

# 材料的 腐蚀与防护

曾荣昌 韩恩厚 等编著



化学工业出版社  
教材出版中心



# 材料的 腐蚀与防护

曾荣昌 韩恩厚 等编著



化学工业出版社  
教材出版中心

· 北京 ·

编辑室电话：010-64889500 邮购部电话：010-64889500

## 图书在版编目 (CIP) 数据

材料的腐蚀与防护/曾荣昌, 韩恩厚等编著. —北京:  
化学工业出版社, 2006.3

ISBN 7-5025-8470-6

I. 材… II. ①曾…②韩… III. ①材料-腐蚀②材  
料-防腐 IV. TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 026760 号

---

### 材料的腐蚀与防护

曾荣昌 韩恩厚 等编著

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 李 林

封面设计: 尹琳琳

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

\*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 22 字数 558 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8470-6

定 价: 39.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

本书是在前人工作的基础上,根据当前我国经济发展形势的要求,收集整理近二十年来国内外腐蚀科学和防护技术的最新研究成果,并结合作者多年生产实践、科研和教学工作的积累写作而成。本书可满足材料学不同专业方向对教学的要求,可作为本科生和研究生的教材,也可作为广大科学技术人员的参考资料。

材料的腐蚀与防护是一门由材料、冶金、化学、电化学、物理、力学和微生物学等多门学科交叉渗透所形成的边缘性的技术科学,是一门非常重要的新兴学科,也是一门理论性和实践性很强的课程。这门学科在国民经济中具有举足轻重的地位,在我国现代化建设中尤为重要。

1999~2002年间,柯伟院士负责的中国工程院咨询项目“中国工业与自然环境污染问题调查与对策”调查研究表明,在我国因腐蚀造成的直接损失达2000亿元,包括间接损失,总费用达5000亿元,约占国民经济总产值的5%。腐蚀问题已经受到国务院、科学技术部、教育部等有关部门的高度重视。我国已经成立了国家材料环境腐蚀试验站专家组,批准建立了28个国家材料环境腐蚀野外台站和一个国家综合研究中心,设立国家层面上的腐蚀领导小组,并将腐蚀与防护问题列入国家中长期经济、国防和科技发展规划。腐蚀问题的解决涉及防腐蚀专业人才培养以及掌握腐蚀知识的技术人员的培训。

本书具有覆盖面广、信息量大、实用性强、理论科学和工程案例紧密结合的特点。

1. 本书由腐蚀基础理论、腐蚀控制和腐蚀与防护实例三部分内容组成,全面地讨论了各种材料包括金属材料,无机非金属材料(高分子材料、硅酸盐材料、木材)以及它们在各种环境(大气、二氧化碳、海洋、土壤、人体环境、超临界氧化水环境、核环境)中的腐蚀与防护。

2. 书中提供了较为丰富而详实的背景知识和大量工程案例。鉴于非金属材料在现代化建设中的应用日益增加,本书强化了对非金属材料部分的论述。与同类教材相比,引入了最新的研究成果如二氧化碳腐蚀、镁合金的腐蚀研究进展、超临界氧化水环境腐蚀和复合材料的腐蚀等内容。腐蚀与防护实例则针对当前重要领域存在的问题,探讨了汽车、桥梁、石化装置和武器装备的腐蚀与防护。

3. 书中附录提供了与国内外腐蚀与防护有关的研究单位、期刊、会议及其网址,为读者及时了解世界腐蚀与防护行业的动态提供了途径。

本书第2章、第4章、第5章、第6章、第7章、第8章、第11章由曾荣昌博士编写;第3章由刘光明博士编写;第1章、第13章由曾荣昌博士、韩恩厚

研究员编写；第9章由曾荣昌博士、黄伟九博士编写；第10章由张丽博士、韩恩厚研究员编写；第12章由曾荣昌、张微编写；第6章中镁及镁合金一节由韩恩厚研究员、周婉秋博士共同编写。韩恩厚研究员对本书进行了统稿。

本书在编写过程中得到了重庆工学院各级领导和同事的支持和帮助，得到了中国科学院金属研究所材料环境腐蚀中心的支持，鞍山师范学院白芸为本书提供了文献资料，在此一并表示衷心感谢。

本书在编写过程中参考了国内外腐蚀科学方面许多专家、教授、学者的工作成果和著述，在此表示衷心的感谢。由于我们水平所限，书中难免有疏漏和不妥之处，敬请读者给予批评指正，以便日后完善、修正。

