

普通高等教育“十三五”规划教材



# Introduction to Corrosion and Protection of Materials

## 材料腐蚀与防护概论

第2版

北京科技大学 李晓刚 © 主编



机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS



普通高等教育“十三五”规划教材

# 材料腐蚀与防护概论

第2版

主编 李晓刚  
参编 刘智勇 柳 伟 吴俊升 卢 琳  
何业东 董超芳 杜翠薇 黄运华



机械工业出版社

本书概述了材料腐蚀的基本原理,各种腐蚀的类型、影响因素和腐蚀控制的方法。全书共10章,主要内容包括:金属的高温腐蚀与防护、金属的电化学腐蚀与防护、非金属材料的腐蚀及耐蚀材料三大部分。

本书可以作为高等院校材料学科的教材,也可作为化工、冶金、机械等学科学生的参考书,并可供有关工程技术人员和科研、设计工作者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料腐蚀与防护概论/李晓刚主编. —2版. —北京:机械工业出版社, 2017.8

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-111-56358-7

I. ①材… II. ①李… 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(2017)第052697号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:丁昕祯 责任编辑:丁昕祯 程足芬 任正一

责任校对:佟瑞鑫 封面设计:张静 责任印制:孙炜

北京中兴印刷有限公司印刷

2017年8月第2版第1次印刷

184mm×260mm·19印张·465千字

标准书号:ISBN 978-7-111-56358-7

定价:45.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

服务咨询热线:010-88379833

读者购书热线:010-88379649

封面无防伪标均为盗版

网络服务

机工官网:www.cmpbook.com

机工官博:weibo.com/cmp1952

教育服务网:www.cmpedu.com

金书网:www.golden-book.com



# 前 言



材料腐蚀与防护是科技发展的重要方面,国家的建设需要大量该专业高素质的人才,许多高校开设了材料腐蚀与防护课程,开设该课程的专业有材料专业、冶金专业、机械专业、化工专业等。本书就是为了适应这种情况而编写的。在过去的腐蚀与防护专业中,材料腐蚀与防护分为腐蚀电化学、金属腐蚀学、非金属材料的腐蚀、材料的防护技术等课程。本书综合了上述课程的主要内容,构成目前的《材料腐蚀与防护概论》。

本书内容有:绪论部分,包括腐蚀与防护的基本概念、材料腐蚀与防护在国民经济发展中的意义、材料腐蚀科学技术的发展简史、材料腐蚀的分类、材料防护的基本途径等;第1篇金属的高温腐蚀与防护,涉及高温腐蚀热力学、金属氧化物的结构及性质、金属氧化过程的动力学、合金的氧化、其他类型的金属高温腐蚀、高温防护涂层;第2篇金属的电化学腐蚀与防护,包括金属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、工业环境中的腐蚀、金属材料的耐蚀性能、金属的保护方法;第3篇非金属材料的腐蚀及耐蚀材料,包括高分子材料的腐蚀及耐蚀材料和无机非金属材料的腐蚀及耐蚀材料。

本书与现有腐蚀与防护教材和专著在结构上有较大差别,没有采用材料的腐蚀机理与防护独立成篇的传统方式。本书中的金属的高温腐蚀与防护、金属的电化学腐蚀与防护和非金属材料的腐蚀及耐蚀材料,这三个部分相对独立,具有各自的理论体系,且各部分的理论与应用技术的对应性较强。本书除了可以满足不同专业对不同材料的腐蚀与防护的侧重有所不同的需要外,还可以满足一些专题培训班的需要。

本书是在2003年何业东教授和齐慧滨教授共同编写的《材料腐蚀与防护概论》教材的基础上参考其他文献编写的,由李晓刚教授对全书进行了统编与改编。其中前言及绪论由李晓刚教授编写;第1章由何业东教授编写;第2章由杜翠薇教授编写;第3、4章由柳伟副教授编写;第5章由董超芳教授和肖葵研究员编写;第6章由刘智勇副教授编写;第7章由黄运华教授编写;第8章由吴俊升研究员和卢琳副研究员编写;第9章由高瑾研究员和卢琳副研究员编写;第10章由吴俊升研究员编写。

何业东教授对本书倾注了很多心血,在百忙之中对本书做了认真的审阅,提出了许多宝贵的修改意见,在此表示衷心的感谢。

由于编者水平所限,书中的错误与不足之处在所难免,殷切地希望读者批评指正。

编者

# 目 录



前言		0.4 材料腐蚀科学技术的发展简史	3
绪论	1	0.5 材料腐蚀的分类	4
0.1 引言	1	0.6 材料防护的基本途径	5
0.2 材料腐蚀的定义	1	0.7 材料腐蚀与防护的管理与教育	6
0.3 材料腐蚀与防护在国民经济发展中的意义	2	0.8 材料腐蚀科学及防护技术的主要内容	6
		思考题	6

## 第 1 篇 金属的高温腐蚀与防护

第 1 章 金属的高温腐蚀与防护	7	1.4 合金的氧化	29
1.1 高温腐蚀热力学	7	1.5 其他类型的金属高温腐蚀	35
1.2 金属氧化物的结构及性质	14	1.6 高温防护涂层	40
1.3 金属氧化过程的动力学	20	思考题	44

