

高等学校教学用书

# 金属腐蚀学

冶金工业出版社

TG171  
2  
7

高等学校教学用书

# 金属腐蚀学

北京科技大学 朱日彰等 编

冶金工业出版社



B 598359

高等学校教学用书  
**金属腐蚀学**  
北京科技大学 朱日影等 编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街原国防工业出版社)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张20 1/2字数487千字

1989年5月第一版 1989年5月第一次印刷

印数00,001~2,700册

ISBN 7-5024-0409-0

TG·66(课) 定价4.05元

# 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，在多届教学实践的基础上，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，也可做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它教材中介绍。

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，自始至终受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，在此仅表谢意。

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。

由于作者们的水平有限，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

## 本书一些专用符号

1.  $a$  活度;
2.  $C$  浓度;
3.  $da/dt$  裂纹扩展速度;
4.  $da/dN$  裂纹的疲劳扩展速度;
5.  $E$  电位;
6.  $E_a$  阳极电位;
7.  $E_c$  阴极电位;
8.  $E_b$  点蚀击穿电位;
9.  $E_{corr}$  腐蚀电位;
10.  $E_H$  电位, SHE;
11.  $E_p$  致钝电位;
12.  $E_{pp}$  维钝电位;
13.  $E_{p_1}$  点蚀保护电位;
14.  $E_T$  过钝电位;
15.  $E_x$  开路电位;
16.  $I$  电流;
17.  $i$  电流密度;
18.  $i_a$  阳极电流密度;
19.  $i_b$  点蚀击穿电流;
20.  $i_c$  阴极电流密度;
21.  $i_0$  交换电流;
22.  $i_{pp}$  维钝电流;
23.  $i_p$  致钝电流;
24.  $i_T$  过钝电流;
25.  $K_I$  I型裂纹的应力场强度因子;
26.  $K_{Ic}$  断裂韧性;
27.  $K_{Isc}$  SCC条件下的临界应力场强度因子;
28.  $R$  气体常数;
29.  $\delta$  膜厚;
30.  $\Delta W$  重量变化;
31.  $\eta$  过电位;
32.  $\rho$  密度。

# 目 录

## 前言

本书一些专用符号	VI
<b>1 绪论</b>	<b>1</b>
1.1 引言	1
1.2 金属腐蚀的定义	2
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 金属腐蚀学课程的讲授内容	5
<b>2 金属的高温氧化</b>	<b>6</b>
2.1 引言	6
2.1.1 金属高温氧化的含义	6
2.1.2 研究金属高温氧化的工业背景	6
2.1.3 影响金属高温氧化的因素	6
2.2 金属高温氧化的热力学判据	8
2.2.1 高温氧化的可能性及方向性	8
2.2.2 $\Delta G^{\circ}-T$ 平衡图	9
2.2.3 金属氧化物的高温稳定性	10
2.3 金属的氧化膜	12
2.3.1 金属高温氧化的历程	12
2.3.2 金属氧化膜的保护性与完整性	13
2.3.3 金属氧化物的类型	14
2.3.4 金属氧化膜的晶体结构	18
2.3.5 基体金属的结构与氧化膜生长的定向适应性	20
2.3.6 氧化膜中的应力	20
2.3.7 氧化膜的机械损伤	21
2.4 金属氧化过程的动力学	22
2.4.1 氧化膜生长速率的表示方法	22
2.4.2 金属氧化的恒温动力学曲线	22
2.4.3 金属氧化机理	25
2.4.4 Wagner理论	30
2.5 影响金属氧化速度的因素	32
2.5.1 温度的影响	32
2.5.2 氧压的影响	34
2.5.3 气体介质的影响	34
2.6 合金的氧化	36
2.6.1 合金氧化的特点	36

