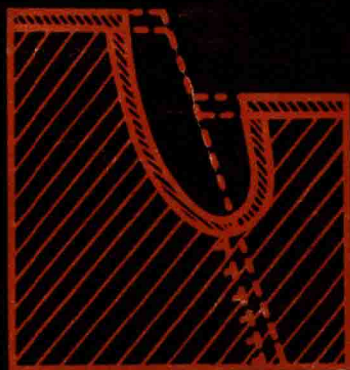


于福洲编著

金属材料的耐腐蚀性



科学出版社

金属材料的耐腐蚀性

于福洲 编著

科学出版社

1982

内 容 简 介

本书运用金属腐蚀的基本理论阐述了碳钢、铸铁、低合金钢、不锈钢、镍、铜、钛、锆、钽、铝、镁及其合金以及非晶态耐蚀合金的耐蚀性特点;结合具体的金属材料介绍了各种局部腐蚀的规律性;着重阐明了合金元素、杂质、热处理等冶金因素对耐蚀性的影响;并从金属腐蚀近代理论的角度总结了合金耐蚀理论。在金属材料中以不锈钢为重点,除介绍各类不锈钢的耐蚀性以外,还评述了有关的工艺性能特点和不锈钢的发展方向。

本书可供工业和科研单位中的金属材料工作者参考,也可以作为高等院校金属腐蚀和防护专业或金属材料专业的教学参考书。

金属材料的耐腐蚀性

于福洲 编著

责任编辑 顾锦梗

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137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

*

1982年3月第一版	开本:787×1092 1/32
1982年3月第一次印刷	印张:12 7/8 插页:2
印数:0001—8,850	字数:292,000

统一书号:15031·394

本社书号:2517·15-2

定价:2.10元

前 言

金属腐蚀问题是金属材料应用中急待解决的问题之一。随着我国工业和国防建设事业的迅速发展,防止金属材料腐蚀的问题已日益重要。金属腐蚀学的发展,已积累了各种有效的防腐蚀方法。其中,提高金属材料的耐蚀性,是根本性的防腐蚀途径。通常是选用适宜的耐腐蚀金属材料,或对材料进行适当的热处理,直至研制新的耐蚀材料。这就需要从金属学和金属腐蚀理论的角度掌握各种金属材料的耐蚀性能,包括了解它们的耐蚀性特点及其局部腐蚀规律,特别是要了解合金元素、杂质和热处理等因素对耐蚀性的影响,从而掌握合金耐蚀理论。本书就是针对这一目标编写的。第一章作为总论,总结了合金耐蚀理论。后面各章则分别介绍了各种金属材料的耐蚀性特点及其局部腐蚀规律,其中着重说明化学成份和组织的影响。本书除注意理论性和规律性的阐述以外,还引用了一部份关于耐腐蚀金属材料及其耐蚀性的较新资料。对金属学、腐蚀原理等基本知识,书中不再赘述。编著者希望本书能对我国工业和国防建设中的耐腐蚀金属材料的选材和研制工作稍有裨益,对合金耐蚀理论的传播有所帮助,为我国工业、农业、国防和科学技术的现代化做一点微薄的贡献。由于编著者的水平有限,加以时间仓促,书中会有不少缺点和错误,欢迎读者批评指正。