## 第 2 篇 金属的电化学腐蚀与防护

第 2 章 金属腐蚀电化学理论基础	45	4.2 氢致开裂	109
2.1 腐蚀电池	45	4.3 腐蚀疲劳	116
2.2 电化学腐蚀热力学	48	4.4 与磨损有关的腐蚀	120
2.3 电化学腐蚀动力学	53	思考题	127
2.4 析氢腐蚀和吸氧腐蚀	63	第 5 章 自然环境中的腐蚀	128
2.5 金属的钝化	72	5.1 大气腐蚀	128
思考题	78	5.2 土壤腐蚀	132
第 3 章 全面腐蚀与局部腐蚀	79	5.3 淡水和海水腐蚀	139
3.1 全面腐蚀	79	5.4 微生物腐蚀	146
3.2 点蚀	80	思考题	149
3.3 缝隙腐蚀	86	第 6 章 工业环境中的腐蚀	150
3.4 电偶腐蚀	91	6.1 化学工业腐蚀	150
3.5 晶间腐蚀	96	6.2 石油及石化工业 (除去自然腐蚀部分) 腐蚀	161
3.6 选择性腐蚀	101	6.3 化肥工业中的腐蚀	166
思考题	103	6.4 发电工业中的腐蚀	168
第 4 章 应力作用下的腐蚀	104	6.5 冶金、矿山工业腐蚀	174
4.1 应力腐蚀开裂	104		



6.6 工业管道及储罐（包括成品油、化工 介质等）腐蚀 .....	175	思考题 .....	209
思考题 .....	178	<b>第8章 金属的保护方法</b> .....	211
<b>第7章 金属材料的耐蚀性能</b> .....	179	8.1 选材与结构设计 .....	211
7.1 纯金属的耐蚀性 .....	179	8.2 电化学保护 .....	213
7.2 提高金属材料耐蚀性的合金化原理和 途径 .....	181	8.3 金属涂镀层保护 .....	222
7.3 各类耐蚀金属材料 .....	184	8.4 缓蚀剂保护 .....	230
		思考题 .....	237
<b>第3篇 非金属材料的腐蚀及耐蚀材料</b>			
<b>第9章 高分子材料的腐蚀及耐蚀 材料</b> .....	238	<b>第10章 无机非金属材料的腐蚀及 耐蚀材料</b> .....	282
9.1 高分子材料 .....	238	10.1 无机非金属材料腐蚀基本原理 .....	282
9.2 高分子材料的腐蚀定义、类型和 特点 .....	242	10.2 玻璃的腐蚀 .....	284
9.3 高分子材料的腐蚀机理 .....	243	10.3 混凝土的腐蚀 .....	287
9.4 高分子基复合材料的腐蚀 .....	258	10.4 陶瓷材料的腐蚀 .....	289
9.5 耐腐蚀高分子材料 .....	260	10.5 常用无机非金属耐蚀材料 .....	292
思考题 .....	281	思考题 .....	297
		<b>参考文献</b> .....	298

# 绪 论

## 0.1 引言

众所周知，所有的材料都有一定的使用寿命，在使用过程中将遭受不同形式的直接或间接的损坏。材料的损坏形式是多种多样的，但最重要、最常见的损坏形式是**断裂、磨损和腐蚀**。

**断裂是由于构件所受应力超过其弹性极限、塑性极限而导致的破坏**。例如，轴的断裂、钢丝绳的破断等均属此类。但是，断裂的金属构件可以作为炉料重新进行熔炼，材料可以获得再生。

**磨损是构件与其他部件相互作用，由于机械摩擦而引起的损坏**。例如，活塞环的磨损、机车的车轮与钢轨间的磨损。在很多情况下，已经磨损的零件是可以修复的。例如，采用堆焊和刷镀可以修复已磨损的轴。

材料的腐蚀是一个渐变的过程。例如，钢铁的锈蚀就是最常见的腐蚀现象。腐蚀使金属转变为化合物，是不可恢复的，不易再生。材料在服役损坏过程中，腐蚀与磨损、腐蚀与断裂往往协同进行，甚至三种损坏同时发生。因此，**广义的腐蚀包括了腐蚀与磨损、断裂等的协同作用，是一个交叉学科领域**。

在材料的各种形式的损坏中，腐蚀引起了人们特别的关注。这是因为在现代工程结构中，特别在高温、高压、多相流作用下，以及在磨损、断裂等的协同作用下，腐蚀损坏格外严重。只有在搞清楚材料腐蚀的原因的基础上，才能研制适宜的耐蚀材料、涂层及采取合理的保护措施，以达到防止或控制腐蚀的目的。因此，材料腐蚀学已经成为材料科学的重要内容。

## 0.2 材料腐蚀的定义

**腐蚀是材料受环境介质的化学、电化学和物理作用产生的损坏或变质现象**。因此，腐蚀也包括化学、电化学与机械因素或生物因素的共同作用。从广义上讲，任何结构的材料，包括金属材料及非金属材料都可能遭受腐蚀。例如，混凝土的腐蚀，建筑用砖、石头的风化，油漆、塑料、橡胶等的老化，以及木材的腐烂（是一种细菌、霉菌引起的生物性损坏）等。

常用金属材料特别容易遭受腐蚀，因此金属腐蚀的研究受到广泛的重视。在大多数的金属腐蚀过程中，在金属表面或界面上进行着化学或电化学的多相反应，其结果使金属转变为氧化（离子）状态。金属腐蚀涉及金属学、金属物理、物理化学、电化学、力学与生物学等学科。

