

腐蚀与耐腐蚀合金

〔苏〕 Н.Д.托马晓夫 Г.П.契尔诺娃 著

化学工业出版社

腐蚀与耐腐蚀合金

〔苏〕 Н.Д.托马晓夫 著

Г.П.契尔诺娃

曹铁梁、邱明世、徐乃欣 译

化学工业出版社

本书介绍了金属腐蚀过程的近代理论。对局部腐蚀如接触腐蚀、缝隙腐蚀、小孔腐蚀和晶间腐蚀，及机械应力作用下的腐蚀，如应力腐蚀、腐蚀疲劳、腐蚀空化和腐蚀磨损等问题，进行了讨论。特别对研制高钝性和高耐腐蚀性的合金的科学原理作了较详细的叙述。对现代最重要的结构合金的耐腐蚀性提供了有参考价值的数据。

本书可供研究金属腐蚀与防护以及使用耐蚀合金的有关科学工作者、工程技术人员阅读，也可供有关大专院校师生参考。

Н. Д. Томапов Г. П. Чернова
КОРРОЗИЯ И КОРРОЗИОННОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ
Изд. Ательство «Мет. Аллургия» Москва 1973

腐蚀与耐腐蚀合金

曹铁梁 邱明世 徐乃欣 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平门七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $6^{1/2}$ 字数143千字印数1—6,500

1982年9月北京第1版1982年9月北京第1次印刷

统一书号15063·3409定价0.68元

译 序

金属的腐蚀问题是目前生产中存在的一个重大问题。为了对我国的腐蚀研究工作尽自己的一点力，我们翻译了苏联托马晓夫等著的这本《腐蚀与耐蚀合金》。

托马晓夫是著名的金属腐蚀学家，是金属腐蚀原理和保护原理的发现者之一，是这一领域的苏联学派的代表人物。契尔诺娃是托马晓夫的合作者。

作者的主要成就有氧去极化控制的阴极过程基本规律的研究，金属腐蚀和保护过程中控制因素的研究，电化学保护理论，耐蚀合金的合金化理论及阴极合金化等等。他的有些著作如《金属腐蚀理论》、《氧退极化引起的金属腐蚀》、《金属腐蚀及其保护理论》早被译成中文出版。

《腐蚀与耐蚀合金》一书是托马晓夫近期的著作之一，内容简练而又全面地叙述了金属腐蚀的原理、耐蚀合金化原理及有关耐蚀合金的腐蚀性能数据，对于金属材料工作者来说是很需要的，其中又以第四章的耐蚀合金化原理是本书的特色，是其它有关这方面的书籍所没有的。对耐腐蚀合金的研究和选用有一定的指导作用。第三章是反映了近年来在金属腐蚀方面新的研究内容。第五章介绍了主要耐蚀合金的腐蚀性能数据，对于实际工程材料的选用有参考价值。第一章对于钝化添加了新的内容。第二章中对小孔腐蚀和晶间腐蚀有较详细的论述。

在本书的翻译过程中，曾得到石声泰教授、吴民达同志和应道宴同志的指导和帮助，在此谨致以谢意。

序 言

凡使用金属结构的国民经济的一切部门，都要求延长金属的使用期限和防止它的腐蚀。新技术中许多结构的作用及许多现代工艺过程的顺利采用，经常跟寻求及使用高耐蚀性的新金属结构材料的成就有直接的关系。保管国民经济中日益增加的贮备金属和减少腐蚀所造成的巨大损失是极为重要的科学技术问题^[1~3]。

正是由于这种缘故，最近除了广泛地使用高耐蚀性的特种钢和镍基及钛基合金外，还扩大了锆、铀、铌、钽、钨等稀有金属合金的实际使用。目前，在评价金属合金的结构性能时，它们的物理化学稳定性（耐腐蚀性）是除了强度指标以外最重要的性能之一。

显然，只有在揭示腐蚀过程的基本规律和进行全面的科学总结的基础上，才能够拟订出防止腐蚀破坏的最有效的措施，找出创建新的耐蚀合金的可靠途径。

书中的内容按下列次序编排。第一章是对腐蚀过程理论的最重要部分的简述。第二章和第三章叙述最危险的腐蚀破坏形式。这就是小孔腐蚀、晶间腐蚀（第二章）及机械因素对腐蚀过程的影响（第三章）。第四章阐明建立高耐蚀合金的基本原理。用阴极改性处理增加合金的钝化能力，以增强其耐蚀性的方法在很大程度上是苏联科学上的成就。但是遗憾的是，目前它在苏联的实际应用与国外相比有些落后。所以作者认为有必要在这一章中较详尽地讨论合金阴极改性处