2.6.2	提高合金抗氧化的可能途径	38
2.6.3	耐热钢	43
<b>3</b>	<b>电化学腐蚀的理论基础</b>	<b>48</b>
<b>3.1</b>	<b>腐蚀电池</b>	<b>48</b>
3.1.1	金属腐蚀的电化学现象	48
3.1.2	金属腐蚀的电化学历程	49
3.1.3	腐蚀原电池	50
3.1.4	腐蚀原电池的导电机制和电化学反应	52
<b>3.2</b>	<b>电位-pH图 (Pourbaix图)</b>	<b>54</b>
3.2.1	双电层与电极电位	54
3.2.2	电极类型	56
3.2.3	电位-pH图的原理	59
3.2.4	电位-pH图在腐蚀研究中的应用与其局限性	64
<b>3.3</b>	<b>极化与腐蚀速度</b>	<b>67</b>
3.3.1	电化学腐蚀速度	67
3.3.2	极化	69
3.3.3	极化曲线及其测定	75
3.3.4	腐蚀极化图及其应用	78
3.3.5	线性极化技术及其在腐蚀研究中的应用	83
<b>3.4</b>	<b>析氢腐蚀与吸氧腐蚀</b>	<b>84</b>
3.4.1	析氢腐蚀	85
3.4.2	吸氧腐蚀	87
3.4.3	影响吸氧腐蚀的因素	89
<b>3.5</b>	<b>金属的钝化</b>	<b>92</b>
3.5.1	金属钝化的表现现象	92
3.5.2	钝态的特性	92
3.5.3	金属钝化理论	94
<b>4</b>	<b>腐蚀形态与局部腐蚀</b>	<b>97</b>
<b>4.1</b>	<b>全面腐蚀</b>	<b>97</b>
<b>4.2</b>	<b>局部腐蚀</b>	<b>98</b>
4.2.1	盐水滴实验	98
4.2.2	腐蚀电池的类型	99
4.2.3	局部腐蚀分类	102
<b>4.3</b>	<b>点腐蚀</b>	<b>102</b>
4.3.1	点腐蚀的形貌与特征	102
4.3.2	点腐蚀机理	103
4.3.3	影响点蚀的因素	108
4.3.4	防止点蚀的措施	110
<b>4.4</b>	<b>缝隙腐蚀</b>	<b>111</b>
4.4.1	缝隙腐蚀的特征	111
4.4.2	缝隙腐蚀机理	111
4.4.3	影响缝隙腐蚀的因素	112

4.4.4	防止缝隙腐蚀的措施	114
4.4.5	丝状腐蚀——缝隙腐蚀的一种特殊形式	115
4.5	电偶腐蚀	117
4.5.1	电动序和电偶序	117
4.5.2	电偶电流及电偶腐蚀性效应	117
4.5.3	影响电偶腐蚀的因素	119
4.5.4	防止电偶腐蚀的措施	120
4.6	晶间腐蚀	120
4.6.1	晶间腐蚀的机理	121
4.6.2	影响晶间腐蚀的因素	126
4.6.3	防止晶间腐蚀的措施	128
4.6.4	不锈钢焊缝的晶间腐蚀	129
4.7	选择性腐蚀	130
4.7.1	黄铜脱锌	130
4.7.2	石墨化腐蚀	131
4.7.3	其它合金系的选择性腐蚀	131
5	应力与环境共同作用下的腐蚀	133
5.1	应力腐蚀断裂	133
5.1.1	应力腐蚀断裂的特征	133
5.1.2	应力腐蚀断裂机理	135
5.1.3	影响应力腐蚀断裂的因素	137
5.1.4	奥氏体不锈钢的氯化物应力腐蚀断裂	138
5.1.5	碳钢、低合金钢的应力腐蚀断裂	146
5.1.6	铝合金的应力腐蚀断裂	151
5.1.7	铜合金的应力腐蚀断裂	154
5.1.8	防止应力腐蚀断裂的措施	155
5.2	氢损伤	157
5.2.1	氢在金属中的行为	157
5.2.2	不可逆氢脆	161
5.2.3	可逆氢脆	164
5.2.4	减少氢脆敏感性的途径	171
5.3	腐蚀疲劳	173
5.3.1	腐蚀疲劳的特点	173
5.3.2	影响腐蚀疲劳的因素	174
5.3.3	腐蚀疲劳的机理	177
5.3.4	防止腐蚀疲劳的措施	178
5.4	应力作用下的其它类型腐蚀	178
5.4.1	湍流腐蚀	178
5.4.2	冲蚀	179
5.4.3	气蚀(空泡腐蚀)	180
5.4.4	微振腐蚀性	180
5.4.5	防止磨损腐蚀的措施	182



