

普通高等教育机电类规划教材

金属腐蚀与防护

太原机械学院 田永奎 编

机械工业出版社

NO21/35

普通高等教育机电类规划教材

金属腐蚀与防护

太原机械学院 田永奎 编

西北工业大学 秦熊浦 主审



机械工业出版社

前 言

本书是根据全国金属材料及热处理专业指导委员会1992年广州会议精神，在本人授课讲稿的基础上，以近年国内出版的文献为主要参考资料编写而成的。意在编撰一本既能作为材料工程非腐蚀防护专业的金属腐蚀与防护课程的教材，又可作为机械工程类有关专业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。

众所周知，金属材料至今仍是最重要的工程材料，而腐蚀是金属材料最主要的直接损坏和变质形式；如何把金属腐蚀造成的损失和危害减小到最低限度，始终是科学技术和国民经济领域中急待解决的重大课题。作为材料科学与工程的有关专业高校学生和从事金属制品设计、加工、使用、维修的科技工作者，了解腐蚀发生的原因和机理，掌握腐蚀过程的基本规律、影响因素和控制手段，运用金属腐蚀与防护的科学知识，预防、避免和处理相关的腐蚀问题，无疑是十分重要的。然而由于篇幅所限，内容讨论不能既全又细。鉴于上述原因，本书在取材内容上尽量广泛并联系实际，在起点和深度方面酌情控制，并具有以下两个特点：第一，充实和加强了防护方面的内容，特别是机械制造行业中应用最广的表面保护方面的内容。同类教材中，金属防护一章仅占总篇幅的10%左右，本书约达25%，并编写了有关电镀、铝及铝合金阳极氧化、耐蚀涂料三段选学内容，以便读者了解日常工作和生活中这些常见防腐抗蚀手段的机理和细节（选学内容以*表示）。在其它章节中也相机增加了有关防护的内容。第二，调整了某些章节的顺序。通常，同类教材都把防护一章排在最后，教学实践中颇感不便，学生对此亦有强烈反映，认为影响学习效果。为此经过认真考虑与商榷，将防护一章提前，安排在第三章。出于同样的考虑，第四章中将选择性腐蚀一节前移，便于沿晶腐蚀内容的讲解与理解。对于本书在这两方面的尝试，究竟效果如何，请各位同行及读者批评指教。

本书由田永奎编写，秦熊浦主审，编写过程中得到康沫狂教授、侯增寿教授、周铁城教授等学者的关心和指导，得到兄弟院校许多具有丰富的本课教学经验的老师的热情帮助，尤其是西北工业大学秦熊浦教授从拟定大纲、内容筛选到章节安排、全书审阅都提出了许多宝贵的意见，为本书的出版付出大量辛劳，在此谨向他们衷心致谢。