理提高耐蚀性的原理和应用的可能性。第五章是关于现代最重要的耐蚀合金主要为铁基合金的概述及其主要特性。

作者希望本书中对决定合金耐蚀性能的诸因素的总结将有助于今后成功地研制和使用高耐蚀性的新合金。

Н. Л. 托马晓夫

Г. И. 契尔诺娃

目 录

序言

第一章 腐蚀过程的近代理论	1
一、腐蚀过程的热力学和动力学	1
二、腐蚀过程的机理	4
三、电化学腐蚀动力学	10
四、腐蚀的控制因素	12
五、防蚀保护的控制因素和方法	17
六、金属的钝性	20
七、金属钝化时阳极过程动力学	25
八、腐蚀系统钝化状态的稳定性的条件	30
第二章 合金的局部腐蚀	34
一、接触腐蚀	35
二、缝隙腐蚀	45
三、小孔腐蚀	57
四、晶间腐蚀	80
第三章 机械应力对腐蚀的影响	99
一、受力金属的一般腐蚀	100
二、应力腐蚀	101
三、腐蚀疲劳	114
四、腐蚀空化	117
五、腐蚀磨损	119
第四章 耐蚀合金的合金化原理	123
一、研制耐蚀合金的主要方向	123
二、腐蚀过程中合金表面结构的形成	131

三、高钝性合金的研究和使用	150
四、耐蚀合金化的基本原理	169
第五章 耐蚀结构合金	172
一、铁基耐蚀合金	172
二、复合钢板	190
三、镍及其合金	191
四、钛及其合金	193
参考文献	196

第一章 腐蚀过程的近代理论

一、腐蚀过程的热力学和动力学

在大气和许多腐蚀介质中，大多数工业合金的金属状态在热力学上是不稳定的。因此大多数工业合金有自发腐蚀破坏的倾向，即它们有从金属状态转变为离子状态的倾向。金属的热力学不稳定性的程度既与金属性质有关，也与腐蚀介质的特性和外界条件有关，它可以用进行相应的腐蚀反应时自由能的变化来表征。

如果腐蚀反应的自由能^①是负值，就表明腐蚀的热力学过程是可能的。自由能的数值愈低，金属腐蚀的倾向就愈大。当自由能是正值时，腐蚀过程是不可能的，而有可能进行相反的反应——离子化合物还原为金属。

各种金属在电解液中的热力学不稳定性，即金属电化学腐蚀的可能性，可以根据标准电极电位来近似地判断^[4]。表1是工业上最常用的金属，按照标准电极电位负值减少（表末是按正值增加）的次序排列的。根据pH值等于7（中性溶液）和pH值等于零（酸性溶液）的平衡电位值（氢电极：-0.414伏和0.000伏，氧电极：+0.815伏和+1.23伏），把这些金属划分为腐蚀热力学稳定性不同的五个组。

