

金属腐蚀手册



中国腐蚀与防护学会《金属腐蚀手册》编辑委员会主编 上海科学技术出版社

金 属 腐 蚀 手 册

中国腐蚀与防护学会
《金属腐蚀手册》编辑委员会 编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

《金属腐蚀手册》是中国腐蚀与防护学会主编的。它由金属腐蚀与氧化原理、金属腐蚀试验方法、各种金属材料的耐蚀性能和腐蚀数据四部分组成；是一本从腐蚀基础知识到金属材料的选用（包括腐蚀性能及其测试方法）、内容全面的实用工具书，填补了国内腐蚀专业工具书的空白。

本手册说理明晰，用词严谨，数据精确，查阅方便，适于各工业系统的生产、科研、设计和管理部门在实践中使用；并可供大专院校腐蚀与防护专业的师生在教学时参考。

责任编辑 任 侃

金 属 腐 锈 手 册

中国腐蚀与防护学会

《金属腐蚀手册》编辑委员会 编

上海科学技术出版社出版

（上海瑞金二路 450 号）

新华书店上海发行所发行 上海新华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 26.75 字数 882,000

1987 年 6 月第 1 版 1987 年 6 月第 1 次印刷

印数：1—6,900

统一书号：15119·2484 定价：8.80 元

《金属腐蚀手册》编辑委员会

主任 张文奇

副主任 石声泰 肖纪美

委员(按笔画顺序) 王正樵 石声泰 朱日彰 朱祖芳 任 倪 肖纪美 吴荫顺
张文奇 张德康 周佩德 徐克薰 高亢之 潘健武

编 写 说 明

《金属腐蚀手册》是中国腐蚀与防护学会除学报以外组织编写的第一本出版物。考虑到以后还有其他出版物问世，以及受篇幅限制等原因，本手册不涉及非金属材料领域和腐蚀的防护领域。

这是一本中级实用的科技工具书，可作为广大从事腐蚀与防护工作的工程技术人员以及其他工程技术人员和大专院校师生的参考书。编写过程中不仅注重便于查阅，而且着力于理论联系实际。本手册具有一定的理论性和较强的实用性；以实际应用为主，着重于介绍金属材料在各种介质中的腐蚀数据、耐腐蚀金属材料和试验方法；腐蚀原理篇则主要介绍结合实际应用和解决实际问题方面的基础知识*。本手册共分四篇，叙述力求简明扼要，因限于篇幅，不能包括腐蚀学科的全部内容。尽管如此，本手册仍企图以其实用、简明和数据资料丰富的特点奉献给读者。由于编写仓促，疏漏谬误之处在所难免，恳切希望读者指正，以供再版时校订。

本手册的编写和出版得到了各界人士的大力支持，尤其是上海科学技术出版社和撰写人员所在单位，在此一并致谢，恕不一一列述。

中国腐蚀与防护学会
《金属腐蚀手册》编辑委员会
1984年9月

* 本手册部分内容引自国外资料，其原有计量单位，除大多数已换算成我国国务院颁布的法定计量单位外，少数不宜换算的，则采取夹注的措施，注明换算方法。

目 录

总论	1
一、金属腐蚀定义	1
二、腐蚀科学在国民经济中的地位	1
三、腐蚀科学的发展	2
四、腐蚀科学的任务	2
参考文献	3
第一篇 金属腐蚀与氧化原理	5
第一章 金属氧化理论	5
§ 1 金属氧化热力学	5
§ 1.1 定义	5
§ 1.2 氧化热力学	5
§ 1.3 $\Delta G^\circ-T$ 图	6
§ 2 氧化膜	8
§ 2.1 氧化膜的保护性	8
§ 2.2 氧化膜-金属体积比	8
§ 2.3 氧化膜的导电性能	8
§ 2.4 固态扩散	9
§ 2.5 氧化膜的结晶取向	10
§ 2.6 氧化膜中的应力	10
§ 2.7 氧化膜中的空洞	11
§ 2.8 氧化膜的机械性破坏	11
§ 2.9 氧化膜的晶体结构	12
§ 3 氧化过程动力学	13
§ 3.1 氧化速度	13
§ 3.2 恒温动力学曲线	13
§ 4 氧化的主要机理	16
§ 4.1 氧化过程的驱动力	16
§ 4.2 氧化过程的速度控制步骤	17
§ 5 影响氧化过程的因素	18
§ 5.1 合金元素的影响	18
§ 5.2 温度的影响	19
§ 5.3 氧分压的影响	19
§ 5.4 气体介质的影响	20
参考文献	22
附表 1-1 常见的氧化物晶体结构及其化学 物理性能表	22
第二章 腐蚀电化学	24
§ 1 电极电位与腐蚀倾向	24
§ 1.1 电化学腐蚀现象及特征	24
§ 1.2 腐蚀原电池	24
§ 1.3 双电层结构与电极电位	25
§ 1.4 平衡电位与能斯特(Nernst)方程	26
§ 1.5 可逆电极的类型	27
§ 1.6 电位-pH 图	29
§ 1.7 标准电极电位表与电偶序	32
§ 2 极化与腐蚀速度	33
§ 2.1 极化与极化的原因	33
§ 2.2 极化的分类	33
§ 2.3 浓差极化与活化极化	34
§ 2.4 腐蚀电位与腐蚀电流	37
§ 2.5 腐蚀极化图	38
§ 2.6 法拉第(Faraday)定律与腐蚀速度	39
§ 3 腐蚀金属电极的极化	40
§ 3.1 实验极化曲线	40
§ 3.2 实验极化曲线与真实极化曲线的关系	41
§ 3.3 腐蚀金属电极的极化方程式	42
§ 3.4 电偶腐蚀效应与差异效应	43
§ 3.5 阴极保护效应	44
§ 3.6 钝化	45
参考文献	46
附表 2-1 金属的标准电极电位表	47
附表 2-2 标准氧化还原电位表	47
第三章 放氢腐蚀与耗氧腐蚀	50
§ 1 腐蚀的阳极过程与阴极过程	50
§ 1.1 腐蚀的阳极过程	50
§ 1.2 腐蚀的阴极过程	51
§ 1.3 普遍腐蚀与局部腐蚀	51
§ 2 放氢腐蚀	52
§ 2.1 放氢反应	52
§ 2.2 放氢腐蚀发生的条件与特征	53
§ 2.3 放氢腐蚀的影响因素	54
§ 3 耗氧腐蚀	56
§ 3.1 耗氧反应	56
§ 3.2 耗氧腐蚀	57
§ 3.3 耗氧腐蚀的影响因素	58
参考文献	59
第四章 影响腐蚀过程的环境因素与材料因 素	60
§ 1 环境因素	60
§ 1.1 氧化剂与溶解氧	60
§ 1.2 溶液 pH 值	61
§ 1.3 溶解盐与阴、阳离子	61
§ 1.4 温度	62
§ 1.5 流速	63

