐蚀机理;金属材料在自然环境及工业介质中的腐蚀与防护;以及金属材料的耐腐蚀性能及其在防腐中的应用。通过本书的学习,期望能使读者基本了解金属腐蚀的基本原理,初步学会正确分析生产中常见的腐蚀问题和提出经济、有效的防止腐蚀的技术措施。

### 思 考 题

- (1) 金属腐蚀定义是什么?金属腐蚀学包含哪些主要内容?是如何分类的?
- (2) 金属腐蚀与防护和国民经济发展有什么关系?请举例说明。
- (3) 金属腐蚀学科是怎样发展起来的?我国腐蚀与防护科技工作情况如何?



## 2 金属的高温腐蚀

金属的高温腐蚀是金属在高温下与环境中的氧、硫、氮、碳等发生反应导致金属的变质或破坏的过程。由于金属的腐蚀是一个金属失去电子的氧化过程，因此金属的高温腐蚀也常常广义地被称之为高温氧化。但从狭义方面来理解，金属的高温氧化仅指金属与环境中的氧反应形成氧化物的过程。本章将以后者为主论述金属的高温腐蚀。

金属的高温腐蚀是高温金属材料面临的关键问题之一，在现代科学技术和工程的发展中占有重要的地位，特别是对航空、航天、能源、动力、石油化工等高科技和工业领域的发展尤为重要。如在汽轮机发展的初期，其工作温度只有 300℃ 左右，然而今天的工作温度已达 630~650℃；现代超音速飞机发动机的工作温度已达 1150℃。这些工作参数的升高都必须解决材料的高温腐蚀问题和高温机械性能问题。代表当代尖端科学技术的航天、核能等工程技术的发展，也都离不开耐高温腐蚀材料的发展。至于现代石油天然气、石油化工、冶金等基础工业的发展更离不开耐高温、高压、高质流的工程材料。由此可见，无论现代高科技的发展，还是基础工业的开发都与抗高温腐蚀和具有优异高温机械性能的材料息息相关。金属的高温腐蚀由于其特殊性已成为金属腐蚀领域的重要组成部分。

### 2.1 高温腐蚀热力学

金属在高温环境中是否腐蚀以及可能生成何种腐蚀产物，是研究高温腐蚀必须首先解决的问题，由此产生了金属高温腐蚀热力学。由于金属高温腐蚀的动力学过程往往是比较缓慢的，体系多近似处于热力学平衡状态，因此热力学是研究金属高温腐蚀的重要工具。近代科学技术和工业的发展使金属在高温下工作的环境日趋复杂化，除单一气体的氧化外，还受到多元气体的作用（如 O<sub>2</sub>-S<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、CO-CO<sub>2</sub> 等二元气体中的腐蚀）以及多相环境的腐蚀（如发生热腐蚀时金属表面存在固相腐蚀产物和液相熔盐，熔盐外面还有气相）。腐蚀环境的复杂化以及新型高温材料的不断发展为高温腐蚀热力学带来了新的研究课题。

本节主要论述高温腐蚀的热力学基础和高温腐蚀中常用的热力学相图。

#### 2.1.1 金属在单一气体中腐蚀的热力学

以金属在氧气中的氧化为例进行热力学分析。如将一金属 M 置于氧气中，其反应为



根据范托霍夫 (Van't Hoff) 等温方程式

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \quad (2-2)$$

和标准吉布斯 (Gibbs) 自由能变化的定义

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (2-3)$$

对金属的氧化反应式 (2-1) 可得

$$\Delta G = -RT \ln \frac{a_{MO_2}}{a_M p_{O_2}} + RT \ln \frac{a'_{MO_2}}{a'_M p'_{O_2}} \quad (2-4)$$

由于 MO<sub>2</sub> 和 M 均为固态物质，活度均为 1，故