

内 容 简 介

材料腐蚀给国民经济带来的损失约占国民经济总产值的 2%~4%。材料腐蚀可能给社会带来无法挽回的损失,有些甚至是灾难性的。材料腐蚀与控制学科和化学、电化学、力学、材料学、物理学、生物学等学科密切相关,因此,它也是材料科学与工程领域重要的专业基础之一。

本书系统地阐述了材料腐蚀与控制及材料腐蚀经济学领域的基本概念、基本原理,以及材料腐蚀对环境的影响等,结合科技发展的最新动态与方向,重点论述了当前一些重要的高科技领域,如宇航、核反应堆、能源及石油工业、生物、电子等,就其所用材料的基本腐蚀问题进行了讲解。

本书可作为高等院校材料类专业的本科生、研究生教材,还可用作相关领域工程技术人员、科研人员及管理人员的参考书。

版权所有,翻印必究。举报电话:010-62782989 13901104297 13801310933

图书在版编目(CIP)数据

材料腐蚀与控制/白新德主编. —北京:清华大学出版社,2005.1

(材料科学与工程系列)

ISBN 7-302-09317-2

I. 材… II. 白… III. ①工程材料—腐蚀②工程材料—防腐 IV. TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 087411 号

出 版 者:清华大学出版社

<http://www.tup.com.cn>

社 总 机:010-62770175

地 址:北京清华大学学研大厦

邮 编:100084

客户服务:010-62776969

组稿编辑:宋成斌

文稿编辑:李艳青

封面设计:

印 刷 者:

装 订 者:

发 行 者:新华书店总店北京发行所

开 本:172×246 印张:34.75 字数:659 千字

版 次:2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-09317-2/TG·12

印 数:1~ 000

定 价:

本书如存在文字不清、漏印以及缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770175-3103 或(010)62795704

序

材料腐蚀是一个很重要、很巨大又很复杂的领域。之所以重要是因为腐蚀给一个国家和社会带来的损失是惊人的,之所以巨大是因为它几乎无所不在。至于它的复杂性也不难想像,因为材料本身已经是一个很复杂的体系,再加上材料所服役的环境又是各种各样的,于是材料在不同环境下的反应就千差万别了。2003年10月,中国的第一个水电站——云南省石龙坝水电厂面对垮坝的威胁,不得不宣布停产。九十年来,该水电站运转正常,在中国水电史上具有开端和文物的意义。但近几年来,河水污染严重,pH值竟达到3.25,呈高度酸性,不但发电设备多次受到腐蚀损坏,而且水工建筑也腐蚀严重,石块表层出现脱落,致使它时刻面临垮坝的危险。这个例子引发了人们的很多思考和忧虑。

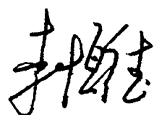
金属腐蚀多年来已成为一门科学,Evans和Uhlig的经典著作启发了很多材料学者对腐蚀的认识。一般来说,大家对量大面广的结构金属材料的腐蚀和防护都有较多的认知。但实际上,高技术、微结构的材料腐蚀问题也很重要。以铝导线为例,一个印制电路板上的铝导线可以在 10^{-2} A的腐蚀电流下工作几百年都没有问题,但同样的腐蚀电流只要几十秒钟就可以使一根直径为 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的导线被破坏。可见封装对于保护微电子器件有多么重要的作用。

随着科学技术现代化的进程,材料的品种越来越多,它们所应用的性能和目标也愈加现代化、小型化和功能化。这使得材料在环境作用下的物化反应也更加多样化,“材料腐蚀”的知识就更为广泛和复杂了。它涉及材料本身的结构、周围的环境、微观机制、测量方法、使用要求、使用寿命等很多问题。

由白新德教授主编、多名专家共同撰写的这本书,在一定程度上触及了这样一个大问题。他们在设计思想上把这个纵横交错的复杂体系理出了一个头绪,涉及不同的材料,包括金属、陶瓷、混凝土、高分子等。书中不仅从电化学、氧化过程等机理上阐明腐蚀,而且还从材料应用的不同领域,如生物医用、宇航、石油天然气、半导体电子设备、核反应堆等,一一加以介绍和讨论。应该说,本书很大的一个特点是内容“全面”,力图 and 材料现代化的应用相联系。全书共有14章,内容相互贯穿,但每一章也可看成是相对独立的,有些偏于基

