

高等学校教材

984947

设备腐蚀与防护

秦熊浦 主编



西北工业大学出版社

高等学校教材

设备腐蚀与防护

秦熊浦 主编

秦熊浦 樊水潮 费敬银 严卫东 编

西北工业大学出版社

1995年12月 西安

(陕)新登字 009 号

【内容简介】 本书从工程应用角度出发,系统地论述了腐蚀发生的原因、特征、影响因素及防止腐蚀的方法。全书共六章,主要内容包括:腐蚀的基本原理、常用耐蚀材料、设备防护技术、设备腐蚀监测及特定环境中设备的腐蚀与防护。为便于掌握教材内容,每章都附有思考题。

本书可作为高等院校机械、材料、冶金、化工等有关专业腐蚀与防护课程的教材,也可供从事上述专业的工程技术人员参考。

高等学校教材
设备腐蚀与防护

秦熊浦 主编
责任编辑 孙华荃
责任校对 樊 力

© 1995 西北工业大学出版社出版
(710072 西安市友谊西路 127 号 电话 4253407)

陕西省新华书店发行
西北工业大学出版社印刷厂印装
ISBN 7-5612-0761-1/TB·6 (课)

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 10.875 字数: 257 千字
1995 年 12 月第 1 版 1995 年 12 月第 1 次印刷
印数: 1—3 000 册 定价: 9.70 元

购买本社出版的图书,如有缺页、错页的,本社发行部负责调换。

前 言

本书是根据“设备腐蚀与防护”课程教学大纲的要求，参考国内外近年出版的有关教材和参考书，并结合编者教学经验与体会，在《设备腐蚀与防护》讲义的基础上编写而成。

本书内容以腐蚀原理和设备防腐蚀技术为重点，并包含耐蚀材料、设备腐蚀监测以及防腐蚀技术的具体应用。本书可作为高等院校机械、材料、冶金、化工等有关专业的教材，并可供工、矿企业工程技术人员参考之用。

本书第一、二、五章由秦熊浦和严卫东编写；第三章和第四章一、四、五节由樊水潮编写；第四章二、三、六节和第六章由费敬银编写，由秦熊浦任主编。本书承黄淑菊教授认真审阅，并提出宝贵的修改意见，特此表示衷心感谢。

由于编者水平有限，时间仓促，本书的缺点和错误在所难免，敬请读者批评和指正。

编 者

1995年2月

2014/3

目 录

第一章 绪论	1
第一节 腐蚀与防护科学在国民经济中的重要地位	1
第二节 腐蚀与防护科学的发展	2
第三节 本课程的教学目的和要求	3
第二章 腐蚀的基本原理	5
第一节 金属的化学腐蚀	5
一、氧化的原理和规律	5
二、钢铁的高温气体腐蚀	10
三、防止气体腐蚀的方法	12
第二节 金属的电化学腐蚀	13
一、电化学腐蚀的原因及发生条件	13
二、电化学腐蚀速度的控制因素——极化	23
三、钝化	29
四、氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀	33
第三节 金属腐蚀破坏的形态	36
一、全面腐蚀	37
二、局部腐蚀	38
三、应力作用下的腐蚀	45
四、金属的微生物腐蚀	51
第四节 非金属材料的腐蚀	53
一、非金属无机材料的腐蚀	54
二、非金属有机材料的腐蚀	55
思考题	61
第三章 设备常用耐蚀材料	64
第一节 耐蚀金属材料	64
一、碳钢和普通铸铁	64
二、耐蚀合金铸铁	64
三、耐蚀低合金钢	66
四、不锈钢	67
五、有色金属及其合金	70
第二节 耐蚀非金属无机材料	73

一、花岗岩	74
二、石棉	74
三、铸石	74
四、陶瓷	75
五、玻璃	75
六、化工搪瓷	76
七、混凝土	76
八、石墨	77
第三节 耐蚀有机高分子材料	77
一、塑料	78
二、橡胶	80
第四节 耐腐蚀复合材料	81
一、玻璃纤维增强复合材料	82
二、碳纤维增强复合材料	82
思考题	82

