

现代腐蚀科学和防蚀技术全书

材料腐蚀学原理

肖纪美 曹楚南 编著



化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

中国腐蚀与防护学会 组织编写
现代腐蚀科学和防蚀技术全书

材料腐蚀学原理

肖纪美 曹楚南 编著

防腐蚀表面工程技术

李金桂 吴再思 主编

材料的耐蚀性和腐蚀数据

黄建中 左 禹 主编

腐蚀实验、检测和监控

宋师哲 林昌健 主编

电化学保护和缓蚀剂应用技术

吴荫顺 郑家桑 主编

腐蚀科学技术的工业应用和失效案例

柯 伟 杨 武 主编

ISBN 7-5025-3962-X



9 787502 539627 >

ISBN 7-5025-3962-X/TQ · 1562 定价：39.00元

7B30
9028

现代腐蚀科学和防蚀技术全书

材料腐蚀学原理

肖纪美 曹楚南 编著

化学工业出版社

工业装备与信息工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

材料腐蚀学原理/肖纪美, 曹楚南编著. —北京: 化学工业出版社, 2002.9
(现代腐蚀科学和防蚀技术全书)
ISBN 7-5025-3962-X

I. 材… II. ①肖…②曹… III. ①工程材料-腐蚀-原理
②工程材料-防蚀 IV. TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 051055 号

现代腐蚀科学和防蚀技术全书

材料腐蚀学原理

肖纪美 曹楚南 编著

责任编辑: 段志兵

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 18½ 字数 451 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3962-X/TQ·1562

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

现代腐蚀科学和防蚀技术全书

编辑委员会

顾问	师昌绪	闵恩泽	徐滨士			
	汪家鼎	徐 僊	欧阳世翕			
主任委员	肖纪美					
副主任委员	曹楚南	柯 伟	陈逢阳			
委 员	(按姓氏笔画序)					
	左 禹	吴再思	吴荫顺	宋师哲	李金桂	
	杨 武	肖纪美	陈志良	陈逢阳	林昌健	
	郑家桢	柯 伟	曹楚南	黄建中		
编辑组	吴荫顺	张小红	段志兵			

序

21 世纪之初,在全世界范围内,已大步地从“传统”的农业社会文明迈入“现代”工业社会文明;少数国家已在考虑“工业后”社会的文明,“可持续发展”已逐渐成为不少国家,包括中国的基本发展战略。

在这种大形势下,材料,从生产到消费,都必须考虑在可持续发展战略指引下工作,因而材料的腐蚀科学和防蚀技术逐渐更为人们重视。金属材料的腐蚀所导致的经济损失,约占国民生产总值(GNP)的4%;减小材料的腐蚀,不仅可减小这种经济损失,并且可减少环境污染,节约资源和能源。

为了尝试总结并融合当前最新的腐蚀科学理论和防蚀技术的成就,展望本世纪高新技术的要求,中国腐蚀与防护学会和化学工业出版社共同组织了这套《现代腐蚀科学和防蚀技术全书》。这套书也是上世纪出版的《腐蚀与防护全书》的新版本,旨在用新的形式反映新时期腐蚀与防护的发展水平。希望这套书能直接而高效地为我国的经济建设和国防建设服务。

这套丛书包括材料腐蚀学原理,防腐蚀工程技术,腐蚀试验、检测和监控,腐蚀科技的工业应用,共6册。从内容、组织和编写,尽可能做到雅俗共赏。希望科研院所、高等院校、工矿企业中对腐蚀科学和防蚀技术有兴趣的广大读者,从阅读中受益。

敬请读者及有关专家指正。

北京科技大学 肖纪美

2002 年 6 月

前 言

英国的艾文思 (Evans)、霍尔 (Hoar), 美国的尤里格 (Uhlig)、冯坦纳 (Fontana), 法国的腊孔母贝 (Lacombe), 比利时的坡白 (Pourbaix), 前苏联的托马晓夫等, 终身从事腐蚀和防护科技的科研和教学, 奠定了这个学术领域的坚实基础, 成绩显著, 专著不少, 有些已有中译本, 可供参考。

本书著者在长期从事材料学 (肖纪美) 和电化学 (曹楚南) 科研和教学的基础上, 积极筹备和参加中国腐蚀与防护学会活动二十余年, 并先后担任学会理事长, 受邀撰著此书。在前贤的基础上, 结合学科发展的微观和宏观趋向, 本书体系有如下六个特点。

(1) 仿“经济学”的分支, 将“腐蚀学”也分为“微观”和“宏观”两个分支, 第2篇的第2章至第6章及第3篇的第7章至第10章分别论述这两类问题。

(2) 第2章至第5章依次地讨论金属腐蚀的四个经典问题——普遍性腐蚀、局部腐蚀、应力腐蚀、高温氧化; 第6章总结三个典型非金属材料的腐蚀问题——塑料、玻璃和水泥。

(3) 具有新意的、宏观腐蚀学的第7章至第10章依次地讨论方法论、腐蚀的经济和管理、腐蚀的科研和教育、可持续发展与生态; 这几章也可供其他技术科学领域的工作者参考。

(4) 本书命名为《材料腐蚀学原理》: “材料”不限于“金属材料”; “腐蚀”介质是广义的, 不限于水介质; “原理” (principle) 是从理论中抽出基础的、并已为这个学术界公认的主要的 (principal) 部分。

(5) 本书重视应用, 设3章: 第11章及第12章分别从整体及分科上“医疗”腐蚀疾病, 第13章则简述腐蚀的有益作用。

(6) 本书强调方法, 除第7章外, 第1章的1.2节及第14章的14.2节也专门地论述各种方法; 著者推崇类比与交叉, 腐蚀学是由各门学科交叉形成的, 第9章9.6节专门论述了这个重要的治学方法。

每章开头提出的警句, 期望起到提示或启示作用。

本书的体系由著者共同商定; 第2章由曹楚南编写, 其余各章由肖纪美起稿, 互相审定。

我们感谢国内外师友们的教诲和帮助, 使我们能完成书稿; 对化学工业出版社有关同志们的辛勤劳动, 致以深挚的谢意。

编著者

2002.5

内 容 提 要

中国科学院肖纪美及曹楚南两院士分别在材料学及电化学领域从事科研与教学工作约五十年；近二十余年，他们共同在国内从事材料的腐蚀和防护的科技工作，并先后担任中国腐蚀与防护学会理事长。基于他们的学术经验所撰著的这本专著，原理、应用和方法并重，在体系上也有特色。全书分五篇共14章：第1篇引论1章，阐明基本概念，简介材料学方法论，仿经济学，将腐蚀学划分为微观及宏观两个分支；第2篇共5章，从第2至第6章综论微观腐蚀学的五个经典问题——腐蚀电化学、局部腐蚀、应力腐蚀、高温氧化、非金属材料的腐蚀；第3篇共四章，从第7到第10章综论宏观腐蚀学的四方面的主要问题——方法论、腐蚀经济和管理、腐蚀科研和教育、可持续发展与生态；第4篇共三章，从第11至第13章分论应用方面的三个问题，第11章仿医学，先从整体上论述腐蚀的防护——防护系统，然后在第12章分科治疗——防护分论；第13章则列举腐蚀的有益的应用，使坏事变成好事；第5篇结论一章，总结观点及对五种方法的体会——历史、逻辑、环境、系统、类比交叉。

本书体系新颖，论述简明，可供腐蚀与防护、材料科学与工程以及广大的有关的科技人员和大专院校的师生阅读。

目 录

第1篇 引 论

第1章 引论	3
1.1 材料	3
1.2 材料学	3
1.2.1 材料问题	4
1.2.2 学科分支	5
1.3 腐蚀	12
1.3.1 定义	12

1.3.2 划分	13
1.4 腐蚀学	14
1.4.1 微观腐蚀学	15
1.4.2 宏观腐蚀学	16
1.5 材料腐蚀学原理	17
1.5.1 书名	17
1.5.2 结构	17
参考文献	18

第2篇 综论 (一) 微观腐蚀学

第2章 电化学腐蚀——普遍性腐蚀	21
2.1 电化学腐蚀途径	21
2.2 均匀的电化学腐蚀	23
2.2.1 腐蚀电池	23
2.2.2 腐蚀微电池	26
2.3 腐蚀电流密度	29
2.3.1 腐蚀金属电极的极化曲线	29
2.3.2 极化电阻	32
2.3.3 弱极化曲线	34
2.3.4 强极化曲线	37
2.4 钝化	38
2.4.1 钝化膜	38
2.4.2 能钝化的金属的阳极溶解曲线	39
2.4.3 能钝化的金属电极的表观阳极极化曲线	40
参考文献	42

第3章 局部腐蚀	44
3.1 闭塞电池	44
3.2 缝隙腐蚀和点蚀	46
3.2.1 缝隙腐蚀	46
3.2.2 点蚀	47
3.3 晶间腐蚀	50
3.3.1 碳化铬沉淀引起的晶间腐蚀	50
3.3.2 σ 相沉淀引起的晶间腐蚀	53

3.3.3 晶间腐蚀的实验方法	54
3.3.4 MC沉淀引起的晶间腐蚀	55
3.3.5 晶界吸附引起的晶间腐蚀	56
3.3.6 铁素体不锈钢的晶间腐蚀	57
3.3.7 晶间腐蚀理论	61
3.3.8 小结	63
3.4 成分选择性腐蚀	64
3.4.1 概论	64
3.4.2 黄铜的脱锌	65
参考文献	67

第4章 金属应力腐蚀断裂	69
4.1 分析方法	69
4.1.1 历史分析	69
4.1.2 逻辑分析	70
4.1.3 系统分析	71
4.2 主要因素	72
4.2.1 应力——力学因素	72
4.2.2 腐蚀——电化学因素	75
4.2.3 金属断裂——金属学因素	76
4.3 作用机理	78
4.3.1 阳极溶解机理	79
4.3.2 氢致开裂机理	82
参考文献	84

第5章 高温氧化	86
5.1 氧化热力学	86

5.2 氧化动力学	88
5.2.1 恒温动力学曲线	88
5.2.2 温度影响	90
5.3 氧化膜结构和特性	91
5.3.1 氧化物的状态和特性	91
5.3.2 氧化膜的电子结构和电性	92
5.3.3 氧化膜内应力和力性	95
5.3.4 多层氧化膜和化学变化	96
5.4 氧化理论	97
5.5 影响因素	100
5.5.1 合金化	100
5.5.2 气体环境	108
参考文献	109
第6章 非金属材料的腐蚀	111

6.1 引言	111
6.2 塑料	112
6.2.1 概述	112
6.2.2 结构	113
6.2.3 腐蚀	116
6.3 玻璃	124
6.3.1 概述	124
6.3.2 结构	124
6.3.3 腐蚀	127
6.4 混凝土	129
6.4.1 概述	129
6.4.2 结构	129
6.4.3 腐蚀	130
参考文献	134

第3篇 综论 (二) 宏观腐蚀学

第7章 方法论	139
7.1 分析方法	139
7.1.1 逻辑分析	140
7.1.2 历史分析	144
7.1.3 系统分析	148
7.1.4 环境分析	154
7.2 材料四论	155
7.2.1 性能论	155
7.2.2 结构论	157
7.2.3 过程论	161
7.2.4 能量论	165
7.3 结语	169
参考文献	170

第8章 腐蚀经济和管理	171
8.1 收益递减律	171
8.1.1 表述	171
8.1.2 产出函数	172
8.1.3 科学技术是第一生产力	174
8.2 商品价格律	175
8.2.1 供需平衡	175
8.2.2 供需弹性	175
8.3 经济体制	176
8.3.1 类型与改革	177
8.3.2 经济增长方式	180

8.4 腐蚀经济损失	181
8.4.1 尤里格的估算	181
8.4.2 霍尔报告	183
8.4.3 NBS/BCL 模型	183
8.5 腐蚀管理	186
8.5.1 国家腐蚀中心	186
8.5.2 腐蚀失效分析	187
8.6 结语	189
参考文献	190

第9章 腐蚀科研和教育	191
9.1 科研类型	191
9.2 科研选题	192
9.3 科研方法	194
9.3.1 学习与科研	194
9.3.2 推理方法	194
9.3.3 假说法	196
9.3.4 科研水平	197
9.4 科研管理	197
9.4.1 科研效益	197
9.4.2 科研效率	198
9.5 人才培养	198
9.5.1 概念	198
9.5.2 学校教育	200
9.5.3 在职教育	202
9.5.4 人文素质教育	202
9.6 治学方法——类比与交叉	206

9.6.1 引言	206	10.1.3 系统分析	220
9.6.2 概念——内涵	207	10.2 可持续发展法则	222
9.6.3 概念——外延	209	10.2.1 战略分析	222
9.6.4 交叉科学	214	10.2.2 治理对策	224
9.6.5 创新与实践	215	10.3 生态	225
9.6.6 小结	216	10.3.1 概念	225
9.7 结语	217	10.3.2 生态材料	226
参考文献	217	10.4 广义的生态	230
第 10 章 可持续发展与生态	218	10.4.1 广义	230
10.1 材料与环境	218	10.4.2 分析方法	230
10.1.1 历史回顾	218	10.5 结语	232
10.1.2 逻辑思考	219	参考文献	232

第 4 篇 分 论

第 11 章 防护系统	235	12.1.4 阳极控制	257
11.1 概述	235	12.2 局部腐蚀	260
11.2 防腐蚀设计	235	12.2.1 缝隙腐蚀和点蚀	260
11.2.1 选材	236	12.2.2 晶间腐蚀	260
11.2.2 工程结构的耐蚀设计	236	12.2.3 成分选择性腐蚀	262
11.2.3 防蚀设计备忘录	237	12.3 金属应力腐蚀断裂	263
11.3 防护涂层	238	12.3.1 金属	263
11.3.1 概念	238	12.3.2 应力	263
11.3.2 防蚀机理	238	12.3.3 腐蚀	264
11.4 电化学保护	239	12.4 高温氧化	265
11.4.1 概念	239	12.4.1 有益的合金元素	265
11.4.2 阴极保护	240	12.4.2 有害的合金元素	266
11.4.3 阳极保护	244	12.4.3 其他有启发性的概念	266
11.5 治理环境	245	12.4.4 涂层	267
11.5.1 概说	245	参考文献	268
11.5.2 锅炉用水的处理	245	第 13 章 腐蚀的应用	269
11.5.3 缓蚀剂	248	13.1 氢对于材料的有益作用	269
11.6 结语	253	13.2 阳极溶解的有益作用	269
参考文献	253	13.2.1 浸蚀	269
第 12 章 防护分论	254	13.2.2 化学加工	270
12.1 普遍性腐蚀	254	13.2.3 抛光	270
12.1.1 概论	254	13.3 腐蚀广论	272
12.1.2 电阻控制	256	13.3.1 环境介质	272
12.1.3 阴极控制	256	13.3.2 腐蚀广论	272
		参考文献	274

第5篇 结 论

第14章 结论	277	14.2.2 逻辑分析	279
14.1 总结	277	14.2.3 环境分析	280
14.2 体会	278	14.2.4 系统分析	280
14.2.1 历史分析	279	14.2.5 类比、应用和交叉	281
		参考文献	282

第 1 篇 引 论

本卷为全书之首，主要介绍本书的编写目的、适用范围、主要内容和结构，以及本书的编写原则、编写方法和编写过程。本卷共分两章，第一章为总论，第二章为分论。

第 1 章 引 论

“分析是在思想中把对象分解为各个部分或因素，分别加以考察的逻辑方法。”

“定义是揭示概念的内涵的逻辑方法。”（金岳霖：形式逻辑，人民出版社，1979，第 221 及 41 页）

“易一名而含三义：易简一也；变易二也；不易三也。”（十三经注疏，中华书局，1980，第 7 页）

腐蚀是材料在使用过程中的一大类破坏现象。分解本书之名，采用分析和定义这两种逻辑方法，依次简易地论述五个命题：材料、材料学、腐蚀、腐蚀学、材料腐蚀学原理。

1.1 材 料

通过定义这种逻辑方法，可以明确概念的内涵。在历史演变历程中，同一名词所表述概念的内涵可以变易，但“属 + 种差”这种真实定义方法是不变的。“材料”和“物质”的关系是“种”和“属”的关系，材料是一种物质，不是所有物质都是材料；正如人是一种动物，不是所有动物都是人。

20 世纪 80 年代初，文献 [1-1] 尝试定义材料：

“材料是人类社会所能接受地、经济地制造有用器件（或物品）的物质。”（1-1）在这里：“物质”是“属”；它前面那个定语便是“种差”。从种差可导出材料的“判据”，即判断物质是否材料的依据。

（1）质量技术判据反映在定义中“制造有用器件（或物品）的”这个定语中，也就是广义的性能，其中“制造”和“有用”分别指“工艺性能”和“使用性能”。人类社会在演变，这个判据却有永久含义。

（2）经济判据反映在定义中“经济地”这个状语中。自从人类社会采用财产私有制后，这个判据便已显示；在市场经济体制中，物质产品能否转化为有经济效益的材料商品，这个判据已突出为决定性因素。

（3）资源、能源、环保这三个战略性判据反映在“人类社会所能接受地”这个状语中。随着世界人口的增长、自然资源和能源的减少、生活环境的恶化，我国已宣布实施“可持续发展战略”；这三个战略性材料判据，已为文明的人类社会所重视。

在战时，资源和能源有供应问题；在和平发展年代，环保还有伦理道德含义。对于文明国家，这三个战略性判据通过法律，都可转化为经济判据；因此，材料的五个判据便可简化为俗称的“物美价廉”，它分别满足“质量”及“经济”判据。

材料的定义（1-1）中，一般用“器件”；若改用“物品”，则含义更广，可包含缓蚀剂、催化剂、含能材料（炸药等）、装饰及耐蚀涂料等。

1.2 材 料 学

科学或学科都是在研究问题，将这些研究成果系统化，可构成各种“学”；因此，可定

义“材料学”：

“研究材料的学科，叫做材料学。”

(1-2)

这是一个内涵最少、从而外延最广的定义。仿照生物学 (biology)、地质学 (geology)、生态学 (ecology) 等，可将材料学译为 (materialogy)；我国高校在 20 世纪 90 年代已设立材料学专业。

自然科学对空间的大小，有宏观和微观的概念，它们之间的界限何在？空间从小到大，模糊地有：

介观—微观—细观—宏观—宇观

20 世纪的 60 到 70 年代，西方经济学界巧妙地将自然科学的微观和宏观概念引入经济学，出现微观经济学 (micro-economics) 及宏观经济学 (macro-economics)，前者分析单个经济单位如厂、商、消费者等及单个市场的经济现象，而后者则着眼于整个国民经济活动的分析，例如就业、国民收入均衡、经济增长、经济周期、通货膨胀、财政金融等。这两门经济学在美国经济学界很流行，当前已成为各大学经济专业的基础课。

将微观经济学及宏观经济学的概念又移回到属于自然科学的材料科学，可将含义较材料科学与工程 (MSE) 及材料科学与技术 (MST) 为广的材料学分为微观材料学 (micro-materialogy) 及宏观材料学 (macro-materialogy) 两类。

在下面，先分析材料问题，再论述学科分支。

1.2.1 材料问题^[1-2]

有实用意义地分析问题，要宏观与微观并重，前者是总体上分析，是“抬头看路”；后者是具体分析，是“低头拉车”；不可偏废。

材料的微观和宏观问题可用框图来表述。框图是系统模型化的一种方法，它形象地表示系统中组元（或要素，element）以及组元之间的关系，这便是以下“微观材料学”中将要讨论的系统的结构。

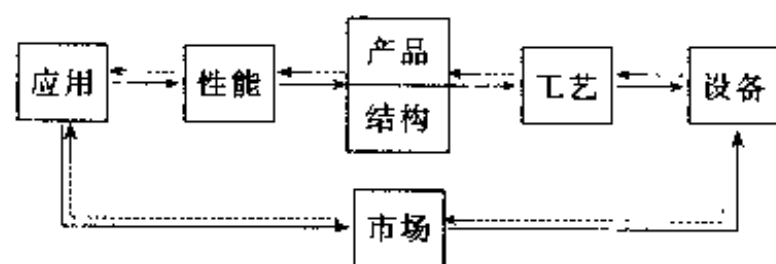


图 1-1 材料宏观问题与市场之间关系

1.2.1.1 材料的宏观问题

图 1-1 示出材料宏观问题 5 个环节与市场之间的关系。在这种开放系统中，“市场”便是材料“系统”的社会“环境”。一方面，通过销售和“应用”，引导材料的生产，即性能 ← 产品（结构） ← 工艺（过程）；另一方面，

市场提供先进的“设备”，从而改进生产“工艺”，优化产品“结构”，提高“性能”，扩大“应用”。这两条思路分别如图 1-1 中虚线和实线所示。从宏观调控考虑，应该是

“面向市场，抓两头，带中间”。

(1-3)

即抓住“应用”及“设备”两头的环节，带动“性能”、“结构”、“工艺”三个中间环节。在材料科学领域内，也会出现如下局面：

“中央开花，两头推进，促使结果。”

(1-4)

即发现奇异的“结构”，例如非晶态金属、纳米晶体、低维物质等，这是“中央开花”；然后向左移，测定“性能”，寻求“应用”；向右移，稳定“工艺”，建立“设备”。只有“物美价廉”，能在市场有利润地销售，才能由物质转化为材料，这便“促使结果”；不仅开了好看的“花”，而且结了有用的“果”，即开发生产了先进材料。

1.2.1.2 材料的微观问题

图 1-2 示出 5 个材料微观问题——环境、结构、过程、性能、能量之间的关系。

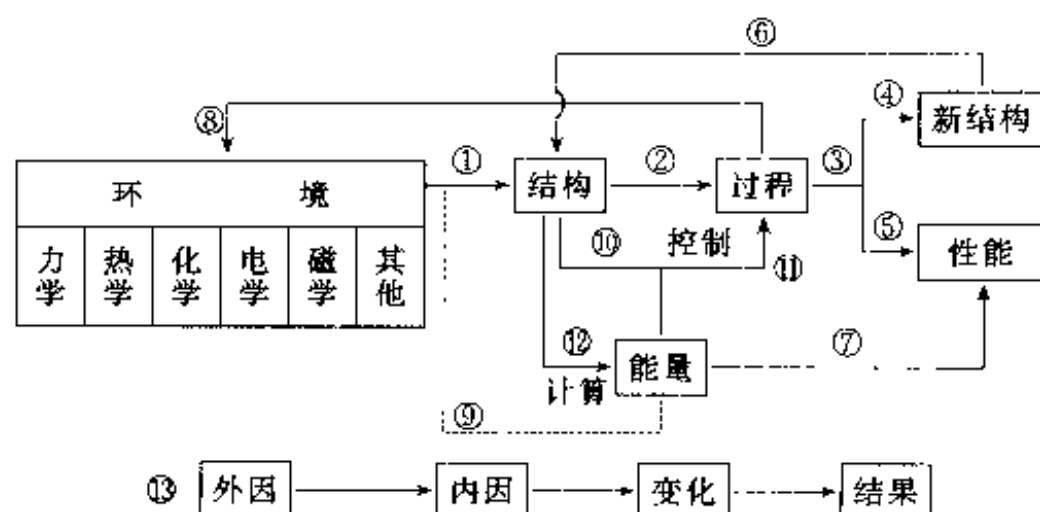


图 1-2 材料的性能、结构、环境、过程、能量之间的关系

(1) 各种环境（力学的、热学的、化学的等）作用于结构①，发生过程②，导致结果③，或产生新结构④，或表现为性能⑤；新结构又返回到原结构⑥；某些性能如韧性、铁损等又是能量参量⑦；过程的结果也会影响环境⑧；环境与结构之间又可交换能量⑨。

(2) 能量控制结构的稳定性⑩和过程的进行⑪，运用各类基础科学，可从结构计算能量⑫。

(3) ⑥及⑧的反馈以及⑨的交换，指出过程的复杂性。

(4) 从哲学角度来看⑬：过程是变化；环境是变化的外因，是变化的条件；结构是变化的内因，是变化的根据；外因通过内因而起作用；新结构或性能都是变化的结果。

古代的哲学家也曾尝试解释事物变化的因果关系。例如佛法的“缘起论”：

“诸法因缘起”。

(1-5)

亚里士多德的“四因论”：

“对一种相关或过程的合理解释，应该详细说明因果关系的所有四个方面：形式因、质料因、作用因和目的因。”

(1-6)

上述三论的对应关系示于表 1-1。

表 1-1 矛盾论、缘起论和四因论的对应关系

图 1-2	环 境	结 构	过 程	性 能
矛盾论	外因	内因	变化	变化结果
缘起论	缘	因	诸法	—
四因论	形式因	质料因	作用因	—

1.2.2 学科分支

1.2.2.1 微观材料学

微观问题的分析方法简述如下。

(1) 性能：一个符号 (P_{ij})

“材料的性能是一种参量，用于表征材料在给定外界条件下的行为。”

(1-7)

这个定义陈述了材料性能的内涵，参考图 1-3，可用参量 P_{ij} 表达，还可用 P_{ij} 来划分性能。当 i 及 j 为 1, 2, 3, 4, 5, 6 及 7 时，分别对应于力学、声学、热学、光学、电学、磁学及化学信息； i 为输入； j 为输出——反射、吸收、传导、转换：

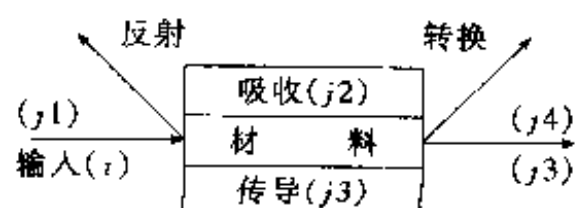


图 1-3 信息的输入和输出

当 $i=j$, 则有反射、吸收、传导共 $3 \times 7 = 21$ 种性能;

当 $i \neq j$, 则有 $7 \times 6 = 42$ 类转换性能, 如 P_{35} 为热电性, P_{45} 为光电性等。

若用 i 及 j 分别表示输入量及输出量, S 为材料的结构, e 及 t 分别为环境及时间, 则性能分析方法可用下列方程表示 ($P = P_{ij}$, $i = j$):

$$\text{黑箱法 } K = P \cdot I \quad (1-8)$$

$$\text{相关法 } P = fe(S) \quad (1-9)$$

$$\text{过程法 } P = F(e, S) \quad (1-10)$$

$$\text{环境法 } P = \Phi(e, t) \quad (1-11)$$

人才的才能和事物的功能可类比于材料的性能进行分析。

(2) 结构: 一个方程

$$\text{“系统的结构是它的组元及组元间关系的总和。”} \quad (1-12)$$

若组元的集合、关系的集合及系统的结构分别用 E (element)、 R (relationship) 及 S (structure) 表示, 则

$$S = \{E, R\} \quad (1-13)$$

可以定义材料的结构:

$$\text{“材料的结构表明它的组元及其排列和运动方式”。} \quad (1-14)$$

“组元”则依层次不同而分别有基本粒子、质子、中子、电子、原子、几何学组元 (空位、位错、晶界、相界、表面等)、分子、相、裂纹、缺口等; “关系”则包括排列方式及运动方式, 后者包括原子振动所导致的声子, 电子平移运动引起的布里渊区、费米球、禁区等以及电子自旋导致的磁子等。

结构的测定实质上是采用式 (1-8) 的黑箱法。例如, 输入的 X 射线波长为 λ , 输出的衍射角为 θ , 则依据布喇格方程:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-15)$$

可以计算未知的结构参量 d 。

结构是一个用途很广的概念, 除物以外, 还用于人、财、事:

- ① 人——人体结构、细胞结构、阶级结构等;
- ② 财——金融结构、投资结构、成本结构等;
- ③ 事——社会结构、政府组织、学校组织、教育结构、科研结构、知识结构、诗词结构等。

(3) 环境: 五个对待 时势造英雄? 英雄造时势? 争论难休。时势便是环境, 可以采取 5 方面措施, 正确地对待环境。

① 适应——经济是基础, 当经济体制改变了, 为了适应这个大环境, 上层建筑必须随着改变; 生物进化以及大自然选择生物品种, 遵循着“生存竞争, 适者生存”的生物学原理; 入境随俗, 也是为了适应环境等等。

② 改变——水溶液中加入缓蚀剂及排除氧气, 金属表面覆盖防蚀涂层, 都是为了降低腐蚀而改变化学环境; 为了加速和增加化学反应而加入的催化剂, 也是改变化学环境; 材料表面引入残余压应力, 从而改变力学环境; 电磁波屏蔽、热阻挡层及声吸收层分别是改变电磁、热学及声学环境; 孟母三迁其居, 为的是改变学习环境, 使孟轲能勤学; 人才分流的目的之一, 便是改变人才的使用环境, 使人能尽其才; 等等。

③ 利用——化学环境可以腐蚀金属材料, 在另一方面, 我们又可以利用腐蚀, 例如,

金相试样的浸蚀，电解抛光，电化学加工，利用奥氏体不锈钢的晶间腐蚀制备粉末，电化学保护的牺牲阳极等，都是在利用化学环境。氢脆、氢致开裂使人们认识到氢这个环境的有害作用，但材料工业中，将氢作为合金元素或有用元素来应用的事例也是不少的。利用耗散结构理论来增进材料的性能，也是利用材料与环境的交互作用。社会现象利用环境的事例也是不少的，国与国之间的间谍、不法商人等，都在利用金钱的腐蚀作用，改变工作环境而获暴利。

④ 学习——观察环境，向环境学习，可以受到启示。例如，向环境中的生物功能学习，出现了仿生学及仿生材料；人们旅游埃及，看到木乃伊及金字塔，应分别在防腐技术及工程建设方面有所借鉴。1980年春，我自重庆沿长江东下，从长江轮的航行，佐证了我提出的自然过程三原理 [见以下 (1-23)]。

⑤ 保护——人类既是一类动物，容易大发兽性，对自然环境进行自私的无厌掠夺，导致大地千孔百疮，蓝天昏暗；大自然必将对人类进行更无情的报复。为了人类群体和子孙万代，通过教化和刑罚，文明人重视了环境的保护。材料的五个现代判据中，资源、能源和环保便是涉及到环境的三个战略性判据；汽车给人类带来了方便和舒适，但所排除尾气的成分，文明社会已严加限制；钢厂的污染问题不能解决，则被迫关闭。从积极方面考虑，“三废”的妥善处理，化害为利，已形成巨大产业，降低整个生产的成本。重视保护自然环境，社会幸甚，子孙万代幸甚！

以诗一首，总结上述 5 点：

英雄时势谁主造？千年纷争从未停。
诸法因缘起，系统临环境；
适应求生存，改变更长命；
学习获启示，利用争优胜！
(1-16)

掠夺无厌显兽性，环境人类互依存。
天地厚人类，回报何无情？
千孔又百疮，蓝天已昏沉；
人类有后代，环保减报应！

(4) 过程：三条原理

“自然过程总是朝着能量降低的方向、遵循阻力最小的路线进行的，其结果是适者生存”。
(1-17)

应用演绎法、归纳法及类比法可以分别证明这三条过程原理。

① 方向——能量下降。从热力学第二定律可以导出不同限制条件下的不同能量判据 (U 为内能， H 为焓， F 为自由能， G 为自由焓)：

$$\text{绝热恒容 } (dU)_{S,V} \leq 0 \quad (1-18)$$

$$\text{绝热恒压 } (dH)_{S,p} \leq 0 \quad (1-19)$$

$$\text{恒温恒容 } (dF)_{T,V} \leq 0 \quad (1-20)$$

$$\text{恒温恒压 } (dG)_{T,p} \leq 0 \quad (1-21)$$

$$\text{而 } H \equiv U + pV, F \equiv U - TS, G \equiv H - TS \quad (1-22)$$

② 路线——阻力最小。从物理及化学中的大量变化，如水流、电流、热流、光程最短时间原理、力学中最小作用原理、塑性变形的最小阻力原理、化学反应及相变选择最小激活能途径，我们可以归纳出过程的第二原理：看来，自然过程有着尽量快地降低能量的倾向，

简述为，自然过程的路线是阻力最小。

③ 结果——类比生物进化的规律：生存竞争，适者生存，即相互竞争的各种自然过程的结果是适者生存。“适”是指适应所存在的环境，对于无生物的材料来说，只是第二原理的补充。

1980年，著者乘长江轮自重庆东下，在欣赏沿途文物风光中成长诗一首，最后三句分别佐证上述的自然过程三原理：

$$\begin{aligned} & \text{我欲降势能，东行方向明；} \\ & \text{今有航标在，前进路线清；} \\ & \text{回顾艰坎路，方悟适者存。} \end{aligned} \quad (1-23)$$

(5) 能量：八个分析 运用能量的观点，可以分析下列的八类材料结构、过程和性能问题（参见图 1-2）。

① 平衡结构——求能量极小值所对应的结构。设结构及能量参量分别为 X 及 Y ，由

$$Y = f(X, T, P) \quad (1-24)$$

$$\text{解} \quad f' = \frac{dY}{dX} = 0, \text{ 求 } X_e \quad (1-25)$$

$$\text{验证} \quad f'' = \frac{d^2 Y}{dX^2} (X = X_e) > 0 \quad (1-26)$$

② 过程失稳——求能量极大值所对应的结构。同式 (1-24) 及式 (1-25)，仅式 (1-26) 的验证条件改为

$$f'' < 0 \quad (1-27)$$

以形核理论及断裂力学的裂纹扩展为例，则 X_e 分别是临界晶核尺寸及临界裂纹长度。

③ 过程方向—— $\Delta Y < 0$ （过程第一原理）。

④ 过程选择—— $|\Delta Y|$ 最大（过程第三原理）。

⑤ 过程速度——从过程激活能 Q 计算化学反应速度 V 及扩散系数 D ：

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (1-28)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_D}{RT}\right) \quad (1-29)$$

⑥ 过程类型——从 Q_D 可以判断扩散的类型；从 Q_c 可判断化学反应的类型。

⑦ 过程进度——从化学反应的标准自由焓变化 ΔG_T° 可计算平衡常数 K ：

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K \quad (1-30)$$

$$\text{对于化学反应：} aA + bB + \cdots \rightarrow lL + mM + \cdots \quad (1-31)$$

从 K 的定义

$$K \equiv \left[\frac{a_L^l \cdot a_M^m \cdots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdots} \right]_{\text{平衡}} \quad (1-32)$$

从所计算的 K 值及反应物的活度 (a_A, a_B, \cdots) 可计算反应产物的活度 (a_L, a_M, \cdots)，从而可知道 (1-31) 化学的反应过程进行的程度。

⑧ 性能参量——材料的韧性是材料的强度和塑性的综合表现；表面光滑、缺口及裂纹试样所测定的韧性，都可换算为能量参量。磁性材料的磁回曲线，由矫顽力 (H_c) 及剩余磁感 (Br) 所界定，它所包含的面积——磁能，是一种性能：软磁材料要求这个面积小而瘦长，则铁损小而磁感高；硬磁材料则要求这个面积肥大，则贮能大。

综上所述:

“微观材料学着眼于材料(单个的或集体的)在自然环境(力、热、电、磁、光、化学的等)作用下所表现出来的各种行为,即性能,以及这些行为与材料内部结构之间的关系。” (1-33)

微观材料学也就是流行的材料科学与工程(MSE)的扩展,它所处理的5个具有共性的科技问题——性能、结构、环境、过程和能量之间的关系如图1-2所示:过程是理解和控制性能与结构的重要环节;结构是深入理解性能和计算能量的中心环节;能量则控制结构的形成和过程的进行;性能则是人类社会所最需要的;环境是材料变化的外因。

传统的MSE中,金属学等强调性能与结构之间的关系,这确是核心的问题。在这里,并列了另外三个因素,构成如图1-2所示的模型,有益于系统分析:

环境——是材料变化(物理、化学、力学、工艺、性能表现等)的外因。认识外因如何通过内因(结构)而起作用,可以深入理解,从而更好地控制材料的变化;

过程——事物的秘密只有从它们的形成过程去深入理解;

能量——从图1-2还可以看出,能量与环境、结构、过程、性能都有关系(⑨, ⑩, ⑪, ⑫和⑦),是一个重要参量,曾有专著^[1-4]讨论。

1.2.2.2 宏观材料学

与定义(1-33)相对应:

“宏观材料学着眼于从整体上分析材料问题。即以材料的整体作为研究对象——系统,考虑它与环境(自然的及社会的)之间的交互作用;分析在环境的作用下,材料内部宏观组元的自组织问题。” (1-34)

