

金属力学化学与腐蚀防护

〔苏〕Э. М. 古特曼 著

科学出版社

金属力学化学与腐蚀防护

〔苏〕Э. М. 古特曼 著

金石译

AINHIAI 郭鸿运 张宝昌 校

科学出版社

1989

内 容 简 介

本书全面、系统地介绍了固体力学化学原理,特别着重于阐述变形金属的腐蚀防护问题。书中在对固体-液体相界面上发生的力学化学效应进行热力学及动力学分析的基础上,论述了力学化学效应(在变形条件下金属的加速溶解)模型,阐明了金属的应力状态和细微结构对耐蚀性、金属表面不均匀变形部位和焊接接头表面形成腐蚀电蚀的影响规律。此外,本书还介绍了金属力学化学腐蚀防护、导管腐蚀-力学强度,以及金属表面力学化学加工的原理和方法。

本书可供从事金属腐蚀与防护、冶金、机械、石油、化工、航空等研究的科技人员及高等院校有关专业师生参考。

Э. М. Гутман
МЕХАНОХИМИЯ МЕТАЛЛОВ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ

Издание Второе
Издательство «МЕТАЛЛУРГИЯ», 1981

金属力学化学与腐蚀防护

Э. М. Гутман 著

金石译

郭洪运 张宝昌 校

责任编辑 董安齐

科学出版社出版

北京市东黄城根北街 16 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989 年 5 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1989 年 5 月第一次印刷 印张: 10 3/8

印数: 0001—1,860 字数: 234,000

ISBN 7-03-000951-7/TF·3

定 价: 9.50 元

译 者 的 话

随着生产与科学技术的发展，腐蚀问题的严重性已日益为人们所认识。据统计，因腐蚀而造成的经济损失约占国民经济总产值的3—4%，其中主要是工程结构与设备的腐蚀损坏，因为工程结构和设备在使用过程中往往同时遭受应力与环境的作用。虽然化学反应中的个别力学活化现象早已为人所知，但是对力学因素与化学因素交互作用的影响，人们只是在环境敏感断裂问题大量出现和对其不断研究之后，才有了较为充分的认识。并且，只是在与腐蚀相关的基础学科（特别是金属物理、电化学）有了迅速的发展之后，新的边缘学科——金属力学化学方得以形成。

苏联学者古特曼（З. М. Гутман）所著这本书，是当今世界第一本系统阐述金属力学化学现象及其内在规律的著作。这是第二版，其取材新颖，内容充实。与第一版相比，本版不仅理论部分进一步反映了最新的研究成果，而且还大大扩充了实验研究部分，增加了工程结构与设备在力学化学腐蚀条件下的强度与寿命计算，以及有关力学化学效应的增塑作用等实用性章节。本书中译本的出版，不仅有益于力学化学这一新兴学科在我国的发展，还将为我国有关部门防止和利用力学化学效应，从而提高经济效益，做出应有的贡献。

序

近年来,工业与工程技术的发展,要求在制订科学技术发展计划以及在国民经济各个领域设立防腐蚀部门时,均应加强有关金属防腐蚀工作的各项措施。目前,正在制定以设备与工程结构防腐蚀工作为基本方向的广泛的综合性规划,其中包括防腐蚀专家干部的培训规划。

自本书初版问世(1974年)以来,已经过去了7年。基于专业文献的大量需求,以及本书初版很快销售一空的事实,使出版发行此书的增订版成为必要。

与初版相比,本书大大扩充了实验研究材料,增补了有关导管与设备(包括石油工业设备)腐蚀-机械强度的新章节。本书从实用出发,更为详细地阐述了承载金属结构与导管在力学化学腐蚀条件下的强度与寿命的计算,引用了有关化学力学效应的增塑作用的新的实验研究结果,使人们对此一效应本质的认识更加确切。此外,本书还阐述了钢表面的力学化学处理原理,指出了应用这一处理方法的途径。

