

材料科学与工程丛书

金属腐蚀与控制

孙跃 胡津 编著



哈尔滨工业大学出版社

材料科学与工程丛书

金属腐蚀与控制

孙跃 胡津 编著

哈尔滨工业大学出版社

·哈尔滨·

内 容 简 介

本书较全面系统地介绍了金属材料的腐蚀机理和腐蚀控制方法。对金属材料腐蚀的基本原理以及发生腐蚀的热力学和动力学理论进行了较详细的阐述,同时对材料在各种条件下产生局部腐蚀、应力腐蚀和氢脆的现象、特征、过程、机制及试验方法进行了讲述,并讨论了发生腐蚀的影响因素及防护措施。

本书可作为材料科学与工程专业的本科生和研究生教材,同时也可作为相关专业技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

金属腐蚀与控制/孙跃编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.4

ISBN 7-5603-1837-1

I.金… II.孙… III.①腐蚀-高等学校-教材
②防腐-高等学校-教材 IV.TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 022652 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006
传 真 0451-6414749
印 刷 肇东粮食印刷厂
开 本 787×1092 1/16 印张 15.5 字数 373 千字
版 次 2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5603-1837-1/TB·31
印 数 1~3 000
定 价 22.80 元

序

材料和设备因腐蚀而引起的损失非常巨大。据美国 2000 年公布的调查,腐蚀引起的损失约占国民经济总产值的 4.7%,其中约 1/4 是有可能避免的。我国 1981 年对 10 家化工企业的调查表明,腐蚀损失约占当年生产总值的 3.9%; 2002 年我国国民经济总值已超过 100 000 亿人民币,每年因腐蚀而引起的损失约 4 000 亿。通过全国科技工作者的努力,有可能每年挽回约 1 000 亿人民币的损失。这是一个非常诱人的数字。为了达到这个目标,就必须普及腐蚀与防护知识,在理论研究的基础上不断提出新的防腐蚀措施,进而控制腐蚀过程的发生和发展。

在大学中普及腐蚀、防护及控制的知识尤为重要,这本书就能起到这个作用。作为教材,本书深入浅出地介绍了腐蚀、防护与控制的基本知识,且内容很全面。本书不仅可作为大学生和研究生的教材,也可作为工程技术人员自学的参考书。

正由于腐蚀问题的重要性,几十年来有关腐蚀科学基础研究的重大项目一直没有间断。虽然有关腐蚀的宏观规律已研究得很多,但从微观层次的研究还远远不够,从原子层次的研究则仅仅是开始,仍有很多基础问题有待深入研究。我相信,目前的大学生和研究生正是今后几年研究腐蚀机理的骨干。这本教科书可作为大学生、研究生和青年教师从事基础研究入门教材。

腐蚀、防护与控制是一门实用性很强的学科,工程背景和经济效益非常明显。新型防腐材料、防腐技术以及新型缓蚀剂的开发均会带来巨大的经济效益。这本书中对各种防腐技术也作了论述,可为有志从事这一领域的研究者打下坚实的基础。

诸武扬

2003 年 3 月

前 言

哈尔滨工业大学材料科学与工程学院拥有热处理、铸造、锻压、焊接四个博士点和一个博士后流动站,拥有三个国家重点学科和两个国家重点实验室,有 24 名博士生导师和一批崭露头角的中青年专家。面对市场经济,面对学科、专业结构的调整与经济、科技、社会发展的要求相比仍相对滞后的局面,根据国家教育改革的要求和我校面向 21 世纪教育改革的思路,该院锐意改革,实行了材料加工意义下的宽口径教育,提出了材料加工类人才培养的新模式,把拓宽专业和跟踪科学技术发展趋势结合起来,制定了适应材料加工专业人才培养的教学计划和各门课程的教学大纲,并推出了这套教材和教辅丛书。

这套《材料科学与工程》丛书是具有“总结已有、通向未来”,“面向世界、面向 21 世纪”特色的“优化教材链”,以给培养材料科学与工程人才提供一个捷径为原则,力求简明、深入浅出,既利于教,又利于学。这套丛书包括本科生教材、教辅和研究生学位课教材。

材料在使用过程中发生腐蚀是常见的,由于腐蚀造成了大量自然资源的浪费,给国民经济带来了巨大的损失。大量事实表明,尽管腐蚀不可避免,但却可以控制。因此了解腐蚀发生的原因以及材料在不同环境中的腐蚀特性、规律和控制腐蚀的方法十分重要。