<b>6 在自然环境中的腐蚀与防护</b> .....	183
<b>6.1 大气腐蚀</b> .....	183
6.1.1 大气腐蚀的分类 .....	183
6.1.2 大气腐蚀机理 .....	184
6.1.3 影响大气腐蚀的因素 .....	187
6.1.4 防止大气腐蚀的措施 .....	192
<b>6.2 土壤腐蚀</b> .....	194
6.2.1 土壤腐蚀的特征 .....	195
6.2.2 影响土壤腐蚀的因素 .....	198
6.2.3 金属材料在土壤中的耐蚀性及保护方法 .....	200
<b>6.3 淡水和海水腐蚀</b> .....	202
6.3.1 淡水腐蚀 .....	202
6.3.2 海水腐蚀 .....	204
6.3.3 淡水、海水、盐水中的腐蚀比较 .....	209
6.3.4 海水中常用金属材料的耐蚀性 .....	210
6.3.5 海水腐蚀的防护措施 .....	210
<b>6.4 微生物腐蚀</b> .....	212
6.4.1 微生物腐蚀的特征 .....	212
6.4.2 与腐蚀有关的主要微生物 .....	213
6.4.3 微生物腐蚀的控制 .....	215
<b>7 工业介质中的腐蚀与防护</b> .....	216
<b>7.1 酸、碱、盐介质中的腐蚀</b> .....	216
7.1.1 酸溶液中的腐蚀 .....	216
7.1.2 碱溶液中的腐蚀 .....	229
7.1.3 金属在盐类水溶液中的腐蚀 .....	231
<b>7.2 工业水腐蚀</b> .....	232
7.2.1 冷却水腐蚀 .....	233
7.2.2 高温高压水的腐蚀 .....	239
<b>8 金属材料的耐蚀性能</b> .....	248
<b>8.1 纯金属的耐蚀性</b> .....	248
8.1.1 纯金属的热力学稳定性 .....	248
8.1.2 金属的耐蚀性与元素周期表 .....	248
<b>8.2 提高金属材料耐蚀性的合金化原则</b> .....	251
8.2.1 提高合金耐蚀性的方向 .....	251
8.2.2 组织结构与合金耐蚀性的关系 .....	254
8.2.3 耐蚀合金化的基本原理 .....	256
8.2.4 耐蚀金属材料的分类 .....	258
<b>8.3 铁的耐蚀性</b> .....	258
8.3.1 铁的电化学性质 .....	258
8.3.2 铁的耐蚀性 .....	259
8.3.3 铁在各种电解质中的腐蚀 .....	260
<b>8.4 铸铁的耐蚀性及其应用</b> .....	262
8.4.1 高合金铸铁的耐蚀性 .....	262

8.4.2	低合金铸铁的耐蚀性	263
8.5	碳钢和低合金钢的耐蚀性	263
8.5.1	碳钢的耐蚀性	263
8.5.2	低合金钢的耐蚀性	265
8.6	不锈钢	272
8.6.1	不锈钢的成分与组织结构	272
8.6.2	不锈钢的耐蚀性	274
8.6.3	铬不锈钢	275
8.6.4	高纯高铬铁素体不锈钢	278
8.6.5	奥氏体不锈钢	282
8.6.6	奥氏体-铁素体双相不锈钢	288
8.6.7	超高强度不锈钢	292
8.7	耐热钢及耐热合金	293
8.7.1	耐热铸铁	293
8.7.2	耐热钢	294
8.7.3	镍基高温合金	295
8.8	镍、钴、铬及其合金	295
8.8.1	镍及其合金	295
8.8.2	钴及其合金	297
8.8.3	铬及其合金	298
8.9	铜及其合金	298
8.9.1	纯铜	299
8.9.2	青铜	299
8.9.3	黄铜	300
8.10	轻金属及其合金	301
8.10.1	铝及其合金	301
8.10.2	镁及其合金	306
8.10.3	铍及其合金	307
8.11	钛、锆、钍及其合金	309
8.11.1	钛及其合金	309
8.11.2	锆	312
8.11.3	钍	312
8.12	铅、锡、锌、镉的耐蚀性及其应用	313
8.12.1	铅	313
8.12.2	锡	314
8.12.3	锌	314
8.12.4	镉	315
8.13	贵金属	316
8.13.1	银	316
8.13.2	金	316
8.13.3	铂	317
8.13.4	钯	317

# 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，在这种情况下，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，用快速笔刷电镀法可以修复已经微磨损了的轴。

腐蚀是指金属材料或其制品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。因此，这两种损坏形式经常同时存在，甚至难以区分。

许多事实证明，金属材料的断裂、磨损与腐蚀已构成金属制品设备和构件损伤的最重要形式。并发展成为三个独立的，综合性的边缘学科。

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。

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、高质流作用下，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

“金属腐蚀”有许多种定义方法，但通常认为是：金属在环境中，由于它们之间所产生的化学、电化学反应，或者由于物理溶解作用而引起的损坏或变质。或者说，金属腐蚀是金属在环境中，在金属表面或界面上进行的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、电化学与力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例，加以研究。本书主要讨论金属腐蚀问题。

