

出国参观考察报告

英国金属腐蚀与防护研究方面的一些情况

科学技术文献出版社

出国参观考察报告

英国金属腐蚀与防护研究方面的一些情况

(内部发行)

编辑者：中国科学技术情报研究所

出版者：科学技术文献出版社

印刷者：中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 1.25印张 32千字

统一书号：15176·341 定价：0.20元

1978年12月出版 印数：12600册

目 录

一、概况.....	(1)
二、腐蚀科学研究的现状、水平、特点与动向.....	(3)
(一)金属腐蚀与防护研究中几个最活跃的方面.....	(3)
1. 应力腐蚀裂开和腐蚀疲劳.....	(3)
2. 高温氧化、高温磨耗和热腐蚀.....	(7)
3. 氢腐蚀.....	(10)
4. 腐蚀性磨耗和震蚀.....	(12)
5. 防护系统工程学的形成.....	(13)
(二)在腐蚀科学研究中值得注意的几个特点.....	(16)
附：英、法两国参观访问的单位.....	

英国金属腐蚀与防护研究 方面的一些情况

中国科学院金属腐蚀与防护考察组

中国科学院金属腐蚀与防护考察组一行五人，应“英中中心”（又名英中文化协会）的邀请，于一九七七年十月二十三日至十一月十二日在英国参观访问了七所大学、三个研究所、六个企业部门的研究机构共十九个单位。在巴黎期间，又乘便访问了两所高等院校。参观访问的单位详见附表。

通过这次考察对英国在腐蚀科学的基础研究和应用基础研究等方面的现状、水平、特点和发展动向，有了概况的了解。现就英国金属腐蚀与防护研究方面的情况分别介绍如下，对法国部分情况也一并列入，供参考。

一、概 况

英国是一个发展较早的资本主义国家。随着工业的发展，大大促进了金属腐蚀与防护的研究。

早在本世纪的二十年代前后，剑桥大学的U. R. Evans和国家物理研究所的W. H. J. Vernon, G. D. Bengough等人，相继在金属腐蚀与防护的基础理论和应用技术方面，进行了大量的、范围广泛的研究。在剑桥大学工作的基础上，发展并形成了国际腐蚀科学界著名的Evans学派。

这一学科在英国的发展，基本上可以分成三个阶段。第一阶段：在四十年代以前，主要是从化学的角度，对金属与腐蚀介质之间的反应进行了大量的研究，为解决这些问题，提供了许多有效的措施。第二阶段：四十年代以后，主要是从冶金的角度，研究合金的成份和金相组织等对合金耐蚀性能的影响规律，为许多耐蚀合金的研制提供了非常宝贵的研究成果。第三阶段：五十年代后期，随着石油化工、动力和能源工业，以及现代军事工业等的迅速发展，使得大量应用的高强钢和高强合金等发生严重的腐蚀问题。这就促进了许多相关学科的科技人员对这些金属腐蚀与防护问题进行综合研究，协力解决。

由于这门学科主要研究的是在各种复杂的环境因素影响下金属与腐蚀介质之间的界面反应造成的金属腐蚀破坏的规律、发生的原因、发展的过程和相应的防护方法，它不是一门单纯的工艺技术，并且由于它研究的科学问题和建立起来的理论体系已经远远超出了邻近学科内容的传统边界，因此在英国也早已使得腐蚀科学发展成为一门涉及化学、化工、冶金、物理、材料科学、工程力学、机械学和生物学等学科的多科性边缘学科。

特别是近十年来，英国的腐蚀科学有了进一步的发展。这是由于下列原因直接促成的。一九六九年，应英国政府部门的要求，以著名的金属腐蚀学者 T. P. Hoar 为首的《联合王

国腐蚀与保护委员会》对英国金属腐蚀的情况进行了十五个月的详细调查。于一九七一年由英国工商部公布了一份关于英国金属腐蚀所造成的损失的报告。由于这个报告的巨大作用和深远影响，人们就把这个调查报告称为《Hoar报告》。这个报告得出两点结论：

(1) 英国因金属腐蚀而造成的经济损失，在当时，每年至少为13.65亿英镑，约占英国七十年代初每年国民总产值的3.5%。(在我们这次考察中，这方面的权威人士T. K. Ross教授指出：因为工业界人士为了自己的利益，总把腐蚀的损失尽可能说得少一些，而实际上腐蚀所造成的损失要比公布的数字高一倍以上)。

(2) 只要简单地运用已有的知识，大约就能把腐蚀的损失减少三分之一。

这个报告提出四点建议：

(1) 设立一个完全独立于政府机构的工业和教育部门的国家腐蚀与保护中心，以加强金属腐蚀与防护的组织管理、部门间的工作协调和工业咨询服务。这个中心不应偏重于工业的某一方面，而应该采取有利于促进工业、教育与科研相联系的组织形式。

(2) 增强对腐蚀造成的危害性的认识。为此，必须加强腐蚀与防护的教育，更好地在基础与专业训练中学到腐蚀与保护的知识。对在职人员还可开设短期专题课程，使工程技术人员对金属腐蚀与防护有一个基本的了解。

(3) 加强腐蚀与防护的研究，并应更多地注意防护方法的基础研究。

(4) 通过国家腐蚀学会协调会，鼓励和加强一些有关腐蚀与防护的学会之间建立起更为密切的联系。

《Hoar报告》的发表，对英国腐蚀科学的发展起着巨大的影响和有利的推动作用。它的深远影响不仅表现在各有关大专院校、研究所和产业部门的研究机构进一步大大加强了金属腐蚀与防护的研究和教学，而且在组织上也发生了深刻的变化，这主要表现在：

①在这个报告的直接推动下，曼彻斯特大学理工学院（简称UMIST）于一九七二年四月成立了和系平级的跨学科的“腐蚀与防护中心”。这个中心的主要任务是吸收有关专业的本科大学生和在职人员当研究生，开展大量的研究工作，培养腐蚀科学的硕士和博士，为冶金、物理、化学、化工、机械工程等相关科系的本科大学生讲授腐蚀科学方面的课题，同时，进行工业咨询服务。目前，它已经发展成为欧洲最大的腐蚀研究中心。

②根据这个报告的建议，于一九七五年八月成立了国家腐蚀服务部，其主要任务是：收集情报、沟通渠道、普及宣传和工业咨询，致力于把现有的防护技术知识推广应用于各个工业部门，以减少腐蚀损失。

③一九七五年初，将原来的几个腐蚀与防护方面的学术团体合并成为全国性的《腐蚀科学技术学会》，在它下面设立七个地区性分会。它对内起着组织协调、学术交流、刊物出版等作用；对外代表英国参加国际腐蚀学术活动（包括和“比利时腐蚀中心”一起主办金属腐蚀方面的国际杂志《腐蚀科学》）。

半个多世纪以来，英国的腐蚀科学得到了不断的发展，并已形成了一支实力较强的研究队伍。英国目前从事腐蚀与防护专业研究的人数就在千人以上。现有英国的金属腐蚀专业期刊四种，在英国出版的国际腐蚀杂志一种，此外还有与金属腐蚀和防护密切有关，经常刊登大量这一专业有关文章的期刊九种。