《金属腐蚀与控制》是这套丛书中的一种。它包括 11 章:第 1 章对金属腐蚀的基本概念、研究金属腐蚀的意义、腐蚀技术的发展简史及腐蚀的分类等方面作了简单的介绍;第 2 章对腐蚀过程的热力学判据进行了讲述,并通过电势 - pH 图理论讲述了电势 - pH 图在金属腐蚀中的应用;第 3 章对电化学腐蚀动力学理论和方程式进行了详细的阐述,重点分析了腐蚀极化曲线;第 4 章分析了析氢腐蚀与吸氧腐蚀的过程及特点;第 5 章讲述了金属的钝化现象及理论;第 6 章讲述了金属材料的局部腐蚀行为,对各种腐蚀的特征、影响因素及防治措施做了系统阐述;第 7 章讲述了应力作用下材料的腐蚀行为,并介绍了作者最近的一些研究工作;第 8 章讲述了自然环境中金属的腐蚀特征;第 9 章介绍了高温腐蚀;第 10 章介绍了金属材料的耐蚀性;第 11 章系统介绍了材料腐蚀的控制方法。

本教材是根据哈尔滨工业大学材料科学专业“金属腐蚀与防护”课程的教学大纲,在孙跃副教授教学讲义的基础上,通过多年教学实践,不断摸索、总结、修改而成的,本书既可作为高等学校讲授腐蚀与防护的教材,也可作为相应专业研究生和教师及工程技术人员的参考书。

在本书编著过程中,参考了国内外的有关著作和资料以及国内一些相应的教材资料,并从中汲取了许多好的素材(均列为参考文献),以使本书的内容更加充实、理论更加完善,在此也向那些作者们表示深深的谢意。

由于本书作者的学识和水平有限,书中的缺点和疏漏在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2003 年 3 月于哈尔滨

目 录

第1章 绪论

- 1.1 金属腐蚀的基本概念 (1)
- 1.2 研究金属腐蚀的重要意义 (1)
- 1.3 腐蚀科学技术发展简史 (2)
- 1.4 腐蚀的分类 (3)
 - 一、腐蚀的分类方法 (3)
 - 二、按腐蚀环境分类 (3)
 - 三、按腐蚀机理分类 (4)
 - 四、按腐蚀形态分类 (5)
- 1.5 腐蚀速度 (7)
 - 一、失重法和增重法 (7)
 - 二、深度法 (8)
 - 三、容量法 (8)
 - 四、以电流密度表示腐蚀速度 (9)
 - 五、机械性能指标 (9)
 - 六、电阻性能指标 (10)

第2章 电势 - pH 图在金属腐蚀中的应用

- 2.1 腐蚀过程热力学判据 (11)
- 2.2 电动序 (13)
- 2.3 电势 - pH 图 (18)
 - 一、电势 - pH 图原理 (18)
 - 二、电势 - pH 图的绘制 (20)
 - 三、电势 - pH 图的应用 (23)
 - 四、理论电势 - pH 图的局限性 (24)
- 2.4 腐蚀电池 (25)
 - 一、腐蚀电池的构成 (25)
 - 二、腐蚀电池的类型 (27)

第3章 电化学腐蚀动力学

- 3.1 腐蚀电池的电极过程 (31)
 - 一、阳极过程 (32)
 - 二、阴极过程 (32)
- 3.2 腐蚀速度与极化作用 (33)
 - 一、腐蚀电池的极化现象 (33)

二、阳极极化	(34)
三、阴极极化	(35)
3.3 腐蚀极化图及混合电势理论	(35)
一、腐蚀极化图	(35)
二、混合电势理论	(36)
三、腐蚀极化图的应用	(37)
3.4 活化极化控制下的腐蚀动力学方程式	(41)
一、单电极反应的电化学极化方程式	(41)
二、活化极化控制下的腐蚀速度表达式	(43)
三、活化极化控制下腐蚀金属的极化曲线	(44)
3.5 浓差极化控制下的腐蚀动力学方程式	(46)
一、稳态扩散方程式	(46)
二、浓差极化控制下的腐蚀速度表达式	(47)
三、浓差极化控制下腐蚀金属的极化曲线	(48)
3.6 腐蚀速度的电化学测定方法	(48)
一、塔菲尔(Tafel)直线外推法	(49)
二、线性极化法	(51)
三、三点法	(53)
四、暂态测量	(54)
3.7 混合电势理论的应用	(56)
一、腐蚀电势	(56)
二、多种阴极去极化反应的腐蚀行为	(57)
三、多电极体系的腐蚀行为	(58)
四、差异效应	(59)
第4章 析氢腐蚀与吸氧腐蚀	
4.1 析氢腐蚀	(62)
一、析氢腐蚀的必要条件	(62)
二、析氢过电势	(63)
三、析氢腐蚀的控制过程	(66)
四、减小析氢腐蚀的途径	(67)
4.2 吸氧腐蚀	(68)
一、吸氧腐蚀的必要条件	(68)
二、氧的阴极还原过程及其过电势	(68)
三、吸氧腐蚀的控制过程及特点	(70)
四、影响吸氧腐蚀的因素	(72)
五、析氢腐蚀与吸氧腐蚀的比较	(74)
第5章 金属的钝化	
5.1 钝化现象与阳极钝化	(75)
一、钝化现象	(75)

