

〔美〕 罗纳德 A. 麦考利 著
高 南 张启富 顾宝珊 译

陶

瓷

CORROSION

OF

CERAMICS

腐
蚀

冶金工业出版社

陶 瓷 腐 蚀

[美] 罗纳德 A. 麦考利 著
高 南 张启富 顾宝珊 译

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2003

北京市版权局著作权合同登记号 图字:01-2001-1239 号

Corrosion of Ceramics/Ronald A. McCauley.

ISBN 0-8247-9448-6

Copyright ©1995 by MARCEL DEKKER, INC.

MARCEL DEKKER, INC.

270 Madison Avenue, New York, New York 10016

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷腐蚀/[美]麦考利(McCauley, R. A.)著:
高南等译. —北京:冶金工业出版社, 2003.1

书名原文:Corrosion of Ceramics

ISBN 7-5024-3188-8

I. 陶… II. ①麦…②高… III. 陶瓷—腐蚀
IV. TQ174.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 099421 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 李梅 美术编辑 熊晓梅 责任校对 符燕蓉 责任印制 牛晓波

北京鑫正大印刷有限公司印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2003 年 1 月第 1 版, 2003 年 1 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 8 印张; 215 千字; 246 页; 1-2000 册

25.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

序

今天工程师们所面临的最重要问题之一是开发在各种环境条件下能可靠应用的材料。有时环境条件被认为是极为苛刻的,如超高温、高机械负荷和(或)化学侵蚀。室温水腐蚀也是极为有害的,尤其是超长时间的水腐蚀,例如危险废料处理时的情况。数百年来,工程师和科学家们一直在设法阻止熔融玻璃、熔融金属和炉渣,以及熔融盐对陶瓷的腐蚀,并取得了很大进展。大多数进展都是通过实验而获得的,从而最终发现了最好的材料。仅在过去 25 年间,人们对陶瓷腐蚀的复杂性才开始有了真正的理解。最近几年里,已取得了一些主要的进展,但是对很多腐蚀的细节仍然是有疑问的或至少是有争议的。

腐蚀对工业所造成的损失是巨大的,只有对该过程的复杂性有透彻地理解,才会对损失的最小化有帮助。无疑在很多应用期间陶瓷都会有损耗,但是使用寿命最长化将会极大地减少整个成本。

尽管已经出版了一些关于晶体和玻璃体陶瓷腐蚀方面的书,但它们主要是以会议论文集的形式出版,而且基本上是针对新的前沿材料,没有一本是全面论述陶瓷腐蚀这一主题的。尽管最有意义的工作都在技术文献里报

11/8124

道过,但是阅读所有发表的文章是一项令人生畏的任务。本书要讨论陶瓷腐蚀的各个方面,但并不试图进行完整的毫无遗漏的文献综述。本书并不对所有方面都进行极为详细的描述,但对一些最重要的研究进行了总结,并列出了读者感兴趣的参考文献。

在过去 15 年间,作者曾在 Rutgers 执教高级耐火材料课程。本书是在该讲课笔记以及作者的工业和咨询经验的基础上综合而成的。它可以主要用做实际工程师和科研人员的参考书,但也可用做陶瓷腐蚀的研究生课程教材。非常欢迎读者对本书的内容提出批评和建议。

致 谢

作者对 Rutgers 新泽西州立大学陶瓷工程系的师生们表示感谢,谢谢他们在准备这本书过程中的有益的、细致的讨论。特别感谢 John Wachtman 和 M. John Matthewson 两位博士,他们审阅了部分书稿,并提出宝贵建议。

作者要特别感谢 PPG 工业的 William Englert 先生,是他最先把作者带入陶瓷腐蚀这个奇妙的领域。

还要感谢 Mary Guerin 女士帮助准备书稿以及 Paul Mort、Robert Sabia 和 John Martin 帮助准备数据。

作者尤其要感谢自己的妻子 Eleanora 和儿子 Matthew,谢谢他们在完成这本书的漫长过程中所给予的理解。

罗纳德 A. 麦考利
(Ronald A. McCauley)



1 绪论	1
2 基本原理	6
2.1 概述	6
2.2 液体腐蚀	8
2.2.1 晶体材料	9
2.2.1.1 熔融玻璃腐蚀	9
2.2.1.2 熔盐腐蚀	14
2.2.1.3 电化学腐蚀	16
2.2.1.4 熔融金属的腐蚀	18
2.2.1.5 水介质的腐蚀	19
2.2.2 玻璃	24
2.2.2.1 块状玻璃	24
2.2.2.2 玻璃纤维	28
2.3 气体腐蚀	29
2.3.1 晶体材料	29
2.3.2 真空装置	34
2.3.3 玻璃	35
2.4 固体腐蚀	36
2.5 孔隙度的影响	37
2.6 表面自由能的影响	39
2.7 酸碱的影响	42