§ 1.6 其他	64	§ 1.4 抑制措施	83
§ 2 材料因素	64	§ 2 腐蚀疲劳	91
§ 2.1 金属种类	64	§ 2.1 现象和定义	91
§ 2.2 合金元素与微量杂质	65	§ 2.2 作用机理和影响因素	93
§ 2.3 晶体结构、结晶取向与晶体缺陷	66	§ 2.3 抑制措施	95
§ 2.4 表面状态	67	§ 3 摩耗腐蚀	95
§ 2.5 热处理	67	§ 3.1 微动腐蚀	95
§ 2.6 内部应力	67	§ 3.2 冲击腐蚀	96
参考文献	67	§ 3.3 空泡腐蚀	98
第五章 局部腐蚀	69	参考文献	100
§ 1 引言	69	第七章 自然环境下的腐蚀	102
§ 1.1 定义	69	§ 1 大气腐蚀	102
§ 1.2 分类	69	§ 1.1 大气腐蚀的分类	102
§ 2 局部腐蚀原电池	69	§ 1.2 大气腐蚀的电化学过程	103
§ 2.1 特征	69	§ 1.3 大气腐蚀的影响因素	103
§ 2.2 类型	69	§ 1.4 防止大气腐蚀的方法	106
§ 3 电偶腐蚀	71	§ 2 自然水腐蚀	106
§ 3.1 定义与特征	71	§ 2.1 淡水腐蚀	106
§ 3.2 标准电极电位及电偶序	71	§ 2.2 海水腐蚀	108
§ 3.3 影响电偶腐蚀的因素	71	§ 2.3 淡水、海水、盐水中的腐蚀比较	113
§ 3.4 防止电偶腐蚀的措施	72	§ 2.4 海水腐蚀的防护措施	115
§ 4 点腐蚀	73	§ 3 土壤腐蚀	115
§ 4.1 现象与特征	73	§ 3.1 土壤的腐蚀性	115
§ 4.2 点腐蚀机理	73	§ 3.2 金属在土壤中的耐蚀性	117
§ 4.3 影响点蚀的主要因素	74	§ 3.3 土壤腐蚀的控制	117
§ 4.4 防止措施	75	§ 4 微生物腐蚀	118
§ 5 缝隙腐蚀	76	§ 4.1 微生物腐蚀的特征	118
§ 5.1 现象与特征	76	§ 4.2 与腐蚀有关的主要微生物	118
§ 5.2 产生机理	76	§ 4.3 微生物腐蚀的控制	119
§ 5.3 影响因素	77	参考文献	120
§ 5.4 防止措施	78	附表 7-1 金属和合金在海水中的稳定电位 序	121
§ 6 晶间腐蚀	78	第八章 工业环境下的腐蚀	122
§ 6.1 现象与特征	78	§ 1 酸、碱、盐腐蚀	122
§ 6.2 机理	78	§ 1.1 酸溶液	122
§ 6.3 防止措施	80	§ 1.2 碱溶液	125
§ 7 成分的选择性腐蚀	80	§ 1.3 盐水溶液	125
§ 7.1 现象与特征	80	§ 2 工业水腐蚀	126
§ 7.2 黄铜脱锌	80	§ 2.1 较低温度下的水腐蚀	126
§ 7.3 其他脱成分选择性腐蚀	81	§ 2.2 高温高压水腐蚀	127
§ 8 丝状腐蚀	82	§ 3 熔盐腐蚀	129
§ 8.1 现象与特征	82	§ 3.1 熔盐腐蚀的特征	129
§ 8.2 丝状腐蚀机理	82	§ 3.2 熔盐腐蚀的热力学	130
参考文献	83	§ 3.3 金属在熔盐中的腐蚀及防蚀方法	131
第六章 应力作用下的腐蚀	84	§ 4 液态金属腐蚀	132
§ 1 应力腐蚀断裂和氢脆	84	§ 4.1 液态金属的腐蚀特征	132
§ 1.1 现象和定义	84	§ 4.2 各钢种在常用液态金属中的耐蚀性	133
§ 1.2 工程参量	85	§ 5 燃气高温腐蚀	134
§ 1.3 作用机理和影响因素	86		

