

高等学校教学用书

金属的腐蚀与保护

东北工学院 张承忠 主编

冶金工业出版社

前 言

《金属腐蚀与保护》是金属材料专业学生学习的一门必修课，其目的是使学生掌握金属腐蚀原理和耐蚀合金化原理，了解耐蚀金属材料及各种金属的防蚀技术。

腐蚀问题直接关系到国民经济各个领域，它损伤金属材料的力学性能及各种功能性能，是材料科学领域中急待解决的重要问题。但是腐蚀的原理比较复杂，它牵涉到物理冶金学、化学、电化学等学科的知识，所以要想深入了解它，必然会遇到许多理论问题。为了便于同学们学习，根据多年的教学经验，我们参考了国内外的有关书籍及教材，择其精华编成此书，以期达到理论联系实际，由浅入深，通俗易懂，便于自学的目的。

本书共分六章。第一章由北京钢铁学院孙恭宽编写；第二、六章由东北工学院张承忠编写；第三、四、五章由中南矿冶学院蒋茨雪编写。全书由张承忠担任主编。中国科学院腐蚀研究所李铁藩同志以及东北工学院倪珪茹、黄安、李规华、孙秋霞、李玉兴等同志对本书的初稿进行了审查、修改、加工，谨此致谢。

由于编者水平所限，错误及不当之处在所难免，望读者指教。

编 者

一九八四年十二月

目 录

绪论	1
第一章 金属材料的高温化学腐蚀	3
第一节 概论	3
第二节 金属(合金)的高温腐蚀理论	4
第三节 金属与合金的高温抗蚀性	10
第四节 金属高温腐蚀的环境效应	17
第五节 金属高温腐蚀的防护	24
第二章 电化学腐蚀基础	32
第一节 腐蚀原电池过程	32
第二节 电化学腐蚀的趋势——电极电位	38
第三节 电极	44
第四节 极化	49
第五节 腐蚀极化图及其应用	58
第六节 金属的去极化	63
第七节 氢去极化与放氢腐蚀	64
第八节 氧去极化与吸氧腐蚀	68
第九节 金属的钝化	72
第十节 金属腐蚀图(E - pH 图)	79
第十一节 腐蚀速度	89
第十二节 影响腐蚀的因素	93
第三章 金属的局部腐蚀	105
第一节 小孔腐蚀	105
第二节 晶间腐蚀	107
第三节 选择性腐蚀	109
第四节 氧的浓差电池腐蚀	110
第五节 漏散电流腐蚀	112
第六节 应力腐蚀	113
第七节 腐蚀疲劳	115
第八节 湍流腐蚀	117
第九节 空泡腐蚀	118
第四章 金属在各种介质中的腐蚀	119
第一节 大气腐蚀	119
第二节 海水腐蚀	121
第三节 土壤腐蚀	123
第四节 熔盐腐蚀	125
第五章 耐腐蚀金属材料	128
第一节 金属耐腐蚀合金化原理	128
第二节 金属耐蚀合金化机理	131

目 录

第三节	金属耐蚀合金化原理小结.....	135
第四节	铁基耐蚀合金.....	136
第五节	铜及铜合金的耐蚀性.....	144
第六节	镍及镍合金的耐蚀性.....	147
第七节	铝及铝合金的耐蚀性.....	150
第八节	钛及钛合金的耐蚀性.....	155
第九节	非晶态合金的耐蚀性.....	158
第六章	金属的保护	161
第一节	抑制阴极、阳极的反应.....	161
第二节	金属的缓蚀.....	163
第三节	阴极保护.....	167
第四节	阳极保护.....	171
第五节	金属上的保护层.....	173
参考资料		180

绪 论

一、金属腐蚀与防护学科的发展在国民经济中的地位

1. 腐蚀的定义 金属材料表面和环境介质发生化学和电化学反应，引起材料的退化与破坏叫做腐蚀。多数情况下，金属腐蚀后失去其金属特性，往往变成某种化合物，以稳定形态存在。例如，冶金厂生产出来的钢坯铸锭表面与空气接触要氧化；在金属热加工过程中，大量金属氧化皮要脱落；我们日常见到水管生锈；金属结构件由于大气、酸、碱、盐、水的作用而生锈失效、破坏。以上都是金属表面与环境发生化学和电化学反应的结果。

按照热力学观点，腐蚀是一种自发过程，这种自发的变化过程破坏了材料的性能，使金属材料向着离子化或化合物状态变化，是自由能降低的过程。

今天人们已经认识到，人类使用的金属材料很少是由单纯机械因素（如拉伸、压缩、冲击、摩擦、疲劳、断裂等）或其他物理能量（热能、光能等）因素引起破坏的，绝大多数金属材料的破坏都与腐蚀因素有关。研究金属腐蚀已成为当今材料科学与工程不可忽视的内容，在研究金属材料的任何性能时，都必须注意掌握环境对材料的破坏作用和规律。

2. 腐蚀科学的发展及其在国民经济中的地位 人类开始使用金属后不久便提出了防腐蚀的问题。古希腊的历史学家希洛多脱斯（Herodotus）和古罗马的自然科学家波利尼乌斯（Plinius）早在公元前就都提出了用锡来防止铁的腐蚀。我国商代就已经用锡来改善铜的耐蚀性而出现锡青铜。十八世纪以来由于工业的迅速发展，为金属腐蚀学科的出现创造了条件。

罗蒙诺索夫和波义尔（Boyle）先后解释了金属的氧化机理问题。凯依尔（Keir）在1790年详细地述说了铁在硝酸中的钝化，从此研究金属在各种介质中破坏的科学才活跃起来。哈尔（Hall）在1819年证明铁在没有氧的情况下是不会生锈的。德维（Davy）在1824年证明当没有氧时，海水并不对铜起作用；在同年他还提出了用锌保护钢船壳的原理。