二、阳极钝化	(76)
5.2 金属的自钝化	(77)
5.3 钝化理论	(80)
一、成相膜理论	(80)
二、吸附理论	(81)
三、两种理论比较	(82)

第6章 局部腐蚀

6.1 局部腐蚀与全面腐蚀的比较	(83)
6.2 电偶腐蚀	(84)
一、电偶腐蚀的推动力与电偶序	(85)
二、电偶腐蚀机理	(85)
三、影响电偶腐蚀的因素	(87)
四、控制电偶腐蚀的措施	(88)
6.3 点蚀	(89)
一、点蚀的形貌特征及产生条件	(89)
二、点蚀的电化学特性	(90)
三、点蚀机理	(91)
四、影响点蚀的因素和防止措施	(93)
6.4 缝隙腐蚀	(95)
一、缝隙腐蚀产生的条件	(95)
二、缝隙腐蚀机理	(95)
三、缝隙腐蚀与点蚀的比较	(96)
四、影响因素及防止措施	(96)
6.5 丝状腐蚀	(97)
一、丝状腐蚀特征	(98)
二、丝状腐蚀机理	(98)
6.6 晶间腐蚀	(98)
一、晶间腐蚀的形态及产生条件	(98)
二、晶间腐蚀机理	(99)
三、不锈钢晶间腐蚀敏感性的评定方法	(101)
6.7 选择性腐蚀	(103)
一、黄铜脱锌	(103)
二、石墨化腐蚀	(104)

第7章 应力作用下的腐蚀

7.1 应力腐蚀断裂	(105)
一、应力腐蚀断裂产生的条件及特征	(105)
二、应力腐蚀断裂机理	(108)
三、防止应力腐蚀断裂的措施	(110)
四、应力腐蚀试验方法	(111)

7.2	晶须增强铝复合材料应力腐蚀行为的研究	(115)
	一、纯铝基复合材料的应力腐蚀行为	(115)
	二、晶须取向对复合材料腐蚀行为的影响	(117)
	三、热处理对 SiCw/2024Al 复合材料应力腐蚀开裂行为的影响	(119)
7.3	金属的氢脆和氢损伤	(124)
	一、氢的来源及在金属中的存在形式	(124)
	二、氢脆和氢损伤的类型	(125)
	三、氢脆机理	(128)
	四、减小氢脆敏感性的途径	(130)
7.4	腐蚀疲劳	(130)
	一、概述	(130)
	二、腐蚀疲劳机理	(131)
7.5	磨损腐蚀	(132)
	一、磨损腐蚀的概念	(132)
	二、几种磨损腐蚀的形式	(132)
	三、磨损腐蚀的控制	(134)
第 8 章 金属在自然环境中的腐蚀		
8.1	大气腐蚀	(135)
	一、大气腐蚀类型	(135)
	二、大气腐蚀过程和机理	(136)
	三、影响大气腐蚀的主要因素	(142)
	四、防止大气腐蚀的措施	(145)
8.2	海水腐蚀	(146)
	一、影响海水腐蚀性的因素	(146)
	二、海水腐蚀特点	(149)
	三、防止海水腐蚀的措施	(150)
8.3	土壤腐蚀	(150)
	一、土壤腐蚀的电极过程及控制因素	(151)
	二、土壤腐蚀的类型	(152)
	三、土壤腐蚀的影响因素及防止措施	(153)
第 9 章 高温腐蚀		
9.1	金属高温氧化的热力学判据	(155)
	一、高温氧化的可能性与方向性	(155)
	二、金属氧化物的高温稳定性	(157)
9.2	金属氧化膜的结构和性质	(157)
	一、金属氧化膜的结构类型	(157)
	二、金属氧化膜的晶体结构	(159)
	三、金属氧化膜的完整性和保护性	(160)
9.3	金属氧化的动力学和机理	(162)