础,有些偏于论述,因此,不同的读者可以择其所需。

一本书当然有一本书的特点,即使“全”,也不能面面俱到,也不会都具有足够的深度,本书也不例外。但作者们的思路和努力都是值得称许的。



2003 年 11 月 17 日

前言

当今世界上,无论哪一个发达国家,材料腐蚀给国民经济带来的损失都约占该国国民经济总产值的 $2\%\sim 4\%$ 。仅就钢铁腐蚀而言,据统计全世界每年因腐蚀报废的钢铁相当于钢铁年产量的 30% ,其中 $2/3$ 有可能回炉再生,但仍有 10% 的钢铁由于腐蚀而无法利用。此外,随着工业的高速发展及使用环境的苛刻,材料腐蚀还加剧了人类生存环境的不断恶化,影响社会的可持续发展,有的甚至危及到人们的财产与生命安全,更不用说飞机失事、钢桥断裂、核电站泄漏等恶性事故中,腐蚀给社会带来的无法挽回的损失,有些甚至是灾难性的。凡此种种都充分说明了“材料腐蚀与控制”科学在社会生活各个领域的重要作用与地位。

材料腐蚀与控制学科和化学、电化学、力学、材料学、物理学、生物学等学科密切相关。随着“可持续性”发展概念的深入,材料腐蚀与经济、材料腐蚀与环境的密切相关性也日趋突出。毫无疑问,在未来相当长的时间内,材料的“腐蚀与控制”基本原理应该是材料科学与工程领域重要的专业基础之一,是国家相关工作人员和管理干部应该了解并初步掌握的不可缺少的基本知识。

本书是作者在清华大学等单位长期授课及在相关领域和单位进行科研、攻关所得经验与心血的总结,较为系统地阐述了材料腐蚀与控制、材料腐蚀经济学领域的基本概念和基本原理等。此外,作者还结合科技发展的最新动态与方向,重点论述了当前一些重要的高科技领域(如宇航、核反应堆、能源及石油工业、生物、电子等)的材料腐蚀问题。

本书除了可供材料类专业的学生作为教材外,还可用作材料相关领域工程技术人员、科研人员及管理干部的参考书。

本书第1~5,8章由清华大学白新德、陈鹤鸣、郭丹编写,第6,7,9章及10.5节由清华大学孙忠智编写,第12章由中国原子能研究院许维钧和白新德编写,第10章由中国原子能研究院胡石林编写,第11,13章由北京科技大学路民旭编写,第14章由湖南大学陈范才和中国原子能研究院胡石林编写。许维钧教授对本书进行认真的审定,并提出了许多宝贵意见,北京大学人民医院的王永光博士审定了第8章。白新德、孙忠智对全书进行了统稿。

本书得到了清华大学教务处“985”资金的资助及清华大学出版社的支持和

帮助。中国工程院院士李恒德先生专门为本书作序并提出了宝贵的意见。藉此机会,作者向他们一并表示最衷心的感谢!

此外,本书在编写过程中得到了清华大学博士研究生彭德全、陈小文、张岱岚、周庆刚、林伟等的大力帮助,在此对他们表示谢意。

由于水平有限,书中难免存在疏漏和不足之处,敬请广大读者给予批评指正。

作 者

2003 年 6 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 材料腐蚀的分类	2
1.3 材料腐蚀试验方法的分类及其结果评定	9
参考文献	10
第 2 章 材料腐蚀的危害	11
2.1 材料腐蚀对国民经济的影响	11
2.2 材料腐蚀对主要工业领域的危害	13
2.3 材料生产、腐蚀与环境污染的相互影响	25
参考文献	28
第 3 章 电化学腐蚀	29
3.1 电化学腐蚀	29
3.2 电化学腐蚀热力学倾向	30
3.3 电化学腐蚀过程动力学	57
3.4 电化学动力学方程及电化学腐蚀速率	67
3.5 去极化作用与析氢腐蚀、吸氧腐蚀	70
3.6 金属的钝化	81
参考文献	95
第 4 章 局部腐蚀	96
4.1 点腐蚀	96
4.2 应力腐蚀破坏	100
4.3 氢腐蚀失效(氢脆)	113
4.4 腐蚀疲劳	116
4.5 晶间腐蚀	117
4.6 缝隙腐蚀	122