深入研究多相反应的化学动力学和电化学动力学对于金属腐蚀具有特殊的重要意义。

对于非金属材料的腐蚀,包括无机材料和有机材料的腐蚀,研究的重点在于腐蚀过程中化学、物理、生物等因素的交互作用。

材料腐蚀科学的研究目的是通过综合研究材料在环境介质中表面或界面上发生的各种物理化学、电化学反应,探求它们对材料组织结构损坏的普遍及特殊规律,提出材料或其构件在各种不同条件下,控制或防止腐蚀的措施。

### 0.3 材料腐蚀与防护在国民经济发展中的意义

材料腐蚀问题遍及国民经济的各个领域,从日常生活到工农业生产,从尖端科学技术到国防工业的发展,凡是使用材料的地方,都不同程度上存在着腐蚀问题。腐蚀会带来巨大的经济损失,造成许多灾难性的事故,不但消耗大量宝贵的资源与能源,还对环境产生污染,其危害触目惊心。

据世界上主要工业国家的调查统计,材料腐蚀带来的经济损失占国民生产总值的1.8%~4.2%,见表0-1。1975年美国国家标准局向国会提交特别报告“美国金属腐蚀的经济影响”。该报告指出,这一年美国由于金属腐蚀造成的经济损失约为700亿美元,为当年国民生产总值的4.2%,是当年水灾、火灾、地震、飓风等自然灾害损失(125亿美元)的5倍多。这一调查结果引起世界各国的震惊,产生了极大影响。2016年美国国际腐蚀工程师协会公布的全球腐蚀损失为2.5万亿美元,迄今为止,美国已经开展了7次大规模腐蚀调查。我国在1981年由国家科委腐蚀科学学科组组织对全国10家化工企业的腐蚀损失进行了调查。结果表明,1980年这些企业由于腐蚀造成的经济损失约为当年生产总值的3.9%,这个数值与许多国家进行的全面腐蚀损失调查的结果大体相当。2002年和2016年中国工程院的大规模调查结果表明,1999年和2014年我国腐蚀总损失分别为5000亿元和21000亿元。其中2014年腐蚀造成的经济损失约为当年生产总值的3.34%。

表0-1 国外腐蚀损失调查结果

国家	年份	年腐蚀损失	占国民经济 总产值,%	可避免损失 (总损失%)
美国	1949	55 亿美元		
	1975	820 亿美元(向国会报告为 700 亿美元)	4.9 (4.2)	(15)
	1995	3000 亿美元	4.21	33
英国	1957	6 亿英镑		
	1969	13.65 亿英镑	3.5	23
日本	1975	25509.3 亿日元		
	1997	39376.9 亿日元		
苏联	20 世纪 70 年代中期	130~140 亿卢布		
	1985	400 亿卢布		
联邦德国	1968/1969	190 亿马克	3	25
	1982	450 亿马克		



(续)

国家	年份	年腐蚀损失	占国民经济总产值, %	可避免损失 (总损失 %)
瑞典	1986	350 亿瑞典法郎		20
印度	1960/1961	15 亿卢比		
	1984/1985	400 亿卢比		
澳大利亚	1973	4.7 亿澳元		
	1982	20 亿美元		
捷克斯洛伐克	1986	$15 \times 10^9$ 捷克法郎		

由腐蚀引起的灾难性事故屡见不鲜,甚至造成重大的人身伤亡,损失极为惨重。例如,2013年青岛地下输油管由于腐蚀引发爆炸,导致62人死亡,直接损失7亿元。1966年某天然气井的套管发生硫化物应力腐蚀开裂,造成井喷和特大爆炸,人员伤亡,日产百万立方米的高产气井报废。1971年某天然气管线发生腐蚀断裂,产生爆炸,直接经济损失达7000万元。1997年某化工厂18个乙烯原料储罐由于硫化物腐蚀引起大火,停产半年,直接损失达2亿多元,间接损失巨大。1985年日本的一架波音747客机,由于应力腐蚀断裂而坠毁,死亡500余人。

根据已有的统计数据,每年由于腐蚀可使10%~20%的金属损失掉。2016年中国的钢产量高达10亿t。按下限计算,中国一年就有1亿t钢被腐蚀掉了,相当于腐蚀掉几个大型钢铁企业的年产量。因此,从节约资源与能源出发,解决腐蚀的问题已迫在眉睫。

在化学工业、石油化工、造纸等工业中,金属腐蚀造成设备的跑、冒、滴、漏可造成大量有毒的物质泄漏,污染环境,危害人民的健康。因此,研究与解决材料的腐蚀问题,是与防止环境污染、保护人民的健康息息相关的。同时,海洋环境腐蚀也成为发展海洋工程装备的技术瓶颈。

应当指出,腐蚀造成的经济损失并非是不可避免的。通过普及腐蚀与防护知识,推广应用先进的防腐蚀技术,腐蚀造成的经济损失可减少30%~40%。图0-1给出了腐蚀损失费、对策费与防护三者之间的关系,说明腐蚀控制不仅是科学技术问题,还与经济管理密切相关,只要搞好腐蚀控制,就可以获得显著的经济效益。

