

钢铁腐蚀学

(下 册)

[日] 森冈 进 等 著
久松敬弘
沈 达 德 译

3. 大气腐蚀

4. 高温腐蚀

4.1	发生于融液相的高温氧化	28
4.1.1	前 言	28
4.1.2	Fe 和 Fe-Al 合金、Fe-Si 合金的加速氧化	28
4.1.3	M ₂ O ₃ 导致的加速氧化	33
4.1.4	氧化钒浸蚀	38
4.2	溶蚀盐对钢铁的腐蚀	42
4.2.1	前 言	42
4.2.2	溶融盐的一般性质	43

4.2.3	熔融盐腐蚀的特征	43
4.2.4	熔融盐腐蚀的热力学	47
4.2.5	质量移动导致的腐蚀	60
4.2.6	选择性腐蚀	60
4.2.7	各种熔融盐对钢铁的腐蚀	63
4.3	高压水对钢铁的腐蚀	72
4.3.1	前 言	72
4.3.2	高压水和高压水溶液的某些性质	72
4.3.3	高压下的 $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ 系热力学状态图	76
4.3.4	高压水对 Fe 的腐蚀动力学	78
4.3.5	腐蚀产物	80
4.3.6	腐蚀机理	82
4.3.7	碱腐蚀	83
4.4	液体金属导致的腐蚀	84
4.4.1	溶体金属的腐蚀形式	84
4.4.2	液体金属的溶解度	85
4.4.3	在静止的液体金属中溶质金属的溶解速度	88
4.4.4	有温度梯度时质量移动的速度	89
4.4.5	选择性腐蚀	94
4.4.6	液体金属中杂质引起的腐蚀	97
4.4.7	各钢种对液体金属的耐蚀性	98
	文 献	100

5. 腐蚀及应力的作用

5.1	应力腐蚀裂开	104
-----	--------------	-----

5.1.1	应力腐蚀裂开的机理·····	104
5.1.2	软钢的应力腐蚀裂开·····	114
5.1.3	高强钢的应力腐蚀裂开·····	119
5.1.4	铁素体系和马氏体系不锈钢的应力腐蚀裂开·····	122
5.1.5	奥氏体系不锈钢的应力腐蚀裂开·····	124
5.1.6	二相不锈钢的应力腐蚀裂开·····	139
5.2	氢脆·····	146
5.2.1	金属中的氢·····	146
5.2.2	氢脆的机理·····	149
5.2.3	钢的氢脆·····	153
5.3	腐蚀疲劳·····	164
5.3.1	腐蚀疲劳的特徵·····	164
5.3.2	腐蚀疲劳的机理·····	164
5.3.3	钢的腐蚀疲劳·····	168
	文 献 ·····	178

6. 防 蚀 方 法

6.1	前 言·····	182
6.2	阴极反应的抑制·····	184
6.2.1	环境方面的因素·····	184
6.2.2	金属方面的因素·····	188
6.3	阳极反应的抑制·····	191
6.3.1	金属方面的因素·····	191
6.3.2	环境方面的因素·····	206
6.4	阳极、阴极反应的抑制·····	207

6.4.1	环境方面的因素·····	207
6.4.2	金属方面的因素·····	215
6.5	结 论·····	229
	文 献·····	230

3. 大 气 腐 蚀

钢铁构件大多数*是在大气中使用。因此，大气中钢铁的腐蚀问题，在经济上就是一个大问题。大气腐蚀时，同金属接触的液体成为薄膜状态，和通常金属在水溶液中的腐蚀很不相同。同时，固体的腐蚀产物——铁锈，以层状沉积于金属表面，它可能具有保护性。可以很容易地考虑到：大气腐蚀是氧扩散所控制的腐蚀过程。对于该腐蚀状态，改变钢的组成，腐蚀速度将能够下降，这也是大气腐蚀的特殊性质。

3.1 在大气中的腐蚀

3.1.1 初期大气腐蚀

关于大气腐蚀的初期状态，战后 Sobieto 以研磨后的钢铁作试件，已进行了认真的研究，关于这方面的情况，目前已经很明确。根据这些研究成果，按照腐蚀时金属表面的湿度，可将大气腐蚀分为以下形式：