根据英国的传统，和其他学科相似，金属腐蚀的基础研究和应用基础研究主要是在一些大专院校中以及一部份研究机构中进行的。虽然在那里也根据财政资助单位的要求进行着相当数量的应用研究，但是主要的应用研究是在工业部门所属的研究所或实验室中进行的。

由于英国非常重视金属腐蚀与防护的研究并采取了一系列有效措施,因此,不仅解决了大量的金属腐蚀问题,使得许多工业装备的质量在国际上享有较高的声望,而且在腐蚀科学的学术地位方面,也居于世界的前列。

二、腐蚀科学研究的现状、水平、特点与动向

由于腐蚀科学涉及面非常广,而我们这次参观访问只接触到有限的某些方面,因此,不可能把英、法两国这一学科的研究作一个全面的介绍。现仅就这一学科中当前最活跃的几个方面简要汇报如下。

(一) 金属腐蚀与防护研究中几个最活跃的方面

1. 应力腐蚀裂开和腐蚀疲劳

随着现代工业的迅猛发展,大大促进了高强度钢和高强度合金的发展与应用,从而引起了许多重要工业部门大量技术装备在静载荷低应力条件下的应力腐蚀裂开以及在交变载荷下甚至比静载荷时更低的应力条件下发生腐蚀疲劳裂开。

现将英、法两国这方面的研究状况概括如下:

(1) 近年来的研究表明,应力腐蚀裂开这种腐蚀破坏已经不限于个别金属在少数介质的范围内,而是涉及到愈来愈多的金属和介质体系,因而愈来愈受到普遍的重视。在英、法两国我们访问过的十八个高等院校和研究单位中就有十五个单位在大力开展这方面的工作。他们分别从腐蚀电化学的观点和金属物理的观点研究金属与介质之间的界面反应在应力影响下应力腐蚀裂开的发生与发展过程,金属的微观组织结构的影响规律。而许多工程力学家则运用线弹性断裂力学的观点,对高强合金的应力腐蚀裂开,和用总体屈服断裂力学的观点对中、低强度合金的应力腐蚀裂开,进行大量的研究。在确定对应力腐蚀裂开敏感的环境因素以及相应的快速试验方法方面,取得了显著的进展。大量的研究表明,只有那些存在着活性溶解状态-钝态转变的金属-介质体系,在应力腐蚀裂开的阈值应力以上时,才会发生应力腐蚀裂开(例如处在 $\text{CrO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$ 介质中的C-Mn钢),并且应力腐蚀裂开的电位区间正是发生在活态-钝态转变的电位区间,而在诸如处在 Cl^- 介质中的C-Mn钢只发生金属的活性溶解,就不可能发生应力腐蚀裂开。同时,在应力集中的裂缝尖端将始终保持着剧烈的活性溶解状态,而裂缝的两侧则适时地转变为钝态,这样才能保持应力腐蚀裂纹的继续传播。

(2) 研究的重点是各种金属在许多介质中应力腐蚀裂纹的传播动力学。大量的试验结果表明,甚至在恒载荷或恒应变条件下,反映金属蠕变速率的应变速率,是应力腐蚀裂纹传播速度的控制参数(图1)。Mg-Al合金在 $\text{CrO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$ 溶液中以及C-Mn钢在 $\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^-$ 溶液中的结果都表明,只有在一个适当的应变速率范围内才可能发生应力腐蚀裂开。这个应变速率范围与金属在这个介质中的极化状态有明显的关系(图2)。而加载方式将显著地影响着应力腐蚀裂开的阈值应力和试验结果的重现性(图3)。

(3) 目前,关于应力腐蚀裂开的研究已经发展到接近这样的水平,即可以根据环境因素和金属材料的有关热力学数据的理论计算,大体上能够预测某些钢在某一腐蚀介质中会不会发生应力腐蚀裂开以及如果发生的话,这种破坏将发生在什么电位范围内。例如R. N.

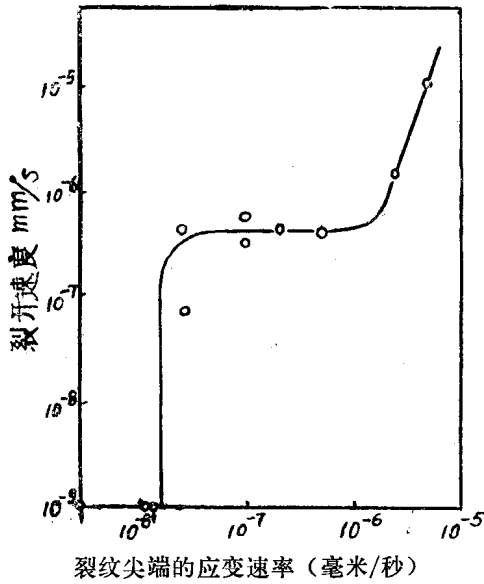


图1 在75℃的 $\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^-$ 溶液中，C-Mn钢在-650mv(SCE)时晶间裂开的速度与裂纹尖端应变速率之间的关系

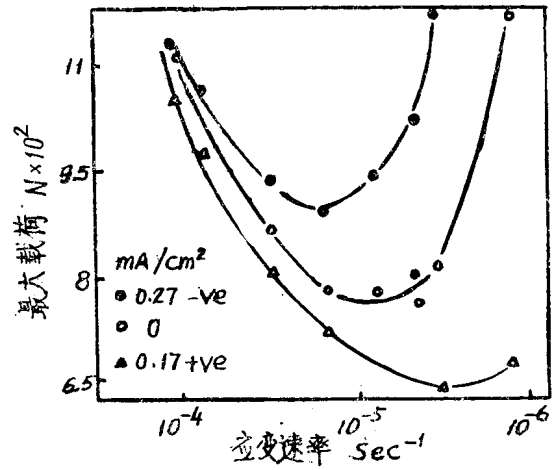


图2 在 $\text{CrO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$ 溶液中，Mg-Al合金在不同电流密度下应变速率对裂开响应的影响