图1-4示出宏观材料学各主要部分之间的关系,以下简介这些主要部分的内容。

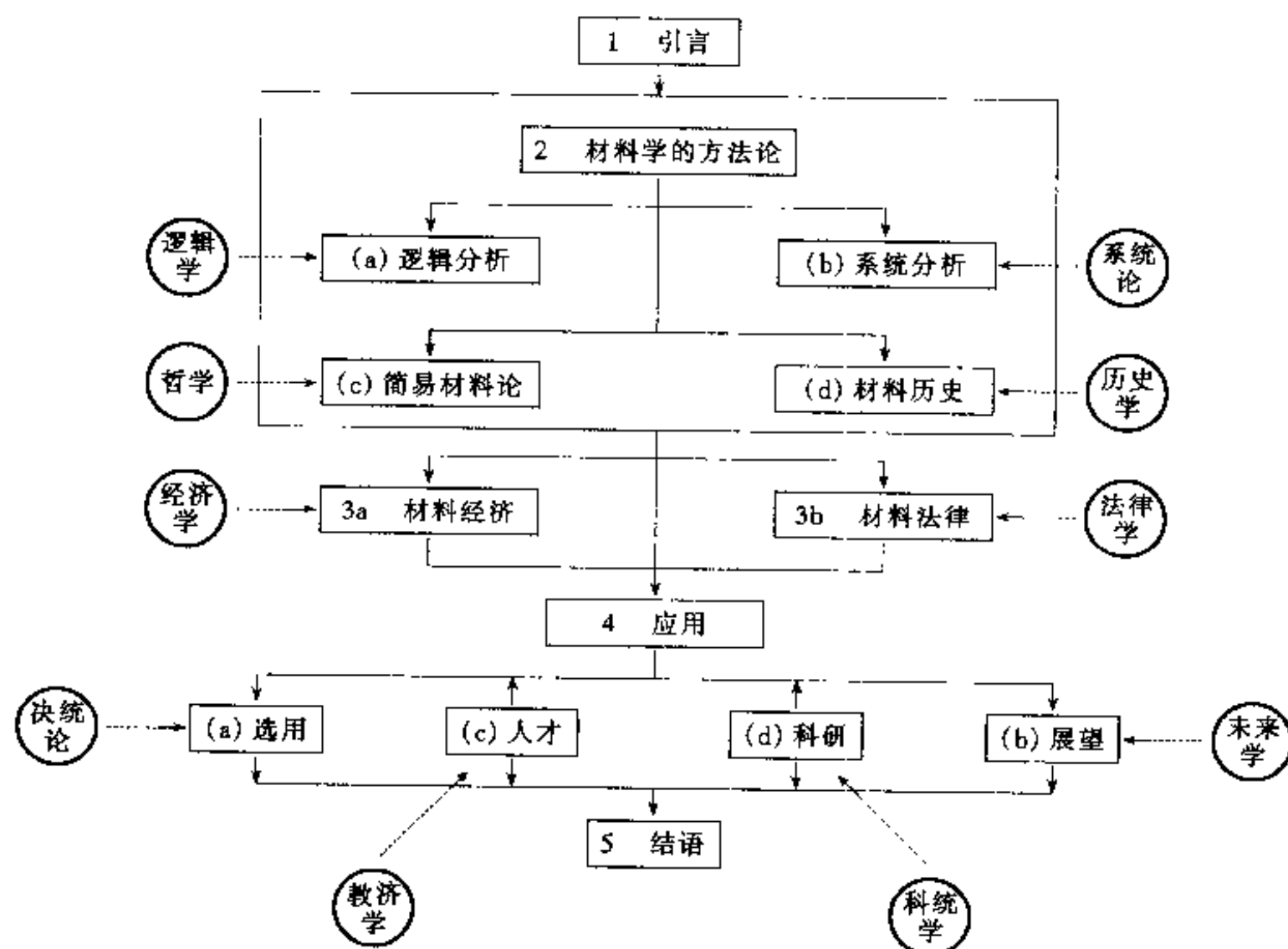


图1-4 宏观材料学的结构图^[1-5]

(1) 材料学的方法论——方法论 (methodology) 是由原理、程序和应用构成的一种系统, 可适用于知识的任一分支; 材料学的方法论便是讨论材料学这一分支知识的共性原理、程序以及它们的应用^[1-3]。作者于 1983 年提出如图 1-5 所示的体系, 在国内进行了较为广泛的学术交流。

在图 1-5 所示的体系中, 引出方法论的问题之后, 综论了材料的定义和划分、材料的 5 个判据、5 个共同的科技问题 (见图 1-2)、工作人员、教学与科研、工业标准等问题; 介绍了逻辑分析和系统分析两种方法及其应用; 然后分论性能、结构、过程、能量的共性问题, 提出若干新的分析方法; 讨论材料应用时发生失效的分析方法; 最后提出若干论点作为结束语。

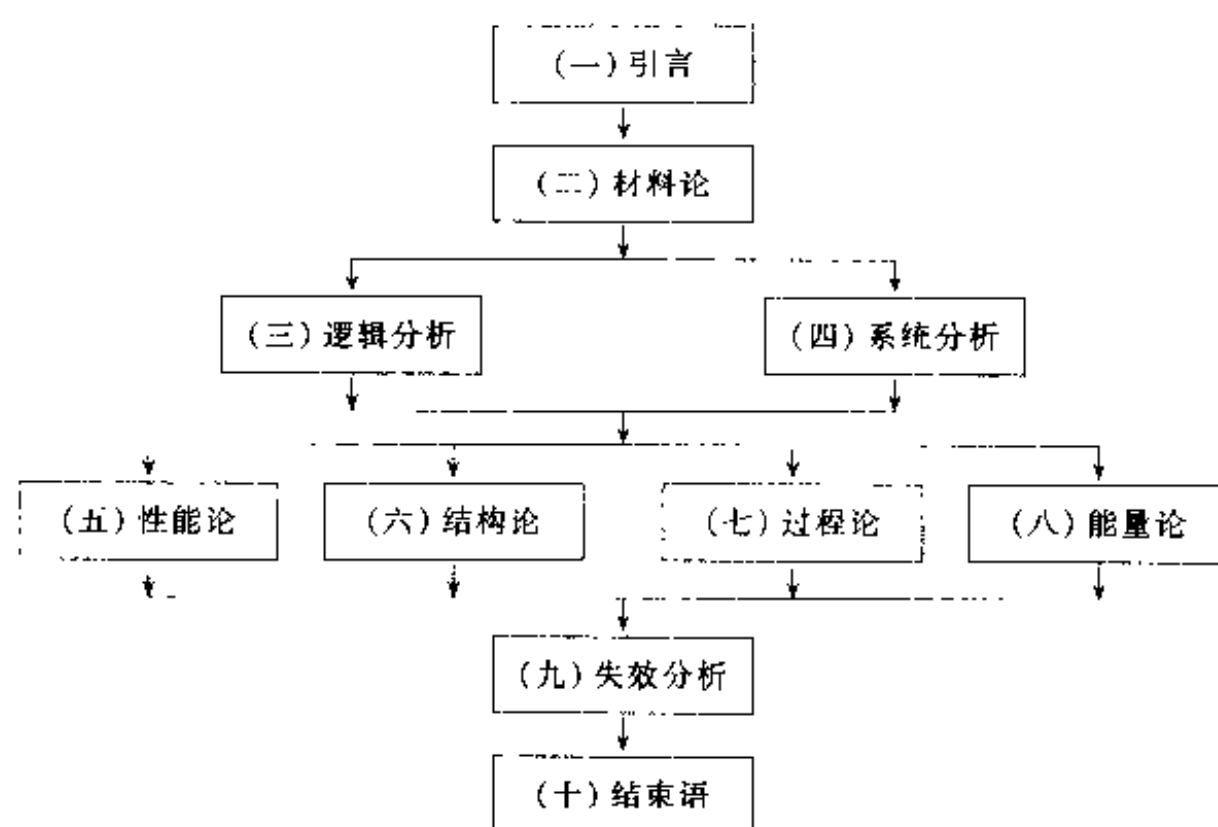


图 1-5 材料学的方法论体系^[1-3]

(2) 材料系统——贝塔朗非对系统给出了定义:

“系统是由相互联系的组元的、与环境发生关系的总体。” (1-35)

定义中, “相互联系的组元”便是材料工作者所熟悉的“结构”; 而“与环境发生关系的”这个内涵, 包括了材料中的隔绝、关闭和开放系统。材料是一种系统, 它们之间是特殊与一般的关系, 材料系统这一部分介绍能量法、信息法、模型化、优化、决策论等技术在材料学中的应用 (见文献 [1-1] 第九章)。

(3) 材料历史——虽然所有的动物都是由物质组成的, 并且都需要食物来维持生命, 但是

“人是能够制造和使用生产工具的动物。” (1-36)

人“属”于动物, 人与其他动物的差异——“种差”, 便是上述语句中的定语。制造生产工具时, 需要材料; 历史学家曾用“材料”来划分时代, 例如石器时代、陶器时代、铜器时代、铁器时代等。人类超越其他动物的其他区别是能源和信息的利用, 能源的开发、转换、运输、贮存, 以及信息的传播、接受、处理、贮存, 都离不开材料。在人类历史的进程中, 材料本身也经历了巨大的变化: 从天然材料发展到简单的人造材料; 从被动地满足人类的需要到主动地刺激和创造人类的需要。总结各类材料的发展史, 对我们展望未来是有积极意义的。

(4) 材料经济——材料经济学是一门材料学与经济学的交叉科学。具体说来, 是对材料

的生产、消费、交换、分配、科研、发展、规划等活动进行经济效益的分析和评价的学科。它是技术经济学在材料工业中的应用。材料经济学也可仿照经济学分为宏观和微观两部分。

从图 1-4 可以看出, 宏观材料学是以经济为中心, 渗透到各种材料宏观现象的研究, 这是因为材料的定义及判据中有经济因素 (见文献 [1-1], 第 6 章)。

(5) 材料选用——选用包括选择和使用。生产材料的目的是使用。材料消费者的需求, 是材料循环的推动力。因此, 从宏观材料学考虑, 材料生产者的任务是在自然和社会条件的约束下, 既要满足材料消费者的要求, 又要激发材料消费者的新需求。

材料的选用已不能停留在简单地查阅材料手册, 而是一个多目标的决策问题, 这些目标包括成本和各种性能 (见文献 [1-1] 第 7 章)。

(6) 材料科研——包括类型、选题、方法、评价 (见文献 [1-1] 第 8 章)。

(7) 材料展望——包括预测方法、未来材料、传统材料的改进、新材料的研制等 (见文献 [1-1] 第 10 章)。

1.2.2.3 两种材料学之间的区分与联系

从定义 (1-33) 与 (1-34) 可理出以下三点主要区别。

(1) 环境——微观材料学分析自然环境的作用; 而宏观材料学则侧重考虑社会环境的作用, 对自然环境则考虑资源、能源、环境污染等宏观问题。

(2) 结构——宏观材料学考虑材料的“宏观结构”, 这种结构是以材料的“种”、“类”、“小类”等宏观组元而构成材料这个“属”; 微观材料学则考虑材料的“微观结构”, 这种结构包括“相”所构成的显微组织以及更微细到原子电子的层次。

(3) 输出——微观材料学研究材料的“性能”这种自然现象, 而宏观材料学则研究材料对人类社会的“功能”这种社会现象。如图 1-6 所示, 材料的性能和功能都是材料的输出。

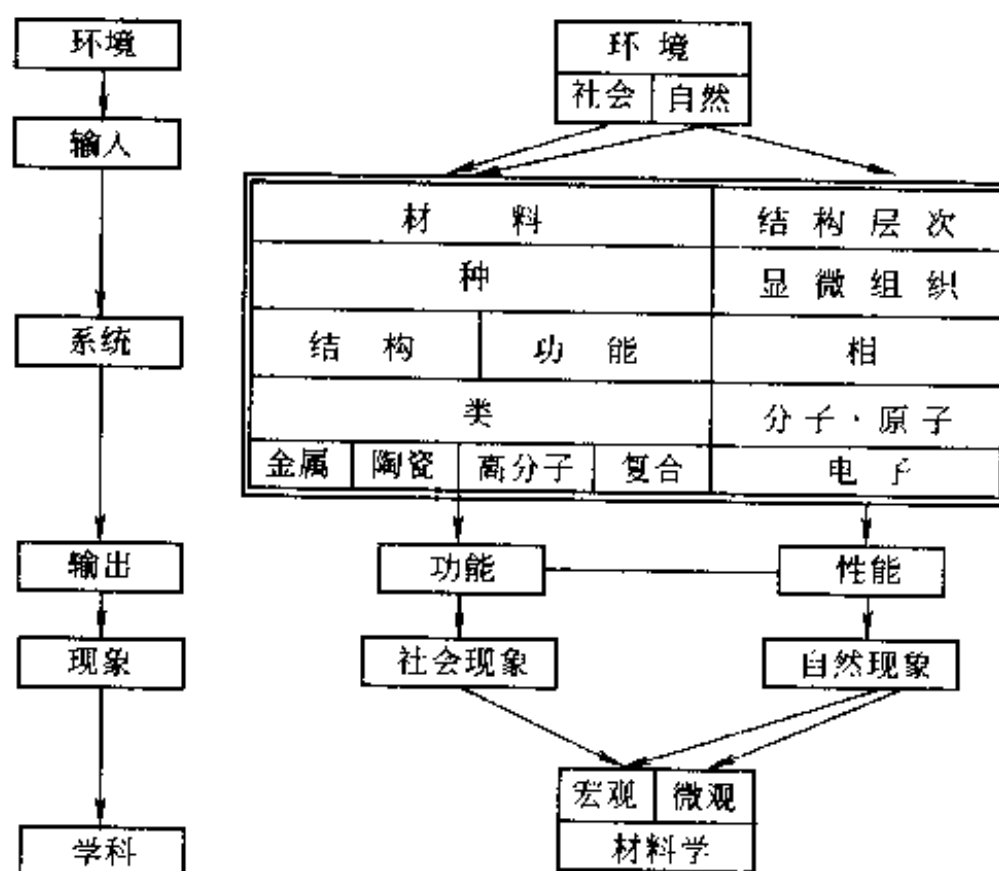


图 1-6 材料学的系统分析图

这两门材料学之间又是相互联系而依存的。

(1) 总量由分量组成, 通过各类材料的各种性能而反映材料整体对社会的功能。因此, 微观材料学是宏观材料学的基础。

(2) 个体难于离开总体而发展, 学科的发展依赖于社会的需要, 通过材料的性能而开发、满足、刺激和创造材料对社会的功能, 是发展微观材料学的主要动力。因此, 微观材料学依赖宏观材料学而发展。

从图 1-6 所示的系统分析, 可以看出这两门材料学的区分与联系。

1.3 腐 蚀 ([1-6] p.1-5)

1.3.1 定义

人们最早是从腐蚀产物感性地认识金属腐蚀的, 从棕黄色“铁锈” $[\text{FeO}(\text{OH})$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 及“铜绿” $[\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 分别地认识铁与铜的腐蚀。因此, 艾文思认为:

“金属腐蚀是金属从元素态转变为化合态的化学变化及电化学变化”。 (1-37)

《辞海》汇集了“腐蚀”在物质、医学及人的品质三方面的含义, 可以相互借鉴:

“在医学方面, 由某些化学物质或药物引起的组织破坏现象, 也称为腐蚀”。 (1-38)

“比喻坏的思想、环境使人逐渐蜕变堕落的恶影响”, 叫做腐蚀。 (1-39)

“物质的表面因发生化学或电化学反应而受到破坏的现象”, 叫做腐蚀。 (1-40)

采用环境与系统的作用来定义现象, 则 (1-40) 可修改为:

“物质 (或材料) 的腐蚀是物质 (或材料) 受环境介质的化学或电化学作用而被破坏的现象”。 (1-41)

若这种物质是金属, 则这种现象是金属腐蚀; 若环境介质是非电解质, 如汽油、苯、润滑油等, 则可发生化学变化; 若环境介质是电解质, 如各种水溶液, 固体电解质等, 则可发生电化学变化。近年来, 有人将上列定义扩大为:

“材料的腐蚀是材料受环境介质的化学、电化学和物理作用的破坏的现象”。 (1-42)

例如耐火砖受熔化金属的腐蚀, 水分子在高温可以侵入石英或硅酸盐材料使之变质, 是非金属材料的腐蚀。至于纯粹是由于物理作用引起的变质或破坏, 应属于其他的材料失效方式, 如熔化、蒸发、断裂、磨损等, 不宜将“腐蚀”概念延伸过广。

若对“系统”采用内涵最少、从而外延最广的物理化学及统计力学中的定义, 可有

“研究的对象叫做系统, 宇宙中系统以外的部分叫做环境”。 (1-43)

若系统定为材料, 则“材料腐蚀”这种“环境”对“系统”作用的“现象”, 是一种“变化”, 它的各种定义之间的关系, 如图 1-7 所示。

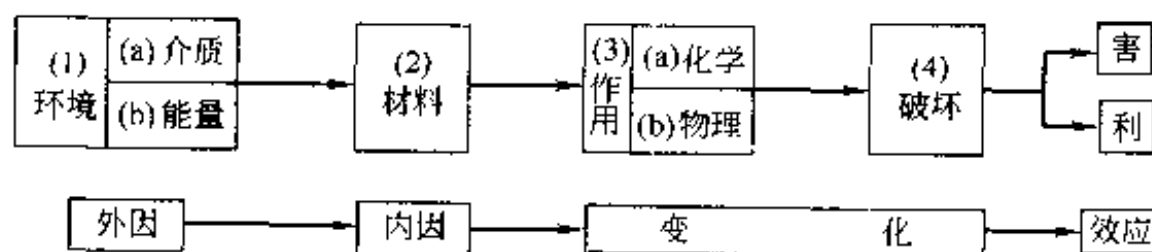


图 1-7 材料腐蚀的各要素

目前, 广泛理解和接受的材料腐蚀定义是

“材料腐蚀是材料受环境介质的化学作用而破坏的现象”。 (1-44)

采用图 1-7 的符号, 即

(1a) \longrightarrow (2) \longrightarrow (3a) \longrightarrow (4) (1-45)

(1b) 及 (3b) 仅起辅助作用; 而

$$(1b) \longrightarrow (2) \longrightarrow (3a) \longrightarrow (4) \quad (1-46)$$

例如紫外线导致聚合物的老化，热能导致材料分解的破坏等，可认为是材料的腐蚀。若无(3a)而仅发生(3b)，则是其他的失效，不是腐蚀。由于“电化学作用”只是一种“化学作用”，为了简洁，定义(1-44)中未提“电化学作用”；为了突出电化学作用，也可加上。

同任何的“破坏”效应一样，它的“害”和“利”，取决于人们的意愿和感情。对于材料腐蚀来说，结构部件的腐蚀是有害的，这是一种导致严重损害的材料失效方式；在另一方面，利用腐蚀现象进行电化学加工，制备信息硬件的印刷线路，制取奥氏体不锈钢的粉末等，腐蚀却对人类有利。从科学上理解腐蚀机理，在技术上提出避免有害效应、利用有利效应的措施，可获得人类所追求的经济效益。

从图 1-7 还可看出包括材料腐蚀在内的事物变化的内因和外因之间的关系：

“唯物辩证法认为外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”

(1-47)

1.3.2 划分

通过“定义”和“划分”这两种逻辑方法，可以分别揭示概念的内涵和外延。对于“腐蚀”这个概念，由于所采用的标准不一样，可以有不同的划分。例如，依据环境介质可将腐蚀分为：① 自然环境腐蚀；② 工业环境腐蚀。前者又可再分为大气、土壤、海水腐蚀三种；后者也可依据工业环境介质的特性再分。

依据受腐蚀材料的类型，可将腐蚀分为：① 金属腐蚀；② 非金属材料腐蚀。

也可以采用多种属性进行划分。例如，依据腐蚀机理分为：① 化学腐蚀；② 电化学腐蚀。前者的特征是腐蚀产物生成于发生腐蚀反应的表面，由于它覆盖在金属表面，使进一步腐蚀可减速进行；后者的受蚀区域是金属表面的阳极，腐蚀产物常常发生在阳极与阴极之间，不能覆盖被蚀区域，起不到保护作用。

由于环境介质的不同，可将腐蚀分为：① 气体腐蚀；② 非电解液中腐蚀；③ 大气腐蚀；④ 土壤腐蚀；⑤ 电解液中腐蚀。前二者属于化学腐蚀；后三者属于电化学腐蚀。气体及大气腐蚀的区别在于有无水蒸气的凝聚：前者通常指高温时金属的腐蚀，尤其是氧化；而大气中含有不同成分的水蒸气（例如含 CO_2 、 SO_2 、 NaCl 、灰尘等），它的凝聚，形成电解液薄膜，因此，大气腐蚀属于电化学腐蚀。此外，还有如下 5 项因素的影响，在上列 5 种介质中发生如下的腐蚀（这些关系示于图 1-8）：⑥ 外部电流腐蚀、⑦ 接触腐蚀、⑧ 应力腐蚀、⑨ 摩擦腐蚀、⑩ 生物腐蚀。

外部电流腐蚀最显著的例子是地下水管由于电车轨道散失电流所引起的破坏；接触腐蚀是电极电位不同的金属直接接触引起的；这两类腐蚀都是电学因素促进的。力学因素加速腐蚀破坏的情况有应力腐蚀及摩擦腐蚀；细菌在土壤中促进化学分解，船壳附着海生物所带来的复杂现象，都属于生物腐蚀。

依据腐蚀的形态，可将腐蚀分为如下 3 种。

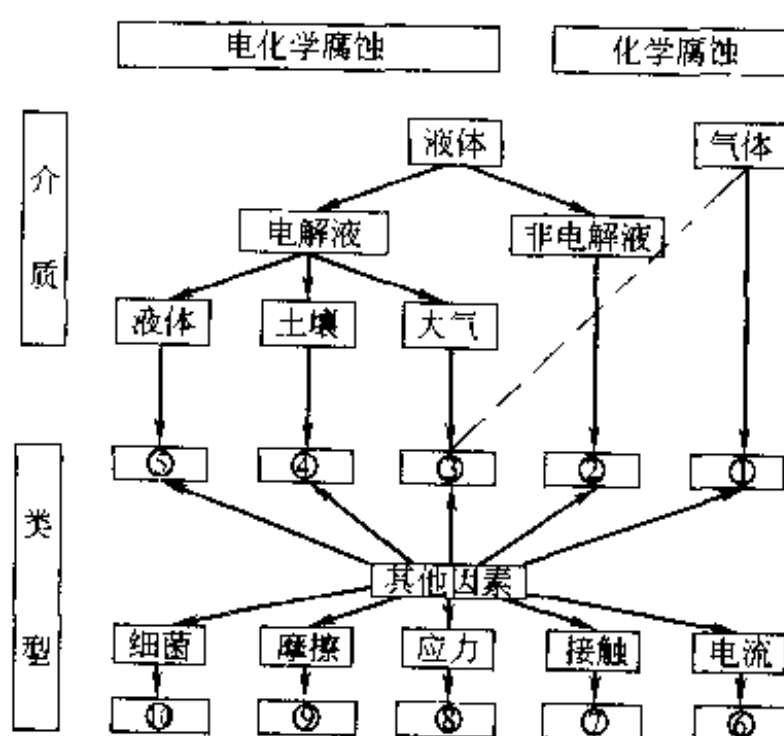


图 1-8 腐蚀的分类

(1) 普遍性腐蚀——腐蚀分布在金属的表面，可以是均匀的或不均匀的。在均匀的普遍性腐蚀情况下，依据腐蚀速率可进行防腐蚀设计。

(2) 局部腐蚀——可以是部位的或成分的：前者包括脓疮、斑点、点、焊接区、表面下及晶间腐蚀六种；后者最明显的实例是黄铜的脱锌破坏。

(3) 应力腐蚀断裂——应力与腐蚀的协同作用，可以导致材料的开裂及破断。

1.4 腐 蚀 学 ([1-6] p.5-9)

从发展历程来看，人们首先并且仍在广泛地研究金属腐蚀。这种趋向是由于两方面因素引起的：一方面，从性能和经济两方面考虑，由于俗话所谓的“物美价廉”，金属材料仍是人类广泛而大量使用的材料；另一方面，在地球上，绝大多数金属是以化合态——定义(1-37)中的腐蚀态——存在的，金属腐蚀是一种自然趋势，这种趋势可用归纳法导出的热力学第二定律及自由能变化来定量地表述。

19世纪的赫胥黎在介绍达尔文的进化论时，对于宇宙过程（即自然过程）得到如下的精辟而富于哲理的看法：

“大自然常常有这样一种倾向，就是讨回她的儿子……人——从她那儿借去而加以安排结合的、那些不为普遍的宇宙过程所赞同的东西”。 (1-48)

在金属界，确是如此。人类从大自然通过采掘“借来”矿石，耗费能量将矿石还原成金属，并加工成构件，组成桥梁、船舶、铁道、房屋……，有时是赫然而存。但是，大自然的风雨、日照、振动、潮汐……，不停地工作，通过腐蚀、磨损、断裂等失效方式，“讨回”本来是属于她的东西。就是人的本身，也是浩劫难逃。但是，作为人类整体，仍在与大自然作斗争，反抗各种失效，希望延年益寿。

金属腐蚀是一种化学变化，又是矿石还原的逆过程；金属腐蚀既是一种自然趋势，而各种金属材料又有不同的耐蚀性；因此，“金属腐蚀”是化学与冶金学（或金属学）之间交叉地带的课题，正如控制论创始人之一维纳所指出的那样：

“在科学发展上可以得到最大收获的领域，是各种已经建立起来的部门之间的被忽视的无人区。”“正是这些学科的边缘区域，给有修养的研究者提供了最丰富的机会”。 (1-49)

金属腐蚀已由专题研究总结出理论，命名为“腐蚀与腐蚀控制”、“腐蚀科学与工程”、“腐蚀金属学”、“腐蚀科学”（国际性期刊）等。

在逻辑学中，有概念的内涵与外延的反比规律：

“如果一个概念 a 的内涵比另一个概念 b 的内涵多，那么， a 的外延就比 b 的外延少；同时，如果 a 的内涵比 b 的内涵少，那么， a 的外延就比 b 的外延多”。 (1-50)

学科的天下大势也是“分久必合，合久必分”，不仅自然科学内部有交叉结合的问题，也有自然科学与社会科学、哲学之间的交叉结合问题。考虑到这种学科大势，应用上述的“反比规律”，借鉴于将“材料科学与工程”扩展为“材料学”的尝试，提出将“腐蚀科学与工程”扩充而命名为“腐蚀学”，仍然采用定义和划分这两种逻辑方法，分别确定这个新概念的涵义和外延。

“腐蚀学是研究腐蚀的学科”。 (1-51)

这个定义的概念的外延很广。如何划分腐蚀学？

参照第二节借用经济学的思路，将“材料学”划分为微观及宏观两个分支，同样地处理

“腐蚀学”。这种处理学科划分的方法，在医科及农科中也有反映^[1-7]。例如，吴阶平指出：

“人们对于疾病的认识随着科学技术的进步而发展。从很笼统的整体认识（区别病人和健康人），发展到病变的类型，某个生理系统的病变，直至亚细胞、分子水平病变的认识。这是一个向微观发展的认识过程，使人们对生物学上人的认识不断深入。微观认识又回到整体，随后再向宏观发展，从社会的角度来认识疾病，认识人，使人们对于健康的认识更为全面”。（1-52）

何康强调：

“积极开展农业宏观研究，为各级领导部门提供服务。农业宏观研究，涉及自然科学和社会科学的若干领域，是一种多学科、多层次的知识处理和再生的创造活动”。（1-53）

龚书铎任总主编的八卷本《中国社会通史》最近出版，“编委会的总序”提出两点理论框架。

首先，社会史的研究包括宏观和微观两个方面：

“宏观研究不仅要从断代史或通史的角度出发，从整体上研究长时段或短时段的社会本身构造、运行及变化的过程，而且还应对社会重大问题进行综合研究。”（1-54）

“微观研究主要是对社会本身的某一细部展开描述，或是一些无法置于宏观研究范围内的课题。”（1-55）

此外，许多社会现象，如社会发展、财务管理、人事制度等，也经常谈到宏观控制、微观控制等。看来，理、工、农、医、法科等都有殊途同归的认识，建立从宏观到微观又到宏观的认识和处理知识的共同规律。因此，我们尝试将（1-51）所定义的“腐蚀学”划分为微观及宏观二支。

1.4.1 微观腐蚀学

“微观腐蚀学着眼于腐蚀现象的微观分析，建立腐蚀理论，在它的指导下，开发防蚀技术，即材料的腐蚀与防护”。（1-56）

从图 1-9 所示的微观腐蚀学体系可以看出：腐蚀科学和防蚀技术都是处理环境（特别是

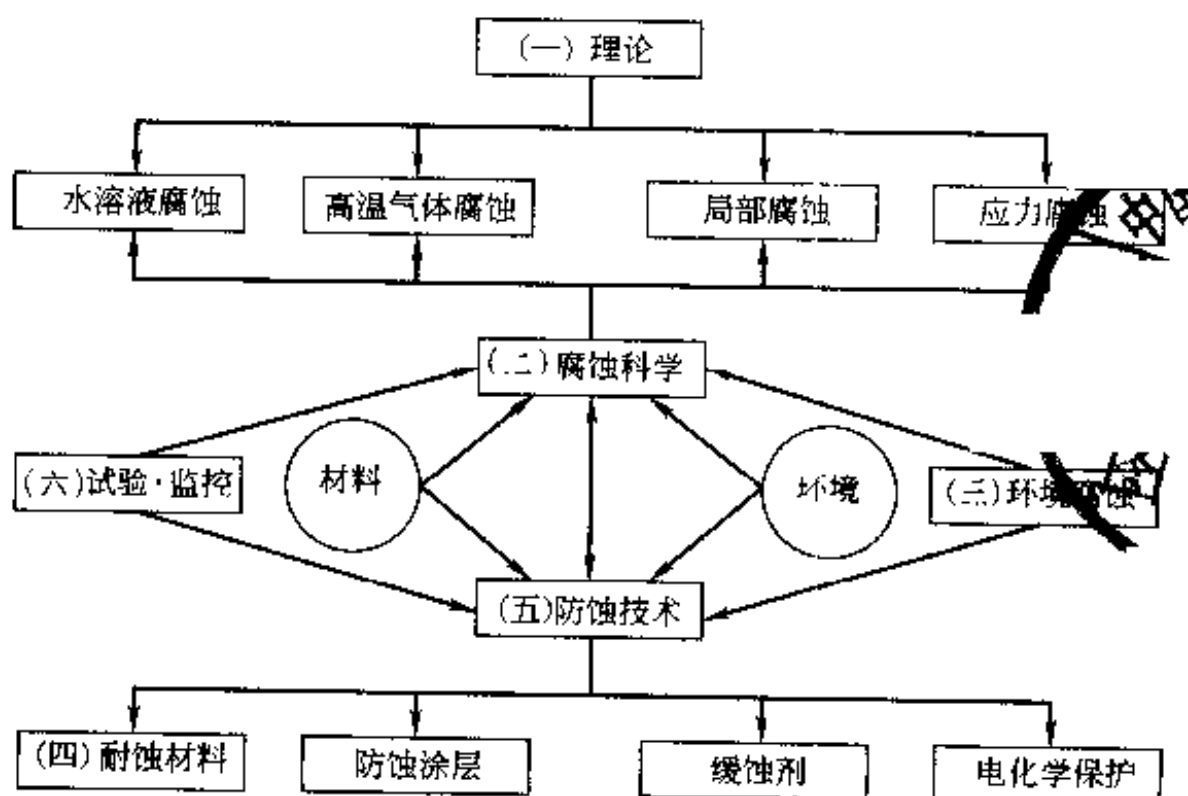


图 1-9 微观腐蚀学体系

化学环境)与材料(特别是金属材料)之间的交互作用的问题;前者主要包括四方面理论;后者也有四方面技术。因此,这一分支内容便是流行的“腐蚀与腐蚀控制”或“腐蚀科学与工程”的内容。

1.4.2 宏观腐蚀学

“宏观腐蚀学着眼于从整体上分析腐蚀问题,即将腐蚀现象的整体作为研究对象——系统,考察它与社会环境之间的交互作用以及腐蚀学的经济及社会效应”。

(1-57)

从图 1-10 所示的宏观腐蚀学体系可以看出:宏观腐蚀学是自然科学与社会科学之间的交叉科学,强调腐蚀学的经济效益和社会效应;这一分支的主要内容,以方法论为指导,腐蚀教育为基础,腐蚀经济为核心,科学研究与技术开发为未来,腐蚀管理为保证。

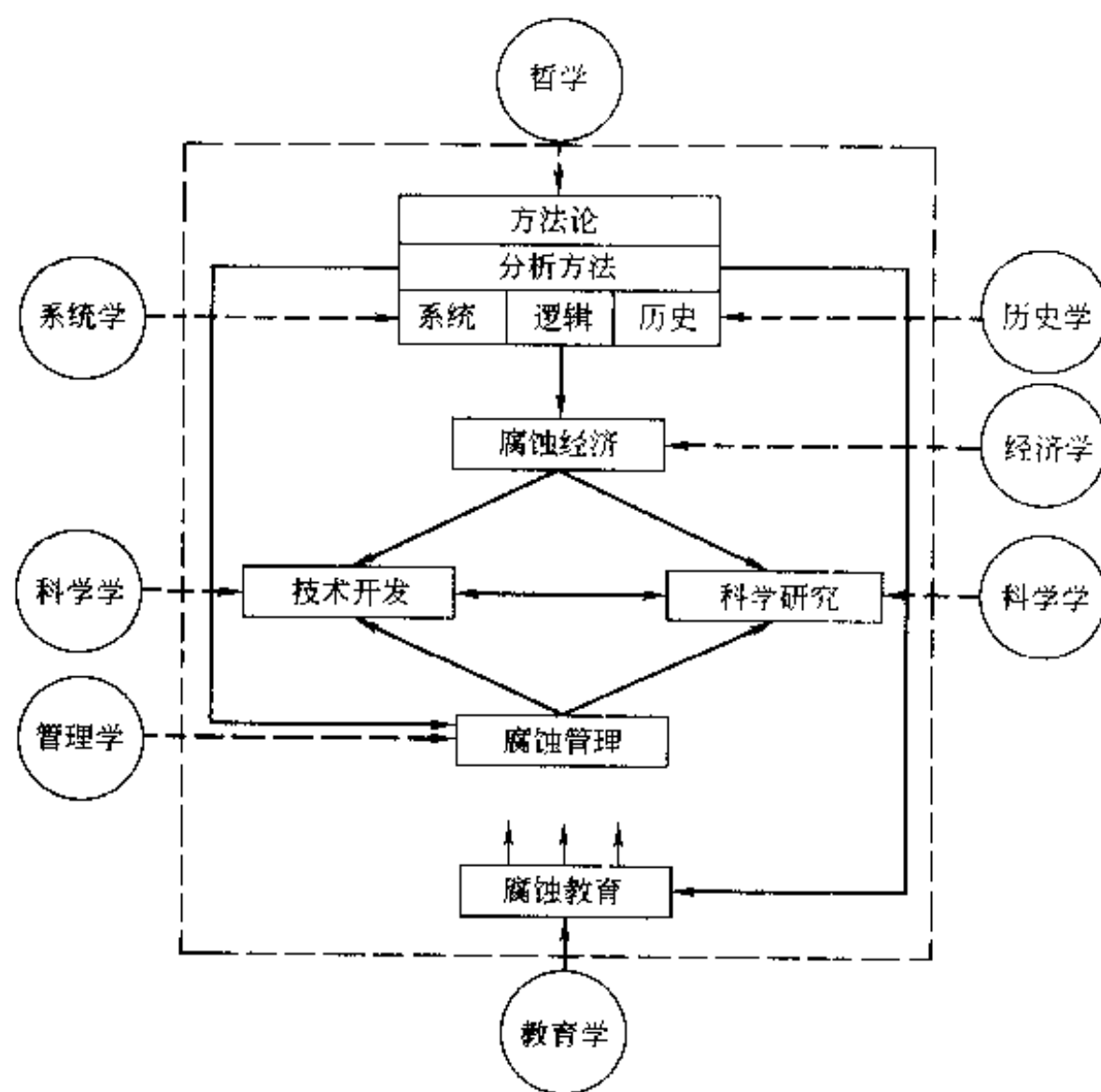


图 1-10 宏观腐蚀学体系

(虚线内领域)

经济是一种社会现象,腐蚀的社会效应——有害的及有益的,例如环境污染、安全事故、电化学机械加工等,也是经济问题。因此,腐蚀经济也包括腐蚀带来的社会问题。腐蚀科学是一门技术科学,腐蚀方面的科学研究、技术开发和管理中,经济是一个重要的控制因素。因此,腐蚀经济是宏观腐蚀学的核心。

腐蚀教育包括在校的或在职的,前者为了打好基础,后者为了适应变化。

显然,宏观腐蚀学是在微观腐蚀学的基础上建立的;而微观腐蚀学若在宏观腐蚀学的指导下发展,将会产生更大的经济效益和社会效应。社会选择学科,正如大自然选择生命品种一样,生存竞争,适者生存。腐蚀学的发展不仅要注意社会的需要,还要适应社会的需要。因此,要重视腐蚀学的宏观研究,在学科的交叉中吸收营养,健康地发展。

1.5 材料腐蚀学原理

前四节分解本书之名,依次地论述了材料、材料学、腐蚀、腐蚀学四个命题。本节分两小节:先综合而释本书之名,期望读者能顾名思义;其次,采用结构的一般定义[式(1-13)],用结构图来表示各章(组元 E)之间的关系(R),期望此书在给定的阅读环境(e)中,发挥较大的功能[P ,见式(1-9)]。

1.5.1 书名

本书讨论材料腐蚀的微观和宏观问题,简明地介绍微观和宏观腐蚀学的原理。

在下面,进一步讨论两个概念:“学”和“原理”。

1.5.1.1 学

为什么本书叫“腐蚀学”、而不叫“腐蚀科学”?