(1) 金属表面不存在液膜时的腐蚀，称为干大气腐蚀 (dry atmospheric corrosion)。

(2) 相对湿度在 100% 以下，金属表面存在着肉眼所不可见的薄液膜。一般把这种条件下的腐蚀称为湿大气腐蚀

* 在大气中使用的钢材量，一般超过全世界生产总量的 60%。

(moist atmospheric corrosion)。

(3) 在金属表面存在着肉眼所能见到的凝结水液膜时的大气腐蚀,称为浸湿性大气腐蚀(wet atmospheric corrosion)。

大气腐蚀初期腐蚀速度的分类标准,是根据如图3.1所示的表面湿度。在图3.1¹⁾中区域I,金属表面存在的水份,是多分子层的吸附膜状态,并未形成连续的电解质液膜。所以,这个区域中的腐蚀是干大气腐蚀,或称为干蚀型的腐蚀。该反应的速度,在常温附近非常缓慢。如果普通钢在相对湿度30%以下的大气中不发生腐蚀,即可认为普通钢就处于不腐蚀状态。

区域II相对于湿大气腐蚀的范围。这时,在金属表面存在着电解质液膜,而引起电化学腐蚀。

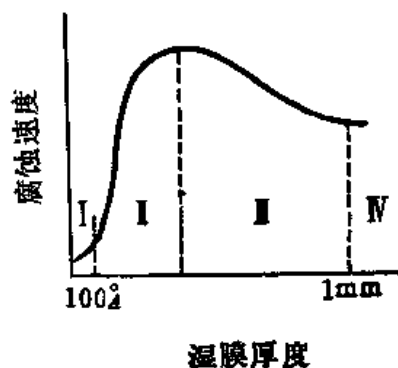


图 3.1 初期大气腐蚀速度和湿 (moisture) 膜厚度之间的关系 (Tomashov¹⁾)

在区域II,液膜已进一步增厚,由于液膜的增厚,溶解氧向金属表面的补给量降低,其腐蚀速度下降。在液膜相当厚的区域IV,同金属完全浸在溶液中的状态相同。区域II,IV的腐蚀是浸湿性大气腐蚀。

Rosenfeld²⁾把金属表面的电解质溶液的膜厚控制在10—1000μ,并进行了电化学测定。例如,在铜表面上将0.1N

NaCl 溶液的膜，控制在 $30 \sim 640 \mu$ ，测试了氧还原电流。测试表明：随着膜厚的减少，其还原速度增大。假如所测试到的氧的还原临界电流为，

$$i \cdot \delta = D \cdot n \cdot F \cdot C$$

由于， $C = 2.5 \times 10^{-7} \text{ mole/cm}^3$ (20°C ， $0.1N$ NaCl 溶液中氧的溶解度)，若 $D = 1.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ，有效扩散层的厚度，对应于上述的液膜厚，估计应为：

$$\delta = 30 \sim 150 \mu$$

若液膜上空间的相对湿度下降，将引起液膜蒸发，使膜的厚度减少，这时氧的消耗增大，对于这类发生蒸发的液膜，可以认为，伴随着蒸发而引起的对流，会代来液层的混合。Rosenfel'd 的实验指出：这种情况只对应于浸湿性大氧腐蚀；在这一液膜厚度的范围内，膜厚—腐蚀速度曲线，出现极大值（对应凝结水层的厚度约为 200μ ）。

Tomashov¹⁾ 在图 3.1 中，将液膜厚度作为湿大气腐蚀和浸湿性大气腐蚀的界线。液膜厚为 1μ 时，其腐蚀速度最大。腐蚀速度出现极大的原因，还需要进一步研究。

Fe、Zn 的大气腐蚀是受阴极反应过程支配的腐蚀¹⁾，金属以活性态溶解²⁾。当液膜非常薄时，为湿大气腐蚀，成为阳极反应支配的过程¹⁾。总之，对于大气腐蚀，Fe、Zn 在其金属盐的浓溶液中，就可能遇到作为阳极溶解的现象。

湿大气腐蚀发生的原因，是因为尽管相对湿度在 100% 以下，金属表面也会有水份的凝结。其原因之一是发生了毛细凝结现象。在金属构件的缝隙间；金属表面附着的灰尘、煤灰等物体的缝隙；表面氧化膜、锈层的孔和切口（脱落处），均可能发生毛细凝结。存在于金属表面的盐的吸潮，是促进腐蚀的重

要原因。饱和溶液的水蒸汽压低的盐，即使大气的相对湿度较低，由于会存在水溶液，因此也能产生导电率大的液膜。即由简单的毛细管凝结水，提供腐蚀性的液膜。

Vernon 指出：大气腐蚀速度的急激增加，很多例子表现出有临界湿度存在。图 3.2³⁾ 即为一个例子。这个情况，由于有初期腐蚀速度，其腐蚀度是根据生成铁锈的重量的增加来表示。对于钢和其它金属，临界湿度一般在 50~70% 之间。