2.8 热力学	43
2.8.1 数学表示	43
2.8.2 图示法	48
2.9 动力学	54
2.10 扩散	60
参考文献	64
3 腐蚀分析方法	74
3.1 概述	74
3.2 实验室测试与现场测试的比较	75
3.3 试样的选择和制备	76
3.4 测试条件的选择	77
3.5 性能测试方法	78
3.5.1 微观结构和相分析	78
3.5.1.1 目测	78
3.5.1.2 光学显微镜检测	79
3.5.1.3 X射线衍射	80
3.5.1.4 扫描电镜/能谱	80
3.5.1.5 透射电镜检测	81
3.5.2 化学分析	81
3.5.2.1 容量分析	81
3.5.2.2 表面分析	81
3.5.3 物理特性的测定	82
3.5.3.1 质量和密度	82
3.5.3.2 孔隙度和表面积	82
3.5.3.3 力学性能的测定	83
3.6 数据处理	84
参考文献	84
4 腐蚀检测方法	86
4.1 概述	86

4.2	ASTM 标准	90
4.3	非标准检测	96
	参考文献	97
5	几种晶体材料的腐蚀	98
5.1	液态腐蚀	98
5.1.1	玻璃腐蚀	98
5.1.1.1	含氧化铝的材料	99
5.1.1.2	氧化锆	105
5.1.1.3	碳化物和氮化物	105
5.1.2	水溶液的腐蚀	107
5.1.2.1	氧化铝	107
5.1.2.2	氧化硅和硅酸盐	107
5.1.2.3	含氧化锆的材料	109
5.1.2.4	超导体	109
5.1.2.5	钛酸盐和氧化钛	109
5.1.2.6	两性金属氧化物	111
5.1.2.7	碳化物和氮化物	111
5.1.3	熔盐腐蚀	112
5.1.3.1	氧化物	113
5.1.3.2	碳化物和氮化物	114
5.1.3.3	超导体	117
5.1.4	熔融金属的腐蚀	117
5.2	气体腐蚀	119
5.2.1	氧化物	120
5.2.1.1	氧化铝	120
5.2.1.2	硅酸铝	123
5.2.1.3	含氧化镁的材料	124
5.2.1.4	氧化锆	124
5.2.2	氮化物和碳化物	125

5.2.2.1 氮化硅	125
5.2.2.2 其他氮化物	134
5.2.2.3 碳化硅	136
5.2.2.4 其他碳化物	143
5.2.3 硼化物	144
5.2.4 硅化物	145
5.2.5 超导体	146
5.3 固态腐蚀	147
5.3.1 氧化硅	147
5.3.2 氧化镁	147
5.3.3 超导体	148
5.3.4 铂	148
参考文献	149
6 特种玻璃材料的腐蚀	163
6.1 概述	163
6.2 硅酸盐玻璃	167
6.3 硼硅酸盐玻璃	173
6.4 含铅玻璃	174
6.5 含磷玻璃	175
6.6 氟化玻璃	176
6.7 硫化-卤化玻璃	178
参考文献	179
7 性能与腐蚀	184
7.1 概述	184
7.2 机理	187
7.2.1 晶体材料	187
7.2.2 玻璃体材料	188
7.3 具体材料的性能降低	194
7.3.1 氧化造成的性能降低	194

7.3.1.1 碳化物和氮化物	194
7.3.1.2 氮氧化物	198
7.3.2 湿度造成的性能降低	198
7.3.3 其他气氛造成的性能降低	199
7.3.3.1 碳化物和氮化物	199
7.3.3.2 含氧化锆材料	200
7.3.4 熔盐造成的性能降低	201
7.3.4.1 碳化物和氮化物	201
7.3.4.2 含氧化锆的材料	203
7.3.5 熔融金属造成的性能降低	204
7.3.6 水溶液造成的性能降低	204
7.3.6.1 生物活性材料	204
7.3.6.2 氮化物	205
7.3.6.3 玻璃体材料	205
参考文献	209
8 腐蚀最小化的方法	216
8.1 概述	216
8.2 晶体材料——氧化物	217
8.2.1 性能最优化	217
8.2.2 改进的外部方法	220
8.3 晶体材料——非氧化物	221
8.3.1 性能改进	221
8.3.2 改进的外部方法	223
8.4 玻璃体材料	224
8.4.1 性能最优化	224
8.4.2 改进的外部方法	224
参考文献	226
术语表	227

