

“十二五”普通高等教育本科规划教材

材料腐蚀与防护

孙齐磊 王志刚 蔡元兴 主编



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科规划教材

材料腐蚀与防护

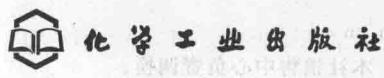
孙齐磊 王志刚 蔡元兴 主编



责任编辑：王 蕾
封面设计：张 蕾

责任编辑：王 蕾
封面设计：张 蕾

787mm×1092mm 1/16 印张 12 字数 307千字 2015年1月北京第1版第1次印刷
ISBN 978-7-122-23111-2
定价：39.00元



化学工业出版社

· 北京 ·

地址：北京市东城区青年路口

电话：(010) 63996300

本书概述了材料腐蚀的基本原理,全面系统地介绍了金属材料、无机非金属材料、高分子材料、功能材料腐蚀的概念、特征、腐蚀机理、影响因素及防护方法。全书共分8章,依次为绪论、腐蚀电化学理论基础、全面腐蚀与局部腐蚀、应力作用下的腐蚀、自然环境中的腐蚀、金属保护方法、非金属材料的腐蚀与防护、功能材料的腐蚀与防护。

本书是在作者多年教学实践的基础上,结合多种文献资料,经过不断总结和修改编写而成。教材编写注重理论联系实际,内容难易程度适中,既有经典的理论知识,又包含邻域最新的研究进展。

本书可以作为高等院校材料学科的教材,也可以作为化工、冶金、机械等学科的学生用书,又可以供从事工程技术和科研设计相关工作的研究人员和管理人员参考。

主编 孙齐磊 蔡元兴 副主编 王志刚 王齐磊

图书在版编目(CIP)数据

材料腐蚀与防护/孙齐磊,王志刚,蔡元兴主编—北京:化学工业出版社,2014.10

“十二五”普通高等教育本科规划教材

ISBN 978-7-122-22062-2

I. ①材… II. ①孙… ②王… ③蔡… III. ①工程材料-腐蚀-高等学校-教材 ②工程材料-防腐-高等学校-教材
IV. ①TB304

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第237135号

责任编辑:杨菁

文字编辑:徐雪华

责任校对:王静

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张12 字数307千字 2015年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:48.00元

版权所有 违者必究



前言

材料是国民经济、社会进步和国家安全的物质基础与先导。各种材料在工业环境和自然环境中遭受到不同类型的腐蚀破坏，腐蚀问题遍及国民经济各部门、各行业，对国民经济发展、人民生活和社会环境产生了巨大危害。因此，国家需要大量材料腐蚀与防护专业的人才，许多高校也相应地开设了这方面的课程。本教材就是为了适应这种情况，在多年教学实践的基础上，经过集体讨论编写而成。

它既可以作为材料科学与工程学科的教科书，也可以作为有关工程技术人员学习材料腐蚀学科理论与知识的参考书。

本书涉及的内容较为广泛。既讨论了腐蚀基本原理，又介绍了腐蚀的实际工程问题；既讲述了传统结构材料的腐蚀机理与防护技术，又兼顾了新型功能材料中出现的新问题新理论；既重点关注了金属材料腐蚀理论体系，又总结了无机非金属材料、高分子材料的腐蚀失效与防护的研究成果。在腐蚀环境方面，关注了自然环境中的腐蚀问题，又讨论了应力作用下腐蚀现象与规律。

本书由山东建筑大学孙齐磊、王志刚、蔡元兴主编，参加编写的还有聊城大学班朝磊以及山东科技大学李东民。第1章由孙齐磊编写。第2章由孙齐磊和王志刚编写。第3章由孙齐磊和蔡元兴编写。第4章由孙齐磊和班朝磊编写。第5章由孙齐磊和李东民编写。第6章至第8章由孙齐磊编写。孙齐磊对全书进行了组稿、修改和统编。山东建筑大学材料学院的许多老师和同学给予了大量帮助与支持，在此谨表谢意。