“学”的含义较“科学”为广。“科学”源于“Science”,未见于《辞源》,说明它是在1840年以后出现的。1980年版的《辞海》是这样解释的:

“科学 关于自然、社会、思维的知识体系” (1-58)

Science 原限于自然科学,后扩展至社会科学及其他,例如 The American Heritage Dictionary of the English Language (1978):

Science 1. The observation, identification, description, experimental investigation, and theoretical explanation of natural phenomena;

2. Such activity restricted to a class of natural phenomena;

3. Such activity applied to any class of phenomena (1-59)

又如 Webster's Ninth Collegiate Dictionary (1983):

Science 2a: a department of systematized knowledge as an object of study (*theology*);

2b: Something (as a sport or technique) that may be studied or learned like systematized knowledge;

2c: One of the natural sciences (1-60)

汉词简明地符合逻辑学中“概念的内涵与外延的反比规律”,“学”的外延大于“科学”,例如,“生物学”的外延大于“生物科学”。对于文、史、哲等,由于研究方法与自然科学有异,英文不用 Science,而称为 Humanities 或 Liberal arts;中文以称为“人文学”或“人文学科”为宜。

1.5.1.2 原理

理论很多,从“理论”中抽出基础的、并已为这个学术界公认的主要(Principal)部分,构成原理(Principle);因此,本书强调基础、方法和示例的应用。

1.5.2 结构

参考文献 [1-5] [1-6],本书的结构如图 1-11 所示,共 5 篇 14 章:第 1 篇第 1 章引论中,先定义“材料”、“材料学”、“腐蚀”及“腐蚀学”,然后,划分腐蚀学,并提出本书的结构。第 2 篇及第 3 篇分别综合论述微观腐蚀学 5 个问题及宏观腐蚀学 4 个问题,共 9 章;第 4 篇为应用,共 3 章,分论防护及腐蚀应用两个问题;第 5 篇的第 14 章为结论,总结本书内容和五点方法方面的体会。

各章(组元 E)之间的关系(R)如图 1-11 所示。

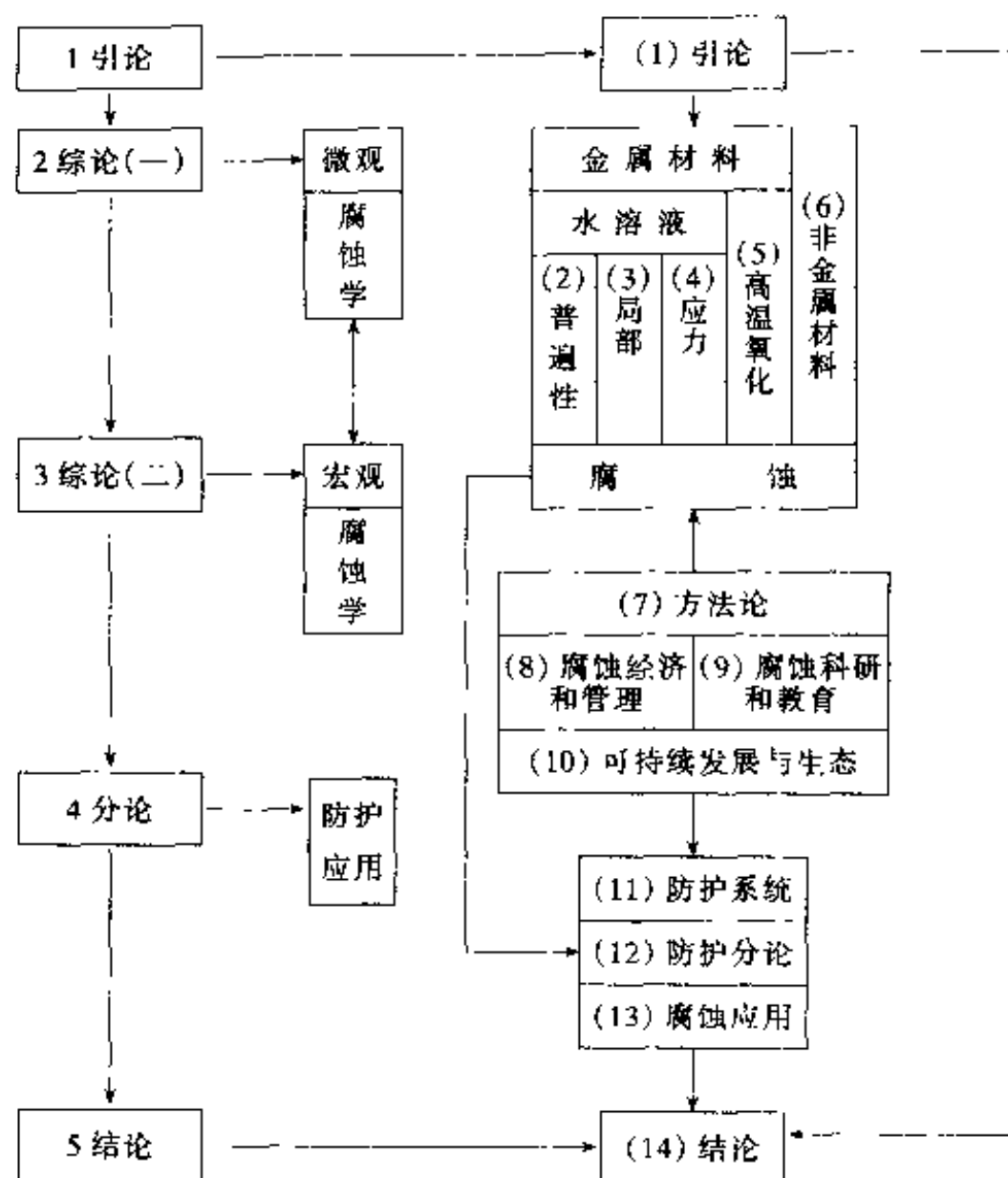


图 1-11 《材料腐蚀学原理》结构图

参 考 文 献

- [1-1] 肖纪美. 材料的应用与发展. 北京: 宇航出版社, 1988
- [1-2] 肖纪美. 简易材料观. 世界科技研究与发展, 1998, 20(5):84~88
- [1-3] 肖纪美. 材料学的方法论. 北京: 冶金工业出版社, 1994
- [1-4] 肖纪美, 朱逢吾. 材料能量学. 上海科技出版社, 1999
- [1-5] 肖纪美. 宏观材料学的结构. 国际技术经济研究, 2000, 3(1):1~4
- [1-6] 肖纪美. 腐蚀总论. 化学工业出版社, 1994
- [1-7] 肖纪美. 应用学科的宏观问题和分支. 世界科技研究与发展, 1997, 19(5): 44~50

1. The first step in the process of the investigation is the identification of the problem. This involves a thorough review of the available information and a clear definition of the issue at hand. Once the problem is identified, the next step is to gather relevant data and information. This can be done through various methods, including interviews, surveys, and document analysis. The third step is to analyze the data and information gathered. This involves identifying patterns, trends, and relationships that may be relevant to the problem. The final step is to develop and implement a solution. This may involve creating a plan, implementing the plan, and evaluating the results. The process of investigation is a continuous one, and it may be necessary to revisit previous steps as more information is gathered or as the problem evolves.

本篇综合论述微观腐蚀学中 5 个主要问题，作为分析微观腐蚀问题的基础：第 2 至第 5 章，按图 1-7 所示的思路，论述 4 类金属腐蚀问题，它们之间的对比，如下表所示；第 6 章则讨论非金属材料的腐蚀。

表 各类金属腐蚀问题之间的关系

序 号	腐 蚀 类 型	化 学 介 质	不 均 匀 性	章
1	普遍性腐蚀	水溶液	化学介质	2
2	局部腐蚀	水溶液	材料结构	3
3	应力腐蚀	水溶液	应 力	4
4	高温氧化	空 气	--	5

第2章 电化学腐蚀——普遍性腐蚀

为了理解腐蚀现象，物理化学中讨论多相反应的化学动力学和电化学动力学的那些部分有着特殊的意义。(H. Д. 托马晓夫，金属腐蚀及其保护的理論，中国工业出版社，1964，第2页)

电化学腐蚀的普遍性来源于发生电化学腐蚀的环境的普遍性。金属材料(包括各种金属制件)所处的环境一般可以分成工业环境(或非自然环境)和自然环境两大类。工业环境是指金属材料在工业生产过程中服役时所接触的环境。只要组成环境的介质中有凝聚态的水(H_2O)存在，哪怕介质中只含有很少量的凝聚态的水，金属材料的腐蚀就以电化学腐蚀的过程进行。只有在无水的有机物介质中或高温的气体中(气体中即使含有水，也是以气相的水蒸气状态存在)，金属材料的腐蚀过程才是化学腐蚀过程。但实际上在大部分的工业环境中金属材料会与含有凝聚态水的介质接触。自然环境指大气、海水和江河湖泊的淡水、土壤等由非工业介质组成的环境。金属材料的表面在所有自然环境中都会与含凝聚态水的介质接触。例如在大气中，即使相对湿度只有70%，在金属材料的表面上也会有凝聚态的水膜。而金属材料在制成制件之前和之后的存放期，都处于大气环境中。许多情况下金属材料的制件的使用环境就是自然环境。所以电化学腐蚀过程非常普遍。

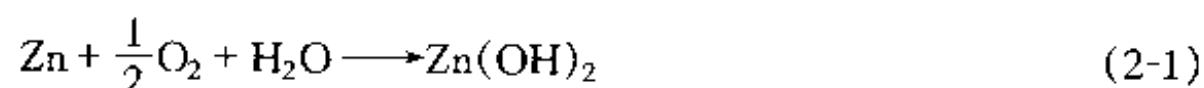
对于不含水气的干氧化，由于金属表面的氧化膜是固体电解质，也可用电化学来分析这类腐蚀问题；并应用氧化膜的半导体特征(p型或n型)，从这类电解质的固体结构，已建立氧化的半导体理论(参见第5章第4节)。因此，电化学腐蚀，在机理上或形貌上，都是极为普遍的，可称为普遍性腐蚀(参见图1-11)；为了突出这类腐蚀的学科特征，本章名为“电化学腐蚀”，实为“普遍性腐蚀”的基本原理。

2.1 电化学腐蚀途径

实验现象：艾文斯曾经进行过一个在腐蚀科学发展史上著名的实验，这个实验说明金属材料在水溶液中的腐蚀过程是电化学腐蚀过程。实验的情况如图2-1所示。

锌片部分浸泡于氯化钾溶液中。锌片经腐蚀试验后在试片的下部覆盖着主要是腐蚀产物 $Zn(OH)_2$ ，腐蚀主要发生于试片的下部，而试片的上部，在溶液的水线下，金属表面仍保持光亮，只有彩虹色的透明的薄膜。

原理：在氯化钾溶液中有溶解于水溶液中的氧。总的腐蚀反应可以写做：



从原则上说，这个反应可以遵循两种路径进行：一种路径是所有参与反应的粒子，即金属锌的原子、溶解于溶液中的氧的分子和水分子三者同时碰撞在一起，当其能量超过反应的活化能位垒时，形成腐蚀产物 $Zn(OH)_2$ 的分子。显然，在这种化学反应的路径中，反应产物应该生成在化学反应发生的位置。另一种路径则是由两个半反应同时进行来完成反应式(2-1)。反应式(2-1)是锌由0价的原子被氧化成 $Zn(OH)_2$ 中的正2价的 Zn^{2+} 离子，而溶于溶

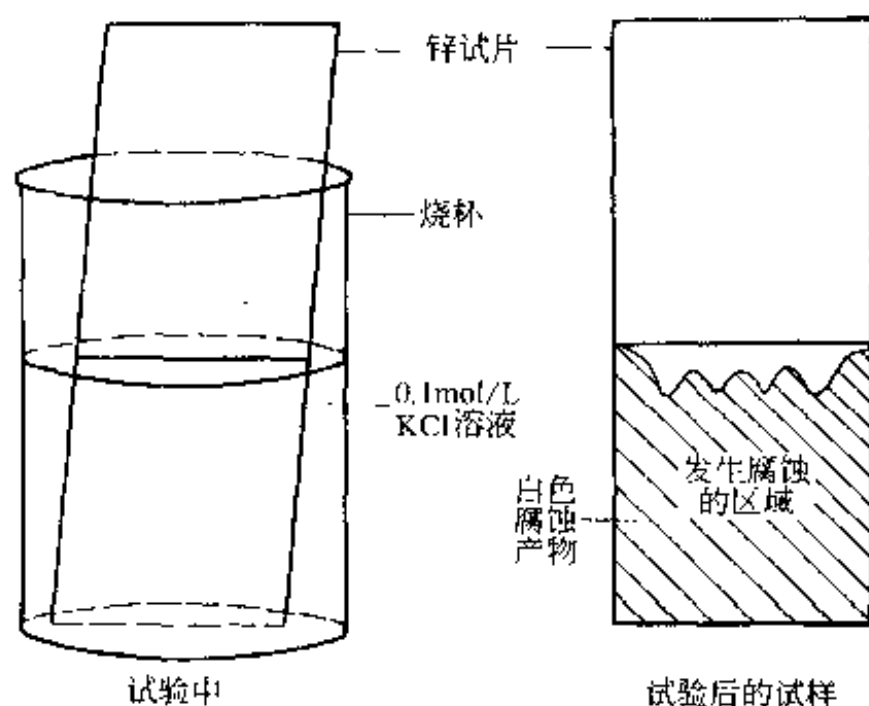
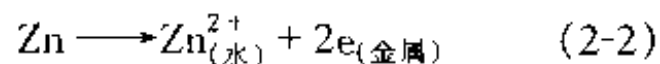
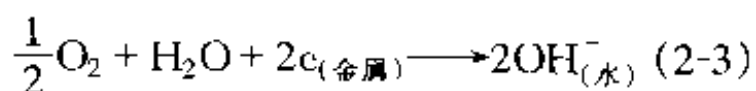


图 2-1 锌片部分浸泡在 KCl 溶液中的腐蚀实验^[2-1]

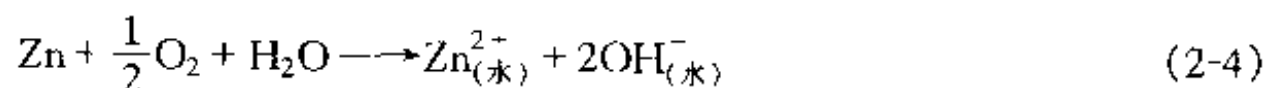
液中的氧分子则从 0 价被还原成为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中的负 2 价的 O^{2-} ，所以腐蚀反应是一个氧化还原反应。由于金属材料是良电子导体，而含有无机盐的离子水溶液是良离子导体，腐蚀反应就可以分成两个半反应各自在金属材料表面上最适合于其进行的地点同时进行：在最适宜于金属材料的金属原子被氧化成金属离子的“阳极区”进行阳极反应：



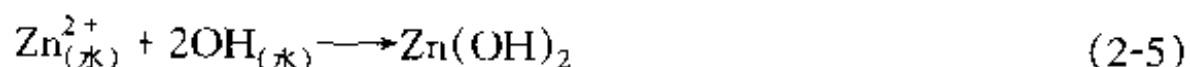
而在最适宜于进行氧分子还原的“阴极区”进行阴极反应：



上两式中 $e_{(\text{金属})}$ 表示处于金属材料中的自由电子， $\text{Zn}_{(\text{水})}^{2+}$ 和 $\text{OH}_{(\text{水})}^-$ 则分别表示处于水溶液中的离子。由于两个半反应同时地进行，总的反应是



在水溶液中， $\text{Zn}_{(\text{水})}^{2+}$ 和 $2\text{OH}_{(\text{水})}^-$ 两种离子在各自的浓度梯度的作用下扩散，相遇后形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀：



将式 (2-2) 至式 (2-5) 相加，就得到如同式 (2-1) 一样的腐蚀反应。但按这条路径进行腐蚀反应的阻力远比按上述化学反应的路径进行腐蚀反应的阻力小。这是因为：首先，反应可以分成两个半反应分别在各自最适宜其进行的地点进行，而不须在所有反应粒子碰撞在一起时才能发生，反应的几率要大得多。其次，既然两个半反应可以同时地在不同的地点进行，它们就会分别选择在式 (2-2) 和式 (2-3) 的左侧反应物体系的吉布斯自由能最高、因而活化能位垒最低的地点进行，所以反应速度常数要远高于化学反应的速度常数。最后还有一点是：在化学腐蚀的路径中固体的腐蚀反应产物是就地生成的，它们阻碍反应物粒子进一步碰撞；而腐蚀反应按式 (2-2) 至式 (2-5) 进行时，最终的固体腐蚀产物是由两个半反应生成的离子扩散后相遇生成的沉淀，它对两个半反应的进行影响很小或甚至可能没有影响。所以整个腐蚀过程按两个半反应进行的阻力远远小于按化学腐蚀的路径进行的阻力。根据第 1 章 1.2.2.1 节中过程的三条原理的第 2 条路径阻力最小的原理，只有条件允许腐蚀反应按两个半反应的路径进行，就不会按化学腐蚀的路径进行。

按两个半反应路径进行的腐蚀过程就是电化学腐蚀过程。两个半反应分别称为电极反应。其中，反应产物中有处于金属中的自由电子 $e_{(\text{金属})}$ 的电极反应称为阳极反应，而反应物中有来自金属中的自由电子 $e_{(\text{金属})}$ 的电极反应称为阴极反应。图 2-1 中的锌片浸入氯化钾的水溶液中，在靠近氯化钾溶液的液面水线的溶液中溶解的氧分子浓度比溶液深处的高，因而此处的锌片表面上阴极反应式 (2-3) 左侧的反应物体系的吉布斯能较高，适宜于进行阴极反应；而且溶液上面空气中的氧溶入溶液中后也最容易到达此处的锌片表面以补充阴极反应中消耗掉的溶于溶液中的氧分子；反应产物 OH^- 离子又使该处紧靠锌片表面的溶液层的 pH

值升高，在锌片的表面形成很薄而紧密的氧化锌膜（呈现彩色的干扰色），使阳极反应〔式（2-2）〕难于进行。在溶液较深处，紧靠锌片表面的溶液中氧很快消耗完，且由于腐蚀过程中溶液中离子的电迁移过程和金属离子的水解，此处紧靠锌片的溶液层的 pH 值比较高，氯离子的浓度也比较高，锌片的表面上不能被紧密的氧化物膜覆盖，有利于阳极反应〔式（2-2）〕的进行。阴极反应所需要的自由电子由阳极反应供给。由于金属是良电子导体，电子可以从金属表面上发生阳极反应的地点流向金属表面上发生阴极反应的地点。

2.2 均匀的电化学腐蚀

2.2.1 腐蚀电池

实验现象：锌和铁在稀硫酸中都会发生均匀腐蚀，在金属成为金属离子溶入酸中的同时，在金属表面上有氢气泡析出。但有文献记载^[2-2]，将一块光亮的铜片（为了便于氢气的析出，甚至在铜片上镀有铂）浸在除去氧的 0.25mol/L 的硫酸溶液中并封存在玻璃管中。经历了 25 年后这块铜片仍保持光亮。

原理：由电子导体与离子导体互相接触组成的系统称为电极系统^[2-3]。当有电荷通过组成电极系统的两个相的界面亦即电极表面时，有电极反应发生。负电荷由电子导体相流向离子导体相时，电极反应是阴极反应。而正电荷由电子导体相流向离子导体时，电极反应是阳极反应。在电极系统只有一个电极反应时，理论上电极反应可以处于平衡状态：微观上，电极反应向一个反应方向进行，也同时向其相反的方向进行，且两个方向的反应速度相等。此时宏观上电极系统中的电极反应既不向阴极方向进行，也不向阳极方向进行，处于平衡状态。电极反应处于平衡状态时微观上不断地向两个相反方向进行的反应速度称为电极反应的交换速度。电极反应速度可以用电流密度表示，它是电极表面面积为单位值时流过电极表面的电流值。一般在腐蚀电化学中规定：电子从电子导体相流向离子导体相的电流，也即上述阴极反应的电流，取负值，称为阴极电流；而将在电极系统中按相反方向流动的电流称为阳极电流，取正值。平衡状态下的电极反应的交换速度用电流密度表示时，称为交换电流密度，取正值，用 I_0 表示。

电极反应处于平衡状态时，25℃ 温度下以标准氢电极作为参考电极测定该电极系统的电位值，即为该电极反应的平衡电位。标准氢电极由涂有铂黑的铂浸在逸度为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的 H_2 气氛下的 H_3O^+ 离子的活度为 1mol/L 的水溶液中组成，该电极系统中的电极反应为：



其平衡电位规定为 0V。但并非所有的电极反应都能实验测得平衡电位。只有交换电流密度很大的电极反应可以稳定地处于平衡状态，可以实验测量其平衡电位；多数电极反应的平衡电位是应用化学热力学的数据计算得到的。如果电极系统处于标准状态下（25℃，参与电极反应物质的活度为 1mol/L 或逸度为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ），电极反应的平衡电位即称为该反应的标准电位。对于任何电极反应，参与电极反应物质的活度或逸度不是标准状态时，可以应用奈恩斯特方程式计算出其平衡电位：

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln a_i = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\prod_i a_i^{\nu_i} \right) \quad (2-7)$$

式中， ν_i 是电极反应式中参与反应的物质的化学计量系数，规定在平衡状态下电极反应式中电子 e 写在反应式的右方，因而在电极反应中失去电子的物质如（2-6）式中的 H_3O^+ 也写在反

反应式的右方,称失去电子的物质所处的状态为氧化态;在电极反应中获得电子的物质如(2-6)式中的 H_2 写在反应式的左方,称处于这种状态下的物质为还原态。规定反应式左方的物质的化学计量系数为负值,反应式右方的物质的化学计量系数为正值,电子 e 的化学计量系数则以 n 表示。 R 是气体常数,数值为 $8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度, $^{\circ}\text{K}$; F 为法拉第常数,是 1mol 的电子的电量,数值为 $9.649 \times 10^4\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在标准状态下, RT/F 的数值为 0.0257V ,如将自然对数 \ln 改为常用对数 \lg 表示奈恩斯特方程式,则 $2.303RT/F$ 为 0.0591V 。

对于电极反应有一个重要的定律是法拉第定律:在电极反应中,一个电化学当量的物质从还原态转变为氧化态所给出的电子的电量或一个电化学当量的物质从氧化态转变为还原态所获得的电子的电量为一个法拉第常数 F 。电化学当量是指参与电极反应物质的摩尔质量除以该物质在电极反应中从还原态变为氧化态时化学价的改变值。

若对一个电极反应施加影响使其电位偏离其平衡电位,电极反应的平衡状态就被破坏,电极反应将主要向一个方向进行:当电极系统的电位比该系统的电极反应的平衡电位为正时,电极反应主要向阳极反应的方向进行;当电极系统的电位比该系统的电极反应的平衡电位为负时,电极反应主要向阴极反应的方向进行。一个电极反应的电位与其平衡电位的差值称为该电极反应进行时的过电位:

$$\eta = E - E_e \quad (2-8)$$

故阳极反应的过电位为正值而阴极反应的过电位为负值。一个电极反应在有过电位的情况下,其反应速度可以通过测量电极系统向外流动的电流密度(相当于单位电极表面向外流动的电流)测出。

电极反应进行时,若控制电极反应速度的是放电反应步骤,即带电荷的粒子通过电极系统的电子导体相与离子导体相两相界面的转移步骤,则阳极反应的外测电流密度 I_a 为正值,它与电位 η_a 或电位 E 的关系为:

$$\eta_a = E - E_{e,a} = \beta_a \ln \frac{I_a}{I_{0,a}} \quad (2-9)$$

阴极反应的外测电流密度 I_c 为负值,它的绝对值与过电位 η_c 或电位 E 的关系为:

$$-\eta_c = E_{e,c} - E = \beta_c \ln \frac{|I_c|}{I_{0,c}} \quad (2-10)$$

上两式中, $E_{e,a}$ 和 $E_{e,c}$ 分别为阳极反应和阴极反应的平衡电位; $I_{0,a}$ 和 $I_{0,c}$ 分别为阳极反应和阴极反应的交换电流密度; β_a 和 β_c 分别称为阳极反应和阴极反应的塔菲尔斜率。

若电极反应进行时,控制电极反应速度的是反应物质向电极表面的扩散步骤,例如,溶解于水溶液中的 O_2 还原的阴极反应在电位足够负或阴极反应的过电位的绝对值足够大时,放电反应步骤的速度足够快, O_2 分子一到达电极表面就被还原掉,电极反应的控制步骤是溶液中 O_2 分子向电极表面扩散的步骤。扩散速度达到其极限速度时的电极反应电流密度称谓极限扩散电流密度,对于阴极反应来说,其绝对值用 I_L 表示,此时:

$$|I_c| = I_L \quad (2-11)$$

电极反应速度与电位无关。但是如果过电位的绝对值不够大,亦即,对于阴极反应,如果电位不够负,电极反应的速度可以是放电过程与扩散过程混合控制,电极反应速度就既受到极限扩散速度的影响,也受到电位的影响,此时:

$$-\eta_c = E_{e,c} - E = \beta_c \ln \frac{|I_c|}{I_{0,c}} - \beta_c \ln \left(1 - \frac{|I_c|}{I_L} \right) \quad (2-12)$$

有两种方法可以使一个电极系统的电位偏离该系统的电极反应的平衡电位，使之向阳极反应方向或使之向阴极反应方向进行。一种方法是用另一个电极系统与该电极系统组成一个电解池，亦即，在容器中使两个电极系统的离子导体相联通，组成一个电池，而两个电极系统的电子导体相用导线联结到一个直流电源上。通常两个电极系统的电子导体相都是金属，而它们的离子导体相或是同一水溶液，或是用允许某些离子通过的隔膜隔开的两种水溶液。与直流电源的正端连接的电极系统的电位向正的方向移动，所以进行阳极反应；另一个连接直流电源负端的电极系统的电位则向负的方向移动，进行阴极反应。阳极反应和阴极反应的电流的绝对值相同。这种电池叫做电解池。

另一种方法是将一个电极系统与另一个电极系统组成原电池。如果每个电极系统中只可能进行一个电极反应，当将两个电极系统组成一个电池，而将两个电极系统的电子导体相用导线连接到一个合适的电动机的两端，则这个电池可以输出电流，使电动机转动，对外界做功。这种电池就是原电池。在原电池输出电流时，电位比较正的电极系统进行阴极反应，向外线路输出正电流，而电位比较负的电极系统则进行阳极反应，正的电流在外线路中流向电池。例如，如以石墨浸在 KCl 溶液中，溶液上面的气氛是空气，这样组成的电极系统中可以进行氧还原的电极反应。另一个电极系统由锌与 KCl 溶液组成，电极系统中可以进行锌的阳极溶解反应，这就组成一个原电池。锌-空气电池就是根据这个原理制成。电池中阳极反应式即式 (2-2)，阴极反应式即式 (2-3)，而电池中总的反应式即式 (2-4)。原电池在外电路没有联通时，电池的两个电极输出端的电压称谓原电池的电动势 V_{emf} ，它是阴极反应的平衡电位与阳极反应的平衡电位之差：

$$V_{emf} = E_{e,c} - E_{e,a} \quad (2-13)$$

V_{emf} 与电池中总的反应的吉布斯自由能变化 ΔG 有下列关系式：

$$V_{emf} = -nF\Delta G = nFA \quad (2-14)$$

式中， n 是电池中电极反应式中电子的化学计量系数，对于反应式 (2-4) 来说， n 为 2； F 为法拉第常数。 A 在化学热力学中称为一个化学反应的化学亲和势，此处是化学反应 (2-4) 的化学亲和势。式 (2-3) 第一个等号的右方有负号是因为原电池中的反应是自发进行的过程，根据过程的三条原理中第 1 条（见 1.2 节），总的反应是向着能量降低的方向进行的，所以总的反应的自由能变化是负值；而原电池的电动势是测量电位比较正的阴极端至电位比较负的阳极端的电位的差值，总是正的数值。由此可以归纳出原电池的定义：原电池是将体系的化学能直接转变为电能的装置。但原电池实际对外界作电功时，不能将所有的吉布斯能都直接转变为电能。这是因为，当原电池输出电流时，电池的阴极体系要有阴极电流流过，电位从相应的阴极反应的平衡电位向负的方向移动，而电池的阳极体系要有阳极电流流过，电位从相应的阳极反应的平衡电位向正的方向移动。由于两个电极反应分别按阴极反应和阳极反应不可逆地进行，一部分化学能直接转化为热能散失。此外，电流流过导线由于欧姆电位降，也会使一部分电能转变成热能散失。这可以说是自发过程的又一条普遍规律：过程所降低的能量中，只有一部分可以转变为有用功，其余都转变为热能散失。故原电池工作时的输出电压小于它的电动势：

$$V = E_c - E_a < V_{emf} \quad (2-15)$$

因此，原电池实际工作时所作的电功小于其吉布斯能变化值 ΔG 所应作的最大有用功。

如果将原电池的电极输出端用电阻可以忽略不计的导线短路连接，假如电池的内电阻

(溶液中两个电极系统之间的电阻)也可以忽略不计,则阳极反应的电位向正的方向移动和阴极反应的电位向负的方向移动到两个电极的电位相等。此时电池中的反应以最大程度的不可逆方式进行,而对外作的有用功为零,电池反应的化学能全部转化为热能散失。如果电池的阳极反应是 Zn 转变为 Zn^{2+} 的反应式 (2-2), 阴极反应是 O_2 还原的反应式 (2-3), 因而电池中的化学反应是锌的腐蚀反应式 (2-4), 这个短路的原电池所进行的过程实际上就是锌在氯化钾溶液中的腐蚀反应。在这种情况下, 这个短路的原电池可以称谓腐蚀电池。所以对于腐蚀电池可以归纳出下列三点^[24]。

(1) 腐蚀电池的定义是: 只能导致金属材料破坏而不能对外界做有用功的短路原电池。

(2) 腐蚀电池作用的动力来自腐蚀反应的化学亲和势。

(3) 在腐蚀电池中, 必须至少有一种物质的阴极还原反应的平衡电位高于腐蚀破坏的金属的阳极溶解反应的平衡电位。这种物质称为电化学腐蚀过程的去极化剂。

均匀的电化学腐蚀过程实质上就是去极化剂还原的阴极过程和金属的阳极溶解过程在同一金属材料上进行的短路的原电池, 而且这两个电极过程均匀地分布在金属材料表面上发生。在酸溶液中, 如果没有溶解的氧去极化剂只能是 H_3O^+ 离子, 它的还原反应是:



它的平衡电位就是 (2-6) 式的平衡电位。由于氢气泡中氢气的压力约为 $1.01 \times 10^4 \text{Pa}$, 若溶液中的 H_3O^+ 的活度接近为 1mol/L , 这个反应的平衡电位值应接近于 0V 。而锌阳极溶解反应 [式 (2-2)] 的标准电位为 -0.762V , 按奈恩斯特公式计算, 在除去了氧的稀硫酸溶液中, 理论上 Zn^{2+} 离子的活度要达到约 10^{25}mol/L , 这个电极反应的平衡电位才能达到 0V 。当然, 溶液中 Zn^{2+} 离子的活度不可能达到这么高的数值, 因为在硫酸溶液中 Zn^{2+} 离子的活度远低于这个数值时就要析出锌的硫酸盐了。所以在稀硫酸溶液中, 反应式 (2-2) 的平衡电位总是低于反应式 (2-16) 的平衡电位, 能形成腐蚀电池。铁在除去了氧的硫酸中阳极溶解产物为亚铁离子, 反应为:



它的标准电位为 -0.441V 。按奈恩斯特公式计算, 溶液中 Fe^{2+} 离子的活度要达到 $8.4 \times 10^{14} \text{mol/L}$, 反应式 (2-17) 的平衡电位才不会低于反应式 (2-6) 的平衡电位。这也是不可能的。所以在稀硫酸中, 即使溶液中没有溶解的氧, 铁也要腐蚀。但是铜溶解为 Cu^{2+} 离子的电极反应:



的标准电位为 0.345V 。按奈恩斯特公式计算, 这个电极反应的平衡电位为 0V 时, 溶液中 Cu^{2+} 的活度仅为 $2.1 \times 10^{-12} \text{mol/L}$ 。亦即, 如果溶液中只有 H_3O^+ 是去极化剂, 且 H_3O^+ 的活度为 1mol/L , 每升溶液中只要含有约 $1.34 \times 10^{-10} \text{g}$ 的 Cu^{2+} , 铜就不能腐蚀了。

2.2.2 腐蚀微电池

实验现象: 图 2-2 是各种含有少量合金成分的锌合金和纯锌在 0.25mol/L 硫酸溶液中进行腐蚀试验时测得的析氢量随时间变化的曲线^[25]。与氢的析出相耦合的阳极反应是锌的阳极溶解。从曲线的斜率可以看到, 像含有少量铜或铁作为合金成分的锌合金的腐蚀速度比纯锌的腐蚀速度高很多, 而含有汞作为合金成分的锌合金的腐蚀速度则明显低于纯锌的腐蚀速度。

原理: 腐蚀电池中直接引起金属材料腐蚀破坏的是阳极过程。如果金属溶解的阳极过程均匀地分布在金属整个表面上进行, 将导致金属均匀腐蚀, 如很多金属在盐酸溶液中的腐蚀

过程。如果金属的阳极溶解过程主要集中在金属材料表面的某些区域进行，就导致金属材料的局部腐蚀，例如图 2-1，此时金属表面上主要进行金属阳极溶解的区域称为腐蚀电池的阳极区，而主要进行去极化剂还原反应的区域称为阴极区。如果腐蚀电池的阳极区或阴极区以比较微小的面积区域分布在金属材料的表面，则称这种腐蚀电池为腐蚀微电池。

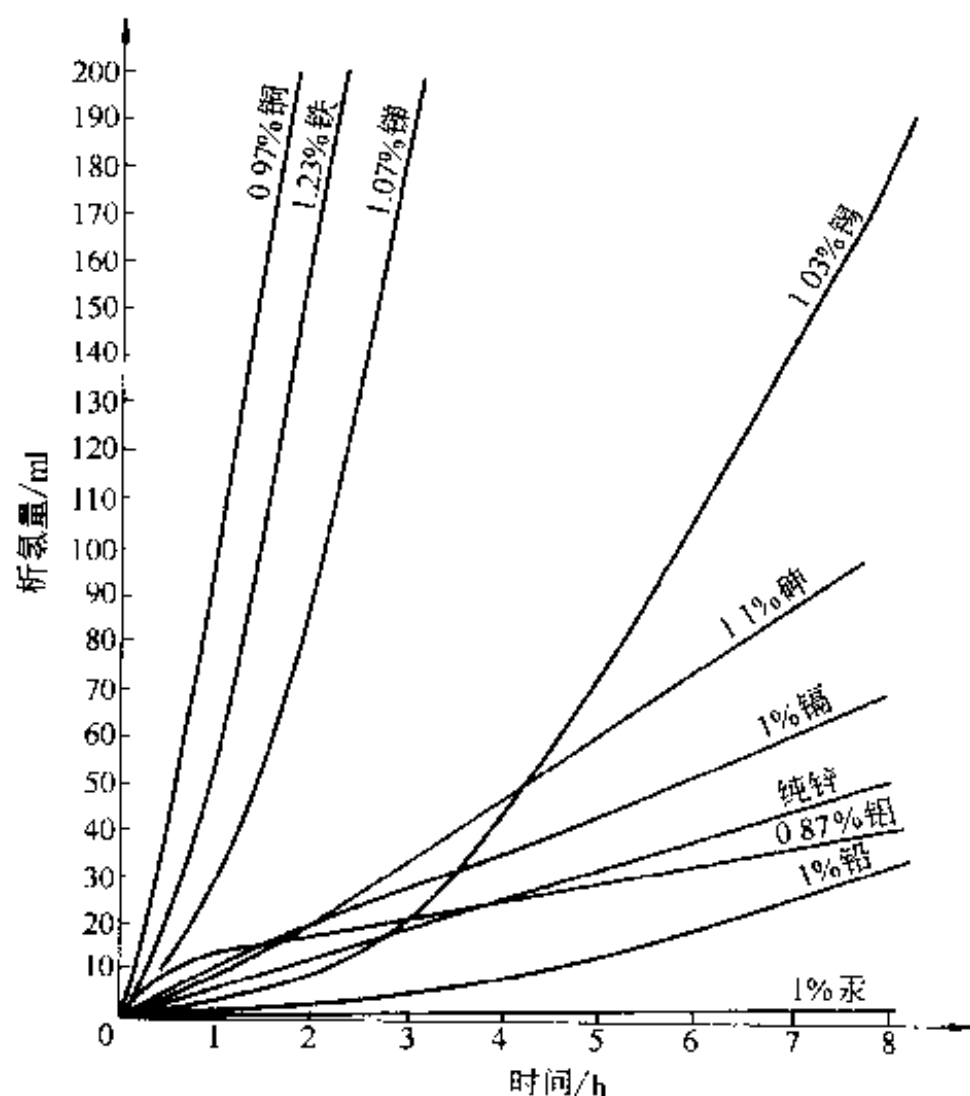


图 2-2 含有少量合金成分（质量分数）的锌合金与纯锌在 0.25mol/L 硫酸溶液中的腐蚀曲线图

如果以进行腐蚀过程的金属及作为腐蚀介质的溶液作为一个电极系统，就成为腐蚀金属电极。腐蚀金属电极上至少有两个电极反应以最大可能的不可逆程度进行。一个是金属的阳极溶解反应，另一个是腐蚀过程的去极化剂的阴极还原过程。这两个反应方向相反的电极反应互相耦合，以绝对值相同的电流同时进行。如果是均匀腐蚀，则这两个耦合的电极反应的电流密度的绝对值相同。当然，也有可能进行阴极还原反应的去极化剂不止一个，例如，锌或铁在酸中腐蚀时，主要的去极化剂是溶液中的 H_3O^+ 离子。但若溶液中有溶解的 O_2 ， O_2 也同时作为去极化剂阴极还原，在这情况下，两种去极化剂的阴极还原反应的电流绝对值之和等于金属阳极溶解反应的电流值。

如在腐蚀金属电极没有连接外电流时测量其电位，所测出的电位是这个腐蚀金属电极的腐蚀电位 E_{corr} ，此时腐蚀过程的阳极反应和阴极反应都在相同的电位 E_{corr} 下进行，所以在电化学文献中腐蚀电位又称混合电位^[2-6]。根据电极反应的过电位式 (2-8)，腐蚀电位应该比腐蚀过程的阴极反应的平衡电位低而比其阳极反应的平衡电位高，所以有：

$$E_{e,a} < E_{corr} < E_{c,c} \quad (2-19)$$

金属材料的表面可以处于钝化状态，此时金属表面有钝化膜。但是金属材料表面也可以不是处于钝化状态而进行腐蚀过程，这种腐蚀过程称为活化态腐蚀过程。在活化态腐蚀过程条件下，如腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的速度控制步骤都是电极表面放电过程，则腐蚀金属

电极的腐蚀电位可表示为：

$$E_{\text{corr}} = \frac{\beta_c}{\beta_a + \beta_c} E_{e,a} + \frac{\beta_a}{\beta_a + \beta_c} E_{e,c} + \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \ln \frac{I_{0,c}}{I_{0,a}} \quad (2-20)$$

由于 E_{corr} 位于 $E_{e,a}$ 和 $E_{e,c}$ 之间，所以后两者愈高，测得的腐蚀电位也愈高。交换电流密度和塔菲尔系数都是电极反应的动力学参数，腐蚀电位的数值与这些动力学参数有关，说明腐蚀电位不是一个热力学参数。交换电流密度是一个电极反应的最重要的动力学参数，电极反应的活化能位全愈低，交换电流密度就愈大。所以腐蚀过程的阴极反应愈容易进行，腐蚀电位就愈高，愈接近阴极反应的平衡电位；反之，腐蚀过程的阳极反应愈容易进行，也即它的交换电流密度值愈大，腐蚀电位就愈低，愈接近阳极反应的平衡电位。