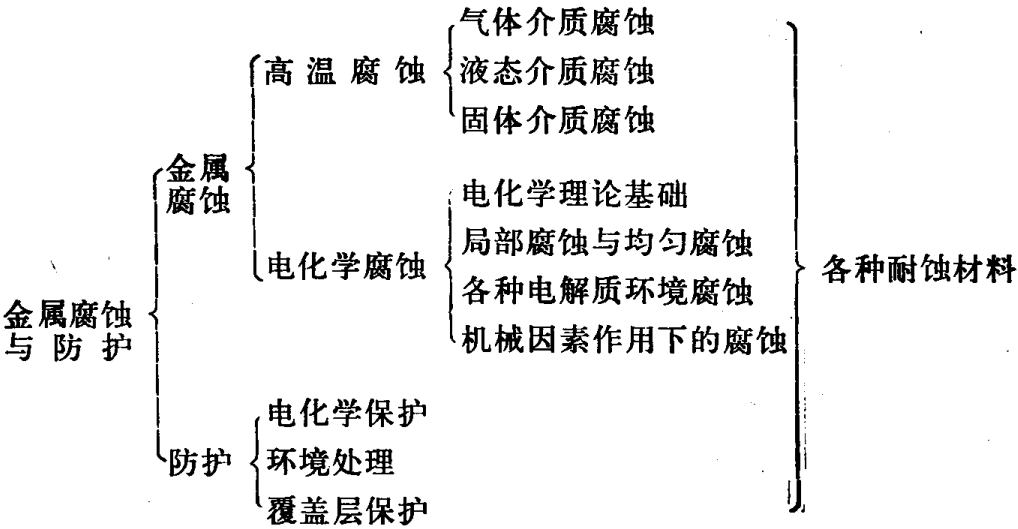
电离理论以及法拉第（Faraday）定律的出现对腐蚀的电化学理论发展起了重要的作用。德·拉·李夫（De.La.Rive）在1830年提出了腐蚀电化学的概念（即微电池理论），以后能斯特定律、热力学腐蚀图（ $\text{pH}-E$ ）等相继产生，并创立了电极动力学过程的理论。本世纪二十年代以来，许多科学家在腐蚀领域里做了大量工作，才使腐蚀学科成为一门独立的科学，在科学领域中占有一定的位置。

我国的腐蚀科学在新中国成立后得到了迅速发展。腐蚀科学工作者在高温氧化、腐蚀电化学、耐蚀合金及非金属材料 and 防蚀技术方面取得了大量成果，解决了许多腐蚀问题。但与先进的国家相比，我国腐蚀科学还有差距，为了改变这种状况，于1978年成立了腐蚀科学组并成立腐蚀学术委员会，制定了1978~1985年腐蚀学科发展规划，并建立了腐蚀研究机构，加速了科技人才的培养，增进了国际学术交流，促进了我国腐蚀科学水平的提高。腐蚀科学在国民经济中占有重要的地位，因为金属腐蚀直接关系到人民生活，关系到工农业生产，也关系到国防建设。国民经济各部门无不采用金属材料，而金属材料在绝大多数情况下与腐蚀性环境介质接触要发生腐蚀，因此腐蚀是很重要的问题。

腐蚀破坏所造成的直接经济损失也是很可观的。据美国1977年作过的一次调查，每年的腐蚀损失为约700亿美元，相当于国民经济总产值的4.2%；英国1969年调查腐蚀损失占国民经济总产值的3.5%；日本1974年调查每年腐蚀损失约92亿美元；西德为350亿马克。有人统计每年全世界腐蚀报废和损耗的金属约一亿吨，占年总产量的20~40%。也有人估计世界上每年的冶金产品1/3将由于腐蚀而报废，其中有2/3可再生，其余的不可再生而散落在地球表面。当然，这些只是直接的经济损失，而由于腐蚀引起设备损坏，导致停产、产品质量下降、效率的降低，引起的物资跑、冒、滴、漏损失，对环境污染以至爆炸、火灾等事故的间接损失更是无法估量。因此研究腐蚀规律，解决腐蚀破坏就成为国民经济建设中迫切需要解决的重大问题了。

二、腐蚀学科的任务、内容和研究方法

〈金属腐蚀与防护〉学科的任务是：研究由于金属和环境相互作用而发生在金属表面的物理化学破坏；研究破坏的现象、过程、机理和规律；提出抗腐蚀的原理和在各种环境条件下抗腐蚀的方法和措施；为金属材料的合理使用提供理论依据。本教材将涉及如下内容：



第一章 金属材料的高温化学腐蚀

第一节 概 论

高温化学腐蚀是研究金属材料与它接触的环境介质在高温条件下所发生的界面反应过程的科学。高温腐蚀与在水溶液介质中发生的常温金属腐蚀不同，它是以界面的化学反应为特征的。而常温下金属的腐蚀是一个电化学过程。高温金属腐蚀可以用如下反应式表示之：

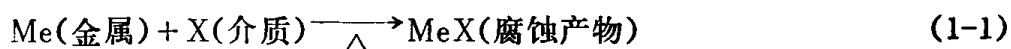


图1-1示意地表示金属材料的腐蚀过程

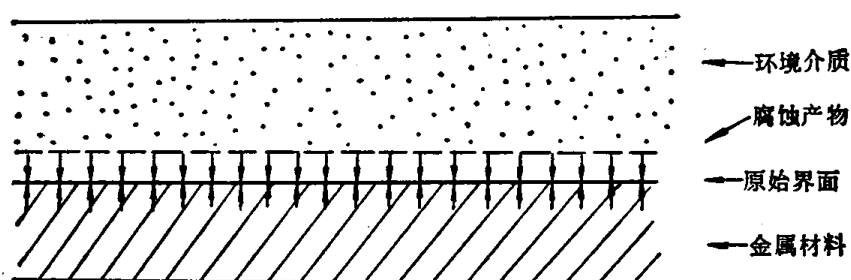


图 1-1 金属材料的高温腐蚀示意图

一、高温腐蚀的分类

高温腐蚀所涉及的范围很广，这是因为金属在高温时所处的环境是复杂多变的。环境的差异对金属界面腐蚀机理、腐蚀产物以及反应速率有明显的影响。为了掌握各种环境对金属材料的腐蚀规律，经常按环境介质的状态将高温腐蚀分为高温气态介质腐蚀（高温氧化）、高温液态介质腐蚀及高温固态介质腐蚀三类，分类细目可见表1-1。高温气态介质腐蚀是高温腐蚀学中研究历史最长且认识较深入的一类。在气态介质中包括有单质气体分子、非金属化合物气体分子、金属氧化物气态分子和金属盐气态分子等。由于这种高温腐蚀是在高温、干燥的气体分子环境中进行的，而且它又是金属材料与环境气体界面化学反应的直接结果，所以常被称为“高温气体腐蚀”、“干腐蚀”、“化学腐蚀”。液态介质（包括着液态金属、液态融盐与低熔点氧化物）对固态金属材料的高温腐蚀被称为高温液体腐蚀。在这类腐蚀中，既存在着化学腐蚀，也存在着电化学腐蚀；既包括界面化学反应，也包括液态物质对固态物质的溶解。金属材料在带有腐蚀性的固态颗粒状物质的冲刷下发生的高温腐蚀被称为高温固态介质腐蚀。这类腐蚀既包括固态燃灰与盐颗粒对金属材料的腐蚀，又包括着这些固态颗粒物对金属表面的机械磨损，因此有人称它为“磨蚀”或“冲蚀”。