第四章 设备腐蚀防护技术

第一节 设备的腐蚀防护设计	84
一、选材	84
二、防蚀结构设计	85
三、防蚀强度设计	91
四、其它防蚀设计	91
第二节 设备的电化学保护	91
一、阴极保护	91
二、阳极保护	99
三、阴极保护与阳极保护的比较	100
第三节 设备环境介质的控制	100
一、控制环境介质中的有害成分	101
二、缓蚀剂	102
第四节 电镀、化学镀、化学转化膜防护技术	106
一、电镀	106
二、化学镀	111
三、化学转化膜	112
第五节 浸镀、渗镀、包镀及热喷涂防护技术	118
一、浸镀	118
二、渗镀	119
三、包镀	120
四、热喷涂	121
第六节 衬里防护技术	123

一、玻璃钢衬里·····	123
二、橡胶衬里·····	126
第七节 有机涂料防护技术·····	127
一、涂层的保护机理和涂层的破坏形式·····	127
二、涂层的组成及各成分的作用·····	129
三、常用的耐蚀涂料·····	130
思考题·····	133
第五章 设备的腐蚀监测·····	134
第一节 设备腐蚀监测的意义和作用·····	134
一、设备腐蚀监测的意义·····	134
二、设备腐蚀监测的作用·····	134
第二节 设备腐蚀监测的方法·····	134
一、设备腐蚀监测方法概述·····	134
二、设备腐蚀监测的物理方法·····	138
三、设备腐蚀监测的无损检测法·····	140
四、设备腐蚀监测的电化学和化学方法·····	143
第三节 设备腐蚀监测方法的选择、布点及监测准确性·····	145
一、设备腐蚀监测方法的选择·····	145
二、设备腐蚀监测的布点·····	147
三、影响设备腐蚀监测准确性的因素·····	148
思考题·····	149
第六章 特定环境中设备的腐蚀与防护·····	151
第一节 地下管线的腐蚀与防护·····	151
一、地下管线外加电流阴极保护设计前的准备·····	151
二、外加电流阴极保护的设计·····	151
第二节 石油精炼设备的腐蚀与防护·····	153
一、炼油厂腐蚀介质的种类·····	153
二、腐蚀的部位与原因·····	154
三、腐蚀控制措施·····	154
第三节 制药设备的腐蚀与防护·····	156
一、橡胶衬里的选用原则·····	157
二、设备衬胶工艺·····	157
三、质量标准与缺陷修复·····	160
四、安全规程·····	160
第四节 硫酸生产中结构物的阳极保护·····	160
一、阳极保护系统的组成·····	161
二、阳极保护系统的设计、安装与维护·····	161
三、硫酸贮槽的阳极保护·····	162

思考题.....	164
主要参考文献.....	165

第一章 绪 论

第一节 腐蚀与防护科学在国民经济中的重要地位

按照现代的概念,腐蚀是材料与它所处环境介质之间发生作用而引起材料的变质和破坏。这一概念将腐蚀的范畴和内容大大扩展和深化,不仅金属材料有腐蚀问题,各种非金属材料,诸如陶瓷、玻璃、塑料、混凝土等也存在着腐蚀;不仅大气、土壤、海水、酸、碱、盐等各种电解质溶液是腐蚀性的环境,非电解质溶液,甚至苯、醚等非极性的有机溶剂也可能成为腐蚀的介质;不仅化学和电化学作用能引起腐蚀,物理作用、生物活动过程以及机械载荷也可能成为致蚀的因素。因此,无论是人们的日常生活用具,还是生产的设备或设施都普遍地存在着腐蚀问题。

腐蚀问题不仅极其广泛,而且所造成的危害非常严重,主要表现在以下几个方面:

1. 巨大的经济损失

腐蚀造成的经济损失可分为直接损失和间接损失。直接经济损失包括更换被腐蚀设备装备和构件,采用耐蚀材料,为防止腐蚀而采取防护措施等项目的费用。间接经济损失则包括设备停产,腐蚀泄漏引起产品的损失,腐蚀产物积累或腐蚀破损引起的设备效能降低,腐蚀产物导致的产品污染等所带来的损失。各国的统计数字表明,腐蚀造成的直接经济损失约占国民经济生产总值的3.0%~4.2%,如表1-1所示。这是一个相当惊人的数字,更令人不安的是随着国民经济的发展,这种损失还以迅猛的势头在继续增长。如1984年美国因腐蚀而遭受的直接经济损失高达1680亿美元^①。

