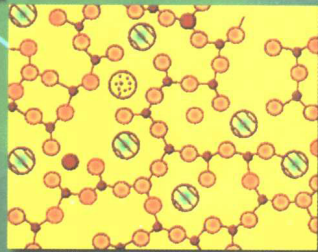
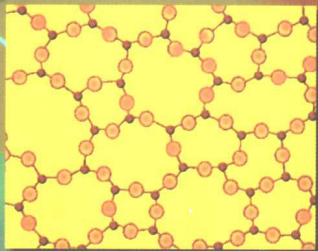
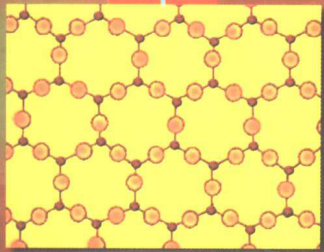


材料

腐蚀

与防护



孙秋霞 主编

冶金工业出版社

# 材 料 腐 蚀 与 防 护

孙秋霞 主编

北 京  
冶 金 工 业 出 版 社  
2001

## 内 容 提 要

全书共 10 章,较系统地叙述了材料腐蚀的基本规律及作用机理,腐蚀控制原理,防蚀技术,腐蚀经济与管理。主要内容包括金属高温氧化及电化学腐蚀理论,材料局部腐蚀,在自然条件、工业环境和人体环境下的腐蚀,各类耐蚀材料,非金属材料的腐蚀,腐蚀防护措施,防腐蚀设计及腐蚀经济与管理等。

本书可作为高等院校材料专业(包括腐蚀与防护专业)的教科书,也可作为航空材料、化工、冶金专业的教材,还可供有关工程技术人员和研究生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料腐蚀与防护/孙秋霞主编. —北京:冶金工业出版社,2001.3  
ISBN 7-5024-2659-0

I. 材... II. 孙... III. ①工程材料-腐蚀-理论  
②工程材料-防腐 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第09027 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 方茹娟 美术编辑 王耀忠 责任校对 王永欣 责任印制 刘 静

北京市顺义兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2001 年 3 月第 1 版,2001 年 3 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16 印张; 385 千字; 242 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)

## 前 言

《材料腐蚀与防护》是东北大学材料与冶金学院材料科学与工程系本科生必修课教材。它是为适应学科、专业结构调整及培养全面型高素质人才的需要,积多年教学经验、吸收国内外精华编写而成的。

本书对原东北大学校内讲义《金属腐蚀与防护》作了较大调整,增加了无机非金属材料的腐蚀、高分子材料的腐蚀、防腐蚀设计及腐蚀经济与管理等章节。

本书较系统地、由浅入深地阐述了材料腐蚀与防护的基本理论,注重理论与应用的统一性,力求反映出近年来在腐蚀理论与耐蚀材料方面的新进展。为了培养学生分析和解决实际问题的能力,在每章后均附有习题与思考题,以便加深对书中内容的理解,达到举一反三的目的。本书理论系统,内容翔实,实用性较强,有利于材料腐蚀与防护、腐蚀经济与管理人才的培养。

本书由孙秋霞(绪论、第2、3章)、白玉光(第4章、第5章5.1~5.11节及第6章6.1、6.2节)、贺春林(第5章5.12节、第6章6.3节及第7~10章)和崔文芳(第1章)合编,全书由孙秋霞统稿。东北大学材料与冶金学院王玉玮教授和中国科学院金属腐蚀与防护研究所韩文安研究员、林海潮研究员对本书进行了认真审定,并提出了许多宝贵意见。在编写过程中还得到了东北大学校、院、系领导和同事们的支持与帮助。在此一并表示最衷心的感谢!

