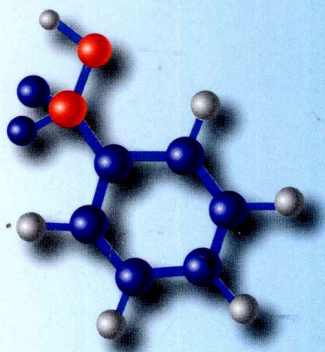




21世纪全国高等院校材料类**创新型**应用人才培养规划教材



MATERIALS

材料腐蚀及控制工程

主 编 刘敬福

主 审 李 刚



Materials



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材

材料腐蚀及控制工程

主 编	刘敬福	
副主编	李赫亮	薛维华
参 编	赵 斌	李和万
主 审	李 刚	



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书系统地阐述了材料腐蚀的基本原理和腐蚀控制的方法。全书共分8章,包括绪论、材料腐蚀的电化学理论基础、金属材料的腐蚀理论、高分子材料的腐蚀理论、无机非金属材料的腐蚀、材料在环境中的腐蚀、材料的耐蚀性和材料的防护概述。编写过程中,本书注重理论与应用的统一,力求反映出近年来在腐蚀与防护方面的新进展;通过导入案例和大量的工程应用案例,增强学生对相关知识的理解和掌握;形式多样的综合习题和阅读材料供学生训练和阅读,便于学生对所学知识的巩固。

本书满足材料类各专业(专业方向)对材料腐蚀与防护教学的要求,可作为本科生教材,还可作为化工、冶金、机械等学科领域的工程技术、管理及科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料腐蚀及控制工程/刘敬福主编. —北京:北京大学出版社, 2010.7

(21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材)

ISBN 978-7-301-16600-0

I. ①材… II. ①刘… 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(2010)第 107246 号

书 名: 材料腐蚀及控制工程

著作责任者: 刘敬福 主编

策 划 编 辑: 童君鑫

责 任 编 辑: 周 瑞

标 准 书 号: ISBN 978-7-301-16600-0/TG·0005

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电 子 邮 箱: pup_6@163.com

印 刷 者: 河北滦县鑫华书刊印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 18 印张 414 千字

2010 年 7 月第 1 版 2010 年 7 月第 1 次印刷

定 价: 32.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

前 言

为适应我国当前材料专业教育教学改革和教材建设的迫切需要,培养创新型人才,北京大学出版社于2008年11月召开了21世纪全国高等院校材料类创新型应用人才培养规划教材建设与教学研讨会。本书就是根据这次会议的“风格创新”和“内容创新”的会议精神和会议上制定的教材编写大纲而编写的。编写的指导思想是适当降低理论深度,增强实际应用,力求将材料腐蚀及控制工程的相关理论与工程实践相结合,利用更多更新的工程实例和科研成果来阐述问题。

本书在编写体系上,将金属、高分子和无机非金属三大类材料作为整体把握,能合并处(材料耐蚀性、防护概述)统一编排,增强系统性;对书中的理论问题尽量进行了简化处理,简单实用,避免了烦琐的推导。本书主要包括两方面的内容,共分8章,第一方面内容主要阐述材料腐蚀的电化学基础、金属、高分子和无机非金属材料的腐蚀理论(1~6章);第二方面内容为材料耐蚀性及腐蚀控制(防护)(第7、8章)。本书较系统地阐述了材料腐蚀及控制的基本理论,注重理论与应用的统一,力求反映出近年来在腐蚀与防护方面的新进展,满足材料类各专业(专业方向)对材料腐蚀与防护教学的要求,可作为本科生教材,还可作为材料相关领域的工程技术、管理及科研人员的参考书。为便于读者自学及复习,每章前均有教学内容的知识构架和各知识点的教学目标与要求,每章后有小结及综合练习。本书适用学时为32~40学时,各章建议学时分配如下:

章	1	2	3	4	5	6	7	8	总学时
学时	2	6	8	2	1	8	5	8	40
	2	6	7	2	1	7	4	7	36
	2	6	6	2	1	6	4	5	32

本书由刘敬福负责设计全书的结构、提出编写大纲、组织编写工作和最后统稿定稿。各章具体写作分工如下:第1、2、3、6(6.6节除外)章由刘敬福(辽宁工程技术大学)编写,第4、5章由薛维华(辽宁工程技术大学)编写,第8章由李赫亮(辽宁工程技术大学)编写,第7章由赵斌(辽宁工程技术大学)(第7.1节)和薛维华(7.2~7.3节)合作编写,第6.6节由李和万(辽宁工程技术大学)编写。本书由刘敬福任主编,李赫亮、薛维华任副主编,辽宁工程技术大学李刚教授主审。

本书在编写过程中,曾得到许多专家和同行的热情支持,并参考和借鉴了许多国内外腐蚀科学方面专家、教授、学者公开出版和发表的著作、论文及网络资料,在此表示衷心的感谢。

由于编者学识、水平有限,经验不足,书中不妥或疏漏之处在所难免,衷心希望广大读者批评指正,以便再版时修正。

编 者
2010年6月

目 录

第1章 绪论 1

1.1 引言	2
1.2 材料腐蚀的基本概念	2
1.2.1 金属腐蚀	2
1.2.2 非金属材料腐蚀	3
1.2.3 材料腐蚀的分类	4
1.3 研究材料腐蚀的重要性	5
1.3.1 腐蚀的经济损失	6
1.3.2 腐蚀造成的其他损失	8
1.4 材料腐蚀速率的表示方法	8
1.4.1 失重法与增重法	8
1.4.2 由腐蚀深度来表示腐蚀速率	8
1.4.3 由电流密度来表示腐蚀速率	9
1.5 材料的腐蚀控制	11
1.5.1 正确选材和防腐蚀设计	11
1.5.2 电化学保护	11
1.5.3 改变腐蚀环境	11
1.5.4 材料与腐蚀环境隔绝处理	12
本章小结	12
综合练习	13