二、研究金属材料高温腐蚀的意义

金属材料在高温环境介质作用下，在其表面多生成腐蚀锈皮。而腐蚀锈皮的形成对金属的继续腐蚀有着不同的影响：既可能减轻或抑制腐蚀，也可能加重加速腐蚀。所以，探讨高温腐蚀锈皮的形成规律，可帮助我们了解腐蚀破坏的性质并启示我们研究防蚀的有效措施。高温腐蚀锈皮对抗蚀的有益作用已被做为高温抗蚀合金设计中的重要依据。

表 1-1 金属材料的高温腐蚀分类

类 别	腐 蚀 介 质
气态介质腐蚀 化学腐蚀 燃气腐蚀	单质气体分子: O_2, H_2, N_2, F_2, Cl_2 非金属化合物 气态分子: $H_2O, CO_2, SO_2, H_2S, CO, CH_4, HCl, HF, NH_3$ 金属氧化物气态分子: MoO_3, V_2O_5 金属盐气态分子: $NaCl, Na_2SO_4$
液态介质腐蚀 热腐蚀	低熔点金属氧化物: V_2O_5 液态金属: Pb, Bi, Hg, Sn 液态融盐: 硝酸盐, 硫酸盐、氯化物, 碱
固态介质腐蚀 磨 蚀 (冲蚀)	金属与非金属 固态粒子: C, S, Al 氧化物灰分: V_2O_5 盐颗粒: $NaCl$

高温腐蚀破坏给金属材料的生产与使用带来严重的破坏后果: (1) 高温腐蚀锈皮的生成造成了金属材料的直接损失; 减少了金属材料横截面积, 使金属的机械负荷加重了。(2) 金属部件的高温腐蚀破坏了设备的使用性能。(3) 金属材料内部腐蚀(氧化、点的腐蚀)改变了金属的组织, 破坏了金属内部组织的完整性并引起金属内部性能的变化。(4) 在金属加工过程中为了消除锈皮, 在生产中要增加许多工艺设备, 延长了生产周期, 降低了生产效率。这些破坏给国民经济各部门造成极大的人力、物力、财力浪费, 因此在生产与使用过程中, 必须采取有效的防护手段。高温腐蚀理论的学习与研究将有助于解决高温下金属材料的抗蚀问题。

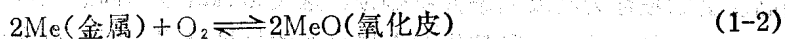
第二节 金属(合金)的高温腐蚀理论

目前, 对金属材料的高温腐蚀研究多是以纯金属在空气中的高温氧化行为作重点, 对其机理的阐述也最完整, 故本节将通过纯金属高温氧化向读者介绍金属材料的高温腐蚀理论。

一、高温氧化的研究内容

金属的高温氧化是围绕着下述三方面进行研究的: 金属与气态空气间的界面反应(化学); 界面化学反应的产物——氧化皮; 氧化皮对界面及界面反应发展的影响。

1. 金属与空气间的界面化学反应 气态空气与固态金属相遇后, 在金属表面能否发生界面化学反应, 可根据该反应系统中热力学函数自由能的变化值 ΔG 来判断。对于高温氧化过程则常以下述方程式表示之:



若在纯金属氧化过程中, 系统的 $\Delta G < 0$, 高温氧化反应可自发进行; 若 $\Delta G > 0$, 界面上的高温氧化反应就不会发生。自由能为一状态函数, 其变化值 ΔG 在不同的温度条件下可根据式(1-3)确定:

$$\Delta G_T = -RT \ln k_p + RT \ln P \quad (1-3)$$

一些常用金属在1000℃生成氮化物或氧化物的 ΔG° 值列于表1-2中。这些数据表明: 在表中所列各种金属在1000℃和氧反应, 它们的 ΔG° 值都是负值, 这意味着它们在1000℃

都可和氧发生反应。例如 Al、Si、Cr 较 Fe、Co、Ni 更易与氧反应生成稳定的氧化物 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 。

表 1-2 一些金属氧化物、氮化物在 1000°C 时的 ΔG° 值(千卡/摩尔)

元 素	氧 化 物	ΔG°	$\log p_{\text{O}_2}$	氮 化 物	ΔG°	$\log p_{\text{N}_2}$
Ni	NiO	-60	-10.3			
Co	CoO	-69.3	-11.9			
W	WO ₃	-85.7	-14.7	W ₂ N	-11	-1.9
Fe	FeO	-86.5	-14.8			
Mo	MoO ₃	-86.6	-14.9			
Cr	Cr ₂ O ₃	-127	-21.8	CrN	-8.5	-1.5
Mn	MnO	-139	-23.9	Mn ₃ N ₂	-17.9	-3.1
Ta	Ta ₂ O ₅	-142	-24.2	TaN	-70.9	-12.2
Nb	NbO	-146	-25.1	NbN	-63.3	-10.9
Si	SiO ₂	-163	-28.0	Si ₃ N ₄	-15.8	-2.7
Ti	TiO	-190	-32.7	TiN	-104	-17.8
Al	Al ₂ O ₃	-202	-34.7	AlN	-61	-10.5

对于金属的氧化反应 (1-2)，当介质中的分压 p_{O_2} 和氧化物的分解压 p_{MeO} 相等时，则反应处于平衡状态；当 $p_{\text{O}_2} > p_{\text{MeO}}$ ，则反应向氧化物生成的方向发展；当 $p_{\text{O}_2} < p_{\text{MeO}}$ ，则反应向金属氧化物还原方向进行，而不氧化。

2. 界面化学反应产物——氧化皮 金属与空气在金属表面化学反应的结果产生了一层可见的腐蚀产物，通常称它为“锈皮”，高温氧化的“锈皮”就是氧化皮。

不同的金属在各种环境中高温腐蚀的结果产生了状态多变、颜色各异的各种锈皮。锈皮是界面化学反应的产物，它有一些通性，即锈皮为化合物晶体，它是在金属晶体表面上形核与长大的。