由于我们水平所限,经验不足,书中难免存在疏漏及不妥之处,敬请读者给予批评指正,以便日后完善、修订。

编 者

2000年10月

# 目 录

0 绪论 .....	1
0.1 材料腐蚀的基本概念 .....	1
0.2 研究材料腐蚀的重要性 .....	1
0.3 材料的腐蚀控制 .....	2
1 金属与合金的高温氧化 .....	3
1.1 金属高温氧化的热力学基础 .....	3
1.1.1 金属高温氧化的可能性 .....	3
1.1.2 金属氧化物的高温稳定性 .....	4
1.2 金属氧化膜 .....	7
1.2.1 金属氧化膜的形成 .....	7
1.2.2 金属氧化膜的生长 .....	7
1.2.3 氧化膜的 $P$ - $B$ 比 .....	8
1.2.4 金属氧化物的晶体结构 .....	9
1.3 氧化膜离子晶体缺陷 .....	10
1.3.1 理想配比离子晶体 .....	11
1.3.2 非理想配比离子晶体 .....	11
1.4 高温氧化动力学 .....	13
1.4.1 高温氧化速度的测量方法 .....	13
1.4.2 恒温氧化动力学规律 .....	14
1.4.3 高温氧化理论——Wagner 理论 .....	16
1.5 影响金属氧化的因素 .....	18
1.5.1 合金元素对氧化速度的影响 .....	19
1.5.2 温度对氧化速度的影响 .....	21
1.5.3 气体介质对氧化速度的影响 .....	21
1.6 合金氧化及抗氧化原理 .....	22
1.6.1 二元合金的几种氧化形式 .....	23
1.6.2 提高合金抗氧化性的途径 .....	25
1.6.3 常见金属和耐热合金的抗氧化性 .....	27
1.6.4 抗氧化涂层材料 .....	29
1.7 高温热腐蚀 .....	30
1.7.1 热腐蚀过程 .....	30
1.7.2 碱性热腐蚀 .....	30
1.7.3 酸性熔融 .....	32
习题与思考题 .....	33

<b>2 金属的电化学腐蚀</b> .....	34
2.1 腐蚀原电池.....	34
2.1.1 电化学腐蚀现象 .....	34
2.1.2 腐蚀原电池 .....	34
2.1.3 腐蚀电池的工作过程 .....	34
2.1.4 宏观与微观腐蚀电池 .....	35
2.2 电极与电极电位.....	36
2.2.1 电极 .....	36
2.2.2 电极电位 .....	36
2.2.3 参比电极 .....	39
2.3 极化.....	41
2.3.1 极化现象 .....	41
2.3.2 极化原因 .....	42
2.3.3 过电位 .....	42
2.3.4 极化曲线 .....	46
2.4 去极化.....	48
2.4.1 去极化 .....	48
2.4.2 析氢腐蚀 .....	49
2.4.3 氧去极化腐蚀 .....	51
2.5 腐蚀极化图.....	55
2.5.1 伊文思极化图 .....	55
2.5.2 腐蚀电流 .....	55
2.5.3 腐蚀控制因素 .....	56
2.6 金属的钝化.....	57
2.6.1 金属的钝化现象 .....	57
2.6.2 钝化原因及其特性曲线.....	57
2.6.3 钝化膜的性质 .....	58
2.6.4 钝化理论 .....	59
习题与思考题 .....	60
<b>3 全面腐蚀与局部腐蚀</b> .....	62
3.1 全面腐蚀.....	62
3.1.1 全面腐蚀的特征 .....	62
3.1.2 全面腐蚀速度及耐蚀标准 .....	62
3.2 点腐蚀.....	64
3.2.1 点蚀的形貌与特征 .....	64
3.2.2 点蚀机理 .....	64
3.2.3 影响点蚀的因素及预防措施 .....	65
3.3 缝隙腐蚀.....	67

3.3.1	缝隙腐蚀条件	67
3.3.2	缝隙腐蚀机理	67
3.3.3	缝隙腐蚀的控制	67
3.4	晶间腐蚀	68
3.4.1	晶间腐蚀产生的条件	68
3.4.2	晶间腐蚀的机理	68
3.4.3	影响晶间腐蚀的因素	70
3.4.4	防止晶间腐蚀的措施	71
3.5	选择腐蚀	71
3.5.1	黄铜脱锌	71
3.5.2	石墨化腐蚀	72
3.6	应力腐蚀	73
3.6.1	应力腐蚀的概述	73
3.6.2	应力腐蚀发生的条件和特征	73
3.6.3	应力腐蚀机理	76
3.6.4	应力腐蚀控制方法	78
3.7	腐蚀疲劳	79
3.7.1	腐蚀疲劳的特点	80
3.7.2	腐蚀疲劳机理	80
3.7.3	影响腐蚀疲劳的因素	81
3.7.4	控制腐蚀疲劳的措施	81
3.8	磨损腐蚀	81
3.8.1	湍流腐蚀	82
3.8.2	空泡腐蚀	82
3.8.3	防止磨损腐蚀的措施	83
	习题与思考题	83
4	金属在各种环境中的腐蚀	84
4.1	金属在大气中的腐蚀	84
4.1.1	大气腐蚀的分类	84
4.1.2	大气腐蚀机理	85
4.1.3	工业大气中金属腐蚀特点	86
4.1.4	影响大气腐蚀的因素及防蚀方法	87
4.2	金属在海水中的腐蚀	88
4.2.1	海水腐蚀特点	89
4.2.2	影响海水腐蚀的因素	90
4.2.3	海水中常用金属材料的耐蚀性	91
4.2.4	防止海水腐蚀的措施	91
4.3	金属在土壤中的腐蚀	92