由于编者水平所限，书中不足和错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

目 录

前言

绪论 1

- 一、腐蚀科学及其发展 1
- 二、腐蚀科学在国民经济中的重要地位 1
- 三、金属腐蚀的分类 3
- 四、课程的目的和要求 4

第一章 化学腐蚀 6

第一节 金属氧化的热力学判据 6

- 一、金属氧化过程的自由能变化 7
- 二、金属氧化物的分解压 8

第二节 金属氧化膜及其性质 8

- 一、金属氧化膜的形成 9
- 二、金属氧化膜的保护作用 9
- 三、金属氧化物的半导体性质 10

第三节 金属氧化的机理 11

- 一、金属氧化的扩散模型 11
- 二、金属氧化的电化学模型 12

第四节 金属氧化动力学 12

- 一、氧化速度的表示法 12
- 二、金属氧化的动力学曲线 13

第五节 金属的高温腐蚀 15

- 一、高温气体腐蚀 15
- 二、液态金属中的高温腐蚀 17
- 三、熔盐腐蚀 18

思考题 18

第二章 电化学腐蚀的理论基础 19

第一节 电极与电极电位 19

- 一、双电层的建立 19
- 二、电极与电极电位 20
- 三、标准电位序和腐蚀电位序 23

第二节 金属-H₂O系的V-pH图 25

- 一、Fe-H₂O系的理论V-pH图的建立 25
- 二、V-pH图在腐蚀科学中的应用 27
- 三、理论V-pH图的局限性 29

第三节 腐蚀电池 29

- 一、腐蚀电池 29

- 二、腐蚀电池的分类 31

第四节 极化和去极化 33

- 一、极化作用 33
- 二、极化曲线 33
- 三、产生极化的原因 34
- 四、去极化作用 36
- 五、用外加电源法测定极化曲线 36

第五节 腐蚀极化图 33

- 一、腐蚀极化图 38
- 二、伊文思极化图及其应用 38
- 三、共轭体系的反应耦合 40

*第六节 极化方程 41

- 一、单电极反应的极化方程式 41
- 二、腐蚀金属电极的电化学极化方程 44

第七节 金属的钝化 46

- 一、活化-钝化金属的阳极极化曲线 46
- 二、影响金属钝化的因素 48
- 三、钝化理论 49

第八节 电化学腐蚀中的阴极过程 49

- 一、介质中常见的阴极去极化剂及还原反应 49
- 二、析氢腐蚀 50
- 三、吸氧腐蚀 52
- 四、阴阳极面积相对大小对腐蚀速度的影响 54

第九节 影响电化学腐蚀的因素 55

- 一、冶金因素对电化学腐蚀的影响 55
- 二、环境因素对电化学腐蚀的影响 57
- 三、其它因素 58

*第十节 金属腐蚀速度的电化学测试方法及计算机技术在腐蚀科学中的应用 59

- 一、塔菲尔直线外推法 59
- 二、线性极化法 60
- 三、弱极化区的极化测量法 60
- 四、计算机技术在腐蚀科学中的应用 63

思考题	64	三、全面腐蚀的危害和控制	117
第三章 金属防护原理	65	第二节 电偶腐蚀	117
第一节 防腐设计	65	一、电偶腐蚀形成机理	118
一、正确选材	65	二、影响因素	118
二、防腐结构设计	66	三、电偶腐蚀的控制	119
三、防腐强度设计	67	第三节 孔蚀和缝蚀	120
四、防腐工艺设计	68	一、孔蚀	120
五、正确选择防腐措施	69	二、缝蚀	123
第二节 改善腐蚀环境	69	三、孔蚀与缝蚀的比较	125
一、缓蚀剂及其分类	70	第四节 选择性腐蚀	125
二、缓蚀剂的缓蚀原理	71	一、黄铜脱锌	125
三、缓蚀剂的应用	73	二、灰铸铁石墨化腐蚀	126
第三节 电化学保护	74	第五节 沿晶腐蚀	126
一、阴极保护	74	一、沿晶腐蚀机理	127
二、阳极保护	77	二、影响因素及防止措施	128
三、两种电化学保护的比较	78	三、几种特殊形式的沿晶腐蚀	128
第四节 金属保护层	78	第六节 应力腐蚀断裂	129
一、电镀	79	一、应力腐蚀产生的条件	129
*二、电镀原理简介	82	二、应力腐蚀断裂的特征	129
三、化学镀	90	三、应力腐蚀机理	130
四、渗镀	91	四、影响因素及防止措施	130
五、喷镀	91	第七节 腐蚀疲劳	131
六、热浸镀	92	一、腐蚀疲劳的特点	131
七、包镀	93	二、影响因素	131
第五节 非金属保护层	93	三、腐蚀疲劳机理	132
一、转化膜保护层	93	四、防止措施	132
*二、铝及铝合金电化学氧化原理及工 艺简介	95	第八节 磨损腐蚀	132
三、涂料保护层	101	一、摩擦腐蚀	133
四、搪瓷保护层	103	二、湍流腐蚀	133
五、塑料保护层	103	三、空泡腐蚀	134
六、非金属衬层	103	思考题	134
*七、常用耐蚀涂料及其性质	103	第五章 自然环境中的金属腐蚀与防 护	135
第六节 表面处理技术的进展	110	第一节 大气腐蚀	135
一、前处理及转化膜处理	110	一、大气腐蚀分类	135
二、电镀技术的发展	111	二、大气腐蚀的机理	136
三、新型涂料的研制和应用	113	三、影响大气腐蚀的主要因素	137
思考题	115	四、防止大气腐蚀的措施	138
第四章 局部腐蚀及其防护	116	第二节 海水腐蚀	138
第一节 全面腐蚀	116	一、海水的腐蚀性及其海水腐蚀的特点	138
一、全面腐蚀的电化学过程特点	116	二、海水腐蚀的影响因素	139
二、全面腐蚀速度的表示	117	三、海水腐蚀的防护	140

第三节 土壤腐蚀	140	第二节 不锈钢与耐酸钢	149
一、土壤的腐蚀性	140	一、铬不锈钢的耐蚀性	149
二、土壤腐蚀的腐蚀电池及电极过程	141	二、铬镍不锈钢的耐蚀性	150
三、杂散电流腐蚀	142	三、耐酸钢	152
四、土壤腐蚀的控制	143	第三节 有色金属的耐蚀性	153
思考题	143	一、铝及铝合金	153
第六章 金属与合金的耐蚀性	144	二、镁及镁合金	155
第一节 铁碳合金的耐蚀性	144	三、铜及铜合金	156
一、铁的耐蚀性	144	四、钛及钛合金	157
二、碳钢的耐蚀性	145	思考题	159
三、低合金钢的耐蚀性	147	主要参考文献	160

绪 论

金属材料是现代最重要的工程材料，人类社会的文明和发展与金属材料的使用、发展与进步有着极为密切的关系。但是金属材料及其制品会受到各种不同形式的损坏，其中最重要、最常见的损坏形式就是断裂、磨损和腐蚀。

断裂是指金属受载超过其承载能力而发生的破断；磨损是由于机械摩擦作用而引起的逐渐损坏；而腐蚀是指金属与环境介质作用而导致的变质和破坏。实践表明：上述三种破坏形式往往互相交叉、互相渗透、互相促进，许多情况下，金属材料的破坏是由于二种、甚至三种破坏机制共同作用而造成的。

50年代以来，随着非金属材料的大力开发和广泛使用，非金属材料的失效、变质和损坏现象也日益引起人们的关注，腐蚀研究的领域已扩大到所有材料，从这个范畴上讲，腐蚀的定义可以表述为：由于材料与它所处环境介质之间发生作用而引起材料变质、破坏和性能恶化的现象。