由于水平有限，时间仓促，书中不足之处在所难免，希望读者批评指正！

编者

2014年8月



目 录

第 1 章 绪 论 1

绪 论 1

1.1 腐蚀的定义 1

1.2 金属腐蚀的分类 2

1.2.1 按腐蚀机理分类 2

1.2.2 按腐蚀温度分类 3

1.2.3 按腐蚀环境分类 3

1.2.4 按腐蚀的破坏形式分类 3

1.3 金属腐蚀速度的表示法 3

1.3.1 重量法 4

1.3.2 深度法 4

1.3.3 电流密度指标 5

1.4 金属耐蚀性评定 6

第 2 章 腐蚀电化学理论基础 7

腐蚀电化学理论基础 7

2.1 金属腐蚀的电化学电池 7

2.2 电化学腐蚀热力学 9

2.2.1 双电层与电极电位 9

2.2.2 平衡电位与非平衡电位 10

2.2.3 可逆电极的类型 11

2.2.4 标准电极电位表与电偶序 13

2.2.5 金属电化学腐蚀倾向的判断 15

2.2.6 电位-pH 图 16

2.3	电化学腐蚀动力学	22
2.3.1	电化学反应速度	23
2.3.2	极化作用	25
2.3.3	单电极电化学极化方程式	27
2.3.4	浓差极化	31
2.3.5	电化学极化和浓差极化同时存在的极化曲线	35
2.3.6	瓦格纳混合电位理论	36
2.3.7	伊文斯腐蚀极化图及应用	38
2.4	析氢腐蚀与吸氧腐蚀	40
2.4.1	金属腐蚀的阳极过程和阴极过程	40
2.4.2	析氢腐蚀	41
2.4.3	吸氧腐蚀	44
2.5	金属的钝化	47
2.5.1	钝化现象	47
2.5.2	具有活化-钝化转变特征的阳极极化曲线	48
2.5.3	金属钝化理论	50
第3章		52
全面腐蚀与局部腐蚀		
3.1	全面腐蚀	52
3.2	小孔腐蚀	54
3.2.1	点蚀的概念	54
3.2.2	点蚀发生的机理	55
3.2.3	点蚀的影响因素	57
3.2.4	点蚀的防护措施	58
3.3	缝隙腐蚀	59
3.3.1	缝隙腐蚀的概念	59
3.3.2	缝隙腐蚀机理	60
3.3.3	缝隙腐蚀与点蚀的比较	61
3.3.4	缝隙腐蚀的影响因素	61
3.3.5	缝隙腐蚀的防护措施	62
3.4	电偶腐蚀	63
3.4.1	电偶腐蚀的概念	63
3.4.2	电偶腐蚀的原理	63
3.4.3	差数效应	64
3.4.4	电偶腐蚀的影响因素	66
3.4.5	控制电偶腐蚀的措施	68
3.5	晶间腐蚀	69

3.5.1 晶间腐蚀的形态及产生条件	69
3.5.2 晶间腐蚀机理	70
3.5.3 晶间腐蚀的防护措施	72
3.6 选择性腐蚀	72
3.6.1 选择性腐蚀的定义和特点	72
3.6.2 黄铜脱锌	73
3.6.3 石墨化腐蚀	74

第4章

75

应力作用下的腐蚀

4.1 应力腐蚀开裂	75
4.1.1 应力腐蚀开裂的定义和特点	75
4.1.2 SCC发生条件和特征	75
4.1.3 SCC机理	77
4.1.4 应力腐蚀开裂的影响因素	78
4.1.5 防止SCC的措施	79
4.2 氢致开裂	80
4.2.1 氢致开裂的定义	80
4.2.2 金属中氢的行为	80
4.2.3 氢脆	82
4.2.4 氢致开裂机理	86
4.2.5 降低氢致开裂敏感性的途径和方法	87
4.3 腐蚀疲劳	88
4.3.1 腐蚀疲劳的定义与特点	88
4.3.2 腐蚀疲劳的机理	89
4.3.3 腐蚀疲劳的影响因素	90
4.4 磨损腐蚀	91
4.4.1 冲刷腐蚀	92
4.4.2 空泡腐蚀	94
4.4.3 摩擦副磨损腐蚀	95
4.4.4 微动腐蚀	96

第5章

98

金属在自然环境中的腐蚀

5.1 大气腐蚀	98
5.1.1 大气腐蚀的分类及特点	99
5.1.2 大气腐蚀机理	100

5.1.3	大气腐蚀的主要影响因素	103
5.1.4	防止大气腐蚀的措施	106
5.2	海水腐蚀	108
5.2.1	海水腐蚀区域的划分	108
5.2.2	海水的性质及对金属腐蚀的影响	109
5.2.3	海水腐蚀的电化学特征	112
5.2.4	海水腐蚀的防护措施	113
5.3	土壤腐蚀	115
5.3.1	土壤的组成和性质	115
5.3.2	土壤腐蚀的电化学特征	116
5.3.3	土壤腐蚀常见的几种形式	117
5.3.4	土壤腐蚀的防护技术	120