4 3 1	土壤腐蚀的特点	92
4 3 2	土壤腐蚀的几种形式	93
4 3.3	防止土壤腐蚀的措施	93
4.4	金属在工业环境中的腐蚀	93
4.4.1	金属在酸溶液中的腐蚀	94
4.4.2	金属在碱溶液中的腐蚀	99
4.4.3	金属在盐类水溶液中的腐蚀	100
4.5	人体环境中金属植入材料的腐蚀	101
4.5.1	人体环境特点	101
4 5.2	人体环境中可能发生的腐蚀形式	102
4.5.3	常用金属植入材料	103
	习题与思考题	105
<b>5</b>	<b>材料的耐蚀性</b>	<b>107</b>
5.1	纯金属的耐蚀性	107
5.1.1	热力学稳定性	107
5.1.2	自钝性	107
5.1.3	生成保护性腐蚀产物膜	107
5.2	合金耐蚀途径	108
5.2.1	提高合金热力学稳定性	108
5.2.2	阻滞阴极过程	108
5.2.3	降低合金的阳极活性	108
5.2.4	使合金表面生成高耐蚀的腐蚀产物膜	111
5.3	铁的耐蚀性	111
5.3.1	铁的电化学性质及其耐蚀性	111
5.3.2	合金元素对铁的耐蚀性的影响	111
5.4	耐蚀铸铁及其应用	114
5.4.1	高硅铸铁	114
5.4.2	镍铸铁	114
5.4.3	铬铸铁	115
5.5	耐蚀低合金钢	117
5.5.1	耐大气腐蚀低合金钢	118
5.5.2	耐海水腐蚀低合金钢	120
5.5.3	耐硫酸露点腐蚀低合金钢	124
5.6	不锈钢	126
5.6.1	不锈钢的概念	126
5 6.2	奥氏体不锈钢	126
5 6.3	铁素体不锈钢	130
5 6.4	奥氏体-铁素体双相不锈钢	130



5.7 镍及镍基耐蚀合金 .....	132
5.7.1 镍的耐蚀性 .....	132
5.7.2 镍基耐蚀合金 .....	132
5.8 铝及铝基耐蚀合金 .....	133
5.8.1 纯铝的耐蚀性 .....	133
5.8.2 铝基耐蚀合金 .....	133
5.9 钛及钛基耐蚀合金 .....	135
5.9.1 钛的耐蚀性 .....	135
5.9.2 钛基耐蚀合金 .....	138
5.10 镁及镁基耐蚀合金 .....	140
5.10.1 镁的电化学特性及耐蚀性 .....	140
5.10.2 影响镁和镁合金耐蚀性的因素 .....	141
5.10.3 镁基合金耐蚀合金化原则 .....	141
5.10.4 镁合金的应力腐蚀及防止方法 .....	142
5.11 非晶态合金的耐蚀性 .....	142
5.11.1 非晶态合金耐蚀性 .....	142
5.11.2 合金元素对金属-类金属非晶态合金腐蚀性能的影响 .....	143
5.11.3 非晶态耐蚀合金的耐蚀机理 .....	147
5.11.4 非晶态耐蚀合金的应力腐蚀 .....	147
5.12 非金属耐蚀材料 .....	148
5.12.1 塑料 .....	148
5.12.2 橡胶 .....	151
5.12.3 天然耐蚀硅酸盐材料 .....	152
5.12.4 陶瓷 .....	152
5.12.5 玻璃 .....	153
5.12.6 混凝土 .....	153
5.12.7 复合材料 .....	154
习题与思考题 .....	154
6 材料的防护 .....	156
6.1 金属的缓蚀 .....	156
6.1.1 缓蚀剂 .....	156
6.1.2 缓蚀剂缓蚀机理 .....	157
6.1.3 缓蚀剂的应用 .....	158
6.2 电化学保护 .....	161
6.2.1 阴极保护 .....	161
6.2.2 阳极保护 .....	166
6.3 表面保护涂层 .....	169
6.3.1 金属涂层 .....	169

