

钢铁腐蚀学

(上册)

[日] 森冈 进 等 著
久松敬弘
沈 达 德 译

目 录

1. 高温氧化

1.1	前 言	1
1.2	氧化反应的平衡	2
1.2.1	ΔG° —T平衡图的原理和制作方法	3
1.2.2	Fe—O系的 ΔG° —T平衡图	6
1.2.3	ΔG° —T图在Fe的高温氧化中的应用	8
1.3	氧化反映速度和机理	10
1.3.1	前 言	10
1.3.2	氧化物的类型和膜中的扩散机理	12
1.3.3	极薄氧化膜 (Mott理论)	20
1.3.4	薄氧化膜	24
1.3.5	厚氧化膜	27
1.3.6	Wagner 理论	31
1.3.7	在氧化膜中运动的粒子	37
1.3.8	Fe 的高温氧化	41
1.4	影响氧化速度的因素	45
1.4.1	氧化物的容积比	45
1.4.2	温度的影响	47
1.4.3	氧压的影响	50
1.4.4	氧化膜的结构	54

1.4.5	氧化膜性质的影响	57
1.4.6	氧化性气体种类的影响	58
1.4.7	硫化	61
1.5	耐热钢	68
1.5.1	合金的氧化	68
1.5.2	耐氧化合金	73
1.5.3	实用钢种	88
	文 献	98

2. 水溶液中的腐蚀

2.1	腐蚀反应的平衡 (电位—pH平衡图)	104
2.1.1	前 言	104
2.1.2	平衡条件的计算	105
2.1.3	电位—pH平衡图的制作	109
2.1.4	电位—pH平衡图在铁腐蚀时的应用	117
2.2	腐蚀反应的速度 (极化特性图)	125
2.2.1	前 言	125
2.2.2	腐蚀电化学	126
2.2.3	极化特性图及其求法	138
2.3	影响腐蚀的因素	143
2.3.1	影响腐蚀电池构成的因素	143
2.3.2	影响极化特性的因素	147
2.3.3	实 例	152
2.4	钝 态	162
2.4.1	钝化现象	162

2.4.2	钝化理论·····	165
2.4.3	钝化特性·····	167
2.4.4	钝性金属的极化特性·····	171
2.4.5	孔 蚀·····	175
2.5	不锈鋼·····	179
2.5.1	耐蚀合金概论·····	179
2.5.2	Fe—Cr 合金和Fe—Ni合金的耐酸行为·····	184
2.5.3	不锈钢和耐酸钢·····	193
2.5.4	实用钢种·····	197
	文 献·····	211

1. 高温氧化

1.1 前言

金属和氧、硫、卤素等气体接触，发生反应，在其表面生成氧化物，硫化物，卤化物等反应生成物的固体膜。在高温时，膜的厚度不断增加；有时也成为所谓氧化皮而逐渐脱落。一般把这种金属从表面开始逐渐向非金属化合物变化，而不断消耗的现象称为腐蚀。并且把这类不伴有水分的腐蚀称为乾式腐蚀或乾蚀 (dry Erosion)。也可称为氧化。

金属的氧化最初是从气体分子吸附于金属表面开始。这时，气体离解为原子；或者离解为原子并被金属所吸附，一般把这种现象称为化学吸附或活性吸附*。吸附发生后，被吸附的气体原子，在金属的晶格内可能发生扩散、吸收或溶解等现象。在金属和气体的亲合力大的场合，当气体溶解量超过其饱和量，将生成化合物**。例如，对固体的 Fe，氧的溶解度在