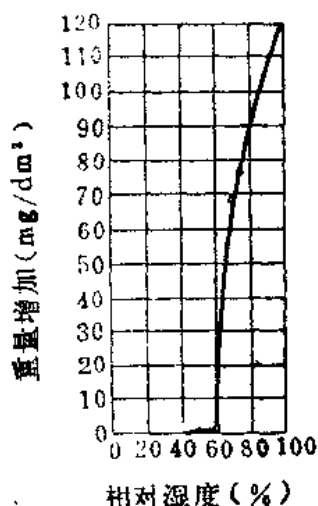


图 3.2 在含有 0.01% SO_2 的空气中，暴露 55 日，Fe 的腐蚀度和相对湿度的关系，图中显示出有临界湿度存在(Vernon)。

3.1.2 经过长时间后 钢的大气腐蚀度

钢铁的大气腐蚀度，通过长年腐蚀后的变化，从图 3.3⁴⁾ 中曲线斜度的变化就能理解，随着年月的增加，腐蚀速度逐渐减小，通过一定年月之后，大体上有一个恒定的腐蚀速度（为了严密起见，应该指出：随着年月的增加，腐蚀速度的减小也是可能的）。这是因为，固体的腐蚀产物铁锈，以层状沉积于金属表面，至此之后，腐蚀速度减小，并意味着能够逐渐地算得恒定的腐蚀速度。在此状态以后，对于腐蚀反应从保护作用出发，据说大体上也形成了恒定的锈层。

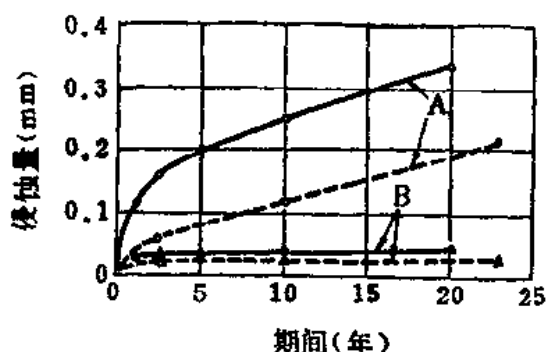


图 3.3 钢的长年大气暴露试验结果⁴⁾

试验地区：—— 工厂区

--- 田园

A — 普通碳钢；B — 耐候性高强钢

图3.4是Zn在具有强烈腐蚀性的重工业地区，即根据在Sheffield地区锌镀层*的暴露试验的结果⁵⁾，表示出Zn的大气腐蚀随时间变化的情况。这种场合，Zn的腐蚀，从初期开始，腐蚀速度就为一定值。与此相似，通常Zn的大气腐蚀同该例非常一致。一般认为它的腐蚀速度只同环境有关。本来，比钢活泼的Zn，腐蚀速度就较小。在其环境中，在Zn表面早期就形成了稳定的锈层，这一锈层的保护性，显示出比钢的耐腐蚀性更为优越(和图3.5中川崎地区的实验结果相比较)。

大气中腐蚀的腐蚀量，当然是根据整个时间内的湿大气腐蚀或浸湿性大气腐蚀的腐蚀量而决定。并决定于金属所安置的环境。在我国，陆上钢铁结构件防蚀研究会通过多年来的研究，根据钢铁组织的暴露试验的结果，确认镇静钢暴露1年后

* 目前，为了在长期的大气腐蚀中保护钢铁，最经济的方法，是先在金属表面镀上厚的锌镀层后再油漆。

的侵蚀量 (μ) 和气象观测值 (年平均气温 $^{\circ}\text{C}$, 年平均湿度 %, 年平均降雨量 mm), 大气污染因素* (海盐粒子 ppm ,

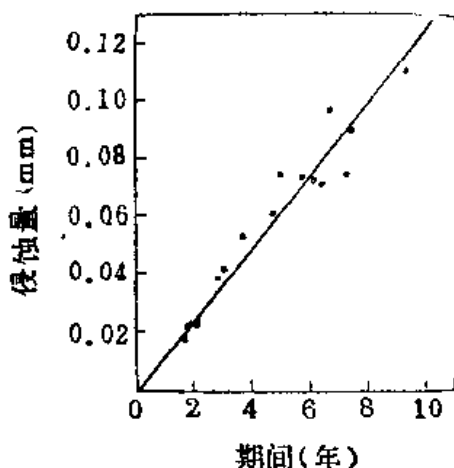


图 3.4 在重工业区 Sheffield, Zn 的大气腐蚀历年变化情况

亚硫酸气体 SO_2 ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$) 之间⁵⁾有如下经验式:

$$\begin{aligned} \text{侵蚀量}(\mu) = & 2.242 \times (\text{气温}^{\circ}\text{C}) + 3.251 \times (\text{湿度}\%) + 0.349 \\ & \times (\text{海盐粒子 ppm}) + 38.04 \times (\text{亚硫酸气体 mdd}) \\ & - 0.100 \times (\text{降雨量 mm}) - 244.3 \end{aligned} \quad (3.1)$$