后记.....	229
索引.....	232

如果我们以确信而开始,那么我们将会以怀疑而告终;但是如果我们以怀疑而开始并对其加以耐心,那么我们会以确信而结束。

培根 (BACON)

1 绪 论

大多数工程师都会经常面对腐蚀,无论这正是他们要全力解决的问题,还是一个次要的、不希望出现的烦人问题。在陶瓷领域,对腐蚀、腐蚀的原因、结果以及消除腐蚀的手段的实际研究,并不像在冶金领域那样普遍。尽管很多工程师终生致力于陶瓷腐蚀研究,但是他们通常并不认为自己是腐蚀工程师,而认为自己是陶瓷工程师、工艺工程师或一些其他可能类型的工程师。在美国的一些本科陶瓷工程课程里,没有开设腐蚀工程课,甚至在研究生阶段也没有专门的腐蚀课,仅有一些课程涉及大量与腐蚀相关的内容,例如那些与高温材料或热力学等有关的课程。的确,目前还没有一个陶瓷材料腐蚀工程的本科学位。

在整个陶瓷工业史上,各种类型或成分的材料,由于它们具有某些特别有益的、内在的性能而被应用。对于某一特殊应用,人们主要关心的也许是高强度、低电导率或其他某种性能。然而,出色的抗环境腐蚀能力总是有用的,而且在一些情况下,这是选择某一特殊材料的主要原因。对于金属和玻璃工业的炉体建筑的选材尤其要考虑这一性能。

几乎所有的环境都有一定程度的腐蚀性。在实际应用中,这归结为一个与动力学相关的问题,即在一特定环境下,某种材料能够持续用多久?有些情况下的腐蚀是有益的,例如,用侵蚀来制备显微镜观察试样或用化学抛光来获得平整、光滑的表面。一个如何把腐蚀转变成有益之用的典型例子是,选择性地侵蚀掉在相分离的硼硅酸盐玻璃中的富钠和富硼相,从而产生一个高硅含量的玻璃。其他的例子还包括液相烧结中的溶解和再沉淀,以及在玻璃产品制造中熔融玻璃里各种原料的溶解。

正确的材料选择和良好的设计能够极大地减少腐蚀造成的损失。而要做出正确的选择,工程师们必须有热力学、物理化学和电化学方面的知识。另外,工程师必须熟悉材料的腐蚀试验、腐蚀环境的性质、材料的制造及可用性,还要对整个过程的经济性有较好的认识。在很多陶瓷应用中有一个需要不断增加,就是能根据实验室试验来预测陶瓷的使用寿命。对于做出这些预测的限制因素,通常不是由于缺乏对工业生产条件的全面了解,而是由于要设计适当的实验室试验。然而,全面了解材料的微观结构和相组成对理解可能发生的腐蚀是至关重要的。即使某一材料在手册里被列为对一特定环境有突出的耐蚀性,但知道该材料的存在形式也是很重要的。例如,所列举数据是指的一个单晶体还是粉末,或者还是一个紧密(或多孔)烧结的部件?是否存在第二相或者是纯材料?该材料的存在形式和其加工方法将影响它的耐腐蚀性。

陶瓷的腐蚀在美国所造成的损失是巨大的,但是在很多情况下,腐蚀被看成是生产产品所必需的花费。例如,耐火材料在玻璃熔融窑炉里的腐蚀是预料之中的现象。这些炉子定期停炉来更换损耗掉的材料。这不仅仅包括耐火材料的成本,还包括拆除费用、重建费用和因停产造成的损失。对单一炉窑进行这样一次修理,费用总计多达一千万美元。图 1-1 示意了一次典型窑炉修理的人工和材料费所占百分比的平均估计值。因生产中

断所造成的损失还没有包括在内,因为这一损失的大小很大程度上取决于正在生产的产品以及窑炉尺寸。而修理时间的长短主要取决于需要修理的程度,但修理时间通常在 1~3 个月之间。由生产中断造成的损失每月总计高达一百万美元。然而,修理费用又在某些方面得到了补偿,例如停产期间节省了燃料和原材料。因此很明显,估算一次修理的准确费用的方程是颇为复杂的。尽管维修费用不可避免,但通过正确地选择耐火材料和窑炉操作,可以极大地减少这一总费用。往往在耐火材料的腐蚀尚未引起人们注意时,失效就已发生了。由于窑炉被投保早期失效,已申请了大笔保险赔偿金。除了与耐火材料、修建和停产损失有关的费用,还有因失效所带来的清理费用以及保险裁定和律师费。因此这样一次早期失效的费用可超过两千万美元。