本书只涉及金属材料的腐蚀而不讨论非金属的腐蚀问题。

一、腐蚀科学及其发展

腐蚀科学（包括腐蚀与防护）是一门融合了多门学科的边缘科学。它的理论与实践和金属学、化学、电化学、物理学、工程力学、表面科学、生物学等密切相关。主要包括两方面的研究内容：一是研究腐蚀过程的基本规律及作用机理；二是研究腐蚀控制技术及应用。早在人类开始使用金属材料的同时就开始了腐蚀控制技术的研究。古希腊、古罗马时代就有人提出用锡来防止铁的腐蚀。我国出土的秦始皇时代的青铜器有的至今毫无锈蚀，有的青铜兵器依然剑刃锋利。经分析，其表面有一层致密的黑色氧化层，有的表层甚至含铬量达2%。所有这些都说明在远古时代人类不仅开始研究金属腐蚀的现象，而且一直设法寻求腐蚀控制措施并且取得了许多成功的经验。18世纪以来，由于工业的迅速发展，科学技术水平的不断提高，为腐蚀科学的建立创造了条件。然而深入、系统地开展腐蚀研究是20世纪初才开始的，从此，一系列重要而杰出的研究成果为腐蚀科学奠定了理论基础，与此同时，相应地发展了一系列卓有成效的腐蚀控制技术，腐蚀科学才逐步地成为一门独立的学科。所以，近代工业和科学技术的发展促进了现代腐蚀科学理论的形成和发展；反之，如果没有腐蚀理论的进展和腐蚀控制技术的开发，许多重要工业不可能发展到如今的规模和水平。正因为这种互相依托、互相促进的密切关系，世界各国都十分重视这一学科及其发展动态。新中国成立后，我国政府就着手组织解决某些腐蚀问题，并相继取得一定的成就，国家科委于1960年确认腐蚀科学是一门独立的学科，并成立了学科组。1965年成立了中国腐蚀与防护学会筹备委员会，1979年正式成立了中国腐蚀与防护学会。从此我国的腐蚀科学研究进入了一个新阶段，腐蚀机理的研究、腐蚀规律的跟踪、新型耐蚀材料的研制、新的防护技术的研究与应用等方面都取得令世人瞩目的进展，与世界先进水平的差距正不断缩小。

二、腐蚀科学在国民经济中的重要地位

金属腐蚀问题遍及国民经济的各个领域，而且随着经济建设和科学技术的发展，腐蚀的

危害愈严重，对于国民经济发展的制约作用愈突出。使得腐蚀科学在国民经济中所处地位越来越重要。无数事实告诉人们，腐蚀所造成的破坏和危害是多方面的，它不仅造成巨大的经济损失，引发各种灾难性事故，而且耗费大量的、宝贵而有限的资源和能源，严重地污染了环境，在一定程度上威胁着人类的生存与发展。

1. 巨大的经济损失

金属腐蚀给国民经济造成的经济损失是十分惊人的，统计数字表明：由于金属腐蚀给国民经济带来的直接经济损失（包括更换被腐蚀的设备装置和构件，采用耐蚀材料，为防止腐蚀而进行材料保护等项目的费用）约达当年国民经济生产总值的1.5%~4.2%。表1为一些国家的统计结果。

表1 一些国家的年腐蚀损失调查结果①

国 别	年 份	年腐蚀损失 (亿美元)	占国民经济总产值 (%)	可避免的损失 (占总损失的 %)	资 料 来 源
澳大利亚	1973	3.5 (4.7亿澳元)			J. Inst. Austr. V.3 №.46 (1974)
前捷克斯洛伐克	1986	15 (15×10 ⁹ 克朗)			Защита Металлов, 859 (1986)
芬兰	1965	0.47~0.62			Kemian Teollisuus, №.14/15(1965)
前联邦德国	1968~1969	60 (90亿马克)	3	25	原西德化工仪器装备学会
印度	1986	48.2 (400亿卢比)		45	第十届国际金属腐蚀会议论文集, 1987
日本	1976	92 (2500亿日元)			防蚀技术, V.26 (1977)
瑞典	1986	50 (35亿瑞典克朗)		20	瑞典国际新闻公报, №.6 (1986)
英国	1968~1969	27.3 (13.65亿英镑)	3.5	23	英国工商部腐蚀委员会报告 (1971)
	1985	170 (100亿英镑)			曼彻斯特理工大学腐蚀与保护中心
美国	1975	700	4.2	15	美国标准局特别报告511-1 (1978)
	1986	1700			美国金属学会金属手册 V.13 (1987)
前苏联	1975	196~211 (130~140亿卢布)	2		Защита Металлов 1977
	1987	907~1059 (600~700亿卢布)			1988年中国科学院赴苏考察腐蚀报告

① 引自“化学通报”1992.6.

不难看出，腐蚀造成的经济损失十分巨大，更令人不安的是该损失增长势头极猛，超过了国民经济生产增长的速度，且腐蚀损失占国民经济总产值的比率将越来越大。应该强调的是，腐蚀所造成的间接经济损失远远大于其直接损失，例如更换一根由于腐蚀而损坏的电厂锅炉换热管仅需几百元，但换热管腐蚀穿孔引起爆炸导致设备损坏，人员伤亡，供电中断以致大批工厂停工，其间接经济损失简直难以统计，后果极为严重。

对于腐蚀损失，我国尚未进行过全面统计，据1981年对10家化工企业的选点调查表明：1980年这些企业由于腐蚀造成的经济损失约占其年总产值的3.9%，与许多国家的调查结果约大体相同。