总起来讲，发展金属腐蚀科学技术的目的是，通过综合研究金属材料在环境介质中，在其表面或界面上发生的各种物理化学、电化学反应，探求它们的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，耗尽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经济损失是巨大的。据世界上发达国家的调查统计，由于金属腐蚀给国民经济带来的经济损失约占当年国民经济生产总值的1.5~4.2%左右。据美国国会1978年正式发表的统计数字，1975年美国由于腐蚀造成的经济损失约为700亿美元，为当年国民经济生产总值的4.2%，而1982年竟高达1260亿美元。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产值的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生命安全。象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不幸由于腐蚀爆炸起火，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，一次死亡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1986年产粗钢5000万吨计算，取下限按10%计，那么一年就有500万吨钢被腐蚀掉了。这个数字比宝山钢铁总厂一期工程年产钢量还多75%。这就耗尽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、漏可能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，保卫人民的健康息息相关的。

不仅如此，金属腐蚀问题得不到解决，还可能阻碍高技术的发展。由此不难看出，腐蚀科学及防护技术与现代科学技术的发展有着极密切的关系，在国民经济的发展中占有极重要的地位。

## 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,金属器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。十六世纪五十年代,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;并证明,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,他还提出了在铁上形成钝化膜历程及金属溶解过程的电化本质的假说,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观念(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,金属腐蚀发展成为一门独立的学科是本世纪初形成的。在二十世纪初,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。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和腐蚀的关系方面提出了许多新的见解,进一步发展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)、方坦纳(M.G.Fantana)、德国科学家瓦格纳尔(C.Wagner)、英国科学家霍尔(T.P.Noar)、苏联科学家柯罗对尔金(Я.М.Колодыркин)、托马晓夫(Н.Д.Томашов)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,国家科委决定在国家科委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，可以毫不夸大地讲，由于我国广大腐蚀与防护科技工作者的辛勤努力，我们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，基本上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份、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，有时甚至是决定性因素。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：

### （1）在自然环境中的腐蚀

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

### （2）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。

根据腐蚀形态可将腐蚀分为以下几类：

### （1）全面腐蚀

- 1) 均匀的全面腐蚀；
- 2) 不均匀的全面腐蚀。

### （2）局部腐蚀

- 1) 电偶腐蚀（或称双金属腐蚀）；
- 2) 点腐蚀（孔蚀）；
- 3) 缝隙腐蚀；
- 4) 晶间腐蚀；
- 5) 选择性腐蚀；
- 6) 焊缝腐蚀；
- 7) 丝状腐蚀。

### (3) 在力学和环境因素共同作用下的腐蚀

- 1) 氢损伤;
- a) 氢脆;
- b) 氢鼓泡;
- c) 氢腐蚀。
- 2) 应力腐蚀断裂;
- 3) 腐蚀疲劳;
- 4) 磨蚀;
- 5) 空泡腐蚀;
- 6) 微振腐蚀。

在一般情况下，局部腐蚀比全面腐蚀的危险性大的多，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，因而引起了广泛的注意，进行着深入的研究。

## 1.6 金属腐蚀学课程的讲授内容

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蚀中的应用。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合适的防止腐蚀的技术措施。

### 主要参考文献

- [1] J. H. Payer, W. K. Boyd, D. B. Dippold and W. H. Fisher, NBS-Battelle Cost of Corrosion Study, Part 1, Introduction, Materials Performance, May, 1980.
- [2] 国家科委腐蚀科学学科组第三分组调查报告, 1981年3月。
- [3] “中国冶金简史”编写小组, 中国冶金简史, p.121, 科学出版社, 1978年。
- [4] М. В. Ломоносов, Собр. Соч. Т. I., Изд. АН СССР, 1950.
- [5] 伊文思著, 华保定等译, 金属的腐蚀与氧化, 机械工业出版社, 1976年。
- [6] А. Н. Фрумкин, В. С. Вагощяй и др., Кинетика Электродных Процессов, Изд. МГУ, 1952.
- [7] Г. В. Акимов, Основы Учения о Коррозии и Защите Металлов, Металлургиздат, 1946.
- [8] M. G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw Hill Book Company, 1986.
- [9] The U. S. Department of Commerce, Materials Performance, 57, №2, 1983.