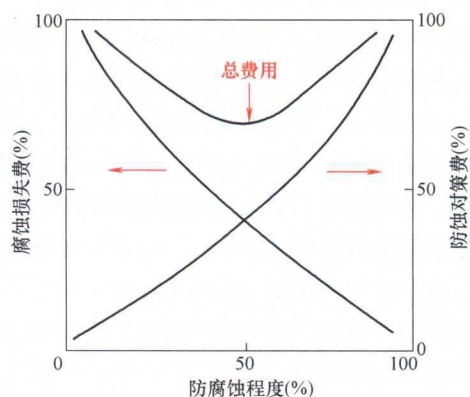


图 0-1 腐蚀损失与防护之间的关系示意图

## 0.4 材料腐蚀科学技术的发展简史

从人类有目的地利用金属时起,人们就开始了金属腐蚀及防护技术的研究。在历史上,我们的祖先曾对腐蚀与防护技术的发展做出了卓越的贡献。我国出土的春秋战国时期的武器、秦始皇时代的青铜剑和箭镞,许多表面毫无锈蚀,光彩依旧。经鉴定,在这些箭镞的表面上有一层含铬的氧化物层,而基体金属中并不含铬。这是采用铬的化合物人工处理获得

的表面防护涂层。由此可见,早在两千多年以前,中华民族就创造了与现代铬酸盐钝化处理相似的防护技术,这是中国文明史上的一大奇迹。还有,在中国古代,许多金属甲冑和装饰品就已使用抛光、磨光技术,然后镀上贵金属。这不仅仅是为了改善外观,更重要的是为了防止腐蚀。

对金属腐蚀现象的研究首先是从金属氧化开始的。16世纪50年代,俄国科学家罗蒙诺索夫(Ломоносов)指出,金属的氧化乃是金属与空气中最活泼的氧化合所致。之后他又研究了金属的溶解及钝化问题。1830~1840年间法拉第(Faraday)确立了金属阳极溶解的重量与电极上通过电量之间的关系,还提出了在铁上形成钝化膜的历程及金属溶解过程的电化学本质。1830年德·拉·李夫(De La Rive)对锌在硫酸中溶解的研究中,第一次明确地提出了腐蚀的微电池特征。1881年卡扬捷尔(Н. Каяндер)研究了金属在酸中溶解的动力学。

工业发展推动了金属腐蚀研究,到20世纪初金属腐蚀逐渐发展成为一门独立的学科。在20世纪初,由于化学工业的需要以及科学技术的蓬勃发展,经过电化学、金属学等科学家的辛勤努力和深入的研究,确立了腐蚀历程的基本电化学规律。特别值得提出的是英国科学家、现代腐蚀科学的奠基人伊文思(U. R. Evans)及其同事们的卓越贡献。他们提出了金属腐蚀过程的电化学基本规律,发表了许多经典性的著作。苏联科学家弗鲁姆金(А. Н. Фруммин)及阿基莫夫(Г. В. Акимов)分别从金属溶解的电化学历程与金属组织结构和腐蚀的关系方面提出了许多新的见解,进一步发展与充实了腐蚀科学的基本理论。比利时科学家布拜(M. Pourbaix)、美国科学家尤立格(H. H. Uhlig)和方坦纳(M. G. Fantana)、德国科学家瓦格纳(C. Wagner)、英国科学家霍尔(T. P. Hoar)、苏联科学家柯罗泰尔金(Я. М. Колтыркин)和托马晓夫(Н. Д. Томашов)等均为现代腐蚀科学的发展做出了卓越的贡献。

我国的腐蚀与防护科技工作在新中国成立之后获得了很大的发展。早在新中国成立初期,国家科委(国家科学技术委员会,现改名为中华人民共和国科学技术部)在机械科学学科组内成立了腐蚀与防护分组。在制定国家科技发展规划时,腐蚀科学也被列入发展规划之中。1961年,为了加强腐蚀与防护学科的工作,国家科委决定在科委下单独成立国家腐蚀科学学科组。与此同时,召开了多次全国性的腐蚀与防护学科的学术会议,制订了全国的腐蚀科学发展规划,使中国的腐蚀科学技术工作获得了很大的发展。1978年12月国家科委重新恢复了腐蚀科学学科组的工作。1979年12月成立了中国腐蚀与防护学会。从此,我国的腐蚀与防护科学工作走上了发展的新历程。在以著名学者张文奇、肖纪美、师昌绪、曹楚南、左景伊为代表的广大腐蚀与防护科技工作者的辛勤努力下,我国解决了石油天然气开发、石油化工、化学工业、船舶制造、航空航天、核能等现代工业中大量的腐蚀问题,研制成了许多耐腐蚀金属及非金属材料 and 防护技术,在一定程度上满足了工业发展的需要,为国民经济的发展做出了贡献。近年来,我国材料腐蚀基础研究已经成为国际上非常活跃的一支研究力量,防腐蚀技术与国际先进水平距离逐渐缩小。

## 0.5 材料腐蚀的分类

材料腐蚀是一个十分复杂的过程。由于服役中的材料构件存在化学成分、组织结构、表面状态等差异,所处的环境介质的组成、浓度、压力、温度、pH值等千差万别,还处于不同的受力状态下,因此材料腐蚀的类型很多,存在着各种不同的腐蚀分类方法。



根据材料的类型,可以将腐蚀分为金属材料腐蚀和非金属材料腐蚀两类。根据腐蚀的机理,也可以把腐蚀分为化学腐蚀和电化学腐蚀。根据腐蚀过程进行的环境条件,可以把腐蚀分为高温腐蚀和常温腐蚀。