本书有关理论问题的章节,层次分明,论述确切,力求用力学化学现象的基本规律,分析和解决具有晶体结构的固体的一般力学化学问题。

固体力学化学研究固体或其个别部分在与其它物质或其自身之间发生化学反应时,在力的作用下所产生的那些相互关联的现象。

正如勃里吉緬(П. В. Бриджмен)早在1888年所指出的:“业已了解,电池的电动势也取决于电极金属的应力状

态。”一般说来,人们早已认识到,当一种或数种原来的反应物质发生变形时,不均匀的力学作用对化学反应的影响。但是,固体力学化学真正作为一门科学,它的发展只是近几十年的事;现在由于国民经济各个部门都需要“……利用或者阻止这种由力学活化作用而引起或加速的化学反应”[雷宾德尔 (П. А. Ребиндер)], 固体力学化学也就成为这些部门共同研究的课题了。

近年来发表了一些评论和专著,讨论力学化学反应的动力学及其本质,阐述了固体无机物、金属和高分子化合物的力学化学^[1-7]。本书内容新颖,包含了有关力学化学现象的本质概念以及防止变形金属腐蚀的实际方法的最新进展。

科洛特尔金 (Я. М. Колотыркин) 院士对本书初版曾提出许多批评性意见,季莫宁 (В. А. Тимонин) 博士曾评阅本书第二版。在此,作者对他们谨表谢忱。

目 录

绪论.....	1
第一章 弹性变形金属与腐蚀介质的力学化学作用.....	11
1. 弹性变形金属的热力势	11
2. 弹性变形金属的电极电位	23
3. 在弹性负荷条件下金属的力学化学溶解动力学	26
4. 均匀腐蚀条件下受应力作用的金属结构的强度与耐久性	35
第二章 塑性变形金属与腐蚀介质的力学化学作用.....	48
1. 塑性变形条件下的力学化学效应	48
2. 铁及其合金的力学化学效应	76
3. 钼、铜及大理石的力学化学效应.....	103
4. “内”双电层与变形引起的金属表面电荷的变化	113
5. 电子逸出功与变形金属的外电子发射	122
6. 电极变形对钢铁在酸性电解液中溶解作用的影响	125
7. 化学力学效应	137
8. 化学力学效应的实验研究	147
9. 力学化学交互作用现象与金属化学-力学破坏的自催化机理	161
第三章 金属力学化学溶解的抑制与应力腐蚀的防护...	173
1. 动载荷条件下力学化学效应的抑制	173
2. 塑性变形条件下腐蚀的抑制	181
3. 淬火钢腐蚀断裂的抑制	192
第四章 变形金属和构筑物的电化学不均匀性与腐蚀防护.....	195
1. 变形金属表面腐蚀过程的分布 (显微电化学不均匀性) ...	195

2. 变形钢组织结构的显微电化学不均匀性	214
3. 腐蚀-机械裂纹的电化学防护	228
4. 变形的长距离构筑物的电化学不均匀性与防护	248
第五章 钢管道与钢梁的腐蚀-力学强度	266
1. 钢的腐蚀疲劳与干线输油管的工作能力	266
2. 油气田管道的腐蚀-力学强度与寿命	282
3. 抽油杆的腐蚀-力学强度	296
4. 管子表面的机械化学加工	303
参考文献	316

绪 论

化学反应属于热活化过程,因此,通常把力学作用的结果同化学反应“活化”能垒的变化联系起来。而且,一般随意假定热活化过程的阿累尼乌斯活化能(能垒)的减少与拉应力值呈线性关系(金属蠕变理论,聚合物耐久性方程等等);或者,在最佳情况下,将未知关系展成泰勒级数,取一次近似值。这种形式的处理方法不可能揭示相应方程(其中包括活化体积)中各种系数的物理意义,不仅如此,当用压应力取代拉应力(不管实验情况如何)时,还会导致相反的结果:拉力破坏化学键,使活化状态下物质的克分子体积增加,而根据反应速度常数与压力关系的范特-荷夫经典方程,压力应当阻滞反应,就是说,使化学平衡朝键的再结合方向转移。