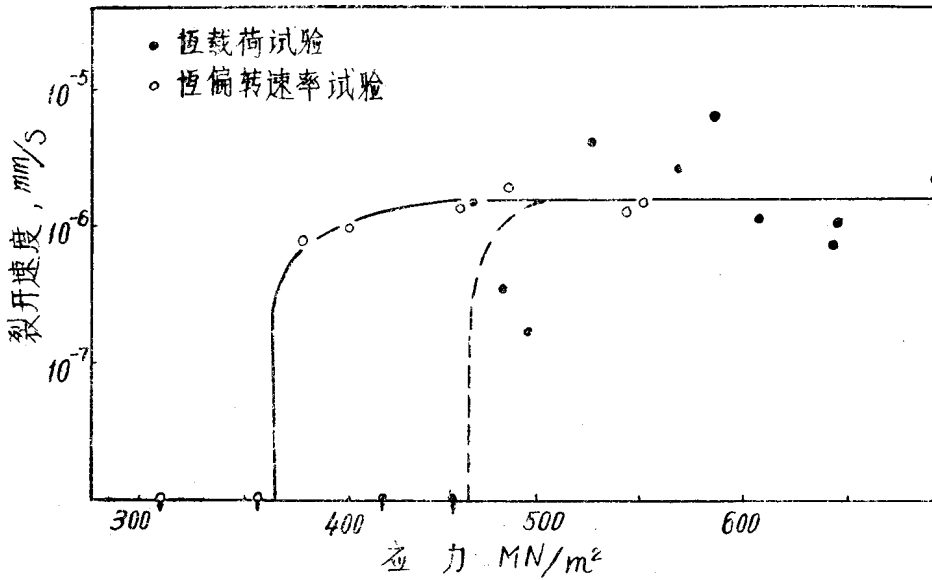
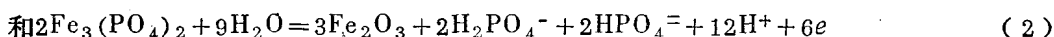
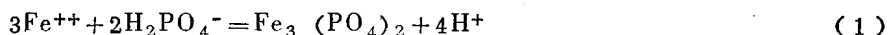


图3 在恒负载试验和恒偏转速率试验时，C-Mn钢在75℃的 $\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^-$ 溶液中，-650mv时，应力腐蚀裂开裂纹的传播速度与净截面应力的起始值之间的关系

Parkins等人对C-Mn钢在磷酸盐溶液中应力腐蚀裂开的研究就是如此。他们认为，在这个系统中的应力腐蚀裂开是与 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 膜的生成有关，也与变成稳定相的其他物质生成的界线所划定的区域有关。在低pH条件下， Fe^{++} 可以起到后一种作用，而在较高的电位下， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以起到稳定相的作用。这些反应分别为：



而在低电位下，裂开则与氢进到钢中有关，这时的反应为 $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2e$ (3)，这就确定了受溶解控制的裂开和因钢的氢脆引起的裂开的分界线。图4表示了根据方程式(1)–(3)的电位–pH图计算得到的结果(虚线)和实验观察到的受溶解控制的裂开的电位–pH范围。结果表明，这种计算所作的预测是合理的。而在发生应力腐蚀裂开的电位区间里，金属将在所在介质中发生活性溶解状态–钝态的转变。

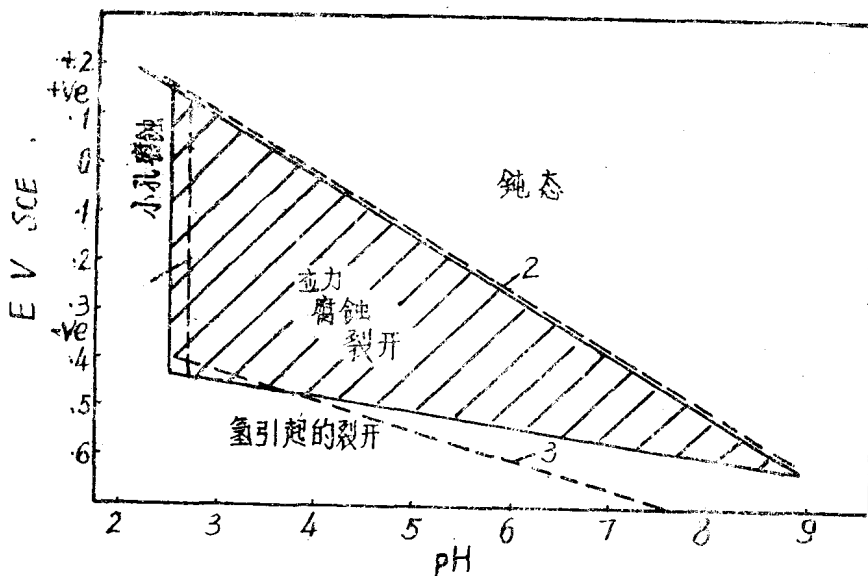


图4 C–Mn钢在磷酸盐溶液中实际观察到的应力腐蚀裂开的范围(斜线划出的区域)和根据方程式(1)–(3)计算出来的区域界线

今后，他们打算对其他系统进行类似的研究。

(4) 对应力腐蚀裂开的机构进行进一步的研究，并试图弄清某些应力腐蚀裂开与氢脆的关系。例如，属于前者的有关于70/30黄铜在氨性介质中的应力腐蚀裂开。这个问题已经研究了60~70年，UMIST的R. P. M. Procter根据这种应力腐蚀裂开断口的形貌分析，推翻了原来Pugh提出的机理。Pugh提出的模型认为：黄铜在氨性介质中的应力腐蚀裂开是表面 Cu_2O 膜在应力作用下的脆性破裂引起的晶间裂开，而后是 Cu_2O 膜在裂缝处的重新生成和在应力作用下的再次破裂，如此交替进行导致了应力腐蚀裂缝的传播。这个模型和Brown提出的裂缝中介质发生变化的模型都无法解释黄铜在氨性介质中发生应力腐蚀裂开时断口呈黄色而不是 Cu_2O 的暗黑色，试样中心纯机械断裂部位却呈暗黑色的现象，也无法解释粗晶粒试样发生应力腐蚀裂开时裂纹呈穿晶形式扩展的结果。Procter提出了另一种模型：裂缝两侧的钝化层是黄铜在氨性介质中的脱锌层而不是 Cu_2O 层。此后，美国密执安大学用俄歇能谱仪进一步证明了这一点。从而较好地解释了70/30黄铜在氨性介质中的应力腐蚀裂开现象。

关于氢在某些应力腐蚀裂开中的作用问题，英、法两国都有些人持肯定的观点。例如利兹大学的J. C. Scully认为，应力腐蚀裂纹的传播是这样发生的：在金属的电位位于使金属的表面膜处在不稳定状态时，例如处于活化–钝化过渡区或钝化–过钝化区时，当裂纹的前沿

受到足够的拉伸应力时,会发生裂纹前沿的滑移。当滑移量超过钝化膜的厚度时,就露出了新鲜的金属表面。如果这时裂纹尖端部位介质中活化组成和钝化组份的比使得金属新鲜表面的再钝化过程发生。这时在这个表面上发生了金属的溶解和 H^+ 的阴极还原。渗入金属表面的氢又引起了金属的氢脆,产生小孔和许多裂纹。这种裂纹前沿新鲜表面不充分的再钝化就造成了裂纹的传播。因此他认为,应力腐蚀裂纹的传播取决于新鲜表面建立的速度和再钝化速度的比。

又如法国巴黎南郊大学的 Marc Aucouturier 博士等正在研究氢在应力腐蚀裂开中的作用,如果起作用的话,将起什么样的作用。为此,在他们实验室中首先着重研究氢在金属微观结构中的分布,试图搞清引起金属氢脆的氢到底在什么位置和在裂纹发展中的作用。关于氢在金属微观结构中分布状况的研究将在本文的“氢腐蚀”部份介绍。