**编著者**  
2006年1月

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1	2.5.3 过电位 .....	32
1.1 材料的腐蚀 .....	1	2.5.4 极化曲线 .....	33
1.1.1 材料 .....	1	2.5.5 腐蚀极化图 (Evans 图) .....	34
1.1.2 腐蚀 .....	2	2.5.6 差数效应 .....	34
1.2 腐蚀与防护历史 .....	3	2.5.7 腐蚀极化图的应用 .....	35
1.3 材料腐蚀与防护研究在国民经济中的 重要地位 .....	4	2.5.8 腐蚀控制因素 .....	36
1.3.1 腐蚀损失 .....	4	2.6 去极化 .....	36
1.3.2 腐蚀案例 .....	5	2.6.1 析氢腐蚀 .....	36
1.3.3 腐蚀理论对基础设施建设的指导 意义 .....	6	2.6.2 吸氧腐蚀 .....	38
1.4 腐蚀的分类和腐蚀评定 .....	6	2.6.3 析氢腐蚀与吸氧腐蚀的比较 .....	40
1.4.1 腐蚀分类 .....	6	2.7 金属的钝化 .....	40
1.4.2 腐蚀评定 .....	8	2.7.1 钝化现象 .....	40
1.5 腐蚀防护与可持续发展 .....	9	2.7.2 钝化的概念 .....	41
重要概念 .....	11	2.7.3 钝化的特征 .....	41
参考文献 .....	12	2.7.4 钝化分类 .....	41
<b>第 2 章 电化学腐蚀原理</b> .....	13	2.7.5 钝化的意义 .....	41
2.1 电池过程 .....	13	2.7.6 阳极钝化 .....	41
2.1.1 原电池 .....	13	2.7.7 自钝化 .....	42
2.1.2 腐蚀原电池 .....	14	2.7.8 钝化理论 .....	42
2.1.3 腐蚀电池的类型 .....	16	本章小结 .....	42
2.1.4 电化学腐蚀与化学腐蚀的区别 .....	17	重要概念 .....	43
2.2 电极与电极电位 .....	18	参考文献 .....	43
2.2.1 电极 .....	18	<b>第 3 章 高温氧化和热腐蚀</b> .....	44
2.2.2 电极电位 .....	19	3.1 高温氧化热力学 .....	45
2.3 腐蚀过程热力学判据 .....	21	3.1.1 热力学基本原理 .....	45
2.3.1 几个基本概念和两个重要定律 .....	21	3.1.2 系统标准吉布斯自由能-温度图 ( $\Delta G^\ominus-T$ 平衡图) .....	45
2.3.2 电化学腐蚀热力学判据 .....	22	3.2 氧化膜及其基本性质 .....	46
2.4 电位-pH 图 .....	24	3.2.1 金属高温氧化的历程 .....	46
2.4.1 电位-pH 图原理 .....	24	3.2.2 氧化膜的完整性和保护性 .....	47
2.4.2 电位-pH 图的绘制 .....	26	3.2.3 氧化膜中的缺陷 .....	48
2.4.3 电位-pH 图的应用 .....	28	3.3 高温氧化动力学及其机理 .....	52
2.4.4 电位-pH 图的局限性 .....	29	3.3.1 高温氧化的基本过程 .....	52
2.5 电化学腐蚀的动力学 .....	29	3.3.2 金属氧化规律 .....	53
2.5.1 腐蚀电池的电极过程 .....	29	3.3.3 金属高温氧化机理 .....	54
2.5.2 极化 .....	30	3.4 合金的氧化 .....	60
		3.4.1 合金氧化的特点 .....	60

3.4.2	合金氧化类型	61	4.7.2	特征	84
3.4.3	提高合金抗氧化的可能途径	62	4.7.3	条件	85
3.5	热腐蚀	64	4.7.4	晶界腐蚀机理	85
3.5.1	典型的热腐蚀 硫酸盐热 腐蚀	64	4.7.5	影响因素	86
3.5.2	陶瓷材料的高温腐蚀	67	4.7.6	控制措施	87
本章小结		68	4.7.7	不锈钢焊接晶间腐蚀	87
重要概念		69	4.8	选择性腐蚀	88
参考文献		69	4.8.1	概念	88
<b>第4章</b>	<b>金属常见的腐蚀形态及防护</b>		4.8.2	黄铜脱锌	88
	<b>措施</b>	70	4.8.3	石墨化腐蚀	89
4.1	全面腐蚀/均匀腐蚀	70	4.9	剥蚀	90
4.2	局部腐蚀	71	4.9.1	概念	90
4.3	电偶腐蚀/接触腐蚀/双金属腐蚀	72	4.9.2	原理	91
4.3.1	概念与特征	72	4.9.3	产生剥蚀的条件	91
4.3.2	条件	72	4.9.4	案例	91
4.3.3	案例	72	4.9.5	剥蚀的控制方法	91
4.3.4	电偶电流及电偶腐蚀效应	73	4.10	应力腐蚀开裂	92
4.3.5	影响电偶腐蚀的因素	74	4.10.1	案例	92
4.3.6	控制措施	75	4.10.2	概念	92
4.4	点蚀	75	4.10.3	条件	92
4.4.1	概念	75	4.10.4	特征	92
4.4.2	点蚀形貌	76	4.10.5	机理	93
4.4.3	点蚀特征或条件	76	4.10.6	影响 SCC 的因素	95
4.4.4	案例	76	4.10.7	防止 SCC 的措施	96
4.4.5	点蚀机理	76	4.10.8	点蚀与应力腐蚀的关系	96
4.4.6	影响点蚀的因素	78	4.11	腐蚀疲劳	97
4.4.7	控制点蚀的措施	79	4.11.1	案例	97
4.5	缝隙腐蚀	79	4.11.2	概念	97
4.5.1	概念	79	4.11.3	腐蚀疲劳的分类	97
4.5.2	产生条件	79	4.11.4	特征	97
4.5.3	特征	79	4.11.5	机理	98
4.5.4	案例	80	4.11.6	影响因素	99
4.5.5	缝隙腐蚀机理	80	4.11.7	控制措施	100
4.5.6	影响缝隙腐蚀的因素	81	4.12	氢损伤	100
4.5.7	缝隙腐蚀控制措施	81	4.12.1	概念和分类	100
4.5.8	缝隙腐蚀与点蚀的比较	82	4.12.2	氢的来源	100
4.6	丝状腐蚀	82	4.12.3	氢的存在形式	101
4.6.1	概念	82	4.12.4	氢鼓泡	101
4.6.2	特征	82	4.12.5	氢脆	101
4.6.3	丝状腐蚀机理	82	4.13	磨损腐蚀	102
4.6.4	影响丝状腐蚀的因素	83	4.13.1	湍流腐蚀	102
4.6.5	控制丝状腐蚀的方法	84	4.13.2	冲击腐蚀	102
4.7	晶间腐蚀	84	4.13.3	空泡腐蚀	103
4.7.1	概念	84	4.13.4	摩擦腐蚀	104
			本章小结	104	