在本书成稿过程中,得到了张文奇教授的指导和支持,并得到了朱永昌、李文卿、田琮、王光雍、沈卓身等同志的支持和帮助,谨表示衷心的感谢。

编著者

一九七九年八月于北京

目 录

第一章 金属耐蚀合金化原理	1
第 1.1 节 纯金属的耐蚀性特征	1
第 1.2 节 金属耐蚀合金化途径	3
1.2.1 提高金属的热力学稳定性	6
1.2.2 减弱合金的阴极活性	6
1.2.3 减弱合金的阳极活性	9
1.2.4 使合金表面生成电阻大的腐蚀产物膜	14
第 1.3 节 耐蚀合金化作用机理探讨	15
1.3.1 有序固溶体说	15
1.3.2 电子结构说	16
1.3.3 表面富集耐蚀相说	16
1.3.4 表面富集耐蚀组元说	18
1.3.5 表面富集阴极性合金元素说	19
1.3.6 表面富集电位校正元素的历程	21
1.3.7 致密的腐蚀产物膜的形成	22
第 1.4 节 主要合金元素对耐蚀性的影响	23
1.4.1 对铁基和钛基合金电化学特性的影响	23
1.4.2 铬	26
1.4.3 镍	30
1.4.4 钼	34
1.4.5 硅	45
1.4.6 铜	50
第 1.5 节 金属耐蚀合金化原理小结	55
第二章 碳钢和铸铁的耐蚀性	59
第 2.1 节 碳钢和普通铸铁的耐蚀性	59

2.1.1	纯铁的热力学稳定性(电位 pH 图)	59
2.1.2	铁锈的生成	62
2.1.3	碳钢和普通铸铁的耐蚀性特点	63
第 2.2 节	耐蚀铸铁	69
2.2.1	铁硅合金的电化学性质	69
2.2.2	普通高硅铸铁	71
2.2.3	补充合金化的高硅铸铁	73
2.2.4	高镍铸铁	80
2.2.5	高铬铸铁	85
2.2.6	低合金耐蚀铸铁	87
第 2.3 节	碳钢和低合金钢的应力腐蚀破裂	89
2.3.1	应力腐蚀破裂引言	89
2.3.2	碳钢与低合金钢应力腐蚀破裂的机理和产生环境	91
2.3.3	碱脆	93
2.3.4	硝酸盐腐蚀破裂	96
2.3.5	碳酸盐腐蚀破裂	103
2.3.6	液氨腐蚀破裂	108

第三章 耐腐蚀低合金钢

第 3.1 节	耐硫化物腐蚀破裂低合金钢	117
3.1.1	硫化物腐蚀破裂概要	1
3.1.2	冶金因素对低合金钢硫化物腐蚀破裂的影响	117
3.1.3	国内外耐硫化物腐蚀破裂低合金钢	122
第 3.2 节	耐大气腐蚀钢和耐硫酸露点腐蚀钢	127
3.2.1	耐大气腐蚀钢中合金元素的作用	127
3.2.2	国内外耐大气腐蚀钢	137
3.2.3	硫酸露点腐蚀及其耐蚀钢	14
第 3.3 节	耐海水腐蚀钢	
3.3.1	少量合金元素对海洋用钢耐蚀性的影响	152
3.3.2	国内外海洋用低合金钢	

3.3.3	特殊环境下耐海水腐蚀钢	170
第 3.4 节	耐高温高压氢、氮用低合金钢	175
3.4.1	耐高温高压氢腐蚀用钢	175
3.4.2	在合成氨气氛中同时抗高温高压氢、氮用钢	178
第四章	不锈钢耐酸钢	184
第 4.1 节	不锈钢耐酸钢及其发展动向	184
4.1.1	不锈钢、耐酸钢的定义与分类	184
4.1.2	不锈钢耐酸钢的不锈性	185
4.1.3	不锈钢耐酸钢的发展动向	187
第 4.2 节	奥氏体不锈钢耐酸钢概论	188
4.2.1	奥氏体不锈钢耐酸钢的化学成份	188
4.2.2	奥氏体不锈钢耐酸钢的工艺性能特征	194
4.2.3	奥氏体不锈钢耐酸钢的耐全面腐蚀性能	195
第 4.3 节	奥氏体不锈钢耐酸钢的晶间腐蚀	200
4.3.1	晶间腐蚀的产生原因与实质	200
4.3.2	晶间腐蚀的影响因素	206
4.3.3	防止晶间腐蚀的主要措施	214
第 4.4 节	奥氏体不锈钢的应力腐蚀破裂	215
4.4.1	氯化物腐蚀破裂	216
4.4.2	硫化物腐蚀破裂	232
4.4.3	碱脆	237
4.4.4	高温高压水腐蚀破裂	241
第 4.5 节	不锈钢的点蚀与缝隙腐蚀	246
4.5.1	发生机理与成长条件	246
4.5.2	环境因素的影响。防蚀措施	251
4.5.3	合金元素的影响。耐点蚀奥氏体不锈钢， 耐海水奥氏体不锈钢	253
第 4.6 节	普通铁素体不锈钢	260
4.6.1	概述	260
4.6.2	铁素体不锈钢的晶间腐蚀规律	261