表 1-1 几个国家腐蚀直接损失费用统计

国 家	统计年份	损失费 (亿元/年)	占国民经济总产值 (%)
美 国	1975 年	700 (美元)	4.2
英 国	1969 年	13.65 (英镑)	3.5
日 本	1976 年	92 (美元)	3.0
西 德	1974 年	90 (美元)	

至于腐蚀所造成的间接经济损失更是远远超过其直接损失。例如,因腐蚀损坏更换一根电厂锅炉换热管约需几百元,但若腐蚀穿孔引起了爆炸,而导致设备损坏、人员伤亡、供电中断以致大批工厂停工,其间接经济损失则难以统计和测算。

对于腐蚀损失,我国尚未作过全面统计。据1980年化工部等七个工业部对200多家企业的调查表明,因腐蚀而造成的直接经济损失达300多亿元,占被调查各企业当年总产值的

^① 引自 NBS Materials Data Base 1984.

4%~5%。上述的统计数字表明,腐蚀所造成的经济损失是十分巨大的。

2. 资源和能源的严重浪费

据估计全世界每年冶炼的金属中,约有1/3由于腐蚀而报废。即使其中2/3可以通过重新冶炼而回收,仍有占总量10%以上的金属由于腐蚀而白白耗损了,而其数量在1亿吨以上。这样,不但浪费了宝贵的矿产资源,而且重新冶炼金属,还需要耗费大量的能源,如电力、石油和煤炭等。这在不可再生资源 and 能源日趋短缺的当今世界,更是一个令人忧心的严重问题。

3. 引发灾难性事故

腐蚀引发的灾难性事故屡见不鲜,像油气田起火、生产设备爆炸、桥梁断裂、舰船沉没、飞机坠毁等等不胜枚举,后果极为严重,例如,1968年威远至成都的输气管泄漏爆炸死亡20余人。四川气田因一个阀门腐蚀破裂漏气,造成大火持续22天,损失达6亿多元。又如1985年一架日航波音747客机由于腐蚀断裂坠毁,死亡500余人。灾难性事故严重地威胁着人的生命安全,破坏经济建设的顺利进行,这种损失是无法单纯用经济损失计算的。

4. 污染人类生存的环境

腐蚀造成生产过程中的“跑、冒、滴、漏”,可能使许多易燃、易爆、有害、有毒物质泄漏,即使没有引发爆炸、起火、急性中毒等恶性事故,也会污染大气、土壤和水源,直接危害人们的健康,况且环境污染往往难以在短期内消除,因而还可能殃及子孙,贻患无穷。

此外,由于腐蚀现象的普遍性,许多新技术的发展往往都会遇到腐蚀的问题。如果腐蚀问题解决得好,则能起促进作用,例如,不锈钢的发明和应用,促进了硝酸和合成氨工业的发展,反之,如果不能妥善解决腐蚀问题,则新技术的应用就会受到阻碍,甚至无法实现。众所周知,美国阿波罗登月飞船只是在解决了 N_2O_4 的高压贮存容器的应力腐蚀问题之后,才得以升空,否则整个登月计划将被搁浅。又如煤的气化和液化转化技术的发展长期受阻,其所遇到的一项麻烦便是在高温还原性环境中的腐蚀磨损问题。在国民经济发展中,类似的问题是很多的。

腐蚀问题遍及各行各业。腐蚀控制关系着国民经济的健康发展,自然资源的有效利用,人身和设备的安全,环境保护以及人类社会的科技进步。随着国民经济的发展,腐蚀与防护科学在国民经济中的重要地位,将日益突出。

第二节 腐蚀与防护科学的发展

“科学的发生和发展一开始就是由生产决定的”,人类差不多在使用材料的同时就开始了防腐现象的考察及其防护措施的探索。远在5000年前我们祖先就采用火漆作为木、竹器的防腐涂层。考古学在考证金字塔时发现,4000多年前世界上最古老的金属管道是用石灰三合土包覆的。公元前2世纪我国便成功地应用金汞齐的鍍金术作为防蚀和装饰金属或木质工艺品的表面。春秋战国时期的武器,秦始皇陵出土的大量青铜箭和箭簇,有的至今毫无锈蚀。经鉴定,其表面有一层致密的含铬的黑色氧化物保护层。这些都说明了科学技术的发展总是和生产发展的需要相适应的,同时也证明了我们的祖先在腐蚀和防腐科学技术的开发与应用方面对人类所作的贡献是卓越的。