第2章 材料腐蚀的电化学理论基础 ... 14

2.1 腐蚀原电池	15
2.1.1 腐蚀的电极过程	15
2.1.2 宏观电池与微观电池	16
2.2 电化学腐蚀热力学	17
2.2.1 电极与电极电位	18
2.2.2 电位-pH图	22
2.3 电化学腐蚀动力学	27
2.3.1 极化	27

2.3.2 产生极化作用的原因	28
2.3.3 极化曲线	29
2.3.4 腐蚀极化图及其应用	30
2.4 氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀 ...	32
2.4.1 氢去极化腐蚀	33
2.4.2 氧去极化腐蚀	36
2.5 金属及合金的钝化	40
2.5.1 钝化现象	40
2.5.2 金属及合金钝化的电极过程	41
2.5.3 钝化理论	42
2.5.4 钝化膜的破坏	44
本章小结	45
综合练习	45

第3章 金属材料的腐蚀理论 48

3.1 全面腐蚀	49
3.1.1 全面腐蚀及其特点	49
3.1.2 全面腐蚀的控制措施	50
3.2 点蚀	51
3.2.1 点蚀的定义和形貌特征 ...	51
3.2.2 点蚀的发生条件和特征 ...	51
3.2.3 点蚀的机理	52
3.2.4 点蚀的影响因素	54
3.2.5 控制点蚀的措施	55
3.3 缝隙腐蚀	56
3.3.1 缝隙腐蚀的特征	56
3.3.2 缝隙腐蚀的机理	57
3.3.3 影响缝隙腐蚀的因素	58
3.3.4 缝隙腐蚀的控制措施	58
3.3.5 缝隙腐蚀与点蚀的比较 ...	59
3.3.6 丝状腐蚀	59
3.4 电偶腐蚀	60
3.4.1 电偶腐蚀的概念和特点 ...	60



3.4.2	电偶腐蚀的推动力与电偶序	61
3.4.3	电偶腐蚀电流及电偶腐蚀效应	62
3.4.4	影响电偶腐蚀的因素	63
3.4.5	电偶腐蚀的控制措施	64
3.5	晶间腐蚀	65
3.5.1	晶间腐蚀的概念和特点	65
3.5.2	晶间腐蚀发生的条件	65
3.5.3	晶间腐蚀的机理	65
3.5.4	影响晶间腐蚀的因素	67
3.5.5	不锈钢焊接头的晶间腐蚀	68
3.5.6	晶间腐蚀控制措施	69
3.6	选择性腐蚀	71
3.6.1	选择性腐蚀的概念和特点	71
3.6.2	黄铜脱锌	71
3.6.3	石墨化腐蚀	73
3.7	应力腐蚀断裂	73
3.7.1	应力腐蚀断裂的概念	74
3.7.2	SCC 的发生条件和特征	74
3.7.3	SCC 的机理	76
3.7.4	材料发生 SCC 的实例	78
3.7.5	SCC 的影响因素	79
3.7.6	SCC 的控制措施	80
3.8	氢脆	81
3.8.1	氢的来源及在金属中的存在形式	82
3.8.2	氢脆的分类	83
3.8.3	氢脆的机理	84
3.8.4	氢脆的控制措施	85
3.9	腐蚀疲劳	86
3.9.1	腐蚀疲劳的定义	86
3.9.2	腐蚀疲劳的特点	86
3.9.3	腐蚀疲劳的机理	87
3.9.4	腐蚀疲劳的影响因素	88
3.9.5	控制腐蚀疲劳的措施	89
3.9.6	腐蚀疲劳和 SCC 的比较	90
3.10	磨损腐蚀	91

3.10.1	磨损腐蚀的定义与分类	91
3.10.2	湍流腐蚀	91
3.10.3	空泡腐蚀	93
3.10.4	微振腐蚀	95
	本章小结	97
	综合练习	97

第4章 高分子材料的腐蚀理论 100

4.1	概述	101
4.2	高分子材料腐蚀机理	103
4.2.1	化学介质引起的腐蚀	103
4.2.2	高分子材料的氧化与辐射老化	114
4.2.3	微生物腐蚀	119
4.2.4	高聚物的物理老化	121
4.3	高分子基复合材料的腐蚀	122
4.3.1	高分子基复合材料的腐蚀环境	122
4.3.2	高分子基复合材料的腐蚀机理	123
	本章小结	124
	综合练习	124

第5章 无机非金属材料的腐蚀 125

5.1	概述	126
5.2	无机非金属材料的腐蚀机理	127
5.2.1	无机非金属材料腐蚀的影响因素	127
5.2.2	玻璃的腐蚀	128
5.2.3	混凝土的腐蚀	131
5.3	陶瓷基复合材料的腐蚀	136
	本章小结	137
	综合练习	138