一、金属高温氧化的基本过程	(162)
二、金属氧化的动力学规律	(162)
三、金属氧化机理	(164)
9.4 影响金属氧化速度的因素	(169)
一、温度的影响	(169)
二、氧压的影响	(169)
三、气体介质的影响	(170)
9.5 合金的氧化	(171)
一、合金氧化的特点和类型	(171)
二、提高合金抗氧化的可能途径	(173)
三、铁和耐热合金钢的抗氧化性能	(176)
四、镍基高温合金的抗氧化性	(176)
第10章 金属材料的耐蚀性	
10.1 金属耐腐蚀合金化原理	(178)
一、利用合金化提高金属耐蚀性的途径	(178)
二、金属耐蚀合金化机理	(180)
10.2 铁和钢的耐蚀性	(183)
一、铁的耐蚀性特点	(183)
二、碳钢的耐蚀性	(185)
三、低合金钢的耐蚀性	(185)
10.3 不锈钢的耐蚀性	(186)
一、不锈钢的种类及一般耐蚀性	(186)
二、不锈钢的晶间腐蚀	(189)
三、不锈钢的应力腐蚀断裂	(189)
四、不锈钢的点蚀和缝隙腐蚀	(190)
10.4 铜及铜合金的耐蚀性	(191)
一、铜的耐蚀性特点	(191)
二、黄铜的耐蚀性	(191)
10.5 镍及其合金的耐蚀性	(194)
一、镍的耐蚀性	(194)
二、镍基合金中主要合金元素对耐蚀性的影响	(194)
三、Ni - Cu 合金的耐蚀性	(194)
四、Ni - Cr 合金的耐蚀性	(194)
五、Ni - Mo 和 Ni - Cr - Mo 合金的耐蚀性	(195)
10.6 铝及铝合金的耐蚀性	(195)
一、纯铝的耐蚀性	(195)
二、铝合金的耐蚀性	(196)
10.7 镁及镁合金的耐蚀性	(199)
一、镁的耐蚀性	(199)

二、镁合金的耐蚀性	(200)
10.8 钛及钛合金的耐蚀性	(201)
一、钛的耐蚀性	(201)
二、钛及钛合金的几种局部腐蚀形态	(202)
三、耐蚀钛合金	(203)
第 11 章 腐蚀控制方法	
11.1 正确选用金属材料和合理设计金属结构	(204)
一、正确选用金属材料和加工工艺	(204)
二、合理设计金属结构	(204)
11.2 缓蚀剂	(205)
一、概述	(205)
二、缓蚀剂分类	(206)
三、缓蚀剂的作用机理	(208)
四、缓蚀剂的选择和应用	(213)
11.3 电化学保护	(213)
一、阴极保护	(213)
二、阳极保护	(216)
11.4 表面保护覆盖层	(218)
一、金属覆盖层	(218)
二、非金属覆盖层	(220)
附录	(223)
附图	(231)
参考文献	(233)

第1章 绪 论

1.1 金属腐蚀的基本概念

金属材料在使用过程中,由于周围环境的影响会遭到不同形式的破坏,其中最常见的破坏形式是断裂、磨损和腐蚀。这三种主要的破坏形式已分别发展成为三个独立的边缘性学科。腐蚀是一门综合了材料学、电化学、力学、机械工程学、生物学等的交叉性学科,虽然腐蚀随处可见,但由于涉及科学定义,因而要回答“什么是腐蚀”这个问题并不容易。历经多年,仍然是一个在不断继续讨论的问题。

腐蚀(Corrosion)是指材料在其周围环境的作用下引起的破坏或变质现象。迄今为止,从不同角度曾对腐蚀下过不同的定义,例如,当强调腐蚀与单纯的机械破坏具有本质上区别时,将腐蚀定义为“材料因与环境反应而引起的损坏或变质”、“除了单纯机械破坏之外的一切破坏”;当指明腐蚀决定于材料和环境这两个因素时,定义为“材料与环境的有害反应”;当为了阐明金属腐蚀过程在热力学上具有自发性及腐蚀产物类似于相应的天然矿石定义为“冶金的逆过程”。