18世纪下半叶开始的工业革命,促进了腐蚀与防护科学理论研究的发展。其中罗蒙诺索夫(Ломоносов)对金属氧化现象的解释,法拉第(Faraday)的电解定律以及德·拉·李夫

(De. La. Rive) 的电化学腐蚀经典理论是这一方面的典型代表。第一次世界大战英国海军舰艇因遭受严重海水腐蚀几乎丧失了战斗力。战后对海水腐蚀进行了大量研究,促进了阴极防护方法的发展。20 世纪初开始,化学工业的迅速发展,特别是 30 年代美国石油工业的大发展,推动了不锈钢和耐蚀合金以及缓蚀剂的研究和应用。这一时期在腐蚀与防护科学研究方面也取得了显著成就。伊文思 (U. R. Evans) 和霍尔 (T. P. Hoar) 用实验证明了金属表面存在着腐蚀电池,其阳极区和阴极区之间流过的电量与金属的腐蚀失重直接相关。瓦格纳 (C. Wagner) 和屈拉德 (W. Trand) 针对在同一金属表面发生一对以上共轭的阳极反应和阴极反应的情况,提出了混合电极的概念。布拜 (M. Pourbaix) 计算和绘制了电位—pH 图,斯特恩 (M. Stern) 和盖里 (A. L. Geary) 从理论上导出,在腐蚀电位附近的微小极化电位区间内,腐蚀电流与极化电阻成反比关系。这一系列重要而杰出的研究成果奠定了现代腐蚀与防护科学的基本理论,使它逐步地形成一门独立的学科。

近 30 年来,随着核能、海洋工程、航空航天等现代工业的崛起以及设备运行向高温、高压、高速方向发展,使原来大量使用着的耐热不锈钢和高强度合金构件不断地出现严重的腐蚀问题,从而促使许多相关学科的学者们对腐蚀问题进行综合研究,使今日的腐蚀与防护科学发展成为一门融合了多种学科的新兴边缘学科,并形成了包含腐蚀电化学、腐蚀金属学、环境敏感断裂力学、生物腐蚀学和防护系统工程学等许多学科分支。

解放前我国的工业很落后,腐蚀与防护科技力量也很薄弱。新中国成立之后,我国政府就开始着手解决某些腐蚀问题,相应取得了一定的成就。为了更有效地领导和促进腐蚀与防护的科学研究,1960 年国家科委专门成立了腐蚀学科组。改革开放之后,随着国民经济的高速发展,我国腐蚀与防护科学的发展也进入了一个崭新的时期。围绕着国民经济中的重大腐蚀问题,一方面组织科学技术力量进行攻关;另一方面积极开展科学研究,1979 年底成立了中国腐蚀与防护学会。1987 年至 1991 年连续 5 年国家自然科学基金委员会将“金属与防护机理研究”列为重大项目,充分体现了党和政府对腐蚀与防护科学的重视。

现在电化学保护技术已在我国的海洋开发,石油化学工业,地下结构和装置等方面获得了极广泛的应用,并逐步走向规范化、法令化阶段;缓蚀剂的理论研究与实际应用,正在建立我国自己的体系;各种耐蚀材料和表面保护技术的开发及推广应用获得了很大的发展;防腐蚀设计和防腐蚀技术管理日益受到普遍的重视。在腐蚀理论研究方面,关于钝化膜破坏过程的电化学特性,稀土元素在高温气体腐蚀防护涂层中的作用机理以及氢致开裂机理等方面都取得了令世人瞩目的成果。我国腐蚀与防护科技水平与世界先进水平的差距正在不断缩小。

第三节 本课程的教学目的和要求

腐蚀破坏到处可见,腐蚀事故频频发生,这除了因腐蚀现象本身所具有的自发性质外,很大程度上则是因为人们对腐蚀的危害性估计不足,对腐蚀与防护的重要意义认识不深,对腐蚀与防护科学缺乏应有的知识。据专家们估计,如果将已掌握的防腐蚀技术在生产实践中推广应用,可以使现有的腐蚀损失降低 1/3。由此可见普及和加强腐蚀与防护知识的教育是何等重要。有关专业的大学生如果掌握了应有的腐蚀与防护科学知识,将来参加祖国社会主义建设就可以在工程设计、生产施工、设备维护、技术管理等各项工作中努力消除腐蚀隐患,从而避免许多不必要的腐蚀损失。