纯金属在不同环境中形成的锈皮，其颜色、厚薄、连续性虽各有特色，但从结构上可把它们概括为三类：即离子型化合物锈皮、半导体化合物类型锈皮与间隙化合物型锈皮。离子型化合物锈皮乃是靠离子键作用所形成，它为离子导体，其导电率约为 10^{-6} 欧姆⁻¹·厘米⁻¹至 1 欧姆⁻¹·厘米⁻¹。它的熔点随离子电荷数的增加而提高。MgO、CaO、ThO₂、ZnS、AlN 及所有的卤化物的晶体都属于离子化合物晶体，它晶体结构可见表 1-3。半导体型化合物有着和离子化合物近似的晶体结构，但是随温度的升高在晶体内部出现大量自由电子，因此这类晶体的电导率随温度升高而不断增大，其值一般处于 10^{-10} 欧姆⁻¹·厘米⁻¹至 10^5 欧姆⁻¹·厘米⁻¹。根据晶体结构与晶体缺陷特点又可把这类化合物分为 p 型氧化半导体化合物和 n 型还原半导体化合物两部分。过渡族元素的氧化物 NiO、FeO、CoO、Cr₂O₃、Fe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂ 都属于半导体型化合物，它的晶体结构示意于表 1-3。间隙化合物型锈皮多形成于金属内表层，当气态介质中原子尺寸较小的非金属元素溶入金属表层，间隙于过渡族金属晶格之中后，就形成间隙化合物。它们主要是靠金属键组成，因此有着较低的电阻系数和正的电阻温度系数。金属的碳化物、氮化物、硼化物、硅化物大多属于这类。纯金属氧化皮为上述各种晶体结构的简单化合物所组成的均匀锈皮。当金属表面氧化皮增厚到一定厚度后，氧化皮的组成与结构在其内外界面上会出现差异。这时会出现晶体结构为尖晶石结构的锈皮。在不同锈皮层，锈皮组成会有明显不同。

表 1-3 纯金属锈皮结构分类

锈皮类型	晶体结构与缺陷				结合键	例
离子型化合物	Na ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	离子键	MgO, CaO, ThO ₂ , ZnS, AlN, AgCl, NaCl, NaF
	Cl ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	Na ⁺		
	Na ⁺	Cl ⁻	Na ⁺	Cl ⁻		
	Cl ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	Na ⁺		
半导体型化合物 p (氧化) 型	Ni ²⁺	O ²⁻	Ni ²⁺	O ²⁻	离子 金属混合键	NiO, FeO, CoO, Cr ₂ O ₃ , Cu ₂ O, FeS, NiS
	O ²⁻	Ni ²⁺	O ²⁻	Ni ²⁺		
	□	O ²⁻	Ni ²⁺	O ²⁻		
	O ²⁻	Ni ²⁺	O ²⁻	Ni ²⁺		
半导体型化合物 n (还原) 型	Zn ²⁺	O ²⁻	Zn ²⁺	O ²⁻	离子 金属混合键	ZnO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiS ₂ , Cr ₂ S ₃ , TiN
	O ²⁻	Zn ²⁺	O ²⁻	Zn ²⁺		
	e		Zn ²⁺	e		
	Zn ²⁺	O ²⁻	Zn ²⁺	O ²⁻		
	O ²⁻	Zn ²⁺	O ²⁻	Zn ²⁺		
间隙型化合物	V	C	V	C	金属键	VC, Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , Fe ₄ N, Fe ₂ N, FeB, TaC, TiC, ZrC, WC, TiN
	C	V	C	V		
	V	C	V	C		
	C	V	C	V		

注: □离子空位。

合金氧化时, 其锈皮结构与组成比纯金属锈皮复杂 (见表1-4)。纯金属与合金锈皮组成结构的差异直接反映在锈皮的抗蚀性上。通常可以借助于锈皮表面的光泽颜色及其粘附于金属表面的牢固程度来判断抗蚀性的优劣。锈皮表面的金属光泽与颜色一方面和锈皮的组成与结构有关, 另一方面也和锈皮的厚薄有关。在高温环境下长期使用能保持金属光泽的金属材料具有着优良的高温抗蚀性, 因为此时金属表面锈皮厚度仍未超过1000 Å。随着锈皮的增厚, 锈皮颜色逐渐由浅变深。当锈皮厚度超过1000 Å时, 表面光泽已完全消失。

表 1-4 金属(合金)锈皮按组成特点的分类

纯 金 属	合 金
简单氧化物 FeO Fe ₂ O ₃ 尖晶石氧化物Fe ₃ O ₄ 多层氧化物 Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO	固溶态基体元素氧化物Fe (Ni, Co) O 尖晶石类氧化物FeCr ₂ O ₄ 多层多相氧化物混合体NiO NiCr ₂ O ₄ + NiO Ni-Cr + Al ₂ O ₃

高温氧化锈皮的结构与形貌是和界面化学反应密切相关的。元素在合金中的分布状态及氧化温度的变化都会对氧化皮生成过程中形核与长大速率起影响, 并进而造成氧化皮组织结构的变化。细晶粒的合金易导致细晶粒氧化皮的形成。温度升高会使氧化皮的晶粒变细。氧化皮增厚过程中其外表面的晶粒不断加大。

3. 氧化皮对界面及界面反应的影响 高温条件下, 金属与气态介质化学反应的结果在金属表面生成一层氧化皮。氧化皮的形成隔绝了金属与气体的直接接触, 而且氧化皮的

组成与结构对氧化皮的进一步发展也产生了一定的影响。氧化皮的形成使单一金属/气体界面变为两个界面——金属/氧化皮界面及氧化皮/气体界面，并使高温氧化动力学过程复杂化。此后，高温氧化过程的发展取决于在金属/氧化皮及氧化皮/气体两个界面上的化学反应的进行。显然这两个界面反应是受着氧化皮结构组成所控制。金属材料高温氧化动力学曲线在一定程度上反映了氧化皮对界面反应发展的不同影响。图 1-2 是高温氧化的动力学曲线。 y 为氧化膜厚度， τ 为氧化时间。高温氧化一般有三种动力学曲线。其规律通常用下述方程式表示之：

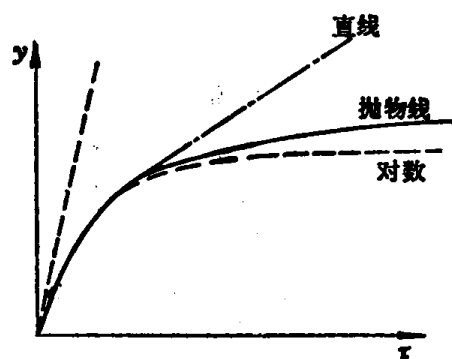


图 1-2 高温动力学曲线

直线规律 $y = k\tau$ (1-4)

抛物线规律 $y^2 = k\tau$ (1-5)

对数规律 $y = \ln(k\tau)$ (1-6)

直线规律表明高温氧化皮的生成并未对界面化学反应的进行造成不利的影响。抛物线规律与对数规律则表明氧化皮的形成对界面化学反应的进行造成了不利的影响，抑制了或减缓了界面反应。

二、高温腐蚀锈皮的形成

高温腐蚀锈皮是金属晶体与气态介质在高温条件下界面化学反应的产物，是由金属阳离子和气态介质阴离子反应结合成的离子化合物，它是以晶体的形式在金属表面上形核并生长的。它的组成、结构、形貌都会对金属的高温腐蚀产生影响。