4.6.3	铁素体不锈钢的耐应力腐蚀破裂性能	264
4.6.4	铁素体不锈钢的耐点蚀性能	266
第 4.7 节	奥氏体-铁素体不锈钢耐酸钢	267
4.7.1	概述	267
4.7.2	$(\gamma + \delta)$ 复相不锈钢的化学成份	268
4.7.3	$(\gamma + \delta)$ 复相不锈钢的耐应力腐蚀破裂性能	269
4.7.4	$(\gamma + \delta)$ 复相不锈钢的耐晶间腐蚀性能	273
4.7.5	复相不锈钢的其它性能	275
第 4.8 节	高纯不锈钢耐酸钢	281
4.8.1	杂质对不锈钢性能的影响。精炼的效果	281
4.8.2	高纯奥氏体不锈钢	289
4.8.3	高纯铁素体不锈钢	292
第五章	其它金属材料的耐蚀性	303
第 5.1 节	镍及镍基合金的耐蚀性	303
5.1.1	镍的耐蚀性特点	303
5.1.2	耐蚀镍合金概述	304
5.1.3	Ni-Mo 和 Ni-Cr-Mo 合金的耐酸性	308
5.1.4	Ni-Cr-Mo 合金的局部腐蚀	312
5.1.5	Ni-Cr-Fe 合金的晶间腐蚀与应力腐蚀破裂 的敏感性	317
第 5.2 节	铜及铜合金的耐蚀性	322
5.2.1	铜的耐蚀性特点	322
5.2.2	铜合金的一般耐蚀性	324
5.2.3	铜及铜合金的局部腐蚀概述	326
5.2.4	黄铜的脱锌腐蚀	328
5.2.5	黄铜的应力腐蚀破裂	329
第 5.3 节	钛、锆、钽及其合金的耐蚀性	333
5.3.1	钛的耐蚀性特点	333
5.3.2	耐蚀钛合金	337
5.3.3	钛及钛合金的氢脆与应力腐蚀破裂	341

5.3.4	锆及锆合金的耐蚀性	346
5.3.5	钽及钽合金的耐蚀性	348
第 5.4 节	铝及铝合金的耐蚀性	350
5.4.1	铝及铝合金的一般耐蚀性	350
5.4.2	铝及铝合金的点蚀	358
5.4.3	铝及铝合金的局部腐蚀	361
第 5.5 节	镁及镁合金的耐蚀性	366
5.5.1	镁的电化学特性与腐蚀	366
5.5.2	冶金因素对一般耐蚀性的影响	368
5.5.3	镁合金的应力腐蚀破裂	374
第 5.6 节	非晶态合金的耐蚀性	380
5.6.1	非晶态合金的发展与特性简介	380
5.6.2	非晶态耐蚀合金的高耐蚀性	382
5.6.3	非晶态耐蚀合金的氢脆	388
参考文献		392

第一章 金属耐蚀合金化原理

第 1.1 节 纯金属的耐蚀性特征

工业上广泛应用于结构的金属材料绝大多数是合金。但是,为了更好地了解并改进合金的耐蚀性,我们在讨论应该如何进行耐蚀合金化以前,应该对作为合金基体或合金元素的纯金属的耐蚀性,有个一般的了解。

在一定的腐蚀介质中,纯金属有的耐腐蚀,有的不耐腐蚀。其耐腐蚀的原因有下列三个方面:

(1) 由于热力学稳定而耐蚀

各种纯金属的热力学稳定性的大小,可由其标准电极电位值做出近似的判断。标准电位值较正(较高)者,热力学方面较稳定;标准电位值较负(较低)者,热力学较不稳定。

因此,以在中性($\text{pH}7$)和酸性($\text{pH}0$)水溶液中的氢电极(当氢分压为 1 大气压时)的平衡电位 -0.414 伏和 0 伏以及在中性水溶液中($\text{pH}7$)氧电极(当氧分压为 0.2 大气压时)的平衡电位 $+0.815$ 伏为界限,可将纯金属按其标准电位值划分为热力学稳定性不同、因而腐蚀过程也不同的四类,如表 1.1 所示。其中,热力学上较为稳定的金属有金、铂、铱、钯、银、铑、铜等。

(2) 由于钝化而耐蚀

在热力学不稳定的金属中,有不少金属在适当的条件下能发生钝化而转为耐蚀。其中最容易钝化的金属为锆、钛、钽、铌、铝、铬、钼、钨、镁、镍、钴、铁,多数可能钝化的金属都是

在氧化性介质中容易钝化,例如在硝酸中,在强烈通气的溶液中等等;而在 Cl^- , Br^- , F^- 等离子作用下,钝态容易受到破坏。

(3) 由于生成保护性能良好的腐蚀产物膜而耐蚀

在热力学不稳定的金属中,除了因钝化而耐蚀者外,还有因在腐蚀过程初期或一定阶段生成致密的保护性能良好的腐蚀产物膜而耐腐蚀的,例如铅在硫酸溶液中,铁在磷酸溶液中,

表 1.1 根据金属的标准电位近似地评定其热力学稳定性

金属的标准电位 (伏)	热力学稳定性	可能的腐蚀过程	金 属
< -0.414	不稳定	在含氧的中性水溶液中,既能产生吸氧腐蚀,也能产生析氢腐蚀;在不含氧的中性水溶液中,能产生析氢腐蚀	Li, Rb, K, Cs, Ra, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Pu, Th, Np, Be, U, Hf, Al, Ti, Zr, V, Mn, Nb, Cr, Zn, Ga, Fe
-0.414 -- 0	不够 稳定	在中性水溶液中,仅在含氧或氧化剂的情况下才产生腐蚀(吸氧腐蚀) 在酸性溶液中,即使不含氧也能产生腐蚀(析氢腐蚀); 当含氧时既产生析氢腐蚀也能产生吸氧腐蚀	Cd, In, Tl, Co, Ni, Mo, Sn, Pb
0 -- $+0.815$	较稳定 (半贵金属)	在不含氧的中性或酸性溶液中不腐蚀;只在含氧的介质中才能产生吸氧腐蚀	Bi, Sb, As, Cu, Rh, Hg, Ag
$> +0.815$	稳定 (贵金属)	在含氧的中性水溶液中不腐蚀;只有在含有氧化剂或氧的酸性溶液中,或在含有能生成络合物的物质的介质中才能产生腐蚀	Pd, Ir, Pt, Au

钼在盐酸溶液中,镁在氢氟酸或烧碱中,锌在大气中,等等。

工业上应用的耐蚀金属材料中,纯金属并不多,而且主要是铜、镍、铝、镁、钛、锆等。而应用较多的则是铁合金、铜合金、镍合金、钛合金、铝合金、镁合金等。从纯金属到合金,有个合金化问题。加入什么合金元素、如何热处理取得适宜的组织与相成份,以及如何对待杂质元素与夹杂物,才能提高耐蚀合金的耐蚀性,其作用原理又是如何呢?这就是本章“金属耐蚀合金化原理”所要讨论的问题。

第 1.2 节 金属耐蚀合金化途径

大家知道,合金的耐蚀性,不仅取决于合金成份、组织等内部因素,也取决于腐蚀介质的种类与条件等外部因素。因而不能仅仅从合金化这一个方面确定合金的耐蚀性。我们讨论金属耐蚀合金化,可以把千变万化的介质种类与条件,按其在腐蚀反应中的作用归纳为几种类型,然后,针对不同的环境类型,着重从合金成份、组织两个方面考虑如何提高合金的耐蚀性,如何设计新的耐蚀合金。