对于金属材料,根据产生腐蚀的环境状态,可以将腐蚀分为:

1) 在自然环境中的腐蚀:①大气腐蚀;②土壤腐蚀;③淡水和海水腐蚀;④微生物腐蚀。

2) 工业环境介质中的腐蚀:①在酸性溶液中的腐蚀;②在碱性溶液中的腐蚀;③在盐类溶液中的腐蚀;④在工业水中的腐蚀;⑤在熔盐中的腐蚀;⑥在液态金属中的腐蚀。

根据腐蚀形态可将腐蚀分为以下几类:

1) 全面腐蚀:①均匀的全面腐蚀;②不均匀的全面腐蚀。

2) 局部腐蚀:①电偶腐蚀;②点蚀;③缝隙腐蚀及其特例丝状腐蚀;④晶间腐蚀及其特例焊缝腐蚀;⑤选择性腐蚀。

3) 在力学和环境因素共同作用下的腐蚀:①氢致开裂;②应力腐蚀断裂;③腐蚀疲劳;④磨损腐蚀。

根据美国的统计(图0-2),由金属的局部腐蚀引起的事的比例远远高于全面腐蚀。另外,局部腐蚀比全面腐蚀的危险性大得多。例如,由于氢脆与应力腐蚀的突发性,因此危害性最大,常常造成灾难性的事故。因此,局部腐蚀的研究受到广泛的重视。

对于非金属材料,可以将腐蚀分为高分子材料腐蚀和无机材料的腐蚀两类:

1) 高分子材料的腐蚀包括化学老化与物理老化,

涉及介质的渗透、溶胀与溶解、应力腐蚀开裂、氧化降解与交联、光氧化、高能辐射降解与交联、溶剂分解反应、取代基的反应、与大气污染物的反应、微生物腐蚀、复合材料的腐蚀等。

2) 无机材料的腐蚀包括天然岩石、铸石、陶瓷、玻璃、水泥等的腐蚀。

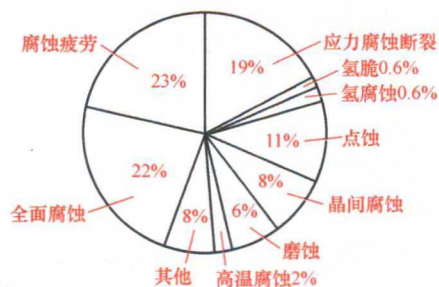


图0-2 金属各种腐蚀形态的比例

## 0.6 材料防护的基本途径

(1) 提高材料本身的耐蚀性 可从材料的热力学稳定性和控制腐蚀动力学两个角度出发提高材料的耐蚀性。

(2) 改变环境 降低环境的腐蚀性,如除去大气中的 $\text{SO}_2$ 、在水溶液中除 $\text{O}_2$ 、改变溶液的pH值、在环境中加入缓蚀剂等。

(3) 采用涂镀层和表面改性 采用金属涂镀层、非金属涂层和改变材料的表面结构使材料表面具有耐蚀的特性。

(4) 将材料与腐蚀介质隔开 采用衬里、防锈油、防锈纸等。

(5) 采用电化学保护 对于金属的电化学腐蚀,可通过阴极极化降低氧化反应速度或通过实现阳极钝化来达到防腐的目的。

(6) **正确选材和合理设计** 为了防止腐蚀发生,必须重视正确选材,设计时做到材料匹配和结构合理、结构间连接应尽可能防止缝隙产生等。

## 0.7 材料腐蚀与防护的管理与教育

为了加强对腐蚀与防护的管理,国家需要立法。例如美国政府就埋地管线的保护从法律上做了规定,各类埋地管线必须进行保护和定期检查。德国、苏联也都有相应的规定。我国近年来也有了类似的法律。为了提高各类人员,特别是管理人员对腐蚀与防护的重视程度,需要建立相应的教育体制,广泛开展腐蚀与防护的教育工作,提高防护的自觉性,做到防护工作的自觉性与科学性相结合,提高防护水平,以减少经济损失和突发事件的发生。

## 0.8 材料腐蚀科学及防护技术的主要内容

材料腐蚀科学及防护技术主要包括:

- 1) 研究并确定材料与环境介质作用的普遍规律,既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上研究腐蚀进行的过程及机理。
- 2) 研究在各种条件下控制或防止腐蚀的措施,把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,确定评定材料腐蚀的试验方法与标准;研究材料腐蚀的现场测试技术与监控方法。

本书着重介绍金属的高温腐蚀与防护、金属的电化学腐蚀与防护和非金属材料的腐蚀及耐蚀材料三部分。通过本书的学习,期望能使读者掌握材料腐蚀的基本原理和防护技术,初步学会正确分析常见的材料腐蚀问题和提出经济、有效的防止腐蚀的技术措施。

### 思考题

1. 材料腐蚀的定义是什么?材料腐蚀学包含哪些主要内容?是如何分类的?
2. 材料腐蚀与防护和国民经济发展有什么关系?请举例说明。
3. 材料腐蚀与防护学科是怎样发展起来的?我国腐蚀与防护科技发展状况如何?
4. 材料防护技术包括哪些基本方面?