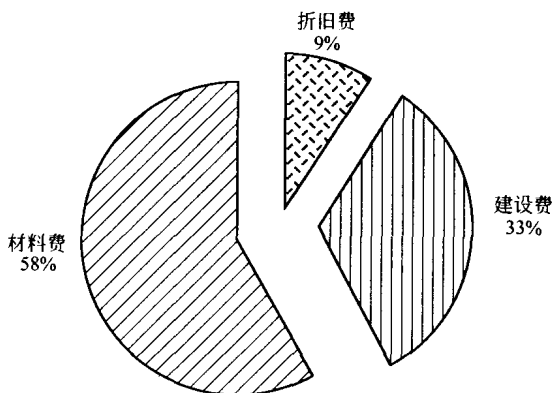


图 1-1 玻璃窑炉估计维修费用比例

环保问题也会增加总腐蚀损失。例如,使用不含铬的耐火材料来建造窑炉的趋势已持续了 10~15 年。过去对已用过耐火材料的处理是埋入垃圾堆,但含铬耐火材料可形成致癌的高价铬合物,有可能污染地下水。如果使用了含铬耐火材料,在废弃时,必须把它们运送到有毒废物堆积处,因而增加了处理费

用。为了消除这一问题,有些工业倾向于用其他材料来建造炉子。在某些情况下,替代材料没有含铬材料那样耐用,以至于缩短了维修的间隔期,增加了成本。

腐蚀产物还会掺杂到正在生产的产品中,从而降低产品质量或减少产出。尽管这是因腐蚀造成的损失,但是很难将其定量化。对陶瓷材料腐蚀所造成的年工业损失还没有准确的数字统计,但十亿美元的估计似乎是合理的。

陶瓷材料腐蚀并没有像金属腐蚀那样被很好地分类,但在文献中的确出现了类似的术语。文献里所涉及的较为相同的类型是扩散腐蚀、原电池腐蚀、晶界腐蚀和应力腐蚀,其中扩散腐蚀很类似于金属的浓差电池腐蚀。在陶瓷材料中,一个共同的趋势是按照某一普遍机理来对腐蚀进行分类,例如溶解腐蚀(即固体被液体腐蚀)。在这类腐蚀里,扩散腐蚀、原电池腐蚀、晶界腐蚀以及应力腐蚀都有可能存在。

还有很多描述腐蚀的术语,若要查找以某一材料的腐蚀为主题的信息,在查寻时应包括如下很多关键词:溶解、氧化、还原、降低、变质、不稳定、分解、损耗和冲蚀。尽管从技术上来说冲蚀与腐蚀不是一回事,因为前者是物理效应而不是化学效应,但是冲蚀在很多情况下为持续腐蚀创造了条件。

陶瓷材料腐蚀和它与各种性能降低的关系,在各种技术和专业学会会议上没有得到应有的广泛重视。例如,在1990年美国陶瓷学会的年度会议上,1400多个大会演讲中,只有大约4.5%的演讲专注于腐蚀有关的主题。而这些演讲中的大约三分之一又集中在腐蚀领域或核废料玻璃的清洗。在1989年的联合国国际耐火材料技术会议上,150篇会议论文中,大约有12.5%的论文主题是有关耐火材料腐蚀的,这一状况要比普通陶瓷领域好得多,但耐火材料腐蚀历来都比陶瓷腐蚀更受重视。在1989年的第一届陶瓷科技大会上,举办了一个名为“陶瓷腐蚀及性能降低”的专题研讨会。在26篇演讲论文中,有一半以

上是专门关于碳化硅和氮化硅的,这表明了这些新兴陶瓷材料的耐蚀性的重要性。但是这个专题研讨会仅仅是有超过 625 篇演讲论文的主会议的很小一部分。

只有通过明智地选择陶瓷材料才能使腐蚀的损失最小化。而只有对错综复杂的陶瓷材料以及环境对它们的影响有了深入的理解,才能作出明智的材料选择。

应该尽可能使每一件事简单,但并不是使其更简单。

爱因斯坦 (ALBERT EINSTEIN)

2 基本原理

- 2.1 概述
- 2.2 液体腐蚀
- 2.3 气体腐蚀
- 2.4 固体腐蚀
- 2.5 孔隙度的影响
- 2.6 表面自由能的影响
- 2.7 酸碱的影响
- 2.8 热力学
- 2.9 动力学
- 2.10 扩散
- 参考文献

2.1 概述

陶瓷的腐蚀以单一或联合的机理进行。各种模型被建议来描述这些机理,下面将讨论其中几个模型。总的来说,环境侵蚀陶瓷,形成反应产物。反应产物保留下来,附着在陶瓷上;或者当反应产物由气体组成时,则完全挥发掉;或者反应产物一部分