设备的腐蚀防护（或者称为腐蚀控制）是一项系统工程，它包括防蚀设计、合理选材、环境处理、防护工艺以及设备腐蚀监测等。一台设备或一项工程设施要获得良好的防护效果，必须根据设备或工程设施的工作状况、环境条件相应地采取适宜的防护技术措施，切不可简单地生搬硬套。只有正确理解腐蚀的基本原理，掌握腐蚀过程的基本规律，才能因地制宜灵活应用现有的腐蚀防护技术，并积极开发腐蚀防护的新技术，保证设备能长期安全运行，取得最佳的经济效益，这便是本课程教学目的所在。

(1) 掌握腐蚀的基本原理(特别是关于电化学腐蚀的基础理论),并且能应用基本理论分析各种形式的腐蚀破坏现象。

(3) 具有对在不同的环境介质和条件下工作的设备如何正确采取腐蚀防护技术措施的初步分析能力。

第二章 腐蚀的基本原理

第一节 金属的化学腐蚀

金属的化学腐蚀是指金属与环境介质发生化学作用，生成金属化合物并使材料性能蜕化的现象。在这种化学反应中金属的氧化（指广义的氧化，即失去外层自由电子）和介质组成物的还原（获得外层电子）是同时发生的，它们之间的电子交换是直接进行的，即属于化学变化。

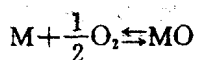
化学腐蚀的范围很广泛。它包括干燥气体介质的腐蚀，如氧化、硫化、卤化和氢蚀等；液态介质的腐蚀，如非电解质溶液的腐蚀、液态金属（锂、钠、铝、铋等）的腐蚀、低熔点氧化物的腐蚀等。本节将以最为普遍的金属在高温气体中的氧化为中心，阐述化学腐蚀的基本原理和规律以及几种常见的气体腐蚀形式和防止的方法。

一、氧化的原理和规律

这里所讲的金属氧化是就其狭义而言，即金属与氧化合，生成金属氧化物的过程。

（一）氧化发生的条件

以二价金属为例，其氧化反应可表示为



上式反应达到平衡时体系中氧的分压，称为金属氧化物的分解压（ P_{MO} ）。这一反应进行的方向，取决于金属氧化物的分解压（ P_{MO} ）与环境中的氧的分压（ P_{O_2} ）相对的大小。

$P_{MO} = P_{O_2}$ ，反应处于平衡状态；

$P_{MO} > P_{O_2}$ ，反应向氧化物分解方向进行；

$P_{MO} < P_{O_2}$ ，反应向金属氧化方向进行。

空气中氧的分压为 0.022 MPa。在一定温度下，如果金属的氧化物分解压小于 0.022 MPa，该金属就可能在空气中氧化。表 2-1 列出了 6 种金属氧化物在不同温度下的分解压，由表中可看出，6 种金属氧化物在室温下的分解压均小于氧的分压，所以它们在室温下均会自发氧化。从表中还可看出，金属氧化物的分解压随温度的上升而增加。当温度升到 1800 K 的高温时，除银以外，金属的氧化物分解压仍小于氧的分压。所以大多数金属在室温到高温都有自发氧化的倾向。