§ 6 杂散电流腐蚀	135	附表 10-1 常用参比电极的电位值	168
§ 7 辐照腐蚀	136	第十一章 普遍腐蚀的试验方法	169
参考文献	137	§ 1 浸泡试验	169
第二篇 金属腐蚀试验方法	139	§ 1.1 全浸试验	169
第九章 金属腐蚀试验方法概论	139	§ 1.2 半浸试验	170
§ 1 金属腐蚀试验方法的任务与分类	139	§ 1.3 间浸试验	170
§ 1.1 金属腐蚀试验方法的任务	139	§ 2 流动溶液和转动试样的试验	171
§ 1.2 金属腐蚀试验方法的分类	139	§ 2.1 一般流动溶液试验	171
§ 2 腐蚀试验条件与影响因素	140	§ 2.2 循环流动溶液试验	172
§ 2.1 金属试样	140	§ 2.3 高速流动溶液试验	172
§ 2.2 腐蚀介质	141	§ 2.4 转动金属试样的试验	173
§ 2.3 外部条件	141	§ 3 控制温度的腐蚀试验	174
§ 3 常规腐蚀评定方法	143	§ 3.1 等温试验	174
§ 3.1 表观检查	143	§ 3.2 传热面试验	175
§ 3.2 重量法	143	§ 3.3 温差腐蚀试验	175
§ 3.3 失厚测量与点蚀深度测量	147	§ 3.4 高温高压釜试验	175
§ 3.4 力学性能与腐蚀评定	147	§ 4 氧化试验	176
§ 3.5 分段试验法	148	§ 4.1 概述	176
参考文献	149	§ 4.2 工业氧化试验	177
附表 9-1 腐蚀速度单位的换算系数	149	§ 5 热腐蚀试验	179
附表 9-2 清除腐蚀产物的化学方法	149	参考文献	181
第十章 电化学测试技术	150	第十二章 局部腐蚀试验方法	182
§ 1 电极电位测量	150	§ 1 应力腐蚀断裂试验方法	182
§ 1.1 参比电极	150	§ 1.1 应力腐蚀断裂(SCC)试验的目的	182
§ 1.2 盐桥与鲁金毛细管	151	§ 1.2 实验室 SCC 加速试验的途径	182
§ 1.3 电极电位测量	151	§ 1.3 SCC 试验的试样	183
§ 2 极化曲线测量	152	§ 1.4 加载系统	184
§ 2.1 原理	152	§ 1.5 环境系统	187
§ 2.2 测量仪器和装置	152	§ 1.6 SCC 试验	187
§ 2.3 测量方法	154	§ 1.7 SCC 试验数据的处理和评定	188
§ 2.4 测定腐蚀速度的极化曲线外延法	155	§ 2 点蚀试验方法	189
§ 3 线性极化测量技术	155	§ 2.1 化学浸泡法	190
§ 3.1 线性极化方程式	155	§ 2.2 电化学方法	191
§ 3.2 线性极化测量	156	§ 2.3 现场试验法	194
§ 3.3 测量仪器和装置	157	§ 2.4 点蚀的统计规律	194
§ 3.4 线性极化技术中的常数	157	§ 3 缝隙腐蚀试验方法	195
§ 3.5 线性极化技术的应用和发展	158	§ 3.1 浸泡试验法	195
§ 4 弱极化区测量技术	159	§ 3.2 电化学测试法	196
§ 4.1 两点法	159	§ 4 电偶腐蚀试验方法	197
§ 4.2 三点法	160	§ 4.1 电偶腐蚀敏感性的测量	197
§ 4.3 四点法	160	§ 4.2 测定电偶电流的几种方法	199
§ 5 交流阻抗技术	160	§ 5 晶向腐蚀检测技术	200
§ 5.1 金属/溶液界面的阻抗轨迹	161	§ 6 空泡腐蚀试验方法	202
§ 5.2 电极阻抗与腐蚀速度之间的关系	162	§ 6.1 文丘里(Venturi)型空泡腐蚀试验装	
§ 5.3 传递电阻的测定技术	163	置	202
§ 6 恒库仑法	165	§ 6.2 转盘型空泡腐蚀试验装置	203
§ 7 法拉第整流法	166	§ 6.3 射流冲击型空泡腐蚀试验装置	204
参考文献	167	§ 6.4 振荡型空泡腐蚀装置	204
		§ 7 腐蚀疲劳试验方法	206