重要概念 .....	105	6.2.1 耐大气腐蚀低合金钢 .....	136
参考文献 .....	106	6.2.2 耐海水腐蚀低合金钢 .....	138
<b>第5章 金属在自然环境中的腐蚀与防护</b> .....	107	6.2.3 耐硫酸露点腐蚀低合金钢 .....	141
<b>防护</b> .....	107	6.3 不锈钢 .....	143
5.1 金属在大气中的腐蚀与防护 .....	107	6.3.1 奥氏体不锈钢 .....	143
5.1.1 大气腐蚀的分类 .....	107	6.3.2 铁素体不锈钢 .....	144
5.1.2 大气腐蚀机理 .....	108	6.3.3 马氏体不锈钢 .....	145
5.1.3 工业大气中金属腐蚀特点 .....	109	6.3.4 马氏体-铁素体双相钢 .....	145
5.1.4 影响大气腐蚀的因素 .....	111	6.3.5 奥氏体-铁素体双相钢 .....	146
5.1.5 防护措施 .....	112	6.4 铜及铜合金 .....	146
5.2 海水腐蚀 .....	112	6.4.1 纯铜 .....	146
5.2.1 海水的特性 .....	113	6.4.2 黄铜 .....	146
5.2.2 海洋环境分类及腐蚀特点 .....	113	6.4.3 青铜 .....	147
5.2.3 腐蚀机理及电化学过程的特征 .....	114	6.5 铝及铝合金 .....	147
5.2.4 影响海水腐蚀的因素 .....	114	6.5.1 纯铝 .....	147
5.2.5 海水腐蚀的防护 .....	116	6.5.2 铝合金 .....	147
5.3 土壤腐蚀 .....	116	6.6 镍及镍合金 .....	149
5.3.1 土壤的性质 .....	116	6.6.1 纯镍 .....	149
5.3.2 土壤的特点 .....	117	6.6.2 镍基耐蚀合金 .....	149
5.3.3 土壤腐蚀的电极过程 .....	117	6.7 钛及钛合金 .....	149
5.3.4 影响因素 .....	118	6.7.1 纯钛 .....	149
5.3.5 土壤腐蚀的几种形式 .....	119	6.7.2 耐蚀钛合金 .....	150
5.3.6 防止土壤腐蚀的措施 .....	120	6.7.3 钛的局部腐蚀类型 .....	151
5.4 微生物腐蚀 .....	121	6.8 镁及镁合金 .....	151
5.4.1 前言 .....	121	6.8.1 纯镁的电化学特性 .....	151
5.4.2 微生物腐蚀的特征 .....	121	6.8.2 镁及其镁合金表面氧化膜 .....	152
5.4.3 微生物腐蚀机理 .....	122	6.8.3 镁及其合金的腐蚀类型 .....	153
5.4.4 细菌腐蚀的控制 .....	126	6.8.4 影响镁及其合金腐蚀的因素 .....	159
5.4.5 细菌腐蚀的案例 .....	127	6.8.5 镁合金的表面处理 .....	163
5.5 二氧化碳腐蚀 .....	127	6.9 锆及锆合金 .....	165
5.5.1 二氧化碳腐蚀类型 .....	127	6.9.1 锆及其合金表面氧化膜 .....	165
5.5.2 二氧化碳腐蚀程度的分级 .....	128	6.9.2 锆及锆合金的耐蚀性 .....	165
5.5.3 二氧化碳腐蚀机理 .....	129	6.9.3 锆及其合金的腐蚀类型 .....	166
5.5.4 二氧化碳腐蚀的影响因素 .....	130	6.9.4 提高锆及其合金耐蚀性的方法 .....	169
5.5.5 二氧化碳腐蚀控制 .....	131	本章小结 .....	170
本章小结 .....	131	重要概念 .....	170
重要概念 .....	132	参考文献 .....	170
参考文献 .....	132	<b>第7章 非金属材料的腐蚀与防护</b> .....	173
<b>第6章 典型金属材料的耐蚀性</b> .....	133	7.1 高分子材料的腐蚀 .....	173
6.1 提高合金耐蚀性的途径 .....	133	7.1.1 高分子材料腐蚀类型 .....	173
6.1.1 提高合金热力学稳定性 .....	133	7.1.2 影响因素 .....	181
6.1.2 阻滞阴极过程 .....	133	7.1.3 防护措施 .....	181
6.1.3 降低合金的阳极活性 .....	134	7.1.4 案例 .....	181
6.2 耐蚀低合金钢 .....	136	7.2 硅酸盐材料的腐蚀与防护 .....	181