在这里, 由于最初一年的腐蚀量有最大值。侵蚀量 (y) 随年限 (x) 的变化, 即, 1、3、5 年后的腐蚀结果能以式 (3.2) 表示⁶⁾,

$$y = a \cdot e^{b/K \cdot x^c} \quad (3.2)$$

实验已证明这一表示方法是正确的。这里 a 、 b 、 c 对同一钢种, 是由环境所决定的常数。

* 关于测定方法见 JIS H 0521 (1968) 等。

在有的地区，为了估计普通钢经长年度后的侵蚀量，可从该地区的气象数据，按上面的经验式，求出一年后的侵蚀量，

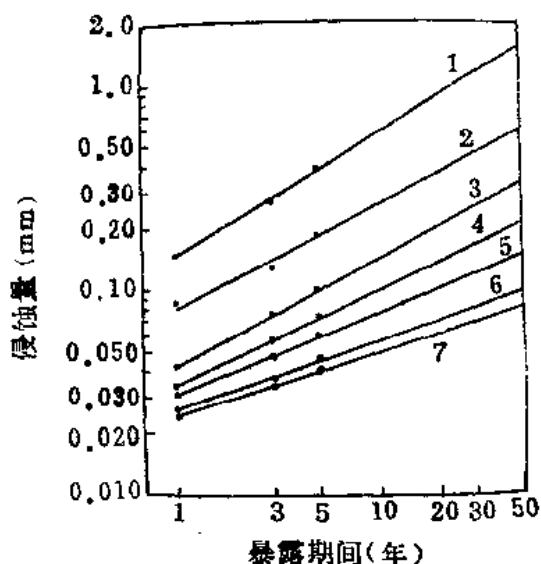


图 3.5 日本镇静钢的大气腐蚀历年变化

- | | |
|----------|---------|
| 1 — 川崎; | 2 — 东京; |
| 3 — 御前崎; | 4 — 枕崎; |
| 5 — 轮岛; | 6 — 高山; |
| 7 — 带广 | |

再应用图 3.5，采取内插法求值，在实用上也是可行的。

3.2 钢铁的锈层

在大气中的钢，甚至普通钢，在表面如果形成了锈层，其后的腐蚀速度将变得缓慢。但是，普通钢的锈层保护性不大。

目前,一般来说是采取金属复盖层或涂料作为防腐蚀的方法。对铁锈这一物质,从提高锈层的防蚀能力这一观点出发,对铁锈的研究工作,目前尚未普遍进行。US Steel公司,通过对合金钢进行的广范和长时间(20年)大气暴露试验,结果发现⁴⁾,特定组成的低合金高强钢,大气腐蚀的恒定速度很小;同时,其稳定锈层的色调符合建筑设计师的希望。这类低合金钢(在日本称为耐候钢),用来建造无油漆的大型建筑物,对钢的生锈问题已不再担心。即,耐候钢的锈层,在建筑物的外表面除对钢有着较大的保护能力之外,也具有提供表面设计这类情报的附加价值⁷⁾

从本节开始,首先对普通钢的锈层加以研究。

3.2.1 普通钢锈层的组织

对于钢的锈层,从组织观点对它进行研究,首先是 Cnandler 和 Stanners⁸⁾,他们在伦敦的工业区,把软钢试片暴露最长达一年之久,以此来研究它的锈层。对软钢的锈层,应用钢丝刷轻轻刷落不密实的铁锈附着外层(用钢丝刷刷落的铁锈量为铁锈总量的1/3),而得到紧密的内层。图3.6为其锈层断面的示意图。在我国(注:日本)的例子,如图3.7所示,该组织能够分为内、外两层。在化学组成(见表3.1)方面,同 Cnandler 等的结果无多大的差别。可以见到,在内层主要是普通的硫酸亚铁盐的大结晶。

经多方研究,一致表示:在大气中长时间大气腐蚀后,钢铁锈层的主要结晶性结构,是由 γ -FeOOH(lepidocrocite), α -FeOOH(goethite) 和 Fe_3O_4 构成。这种锈的结晶性成