1. 高温腐蚀锈皮的结构与组织 金属的锈蚀晶体产物的形成过程包括着晶核的形成及晶核的长大两个阶段。形核率和晶核长大速率的差异会导至锈皮形貌和组织的变化。快速形核导至细晶组织，形核率低往往导至粗晶粒组织。温度升高可提高锈皮的形核率，所以表层氧化皮随温度升高其晶粒度不断变细。而在定温下所形成的锈皮其外层组织为粗晶组织，内层为细晶组织。金属晶体与锈皮晶体结构的相似性将加速锈皮的反应结晶过程。

通常被腐蚀金属的晶体结构与其腐蚀产物——离子化合物晶体锈皮结构之间是存在差别的。根据界面反应产物的晶体形成发展特点，可将锈皮结构分为三层：假晶层、过渡层与氧化皮自身结构层。高温腐蚀的最初瞬间，在金属晶体表面形成一层厚度不超过100 Å的锈皮层，其晶体结构受到金属晶体结构的制约，称为假晶层。在其上面继续发展的锈皮，受着金属晶体结构的制约但又要按腐蚀产物自身结构排布，此层称为过渡层。当氧化皮的厚度超过过渡层厚度后，它就完全按照其自身结构发展，是为自身结构层。因此氧化皮虽按其化学分子式应有着特定的组成与结构，但除氧化皮外层具有此结构外，其内层锈皮的晶体参数都和标准结构有所差异。

2. 高温腐蚀锈皮的内应力 高温腐蚀过程中，在腐蚀锈皮与被腐蚀金属之间，在锈皮的不同层次之间，在复杂混合物型锈皮中不同相之间，由于结构上存在着差异，因而在界面上将产生结构内应力。另外，在高温腐蚀系统内，由于各相热膨胀系数不同，在冷热交变应力的作用下，也会在各相界面上产生热应力。当锈皮塑性变形能力低或锈皮与被腐蚀金属间粘着不牢固时，相界面上的内应力常会使锈皮发生破裂、粉末化，或使锈皮从金属表面脱落。热应力的破坏表现得尤为严重。例如 Rene'80 合金在1100℃ 400小时的周期

氧化(25小时一周)后,氧化皮剥落量为恒温氧化后锈皮剥落量的10倍。

3. 腐蚀锈皮的高温抗蚀性:金属材料的高温抗蚀性是指金属在高温腐蚀环境中,抵制腐蚀的能力。金属抗蚀性优良有两重含意:一是指金属本身在高温腐蚀环境中热力学稳定,在它表面很难形成锈皮;二是指金属很快在它表面生成一层能抑制界面反应的锈皮。前者抗蚀性是金属本身提供的,后者抗蚀性是腐蚀锈皮所提供的。高温腐蚀锈皮只有满足下述条件的情况下,才能保证它具有优良的高温抗蚀性。这条件是锈皮必须是连续、均匀而且致密,必须是稳定而牢固地粘附于金属表面上。因为连续均匀致密的锈皮能有效地减少,甚至杜绝参加界面化学反应各组元的宏观与微观联系。而稳定并牢固地粘附在金属表面的锈皮才能保证它持续地在复杂恶劣环境中发挥抗蚀作用。

4. 高温腐蚀锈皮晶体中的扩散 当金属表面形成锈皮后,高温腐蚀的界面化学反应将受到参加反应各组元通过锈皮扩散的控制。金属是以离子形式扩散,气体介质是以原子或离子形式扩散。在离子化合物晶体中,扩散多是通过间隙或空位运动的形式进行。当金属离子尺寸小于锈皮晶格点阵常数时,扩散易按间隙方式进行。当锈皮结构中存大量空位时,扩散易按空位运动的方式进行。

5. 外腐蚀锈皮与内腐蚀锈皮 金属与气体在金属表面的反应过程中,不断从原始反应界面向气体介质方向发展增厚的锈皮称为外腐蚀锈皮,而不断从原始界面向金属深处发展的锈皮称为内腐蚀锈皮。外腐蚀锈皮的发展是和金属离子通过原始锈皮向外扩散密切相关。内腐蚀锈皮的发展是和气态原子向金属内部扩散以及它在金属中的溶解能力有关。各种金属与合金内、外锈皮生成特点反映了它们的高温腐蚀机理不同。

6. 抗蚀锈皮形成动力学 分析研究金属高温腐蚀动力学的直线规律、抛物线规律和对数规律函数曲线(见图1-2)可以看出,直线规律只反应金属的不断锈蚀过程,而后两种规律则把金属的锈蚀与抗蚀综合地反应出来了。按直线规律腐蚀所生成的锈皮是不能对被腐蚀金属产生任何保护作用的。而按抛物线规律所形成的腐蚀锈皮是具有保护性的锈皮,随着锈蚀过程的持续而不断降低腐蚀速率。而对数规律则表现为抗蚀性优良的锈皮快速形成过程。

7. 影响高温腐蚀锈皮抗蚀性的因素

(1) 金属因素:既然锈皮是生长在金属表面上的金属与介质的反应产物,所以金属的组成、组织及表面状态对高温腐蚀反应以及锈皮组成、组织和抗蚀性必然有一定的影响。金属的组成直接影响着金属腐蚀的速率及锈皮的基本组成。金属的组织状态决定了各种元素在金属中的分布状态,它的变化对锈皮的形貌、晶粒度及晶体缺陷均有影响。表面加工状态影响着表面真实面积的大小,又影响着金属表面的微观组织,它对初始氧化速率和锈皮的结合牢固程度也有影响。

(2) 气体介质因素:介质的组成将决定锈皮的组成与结构。介质分压力的大小将决定锈皮形成热力学条件是否被满足。介质的流速对最初界面反应速率也有影响。

(3) 温度因素:随温度升高,界面反应速率加快。温度升高也会强化金属与气体介质通过锈皮的扩散。温度的变化还会导致锈皮与金属的相变。温度升高会导致晶粒度粗化和晶界腐蚀的产生。

(4) 外加应力因素:对于各类金属与合金都存在着一个临界应力值,当外加负荷超过临界应力值时,外加应力将加速界面反应速率,促进晶界腐蚀的显现和氧化皮的破裂和

脱落。此临界应力值随温度的升高而降低。

三、合金的高温腐蚀

合金是由多种金属按一定冶金程序组合在一起的金属材料，它的成分和组织都较纯金属复杂，所以与纯金属相比较，合金的高温腐蚀有着一系列特点。对于单相固溶体型合金，它所含有的诸元素在合金中分布的均匀性表现在金属间化合物分子间距内。对于复相合金，它组织的均匀性表现在组成相间，而合金中所含诸元素在不同相中分布的均匀性则和该相属性相关。元素在合金中分布状态的变化使不同金属元素在界面反应时化学位发生差异，并影响到界面反应及反应产物的形成。合金高温腐蚀规律也反映在高温腐蚀所包含的三个组成部分中。