本节讨论金属耐蚀合金化的可能途径,除在热力学方面要设法提高合金的热力学稳定性以外,在动力学方面最好是根据腐蚀过程的控制因素寻求相应的耐蚀合金化途径。因为一方面,一定的腐蚀控制因素一经确定下来,就已经在一定程度上包含了一定的腐蚀环境特征;另一方面,腐蚀过程的控制因素是该腐蚀过程中控制腐蚀速率的薄弱环节,抓住这一薄弱环节,通过可能的合金化途径,使其进一步薄弱化,也就是使其控制程度在给定的条件下得到继续提高,就可以更有效地降低腐蚀速率,直至制成耐蚀合金。

腐蚀过程的控制因素,就其大的类别来说,有阴极极化控

制,阳极极化控制(分别简称阴极控制,阳极控制),电阻控制等。连同合金的热力学稳定性对腐蚀速率的影响一起,都可以结合下式和图 1.1 分别予以说明。

$$I = k \frac{E_c^0 - E_A^0}{P_C + P_A + R} \quad (11)$$

式中 I ——腐蚀电流,正比于腐蚀速率;

$E_c^0 - E_A^0$ ——腐蚀体系的阴、阳极反应的平衡电位之差;

P_C 和 P_A ——分别是腐蚀过程的阴、阳极反应的极化率;

R ——腐蚀体系的电阻;

k ——常数。

关于体系的热力学稳定性 式(1.1)中的 $E_c^0 - E_A^0$ 项,是腐蚀的推动力,代表腐蚀体系的热力学稳定性。在其它条件(P_C, P_A, R)不变的情况下, $E_c^0 - E_A^0$ 值愈小,则腐蚀电流愈小。其中 E_c^0 值是阴极反应的平衡电位。通常,金属腐蚀时的阴极反应是腐蚀介质中某种成份在金属表面(阴极区)上的还原过程,例如 H^+ 离子的放电过程,氧的离子化或某氧化剂的还原过程。如果针对一定的腐蚀介质来讨论金属耐蚀合金化,假定 E_c^0 值不变,则必须增大 E_A^0 值才能使 $[E_c^0 - E_A^0]$ 值减小。而 E_A^0 值是所讨论的金属的平衡电位。它是热力学函数。 E_A^0 值愈大(或电位愈正),说明它的热力学稳定性愈高。由此可见,如能提高合金的热力学稳定性(增大 E_A^0 值),即可减小 $E_c^0 - E_A^0$ 值,从而减小腐蚀电流。例如图 1.1(a) 所示,对于非钝化控制的阳极活性溶解过程,如果用合金化手段把 E_A^0 值提高到 E_A^0 值,在其它条件不变的情况下,就可以使腐蚀电流密度从原来的 i_1 降到 i_2 。

关于阴极控制问题 对于阴极控制的腐蚀过程(非阳极钝化控制过程),如能增加阴极极化程度(即增加阴极极化率 P_C 值),由式(1.1)可见,在其它条件不变的情况下,可以减小

腐蚀电流。例如图1.1(b)所示,当 P_c 值由 P_{c1} 增为 P_{c2} 时,腐蚀电流密度由 i_1 降到 i_2 。

关于阳极控制问题 由式(1.1)可见,增大 P_A 值,在其它条件不变的情况下,可以减小腐蚀电流。这对阳极控制的腐蚀过程是非常重要的。特别是当合金实现钝化时,腐蚀速率降低尤为显著[见图1.1(c)]。可见,如何用合金化手段实现阳极钝化,是金属耐蚀合金化的重要方向。

关于电阻控制问题 由式(1.1)可以看出,增大 R 值,在其它条件不变的情况下,可以减小腐蚀电流。这对于电阻控制的腐蚀体系是重要的。图1.1(f)指出了在电阻控制的腐蚀体系中进一步增加电阻对减小腐蚀电流的作用(腐蚀电流由 i_1 减小到 i_2)。