6.3.2 非金属涂层 .....	171
习题与思考题 .....	175
<b>7 高分子材料的腐蚀 .....</b>	<b>177</b>
7.1 概述 .....	177
7.1.1 研究高分子材料腐蚀的意义 .....	177
7.1.2 高分子材料腐蚀类型 .....	177
7.1.3 高分子材料腐蚀特点 .....	178
7.2 介质的渗透与扩散作用 .....	179
7.2.1 渗透规律的表征 .....	179
7.2.2 影响渗透性能的因素 .....	180
7.3 溶胀与溶解 .....	181
7.3.1 高聚物的溶解过程 .....	181
7.3.2 高分子材料的耐溶剂性 .....	182
7.4 环境应力开裂 .....	184
7.4.1 环境应力开裂现象 .....	184
7.4.2 环境应力开裂机理 .....	185
7.4.3 影响环境应力开裂的因素 .....	186
7.5 氧化降解与交联 .....	186
7.5.1 高聚物的氧化机理 .....	186
7.5.2 热氧老化与稳定 .....	187
7.5.3 臭氧老化与稳定 .....	188
7.6 光氧老化 .....	189
7.6.1 光氧化机理 .....	189
7.6.2 光氧老化的防护 .....	190
7.7 高能辐射降解与交联 .....	191
7.7.1 高能辐射降解与交联机理 .....	191
7.7.2 高能辐射降解与交联的防护 .....	191
7.8 化学侵蚀 .....	192
7.8.1 溶剂分解反应 .....	192
7.8.2 取代基的反应 .....	193
7.8.3 与大气污染物的反应 .....	194
7.9 微生物腐蚀 .....	195
7.9.1 微生物的种类及生存环境 .....	195
7.9.2 微生物腐蚀特点 .....	195
7.9.3 微生物腐蚀的防护 .....	197
7.10 高聚物的存放效应与物理老化 .....	197
7.10.1 概述 .....	197
7.10.2 物理老化的特点 .....	198

7.10 3 物理老化对性能的影响 .....	199
7.11 高分子基复合材料的腐蚀 .....	201
7.11 1 高分子基复合材料的腐蚀环境 .....	201
7.11.2 高分子基复合材料的腐蚀机制 .....	202
7.11.3 高分子基复合材料在水环境中的腐蚀 .....	202
习题与思考题 .....	203
<b>8 无机非金属材料的腐蚀 .....</b>	<b>205</b>
8.1 概述 .....	205
8.2 无机非金属材料的腐蚀 .....	205
8.2.1 一般性机理 .....	205
8.2.2 典型材料的耐蚀性 .....	206
8.3 陶瓷基复合材料的腐蚀 .....	214
习题与思考题 .....	215
<b>9 防腐蚀设计 .....</b>	<b>216</b>
9.1 选材 .....	216
9.1.1 正确选材基本原则 .....	216
9.1.2 选材时应考虑的因素 .....	216
9.2 防腐蚀结构设计 .....	218
9.2.1 合理的结构形式和表面状态 .....	218
9.2.2 防止积水或积尘 .....	218
9.2.3 防止缝隙腐蚀 .....	218
9.2.4 防止电偶腐蚀 .....	218
9.2.5 防止磨损腐蚀 .....	220
9.2.6 防止环境诱发破裂 .....	220
9.2.7 避免温度不均引起的腐蚀 .....	222
9.2.8 设备和建筑物的位置合理性 .....	222
9.3 防腐蚀措施的选择 .....	224
9.4 防腐蚀强度设计 .....	224
9.5 防腐蚀工艺设计 .....	225
习题与思考题 .....	226
<b>10 腐蚀经济与管理 .....</b>	<b>227</b>
10.1 腐蚀经济损失 .....	227
10.1.1 尤里格的估算 .....	227
10.1.2 霍尔报告 .....	228
10.1.3 NBS/BCL 模型 .....	229
10.2 腐蚀管理 .....	230