1. 合金与气体介质间的界面反应

(1) 元素的选择氧化反应：对于单相固溶体合金，当它所含各元素与气体介质反应的自由能 ΔG 值相差悬殊时，则具有最负 ΔG 值的元素优先反应，并在合金表面生成它的腐蚀产物，这种现象被称为元素的选择氧化。腐蚀产物能否成为连续的锈皮则取决于该元素在合金中的含量。

(2) 生成尖晶石类腐蚀产物的反应：对于单相固溶体合金或单相金属间化合物型合金。若它组成的A、B两金属和气体反应自由能的值相差不大时，且其分布状态有助于尖晶石复杂分子的形成时，便组成尖晶石锈皮。例如Ni-Cr二元合金高温氧化时形成 $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$ 便属于此。

(3) 相的选择氧化：对于复相合金，界面反应的均匀性主要表现在不同反应速度上。当各相在界面上化学稳定性或相稳定性显现出差异时，则不稳定相优先氧化。

(4) 不均匀氧化反应：当复相合金相分布不均匀，且各相中元素分布也不均匀时，经常会造成各元素的不均匀反应。

2. 合金高温腐蚀的产物 在纯金属中，由于元素分布均匀，常形成均匀简单锈皮。而在合金中，元素分布的均匀性较纯金属差，再加上不同元素反应热力学与动力学参数的差异，所以它的表面锈皮是由不均匀的复相混合物组成。若人为控制合金氧化，在选择氧化时可获得均匀锈皮。

3. 高温腐蚀对合金表层组织的影响

(1) 元素贫化层的产生：由于相选择氧化或元素选择氧化，使合金表层中那些被选择氧化的元素贫化了。合金表层元素贫化区的出现促使合金中出现成分、组织的不均匀性，并破坏了合金的某些表层力学性质。

(2) 多缺陷合金表层的产生：当合金急速生成外腐蚀皮时，在合金表层出现大量离子空穴，而合金内层的金属离子又一时来不及扩散至离子空穴处，这些空穴就有集中聚合的倾向，最后在表层出现了孔洞缺陷。这种表层组织的变化除降低了合金表层的力学性能外，还为合金内溶入大量气态介质和严重的内腐蚀创造了条件。

(3) 内腐蚀层的产生：当合金表层一时不能生成连续抗蚀锈皮，且有大量气态介质溶于合金表层时，则高温腐蚀反应向内推进，并在内部富集有微量活性元素的部位继续进行。内腐蚀产物的形貌与分布取决于合金中微量活性元素的分布状态。内腐蚀产物在合金内的不均匀分布破坏了合金基体的完整性。

(4) 晶界腐蚀带的产生：当沿晶界含有链状碳化物而造成合金不均匀氧化时，晶界

由于没有抗蚀锈皮保护，气体介质便自由地沿晶界向合金内部扩散，使晶界成为合金内的反应界面，导致晶界氧化带的出现。温度升高和施加外负荷都会增加晶界缺陷，使晶界腐蚀严重。

四、金属与合金的高温腐蚀破坏

金属的高温腐蚀所造成的破坏主要表现在两方面，即金属的减重损失和金属的增重污染。在高温腐蚀环境中，金属被腐蚀成锈皮自然会使原始金属表层中活泼元素贫化，并使晶体中缺陷空位增多。不致密的厚锈皮、易脱落的不连续锈皮以及易挥发的不稳定锈皮的形成，都会使金属重量不断损失。当金属的热腐蚀为内腐蚀及晶界腐蚀时，则金属表层不断受到气态介质的污染。这两种破坏形式都会使金属表层的组成、组织及性能发生变化，降低了金属与合金的强度、物理性能与抗蚀性能。这种破坏对合金板材表现得最为严重。

第三节 金属与合金的高温抗蚀性

金属与合金的高温抗蚀性与它本身在腐蚀介质中的化学稳定性及它表面所生成锈皮的抗蚀性有密切的关系。在不同的环境介质中，各种金属有着不同的化学稳定性，并生成了抗蚀性完全不同的锈皮。为了正确的设计与使用金属材料，必须对一些重要的金属与合金的高温抗蚀性有个概括的了解。

一、高温抗蚀锈皮

为了使金属与合金在高温腐蚀环境中具有优良的抗蚀性，它的锈皮必须满足下列要求：

(1) 锈皮必须具备优良的化学稳定性和相稳定性。化学稳定性表现为在高温腐蚀环境下，锈皮即不会分解破坏，也不会再与其它介质发生氧化还原反应。相稳定性意味着锈皮在高温腐蚀条件下易于保持它的固体状态，即它有着较高的熔点与沸点，不易液化或升华。

(2) 锈皮结构应当是致密的。这意味着锈皮应密度大、晶体点阵常数小且无大量晶体缺陷。只有致密的锈皮才能抑制金属和介质通过它的扩散，减轻界面化学反应。

(3) 锈皮必须连续而均匀地覆盖在金属表面上。因为不连续的锈皮为界面化学反应创造了宏观通道。不均匀的锈皮还会导致局部腐蚀。只有高浓度的活泼金属元素在合金表面上均匀分布，才能保证形成连续均匀的锈皮。

(4) 锈皮必须能牢固地粘结在金属表面上。只有这样锈皮才能把金属完整地保护起来。当锈皮从金属表面开裂或剥落时，金属表面就会重新暴露在腐蚀介质的作用之下。

二、金属抗高温腐蚀合金化

在高温腐蚀环境下，当金属的锈皮不能满足高温抗蚀性的要求时，往往采取合金化的手段，以改善金属及其锈皮的组成及组织，最后达到提高金属高温抗蚀性的目的。当前抗高温腐蚀合金化一般遵循着下述三原则：合金元素选择氧化后生成合金元素锈皮；合金元素与基体金属组成尖晶后结构锈皮取代抗蚀性低的基体金属锈皮；将微量合金元素固溶于基体金属锈皮中，借助于微观结构缺陷的变化来提高金属的抗蚀性。

1. 合金元素的选择氧化 借助合金元素的选择氧化，优先生成它的锈皮而排除掉基体金属抗蚀性差的锈皮。为了选择氧化，该合金元素必须固溶于基体金属之中，而且必须能生成较基体金属锈皮更加热力学稳定的锈皮。合金元素的离子尺寸小有助于加快它在金