在腐蚀金属电极是没有连接外电路的孤立的电极的情况下，电极上金属阳极溶解反应和去极化剂的阴极还原反应是电流相等，如腐蚀过程是均匀腐蚀过程，由电极反应的动力学表达式可以得到腐蚀电流密度的表达式：

$$I_{\text{corr}} = I_{0,a} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{e,a}}{\beta_a}\right) = I_{0,c} \exp\left(\frac{E_{e,c} - E_{\text{corr}}}{\beta_c}\right) \quad (2-21)$$

用外加直流电源或用另一种金属电极与之直接接触的方法，可使一个腐蚀金属电极的电位偏离其腐蚀电位。一般用 ΔE 表示腐蚀金属电极的电位偏离其腐蚀电位的数值，叫做极化值。

$$\Delta E = E - E_{\text{corr}} \quad (2-22)$$

在 $\Delta E > 0$ 时，腐蚀金属电极的极化称为阳极极化，腐蚀金属电极的阳极溶解电流密度增大。在 $\Delta E < 0$ 时，腐蚀金属电极的极化称为阴极极化，腐蚀金属电极上的阴极反应电流密度增大而阳极溶解电流密度减小。使腐蚀金属电极极化而在外电路中流动的电流称为极化电流，规定阴极极化电流为负值。单位电极表面积上流过的极化电流称极化电流密度。腐蚀金属电极上的外测极化电流是实际上是电极上所有电流的代数和，用电流密度表示，有：

$$I = I_a - |I_c| \quad (2-23)$$

由此可以求得极化电流密度与极化值的关系：

$$I = I_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-\Delta E}{\beta_c}\right) \right] \quad (2-24)$$

所以在 $\Delta E = 0$ 时，亦即 $E = E_{\text{corr}}$ 时，腐蚀金属电极的外电流密度 $I = 0$ 。在腐蚀金属电极阳极极化时， $\Delta E > 0$ ，相应地得到外电流密度 $I > 0$ ，正的电流从腐蚀金属电极表面流向溶液，是阳极电流。相反，在 $\Delta E < 0$ 时得到 $I < 0$ ，阴极极化使腐蚀金属电极的外电流为阴极电流。图 2-3 是 $E_{\text{corr}} = 400\text{mV}$ ， $I_{\text{corr}} = 0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ， $b_a = 2.303 \cdot \beta_a = 60\text{mV}$ ， $b_c = 2.303 \cdot \beta_c = 120\text{mV}$ 时，按式 (2-24) 绘制的双方向极化的极化曲线图^[2-7]。

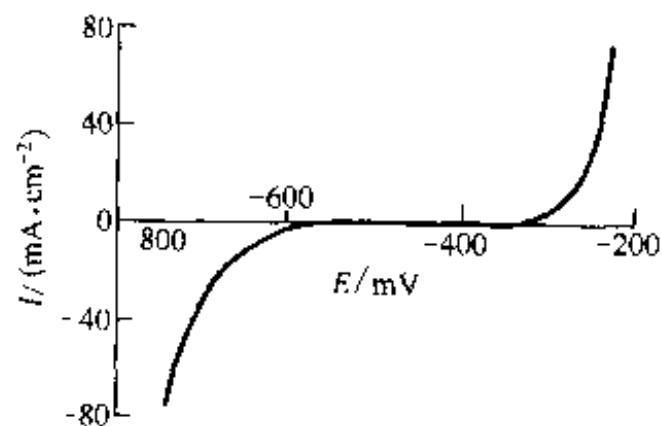


图 2-3 以 I 对 E 绘制的双方向极化曲线图

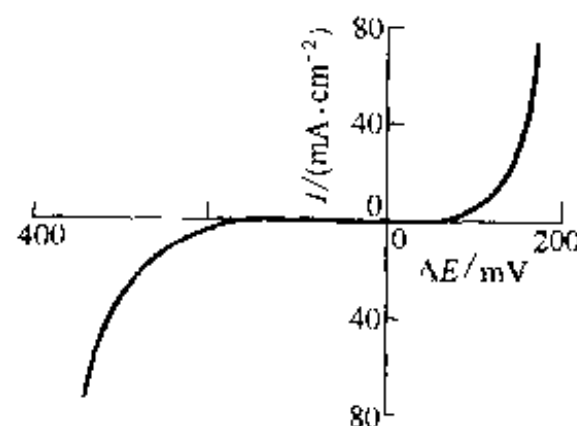


图 2-4 以 I 对 ΔE 绘制的极化曲线图
($b_a = 60\text{mV}$; $b_c = 120\text{mV}$; $I_{\text{corr}} = 0.1\text{mA}/\text{cm}^2$)

也可以将图 2-3 绘制成 I 对极化值 ΔE 的双方向极化曲线图, 在这样绘制极化曲线图时, 坐标轴的原点是 $\Delta E = 0, I = 0$, 如图 2-4^[2-7]。

若在同一溶液中有两种不同的腐蚀金属电极, 一种称之为金属 1, 其腐蚀电位为 E_{corr1} , 由式 (2-21) 表示的腐蚀电流密度为 I_{corr1} ; 另一个腐蚀金属电极称之为金属 2, 其腐蚀电位为 E_{corr2} , 腐蚀电流密度为 I_{corr2} 。若 $E_{\text{corr1}} < E_{\text{corr2}}$, 则在这两个腐蚀金属电极直接接触时, 金属 1 的电位向正方向移动, 受到阳极极化, 阳极溶解电流密度增大。以 γ 表示金属 1 的阳极溶解电流密度与接触前的阳极溶解电流密度的比值, 可以推导出^[2-8]:

$$\ln \gamma = \frac{\beta_c}{\beta_{a1} + \beta_c} \ln \left(1 + \frac{A_2 I_{0,c2}}{A_1 I_{0,c1}} \right) \quad (2-25)$$

式中, β_c 是去极化剂阴极还原反应的塔菲尔斜率, 此处假定在两种不同的金属电极上同一去极化剂的还原反应的塔菲尔斜率相同; A_1 和 A_2 分别是金属 1 和金属 2 的面积; $I_{0,c1}$ 和 $I_{0,c2}$ 分别是去极化剂在金属 1 和金属 2 上的阴极还原反应的交换电流密度。图 2-2 中锌合金的各合金成分金属, 除铝以外, 其余金属的阳极溶解反应的平衡电位都比锌的阳极溶解反应的平衡电位正, 因而在同一酸溶液中它们的腐蚀电位也都比纯锌的腐蚀电位正。将它们作为合金成分加到锌合金中, 锌合金中会分布有富合金成分的相, 它们与富锌的基体金属相形成腐蚀微电池。这就相当于富锌的基体金属相是金属 1, 富合金成分的相是金属 2, 两种金属直接接触。除了含铝的锌合金外, 其他的锌合金中, 腐蚀电位比较低的富锌基体金属相是阳极区, 而富合金成分的相是阴极区。从上面的讨论可以知道, 当去极化剂的阴极还原反应是析氢反应时, 在这两种金属上析氢反应的交换电流密度的大小对于富锌的基体相的阳极溶解电流密度有重要的影响。虽然缺乏这些富合金成分金属相上的析氢反应的交换电流密度的数据, 但它们应当接近于这些合金成分金属上的析氢反应的交换电流密度数值。例如, 在稀硫酸溶液中, 锌上的析氢反应的交换电流密度值小于 10^{-10} A/cm^2 , 而在铜和铁上, 析氢反应的交换电流密度值约为 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 后者比前者要高 3 个多数量级。所以锌合金中含有少量的铁或铜就会使腐蚀速度大增。但铅上析氢反应的交换电流密度值仅为 10^{-12} A/cm^2 , 汞上析氢反应的交换电流密度值则更小, 所以它们作为合金成分使锌合金的腐蚀速度下降。(析氢反应的交换电流密度数据见文献^[2-9])。

所以腐蚀微电池的形成会对金属材料的腐蚀破坏的分布和过程的速度产生重要影响。但是腐蚀反应没有改变, 因而腐蚀过程的动力仍应是腐蚀反应的化学亲和势。

2.3 腐蚀电流密度

2.3.1 腐蚀金属电极的极化曲线

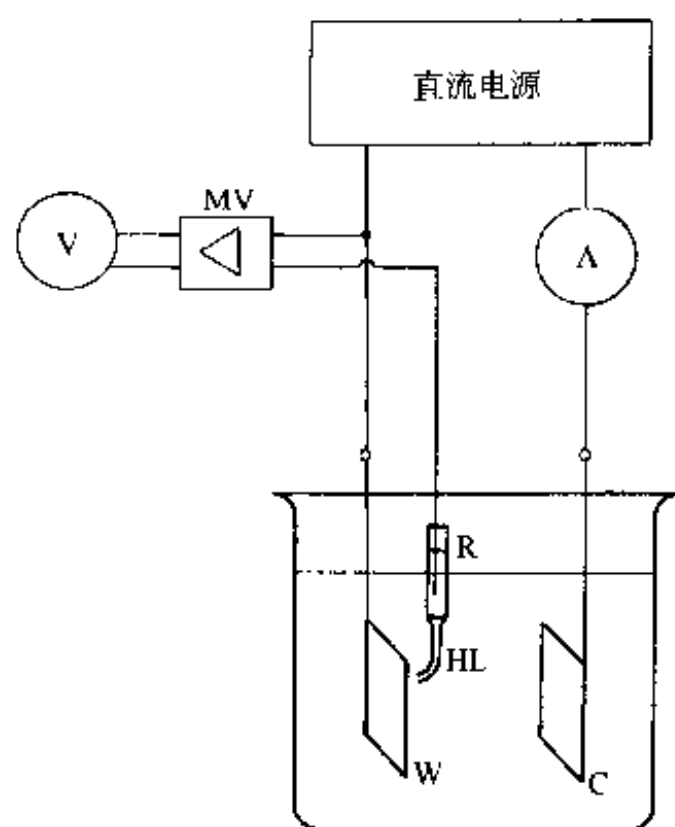
均匀的电化学腐蚀的速度可以通过测量腐蚀电流密度测定。因为按法拉第公式有:

$$v = \frac{MI_{\text{corr}}}{nF} \quad (2-26)$$

式中, v 是金属材料在单位时间内单位表面积上的腐蚀质量损失, 单位为 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; M 是腐蚀金属的原子量; n 是金属离子的价数; F 是法拉第常数。所以对于均匀的电化学腐蚀, 腐蚀电流密度 I_{corr} 和腐蚀速度 v 可以互相换算。

对于腐蚀金属电极的电化学测量的简单装置原理如图 2-5。

图中 W 是腐蚀金属电极, 在进行电化学测量时, 一般称为工作电极; C 是与腐蚀金属电极组成电池的辅助电极, 通常用 Pt 片作为辅助电极; R 是用来测量腐蚀金属电极的电位



的参考电极；HL 是哈伯-鲁金毛细管。MV 是信号放大器，V 是电压测定装置，A 是电流表。直流电源可以用控制电流的电源，一般称为恒电流仪，也可以用控制工作电极电位的电仪，一般称为恒电位器。现代的恒电位仪也可以控制电流，作恒电流仪用，而且图上的 MV、V 和 A 都设置在现代的直流电源仪器中。

一般用饱和氯化钾溶液的甘汞电极作为参考电极，也可以用别的参考电极。每个参考电极各有其对于标准氢电极的电位，用不同的参考电极对标准氢电极的电位可以将所测得的工作电极的电位换算成为以标准氢电极作为参考电极时应该测得的电位值。表 2-1 是腐蚀电化学测量中常用的参考电极对于标准氢电极的电位值。

当电极的电位改变时，电极表面上发生两个并联的过程。一个过程是电极表面的双电层的两侧的充电过程，这个过程中的充电电量并非直接消耗于电极反应，所以一般称这个过程为非法拉第过程，这个过程的电流称为非法拉第电流。另一个过程中电极反应的速度随电位的改变而改变。相应于电极反应的电流称为法拉第电流。当一个过程的速度不随时间改变时，称这个过程处于定常态，或简称为定态。双电层的充电过程完毕后，流过电极上的电流都是法拉第电流。如果法拉第过程处于定态，此时进行的测量称为稳态测量。所以稳态的电化学测量是指：当用控制电流的方法测量时，等工作电极的电位稳定后记录下测量值；而在控制电位下测量时，外电路中的电流稳定后记录下测量值。

表 2-1 常用参考电极的电位和适用范围^[2-11]

参考电极体系	参考电极中的电解液	相对于标准氢电极的电位值 /mV	适用温度 /℃	温度系数 /(mV·℃ ⁻¹)	适用范围
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻	饱和 KCl	+242	0-70	0.65	普遍适用于实验室和工业部门
Hg/Hg ₂ SO ₄ /SO ₄ ²⁻	饱和 K ₂ SO ₄	+710	0-70	—	硫酸盐溶液
Hg/HgO/OH ⁻	1mol/L NaOH	+140			碱性溶液
Ag/AgCl/Cl ⁻	3mol/L KCl	+207	-10~80	1.00	水溶液
Cu/CuSO ₄	饱和 CuSO ₄	+320		0.79	土壤和水

在腐蚀金属电极阳极极化时，式 (2-24) 也可以写成：

$$I_+ = I_{\text{corr}} \exp \frac{\Delta E}{\beta_a} \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \Delta E \right) \right] \quad (2-27)$$

式中， I_+ 表示阳极极化电流密度。当阳极极化值大到 $\Delta E \approx 4.65 \cdot \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$ 时， $\exp \left(- \frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \Delta E \right) \approx 0.01$ ，可以忽略。此时

$$I_+ = I_{\text{corr}} \exp \left(\frac{\Delta E}{\beta_a} \right) = I_{\text{corr}} \exp \left(\frac{E - E_{\text{corr}}}{\beta_a} \right) \quad (2-28)$$

因此在 ΔE 或 E 与 $\ln I_+$ 之间是一条直线。一般称这种直线为塔菲尔直线。同样，在阴极极化时式 (2-24) 可以写成：

$$I_- = -I_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \Delta E\right)\right] \quad (2-29)$$

注意到 $\Delta E < 0$ ，因此当 $|\Delta E| \approx 4.65 \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}$ 时，式 (2-29) 可以写成：

$$|I_-| = I_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c}\right) = I_{\text{corr}} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E}{\beta_c}\right) \quad (2-30)$$

在半对数坐标中，即在以 $|I_-|$ 的对数对 ΔE 或 E 的坐标系统中，是一条直线。所以极化曲线还有一种画法：以 $\lg[I_-]$ 为一个坐标轴，以 ΔE 或 E 为另一个坐标轴（通常以 E 为另一个坐标轴）。图 2-3 的数据绘制成的半对数（常用对数）坐标的曲线见图 2-6^[2-7]。常用对数的阳极塔菲尔斜率用 b_a 表示，它等于 $2.303\beta_a$ ；相应的常用对数的阴极塔菲尔斜率用 $b_c = 2.303\beta_c$ 表示。

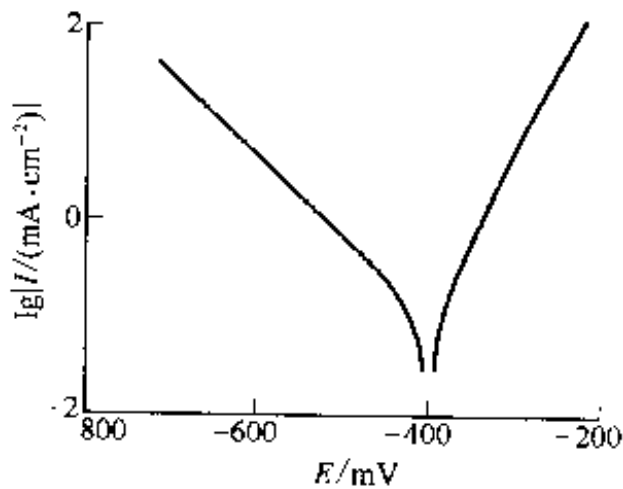


图 2-6 以 $\lg|I|$ 对 E 绘制的极化曲线图
(参数同图 2-3)

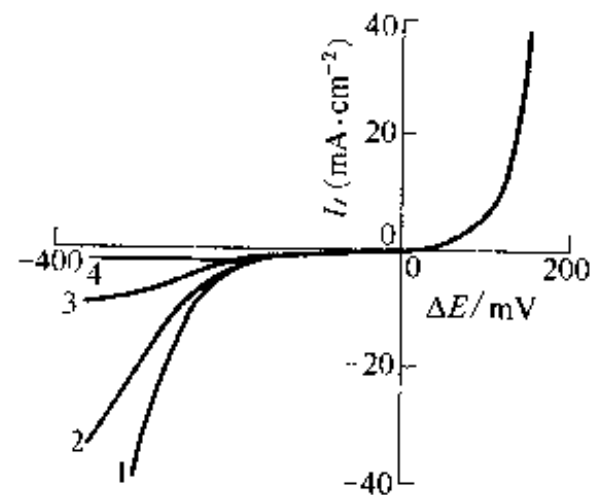


图 2-7 I_L/I_{corr} 比值对极化曲线的影响

$b_a = 60\text{mV}$; $b_c = 120\text{mV}$; $I_{\text{corr}} = 0.1\text{mA}/\text{cm}^2$;

1— $I_L/I_{\text{corr}} = \infty$; 2— $I_L/I_{\text{corr}} = 500$;

3— $I_L/I_{\text{corr}} = 100$; 4— $I_L/I_{\text{corr}} = 10$

如果去极化剂的阴极还原速度还同时受到去极化剂向电极表面扩散过程的控制，即阴极极化中还包含有浓度极化，且令 I_L 为去极化剂向腐蚀金属电极表面扩散的极限扩散电流密度，则腐蚀金属电极的极化曲线方程式为^[2-12]：

$$I = I_{\text{corr}} \left\{ \exp\left(\frac{\Delta E}{\beta_a}\right) - \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c}\right)}{1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_L} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c}\right)\right]} \right\} \quad (2-31)$$

图 2-7 是 $I_L/I_{\text{corr}} = 10, 100, 500$ 和 ∞ 时的极化曲线图^[2-7]。除了 $I_L/I_{\text{corr}} = \infty$ 外，得不到典型的塔菲尔直线（见以半对数坐标系统绘制的图 2-8）。

如果去极化剂的阴极还原速度完全由去极化剂的扩散过程所控制，即 $I_{\text{corr}} = I_L$ ，极化曲线方程式为：

$$I = I_{\text{corr}} \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{\beta_a}\right) - 1 \right] \quad (2-32)$$

图 2-9 上的曲线是以半对数坐标绘制的极化曲线^[2-7]，曲线 1 是腐蚀过程的阴极反应速度完全受去极化剂扩散过程控制时，也即 $I_{\text{corr}} = I_L$ 时的极化曲线；作为对比，曲线 2 是阴极反应速度不受去极化剂扩散过程控制时的极化曲线。

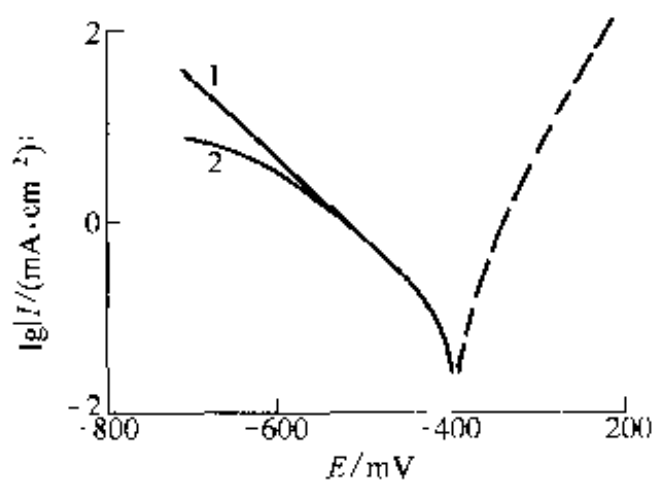


图 2-8 $I_L/I_{\text{corr}} = \infty$ 和 $I_L/I_{\text{corr}} = 100$ 时的极化曲线

(分别为曲线 1 和曲线 2)

$b_a = 60\text{mV}$; $b_c = 120\text{mV}$;

$I_{\text{corr}} = 0.1\text{mA/cm}^2$; $E_{\text{corr}} = 400\text{mV}$

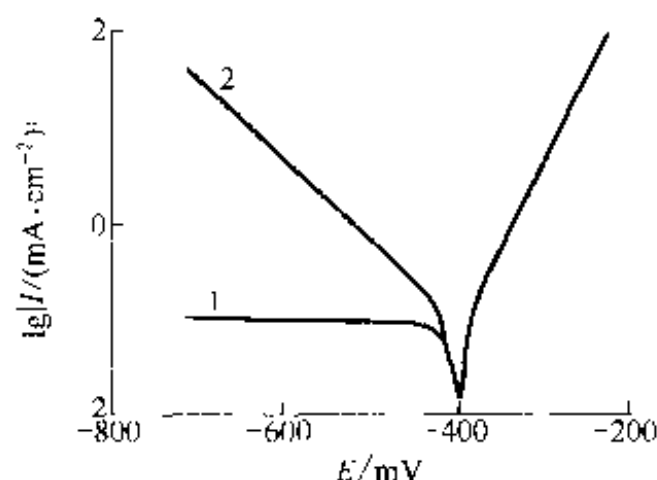


图 2-9 $I_L/I_{\text{corr}} = 1$ 和 $I_L/I_{\text{corr}} = \infty$ 时的极化曲线

(分别为曲线 1 和曲线 2)

$b_a = 60\text{mV}$; $b_c = 120\text{mV}$; $I_{\text{corr}} = 0.1\text{mA/cm}^2$

利用使腐蚀金属电极简单极化或测定极化曲线的方法, 可以测量均匀腐蚀的腐蚀电流密度。在这方面, 主要有 3 类方法: 测量极化电阻、测量弱极化曲线和测量强极化曲线。

2.3.2 极化电阻

对稳态极化曲线在 $E = E_{\text{corr}}$ 处作极化曲线的切线, 求出斜率

$$\frac{1}{R_p} = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{\text{corr}}} \quad (2-33)$$

R_p 称为极化电阻。可以证明^[2-13], 腐蚀金属电极的极化曲线不论符合何种方程式, 甚至不论腐蚀过程的阴极反应是一种还是多种去极化剂的还原反应、在由 (2-33) 式定义的 R_p 与腐蚀电流密度 I_{corr} 之间总是存在下列关系:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (2-34)$$

而且可以证明:

$$B = \frac{1}{\left(\frac{\partial \ln(I_a)}{\partial E} \right)_{\Delta E=0} - \left(\frac{\partial \ln|I_c|}{\partial E} \right)_{\Delta E=0}} \quad (2-35)$$

当极化曲线方程式是式 (2-24) 时,

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (2-36)$$

如果极化曲线可以用式 (2-31) 表示, 则

$$B = \frac{\beta_a \beta'_c}{\beta_a + \beta'_c} = \frac{b_a b'_c}{2.303(b_a + b'_c)} \quad (2-37)$$

式中

$$\beta'_c = \frac{I_L}{I_L - I_{\text{corr}}} \beta_c, \quad b'_c = \frac{I_L}{I_L - I_{\text{corr}}} b_c \quad (2-38)$$

如果腐蚀过程的阴极反应速度完全由去极化剂的扩散过程控制, 腐蚀金属电极的极化曲线可用 (2-32) 式描述, 则

$$B = \beta_a = \frac{b_a}{2.303} \quad (2-39)$$

图 2-10 上三条曲线是在 $\Delta E = 0$ 附近的三条极化曲线^[2-14]。在 $\Delta E = -5\text{mV}$ 至 $\Delta E = +5\text{mV}$ 的极化值范围内，它们都近似为直线。这三条极化曲线的 b_a 都是 60mV/dec ，曲线 1 的 b_c 为 120mV/dec ，没有浓度极化（阴极反应的速度不受去极化剂的扩散过程控制）；曲线 2 的 b_a 和 b_c 与曲线 1 相同，但是阴极反应有浓度极化， $I_L = 5 \times I_{\text{corr}}$ ；曲线 3 的 b_a 与上面两条曲线相同，但是阴极反应速度完全受去极化剂的扩散过程控制， $I_L = I_{\text{corr}}$ 。这三条曲线的 I_{corr} 都是 0.1mA/cm^2 。对于曲线 1 来说， $B \approx 17.37\text{mV}$ ，对于曲线 2 来说， $B \approx 18.61\text{mV}$ ，而对于曲线 3， $B \approx 26.05\text{mV}$ 。

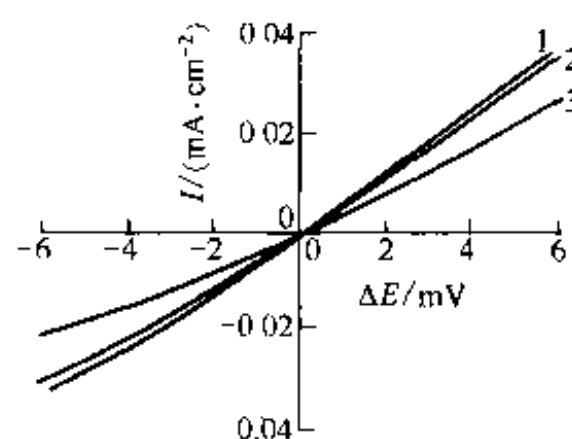


图 2-10 在 $\Delta E = -5\text{mV}$ 至 $+5\text{mV}$ 极化区间内的极化曲线
($I_{\text{corr}} = 0.1\text{mA/cm}^2$)

这种以很小的极化值的极化测量，称为线性极化测量。所测得的直线的斜率，与在电位为腐蚀电位时的切线的斜率接近。因此利用极化曲线在 E_{corr} 附近的直线段可以近似测定极化电阻 R_p 。测定了极化电阻后，可以按式 (2-34) 估算或监测腐蚀电流密度。但存在两个问题：一个问题是怎样才能测准 R_p 或 I/R_p 。如果确定测量值是在极化曲线的直线段，只要测定两组数据就可以求出直线的斜率，从而求出 R_p 或 I/R_p 。显然，极化值 ΔE 愈小，愈能保证测量值落在直线区间。但事实上 E_{corr} 是不断随机波动的。测量时 ΔE 的数值愈小，由于 E_{corr} 的随机波动而引起的误差就愈大。为了减小由于 E_{corr} 的波动引起的误差，一般的线性极化电阻仪器都采用极化后快速测量的方法，即，用控制电流的或控制电位的交流方波电源或间隙方波电源来使被测电极极化，并相应地快速记录下极化值 ΔE 或极化电流密度值 I 。但这种快速测量不能保证电极表面双电层充电完毕，因此也会引起误差。针对这个问题，我国提出了测量微分极化电阻的方法^[2-13]。这个方法的原理如下：首先采取措施将参考电极至被测电极之间的溶液电阻补偿掉，然后以 10mV/s 的恒定电位扫描速度从 $\Delta E = -10\text{mV}$ 扫描到 $\Delta E = 10\text{mV}$ 。在 $\Delta E = 0$ 处，亦即 $E = E_{\text{corr}}$ 处，测量电流对时间的微分值。由于扫描时 dE/dt 是恒定的，令其值为某一常数 k 。在电极的电位扫描时，外电流分成两部分。一部分是法拉第电流，令单位电极表面的面积上这部分的电流为 I_F ，它就是稳态测量时的极化电流密度。另一部分是非法拉第电流密度 I_{NF} ，它是双电层的充电电流密度。若双电层的电容为 C_{dl} ，单位电极表面的面积上双电层的充电电流为：

$$I_{\text{NF}} = C_{\text{dl}} \frac{dE}{dt} = kC_{\text{dl}} \quad (2-40)$$

在 $E = E_{\text{corr}}$ 处取外测电流密度 I 对时间的微分值时，由于 k 和 C_{dl} 都是常数，故 $dI_{\text{NF}}/dt = 0$ ，于是

$$\left(\frac{dI}{dt} \right)_{E_{\text{corr}}} = \left(\frac{dI_F}{dt} \right)_{E_{\text{corr}}} = k \left(\frac{dI_F}{dE} \right)_{E_{\text{corr}}} = \frac{k}{R_p} \quad (2-41)$$

k 是电位扫描速度，是已知值。因此从 $E = E_{\text{corr}}$ 处外测电流密度 I 对时间的微分值可以求出 I/R_p 。实际上，对照式 (2-34)，可以看出这个微分值是与 I_{corr} 成正比的。在每次扫描前记录 E_{corr} 的数值。若以 10mV/s 的速度扫描，每次从 $\Delta E = -10\text{mV}$ 处扫描到 $\Delta E = 0$ 处需 1s 的时间。在这段时间内， E_{corr} 可能由于波动而不是原来的数值。但这不会引起误差。因为在 1s 的时间内 E_{corr} 的波动最多 $1 \sim 2\text{mV}$ ，在偏离 E_{corr} $1 \sim 2\text{mV}$ 的情况下，极化曲线仍在直线区间，它的斜率没有改变。

更为简便的方法是不用参考电极，而用两块同样的金属组成“两电极系统”。但此时测得的 R_p 是两个电极的 R_p 之和，如两个电极的面积相等，测得的是 $2R_p$ 。

用任何方法测量极化电阻都必须将溶液电阻补偿掉，否则测得的不是极化电阻 R_p ，而是极化电阻 R_p 加上溶液电阻 R_{sol} 。

已经根据上述原理制成了自动测量仪器。

另外一个问题是如何确定 B 值。这须根据测量的体系和测量的目的与要求而定。在很多情况下，测量极化电阻 R_p 的目的仅仅是监测腐蚀体系的腐蚀速度的变化，以便在有异常情况时可以及时发现问题和进行处理。在这种情况下不必精确求出 B 值，只要监测 R_p 或 $1/R_p$ 的相对变化即可。另外，如果在溶液中添加吸附型的缓蚀剂后腐蚀电位没有明显的变化，可以直接根据添加缓蚀剂前后的极化电阻值计算缓蚀效率，因而也不必明确知道 B 值。有的情况下，对于 I_{corr} 的测量要求并不高，容许有相当大的绝对误差时，可以在 $17 \sim 21\text{mV}$ 范围内选择一个适当的数值作为 B 值。这是因为实际上 B 值很少小于 13mV ，也很少大于 30mV ，多数情况下在 $17 \sim 21\text{mV}$ 之间。在有些情况下，例如在一些酸性溶液中，可以事先在阳极极化和阴极极化的强极化区测出相应的塔菲尔斜率的数值，据以计算出 B 值。但即使在这种情况下也不要以为求得的 B 值总是可靠的，因为在强极化区测量时电极表面状况往往与腐蚀电位下的金属电极的表面状况有很大区别，因此所测到的塔菲尔斜率的数值很可能与腐蚀电位下应有的塔菲尔斜率的数值不同。最可靠的方法是用别的直接测定腐蚀速度的方法，例如测定腐蚀金属试样在腐蚀试验中的质量损失速度，来对 R_p 的测量值进行校验。当然，用来校验的腐蚀试验所测定的腐蚀速度是在一段试验时间中的平均腐蚀速度，而极化电阻测定的是某一时刻的瞬间值。这就需要在一段时间内连续地测量极化电阻，绘制成 I/R_p-t 曲线，进行数值积分，计算出 I/R_p 的平均值，然后求出 B 值。

2.3.3 弱极化曲线

在极化值的绝对值 $|\Delta E| < \frac{4\beta_a\beta_c}{\beta_a + \beta_c}$ 时，尽管腐蚀金属电极的电位偏离了腐蚀电位，但在腐蚀金属电极仍进行着腐蚀过程的阳极反应和阴极反应，只不过视极化方向之不同，腐蚀过程的一个方向的电极反应的速度比另一个方向的电极反应的速度大而已：如果 $\Delta E > 0$ ，阳极反应的速度增大而阴极反应的速度降低；如果 $\Delta E < 0$ ，则反之。因此，在这样的极化值范围内测得的极化曲线中同时包含有腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的动力学信息，只不过阳极极化时极化曲线中包含阳极反应的信息量大于阴极反应的信息量，而阴极极化时极化曲线中包含阴极反应的信息量大于阳极反应的信息量。只有在上一节所介绍的线性极化区，两个电极反应的动力学信息量接近相等，互相抵消了。而且，极化值愈大，极化测量数据中包含另一方向的电极反应的动力学信息量愈少。这种同时包含有腐蚀过程的阳极反应和阴极反应的动力学信息的极化区，被称为弱极化区，也称为低极化区。一般，当 $|\Delta E| \leq 70\text{mV}$ 时属于弱极化区间。在这个区间测量的极化曲线称为弱极化曲线。为了获得足够的关于腐蚀过程的两个电极反应的动力学信息，在测量弱极化曲线时一般同时测量阳极极化和阴极极化两个方向的极化曲线。而且，由于阳极极化时金属的阳极溶解速度高，金属电极的表面状况变化比较大，一般总是先测量阴极极化方向的极化曲线，然后测量阳极极化方向的极化曲线。

如果腐蚀金属电极的极化曲线遵循式 (2-24)，在方程式中包含有 3 个动力学参数： I_{corr} ， β_a 和 β_c 。从原则上说，只需在弱极化区测量 3 组极化数据，就可以按式 (2-24) 确定待定的上述 3 个动力学参数。但由于 (2-24) 式是超越方程式，情况比较复杂。文献上发展

了一些处理弱极化数据的方法，比较重要的有“四点法”和“三点法”。四点法是^[2-15,2-16]：在阳极极化使 $\Delta E_1 = |\Delta E_1|$ 时测量阳极极化电流密度 I_{+1} ，再在阴极极化 $\Delta E_1 = -|\Delta E_1|$ 时测量阴极极化电流密度的绝对值 $|I_{-1}|$ ；然后在阳极极化 $\Delta E_2 = 2|\Delta E_1|$ 时测量阳极电流密度 I_{+2} ，再在阴极极化 $\Delta E_2 = -2|\Delta E_1|$ 时测量阴极电流密度的绝对值 $|I_{-2}|$ ，计算出两个比值：

$$r_+ = I_{+2}/I_{+1} \quad (2-42)$$

$$r_- = |I_{-2}|/|I_{-1}| \quad (2-43)$$

然后按下列三式计算出 S 、 u 和 v 三个数值：

$$S = \sqrt{r_+^2 - 4r_+/r_-} \quad (2-44)$$

$$u = \frac{r_+ + S}{2} \quad (2-45)$$

$$v = \frac{r_+ - S}{2} \quad (2-46)$$

可以计算出 (2-24) 式中的三个动力学参数：

$$I_{\text{corr}} = \frac{I_{+1}}{S} \quad (2-47)$$

$$\beta_a = \frac{|\Delta E_1|}{\ln u} \quad (2-48)$$

$$\beta_c = -\frac{|\Delta E_1|}{\ln v} \quad (2-49)$$

式 (2-46) 中的 v 是小于 1 的数值，所以虽然 (2-49) 式右方有负号， β_c 实际上仍为正值。如果在一系列不同数值的 $\pm |\Delta E_1|$ 与相应的 $\pm 2|\Delta E_1|$ 极化值下进行弱极化数据测量，得到一组 S 值，则按式 (2-47)，这些 S 值应与相应的 I_{+1} 值成通过零点的正比关系，由 S - I_+ 直线的斜率求出的 I_{corr} 数值应比单组数据求出的数值精确一些。同理，按式 (2-48) 和式 (2-49)， $\ln u$ 和 $\ln v^{-1}$ 与 $|\Delta E_1|$ 之间也是通过零点的直线关系，由直线的斜率可以相应地求出 β_a 和 β_c 。

但是四点法用 4 组测量值来测定 3 个待定参数，而测量值难免有实验误差，使得将这 4 组测量数据代入式 (2-24) 后成为一组矛盾方程式而无法进行处理。

三点法有几个变种。下面介绍的是最早由巴纳特提出的、也是最典型的一种^[2-17]：在 $\Delta E = |\Delta E_1|$ ， $\Delta E = -|\Delta E_1|$ 和 $\Delta E = -2|\Delta E_1|$ 时分别测定三个极化值，一个是阳极极化测量，极化电流密度为 I_{+1} ；两个阴极极化测量，极化电流密度的绝对值分别为 $|I_{-1}|$ 和 $|I_{-2}|$ 。求出下列两个比值：

$$r = |I_{-1}|/I_{+1} \quad (2-50)$$

$$r_- = |I_{-2}|/|I_{-1}| \quad (2-51)$$

然后求出

$$S = \sqrt{r_-^2 - 4r} \quad (2-52)$$

$$u = \frac{r_- - S}{2} \quad (2-53)$$

$$v = \frac{r_- + S}{2} \quad (2-54)$$

就可以计算出式 (2-24) 中三个待定的动力学参数：

$$I_{\text{corr}} = \frac{|I_-|}{S} \quad (2-55)$$

$$\beta_a = -\frac{|\Delta E_1|}{\ln u} \quad (2-56)$$

$$\beta_c = \frac{|\Delta E_1|}{\ln v} \quad (2-57)$$

式(2-24)中有3个待定的动力学参数,所以这种弱极化曲线方程式成为三参数方程式。但倘若腐蚀过程的阴极反应速度完全由去极化剂的扩散过程所控制,极化曲线方程式就是式(2-32)。这个方程式中有2个待定的动力学参数: I_{corr} 和 β_a , 所以称为两参数方程式。只要测定2组弱极化数据就可以计算出2个待定的参数。所以处理这种弱极化数据的方法称为两点法。两点法也有几个变种,但原理基本上是相同的。现介绍一种处理方法:在 $\Delta E = |\Delta E|$ 和 $\Delta E = -|\Delta E|$ 分别测定弱极化区的阳极极化电流密度 I_+ 和阴极极化电流密度的绝对值 $|I_-|$, 然后按下列两式计算 I_{corr} 和 β_a 。

$$I_{\text{corr}} = \frac{I_+ + |I_-|}{I_+ + |I_-|} \quad (2-58)$$

$$\beta_a = \frac{|\Delta E|}{\ln\left(\frac{I_+}{|I_-|}\right)} \quad (2-59)$$

虽然以上介绍的弱极化数据处理方法看起来都很简单,但这些数据处理方法的运算中都涉及两个数据相减的步骤。两个相差不大的数据相减会减少数据的有效位数,从而引起较大的计算误差(舍入误差)^[2-18]。更有甚者,测量中的实验误差往往还会导致式(2-44)或式(2-52)的根号中两数相减为零或为负数因而无法进行计算的情况。除此以外,如果腐蚀过程的阴极反应速度由去极化剂还原的放电过程和扩散过程混合控制,腐蚀金属电极的弱极化曲线方程式应是式(2-31)。这个式中有 I_{corr} 、 β_a 、 β_c 和 I_L 4个待定的动力学参数,称为四参数方程,弱极化数据无法用上述数据处理方法处理。而且当 I_L/I_{corr} 的比值比较大时,也很难判断弱极化数据究竟符合三参数方程还是符合四参数方程。实际上,从腐蚀金属电极的弱极化数据确定极化方程式的动力学参数最好的方法是测量的弱极化曲线进行非线性拟合。对弱极化曲线的计算机拟合开始于20世纪80年代初^[2-19,2-20],但都是对于三参数方程的。比较完整的拟合方法由著者提出^[2-12]。在这个方法中无论对于二参数方程、三参数方程或四参数方程都可以进行拟合。而且可以根据用不同方程式的拟合结果判断最适用的弱极化曲线方程式是哪一个方程式。