这些定义,除“冶金的逆过程”外,实际上包括了金属和非金属在内的所有材料。20世纪50年代以来,随着非金属尤其是合成材料的大量应用,非金属材料的腐蚀失效现象也日益严重,如油漆、塑料和橡胶的老化等。本教材只涉及金属腐蚀问题。在此,采用已被广泛接受的金属腐蚀定义: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。

金属腐蚀发生在金属与介质间的界面上。由于金属与介质间发生化学或电化学反应,使金属转变为氧化(离子)状态。因此,金属及其所处环境构成的腐蚀体系以及体系中发生的化学和电化学反应就是金属腐蚀学的主要研究对象。

金属腐蚀学是一门综合性边缘学科,学习和研究金属腐蚀学需要具备相关的金属学、金属物理、物理化学、电化学、力学等学科方面的知识。

金属腐蚀学的主要内容包括:

- 金属材料与环境介质作用的普遍规律。
- 在一些典型环境下发生金属腐蚀的原因及控制措施。
- 金属腐蚀动力学参数的测量原理及方法。

1.2 研究金属腐蚀的重要意义

金属腐蚀现象遍及国民经济和国防建设各个领域,危害十分严重。首先,腐蚀会造成重大的直接或间接的经济损失。据工业发达国家的统计,因腐蚀造成的经济损失约占当年国民经济生产总值的4.7%。

其次,金属腐蚀,特别是应力腐蚀和腐蚀疲劳,会在无任何预兆下发生并危及人身安全。如 1965 年 3 月美国某输油管线因应力腐蚀破裂而失火,造成 17 人死亡;1980 年 8 月北海油田的采油平台发生腐蚀疲劳破坏,致使 123 人丧生;1985 年 8 月 12 日,日本一架波音 747 客机因应力腐蚀断裂而坠毁,死亡 500 余人。

腐蚀不仅损耗大量金属,而且浪费能源。石油、化工、农药等工业生产中,因腐蚀所造成设备的跑冒滴漏,不但造成经济损失,还可能使有毒物质泄漏,导致环境污染,危及人身安全。

腐蚀还可能成为生产发展和科技进步的障碍。例如,法国的拉克气田 1951 年因设备发生了应力腐蚀开裂得不到解决,不得不推迟到 1957 年才全面开发。美国的阿波罗登月飞船贮存 N_2O_4 的高压容器曾发生应力腐蚀破裂,若不是及时研究出加入体积分数为 0.6% 的 NO 解决这一问题,登月计划将会推迟若干年。

1.3 腐蚀科学技术发展简史

可以说,人类有效地利用金属的历史,就是与金属腐蚀作斗争的历史。我国早在商代就冶炼出了青铜,即用锡改善了铜的耐蚀性。从出土的春秋战国时代的武器、秦朝的青铜剑和大量的箭簇来看,有的迄今毫无锈蚀,经鉴定,这些箭簇表面有一层铬的氧化物层,而基体中并不含铬。很可能这种表面保护层是用铬的化合物人工氧化并经高温处理得到的。这种两千年前创造的与现代铬酸盐钝化相似的防护技术,不能不说是中国文明史上的一个奇迹。

金属腐蚀防护的历史虽然悠久,但长期处于经验性阶段。到了 18 世纪中叶,才开始对腐蚀现象做系统的解释和研究。其中,罗蒙诺索夫(Ломоносов)于 1748 年解释了金属的氧化现象。1790 年凯依尔(Keir)描述了铁在硝酸中的钝化现象。1830 年德·拉·里夫((De La Rive)提出了金属腐蚀的微电池概念。1833 ~ 1834 年间法拉第(Faraday)提出了电解定律。这些都对腐蚀科学的进一步发展具有重要意义。

金属腐蚀作为一门独立的学科则是在本世纪初才逐渐形成的。20 世纪以来,由于石油、化工等工业的高速发展,促进了腐蚀理论和耐蚀材料的研究和应用。经过电化学家和金属学家的辛勤努力,经过深入而系统的大量研究之后,人们逐步了解了金属腐蚀和氧化的基本规律,为提出腐蚀理论奠定了基础。其中做出重大贡献的科学家有:英国的埃文思(U·R·Evans)、霍尔(T·P·Hoar),美国的尤利格(H·H·Uhlig)、凡但纳(M·G·Fantana),德国的豪飞(K·Hauffe)、瓦格纳(C·Wagner),比利时的布拜(M·pourbaix),苏联的阿基莫夫(Г·В·Акимов)、弗鲁姆金(А·Н·Фрумкин)和托马晓夫(Н·Д·Томашов)等。

