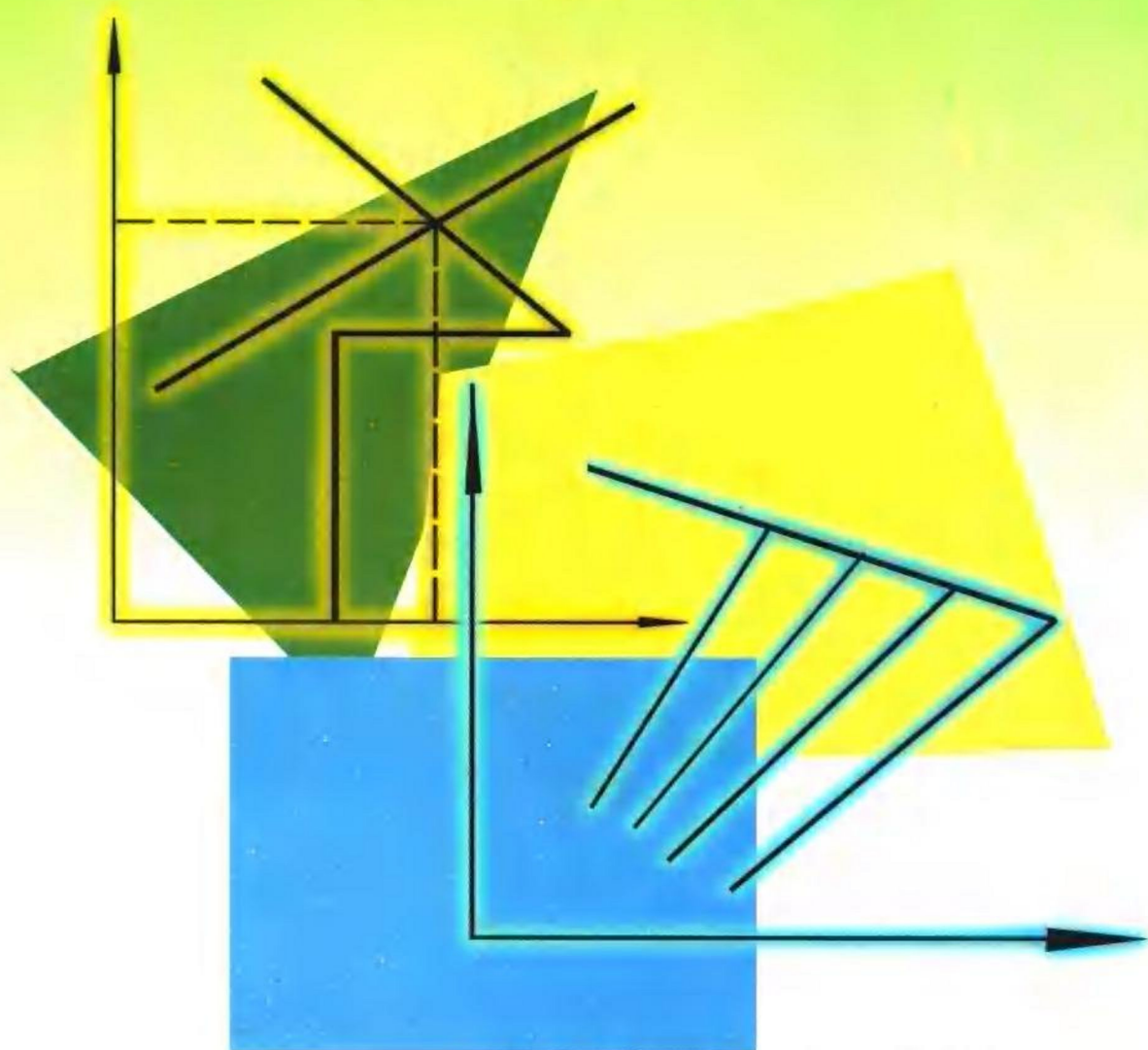


高等学校适用

# 金属腐蚀学导论

大连理工大学 梁成浩 主编



机械工业出版社

高等学校适用

# 金属腐蚀学导论

主编 梁成浩  
协编 董泉玉 李淑英  
主审 李铁藩

ND33/14



机械工业出版社

本书是作者根据多年的教学和科研经验编写的。书中以腐蚀电化学为重点,系统地介绍了金属腐蚀与防护的基本原理。全书共分十章,内容包括绪论、金属的高温氧化、电化学腐蚀热力学、电化学腐蚀反应的动力学、析氢腐蚀及吸氧腐蚀、金属的钝化、局部腐蚀、应力作用下的腐蚀、自然环境中的腐蚀与防护和工业介质中的腐蚀。作者参考了大量文献资料,对腐蚀科学及其应用的发展和最新成就进行了系统、深入的探讨和分析,内容叙述由浅入深,通俗易懂,便于自学。

本书可作为高等院校金属腐蚀与防护、化工机械、材料和机械工程专业的教材,也可供从事这方面工作的工程技术人员参考。

## 金属腐蚀学导论

大连理工大学 梁成浩 主编

\*

责任编辑:常燕宾 版式设计:霍永明

封面设计:方芬 责任校对:吴美英

责任印制:何全君

\*

机械工业出版社出版(北京市百万庄大街22号)

邮政编码:100037

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

北京京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本 787mm×1092mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·印张 10.75·字数 259千字

1999年5月第1版第1次印刷

印数 0 001—3 000 定价:17.00元

\*

ISBN 7-111-07013-5/TG·1269(课)

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

本社购书热线电话(010) 68993821 68326677-2527

## 前 言

“金属腐蚀学导论”是金属腐蚀与防护专业的一门必修课。主要反映现代金属腐蚀理论和现代腐蚀控制技术。

本书是根据“金属腐蚀学”教学大纲的要求，结合大连理工大学金属腐蚀与防护专业 20 多年来的教学和科研实际情况，在本科生所用“金属腐蚀学”讲义的基础上编写而成。意在编撰一本既能作为金属腐蚀与防护、化工机械、材料工程和机械工程专业的教材，又可作为从事上述领域的工程技术人员和科研、设计人员自学腐蚀与防护知识的参考书。

金属腐蚀学是一门综合性技术科学。腐蚀给人类带来了巨大的经济损失。根据工业发达国家的统计，因腐蚀造成的损失约占每年国民经济生产总值的 2%~4%，我国每年因腐蚀造成的经济损失达 200 亿元。腐蚀的危害性是严重的，研究腐蚀科学与防护技术是关系到保护资源、保护环境、节约能源、节省材料、发展生产、开发新技术等一系列重大的社会和经济问题。

我国最多的大学生是学习工程技术专业的，许多专业（譬如冶金、材料、机械、化工、化工机械、环境工程等专业）与材料的腐蚀有密切关系。因此，以工科大学电化学和金属学及热处理课程为基础，编写一本有关金属腐蚀学基础知识的教材，为工科大学生普及金属腐蚀学知识，推广现代的防护技术提供一些方便，同时这也适应于目前世界新技术革命和我国高等工科院校的教学改革发展形势。

本书主要介绍了金属腐蚀电化学原理、金属的高温氧化、电化学腐蚀热力学、电化学腐蚀反应动力学基础；并分别阐述了金属的局部腐蚀、自然环境与工业介质中的腐蚀的定义、特征、影响因素、机理和控制措施等。有关腐蚀实验评定和研究方法在“金属腐蚀测试技术”课程中另有介绍。

本书第一章、第二章、第七章、第八章以及附录由梁成浩编写，第三、四、五、六章由董泉玉编写，第九和十章由李淑英编写。全书由梁成浩主编。编写过程中得到火时中教授的关心和指导，得到本专业许多具有丰富教学经验的老师们热情帮助，并提出了宝贵的意见，在此谨向他们衷心致谢。本书承蒙李铁藩研究员认真审阅，并提出宝贵意见，特此致谢。

本书编者的水平有限，书中不足和错误在所难免，恳请读者批评指正。

编者于大连理工大学

1998 年 6 月

# 目 录

## 前言

第一章 绪论 .....	1
第一节 金属腐蚀的基本概念 .....	1
第二节 研究金属腐蚀的意义 .....	2
第三节 金属腐蚀的分类 .....	3
第四节 金属腐蚀程度的表示方法 .....	5
第二章 金属的高温氧化 .....	8
第一节 金属高温氧化的热力学 .....	8
第二节 金属高温氧化的动力学 .....	11
第三节 金属的氧化膜 .....	16
第四节 合金的氧化 .....	23
第三章 电化学腐蚀热力学 .....	30
第一节 腐蚀电池 .....	30
第二节 金属电化学腐蚀倾向的判断 .....	33
第三节 电位-pH图 .....	37
第四章 电化学腐蚀反应动力学 .....	42
第一节 极化现象与极化曲线 .....	42
第二节 腐蚀速度与极化的关系 .....	43
第三节 极化现象的分类 .....	44
第四节 腐蚀电池的混合电位 .....	45
第五节 活化极化控制下的腐蚀动力学 方程式 .....	48
第六节 浓差极化控制下的腐蚀动力学 方程式 .....	52
第七节 测定腐蚀速度的电化学方法 .....	55
第五章 析氢腐蚀与吸氧腐蚀 .....	60
第一节 电化学腐蚀中的阴极过程 .....	60
第二节 析氢腐蚀 .....	60
第三节 吸氧腐蚀 .....	66
第六章 金属的钝化 .....	72
第一节 引言 .....	72
第二节 金属的阳极钝化 .....	73
第三节 金属的自钝化 .....	75

第四节 钝化理论 .....	77
第七章 局部腐蚀 .....	81
第一节 小孔腐蚀 .....	82
第二节 缝隙腐蚀 .....	88
第三节 晶间腐蚀 .....	93
第四节 选择性腐蚀 .....	98
第五节 电偶腐蚀 .....	100
第八章 应力作用下的腐蚀 .....	105
第一节 应力腐蚀破裂 .....	105
第二节 氢损伤 .....	112
第三节 腐蚀疲劳 .....	119
第四节 磨损腐蚀 .....	123
第九章 自然环境中的腐蚀与 防护 .....	126
第一节 大气腐蚀与防护 .....	126
第二节 海水腐蚀与防护 .....	133
第三节 土壤腐蚀与防护 .....	138
第四节 微生物腐蚀 .....	144
第十章 工业介质中的腐蚀 .....	148
第一节 酸介质中的腐蚀 .....	148
第二节 碱介质中的腐蚀 .....	155
第三节 盐介质中的腐蚀 .....	156
第四节 工业水介质中的腐蚀 .....	157
附录 .....	162
附录 A 常用参比电极的电位值 .....	162
附录 B 腐蚀速率单位换算因子 .....	162
附录 C 常用金属的相对原子质量、 化合价和密度 .....	163
附录 D 几种常用的腐蚀介质 .....	163
附录 E 一些常用的去除金属上腐蚀 产物的溶液 .....	164
参考文献 .....	165

# 第一章 绪 论

## 第一节 金属腐蚀的基本概念

金属腐蚀与防护科学是研究金属材料在其周围环境作用下发生损坏以及如何阻止这种破坏的一门综合性科学。

金属材料在现代工农业生产中占有极其重要的地位。不仅在机械制造、交通运输、国防与科学技术等各个部门都需要大量金属材料,而且在人们日常生活用品中也离不开金属材料。金属材料不仅具有优良的使用性能(包括材料的物理、化学和力学性能),而且还具有良好的工艺性能(包括铸造性能、压力加工性能、焊接性能、热处理性能、切削加工性能)。由此可见,金属材料是现代最重要的工程材料。但随着使用时间的推移,金属材料制品都有一个可使用寿命,在使用过程中,金属将受到程度不同的直接和间接的损坏。通常将常见金属损坏的形式归纳为腐蚀、断裂和磨损。

腐蚀(Corrosion)的定义有着种种说法:①因材料与环境反应而引起的材料的破坏和变质;②除了单纯机械破坏以外的材料的一切破坏;③冶金的逆过程。

定义①是将腐蚀的定义扩大到所有材料。50年代以来,随着非金属材料的迅速发展和使用,所引起的非金属材料的破坏现象日益增多和严重。因此,将金属腐蚀与非金属腐蚀统一在一个定义之内。该定义可用于塑料、混凝土、橡胶、木材和涂料等的老化和损坏。

定义②用意在于区别单纯机械破坏,如机械断裂与应力腐蚀破裂、磨损和腐蚀。前者属机械破坏,后者属腐蚀破坏。

定义③是指在自然界金属通常以矿石形式存在,如多数铁矿石含有铁的氧化物。冶金过程则是将矿石中氧化物还原为金属并将金属精炼或合金化成为金属材料。当钢铁腐蚀时,生成铁锈,其主要成分是水合氧化铁。可见,钢铁的腐蚀过程就是将金属氧化为矿石或化合物,是冶炼的逆过程,即回到它的自然存在状态。实际上,金属和非金属腐蚀环境和条件以及腐蚀原理上具有很大的差异。故此,本教材只介绍金属腐蚀而不涉及非金属材料的腐蚀问题。

通常把金属腐蚀定义为:金属与周围环境介质之间发生化学和电化学作用而引起的变质和破坏。碳钢在大气中生锈,在海水中钢质船壳的锈蚀,在土壤中地下输油钢质管线的穿孔,热力发电站中锅炉的损坏以及轧钢过程中氧化铁皮的生成,金属机械和装置与强腐蚀性介质(酸、碱和盐)接触而导致损坏等等都是最常见的腐蚀现象。显而易见,金属要发生腐蚀需要外部环境,在金属表面或界面上发生化学或电化学多相反应,使金属转化为氧化(离子)状态。

断裂(Fracture)是指金属材料与构件受力超过其弹性、塑性极限而发生的损坏。譬如,机械断裂、脆性断裂、延性断裂等,它使构件丧失原有的机械功能而失效。

磨损(Wear)是指金属材料与其他物体相互作用,因机械摩擦而引起的磨耗。例如,发动机活塞的磨损,车轮与轨道之间的磨损。

金属腐蚀科学是一门内容非常广泛的综合性边缘科学，它不仅以金属学和物理化学作为基础，还涉及到材料学、电化学、力学、化学工程学、机械工程学、生物学、电学、微生物学和计算机学等学科。

总而言之，金属腐蚀与防护科学的主要研究目的在于：

(1) 通过研究金属材料在腐蚀性环境中，在其界面或表面上发生的化学和电化学反应，探索被腐蚀破坏的作用机理及普遍规律。不仅考察腐蚀过程热力学，而且要从腐蚀过程动力学方面研究腐蚀进行的速度及机理。

(2) 发展腐蚀控制技术及使用技术。基本理论研究是学科发展的基础，但是，腐蚀科学是一门工程应用科学，腐蚀研究的最终目的是为了腐蚀控制。因此，腐蚀学科的任务包括研究腐蚀过程和寻找有效的腐蚀控制方法。

(3) 研究和开发腐蚀测试和监控技术，制定腐蚀鉴定标准和实验方法。普及腐蚀科学知识，加强技术咨询，提供必要的教材和工具书是减少腐蚀损失的一项基本和长远的措施。

## 第二节 研究金属腐蚀的意义

金属腐蚀给国民经济带来巨大的经济损失。它使生产停顿、物质流失、耗损资源和能源，降低产品质量，污染环境，延误新技术的发展。据一些工业发达国家对金属腐蚀所造成的损失调查，这些结果是非常惊人的。譬如，美国 1975 年一年用于腐蚀与防护的费用高达 700 亿美元之多。单从汽车燃油系统一项的腐蚀统计，每年就花费 100 万美元，汽车散热器损失约 5200 万美元。诸如其他像化工系统、石油系统、海洋工程系统由于它的环境恶劣，预计其损失将会更大，我国目前虽然还缺乏全国性的统计数字，但据化学工业部门对 10 家化工厂的调查，由于腐蚀造成的经济损失约为当年生产总值的 3%~4%。

1984 年世界上主要工业发达国家的年腐蚀损失统计，列于表 1-1。

表 1-1 工业发达国家 1984 年腐蚀损失统计

国 别	腐蚀损失	占国民经济生产总值 (%)	国 别	腐蚀损失	占国民经济生产总值 (%)
美 国	750 亿美元	4	英 国	100 亿英镑	3.5
前苏联	147 亿卢布	2	法 国	1150 亿法郎	1.5
前联邦德国	300 亿马克	3	日 本	133~150 亿美元	1.3

腐蚀除造成巨大的经济损失之外，腐蚀事故还常常危及人身安全。近几十年来，腐蚀造成的灾难性事故屡见不鲜。譬如，1965 年美国有一输气管线因应力腐蚀而破损、造成瓦斯泄漏、爆炸，使 10 多人伤亡。又如 1985 年日本一架波音 747 客机，由于腐蚀疲劳而坠毁，造成 500 多人死亡。

不仅如此，由于腐蚀损耗大量金属，浪费了大量能源。据统计每年因腐蚀要损耗 10%~20% 的金属。若以我国 1986 年产粗钢 5000 万 t 为例，取下限按 10% 计算的话，一年就要浪费掉 500 万 t，加之生产 500 万 t 钢所需的人力物力，更是触目惊心。

另外，腐蚀引起的环境污染问题日益引起人们关注。腐蚀产生的各种工业废水、废渣和废气以及各种有害物质泄漏、排放到河流、海洋和大气中，破坏了生态平衡和危害人们健康。

同时，腐蚀还可能成为生产发展和科学进步的障碍。如法国的拉克气田 1951 年因设备  $H_2S$  的应力腐蚀开裂没有得到解决，推迟到 1957 年才全面开采。美国的阿波罗飞船由于  $N_2O_4$  的高压容器曾发生腐蚀开裂，经过研究加入  $\varphi_{Ni}$  为 0.6% 之后才得到解决，否则登月计划将推迟。

综上，腐蚀科学与防护技术和现代科学技术的发展有着极为密切的关系，对发展国民经济有着极为重要的意义。因此，必须十分重视腐蚀科学的研究工作。一方面要研究腐蚀发生的原因；另一方面还要认真研究防止腐蚀的措施，以提高设备的使用寿命，尽量将金属腐蚀控制在最低程度，为持续生产提供保证。

### 第三节 金属腐蚀的分类

由于金属腐蚀的领域广、机理比较复杂，其分类方法也是多样的。常见的金属腐蚀的分类有下列几种方法。

- (1) 按照腐蚀过程的历程分类。
- (2) 按照腐蚀的形式分类。
- (3) 按照腐蚀的环境分类。

#### 一、按腐蚀过程的历程分类

根据腐蚀过程的特点，可以将金属腐蚀分为化学、电化学和物理腐蚀等三类。

1. 化学腐蚀 (Chemical Corrosion) 系指金属表面与非电解质发生纯化学反应而引起的损坏。通常在一些干燥气体及非电解质溶液中进行。其反应历程的特点是金属表面的原子与非电解质中的氧化剂直接发生氧化还原反应而形成腐蚀产物。在腐蚀过程中，电子的传递是金属与氧化剂之间直接进行，故腐蚀时不产生电流。

2. 电化学腐蚀 (Electrochemical Corrosion) 是指金属表面与电解质溶液发生电化学反应而产生的破坏，反应过程中有电流产生。通常按电化学机理进行的腐蚀反应至少有一个阳极反应和阴极反应。并以流过金属内部的电子流和介质中的离子流构成回路。阳极反应是氧化过程，即金属失去电子而成为离子状态进入溶液；阴极反应是还原过程，即金属内的剩余电子在金属表面/溶液界面上被氧化剂吸收。电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀。金属在大气、海水、土壤及酸、碱、盐等介质中所发生的腐蚀皆属此类。

电化学作用也可以和机械、力学、生物作用共同导致金属的破坏。当金属同时受到电化学和拉应力作用时，将发生应力腐蚀破裂。当电化学和交变应力共同作用时，金属会发生腐蚀疲劳。若金属同时受到电化学和机械磨损的作用，则可发生磨损腐蚀。微生物的新陈代谢产物能为电化学腐蚀创造必要的条件，促进金属的腐蚀，称为微生物腐蚀。

3. 物理腐蚀 (Physical Corrosion) 是指金属由于单纯的物理溶解作用所引起的损坏。在液态金属中可发生物理腐蚀。这种腐蚀不是由化学或电化学反应，而是由物理溶解所致。例如用来盛放熔融锌的钢容器，由于铁被液态锌所溶解而损坏。

#### 二、按腐蚀的形式分类

根据腐蚀的形式，可将腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。图 1-1 中的破坏类型 1 和 2 属前者，3 至 9 属后者。

1. 全面腐蚀 (General Corrosion) 腐蚀分布在金属表面上，它可以是均匀的，也



可以是不均匀的。碳钢在强酸、强碱中发生的腐蚀属于均匀腐蚀。

2. 局部腐蚀 (Localized Corrosion) 局部腐蚀主要发生在金属表面某一区域, 而表面的其他部分则几乎未被破坏。

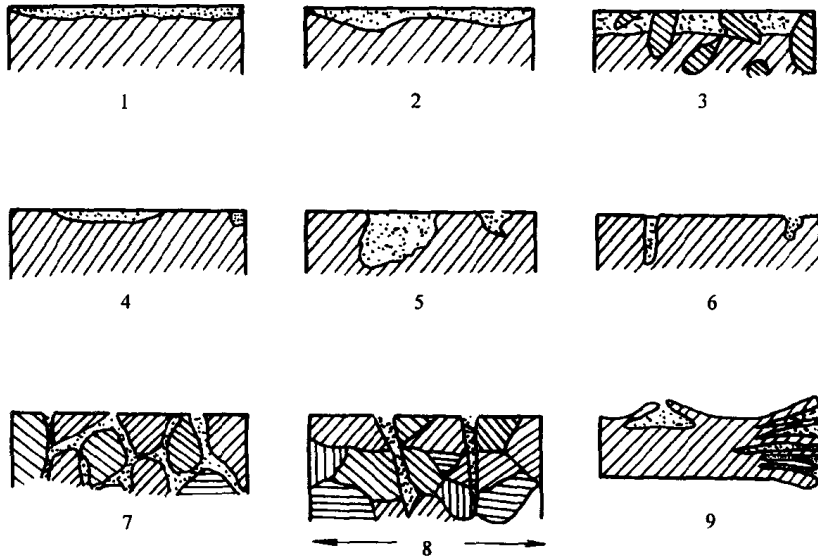


图 1-1 金属腐蚀破坏形式

1—均匀腐蚀 2—不均匀腐蚀 3—选择性腐蚀 4—斑状腐蚀 5—溃疡腐蚀  
6—小孔腐蚀 7—晶间腐蚀 8—穿晶腐蚀 9—表层下腐蚀

局部腐蚀有很多类型, 主要包括:

(1) 小孔腐蚀 (Pitting)。这种破坏主要集中在某些活性点上, 并向金属内部深处发展。通常其腐蚀深度大于其孔径。严重时可使设备穿孔。不锈钢和铝合金在含有氯离子的溶液中常呈现这种破坏形式。

(2) 缝隙腐蚀 (Crevice Corrosion)。金属在腐蚀性介质中其表面或因铆接、焊接、螺纹连接, 与非金属连接, 或因表面落有灰尘、砂粒、垢层、浮着沉积物等固体物质时, 由于接触面间的缝隙内存在电解质溶液而产生的腐蚀现象。缝隙腐蚀在各类电解液中都会发生。钝化金属如不锈钢、铝合金、钛等对缝隙腐蚀的敏感性最大。

(3) 电偶腐蚀 (Galvanic Corrosion)。凡具有不同电极电位的金属相互接触, 并在一定的介质中所发生的电化学腐蚀即属电偶腐蚀。例如热交换器中的不锈钢管和碳钢花板连接处, 碳钢在水中作为阳极而被加速腐蚀。

(4) 晶间腐蚀 (Intergranular Corrosion)。这种腐蚀首先在晶粒边界上发生, 并沿着晶界向纵深处发展。这时, 虽然从金属外观看不出有明显的变化, 但其力学性能却已大为降低了。通常晶间腐蚀出现于奥氏体、铁素体不锈钢和铝合金的构件。

(5) 应力腐蚀破裂 (Stress Corrosion Cracking)。金属在拉应力和腐蚀介质共同作用下, 使金属材料发生腐蚀性破裂。根据腐蚀介质性质和应力状态的不同, 在金相显微镜下, 显微裂纹呈穿晶、沿晶和或两者混合形式。应力腐蚀破裂是局部腐蚀中危害最大的, 因为它们发生后用肉眼在金属表面很不易察觉, 一般也没有预兆, 具有突然破坏的性质。

(6) 氢脆 (Hydrogen Embrittlement)。在某些介质中, 因腐蚀或其他原因而产生的氢原子可渗入金属内部, 使金属变脆, 并在应力的作用下发生脆裂。例如含硫化氢的油、气输送

管线及炼油厂设备常发生这种腐蚀。

(7) 腐蚀疲劳 (Corrosion Fatigue)。金属材料在交变应力和腐蚀介质共同作用下的一种腐蚀。

(8) 选择性腐蚀 (Selective Corrosion)。合金中的某一组分由于优先地溶解到电解质溶液中去, 从而造成另一组分富集于金属表面上。例如黄铜的脱锌现象即属于这类腐蚀。此外, 还有磨损腐蚀, 浓差腐蚀等也属于局部腐蚀之列。

### 三、按照腐蚀的环境分类

按照腐蚀的环境, 可将腐蚀分为干腐蚀 (Dry Corrosion) 和湿腐蚀 (Wet Corrosion) 两类。干腐蚀是指金属在干的环境中的腐蚀。例如金属在干燥气体中的腐蚀。湿腐蚀是指金属在湿的环境中的腐蚀。湿腐蚀又可分为:

#### 1. 自然环境下的腐蚀

- (1) 大气腐蚀 (Atmospheric Corrosion)。
- (2) 土壤腐蚀 (Soil Corrosion)。
- (3) 海水腐蚀 (Corrosion in Sea Water)。
- (4) 微生物腐蚀 (Microbial Corrosion)。

#### 2. 工业环境中的腐蚀

- (1) 酸、碱、盐介质的腐蚀。
- (2) 工业水中的腐蚀。

## 第四节 金属腐蚀程度的表示方法

金属腐蚀损坏后, 其质量<sup>⊖</sup>、尺寸、力学性能、加工性能、组织结构及电极过程等都会发生变化。金属腐蚀程度的大小, 根据腐蚀破坏形式的不同, 有着不同的评定方法。在全面腐蚀情况下通常采用质量指标、深度指标和电流指标, 并以平均腐蚀速度表示。

1. 失重法与增重法 该方法是把金属腐蚀后的质量变化换算成单位金属表面积与单位时间内的质量变化来表示。腐蚀程度大小可根据试样腐蚀前后质量大小的情况, 来选取失重或增重表示法。

$$v^- = (g_0 - g_1) / (S \cdot t)$$

式中  $v^-$ ——失重时的腐蚀速度 ( $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ );

$g_0$ ——试样的初始质量 (g);

$g_1$ ——试样腐蚀后的质量 (g);

$S$ ——试样的表面积 ( $\text{m}^2$ );

$t$ ——腐蚀的时间 (h)。

失重法使用于全面腐蚀, 并能较好地清除了试样表面的腐蚀产物时才可使用。

若腐蚀后的腐蚀产物牢固地附在试样表面或质量增加时, 可根据增重来计算。此时可用下式表示腐蚀速度:

$$v^+ = g_2 - g_0 / (S \cdot t)$$

⊖ 此处一般称为重量, 而非指品质。

式中  $v^+$ ——增重时的腐蚀速度 ( $g/(m^2 \cdot h)$ );

$g_0$ ——试样的初始质量 ( $g$ );

$g_2$ ——试样腐蚀后的质量 ( $g$ )。

2. 腐蚀深度法 该方法将试样因腐蚀而减小的量,以腐蚀深度来表示。工程实际中,构件腐蚀减薄或腐蚀深度的程度将直接影响着该部件的可使用寿命,因此更具有使用意义。

将失重损失换算为腐蚀深度的公式:

$$v_L = v^- \times 24 \times 365 / (1000 \times \rho) = v^- \times 8.76 / \rho$$

式中  $v_L$ ——以腐蚀深度表示的腐蚀速度 ( $mm/a$ );

$\rho$ ——金属密度 ( $g/cm^3$ )。

腐蚀的重量法<sup>⊖</sup>和深度法对于均匀的电化学腐蚀和化学腐蚀都可采用。除上述单位外,国外文献上还常用 mdd ( $mg/dm^2 \cdot d$ ), ipy (in/年) 和 mpy (mil/年)。这些单位之间可相互换算。表 1-2 列出了一些常用腐蚀速率单位的换算关系。

表 1-2 常用腐蚀速率单位的换算关系

腐蚀速度 采用单位	换 算 因 子				
	$g/(m^2 \cdot h)$	$mg/(dm^2 \cdot d)$	$mm/a$	$in/a(ipy)$	$mil/a(mpy)$
$g/m^2 \cdot h$	1	240	$8.76/\rho$	$0.3449/\rho$	$344.9/\rho$
$mg/(dm^2 \cdot d)$	0.004167	1	$0.0365/\rho$	$0.00137/\rho$	$1.437/\rho$
$mm/a$	$0.1142\rho$	$27.4\rho$	1	0.0394	39.4
$in/a(ipy)$	$2.899\rho$	$696\rho$	25.4	1	1000
$mil/a(mpy)$	$0.002899\rho$	$0.696\rho$	0.0254	0.001	1

根据金属全面腐蚀的材料耐蚀性,可分类为十级标准或三级标准(表 1-3 和表 1-4 所示)进行评价。

表 1-3 均匀腐蚀的十级标准

耐蚀性评定	耐蚀等级	腐蚀深度/ $(mm \cdot a^{-1})$	耐蚀性评定	耐蚀等级	腐蚀深度/ $(mm \cdot a^{-1})$
1 完全耐蚀	1	$<0.001$	4 尚耐蚀	6	0.1~0.5
2 很耐蚀	2	0.001~0.005		7	0.5~1.0
	3 耐蚀	3	0.005~0.01	5 欠耐蚀	8
4		0.01~0.05	9		5.0~10.0
5		0.05~0.1	6 不耐蚀	10	$>10.0$

3. 电流密度法 该方法是以电化学腐蚀过程的阳极电流密度 ( $A/cm^2$ ) 的大小来衡量金属腐蚀速度的程度。1mol 物质发生电化学反应时所需的电量为 1 个法拉第 (Faraday), 即  $96484 \approx 96500$  (C/mol)。假如电流强度为  $I$ , 通电时间为  $t$ , 则通过的电量为  $It$ 。从而可得出金属阳极溶解的质量  $\Delta W$  为:

表 1-4 均匀腐蚀的三级标准

耐蚀性评定	耐蚀等级	腐蚀深度/ $(mm \cdot a^{-1})$
耐 蚀	1	$<0.1$
可 用	2	0.1~1.0
不 可 用	3	$>1.0$

⊖ 此术语暂保留。

$$\Delta W = AIt/Fn$$

式中  $A$ ——金属的相对原子质量；

$n$ ——价数；

$F$ ——法拉第常数 ( $1F = 96500C/mol = 26.8A \cdot h$ )

对全面腐蚀而言，金属表面积可看作是阳极面积  $S$ ，从而得出腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}} = I/S$  ( $A/cm^2$ )。所以腐蚀速度  $v^-$  与腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  之间存在如下关系：

$$v^- = \Delta W/St = A \cdot i_{\text{corr}}/nF$$

若  $i_{\text{corr}}$  的单位取  $\mu A/cm^2$ ，金属密度  $\rho$  的单位取  $g/cm^3$  时，

$$v^- = 3.73 \times 10^{-4} \times A \cdot i_{\text{corr}}/n(g/(m^2 \cdot h))$$

或

$$i_{\text{corr}} = v^- n \times 26.8 \times 10^{-4}/A(A/cm^2)$$

因此，可用腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  表示金属的电化学腐蚀速度。可见，腐蚀速度与腐蚀电流密度成正比关系。

同理可得出，腐蚀深度与腐蚀电流密度的关系为：

$$v_L = \Delta W/\rho St = A \cdot i_{\text{corr}}/nF\rho$$

若  $i_{\text{corr}}$  单位取  $\mu A/cm^2$ ， $\rho$  的单位取  $g/cm^3$  时，

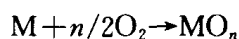
$$v_L = 3.27 \times 10^{-3} \times A \times i_{\text{corr}}/n\rho$$

值得指出的是，金属的腐蚀速度一般随时间而变化。因此，在实验时应确定腐蚀速度与时间的关系，尽可能选择测定稳定腐蚀速率的时间。

关于局部腐蚀的速度比较复杂，通常不能用上述方法表示，这将在以后章节中作以介绍。

## 第二章 金属的高温氧化

通常把金属从表面开始向金属化合物变化的现象称为金属的氧化。狭义的氧化是指金属和环境介质中的氧化合而生成金属氧化物。金属的氧化是金属腐蚀的形式之一，系属于化学腐蚀的范畴。它是现代腐蚀工程研究的重要领域之一。所谓的化学腐蚀是由于金属与介质发生化学反应引起的破坏。当然破坏的形式可以是化学变质，也可以是性能的降低或组织的破坏。它的特点之一是，当金属在与环境介质（如氧）相接触时其表面上生成腐蚀产物，可用下式表示：



所以金属的氧化首先是从气体分子吸附于金属表面开始的，这时气体离解为原子并被金属吸附（化学吸附或活性吸附）。被吸附的气体原子在金属晶体内可能发生扩散、吸附或溶解。金属与气体亲合力大的情况下，当气体在金属中的溶解量超过其溶解度时，将生成化合物。上述化合物包括氮化物、硫化物、卤化物、碳化物、氢氧化合物等化合物。由此可见，工程上的广义的氧化其反应产物不一定是狭义的氧化物。

通常介质可分为气体介质（包括氧化、卤化、硫化、碳化等高温氧化）和非电解质，其中以高温气体腐蚀最为重要，因为许多工程金属常处在高温条件下使用或加工，且损害性较大。而常温下的气体腐蚀一般危害性不大。

本章主要论述金属高温氧化的基本理论，金属的耐氧化性作用，并扼要地介绍合金的氧化。

### 第一节 金属高温氧化的热力学

#### 一、金属高温氧化的热力学可能性

热力学只研究金属发生氧化的可能性或倾向性以及反应进行的程度，这可从热力学的基本定律作出判断。由于氧化反应多数是在等温等压下进行，因此用系统的吉布斯自由能（Gibbs） $G$  的性质来考察金属氧化的倾向性。

由热力学可知，任何自发进行反应系统的吉布斯自由能变化值  $\Delta G$  必须降低。当  $\Delta G < 0$  时，过程自发进行。亦即，若系统没有外力作用，这一系统将转变到最低能量的状态。反之， $\Delta G > 0$  的过程是不可能发生的。金属高温氧化和腐蚀反应的行为实际上与此相同。因而，一般都应用在一定温度条件下系统的吉布斯自由能的变化值  $\Delta G$  作为金属高温氧化的热力学可能性判据。然而，从吉布斯自由能的变化是不可能预测反应速度的。这是两个不同的概念，不能相互混淆。

对于简单的高温氧化反应为：



若反应能自发地进行（即发生金属的高温氧化），则该体系吉布斯自由能变为负，即，

$$\Delta G = (G_{\text{产物}} - G_{\text{反应物}}) < 0 \quad (2-2)$$

而  $\Delta G$  应等于各参加相化学势的算术差。各相化学势为：

$$\begin{aligned}\mu_M &= \mu_M^\ominus + RT \ln a_M \\ \mu_{O_2} &= \mu_{O_2}^\ominus + RT \ln a_{O_2} \\ \mu_{MO_2} &= \mu_{MO_2}^\ominus + RT \ln a_{MO_2}\end{aligned}$$

考虑到  $\Delta G^\ominus = \mu_{MO_2}^\ominus - \mu_M^\ominus - \mu_{O_2}^\ominus$  为系统标准吉布斯自由能的变化,  $a_M$  和  $a_{O_2}$  分别为金属 M 和以及氧化物  $MO$  的活度, 从而可得:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln a_{MO_2} - RT \ln a_M - RT \ln a_{O_2} \quad (2-3)$$

假定各参加相之间不发生互溶, 根据热力学规定, 固相纯物质活度均为 1, 即  $a_M = 1$ ;  $a_{MO_2} = 1$ , 且气相中的氧的活度可用其分压  $p'_{O_2}$  表示。从而, 通过  $\Delta G^\ominus \sim \kappa_p$  之间的关系, 得到

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \kappa_p \quad (2-4)$$

则

$$\begin{aligned}\Delta G &= -RT \ln \kappa_p - RT \ln p'_{O_2} \\ &= -RT \ln 1/p_{O_2} + RT \ln 1/p_{O_2}\end{aligned} \quad (2-5)$$

该式称氧化反应的等温方程式。

式中  $\Delta G$ ——系统吉布斯自由能变化值 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$\Delta G^\ominus$ ——系统标准吉布斯自由能, ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );

$\kappa_p$ ——热力学平衡常数;

$R$ ——气体常数, 等于  $8.314 \text{JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$p_{O_2}$ ——给定温度下平衡时氧的压力;

$p'_{O_2}$ ——气相中的氧分压。

根据上述等温方程式可判断金属发生高温氧化反应的热力学的可能性。

(1) 当  $p'_{O_2} = p_{O_2}$  时,  $\Delta G = 0$ , 表示正向的氧化反应与逆向的氧化物分解反应均无推动力, 此时金属与氧化物均处于热力学的稳定平衡状态。

(2) 当  $p'_{O_2} > p_{O_2}$  时, 则  $\Delta G < 0$ , 即自发发生高温氧化反应。

(3) 当  $p'_{O_2} < p_{O_2}$  时, 即  $\Delta G > 0$ , 氧化物分解为金属和氧。

因此, 定义  $p'_{O_2} = p_{MO_2}$  称之为该金属氧化物的分解压。可见所谓分解压系指金属氧化反应:  $M + O_2 \rightarrow MO_2$  达到平衡时氧的分压。即温度给定时, 反应达到平衡时的分压一定。分解压的概念在实际中是有用途的。即可通过分解压与环境中的氧分压相比较, 由此可直接判断氧化反应是否可能发生。

譬如, 在通常的大气条件下, 氧分压可视为恒定值, 即  $p_{O_2} = 21.28 \text{kPa}$ 。因此, 金属的稳定性可通过下式判断:

(1) 当  $p_{MO_2} = 21.28 \text{kPa}$  时, 处于平衡态, 金属与氧化物均稳定。

(2) 当  $p_{MO_2} < 21.28 \text{kPa}$  时, 反应向生成氧化物方向进行。

(3) 当  $p_{MO_2} > 21.28 \text{kPa}$  时, 则反应向氧化物分解方向进行。

表 2-1 列出几种氧化物的分解压。即可通过分解压与环境中的氧分压相比较, 由此可直接判断氧化反应是否可能发生。

显然, 问题归结到如何求  $p_{MO_2}$ , 通常对于分解压值较大的氧化反应可直接通过实验测出; 对于该值非常小的, 则可通过热力学数据计算。由热力学得知,  $\Delta G^\ominus$  是指给定温度下,  $1 \text{mol}$  氧与金属反应生成金属氧化物的系统标准吉布斯自由能变化值。

表 2-1 几种氧化物的分解压 (1000 °C)

反 应 式	分 解 压/kPa	反 应 式	分 解 压/kPa
$\text{FeO}=\text{Fe}+1/2\text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-13}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3=2\text{Cr}+3/2\text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-20}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4=3\text{FeO}+1/2\text{O}_2$	$2.8 \times 10^{-11}$	$\text{Al}_2\text{O}_3=2\text{Al}+3/2\text{O}_2$	$1.3 \times 10^{-33}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3=2/3\text{FeO}+1/6\text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-4}$	$\text{MnO}=\text{Mn}+1/2\text{O}_2$	$1.1 \times 10^{-22}$
$\text{CoO}=\text{Co}+1/2\text{O}_2$	$1.6 \times 10^{-10}$	$\text{Mn}_3\text{O}_4=3\text{MnO}+1/2\text{O}_2$	$2.2 \times 10^{-4}$
$\text{Co}_3\text{O}_4=3\text{CoO}+1/2\text{O}_2$	$2.7 \times 10^2$	$\text{Mn}_2\text{O}_3=2/3\text{Mn}_3\text{O}_4+1/2\text{O}_2$	$1.3 \times 10^2$
$\text{NiO}=\text{Ni}+1/2\text{O}_2$	$1.7 \times 10^{-8}$	$\text{SiO}_2=\text{Si}+\text{O}_2$	$1.1 \times 10^{-26}$

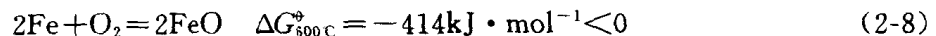
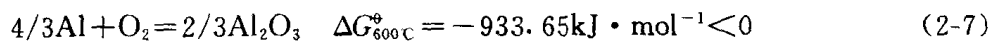
$$\Delta G^\circ = -RT \ln \kappa_p = -RT \ln / p_{\text{O}_2} = 19.15T \lg p_{\text{O}_2} \quad (2-6)$$

由上式可见,只要知道温度  $T$  时系统标准吉布斯自由能变化值,即可得到该温度下的金属氧化物的分解压,将其与大气相中的氧分压比较,可判断金属氧化反应式 (2-1) 的方向。

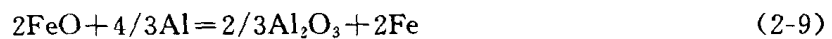
## 二、系统标准吉布斯自由能-温度图

正如上述,在研究金属高温氧化中,可以根据金属氧化物的系统标准吉布斯自由能  $\Delta G^\circ$  的变化判断氧化的可能性或反应的方向性。1944 年 Ellingham 编制了一些氧化物的  $\Delta G^\circ$ - $T$  图 (图 2-1)。不同温度下,各氧化物的  $\Delta G^\circ$  为纵坐标,温度为横坐标。由该图可以直接读出任何给定温度下,金属氧化反应的  $\Delta G^\circ$  值。 $\Delta G^\circ$  值愈负,则该金属的氧化物愈稳定。亦即金属还原夺氧能力愈强。在图 2-1 中,由直线之间的位置可定性地表明金属 (或类金属) 的氧化还原规律。关于金属的氧化次序或形成金属氧化物的稳定性是 Cu、Pb、Ni、Co、P、Fe、Cr、Mn、Si、Ti、Al、Mg、Ca 等依次增大。即后面的金属容易氧化或与氧的结合能力较强,下面的金属可还原上面的金属氧化物。换言之,从形成氧化物的观点来看,形成氧化物的直线位置越往下,该氧化性越稳定。从而可以判断金属氧化物在标准状态下的稳定性和一种金属还原另一种金属氧化物的可能性。

譬如,从上图中可得出,铝和铁金属在 600 °C 状态下氧化时的系统标准吉布斯自由能  $\Delta G^\circ$  为:



由上式反应可见,铝和铁在 600 °C 标准状态下均可氧化,而前者比后者的氧化倾向更大。将上述二式相减,可得:



$$\Delta G_{600}^\circ = -519\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

这表明,在氧化膜中 FeO 可被 Al 还原而生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。正如上述,位于  $\Delta G^\circ$ - $T$  图中下部的金属均可还原上部金属氧化物。由此可以说明,为什么 Cr、Al、Si 作为耐热钢的主要合金元素,而提高其热稳定性,其原因似可解释为,这些元素的氧化物位于  $\Delta G^\circ$ - $T$  图中 Fe 的氧化物的平衡线以下,故此在高温下具有较高的热稳定性。

在使用  $\Delta G^\circ$ - $T$  平衡图时必须注意,该平衡图只能用于平衡系统,不能使用于非平衡系统,且仅说明反应发生的可能性和倾向的大小,而不能说明反应和速度问题,后者是属于动力学范畴问题。另外,  $\Delta G^\circ$ - $T$  平衡图中所有凝聚相都是纯物质,不是溶液或固熔体。换言之,该

图原则上只用于无溶体参与的反应。尽管如此， $\Delta G^\ominus - T$  平衡图仍是很有用的，它能简捷地回答许多热力学上的问题。

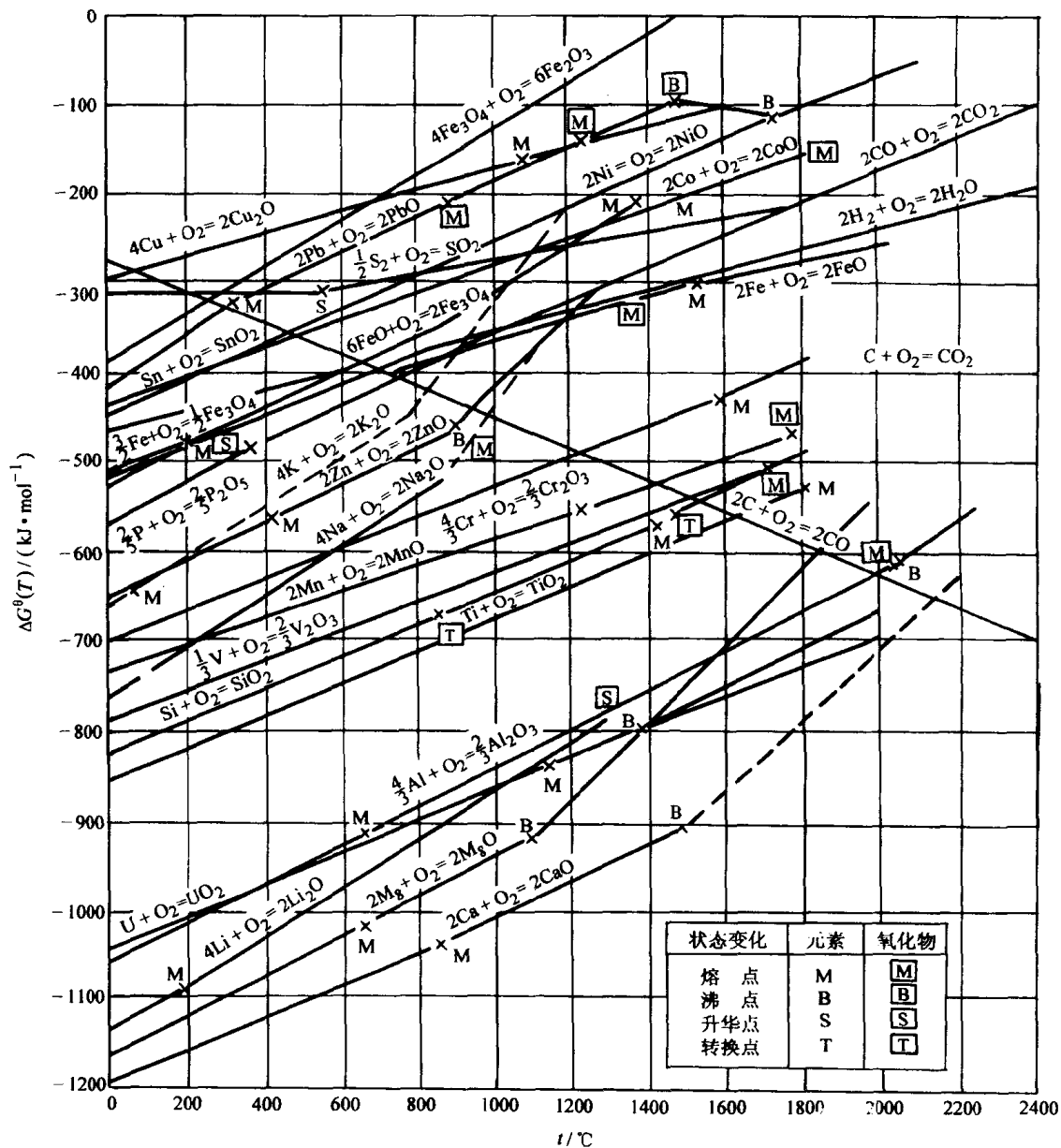


图 2-1 一些氧化物的  $\Delta G^\ominus - T$  图

## 第二节 金属高温氧化的动力学

### 一、金属高温氧化动力学

动力学主要研究氧化膜增长和速度规律，即考虑是按什么规律成长。从工程观点看金属高温氧化最重要的参数是它的反应速度。由于氧化反应产物一般都保留在金属表面，所以氧化速度通常以单位面积上质量变化  $\Delta W$  ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) 表示。膜厚与氧化质量增加可以用下式表示：



$$y = \Delta W M_{Ox} / M_{O_2} D \quad (2-10)$$

式中  $y$ ——膜厚；  
 $\Delta W$ ——单位面积上的氧化量增加；  
 $M_{Ox}$  及  $M_{O_2}$ ——分别为氧化物及氧的摩尔质量；  
 $D$ ——氧化物密度。

金属的氧化动力学规律取决于氧化温度和时间。不同的金属在不同条件下的氧化，有时可观察到不同的速度规律。研究表明，金属氧化动力学曲线大体遵循直线、抛物线、对数和立方规律。

1. 直线规律 金属氧化时，如果不能形成保护性氧化膜，或在反应中生成气相或液相产物而脱离金属表面，则氧化速率直接由形成氧化物的化学反应所决定，因而膜的成长速度恒定不变：

$$dy/d\tau = \kappa \quad (2-11)$$

式中  $y$ ——氧化膜厚度；  
 $\tau$ ——氧化时间；  
 $\kappa$ ——常数。

积分式 (2-11) 得：

$$y = \kappa\tau + C \quad (2-12)$$

式中  $C$ ——积分常数。

式 (2-12) 表明，氧化膜的厚度与时间成直线关系，积分常数取决于氧化起始瞬间膜厚，若是在纯净金属表面开始氧化，式中的  $C=0$ ，可得

$$y = \kappa\tau \quad (2-13)$$

为实验上的测量方便，常用增加质量表示：

$$\Delta m = \kappa_1\tau \quad (2-14)$$

或用腐蚀性气体的质量减少来表示：

$$\Delta V = \kappa_2\tau \quad (2-15)$$

实际上，碱金属，碱土金属的氧化膜厚度随着时间的增长，皆遵守直线关系，如图 2-2 镁在 503~575℃ 下氧化时遵循线性规律。可以设想，产生直线规律是由于膜没有任何保护性的结果，即氧化过程受纯粹化学反应活化能控制，氧化速度等于化学反应速度。

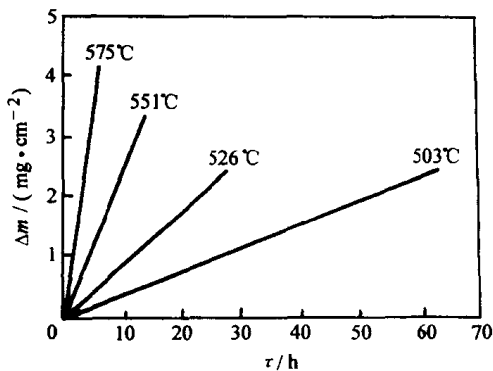


图 2-2 纯镁在各种温度下在氧气中的氧化

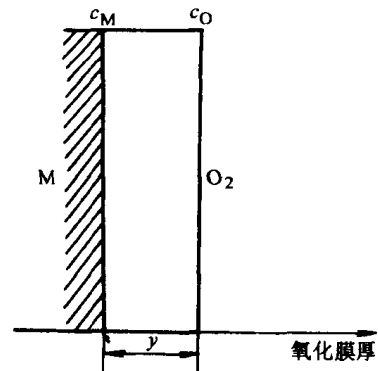


图 2-3 金属氧化膜增长示意图