第6章 材料在环境中的腐蚀 139

6.1	大气腐蚀	140
6.1.1	大气腐蚀类型	141
6.1.2	大气腐蚀机理	143
6.1.3	大气腐蚀的影响因素	148
6.1.4	大气腐蚀的防护	151

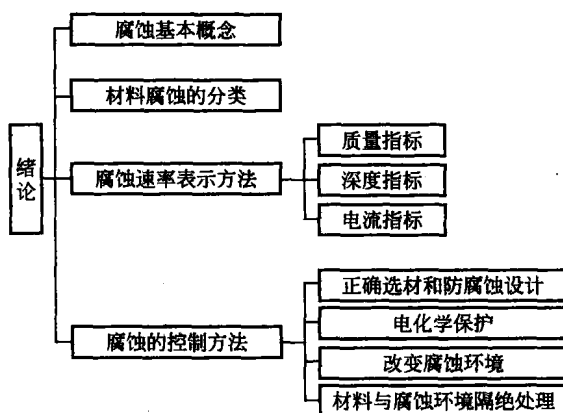
6.2 海水腐蚀	153	7.1.4 铝及铝合金	207
6.2.1 海水特性	153	7.1.5 铜及铜合金	209
6.2.2 海水腐蚀的电化学过程与特点	154	7.1.6 镍及镍合金	210
6.2.3 海水腐蚀的影响因素	155	7.1.7 钛及钛合金	211
6.2.4 海水腐蚀的防护	158	7.1.8 镁及镁合金	214
6.3 土壤腐蚀	160	7.2 耐蚀高分子材料	216
6.3.1 土壤的特性	161	7.2.1 塑料	216
6.3.2 土壤腐蚀的电化学过程	161	7.2.2 橡胶	221
6.3.3 土壤腐蚀的类型	163	7.2.3 涂料	222
6.3.4 土壤腐蚀的影响因素	165	7.2.4 聚合物基复合材料	224
6.3.5 土壤腐蚀的防护	167	7.3 耐蚀无机非金属材料	225
6.4 微生物腐蚀	168	7.3.1 天然耐蚀硅酸盐材料	225
6.4.1 微生物腐蚀的定义	168	7.3.2 铸石	226
6.4.2 微生物腐蚀的特征	168	7.3.3 陶瓷	226
6.4.3 与微生物腐蚀有关的主要微生物	169	7.3.4 玻璃	227
6.4.4 微生物腐蚀机理	170	7.3.5 混凝土	227
6.4.5 微生物腐蚀的控制措施	171	本章小结	228
6.5 材料的高温腐蚀	172	综合练习	228
6.5.1 高温腐蚀的分类	172	第8章 材料的防护概述	230
6.5.2 高温腐蚀的热力学判据	173	8.1 防腐蚀设计	232
6.5.3 金属的氧化膜	174	8.1.1 正确选材	232
6.5.4 金属氧化过程的动力学	177	8.1.2 合理设计	235
6.5.5 合金的氧化	182	8.2 电化学保护	239
6.6 材料在其他环境中的腐蚀概述	186	8.2.1 阴极保护	239
6.6.1 工业水腐蚀	186	8.2.2 阳极保护	247
6.6.2 酸、碱、盐介质中的腐蚀	187	8.2.3 两类电化学保护的比较	249
6.6.3 人体环境中植入生物医学材料的腐蚀	190	8.3 表面涂层保护	249
本章小结	194	8.3.1 金属覆盖层	250
综合练习	194	8.3.2 非金属覆盖层	254
第7章 材料的耐蚀性	197	8.4 缓蚀剂	260
7.1 金属材料的耐蚀性能	198	8.4.1 缓蚀剂保护的特点	261
7.1.1 提高合金耐蚀性的途径	199	8.4.2 缓蚀剂的分类	261
7.1.2 耐蚀低合金钢	202	8.4.3 缓蚀作用机理	264
7.1.3 不锈钢	204	8.4.4 缓蚀剂选择原则	268
		本章小结	272
		综合练习	273
		参考文献	275

第 1 章

绪 论



本章知识构架



本章教学目标与要求

- 了解材料腐蚀研究的发展过程。
- 掌握目前普遍接受的腐蚀的定义、材料腐蚀的分类方法及相关内容。
- 掌握失重法和增重法、腐蚀深度法及腐蚀电流密度法表示材料腐蚀速率的表达式，会对各种表示法进行相互换算，宏观上理解几类常用的防护控制技术。



导入案例

钢材是关系到国计民生的重要大宗商品。2008 年世界粗钢产量在 13.4 亿吨左右。因为受到世界金融经济风暴的影响, 欧盟、北美、南美和独联体等主要产钢的国家和地区的粗钢产量均有所下降, 但中东及亚洲特别是中国钢产量有所提高, 其中中国钢产量约为 5 亿吨, 占世界粗钢总产量的 38%。每年由于金属材料腐蚀会使 10%~20% 的金属损失掉, 按照世界和中国 2008 年粗钢产量取下限 10% 计算, 每年分别有 1.34 亿吨和 5000 万吨粗钢被腐蚀。腐蚀损耗耗费了大量极为宝贵和有限的资源和能源, 研究解决金属的腐蚀问题迫在眉睫。此外, 高分子材料和无机非金属材料也面临着因为腐蚀而限制其应用范围扩大的问题。因此, 有必要系统地学习和研究材料腐蚀理论及控制措施。