金属在熔盐中的腐蚀也是电化学腐蚀过程,在这种腐蚀体系中腐蚀金属电极的弱极化曲线方程更为复杂,一般包含5个以上动力学参数。我国学者利用分段曲线拟合再用随机尝试法加以优化的方法,求出各待定参数的初步估定值,然后再以这些初步估定值作为各个参数的初始值对整个曲线进行非线性拟合,成功地解决了高温熔盐体系中腐蚀金属电极的弱极化曲线数据处理问题^[2-21]。

如果已知弱极化数据适合三参数方程式且只需要根据弱极化数据测定腐蚀电流密度 I_{corr} 而不必求塔菲尔斜率,则可以利用如下的数据处理方法^[2-22]:首先在线性极化区测得腐蚀金属电极的极化电阻 R_p 。另外,再在极化曲线已经明显弯曲的弱极化区阳极极化 $\Delta E = |\Delta E|$ 和阴极极化 $\Delta E = -|\Delta E|$ 时,分别测得阳极极化电流密度 I_+ 和阴极极化电流密度的绝对值 $|I_-|$ 。按下式计算出 a 值:

$$a = \frac{R_p \sqrt{|I_+ \cdot I_-|}}{|\Delta E|} \quad (2-60)$$

为了减小计算中的舍入误差, a 的数值最好不小于 1.10。如果 a 的数值小于 1.10, 应该选取极化值 $|\Delta E|$ 更大的极化条件重新进行测量。一般 $|\Delta E|$ 的数值以 40mV 左右为宜。求得 a 的数值后解下式中的 x :

$$\frac{\sinh x}{x} = a \quad (2-61)$$

解出 x 后即可按下式计算 I_{corr} :

$$I_{\text{corr}} = \frac{|\Delta E|}{2R_p x} \quad (2-62)$$

但式 (2-61) 是一个超越方程式, 无法用简单方法直接解出 x 。如果没有计算机, 可以按下式计算 x 的近似值:

$$x \approx \sqrt{6(a-1)} \quad (2-63)$$

得到 x 的数值后不仅可以通过式 (2-62) 求得 I_{corr} 的数值, 而且还可以求出 I_{corr} 与 $1/R_p$ 之间的比例系数 B 的数值:

$$B = \frac{|\Delta E|}{2x} \quad (2-64)$$

式 (2-63) 是近似计算式, 计算结果当然不如理论式精确。但在实际测量时, 由于腐蚀电位的漂移, 测量值有一定的误差, 测量误差对最终计算结果有影响。此法的计算结果对测量误差敏感性小, 最终的误差反而要比前述三点法小得多。

2.3.4 强极化曲线

如果使腐蚀金属电极极化到 $|\Delta E| > \frac{4.605\beta_a\beta_c}{\beta_a + \beta_c} = \frac{2b_ab_c}{b_a + b_c}$ 时, 极化曲线进入到强极化区, 也称为高极化区。在强极化区, 极化曲线只能反映腐蚀过程的一个电极反应的动力学信息: 如为阳极极化, 只反映腐蚀过程的阳极反应的动力学信息; 如为阴极极化, 只反映腐蚀过程的阴极反应的动力学信息。如强阳极极化不使腐蚀金属电极的表面转化为钝化状态, 极化曲线方程式就是式 (2-28)。如果去极化剂的扩散过程对阴极反应的速度没有影响, 则在阴极极化的强极化区, 极化曲线方程式是式 (2-30)。从这些方程式可知, 在半对数坐标中 E 或 ΔE 对 $\lg|I|$ 作图, 可以得到塔菲尔直线。且由式 (2-28) 和式 (2-30) 可知, 将塔菲尔直线延伸到 $\Delta E = 0$ 处或 $E = E_{\text{corr}}$ 处, 相应的极化电流密度值就等于 I_{corr} 的数值。在半对数坐标系中, 可以用这种方法求得 $\lg I_{\text{corr}}$ 的数值, 因而也就求得了 I_{corr} 。从塔菲尔直线还可以求得相应的塔菲尔斜率 β_a 和 β_c 。

这是 20 世纪 80 年代以前直接用腐蚀电化学手段测定腐蚀电流密度的主要方法。但是这种方法在测量时腐蚀金属电极的表面状态以及紧靠电极表面的溶液层的成分与腐蚀电位下的情况往往有较大差别。而且在极化电流密度很大时, 哈伯-鲁金毛细管至被测电极之间的欧姆电位降也会引起较大的测量误差。所以现在这种方法主要用于对金属在酸溶液中的腐蚀过程的研究, 除了测量腐蚀过程的动力学参数外, 还往往用于研究溶液中的化学成分的影响、腐蚀金属电极的表面吸附过程、腐蚀过程的电极反应的动力学机理等问题, 特别是对于黑色金属在酸溶液中的缓蚀剂研究, 一般要用到强极化测量手段。作为例子, 图 2-11 是研究 SCN^- 离子对于铁在酸溶液的腐蚀过程中阳极反应和阴极反应的动力学机理的强极化测量结果^[2-23]。

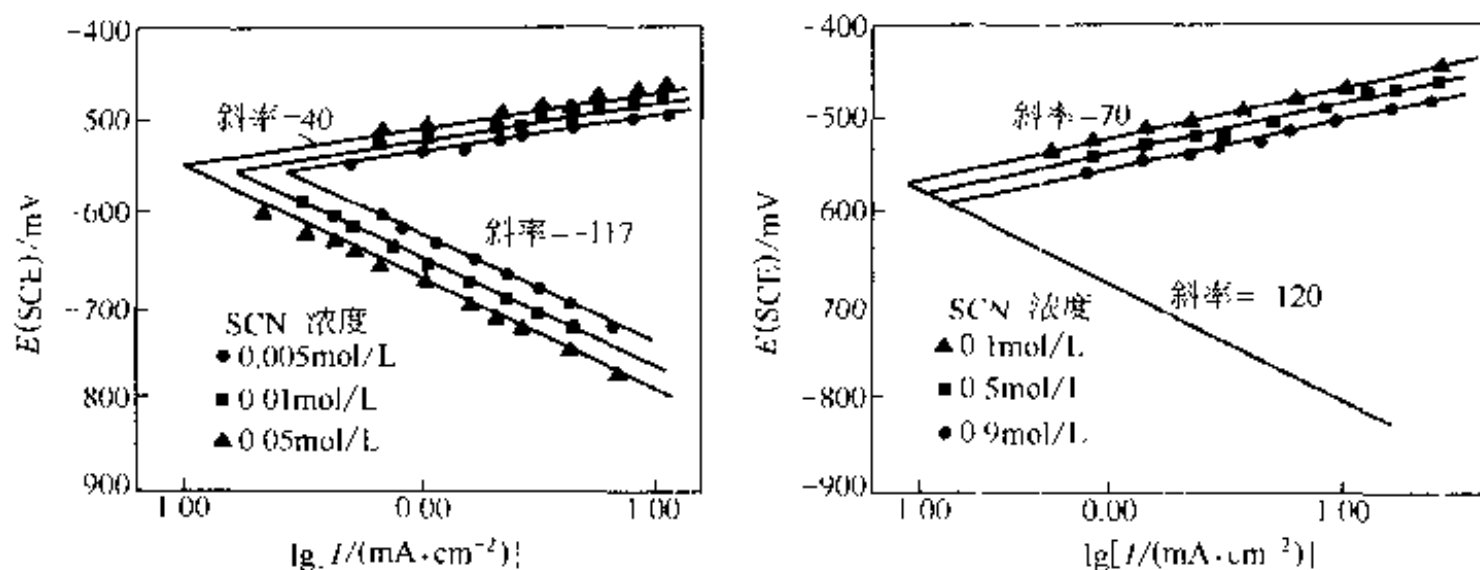


图 2-11 Fe 在 $x\text{Na}_2\text{SO}_4 + y\text{H}_2\text{SO}_4 + z\text{NaSCN}$ 溶液中的强极化曲线

($x + y = 0.5\text{mol/L}$, $z < 0.05\text{mol/L}$, $\text{pH} = 1.5$)

总的说来,从强极化曲线图上,可以进行下列测定:

(1) 如果极化曲线呈塔菲尔直线,可以测定塔菲尔斜率;

(2) 测定 I_{corr} ;

(3) 如果去极化剂的扩散过程控制阴极反应的速度,可以测定去极化剂阴极还原的极限扩散电流密度;

(4) 后面要叙述腐蚀金属电极的表面可以从活化状态转变为钝化状态,在这种情况下,可以测定钝化电位和致钝电流密度;

(5) 对于钝化的腐蚀金属电极还可以测定钝态下的阳极电流密度和发生点蚀的电位,

因此,整个极化曲线的测量对于电化学腐蚀过程目前还是重要的研究手段。

2.4 钝 化

2.4.1 钝化膜

按极化曲线方程式 (2-25) 进行的金属材料阳极反应中,电荷在电子导体相金属与离子导体相溶液两相间的转移过程,是由金属离子从金属相转移到溶液相的过程实现的。因此在两相之间流过的电流是离子电流。如果腐蚀金属电极的表面被致密的不溶或难溶的氧化物膜所覆盖,而且这层氧化物膜是不良的离子导体,金属离子很难通过这层氧化物膜从金属相转移到溶液相,金属的阳极溶解过程就很难进行,腐蚀金属电极的阳极极化曲线就不再按照式 (2-25) 进行,腐蚀速度就会降得很低。

这种在金属材料表面上具有不良离子导体性质的氧化物膜有两类。一类氧化物膜不仅是不良的离子导体,也是不良的电子导体(电绝缘体),如铝、钛等金属材料上的氧化物膜;另一类虽是不良的离子导体,却是电子导体(半导体),如铁、铬等金属材料上的氧化物膜。后一类氧化物膜覆盖在金属材料的表面,并没有对金属的导电性能产生明显的影响,但由于是不良的离子导体,却能阻滞金属的阳极溶解过程,这种氧化物膜称为钝化膜。有钝化膜覆盖的表面状态称为钝化状态,或简称钝态。处于钝态的金属表面的特性,称为钝性。因而,把没有钝化膜覆盖的金属表面状态称为活化状态。不锈钢在不是太苛刻的腐蚀介质中,表面都能保持完整的钝化膜,是典型的处于钝态的金属材料。

但是铝、钛等金属材料的表面在空气中自然生成的氧化物膜,一般只有几个纳米厚,由于隧道效应,仍能导电。所以习惯上也把这种氧化物膜称为钝化膜。但只要通过阳极氧化的

处理使这些金属材料上的氧化物膜增厚，它们就能起到绝缘膜的作用。而像不锈钢上的具有半导体性质的钝化膜，就不能通过类似的处理来使其成为绝缘膜。

钝化膜的厚度一般为几个至十几个纳米。在钝化膜中，离子仍可以在很高的电场强度的作用下运动：钝化膜的内侧（靠金属表面的一侧）电位高，而外侧（靠溶液的一侧）电位低。已经测定过不同品种的不锈钢表面上的钝化膜中的电场强度值在 6.5×10^6 至 $8 \times 10^6 \text{ V/cm}$ 之间。在这样高的电场强度作用下，带正电荷的金属离子从钝化膜的内侧向外侧迁移，而带负电荷的阴离子如 OH^- ， Cl^- 等则从钝化膜的外侧向内侧迁移。一些学者根据实验结果得到钝化膜中离子迁移速度的表达式（见文献 [2-24]）：

$$I = I_0 \exp\left(\beta \frac{\Delta\varphi}{\delta}\right) = I_0 \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} a \frac{\Delta\varphi}{\delta}\right) \quad (2-65)$$

式中， $\Delta\varphi$ 是钝化膜两侧的电位差； δ 是膜的厚度； $\Delta\varphi/\delta$ 就是钝化膜中的电场强度； z 是每个迁移离子所携带的电荷数； α 是小于 1 的常数，一般认为其数值为 0.5； F 是法拉第常数； R 是气体常数； T 是绝对温度； a 是离子的钝化膜中迁移时每跃迁一步的距离； β 就相当于塔菲尔斜率。

2.4.2 能钝化的金属的阳极溶解曲线

尽管有式 (2-65)，但有钝化膜的金属电极的阳极溶解电流密度随电极电位变化不像处于活化状态下的金属电极的阳极溶解曲线那样遵循塔菲尔规律。这是因为，当金属离子迁移到与 OH^- 离子相遇时，形成新的钝化膜层，这个过程使钝化膜的厚度增加，使钝化膜中电场强度降低，而按式 (2-62)，这会使离子迁移速度减小。如果钝化膜在溶液中是完全不溶的话，阳极过程就达不到定态，阳极电流值只能一直变小而不能稳定。但实际上钝化膜并不是完全不溶的，钝化膜的外层以一定的速度溶于溶液，只是速度很小。钝化膜的溶解使 δ 值减小、钝化膜中的电场强度增大，所以这个过程使离子迁移速度增大。两个对阳极电流密度影响相反的过程达到平衡时，阳极电流密度达到稳定的数值，整个阳极过程处于定态。

钝化膜的溶解发生于钝化膜与溶液接触的表面上，是一个化学溶解过程，不是电化学反应，没有电流流过电极。但可以定义一个钝化膜溶解速度的等效溶解电流密度：

$$I_s = \frac{zF}{M} v_s \quad (2-66)$$

式中， v_s 是钝化膜的化学溶解速度； M 是钝化膜的相对分子质量。若以 I_f 表示处于钝态的金属电极的稳定的阳极电流密度，则根据上面的讨论，在定态下有：

$$I_f = I_s \quad (2-67)$$

钝化膜的化学溶解速度一般情况下是与金属电极的电位无关的。有时，钝化膜的溶解涉及溶液中的阴离子从溶液穿过双电层吸附于钝化膜的外表面，此时电位对于钝化膜的溶解速度会有影响，但在一般情况下，电位对于钝化膜的溶解速度以及对于钝态下的金属电极的阳极极化电流密度没有影响或者影响很小。

能钝化的金属材料的表面的钝化状态须在一定的电位下发生。因此，典型的金属电极的阳极溶解曲线具有图 2-12 上曲线的形状。图中曲线分成 4 个部分。 E_e 表示金属电极阳极溶解反应的平衡电位。从 E_e 到 E_p ，金属的阳极溶解电流密度随着电位 E 的升高而不断增大。起初遵循塔菲尔规律，但在阳极溶解电流密度 I 很大时，会明显偏离塔菲尔规律。当 $E = E_p$ 时，金属的阳极溶解电流密度达到最大值 I_{\max} 。 E_p 叫做钝化电位， I_{\max} 叫做钝化电流密度。在 E_e 至 E_p 的电位区间，金属电极的阳极过程主要是活化状态下的阳极溶解。但在有

些情况下,例如铁在 pH 值为 3.5~5.5 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中,在这一电位区间金属表面上可能生成“钝化前膜”。从 E_p 至 E_F 是曲线的第二部分。 E_F 在文献中叫做弗雷德电位,是金属从钝化状态转变为活化状态的电位。在这一电位区间金属的表面状态发生急剧的变化。当金属电极的电位升高到 E_p 后,金属电极的阳极溶解电流密度急剧下降。因此,在 E_p 至 E_F 之间,金属电极相当于一个“负电阻”,金属表面处于不稳定状态。有些情况下,在这一电位区间电流密度有剧烈的(大幅度的)振荡。当电位高于 E_p 时,进入曲线的第三部分,金属表面处于钝化状态,金属在钝态下的阳极溶解电流密度 I_p 一般都很小,但随金属材料和溶液成分之不同, I_p 数值大小差别很大。 E_{tr} 称为过钝化电位。从 E_F 至 E_{tr} 之间是钝态的电位区间。电位高于 E_{tr} 后,进入曲线的第四部分:过钝化区间。此时金属电极上发生新的电极反应。有的金属在这一电位区间被氧化成为高价的离子,如 Cr 被氧化成 Cr^{6+} 。同时,在这一电位区间金属电极上还有析氧的电极反应发生。

但是并非在所有的能形成钝化膜的情况下都能得到像图 2-12 那样典型的金属阳极溶解曲线。在有些体系中,虽然金属表面能够成为钝态,但当电位继续提高时,在远未达到过钝化电位 E_{tr} 以前,金属表面的一些点上的钝化膜就局部破坏。在钝化膜局部破坏处,金属电极以非常大的速度进行活化状态下的阳极溶解,使总的电流急剧增大。图 2-13 上的曲线就属于这种情况。在这情况下,钝态电位区间的曲线大为缩短,在金属的电位达到临界值 E_b 后,电流急剧上升,金属电极表面上出现点蚀。 E_b 就被称为电蚀电位或击穿电位。

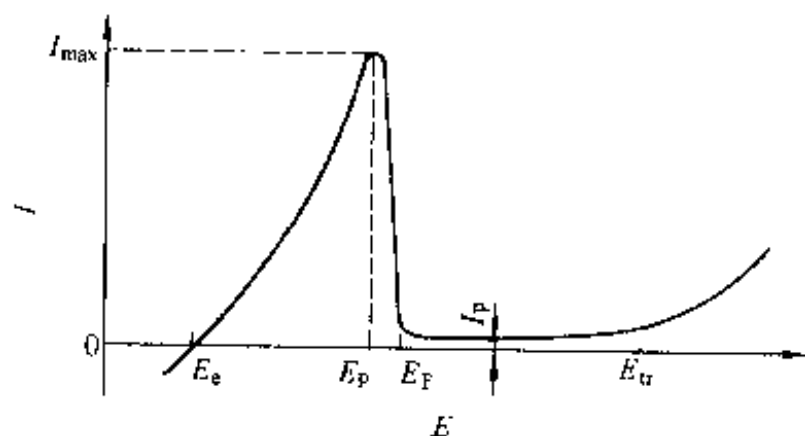


图 2-12 典型的从活化状态到过钝化状态的金属阳极溶解曲线图

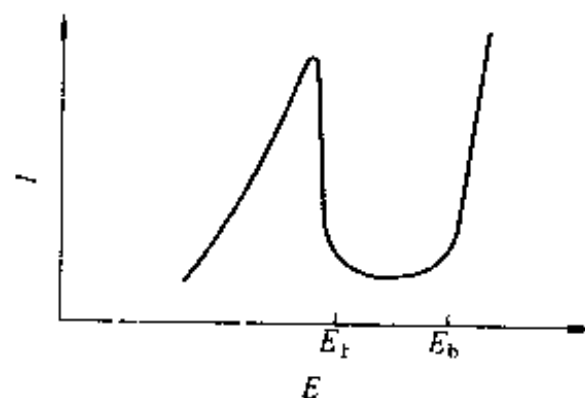


图 2-13 钝化膜发生局部破坏的阳极曲线

2.4.3 能钝化的金属电极的表观阳极极化曲线

实际上,测定金属电极的阳极溶解曲线是在溶液中有去极化剂(通常是氧和 H_3O^+)的情况下进行的。所以实测的阳极极化电流密度是金属的阳极溶解电流密度与去极化剂阴极还原的电流密度绝对值的差值。视去极化剂还原反应的平衡电位与还原速度之不同,能钝化的金属电极的表观的阳极曲线主要有如下 4 种形式^[2-25]。

(1) 去极化剂的还原反应的平衡电位 $E_{e,c}$ 低于金属的钝化电位 E_p 。在外测的电流密度为零时,金属电极的电位为腐蚀电位 E_{corr} 。由于 $E_{corr} < E_{e,c}$, 而 $E_{e,c} < E_p$, 所以腐蚀电位落在活化状态的阳极溶解区。故这一类型的表观阳极曲线如图 2-14, 曲线形状比较接近于真实的阳极溶解曲线。图中表观阳极曲线上与真实阳极曲线不一致的部分用虚线表示。

由于在这种情况下腐蚀电位只能落在活化状态的阳极溶解区,所以虽然依靠外加的电流使进行阳极极化能使金属电极的表面进入钝化状态,但只要将外电源切断,金属的表面就会自动回到活化状态,电位降低到 E_{corr} 。因此,对于这一类阳极溶解行为的体系,金属的钝态要依靠外加阳极电流来保持。

(2) $E_{e,c} > E_p$, 但在钝态电位区间, 去极化剂阴极还原电流密度的绝对值小于金属在钝态下的阳极溶解电流密度。

在这情况下腐蚀电位也只能落在金属的活化状态阳极溶解电位区间, 表观阳极曲线如图 2-15 上的虚线。这条曲线的形状与典型的阳极溶解曲线相似, 但由于在钝化的电位区间, 去极化剂还原反应的电流密度 $|I_c|$ 总是小于金属阳极溶解的电流密度 $|I_a|$, 所以两者相等的电位, 即腐蚀电位 E_{corr} , 只能落在金属活化状态下的阳极溶解电位区间内。但是从这条表观的阳极极化曲线上可以测出 E_F 和 E_p 的数值。

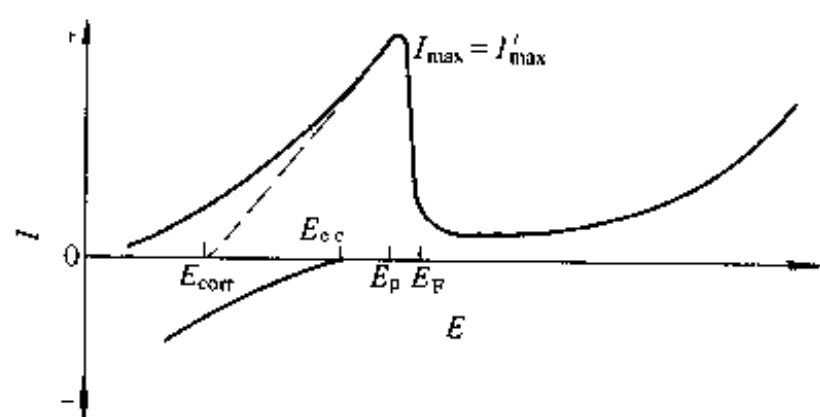


图 2-14 $E_{e,c} < E_p$ 情况下的表观阳极曲线

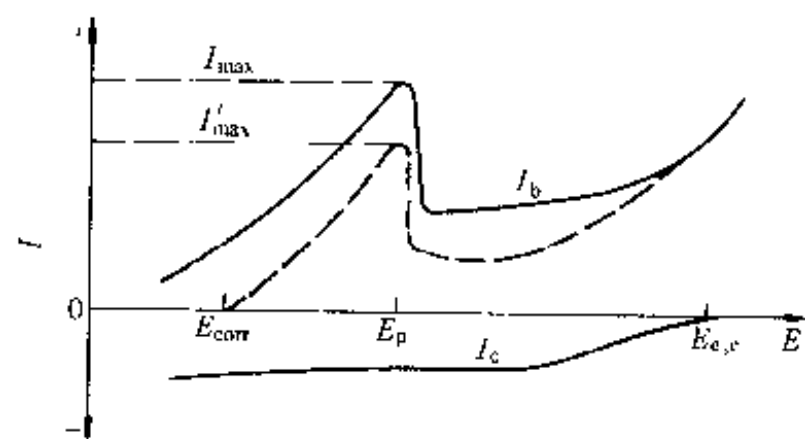


图 2-15 $E_{e,c} > E_p$, 但在钝态电位区间
 $|I_c| < I_p$ 情况下的表观阳极曲线

具有这种阳极行为的腐蚀体系, 也像上一种类型那样, 必须依靠外加的阳极电流来使金属表面处于钝化状态, 而且一旦外加电流消失, 金属表面会自动恢复到活化状态。

对于具有上两类阳极行为的腐蚀体系, 在工业上都可以用阳极保护的方法进行保护。这就是用比较大的外加阳极电流使金属的表面钝化, 并用比较小的外加阳极电流使金属表面保持钝化状态。

(3) $E_{e,c} > E_p$, 且在 $E = E_p$ 时, $|I_c| \geq I_{max}$ 。在这情况下, 只能在金属保持钝化状态的电位区间找到一个电位值使得金属的阳极溶解电流密度与去极化剂的阴极还原电流密度的绝对值相等, 故金属的腐蚀电位落在钝态电位区间。对于这样的体系来说, 不必依靠外加的阳极电流就能自动进入钝化状态。这种体系叫做自钝化体系。这种体系的表观阳极曲线像图 2-16 上的虚线那样, 从钝态的电位区间的腐蚀电位 E_{corr} 开始, 单调地随着电位的升高而增大。故这一类型的表观阳极曲线同真实的金属阳极溶解曲线的形状差别很大, 不能反映出金属表面从活化状态转变为钝化状态的过程和钝化电位 E_p 及活化电位 E_F 的数值。

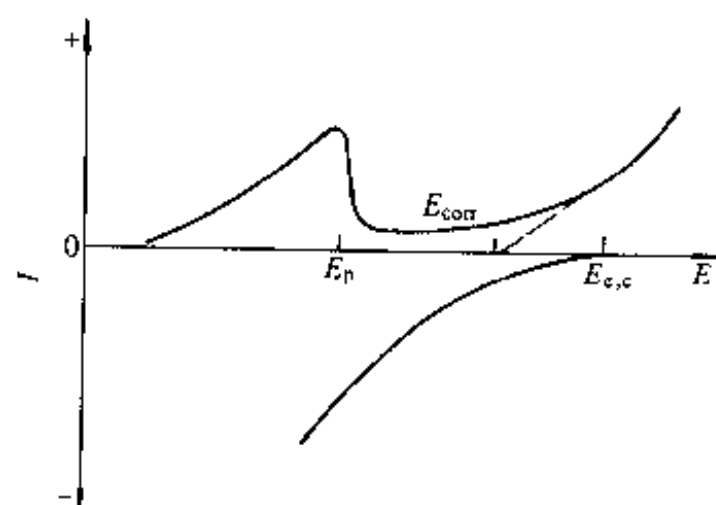


图 2-16 $E_{e,c} > E_p$ 且在电位 E_p 下
 $|I_c| \geq I_{max}$ 时的表观阳极曲线

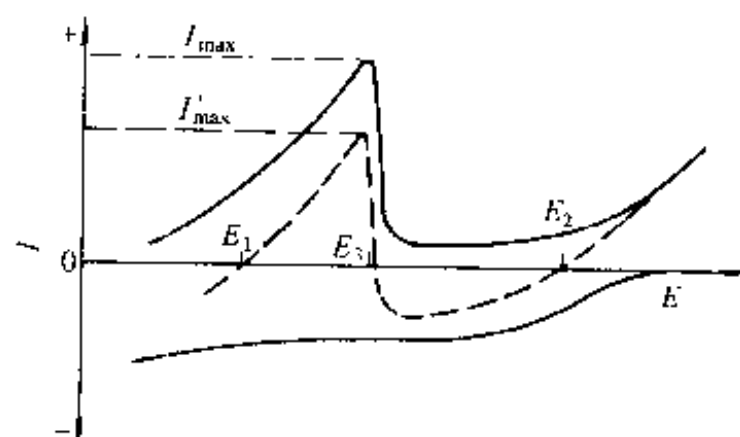


图 2-17 腐蚀电位既可以在活化状态的
电位区间, 也可以在钝化状态的电位区间
情况下的表观阳极曲线

(4) $E_{e,c} > E_p$, 且在钝化状态的电位区间 $|I_c| \geq I_p$, 但在 $E = E_p$ 时, $|I_c| < I_{max}$ 。

在这种情况下, 金属的阳极溶解电流密度与去极化剂还原的阴极电流密度的绝对值可以在 3 个电位下相等: 一个在活化状态的电位区间 (E_1), 一个在钝化状态的电位区间 (E_2), 而另一个从活化状态过渡为钝化状态的电位区间 (E_3)。过渡的电位区间的阳极曲线呈“负电阻”的特性, 是不稳定的电位区间。所以实际上可能存在的腐蚀电位有两个: 在活化状态下的 E_1 和在钝化状态下的 E_2 。若金属的表面原来是处于活化状态, $E_{corr} = E_1$, 则由于在 $E = E_p$ 时, $|I_c| < I_{max}$, 腐蚀体系不能发生自钝化过程。由活化状态下的腐蚀电位开始进行阳极极化所得到的表观阳极曲线如图 2-17 上的虚线。起初外测阳极电流密度随着电位 E 的升高而增大。在金属电极的电位达到 E_p 时, 也出现一个阳极电流密度极大值 I'_{max} , 它比真实阳极溶解曲线上的电流密度极大值 I_{max} 小, 其差值就是 $E = E_p$ 时的去极化剂阴极还原的电流密度的绝对值。随着金属电极的电位继续升高, 金属表面转变为钝化状态。这时会发生一个有趣的现象: 外测的电流转变为阴极电流。所以, 在阳极极化曲线上出现阴极电流, 是这一类型的特点。一些奥氏体不锈钢在溶有空气中的氧的稀硫酸溶液中的表观阳极曲线就具有这种特点。如以 $|I_-|$ 表示外测阴极电流密度的绝对值, 则 $|I_-| = |I_c| - I_p$ 。然后随着电位的继续提高, 就达到金属在钝化状态的电位区间的腐蚀电位 E_2 。此时, $|I_c| = I_p$ 。电位高于 E_2 时, 外测电流又重新成为阳极电流。

具有这一类型的阳极曲线的体系的一个重要性质是: 虽然金属表面不能从活化状态转变为钝化状态, 但只要利用外电源使金属的电位阳极极化到钝化状态区间, 就可以依靠去极化剂的还原反应来维持金属的电位为钝化状态电位区间的腐蚀电位 E_2 。

参 考 文 献

- [2-1] U. R. Evans. The Corrosion and Oxidation of Metals. Edward Arnold Ltd., 1960. 88
- [2-2] U. R. Evans. The Corrosion and Oxidation of Metals. Edward Arnold Ltd., 1960. 312 - 313
- [2-3] 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 化学工业出版社, 1985. 1
- [2-4] 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 化学工业出版社, 1985. 48 - 54
- [2-5] U. R. Evans. The Corrosion and Oxidation of Metals. Edward Arnold Ltd., 1960. 311
- [2-6] C. Wagner und W. Traud. Z. Electrochem. 1938, 44: 309
- [2-7] 曹楚南. 腐蚀电化学. 化学工业出版社, 1994. 42 - 46
- [2-8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 化学工业出版社, 1985. 154
- [2-9] J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy. Modern Electrochemistry. Macdonald & Co. Ltd., 1970, 2: 1198
- [2-10] E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel. 腐蚀实验指南. 化学工业出版社, 1991. 31
- [2-11] E. Heitz, R. Henkhaus, A. Rahmel. 腐蚀实验指南. 化学工业出版社, 1991. 25
- [2-12] 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报. 1985, 5: 155
- [2-13] 曹楚南, 宋诗哲, 王友. 中国腐蚀与防护学报. 1986, 6: 264
- [2-14] 曹楚南. 腐蚀电化学. 化学工业出版社, 1994. 57
- [2-15] 杨璋, 林可. 南京化工学院资料, 1978
- [2-16] J. Jankowski and R. Juchniewicz. Corrosion Science. 1980, 20: 841
- [2-17] S. Barnartt. Electrochimica Acta. 1970, 15: 1313
- [2-18] 曹楚南. 腐蚀试验数据的统计分析. 化学工业出版社, 1988. 11 - 12
- [2-19] L. F. G. Williams. J. electrochem. Soc. 1980, 127: 1706
- [2-20] 宋诗哲. 中国腐蚀与防护学报. 1981, 1(3): 76
- [2-21] 张鉴清等. 中国腐蚀与防护学报. 1990, 10: 207

- [2-22] 曹楚南. 金属腐蚀与防护 1978, 第1期
- [2-23] 梁丰, 曹楚南, 林海潮 中国腐蚀与防护学报 1990, 10: 109
- [2-24] K. J. Vetter. Electrochemical Kinetics Academic Press, 1967: 759 ~ 760
- [2-25] 曹楚南 腐蚀电化学原理. 化学工业出版社, 1985. 291 ~ 296

第3章 局部腐蚀

尖兵形象水，水之形，避高而趋下；兵之形，避实而击虚。（《孙子》第6·6章）

局部腐蚀是“攻弱致死”的腐蚀破坏。抵抗腐蚀破坏的薄弱部位，可以分别是材料和介质引起的，而它们的叠加，则更为严重。局部腐蚀产生的原因包括如下几类。

(1) 材料的不均匀性引起的：

- ① 成分的选择性腐蚀——例如黄铜的脱锌；
- ② 晶间腐蚀——沿晶界区的腐蚀；
- ③ 复相合金——夹杂物引起的点蚀。

(2) 介质的不均匀性引起的——在缝隙、蚀坑、裂纹等的内部，由于几何形状的限制和或腐蚀产物的覆盖，腐蚀介质的扩散受到了很大的限制，形成了局部平衡的“闭塞电池”(Occluded Cell)，在闭塞电池内部的介质成分，与整体介质有很大差异。这种介质的不均匀性，将会导致缝隙腐蚀，并且是理解点蚀及应力腐蚀的基础之一。

很显然，在缝隙内发生的晶间腐蚀，破坏性将更严重。在下面，先论述具有共性的闭塞电池，然后分析几种典型的局部腐蚀。

3.1 闭塞电池^[3-1]

通过热力学计算或采用不同的实验方法，可以确定闭塞电池（例如裂纹）内的 pH 值。例如，Sedriks 采用溶解度积 K_s 计算了大量铝屑(40g)与少量水溶液(24ml)平衡时的 pH 值：

$$K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-31.6} \quad (3-1)$$

与实验所测定的稳定 pH 值符合的较好（见表 3-1）。

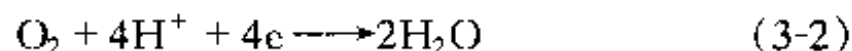
表 3-1 模拟铝合金裂纹内 pH 的计算值及测定值^①

开始时的溶液条件			稳定时的 pH	从 K_s 计算的 pH	开始时的溶液条件			稳定时的 pH	从 K_s 计算的 pH
溶 质		pH			溶 质		pH		
3% NaCl	0		3.5	3.6	3% NaCl	2		4.4	4.4
3% NaCl	1		3.7	3.9	2.28% AlCl ₃	1		3.7	3.7

① 引自文献 [3-1], p.16。

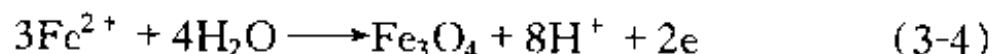
Brown 等采用冻结裂纹内溶液的方法，用 pH 试纸直接测定整体溶液为 3.5% NaCl (pH = 5) 时裂纹尖端 pH。随后不同工作者采用微电极或其他模拟方法，测定整体溶液约为 3.5% NaCl 时的裂纹尖端的 pH 值。结果表明，铁、铝、钛及镁合金裂纹尖端的 pH 值分别约为 4, 3.5, 2 及 11~12。因此，铁合金、铝合金及钛合金的裂纹尖端为酸性，具备阴极放氢的条件。Brown 的工作进一步表明，对于 11 种合金结构钢、不锈钢及马氏体时效钢，当整体溶液为 3.5% NaCl，而 pH 从 2 变化到 10，裂纹尖端溶液的 pH 值保持为 4，这进一步说明了裂纹尖端的溶液与金属保持了局部平衡。这种局部平衡可用图 3-1 所示的物理图像及下述的电化学反应说明。

图 3-1 所示 (C) 区由于氧的供应较充分, 可形成钝态, 并且形成大面积的阴极, 发生如下的耗氧的阴极反应:

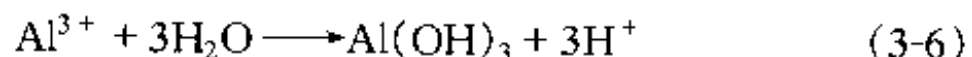


由于也消耗了 H^+ , pH 上升, 略带碱性, 而电子 e 则来源于下列的阳极反应。

闭塞区内 (A) 区发生金属溶解的阳极反应, 而金属离子的水解使 H^+ 浓度增加, pH 下降。对于铁, 发生



对于铝, 发生



式 (3-5) 及式 (3-4) 所析出的 H^+ 若浓度足够高, 则在闭塞电池内 (A) 区又可还原为 H_2 :



氢原子既可进入金属, 又可化合成氢分子, 以气泡形式逸出:



若溶液中含有 Cl^- , 则为了保持电荷中性, 它将扩散进入 (A), 因而 (A) 区是受盐酸 (HCl) 的腐蚀。在大面积阴极-小面积阳极的组合下的盐酸腐蚀是严重的; 在应力 (σ) 的协同作用下, 尤为严重。

考虑如下反应:



则合并上式及式 (3-6) 得到:



因而表 3-1 可以依据 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶解度积 K_s [式 (3-1)] 计算 OH^- 的浓度及 pH 值。

如图 3-2 (b) 所示, 整体溶液为含 Cl^- 的水溶液时, 由于闭塞电池的作用, 裂纹尖端区的 pH 值及 O_2 含量低, Cl^- 的浓度高 (为了与高 H^+ 浓度保持电荷平衡), 这种介质条件都会使不锈钢的阳极极化曲线向右移动, 如图 3-2 (a) 所示。图 3-2 (a) 中的虚线是阴极极化曲线, 它与阳极极化曲线的交点便是腐蚀电位和对应的腐蚀电流密度。在这种情况下, 4 区处