7.2.1 水泥混凝土的腐蚀 .....	181	9.4 影响植入材料腐蚀的因素 .....	225
7.2.2 玻璃的腐蚀与防护 .....	191	9.4.1 材料 .....	225
7.3 木材的腐蚀与防护 .....	201	9.4.2 氧浓度 .....	225
7.3.1 木材的腐蚀类型 .....	202	9.5 防护措施 .....	225
7.3.2 木材的耐蚀性能 .....	204	本章小结 .....	227
7.3.3 木材的腐蚀防护 .....	204	重要概念 .....	227
本章小结 .....	207	参考文献 .....	227
重要概念 .....	208	<b>第 10 章 超临界水氧化环境中材料的</b>	
参考文献 .....	208	<b>腐蚀</b> .....	228
<b>第 8 章 金属基复合材料的腐蚀与</b>		10.1 超临界水反应环境 .....	228
<b>防护</b> .....	209	10.1.1 超临界水(流体)的概念和	
8.1 复合材料的种类 .....	209	特征 .....	228
8.2 复合材料的腐蚀形式 .....	210	10.1.2 超临界水的热物理性质 .....	229
8.2.1 点蚀 .....	210	10.1.3 超临界水氧化技术的应用	
8.2.2 电偶腐蚀 .....	211	领域 .....	231
8.2.3 晶间腐蚀 .....	212	10.1.4 制约超临界水氧化技术发展的	
8.2.4 应力腐蚀开裂(SCC)和		关键问题 .....	232
氢脆 .....	212	10.2 超临界水氧化反应环境中材料的	
8.2.5 腐蚀疲劳 .....	213	腐蚀 .....	232
8.2.6 细菌腐蚀 .....	213	10.2.1 腐蚀类型 .....	232
8.3 复合材料的腐蚀机理 .....	213	10.2.2 不同材料的腐蚀特征 .....	234
8.4 影响复合材料的因素 .....	214	10.3 超临界水氧化反应环境中材料失效	
8.4.1 介质的影响 .....	214	的实时在线监测及快速控制 .....	235
8.4.2 增强相的影响 .....	214	10.3.1 超临界水氧化反应环境 pH 值	
8.4.3 热处理的影响 .....	214	对材料腐蚀的影响 .....	235
8.5 防护技术 .....	215	10.3.2 超临界水氧化环境 pH 值的在	
8.5.1 施加保护层 .....	215	线测量方法和设备研究进展 .....	236
8.5.2 包铝 .....	216	10.4 未来发展展望 .....	237
8.5.3 缓蚀剂 .....	216	重要概念 .....	237
8.5.4 改善 Al 基复合材料的设计 .....	216	参考文献 .....	237
本章小结 .....	216	<b>第 11 章 核电环境中材料的腐蚀</b> .....	239
参考文献 .....	216	11.1 核工业用材 .....	239
<b>第 9 章 人体植入金属材料的腐蚀与</b>		11.2 核工业中腐蚀性介质和环境的	
<b>防护</b> .....	218	特征 .....	240
9.1 人体植入材料种类 .....	218	11.3 核工业设备中的腐蚀 .....	241
9.1.1 对人体植入材料的要求 .....	218	11.3.1 核辐射对材料组织和性能的	
9.1.2 人体植入材料种类 .....	218	影响 .....	241
9.2 生物医学材料的耐蚀性 .....	219	11.3.2 反应堆材料的腐蚀 .....	242
9.3 植入材料腐蚀失效形式 .....	220	11.3.3 核电环境压力容器的腐蚀 .....	245
9.3.1 点蚀 .....	220	本章小结 .....	251
9.3.2 电偶腐蚀 .....	222	重要概念 .....	251
9.3.3 缝隙腐蚀 .....	222	参考文献 .....	251
9.3.4 磨损腐蚀 .....	223	<b>第 12 章 腐蚀控制方法</b> .....	252
9.3.5 腐蚀疲劳 .....	223	12.1 正确选材 .....	252
9.3.6 应力腐蚀开裂 .....	224	12.2 合理设计 .....	254

12.3 采用覆盖层保护 .....	258	13.1.2 汽车腐蚀现状和腐蚀类型 .....	311
12.3.1 金属覆盖层 .....	259	13.1.3 影响汽车腐蚀的因素 .....	313
12.3.2 非金属覆盖层 .....	263	13.1.4 防护措施 .....	313
12.3.3 用化学或电化学方法生成的 覆盖层 .....	271	13.2 桥梁的腐蚀与防护 .....	314
12.3.4 暂时性的覆盖层 .....	277	13.2.1 桥梁的类型 .....	315
12.4 电化学保护 .....	278	13.2.2 桥梁常见腐蚀类型 .....	315
12.4.1 阴极保护 .....	279	13.2.3 影响桥梁的腐蚀因素 .....	316
12.4.2 阳极保护 .....	287	13.2.4 防护措施 .....	316
12.5 缓蚀剂保护 .....	291	13.3 石油化工设备腐蚀与防护 .....	318
12.5.1 缓蚀剂的定义、缓蚀效率和 效应 .....	291	13.3.1 石油化工装置类型 .....	318
12.5.2 缓蚀剂的分类 .....	292	13.3.2 石油化工设备的腐蚀因素 .....	318
12.5.3 缓蚀剂的作用机理 .....	293	13.3.3 腐蚀类型 .....	318
12.5.4 缓蚀剂的应用 .....	298	13.4 武器装备的腐蚀与防护 .....	326
12.6 清洗 .....	302	13.4.1 腐蚀类型 .....	327
12.6.1 物理清洗 .....	302	13.4.2 腐蚀防护与控制 .....	329
12.6.2 化学清洗 .....	303	重要概念 .....	331
本章小结 .....	307	参考文献 .....	331
重要概念 .....	308	<b>附录</b> .....	332
参考文献 .....	309	1. 世界著名腐蚀学术与研究机构 .....	332
<b>第 13 章 腐蚀与防护实例</b> .....	310	2. 我国腐蚀学术和研究机构 .....	332
13.1 汽车腐蚀与防护 .....	310	3. 腐蚀期刊 .....	332
13.1.1 汽车腐蚀的特点 .....	310	4. 腐蚀会议 .....	333
		5. 国外腐蚀研究机构网址 .....	334
		<b>中英文专业词汇对照</b> .....	338

# 第1章 绪论

在日常生活当中，人们常常会遇见这样一些现象：清晨，当打开水龙头时，水管里流出来的常常是黄色的锈水；如果不锈钢餐具前天晚上没有清洗干净，第二天早上就会看见一些黄色的斑点。这些就是人们通常说的生锈，生锈是一种人人熟知的腐蚀现象，它是专指铁或铁合金的腐蚀现象，其他的材料虽然也会腐蚀，但不称为生锈。例如，金丝眼镜架或者镀“金”表带、铜质奖牌长时间使用或佩戴会产生许多绿色斑点，称之为铜绿；银首饰放置时间长了，由银白色变成了黑色。不仅金属材料由于自然环境的作用出现失效，而且非金属材料同样地会出现失效破坏现象。钢筋水泥混凝土结构在某些环境如海水、酸雨、除冰盐、工业介质中会发生失效，图 1-1 为尿素粉尘在潮湿环境中对某尿素厂房钢筋混凝土梁的腐蚀情况。高分子材料如塑料、橡胶、涂料等在紫外线下会发生老化失效。