属中的扩散，并保证获得晶格参数小而结构致密的锈皮。在反应界面上保持一定的锈皮组成合金元素的活度，以便组成连续的锈皮如图1-3 (a) 所示。

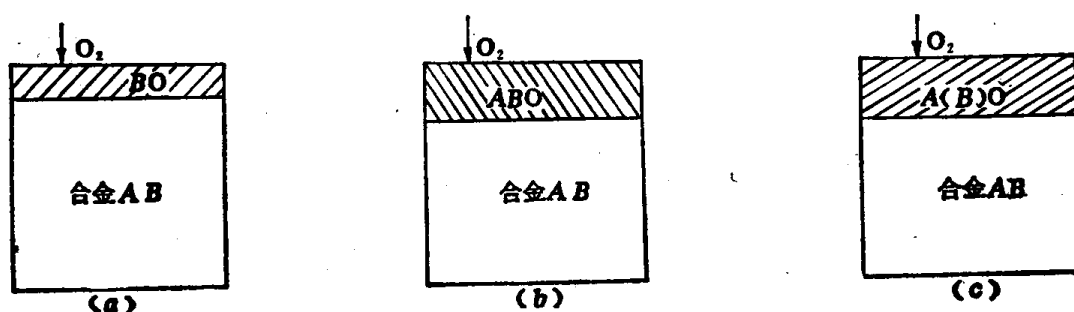


图 1-3 金属抗高温腐蚀合金示意图

(a) 选择氧化物；(b) 尖晶石氧化物；(c) 氧化物固溶体

2. 组成尖晶石结构锈皮 尖晶石具有复杂致密的结构，它是金属基体氧化物与合金元素氧化物通过氧离子迁移并依靠静电引力组合在一起的产物。此时合金元素仍固溶于基体中，但它在合金表面的活度不足以形成选择氧化皮。例如，在金属Fe或金属Ni中加入10%的Cr后，在高温氧化时所形成的连续氧化皮 FeCr_2O_4 和 NiCr_2O_4 都属于尖晶石锈皮。它们为基体Fe氧化物FeO（基体Ni的氧化物NiO）与合金元素Cr的氧化物分子间反应的产物。合金元素的原子尺寸愈小，则形成尖晶石结构中的晶格参数愈小，结构愈致密〔图1-3 (b)〕。

3. 改善基体腐蚀产物微观结构 当金属锈皮抗氧化性不好时，可往合金中加入一些微量元素来改善基体氧化物的抗氧化性。这些微量元素也固溶于金属基体中，氧化时，这些微量元素固溶于金属基体的氧化皮中。根据Wagner高温氧化的电子离子理论：对于基体元素锈皮为p型半导体时，为提高抗氧化性应加入比基体元素原子价低的合金元素；对于基体锈皮为n型半导体时，则要加入比基体元素原子价高的合金元素〔图1-3(c)〕。

三、钢铁及铁基合金材料的高温抗蚀性

当前使用范围广、生产量大而且历史悠久的金属材料要数铁及其合金了。下面着重介绍这类金属在高温中的抗蚀行为。

1. 金属铁的高温抗氧化性 金属铁在 570°C 以下有着良好的抗氧化性。当温度高于 570°C ，它的抗氧化性急剧下降。当温度低于 570°C ，氧化皮是由 Fe_2O_3 与 Fe_3O_4 组成。温度高于 570°C ，生成FeO锈皮。FeO俗称氧化亚铁或维氏体，它有着NaCl型离子化合物的立方晶体结构，为p型半导体氧化物，其熔点为 1377°C 。高温时，金属铁离子借助于FeO晶体中大量存在的阳离子空穴进行扩散，并在氧化皮/气体 O_2 的界面上进行氧化反应。 Fe_3O_4 为磁性氧化铁，它有着尖晶石型复杂立方结构，从室温至熔点（ 1538°C ）其相结构是稳定的，它是Fe锈皮中结构最致密，抗氧化性最佳的锈皮。 Fe_2O_3 为n型半导体氧化物，它稳定于室温至 1100°C 范围内，从 1100°C 开始局部分解，至 1565°C 它将完全分解。它有两种不同结构：在 220°C 以下为有磁性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，它有着和 Fe_3O_4 同样结构；在 220°C 以上为已失去磁性并具有斜方六面体结构的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。FeO、 Fe_3O_4 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶体结构示于图1-4。

在380℃以下，金属铁的氧化动力学呈对数规律；在380℃与1050℃之间，氧化动力学呈抛物线规律；温度高于1050℃，氧化按直线规律进行。

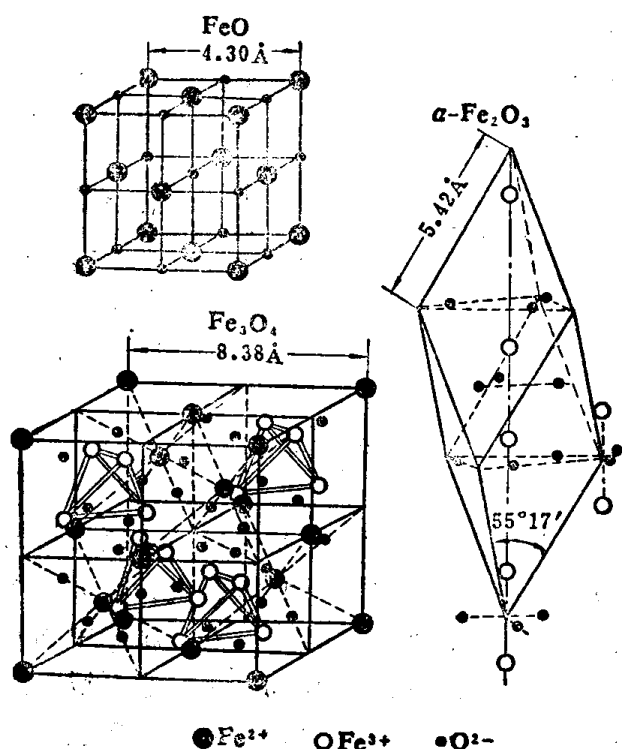


图 1-4 铁氧化时所可能生成三类氧化物的晶体结构

因之加速了Fe的氧化与脱碳。

3. 低合金钢的高温抗氧化性 在低合金钢中，少量的合金元素 Mn、Cu、P 和稀土元素能固溶于Fe中，而 Ti、V、Nb 等元素可与微量C形成碳化物。低合金钢氧化产物仍是不同类型的 Fe 的氧化物，但合金元素的加入能使锈皮的微观结构变化。合金元素可能按照Wagner的原子价效应对锈皮结构缺陷施加影响，也可通过降低Fe在金属中的扩散系数来推迟FeO出现的时间，或通过提高FeO出现的温度来为抗氧化性的提高做出贡献。例如 12CrMoV 钢可把锅炉的使用温度提高到550℃至580℃，确保使用期的年腐蚀率在0.05毫米/年以下。