材料腐蚀及控制工程是一门科学, 通过采用先进的防腐蚀技术, 可使腐蚀造成的经济损失减少 30%~40%。因此, 研究材料腐蚀与控制, 特别是搞好腐蚀控制, 掌握现代腐蚀与防护新技术, 可以促进新技术的发展, 节省材料, 延长设备使用寿命, 节省大量资金, 保证安全生产, 减少环境污染, 获得显著的经济效益, 对经济的可持续发展具有极其重要的作用。

1.1 引言

材料是人类从事生产和生活的物质基础, 是人类文明的重要支柱。但材料及其制品在使用过程中会遭受不同形式的损坏, 其中最常见、最重要的损坏形式是断裂、磨损和腐蚀。许多事实证明, 断裂、磨损和腐蚀三种破坏形式往往互相交叉、互相渗透、互相促进, 材料的破坏通常是由两种甚至三种破坏形式共同作用造成的。在材料的各种形式的损坏中, 腐蚀引起了人们的特殊关注。因为, 在现代工程实际中, 特别是在高温、高压、多相流作用下, 材料腐蚀格外严重。因此, 只有研制适宜的耐蚀材料、涂层及保护措施, 才能防止或控制材料腐蚀, 满足工业生产要求。

从热力学方面考虑, 材料(极少数贵金属除外)发生腐蚀是一个自发过程, 腐蚀现象是十分普遍的, 应引起人们的特别关注。在实际工程应用中常发生由于材料腐蚀造成的设备失效和事故, 同时腐蚀本身属于微观行为, 腐蚀失效通常伴生磨损和断裂, 造成的损失十分严重。所以, 只有在对材料腐蚀原因清楚把握的基础上, 才能研制适宜的耐蚀材料及采取适宜的防护措施, 达到控制腐蚀的目的。因此, 材料腐蚀学已经成为材料科学的重要内容之一, 材料腐蚀理论和防护控制已形成较完整的系统学科。

1.2 材料腐蚀的基本概念

1.2.1 金属腐蚀

腐蚀(corrosion)的术语最初起源于拉丁文“Corrdere”, 意为损坏或腐烂。人们最早

是从腐蚀产物感性认识金属腐蚀的,因此对腐蚀的定义其实是对金属腐蚀的定义。对腐蚀的定义许多著名学者(U. R. Evans、M. G. Fantana 等)都给出了经典的表述,举例如下:

- (1)“材料因与环境反应而引起的损坏或变质”。
- (2)“除了单纯机械破坏之外的一切破坏”。
- (3)“冶金的逆过程”。
- (4)“材料与环境的有害反应”。
- (5)“金属由元素态转变为化合态的化学变化及电化学变化”。

概括起来,金属腐蚀是金属在周围介质(通常是液体或气体)的作用下,由于它们之间所产生的化学、电化学反应,或者物理溶解作用而引起的破坏或变质。该定义明确指出了金属发生腐蚀必须有外部介质的作用,单纯机械作用引起的金属磨损显然不属于腐蚀的范畴,同理熔化、蒸发和断裂等也不属于腐蚀。

1.2.2 非金属材料腐蚀

20 世纪 50 年代以来,非金属材料越来越多地用作工程材料,使用日趋广泛,非金属材料的腐蚀问题也日益引人关注,如木材的腐烂,油漆、塑料、橡胶的老化等都是腐蚀问题,同样需要研究和解决。从广义上讲,金属材料和非金属材料用作结构材料都可能遭受腐蚀,因此,腐蚀科学家们主张把腐蚀的定义扩展。

目前,广泛理解和接受的材料腐蚀的定义为:材料腐蚀是材料受环境介质的化学、电化学和物理溶解作用而产生的破坏或变质的现象。按照该定义,紫外线导致聚合物的老化、热能导致材料的分解破坏、液态金属从热端将固态金属溶解,均可认为是材料的腐蚀。

腐蚀学是研究腐蚀的学科。肖纪美院士通过逻辑学中概念的内涵与外延分析,将腐蚀学划分为微观腐蚀学及宏观腐蚀学。微观腐蚀学着眼于腐蚀现象的微观分析,建立腐蚀理论,在它的指导下,开发防蚀技术,即材料的腐蚀与防护。宏观腐蚀学着眼于从整体上分析腐蚀问题,即将腐蚀现象的整体作为研究对象——系统,考察它与社会环境之间的交互作用以及腐蚀学的经济及社会效应,腐蚀经济是宏观腐蚀学的核心。



阅读材料1-1

宏观腐蚀学

宏观腐蚀学是自然科学与社会科学之间的交叉科学,强调腐蚀学的经济效益和社会效应。这一分支的主要内容以方法论为指导、腐蚀教育为基础、腐蚀经济为核心、科学研究与技术开发为未来、腐蚀管理为保证。

经济是一种社会现象,腐蚀的社会效应——有害的及有益的,如环境污染、安全事故、电化学机械加工等,也是经济问题。因此,腐蚀经济也包括腐蚀带来的社会问题。腐蚀科学是一门技术科学,对于腐蚀方面的科学研究、技术开发和管理,经济是一个重要的控制因素。因此,腐蚀经济是宏观腐蚀学的核心。

宏观腐蚀学是在微观腐蚀学的基础上建立的;而微观腐蚀学若在宏观腐蚀学的指导下发展,将会产生更大的经济效益和社会效应。社会选择学科,正如大自然选择生命品



种一样,生存竞争,适者生存。腐蚀学的发展不仅要注意社会的需要,还要适应社会的需要。因此,要重视腐蚀学的宏观研究,在学科的交叉中吸收营养,健康地发展。

资料来源:肖纪美. 腐蚀总论——材料的腐蚀及其控制方法. 化学工业出版社, 1994.