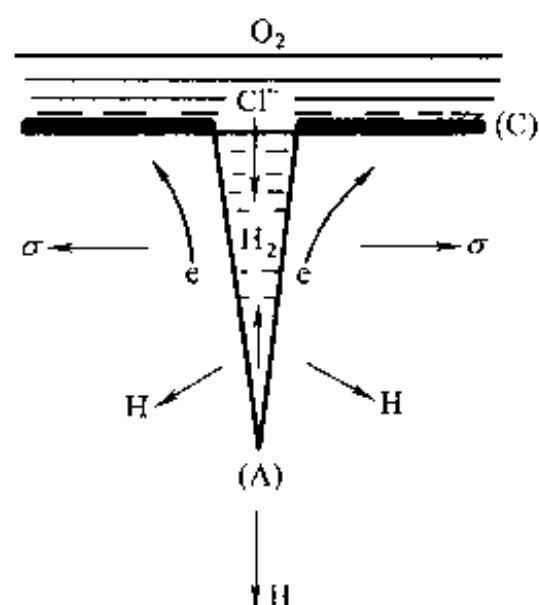


图 3-1 应力腐蚀裂纹化学
(A) 为阳极; (C) 为阴极

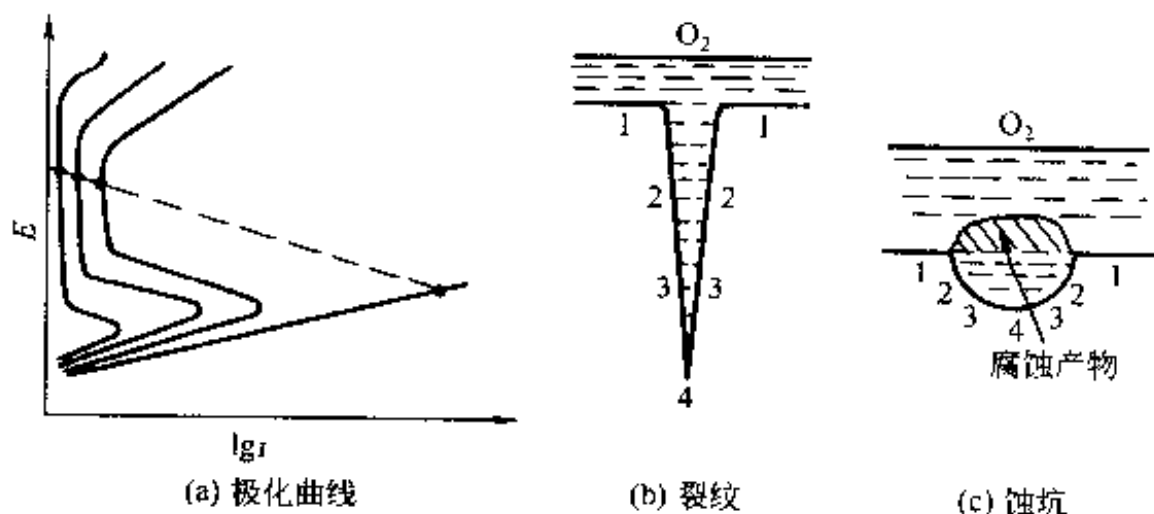


图 3-2 裂纹及蚀坑各部分极化曲线示意图

于活化电位区, 而其他部位 (1、2 及 3) 则处于钝化电位区, 因而就加速了 4 区的阳极溶解。蚀坑的情况 [图 3-2 (c)] 与裂纹的情况相似。

在含 Cl 的水溶液中, Pourbaix 的热力学计算结果给出了铁的蚀坑及裂纹内 pH 值及电位的分布 (见图 3-3), 与图 3-2 的示意图像是符合的。

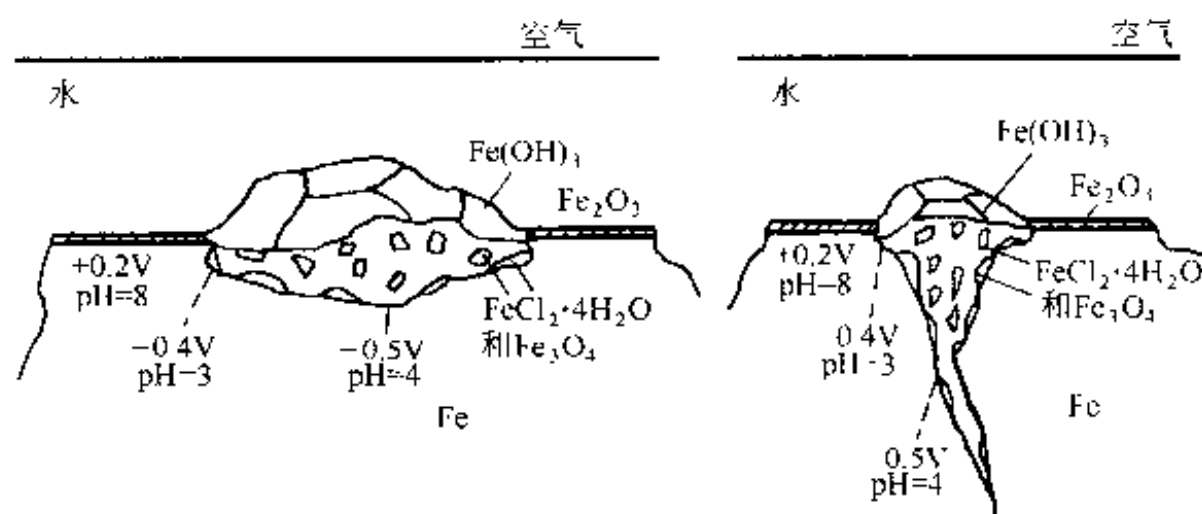


图 3-3 铁的裂纹和蚀坑内 pH 值及电位 (文献 [3-2] p.262)

上述的典型的闭塞电池腐蚀的研究结果, 指明了闭塞区内的化学介质成分和浓度, 与整体的化学介质有很大的差异, 这是一个重要的基本概念, 对于理解局部腐蚀的机理是重要的。例如:

(1) 在雨水及海水中, 裂纹尖端区的 pH 值约为 4, 这是高强度钢在这些介质中应力腐蚀断裂的氢脆机理中的必要条件;

(2) 在沸腾的 MgCl_2 溶液中, 奥氏体不锈钢裂纹内的 pH 为 1。当电位为 -100mV 时, 发生 H^+ 的还原反应, 并为实验所证实;

(3) 在不同的条件下, 闭塞区内会有不同离子的富集。例如, 锅炉用水中, 由于水处理使之残留微量的 NaOH , 在结合不紧密的缝隙区, 如铆接处、沸水管的扩口部分、汽轮机叶轮的键槽等处, 由于不均匀的蒸发, 碱的浓度可达到很高, 电极电位的测定结果指出, 铁在 1mol/L 及 16mol/L 的 NaOH 中的电位分别为 $+0.1$ 及 -0.86V , 因此, 在闭塞区可以使铁溶解, 这是碱脆机理中的必要条件^[3-3]。

3.2 缝隙腐蚀和点蚀

3.2.1 缝隙腐蚀

Rosenfeld^[3-4] 及 France^[3-5] 从不同角度总结了金属及合金的缝隙腐蚀, 可供参考。

测量仪表和工程结构都是由许多部件连接而成, 连接的方式有铆、焊、螺钉等, 在连接地区有可能出现缝隙, 这就为缝隙腐蚀创造了先决条件。这些缝隙在化学介质中, 便会形成闭塞电池腐蚀, 这便是图 3-4 所示的缝隙腐蚀的 Fontana-Greene 机理: 缝隙内由于缺氧、富

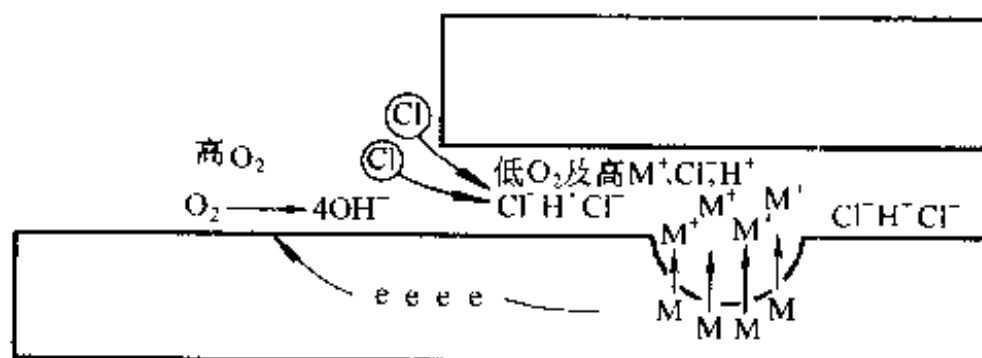


图 3-4 缝隙腐蚀机理 (文献 [3-4])

Cl^- 及富 H^+ , 难于钝化而易于溶解。可以看出, 缝隙腐蚀与点蚀的形成过程不完全一样: 前者是介质的电化学不均匀性引起的; 而后者则是由于材料的钝态或保护层的局部破坏引起的。当缝隙的尺寸很小时, 也可形成点蚀。这两种局部腐蚀在发展时, 由于形成了类似的闭塞电池 (图 3-5 (c) 及图 3-6 (c)), 可以是相似的。点蚀试验时, 若样品表面的四周封闭不恰当, 可以导致缝隙腐蚀, 使样品的其他部位受到阴极保护, 从而影响了点蚀的试验结果。

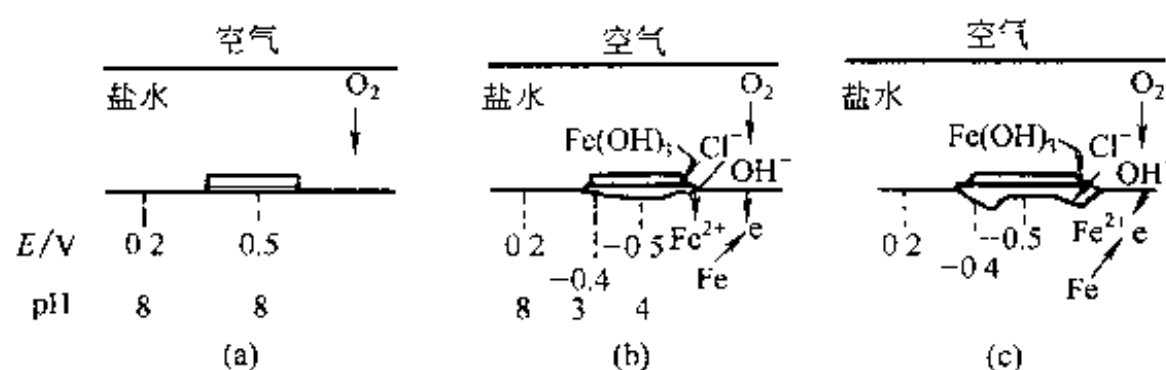


图 3-5 铁的缝隙腐蚀 (文献 [3-2] p.262)

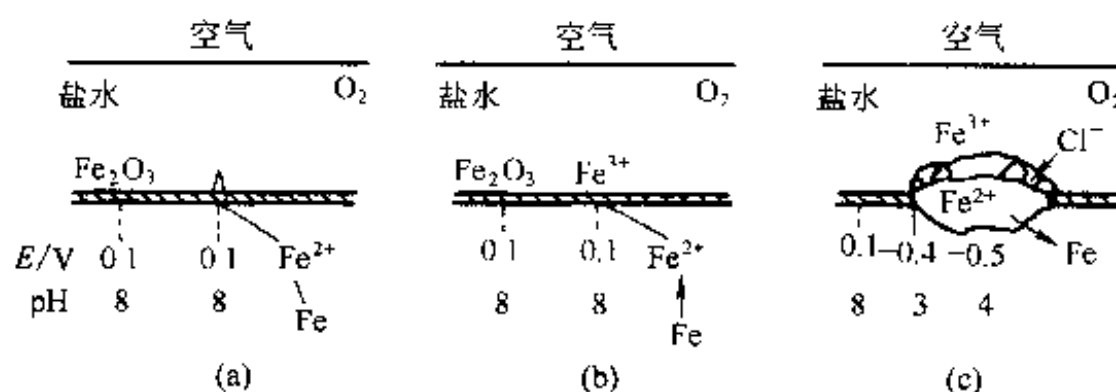


图 3-6 铁的点蚀 (文献 [3-2] p.262)

3.2.2 点蚀 (文献 [3-2] p.263-270)

“点蚀”即“点腐蚀”。“腐蚀发生在材料表面的一些小点 (Small points), 终于在表面几乎不受腐蚀的情况下形成明显的孔洞 (definite holes)”。因此, “点”是起因, “孔”是结果; 点蚀又叫“小孔腐蚀”或“孔蚀”。

3.2.2.1 表象规律

Kolotyrkin^[3-6]及 Szklaska-Smialowska^[3-7,3-8]先后于 1963 年及 1971~1974 年评述了这方面工作, 可供参考。现分表象规律和点蚀机理两个方面, 介绍基本概念和进展。

研究点蚀一般采用电化学和化学两种方法。电化学方法是测定阳极极化曲线, 在样品只发生阳极反应条件测定击穿电位 (E_B), 低于它, 则不锈钢处于钝态, 高于它, 则发生点蚀。化学方法则使样品表面同时有阳极和阴极反应发生, 测定产生点蚀的介质条件或者在标准试剂中测定蚀坑的情况。因此, 评定点蚀趋势有如下几个参量:

- (1) 击穿电位 (E_B), E_B 值愈正, 愈抗点蚀;
- (2) 产生点蚀的最小 Cl^- 浓度;
- (3) 在标准试剂中产生蚀坑的数目、深度和宽度。

这三个参量可用来相对地比较不锈钢的点蚀趋势。不过, 由于实验方法并未标准化, E_B 的取值方法也不完全一样, 因面对比不同工作者的结果, 应采取谨慎态度。更重要的是, 与现场试验结果是否完全符合, 还有待大量的实验工作来验证。

大量的实验工作已建立一些点蚀的表象规律。这些规律可以归纳为内因和外因两类: 内因是不锈钢的成分和组织结构, 而外因则是介质的成分和温度。

介质中含有 Cl^- 、 Br^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，特别是 Cl^- ，都会使不锈钢产生点蚀。 Cl^- 的浓度增加，则 E_B 朝负向移动，因而一般采用产生点蚀的最小 Cl^- 浓度作为评定点蚀趋势的一个参量。例如，在 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，产生点蚀的最小 Cl^- 浓度 $[\text{Cl}^-]_{\text{min}}$ 与钢中的成分有如下的数据：

成 分	纯 Fe	5.6Cr	11.6Cr	20Cr	24.5Cr	29.4Cr	18.9Cr-9.9Ni
$[\text{Cl}^-]_{\text{min}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.0003	0.017	0.069	0.1	1.0	1.0	0.1

可以看出，Cr 增加了钢的抗点蚀的能力。

介质中其他常见的阴离子对点蚀有缓蚀作用，它们的存在，使不锈钢不产生点蚀的 Cl^- 浓度提高，对于 18-8 不锈钢来说，有着如下经验关系：

$$\lg[\text{Cl}^-] = 1.62\lg[\text{OH}^-] + 1.84 \quad (3-11)$$

$$\lg[\text{Cl}^-] = 1.88\lg[\text{NO}_3^-] + 1.18 \quad (3-12)$$

$$\lg[\text{Cl}^-] = 1.13\lg[\text{Ac}^-] + 0.06 \quad (3-13)$$

$$\lg[\text{Cl}^-] = 0.85\lg[\text{SO}_4^{2-}] + 0.06 \quad (3-14)$$

$$\lg[\text{Cl}^-] = 0.83\lg[\text{ClO}_4^-] - 0.05 \quad (3-15)$$

因此，缓蚀效果随下列顺序而递减：

$$\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$$

从上列的经验关系式也可以看出，在碱性范围内， $[\text{Cl}^-]$ 随 pH 值的增加而增加。但在酸性范围内，pH 的影响较小，例如在 3% NaCl 溶液中，对 18-8 钢及 Cr17 钢，pH 每增加 1， E_B 仅朝正向移动 10mV；而含 Mo 的 18-8 (316)，pH 在 4~9 范围内，对 E_B 无影响。

介质中若含有去极化较有效的阳离子例如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等，可以加速点蚀，因而常用的加速点蚀的试剂含有 Fe^{3+} 。 FeCl_3 对不锈钢的腐蚀是极为严重的，例如，10% FeCl_3 使 18-8 钢在几小时内产生严重的点蚀，但加入 3% NaNO_3 ，25 年中也没有任何点蚀和普遍腐蚀。正是由于在中性介质中需要氧化剂去极化，因此降低介质中氧含量可以减少点蚀。

升温使不锈钢的 E_B 朝负向移动。

大量的实验结果指出，增加不锈钢抗点蚀能力最有效的元素是铬和钼，其次是镍。在 22°C ，3% NaCl 水溶液中，Mo、Cr、Ni、Mn 都能使 E_B 朝正向移动。

从组织结构考虑，表象规律仍然是均匀性可以增加抗点蚀性。因此，夹杂物、晶界沉淀、晶界等都容易是点蚀的形核地点。

硫化物夹杂易于溶解在无机酸中，在不锈钢内的硫化物夹杂是 $(\text{Mn}, \text{X})\text{S}$ 的复合硫化物，它或者单独存在，或者包围着 Al_2O_3 及 Cr_2O_3 夹杂，或者包围着 NbC，溶解的硫化物便是点蚀开始的地方。因此，含硫的易切削不锈钢的抗点蚀性较差。当硫化物不存在时，其他夹杂便会起作用，例如，在高纯的 Fe-16%Cr 单晶中，点蚀便在氧化铬夹杂处形核。

晶间碳化物或 σ 相的沉淀引起的贫铬区是容易引起点蚀的另一个区域，例如，超低碳 (0.007%) 的 26%Cr 铁素体不锈钢，含 Mo 在 0.10%~2.56% 范围，随着 620°C 热处理时间的变化，点蚀与晶间腐蚀的趋势是平行的 (图 3-7)，而金相观察也证实了点蚀是沿晶间进行的。由于 Cr 在铁素体中的扩散较快，故几小时处理，使贫铬区得到逐渐的均匀化，故图中曲线具有峰值特征，长时间热处理使这两种局部腐蚀都得到局部恢复。顺便指出，这类钢中加钼，增加了抗点蚀能力，却使抗晶间腐蚀能力有所下降。

晶界由于有晶界吸附的不均匀性和结构的不均匀性,可以预期晶粒度对点蚀趋势是有影响的。例如,18-8型不锈钢的晶粒直径从0.005mm增至0.07mm,则 E_B 朝正向移动,因而细晶的点蚀趋势大。

位错在表面露头处,容易引起蚀坑,因而增加位错密度的冷加工可以增加点蚀趋势。例如,18-10、25-20、17-10-2.4Mo、16-14Mo等不锈钢冷加工后,蚀坑数目增多,但 E_B 不变。

3.2.2.2 作用机理

表象规律是表示大量现象的规律,它既为机理提供了大量的实验基础,也为机理提出了不少需要说明的问题。这些问题中主要的有两个:为什么Cl⁻最易引起点蚀、而另一些离子又有缓蚀作用?什么样的不锈钢最抗点蚀?这些问题也可综合为不锈钢钝化膜的稳定性问题。

事物不会是完整面均匀的,不锈钢表面的钝化膜也是一样。破坏表面均匀性的缺陷,如夹杂物、贫铬区、晶界、位错等,使膜在这些地方较为脆弱,这是钝化膜被破坏的内因。由于Cl⁻与M⁺的结合键较强,因而是侵入钝化膜的有效离子,可能由于各式各样的原因使Cl⁻破坏了钝化膜:Cl⁻的离子半径小;形成强酸溶解钝化膜;强烈地吸附在金属表面;Cl⁻与O²⁻交换使膜中产生空位。

文献[3-9]用示踪原子Cl³⁶的NaCl研究了氯离子在铬表面的吸附作用以及Na₂SO₄对这种吸附作用的影响,结果(图3-8)指出:溶液中没有加Na₂SO₄时,大量Cl⁻吸附在铬的表面;而Na₂SO₄却能阻止这种吸附,当Na₂SO₄含量足够高时,能完全把Cl⁻从表面排挤掉。其他离子,特别是OH⁻,也有类似SO₄²⁻的作用,可以减少和抑制Cl⁻的吸附。比较图3-8和图3-9,便可以看出SO₄²⁻为什么能使 E_B 升高。这两方面实验数据是吸附论的主要论点。但是,文献[3-10]则未发现在不锈钢中有这种选择性吸附,只是Cl⁻增加了腐蚀电流,而SO₄²⁻、NO₃⁻等则减少了腐蚀电流。因此,不锈钢点蚀的介质影响机理还有待更多的工作去发展。

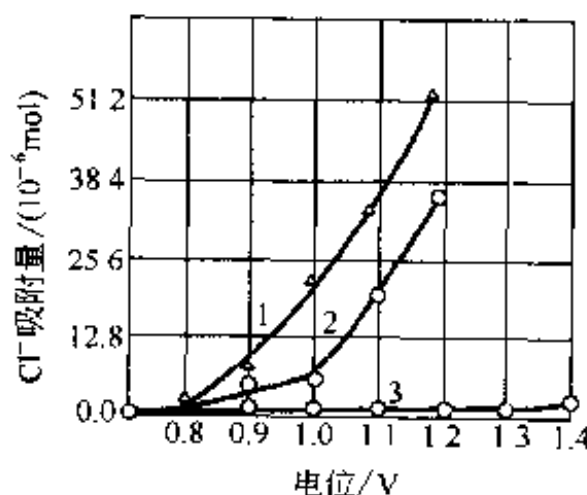


图3-8 Cl⁻在铬表面的吸附量与SO₄²⁻及电位关系
1—0.01mol/L NaCl; 2—0.01mol/L NaCl + 0.005mol/L Na₂SO₄;
3—0.01mol/L NaCl + 0.05mol/L Na₂SO₄ (文献[3-9] p.165)

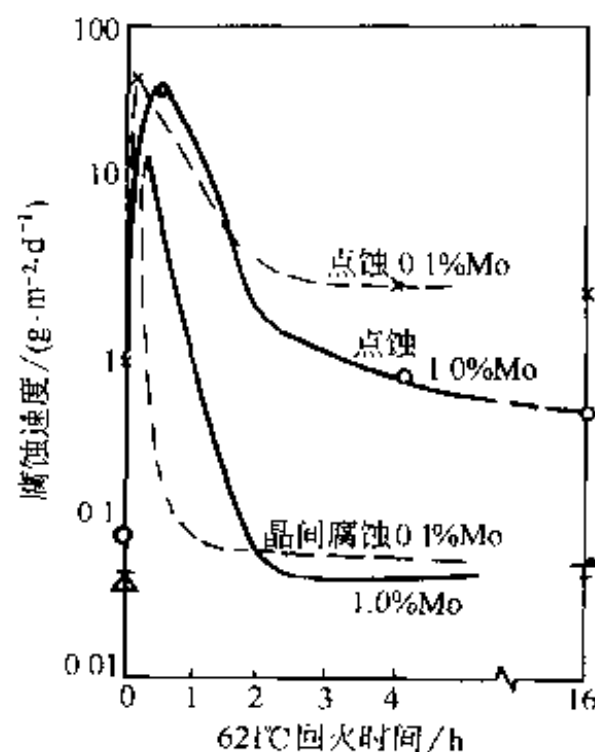


图3-7 0.008C-25.37Cr-0.020N-1.00Mo
不锈钢点蚀、晶间腐蚀和621℃
回火时间的关系

晶间腐蚀——沸腾H₂SO₄·Fe₂(SO₄)₃溶液;

点蚀——10%FeCl₃·6H₂O, 35℃, 6h;

热处理——899℃, 30分钟;

水淬+621℃, 不同时间, 水淬

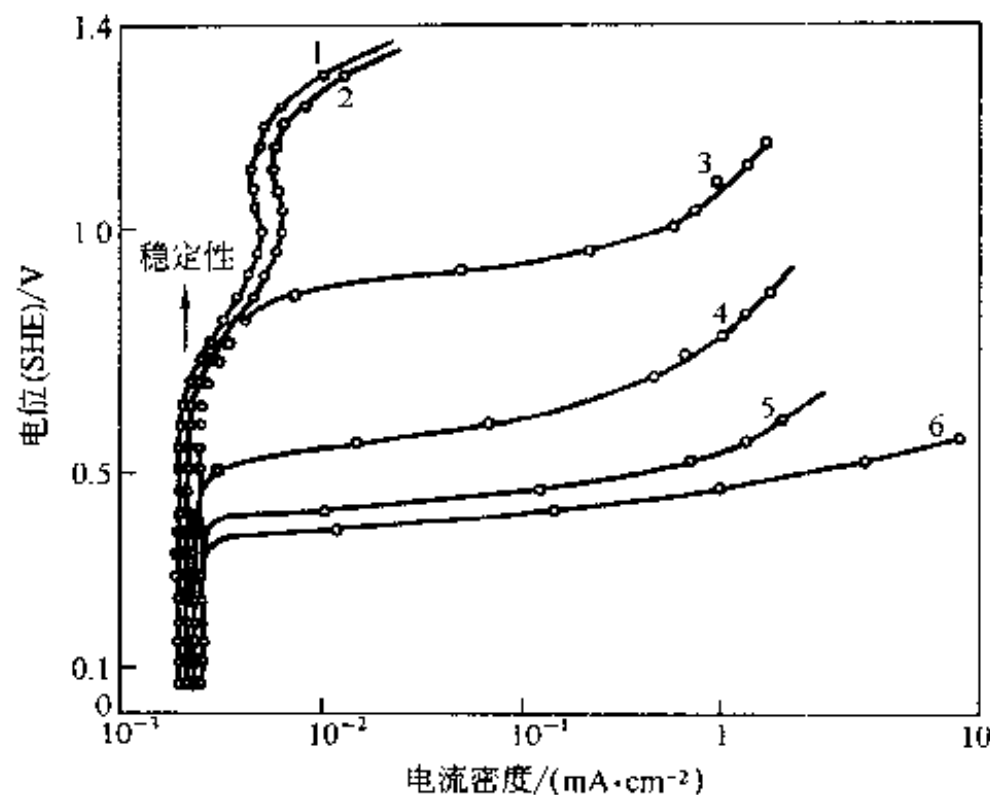


图 3-9 18-8 不锈钢在 $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的极化曲线 (文献 [3-43] p.76)

1— $1\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$; 2— $0.1\text{mol/L NaCl} + 0.15\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$; 3— $0.1\text{mol/L NaCl} + 0.1\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$; 4— $0.1\text{mol/L CaCl}_2 + 0.05\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$; 5— $0.1\text{mol/L NaCl} + 0.0125\text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$; 6— 0.1mol/L NaCl

3.3 晶间腐蚀(文献[3-2]p.210—260;[3-11])

沿着晶粒间界发生的腐蚀是很严重的破坏现象,因为这种腐蚀使晶粒间丧失结合力,以致材料的强度几乎完全消失。经过这种腐蚀的不锈钢样品,外表还是十分光亮的,但是轻轻敲击即可碎成细粉。

应用光学显微镜观察金相组织时,常常选择适当的浸蚀剂腐蚀金相试样,借助于晶间腐蚀,可以看到晶界以及晶界区的组织。凭经验或查手册,可以知道对于什么合金,应选什么浸蚀剂,但是,我们很少追问,也没有必要追问,为什么会有这种晶间腐蚀?

自从 20 世纪 20 年代工业界开始采用奥氏体不锈钢,便发现这种钢材焊接后,离焊缝不远处有严重的晶间腐蚀,晶间腐蚀就引起了人们的关怀。30 年代初 Bain 等人的系统工作,用贫铬理论满意地说明了这种晶间腐蚀。在材料科学发展的历程中,贫铬理论还是不能说明所有的晶间腐蚀问题,但是,随着人们对于晶界区各相的深入认识,以及极化曲线的广泛测定和应用,可以对晶间腐蚀的理论,提出一个统一的看法或理论。

本节先重点讨论工业上重要的奥氏体不锈钢的各类晶间腐蚀问题;其次,简议铁素体不锈钢的晶间腐蚀;最后,总结晶间腐蚀的理论,为分析其他金属及合金的晶间腐蚀问题奠定基础。

3.3.1 碳化铬沉淀引起的晶间腐蚀

3.3.1.1 表象规律

奥氏体不锈钢含有少量的碳,它与铬及铁生成复杂的碳化物 $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ 。当加热至高温时,碳化物溶解于 γ 相中,温度愈高,则碳化物溶解得愈多。这种状态可以用急速冷却方法保存在室温,形成过饱和固溶体(固溶处理)。但是在缓慢冷却过程中,碳化物为了保持平衡,会自固溶体中析出。过饱和固溶体是不稳定的,于低温($400 \sim 850^\circ\text{C}$)再加热时,碳化物会沉淀出来(敏化处理)。碳化物的析出通常是沿晶粒间界优先发生的,由于这种变

化, 使钢产生了晶间腐蚀趋向。敏化处理的温度及时间和晶间腐蚀的关系表示在图 3-10 及图 3-11 中。在焊接时, 靠近焊接处都有被加热到 $400 \sim 850^{\circ}\text{C}$ 的区域, 因此焊接结构都有受晶间腐蚀而发生破坏的可能。从这些长达 35000h 的实验结果可以看出: 晶间腐蚀的动力学曲线 (图 3-10) 与一般熟悉的时效硬化的过程很相似; 低温时效, 可沉淀的量, 但达到这种最大沉淀量所需的时间也长。

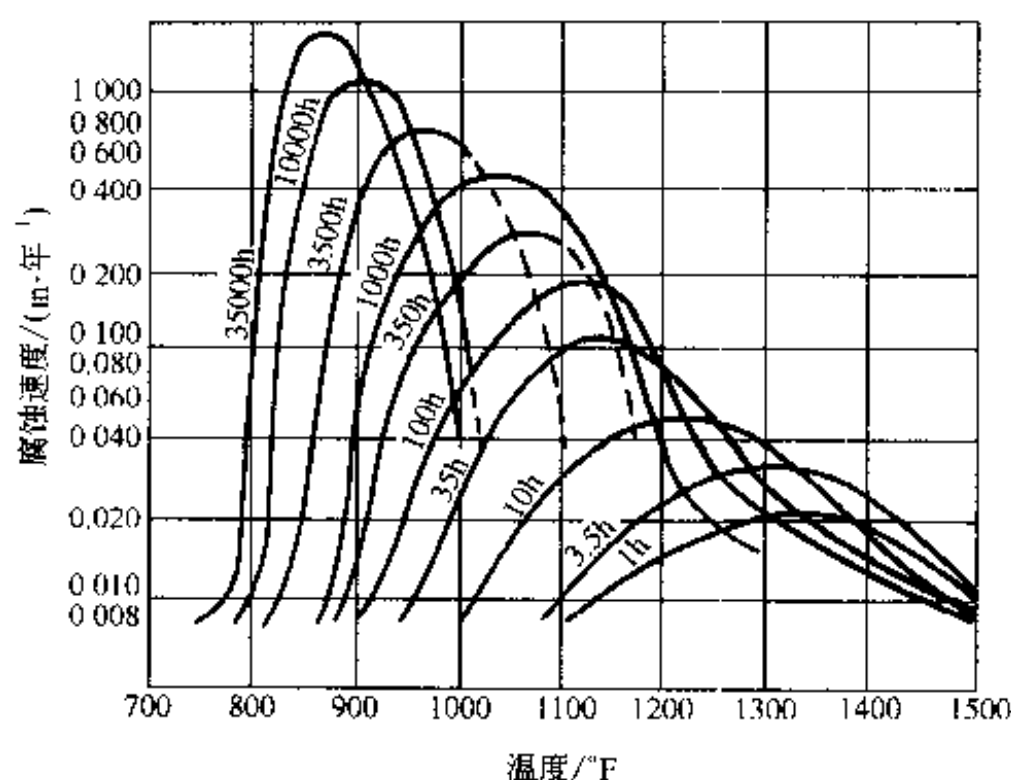


图 3-10 347 不锈钢* 晶间腐蚀的动力学曲线 (文献 [3-2] p.217)

* $0.07\text{C}-18.41\text{Cr}-11.75\text{Ni}-0.81\text{Nb}$

$1\text{in} = 2.54\text{cm}; (F - 32) \times 5/9 = C$

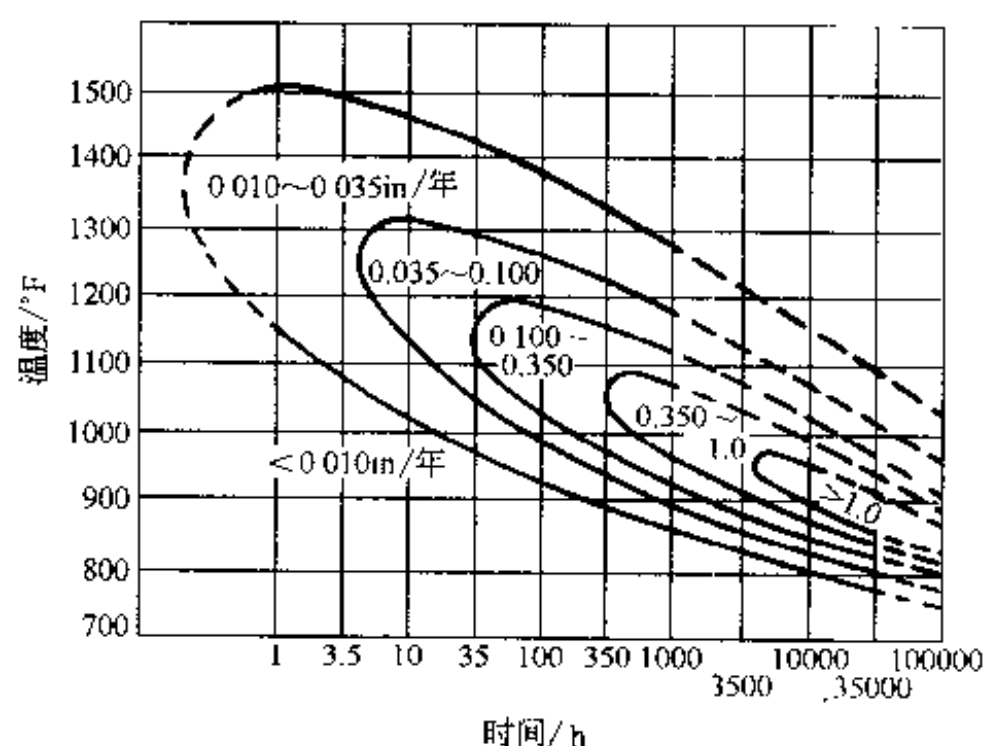


图 3-11 347 不锈钢晶间腐蚀的温度-时间-敏化图 (文献 [3-2], p.217)

* $0.07\text{C}-18.41\text{Cr}-11.75\text{Ni}-0.81\text{Nb}$

$1\text{in} = 2.54\text{cm}; (F - 32) \times 5/9 = C$

文献 [3-12] 进一步研究了敏化温度、晶间沉淀相形貌与晶间腐蚀之间的关系: 高于 730°C 敏化时, 晶间的碳化铬是孤立的颗粒, 晶间腐蚀趋势较小; 低于 650°C 敏化时, 晶间的碳化铬在晶界面上形成连续的片状, 晶间腐蚀趋势较大。这个研究结果可用来说明图 3-12 所示的晶界沉淀和晶间腐蚀曲线为什么不能完全一致的现象: 高温敏化, 虽然已开始晶界沉淀, 却没有晶间腐蚀; 低温敏化, 则开始晶界沉淀及开始有晶间腐蚀的曲线趋于一致。

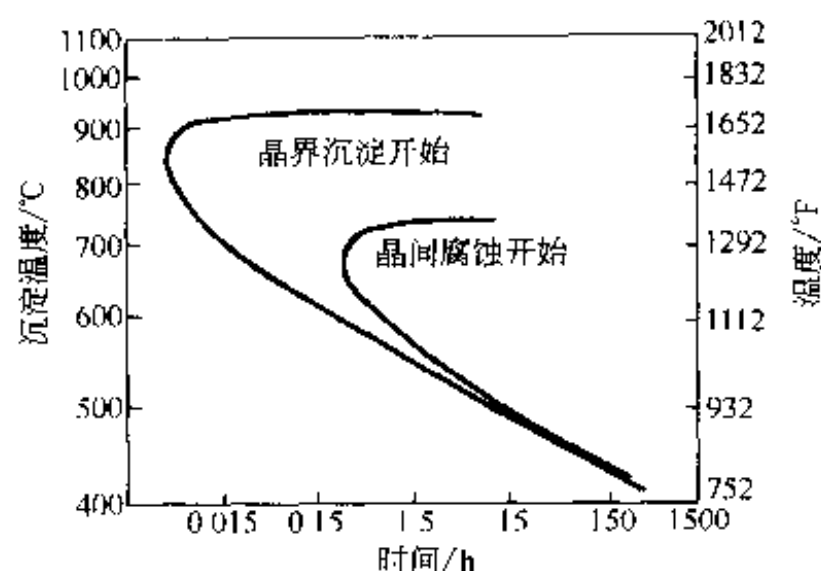


图 3-12 18Cr-9Ni 不锈钢晶界 Cr_{23}C_6 沉淀与晶间腐蚀之间关系
(文献[3-15]p.4—39)
(0.05% C, 1250℃ 固溶, $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 晶间腐蚀)