2. 引发灾难性事故

金属腐蚀引发的灾难性事故严重威胁着人们的生命安全，破坏经济建设的顺利进行。虽然这方面尚无完整的统计数字，但腐蚀引起的灾难事故屡见不鲜，由于腐蚀造成油、气田爆炸、桥梁断裂、飞机坠毁、舰船沉没等恶性事故不胜枚举，损失极为惨重。例如1979年，我国某市液化石油气罐由于腐蚀爆炸起火，伤亡几十人，直接经济损失达630余万元。又如1985年8月12日一架日本波音747客机由于应力腐蚀而坠毁，一次事故死亡500余人。灾难性事故的发生，往往增加诸多社会不安定因素，引起社会恶性经济活动的连锁反应，干扰或冲击经济建设的正常进行。

3. 耗费大量的资源和能源

金属腐蚀还会造成资源和能源的巨大耗费，据估计全世界每年冶炼的金属中，约有1/3由于腐蚀而损坏，即使将其中的2/3回收重新冶炼，也有占总数10%以上的金属由于腐蚀而耗损，而回炉重炼又须耗费大量的能源、人力和财力。在不可再生的资源和能源日趋短缺的当今世界，这无疑又是一个令人痛心的严重问题。

4. 污染人类生存环境

在许多工业领域，由于管道、储罐等设施的腐蚀，造成许多易燃、易爆、有毒、有害物质的泄漏，这些物质即使不发生爆炸、起火等恶性事故，也会污染大气、土壤和水源，直接危害人类的健康。因此研究与解决金属腐蚀问题与防止污染、减轻公害、保证人类健康生存等密切相关。

此外，腐蚀还严重阻碍了科学技术的发展，影响新材料、新技术、新工艺的开发与应用。例如由于合成塔的腐蚀问题合成尿素新工艺被推迟了38年之久；而美国阿波罗登月飞船，只是在解决了 N_2O_4 的高压贮存容器的应力腐蚀问题之后，才得以升空，否则整个登月计划将被不定期搁置。所以腐蚀科学与现代科学技术的发展有着密切的联系，而现代科学技术的发展又是经济建设不断发展的基础和保证。

从以上各方面都不难看出，腐蚀科学在国民经济中占有极为重要的地位。国务院副总理邹家华曾亲笔题词“材料保护是利国益民的重要工作”，就是对这一重要地位的充分肯定。

三、金属腐蚀的分类

金属腐蚀是一个十分复杂的过程，由于材料、环境因素及受力状态的差异，金属腐蚀的形式和特征千差万别。因此存在多种腐蚀分类方法。常见的分类方法有：

(一) 按照腐蚀原理分类

按照腐蚀原理，腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。化学腐蚀指由于化学反应而发生的金属腐蚀，它服从于多相反应的化学动力学的基本规律；电化学腐蚀指由于电化学过程造成的金属腐蚀，它服从于电化学动力学的基本规律。

化学腐蚀机理和电化学腐蚀机理有着根本的区别，但有时却没有严格的界限，因为有些情况下，由化学腐蚀机理可能逐渐过渡到电化学腐蚀机理，而有时两种腐蚀机理共存于同一腐蚀进程中。

(二) 按照腐蚀形态分类

按照腐蚀形态可将腐蚀分为：

1. 全面腐蚀

全面腐蚀包括均匀的全面腐蚀和不均匀的全面腐蚀。

2. 局部腐蚀

局部腐蚀又可进一步分为电偶腐蚀（双金属接触腐蚀）、孔蚀（点蚀）、缝隙腐蚀、沿晶腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、磨损腐蚀等多种具体的腐蚀类别。

（三）按照腐蚀环境分类

1. 按照腐蚀环境的种类分类

可将腐蚀分为大气腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀、燃气腐蚀、微生物腐蚀、熔盐腐蚀、体内腐蚀等等。

2. 按照腐蚀环境的温度分类

可将腐蚀分为高温腐蚀和常温腐蚀。

3. 按照腐蚀环境的湿润程度分类

可将腐蚀分为干腐蚀和湿腐蚀。

通常情况下高温腐蚀和干腐蚀多为化学腐蚀，而常温腐蚀和湿腐蚀多为电化学腐蚀。

另外还有别种命名原则的，如按照阴极反应的类型命名的析氢腐蚀、吸氧腐蚀等。

（四）腐蚀的共同特性

不同的腐蚀有不同的特征和规律，应该采取不同的控制对策，但是不论何种腐蚀，都具有以下的共同特性。

（1）从热力学角度看，腐蚀是金属由介稳态向稳定态转变的自发过程。金属腐蚀的实质是广义氧化，在发生腐蚀的条件下，金属本身作为还原态是不稳定的，而腐蚀产物即金属的氧化态是稳定的。在腐蚀转变中，体系的吉布斯自由能变化 $\Delta G < 0$ ，就是说，腐蚀过程必然伴随着反应系统自由能的降低。

（2）除极个别的情况外（如金属在特种介质中的物理溶解），金属腐蚀过程都是化学、电化学过程，腐蚀产物通常都是化学、电化学反应的产物。其它方面的因素都是通过对化学、电化学过程的影响而改变腐蚀进程。因此掌握腐蚀过程中的化学、电化学变化规律对于研究腐蚀机理，掌握腐蚀规律，探讨腐蚀控制途径等都具有决定性的意义。