§ 7.1 腐蚀疲劳的试验目的	206	§ 2.3 腐蚀裕量监测	235
§ 7.2 腐蚀疲劳中的加载方法	207	§ 2.4 电阻探针	236
§ 7.3 腐蚀介质的引入	209	§ 2.5 线性极化探针	236
§ 7.4 评定方法	209	§ 2.6 氢探针	237
§ 8 微动腐蚀试验方法	210	§ 2.7 腐蚀电位监测	238
§ 8.1 机械式微动腐蚀试验装置	210	§ 2.8 声发射监测	239
§ 8.2 电磁式微动腐蚀试验装置	211	§ 2.9 腐蚀监测方法的选择	240
参考文献	212	§ 3 腐蚀监测位置的确定	240
第十三章 其他实验室腐蚀试验方法	215	§ 4 腐蚀监测装置	240
§ 1 电解加速腐蚀试验	215	§ 5 失效分析	242
§ 1.1 电解腐蚀试验(EG试验)	215	§ 5.1 概述	242
§ 1.2 阳极氧化铝的福特腐蚀试验(FACT 试验)	215	§ 5.2 失效构件的制造及运行情况调查	243
§ 1.3 阳极氧化膜的阴极破坏试验	216	§ 5.3 复查失效构件的性能及无损检测	243
§ 2 盐雾试验	216	§ 5.4 失效构件的断口分析	244
§ 2.1 中性盐雾试验	216	§ 5.5 重演性试验	245
§ 2.2 醋酸盐雾试验	217	§ 5.6 构件过早失效原因及防范措施	245
§ 2.3 铜加速的醋酸盐雾试验(CASS试验)	217	参考文献	246
§ 3 湿热腐蚀试验	218	第三篇 各种金属材料的耐蚀性能	247
§ 4 含二氧化硫工业性气氛的腐蚀试验	221	第十六章 金属耐蚀合金化原理	247
§ 5 膏泥腐蚀试验	222	§ 1 纯金属的耐蚀性能	247
§ 6 用于食品工业的马口铁的腐蚀试验	222	§ 1.1 金属本身的热力学稳定性	247
§ 6.1 酸浸时滞试验	223	§ 1.2 金属由活化态转为钝态	247
§ 6.2 铁溶出值试验	223	§ 1.3 金属表面生成难溶的和保护性能良 好的腐蚀产物膜	248
§ 6.3 锡层晶粒度的评定	223	§ 1.4 去除能形成有效阴极的杂质	248
§ 6.4 合金-锡电偶试验	223	§ 2 金属耐蚀合金化途径和合金元素的 有效作用	248
§ 6.5 纯锡层及合金层厚度的测定	224	§ 2.1 提高金属或合金的热力学稳定性	248
参考文献	225	§ 2.2 降低合金中的阴极活性	248
第十四章 自然环境中的腐蚀试验	226	§ 2.3 降低合金中的阳极活性	249
§ 1 大气暴露腐蚀试验	226	§ 2.4 加入能促使合金表面生成致密的 腐蚀产物保护膜的合金元素	250
§ 1.1 试验场点的选择	226	§ 3 组织结构不均匀性对金属材料耐蚀 性能的影响	250
§ 1.2 暴晒架与试样	226	§ 3.1 在阴极相中出现个别阳极性夹杂物	251
§ 1.3 记录与评定	227	§ 3.2 在合金的阳极相中出现阴极性夹 杂物	251
§ 2 海水与淡水中的腐蚀试验	228	§ 4 主要合金元素对耐蚀性能的影响	252
§ 2.1 海水腐蚀试验	228	§ 5 耐蚀金属材料的分类	256
§ 2.2 淡水腐蚀试验	230	§ 5.1 按耐蚀合金的成分分类	256
§ 3 土壤腐蚀试验	230	§ 5.2 按耐蚀合金的组织分类	256
§ 3.1 概述	230	参考文献	256
§ 3.2 土壤埋置试验	230	第十七章 铸铁	257
§ 3.3 测量与评定	231	§ 1 概述	257
参考文献	232	§ 2 铸铁中的合金元素对耐蚀性的影响	258
第十五章 工厂设备的腐蚀监测及失效分析	233	§ 3 铸铁的耐蚀性与耐热性	260
§ 1 概述	233	§ 3.1 普通铸铁与球墨铸铁	260
§ 2 腐蚀监测方法	233	§ 3.2 高硅铸铁	261
§ 2.1 表观检查	234		
§ 2.2 挂片	234		

§ 3.3 镍铸铁	261	附表 19-1 国标 GB1220-75 中马氏体不锈 钢的化学成分	321
§ 3.4 铬铸铁	262	附表 19-2 美国 AISI 马氏体不锈钢的化 学成分	322
§ 3.5 铝铸铁	263	附表 19-3 AISI 马氏体不锈钢的力学性 能随回火温度的变化	322
§ 3.6 其他	263	附表 19-4 铁素体不锈钢的化学成分	323
§ 3.7 各类铸铁的抗氧化性比较	263	附表 19-5 国产奥氏体不锈耐酸钢	323
§ 3.8 各类铸铁的耐蚀性	264	附表 19-6 国产奥氏体不锈耐酸钢的力学 性能	324
参考文献	266	附表 19-7 各国部分耐点蚀和耐缝隙腐蚀 的奥氏体不锈耐酸钢	324
第十八章 碳钢与低合金钢	267	附表 19-8 部分耐应力腐蚀的奥氏体不锈 耐酸钢	324
§ 1 概述	267	附表 19-9 各国部分双相钢的化学成分	325
§ 2 碳钢的腐蚀特性	268	附表 19-10 国标 GB1220-75、部标 YB/Z 7-75 中 PH 钢的化学成分	325
§ 2.1 化学成分对腐蚀的影响	269	附表 19-11 国外 PH 不锈钢的化学成分	326
§ 2.2 夹杂物对腐蚀的影响	270	附表 19-12 17-7 PH 钢的力学性能	326
§ 2.3 钢的组织对腐蚀的影响	270	附表 19-13 17-4 PH 钢的力学性能	326
§ 2.4 碳钢在普通环境中的腐蚀倾向	271	附表 19-14 铁镍基耐蚀合金	327
§ 3 耐蚀低合金钢	271	附表 19-15 主要镍基耐蚀合金的化学成 分	327
§ 3.1 耐大气腐蚀低合金钢	272	第二十章 耐热钢与耐热合金	328
§ 3.2 耐硫酸露点腐蚀低合金钢	276	§ 1 概论	328
§ 3.3 耐海水腐蚀低合金钢	277	§ 1.1 耐热钢的分类	328
§ 4 耐硫化物应力腐蚀低合金钢	283	§ 1.2 耐热合金的分类	329
§ 4.1 影响低合金钢硫化物应力腐蚀开裂 的因素	284	§ 2 耐热钢与耐热合金的主要性能	332
§ 4.2 国内外耐硫化物应力腐蚀低合金钢	285	§ 2.1 高温强度	332
§ 5 其他耐蚀低合金钢	286	§ 2.2 应力松弛性能	333
§ 5.1 耐氢、氮、氨腐蚀的低合金钢	286	§ 2.3 组织稳定性	333
§ 5.2 耐盐卤腐蚀低合金钢	287	§ 2.4 高温氧化与热腐蚀	334
参考文献	288	§ 3 抗氧化钢与气阀钢	336
第十九章 不锈钢与耐蚀合金	289	§ 4 热强钢	360
§ 1 马氏体不锈钢	289	§ 5 耐热合金(高温合金)	360
§ 1.1 特征和用途	289	参考文献	360
§ 1.2 耐蚀性	290	第二十一章 有色金属及其合金	362
§ 2 铁素体不锈钢	292	§ 1 铝及铝合金	362
§ 2.1 普通铁素体不锈钢	292	§ 1.1 纯铝、铝-锰和铝-镁系	262
§ 2.2 高纯铁素体不锈钢	294	§ 1.2 铝-铜系合金	367
§ 3 奥氏体不锈耐酸钢	298	§ 1.3 铝-锌-镁-铜系合金	368
§ 3.1 普通奥氏体不锈钢	298	§ 1.4 包铝合金	370
§ 3.2 高纯奥氏体不锈钢	308	§ 1.5 铝合金牺牲阳极	370
§ 4 奥氏体-铁素体双相不锈钢	309	§ 2 镁及镁合金	370
§ 4.1 概述	309	§ 2.1 镁的腐蚀	371
§ 4.2 奥氏体-铁素体双相钢的组织和钢种	309	§ 2.2 镁-锰合金和镁-锰-铈合金的腐蚀	372
§ 4.3 双相不锈钢的耐蚀性	310		
§ 5 沉淀硬化不锈钢(PH 不锈钢)	311		
§ 5.1 发展简况	311		
§ 5.2 特征和用途	311		
§ 5.3 耐蚀性	313		
§ 6 铁镍基和镍基耐蚀合金	316		
§ 6.1 铁-镍基耐蚀合金	316		
§ 6.2 镍基耐蚀合金	317		
参考文献	321		