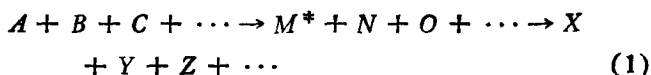
但是,在已知的一些实例中,压力会加速固相反应,而在弹性体中,拉应力反会对化学反应产生力学去活化(阻滞)作用。因此,一般地说需要考察的不是能垒,而是与反应组元(反应物,活化络合物以及最终产物)中力学作用有关的化学位。当这种力学作用(我们称之为均匀的力学作用)扩大到所有组元时,范特-荷夫方程是正确(能垒既从“高处”又从“低处”变化)的,而效应的符号则取决于机械应力是阻碍还是促进体系的体积在反应过程中的变化。

在选择性作用(我们称之为不均匀的作用)的情况下,例如只对反应物质作用(这种情况对于相界面上多相平衡来说极为普遍)时,力学化学反应的速率将仅由原来反应物质的化学位的变化(能垒从“低处”变化)来决定。

在后一种情况下,反应应当加速进行而与应力(拉应力或压应力)的符号无关,因为它们都增加物质的化学位。这一点将在下面根据变形固体能量表达式中谐波项与非谐波项关系的分析加以讨论。

物质的力学化学活度

对于反应



式中 $A, B, C, \cdots$ ——反应物; M^* ——活化络合物; $N, O, \cdots$ ——中间化合物; $X, Y, Z, \cdots$ ——反应产物,其反应速率根据绝对反应速率理论^[8],可以写成¹⁾

$$J = k c_A c_B c_C \cdots = \chi \frac{kT}{h} K^* c_A c_B c_C \cdots \quad (2)$$

式中 k ——玻耳兹曼常数; χ ——传递系数; h ——普朗克常数; K^* ——相近于反应物与中间产物间平衡常数的数; c_A, c_B, c_C ——反应物的浓度。

绝对反应速率理论的基本假设之一,是关于生成活化络合物(以及中间化合物)的反应处于平衡的假设,即反应不会明显改变活化络合物的平衡浓度。

根据质量作用定律,真实的平衡常数

$$K_0^* = \frac{a_M^* a_N a_O \cdots}{a_A a_B a_C \cdots} = \frac{c_M^* c_N c_O \cdots}{c_A c_B c_C \cdots} \cdot \frac{f_M^* f_N f_O \cdots}{f_A f_B f_C \cdots} \quad (3)$$

式中 a_i ——活度; f_i ——活度系数。

因为,根据文献[8], $K^* = c_M^* c_N c_O \cdots / c_A c_B c_C \cdots$,把这

1) 如果决定反应速率的阶段就是克服能垒这一过程,则这一方程表达的是任意相中任意反应的速率(文献[8])。

—关系代入式(2), 得到

$$J = K a_A a_B a_C \cdots \quad (4)$$

式中

$$K = K_0 (f_M^*/f_{N0} \cdots)^{-1} \quad (5)$$

数值 K_0 ——气相中压力极低或溶液中稀释度很高时的速率常数, 即当物质行为可以认为近似于理想状态时的速率常数

$$K_0 = \chi \frac{kT}{h} K_0^* \quad (6)$$

这样, 对于非理想体系的反应速率来说, 如果用活度代替浓度, 则质量作用定律仍保持有效。

文献[8]的作者指出, 如果把 K_0^* 同由内部因素决定的标准活化自由能 ΔF^* ($-\Delta F^* = RT \ln K_0^*$) 的概念联系起来, 则可认为

$$f_A f_B f_C \cdots / f_M f_{N0} \cdots = \exp \left(- \frac{\Delta F_{\text{ном}}^*}{RT} \right) \quad (7)$$

式中 $\Delta F_{\text{ном}}^*$ ——由外部因素(例如微粒与发生反应的介质之间的相互作用)引起的标准活化自由能的变化; R ——气体常数; T ——绝对温度。

把这些概念适当地扩大到任何外部因素, 其中包括所加压力和外部电场, 以便求得活化系数与这些因素的关系。用这种方法处理证明是正确的, 因为在一般情况下直接计算 $\Delta F_{\text{ном}}^*$ 的方法是未知的, 而外部因素对物质热力学性能的影响则是可以确定的。

利用热力学上的活度 a (或活度系数 f) 以及电化学位 $\bar{\mu}$ 的概念, 我们可以写出等式

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \mu + zF\varphi = \mu_0 + RT \ln a + zF\varphi \\ &= \mu_0 + RT \ln \tilde{a} \end{aligned} \quad (8)$$