（3）腐蚀总是发生在与介质接触的金属表面，或者说总是从金属表面开始的。因此金属表面的性质、状态对腐蚀的发生、发展具有关键的作用。只要金属表面得到可靠的保护，金属的腐蚀就可以得到抑制。所以有人认为，腐蚀科学也是一门表面科学。

四、课程的目的和要求

金属材料的腐蚀问题几乎涉及各行各业，如何把腐蚀的危害及损失减小到最低限度，已经成为科学技术和国民经济领域中急待解决的重要问题。实践表明，不论哪个行业，只要有关工程技术人员能够掌握腐蚀的基本原理和防护方法，便可以因地制宜地解决许多腐蚀问题。作为材料科学与工程专业的有关高校学生，在今后的工作中不可避免地会遇到各类金属腐蚀的问题，因而在校期间学习金属腐蚀与防护的有关知识，了解腐蚀发生的原因和机理，掌握腐蚀过程的基本规律、影响因素及控制途径，就可以在工程设计、施工、技术管理和现场操作中消除各种腐蚀隐患，避免许多不必要的腐蚀损失。

本课程的目的就在于使学生掌握金属腐蚀的基本理论和规律，了解冶金因素、环境因素、

力学因素等对金属腐蚀的影响，培养学生针对具体条件正确选择金属材料及合理采取防腐措施的能力。

为此，要求通过本课程的学习应达到：

(1) 掌握金属腐蚀的有关理论，特别是关于电化学腐蚀的基础理论，并且应用这些理论分析、讨论金属腐蚀的现象和规律。

(2) 熟悉金属各种腐蚀的机理和特点，进而了解其影响因素和防护措施。

(3) 弄清常用防护方法的种类、特点和使用条件。

(4) 掌握常用金属材料的耐蚀性能及热处理对其耐蚀性能的影响。

希望在本课程的学习中能参考有关腐蚀科学的专业书籍和科技期刊，以便逐步掌握腐蚀科学的精华。

第一章 化学腐蚀

金属的化学腐蚀指金属与周围介质直接发生化学反应而引起的变质和损坏的现象。它是一种氧化-还原的纯化学变化过程，即腐蚀介质中的氧化剂直接同金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物，在腐蚀过程中，电子的传递是在金属与介质间直接进行的，因而没有腐蚀微电流产生。

最为常见的金属化学腐蚀是金属的狭义氧化。可以写作：



反应中金属作为还原剂，失去电子变为金属离子，氧作为氧化剂获得电子成为氧离子。本章的讨论即以狭义氧化为主。

总的看来，金属的化学腐蚀主要发生于下述四种介质中：

1. 金属在干燥气体中的腐蚀

一般认为，金属在相对湿度 $RH < 70\%$ 的大气条件下的腐蚀属于化学腐蚀。当然对于不同金属、不同大气成分而言，这个相对湿度界限有某些波动。通常这种腐蚀进行的速度很慢，造成的危害轻微。

2. 金属在高温气体中的腐蚀

这是危害最为严重的一类化学腐蚀，比如热加工过程中金属的氧化，钢铁材料的脱碳等。

3. 其它氧化剂引起的化学腐蚀

在腐蚀反应中夺取电子导致金属原子成为离子的物质不是氧而是硫、卤素原子或其它原子或原子团，这时反应产物不是氧化物而是硫化物、卤化物、氢氧化物或其它化合物。这种情况下，腐蚀速度和危害程度取决于金属及氧化剂的性质。

4. 金属在非电解质溶液中的腐蚀

金属在不含水、不电离的有机溶液中，与有机物或有机基团直接反应而受化学腐蚀，如Al在 CCl_4 、Mg和Ti在甲醇中的腐蚀。这类腐蚀往往比较轻微，研究也欠充分。但当其中混有水分及无机化合物时金属受蚀非常严重，如炼油设备的腐蚀，金相试样在硝酸酒精溶液中的腐蚀等。当然，这时腐蚀已属电化学腐蚀而不属于化学腐蚀了。

金属化学腐蚀特点如下：

(1) 化学腐蚀的环境介质是不导电、不电离的物质。

(2) 化学腐蚀是直接的纯化学反应的结果，电子得失在同一部位于同一瞬间完成，没有电流产生。

(3) 化学腐蚀与电位及电位变化无关，不能用电化学保护方法予以控制。

第一节 金属氧化的热力学判据

我们知道，除了极个别的金属以外，绝大多数金属在常态空气中都有与氧发生氧化生成

氧化物的自发倾向，金属氧化的热力学即讨论金属氧化是否自发进行和其自发进行的倾向问题。

一、金属氧化过程的自由能变化

化学热力学告诉我们，过程是否自发进行可以用体系吉布斯(Gibbs)自由能的变化 ΔG 来判断：当 $\Delta G < 0$ 时反应自发进行，当 $\Delta G > 0$ 时反应不能自发进行， ΔG 值越负，反应自发进行的倾向越大。当 $\Delta G = 0$ 时反应达到平衡。

对于式(1-1)表示的氧化反应

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{MO_n}}{a_M a_{O_2}^{n/2}} \quad (1-2)$$

而
$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{MO_n} - \Delta G^0_M - \frac{n}{2} \Delta G^0_{O_2} \quad (1-3)$$

式中 ΔG^0 ——物质标准生成自由能；

a ——活度。

对于稳定单质 $\Delta G^0_M = \Delta G^0_{O_2} = 0$ ；同样，对于固态物质 $a_M = a_{MO_n} = 1$ ；而 $a_{O_2} = p_{O_2}$ （体系氧分压）。