* 关于气体原子吸附在金属表面的什么部位；由于吸附，金属表面的结构发生那些变化，这类微观问题，可参考以下资料 1)、2)。

1) 恩地：日本金属学会会报，7(1968)，564。

2) 坂田：日本金属学会会报，7(1968)，609。

** 在亲合力小的场合，金属中气体进行溶解，直至生成固溶体。这时，把吸收、扩散连在一起，以至金属全部达到饱和值的状态。氢对钢铁的氢脆作用即是一个例子。

800~1000°C 时，据测为 0.01~0.1%，氧溶解量超过这一量后，就会生成 Fe 的氧化物。由于金属表面容易达到饱和，在表面生成固体的化合物膜，反应气体将以化合物的形式，被固定于金属表面。因此，最初的任何氧化物的生成，都存在一个化学平衡的问题。这样一来，以至单分子层的氧化膜就有可能把金属表面致密复盖，金属和气体的接触将被隔断。为使氧化能进一步进行，金属或氧，或其两方均应该在膜中扩散，并达到反应场所。一般把这种反应称为造膜反应 (tarnishing reaction)。这个反应速度，似乎是受膜中扩散速度所支配。这里就产生了是什么粒子进行扩散；其扩散速度是受什么支配的这类问题。因此，即使在氧化反应的研究方面，也同一般化学反应的研究一样，有必要从热力学和动力学两个方面，即从平衡和速度两方面加以研究。以下也将按这个顺序加以说明。另外，在本章所遇到的情况是温度不超过氧化物的熔点温度的高温氧化。对发生在融液相中的高温氧化现象，请参考第 4 章。

1.2 氧化反应的平衡

(ΔG° —T 平衡图)

在氧化反应的研究中，所谓平衡论的使用即是决定在某氧化条件下，能够发生什么氧化反应；或是确定某氧化反应能够发生的条件和进行的程度；或者，以了解反应的亲合力或推动力的大小作为目的。关于这类平衡的性质，根据化学热力学，由游离功的变化 (ΔG°) 的大小，就可以定量的知道。反之，如果应用 ΔG° —T 平衡图，也很容易理解以上问题。另外，为

了解有关现象，也要利用 $\Delta G^\circ - T$ 平衡图。 $\Delta G^\circ - T$ 平衡图已前是利用在熔炼反应的平衡问题的研究方面，将该图应用在金属乾蚀的研究领域，首先是由笛木¹⁾所开拓。

1.2.1 $\Delta G^\circ - T$ 平衡图的原理和制作方法

将金属 M 置于温度为 T，氧分压为 P_{O_2} 的条件下，金属 M 是保持原状，还是发生氧化，生成氧化物 MO_2 。这决定于外界氧分压 P_{O_2} 和所生成氧化物的分解压 π_{O_2} 的大小，当 $P_{O_2} > \pi_{O_2}$ 时，就会生成氧化物。因此，氧化反应的推动力取决于两者的差 ($P_{O_2} - \pi_{O_2}$)。在一定的氧分压下，氧化物的分解压越小的金属，对氧化有更大的推动力；对于一定的金属，外界的氧分压越高，其推动力越大。

以纵轴表示氧的分压 P_{O_2} ，以横轴表示温度，求得 M 和 MO_2 的界面线（区域线），其线为图 1.1 形状的指数函数曲线。现在来研究金属氧化时的平衡状态，即式 (1.1)，



由于成分为 2 (M、O)，相数为 3 (M、 O_2 、 MO_2)，自由度 F 应该是：

$$F = C + 2 - P = 1$$

即，由于是一变系统，就可以清楚知道：在所给温度下，气相中的氧分压与固相的重量比没有关系。对于这个情况，规定把平衡压作为氧化物 MO_2 的分解压。因此，图 1.1 的界面线，即为分解压曲线。在纵轴上如果采用氧分压的对数 $\ln P_{O_2}$ 表示，由于分解压曲线变成直线，即使在很宽的温度范围内，也能表示氧化状况各参数间的关系。

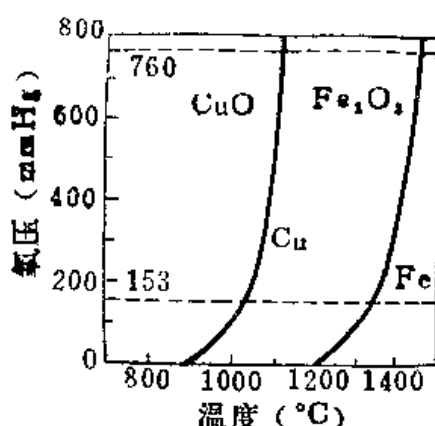


图 1.1 金属氧化物的离解压 (Hessenbuvuch)

在氧化反应式 (1.1) 中, M 和 MO_2 是纯凝缩相, 而且只有氧是气相, 式 (1.1) 中平衡常数 K , 有式 (1.2) 的关系,

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \quad (1.2)$$

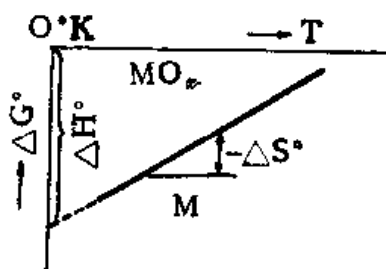
因此, 式 (1.1) 反应的标准游离功的变化 ΔG° , 应以式 (1.3) 表示,

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K = R \cdot T \cdot \ln P_{O_2} \quad (1.3)$$

这样在纵轴上可以用 ΔG° 代替 $\ln P_{O_2}$ 。下面, 如果根据热力学, 因标准游离功的变化 ΔG° , 和这个反应的标准热焓量的变化 ΔH° , 标准熵的变化 ΔS° 之间, 有式 (1.4) 的关系,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (1.4)$$

对于 ΔH° 和 ΔS° ，如果参与反应的物质没有相变，由于温度不太变化，不妨近似将其看为常数。因此，如果以纵轴代表 ΔG ，横轴表示 T ， M 和 MO_2 的平衡关系，如图 1.2 所示，可以表示为是具有



具有 $-\Delta S^\circ$ 斜率的直线。对金属—氧气系统，在有多根直线的组合，就能够以此来表示它们之间的平衡关

系。一般把这个图就称为 ΔG° — T 平衡图。在 ΔG° — T 图中，往往把纵轴 $\Delta G^\circ = R \cdot T \cdot \ln P_{O_2}$ 称为氧电势。

为要制作 ΔG° — T 平衡图，即有必要知道表示 ΔG° 随温度变化的关系式。利用化热、熵、反应热等的热数据，根据热力学计算就能够求得 ΔG° 值，这样可以得到以温度变化表示的最正确的式子，即式 (1.5)。

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0 - \alpha \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \beta T^2 + \frac{1}{2} \gamma T^{-1} + I \cdot T \quad (1.5)$$

这里， ΔH_0 和 I 是计算时出现的积分常数，式 (1.5) 能适用于较宽的温度范围，是一般式。但经常利用的是它的简化式，式 (1.6) 或式 (1.7)。

$$\Delta G^\circ = A + B \cdot T \cdot \log T + C \cdot T \quad (1.6)$$

$$\Delta G^{\circ} = a + bT \quad (1.7)$$

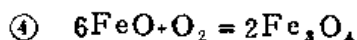
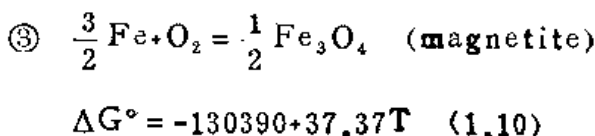
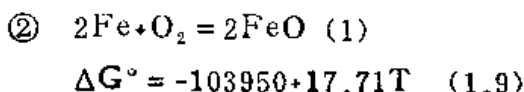
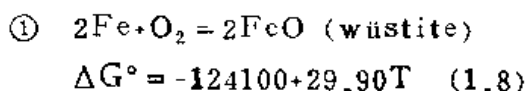
即使把按式(1.7)和按式(1.5)计算的结果进行比较,也只是稍微存在误差,对实际应用并无妨碍。作为存在问题,该简化式只适用于狭窄的温度范围,经常只在一般的简易计算时应用。对于氧化物、硫化物、氯化物等多种化合物,式(1.6)的A、B、C,或式(1.7)中的a、b等数值,有人已经进行了整理¹⁻⁴⁾,可以直接查表利用。如果把式(1.4)和式(1.7)相对照,可以认为,a相当于热焓量的变化 ΔH° ,b相当于生成熵 ΔS° 的概略值。

另外,对 ΔG° 值,根据反应式的表示方法,它的大小和符号的变化,必须遵守以下一些规定:

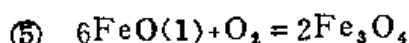
- ① 反应式写成氧化状态增高的方向。
 - ② 反应式中氧(O_2)的系数写为“1”。
- 在利用数值表时,也必须注意这点。

1.2.2 Fe-O系的 ΔG° -T平衡图

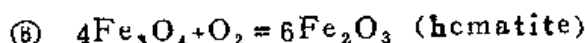
将Fe的氧化反应,按以上规定书写,其中 ΔG° 从数值表查取,得式(1.8)~(1.13)。



$$\Delta G^{\circ} = -149250 + 59.80T \quad (1.11)$$



$$\Delta G^{\circ} = -209700 + 96.34T \quad (1.12)$$



$$\Delta G^{\circ} = -119250 + 67.25T \quad (1.13)$$

这里 (1) 表示融熔态。

将 ΔG° 和 T 标示于两轴, 如果以这些直线关系绘图, 得图 1.3 的 $\Delta G^{\circ}-T$ 图。根据相律: 自由度 F 为 $F = C + 2 + P$, 在 $\text{M}-\text{O}_2$ 系由于 $C = 2$, 即 $F = 4 - P$, 其共存相数最大是 4。可以

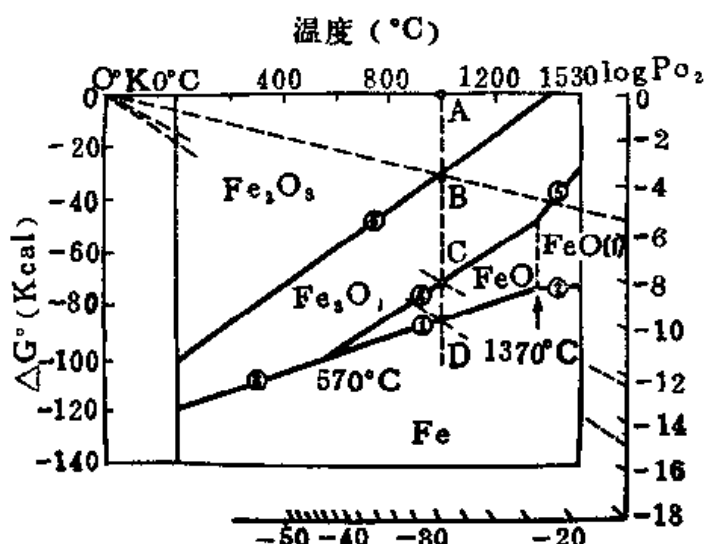


图 1.3 $\text{Fe}-\text{O}$ 系 $\Delta G^{\circ}-T$ 平衡图 (图中的直线①~⑥, 对应于上式①~⑥)

知道: 气相的 O_2 经常存现时, 能够共存的固相数和自由度的关系, 如表 1.1 所示。即, 在平衡图中, 存在作几条 界面线。这些直线上, 表示了式(1.8)~(1.13)的反应式, 各自的两固相

共存平衡状态。在这个界面线所围的区域内，在该条件下，出现最稳定相，在界面线的交点(570°C)，是 Fe 、 FeO 、 Fe_3O_4 的三相共存平衡状态，自由度为零。

表 1.1

共存固相数	自由度 (T, P_{O_2} 一定)	在平衡图上的位置
3	0	点
2	1	线
1	2	区域

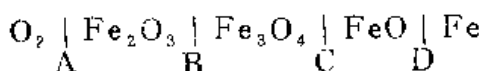
由纵轴的 ΔG° 值，根据式(1.3)，能够换算成氧分压 P_{O_2} ，在图的右下侧，设置辅助轴，如果标度出换算值，其换算就能够以图式进行。例如，为要求得图中 B 点的氧分压，如细破折线所示情况，把 0°K ($P_{\text{O}_2} = 1$ 的原点)和 B 点的联结线 (OB) 延长，读出和辅助轴的交点的刻度，即可取得。

1.2.3 $\Delta G^{\circ}-T$ 图在高温氧化中的应用

铁和氧的化合物，通常以氧化铁 FeO ，磁铁矿 Fe_3O_4 ，赤铁矿 Fe_2O_3 而存在。关于这些化合物在怎样的氧分压和温度范围内是稳定的？并且，在哪些条件下，二相能共存平衡等问题，前面已分别作了介绍，根据 $\Delta G^{\circ}-T$ 图，也能够了解得极清楚。

下面，应用这一平衡图，来研究和推定 Fe 的氧化膜的结构。把 Fe 置于 1000°C ，一个大气压的 O_2 内，接触氧的 Fe 表面，相当于平衡图的 A 点， Fe_2O_3 能稳定存在。随着氧进入 Fe_2O_3 层的内部，平衡氧分压逐步下降，达到 B 点，其氧分压等于氧化物 Fe_2O_3 的分解压。因此，氧分压下降到 B 点

以下， Fe_2O_3 已不能稳定存在，而变为 Fe_3O_4 相。在 1000°C ，氧分压只有等于 B 点的氧分压时， Fe_2O_3 相和 Fe_3O_4 相才能共存。下面，同样可以设想，从铁的外表面开始，Fe 按



的顺序，生成由 3 层组成的氧化膜，很多实验结果，也证实是此结构。乍一看，是四固相共存的情况，违反了相律中所见的规律。然而，上述情况，在相同氧分压的条件下，不是 4 固相共存的状态。在 A、B、C、D 点，各个不同的氧分压下，均为二相平衡，A 等于外界的气压 P_{O_2} ，在 B、C、D 的氧分压，各为 Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ， FeO 的分解压，等于 π'' ， π' ， π 。由于是 $P_{\text{O}_2} > \pi_{\text{O}_2}$ ，在氧化物层内的平衡氧分压从 P_{O_2} 到 π_{O_2} ，如图 1.4 所示，是逐渐进行减少。

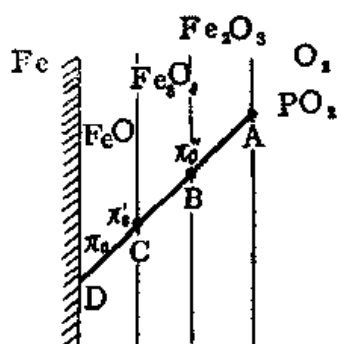


图 1.4 氧化物层内的氧压

以上形状，是把 $\Delta G^\circ - T$ 平衡图，在一定温度，以纵向切断的状态，它提供了在该温度下，所生成的氧化膜的结构。但是，平衡图只表示了，能够存在的各相的种类，关于各层厚度的关系不管怎样也无法表示。关于氧化膜的厚度随反应速度而决定的情况，将在第 1.3 节介绍。

另外，从以上介绍已清楚表明：通过 $\Delta G^\circ - T$ 平衡图还可以知道，生成氧化物的种类和氧压的关系。例如，温度为 1000°C ，在外界的气分压小于 B 点的氧分压时，是 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeO}$ 的 2 层氧化膜，如果在 Fe_3O_4 的分解压 C 点以

下，只有 FeO 相的氧化膜生成。这些条件，从平衡图也容易理解。

作为参考，图 1.5 示出 Fe-O 系的平衡状态图⁵⁾。当然这还同温度有关，例如图中所示， Fe_2O_3 相超过 1450°C 就不会存在，和 FeO 相在 570°C 以上就会存在等的代表点，在图 1.3 和 1.5 中均是相同的。但是，图 1.3 表示的是各相的平衡和氧分压的关系，图 1.5 则表示组成的关系。

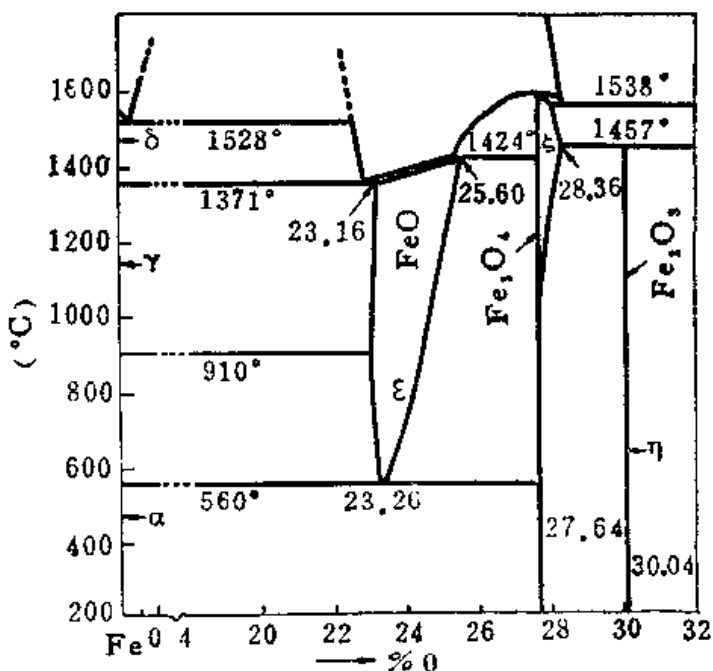


图 1.5 Fe-O 系平衡状态图(Darken, Gurry)

1.3 氧化反应的速度和机理

1.3.1 前言

在前节，研究了氧化反应在热力学上的可能条件。下面重

要的问题是：在热力学上，可能进行的氧化反应，在实际上，按什么速度进行。其次，影响反应速度的因素是什么？在哪些反应阻力下，以怎样的机理促进其反应，了解这些问题的确非常重要。

在本章开始已经介绍：金属的氧化，首先是从氧气在金属表面活性吸附开始。由于氧和电子的亲合力大，吸附的氧原子，从金属夺得电子，变成氧离子 O^- ，使金属表面带上正电，而形成双电层。这一双电层的形成，产生 $10^7 V/cm$ 程度的极强电场，这个强度能够从金属表面拉出金属离子，或者也有可能把氧离子推进于金属晶格中，其结果产生了物质移动，首先形成三维(体形)氧化物的结晶核。一般认为核的间隔大约是 $100\text{\AA}$ ，开始它在横方向扩展，直到把整个表面复盖后，膜要进一步成长，参加反应的物质必须在膜中扩散，并且应该达到反应进行的场所。这个移动的推动力，包括：化学势(potential)的梯度，即膜中扩散粒子的浓度梯度；存在于膜上的电位差的电位梯度两方面，其中哪一个的影响比较大，另外，在其影响下，由于哪一种过程成为反应速度的控制因素，均影响和决定氧化状态。基于以上因素的杂复性，因此氧化进行的形式，就出现很多种。

从氧化理论的发展顺序来说，很早以前，塔曼(Tammann)⁶⁾ 在实验中发现：1000 $\text{\AA}$ 以上厚的致密膜的成长，符合抛物线规律。Wagner⁷⁾ 对这个反应，给与了理论处理，阐明了反应速度常数的物理意义，确立了一般的氧化理论的基础。另外，最基础和最重要的认识是已经明确：在扩散过程中，反应物质不是中性的原子或分子，而是分离为离子和电子进行扩散移动。续后，Mott⁸⁾ 对这个理论进行了特别精确的论述，并提出：

存在着在1000\以下，抛物线方程不能适用的初期薄膜；和在极薄膜的状态，由于氧化膜的成长停止，变成保护膜时的薄膜理论。因此，这里需要进一步要说明的是：根据膜的成长顺序，即按极薄膜、薄膜、厚膜的顺序，随着膜厚度的增加，或者湿度上升，反应速度或氧化机理，将会发生怎样的变化。但是，在说明这一问题以前，有必要对典型的氧化物的种类和其中粒子的运动方向加以简单的介绍。

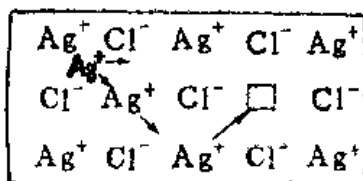
1.3.2 氧化物的类型和膜中的扩散机理

氧化物是由金属离子和氧离子组成的离子结晶。由于是固体，如果其结晶是绝对的纯和完整的结构，离子的移动将非常困难。但是，在结晶内部，即使稍微存在不完全的结构，即存在晶格缺陷，通过晶格缺陷，离子就将进行移动扩散。一般，离子结晶如果是完全的、纯粹的，即为良绝缘体；而有晶格缺陷，离子能运动时，因为是具有电荷的离子移动，则表现出导电性。即，移动成分的存在和所谓离子导电性之间有着平行关系。晶格缺陷的存在和通过它所进行的离子移动的形式，目前主要是通过其电导率的大小而推论出。一般化合物，根据电导率的大小，可以分为离子导体和半导体。

(1) 离子导体 (ionic conductor)

采用正确的化学计量学组成，当金属离子和阴离子正确的占据规则的晶格“结点”时，作为理想的化合物，离子将不能移动。但是，这只是在0°K 的场合。在0°K 以上，基于热的激发，离子以晶格“结点”为中心，进行热振动，其中某些离子，从“结点”迁出，成为晶格间隙离子 (interstitialion)，同数的空“结点”，即成为空孔 (Vacancy)。当这种晶格缺

存在的时候，将产生浓度梯度或电位梯度，通过缺陷，发生离子的移动扩散，从而显示出离子导电性。根据迁移离子的种类，目前已知有如图 1.6 (a) ~ (d) 所示的四种典型的化合



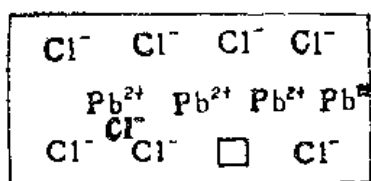
阳离子导体

$$C_{\square}Ag = C_{Ag}i$$

$$n_c \approx 1$$

例: AgCl, AgBr,
MgO, CaO, SrO, HgO

(a) Frenkel 型缺陷



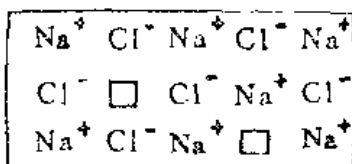
阴离子导体

$$C_{\square}Cl = C_{Cl}i$$

$$n_A \approx 1$$

例 PbCl₂, BaCl₂,
Al₂O₃, Sb₂O₃, La₂O₃

(b) 反 Frenkel 型缺陷



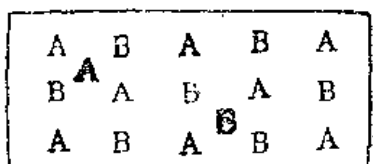
混合离子导体

$$C_{\square}Na = C_{\square}Cl$$

$$n_c = n_A$$

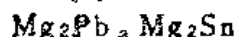
例 NaCl, KCl

(c) Schottky 型缺陷



$$C_A \neq C_B$$

金属间化合物



(d) 反 Schottky 型缺陷

c: 浓度 □: 空孔 i: 间隙离子

$$n_c, n_A, n_e: \text{阳离子, 阴离子, 电子的总率} (n_c + n_A + n_e = 1)$$

C: 浓度, □: 空孔, i: 间隙离子, n_c, n_A, n_e : 阳离子, 阴离子, 电子输送率 ($n_c + n_A + n_e = 1$)

图 1.6 离子导体