式中 μ ——化学位 (偏克分子等压位); z ——离子价数;
 F ——法拉第常数; φ ——体系的电位; μ_0 ——标准状态
 $(a = 1)$ 下物质的化学位; a ——热力学上的活度。

(c) $\tilde{a}$ 值我们称之为“电化学活度”, 因为

$$\tilde{a} = a \exp \frac{zF\varphi}{RT} \quad (9)$$

用浓度 $c = a/f$ 来表达式 (9), 可以确定电化学活度系数¹⁾

$$\tilde{f} = f \exp \frac{zF\varphi}{RT} \quad (10)$$

利用选择标准状态的自由, 我们可以写出

$$\tilde{\mu} = RT \ln \frac{\tilde{a}}{a^0} + zF\varphi \quad (11)$$

这里标准活度 a^0 相应于 $\mu = 0$ 。

在平衡状态下, 体系的热力学位 G (以下用这一术语表示吉布斯等压等温位) 将趋于极小, 并且 $\partial G / \partial n = \tilde{\mu} \rightarrow 0$, 此时由式 (11) 得到

$$a_{\text{равн}} = a^0 \exp \left(- \frac{zF\varphi}{RT} \right)$$

或

$$c_{\text{равн}} = \frac{c^0 f^0}{f_{\text{равн}}} \exp \left(- \frac{zF\varphi}{RT} \right) \quad (12)$$

此式符合单一荷电微粒系统的玻耳兹曼定则: 当 $z > 0$ 时,

- 1) 在溶液电化学中确定溶液热力学活度概念时指出, 引入不同于一的活度系数, 取决于两种情况: (1) 由于溶合作用或形成加成反应产物使溶质浓度变化; (2) 由于微粒之间以及微粒同溶剂分子的相互作用使微粒的能量变化。

因此, 与一般意义上的活度系数不同, 引入同时也受外部因素影响的活度系数是适当的。在给定的情况下, 是引入与外界电场有关的电化学活度系数。

$\epsilon_{\text{pánh}}$ 随 ϕ 的增大而减少。

对固体而言, 吉布斯等压等温位与压力 P 间的直线关系一直很好地保持到超高压范围, 因而在状态方程中, 根据压力值将体积 V 展开成幂级数, 主要取决于零次幂的项, 这是由于冷凝相的可压缩性较低缘故。换句话说, 化学位和压力的线性关系可由下式得出:

$$\Delta\mu = \int_{P_1}^{P_2} V(P) dP = \int_{P_1}^{P_2} V_0 \exp(-\chi P) dP \approx V_0 \Delta P$$

因为对固体来说, 可压缩性系数 $\chi \approx 10^{-6}$ 且 $\chi P \ll 1$, 可以在积分之后把指数展开成级数, 并取前两项。

如果物质经受剩余压力 ΔP , 则其化学位为

$$\mu = \mu_{\Delta P=0} + \Delta PV \quad (13)$$

式中 V ——物质(金属)的克分子体积。

利用物质热力学活度的定义 ($\Delta P = 0$), 可以写成

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_{\Delta P=0} + \Delta PV = \mu_0 + RT \ln a + \Delta PV \\ &= \mu_0 + RT \ln \bar{a} \end{aligned} \quad (14)$$

式中 μ_0 ——标准状态下物质的化学位。

我们称 $\bar{a}$ 值为力学化学活度, 因为

$$\bar{a} = a \exp \frac{\Delta PV}{RT} \quad (15)$$

相应的力学化学活度系数

$$\bar{f} = f \exp \frac{\Delta PV}{RT} \quad (16)$$

并且

$$\Delta PV = \Delta \mu_0$$

如果把所有特性集中到一个原子上, 把 $a = a^0$ (标准活度) 时数值 $\mu = 0$ ($\Delta P = 0$) 的这种状态选作标准状态, 并且加上热力学势最低的条件, 即 $\partial G / \partial n = \mu \rightarrow 0$, 那么, 对于“力学化学”活性原子的平衡浓度, 我们得到

$$c_{\text{равн}} = \frac{f^0 c^0}{f_{\text{равн}}} \exp \left(- \frac{\Delta P v}{RT} \right) \quad (17)$$

式中 v ——原子体积； c^0 ——标准状态下的原子浓度（对于金属 $c^0 = N_A/V_m$ ，这里 N_A ——阿伏伽德罗常数， V_m ——金属克分子体积）。

关系式 (17) 表明，出现剩余外压力 ΔP 会减小因力学作用而活化的原子的平衡浓度，就是说，会在空间上限制力学化学效应（限制变形金属的加速溶解）。因此，这种限制在热力学上是不可避免的。

由式 (15) 可知，当热力学活度 a 减小，即在力学上被活化原子的浓度减小时，如果保证 ΔP 有足够显著的增长，力学化学活度有可能增大。

因此，力学化学活度决定于化学位的高低，而力学因素 (ΔP) 将使力学化学活度 $\bar{a}$ 增加，而不是式 (15) 中的热力学活度 a 增加。

由式 (14) 可以看出，物质的化学位因力学作用而升高（当 $a = \text{常数}$ 时）是由于标准化学位 μ_0 增大一个数值 ΔPV 的缘故。

如果对一个单一阳离子系统同时作用两个外部因素——力学的因素和电的因素，则由式 (8) 和 (14)，我们得出电化学位的表达式

$$\bar{\mu} = \mu_0 + RT \ln a + \Delta PV + zF\varphi = \mu_0 + RT \ln \bar{a} \quad (18)$$

我们把数值 $\bar{a}$ 叫做离子的力学电化学活度

$$\bar{a} = a \exp \frac{zF\varphi + \Delta PV}{RT} \quad (19)$$

力学电化学活度系数

$$\bar{a} = f \exp \frac{zF\varphi + \Delta PV}{RT} \quad (20)$$

由此可见,当 z 值不变时,一种因素的作用可以补偿另一种因素的作用

$$-\Delta\varphi = \frac{\Delta(\Delta P)V}{zF}; \quad -\Delta(\Delta P) = \frac{zF\Delta\varphi}{V} \quad (21)$$

在确定系统的热力学势最小 $\mu \rightarrow 0$ 条件下离子的平衡浓度时,我们有

$$c_{\text{равн}} = \frac{f^0 c^0}{f_{\text{равн}}} \exp\left(-\frac{zF\varphi_0 + \Delta PV}{RT}\right) \quad (22)$$

式中 φ_0 ——相当于 $c_{\text{равн}}$ 值的平衡电位。

由此

$$\varphi_0 = RT \ln \frac{a^0}{a_{\text{равн}}} - \frac{\Delta PV}{zF} \quad (23)$$

因此,阳离子系统平衡电极电位由于存在力学作用 ($\Delta P > 0$) 而降低,其数值可由下式确定:

$$\Delta\varphi_0 = -\frac{\Delta PV}{zF} \quad (24)$$

而且,正如式 (23) 所表明,标准电极电位的变化数值也相同,即 $\Delta\varphi^0 = \Delta\varphi_0$ 。

这样就在实质上求得了式 (7) 中反映的两种外部因素——力学的和电的影响的活度系数值 $\bar{f}_A, \bar{f}_B, \dots$ 。应当指出,为了确定 $\Delta F_{\text{ном}}^*$, 还需要已知数值 $\bar{f}^*, \bar{f}_N, \dots$ 。如果中间物质的浓度不大,则可令 $f^* = f_N = f_0 \dots = 1$, 此时

$$\bar{f}^* = \exp \frac{z^* F \varphi^* + \Delta P^* V^*}{RT} \quad (25)$$

$\bar{f}_N, \bar{f}_0, \dots$, 也可同样表示。

如果 f^* 与电极-电解液界面上电位 φ 的突变无关 (这一点已为 FeOH 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 等型的中间化合物所证实), 则可把位垒的峰值当作极化电位 $\Delta\varphi$ 的读数为零; 此时, 电极极化作用使金属中离子的电位变化 $\alpha\Delta\varphi$, 而电解液中离子的电位