有些金属（例如，Fe、Cu、Hg及其它）有几种氧化方

① 此处似应为自由能的变化，下同——译注。

表 1 金属在25℃时的标准电极电位(E_H^0) 及其腐蚀
稳定性的一般热力学特性

电极反应 $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$, 在表中用 $Me-ne$ 符号表示。

热力学稳定性 的一般特性	金属及其 电极反应	E_H^0 , 伏	热力学稳定性 的一般特性	金属及其 电极反应	E_H^0 , 伏
1. 热力学上 很不稳定的金属 (贱金属)。甚至能在不含 氧和氧化剂的中性介质中腐 蚀	Li-e	-3.045	2. 热力学上 不稳定的金属 (贱金属)。没有 氧时, 在中性介 质中是稳定的。但在酸 性介质中能被腐 蚀	Nb-3e	-1.10
	Re-e	-2.925		Cr-2e	-0.913
	K-e	-2.925		V-3e	-0.876
	Cs-e	-2.923		Ta-Ta ₂ O ₅	-0.81
	Ra-2e	-2.92		Zn-2e	-0.762
	Ba-2e	-2.90		Cr-3e	-0.74
	Sr-2e	-2.89		Ga-3e	-0.53
	Ca-2e	-2.87		Fe-2e	-0.440
	Na-e	-2.714		Cd-2e	-0.402
	La-3e	-2.52		In-3e	-0.342
	Ce-3e	-2.48		Tl-e	-0.336
	Y-3e	-2.372		Mn-3e	-0.283
	Mg-2e	-2.37		Co-2e	-0.277
	Am-3e	-2.32		Ni-2e	-0.250
	Sc-3e	-2.08		Mo-3e	-0.2
	Pu-3e	-2.07		Ge-4e	-0.15
	Th-4e	-1.90		Sn-2e	-0.136
	Np-3e	-1.86		Pb-2e	-0.126
	Be-2e	-1.85		W-3e	-0.11
	U-3e	-1.80		Fe-3e	-0.037
3. 热力学上 中等稳定的金 属(半贵金属)。当没有氧和氧化 物时在酸性介 质和中性介质 中是稳定的	Hf-4e	-1.70		Sn-4e	+0.007
	Al-3e	-1.66		Bi-3e	+0.216
	Ti-2e	-1.63		Sb-3e	+0.24
	Zr-4e	-1.53		Re-3e	+0.30
	U-4e	-1.50		As-3e	+0.30
	Ti-3e	-1.21		Cu-2e	+0.337
	V-2e	-1.18		Tc-2e	+0.40
	Mn-2e	-1.18			

续表

热力学稳定性 的一般特性	金属及其 电极反应	E_H^0 , 伏	热力学稳定性 的一般特性	金属及其 电极反应	E_H^0 , 伏
4. 高稳定性的金属(贵金属)。在有氧的中性介质中不腐蚀在有氧或氧化剂的酸	Co-3e	+0.418	5. 完全稳定的金属。在有氧的酸性介质中是稳定的。有氧化剂时能够溶解在络合剂中	Au-3e Au-e	+1.50 +1.68
	Cu-e	+0.521			
	Rh-2e	+0.60			
	Tl-3e	+0.723			
	Pb-4e	+0.784			
	Hg-e	+0.789			
	Ag-e	+0.799			
	Rh-3e	+0.80			
	Hg-2e	+0.854			
	Pb-2e	+0.987			
	Ir-3e	+1.00			
	Pt-2e	+1.19			

式, 所以, 对不同的电极反应(形成价数不同的离子)有不同的电位。因此, 根据进行腐蚀反应的特点, 它们可能位于腐蚀稳定性不同的组中。

由表 1 看出, 在自然条件下颇多的金属在热力学上是不稳定的。有潮气和氧存在下, 只有很少数的金属(第四组和第五组中的贵金属), 可以看作是完全稳定的。在中性水溶液的介质中, 甚至没有氧存在时, 绝大多数的金属(第一组和第二组), 从热力学上看认为是能起反应的。应注意到, 热力学的稳定性不但取决于金属, 而且也取决于腐蚀介质。热力学很稳定的金属(第四组), 在有些介质中(如有氧或有强氧化剂的酸性介质中), 从热力学的观点看, 应算作不稳定的。在含氧的酸性介质中, 只有第五组(完全稳定的金属)的唯一代表——金, 可以认为属于热力学稳定的金属。

但是在有络合剂的氧化性溶液中（这时金属电极电位变负），金也成为热力学不稳定的金属。相反，在惰性介质中（如在不含潮气和氧的液态饱和烃中），连最活泼的金属都成为完全稳定的。各种金属在其它介质和其它条件下的热力学稳定性的较为详尽的资料，可以根据保尔贝(Pourbaix)的金属电位与介质pH图分析得到。评价腐蚀过程热力学的可能与否，以及确定腐蚀过程“推动力”，都不能定量地断定实际的腐蚀速度。虽然由于阻滞因素的缘故，在有些条件下，多数结构金属的腐蚀过程的速度很小，以致实际上可把它们看成是完全稳定的，但从热力学的观点看，它们还是处于不稳定状态。腐蚀过程动力学所研究的是：测定热力学上可能的腐蚀过程的速度及阐明各种因素对它的影响。决定热力学上可能的腐蚀过程的实际速度的主要因素是：

- 1) 反应物到达腐蚀的金属表面和反应产物反方向离开金属表面的扩散过程的缓慢程度；
- 2) 金属和腐蚀介质的组分相互作用的化学反应或电化学反应的缓慢性（由于过程的活化能高）。