§ 2.3 镁-铝-锌系合金的腐蚀	372	§ 3.2 铂及其合金的高温耐蚀性能	408
§ 2.4 镁-锌-锆合金	373	§ 4 钽	410
§ 3 铜及铜合金	374	参考文献	410
§ 3.1 铜及铜合金概述	374	第二十四章 非晶态合金	411
§ 3.2 铜的耐蚀性能	375	§ 1 非晶态合金的制备方法	411
§ 3.3 气体和大气腐蚀及黄铜的应力腐蚀 断裂	375	§ 1.1 气相沉积法	412
§ 3.4 土壤腐蚀	376	§ 1.2 激光表层熔化法	412
§ 3.5 天然水腐蚀和铜合金冷凝管	376	§ 1.3 离子注入法	412
§ 3.6 在酸和碱等化学环境中腐蚀	378	§ 1.4 化学沉积法	412
§ 4 锌及锌合金	379	§ 1.5 电沉积法	412
§ 4.1 锌的耐蚀性能	379	§ 2 非晶态合金的耐蚀性能	413
§ 4.2 锌牺牲阳极	380	§ 2.1 耐均匀腐蚀与局部腐蚀性能	413
§ 5 铅及铅合金	380	§ 2.2 类金属元素对非晶态合金耐蚀性能 的影响	414
§ 5.1 铅的级别和铅合金	380	§ 2.3 金属元素对铁基非晶态合金耐蚀性 的影响	415
§ 5.2 铅的耐蚀性能	381	§ 2.4 其他合金体系的耐蚀性能	417
§ 6 锡及锡合金	382	§ 2.5 非晶态合金的耐蚀机理	418
参考文献	383	§ 2.6 应力腐蚀开裂	421
第二十二章 稀有金属及合金	385	参考文献	422
§ 1 钛及钛合金	385	第四篇 腐蚀数据	423
§ 1.1 钛的耐蚀性能	385	第二十五章 主要金属材料耐蚀性能数据	424
§ 1.2 钛的几种局部腐蚀形式	387	§ 1 引言	424
§ 1.3 耐蚀钛合金	388	§ 1.1 腐蚀介质	424
§ 2 钆及锆合金	389	§ 1.2 腐蚀速度	424
§ 2.1 锆的级别和物理性质	390	§ 1.3 金属材料	425
§ 2.2 锆的耐蚀性能	391	§ 2 耐蚀性能数据表	427
§ 2.3 锆的氢吸收和焊区腐蚀	392	§ 3 部分国产材料腐蚀数据	488
§ 3 钇及钽合金	392	第二十六章 主要金属材料等腐蚀图	498
§ 3.1 钇的耐蚀性能	393	§ 1 引言	498
§ 3.2 钇的工业应用及钽合金	393	§ 2 氢氟酸(HF)	498
§ 4 钮及铌合金	394	§ 3 盐酸(HCl)	507
§ 4.1 钮的耐蚀性能	394	§ 4 硝酸(HNO ₃)	514
§ 4.2 钮的工业应用及铌合金	396	§ 5 磷酸(H ₃ PO ₄)	520
§ 5 钼及钼合金	396	§ 6 硫酸(H ₂ SO ₄)	526
§ 5.1 钼的耐蚀性能	396	§ 7 氢氧化钠(NaOH)	541
§ 5.2 钼的工业应用及钼合金	398	§ 8 蚊酸(HCOOH)	542
§ 6 钼	398	§ 9 醋酸(CH ₃ COOH)	546
参考文献	399	§ 10 酒石酸(C ₄ H ₆ O ₆)	550
第二十三章 贵金属及其合金	401	§ 11 草酸(C ₂ H ₂ O ₄)	551
§ 1 金	401	§ 12 钢在氢中的使用极限	552
§ 1.1 金在各种介质中的耐蚀性能	402	参考文献	556
§ 1.2 金合金的耐蚀性能	403	附录 I 电位-pH平衡图	557
§ 2 银	404	附录 II 本手册统一使用的名词和符号	573
§ 2.1 银的耐蚀性能	404	附录 III 有关腐蚀术语中、英文名词对照	
§ 2.2 银合金的耐蚀性能	405	表	575
§ 3 铂	407		
§ 3.1 铂在各种介质中的耐蚀性能	407		