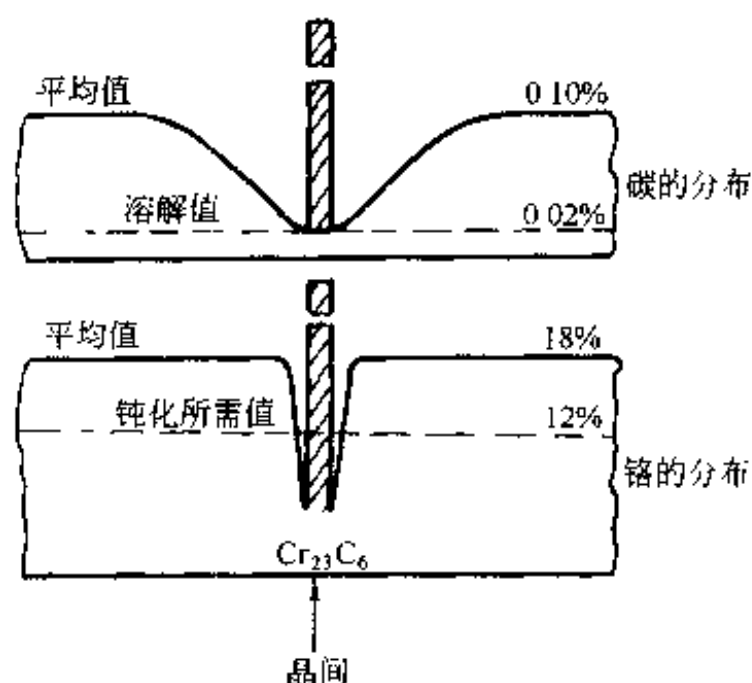


图 3-13 晶间腐蚀贫铬论的示意图
(文献[3-2]p.221)

3.3.1.2 作用机理

解释晶间腐蚀现象的理论很多, 较为广泛被接受的理论是铬的贫乏学说。敏化处理时, 碳向晶粒间界的扩散较铬为快, 因此在晶粒间界及其邻近区域的铬出于 $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$ 在晶粒

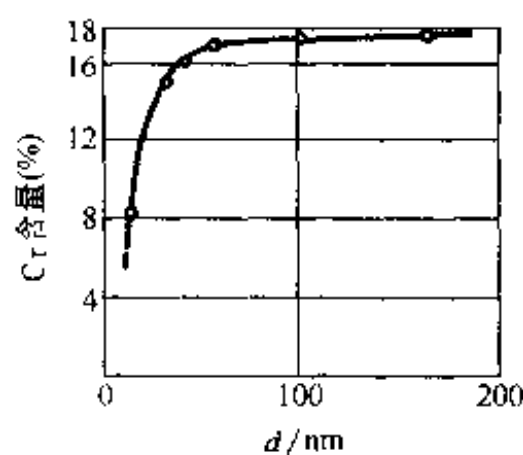


图 3-14 铬在贫铬层内的分布曲线 ([3-14])
(d 为距碳化铬层之距离)

间界的沉淀而发生贫乏现象 (图 3-13)。如铬量降低到钝化所需的铬量极限以下, 由于构成大阴极-小阳极的微电池, 加速了沿晶粒间界的腐蚀。这种学说一方面能解释许多晶间腐蚀的现象, 另一方面也有实验数据间接证实了铬的贫乏。例如 0.22% C-18% Cr-88% Ni 的不锈钢样品, 经过两小时的敏化处理, 并在冷的浓硫酸中溶解十天后, 再分析溶液中铁、铬及镍的相对含量。由于腐蚀是沿晶界进行的, 因此化学分析的结果 (表 3-2) 可以代表邻近晶粒间界的化学成分, 并证明了贫铬区的存在。文献 [3-13] 重复了这种工作, 获得类似的结果, 并用定量金相法测定了晶界面积, 从而计算出贫铬区的平均宽度约为 $(1\sim4)\times 10^{-5}\text{cm}$ 。文献 [3-14] 则用恒电位法在晶间腐蚀

电位对敏化后的 18-8 不锈钢进行腐蚀, 依据通过的电量及腐蚀后的溶液分析可以计算各元素的腐蚀量, 再应用定量金相法所测定的单位体积内的平均晶界面积, 求出贫铬区的宽度, 图 3-14 示出其结果, 贫铬区的每一侧约为 $(1.5\sim2.0)\times 10^{-5}\text{cm}$ 。

表 3-2 敏化处理与晶间邻近区化学成分的关系

金 属	钢的成分 /%	在下列温度敏化处理 2h 后晶间邻近区的化学成分 /%			
		700℃	725℃	750℃	775℃
Cr	18.0	9.63	9.7	8.7	10.3
Ni	8.8	7.9	6.7	8.4	8.3
Fe	—	82.4	83.5	83.4	81.3

注: 参阅文献 [3-15], Vol2, p.195。

由于电子探针的电子束仍在 10^{-4}cm^2 的数量级, 因而用这种方法来检验贫铬论, 尚未

得到一致的看法。此外,贫铬论还有一些佐证(文献[3-2]p.222):

(1) 敏化样品若有贫铬区,则高温氧化时,晶间腐蚀应该沿晶界进行,实验证实了这种推论;

(2) 18-8 不锈钢经过 675℃ 敏化处理 2h 后,晶界上有孤立的突起的 Cr_{23}C_6 颗粒,而颗粒之间有与晶内不同的区域。在沸腾的 65% HNO_3 或 17.2% $\text{HNO}_3 + 0.15\% \text{HF}$ 溶液中的腐蚀,正是沿着这些区域进行的。

(3) 应用碳化铬的固溶度方程和铬的扩散数据,对晶界碳化铬的沉淀引起的贫铬区进行了计算,结果与晶间腐蚀的贫铬模型符合^[3-16,3-17]。

3.3.2 σ 相沉淀引起的晶间腐蚀

随着冶炼方法的改进,各国采用双联及真空脱碳法,例如 LD-VAC 电-转双联法、AOD 氩氧脱碳法、钢包精炼法等,已能采用高碳的廉价铬铁大量地生产质量高、成本低的超低碳 ($\leq 0.03\%$) 不锈钢,因此,碳化铬 (Cr_{23}C_6) 沉淀引起的晶间腐蚀问题已得到较好的解决。但是,超低碳的不锈钢,特别是含钼的钢号,又将由于 σ 相 (FeCr 的金属间化合物) 在晶界的析出,引起晶界区贫铬的晶间腐蚀,而这种晶间腐蚀只能采用 65% 沸腾硝酸法才能明显地发现。

采用如下 5 种试验方法对常用的两种奥氏体不锈钢 321 (0Cr18Ni9Ti) 及 316 (0Cr17Ni13Mo2) 进行了晶间腐蚀试验。

(1) 沸腾硝酸法(N 法)——在沸腾的 65% HNO_3 中腐蚀 5 个 48h 周期,用失重来评定。

(2) 硫酸铜-硫酸法(S 法)——在 5.7% $\text{CuSO}_4 + 15.7\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中煮沸 72h,用声音法、电阻法、弯曲法或金相法检查。为了加速晶间腐蚀,可在试剂中加入金属铜(S'法)。

(3) 硫酸铁-硫酸法(I 法)——在 50% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5.5\text{g/L Fe}^{3+}$ 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的溶液中煮沸 120h,用失重法评定。

(4) 硝酸-氢氟酸法(F 法)——在 70℃ 的 10% $\text{HNO}_3 + 3\% \text{HF}$ 腐蚀两个 2h 的周期,用失重法评定。

(5) 草酸浸蚀法(O 法)——在室温的 10% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中,以 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度浸蚀 1.5min,用金相法检查,若晶界为台阶状,则无晶间腐蚀,如为沟状,则有晶间腐蚀。

样品采用的三种热处理方法有:

(1) 固溶;

(2) 敏化——固溶后,675℃ 加热 1h;

(3) 稳定化后敏化——固溶后,900℃ 下 1h,再 675℃ 1h。

实验结果(文献[3-2]p.232—4)表明:

(1) 沸腾的 65% HNO_3 法对 σ 相引起的晶间腐蚀最敏感,其次是 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 法;

(2) 321 钢经过稳定化处理后,由于钢中的 C 与 Ti 化合成 TiC 沉淀,这不仅减少了晶界碳化物的析出,也减少了晶界 σ 相的析出,因而降低了晶间腐蚀趋势。

文献 [3-18] 测定了 σ 相的极化曲线(图 3-15),因此在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4$ 溶液的氧化-还原电位下,由于 σ 相比 γ 相还稍耐蚀;而在强氧化介质的氧化-还原电位下, σ 才遭到严重的选择性腐蚀,这是沸腾的 65% HNO_3 法能够检验 σ 相引起晶间腐蚀的电化学原理。此外,对于 316 不锈钢,碳量较低(0.020%)的,敏化后的晶间腐蚀是由于 σ 相的沉淀;而高碳(0.046%)的则主要是由于碳化物的沉淀。

文献 [3-19] 比较了 14 种介质对于 316 及 316L 不锈钢晶间腐蚀的影响,结果指出:除

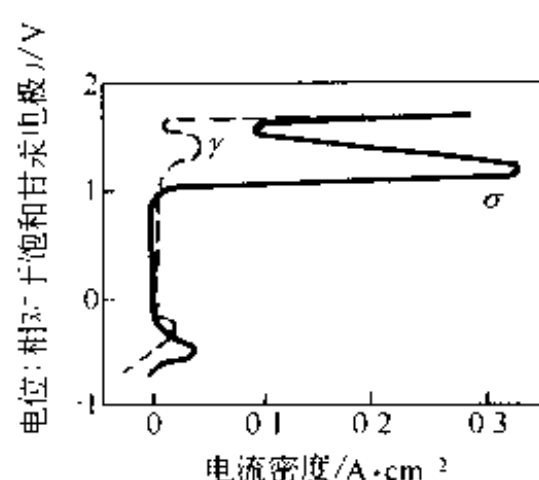


图 3-15 不锈钢中 γ 相及 σ 相的阳极极化曲线 [3-18]

沸腾 65% 硝酸外，316L 在其他 13 种介质中均无晶间腐蚀；而 316 则在 12 种介质中有严重的晶间腐蚀。因此，含碳量较高的 316 有 Cr_{23}C_6 沉淀引起的晶间腐蚀；超低碳的 316L 虽避免了这种晶间腐蚀，却出现了 σ 相引起的晶间腐蚀。

3.3.3 晶间腐蚀的实验方法

从原则上讲，对于任何金属材料，总可找到一种或多种的腐蚀介质和实验条件，使它们发生晶间腐蚀，否则，便无法用金相法测定金属材料的晶粒度。

金相法检查晶粒度时，只要能产生晶间腐蚀从而能显示晶界，便心满意足，很少追问，也没有必要追问为什么会有这种晶间腐蚀，这种晶间腐蚀有无实际的危害性。

对于金属材料进行耐晶间腐蚀试验则不然，除了按照供需双方同意采用的工业标准进行“合法”的标准试验之外，也有必要思考：所选用的试验方法及判废标准是否“合理”，也就是，所选用的试验方法能判断什么原因造成的晶间腐蚀。

各国的材料试验标准都依据科学实验和实际经验，推荐了几种晶间腐蚀试验方法。例如，有国际影响的美国材料试验学会 (ASTM) 在 1963 及 1970 年先后制定了两种标准，推荐了前述的六种试验方法：

A393—63：S 法；

A262—70：O、I、N、F、S' 法。

前面提到，N 法对于 σ 相引起的晶间腐蚀最敏感。Streicher 选用了含碳量不同的 304 及 316 不锈钢，对上列六种方法作了对比。

这几种钢经 677°C 加热 1h 后，304 及 304L 有碳化铬型晶间腐蚀，316L 有 σ 相型晶间腐蚀，316 则二者兼而有之。试验结果 (表 3-3) 表明 [3-19]：

(1) O 法只能获得有晶间腐蚀 (沟状) 及无晶间腐蚀 (台阶状) 的定性结果，从浸蚀程度来看，低碳的 2 号钢最为轻微；

表 3-3 六种晶间腐蚀试验方法的比较 [3-19]

不 锈 钢	类 型		304	304	316	316	316	316L
	钢 号		1	2	3	4	4 ^②	5
	主 要 成 分	C Cr Ni Mo	0.06 18.0 10.0 —	0.031 19.2 10.7 —	0.074 16.7 11.3 2.18	0.046 17.7 12.6 2.45	0.046 17.7 12.6 2.45	0.020 16.2 13.2 2.20
试 验 方 法 ^①	O 法-草酸浸蚀法		沟状	沟状	沟状	沟状	沟状	台阶
	F 法-硝酸 氟氢酸法		4	1.5	9	6	44	1
	I 法-硫酸铁-硫酸法		11	2	26	8	34	1
	S 法-硫酸铜-硫酸法 (失重)		4	2	34	7	20	1
	S 法-硫酸铜-硫酸法 (电阻)		20	3	1475	40	568	1
	N 法-沸腾硝酸法		15	2	189	19	141	36

① 试验方法与文中所叙相同，仅 F 法用 65°C ，S 法不用铜屑，沸腾 1000h，I 法用 77h，N 法用 120h。

② 1250°F (677°C) 加热 2h，其他加热仅 1h。

(2) S 法、F 法及 I 法的结果大致相似：低碳 304 (2 号) 的晶间腐蚀较高碳的 304 (1 号) 为小，低碳的 316 (4 号) 也小于高碳的 316 (3 号)，延长敏化处理时间至 2h，使 316 的晶间

腐蚀增加；

(3) 对于碳化铬型的 304 钢(1 及 2 号), N 法的结果与其他方法相似; 只有 N 法才能检验出 316L (5 号)有晶间腐蚀; 316 (特别是 3 号)的晶间腐蚀趋势较大, 是由于它同时具有碳化铬和 σ 相型的晶间腐蚀。

为什么不同的试验方法对于比较不锈钢晶间腐蚀的相对趋势也有差异? 这是由于这些标准方法所使用的试剂不同, 阴极反应也不同, 因而与不锈钢溶解的阳极极化曲线在不同的电位区相交(图 3-16), 择优地腐蚀不同的晶界区(图 3-17)。因此, 这些腐蚀试剂构成了所谓的“化学恒电位计”。正是由于具有晶间腐蚀的不锈钢, 其阳极极化曲线有如图 3-17 所示的“双峰”, 因此, 有些工作者, 例如文献 [3-20, 3-21] 建议用极化曲线来检验晶间腐蚀的敏感性。但是, 引起晶间腐蚀的晶界区, 只占整个试样表面积的很小一部分, 方法的灵敏度可能不够。此外, 在恒电位计进行长期的腐蚀实验, 也不如用“化学恒电位计”简便经济, 而这两种方法的结果也不全一样^[3-22, 3-23]。

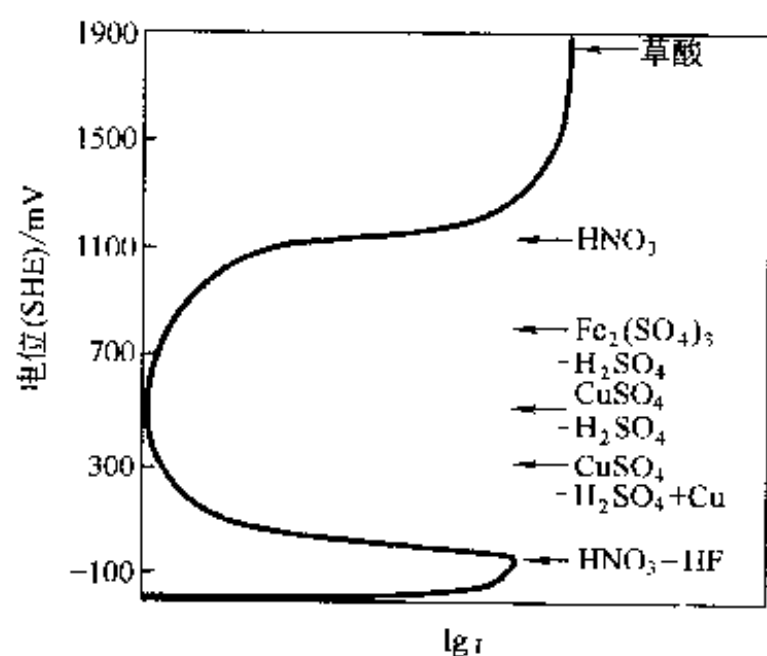


图 3-16 304 不锈钢在 H_2SO_4 中阳极极化曲线及晶间腐蚀标准试剂的腐蚀电位^[3-24]

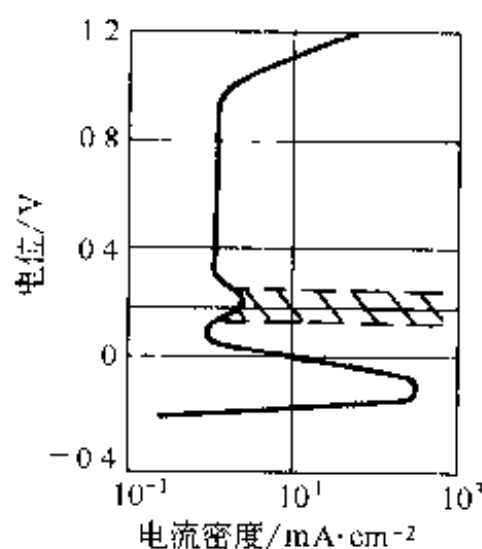


图 3-17 18-8 不锈钢敏化态的极曲线
(文献 [3-2] p. 196)
(阴影区: H_2SO_4 - $CuSO_4$ 法晶间腐蚀区)

目前应用最广泛的方法有两种: 65% 硝酸法及硫酸铜-硫酸法(为了叙述的方便,以后分别简称为 N 法及 S 法)。这两种方法在各国都并用, 但是美国倾向于 N 法, 而欧洲各国则主要采用 S 法。坚持 N 法的人认为不锈钢大多用于氧化性介质, 选用硝酸是比较符合实际的, N 法可用重量损失法来定量评级。坚持 S 法的人认为试验的目的在于检验钢是否有晶间腐蚀趋向, 这种试剂是最适宜的。因为它对不锈钢没有一般性腐蚀, 并且批评 N 法使含有 σ 相的钢种也具有严重的晶间腐蚀趋向。赞成 N 法的人认为这种批评正是 N 法的优点, 因为既然 σ 相在硝酸中有晶间腐蚀趋向, 那么 S 法能通过的含有 σ 相的不锈钢, 显然是不适用于硝酸的。这些争执反映了这两种方法的实质。

3.3.4 MC 沉淀引起的晶间腐蚀

解决由于 $M_{23}C_6$ 沉淀所引起的晶间腐蚀的工业措施之一, 便是加入足够的 Ti 或 Nb 来固定碳。这类加 Ti 或 Nb 的奥氏体不锈钢, 熔化焊接后, 若在 $500 \sim 900^\circ C$ 范围加热(松弛应力热处理或多层焊), 再在强氧化性介质(例如 65% 沸腾硝酸)试验或工作, 在熔合线——即焊缝与母材交界的区线, 出现很狭的选择性腐蚀, 也是沿晶进行的。人们形象地将这种腐蚀叫做“刀线腐蚀”。

这种腐蚀现象在 20 世纪 50 年代初美、英、苏等国对含 Ti 及 Nb 的奥氏体不锈钢中都先

后有报道, 70 年代初的 Cihal (文献[3-25]p.502)作了评述, 可供参考。

从这种腐蚀发生的部位来看, 在熔化焊接时, 这个部位曾加热到固相线附近的高温, 不仅 $M_{23}C_6$ 已全部溶解, 而这类不锈钢中的 TiC 或 NbC 也已全部溶解。在第二次加热时, 这些碳化物都会沉淀, 并且都易于沿晶界进行。

人们首先想到的是 $M_{23}C_6$ 沉淀所引起的贫铬机理。但是, 对于这类钢, 通过一般的、加热到 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ 的稳定化处理, 并不能避免这类腐蚀。与此相反, 这种加热正是刀线腐蚀所需要的。因此, $M_{23}C_6$ 沉淀不是引起这类晶间腐蚀的主要原因。

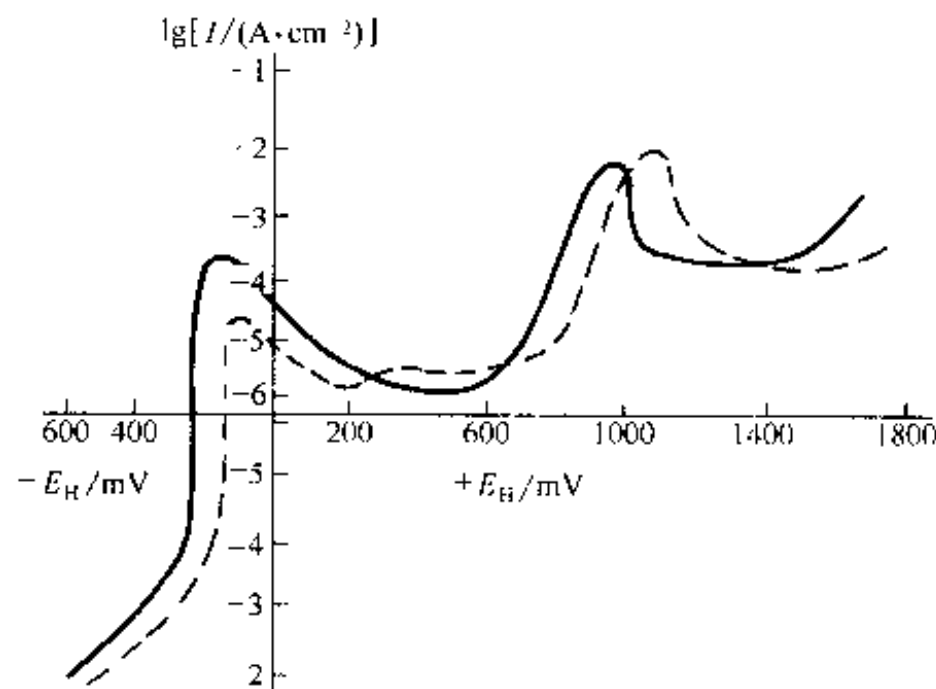


图 3-18 TiC 在 70°C $-\text{H}_2\text{SO}_4$ 中的极化曲线(文献[3-25], p.490)
-- $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$; - $7.2\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$

熔合线处的 MC 溶解后, 在缓慢冷却或二次加热时, 确是沿晶界以树枝状形态沉淀, 在

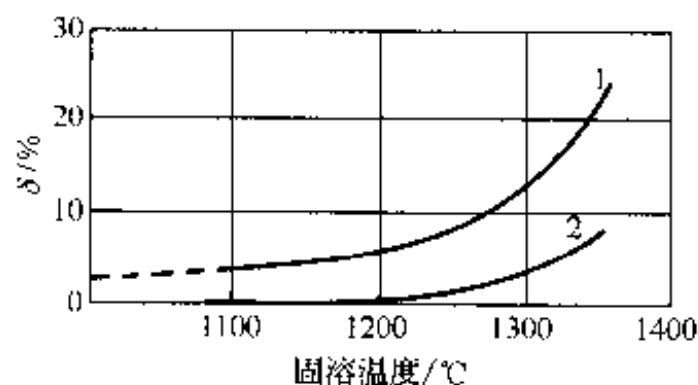


图 3-19 固溶温度对 δ 相含量的影响
(文献[3-25], p.505)
1—Cr18Ni9Ti; 2—Cr18Ni9Nb

强氧化性介质中, 这种晶界沉淀的 MC, 可以被溶解而导致刀线腐蚀。如图 3-18 所示, 在 $1.0 \sim 1.2\text{V}$ (氢标) 电位范围内, TiC 处于过钝化的峰值, 参考图 3-16 所示的标准试验方法所对应的“化学恒电位”值, TiC 被溶解是合理的。但也应该指出, 含 Ti 及 Nb 的奥氏体不锈钢加热到靠近固相线温度, δ 相将会出现 (图 3-19), 这种 δ 相在随后加热时, 可能转变为 σ 相或其他扑拓相, 这些相在高电位区也易于受腐蚀 (图 3-15), 它们是否对刀线腐蚀有贡献, 有待确定。

3.3.5 晶界吸附引起的晶间腐蚀

在 20 世纪 50 年代后期, 人们已注意到在强氧化性介质中, 固溶处理的奥氏体不锈钢有晶间腐蚀^[3-19] 这种强氧化性介质一般是热浓的硝酸加上重铬酸盐, 例如沸腾的 $5\text{mol/L HNO}_3 + 4\text{g/L}$ 的 Cr^{6+} 。60 年代中期以来, 由于核工业使用强氧化性介质, 出现了超低碳 18-8 型奥氏体不锈钢在强氧化性介质中的晶间腐蚀, 有如图 3-20 所示的异常现象: 1050°C 固溶处理后的腐蚀速度最大, 这显然不能用晶界沉淀 $M_{23}C_6$ 引起的贫铬或 σ 相沉淀现象来解释。文献 [3-14] 研究 18Cr-8Ni 型不锈钢的晶间腐蚀与电位关系时, 也曾发现这个现象。为了避免 δ 相引起的影响, 图 3-21 示出在 14%Cr-14%Ni 基体中杂质 (C 及 P) 对于这类钢在 115°C 的 $5\text{mol/L HNO}_3 + 4\text{g/L Cr}^{6+}$ 中腐蚀速度的影响: 碳量高达 0.1% 没有什么影响; 而含

磷 $\geq 0.01\%$ 后, 腐蚀量显著增加。由于腐蚀是沿晶间进行的, 而磷又是主要影响的杂质, 因而推论磷与晶界的交互作用引起这种晶间腐蚀。在电子金相中未发现有晶界沉淀物, 而晶界浸蚀速度与固溶处理温度又有如图 3-22 所示的关系, 进一步推论磷的晶界吸附引起这种晶间腐蚀。在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$, 晶界有少量球状碳化物受蚀; 高温区则是由于晶界吸附引起的, 温度愈高, 则吸附愈小, 外延到 1460°C , 则腐蚀为零, 而 1460°C 正是这种钢的熔点 ($1458 \sim 1470^\circ\text{C}$), 也就是说, 在这种亚稳相④P 到熔点才完全分解(④为晶界)。

关于奥氏体不锈钢晶界上杂质的富集, 文献 [3-28] 给出了间接的证据。固溶处理的 304 不锈钢, 晶界区有显著的硬化现象(图 3-23), 在沸腾的 $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 溶液中有晶间腐蚀; 而高纯的 304 型不锈钢, 在这种介质中

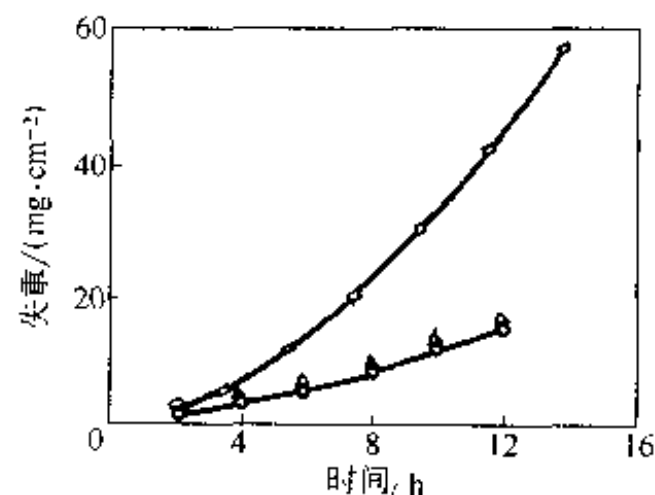


图 3-20 热处理对 18-8 型不锈钢 (304) 晶间腐蚀的影响^[3-19]

(试剂: $5\text{mol/L HNO}_3 + 4\text{g/L Cr}^{6+}$, 115°C)

□— 1050°C , 2h, 水淬;
△—□ + 850°C , 2h, 水淬;
○—△ + 650°C , 150h, 水淬

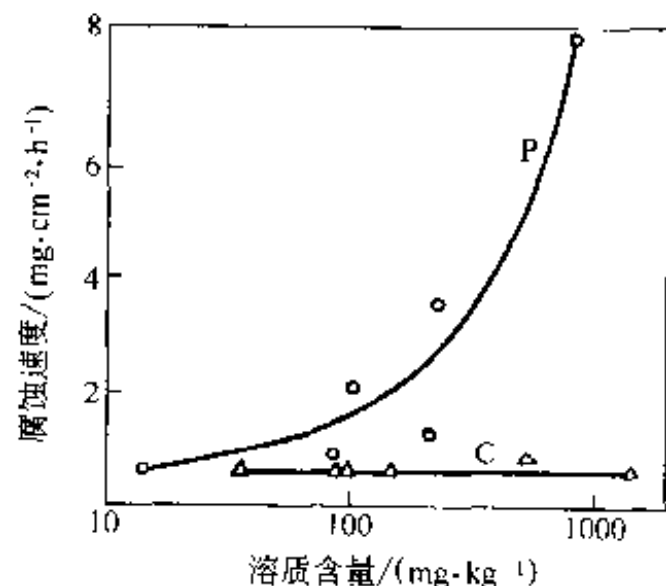


图 3-21 磷及碳对 14Cr-14Ni 不锈钢在沸腾的 $5\text{mol/L HNO}_3 + 4\text{g/L Cr}^{6+}$ 溶液中晶间腐蚀的影响^[3-26]

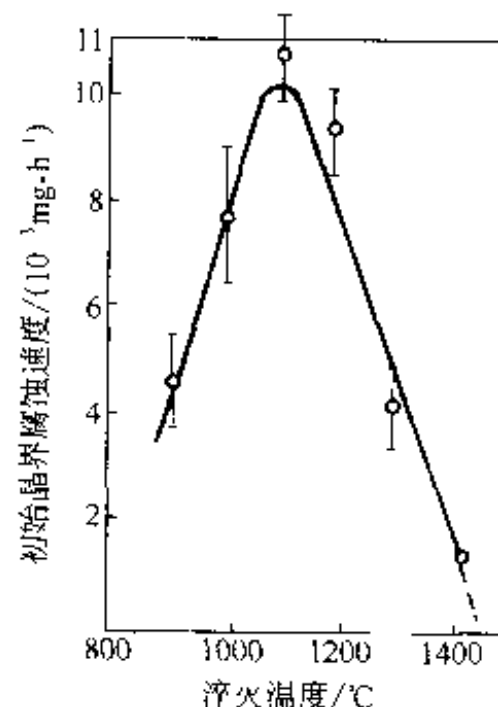


图 3-22 淬火温度对 18-8 型不锈钢晶间腐蚀的影响^[3-27]
($0.07\text{C}-18.74\text{Cr}-9.43\text{Ni}-0.013\text{P}-0.0175\text{S}$;
 $5\text{mol/L HNO}_3 + 4\text{g/L Cr}^{6+}$ 沸腾 2h)

既无晶间腐蚀, 而晶界也无硬化现象。

3.3.6 铁素体不锈钢的晶间腐蚀

3.3.6.1 表象规律(文献 [3-2] p.239—242)

铁素体不锈钢与奥氏体不锈钢一样, 也可以发生晶间腐蚀, 但敏化处理及避免这种腐蚀的热处理则恰好与奥氏体钢相反。铁素体不锈钢自 925°C 以上急速冷却(例如水淬)容易遭受晶间腐蚀; 这种易受晶间腐蚀的状态(敏化态)经过 $650 \sim 815^\circ\text{C}$ 短时回火, 便可消除或减少(表 3-4)。焊接后的晶间腐蚀, 在奥氏体钢及铁素体钢发生的区域也有差异: 前者距熔合线有

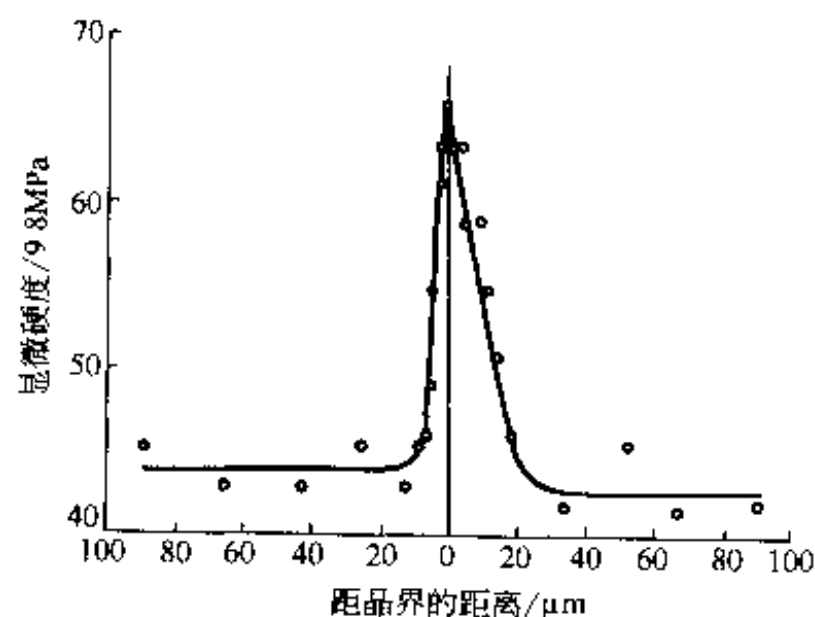


图 3-23 固溶态 304 型不锈钢晶界区的硬度变化^[3-28]
(1g 载荷, 30s)

一段距离，而后者则紧邻熔合线。

表 3-4 热处理对于 Cr17(430)及 Cr18Ni8(304)
不锈钢晶间腐蚀的影响^[3-28]

不 锈 钢	沸腾的 65% HNO ₃ 中的平均腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	
	试验前的热处理	
	704℃ 加热 1h 后, 水淬	1093℃ 加热 1h 后, 水淬
430	1.0 ^①	10.0
304	10.0	0.25 ^②

① 没有明显的晶间腐蚀。

铁素体不锈钢的晶间腐蚀现象是 20 世纪 50 年代初开始引起人们注意的, 但是, 由于这类钢的用量不大, 对于这个现象的研究也不多, 远少于对奥氏体不锈钢晶间腐蚀的研究。只是从 60 年代末期以后, 一方面由于冶炼技术的进展, 能够经济地提供间隙元素含量很低的铁素体不锈钢, 克服其在力学性能和焊接方面的困难, 另一方面也是为了节约镍和避免奥氏体不锈钢在应力腐蚀方面的缺点, 高纯铁素体不锈钢的研究, 包括晶间腐蚀的研究也突然地多了起来, 对于影响晶间腐蚀的因素和这种腐蚀的机理, 比过去也明确多了。

(1) 热处理制度 表 3-5 的实验结果, 再次肯定了铁素体不锈钢(25%Cr)出现晶间腐蚀的条件, 确是与奥氏体不锈钢相反, 并与表 3-4 的结果是一致的。

表 3-5 热处理对于 0.095C-0.077N-26Cr(446)
不锈钢晶间腐蚀的影响

No	状 态	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
1	交货状态	0.76
2	1100℃, 30min, 水淬	19.8
3	1100℃, 30min, 空冷	20.32
4	(2) + 850℃, 30min, 水淬	1.07
	1100℃, 30min, 12.5℃/min 速度冷到:	
5	1000℃, 水淬	19.48
6	900℃, 水淬	0.69
7	800℃, 水淬	0.51
8	700℃, 水淬	0.46
9	600℃, 水淬	0.64

注: 1. 介质 Fe₂(SO₄)₃ + 50% H₂SO₄ (ASTM-262—270)。

2. 试验时间除 No2 及 3 为 24h 外, 其余均为 120h。

3. 摘自文献 [3-15], p.5~15。

(2) 碳量和合金元素的影响 与奥氏体不锈钢不一样, 碳量降到 0.03% 以下, 还不足避免晶间腐蚀; 需要更高的纯度, 例如 <0.005% C, <0.015% N, 才能降低晶间腐蚀敏感性。为了确定 C、N 及 Ti 的作用, 曾有文献设计了八种实验钢, 变化 C 量(0.0021%~0.061%)及 N 量(0.0075%~0.057%), 并在有些钢中加入 Ti, 用电位法、电子金相法等实验技术确定了敏化态有晶界沉淀, 在沸腾 65% HNO₃ 的氧气-还原电位有二次峰(图 3-24), 碳量愈高, 则峰值愈大。含 Ti 的钢号则没有晶间腐蚀。从文献 [3-29] 的部分结果(表 3-6)

可以看出：含 0.0021% C 及 0.0095% N 的 17% Cr 钢，在 900 ~ 1150℃ 范围内敏化，仍具有很好的抗晶间腐蚀的能力；而当 C > 0.012% 及 N > 0.022% 的 17% Cr 钢，在敏化温度内处理，都有晶间腐蚀趋势。对于 26% Cr 钢，得到类似的研究结果^[3-31]：当含 C 0.014%，含 N 0.004% 时，则有很好的抗晶间腐蚀能力。

与奥氏体不锈钢相似，铁素体不锈钢的晶间腐蚀也具有如图 3-11 所示的温度-时间-敏化(TTS)图，Mo 使曲线右移^[3-30]。在高纯的铁素体不锈钢中加入 0 ~ 6% Mo，都使没有晶间腐蚀所能容许的间隙元素(C 及 N)量增加^[3-32]。但在强氧化性介质(例如沸腾的 65% HNO₃)中，钼并没有优点^[3-33]，钛也不能抑制晶间腐蚀^[3-34]。铬量在 16% ~ 28% 范围内，对晶间腐蚀趋势没有影响^[3-34]。

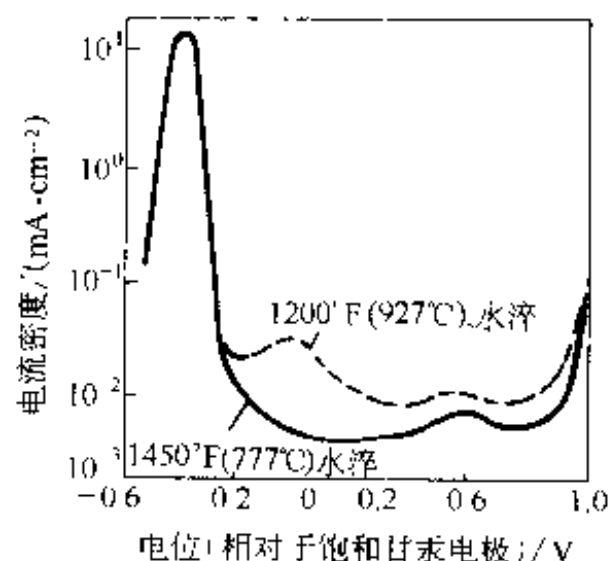


图 3-24 热处理对于 Cr17 (0.012C-16.76Cr-0.0089N) 钢在 0.5mol/L H₂SO₄ (24℃) 中极化曲线的影响

表 3-6 间隙原子对 17% Cr 钢在沸腾的 65% HNO₃ 中腐蚀速率的影响^[3-28]