# 第1篇

## 金属的高温腐蚀与防护

### 第1章

#### 金属的高温腐蚀与防护

金属的高温腐蚀是金属在高温下与环境中的氧、硫、氮、碳等发生反应导致金属的变质或破坏的过程。由于金属的腐蚀是一个金属失去电子的氧化过程，因此金属的高温腐蚀也常常广义地被称为高温氧化。但人们在习惯上，将金属的高温氧化仅指为金属与环境中的氧反应形成氧化物的过程。本书将以后者为主论述金属的高温腐蚀。

金属的高温腐蚀是高温金属材料面临的关键问题之一，在现代科学技术和工程的发展中占有重要的地位，特别是对航空、航天、能源、动力、石油化工等高科技和工业领域的发展尤为重要。例如，在汽轮机发展的初期，其工作温度只有 300℃ 左右，然而目前汽轮机的工作温度已达 630~650℃；现代超声速飞机发动机的工作温度已达 1150℃。这些工作参数的升高都要求材料必须解决高温腐蚀问题和高温力学性能问题。代表当代尖端科学技术的航天、核能等工程技术的发展，也都离不开耐高温腐蚀材料的发展。现代石油天然气、石油化工、冶金等基础工业的发展更离不开耐高温、高压、高质流的工程材料。由此可见，无论现代高科技还是基础工业的发展，都与耐高温腐蚀的材料息息相关。金属的高温腐蚀由于其特殊性已成为腐蚀领域相对独立的重要组成部分。

#### 1.1 高温腐蚀热力学

金属在高温环境中是否腐蚀以及可能生成何种腐蚀产物，是研究高温腐蚀必须首先解决的问题。由于金属高温腐蚀的动力学过程往往是比较缓慢的，体系多近似处于热力学平衡状态，因此热力学是研究金属高温腐蚀的重要工具。近代科学技术和工业的发展使金属在高温下工作的环境日趋复杂化，除单一气体的氧化外，还受到多元气体的作用（如  $O_2$ - $S_2$ 、 $H_2$ - $H_2O$ 、 $CO$ - $CO_2$  等二元气体的腐蚀）以及多相环境的腐蚀（如发生热腐蚀时金属表面存在固相腐蚀产物和液相熔盐，以及熔盐外面的气相）。腐蚀环境的复杂化以及新型高温材料的不断发展为高温腐蚀热力学带来了许多新的问题。

本节主要论述金属高温腐蚀的热力学基础和金属高温腐蚀中常用的热力学相图。

### 1.1.1 金属在单一气体中高温腐蚀的热力学

以金属在氧气中的氧化为例进行热力学分析。当一金属 M 置于氧气中，其反应为



根据范托霍夫 (Van't Hoff) 等温方程式

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \quad (1-2)$$

和标准吉布斯 (Gibbs) 自由能变化的定义

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (1-3)$$

对金属的氧化反应式 (1-1) 可得

$$\Delta G = -RT \ln \frac{\alpha_{MO_2}}{\alpha_M p_{O_2}} + RT \ln \frac{\alpha'_{MO_2}}{\alpha'_M p'_{O_2}} \quad (1-4)$$

由于  $MO_2$  和 M 均为固态物质，活度均为 1，故

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{p_{O_2}} + RT \ln \frac{1}{p'_{O_2}} \quad (1-5)$$

式中， $p_{O_2}$  是给定温度下  $MO_2$  的分解压；而  $p'_{O_2}$  是气相中的氧分压。

显然，根据给定温度下金属氧化物的分解压和环境中的氧分压的相对大小，即可判定金属氧化的可能性。给定环境氧分压时，求解金属氧化物的分解压，或者求解平衡常数，就可以看出金属氧化物的稳定性。由式 (1-2)、式 (1-3) 和式 (1-5) 可得

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{1}{p_{O_2}} \quad (1-6)$$

由式 (1-6) 可见，只要已知温度  $T$  时的标准吉布斯自由能变化值，就可以得到该温度下金属氧化物的分解压，将其与环境中的氧分压做比较，即可判断反应式 (1-1) 的方向。

反应式 (1-1) 的  $\Delta G^0$  又称为金属氧化物的标准生成自由能，即金属与  $1 \text{ mol } O_2$  反应生成氧化物的自由能的变化。1944 年 Ellingham 编制了一些氧化物的  $\Delta G^0 - T$  图。1948 年 Richardson 和 Jeffes 在 Ellingham 图上添加了  $p_{O_2}$ 、 $p_{CO}/p_{CO_2}$  和  $p_{H_2}/p_{H_2O}$  三个辅助坐标，组成所谓的 Ellingham-Richardson 图 (图 1-1)。由该图可以直接读出在任何给定温度下，金属氧化反应的  $\Delta G^0$  值。 $\Delta G^0$  值越负，则该金属的氧化物越稳定，从而可以判断金属氧化物在标准状态下的稳定性。也可以预示一种金属还原另一种金属氧化物的可能性，其规律是位于图 1-1 下方的金属 (或元素) 均可以还原上方金属 (或元素) 的氧化物。如碳可以还原铁的氧化物但不能还原铝的氧化物，这是钢铁冶金的基础。这种规律会影响到合金表面氧化物的组成，从而影响合金的抗氧化性能。合金的氧化膜将主要由位于图 1-1 下方的合金元素的氧化物所组成，这即所谓的“选择性氧化”。