近 50 年来,金属腐蚀已基本发展成为一门独立的综合性边缘学科。随着现代工业的迅速发展,使原来大量使用的高强度钢和高强度合金构件不断暴露出严重的腐蚀问题,引起许多相关学科的关注,包括现代电化学、固体物理学、断裂力学、材料科学、工程学、微生物学等。这些学科对腐蚀问题进行了综合研究,形成了许多腐蚀学科分支,如腐蚀电化学、腐蚀金属学、腐蚀工程力学、生物腐蚀学和防护系统工程等。

自 1979 年 12 月成立了中国腐蚀与防护学会以来,我国的腐蚀与防护科学工作走上了发展的新历程。现在我国已初步解决了在石油天然气开发、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,研制出了许多耐蚀金属和非金属材料,基本上满

足了工业生产发展的需要,为发展国民经济和国防建设做出了贡献。

1.4 腐蚀的分类

一、腐蚀的分类方法

由于腐蚀领域涉及的范围极为广泛,腐蚀材料、腐蚀环境、腐蚀机制也是多种多样,因此有不同的分类方法。最常见的是从下列不同角度分类:

- ① 腐蚀环境
- ② 腐蚀机理
- ③ 腐蚀形态类型
- ④ 金属材料
- ⑤ 应用范围或工业部门
- ⑥ 防护方法

从分类学观点看,按腐蚀环境分类最适宜,可分为潮湿环境、干燥气体、熔融盐等,也可将其视为按机理分类:潮湿环境下属电化学机理;干燥气体中为化学机理。而且,各种腐蚀试验研究方法主要取决于腐蚀环境。不同的腐蚀形态类型,如点蚀、应力腐蚀开裂等则属于进一步的分类。按各种金属材料分类,在手册中是常见和实用的,但从分类学观点来看,效果不佳,按应用范围或工业部门分类,实际上为按环境分类的特殊应用。按防护方法分类,则是从防腐蚀出发,依采取措施的性质和限制进行分类,如:

- (1)改善金属材料
通过改变材料的成分或组织结构,研制耐蚀合金。
- (2)改变腐蚀介质
如加入缓蚀剂,改变介质的 pH 值等。
- (3)改变金属/介质体系的电极电势
如阴极保护和阳极保护等。
- (4)借助表面涂层把金属与腐蚀介质分开

二、按腐蚀环境分类

根据腐蚀环境,腐蚀可分为下列几类:

1. 干腐蚀(Dry Corrosion)

(1) 失泽(Tarnish)

金属在露点以上的常温干燥气体中发生腐蚀(氧化),表面生成很薄的腐蚀产物,使金属失去光泽。干腐蚀为化学腐蚀机理。

(2) 高温氧化(High Temperature Oxidation)

金属在高温气体中腐蚀(氧化),有时生成很厚的氧化皮,在热应力或机械应力下可引起氧化皮剥落,属于高温腐蚀。

2. 湿腐蚀(Wet Corrosion)

湿腐蚀主要是指在潮湿环境和含水介质中的腐蚀。绝大部分常温腐蚀(Ordinary Tem-

perature Corrosion)属于这一种,其腐蚀机理为电化学腐蚀机理。湿腐蚀又可分为:

(1)自然环境下的腐蚀

- ①大气腐蚀(Atmospheric Corrosion);
- ②土壤腐蚀(Soil Corrosion);
- ③海水腐蚀(Corrosion in Sea Water);
- ④微生物腐蚀(Microbial Corrosion)。

(2)工业介质中的腐蚀

- ①酸、碱、盐溶液中的腐蚀;
- ②工业水中的腐蚀;
- ③高温高压水中的腐蚀。

3. 无水有机液体和气体中的腐蚀

无水有机液体和气体中的腐蚀属于化学腐蚀。

(1)卤代烃中的腐蚀

如 Al 在 CCl_4 和 CHCl_3 中的腐蚀;

(2)醇中的腐蚀

如 Al 在乙醇中, Mg 和 Ti 在甲醇中的腐蚀。

这类腐蚀介质均为非电解质,不管是液体还是气体,腐蚀反应都是相同的。在这些反应中,水起着缓蚀剂(Inhibitor)的作用。但在油这类有机液体中的腐蚀,绝大多数情况是由于痕量水的存在,而水中常含有盐和酸,因而在有机液体中的腐蚀属于电化学腐蚀。