生产装置因腐蚀频繁发生事故，导致停产，甚至带来严重的人员伤亡和经济损失。2003 年 10 月 14 日，中国最早的水电站——云南华电石龙坝发电厂由于所有水发电设备被上游污水严重腐蚀，历经多次大修更换无济于事，宣布停产。2004 年 8 月 9 日，日本美滨核电站的 3 号反应堆涡轮机房配水管腐蚀穿孔引起高温高压蒸汽泄漏，导致 4 人死亡、7 人受伤。

本章主要介绍材料腐蚀的基本概念、腐蚀研究历史、材料腐蚀与防护研究在国民经济中的重要地位、腐蚀的分类、腐蚀评定以及腐蚀防护发展趋势。

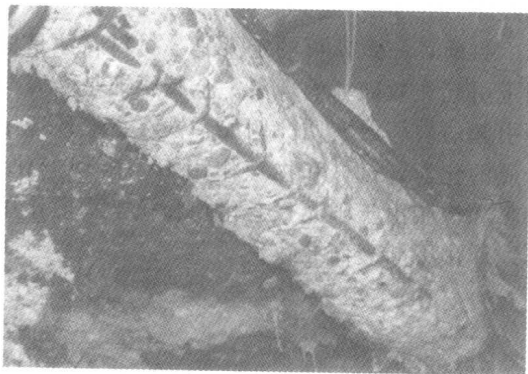


图 1-1 尿素厂房钢筋混凝土梁的腐蚀

## 1.1 材料的腐蚀

### 1.1.1 材料

材料是人类用于制造物品、器件、构件、机械或其他产品的那些物质。材料≠物质，例如，燃料和化学原料、工业化学品、食物和药物一般都不算材料。粮食有时也可以作为建筑材料，例如，古代祖先利用糯米来砌墙。但这个定义并不那么严格，如炸药、固体火箭推进

剂，一般称为“含能材料”<sup>[1]</sup>。

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。材料是人类进化的里程碑，人类经历了石器时代、青铜器时代、铁器时代，现在进入电子材料时代。如果说“燧石取火”是人类文明的开始，那么材料则是人类文明的标志。人类的文明史就是材料的发展史。硅半导体材料的工业化生产，使计算机技术进入了超大规模集成电路时代；高温高强度材料的出现，促进了宇航工业的发展；隐形材料的研制成功，使现代战争扑朔迷离。

一般地，材料包括四要素，即：成分/结构、制备/合成、性能和使用效能。其中，性能受到环境因素如气氛、温度、时间、受力状态的影响，以至材料不堪使用发生失效如腐蚀、蠕变、疲劳和应力腐蚀、磨损、辐射损伤和断裂等。这样的结果不但增加生产维修成本，而且可能产生事故隐患，甚至带来巨大的灾难。其中又以腐蚀的伤害最大，影响也最严重，因此认识并防治腐蚀，是学习材料必备的课题。

### 1.1.2 腐蚀

自然界中绝大多数的物质都有变成氧化物或是形成稳定化合物的倾向，除了金、铂等贵金属外，自然界中甚少有无纯金属存在。因此，从矿石或是氧化物中提炼完成所需的工程材料，例如：铁、铜、铝、镁时，它们就开始有了回归到稳定状态的趋势，在环境许可下，它们会再度变为金属化合物，这种现象可认为是发生腐蚀的基本原因。这些环境的因素有：水分、温度，或是酸、碱、盐等化学物质等。

“腐蚀”一词来源于拉丁语“corrodere”，意指“损坏、腐烂”。有关腐蚀的定义有不同的说法。埃文斯认为<sup>[2]</sup>：金属腐蚀是金属从元素态转变为化合态的化学变化及电化学变化。方坦纳认为<sup>[3]</sup>：金属腐蚀是金属冶金的逆过程（图 1-2）。尤力格认为：物质（或材料）的腐蚀是物质（或材料）受环境介质的化学、电化学的作用而被破坏的现象。曹楚南院士则认为<sup>[4]</sup>：金属腐蚀是金属材料由于受到介质的作用而发生状态的变化，转变成新相，从而遭受破坏。

目前，一致认可的定义是：材料腐蚀是材料受其周围环境介质的化学、电化学和物理作用下引起失效破坏的现象。金属腐蚀是金属与周围环境（介质）之间发生化学或电化学作用而引起的破坏或变质。例如，铁在自然环境中的锈蚀。非金属腐蚀是非金属材料由于在环境介质的化学、机械和物理作用下，出现老化、龟裂、腐烂和破坏的现象（图 1-3）。例如，涂料和橡胶由于阳光（老化）和化学物质作用引起开裂、鼓泡等现象。这是由于化学键在紫外线作用下断裂而导致失效。

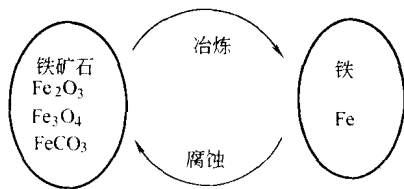


图 1-2 金属腐蚀与金属冶金的关系

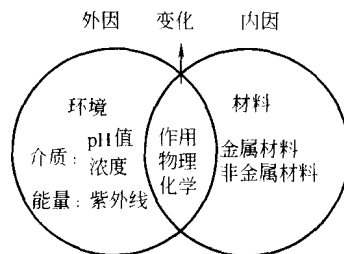


图 1-3 材料腐蚀与环境因素的关系

腐蚀的过程可以是一种化学反应，而更多时候则是一种电化学反应。所谓电化学反应，简单地说是金属间形成阳极和阴极的电池效应。电化学腐蚀与电镀的原理相似，都是由于材料本身足以产生电化学反应所导致，它们的差异，只在于结果的不同。腐蚀是金属的剥离，电镀则是金属的沉积。

## 1.2 腐蚀与防护历史

人类很早就开始了对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做出了卓越的贡献。从已发掘出的春秋战国时期的武器以及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。该表面保护层很可能是用含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。

金属腐蚀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曾指出,没有外界的空气进入,烧灼过的金属重量仍然保持不变,并证明,金属的氧化是金属与空气中最活泼的氧气所致。之后他又研究了金属的溶解及钝化问题。1830~1840年间,法拉第首先确立了阳极溶解下来的金属的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,他还提出了铁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·李夫在有关锌在硫酸中溶解的研究中,第一次明确地提出了有关腐蚀的电化学特征的观点(微电池理论)。1881年,卡扬捷尔研究了酸金属溶解的动力学,指出了金属溶解的电化学本质<sup>[5]</sup>。

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,形成了一门独立的金属腐蚀学科。特别值得提出的是英国科学家、现代腐蚀科学的奠基人埃文斯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及阿基莫夫分别从金属溶解的电化学历程与金属组织结构和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<sup>[5]</sup>。

之后,比利时科学家布拜、美国科学家尤立格和方坦纳、德国科学家瓦格纳尔、英国科学家霍尔、前苏联科学家柯罗对尔金和托马晓夫等现代腐蚀科学家都为发展腐蚀科学做出了卓越的贡献。

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,制定了全国腐蚀与防护学科发展规划,建立全国腐蚀试验网站,召开全国性学术交流研讨会,组织腐蚀调查,培养了大批腐蚀与防护专业人才。1979年12月成立了中国腐蚀与防护学会,目前已有注册会员6000人,形成了全国范围内的腐蚀专业网络。从此,我国的腐蚀与防护科学工作走上了发展的新历程。20世纪80年代以后,在前国家计委和科委的支持下,相继成立了国家腐蚀与防护重点实验室以及国家金属腐蚀控制工程技术研究中心,连续二十余年设置国家自然科学基金重大项目支持腐蚀基础性研究,科技部还设立了国家“973”项目“材料的环境行为与失效机理”。这些举措明显地缩小了我国腐蚀与防护科技水平与世界先进水平的差距。

2005年9月,第16届世界腐蚀大会首次在北京举行。这说明我国在腐蚀领域的进步已经取得世界同行的普遍认同。

## 1.3 材料腐蚀与防护研究在国民经济中的重要地位

### 1.3.1 腐蚀损失<sup>[6]</sup>

腐蚀危害遍及日常生活和几乎所有的行业,包括冶金、化工、能源、矿山、交通、机械、航空航天、信息、农业、食品、医药、海洋开发、基础设施等。腐蚀给人们带来了巨大的经济损失,造成了灾难性的事故,消耗了宝贵的自然资源。

据发达国家的调查统计(表1-1),由于金属腐蚀给国民经济带来的经济损失约占当年国民经济生产总值的1.5%~4.2%左右。据现有的统计数据,全球每年腐蚀损失7000亿美元,每年由于金属腐蚀导致10%~20%的金属损失。我国2003年钢材产量超过2亿吨,那么一年就有至少2000万吨钢材被腐蚀掉。

表1-1 几个国家的腐蚀损失<sup>[6]</sup>

国 家	年份	年腐蚀损失	GNP: %	可避免损失 (总损失): %	调 查 方 法
美国	1949	55 亿美元			Uhlig 法
	1975	820 亿美元(向国会 报告为 700 亿美元)	4.9 (4.2)	(15)	投入-产出,产业关联分 析方法
	1995	3000 亿美元	4.21	33	产业关联分析法
英国	1957	6 亿英镑			Vemon 推算
	1969	13.65 亿英镑	3.5	23	Hoar 法
日本	1975	25509 亿日元			Uhlig 法
	1997	39377 亿日元			Uhlig 法
苏联	1975	(130~140)亿卢布			仅金属结构和零件引起 的损失
	1985	100 亿卢布			
联邦德国	1968	190 亿马克	3	25	D. Bhrens 估计
	1982	450 亿马克			
瑞典	1986	350 亿瑞法郎		20	
印度	1960	15 亿卢比			
	1984	400 亿卢比			
澳大利亚	1973	4.7 亿澳元			Uhlig 法
	1982	20 亿美元			产业关联法推算
捷克斯洛伐克	1986	15×10 <sup>9</sup> 捷克法郎			

武汉材料保护研究所负责调查了1986年我国机械工业腐蚀损失值,达到116.245亿元。潘连生在“99中国国际腐蚀控制大会”上报告:“据统计,中国化工腐蚀损失约占总腐蚀损失的11%,去年(1998年)我国因腐蚀造成的损失已达到2800亿元,腐蚀严重的石油和化学工业的损失已达到300亿元左右,化工生产中因腐蚀造成的事故约占总事故的31%”。

1999年4月6日,中国工程院化工、冶金与材料学部正式启动由柯伟院士负责的中国工程院咨询项目“中国工业与自然环境腐蚀问题调查与对策”,于2001年底基本完成。根据Hoar方法计算的直接损失为2288亿元。我国控制腐蚀的水平不如美国、日本,如我国间接腐蚀损失是直接腐蚀损失的1.5倍,可推算我国每年总腐蚀损失约达5000亿元。

### 1.3.2 腐蚀案例

(1) 建筑和桥梁倒塌 柏林国会大厦建成后的23年,由于支持屋顶的钢筋腐蚀断裂导致其屋顶在1980年5月21日突然塌陷,一名记者被埋在废墟中。

1967年12月15日约下午5点钟,圣诞节前,美国35号高速公路在西弗吉尼亚州Pleasant和俄亥俄州Kanauga岬连接处,俄亥俄(Ohio)河上一座“银桥”倒塌,造成过桥的37辆车中31辆落入河中,9人重伤,46人死亡。该桥建于1928年,是美国第一座喷铝的桥梁,也是第一座悬索桥。究其原因是铸造钢制眼杆(eye-bar)时产生了裂纹,最后由于应力腐蚀开裂和腐蚀疲劳导致钢材断裂<sup>[7]</sup>。

1999年,我国建筑基础设施腐蚀损失在1000亿元左右。1999年和2001年西部重庆和四川两座大桥接连倒塌。倒塌原因都与吊杆上部铆接处水泥灌浆不满导致铆接处缝隙发生严重腐蚀有关。广东某斜拉桥于1988年12月建成,于1995年某日清晨,一根钢索上段突然断裂。经分析,其腐蚀产物含有0.1% Cl<sup>-</sup>和0.1% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。其断裂原因主要是由于Cl<sup>-</sup>腐蚀造成的<sup>[8]</sup>。

2004年,有关技术人员和桥梁专家对重庆石门大桥检查时,发现部分拉索防护套经过17年的风吹雨打,已经老化失效,套管里面钢丝腐蚀生锈。2005年7月开始对石门大桥36根斜拉钢索进行更换。这次更换仅钢索就至少花费700万元。

北京西直门立交桥建于20世纪80年代初,因冬天使用防冰盐来防止结冰,Cl<sup>-</sup>渗入钢筋混凝土,破坏钢筋表面钝化膜,产生腐蚀,使立交桥提前失效而不得不整体拆除重建,斥资3000万元。2000年,北京东直门等21座城区桥进行了修复工程,仅大北窑桥的改造工程就花费4000万元。北京地区的桥有1000多座,其中立交桥近200座,仅市政这一部分,日常养护费加专款修复费每年拨款约3000万元,而实际需要6000万元。北京的桥正在进行的外涂层防护约有100万平方米,一次就花费几千万元<sup>[6]</sup>。

(2) 石油、化工装置 某石化公司大型氮肥厂合成氨装置第二废热锅炉(102C)于1980年因腐蚀泄漏连续造成四次停车,前三次停车检修14天,堵管44根,第四次停车还使全厂被迫提前进行年度大检修。造成直接经济损失超过400多万元。尿素装置四台高压设备自1979年投产以来,因甲铵液的腐蚀引起停车事故达十几次,其中又以高压甲铵冷凝器(202-C)为甚,它造成停车十多次,累计停车天数达三十几天。20世纪末,该公司不得不花费1300多万元提前整体更换该设备。

(3) 船舶 有数据表明大约30%的船舶以及相关设备的故障是由于腐蚀造成的。全球每年由于海水腐蚀所耗费的费用大约在(500~800)亿美元。美国每年船舶工业与腐蚀相关的损失估计为27亿美元,其中包括新建船舶11.2亿美元、维护费用8.1亿美元和腐蚀导致的停航损失7.85亿美元。1969年,日本一艘5万吨级矿石专用运输船因为腐蚀脆性破坏而突然沉没。

(4) 飞机 一架EL AL波音747货机于1992年10月4日在荷兰阿姆斯特丹坠毁,造成机上4位乘员全部死亡,地面50多人死亡。坠机原因是4个发动机有3个与机翼脱离,连接发动机与机翼的保险销断裂。1985年8月12日,日本一架波音747客机由于发生应力腐蚀开裂而坠毁,死亡500多人<sup>[9]</sup>。1991年12月,一架中国航空公司波音(波音747-200F)

货机起飞后不久坠毁，造成右边 2 个发动机解体的可能原因是连接发动机与机翼的保险销产生了腐蚀坑以及随后的疲劳，在找到的保险销上发现由腐蚀坑扩展到 35.56cm (14in) 长的裂纹。(☞第 4 章 4.10 节)

### 1.3.3 腐蚀理论对基础设施建设的指导意义

(1) 三峡工程 三峡工程的安全是工程设计最重要的研究问题。三峡工程将消耗钢材量 635100t。腐蚀科学家为三峡工程建设做了许多前期研究工作。1960 年底，在“三峡土壤站”埋置了钢铁、水泥、塑料三类材料，共计 8 个品种、217 个试件。1993 年，全国土壤腐蚀试验网站 6 个单位对埋置的试件进行挖掘、现场测试和实验室分析研究，获得了多种材料土壤腐蚀的数据和试验结果。这些研究成果为三峡工程腐蚀设计提供了非常宝贵的基础数据。腐蚀科学家们还为三峡工程防腐施工提出了许多科学的指导性建议。

(2) 西气东输工程与腐蚀 管道的安全性同样也是一个非常重要的问题，日益受到人们的重视。随着管道的大量敷设和运行时间延长，管道事故时有发生。造成管道失效的原因很多，划分为以下五大类：①机械损伤；②腐蚀；③焊接和材料缺陷；④设备和操作；⑤其他原因。总体来看，国外造成大多数天然气管道失效的主要原因是机械损伤、腐蚀及焊接和材料缺陷，其中机械损伤是造成欧美天然气管道失效的主要原因，在加拿大和前苏联，腐蚀是管道失效的主要原因。

我国西气东输工程西起新疆塔里木盆地，东至上海，全长 4000km。经历了复杂恶劣的多种环境，沿途既有湖泊沼泽区、盐渍土区，又有戈壁滩、砂石区等，土壤环境复杂，环境腐蚀性差别也较大，这对天然气管道防腐材料提出了极高要求，传统的防腐材料已不能满足要求。我国在此管道上采用了先进的新型外腐蚀涂层加阴极保护的联合保护技术。与传统的管道防腐材料环氧煤沥青、石油沥青等相比，聚乙烯防腐专用料具有耐热、耐老化、强度高、清洁、使用方便等特点。此管道外腐蚀涂层采用环氧粉末/环氧粉末/聚乙烯三层结构，阴极保护采用外加电流阴极保护措施。三层结构主要用于环境腐蚀性强的沼泽、水塘、盐油区、机械破坏严重的石方区以及安全要求高的人口稠密区。

## 1.4 腐蚀的分类和腐蚀评定

### 1.4.1 腐蚀分类

由于腐蚀现象与腐蚀机理是比较复杂的，因此金属腐蚀的分类方法也是多种多样的，至今尚未统一。一般按金属腐蚀过程的历程、温度、环境和破坏形式，分为四大体系，但是它们又往往是互相联系的。

#### 1.4.1.1 据腐蚀的历程分类

根据腐蚀过程的历程特点，可将金属腐蚀分为化学腐蚀与电化学腐蚀两类。

##### (1) 化学腐蚀

① 气体腐蚀 金属在干燥气体（表面上没有湿气冷凝）或高温气体作用下的腐蚀。例如，轧钢时生成的氧化皮，坦克、火箭、飞机发动机燃烧室内壁接触的燃气腐蚀，大型氮肥厂一段转化炉炉管高温（780℃）燃气的腐蚀。

② 金属在非电解质溶液中的腐蚀 金属在不导电的液体中发生的腐蚀。例如，金属在有机液体（酒精、石油）中的腐蚀，铝在四氯化碳、三氯甲烷或乙醇中的腐蚀，镁或钛在甲醇中的腐蚀。



(2) 电化学腐蚀 电化学腐蚀是金属表面与电解质溶液发生电化学反应而引起的破坏。例如, 钢铁在海水中发生的腐蚀。电化学腐蚀的特点是在腐蚀反应过程中同时存在两个相对独立的反应过程: 阳极反应和阴极反应, 在反应过程中存在电荷的转移, 伴有电流产生。实际工程中出现的腐蚀绝大多数是电化学腐蚀。

#### 1.4.1.2 根据腐蚀的温度分类

(1) 常温腐蚀 在常温条件下, 金属与环境介质发生化学或电化学反应引起的破坏。例如, 在自然大气环境中发生的各种腐蚀。

(2) 高温腐蚀 在高温(一般温度大于 $100^{\circ}\text{C}$ )条件下, 金属与环境介质发生化学或电化学反应引起的破坏。例如, 航空航天飞机发动机、石化裂解设备的腐蚀。(☞第3章、第13章)

#### 1.4.1.3 根据腐蚀的环境分类

(1) 自然环境腐蚀 包括以下几种。

① 大气腐蚀 金属在大气环境下发生的腐蚀。

② 海水腐蚀 金属在海洋环境中发生的腐蚀。如舰船、航空母舰、海洋平台、码头等。

③ 土壤腐蚀 指埋设在地下的金属构筑物(石油管道)在土壤作用下发生的腐蚀。

④ 微生物腐蚀 指金属在某些微生物生命活动产物影响下所发生的腐蚀。(☞第5章)

(2) 工业环境介质中的腐蚀 可分为以下两种。

① 化工介质中的腐蚀 金属在酸碱盐溶液、有机化合物、含水的有机溶剂介质中的腐蚀。

② 熔融介质中的腐蚀 金属在熔融盐、碱和高温液体金属中的腐蚀。(☞第3章、第13章)

#### 1.4.1.4 根据腐蚀的破坏形式分类

(1) 全面腐蚀 指腐蚀作用遍布在整个金属表面上和连成一片的腐蚀。

(2) 局部腐蚀 指腐蚀作用仅局限在金属表面的某一区域, 而表面的其他部分未受破坏。又分为无应力和有应力两种情况。

① 无应力条件下的腐蚀形态

a. 电偶腐蚀 异种金属相互接触, 在电解质介质中发生的电化学反应。例如, 换热器中的不锈钢列管与碳钢花板连接处, 碳钢在水中作为阳极而被加速腐蚀。

b. 点蚀 又称孔蚀, 是一种腐蚀集中于金属表面的很小范围内, 并深入到金属内部的腐蚀形态。

c. 缝隙腐蚀 金属表面上由于存在异物或结构上的原因会形成 $0.025\sim 0.1\text{mm}$ 的缝隙, 并有介质存在时发生的局部腐蚀形态。

d. 晶间腐蚀 是一种由微电池作用而引起的局部破坏现象, 是金属材料在特定的腐蚀介质中沿着材料的晶界产生的腐蚀。

e. 剥蚀 又称层蚀。它是铝合金形变材料的一种特殊腐蚀形式, 其表现形式呈鼓泡并如同云母一般可层层剥落。

f. 选择性腐蚀 腐蚀在合金的某些特点部位有选择地进行。或者说, 腐蚀是从一种固溶体合金表面除去其中某些元素或某一相, 其中电位低的金属或相发生优先溶解而被破坏。最典型的例子: 黄铜脱锌和石墨化腐蚀。

g. 丝状腐蚀 是一种浅型的膜下腐蚀。一旦产生便发展很快, 最后形成密集的网状花纹分布于金属表面, 这种形如丝状的腐蚀称为丝状腐蚀。是缝隙腐蚀的一种特殊形式。例如, 在