二、腐蚀过程的机理

腐蚀过程的结果是金属原子从金属点阵中转变为离子状态，即形成可溶的金属氧化物、氢氧化物或较复杂的络合物。按照实现这个转变的途径，可把腐蚀过程区分为两种可能的主要机理——化学机理和电化学机理。

所谓化学腐蚀，是按照化学的多相反应机理，金属表面与周围介质相互作用，这时带有价电子的金属原子直接地与反应物（如氧、水、酸）的分子相互作用。因此，金属的变为离子状态（金属氧化）以及氧化剂组分的还原，不是在时

间或空间上分开的独立进行的共轭阶段（如电化学腐蚀），而是同时发生的（一步的）。这种情况并不是金属原子的价电子通过致密的金属转移到还原剂的质点（接受体）上，而是电子从金属原子直接转移到接受体的，因此，这个机理无需设想金属中自由电子和溶液中离子的存在（尽管它们的存在也不妨碍反应按这个机理进行）。

金属和不导电的液体（非电解质）或干燥的气体相互作用是化学腐蚀的例子。实际上最重要的化学腐蚀形式是气体腐蚀，也就是金属的氧化过程（与氧的相互作用），或者是金属与活性气态介质（二氧化硫、硫化氢、卤素、水蒸汽和二氧化碳等）在高温时的化学作用。工程结构中的许多重要零件由于气体腐蚀而严重地破坏（例如，气轮机的叶片、喷气发动机的喷嘴、电加热元件、炉栅和炉子装备等）。由于气体腐蚀而使冶金工业在金属热加工过程中造成大量损耗（金属的烧损）。

电化学腐蚀是最常见的腐蚀形式。自然条件下——如海水、土壤、地下水、凝结的潮湿层（大气中）——以及化工上绝大多数活性溶液中金属结构的腐蚀通常具有电化性质^①。

电化学腐蚀机理与纯化学腐蚀机理的基本区别在于：电化学腐蚀时，反应物与金属的相互作用被分为两个独立的，但又是一个总回路中互相联系的共轭过程。阳极过程是金属原子直接转移到溶液中（或者以水合离子的形式，或者依靠

① 由理论考察^[4]，以及后来的柯罗德金（Я. М. Колотыркин）和弗罗里阿诺维奇（Г. М. Флорианович）的实验研究得知^[7, 第7页]，不能排除在某些特定的金属腐蚀条件以及在电解质中，腐蚀按化学机理（与电化学机理同时）进行的可能性。

金属与水分子相互作用), 或金属与电解液中溶剂离子或络离子相互作用在表面上预先形成中间的不稳定络合物或较稳定的化合物(例如氧化物或氢氧化物)。重要的是, 在这些情况中, 金属原子的价电子没有直接地参与阳极过程。在另一个共轭的阴极过程中, 留在金属内的过量电子被某个电子受体或者去极化剂即溶液中的原子、分子或离子所接收而使其还原。

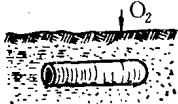
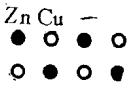
把总的腐蚀反应分为阳极过程和阴极过程, 而不看作金属原子与溶液的氧化剂直接相互反应; 这一方面是由于溶液中存在金属离子和金属中存在自由电子, 另一方面是由于从金属点阵中分别夺走金属离子(靠溶液中水合粒子、溶剂化粒子和络合物形成粒子)及剩留在金属中的价电子(靠氧化剂, 即去极化剂)的反应较容易。此外, 溶液中有离子导电存在, 使得阳极过程和阴极过程在一定程度上(随条件而定)局限在金属表面的局部区域, 在那里这些过程容易进行, 即它们将以较小的活化能进行。阳极过程在金属表面的一点上(一个原子上)同时进行(例如与阴离子生成某种络合物, 而氢离子或氧原子与金属的价电子作用), 这意味着金属原子与反应物的分子相互作用, 即反应的化学机理。更详细地研究化学机理与电化学机理的特点表明: 看来它们之间不应该存在严格的界限。实际上, 有时候由化学机理逐渐地过渡到电化学机理是完全可能的。

这样, 电化学腐蚀时, 在腐蚀的表面上将同时存在有局部阳极过程和局部阴极过程; 它们可以是稳定的, 也可以是交替变化的。金属表面的这种差异和存在电化学不均匀性的假设是一致的, 即在腐蚀着的金属表面上的电位或电流密度(或电流方向)是不同的。