材料腐蚀与控制

4.7 丝状腐蚀	126
4.8 电偶腐蚀	127
4.9 磨损腐蚀	130
4.10 物理溶解腐蚀	131
参考文献	131

第 5 章 化学腐蚀

5.1 金属氧化的热力学可能性	133
5.2 金属表面膜的概念	139
5.3 生成保护性氧化物膜的必要条件	139
5.4 金属氧化物膜的生长规律	143
5.5 金属氧化物膜的形成过程	148
5.6 离子晶体缺陷	150
5.7 高温金属氧化理论	155
5.8 低温金属氧化理论	158
5.9 影响金属在气体中的腐蚀速率的因素	158
参考文献	167

第 6 章 非金属材料的腐蚀

6.1 无机非金属材料的腐蚀	169
6.2 高分子材料的腐蚀	177
6.3 复合材料的腐蚀	199
参考文献	209

第 7 章 自然环境中的腐蚀

7.1 大气腐蚀	210
7.2 海洋腐蚀	220
7.3 陆地腐蚀	233
参考文献	239

第 8 章 生物体、微生物与材料的相容性

8.1 引言	241
8.2 生物材料的分类及特点	242
8.3 生物医用金属材料	243

8.4	无机生物医用材料	243
8.5	生物医用高分子材料	244
8.6	杂化生物医用材料	245
8.7	生物环境及其对材料的影响	246
8.8	生物材料的腐蚀与杀菌	249
8.9	生物医用材料的消毒与灭菌	257
8.10	灭菌技术的进展	263
8.11	微生物腐蚀	265
	参考文献	268
第 9 章	宇航条件下材料的失效	269
9.1	宇航工业应用的材料	269
9.2	宇航过程中材料所经历的空间环境	277
9.3	宇航环境中材料的失效	284
	参考文献	295
第 10 章	核反应堆材料腐蚀	297
10.1	核燃料的腐蚀	297
10.2	包壳材料的腐蚀	300
10.3	核电站蒸汽发生器的腐蚀	320
10.4	液态金属腐蚀	331
10.5	核材料在气冷堆中的腐蚀	339
	参考文献	350
第 11 章	石油天然气生产中的腐蚀与控制	352
11.1	石油采输工业中的腐蚀特点	353
11.2	石油采输工业中的主要防腐技术	375
11.3	石油采输工业中腐蚀科学技术的典型应用实例	388
11.4	石油采输工业中腐蚀科学技术的发展动向	395
11.5	炼油设备的腐蚀环境和腐蚀特性	401
11.6	炼厂典型设备的腐蚀与防护	403
11.7	炼厂设备腐蚀的研究趋势与进展	407
	参考文献	412

第 12 章 半导体材料及电子设备腐蚀	413
12.1 半导体材料	413
12.2 电子设备常用金属及有机材料的腐蚀与控制	422
12.3 器件与封装中电解质膜与有害杂质	425
12.4 金属化层和系统的腐蚀与失效	427
12.5 键合系统腐蚀与失效	432
12.6 芯片焊接的失效机理	434
12.7 封装系统的失效	435
12.8 管腿锈蚀、断裂引起的失效	439
12.9 快速腐蚀试验方法	441
参考文献	442
第 13 章 材料腐蚀经济学概论	443
13.1 材料腐蚀经济学的意义及用途	443
13.2 材料腐蚀经济分析的基本要素	446
13.3 材料腐蚀经济分析中的时间因素	450
13.4 材料腐蚀经济分析的基本方法	466
13.5 设备腐蚀的经济寿命确定	476
13.6 材料腐蚀风险评估的概念和方法简介	480
参考文献	482
第 14 章 材料腐蚀控制原理	483
14.1 材料腐蚀控制与防护方法分类	483
14.2 防腐蚀设计	484
14.3 电化学保护	491
14.4 缓蚀剂技术	501
14.5 金属覆盖层技术	510
14.6 非金属覆盖层技术	522
14.7 化学转化膜技术	532
参考文献	538
附录 复利因子数值表	540

第 1 章 绪 论

1.1 引言

“腐蚀”这一术语起源于拉丁文 *correre*, 意即“损坏”、“腐烂”。约在 20 世纪 60 年代前材料腐蚀的定义只局限于金属。随着科学技术的不断进步, 非金属材料(特别是合成材料、复合材料等)在工农业、国防、宇航业等尤其是在许多高科技领域中, 日益得到广泛的应用。由于这些材料的工作、使用环境苛刻, 同样出现了许多腐蚀现象及问题, 有些甚至相当严重, 因而“腐蚀”的概念逐步涉及整个材料领域。