从  $p_{O_2}$  坐标可以直接读出给定温度下金属氧化物的分解压。具体做法是从最左边竖线上的基点“O”出发，与所讨论的反应线在给定温度的交点作一直线，由该直线与  $p_{O_2}$  坐标上的交点，即可直接读出所求的分解压。

当环境为 CO 和  $CO_2$ ，或者  $H_2$  和  $H_2O$  时，环境的氧分压由如下反应平衡决定：





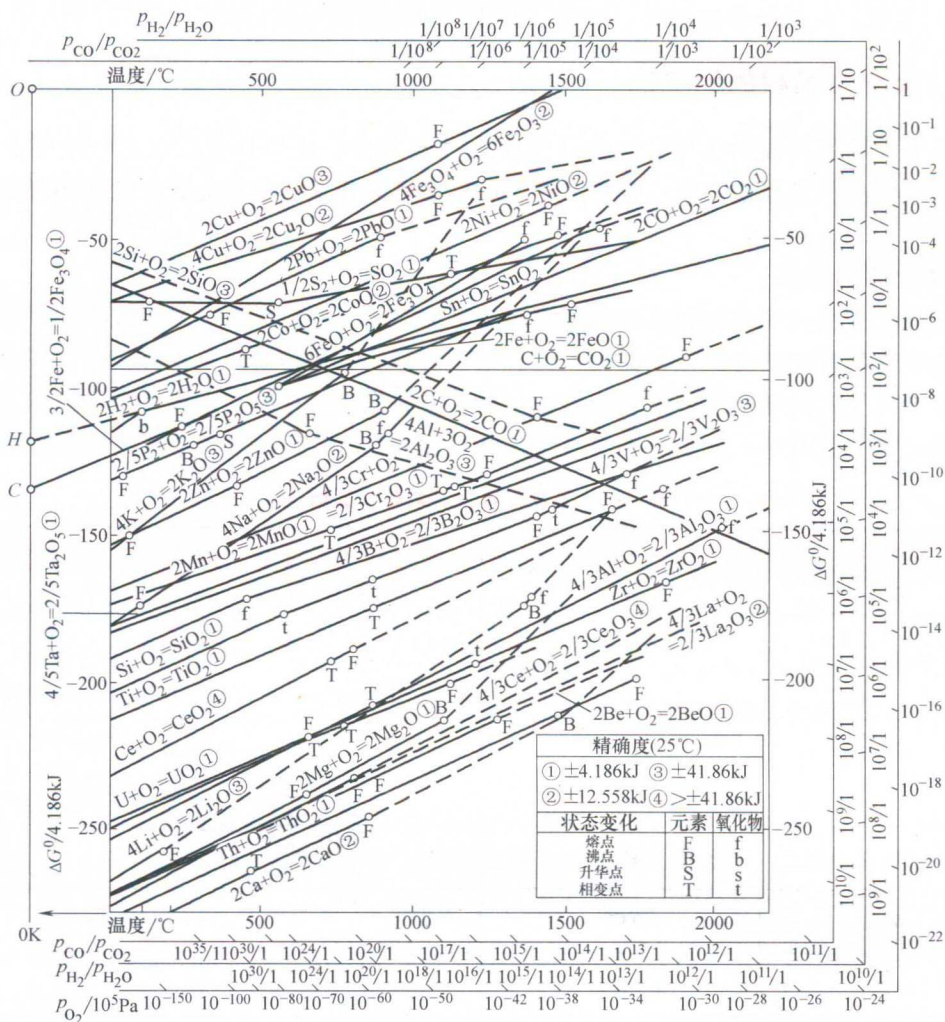


图 1-1 一些氧化物的  $\Delta G^\circ - T$



分别由图 1-1 中的“C”或“H”点出发，与所讨论的反应线在给定温度的交点作直线，由直线分别与  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  坐标和  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  坐标的交点，可读出与氧化物平衡的  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  和  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

$\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  气体都是常见的氧化性介质，与氧一样都可使金属生成同样的金属氧化物，其反应为



$\text{CO}$  或  $\text{H}_2$  的生成，意味着金属被氧化了。因此， $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  或  $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$  值很重要，它们在一定程度上决定了腐蚀气体的“氧化性”的强弱。在煤的液化、汽化工程中和火力发电的高温高压水蒸气管路中，金属材料的高温氧化就是按式 (1-9) 和式 (1-10) 进行的。

按照同样的原理，已经绘制出了金属的硫化物、碳化物、氮化物、氯化物的标准生成自

由能  $\Delta G^0 - T$  图, 可用于金属硫化、碳化、氮化、氯化热力学分析。

### 1.1.2 氧化物固相的稳定性

金属氧化物的高温化学稳定性可以通过  $\Delta G^0$  来判断, 还可以根据氧化物的熔点、挥发性来估计其固相的高温稳定性。**低熔点易挥发氧化物的产生往往是造成灾难性高温腐蚀的重要原因之一。**

#### 1. 氧化物的熔点

利用熔点来估计氧化物相的高温稳定性是很重要的。金属表面一旦生成液态氧化物, 金属将失去氧化物保护的可能性, 如硼、钨、钼、钒等的氧化物就属于这种情况。不仅纯金属如此, 合金氧化时更易产生液态氧化物。两种以上氧化物共存时会形成复杂的低熔点共晶氧化物。金属氧化物的熔点从图 1-1 中可以查出。表 1-1 列出了一些元素及其氧化物的熔点。