1.2.3 材料腐蚀的分类

由于材料腐蚀的领域广,发生腐蚀的规律及特点受多方面因素的影响,机理比较复杂,因此其分类方法也是多样的,至今尚未有统一的分类标准。以下仅以常规金属腐蚀出现的腐蚀特点及分类方法加以简单介绍。

金属腐蚀一般可以按照腐蚀过程的历程、破坏形式、腐蚀环境及腐蚀温度分为四大体系,各体系之间并不孤立,往往是相互联系的。

1. 根据腐蚀过程的历程分类

根据腐蚀过程的历程特点,可将金属腐蚀分为化学、电化学和物理腐蚀三类。

1) 化学腐蚀(chemical corrosion)

化学腐蚀包括金属在干燥气体(或高温气体)作用下的腐蚀和金属在非电解质溶液中的腐蚀。其反应过程的历程特点是金属表面的原子与氧化剂直接发生氧化还原反应而形成腐蚀产物,电子在金属和氧化剂之间直接传递,无腐蚀电流产生。

2) 电化学腐蚀(electrochemical corrosion)

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,如钢铁在土壤中的腐蚀。电化学腐蚀的特点是腐蚀反应过程中至少有一个阳极反应和一个阴极反应,在反应过程中发生电荷转移,伴有电流产生。金属在实际工程中出现的腐蚀大多数均为电化学腐蚀,金属在电化学和应力及微生物共同作用下还会发生应力腐蚀和微生物腐蚀。

3) 物理溶解腐蚀(physical dissolution corrosion)

物理溶解腐蚀是金属因单纯的物理溶解作用引起的损坏。例如,用来盛放熔融钠的不锈钢容器可以被液态钠溶解而发生破坏。

2. 根据腐蚀破坏形式分类

根据金属腐蚀的破坏形式,可将金属腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。

1) 全面腐蚀(general corrosion)

全面腐蚀是指腐蚀发生在整个金属表面上,可以是均匀性的,也可以是不均匀性的。发生全面腐蚀时金属表面上各部分的腐蚀速率基本相同。碳钢在强酸、强碱溶液中发生的腐蚀,钢材在大气中的锈蚀等均属于全面腐蚀。

2) 局部腐蚀(localized corrosion)

局部腐蚀是相对于全面腐蚀而言的,其特点是腐蚀主要集中在或局限在金属的某一特定部位,而其他部位几乎未被腐蚀。常见的局部腐蚀包括点腐蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀断裂、腐蚀疲劳及氢脆,即通常所说的八大局部腐蚀形态,此外,还有磨损腐蚀、浓差腐蚀等。

3. 根据腐蚀环境分类

根据发生腐蚀的环境状态, 可将腐蚀分为干腐蚀和湿腐蚀两大类。

1) 干腐蚀(dry corrosion)

干腐蚀是指金属在干燥环境中的腐蚀, 如金属在干燥气体中的腐蚀(氧化)。

2) 湿腐蚀(wet corrosion)

湿腐蚀是指金属在湿的环境中发生的腐蚀。湿腐蚀根据环境状态又可分为自然环境介质中的腐蚀、工业环境介质中的腐蚀及生物环境腐蚀等。自然环境介质中的腐蚀又可分为大气腐蚀、土壤腐蚀、淡水和海水腐蚀及微生物腐蚀; 工业环境介质中的腐蚀包括酸、碱、盐等化工介质中的腐蚀, 工业水中的腐蚀, 石油工业中的腐蚀, 电力工业中的腐蚀, 核工业中的腐蚀, 宇航工业中的腐蚀, 电子工业中的腐蚀, 水泥和建筑业中的腐蚀, 与煤接触的介质中的腐蚀, 熔融介质中的腐蚀等; 生物环境腐蚀可分为生物体环境与材料的相容性导致材料腐蚀和非生物体环境与材料的相容性导致材料腐蚀。

4. 根据腐蚀的温度分类

根据金属发生腐蚀的温度可将腐蚀分为常温腐蚀和高温腐蚀两大类。

1) 常温腐蚀(room temperature corrosion)

常温腐蚀是指在常温条件下, 金属与环境介质发生化学或电化学反应引起的破坏。

2) 高温腐蚀(high temperature corrosion)

高温腐蚀是指在高温(一般温度大于 100°C) 条件下金属发生的腐蚀。

总之, 无论哪一种分类方法, 均是为了从不同角度揭示腐蚀的现象、特点、规律和机制等, 各分类方法之间有相互交叉之处。例如, 根据腐蚀温度分类的高温腐蚀(氧化), 从发生腐蚀的环境上看, 属于干腐蚀, 本书就是将其列入材料在环境介质中的腐蚀加以介绍的。

学习和研究材料腐蚀及控制工程的主要目的和内容在于:

(1) 研究和确定材料在环境介质中作用的普遍规律。不但要从热力学方面研究材料腐蚀进行的可能性, 更重要的是从动力学观点研究材料腐蚀进行的速率及机理。

(2) 了解和研究在各种条件下控制或防止材料腐蚀的措施, 把材料腐蚀控制在合理的程度上。

(3) 研究材料腐蚀速率的测试技术和方法, 制定腐蚀评定方法和防护措施的各种标准, 发展材料腐蚀的现场测试技术及监控方法。

限于篇幅和学时, 对上述的内容(3)本书介绍不多, 感兴趣的读者可以在相关章节学习时参考有关参考材料。

1.3 研究材料腐蚀的重要性

材料腐蚀遍及国民经济的各个领域, 冶金、化工、能源、矿山、交通、机械、航空航天、信息及通信、农业、食品、医药、海洋开发和基础设施等行业均会遭受不同程度的腐蚀。



1.3.1 腐蚀的经济损失

1. 概述

材料腐蚀导致的设备失效所造成的损失已经成为国民经济的重要损失,为了能够采取优质合理的技术方案减缓腐蚀进程、降低经济损失,从1920年开始,便有专家对腐蚀的经济损失进行估计。尤立格(Uhlig)于1949年估算了美国的腐蚀直接损失为每年55亿美元。1969年霍尔(Hoar)受英国技术部聘任,负责组织调查英国的腐蚀损失和降低措施,1971年提出报告,年腐蚀损失为13.65亿英镑。美国商业部所属的国家标准局(NBS)与巴特勒(Battelle)在科伦巴斯(Columbus)的实验室(BCL)合作,执行国会的指示,于1976年发表的报告中给出美国的腐蚀损失为每年820亿美元,占美国当年国家总产值(GNP)的4.9%。据统计,工业发达国家每年由于金属的腐蚀造成的损失占其全年国民生产总值的4%左右。例如,美国1975年因腐蚀而造成的损失为820亿美元,占其当年国民生产总值的4.9%,1998年腐蚀直接经济损失近1400亿美元(表1-1),年腐蚀总经济损失2800亿美元。日本腐蚀防蚀协会用Uhlig和Hoar两种方法评估了能源、运输、化学、金属、机械、建设工业6个部门1997年/1998年直接腐蚀损失,并用输入/产出方法进行分析。结果表明,用Uhlig和Hoar两种方法估算的直接腐蚀损失为39380亿日元和52580亿日元。

表1-1 1998年美国腐蚀调查数据*

行业	部门	直接腐蚀损失/ 亿美元	占总直接腐蚀损失 的百分比(%)
公共设施	电信、供电、燃气、饮用水和排污	479	34.7
运输业	船舶、飞机、汽车、铁路车辆、危险品运输	297	21.5
基础设施	燃气和液化气输送管线、水路和港口、危险品贮存、机场、铁路高速公路和桥梁	226	16.4
政府	国防、核废料贮存	201	14.6
生产和制造业	油气勘探和生产、石油炼化、化学、石油化工、制药、采矿、造纸、电子、日用品、食品加工、农业	176	12.8

* 引自《腐蚀与防护》2004(1)。

在我国,每年由于腐蚀造成的损失也很大,高达数百亿元。随着工业的发展,如不采取必要的措施,腐蚀所带来的损失将越来越严重,间接损失(如停工减产或对环境的污染等)则更大。所以,减轻腐蚀所带来的危害是国民经济各部门和工矿企业所共同关心的问题。

柯伟院士和曹楚南院士在中国工程院咨询项目《中国工业和自然环境腐蚀问题调查与对策》中,对能源、交通、建筑、机械、化工、基础设施、水利和军事设施等典型的行业和企业腐蚀损失,用Uhlig方法和Hoar方法所得到的2000年腐蚀损失结果分别为2008亿元和2288亿元。如果包括间接损失,我国每年腐蚀总损失可达5000亿元以上,约占国民生产总值(GNP)的5%。项目报告中提出应像对待医学和环保一样重视腐蚀问题、从国家层面上加强腐蚀管理、进一步制定防腐蚀的国家规划和法律、完善防腐蚀的标准和规范体系以及加强基础研究和腐蚀工程教育的建议。

2. Uhlig 估算、Hoar 报告及 NBS/BCL 模型

1) Uhlig 估算

美国麻省理工学院的尤立格教授是腐蚀科学的奠基人之一。早在 1949 年联合国资源保护会上,他就提出美国每年腐蚀经济损失为 55 亿美元的报告,引起了美国和世界的震惊。他认为腐蚀的经济损失可分为直接的经济损失及间接的经济损失两大类。

直接损失包括更换被腐蚀的结构、机器或其零部件所需的费用,如更换冷凝器管、汽车排气管、锅炉、发动机叶片、金属物顶等所需材料及劳力费用。此外,直接损失还包括如采用不锈钢及耐蚀合金替代碳钢时所引起的增加费用;涂层如热镀锌、电镀镍、油漆等的费用;添加缓蚀剂的费用以及干燥储存金属设备及零部件的费用。

间接损失较难估算,一般包括如下 5 方面:

(1) 停工。例如,炼油厂更换一根腐蚀的钢管只需几百美元,但停工一小时,产值可能损失几万美元。

(2) 产品损失。腐蚀管道可导致油、气或水的丧失。

(3) 降低产品效率。由于腐蚀产物沉积管内,减小了管的内径,从而需增泵运能力。仅此一项,导致年损失 4000 万美元。

(4) 产品的污染。制造肥皂的工厂由于钢管的腐蚀,可导致成批的产品报废;微量的金属可改变染料的颜色;美国食物及药物局规定,食物中铅不能超过 1×10^{-6} 质量分数,由于铅的腐蚀,会使这类产品报废。