故
$$\Delta G = \Delta G^0 - \frac{n}{2} RT \ln p_{O_2} \quad (1-4)$$

表1-1列出一些氧化物的标准生成自由能。表中数据表明，几乎所有金属氧化物的标准生成自由能均为负值，即使在通常条件下($p_{O_2} = 0.21$)，氧化过程的自由能变化比 ΔG^0 稍正，但 ΔG 仍为负值。所以不难得出：

表1-1 一些氧化物形成的标准自由能变化 (ΔG^0)

氧化物	ΔG^0 (kcal/mol)	ΔG^0 (kJ/mol)
Ag ₂ O	-5.1	-21.3
Cu ₂ O	-69.2	-289.2
PbO	-90	-376.2
NiO	-162.8	-430
FeO	-109.2*	-455.6
ZnO	-152.4	-631
Cr ₂ O ₃	-157.8*	-660
SiO ₂	-197.1	-824
Al ₂ O ₃	-252	-1060
MgO	-273	-1140

注：带*号的数据为500 K温度下测得的，其余数据为300 K温度下测得的。

(1) 在常态大气条件下，绝大多数金属材料都有自发氧化的倾向，即金属氧化物是稳定的，而金属本身是不稳定的。

(2) 在常态下，氧化反应的 ΔG 随着温度升高有由负向正变化的趋势，即金属自发氧化的趋势随温度上升而减小。这一点与人们直观感觉恰恰相反。然而这正是金属冶炼要在高温下进行的热力学依据（见式(1-4)）。

二、金属氧化物的分解压

金属氧化反应 $2M + O_2 \rightleftharpoons 2MO$ 达到平衡时，体系中氧气的分压称为金属氧化物的氧分压。记作 p'_{O_2} 。由质量作用定理知，反应平衡常数

$$K = \frac{a_{MO}^2}{a_M p'_{O_2}} = \frac{1}{p'_{O_2}} \quad (1-5)$$

而标准生成自由能

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{1}{p'_{O_2}} \quad (1-6)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln p_{O_2} = -RT \ln \frac{p_{O_2}}{p'_{O_2}} \quad (1-7)$$

显然体系氧分压高于氧化物分解压， $\Delta G < 0$ ，金属氧化自发进行；反之， $p_{O_2} < p'_{O_2}$ ， $\Delta G > 0$ ，金属为稳定态，金属氧化物自发分解，氧化反应不能自发进行。

一些金属氧化物在不同温度的分解压列于表1-2。表中数据表明：

表1-2 几种金属氧化物在不同温度下的分解压

温度 (K)	金属氧化物按下式分解时的分解压力 ($\times 101.325 \text{ kPa}$)					
	$2Ag_2O \rightleftharpoons + O_2$	$2Cu_2O \rightleftharpoons 4Cu + O_2$	$2Pb \rightleftharpoons 2Pb + O_2$	$2NiO \rightleftharpoons 2Ni + O_2$	$2ZnO \rightleftharpoons 2Zn + O_2$	$2FeO \rightleftharpoons 2Fe + O_2$
300	8.4×10^{-5}					
400	6.9×10^{-1}					
500	24.9×10	0.56×10^{-30}	3.1×10^{-38}	1.8×10^{-48}	1.3×10^{-68}	
600	360.0	8.0×10^{-24}	9.4×10^{-31}	1.3×10^{-37}	4.6×10^{-58}	5.1×10^{-42}
800		3.7×10^{-10}	2.3×10^{-21}	1.7×10^{-28}	2.4×10^{-40}	9.1×10^{-30}
1000		1.5×10^{-11}	1.1×10^{-15}	8.4×10^{-20}	7.1×10^{-31}	2.0×10^{-22}
1200		2.0×10^{-8}	7.0×10^{-12}	2.6×10^{-15}	1.5×10^{-24}	1.6×10^{-19}
1400		3.6×10^{-6}	3.8×10^{-9}	4.4×10^{-12}	5.4×10^{-20}	5.9×10^{-14}
1600		1.8×10^{-4}	4.4×10^{-7}	1.2×10^{-9}	1.4×10^{-18}	2.8×10^{-11}
1800		3.8×10^{-3}	1.8×10^{-5}	9.6×10^{-8}	6.8×10^{-14}	3.3×10^{-9}
2000		4.4×10^{-1}	3.7×10^{-4}	9.3×10^{-6}	9.5×10^{-12}	1.6×10^{-7}

(1) 常温下绝大多数金属氧化物的分解压远小于大气中的氧分压，即在此状态下金属都有自发氧化的趋势。

(2) 随着温度升高，金属氧化物的分解压增大，金属自发氧化的热力学趋势减小。

(3) 调节、控制体系氧分压能够影响乃至改变金属的自发氧化热力学倾向。真空热处理、可控气氛热处理就是根据这一原理实施的。

对于金属热力学的讨论，仅指出金属氧化的趋势而未涉及氧化速度的问题。实际上，金属表面往往被氧化膜覆盖，这层氧化膜的性质对金属氧化速度具有决定性的影响，所以不能简单地认为金属氧化的热力学倾向越大，其氧化速度就越快。

第二节 金属氧化膜及其性质

金属的氧化过程是一个复杂的物理-化学过程，包括氧在金属表面的物理吸附、化学吸

附、氧化物生核、长大、形成连续氧化膜及氧化膜增厚等环节。

一、金属氧化膜的形成

由于金属表面具有较高的能量（表面能），因而可以自动吸附来自环境介质或其内部的其它分子和原子。氧的吸附最初是氧分子在裸露金属表面上的物理吸附，这种作用形成一种松散的结合，其吸附热小于 25kJ/mol ，接着氧分子解离，变成紧密结合的化学吸附，吸附热可以达到 209kJ/mol 以上，接近于发生化学反应的水平。金属表面点阵缺陷的露头处具有更大的吸附能力，促使氧化物首先于此生核、不断长大直至完全覆盖金属表面，形成完整的氧化膜。

研究表明：提高氧的浓度会大幅度增加氧化物的生核速度；适当提高温度，不仅提高氧化物的生核率，而且提高氧化物核心的长大速度，加速生成连续氧化膜的进程。

金属氧化速度实质上就是金属与膜外的氧继续作用，且氧化膜不断增厚的速度。

二、金属氧化膜的保护作用

金属表面上的氧化膜在一定程度上阻滞了金属与介质的直接接触和物质传递，减慢了金属继续氧化的速度，因而具有一定的保护作用。当然这种保护作用的大小受制于多种因素。

（一）金属氧化膜具有保护作用的条件

金属氧化膜要具有良好的保护作用，需同时满足以下条件。

（1）金属氧化膜应当是致密的、完整的，能有效隔离金属与介质中的氧接触。

（2）金属氧化物本身是稳定的、难熔的、不挥发的，且不易与介质作用而破坏。

（3）氧化物与基体结合良好，有相近的热胀系数，不会自行或受外界作用而剥离脱落。

（4）氧化物有足够的强度、塑性，足以经受一定的应力、应变、摩擦作用。

（二）金属氧化膜完整的必要条件

研究表明：金属氧化物的体积必须大于形成氧化物消耗掉的金属的体积，才有可能形成完整的金属氧化膜。此必要条件称作庇林-贝德沃斯（Pilling-Bedworth）原理，简称PB原理。意为金属氧化必须是体积胀大的过程才有可能形成完整的氧化膜。

若金属摩尔质量为 m ，密度为 ρ ，则金属摩尔体积 $V_M = \frac{m}{\rho}$ ；又金属氧化物摩尔质量为 M ，一个氧化物分子中有 Z 个金属原子，密度为 D ，那么一摩尔金属生成的氧化物体积 $V_{MO} = \frac{M}{ZD}$ ，根据PB原理， $\frac{M}{ZD} > \frac{m}{\rho}$ ，即PB原理的表达式为

$$\frac{M\rho}{ZmD} > 1 \quad (1-8)$$

比值 $\frac{M\rho}{ZmD}$ 称为PB比，常以 φ 示之。

应该指出：

（1）PB比大于1是氧化膜完整的必要条件，也是氧化膜具有保护作用的必要条件，而非充分条件。有的金属 φ 值大于1，但氧化膜并不完整，如 $\text{Mo}-\text{MoO}_3$ 的PB比为3.3，但高温下 MoO_3 易挥发，不可能形成完整的氧化膜，更有甚者，在含钼较高的钢中还会由于 MoO_3 的挥发，破坏其它的氧化物膜；又如 $\text{V}-\text{V}_2\text{O}_5$ 的 φ 值达3.19，但熔点约为 635°C ，若与其它物

质相混，会在更低温度熔化，所有这些，不仅丧失自身的保护性，还可能导致所谓的灾难性氧化。

(2) PB比不能定量反映氧化膜保护性能的优劣，不能认为PB比越大，氧化膜的保护性能就越好；反之，当φ值过大，形成氧化物时体积膨胀量太大，氧化物φ内应力也就越大，若超过膜本身的强度，膜就会破裂、鼓泡、剥离、脱落。如WO₃，φ值达3.59，且本身较脆，极易受力破损，所以保护性不良。一般认为，φ值在1~3范围内，氧化膜有较好的保护性。

表1-3 某些金属氧化膜的PB比

金属氧化膜	φ	金属氧化膜	φ	金属氧化膜	φ	金属氧化膜	φ
MoO ₃	3.4	Co ₃ O ₄	1.99	NiO	1.52	MgO	0.99
WO ₃	3.4	TiO ₂	1.95	ZrO ₂	1.51	BeO	0.74
V ₂ O ₅	3.18	MnO	1.79	PbO ₂	1.40	CaO	0.65
Nb ₂ O ₅	2.68	FeO	1.77	SnO ₂	1.32	SrO	0.65
Sb ₂ O ₃	2.35	Cu ₂ O	1.68	ThO ₂	1.32	Na ₂ O	0.58
Ta ₂ O ₅	2.33	ZnO	1.62	HgO	1.31	Li ₂ O	0.57
Bi ₂ O ₃	2.27	PdO	1.60	Al ₂ O ₃	1.28	Cs ₂ O	0.46
SiO ₂	2.27	BeO	1.59	CdO	1.21	K ₂ O	0.45
Cr ₂ O ₃	1.99	Ag ₂ O	1.59	Ce ₂ O ₃	1.16	RbO	0.45

三、金属氧化物的半导体性质

绝大多数金属氧化物由离子-金属混合键组成。其电导率在室温下在10⁻¹⁰~10¹/Ω·cm之间，属于半导体。按照瓦格纳(Wagner)提出的氧化物半导体的导电模型，半导体的组分并不严格符合化学计量比，其晶体结构中存在稳定的过量阳离子或阴离子，据此可将金属氧化物分成两类。

(一) N型(金属离子过量型)氧化物

如ZnO、Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、MnO₂等由于各种原因使得金属氧化物中金属离子过剩，例如ZnO按化学当量，Zn²⁺:O²⁻=1:1，实际上比值达到1.005:1，过剩的金属阳离子处于氧化物晶格的间隙位置，称为间隙离子，电中性靠等量的间隙电子来维持。其导电靠间隙离子、间隙电子的定向运动实现，其结构示于图1-1 a。

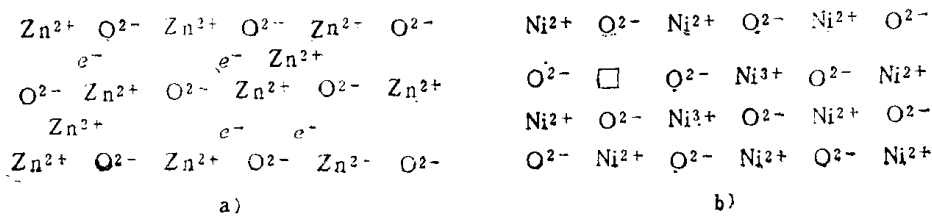


图1-1 两种半导体晶体结构模型

a) N型氧化物 b) P型氧化物

(二) P型(金属离子不足型)氧化物

这类氧化物包括NiO、FeO、Cr₂O₃、CoO、Cu₂O等，其点阵中少数结点未被金属离子所占据而成为“阳离子空穴”，如NiO按化学当量Ni²⁺:O²⁻=1:1，实际仅为0.997:1，其电中性靠形成高价阳离子维持，这些高价阳离子称为“电子空穴”，半导体的导电靠阳离子空穴、

电子空穴的移动来实现。其晶体结构示于图1-1 b。

(三) 哈菲 (Hauff) 原子价规律

金属氧化物的半导体性质对于通过合金化改变金属抗氧化性能有直接的影响, 哈菲总结了这一影响, 提出哈菲原子价规律。

(1) 对于N型氧化物, 如果加入少量更高原子价的合金元素, 比如Zn中加入Al, 某些点阵结点的 Zn^{2+} 为 Al^{3+} 所取代, 为了维持电中性, 间隙离子的数量减少, 移动势头减弱, Zn^{2+} 的扩散速度降低, 金属的氧化速度变慢。反之, 若加入较低价的合金元素, 如Zn中加Li, 间隙 Zn^{2+} 数量增多, 扩散速度增大, 金属氧化速度加快。

(2) 对于P型氧化物, 如Ni中加入Cr, 为了维持电荷平衡, 在NiO点阵中将出现更多的阳离子空穴和电子空穴, Ni^{2+} 和它们的换位更为便利, 促使金属更快氧化。相反, 若加入Li, NiO中阳离子空穴和电子空穴相应减少, Ni^{2+} 扩散速度减小, 氧化速度减慢。

应当说明, 合金化后金属的氧化速度往往是多种因素共同影响的结果, 并不仅受哈菲原子价单一规律的支配。如镍中加铬, 按原子价规律将降低抗氧化性, 但含铬达10%以上却显示出优异的抗氧化性, 主要是因为形成尖晶石型复合氧化物, 离子移动激活能剧增, 扩散系数锐减的结果。此外如选择性氧化时, 原子半径及沿晶扩散等都会影响氧化过程。

第三节 金属氧化的机理

金属氧化初期生成的氧化膜很薄, 不足以把金属与介质完全隔离, 金属原子和氧原子通过双向扩散在膜中相遇使膜逐渐增厚, 如图1-2所示。这种过程要进行到氧化膜足以阻止金属原子和氧原子的扩散为止。这时氧化膜的继续增厚就受到膜本身的制约。

氧化膜内金属的继续氧化也是一个复杂的过程, 曾提出多种模型予以解释, 其中最重要的是金属氧化的扩散模型和金属氧化的电化学模型。

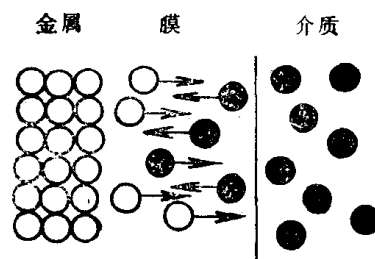


图1-2 金属与介质的原子通过膜进行双向扩散的示意图

一、金属氧化的扩散模型

研究表明: 金属氧化膜层就是金属离子、氧离子和电子的扩散层, 由于离子扩散比电子扩散慢得多, 氧化膜的增厚速度受离子扩散速度控制, 而金属离子和氧离子通过氧化膜的扩散有三种不同方式, 这种模式称为金属氧化的扩散模型。

(一) 双向扩散

金属离子和氧离子同时向相反方向扩散, 相遇于膜内某处, 使膜在该处成长。见图1-3 a。

(二) 氧离子向内扩散

氧离子通过氧化膜向内扩散, 在金属-膜界面处与金属相遇, 膜在内侧继续成长。如图1-3 b所示。

(三) 金属离子向外扩散

金属离子通过氧化膜向外扩散, 在膜-气体界面处与氧相遇, 膜在外侧继续成长。如图1-3 c所示。