本章着重就材料腐蚀有关的基本概念、意义、学科发展、腐蚀分类、主要评价方法等加以概述。

“材料腐蚀”至今还没有一个完整和统一的定义, 目前只是由金属腐蚀的概念引申和扩展而来。在工业不发达的时代, 金属使用的环境条件不甚苛刻, 往往是处于相对低温、低压的介质环境中, 金属腐蚀及失效比较突出, 而非金属材料在上述环境中这一矛盾并不突出。但是近几十年由于金属之外的材料、新材料、合成材料、多层复合材料的大量使用及其使用的环境苛刻, 使材料腐蚀、失效对社会可持续发展的影响日益突出, 其腐蚀学科及技术也得到了不断扩展和完善, 越来越受到社会和国家的重视。

通常认为, “材料腐蚀”是指材料在使用环境中, 由于它们之间所产生的化学或电化学反应, 或者物理溶解作用而引起的损坏或变质; 也有人认为腐蚀是由于材料在环境中, 在其表面或界面上进行的化学或电化学生多相反应, 使材料转变为氧化状态或其他状态。

总之, 材料腐蚀是一种自发现象。从热力学的观点来看, 腐蚀过程是体系自由能降低的过程。非金属材料腐蚀情况各不相同, 尚无统一的说法。例如, 高分子材料腐蚀属于材料老化过程。

各工业发达国家都十分重视材料腐蚀科学的研究工作。这些国家均建立了几个到几十个从事腐蚀的研究机构, 主要分布在高等院校、专门的研究机构以及产业部门; 组织和建立了庞大的腐蚀研究队伍, 如美国全国腐蚀工程师协会

(NACE), 会员达 1 万余人以上, 每年用于防腐蚀方面的投资在几十亿美元以上。据估计, 全世界每年用于防腐蚀的投资在 150 亿美元以上。国际上颇有影响的腐蚀研究机构与学术团体有英国曼彻斯特理工学院防腐中心、比利时腐蚀研究中心(CEBELOR)、丹麦腐蚀研究中心、瑞典科学院腐蚀研究所、前苏联科学院物理化学研究所等。英国成立了英国腐蚀工程师协会(BACE), 日本成立了日本腐蚀工程师协会(JSOE)、日本防锈协会(JACC), 欧洲几国还成立了欧洲腐蚀联合会(EFC)等。国际上还定期召开国际金属腐蚀会议, 自 1960 年以来, 每三年举行一次。

我国的腐蚀与防护研究工作及学科, 几十年来不断发展壮大。在高等院校、中国科学院、工业生产基地设立了相关专业和研究所, 培养了一批教授、高级研究人才、工程师和专业施工队伍, 完成了许多重大攻关课题, 保证了我国国防、工业、农业、宇航业、核工业、水利等重大工程及高技术工程的建造质量和安全, 建立了从事腐蚀与防护的专业研究机构和学会组织。例如, 我国长期的腐蚀科学研究的成果与数据为宝钢、三峡工程建造提供了宝贵的资料, 为我国石油工业的发展发挥了重要作用。我国在材料腐蚀领域取得的成果得到了世界上同行的认可, 相关机构决定, 2005 年第十六届国际腐蚀会议将在中国北京举行。

此外, 国内外还出版了各种腐蚀与防护的期刊。美国全国工程师协会出版的主要刊物有《腐蚀》(Corrosion)、《腐蚀文摘》(Corrosion Abstracts)、《材料性能》(Materials Performance)、《美国电化学学会会志》(Journal of the Electrochemical society)和《金属氧化》(Oxidation of Metals)等。英国出版的主要刊物有《腐蚀科学》(Corrosion Science)、《英国腐蚀杂志》(British Corrosion Journal)、《腐蚀的防止与控制》(Corrosion Prevention and Control)和《防腐蚀》(Anti-Corrosion)等。联邦德国腐蚀协会等合编的《工业材料与腐蚀》(Werk und Korrosion), 日本出版的主要刊物有《防锈技术和防锈管理》等。我国也先后出版了多种相关的学术刊物, 如《材料保护》、《中国腐蚀与防护学报》等。这些刊物都及时报道了相关的研究成果、学术理论、工程应用等。

随着高科技和生产发展的需要, 国内外的技术协作、学术交流活动日益增多, 极大地促进了材料腐蚀科学的发展。此外, 随着人类对生存环境的重视及腐蚀产物对环境恶化的加速, 必将促进新的交叉学科的形成。