4. 熔盐和熔渣中的腐蚀

熔盐和熔渣中的腐蚀属电化学腐蚀。

5. 熔融金属中的腐蚀

熔融金属中的腐蚀为物理腐蚀。

三、按腐蚀机理分类

1. 化学腐蚀(Chemical Corrosion)

化学腐蚀是指金属与腐蚀介质直接发生反应,在反应过程中没有电流产生。这类腐蚀过程是一种氧化还原的纯化学反应,带有价电子的金属原子直接与反应物(如氧)的分子相互作用。因此,金属转变为离子状态和介质中氧化剂组分的还原是在同时、同一位置发生的。最重要的化学腐蚀形式是气体腐蚀,如金属的氧化过程或金属在高温下与 SO_2 、水蒸气等的化学作用。

化学腐蚀的腐蚀产物在金属表面形成表面膜,表面膜的性质决定了化学腐蚀速度。如果膜的完整性、强度、塑性都较好,若在膜的膨胀系数与金属接近、膜与金属的亲合力较强等情况下,则有利于保护金属、降低腐蚀速度。化学腐蚀可分为:

(1)在干燥气体中的腐蚀

在干燥气体中的腐蚀通常指金属在高温气体作用下的腐蚀。例如,轧钢时生成厚的氧化铁皮、燃气轮机叶片在工作状态下的腐蚀。

(2)在非电解质溶液中的腐蚀

在非电解质溶液中的腐蚀指金属在不导电的液体中发生的腐蚀。例如,Al 在 CCl_4 、

CHCl_3 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中的腐蚀, 镁和钛在 CH_3OH 中的腐蚀等。

实际上, 单纯的化学腐蚀是很少见的, 更为常见的是电化学腐蚀。

2. 电化学腐蚀 (Electrochemical Corrosion)

电化学腐蚀是指金属与电解质溶液(大多数为水溶液)发生了电化学反应而发生的腐蚀。其特点是: 在腐蚀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, 在反应过程中伴有电流产生。金属在酸、碱、盐中的腐蚀就是电化学腐蚀, 电化学腐蚀机理与化学腐蚀机理有着本质差别, 但是进一步研究表明, 有些腐蚀常常由化学腐蚀逐渐过渡为电化学腐蚀。电化学腐蚀是最常见的腐蚀形式, 自然条件下, 如潮湿大气、海水、土壤、地下水以及化工、冶金生产中绝大多数介质中金属的腐蚀通常具有电化学性质。

一般来说, 电化学腐蚀比化学腐蚀强烈得多, 金属的电化学腐蚀是普遍的腐蚀现象, 它所造成的危害和损失也是极为严重的, 本书将重点讨论。

3. 物理腐蚀 (Physical Corrosion)

物理腐蚀是指金属由于单纯的物理溶解作用引起的破坏。熔融金属中的腐蚀就是固态金属与熔融液态金属(如铅、铋、钠、汞等)相接触引起的金属溶解或开裂。这种腐蚀是由于物理溶解作用形成合金, 或液态金属渗入晶界造成的。例如热浸锌用的铁锅, 由于液态锌的溶解作用, 铁锅很快被腐蚀了。

4. 生物腐蚀 (Biological Corrosion)

生物腐蚀指金属表面在某些微生物生命活动产物的影响下所发生的腐蚀。这类腐蚀很难单独进行, 但它能为化学腐蚀、电化学腐蚀创造必要的条件, 促进金属的腐蚀。微生物进行生命代谢活动时会产生各种化学物质。如含硫细菌在有氧条件下能使硫或硫化物氧化, 反应最终将产生硫酸, 这种细菌代谢活动所产生的酸会造成水泵等机械设备的严重腐蚀。

四. 按腐蚀形态分类

1. 全面腐蚀 (General Corrosion) 或均匀腐蚀 (Uniform Corrosion)

2. 局部腐蚀 (Localized Corrosion)

局部腐蚀的破坏形态较多, 对金属结构的危害性也比全面腐蚀大得多。主要有以下几种类型(图 1.1):

(1) 电偶腐蚀 (Galvanic Corrosion)

两种电极电势不同的金属或合金相在电解质溶液中接触时, 即可发现电势较低的金属腐蚀加速, 而电势较高的金属腐蚀反而减慢(得到了保护)。这种在一定条件下(如电解质溶液或大气)产生的电化学腐蚀, 即一种金属或合金由于同电极电势较高的另一种金属接触而引起腐蚀速度增大的现象, 称为电偶腐蚀或双金属腐蚀, 也叫做接触腐蚀。