变化 $\beta\Delta\varphi$, 此处 α 和 β 为电化学反应的传递系数。这是除位垒形式与 $\Delta\varphi$ 值无关的假设之外关于电极过程动力学的基本假设之一。

因此, 对于极化为 $\Delta\varphi$ 且由于压力 ΔP 而变形的电极的力学电化学活度来说, 式 (19) 将有如下形式:

$$\tilde{a} = a \exp \frac{\alpha z F \Delta\varphi + \Delta PV}{RT} \quad (26)$$

式中 a 相应于 $\Delta\varphi = 0$, $\Delta P = 0$ 。

对于电解液中金属离子的电化学活度, 我们有

$$\tilde{a}_s = a_s \exp \left(- \frac{\beta z F \Delta\varphi}{RT} \right) \quad (27)$$

在对力学化学现象作进一步分析时将主要考察力学作用对电化学反应的影响, 因为这样可以解决另外一些问题: 一方面, 简单地用化学亲和力取代电化学亲和力, 即可使所讨论的电化学反应动力学方程变为对化学反应 (即反应进行时没有电荷转移) 的描述; 另一方面, 例如金属高温氧化时的化学腐蚀, 按照瓦格纳的理论, 又可被视为是原电池模型中的电化学反应。

金属的变形位

对于金属而言, 在密度呈长波弹性起伏的情况下, 根据晶体内费密能级处处守恒的条件, 可以求得表征电中性局部破坏的变形电位值^[9]

$$\Delta\varphi^d(\vec{r}) = - \frac{\Delta\epsilon_F}{e} = - \frac{n_0\delta(\vec{r})}{N(\epsilon_F)} = - \frac{2}{3} \frac{\epsilon_F^* \delta(\vec{r})}{e} \quad (28)$$

式中 $\vec{r}$ —— 发生膨胀 (体积相对变化) $\delta(\vec{r})$ 的点的矢量半径; ϵ_F —— 费密能级, 而对多数金属, ϵ_F^* 的值约为 7—8 电子伏特; e —— 电子电荷。

电子由压缩变形区向拉伸变形区流动, 使费密能级 (电子

的化学位)各处相同。其结果使拉伸区获得过剩负电荷,而压缩区则获得过剩正电荷。由此产生的电位恰好补偿了变形引起的费密能级的局部变化。

在金属单向弹性拉伸的情况下,最大膨胀率 $\delta = (1 - 2\nu)\epsilon_{11} \approx 0.04\%$ (平均泊桑系数 $\nu = 0.3$),这相应于 $\Delta\phi_{\max}^d = -2$ 毫伏。自然,这样小的电位最大变化值,对于在宏观弹性极限以下产生变形的金属试样来说,在任何电化学试验中,是无法真正测出的。

局部变形电位的出现,其本身尚不能决定加速金属的电化学溶解。实际上,如果具体地涉及金属离子输出功的变化,则应当考虑到,金属的化学位是由离子框架的化学位和“自由电子”的化学位组成的。变形电位与后者的变化有关:在数值上等于电荷自由载体——电子的能量变化,这种能量只占金属化学位的一小部分¹⁾。因此,表现为标准电极电位移动(靠改变离子交换)的离子输出功的变化,其值相当于最大变形电位值,比表现为变形电位值的电荷自由载体的能量变化,要消耗大得多的能量。

甚至在超过屈服极限的具有最大残余塑性变形的条件下,实验确定的试样膨胀率,其数量级为 $\Delta V/V = \delta \approx 10^{-4} [10]$,它相应于 $\Delta\phi_{\max}^d \approx -0.5$ 毫伏。

膨胀率具有非谐性,可以用位错的非线性膨胀模型加以描述^[11],从而有可能对平均膨胀率 $\Delta V/V$ 进行计算。利用这一模型,可以考察均匀分布的位错的平均非线性膨胀对电磁现象的影响,这种电磁现象同金属内部电荷载体的迁移过程有关。此时,不是采用详细的变形电位模型,而是采用假定

1) 点阵电位构成了金属化学位的基本部分(特别对过渡金属),自由电子的能量变化只是在自由载体的“统计重量”范围内才对原子化学位的变化产生影响。