在自然界中，除金、铂等金属在一般情况下不氧化而呈单质形式存在外，大多数金属都以氧化物（矿石）形式存在。要从矿石中提炼金属，一般总是在高温低氧分压的气氛中进行。

（二）氧化膜的保护性

除少数金属（例如铝、钨等）高温氧化所生成的氧化物具有挥发性外，金属氧化物的结果都在其表面上形成一层氧化物固相膜。金属在常温空气中所生成的自然氧化膜，只有几个

分子那样薄，且对金属的光泽性没有影响，因此，肉眼看不见。随着温度升高，氧化膜增厚，其呈现出一定的色彩，如表 2-2 所示，肉眼便直接可见了。

表 2-1 金属氧化物在各种温度下的分解压力

T, K	各种金属氧化物按下式分解时的分解压力 (MPa)					
	$2\text{Ag}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Ag} + \text{O}_2$	$2\text{Cu}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Cu} + \text{O}_2$	$2\text{PbO} \rightleftharpoons 2\text{Pb} + \text{O}_2$	$2\text{NiO} \rightleftharpoons 2\text{Ni} + \text{O}_2$	$2\text{ZnO} \rightleftharpoons 2\text{Zn} + \text{O}_2$	$2\text{FeO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{O}_2$
300	8.4×10^{-6}					
400	6.9×10^{-2}					
500	24.9	0.56×10^{-31}	3.1×10^{-29}	1.8×10^{-47}	1.3×10^{-69}	
600	36.0	8.0×10^{-25}	9.4×10^{-32}	1.3×10^{-38}	4.6×10^{-57}	5.1×10^{-43}
800		3.7×10^{-17}	2.3×10^{-22}	1.7×10^{-27}	2.4×10^{-41}	9.1×10^{-31}
1 000		1.5×10^{-12}	1.1×10^{-16}	8.4×10^{-21}	7.1×10^{-32}	2.0×10^{-23}
1 200		2.0×10^{-9}	7.0×10^{-13}	2.6×10^{-16}	1.5×10^{-25}	1.6×10^{-20}
1 400		3.6×10^{-7}	3.8×10^{-10}	4.4×10^{-13}	5.4×10^{-21}	5.9×10^{-15}
1 600		1.8×10^{-5}	4.4×10^{-8}	1.2×10^{-10}	1.4×10^{-17}	2.8×10^{-12}
1 800		3.8×10^{-4}	1.8×10^{-6}	9.6×10^{-9}	6.8×10^{-15}	3.3×10^{-10}
2 000		4.4×10^{-2}	3.7×10^{-5}	9.3×10^{-7}	9.5×10^{-13}	1.6×10^{-8}

表 2-2 某些金属上氧化膜的厚度

膜的类别	金 属	生 成 条 件	膜的厚度 (nm)
薄 膜	铁 不锈钢 锌 铝	室温时在干燥空气中放几天	1.5~2.5
		在空气中	1.0~2.0
		室温时在干燥空气中放 500 h	0.5~0.6
		室温时在干燥空气中放几天	10
中 等 厚 度 膜	铁	400℃时在空气中加热	
		加热时间 (min) 膜的颜色	
		1 黄色	40
		1.5 棕色	52
		2 红色	58
		2.5 紫色	68
		3 蓝色	72
	铝	600℃时在空气中加热 600 h	200
厚 膜	铁 铝	900℃时在空气中加热 7 天	6×10^5
		化学氧化	$0.5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^3$

金属表面上的氧化膜阻隔了金属与介质之间的物质传递，将减慢金属继续氧化的速度。但

是, 只有所生成的膜是致密、完整的, 能把金属表面全部遮盖住, 才能具有良好的保护作用。金属氧化膜完整的必要条件是, 所生成的金属氧化物的体积 (V_{MO}), 大于生成氧化物所消耗掉的金属体积 V_M 。即

$$\frac{V_{MO}}{V_M} > 1 \text{ 时, 氧化膜可能完整;}$$

$$\frac{V_{MO}}{V_M} < 1 \text{ 时, 氧化膜不可能完整。}$$

可见, V_{MO} 与 V_M 的比值是衡量一个氧化膜是否完整的主要参数。表 2-3 列出了一些金属的 V_{MO} 与 V_M 的比值。由表中可看出, 碱金属和碱土金属的 V_{MO} 与 V_M 的比值小于 1, 因而膜不完整, 它们将被快速氧化。如果 V_{MO} 与 V_M 的比值过大, 形成氧化膜后内应力大, 膜易破坏, 因而也没有保护性。一般认为 V_{MO} 与 V_M 的比值在 1~2.5 时较好。