表 1-1 某些元素及其氧化物的熔点

元素	熔点/°C	氧化物	熔点/°C
B	2200	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	294
V	1750	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1970
		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	658
		V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1637
Fe	1528	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1527
		FeO	1377
Mo	1553	MoO <sub>2</sub>	777
		MoO <sub>3</sub>	795
W	3370	WO <sub>2</sub>	1473
		WO <sub>3</sub>	1277
Cu	1083	Cu <sub>2</sub> O	1230
		CuO	1277

#### 2. 氧化物的挥发性

在一定的温度下, 物质均具有一定的蒸气分压。氧化物蒸气分压的大小能够衡量氧化物在该温下固相的稳定性。氧化物挥发时的自由能变化为

$$\Delta G^0 = -RT \ln p_{\text{蒸气}} \quad (1-11)$$

蒸气压与温度的关系, 可由 Claperlon 关系式得出

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S^0}{\Delta V} = \frac{\Delta H^0}{T(V_{\text{气}} - V_{\text{固}})} \quad (1-12)$$

式中,  $S^0$  为标准摩尔熵;  $H^0$  为标准摩尔焓;  $V$  为氧化物的摩尔体积。若固体的体积可以忽略不计, 并将蒸气看成理想气体, 则有

$$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + C \quad (1-13)$$

可以看出, 氧化物的蒸发热越大则蒸气压越小, 氧化物越稳定; 还可以看到, 蒸气压随温度升高而增大, 即氧化物固相的稳定性随温度升高而下降。

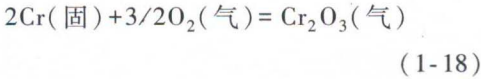
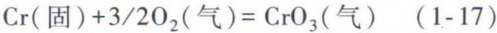
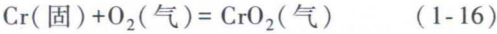
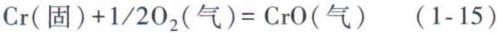
在高温腐蚀中形成的挥发性物质会加速腐蚀过程。大量的研究表明, 挥发性氧化物



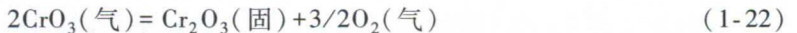
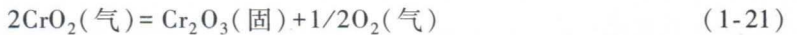
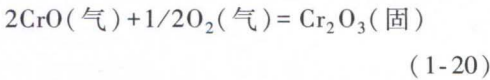
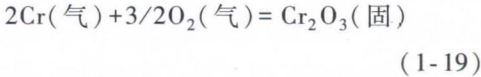
对铬、硅、钼和钨等的高温氧化动力学有着重要的影响。

现以 Cr-O 体系在 1250K 的挥发性物质的热力学平衡图 (图 1-2) 为例, 分析其构成原理。在这一体系中, 高温氧化时只生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  这种致密氧化物, 还涉及 Cr (气)、CrO (气)、 $\text{CrO}_2$  (气) 和  $\text{CrO}_3$  (气) 4 种挥发物质。在 Cr-O 体系中, 凝聚相-气相平衡有两种类型:

(1) 在 Cr (固) 上的平衡 其反应有:



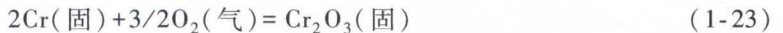
(2) 在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (固) 上的平衡 其反应有:



根据式 (1-3) 和各种物质的标准生成自由能  $\Delta G^0$ , 可以得到在 1250K 各物质的  $\lg K_p$ :

物质	$\lg K_p$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (固)	33.95
Cr (气)	-8.96
CrO (气)	-2.26
$\text{CrO}_2$ (气)	4.96
$\text{CrO}_3$ (气)	8.64

由这些数据可以确定 Cr-O 体系的平衡关系式。与 Cr (固) 相平衡的反应处于低氧分压条件下, 而与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (固) 相平衡的反应则处于高氧分压条件下, 其分界线是 Cr (固) 与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (固) 的平衡氧分压, 即



则有

$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{2}{3} \lg K_p^{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -22.6 \quad (1-24)$$

此平衡氧分压由图 1-2 中的垂线表示。该垂线将图分为低氧分压区和高氧分压区。在低氧分压区, Cr (气) 的分压与  $p_{\text{O}_2}$  无关, 由式 (1-14) 的平衡关系, 则有

$$\lg p_{\text{Cr}} = \lg K_p^{\text{Cr(气)}} = -8.96 \quad (1-25)$$

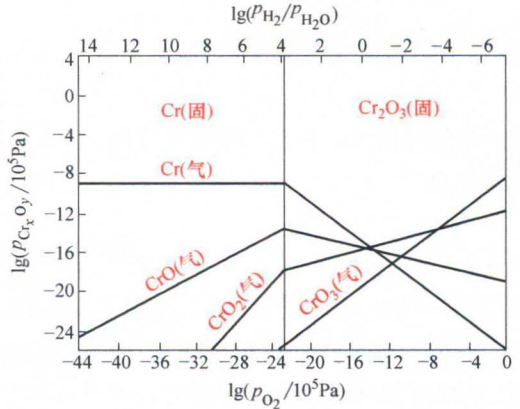


图 1-2 Cr-O 体系在 1250K 时挥发性物质的热力学平衡图