按照现代的见解，金属表面的电化学不均匀性，不但可由金属组织的微观不均匀性（例如，个别晶粒在组成和取向上的差异，晶界的存在或外来的杂质）引起，而且金属中的亚微观不均匀性，例如，结晶点阵的不完整——基体金属点阵中的位错或外来原子，以及基体金属中原子的能量状态不同——也是引起金属电化学不均匀性的原因。

图1列出了引起腐蚀破坏的电化学不均匀性的基本类型。根据电化学不均匀性特征和表面上的阳极和阴极区域分布随时间的稳定性，腐蚀破坏的特征是不相同的。宏观电化学的不均匀性（例如，不同金属的接触）形成时间上稳定的腐蚀电偶和明显的局部腐蚀。当存在微观电化学的不均匀性时（例如，多晶合金中组织的不均匀性，保护膜中的孔隙），其阳极区和阴极区的分布也随时间保持足够长久的定性。这当然可引起微观范围内的局部腐蚀（例如，晶间组织的选择性腐蚀或小孔腐蚀）。有时，由于亚微观的不均匀性（例如，由于受力变形金属中位错定向移动，或位错堆积）所产生的阳极，其阳极区的位置恒定不变，这便引起应力腐蚀或腐蚀疲劳。在这种情况下，每瞬间起着作用的阳极区域极小，尺寸相当于结晶点阵的数量级，但是由于阳极区域不断地定向移动，总的阳极区（腐蚀裂纹）能延伸足够长，可与零件的尺寸相比拟。上面所研究的电化学腐蚀形式应属于不均匀电化学腐蚀。

当有亚微观的电化学不均匀性存在，而金属中没有机械应力时，可以看到表面上的阳极区域和阴极区域发生相当迅速的、有时不断波动的变化，其结果造成表面的均匀破坏。发生这种均匀的电化学腐蚀破坏时，整个金属表面可有条件地看作同时工作着的阳极和阴极。在这种情况下，由于去掉

不均匀性的特征		表面腐蚀破坏的特征	例 子	图 示
阴极区域和阳极区域的大小	阴极区域和阳极区域的位置稳定程度			
可与构件或零件的尺寸相比 (大于1毫米)	阴极区域和阳极区域的分布是稳定的	构件或合金的表面个别区域有明显的局部腐蚀	不同金属的接触	
			差异充气	
			小孔腐蚀 缝隙腐蚀	
			应力腐蚀, 腐蚀疲劳	
可与金属结晶组织大小相比 (从1毫米到0.1微米)	阴极区域和阳极区域可能不断地变换	微观的不均匀腐蚀, 宏观上认为是均匀的	晶界腐蚀	
			组织选择性的腐蚀	
可与金属的结晶点阵常数相比 (从100到1000000 Å)	阴极区域和阳极区域总在变换	外表完全均匀的腐蚀, 但是合金腐蚀时, 较稳定组分的原子在表面富集	固溶体合金的组元的选择性腐蚀	
			结晶点阵中位错的存在	

不均匀性的特征		表面腐蚀破坏的特征	例子	图 示
阴极区域和阳极区域的大小	阴极区域和阳极区域的位置稳定程度			
可与金属的结晶点陈常数相比(从100到1毫微米,即1000到10 Å)	阴极区域和阳极区域总在变换	外表完全均匀的腐蚀,但是合金腐蚀时,较稳定组分的原子在表面富集	原子分布的差别	
			金属的原子和溶剂的离子的热运动	

图 1 腐蚀金属表面的电化学不均匀性的主要类型

了腐蚀过程中难以确定的阳极表面和阴极表面的真实比例,使计算显著地简化。如果腐蚀反应是均匀的,或者不研究它的分布特征,这样处理是完全允许的。

一般情况下,热力学上可能的腐蚀过程同时以三种平行进行的机理来实现:化学的、均匀电化学的和不均匀电化学的机理。但是在部分情况下,为使计算简化,允许把总的腐蚀效应认为是由某一个机理占优势。在导电的腐蚀介质(电解质)中,电化学机理照例是占优势的,除特殊情况之外,可以把电化学机理当作是控制机理。这时是不均匀电化学机理占优势,还是均匀电化学机理占优势,取决于一系列具体条件。显然,只有特别纯的金属的腐蚀主要是按均匀电化学机理进行的。工业金属的腐蚀通常按不均匀电化学机理发展,腐蚀破坏的不均匀特征说明了这一点。在这里能够有条件地假定某种电化学机理占优势,而不作定量地测定某种腐