(5) 腐蚀容差设计。由于缺乏恰当的腐蚀速率数据或者缺乏控制腐蚀的措施,为了“安全”,经常对金属构件给予“充裕”的腐蚀容差,增加了管道的壁厚,浪费了材料。且对于一些运动的金属构件,如抽油杆来说,增加了重量将会增加其随后的能耗。

上述间接损失使美国年直接腐蚀损失在 55 亿美元基础上增加了十几亿美元。

2) Hoar 报告

Hoar 委员会于 1971 年向英国技术部提出的报告中,按行业列出 1970 年英国的腐蚀费用。从统计结果发现:腐蚀损失最多的 4 个部门依次为运输、海洋、建筑及石化。其总腐蚀占整个腐蚀损失的 77.66%。而采用现有的腐蚀防护技术,这 4 个部门可分别节省损失的 28.57%、19.64%、25% 及 8.33%。此外,在估计腐蚀损失的 13.65 亿英镑中,若能利用现有的腐蚀防护技术,可节省 22.71%。

Hoar 报告还指出,腐蚀是石油及化工部门工厂及产品的主要问题,而航空部门由于安全原因,也十分重视腐蚀和防护。但是,在另一些部门,如运输、建筑、海洋部门则认为腐蚀不可避免,在经济上不值得控制,更不值得去管理它。

3) NBS/BCL 模型

NBS 与 BCL 合作,在执行美国国会关于调查研究美国腐蚀的年损失时,首先分析了过去这类工作存在的一些局限性,即数据库小、腐蚀费用的有关定义的结构松散、经济分析技术的应用不够。为了克服这些局限性,NBS 与 BCL 两个单位的腐蚀专家与经济学家合作,搜集了足够的工业数据,提出了一个经济模型,从而确定腐蚀的经济效应,相关模型可参见参考文献 19。基于该模型的计算结果表明,1975 年美国总的腐蚀损失为 820 亿美元,占国家总产值(GNP)的 4.9%;其中约 40% 的腐蚀费用是可避免的,即可节省的损失约 330 亿美元;由于技术和经济方面的原因,总腐蚀费用的未确定度为 $\pm 30\%$ 。



1.3.2 腐蚀造成的其他损失

材料腐蚀除造成严重的经济损失外,还会危及人身安全,造成许多灾难性事故,如因腐蚀造成的容器的爆炸,化工设备的突然破坏,飞机、火车、汽车的事故等。腐蚀在耗费宝贵的资源和能源的同时还会引起严重的环境污染问题。腐蚀产生的“三废”及各种有害物质泄漏、排放到大气、土壤、江河及海洋中,破坏了生态平衡,妨碍了国民经济的可持续发展。据统计,每年由于腐蚀可造成10%~20%的金属损失。中国2008年钢铁总产量约5亿吨,按照10%计算,中国一年就有5000万吨钢铁被腐蚀掉了,相当于当年武汉钢铁(集团)公司和鞍本钢铁集团公司二者年产量之和。

因此,研究材料腐蚀与控制,特别是搞好腐蚀控制,掌握现代腐蚀与防护新技术可以促进新技术的发展,节省材料,延长设备使用寿命,节省大量资金,保证安全生产,减少环境污染,获得显著的经济效益,对经济的可持续发展具有极重要的作用。

1.4 材料腐蚀速率的表示方法

材料遭受腐蚀后,其质量、尺寸、力学性能、加工性能、组织结构及电极过程均发生变化。材料腐蚀程度的大小,根据腐蚀破坏形式不同而有不同的评定方法,如可用物理和力学性能的变化率表示腐蚀的程度。在全面腐蚀情况下通常采用质量指标、深度指标和电流指标来衡量腐蚀程度,并用平均腐蚀速率表示。

1.4.1 失重法与增重法

材料腐蚀速率可以由样品在腐蚀前后质量的变化进行评定。如果根据质量的减少来测定,可以用式(1-1)表示其腐蚀速率

$$\nu^{-} = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} \quad (1-1)$$

式中, ν^{-} 为腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m_0 为样品腐蚀前的质量, g ; m_1 为样品腐蚀后的质量, g ; S 为样品表面积, m^2 ; t 为腐蚀的时间, h 。

显然,此法只能在均匀腐蚀并能很好地清除材料表面的腐蚀产物时采用。当材料表面的腐蚀产物全部附在上面或者脱落下来但能完整收集起来时可根据样品增重进行计算。此时可用式(1-2)表示其腐蚀速率

$$\nu^{+} = \frac{m_2 - m_0}{S \cdot t} \quad (1-2)$$

式中, ν^{+} 为腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; m_2 为带有腐蚀产物的样品的质量, g , 应将腐蚀产物根据其成分换算成纯物质(如金属)的质量。

1.4.2 由腐蚀深度来表示腐蚀速率

用质量变化表示腐蚀速率的方法没有将腐蚀深度表达出来。从工程应用的观点来看腐蚀深度或构件变薄的程度将直接影响待测部分的寿命,因此由腐蚀深度表示腐蚀速率更具有实用意义。

将构件的质量损失换算成腐蚀深度的公式为

$$\nu_L = \frac{24 \times 365 \nu^-}{1000 \rho} = 8.76 \frac{\nu^-}{\rho}$$
 (1-3)