10.2.1 腐蚀失效分析 .....	230
10.2.2 防腐蚀对策的经济评价方法 .....	233
习题与思考题 .....	241
<b>主要参考文献</b> .....	<b>242</b>

# 0 绪 论

## 0.1 材料腐蚀的基本概念

金属和它所处的环境介质之间发生化学、电化学或物理作用,引起金属的变质和破坏,称为金属腐蚀。随着非金属材料越来越多地用作工程材料,非金属材料失效现象也越来越引起人们的重视。因此,腐蚀科学家们主张把腐蚀的定义扩展到所有材料(金属和非金属材料)。较确切的定义为:腐蚀是材料由于环境的作用而引起的破坏和变质。

腐蚀现象是十分普遍的。从热力学的观点出发,除了极少数贵金属(Au、Pt等)外,一般材料发生腐蚀都是一个自发过程。

人们已经认识到,人类使用的金属和非金属材料很少是由于单纯机械因素(如拉、压、冲击、疲劳、断裂和磨损等)或其他物理因素(如热能、光能等)引起破坏的,绝大多数金属和非金属材料的破坏都与其周围环境的腐蚀因素有关。因此,材料的腐蚀问题已成为当今材料科学与工程领域不可忽略的课题。

## 0.2 研究材料腐蚀的重要性

材料腐蚀问题遍及国民经济的各个领域。从日常生活到交通运输、机械、化工、冶金,从尖端科学技术到国防工业,凡是使用材料的地方,都不同程度地存在着腐蚀问题。腐蚀给社会带来巨大的经济损失,造成了灾难性事故,耗尽了宝贵的资源与能源,污染了环境,阻碍了高科技的正常发展。

材料腐蚀给国民经济带来巨大损失。以金属材料为例,据一些工业发达国家统计,每年由于腐蚀而造成的经济损失约占国民经济生产总值的2%~4%。美国1975年因腐蚀造成的经济损失约为700亿美元,约占当年国民生产总值的4.2%,而1982年高达1260亿美元;英国1969年腐蚀损失为13.65亿英镑,占国民生产总值的3.5%;日本1976年腐蚀损失为92亿美元,占国民生产总值的1.8%;前苏联1967年腐蚀损失为67亿美元,占国民生产总值的2%;前联邦德国1974年腐蚀损失为60亿美元,约占国民生产总值的3%。据我国1995年统计,腐蚀损失高达1500亿元人民币,约占国民生产总值的4%。目前,全世界每年因腐蚀造成的经济损失已高达7000亿美元。以上数据表明,因腐蚀而造成的经济损失是十分惊人的。

腐蚀事故危及人身安全。腐蚀引起的灾难性事故屡见不鲜,损失极为严重。例如1965年3月,美国一输气管线因应力腐蚀破裂着火,造成17人死亡。日本1970年大阪地下铁道的管线因腐蚀折断,造成瓦斯爆炸,乘客当场死亡75人。1985年8月12日,日本的一架波音747飞机由于构件的应力腐蚀断裂而坠毁,造成500多人死亡的惨剧,直接经济损失1亿多美元。又如1979年我国某市液化石油气贮罐由于腐蚀爆炸起火,伤亡几十人,直接经济损失达630万元。而且,由于意外事故而引起的停工、停产所造成的间接经济损失,可能超过直接经济损失的若干倍。

腐蚀耗尽了宝贵的资源和能源。据统计,每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料相当

于金属年产量的 10%~40%，其中 2/3 可再生，而 1/3 的金属材料被腐蚀掉无法回收。我国目前年产钢以 1 亿 t 计，则每年因腐蚀消耗掉的钢材近 1 千万 t。可见，腐蚀对自然资源是极大的浪费，同时还浪费了大量的人力和能源。因此，从有限的资源与能源出发，研究解决腐蚀问题，已刻不容缓。