(5) 建立和发展了解更好地反映实际应力腐蚀裂开情况,因而更为合理的恒变速率试验方法。这种方法考虑到了恒载荷试验中以及在恒应变试验中材料蠕变这一关键影响因素,而且常常能在这两种方法看不到应力腐蚀裂开时发现应力腐蚀裂开。此外,这种方法能得到重现性更好的试验结果。利用这种方法还能在恒负荷试验和恒应变试验时间拖得非常之长,因而难于得出在更长一点的时间里会不会发生应力腐蚀的结论的情况下,在较短的时间内得到肯定的结果。近年来,不仅恒变速率的应力腐蚀试验方法已在世界各国的应力腐蚀研究中得到愈来愈广泛的应用,而且,对这一方法所得结果的涵义,也有了愈来愈深刻的了解。

(6) 在腐蚀疲劳的研究方面,过去曾提出过一个简单的模型,即腐蚀疲劳裂纹的生长速度 $\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF}$ 等于在惰性环境中的机械疲劳引起的裂纹生长速度 $\left(\frac{da}{dN}\right)_F$ 与在腐蚀环境中应力腐蚀裂开引起的裂纹生长速度 $\left(\frac{da}{dN}\right)_{SCC}$ 两者之和。但是这个模型无法解释在有的

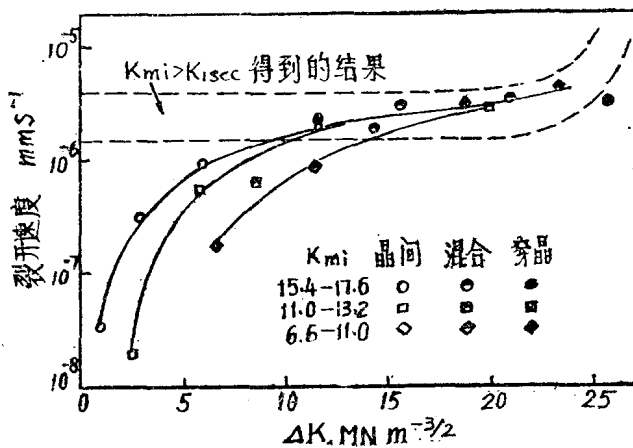


图5 在75℃的 $CO_3^{2-}-HCO_3^-$ 溶液中,软钢在 -650mv (SCE) , 0.19Hz , 应力比 $R > 0$, $K_{mi} < K_{1sc}$ 时的裂开速度与 ΔK 的关系

腐蚀介质中腐蚀疲劳裂纹的生长速度反而降低的情况。R. N. Parkins 提出了下列新观点,他认为:介质的作用会增加裂开,而高应力又会减轻裂开,实际的腐蚀疲劳裂纹的生长速度将视这两种作用效果相反的因素交互作用的相对强度而定。目前正致力于

$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF}$ 与应力强度范围 ΔK 的关

系(图5)以及 Q 值 $\left(\frac{\text{净截面应力}}{\text{屈服应力}}\right)$

(图6)等因素对这一函数关系的影响规律等。并且发现,应力的微小起伏足以引起裂开的阈值应力降低到静载荷时的阈值应力以下,频率愈低断裂应力的阈值应力也愈低,如图7所示。

此外,英、法两国也结合一些实际问题,进行腐蚀疲劳方面的研究。例如,英国北海油

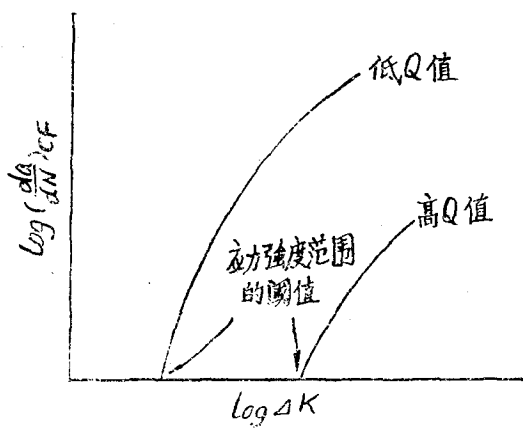


图6 腐蚀疲劳裂纹的生长速度与应力强度范围 ΔK 的关系

田的采油平台，经受最高可达三十米的海浪冲击，在钢铁结构上会产生低频的往复应力，在海水环境中曾因腐蚀疲劳而发生事故。因而，英国的国家物理研究所正在研究BS4360 50D 钢在3.5% NaCl溶液中振动频率为0.1Hz时腐蚀疲劳裂纹的传播速度和阴极保护对这一传播速度的影响，并与在空气中振动频率为50Hz时的结果相比较。

这些情况表明，英、法两国在应力腐蚀裂开方面的研究已经达到提出模型进行理论解释，通过计算大体上可以进行预测的水平，并且把腐蚀疲劳和应力腐蚀裂开在某种程度上联系起来。进一步的工作则是将这些研究扩展到更广泛的金属-介质体系中去。

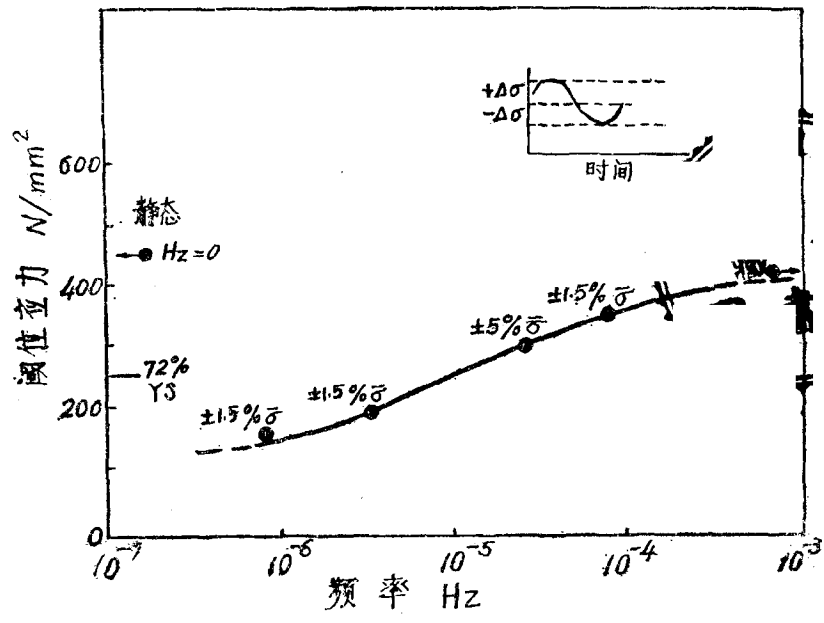


图7 在 $\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^-$ 溶液中，82℃，-650mv (SCE) 时极低频率的应力起伏对C-Mn钢晶间腐蚀裂开阈值应力的影响

2. 高温氧化、高温磨耗和热腐蚀

为了提高航空涡轮发动机和工业燃气轮机的工作温度以进一步提高它们的热效率，以及为了提高原子反应堆的工作效率等都将分别遇到含硫、含盐的空气和燃料以及其他强腐蚀介质所造成的高温氧化、高温磨耗和热腐蚀问题。宇航装置的顺利发射和安全回收对难熔合金表面的抗氧化和抗磨耗性能提出了很高的要求。为此，英、法两国都极为重视这方面的研究。仅我们访问过的十八个大专院校和研究机构中就有十二个在大力研究金属的高温氧化和热腐蚀问题。