6 目 录

总 论

一、金属腐蚀定义

金属和它所处的环境介质之间发生化学或电化学作用而引起的变质和破坏称为金属腐蚀，其中也包括上述因素与机械因素或生物因素的共同作用。某些物理作用（例如金属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。腐蚀的定义可以扩展到非金属材料^[1]。关于腐蚀和金属腐蚀还有其他形式的定义^[2~6]。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^[1,5]。“生锈”专指钢铁和铁基合金腐蚀而言，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“生锈”，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” $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 。

二、腐蚀科学在国民经济中的地位

随着工业与科学技术的发展，腐蚀科学在国民经济中所占地位越来越重要。腐蚀在现代工业中常是一种极重要的破坏因素，它给人类带来巨大的经济损失和社会危害。据一些工业发达国家的统计，每年由于腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的1~4%。如美国1975年的年腐蚀损失为700亿美元，约相当于美国当年国民生产总值的4%^[7]；而美国全年由于水灾、火灾、地震和飓风等所造成的损失，据估算也不过123亿美元。因此，腐蚀破坏造成的经济损失遥遥领先于各种自然灾害。我国目前尚未作详细调查，但估计每年由于腐蚀所造成的损失也是相当严重的。如果按通常的估计，世界上有十分之一的金属材料被腐蚀而无法收回，按照我国目前钢的年产量，则我国每年腐蚀掉的钢材即达400万吨左右。

腐蚀造成的经济损失可分为直接损失和间接损失两类。直接损失包括：更换已被腐蚀的设备装置和构件，为防止腐蚀而重复进行的例行涂漆，施加阴极保护，向水中添加缓蚀剂，采用耐蚀合金代替碳钢，钢件镀锌、锡、镍等以及仓库干燥脱湿处理等的费用；间接损失包括：设备停车的利润损失，腐蚀泄漏引起的产品流失，腐蚀产物积累或腐蚀破损引起的效能降低，腐蚀产物导致的产品污染等。间接损失远比直接损失为大，例如电厂锅炉的一根换热器管子只值几百元，但由于腐蚀穿孔可能引起爆炸、导致停电、进而使得大片工厂停工，其间接损失是极其严重而且是很难估计的。

除了腐蚀引起的严重经济损失外，还必须考虑到腐蚀带来的安全性问题和资源保护问题。安全性主要指人身安全，例如由于关键部件突然发生腐蚀断裂而引起飞机、火车、轮船失事以及化工设备破损或爆炸，这些都可能严重危及人身安全。地球上的有限自然资源日渐枯竭，严重威胁着地球居民的繁衍生息，腐蚀实际上是对自然资源的极大浪费，只有采用适当的腐蚀控制技术才能合理地有效利用自然资源。由于腐蚀引起的环境污染则与经济

性、安全性和资源保护三者都密切相关。

三、腐蚀科学的发展

腐蚀与防护是一门融合了多种学科的新兴边缘学科，它的理论和实践与金属学、化学、电化学、物理学、工程力学、生物学和医学等密切相关。近数十年来，它的发展与成就是相当引人注目的。

“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的”^[8]。人类差不多在使用材料的同时就开始了对腐蚀和腐蚀控制技术的观察和研究。我们的祖先早就对腐蚀科学作出了卓越的贡献。春秋战国时期的武器，秦始皇时代的青铜箭和大量箭簇，有的至今毫无锈蚀。经鉴定，青铜箭簇表面有一层致密的黑色氧化层（有的表层甚至含铬高达2%），这层表面保护层显然具有良好的防腐蚀作用，这是中国文明史上的一个奇迹。闻名世界的中国真漆早在三千多年前的商朝就已得到广泛的应用。

但是，深入而系统地开展腐蚀研究，那还是从20世纪初开始的。那一时期化学工业的迅速发展推动了不锈钢和耐蚀合金的研究及应用。1903年，惠特尼（W. R. Whitney）首先指出，铁在水中的腐蚀与电流流动有关，即腐蚀的本质是电化学的^[9]。伊文思（U. R. Evans）和霍尔（T. P. Hoar）于1932年用实验证明了金属表面存在着腐蚀电池，其阳极区和阴极区之间流过的电量与金属失重直接相关^[10]。1938年，瓦格纳（C. Wagner）和屈拉德（W. Traud）对同一金属表面发生一对以上共轭反应的情况提出了混合电位的概念^[11]。同年，布拜（M. Pourbaix）计算和绘制了电位-pH图^[12]。1957年，斯特恩（M. Stern）和盖里（A. L. Geary）提出了线性极化技术^[13]。许多著名的腐蚀科学家及工程师提出并用实验证明了点蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀等各种类型的局部腐蚀机理，探索其发生原因和发展规律，进而提出了相应的腐蚀控制措施，同时为此而发展了各种腐蚀研究方法。在这一时期内，一系列重要而杰出的研究成果奠定了腐蚀科学的基本理论，相应地也发展出一系列有效的腐蚀控制技术。正是工业和科学技术的发展促进了现代腐蚀科学理论的形成与发展。反之，如果没有腐蚀研究的进展和腐蚀控制的成功，许多重要工业是不可能发展到今天这个水平的^[14]。