腐蚀引起的环境污染也是相当严重的。由于腐蚀增加了工业废水、废渣的排放量和处理难度，增多了直接进入大气、土壤、江河及海洋中的有害物资，因此造成了自然环境的污染，破坏了生态平衡，危害了人民健康，妨碍了国民经济的可持续发展。

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问题。如果腐蚀问题解决得好，就能起到促进作用。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，如果腐蚀问题解决得不好，则可能妨碍高技术的发展。美国的阿波罗登月飞船贮存  $N_2O_4$  的高压容器曾发生应力腐蚀破裂，经分析研究，加入质量数量为 0.6% 的 NO 之后才得以解决。美国著名的腐蚀学家方坦纳(Fontana)认为，如果找不到这个解决办法，登月计划会推迟若干年。以上事实说明，材料的腐蚀研究具有很大的现实意义和经济意义。

### 0.3 材料的腐蚀控制

实践告诉人们，若充分利用现有的防腐蚀技术，广泛开展防腐蚀教育，实施严格的科学管理，因腐蚀而造成的经济损失中有 30%~40% 是可以避免的。但在目前仍有一半以上的腐蚀损失还没有行之有效的防蚀方法来避免，这就需要加强腐蚀基础理论与工程应用的研究。可见，防腐蚀工作的潜在经济价值是不容忽视的。

腐蚀控制的方法很多，概括起来主要有：

- (1) 根据使用的环境，正确地选用金属材料或非金属材料；
- (2) 对产品进行合理的结构设计和工艺设计，以减少产品在加工、装配、贮存等环节中的腐蚀；
- (3) 采用各种改善腐蚀环境的措施，如在封闭或循环的体系中使用缓蚀剂，以及脱气、除氧和脱盐等；
- (4) 采用电化学保护方法，包括阴极保护和阳极保护技术；
- (5) 在基材上施加保护层，包括金属涂层和非金属涂层。

除此之外，在可能的条件下，实施现场监测和监控手段及技术，同时实施合理的技术管理和行政管理，使材料发挥最大的潜能。

# 1 金属与合金的高温氧化

在大多数条件下,使用金属相对于其周围的气态都是热不稳定的。根据气体成分和反应条件不同,将反应生成氧化物、硫化物、碳化物和氮化物等,或者生成这些反应产物的混合物。在室温或较低温干燥的空气中,这种不稳定性对许多金属来说没有太多的影响,因为反应速度很低。但是随着温度的上升,反应速度急剧增加。这种在高温条件下,金属与环境介质中的气相或凝聚相物质发生化学反应而遭受破坏的过程称高温氧化,亦称高温腐蚀。因此,在高温下使用的金属的抗蚀性问题变得尤为重要。

金属的高温腐蚀像其他腐蚀问题一样,遍及国民经济的各个领域,归纳起来,主要涉及以下几个方面:

(1)在化学工业中存在的高温过程,比如生产氨水和石油化工等领域产生的氧化。

(2)在金属生产和加工过程中,比如在热处理中碳氮共渗和盐浴处理易于产生增碳、氮化损伤和熔融盐腐蚀。

(3)含有燃烧的各个过程,比如柴油发动机、燃气轮机、焚烧炉等所产生的复杂气氛高温氧化、高温高压水蒸气氧化及熔融碱盐腐蚀。

(4)核反应堆运行过程中,煤的气化和液化产生的高温硫化腐蚀。

(5)在航空领域,如宇宙飞船返回大气层过程中的高温氧化和高温硫化腐蚀,以及航空发动机叶片受到的高温氧化和高温硫化腐蚀。

高温腐蚀可以产生各种各样有害的影响,它不仅使许多金属腐蚀生锈,造成大量金属的耗损,还破坏了金属表面许多优良的使用性能,降低了金属横截面承受负荷的能力,并且使高温机械疲劳和热疲劳性能下降。由此可见,研究金属和合金的高温腐蚀规律将有助于我们了解各种金属及其合金在不同环境介质中的腐蚀行为,掌握腐蚀产物对金属性能破坏的规律,从而能够成功地进行耐蚀合金的设计,把它们有效、合理地应用于各类特定高温环境中,并能正确选择防护工艺和涂层材料来改善金属材料的高温抗蚀性,减少金属的损失,延长金属制品的使用寿命,提高生产企业的经济效益。