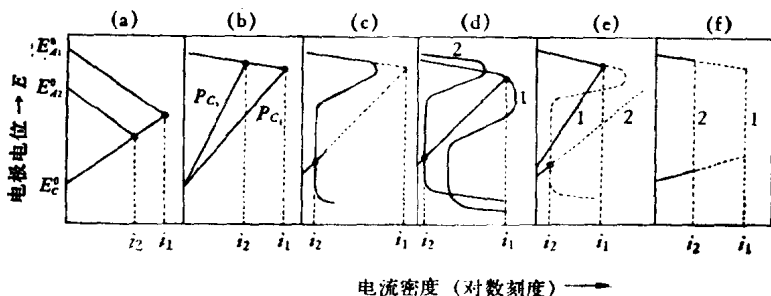


图1.1 表明腐蚀控制因素与耐蚀合金化途径的极化图(示意图)

(a) 提高阳极金属的平衡电位; (b) 增加阴极极化率; (c) 发生阳极钝化, 钝化控制; (d) 以易钝化元素合金化; (e) 加入强阴极性元素促进阳极钝化; (f) 电阻控制体系进一步增大电阻

上面我们结合式(1.1)从原则上讨论了从热力学稳定性和腐蚀控制因素方面降低腐蚀速率的可能性。现在的问题是, 如何进行合金化才能实现上述的提高合金的热力学稳定性、加强腐蚀控制因素的控制程度等四方面的原则呢? 归结起来, 共有下列四个方面可能的耐蚀合金化途径。

1.2.1 提高金属的热力学稳定性

途径 1. 以热力学稳定性高的元素进行合金化

这种方法就是向本来不耐蚀的纯金属或合金中加入热力学稳定性高(即平衡电位较高)的合金元素,做成合金。这样,合金元素就把其固有的高热力学稳定性(即高的电极电位)带给了合金,提高了合金的平衡电位,在其它条件不变的情况下,降低了腐蚀电流[图 1.1(a)]。例如在铜中加入金,镍中加入铜,铬钢中加入镍。

但是,这种办法的应用是有限制的,因为往往需要添加大量的贵金属,例如 Cu-Au 合金要求含 25 或 50% (原子)的金,太昂贵。至少,大量应用的工业结构材料不宜采用,难以推广。

1.2.2 减弱合金的阴极活性

这是使阴极控制的金属腐蚀过程例如在酸溶液中的活性溶解过程进一步加强阴极极化控制的措施。这可由以下两条途径来实现。

途径 2. 减小金属或合金中的活性阴极面积

金属或合金在酸溶液中腐蚀时,阴极析氢过程优先在析氢过电位低的阴极性合金组成物或夹杂物上进行。如果减少合金中的这种阴极性组成物或夹杂,就减少了活性阴极数目,或减小了活性阴极面积,从而加大阴极极化电流密度,增加阴极极化程度,强化阴极控制,阻滞阴极过程的进行,提高合金的耐蚀性。

例如:当减少锌、铁、铝、镁及其它一些金属与合金中的阴极性(即电位较高的)组成的含量,特别是减少其中的阴极性夹杂(或第二相)时,可以显著降低这些金属与合金在非氧

化性酸中的腐蚀速率(图1.2)。譬如减少锌中杂质铁的含量,就会减少锌中的 FeZn 阴极,降低锌在硫酸中的腐蚀速率,对于电位很低的金属,例如铝、镁及其合金,甚至在中性水溶液中,也能收到这样的效果(图1.3中实线曲线)。

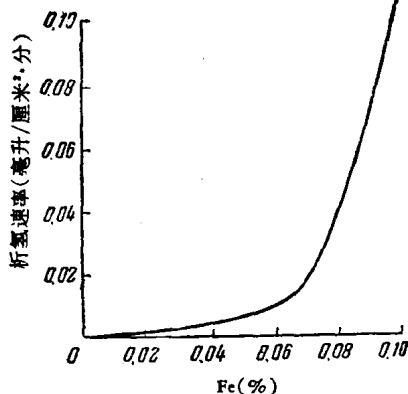


图 1.2 纯铝(99.998%Al)中杂质铁对其在 2NHCl 中腐蚀速率(析氢速率)的影响^[1]