腐蚀与腐蚀控制和国民经济的发展密切相关，先进工业国家都很重视这一学科的发展。新中国成立后，早在50年代初我国政府就开始着手解决某些腐蚀问题，多年来取得了一定的成就。为了加强腐蚀科学技术力量，更好更多地解决国民经济中的重大腐蚀问题，国家科委于1960年确认腐蚀科学是一门独立的学科，并成立了学科组。1965年中国科协正式批准成立中国腐蚀与防护学会筹备委员会。1979年11月正式成立了中国腐蚀与防护学会。

除了有关腐蚀科学的一些专业书籍外，我国目前有三本主要的腐蚀科学技术期刊，即学会机关刊物《中国腐蚀与防护学报》、机械工业部的《材料保护》和上海腐蚀科学技术学会的《腐蚀与防护》，此外还有许多分支专业的刊物。

四、腐蚀科学的任务

金属腐蚀与防护这一学科包括两方面的研究内容：(1)研究金属腐蚀过程的基本规律及

其作用机理; (2)发展腐蚀控制技术及其实际应用。

基本理论研究是腐蚀科学发展的基础。腐蚀机理研究与腐蚀控制技术是密切相关的,例如,正因为弄清楚了电化学腐蚀的局部阴极过程和局部阳极过程,才成功地滋生和发展了有效的阴极保护技术和阳极保护技术。广义地说,腐蚀科学也是一门表面科学,金属在环境介质中的表面物理和表面化学的状态及行为决定了腐蚀机理及腐蚀发展规律。金属的表面物理和表面化学研究是腐蚀科学基本理论研究的重要内容。鉴于大多数腐蚀破坏事故是由于局部腐蚀引起的,所以理论研究应以局部腐蚀为重点,如应力腐蚀断裂、腐蚀疲劳、点蚀、氢损伤及焊缝腐蚀等。

腐蚀科学是一门应用科学,腐蚀研究的目的最终要为腐蚀控制服务。腐蚀控制方法一般包括:防蚀设计,合理选材,表面保护,环境处理,电化学保护,以及设备腐蚀监控等。应当把现有的腐蚀控制技术尽快地推广应用到有关工业上去,同时也要努力发展新的腐蚀控制技术。对于大型工业设施除了必须联合考虑通常的几项腐蚀控制技术外,还应对腐蚀状态进行设备检测和监控,这对于实现自动化的工艺流程,以及保证设备能长期连续地安全工作将会有很显著的经济意义。

腐蚀科学也是一门实验科学,要在基本理论研究方面获得突破和在腐蚀控制技术方面获得成功,必须重视腐蚀科学的研究方法和实验技术。每一种腐蚀研究方法都有它自己固有的理论基础,也需要有相应的实验仪器和装置。没有正确的研究方法和良好的实验手段,任何理论设想或腐蚀控制技术都是难以实现的。

我们还应当不断积累腐蚀的基本数据。无论是大气、海洋、土壤和工业介质条件下的各种腐蚀试验,还是应力腐蚀、点腐蚀和电偶腐蚀等类型的局部腐蚀试验,包括对实物应用的耐蚀性能考察,国内外经过多年的工作已积累了不少数据,以后还将获得更多的数据。这些数据对于深入研究腐蚀机理、长期跟踪腐蚀规律、发展新型耐蚀合金、确定腐蚀控制技术以及为工程设计选材等都是很重要的。

腐蚀问题遍及各行各业,有许多腐蚀问题只要有关技术人员能掌握它的基本原理和方法,便可因地制宜地及时予以解决。所以,高等院校中除了设置腐蚀专业外,其他专业也应适当开设一些腐蚀课程,使未来的各类工程技术人员都能掌握一些腐蚀科学方面的知识。但是,更大量的腐蚀问题是在生产现场发生的,工程设计、施工、技术管理和现场操作方面的有关人员如果掌握了适当的腐蚀原理和腐蚀控制知识,就可以避免许多不必要的腐蚀问题,而这些本来不应该发生的问题今天仍然在经常出现。因此,普及腐蚀科学知识,加强技术咨询,提供必要的参考资料和工具书是实现腐蚀控制的一项基本而长远的措施。

(张文奇)

参 考 文 献

- [1] M. G. 方坦纳, N. D. 格林,《腐蚀工程》(左景伊译),化学工业出版社,北京,1982年, p. 1~2.
- [2] Webster's Third New International Dictionary, G and C Merriam Co. Springfield, Mass., 1966, p. 512.
- [3] H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, 2nd Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1971, p. 1~5.
- [4] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Zweite Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1979, p. 1~4.
- [5] 奥田聰,《防食技術ハンドブック》,化学工業社,東京,1972, p. 1~2.
- [6] High P. Godard, Materials Performance, Vol. 21, No. 3, 7(1982).

- [7] Elio Passaglia, Corrosion, Vol. 35, No. 3, i~ii(1979).
- [8] 恩格斯,《自然辩证法》,人民出版社,北京,1971年, p. 162.
- [9] W. R. Whitney, J. Am. Chem. Soc., Vol. 25, p. 394(1903).
- [10] U. E. Evans and T. P. Hoar, Proc. Roy. Soc., Vol. A137, p. 343(1932).
- [11] C. Wagner and W. Traud, Z. Electrochem., Band 44, p. 391(1938).
- [12] M. Pourbaix, thesis, Delft and Brussels, 1945.
- [13] M. Stern and A. L. Geary, J. Electrochem. Soc., Vol. 104, No. 1, 56~63(1957).