(2) 点蚀 (Pitting Corrosion)

点蚀又称孔蚀, 金属表面上极为个别的区域被腐蚀成一些小而深的圆孔, 而且蚀孔的深度一般大于孔的直径, 严重的点蚀可以将设备蚀穿。蚀孔的分布情况是不一样的, 有些孤立地存在, 有些则紧凑在一起。在蚀孔的上部往往都有腐蚀产物覆盖。点蚀是不锈钢和铝合金在海水中典型的腐蚀方式。

(3) 缝隙腐蚀 (Crevice Corrosion)

金属构件一般都采用铆接、焊接或螺钉连接等方式进行装配, 在连接部位就可能出现缝

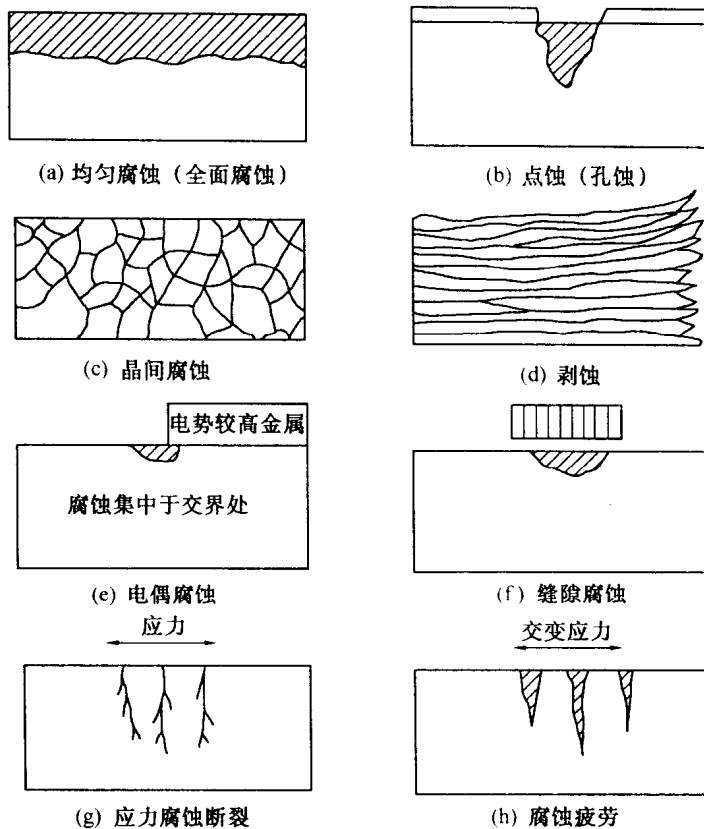


图 1.1 腐蚀形态示意图

隙。缝隙内金属在腐蚀介质中发生强烈的选择性破坏,使金属结构过早地损坏。缝隙腐蚀在各类电解质溶液中都会发生,钝化金属如不锈钢、铝合金、钛等对缝隙腐蚀的敏感性最大。

(4) 晶间腐蚀(Intergranular Corrosion)

腐蚀破坏沿着金属晶粒的边界发展,使晶粒之间失去结合力,金属外形在变化不大时即可严重丧失其机械性能。

(5) 剥蚀(Exfoliation Corrosion)

剥蚀又称剥层腐蚀。这类腐蚀在表面的个别点上产生,随后在表面下进一步扩展,并沿着与表面平行的晶界进行。由于腐蚀产物的体积比原金属体积大,从而导致金属鼓胀或者分层剥落。某些合金、不锈钢的型材或板材表面和用涂金属保护的金属表面可能发生这类腐蚀。

(6) 选择性腐蚀(Selective Corrosion)

多元合金在腐蚀介质中某组分优先溶解,从而造成其他组分富集在合金表面上。黄铜脱锌便是这类腐蚀典型的实例。由于锌优先腐蚀,合金表面上富集铜而呈红色。

(7) 丝状腐蚀(Filiform Corrosion)

丝状腐蚀是有涂层金属产品上常见的一类大气腐蚀。如在镀镍的钢板上、在镀铬或搪瓷的钢件上都曾发现这种腐蚀。而在清漆或瓷漆下面的金属上这类腐蚀发展得更为严重。因多数发生在漆膜下面,因此也称作膜下腐蚀。