表 2-3 氧化膜与金属的体积比

金属	氧化物	V_{MO}/V_M	金属	氧化物	V_{OM}/V_M
K	K_2O	0.45	Ti	Ti_2O_3	1.48
Na	Na_2O	0.55	Zn	ZnO	1.55
Ca	CaO	0.64	Cu	Cu_2O	1.64
Ba	BaO	0.67	Ni	NiO	1.65
Mg	MgO	0.81	Cr	Cr_2O_3	2.07
Al	Al_2O_3	1.28	Fe	Fe_2O_3	2.14
Pb	PbO	1.31	Si	SiO_2	1.88
Sn	SnO_2	1.32	W	W_2O_5	3.35

除上述外, 金属氧化膜具有良好的保护作用, 还需满足以下条件:

- (1) 金属氧化物本身是稳定的、难熔的、不挥发的, 且不易与介质作用而被破坏。
- (2) 氧化膜与基体结合良好, 有相近的热胀系数, 不会自行或受外界作用而剥离脱落。
- (3) 氧化膜有足够的强度、塑性, 足以经受一定的应力、应变的作用。

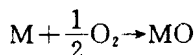
(三) 氧化膜成长的机理

一旦金属表面上生成一层连续、致密的氧化膜后, 介质与金属的直接接触便被隔绝。氧化要继续进行, 需要反应物通过膜层来扩散。

金属氧化物是由金属正离子和氧负离子组成的非化学计量比的离子晶体, 能在其中进行扩散的不是金属原子和氧原子, 而是它们的离子。这样被氧化膜隔开了的介质与金属之间的反应, 首先必须在金属/氧化物膜和氧化物膜/介质的两个界面上, 分别进行金属原子的阳离子化反应(氧化反应)和氧原子的阴离子化反应(还原反应)。所形成的金属正离子和氧的负离子在电场力作用下通过膜向相反方向扩散, 在相遇处进行化合, 生成新的反应产物而使膜加厚。以两价金属的氧化为例, 界面上的反应和总的反应可以表示为



总反应式



按照这一模型,氧化膜的成长并不是氧与金属直接交换电子的纯化学反应。得失电子的过程分别发生在膜两侧的界面上。膜的内侧界面(金属/膜界面)相当于阳极,膜的外侧界面(膜/介质界面)相当于阴极。氧化膜本身是既可传导电子,又能传导离子的半导体,其作用如同电池中的外电路和电解质溶液,这样构成了一个独特的腐蚀电池。金属氧化膜的这种成长机理,被称为电化学机理。它可以用图 2-1 所示的模型表示。氧化的速率就取决于金属正离子和氧的负离子在电场作用下,通过氧化膜的迁移速率。

(四) 氧化膜成长的规律

研究表明,在恒温条件下各种金属氧化速度的规律,有以下几种类型:

1. 直线规律

金属氧化时如果不形成保护性氧化膜,氧化速度直接由形成氧化物的化学反应所决定,因而恒定不变,符合直线规律。

$$\frac{dy}{d\tau} = K_1 \quad (2-1a)$$

或

$$y = K_1 \tau + C \quad (2-1b)$$

式中, y 是氧化膜厚度, K_1 是与温度有关的常数, C 是积分常数。

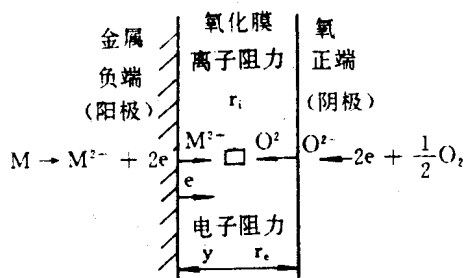


图 2-1 金属氧化膜成长的电化学模型

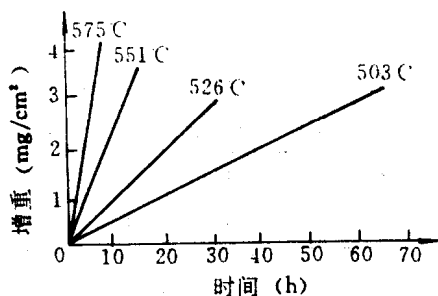


图 2-2 纯镁在不同温度下的氧化

K、Na、Ca、Mg 和 W、Mo、V、Ta、Nb 以及这些元素含量较高的合金的氧化都服从这一规律,如图 2-2 所示。

2. 抛物线规律

具有保护作用的氧化膜对氧化进行中的扩散过程有阻碍作用。如果氧化过程受扩散控制,则生长速度与膜的增厚成反比,即

$$\frac{dy}{dt} = K \frac{1}{y} \quad (2-2)$$

积分上式得

$$y^2 = Kt + C \quad (2-3)$$

这是一个抛物线方程。在一定温度下,很多金属和合金,例如,Fe、Co、Ni、Cu 等金属的氧化都呈现这种规律,如图 2-3 所示。

但是,这种规律不能说明氧化膜在刚开始生长那个阶段的情况,因为氧化开始时 $t \rightarrow 0$,则 $\frac{dy}{dt}$ 应趋于无穷大,这是不符合实际情况的。这是因为没有考虑化学反应速度对氧化膜生长速

度的影响。为了解决这个问题，U. R. 艾万思提出了一个方程式

$$\frac{y^2}{K_d} + \frac{2y}{K_c} = 2C_0t + C \quad (2-4)$$

式中 K_d ——氧化过程中与扩散情况有关的常数；

K_c ——形成氧化膜的化学反应速度常数；

C_0 ——膜-气体界面上的 O^{2-} 离子浓度，或为金属-膜界面上的金属离子浓度；

C ——常数。

当膜比较厚时， $\frac{2y}{K_c} \ll \frac{y^2}{K_d}$ ，故 $\frac{2y}{K_c}$ 项可忽略，此时方程式变为

$$y^2 = Kt + C$$

即膜的生长由扩散所控制，服从抛物线规律。

而当膜很薄时，即在膜生长的开始阶段时， $\frac{y^2}{K_d} \ll$

$\frac{2y}{K_c}$ ，故 $\frac{y^2}{K_d}$ 项可以忽略，此时方程式变为

$$y = Kt + C$$

即在氧化开始阶段，氧化膜的生长不是由扩散控制，而只取决于化学反应速度，故服从直线规律。

3. 对数规律

有些金属在氧化过程中，由于膜成长时压缩弹性应力增大，膜的外层变得更加紧密，从而使氧化速度比抛物线规律更慢，其氧化速度为

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{e^y} \quad (2-5)$$

即膜的厚度与时间的关系服从对数规律。

$$y = \ln(Kt) \quad (2-6)$$

实验证明，铬及锌在 $25 \sim 225^\circ\text{C}$ 范围内，镍在 650°C 以下，铁在 375°C 以下，膜的生成都服从对数规律，如图 2-4 所示。当然，即使在这种情况下，在膜刚开始生长的初期，也像抛物线规律一样，由于受化学反应速度的影响，服从直线规律。

上述 3 种规律是最常见的。此外还有立方规律 $y^3 = Kt$ 、反对数规律 $\frac{1}{y} = K - K_1 \lg t$ 等。它们可以看成是抛物线规律和对数规律的引伸。需要注意的是，由于氧化物的体积大于其所消耗的金属的体积，随着膜的成长，在膜内会产生内应力。在内应力作用下，氧化膜可能破裂，并导致金属氧化的加速。铜在 500°C 的氧化曲线，如图 2-5 所示。它是由几个抛物线段组成。表明膜在成长过程中曾因内应力几次遭受破坏，在每个小的时间段内，氧化曲线由直线段过渡段和抛物线段组成，而在总的试验过程中氧化速度接近直线规律。所以，金属或合金的氧化曲线，往往是包含了不同规律的综合曲线。

温度的影响，大多数的金属和合金氧化速度与温度的关系可表示为

$$V = Ae^{-Q/RT} \quad (2-7)$$

式中 A 为常数， Q 为氧化激活能。由上式可知金属氧化速度随着温度升高而急剧增大。

此外，温度还影响氧化膜的成长规律，有些金属的恒温氧化规律会随着温度而改变，如

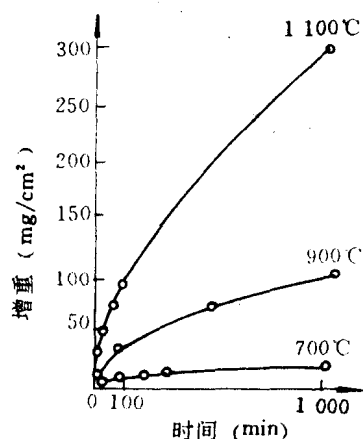


图 2-3 铁在高温空气中的氧化曲线