1.2 材料腐蚀的分类

材料发生腐蚀的规律及特点受到多方面因素的影响, 例如, 材料的化学成分、组织结构、表面状态及环境介质的组成、浓度、温度、pH 值、压力等, 因而产生腐蚀的机制往往会涉及化学、电化学、生物电化学、物理学、物理化学、力学、表

面科学、射线与材料相互作用等学科。人们为了从不同方面揭示腐蚀的特点及规律,提出了不同的分类方法,至今尚未统一,以下仅以常规金属腐蚀出现的腐蚀特点及分类方法加以概述,其中有些可以扩展到金属之外的其他材料,如非金属材料腐蚀,在第6章详细介绍。

1.2.1 腐蚀形态分类法

材料腐蚀通常是从其表面开始,然后逐渐往内部发展,使材料的外形或内部结构遭到破坏。就金属而言,其腐蚀形态是研究腐蚀时首先观察到的一些现象。因此,根据金属腐蚀破坏形态的基本特征,可将金属腐蚀分为全面腐蚀、局部腐蚀和应力与环境介质共同作用下的腐蚀等。

金属的全面腐蚀与各种局部腐蚀的破坏形态如图1.1所示,其中(a)和(b)为全面性腐蚀,(c)~(i)为局部性腐蚀。

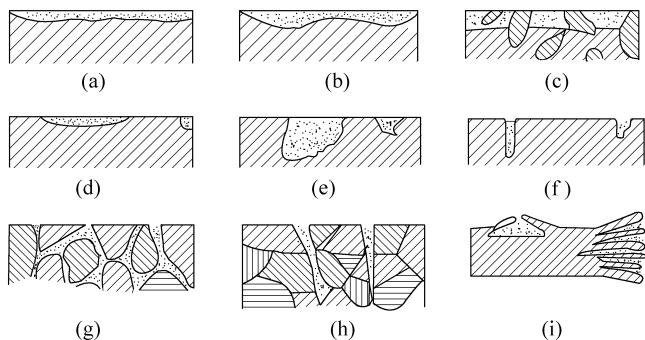


图 1.1 金属腐蚀形态示意图

(a)均匀腐蚀;(b)不均匀腐蚀;(c)选择性腐蚀;(d)斑状腐蚀;(e)溃疡腐蚀;
(f)小孔腐蚀;(g)晶间腐蚀;(h)穿晶腐蚀;(i)表层下腐蚀

1) 全面性腐蚀

全面性腐蚀又称均匀腐蚀,是指腐蚀作用均匀地发生在整个金属表面上,金属表面上各部分的腐蚀速率基本相同,如碳钢在强酸、强碱中发生的腐蚀,钢材在大气中的锈蚀,金属的高温氧化等。

在金属表面上形成的腐蚀可以是均匀的(见图1.1(a)),也可以是不均匀的,当不均匀的腐蚀发展到整个金属的表面时,就会出现全面腐蚀的效果(见图1.1(b)),这两种情况均为全面或均匀腐蚀。

2) 局部性腐蚀

腐蚀主要集中在金属表面一定的区域,而其他部分几乎未被腐蚀,如图1.1(c)~(i)所示。常见的局部性腐蚀包括下列几种类型。

(1) 斑状腐蚀 腐蚀分布在相当广泛的表面积上,但密度不大,如图 1.1(d)所示。

(2) 溃疡腐蚀 也叫脓疮腐蚀,指在有限的面积上集中了较深和较大的损坏部分,如金属在水蒸气中的腐蚀,如图 1.1(e)所示。

(3) 点蚀(孔蚀) 主要集中在某些活性点上,不断向金属内部深处发展。通常其腐蚀深度大于孔径,严重时可使设备或管道穿孔。由于表面上可观察到许多斑点,因此称为点蚀或孔蚀,如图 1.1(f)所示。孔蚀还可以诱发成其他形式的腐蚀,例如应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳等。

(4) 晶间(界)腐蚀 是腐蚀沿晶粒边界作选择性破坏。这种腐蚀首先在晶粒边界上发生,并沿着晶界向纵深发展如图 1.1(g)所示。它是由于一种合金元素在晶粒边界的富集或贫化或者由于晶粒边界存在杂质所引起的。在有拉应力的情况下,这种腐蚀更加危险。如高强度合金及不锈钢就容易产生晶界腐蚀。

(5) 应力腐蚀 在力学和环境因素共同作用下还会产生应力腐蚀。应力腐蚀严重时会导致材料破坏或部件失效。其特征是在大部分表面尚未受到腐蚀时,金属或合金内部已产生一些细小的裂纹。腐蚀介质性质和应力状态不同,裂纹特征会有所不同。在金相显微镜下,显微裂纹呈穿晶、晶界或两者混合形式,如图 1.1(h)所示。裂纹既有主干,也有分支,呈树枝状。裂纹不断扩展,最终导致金属断裂。应力的来源通常是金属经过不正确的热处理、设计装配不合理等。

(6) 表面下腐蚀 腐蚀仍由表面开始,但主要向表面下蔓延。这种腐蚀常会引起金属的肿胀或裂缝,初期不易被发现。用酸溶液对一些质量不好的金属罐料除锈时,有时在表面上会鼓起许多瘤状物,这就是由于表面下腐蚀而引起的,如图 1.1(i)所示。

(7) 电偶腐蚀 是一种普遍存在的引起金属失效的腐蚀形态。将两种不同的金属放在电解质溶液中时,两者存在电位差。其电位差的大小一般与两种金属在电偶序中的相对位置有关。如果把这两种金属连接在一起,它们之间将有电流通过。这时,电位较负的金属的腐蚀速率加快,而较正的金属的腐蚀速率减慢。前者成为腐蚀电池中的阳极,后者为阴极。在这种条件下发生的腐蚀称为电偶腐蚀。

(8) 选择性腐蚀 选择性腐蚀即合金中的某一组分由于腐蚀优先地溶解到电解质溶液中去,从而造成另一组元素富集于金属表面上。它又可细分为组分的选择性腐蚀和组织的选择性腐蚀两种。由于腐蚀使金属固溶体的组分之一优先转入溶液,从而使金属表面逐渐富集了另一组分,这就称为组分的选择性腐蚀。如果发生的是多相合金中任何一相的优先溶解,那就称之为组织的选择性腐蚀。图 1.2 示出铸铁在某些情况下腐蚀造成铁素体的溶解以及碳化物和石墨在表面的积累的选择性腐蚀。灰口铸铁在土壤、矿石、盐水等环境中使用时常发生这种选择性腐蚀。图 1.3 是黄铜发生的选择性腐蚀示意图。

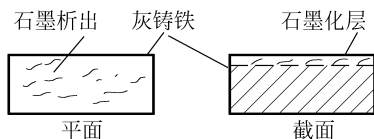


图 1.2 铸铁发生选择性腐蚀的示意图

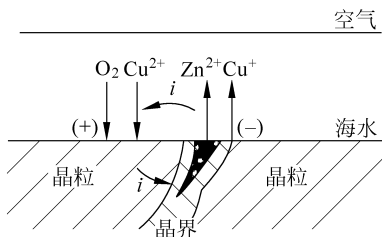


图 1.3 黄铜发生选择性腐蚀的示意图

(9) **浸析腐蚀** 合金中有两种或多种成分明显不同的晶粒(多相合金)时,由于其成分不同的晶粒有不同的电化学电位,因而在某些介质中其腐蚀速率不同,从而引起合金的不均匀析出腐蚀。浸析腐蚀在金属表面产生类似于点蚀和晶间腐蚀的形貌,其分辨要靠对腐蚀产物和腐蚀表面层的化学分析得出结论。浸析情况下,腐蚀产物和表面与基体有显著不同的化学成分。

(10) **腐蚀疲劳** 指金属在循环交变应力作用下产生破裂。图 1.4 为发生腐蚀疲劳的示意图。

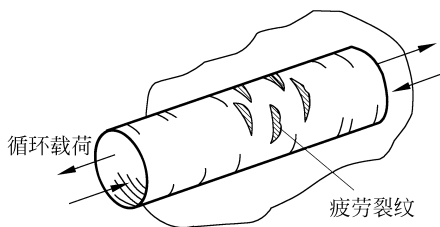


图 1.4 金属发生腐蚀疲劳的示意图

(11) **磨蚀** 是由于腐蚀流体以及金属和流体间的相对运动而共同引起的金属破坏。图 1.5 为发生磨蚀的示意图。

(12) **空泡腐蚀** 是由于真空泡的形成和破坏所产生的空化作用所导致的金属表面的局部破坏。图 1.6 为发生空泡腐蚀的示意图。

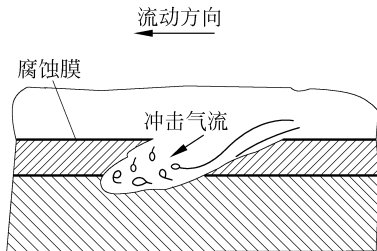


图 1.5 磨蚀的示意图

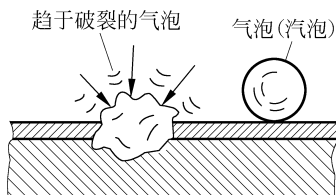


图 1.6 空泡腐蚀的示意图

(13) **微振腐蚀** 是在两种材料界面承受轻微的相对运动或滑动时所发生的腐蚀,典型的相对运动是振动。图 1.7 为发生微振腐蚀的示意图。

(14) **氢损伤** 是一种非常特殊的腐蚀形式,要在非常特殊的条件下才能发生。氢损伤是由于金属表面生成的原子态氢所引起的。图 1.8 为发生氢损伤腐蚀的示意图。只有原子氢可以扩散到金属内部,分子氢没有这样的作用。氢损伤一般分为氢鼓泡、氢脆、脱碳、氢腐蚀和氢致应力腐蚀破裂。

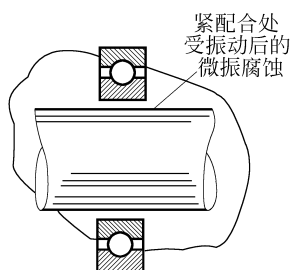


图 1.7 微振腐蚀的示意图

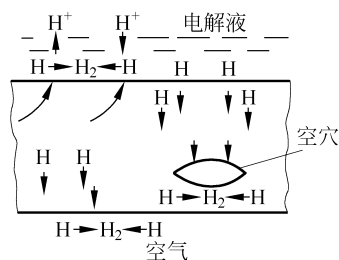
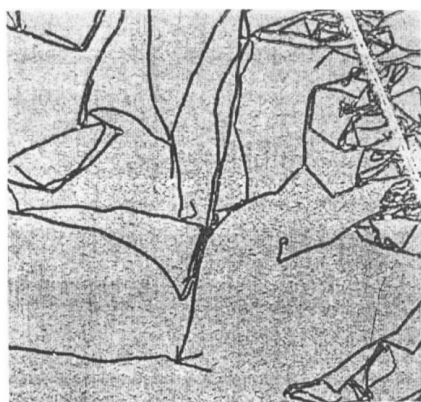


图 1.8 氢损伤腐蚀的示意图

(15) **丝状腐蚀** 腐蚀图案有线状或丝状的外观,是一种相当特殊的局部腐蚀形态。由于在不连续的保护膜下面容易发生这种腐蚀,因此又称为膜下腐蚀。图 1.9 为发生丝状腐蚀的示意图。丝状物具有活性的头部,并留下腐蚀产物尾。腐蚀丝倾向于直线运动,并且不会与其他丝状腐蚀产物相交。



钢的清晰光泽面10×(相对湿度86%, 840h)

图 1.9 丝状腐蚀的示意图

一般说来,虽然在局部性腐蚀情况下金属的腐蚀量比全面性腐蚀情况下小得多,但局部性腐蚀比全面性腐蚀更具危险性。

上述分类方法有助于认识各种腐蚀的现象,但并不直接涉及腐蚀的本质。

1.2.2 腐蚀反应机理分类法

根据腐蚀过程的机理,金属腐蚀可以分为化学、电化学和物理溶解腐蚀三类。具体的金属材料是按哪一机理进行腐蚀,主要取决于金属表面所接触的介质的种类(非电解质溶液、电解质溶液、液态金属等)。详细的分类如图 1.10 所示。

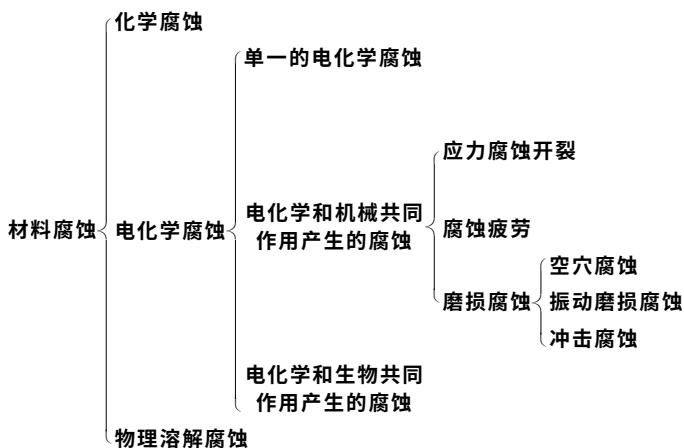


图 1.10 材料腐蚀机理分类简图

(1) 电化学腐蚀 金属和周围介质发生电化学反应而产生的腐蚀。在反应过程中可以有隔离阴极区和阳极区,电子通过金属由阳极区流向阴极区,例如金属在电解液中的腐蚀。电化学腐蚀包括微电池腐蚀和宏观电池腐蚀两种。电化学腐蚀又可分为单一的电化学腐蚀、电化学与机械共同作用产生的腐蚀以及电化学与生物和微生物共同作用产生的腐蚀。单一的电化学腐蚀指金属在电解液中的腐蚀,其过程只存在电化学作用。电化学和机械共同作用产生的腐蚀,是指金属同时受到电化学腐蚀和机械力作用,二者相互促进,加速金属的破坏。这种腐蚀包括应力腐蚀开裂和腐蚀疲劳等。

(2) 化学腐蚀 金属与介质直接进行化学反应而引起的损坏。例如,核反应堆材料在高温气冷堆中发生的高温氧化反应;在有机冷却堆中,材料在有机冷却剂中的腐蚀;含有燃烧的过程如发动机、燃气轮机等受到介质气氛的高温氧化;宇航器升空和重返大气层过程中的材料氧化;枪、炮的管身的烧蚀等,都属于化学腐蚀中的高温腐蚀。

(3) 物理溶解腐蚀 这类“腐蚀”主要是由于金属或材料中的不同组成或相,在不同介质或同一介质或不同的温度区间有不同的溶解度而造成材料中的选择性腐蚀或溶解。如不锈钢在液态金属(液态 K、Na、Li、K-Na 合金等)中,其

合金元素铁、镍、铬的溶解度不同,或钢管中铁在液态金属中不同温区的溶解度不同而导致产生选择性腐蚀,在回路的不同温度区形成质量迁移,即在高温区由于溶解腐蚀导致管壁减薄,在低温区由于溶解度减小使溶解在液体中的某些元素变为过饱和而析出,沉淀于低温区管壁,使流道逐渐变小甚至堵塞,如图 1.11 所示。

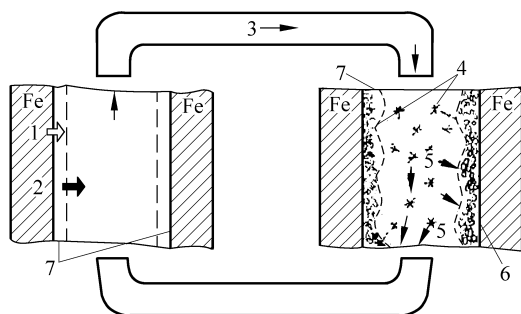


图 1.11 钢管中 Fe 在液体钠中的质量迁移示意图

1—溶解; 2—扩散; 3—溶解的金属的迁移; 4—晶核形成;

5—晶核迁移; 6—晶体成长和沉淀物生成; 7—减薄层

(阶段1~3 在热区发生,阶段 4~6 在冷区发生)

1.2.3 腐蚀的环境分类法

根据产生腐蚀的环境状态,可将腐蚀分为材料在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。自然环境中的腐蚀,如大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀和微生物腐蚀;工业环境中介质的腐蚀,如酸性溶液腐蚀、碱性溶液腐蚀、盐类溶液腐蚀和工业水腐蚀。

此外还可以根据工业中某些特定的条件确定腐蚀类型,如原子能工业中以水为冷却剂的反应堆中的腐蚀称为水冷堆腐蚀,以气体为冷却剂的反应堆中的腐蚀称为气冷堆腐蚀,以液态金属为导热剂的液态金属反应堆中的腐蚀称为液态金属腐蚀等等。

1) 自然环境介质中的腐蚀

(1) 大气腐蚀 指金属在大气环境条件下发生的腐蚀。如金属原材料及其制成品在生产、运输、使用和贮存过程中都会受到大气的作用而发生腐蚀。

(2) 海水腐蚀 指金属结构物在海洋环境中发生的腐蚀。如舰船、码头、海底管线都会受到海洋环境的腐蚀。

(3) 淡水腐蚀 指金属在硬水或软水中的腐蚀。如河水、湖水、地下水等含盐量少的天然水中的金属腐蚀。