## 2 金属的高温氧化

### 2.1 引言

#### 2.1.1 金属高温氧化的含义

在各类工业中，经常遇到金属制件或设备在高温下的各种气氛中工作。当金属在高温下与含氧、含硫、含卤素等的气体接触时，发生反应，在其表面上生成氧化物、硫化物、卤素化物等固体膜。一般把金属从表面开始逐渐向非金属化合物变化的现象统称为金属的氧化。所以，从广义的方面来理解金属的氧化，它应包括硫化、卤化、氮化、碳化等高温腐蚀现象。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化合，在高温下形成氧化物的过程。本章将主要论述后者。

金属的高温氧化首先是从气体分子吸附于金属表面开始。此时，气体分解为原子并被金属所吸附，一般把这种现象称为化学吸附或活性吸附。产生吸附后，被吸附的气体原子，可能在金属晶格内发生扩散、吸附或溶解等现象。当金属和气体的亲和力大时，且气体溶解量达过饱和时，将生成化合物。例如，固态铁，当温度在 $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 时，氧在铁中的溶解度为 $0.01\sim 0.1\%$ ，当氧的含量超过此溶解度限后，就会生成铁的氧化物。由于金属表面容易达到氧饱和，就在表面上生成固体的化合物膜。参与反应的气体将以化合物的形式固定在金属表面。因此，单分子层的氧化膜就可能把金属表面遮盖起来，使金属表面与气体脱离直接接触。为使氧化继续进行，金属或氧，或者二者必须在氧化膜中扩散并到达反应位置。此乃氧化膜的形核反应。

图2-1是A. T. Fromhold经过分析研究，作出的金属高温氧化过程的示意图。由图不难看出，金属高温氧化的反应速度，似乎受膜中扩散速度所控制。因此，氧化反应中，也与研究其它反应一样，有必要从热力学和动力学，也就是从平衡与速率两个方面进行研究。

#### 2.1.2 研究金属高温氧化的工业背景

冶金工业中钢锭的均热是在均热炉中进行的，钢材在轧制前的加热是在各类加热炉中加热的，这些工序都在大气气氛中进行，加热时都不同程度上产生氧化并产生了大量的氧化皮，造成了大量的经济损失，这是研究金属高温氧化要解决的问题之一。在火力发电过程中，无论是用煤、气或油为燃料，在燃烧中也发生着大量的高温氧化问题，甚至影响着设备的发电能力。在石油炼制、裂解等工业中也存在着大量的高温氧化问题。在航空工业、造船工业以及其它工业中都有着大量的高温氧化问题亟待解决。

由上述可见，金属的高温氧化问题，像其它腐蚀问题一样，遍及国民经济的各个领域，都需要进行研究解决。因此，有关高温氧化问题的研究是当前腐蚀与防护问题的一个重要领域。

#### 2.1.3 影响金属高温氧化的因素

与其它金属的腐蚀一样，金属的高温氧化由两个方面的因素构成，即环境因素及材料因素。

##### 2.1.3.1 环境因素 它包括以下几方面：



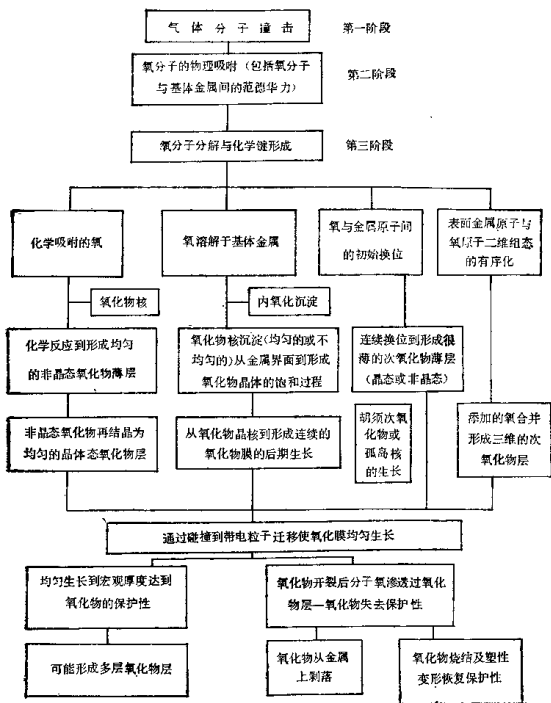


图 3-1 金属氧化过程示意图

- 1) 环境介质的组份: 气体 $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $H_2S$ 、 $HCl$ 等。
- 2) 环境介质的状态因素: 气体分压、流速、温度、压力、冷热循环等。
- 3) 氧化-还原循环。
- 4) 燃烧沉积物与附着物:  $Na_2SO_4$ 、 $V_2O_5$ 、煤灰等。

#### 2.1.3.2 金属材料的内在因素 它包括以下几方面:

- 1) 金属材料的热稳定性: 氧化物的熔点、氧化物的蒸气压, 氧化物的分解温度。
- 2) 保护性: 表面状态、晶体结构、晶体缺陷、相组成及结构、扩散系数、氧化膜的致密性。