高温合金材料氧化的基础研究对成功地设计和应用高温合金材料有着决定性的意义。因为有些合金是由十种以上的成份所构成，许多成份将影响到它的氧化性能。应力和高温相变都将使这个问题复杂化。而迄今为止的大部份研究是从较简单的合金开始，而后把结果延伸到更为复杂的高合金材料中去。由于英国在这方面卓有成效的研究，使得它在高温氧化和热腐蚀的研究以及与此密切有关的航空发动机在世界上处于领先的地位。

在高温氧化、高温磨损、热腐蚀及其防护方面，英、法两国的研究概括如下：

着重研究合金氧化动力学理论以及扩散、结构、氧化物的成份等因素的影响。例如，在利物浦大学的冶金与材料科学系的腐蚀组在着重研究 Mo、W、Nb、Ta、C 以及微量亲氧性元素如 Y、Ce、Hf 等元素或它们的氧化物对 Ni-Cr-Al 和 Co-Cr-Al 抗氧化性能以及抗热震性能的影响规律和作用机构。目前发展起来的借助于在金属表面形成有控制的内氧化方法，在提高高温合金的抗热震性能方面是有很有效的。在多相合金的氧化方面，特别着重研究包含弥散性碳化物的合金中第二相在氧化过程中的力学性能。成份为 Ni_3Nb-Ni_3Al ，Co-TaC 或 Co-碳化铬类型合金行为的研究表明，不同合金相上氧化膜以不同的速度适当的生长是至为重要的。

在高温磨损方面的基础研究表明，为了要增强喷气发动机叶片耐高温磨损的性能，必须要求：

- 1) 高温合金材料氧化快，能迅速生成氧化膜；
- 2) 氧化膜的强度好，支撑力强；
- 3) 具备一定的物理性能。

从而解释了为什么喷气战斗机的涡轮机叶片在高温下是低磨损的，而在低温下却是高磨损的原因，同时也解释了 Nimonic 合金在高温下由于氧化慢因而耐高温磨损性能差的现象。

在热腐蚀方面，着重研究：

① 钠盐的沉积加速高温氧化的机构，以及合金的化学对腐蚀加速的程度和在腐蚀表面形态学上的影响，研究诸如 W 和/或 Mo 这些固溶强化元素的决定性影响。有的则用电化学方法在 900°C 的 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 中研究 Ni、Ni-20% Cr 和 Nimonic 90 合金的腐蚀电化学行为以及研究 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 对带 Si 保护层的 50Ni/50Cr 合金和 FeCrNi 合金的影响。

② 硫化物在热腐蚀中的作用。已有的结果表明，无论在原来的气氛中硫的活性是否已经高到足以形成硫化钴或硫化镍，在高温氧化以后表面上都发现有硫化物存在。

③ 热腐蚀开始于保护性氧化膜的破坏，其破坏的机构看来可能有几种：

- i) 由于热震或机械应变而造成膜的破裂。
- ii) 在熔融盐层中膜的熔化。

而热腐蚀的传播也可以不同的机构进行：

i) 在热腐蚀严重的情况下，生成大量硫化物。在极端的情况下会生成熔融的硫化物。此后硫化物发生氧化，使得指状的氧化物延伸到合金中去；

ii) 在热腐蚀轻微时，生成少量硫化物。这些硫化物在使 Al 或 Cr 合金元素的消竭方面有更大的影响，从而妨碍了保护膜的生长；

iii) 熔融盐层熔化掉保护膜。

关于 Fe-Cr 合金氧化的研究表明，不仅有氧化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 生成，而且还有硫化物生成。UMIST 正在进行的研究的目的是：怎样才能防止硫进入氧化膜引起的腐蚀，以及 Y、Ce、La 的影响。

④对 Ta 和 Nb 基这些难熔合金在 $450^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的高温氧化研究发现, 在某些场合下氧化的速度受制于金属表面膜的破裂和微量添加元素对氧化行为的影响。此后, 研究工作主要集中在膜的破裂模型以及合金元素对小片状相 (Platelet Phase) 动态稳定性的影响和各种过程对反应动力学的影响。结果发现, 含有大量合金元素的 Nb, Ta 的抗氧化合金, 在多数情况下, 生成的氧化膜的性质完全不同于纯金属或合金元素含量低的合金。但在某些情况下, 特别是 Nb-V 合金的氧化膜却是和纯金属相似的。

⑤关于镍基合金的热盐腐蚀, 国家物理研究所则正在研究 Cl^- 破坏作用的机理, 试图搞清 Cl^- 是怎么加速腐蚀的, 以及 Cl^- 使镍基合金的腐蚀加速到什么程度。此外, 国家物理研究所和利物浦大学等正在进行属于欧洲工艺合作计划“COST 50”的研究, 试图在动态条件下搞清包含海水盐雾的航空煤油燃烧时造成的高温腐蚀并探索其防护方法。试验装置的示意如图 8 所示。

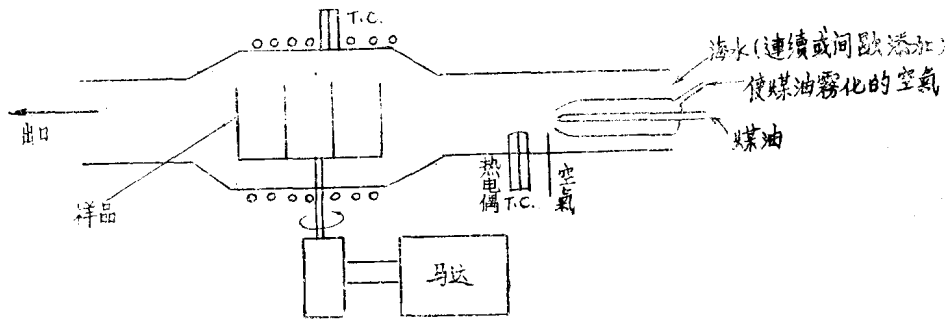


图 8 “COST 50” 计划动态模拟试验装置示意图

⑥高温电阻合金 NiCr 和 FeNiCrAl 的研究则旨在提高合金的最高熔点, 以达到 $1200^{\circ}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 。

⑦为小型直升飞机涡轮发动机制造正在进行着最高使用温度 $\leq 550^{\circ}\text{C}$ 的钛合金腐蚀疲劳的研究。

⑧在保护方法方面值得注意的研究和进展包括:

- i) 采用富 Al 或 Cr、Si 的保护层;
- ii) 利用二次离子质谱 (SIMS) 和电子微探针分析 (EMA) 研究诸如 80Ni/20Cr (最高温度为 1100°C) 及 FeCrAl Kanthal 合金 (最高温度为 1200°C) 中添加 0.1~0.5% Y 能明显改善氧化膜抗高温氧化和抗热震性能的原因和多层氧化膜结构的关系;
- iii) 按照传统的观念, Fe-Cr 合金中 Cr 含量低于 12% 时就不能有良好的抗高温氧化性能。但对 Fe-Cr 合金进行硼酸盐处理, 即使在 Cr 含量低于 12% 时, 也能得到优良的抗氧化性能。结果如图 9 所示。实验结果表明, 经硼酸盐处理的 Fe-10%Cr 合金在 800°C 经 30,000 小时氧化后膜仍保持完整, 而未经保护处理的 Fe-10%Cr 合金, 其表面上的氧化膜在 48 小时内就完全破坏了。这种方法称为 NPL 保护法 (NPL 是国家物理研究所的缩写)。NPL 认为, 这一试验结果经适当改进, 还可用于奥氏体不锈钢和镍基合金, 特别可用于在热震时氧化膜易于裂开或剥落的合金, 并且有可能节省合金的用 Cr 量, 以比较廉价的材料在商业上代替含 Cr 量较高的合金材料。硼的添加方式有三种:

第一, 0.1~3M 硼砂 + 乙醇 + 水 (采用硼玻璃或硼酸锌也可);

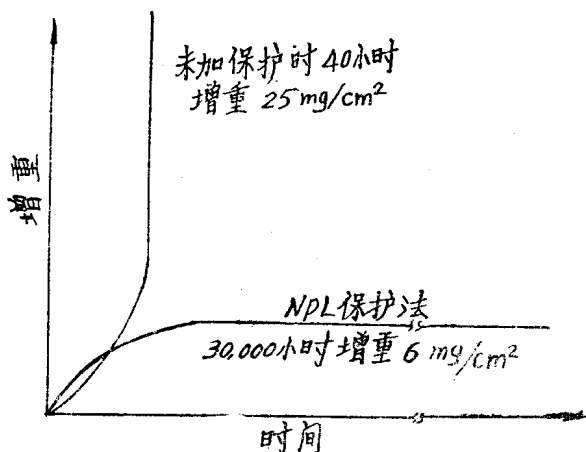


图9 Fe-10%Cr合金800℃空气氧化时的动力学曲线

由此可见，英、法两国在高温氧化、高温磨耗以及热腐蚀这些方面开展了大量的基础研究，对这些腐蚀破坏过程的发生与发展进行了理论探讨，而且为高温耐蚀和耐磨耗材料以及防护新技术的研究与发展提供了非常有价值的成果，使得英国的航空发动机和工业燃气轮机等在国际上处于较高的水平上。

3. 氢腐蚀

在工业上有许多重要的工艺操作，牵涉到以氢去极化为特征的腐蚀过程。例如，含硫油、气的开采和集输、油、气井的酸化压裂、锅炉等装备的酸洗、水冷式反应堆的高温运行以及其他许多金属材料在以酸性介质为主的条件下使用时，在这些金属腐蚀过程中，以及在电镀、阴极过保护、高压加氢，甚至在中子流作用下的含镍金属材料，都会因为氢而引起设备的严重破坏。由于这种破坏往往没有先兆而不易被人们事先觉察，所以一旦发生，常常会造成灾难性的事故。

正因为如此，所以有的工业的建立和安全生产，必须以解决氢腐蚀问题为前提条件。例如，在国际上以高含硫而著称的法国拉克 (Lacq) 气田，虽然早已发现它的开发有很大的工业价值，但是，一直到Paul Bastien等人经过多年的研究，发现具有球状珠光体组织的钢在硫化氢中有很高的稳定性，对氢脆很不敏感，并且在此基础上研制出了抗氢脆破坏的油管钢材料以后，这个高压气田才投入正式开发。至今已安全运行达二十多年之久了。

正是由于解决氢腐蚀问题的重要工业意义和弄清它破坏过程及其机理的理论价值，因此，这方面的理论探讨和工业研究一直受到世界各国的极大重视。

目前在英、法两国关于金属中氢的研究有下列几个值得注意的方面：

(1) 从一九七二年以来，每隔五年举行一次这个专题的国际会议。在一九七七年六月于巴黎举行的“第二次金属中氢的国际会议”上，发表的论文就达二百篇之多。并且在这次会议期间，成立了“氢和材料国际委员会”，着手组成国际情报网，以期每年编辑出版世界性的金属中氢的文献汇编，加强国际间的协作和学术交流。目前，国际上这一方面的工作仍以法国为中心，委托巴黎工艺与制造中心学院物理与冶金研究所P. Bastien教授的继任者Pierre Azou教授主持这项工作。并将于一九七九年在日本和一九八〇年在美国相继召开有关这方面的会议。Pierre Azou教授热情地邀请我国能继续参加金属中氢的国际会议（一九

七二年第一次会议我国曾派代表参加), 并希望我国有关科研人员参加“氢和材料的国际委员会”, 分享全世界关于这一专题的最新研究成果。

(2) 自动放射照相技术在氢脆研究中的应用。这种测量技术是利用示踪原子 ^{14}C 和 ^3H , 确定氢在铁素体钢、马氏体时效钢和奥氏体钢微结构中的位置, 巴黎南郊大学试图在此基础上进一步研究应力腐蚀裂开与氢脆的关系。在 Paul Lacombe 教授指导下经过改进的自动放射照相技术的特点是: 借助于示踪原子在感光胶上的感光斑点可以确定例如 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6^*$ 富集在晶界上的状况(^{14}C 可借助于普通的冶金方法引入合金中)。为了减少深部晶间不同方向 β 射线对 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6^*$ 在晶间富集度测量的影响和减小常用感光胶太厚因而降低放射照相的分辨率, 他们采取的改进措施为:

i) 把 AgBr 粒度约为 5000\AA 的常用感光胶(厚度约 $1\mu\text{m}$)改为粒度为 1000\AA 的核技术用薄层感光胶(厚度为 1500\AA), 使光斑集中;

ii) 将基体金属制成厚度为 1500\AA 的薄膜样品, 以免除深部晶界的放射影响;

iii) 采用主要显影剂为对苯二胺(Paraphenylene-diamine)的特殊显影液。

这样, 就可把原来经典的自动放射照相技术只有 $200\sim 400$ 倍的放大倍数增大到 $20,000$ 倍, 并且还可避免原来感光胶较厚时的内部空隙。

利用这一技术已经在 Fe-Cr , Fe-Ti 铁素体钢上进行了大量的研究, 进一步的工作将要在 Fe-Ni 奥氏体钢方面发展。

已有的研究结果表明:

(i) ^3H 富集在晶间的碳化物上而不是在氮化物上。在 10^6ev 电子显微镜上看到的一个小米粒状的斑点, 表示了约有 10^6 个 ^3H 原子的集结。根据集结点的量就可估算出氢-碳化物之间的结合能

$$\text{H-C 沉淀碳化物} \approx 14\sim 18 \text{ 千卡/克分子}$$

$$\text{H-C 偏析碳化物} \approx 10\sim 12 \text{ 千卡/克分子}$$

据了解, 他们仅在碳化物上做过系统的工作, 而在硫化物上只做过一般的观察, 他们也认为这是一个值得进一步研究的问题。

(ii) 对微观组织可以为不稳定的奥氏体组织和稳定的马氏体组织的 Fe-Ni-C 合金中氢的研究表明: 在 10^6ev 的电子显微镜下研究了面心立方组织的奥氏体钢中没有发现 ^3H 的“陷阱”, 而同一成份的体心立方组织的马氏体钢中, 在马氏体的孪晶上可以看到许多 ^3H 的富集点。他们发现, 在马氏体时效钢中, ^3H 的富集将造成裂纹尖端的应力集中。目前, 他们正在研究氢在 $18\text{Cr}/10\text{Ni}/0.003\text{C}$ 不锈钢中的行为。

(3) 由于在氢气氛中钢有吸附氢的作用, 而在电解时, 氢会贯穿到金属内部去, 因此, 必须发展实验技术以辨别这两种氢的影响。为此, Pierre Azou等人自1962年以来发展了采用在 $\text{KHSO}_4 40\%$, $\text{K}_2\text{SO}_4 13\%$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 7\%$, $\text{NaHSO}_4 40\%$, 试验温度为 $200^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ 等熔融盐体系中电解的办法。其氢的来源是加入到熔融盐中的水份。在这样的高温下, 阴极充入的氢都是氢离子放电后生成的原子氢向金属内部的渗透引起的, 而不是由于金属在氢气氛中吸附的氢引起的。目前, 他们利用这种方法还在进行大量的研究。

此外, 围绕着金属中的氢而正在进行的研究中, 还有一些值得注意的工作:

① L. L. Shreir发展了借助于压电晶体的振荡直接测量钢和钛合金应力腐蚀裂缝尖端的氢或间接测定金属中氢的方法。这一方法的研究细节即将在一九七七年《腐蚀科学》杂志的第十期上发表。这个方法首先是针对焊接时潮湿状况引起的氢而研究的。据说, 可以在焊接过程中测出氢的总量, 而后用差减法求出进入到金属中的氢量。在Shreir那里还进行着有关金

属中氢的一些其他工作，诸如阴极充氢或化学充氢对带有疲劳预裂纹的高强度钢在拉伸应力状态下裂纹传播速率的影响，以及在 $\text{pH}=4$ 的醋酸盐缓冲溶液中，加载的拉伸应力为其抗张强度的80%时，氢对马氏体时效钢（含钒1%）的强度和表面性能的影响等。

②用测量氢的捕集的力学试验方法，研究金属中的氢与内耗的关系。加载的应力为拉伸应力或扭转应力。频率分别为1、100~2000和10000Hz，工作温度从液氮到100°C。

③研究Fe、C和H的相互作用，以搞清氢在晶格中的位置以及氢与位错的关系。对于Fe-Ni-C合金来说，其马氏体转变温度 $M_s \approx -40^\circ\text{C}$ 。在此温度下不会发生金相组织的转变。因此，产生一些位错，在液氮下试验时，就能搞清碳、氢和位错的相互关系。

④用测量原子氢渗透过钢片的量的电化学方法研究某些缓蚀剂对酸洗时钢材充氢的影响。Pierre Azou实验室采用的装置示意如图10，样品右侧在表面无原子氢时呈钝态。这样就可以从样品右侧的阳极氧化电流对时间的积分（电量）反映出酸洗缓蚀剂苯基硫脲和乌洛托品对钢铁酸洗时充氢的程度。

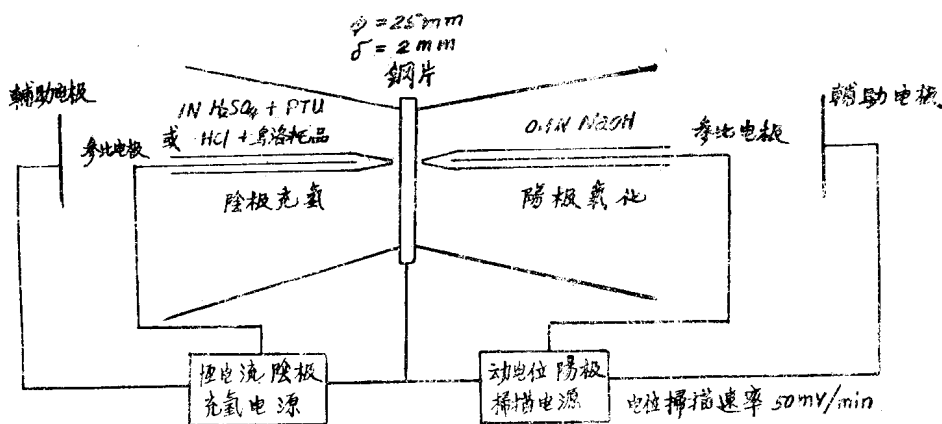


图 10

综上所述，关于氢腐蚀的研究，已经由宏观的定性检验，发展到微观的定量研究阶段。关于应力腐蚀裂开与氢脆关系的理论探讨，正在开展大量的工作。而在金属的氢腐蚀的研究方面，在非常活跃的国际学术界，法国仍居于率先的地位。

4. 腐蚀性磨损和震蚀

在航空发动机、人体植入的医学材料、反应堆材料和轴承等大量机械动力装备与部件，常常遇到金属-金属或金属-非金属的表面处在腐蚀介质中相互间的机械磨损或若即若离的相对震动状态。在这些机械因素影响下，不断地破坏着金属表面膜的生成，从而发生腐蚀性磨损和震动腐蚀所造成的破坏。

其中，机械磨损与腐蚀破坏的相张作用在磨擦学中占有相当重要的地位。

磨擦学 (Tribology) 是英国六十年代以来才发展起来的一门专门研究固体表面间的润滑、磨擦和磨耗有关的表面物理与表面反应的新学科，它涉及到所有相对运动的部件与装置。事实上，由于金属-金属或金属-非金属表面相对运动时所在介质的腐蚀性（例如处在人体体液中的外科植入材料），或者在运动过程中使它变得具有相当的腐蚀性（例如润滑油的氧化生成有机酸，或切削刀具与工件加工时的高温使乳化切削油氧化而成为有腐蚀性的产物等），因此，使得多数情况下发生的是腐蚀性磨擦与磨耗而不是单纯的机械性磨擦与磨耗。

目前英国已建立了三个摩擦学中心，分别设在Leeds大学、Swansea大学和属于原子能委员会的Yorkshire磨擦学中心。我们参观了设在Leeds大学机械工程系的摩擦学研究所。该所于一九六七年建立，包括了教学、研究和工业服务三个方面的工作。

在这个研究所里，关于人造关节和骨骼这些生物医学材料腐蚀性磨耗的研究集中在下列两个体系：

不锈钢或Cr-Co合金关节/吸有硅脂的高密度聚乙烯/模拟人体体液。

上述研究是在腐蚀磨耗机上进行的。每次试验历时几个月。测量的参数为：失重和失寸。

而在Surrey大学为了改进人工关节的性能而在研究钴基合金（大多为Stellite 8类型）的热处理对显微组织，从而对这种合金耐磨擦与磨耗性能的影响。

仅就英国而论，需要这种类型的人体植入材料的每年就达四万人之多。目前的寿命为二十年，他们认为，只要稍作努力，寿命可达五十年。

这个中心目前进行的工业服务项目包括了诸如：润滑油的分析检验，特别是腐蚀性组份的分析，轴承损坏的原因分析，航空轴承允许的最大负荷试验等等。

在高温条件下金属氧化物对腐蚀性磨耗的影响问题，在UMIST的腐蚀与防护中心在大力开展研究的部份情况已在高温磨耗部份作了介绍。在其他方面他们正在进行的研究还包括：

(1) 船用柴油机活塞与汽缸内部由于含硫燃料油的燃烧生成硫酸而引起的腐蚀性磨耗。

(2) 敷壳轴承的轴承壳与轴承座之间产生的表现为小孔腐蚀的震动磨耗。

(3) 钢与高分子材料（诸如聚碳酸酯、聚四氟乙烯和尼龙66等）之间的震动腐蚀。研究不同高聚物的磨耗与震动频率之间的关系以及湿度对震动磨耗的影响。此外，在Nottingham大学也在大力研究震动腐蚀，并有专著发表。

综上所述，金属-金属、金属-非金属表面处在相对运动影响下发生的磨擦腐蚀、腐蚀性磨耗以及震动腐蚀由于它在许多方面重要的实际意义，因此开展了范围广泛的研究，构成了这一学科研究的又一个非常活跃的方面。目前，大都侧重在一些实际问题的研究与解决。

5. 防护系统工程学的形成

七十年代初以来，随着工业的发展，提出了为保证安全连续运行和生产过程的自动化，必须对大型工业设施提供整套的综合防护措施的要求。

为了防止腐蚀破坏于未然，必须杜绝发生严重腐蚀的根源，把腐蚀控制在可以容许的水准以下。为此目的而发展起来了关于近代维护工程和科学管理的一门新学问，英国称之为经营管理学（Terotechnology）。例如UMIST的腐蚀与保护中心和这个大学的工程研究所一起，会同管理科学系、冶金系、物理系、机械工程系和数学系，设立了关于经营管理学的硕士学位。极受各工业部门的欢迎。学制为三年。专门开设了包括合理设计、正确选材、精心装配施工、因事制宜地采取综合性的防护技术、腐蚀的无损检验和连续自动的腐蚀监控以及有关的财政与经营等课程。它涉及到防止大型工业设施发生腐蚀的每一个环节，对复杂的并且往往处于各种不同的苛刻条件下的成套设备如何采取总体防护的问题。显然，在经营管理学中防护系统工程占有相当重要的地位。

防护工程学的成套技术将因不同的工程项目而迥然各异。这些，已经在石油化工、航空工程、能源工业等部门得到了普遍的重视和广泛的应用。

英国除着重进行腐蚀科学的上列一些方面的重点研究外，还在下列的一些方面开展大量的工作，并形成它们的特色。

(1) 腐蚀数据和检测方法的标准化。这在英国的国家物理研究所的工作中明显地表现出来。这个研究所在国内起着提供测量科学有关知识的国家中心的作用。在国际上作为英国的国家标准研究所参加有关活动。它不仅在力学和光学计量学、电科学、量子计量学、放射科学、化学标准、计算机科学、数学分析与计算、英国标准服务等方面，而且在与金属腐蚀与防护密切有关的材料科学方面，提供标准数据。近年来，NPL着重研究下列一些方面的工作，为各有关部门提供设计、操作和维护等方面的标准数据：

①在内燃机防冻液中金属材料腐蚀性能的传统试验方法，采用简单的浸泡试验法。由此得到的结果不能代表金属处在传热状态下的腐蚀行为。为了适应更高速度内燃机发展的需要，NPL正在测求钢铁和铝等金属在高热流作用下在水-乙二醇防冻液中的腐蚀与缓蚀剂保护的标准数据。为此，他们新的试验是在传热表面的最高温度为 120°C ，热流为 ≥ 50 瓦/厘米²，压力为 0.14MPa ($\sim 20\text{psi}$)下进行的。样品在传热面的温度和热流是由定点热电偶测得的诸点温度，用外推法求得。

②为中心供热系统研究并提供温度对钢在水中腐蚀的标准数据。过去的试验都是在硼硅酸盐玻璃容器中进行的。由此得到的结果表明：随着温度的升高，在敞开系统中，在 80°C 处出现一个钢样腐蚀失重的峰值。传统的观念认为：随着温度的升高，软钢与水中的氧的反应速度加快，因此开始时，腐蚀失重随着温度的升高而增加，而达到 80°C 后由于氧的溶解度的进一步降低，使软钢的腐蚀失重随温度的上升而下降，从而在 80°C 时出现了一个峰值。而NPL认为，随着温度的上升，溶液中的氧含量确实在不断下降，但是它的扩散系数却在上升，并且玻璃容器中 SiO_2 在水中的溶解量也在增加。在这些因素对腐蚀速度的影响尚未得到澄清以前，工程和设计上直接应用原来的数据是不合适的。为此，他们正分别用玻璃管、石英管和聚四氟乙烯管作容器，研究氧的分压、温度、 SiO_2 、 Cl^- 和pH等因素对软钢在蒸馏水中腐蚀的影响。已有的研究表明，在 70°C 以下，软钢在敞开系统中腐蚀失重随时间的增加情况，玻璃容器和石英容器的结果基本一致，而在 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 以后，在玻璃容器中软钢的腐蚀失重随时间的增长明显地降低，温度愈高，降低的程度愈大；而石英容器中软钢的腐蚀失重却继续增加，温度愈高，腐蚀失重增加愈大。在 90°C 不同容器的蒸馏水中 SiO_2 溶解量的分析结果表明，在八天内玻璃容器中的 $\text{SiO}_2\sim 10\text{ppm}$ ，而在石英容器中的 $\text{SiO}_2 < 2\text{ppm}$ 。经过试验以后的玻璃容器用热盐酸清洗而后再用蒸馏水仔细洗净后做重复试验。二十八天的重复试验结果表明，这时 SiO_2 的溶解量显著降低了。而在其中进行腐蚀试验时，所得的结果也与石英容器的结果相近了。为了进一步搞清 SiO_2 的影响问题，在聚四氟乙烯容器中进行了相同条件的试验。结果表明，在敞口的含氧蒸馏水中，一直到 90°C 为止，软钢在蒸馏水中的腐蚀速度随着温度的上升是不断增加的，在 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间并不出现腐蚀失重的峰值。这表明 SiO_2 对软钢在敞口容器的蒸馏水中的腐蚀起着缓蚀作用，而过去在玻璃容器中进行的试验歪曲了软钢在蒸馏水中的腐蚀行为随着温度的变化规律。上述其他因素的影响试验正在继续进行。

③随着核能和电力工业的发展，NPL目前在重点研究各种金属在各种腐蚀介质中从常温、常压到高温、高压的静态和动态条件下的腐蚀和电化学反应，为相应工业装置进行材料选择和确定合适的操作条件等。整个试验过程可以通过装置上的绿宝石窗进行照相、显微录像或用电视系统直接显示。