第 6 章

122

金属的保护方法

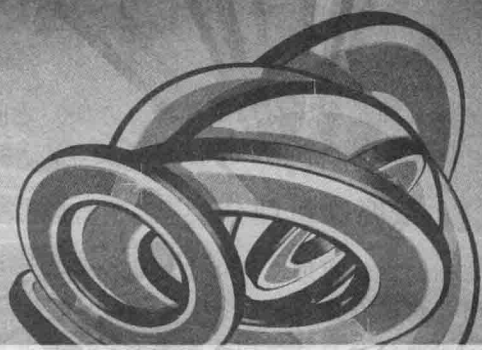
6.1	正确选材与合理结构设计	122
6.1.1	正确选用金属材料和加工工艺	122
6.1.2	合理设计金属结构	123
6.2	电化学保护	123
6.2.1	阴极保护	123
6.2.2	阳极保护	128
6.3	金属涂镀层保护	131
6.3.1	金属镀层保护	131
6.3.2	非金属涂层	135
6.4	缓蚀剂保护	137
6.4.1	缓蚀剂概述	137
6.4.2	缓蚀剂的分类	138
6.4.3	缓蚀剂的作用机理	140
6.4.4	影响缓蚀剂性能的因素	144
6.4.5	缓蚀剂的应用原则	145

第 7 章

146

非金属材料的腐蚀与防护

7.1	高分子材料的腐蚀	146
7.1.1	概述	146
7.1.2	高分子材料腐蚀的类型	147
7.1.3	高分子材料腐蚀的防护原则	148



第1章 绪 论

1.1 腐蚀的定义

金属材料由于与其所处环境介质发生化学或电化学反应而引起变质和破坏，这种现象称为腐蚀，其中也包括上述因素与力学因素或生物因素的共同作用。某些物理作用（例如金属材料在某些液态金属中的物理溶解现象）也可以归入金属腐蚀范畴。

“生锈”专对钢铁和铁基合金而言，它们在氧和水的作用下形成了主要由含水氧化铁组成的腐蚀产物——“铁锈”。有色金属及其合金可以发生腐蚀但并不“铁锈”而是形成与铁锈相似的腐蚀产物，如铜和铜合金表面的“铜绿” $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ，偶尔也有人称其为“铜锈”。

关于腐蚀和金属腐蚀还有一些其他形式的定义。由于金属和合金遭受腐蚀后又回复到了矿石的化合物状态，所以金属腐蚀也可以说是冶炼过程的逆过程。

上述定义不仅适用于金属材料，也可适用于塑料、陶瓷、混凝土和木材等非金属材料。例如，涂料和橡胶由于阳光或化学物质的作用引起变质，炼钢炉衬的熔化以及一种金属被另一种熔融金属腐蚀（液态金属腐蚀），这些都属于腐蚀，这是一种广义的定义。有人把腐蚀定义为“由于材料和它所处的环境发生反应而使材料和材料的性质发生恶化的现象”。也有人定义为“腐蚀是由于物质与周围环境作用而产生的损坏”。现在已把扩大了腐蚀定义应用于塑料、混凝土及木材的损坏。的确，非金属也存在腐蚀问题，如砖石的风化、木材的腐烂、塑料和橡胶的老化等都是腐蚀问题，但多数情况下腐蚀指的还是金属的腐蚀。因为金属及其合金至今仍然是最重要的结构材料，同时金属也是极易遭受腐蚀的材料，所以本书主要讨论金属材料的腐蚀与防护问题。

考虑到金属腐蚀的本质，通常把金属腐蚀定义为：金属与周围环境（介质）之间发生化学作用或电化学反应而引起的破坏或变质。在腐蚀反应中金属与介质间大多数发生化学作用或电化学反应，使金属转变为氧化（离子）状态，从原来的零价变为腐蚀产物中的正价，金属的价态升高。例如金属 Fe 的价数为零，经过腐蚀，转变成为腐蚀产物 FeO，此时 Fe 为 +2 价。价态升高是因为金属在腐蚀反应中失去价电子被氧化。因此，腐蚀反应的实质就是金属被氧化的反应。所以，金属发生腐蚀的必要条件就是腐蚀介质中有能使金属被氧化的物质，它和金属构成热力学不稳定体系。

1.2 金属腐蚀的分类

金属腐蚀是金属与周围环境（介质）之间发生的化学作用或电化学作用而引起的破坏或变质。因此，对金属腐蚀有多种分类方法。

1.2.1 按腐蚀机理分类

根据腐蚀的机理，可将金属腐蚀分为三类。

(1) 化学腐蚀

金属或合金及其结构物的表面，因与其所处环境介质之间的化学反应或物理溶解（如金属在液态金属中的物理溶解）所引起的破坏或变质，称为化学腐蚀。化学腐蚀是指金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的破坏。尽管该反应是氧化还原反应，但在反应过程中没有电流产生。化学腐蚀服从多相反应的纯化学动力学的基本规律。