金属或合金的高温腐蚀可根据环境、介质状态变化分成气态介质、液态介质和固态介质腐蚀,其中以在干燥气态介质中的腐蚀行为的研究历史最久,认识全面而深入,因此本章重点介绍金属(合金)高温氧化机理及抗氧化原理。

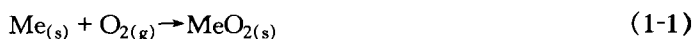
## 1.1 金属高温氧化的热力学基础

从广义上看,金属的氧化应包括硫化、卤化、氮化、碳化,液态金属腐蚀,混合气体氧化,水蒸气加速氧化,热腐蚀等高温氧化现象;从狭义上看,金属的高温氧化仅仅指金属(合金)与环境中的氧在高温条件下形成氧化物的过程。

研究金属高温氧化时,首先应讨论在给定条件下,金属与氧相互作用能否自发地进行,或者能发生氧化反应的条件是什么,这些问题可通过热力学基本定律做出判断。

### 1.1.1 金属高温氧化的可能性

金属氧化时的化学反应可以表示成:



根据 Vant Hoff 等温方程式:

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \quad (1-2)$$

即

$$\Delta G_T = -RT \ln \frac{a_{\text{MeO}_2}}{a_{\text{Me}} \cdot p_{\text{O}_2}} + RT \ln \frac{a'_{\text{MeO}_2}}{a'_{\text{Me}} \cdot p'_{\text{O}_2}} \quad (1-3)$$

由于  $\text{MeO}_2$ 、 $\text{Me}$  是固态纯物质,活度均为 1,故式(1-3)变成:

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} + RT \ln \frac{1}{p'_{\text{O}_2}} \\ &= 4.575 T (\lg p_{\text{O}_2} - \lg p'_{\text{O}_2}) \end{aligned} \quad (1-4)$$

式中  $p_{\text{O}_2}$ ——给定温度下的  $\text{MeO}_2$  的分解压(平衡分压);

$p'_{\text{O}_2}$ ——给定温度下的氧分压。

由式(1-4)可知:

如果  $p'_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2}$ ,则  $\Delta G_T < 0$ ,反应向生成  $\text{MeO}_2$  方向进行;

如果  $p'_{\text{O}_2} < p_{\text{O}_2}$ ,则  $\Delta G_T > 0$ ,反应向  $\text{MeO}_2$  分解方向进行;

如果  $p'_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}$ ,则  $\Delta G_T = 0$ ,金属氧化反应达到平衡。

显然,求解给定温度下金属氧化的分解压、或者说求解平衡常数,就可以看出金属氧化物的稳定程度。

对式(1-1)来说:

$$\Delta G_T^\ominus = -RT \ln K = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}} = 4.575 T \lg p_{\text{O}_2} \quad (1-5)$$

由上式可见,只要知道温度  $T$  时的标准自由能变化值( $\Delta G_T^\ominus$ ),即可得到该温度下的金属氧化物分解压,然后将其与给定条件下的环境氧分压比较就可判断式(1-1)的反应方向。

### 1.1.2 金属氧化物的高温稳定性

#### 1.1.2.1 $\Delta G^\ominus$ - $T$ 平衡图

在金属的高温氧化研究中,可以用金属氧化物的标准生成自由能  $\Delta G^\ominus$  与温度的关系来判断氧化的可能性, $\Delta G^\ominus$  数值可在物理化学手册中查到。1944年, Ellingham(艾灵哈姆)编制一些氧化物的  $\Delta G^\ominus$ - $T$  平衡图(见图 1-1),由该图可以直接读出在任何给定温度下,金属氧化反应的  $\Delta G^\ominus$  值。 $\Delta G^\ominus$  值愈负,则该金属的氧化物愈稳定,即图中线的位置愈低,它所代表的氧化物就愈稳定。同时它还可以预测一种金属还原另一种金属氧化物的可能性。1948年, F.D. Richardson 等人发展了 Ellingham 图,即在氧化物的  $\Delta G^\ominus$ - $T$  图上添加了平衡氧压和  $\text{CO}/\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  的辅助坐标。