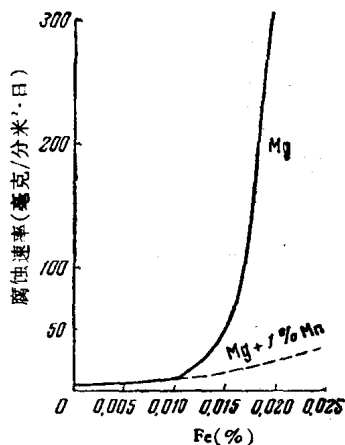


图 1.3 纯镁(99.998%Mg)和 $\text{Mg-1\%Mn}$ 合金中杂质铁对其在 $3\% \text{NaCl}$ 溶液中腐蚀速率的影响^[1]

对于阴极控制的腐蚀过程来说,合金的固溶处理,由于造成单相组织,消除了作为活性阴极的第二相,可以提高合金的耐蚀性。反之,退火或时效处理将降低其耐蚀性。例如,固溶状态的硬铝(单相 α 固溶体)就比退火状态的($\alpha + \theta$ 复相组织)具有较高的耐蚀性。

必须指出,这种减少活性阴极的耐蚀合金化途径只适用于非浓差极化的阴极控制的腐蚀过程。否则,例如在给定的腐蚀体系中阳极是可能钝化的,则增加活性阴极反而是有利的[参见第 10 页所讲的耐蚀合金化途径(6)]。

途径3. 加入析氢过电位高的合金元素

往合金中加入析氢过电位高的合金元素，提高合金的阴极析氢过电位，可以显著降低合金在酸中的腐蚀速率。这种办法只适用于不产生钝化的、由析氢过电位控制(阴极控制)的析氢腐蚀过程，主要是在非氧化性或氧化性不强的酸中的活性溶解过程。例如：1. 早已知道，含有铁或铜等电位较高的金属杂质的工业纯锌中，如加入析氢过电位高的镉或汞，就可以显著降低工业纯锌在酸中的溶解速率；2. 含有相当数量铁杂质的工业纯镁，如加入 0.5—1% Mn，则其在氯化物水溶液中的腐蚀速率大为降低(见图 1.3)；这是因为锰有着比铁高得多的析氢过电位；3. 碳钢和铸铁中加入析氢过电位高的

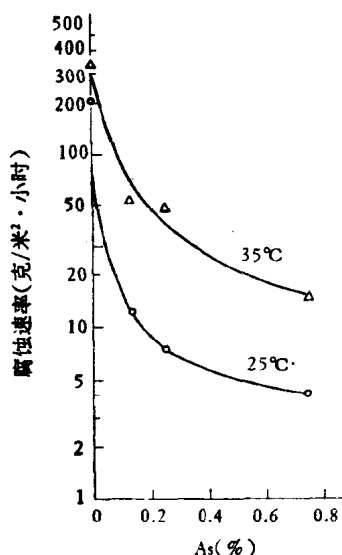


图 1.4 0.75% C 碳钢中加入砷对其在 10% 硫酸中腐蚀速率的影响
(根据 Денисова^[2] 的数据)

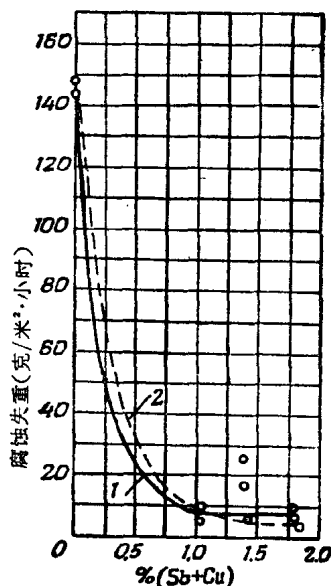


图 1.5 铸铁中锑与铜含量对其在盐酸中腐蚀速率的影响^[3]
(1. 1.8% HCl, 20°C, 47 小时;
2. 10% HCl, 20°C, 50 小时)