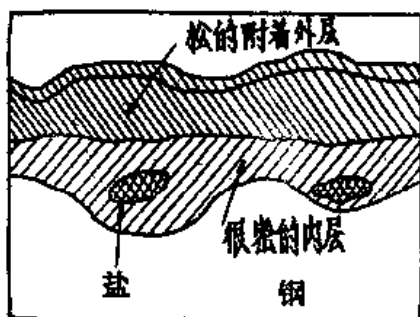


图 3.6 在大气中生成的铁锈的断面⁸⁾

表 3.1 锈层的组成 (伦敦, 工业区)

成 份	Wt%
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
水份 (H_2O)	6
硫酸根 (SO_4)	4
氯化物 (Cl)	0.02
硅酸 (SiO_2)	0.2
磷酸 (PO_4)	0.1
铜 (Cu)	0.3
氨 (NH_3)	0.1

分依靠合成结晶所得, 用 X 射线测试显示出是漫射 (diffuse) 的晶格 (pattern), 但要根据其 X 射线来定量确相当复杂。表

3.2 按照锈层的生成环境，表示了锈层结晶性成份的相对量的变化情况。锈层中大约有 40%^{9,10} 的无定形物质，表中所表示的是结晶性物质三者之间的相对量(%)。这里，对凯勒(Keller)¹⁰⁾的内容(见表3.2的备注)，缺乏对特别的情况



图 3.7 SS-41 钢的锈层(郊外, 暴露6年)

表 3.2 锈层的结晶性结构成分的相对量(%)

锈生成环境	γ -FeOOH	α -FeOOH	Fe_3O_4	备 考
工 业 区	55	33	11	平均值, Hiller ⁹⁾
	60~90	40~100	—	Chandler 等 ⁸⁾
	45~70	Bal*	< 5	Keller ¹⁰⁾
	35~40	Bal	20	
沿 海 区	> 0	40	60	平均值, Hiller ⁹⁾
	< 10	Bal.	80~20	Keller ¹⁰⁾
森 林 区	27	64	9	平均值, Hiller ⁹⁾
	10~35	60~80	< 20~35	Keller ¹⁰⁾

Bal*—其余

进行分析。由表 3.2 可见, 主要结晶性结构成分的存在情况, 是随环境而变。根据 Hiller⁹⁾, Keller¹⁰⁾ 等 Stuttgart 学派的研究: 钢表面铁锈的形成, 首先可能是形成了 γ -FeOOH, 由它再变为 α -FeOOH 和 Fe_3O_4 。其变化速度受周围大气湿度, 污染因素等所影响。例如, 在 SO_2 污染的工业区, 在钢的表面生成的锈层, 其特点是 Fe_3O_4 较少; 当湿度低时, Fe_3O_4 的量则非常小 ($< 5\%$)¹⁰⁾。对于受 Cl^- 影响的沿海地区的铁锈, 其特点是 γ -FeOOH 较少 ($< 10\%$), 而 Fe_3O_4 多。在污染少的森林地带, 则 α -FeOOH 多。

从铁盐 $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ 的水溶液出发, 对合成各种铁的氧化物·氢氧化物时的化学变化; 生成物的特性等的研究工作已大量进行, 并已有经过仔细整理后的总结¹¹⁻¹⁴⁾。这些研究成果对于磁性材料的合成、水处理等, 均有重大意义, 在实用上可以摹仿这类过程; 另外, 络盐化学的研究部门, 对此也很感兴趣。

将氧化·脱水过程, 铁的氧化物·氢氧化物体系的结构变化图线, 以图 3.8¹⁰⁾ 表示。另外, 把在 FeSO_4 —NaOH—空气注入系统中, 铁的腐蚀产物随 pH 值的变化情况, 即把永山等人¹³⁾ 的实验结果以图 3.9 表示。由于在该系统中, 伴随着加水离解, pH 将下降, 所以经常应该补充添加 NaOH。

由图 3.9 可知, 在 $\text{pH} < 8$ 时, 沉淀中完全不会含有 $\text{Fe}(\text{II})$, 在 X 射线分析时, 橙色的是 γ -FeOOH。在 $\text{pH} = 9 \sim 12$ 的区间, 沉淀带有黑色, 在 $\text{Fe}(\text{II})$ 的含量为 $20 \sim 10\%$ 时, 以 X 射线分析, 显示了 Fe_3O_4 的图形, 可判断为是 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma$ - Fe_2O_3 。另外, 在 $\text{pH} = 13 \sim 14$ 时, 沉淀从黑橙色变为红橙色, 红橙色的物质不含有 $\text{Fe}(\text{II})$ 。这时, 用 X 射线分析