4. 合金钢的高温抗氧化性 在合金钢中，主要是靠合金元素 Cr、Al、Si 和稀土元素来保证这类钢锈皮的高温抗蚀性。马氏体钢靠生成尖晶石结构的含 Fe 氧化物来保证 650℃至850℃的高温抗氧化性。在高温使用时，Fe-Cr 或 Fe-Cr-Al 型铁素体钢表面能生成 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 FeCr_2O_4 的致密锈皮，可保证在1150℃的抗氧化性。Fe-Cr-Al短时抗氧化温度可高达1300℃。奥氏体钢的抗氧化性是靠锈皮中生成 NiCr_2O_4 来保证的。它的综合性能优于铁素体钢。18-8 型不锈钢抗氧化性表现在 800℃。23-12NiW 钢抗氧化温度可达1000℃。24-21耐热钢的抗氧化性与29-2铁素体合金相当，但其综合性能比 29-2 优良，可用于1100℃。

5. 铁基高温合金的抗氧化性 铁基高温合金是应用于动载荷条件下的高温抗蚀材料，它多具有奥氏体组织。它即包括Cr、Mo、W固溶强化合金，也包括加入Ni、Al、Ti后组成 γ' 相沉淀强化的复相合金。成分与组织的复杂化使这类合金高温氧化时所形成的

2. 碳钢的高温抗氧化性 碳钢是金属铁中加入 2 % 以下碳所组成的 Fe-C 合金。由于碳含量的差异，碳钢内可存在铁素体、奥氏体等固溶体组织，间隙相渗碳体 Fe_3C 以及珠光体类型的共析组织。高温氧化时，碳钢中不同组织的氧化皮形貌结构与抗氧化性也不相同。碳钢的基本组成为 Fe，所以它的锈皮仍然是由 FeO、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 组成，故它的抗氧化性和 Fe 差别不大。碳的存在对铁的影响主要表现在碳化物的稳定性与碳钢的脱碳倾向上。在出现的FeO之前（即在570℃以下），碳钢具有较好的抗氧化性。当温度高于 700℃ 时，碳钢脱碳严重，它比金属 Fe 的抗氧化性更差。这是因为脱碳时逸出气态 CO_2 ，使FeO锈皮中出现更多的缺陷，

锈皮成分与结构不均匀。尽管这类合金的锈皮仍是由 Cr_2O_3 、 NiO 以及尖晶石 FeCr_2O_4 、 NiAl_2O_4 所组成，但由于各相间结构的不均匀和相间缺陷增加，导致它们的抗氧化性在一定程度上不及奥氏体合金钢。在温度高于 1000°C 时，这类合金具有明显的晶界氧化倾向。

四、Ni基合金的高温抗氧化性

Ni基合金是目前在高温高负荷条件下使用的优良耐蚀合金。自二次世界大战中英国成功研制尼莫尼克合金系列以来，英、美、法、苏都相继成功地研制出了他们各自的 Ni 基合金系列。Ni 基合金优良的高温抗蚀性显然是和 Ni 以及这类合金的主要的合金元素 Cr、Al、Ti 等的优良抗蚀性有关。

1. 金属 Ni 的高温抗氧化性 金属 Ni 在元素周期表中位于过渡族元素 Fe、Co 之后，有着和 Fe、Co 近似的原子尺寸、晶体结构、原子量及物理化学性质。金属 Ni 氧化时仅存在一种 p 型半导体 NiO 氧化锈皮，它的表面反应速率及氧化皮增长速率都显著低于金属 Fe 和金属 Co，这是和 NiO 的晶格参数小及晶体中阳离子空穴浓度低有关，它保证了 NiO 锈皮具有优良的致密性。此外， NiO 锈皮还具有优良的高温塑性以及与金属 Ni 近似的热膨胀系数，这些特点保证了锈皮在冷热交变应力作用下能牢固地粘结在金属表面上而不破裂脱落。但 NiO 表面可大量吸附氧，金属 Ni 中溶氧能力也较金属 Fe 和 Co 强，所以 Ni 合金易发生内氧化。

Ni 的高温抗氧化性优于金属 Fe 和 Co，略低于金属 Cr，它的抗氧化温度可高达 1100°C 。它还可有效地抗高温碳蚀、氮蚀、卤族气体腐蚀，只是在含硫的气体中腐蚀严重。

2. 金属 Cr 的高温抗氧化性 金属 Cr 在 300°C 至 900°C 温度区间氧化后可生成稳定的斜方六面体结构的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 以及在氧化之初形成在金属 Cr 表面的立方晶体型过渡结构 $\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 为 p 型半导体氧化物，它的熔点为 2400°C 。金属 Cr 和 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的热膨胀系数差别很大，在热应力作用下，氧化皮易从金属表面上脱落。而且 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 质脆，不易发生塑性变形，所以在外应力作用下易造成锈皮裂纹。当温度高于 900°C 后，在氧化性气氛中 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 与 O_2 反应还能生成气态的 CrO_3 。因此金属 Cr 只有在 900°C 以下才具有抗氧化性。此外 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 在高温还可有效地抑制碳蚀、氮蚀与硫蚀。

3. Ni 基高温合金的高温抗氧化性 这类合金是当前制造航空、舰艇、工业燃气轮机高温部件的主要材料。为了确保燃气轮机的正常运行，发动机的涡轮盘、燃烧室及涡轮叶片等部件所用材料必须具备优良的高温强度及高温抗蚀性。下面着重按“单相固溶强化合金”、“沉淀强化的复相合金”和“弥散氧化物强化的机械合金化材料”三类合金的抗氧化性进行分析。

(1) 单相固溶强化的 Ni 基合金的高温抗氧化性：这是以 Ni80Cr20 为基础发展起来的一组 γ 固溶体变形板材合金。在 300°C 至 1200°C 的温度区间内，它有着比金属 Ni 和金属 Cr 更优良的抗氧化性。Ni80Cr20 合金在 400°C 氧化时，表面锈皮为 NiO 。在 $500\sim 700^\circ\text{C}$ ，氧化皮为 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 。温度高于 800°C ，表面锈皮为尖晶石 NiCr_2O_4 和少量 Cr_2O_3 、 NiO 。 NiCr_2O_4 在表面锈皮中的出现不仅提高了锈皮的致密性，而且由于它有着和合金近似的热膨胀系数，所以在热应力作用下能抑制 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的脱落。温度高于 800°C ，在锈皮中开始出现多层结构：内层为细晶粒组织，表层为粗晶粒不连续组织。当温度高于 1000°C ，合金表层开始出现晶界氧化与疏松组织层。温度高于 1100°C ，由于 Cr_2O_3 的局部挥发而破坏了 NiCr_2O_4 锈皮的连续性，所以合金抗氧化性在 1100°C 以上急剧恶化，而在 1000°C 以下这种