式中， ν_L 为用腐蚀深度表示的腐蚀速率，mm/a(a 代表年)； ν^- 为用质量损失表示的腐蚀速率，g/(m²·h)； ρ 为金属密度，g/m³。

由于腐蚀速率以 mm/a 表示常带有小数，为把小数变为整数，工程上常以每年密尔数表示腐蚀速率(mil/a)。密尔单位与公制单位的换算关系为：1mil/a=0.025mm/a=25μm/a。

根据金属全面腐蚀的材料耐蚀性，按照腐蚀速率，可将金属的耐蚀性分为十级标准或三级标准(表 1-2 和表 1-3)加以评价。

表 1-2 金属耐蚀性的十级标准

耐蚀性分类	等级	腐蚀速率 (mm·a ⁻¹)	耐蚀性分类	等级	腐蚀速率 (mm·a ⁻¹)
I 完全耐蚀	1	<0.001	IV 尚耐蚀	6	0.1~0.5
II 很耐蚀	2	0.001~0.005		7	0.5~1.0
	3	0.005~0.01	V 欠耐蚀	8	1.0~5.0
III 耐蚀	4	0.01~0.05		9	5.0~10.0
	5	0.05~0.1	VI 不耐蚀	10	>10.0

表 1-3 金属耐蚀性的三级标准

耐蚀性分类	等级	腐蚀速率/ mm·a ⁻¹	耐蚀性分类	等级	腐蚀速率/ mm·a ⁻¹
耐蚀	1	<0.1	不可用	3	>1.0
可用	2	0.1~1.0			

1.4.3 由电流密度来表示腐蚀速率

在均匀腐蚀时，可以由金属电化学腐蚀过程的阳极电流密度的大小来衡量金属的电化学腐蚀速率。由法拉第定律推知，腐蚀速率电流指标(即阳极电流密度)和腐蚀速率失重指标之间关系如下

$$I_a = \nu^- \times \frac{n}{A} \times 26.8 \times 10^{-4}$$
 (1-4)

式中， I_a 为腐蚀速率电流指标，即阳极电流密度，A/cm²； ν^- 为腐蚀速率失重指标，g/(m²·h)； A 为金属的原子量； n 为金属的化合价；26.8 为法拉第常数，A·h。

评定材料腐蚀速率还可以通过测定腐蚀前后材料的力学性能的变化率及材料的电阻变化等来进行。



阅读材料1-2

环氧树脂胶粘剂耐蚀性的力学性能指标的实例

在工程修补中，胶粘剂的耐腐蚀性是考虑的重要指标之一。表 1-4 为 4 种胶粘剂配方。



表 1-4 环氧树脂胶涂层的配比

编号 配方	E-44	E-51	PA	T-31	KH550	MMT
A	30	70	30	19	0	0
B	30	70	30	19	0	7
C	30	70	30	19	1.5	0
D	30	70	30	19	1.5	7

试样尺寸为 100mm×25mm×3mm、涂覆厚度为 0.1mm、搭接长度为 (20~25)mm ±0.5mm。分别采用机油、3% 盐酸水溶液、15% 氢氧化钠水溶液和盐雾 4 种介质进行胶粘剂腐蚀试验,经浸泡后的试样测定拉伸剪切强度的变化。在 WE/30 型液压式万能试验机上进行拉伸剪切试验,加载速度为 10~20mm/min,按式(1-5)计算胶粘剂的耐蚀性强度保持率

$$K = \frac{\sigma}{\sigma_0} \times 100 \quad (1-5)$$

式中, K 为粘接强度保持率(%); σ 为耐化学试剂试验后粘接强度, MPa; σ_0 为耐化学试剂试验前常态下的粘接强度, MPa。

4 种胶粘剂在无介质和腐蚀介质中的拉伸剪切强度见表 1-5。

表 1-5 4 种胶粘剂的拉伸剪切强度

MPa

介质 配方	HCl 溶液	NaOH 溶液	NaCl 溶液	机油	无介质
A	5.20	5.76	5.54	5.92	7.53
B	10.33	10.99	11.43	12.60	14.07
C	8.90	10.93	9.77	11.76	12.65
D	14.18	16.41	15.36	17.43	18.31

不同配方在不同介质中的保持率见表 1-6。

表 1-6 不同胶粘剂在不同介质中的保持率

(%)

介质 配方	HCl 水溶液	NaOH 水溶液	NaCl 水溶液	机油
A	69.06	76.49	73.57	78.62
B	73.42	87.22	81.24	89.55
C	70.36	86.64	77.23	92.96
D	77.44	89.62	83.89	95.19

资料来源:刘敬福.四种环氧胶粘剂耐腐蚀性能研究,中国胶粘剂,2007(7)。

应当指出,以上腐蚀速率表示法适用于全面腐蚀,局部腐蚀速率不能采用上述表示方法来表达。金属的腐蚀速率一般随时间而变化,在试验时应测定腐蚀速率随时间的变化规律,选择合适的时间以测得稳定的腐蚀速率。高分子材料耐蚀性评定一般用腐蚀前后材料的质量变化及强度变化来评价,质量变化及强度变化越小,材料耐蚀性越好,目前世界各国标准均不统一。无机非金属材料的耐蚀性以其耐酸度、耐碱度和强度变化来评定。