纯化学腐蚀的情况并不多。事实上，只有在无水的有机溶剂或干燥的气体中金属的腐蚀才属于化学腐蚀。这时金属表面没有作为离子导体的电解质存在，发生的是氧化剂粒子与金属表面直接“碰撞”并“就地”生成腐蚀产物的反应过程。以铁和水的反应为例，在常温下，铁与干的水蒸气之间的化学腐蚀要比铁在水溶液中的电化学腐蚀困难得多。金属与合金在干气中的化学腐蚀，一般都只有在高温下才能以较显著的速度进行。

(2) 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属表面与电解质溶液发生电化学反应而引起的破坏。在反应过程中发生的是氧化还原反应，而且反应过程中有电流产生。电化学腐蚀服从电化学动力学反应的基本规律，即服从电极过程动力学中的基本规律。

阳极反应是氧化过程，即电子从金属转移到介质中并放出电子的过程；阴极反应为还原过程，即介质中的氧化剂组分吸收来自阳极电子的过程。例如，碳钢在酸中腐蚀时，在阳极区铁被氧化为 Fe^{2+} ，所放出的电子由阳极（Fe）流至钢中的阴极（ Fe_3C ）上，被 H^+ 吸收而还原成氢气，即：



可见，与化学腐蚀不同，电化学腐蚀的特点在于，它的腐蚀历程可分为两个相对独立并可同时进行的过程。由于在被腐蚀的金属表面上存在着在空间或时间上分开的阳极区和阴极区，腐蚀反应过程中电子的传递可通过金属从阳极区流向阴极区，其结果必有电流产生。这种因电化学腐蚀而产生的电流与反应物质的转移，可通过法拉第定律定量地联系起来。

由上述电化学机理可知，金属的电化学腐蚀实质是短路的电偶电池作用的结果。这种原电池称为腐蚀电池。电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀。金属在大气、海水、土壤和各种电解质溶液中的腐蚀都是此类。

(3) 物理腐蚀

物理腐蚀是指金属材料由于受到液态金属汞、液态钠等的作用而发生的腐蚀，这种腐蚀不是由于化学反应而是由于物理溶解作用形成合金（如汞齐），或液态金属渗入晶界造成的，使金属失去了原有的强度。此时，遭受腐蚀破坏的金属的价态并没有改变，但遭受腐蚀破坏的那部分金属的状态改变了，从原来的单质状态转变成成为液态金属的合金状态，即形成了新相。例如热浸锌用的铁锅，由于液态锌的溶解作用，铁锅很快被腐蚀坏了。

至于具体的金属材料是按哪一种机理进行腐蚀的，主要取决于金属表面所接触的介质的种类（如非电解质、电解质或液态金属）。由于液态金属引起的腐蚀不是很多，故物理腐蚀不属于本书的讨论范围。

1.2.2 按腐蚀温度分类

根据腐蚀发生的温度可把腐蚀分为常温腐蚀和高温腐蚀。常温腐蚀是指在常温条件下，金属与环境发生化学反应或电化学反应引起的破坏。常温腐蚀到处可见，金属在干燥的大气中腐蚀是一种化学反应；金属在潮湿大气或常温酸、碱、盐中的腐蚀，则是一种电化学反应，导致金属的破坏。

高温腐蚀是指在高温条件下，金属与环境介质发生化学反应或电化学反应引起的破坏。通常把环境温度超过 100℃ 的腐蚀规定为高温腐蚀的范畴。火箭发射时金属内壁的腐蚀就是典型的高温腐蚀。

1.2.3 按腐蚀环境分类

根据腐蚀环境，腐蚀可分为下列两类。

(1) 自然环境下的腐蚀

主要包括大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀、微生物腐蚀。

(2) 工业介质中的腐蚀

主要包括酸、碱、盐及有机溶液中的腐蚀；工业水中的腐蚀；高温高压水中的腐蚀。

1.2.4 按腐蚀的破坏形式分类

(1) 全面腐蚀（均匀腐蚀）

全面腐蚀是指腐蚀分布在整个金属表面上，腐蚀结果是使金属变薄，它可以是均匀的，也可以是不均匀的，例如，钢铁在强酸中的溶解，发生的就是全面的均匀腐蚀。

(2) 局部腐蚀

局部腐蚀是相对全面腐蚀而言的。其特点是腐蚀仅局限于或集中在金属的某一特定部位。例如，置于水溶液中的钢铁，当其表面上有不均匀分布的固体沉淀物时，在沉积物下方将产生蚀坑，这时发生的是局部腐蚀。局部腐蚀通常包括：电偶腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、剥蚀、选择性腐蚀、丝状腐蚀。

全面腐蚀虽可造成金属的大量损失，但其危害性远不如局部腐蚀大。因为全面腐蚀速度易于测量，容易被发现，而且在工程设计时可预先考虑留出腐蚀余量，从而防止设备过早地被腐蚀破坏。但局部腐蚀则难以预测和预防，往往在没有先兆的情况下，使金属设备突然发生破坏，常造成重大工程事故或人身伤亡。局部腐蚀很普遍，据统计，全面腐蚀通常占总腐蚀的 17.8% 左右，而局部腐蚀占总腐蚀的 80% 左右。

(3) 应力作用下的腐蚀

包括应力腐蚀断裂、氢脆和氢致开裂、腐蚀疲劳、磨损腐蚀、空泡腐蚀、微振腐蚀。

1.3 金属腐蚀速度的表示法

任何金属材料都会与环境相互作用而发生腐蚀，同一金属材料在有的环境中被腐蚀得快一些，而在另外的环境中被腐蚀得慢一些；不同的金属在同一环境中的腐蚀情况也不一样。表示及评价金属的腐蚀速度就成为金属腐蚀科学的重要内容。

金属遭受腐蚀后,金属的一些物理性能和力学性能会发生一定的变化,如质量、厚度、力学性能、组织结构、电阻等都可能发生变化,因此,可以用金属的这些物理性质的变化来表示金属的腐蚀速度。

1.3.1 重量法

金属腐蚀程度的大小可用腐蚀前后试样重量的变化来评定。即用试样在单位时间、单位面积的重量变化来表示金属的腐蚀速度。如果腐蚀产物完全脱离金属试样表面或很容易从试样表面被清除掉的话(如金属在稀的无机酸中),重量法就是失重法。失重法就是根据腐蚀后试样质量的减少量,用式(1-1)计算腐蚀速度:

$$v_{\text{失}} = \frac{m_0 - m_1}{St} \quad (1-1)$$

式中, $v_{\text{失}}$ 为腐蚀速度, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m_0 为试样腐蚀前的质量, g ; m_1 为试样清除腐蚀产物后的质量, g ; S 为试样表面积, m^2 ; t 为腐蚀时间, h 。由式(1-1)可知,重量法求得的腐蚀速度是均匀腐蚀的平均腐蚀速度,它不适用于局部腐蚀的情况,而且该式没有考虑金属的密度,所以,不便于相同介质中不同金属材料腐蚀速度的比较,这些是失重法的缺陷。

当金属腐蚀后试样质量增加且腐蚀产物完全牢固地附着在试样表面时(如金属的高温氧化),可用增重法表示腐蚀速度,增重法计算腐蚀速度公式如下:

$$v_{\text{增}} = \frac{m_2 - m_0}{St} \quad (1-2)$$

式中, $v_{\text{增}}$ 为腐蚀速度, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m_2 为带有腐蚀产物的试样的质量, g 。

我国选定的非国际单位制的时间单位除了上面所用的小时(h)外,还有天,符号为d(day);年,符号为a(annual)。因此,以质量变化表示的腐蚀速度的单位还有 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$, $\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 和 $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ 。有些文献上用英文缩写 mdd 代表 $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$,用 gmd 代表 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

1.3.2 深度法

以质量变化表示的腐蚀速度的缺点是没把腐蚀深度表示出来。工程上,腐蚀深度或构件腐蚀变薄的程度直接影响该部件的寿命,更具有实际意义。在衡量密度不同的金属的腐蚀程度时,用深度法极为方便。

推导如下:

$$\text{因} \quad v_{\text{失}} = \frac{m_0 - m_1}{St} = \frac{\Delta m}{St} = \frac{\Delta V \rho}{St} = \frac{S \Delta h \rho}{St} = \frac{v_{\text{深}} \rho}{t}$$

$$\text{故} \quad v_{\text{深}} = \frac{v_{\text{失}} t}{\rho}$$

式中, ΔV 为试样腐蚀前后引起的体积变化; Δh 为试样腐蚀前后厚度的变化; S 为试样的表面积; t 为腐蚀的时间; $v_{\text{深}}$ 为以腐蚀深度表示的腐蚀速度; $v_{\text{失}}$ 为失重腐蚀速度; ρ 为金属的密度, g/cm^3 。

如果长度单位均以 mm 为单位,腐蚀时间 t 取 1 年并以小时计 (24×365),则将金属失重腐蚀速度换算为腐蚀深度的公式为:

$$v_{\text{深}} = 8.76 \times \frac{v_{\text{失}}}{\rho} \quad (1-3)$$

式中, 8.76 为单位换算系数; $v_{\text{失}}$ 的单位为 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; $v_{\text{深}}$ 的单位为 mm/a 。

显然，知道了金属的密度，即可以将腐蚀速度的质量指标和深度指标进行换算。

1.3.3 电流密度指标

对于发生电化学腐蚀的金属来说，常常用电流密度指标来表示金属的腐蚀速度。

在电化学腐蚀中，阳极溶解导致金属腐蚀。根据法拉第定律，阳极每溶解 1mol 的金属，需通过 nF 法拉第的电量（ n 是电极反应方程式中的得失电子数； F 是法拉第常数，96500C/mol）。若电流强度为 I ，通电时间为 t ，则通过的电量为 It 。如果金属的原子量为 M ，则阳极所溶解的金属量 Δm 为：

$$\Delta m = \frac{MI t}{nF} \quad (1-4)$$

对于均匀腐蚀来说，整个金属表面积 S 可看成阳极面积，故腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}} = I/S$ 。因此可由式(1-4) 求出腐蚀速度 $v_{\text{失}}$ 与腐蚀电流密度 i_{corr} 间的关系：

$$v_{\text{失}} = \frac{\Delta m}{St} = \frac{A i_{\text{corr}}}{nF} = \frac{M}{nF} \times i_{\text{corr}} \quad (1-5)$$

即腐蚀速度与腐蚀电流密度成正比。因此可用腐蚀电流密度 i_{corr} 表示金属的电化学腐蚀速度。若 i_{corr} 的单位取 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，金属密度 ρ 的单位取 g/cm^3 ，则以不同单位表示的腐蚀速度为：

$$v_{\text{失}} = 3.73 \times 10^{-4} \times \frac{M i_{\text{corr}}}{n} [\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})] \quad (1-6)$$

以腐蚀深度表示的腐蚀速度与腐蚀电流密度的关系为：

$$v_{\text{深}} = \frac{\Delta m}{St\rho} = \frac{M i_{\text{corr}}}{nF\rho} \quad (1-7)$$

若 i_{corr} 的单位为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ， ρ 的单位为 g/cm^3 ，则：

$$v_{\text{深}} = 3.27 \times 10^{-3} \times \frac{M i_{\text{corr}}}{n\rho} (\text{mm/a}) \quad (1-8)$$

若 i_{corr} 的单位取 A/m^2 ， ρ 的单位仍取 g/cm^3 ，则：

$$v_{\text{深}} = 0.327 \times \frac{M i_{\text{corr}}}{n\rho} (\text{mm/a}) \quad (1-9)$$

必须指出，金属的腐蚀速度一般随时间而变化，例如金属在腐蚀初期的腐蚀速度与腐蚀后期的腐蚀速度是不一样的（图 1-1 所示）。重量法测得的腐蚀速度是整个腐蚀试验期间的平均腐蚀速度，而不反映金属材料在某一时刻的瞬间腐蚀速度。通常用电化学方法（如极化电阻法、线形极化法等）测得的腐蚀速度才是瞬时腐蚀速度。瞬时腐蚀速度并不代表平均腐蚀速度，在工程应用方面，平均腐蚀速度更具有实际意义。平均腐蚀速度（ v ）和瞬时腐蚀速度（ i ）既有区别，又有一定的联系，即：

$$v = \frac{\int i dt}{t} \quad (1-10)$$

腐蚀实验时，应清楚腐蚀速度随时间的变化规律，选择合适的时间以测得稳定的腐蚀速度。

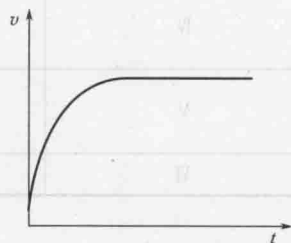


图 1-1 金属腐蚀速度随时间的变化

1.4 金属耐蚀性评定

金属材料在某一环境介质条件下承受或抵抗腐蚀的能力,称为金属的耐蚀性。有了金属平均腐蚀速度的概念,可以比较方便地评价各种金属材料的耐蚀性及指导选材料对均匀腐蚀的金属材料,常常根据腐蚀速度的深度指标评价金属的耐蚀性。表 1-1~表 1-3 分别是我国金属耐蚀性四级标准、美国金属耐蚀性六级标准及前苏联金属耐蚀性十级标准。

表 1-1 我国金属耐蚀性的四级标准

级别	腐蚀速度/(mm/a)	耐蚀性评定
1	<0.05	优良
2	0.05~0.5	良好
3	0.5~1.5	可用,腐蚀较重
4	>1.5	不适用,腐蚀严重

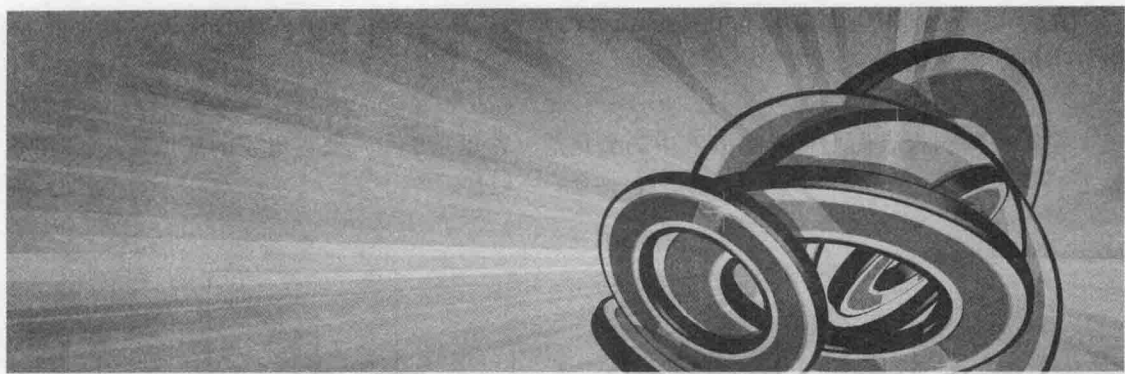
表 1-2 美国金属耐蚀性的六级标准

相对耐蚀性 ^①	腐蚀速度/(mm/a)	相对耐蚀性 ^①	腐蚀速度/(mm/a)
很好	<0.02	中等	0.5~1.0
较好	0.0~20.1	差	1.0~5.0
好	0.1~0.5	不适用	>5.0

①根据典型的铁基和镍基合金。

表 1-3 前苏联金属耐蚀性十级标准

耐蚀性分类		耐蚀性等级	腐蚀速度/(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



第2章 腐蚀电化学理论基础

金属腐蚀是一种普遍存在的热力学倾向，在海水、淡水、土壤、潮湿大气和酸、碱、盐等工业介质中服役的金属结构物和设备都遭到腐蚀破坏的威胁。这些环境介质都是电解质体系，大量研究结果和实践证明，金属在电解质中的腐蚀过程是电化学过程。金属与电解质溶液作为所发生的腐蚀称为电化学腐蚀。自然界和工业中的材料腐蚀在本质上绝大多数为电化学腐蚀，电化学腐蚀反应具有一般电化学反应的规律和特征，这就是腐蚀电化学的基础。电化学保护也就是基于腐蚀电化学原理而发展起来的一种控制腐蚀的技术方法。

电化学腐蚀反应的特征如下。

① 金属与电解质之间存在着一个带电的界面层，影响这个界面层结构的因素都能显著地影响腐蚀过程的进行。

② 金属失去电子（氧化反应）和氧化剂获得电子（还原反应）这两个过程一般不在同一位置点发生，金属及其与电解质界面的局部区域有电流流过。

③ 二次反应产物可以在远离局部阴极的第三地生成。

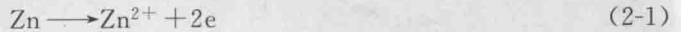
一般说来，电化学腐蚀现象是相当复杂的。电解质的化学性质、环境因素（温度、压力、流速等）、腐蚀产物的物理化学性质以及金属的特性、金属的微观和宏观不均匀等因素都将会对腐蚀过程产生错综复杂的影响。

2.1 金属腐蚀的电化学电池

金属的电化学腐蚀实质上是金属通过一对共轭的氧化-还原反应而被氧化的过程，使金属表面的原子转变为离子态而进入环境介质。其工作原理酷似一个将化学能转变为电能的原电池，其氧化反应和还原反应是同时而分别在不同位置独立进行的。丹尼尔电池（Daniell cell）就是一种著名的原电池典型。当锌片和铜片相接触且置于稀硫酸溶液中时，可以清楚地看到铜片上有大量气泡涌出，而锌片被腐蚀溶解了。此时，锌片与铜片就构成了一个腐蚀原电池，也称为腐蚀电池，如图 2-1 所示，途中的锌片与铜片是通过外导线相连接的。如图 2-2 所示为典型的丹尼尔电池原理图。

图 2-1 中电流表指针转动表明，此原电池中有电流流过。电流的方向是由铜沿导线流向锌，电子是从锌沿导线流向铜。此原电池中产生的电流是由于两个极板（锌与铜）的电位不同，它们的电位差是原电池反应及产生电池电流的原动力。

在锌-铜原电池中，锌的电位比铜低，锌为负极，铜为正极。在负极的锌板表面上将发生放出电子的氧化反应：



在正极的铜板表面上将发生溶液中的氧化剂（这里是 H^+ ）获得电子的还原反应：

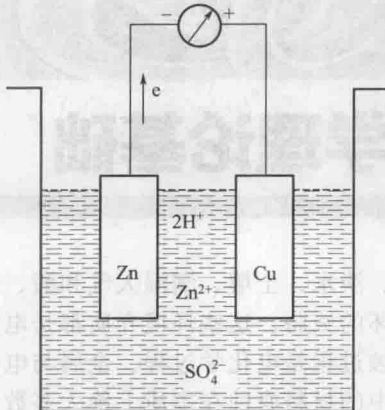
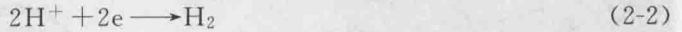


图 2-1 锌与铜在稀硫酸溶液中的原电池构型

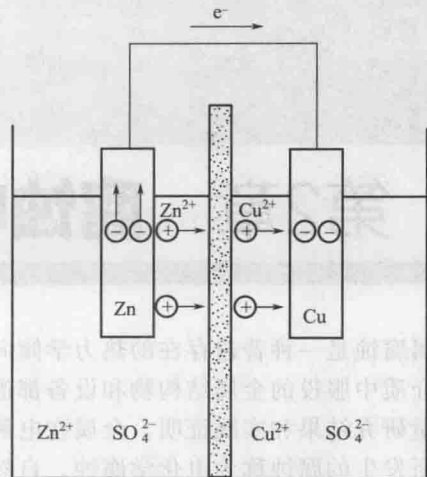


图 2-2 丹尼尔电池原理图

在腐蚀学中，规定原电池中发生氧化反应（放出电子的反应）的电极称为阳极，而发生还原反应（获得电子的反应）的电极称为阴极。在原电池中，低电位的负极是阳极，高电位的正极是阴极。这与电解电池的情况正好相反。此外，溶液中获得电子发生还原反应的物质也称为去极化剂。实践中一般存在如下两种类型腐蚀电池。

① 宏观电池 在金属表面存在相对固定或分离且可识别的阳极区和阴极区，它们的位置在腐蚀过程中基本不变或变化很少、很慢。如果呈小阳极大阴极的比例关系，则腐蚀后的金属表面将出现局部腐蚀或不均匀腐蚀的形貌。造成这种长期相对固定或分离的阳极区和阴极区的原因有两个：一是金属本身存在着固定的表面不均匀性或异金属接触；二是环境介质（如溶液、土壤等）的不均匀性。如环境介质中的氧浓度差异引发的氧浓差电池是导致金属宏观电池腐蚀和局部腐蚀的一种非常重要的腐蚀电池。

② 微电池 在金属表面存在无数的、不可识别的微小阳极区和阴极区，它们的空间距离极小，它们的电位高低关系在时间和空间上相对变幻不定，更加无法识别、区分阳极区和阴极区，从而使金属表面各处的腐蚀深度大致相同，呈现出相对均匀的全面腐蚀。

无论宏观电池还是微电池，作为腐蚀原电池它们都构成了一个完整的电流回路。在回路中的电流就意味着电流将在原电池的电子导体（电极）和离子导体之间进行转换，而这种转换只有通过电极过程（有自由电子参加的化学反应）才可能进行。

在电池两电极的电位差作用下，原电池的阳极/电解质溶液的界面处将发生氧化反应，金属表面原子转变为离子进入溶液，释放出的电子留在金属内。带正电荷的金属离子在电场和浓度场的作用下从阳极向阴极方向迁移。电解质溶液是一种离子导体，从而可在溶液中实现了离子导电。阳极表面产生的多余电子在电场作用下沿导线（或金属本身）流向阴极/电解质界面，由此实现了金属体内的电子导电。在阴极/电解质溶液界面发生了氧化剂（如 H^+ 、 O_2 等）获得电子的还原反应，消耗了从阳极流至阴极的、由氧化反应释放出的电子。