从平衡氧压的辅助坐标可以直接读出在给定温度下金属氧化物的平衡氧压。方法是从最左边竖线上的基点“O”出发,与所讨论的反应线在给定温度的交点相联,再将联线延伸到图上最右边的氧压辅助坐标轴上,即可直接读出氧分压。如果当反应环境中含有  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ ,或  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  时,在 Ellingham 图上其相应的原始点变为“C”或“H”,而得到的是压力比。比如,可以通过标有 H 的点到标有  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  比的辅助坐标上画一条直线,可得到给定金属和氧化物的压力比  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,对于 Ellingham 图的绘制和使用的更详细的讨论,可参阅



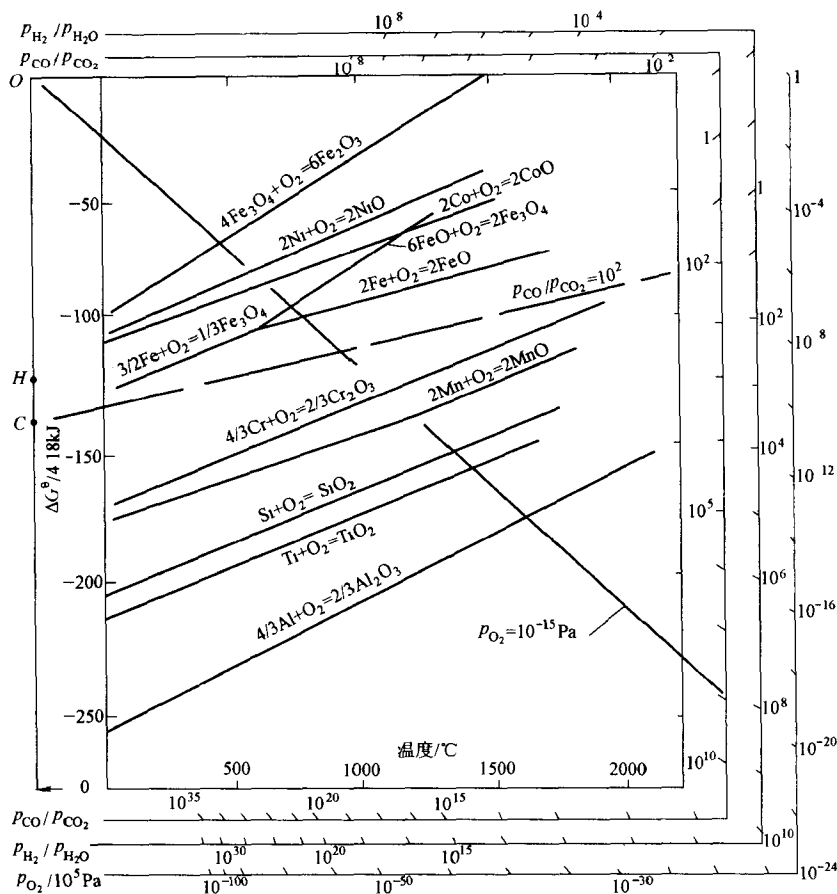


图 1-1 一些氧化物标准自由能与温度的关系图

有关文献。

### 1.1.2.2 金属氧化物的蒸气压

物质在一定温度下都具有一定的蒸气压。在给条件下,系统中固、液、气相力求平衡。当固体氧化物的蒸气压低于该温度下相平衡蒸气压时,则固体氧化物蒸发。蒸气反应中蒸气压与标准自由能的关系与上述氧化、还原反应相同:

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln p_{\text{蒸}} \quad (1-6)$$

标准自由能的符号(正、负)决定反应系统状态的变化方向,如物质沸腾时,蒸气压为  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1atm),  $\Delta G^{\ominus} = 0$ , 此温度以上气相稳定。

蒸气压与温度关系可用克拉伯隆(Clapeyron)方程式表示:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S^{\ominus}}{\Delta V} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{T \Delta V} \quad (1-7)$$

式中  $S^{\ominus}$ ——标准摩尔熵;

$V$ ——氧化物摩尔体积;

$H^{\ominus}$ ——标准摩尔焓。

对于有气相参加的两相平衡,固相与液相和气相的体积比,前者可忽略,上式则可简化为: