

《材料腐蚀与防护》课程笔记

第一章 绪论

1.1 材料腐蚀学科特点

材料腐蚀学科是研究材料在环境作用下性能退化的一门科学，它具有以下特点：

- 多学科交叉：腐蚀现象涉及化学反应、电化学过程、材料科学、物理学、生物学等多个领域，因此材料腐蚀学科是一门典型的交叉学科。
- 实践性强：腐蚀问题无处不在，从日常生活到工业生产，都存在着材料腐蚀的问题，这要求腐蚀学科的研究具有很强的实践性和应用性。
- 复杂性：腐蚀过程往往受多种因素的影响，如环境条件、材料性质、应力状态等，这些因素的相互作用使得腐蚀问题非常复杂。
- 经济影响大：材料腐蚀会导致设备损坏、结构失效，从而造成巨大的经济损失和安全风险。

1.2 材料腐蚀学科的发展

材料腐蚀学科的发展可以分为以下几个阶段：

- 古代认知阶段：在古代，人们就已经意识到金属会随着时间的推移而腐蚀，但由于科学技术的限制，只能采取一些简单的防护措施，如涂油、包裹等。
- 近代科学阶段：19 世纪末到 20 世纪初，随着化学和物理学的发展，科学家们开始系统地研究腐蚀现象，提出了电化学腐蚀理论。
- 现代技术阶段：20 世纪中叶，随着电子技术、材料科学和电化学技术的进步，腐蚀学科得到了快速发展，出现了许多新的腐蚀防护技术和方法。
- 当代综合管理阶段：21 世纪初，腐蚀学科进入了综合管理阶段，强调腐蚀控制的系统性和科学性，发展了腐蚀监测、风险评估和管理信息系统。

1.3 腐蚀的定义

腐蚀是材料在环境介质的化学、电化学或物理作用下，其表面或内部发生变质，从而导致材料性能下降、结构破坏的过程。这个过程通常伴随着能量的变化。

1.4 腐蚀的分类

腐蚀可以根据不同的标准进行分类：

- 按照腐蚀机理分类：化学腐蚀、电化学腐蚀、物理腐蚀。

- 按照腐蚀环境分类：大气腐蚀、水腐蚀、土壤腐蚀、高温腐蚀等。
- 按照腐蚀形态分类：均匀腐蚀、局部腐蚀（如点蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀等）、应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳等。

1.5 腐蚀速度表示方法

腐蚀速度是衡量材料腐蚀程度的重要参数，常用的表示方法有：

- 质量损失法：通过测量材料在一定时间内的质量损失来计算腐蚀速度，单位通常是毫克/平方厘米·小时（ $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ ）。
- 深度损失法：通过测量材料表面腐蚀深度来表示腐蚀速度，单位通常是毫米/年（ mm/a ）。
- 电化学方法：通过测量电化学参数（如电流、电位）来计算腐蚀速度，常用的有极化电阻法、线性极化法、塔菲尔曲线法等。

第二章 腐蚀电化学理论基础

2.1 金属腐蚀的电化学电池

金属腐蚀的电化学电池是由金属及其合金与电解质溶液组成的原电池。在这个原电池中，金属作为阳极发生氧化反应，失去电子，而电解质中的离子则在阴极发生还原反应，获得电子。

- 阳极反应（氧化反应）： $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$
 - 金属原子失去电子，变成金属离子。
- 阴极反应（还原反应）： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ （吸氧腐蚀）
 - 氧气在阴极区接受电子并与氢离子结合生成水。

2.2 双电层与电极电位

- 双电层：当金属浸入电解质溶液中时，金属表面会吸附一部分离子，形成电荷层，即紧密层。此外，由于离子的热运动，溶液中还会形成离子的扩散层，这两层共同构成了双电层。

- 电极电位：金属表面的电子与溶液中的离子之间的相互作用产生的电位差，它是电化学腐蚀过程中的重要参数。

2.3 平衡电位与非平衡电位

- 平衡电位：当电极反应达到动态平衡时，电极电位保持恒定，此时的电位称为平衡电位。平衡电位可以通过能斯特方程计算得出。

- 非平衡电位：当电极反应未达到平衡状态时，电极电位会随时间变化，此时的电位称为非平衡电位。在实际腐蚀过程中，电极通常处于非平衡状态。

2.4 标准电极电位表与电偶序

- 标准电极电位表：列出了一系列电极反应在标准状态下的电极电位值，这些数据是腐蚀科学中的基础数据，用于比较不同金属的腐蚀倾向。

- 电偶序：根据金属的标准电极电位值，可以确定金属在电化学系列中的位置，形成电偶序。电位较正的金属不易腐蚀，电位较负的金属易腐蚀。当两种不同电位金属接触并处于电解质中时，会形成电偶对，电位较负的金属作为阳极加速腐蚀。

2.5 电位-pH 图

电位-pH 图是一种用于表示金属腐蚀行为的图形工具，它显示了在不同 pH 值和电位下金属的稳定区域和不稳定区域。通过电位-pH 图，可以预测金属在特定环境中的腐蚀行为。

2.6 电化学腐蚀动力学

电化学腐蚀动力学研究的是腐蚀过程中电极反应的速率和机理，包括电极反应的活化能、反应速率常数、反应级数等。这些参数对于理解腐蚀过程和控制腐蚀速率至关重要。

2.7 极化作用

极化作用是指由于电极反应的进行，电极电位偏离平衡电位的现象。极化可以分为阳极极化和阴极极化。

- 阳极极化：由于阳极反应速率的增加，电极电位向正方向移动。

- 阴极极化：由于阴极反应速率的增加，电极电位向负方向移动。

2.8 单电极电化学极化方程式

单电极电化学极化方程式描述了电极电位与电流密度之间的关系，常用的有塔菲尔方程和尤里方程。

- 塔菲尔方程： $\eta = a + b \log|i|$ （其中 η 为过电位， i 为电流密度， a 和 b 为常数）

- 该方程适用于描述金属在活性溶解区的极化行为。

- 尤里方程： $\eta = (RT/(nF)) * \ln(i/i_0)$ （其中 η

为过电位, i 为电流密度, i_0 为交换电流密度, R 为气体常数, T 为绝对温度, n 为电子转移数, F 为法拉第常数)

- 该方程适用于描述电极在接近平衡状态下的极化行为。

2.9 浓差极化

浓差极化是由于电极反应中反应物或产物的浓度变化导致的极化现象。在浓差极化严重时, 电极反应速率受限于物质的扩散速率。

- 扩散层: 在电极表面附近, 由于反应物或产物的消耗或生成, 形成了一个浓度梯度, 称为扩散层。

- 扩散速率: 物质的扩散速率决定了浓差极化的程度。

2.10 瓦格纳混合电位理论

瓦格纳混合电位理论认为, 在实际腐蚀过程中, 金属表面同时存在多个电化学反应, 它们的混合决定了金属的实际腐蚀电位。这个理论强调了腐蚀过程中多反应的相互作用。

2.11 伊文斯腐蚀极化图及应用

伊文斯腐蚀极化图是一种用于分析金属腐蚀行为的图形工具, 它通过极化曲线来描述金属在腐蚀过程中的电位和电流密度变化。通过极化图, 可以确定金属的腐蚀速率和腐蚀机理。

2.12 析氢腐蚀与吸氧腐蚀

2.12.1 析氢腐蚀

析氢腐蚀通常发生在酸性环境中, 当金属与酸接触时, 会发生以下阳极和阴极反应:

- 阳极反应 (氧化反应): $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$

金属失去电子, 变成金属离子。

- 阴极反应 (还原反应): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$

氢离子在阴极获得电子, 形成氢气。

在析氢腐蚀过程中, 氢气的产生会导致金属表面的 pH 值升高, 从而在一定程度上减缓腐蚀速率。

2.12.2 吸氧腐蚀

吸氧腐蚀是金属在中性或碱性环境中常见的腐蚀形式，其阴极反应为氧气的还原，如下所示：

- 阳极反应（氧化反应）： $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$

金属失去电子，变成金属离子。

- 阴极反应（还原反应）： $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$ （在酸性环境中）

或者 $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$ （在碱性环境中）

氧气在阴极获得电子，与水或氢离子反应，形成水或氢氧根离子。

吸氧腐蚀在自然环境中非常普遍，如大气腐蚀、淡水腐蚀和海水腐蚀等。

2.13 金属的钝化

金属的钝化是指金属表面形成一层致密的氧化物或其他化合物膜，这层膜能够有效阻止金属继续腐蚀的现象。钝化膜的形成通常需要以下条件：

- 金属表面与氧化性介质接触，如氧气、硝酸等。
- 金属表面发生氧化反应，形成保护性氧化膜。
- 钝化膜具有足够的稳定性和致密性，能够阻止腐蚀介质进一步侵蚀金属。

钝化可以通过化学处理（如氧化处理）或电化学方法（如阳极氧化）来实现。

第三章 全面腐蚀与局部腐蚀

3.1 全面腐蚀与局部腐蚀的定义

- 全面腐蚀（General Corrosion）：

全面腐蚀是指在整个金属表面上均匀发生的腐蚀现象。这种腐蚀通常导致金属表面均匀减薄，不会造成金属结构的突然失效。全面腐蚀的特点是腐蚀速率相对较慢，金属表面的宏观形貌变化较为均匀。

- 局部腐蚀（Local Corrosion）：

局部腐蚀是指腐蚀仅发生在金属表面的特定区域，这些区域与周围未腐蚀区域相比，腐蚀速率显著加快。局部腐蚀可能导致金属结构的局部破坏，甚至引发灾难性的失效。

3.2 点蚀（Pitting Corrosion）

- 点蚀定义：

点蚀是一种常见的局部腐蚀形式，它通常发生在金属表面的微小缺陷或杂质点上，形成小孔或凹坑。

- 点蚀机理：

点蚀的过程通常包括以下几个步骤：

1. 金属表面的保护膜（如氧化膜）局部破损，暴露出金属基体。
2. 在破损点处，金属与腐蚀性介质直接接触，形成微小的阳极区。
3. 阳极区的金属发生氧化反应，溶解成离子，而周围区域作为阴极，发生还原反应。

4. 腐蚀孔的形成和扩大，导致点蚀的进一步发展。

- 点蚀影响因素：

1. 金属种类：不同的金属对点蚀的敏感性不同。
2. 环境条件：如 pH 值、温度、卤素离子（如 Cl^- ）的浓度等。
3. 保护膜的性质：保护膜的完整性对防止点蚀至关重要。

3.3 缝隙腐蚀（Crevice Corrosion）

- 缝隙腐蚀定义：

缝隙腐蚀是发生在金属与金属或非金属之间的狭窄缝隙中的局部腐蚀。

- 缝隙腐蚀机理：

1. 缝隙内的溶液流动受限，导致氧的供应不足，形成缺氧区。
2. 缺氧区成为阳极，而缝隙外成为阴极，形成电化学电池。
3. 阳极区的金属发生氧化反应，导致腐蚀。

- 缝隙腐蚀影响因素：

1. 缝隙的大小：缝隙越小，腐蚀越容易发生。
2. 环境的氧化性：氧化性越低，越容易发生缝隙腐蚀。
3. 介质的流速：流速越低，缝隙内的氧供应越不足。

3.4 电偶腐蚀（Galvanic Corrosion）

- 电偶腐蚀定义：

当两种不同电位的金属在电解质中接触时，形成的电偶对会导致电位较负的金属加速腐蚀的现象。

- 电偶腐蚀机理：

1. 电位较负的金属作为阳极，发生氧化反应。
2. 电位较正的金属作为阴极，发生还原反应。
3. 两种金属之间形成电化学电池，导致阳极金属腐蚀加速。

- 电偶腐蚀影响因素：

1. 金属的电偶序：电偶序差异越大，电偶腐蚀越严重。
2. 接触面积：接触面积越大，电偶腐蚀作用越明显。
3. 环境的电导率：电导率越高，电偶腐蚀越容易发生。

3.5 晶间腐蚀（Intergranular Corrosion）

- 晶间腐蚀定义：

晶间腐蚀是沿着金属晶粒边界发生的局部腐蚀。

- 晶间腐蚀机理：

1. 晶界与晶粒内部的成分或结构不同，晶界成为阳极区。
2. 晶粒内部成为阴极区，导致腐蚀沿晶界发展。

- 晶间腐蚀影响因素：

1. 金属的晶粒大小：晶粒越小，晶界面积越大，越容易发生晶间腐蚀。
2. 晶界成分：晶界处容易形成腐蚀敏感的元素偏析。
3. 热处理工艺：不当的热处理会导致晶界脆弱，易于腐蚀。

3.6 选择性腐蚀（Selective Corrosion）

- 选择性腐蚀定义：

在合金中，由于不同成分的腐蚀速率差异，导致某些成分优先溶解，形成局部腐蚀的现象。

- 选择性腐蚀机理：

1. 合金中不同成分的电极电位不同，电位较负的成分作为阳极。
2. 阳极成分优先发生腐蚀，导致局部腐蚀。

- 选择性腐蚀影响因素：

1. 合金的成分：成分差异越大，选择性腐蚀越明显。
2. 微观结构：不同的微观结构会影响腐蚀的路径。
3. 环境条件：环境条件会影响不同成分的腐蚀行为。

第四章 应力作用下的腐蚀

4.1 应力腐蚀开裂的条件和特征

4.1.1 应力腐蚀开裂的条件和特征

- 应力腐蚀开裂定义：应力腐蚀开裂是指在应力作用下，金属在腐蚀介质中发生的脆性断裂现象。

- 应力腐蚀开裂特征：

1. 脆性断裂：应力腐蚀开裂通常表现为脆性断裂，断裂面平整，无明显塑性变形。

2. 断裂应力较低：应力腐蚀开裂的断裂应力通常低于金属的抗拉强度。

3. 腐蚀环境：应力腐蚀开裂发生在腐蚀介质中，如海水、酸溶液等。

4. 应力条件：应力腐蚀开裂通常发生在存在应力的环境中，如拉伸、压缩、弯曲等。

4.1.2 应力腐蚀的机理

- 应力腐蚀机理：应力腐蚀开裂的机理涉及应力和腐蚀介质的共同作用。应力作用下，金属内部的位错和晶界容易成为腐蚀的优先通道，加速腐蚀过程。

4.1.3 应力腐蚀开裂的影响因素和防护措施

- 影响因素：

1. 金属种类：不同金属对应力腐蚀的敏感性不同。

2. 应力状态：应力的大小、方向和分布对腐蚀开裂有重要影响。

3. 腐蚀介质：腐蚀介质的性质（如 pH 值、温度、浓度等）和种类对腐蚀开裂有重要影响。

4. 热处理和加工：金属的热处理和加工工艺也会影响应力腐蚀开裂的敏感性。

- 防护措施：

1. 选择耐应力腐蚀的金属材料。

2. 优化设计，减小应力集中。

3. 采用阴极保护、涂层、缓蚀剂等防护措施。

4. 避免应力腐蚀敏感性较高的环境。

4.2 氢致开裂

4.2.1 氢致开裂的定义、金属中氢的行为

- 氢致开裂定义：氢致开裂是指金属在氢的作用下发生的脆性断裂现象。

- 金属中氢的行为：金属在腐蚀环境中与氢离子反应，吸收氢原子，形成氢

分子，导致金属内部产生氢脆。

4.2.2 氢脆的分类及特点

- 氢脆分类：根据氢在金属中的存在形式，氢脆可以分为吸附氢脆、固溶氢脆和氢化物脆。

- 氢脆特点：氢脆断裂表现为脆性断裂，断裂面平整，无明显塑性变形。

4.2.3 氢致开裂机理、降低氢致开裂敏感性的途径和方法

- 氢致开裂机理：金属中的氢原子与位错和晶界相互作用，导致位错和晶界的移动性降低，从而引发脆性断裂。

- 降低氢致开裂敏感性的途径和方法：

1. 选择低氢脆敏感性的金属材料。
2. 控制腐蚀环境，减少氢的来源。
3. 采用阴极保护、涂层、缓蚀剂等防护措施。
4. 热处理和加工工艺优化，减少氢的积累。

4.3 腐蚀疲劳

4.3.1 腐蚀疲劳的定义、分类与特点

- 腐蚀疲劳定义：腐蚀疲劳是指在腐蚀介质中，金属在交变应力作用下发生的疲劳破坏现象。

- 腐蚀疲劳分类与特点：腐蚀疲劳可以分为环境疲劳和应力腐蚀疲劳。环境疲劳是指腐蚀介质对疲劳过程的影响，应力腐蚀疲劳是指应力与腐蚀的共同作用。

4.3.2 腐蚀疲劳的机理和影响因素

- 腐蚀疲劳机理：腐蚀疲劳的机理涉及应力、腐蚀介质和金属微观结构之间的相互作用。腐蚀介质可以加速疲劳裂纹的扩展，降低疲劳寿命。

- 影响因素：

1. 金属种类：不同金属对腐蚀疲劳的敏感性不同。
2. 应力状态：应力的大小、方向和频率对腐蚀疲劳有重要影响。
3. 腐蚀介质：腐蚀介质的性质（如 pH 值、温度、浓度等）和种类对腐蚀疲劳有重要影响。
4. 金属微观结构：金属的晶粒大小、晶界和缺陷等微观结构也会影响腐蚀疲劳。

4.4 磨损腐蚀

4.4.1 冲刷腐蚀

的定义、特点、机理和影响因素

- 冲刷腐蚀定义：冲刷腐蚀是由于流体对金属表面的冲刷作用，加速了腐蚀过程的一种腐蚀形式。

- 冲刷腐蚀特点：

1. 表面形态：冲刷腐蚀通常表现为金属表面的粗糙和凹凸不平。
2. 腐蚀速率：冲刷腐蚀可以显著加速腐蚀过程，导致金属的快速失效。
3. 流体因素：流体的速度、方向和性质对冲刷腐蚀有重要影响。

- 冲刷腐蚀机理：

1. 流体对金属表面的冲刷作用可以去除腐蚀产物，暴露新的金属表面，形成腐蚀的活性区域。

2. 冲刷作用可以加速腐蚀介质的传输，增加腐蚀活性离子的浓度。

3. 冲刷作用可以改变金属表面的电化学环境，影响腐蚀反应的进行。

- 冲刷腐蚀影响因素：

1. 流体的速度和方向：流体速度越高，冲刷腐蚀越严重。流体方向的变化也会影响冲刷腐蚀的分布。

2. 流体的性质：流体的温度、pH 值和成分等都会影响冲刷腐蚀的速率。

3. 金属的表面形态和微观结构：金属表面的粗糙度和微观缺陷会加速冲刷腐蚀的进行。

4.4.2 空泡腐蚀、摩擦副磨损腐蚀、微动腐蚀的定义、特点和机理

- 空泡腐蚀定义：空泡腐蚀是由于腐蚀性介质中气泡的形成和破裂，导致金属表面发生局部腐蚀的一种腐蚀形式。

- 空泡腐蚀特点：

1. 表面形态：空泡腐蚀通常表现为金属表面的凹坑和孔洞。

2. 腐蚀速率：空泡腐蚀可以加速腐蚀过程，导致金属的快速失效。

3. 环境因素：气泡的形成和破裂受到环境因素（如温度、压力等）的影响。

- 空泡腐蚀机理：

1. 腐蚀性介质中气泡的形成和破裂会导致局部压力变化，形成局部腐蚀。

2. 气泡破裂时，金属表面受到冲击，形成凹坑和孔洞。

- 摩擦副磨损腐蚀定义：摩擦副磨损腐蚀是由于摩擦副之间的磨损作用，加速了腐蚀过程的一种腐蚀形式。

- 摩擦副磨损腐蚀特点：

1. 表面形态：摩擦副磨损腐蚀通常表现为金属表面的磨损痕迹和凹坑。
2. 腐蚀速率：摩擦副磨损腐蚀可以加速腐蚀过程，导致金属的快速失效。
3. 环境因素：摩擦副磨损腐蚀受到环境因素（如温度、湿度等）的影响。

- 摩擦副磨损腐蚀机理：

1. 摩擦副之间的磨损作用可以去除腐蚀产物，暴露新的金属表面，形成腐蚀的活性区域。

2. 磨损作用可以加速腐蚀介质的传输，增加腐蚀活性离子的浓度。

3. 磨损作用可以改变金属表面的电化学环境，影响腐蚀反应的进行。

- 微动腐蚀定义：微动腐蚀是由于金属表面之间的微小相对运动，加速了腐蚀过程的一种腐蚀形式。

- 微动腐蚀特点：

1. 表面形态：微动腐蚀通常表现为金属表面的微小磨损和腐蚀痕迹。
2. 腐蚀速率：微动腐蚀可以加速腐蚀过程，导致金属的快速失效。
3. 环境因素：微动腐蚀受到环境因素（如温度、湿度等）的影响。

- 微动腐蚀机理：

1. 金属表面之间的微小相对运动可以去除腐蚀产物，暴露新的金属表面，形成腐蚀的活性区域。

2. 微动作用可以加速腐蚀介质的传输，增加腐蚀活性离子的浓度。

3. 微动作用可以改变金属表面的电化学环境，影响腐蚀反应的进行。

第五章 金属在自然环境中的腐蚀

5.1 金属在自然环境中的腐蚀

- 自然环境中的腐蚀定义：

自然环境中的腐蚀是指金属在自然界中与各种环境介质相互作用，导致金属性能退化、结构破坏的过程。这些环境介质包括大气、水体、土壤等。

- 自然环境中的腐蚀类型：

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/397146166142006162>