第一篇

金属腐蚀与氧化原理

第一章 金属氧化理论

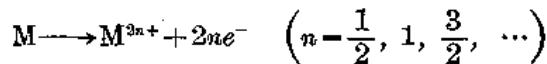
§ 1 金属氧化热力学

§ 1.1 定义

金属的氧化有狭义的和广义的两种含义，狭义的氧化是指金属和环境介质中的氧化合而生成金属氧化物，可以用下面的反应式来表示：



在这一反应中，金属原子失去电子变为金属离子从而其正原子价升高，



同时，氧原子获得电子成为氧离子 $nO + 2ne^- \longrightarrow nO^{2-}$ 而 $M^{2n+} + nO^{2-} \longrightarrow MO_n$

实际上能获取电子的并不一定是氧，也可以是硫、卤族元素或其他可以接受电子的原子或原子团。因此广义的氧化其反应产物不一定是氧化物，也可以是硫化物、卤化物、氢氧化物或其他化合物。本章的讨论将以狭义的氧化为主。

金属的氧化是金属腐蚀的一种形式。它的一个特点是腐蚀产物生成在金属与介质相接触的表面。腐蚀过程的继续进行有赖于金属和介质（例如氧）通过腐蚀产物膜的接触。有人称这种腐蚀为“干腐蚀”以区别于大气、水溶液、土壤等电解质中的“湿腐蚀”。也有人称前者为“化学腐蚀”而称后者为“电化学腐蚀”。但是由于氧化物、硫化物等腐蚀产物也是固态电解质，而且通过这些腐蚀产物迁移的还是金属离子和氧（或硫、卤素）离子而不是它们的原子，因此后面这一区分并非十分确切。

§ 1.2 氧化热力学

标准生成自由能与氧化反应温度及氧化分压的关系。我们可以用经典热力学的计算来决定氧化反应发生的温度和相应的氧分压。假定氧化的反应式为



这一反应的吉氏自由能变化 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{MO_n}}{a_M \cdot a_{O_2}^{n/2}} \quad (1-3)$$

而

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{MO_n}^\circ - \Delta G_M^\circ - \frac{n}{2} \Delta G_{O_2}^\circ \quad (1-4)$$

上式中的 α 为活度, ΔG° 为氧化物标准生成自由能。

如 $\Delta G < 0$, 则氧化反应将自发进行, 如 $\Delta G > 0$, 则氧化物将分解为金属和氧, 当平衡建立时, $\Delta G = 0$, 这时方程式(1-3)变为

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{\alpha_{\text{Mo}_n}}{\alpha_M \cdot \alpha_{O_2}^{n/2}} \quad (1-5)$$

方程式(1-4)变化

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{Mo}_n}^\circ = -RT \ln \frac{\alpha_{\text{Mo}_n}}{\alpha_M \cdot \alpha_{O_2}^{n/2}} \quad (1-6)$$

方程式(1-5)和(1-6)说明金属与氧化物都处于稳定的平衡状态, 亦即金属表面上氧化物刚开始生成的状态。因为纯固态物质的活度为 1, 又因在低压和高温下, 氧的活度 α 近似其分压 P_O , 故此方程式(1-6)可以进一步简化如下:

$$\Delta G_{\text{Mo}_n}^\circ = \frac{n}{2} RT \ln P_O \quad (1-7)$$

因此, 只要知道任何给定温度下的氧化物标准生成自由能, 我们便可算出氧化物分解压亦即发生氧化所需的氧压力。

§ 1.3 $\Delta G^\circ-T$ 图

金属氧化物的标准生成自由能数据已有人汇编列表, 可以从一些物理化学手册中查得。理查森 (F. D. Richardson) 和杰弗斯 (J. H. E. Jeffes) 将氧化物的生成自由能绘制成温度的函数图, 并附加平衡氧压和 CO/CO_2 、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的辅助坐标^[12], 为了便于读者查阅, 今将理查森和杰弗斯的 $\Delta G^\circ \sim T$ 图绘制于图 1-1。

从图 1-1 可以直接找出任一温度下各种金属氧化物的标准自由能 ΔG° , ΔG° 值愈负, 则这一金属的氧化物愈稳定, 也就是说这一金属还原夺取氧的能力愈强。

从平衡氧压的辅助坐标可以直接读出给定温度下金属氧化物的平衡氧压(即分解压), 读法是从最左边竖线上的 O 点至所涉及的反应线上给定温度的交点相联作直线, 延伸到图上最右边的氧压辅助坐标轴, 读出氧的分压, 如果反应涉及 CO 和 CO_2 或 H_2 和 H_2O 时, 可以分别从 O 点和 H 点作线交到相应的 CO/CO_2 或 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 辅助坐标, 即可读出相应的 CO/CO_2 和 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比。

例如, 要判断 Cu_2O 在 900°C 的空气中是否会分解? 在 900°C 时被 CO 和 H_2 还原的条件如何? 都可以从图 1-1 中获得解答。如果从图 1-1 中的 O 点通过 $4 \text{ Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Cu}_2\text{O}$ 与 900°C 的交点画直线, 与氧压辅助坐标交于 $P_O = 10^{-8.2}$ 处, 说明当 $P_O > 10^{-8.2}$ 大气压 [1 大气压 (atm) = 101325 Pa] 时, 上述反应会自发向右进行, 空气中的氧分压约为 0.2 大气压, 远远大于这一温度下 Cu_2O 的分解压, 故 Cu_2O 不会分解。又分别于 C 及 H 点以上画线, 与 CO/CO_2 及 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 辅助坐标均交于比值为 $1/10^4$ 处, 也就是说 $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1/10000$, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/10000$, 如果 $\text{CO}/\text{CO}_2 > 1/10000$, $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} > 1/10000$, 则 Cu_2O 会被还原, 反之则 Cu 被氧化为 Cu_2O 。

应该说明, 热力学数据只能回答反应是否可能发生, 而不能回答反应的速率问题, 后者属于动力学的范畴, 将于 § 3 中讨论。