C (%)	N (%)	在下列温度加热 1h 后水淬样品的腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)			
		788℃	926℃	1038℃	1150℃
0.0021	0.0095	4.24	4.70	3.76	8.28
0.0025	0.22	4.17	23.98	—	19.33
0.0044	0.57	4.72	—	14.66	9.07
0.012	0.0089	3.20	20.93	46.15	—
0.031	0.0071	3.73	15.72	39.9	—

3.3.6.2 作用机理([3-2]p.242—248)

所有的机理都认为铁素体不锈钢的晶间腐蚀是由于晶界上碳化物沉淀引起的。20 世纪 50 年代曾有亚稳沉淀相、亚稳相溶解、沉淀相应力等看法,60 年代中期以后,人们已广泛地接受了贫铬机理也适用于铁素体不锈钢的晶间腐蚀。

既然贫铬理论同样适用于奥氏体和铁素体不锈钢,为什么对于这两类不锈钢发生和抑制晶间腐蚀的热处理会完全相反呢? 有两点重要事实需要考虑: 一是碳在 α 相的固溶度远小于它在 γ 相的固溶度; 二是碳在 α 相中的扩散远快于在 γ 相中的扩散。基于这两点源于晶体结构差异的两个重要概念和事实,可说明铁素体不锈钢晶间腐蚀的热处理规律: 由于固溶度因素的影响,在 925℃ 以上保温时, C 在 α 相中晶界吸附趋势将大于 γ 相, 既然 C 可在 γ 相的晶界吸附^[3-35], 那末 C 将在 α 相晶界有更大的吸附(纯铁中已有工作证实^[3-36])。只有极快的冷却, 由于抑制了晶界碳化物的沉淀, 才没有晶间腐蚀^[3-34]。而在水淬或空冷的情况下, 也无法抑制晶界上吸附的碳与紧邻的铬以碳化铬形态在晶界沉淀, 周围有贫铬区, 故有晶间腐蚀。由于 Cr 在 α-Fe 中扩散较快, 因而在 650 ~ 815℃ 范围内短期回火, 便可通过扩散而降低很狭的贫铬区中的贫铬程度; 此外, 在这个温度范围内回火, 晶界碳化物球化; 这两个因素说明了晶间腐蚀消失的原因。因此, 这两类不锈钢晶间腐蚀的机理都是由于晶界区有贫铬层引起的, 只是由于沉淀动力学的差异, 使它们的温度-时间-敏化图有如图 3-25 所示的差异, 铁素体不锈钢的鼻尖时间 (t_c) 很短, 约在秒或小于秒的数量级, 并且同奥氏体不锈钢一样, 受钢的成分的影响。

贫铬理论还可以用来说明下述的一些现象。

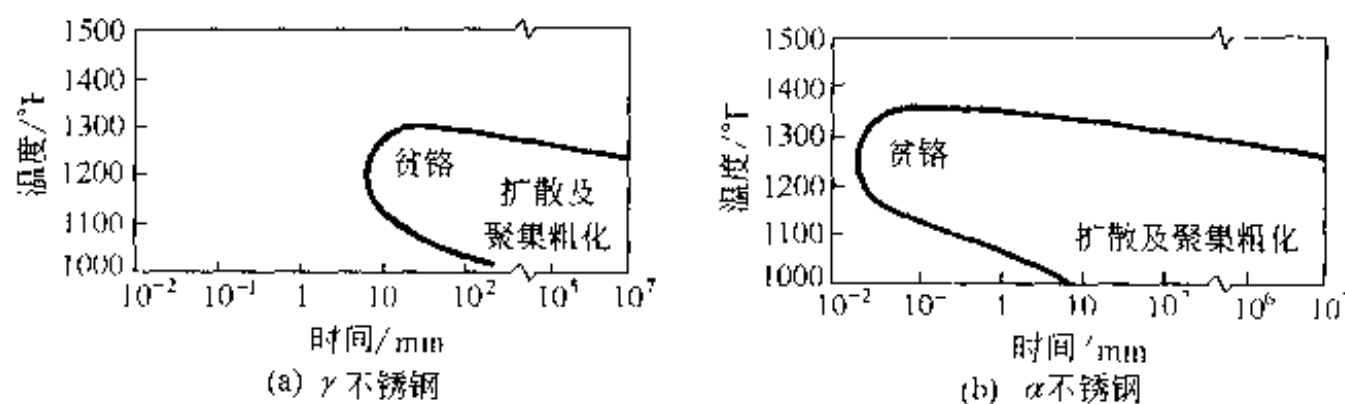


图 3-25 奥氏体不锈钢 (18-8) 及铁素体不锈钢 (Cr18) 于 1065℃ 固溶处理后的温度-时间-敏化图对比示意图 (文献 [3-24] p.89)

(1) 间隙原子(C+N)含量的影响 高纯的铁素体不锈钢中 C+N 含量很低, 因而 t_c 较长, 有可能通过固溶后快冷来避免晶间腐蚀。图 3-26 及表 3-7 示出含有 0.014% C 及 0.004% N 的 26% Cr 钢的研究结果: 水淬样品 (1 号) 的冷却曲线与 TTS 曲线不相交, 没有晶界沉淀, 腐蚀速率最低; 空冷样品 (2 号) 在冷却过程有晶界沉淀, 而时间又短, 贫铬区来不及恢复, 其腐蚀速率最大; 样品 3 在高温回火, 晶界沉淀是不连续颗粒, 腐蚀速率低, 但略大于在较低温度回火的样品 4; 在 700℃ 回火 15min 的样品 4 及 600℃ 回火 6h 的样品 6, 虽然晶界有连续沉淀, 由于铬的迅速扩散使贫铬区得到恢复, 故腐蚀速率小; 但是在 600℃ 只回火 15min 的样品 5, 在这个温度碳化铬沉淀所引起的贫铬区, 来不及恢复, 故腐蚀速率大。但是, 对于间隙原子含量较高的高铬钢, 例如表 3-5 中 26% Cr 钢中含有 0.095% C 及 0.077% N, 由于 t_c 很短, 即令水淬, 也不能避免晶界沉淀和晶间腐蚀。间隙原子对于 17% Cr 钢的影响, 也有类似的结果 (表 3-6)。

(2) C 与 N 的区别 晶界沉淀的碳化物及氮化物分别是 Cr_{23}C_6 及 Cr_2N , 沉淀所引起的贫铬, 氮化物小于碳化物, 故避免晶间腐蚀所容许的氮量大于碳量 (表 3-6)。

(3) Ti 的作用 加入约 8 倍碳量的钛, 由于固定了碳, 可以抑制由于贫铬原因所引起的晶间腐蚀^[3-34]。作者当时没有明确 $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 及 65% HNO_3 试验方法的区别 (图 3-16), 由于加钛并不能抑制以 65% HNO_3 法检验的晶间腐蚀, 轻易地抛弃了贫铬理论, 提出了沉淀相的应力理论。

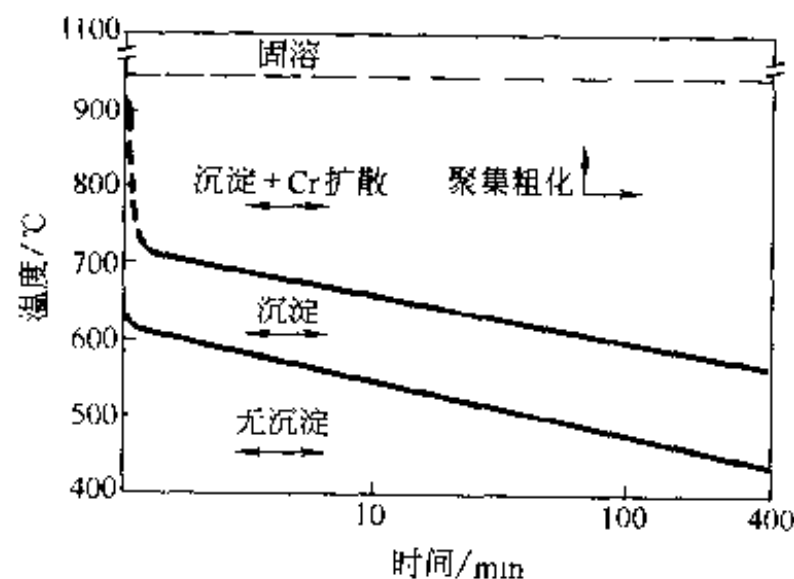


图 3-26 0.014C-0.004N-26Cr 钢的 TTS 图^[3-31]
(1100℃ 加热 30min, 水淬; 再加热到不同温度和保温不同时间。F 法试验)

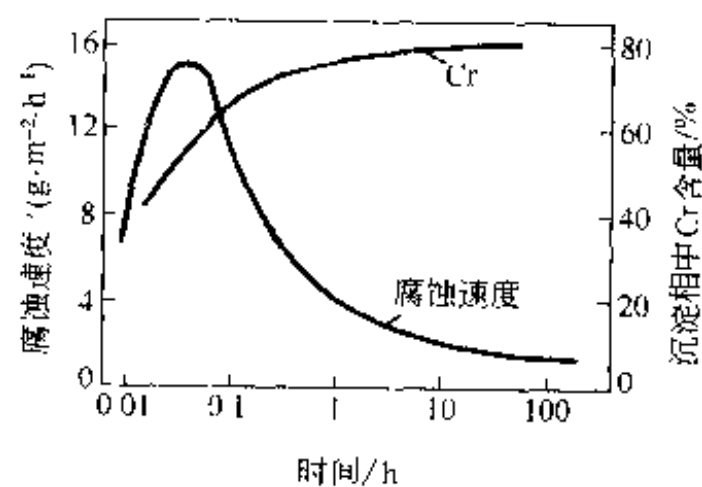


图 3-27 600℃ 敏化时间对 Cr17 不锈钢在沸腾的 65% HNO_3 中腐蚀速度及沉淀相中铬量的影响^[3-37]

贫铬理论虽然能够说明大量实验现象, 但仍缺乏直接的实验证明。文献 [3-32] 曾尝试用图 3-27 中两根曲线的对应关系来支持贫铬理论, 即随着 600℃ 回火时间的延长, 不仅腐蚀

速率随着下降，而沉淀相中铬含量也随着增加，这支持了贫铬理论，但值得商榷的是，所分离的沉淀相不全是晶界区的碳化物。此外，表 3-8 的数据既可理解为亚稳沉淀相的成分，也可理解为溶解区（即贫铬区）的成分。

表 3-7 热处理制度对 0.014C-0.004N-26Cr 钢金相组织和腐蚀速率的影响^[3-31]

样品号	热 处 理	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹) ^②	晶 界 沉 淀
1	1100℃, 30min, 水淬	0.56	无
2	1100℃, 30min, 空冷	13.94	连续沉淀
3	1 ^② + 900℃, 15min, 水淬	0.91	不连续大颗粒
4	1 ^② + 708℃, 15min, 水淬	0.69	连续沉淀
5	1 ^② + 600℃, 15min, 水淬	7.16	连续沉淀
6	1 ^② + 600℃, 6h, 水淬	0.72	连续沉淀

① 沸腾 50% H₂SO₄ + Fe₂(SO₄)₃; 样品 2 与 5 煮湿 48h, 其余试样煮沸 120h, 试样厚 2.5mm。

② “1+…”表示在经 1 号样品同样热处理后, 又用后面的条件进行热处理。

表 3-8 热处理对于 0.08C-27.56Cr 钢在 4mol/L 磷酸中腐蚀后溶液中铬含量的影响^[3-38]

回火温度/℃	不同回火时间下 Cr 的含量/%					
	0	5min	15min	30min	60min	360min
600	0, 0,	—	—	28	—	—
650	0, 2.2,	22	23	21	23.6	26.0
700	4.8, 9.2,	19	29	—	25	20.3

注: 1200℃ 水淬后回火。

3.3.7 晶间腐蚀理论

人们都接受晶界区存在阳极的看法, 这是由于晶界区既遭受选择性腐蚀, 它必须是阳极。但是, 对于这种阳极区的来源、发展和分布却有不同的看法, 因而有不同的晶间腐蚀理论^[3-11]。

工业上使用的金属材料, 大多都含有沉淀相: 有些合金(例如 Al-Cu), 是为了应用时效硬化原理, 有意地加入能形成沉淀相的合金元素(例如铜); 而另一些合金(例如不锈钢), 由于冶炼过程中带来不可避免的杂质(例如碳), 因而在随后的热处理及焊接过程中, 总会有第二相的溶解和沉淀问题。这类合金的晶间腐蚀原因一致认为是晶间沉淀所引起的, 但是, 为什么晶间沉淀会产生阳极性而导致晶间腐蚀, 对于不同的合金却有不同的看法。从现有的合金脱溶沉淀理论来分析, 这些看法可以归纳为如下三类。

第一类, 脱溶的结果。从热力学及结构学角度考虑, 依据平衡相图及金相组织分析沉淀相的性质、沉淀相的形貌、沉淀相所导致的应力、沉淀相附近的贫乏区对于晶间腐蚀的影响, 因而分别有阳极相理论、沉淀相形貌论、应力论、贫乏论。

第二类, 脱溶的过程。从动力学考虑, 从脱溶各阶段特别是亚稳沉淀相来讨论晶间腐蚀问题, 因而有亚稳沉淀相理论。假若将晶界吸附认为是晶界区的预沉淀现象, 则晶界吸附理论也可属于这一类。

近年来关于金属间化合物的电极电位及腐蚀过程的研究结果, 指出了分析晶间腐蚀问题时必须考虑沉淀相在腐蚀介质中的稳定性, 这便是第三类看法。

第三类, 腐蚀的过程。沉淀相的亚稳理论, 也可认为是一种阳极相理论。

值得指出, 这三类看法并不相互抵触, 而是相辅相成的, 它们只是在不同的情况下所引

起的作用不同而已。在下面将简略地评述这些看法及其在不锈钢中的应用。

贫乏论是最早提出的、而又广泛被接受的理论。贫铬论不仅长期以来可以满意地说明奥氏体不锈钢的晶间腐蚀问题（本章 3.3.1），近年来也较满意地解释铁素体不锈钢的晶间腐蚀问题（本章 3.3.6），并且用贫铜论及贫钼论^[3-39]可以分别说明 Al-Cu 合金及 Ni-Mo 合金的晶间腐蚀问题。

在强氧化性介质中，例如 65% 沸腾 HNO_3 ，在这种较高的电位，富铬的 σ 相（图 3-15）以及 TiC（图 3-18）、NbC 可以选择地被腐蚀，这便是阳极相理论，这种理论也可以用来说明 Al-Mg 及 Al-Mg-Si 合金的晶间腐蚀，因为这些合金中的沉淀相 Mg_2Al_3 及 Mg_2Si ，相对于基体来说，在 NaCl 溶液中是阳极，它们在晶间的分布愈连续，则晶间腐蚀的趋势愈大。 Cr_{23}C_6 在不锈钢晶界上的分布，也有类似的影响（参见文献 [3-12] 及表 3-7），这便是沉淀相形貌论。

沉淀相的应力论虽曾建议来说明铁素体不锈钢的晶间腐蚀，但由于从理论上和实验上都未获得支持，难于推广应用。

奥氏体不锈钢在沸腾的 $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$ 的溶液中，固溶状态也有晶间腐蚀现象，这是由于“P-晶界”结合的吸附区引起的。若认为晶界吸附是预沉淀过程，则晶界吸附理论也是沉淀过程理论的一种。此外，晶界沉淀的初期，在铁素体不锈钢晶界可以形成贫铬富铁的碳化物，它可择优地被溶解，这种有一定实验基础的看法，曾用来说明铁素体不锈钢的晶间腐蚀（参见表 3-8），这便是亚稳沉淀相理论。这两种沉淀过程的亚稳相是阳极相，也可认为它们属于阳极相理论。

对于贫乏论的一个冲击是腐蚀过程中沉淀相的分解问题，这便是沉淀相的亚稳理论。例如，贫铜论解释 Al-Cu 合金的晶间腐蚀时，曾认为在短路的三电极系统中 CuAl_2 为阴极，将 CuAl_2 看做是稳定而不分解的阴极是否恰当？文献 [3-40] 根据这种质疑，对于 CuAl_2 的腐蚀行为进行了研究，结果指出：不管它是否与铝接触， CuAl_2 的腐蚀量都远大于铝；而 CuAl_2 腐蚀时，是铝的溶解，而红色的铜则残存在表面。这便是沉淀相的亚稳理论，这种理论将 Al-Cu 合金的晶间腐蚀看做是许多面积比值不同的铝-铜双电极系统，也可以说明热处理工艺与晶间腐蚀趋势的关系：

- （1）自然时效时，晶间未形成连续链状的 CuAl_2 ，故晶间腐蚀趋势较低；
- （2）人工时效时，在晶间形成连续链状的 CuAl_2 ，故晶间腐蚀趋势很大；
- （3）过时效时，晶间的 CuAl_2 聚集长大，故晶间腐蚀的趋势又减小。

铝银合金也有类似的腐蚀现象^[3-41]。含 40% Ag 的铝合金，经过 500℃ 固溶及 300～450℃ 时效后，置于温度为 6℃ 的冰箱中，四星期全部裂成粉末。X 射线法确定了这些粉末是含水的氧化铝、银及铝银固溶体的混合物，并没有 Ag_2Al ；而腐蚀前的金相组织中则含有约 50% 的 Ag_2Al 。这些结果指出了金属化合物 Ag_2Al 在腐蚀过程中的分解。在大块样品上测定电极电位的结果指出，在酸性或碱性溶液中，对于 Al-40% Ag 合金来说， Ag_2Al 是阴极。因此，Al-Ag 合金腐蚀时，腐蚀可能开始于与 Ag_2Al 相邻的 Al-Ag 固溶体，腐蚀产物——Ag 作为阴极，引起了 Ag_2Al 的分解；这种分解一旦开始，分解产物将促使 Ag_2Al 继续分解。不锈钢中的金属间化合物虽然没有铜、银等贵重金属，不会有 Al-Ag 及 Al-Cu 合金中由于沉淀相在腐蚀介质中分解所引起的附加阴极，但是，所形成类似 σ 相的拓扑相的化学稳定性是值得考虑的。例如，图 3-15 曾示出 σ 相的阳极极化曲线，在强化性介质中， σ 相可以被溶解而引起晶间腐蚀。Payer-Staehle（文献 [3-25]，p.482）评述了碳化物的溶解行为，图 3-28 示

出 Cr_{23}C_6 在沸腾的 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的阳极极化曲线, 其腐蚀电位为 -190mV (SHE) , 钝化电位 E_p 为 -150mV (SHE) , 对应的最大电流密度 $i_c = 1.17\text{mA/cm}^2$, 钝化区从 100 到 1050mV (SHE) , 电位再高, 进入过钝化区。 Cr_{23}C_6 在腐蚀介质中稳定性对晶间腐蚀理论是否有贡献, 是值得考虑的。若 Cr_{23}C_6 能选择性地被溶解, 则将冲击不锈钢晶间腐蚀的贫铬理论。看来, 研究沉淀相的溶解行为, 对于阐明包括晶间腐蚀在内的局部腐蚀现象是有重要意义的。

总之, 对于晶界区更微观 (10^2nm 数量级以下) 的成分和结构的了解, 以及各相电化学行为的研究, 对于深入地发展和刷新晶间腐蚀理论, 是极为重要的。

3.3.8 小结

本小节 (即本章 3.3 节) 以不锈钢, 特别是奥氏体不锈钢为例, 较为详细地讨论了晶间腐蚀问题, 从中获得如下几点启示。

(1) 生产的需要, 推动了技术科学各个领域的进展——由于在焊接的奥氏体不锈钢设备中出现了意外的晶间腐蚀严重破坏, 促使钢厂研究和发表了系统的奠基工作^[3-42]。在这种工作的指导下所采用的三种有效措施——降低钢中碳含量, 加入钛或铌固定钢中的固溶碳, 高温固溶处理——又在特殊的介质下, 出现了由于 σ 相形成、MC 沉淀及晶界吸附区所引起的新晶间腐蚀问题, 需要研究, 并促使试验方法的电化学研究。20 世纪 60 年代末期以来, 由于工业上已能经济地生产间隙元素含量很低的铁素体不锈钢, 解决了脆性及焊接性问题, 这类钢的晶间腐蚀研究也突然地多了起来。

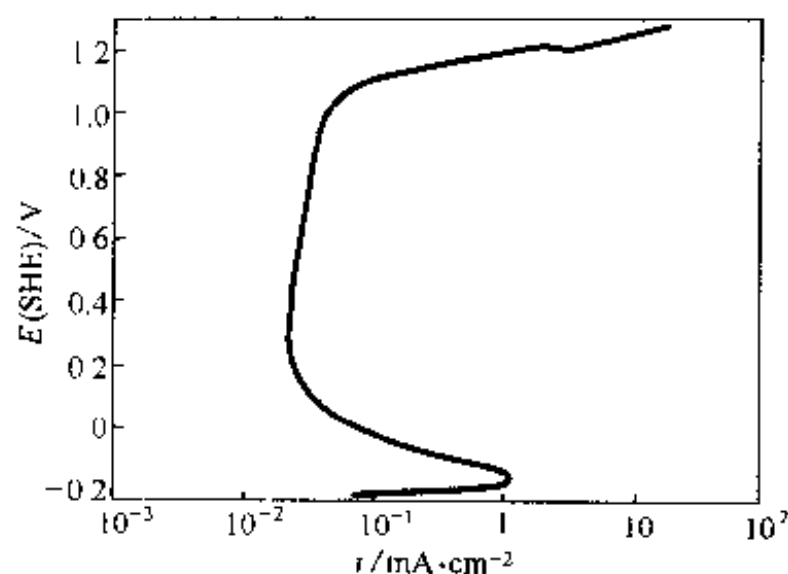


图 3-28 Cr_{23}C_6 在沸腾的 $1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的阳极极化曲线
(文献 [3-25], p.492)

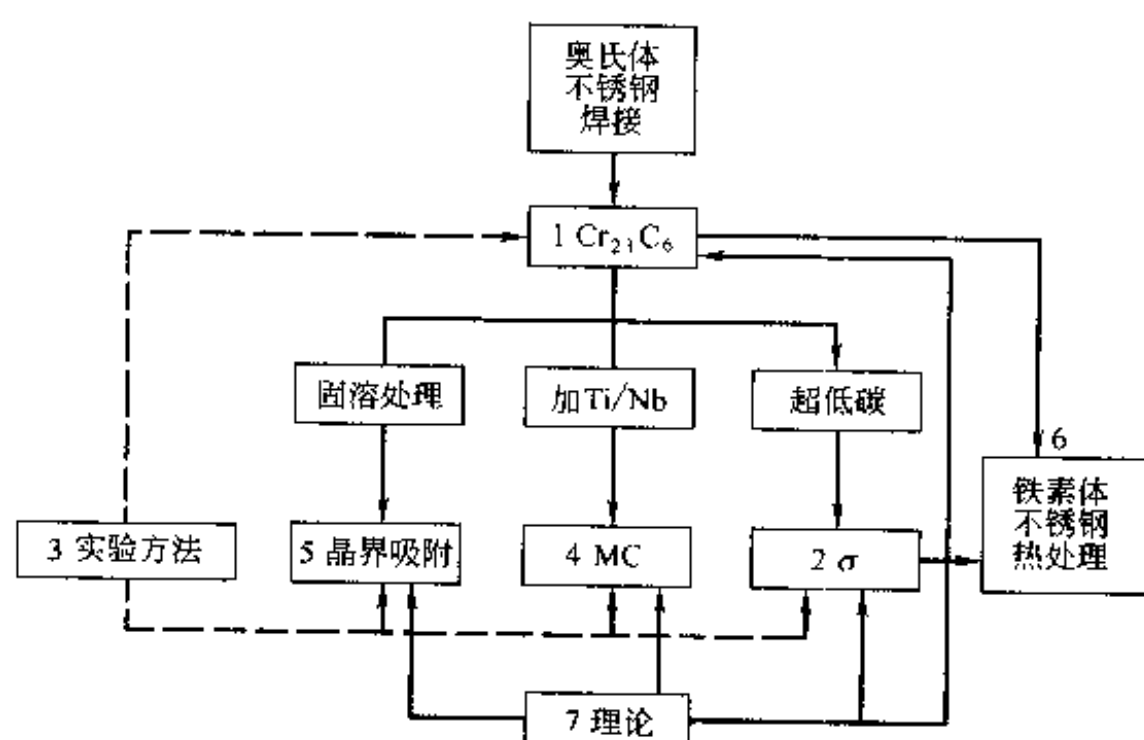


图 3-29 本节各部分之间的关系
(图中数字为各部分的序号)

(2) 邻近学科的进展和应用, 指引我们深入理解技术科学中的问题——由于电化学中极化曲线的广泛应用, 例如图 3-15 至图 3-18、图 3-24、图 3-28, 以及金属物理中对于晶界吸

附和晶界相变（包括沉淀及 σ 相形成）的深入研究，使我们各类晶间腐蚀，有着明确的理解，不为表面矛盾的现象所迷惑。

上述的一个“推动”、一个“指引”，使我们对于晶间腐蚀问题的理解有所前进。图 3-29 示出本小节（3.3 节）七部分之间的关系。

3.4 成分选择性腐蚀

3.4.1 概论

从金属学观点来看，单相合金是均匀的固溶体；但是，从电化学观点来看，由于单相合金的组元有贵有贱，贵组元 N（例如黄铜中的铜）及贱组元 C（例如黄铜中的锌）具备不同的

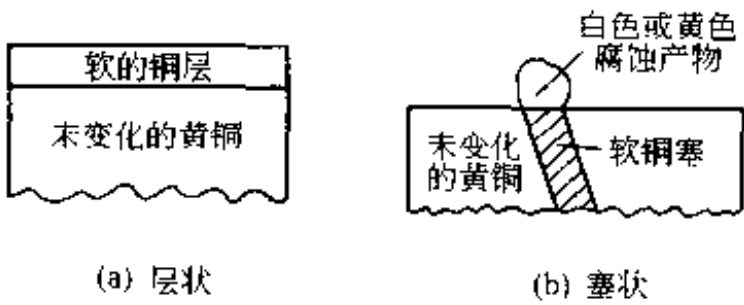


图 3-30 黄铜脱锌的两种形态

黄铜冷凝管两种脱锌形态，若未发生脱锌，则在黄铜表面覆盖着绿色腐蚀产物——碱式氯化铜， $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

在提炼冶金中，有时需要利用选择性腐蚀。例如，金与银形成固溶体，在生产中发现，将金银合金用化学或电化学方法分离时，银这种贱组元必须超过某种极限含量，才能发生成分的选择性腐蚀，达到使金与银分离的目的。这个成分极限叫作“分离极限”（Parting Limit）（图 3-31），它随腐蚀介质而异（表 3-9），C 与 N 组元接近于简单整数比，例如 1:3 或 1:1，仅发生在有序态，即形成 N_3C 或 NC 型的金属间化合物。

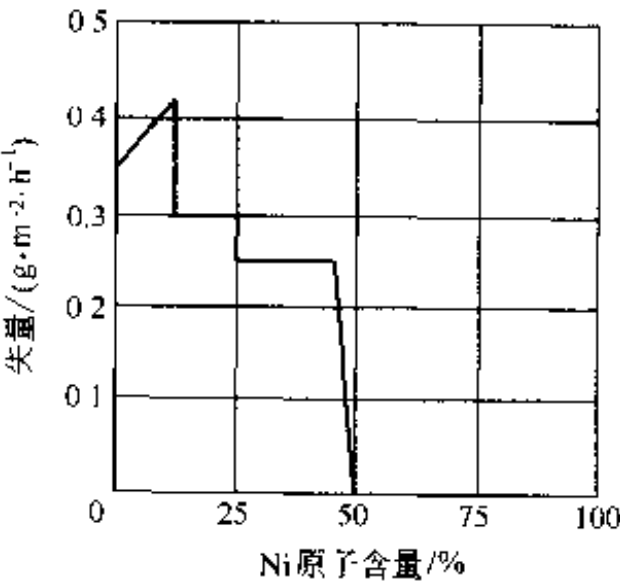


图 3-31 Cu-Ni 合金在氨溶液内 120 h 的腐蚀速率
（文献 [3-43] p.26）

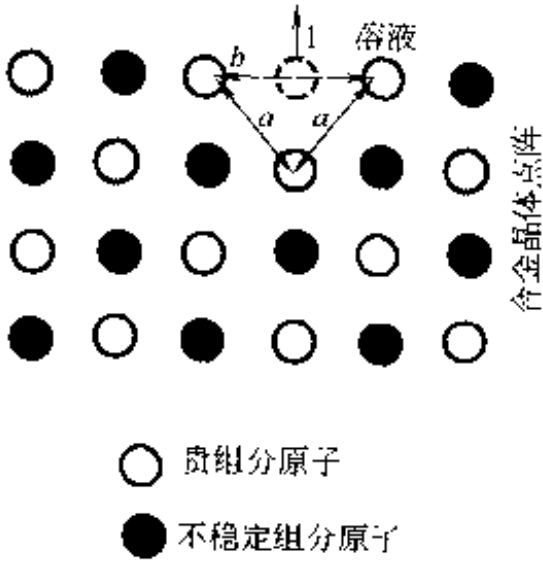


图 3-32 NC 合金的耐蚀性的屏蔽模型
（文献 [3-44] p.145）

表 3-10 列出更多的合金的分离极限。早在 1919 年，Tammann 总结了这方面规律^[3-46]：在二元合金中，当贵组元（N）的原子分数为 $n/8$ 时，在某些腐蚀介质中的腐蚀速度发生突升或突降（图 3-31），这里的 n 为 1, 2, 4, 6 整数。当 n 为这些数值时，相当于形成金属

间化合物 NC_7 , NC_3 , NC , N_3C ; 从表 3-10 的数据可以看出: n 为 1 及 6 的情况较少, 前者可以出现类似 Cr-Fe 合金的钝化, 后者可以是类似图 3-32 的覆盖作用; 大多数是 NC_3 及 NC 的情况。

表 3-9 合金的分离极限 (文献 [3-45] p.293)

腐 蚀 介 质	Au-Cu 合金中 Au 含量		Au Ag 合金中 Au 含量	
	原子 (%)	质量 (%)	原子 (%)	质量 (%)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$	24.5 ~ 25.5	50.2 ~ 51.5	32	46.5
H_2CrO_4	50	75.5	49.2	63.9
HNO_3 (相对密度 1.3)	50	75.5	48 ~ 49	62.8 ~ 63.7
H_2SO_4	49 ~ 50	74.5 ~ 75.5	50	64.7

表 3-10 符合 $n/8$ 分离极限规律的合金

编 号	金属的系统 ^①	稳定组分的原子分数			
		1/8	2/8	4/8	—
1	Cu-Au	1/8	2/8	4/8	—
2	Ag-Au	—	2/8	4/8	—
3	Zn-Au	—	—	4/8	—
4	Pd-Au	—	—	4/8	—
5	Mn-Ag	—	—	—	6/8
6	Zn-Ag	—	2/8	—	—
7	Ag-Pd	—	—	4/8	—
8	Cu-Pd	—	—	4/8	—
9	Ni-Pt	—	2/8	—	—
10	Mg-Cd	—	2/8	—	—
11	Cu-Ni	1/8	2/8	4/8	—
12	Fe-Si	—	2/8	4/8	—

① 右边是贵重组元 (N), 左边是活泼组元 (C)。

20 世纪 80 年代后期以来, 由于金属间化合物 Ni_3Al 、 Fe_3Al 等可以作为高温结构材料, 在解决室温脆性问题已有头绪之后, 开始重视环境断裂的研究, 这些研究必然会涉及到 N_3C 及 NC 型在腐蚀介质中稳定性以及选择性腐蚀问题。

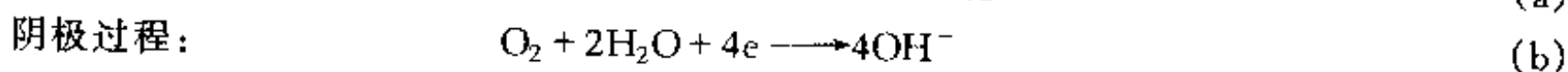
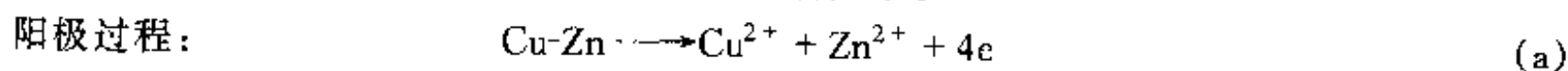
图 3-32 示出一个简单的屏蔽模型, 表明 NC 合金是如何耐蚀的: 当表层活泼原子 1 转入溶液后, 若原子间距 a 及 b 还足够的小, 腐蚀介质还不能透过时, 则合金不再受蚀。

在下面, 以黄铜的脱锌为例, 说明成分选择性腐蚀的表象规律和作用机理。

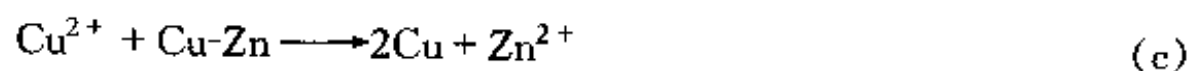
3.4.2 黄铜的脱锌

3.4.2.1 表象规律

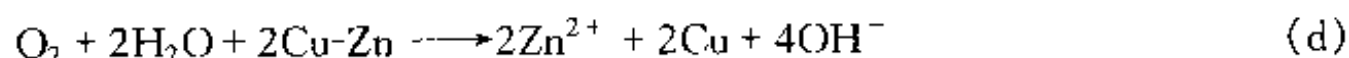
在强烈的介质中, 铜及锌同时被溶解, 没有选择腐蚀现象。在较弱的介质中, 也就是黄铜能应用的领域, 锌可能优先地被溶解; 锌与铜也可能同时被溶解, 而铜又重新沉淀。这两种都造成合金中锌量的减少, 也就是所谓的脱锌现象。第一种是真正的脱锌现象, 例如文献上指出 ϵ 黄铜在醋酸或稀盐酸中, 由于锌的被溶解, ϵ 相逐渐转为 γ 、 β 及 α , 最后只剩下铜; 第二种是外观的脱锌现象。作用的各阶段分析如下。



如 Cu^{2+} 富集在表面, 将产生下列置换作用 (阴极):



(a) 及 (c) 中 Cu-Zn 表示铜锌合金，它们不是原子间机械的混合物，在原子间还有结合力。将上列三式加起来，总的反应如下：



假定把铜原子与锌原子间的结合力忽略不计，上式可以看做是单纯的锌腐蚀：



实际上黄铜的腐蚀较锌为慢，因此，上面的假定是不成立的。(d) 式的结果指出，黄铜被腐蚀：

- (1) 锌量减少，铜量不变；
- (2) 疏松的铜沉淀代替了黄铜中有结合力的铜。

第一种结果造成了外观的脱锌现象，也就是常遇到的脱锌现象。第二种结果使黄铜的力学性能大为降低。总的来说，黄铜的锌量减少而遭到破坏。

根据上面的分析，高温及介质流速较低时都可以加速脱锌作用的进行；温度较高，化学反应较快；而介质的流速小时可以促进 Cu^{2+} 的富集，使方程式 (c) 的反应易于进行。

脱锌的破坏形式也有一般的或局部的两种。前者通常在酸性溶液中产生，锌成层的减少。这种破坏较慢，并不严重。后者常在碱性及中性溶液中发生，自表面成楔形向内进行破坏。速率可以高达每年 5mm，黄铜管常常可以穿通。最严重的局部腐蚀是发生在螺纹区，一方面是强度降低，另一方面使装卸困难。

3.4.2.2 作用机理

严格说来，上述的第一种脱锌现象——锌与铜同时溶解及铜的沉积，不是选择性腐蚀，与表 3-9 及表 3-10 所示的合金“分离极限”现象有区别；但实际结果使合金的锌量减少，从总的现象来看，也是脱锌。文献 [3-47] 在黄铜表面，观察到上述两种脱锌可以同时发生；Pickling 采用 X 射线法证实了 γ 及 ϵ 黄铜由于脱锌而出现低锌的 β 及 α 相^[3-48]。

对于锌的选择性溶解的第二种脱锌机理，Pickering-Wagner^[3-49]提出了双空位机理：锌原子在表面的阳极溶解产生的双空位，向合金内部扩散，从而使锌原子逆向地从合金内部向表面扩散；达到表面的锌原子继续受蚀面脱锌；铜中双空位在 25℃ 的扩散系数为 $1.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ ，可以说明脱锌速度。Revie-Uhlin^[3-50]对 α 黄铜在去气的醋酸盐水溶液中进行室温蠕变试验结果，可用空位机制解释：未通电流先蠕变 1h，以 $0.9 \text{mA}/\text{cm}^2$ 阳极电流密度通电，蠕变速度增加八倍；断电，则蠕变速度又下降；这是由于双空位对于蠕变速度影响引起的。此外，塑性变形增加 70/30 黄铜在 $0.1 \text{mol/L NaCl} + 0.005 \text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的脱锌速度^[3-51]，也是由于所产生的位错，既有助于锌的溶解，也是双空位的尾闾。

关于砷能抑制 α 黄铜的脱锌机理，人们从电化学角度提出如下的解释^[3-52]。铜以氯化亚铜方式溶解：



然后， Cu_2Cl_2 分解形成的 Cu 沉积在黄铜表面，从而发生脱锌：



As 的作用在于通过下式，使 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ，从而阻止 Cu_2Cl_2 的分解：



As^{3+} 择优地吸附在阴极位置的 Cu，阻止 (b) 式，从而抑制脱锌。

β 黄铜则不然，直接通过 Cu^+ 的还原而沉积 Cu，故无上述的 As 能抑制脱锌的作用。

参 考 文 献

- [3-1] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀. 北京: 化学工业出版社, 1990
- [3-2] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京: 冶金工业出版社, 1983
- [3-3] Gray, J.L. et al. *Proc. Inst. Mech. Eng.* 1972, 186: 192
- [3-4] Rosenfeld, I.L. *Localized Corrosion*, NACE-3, 1974: 323
- [3-5] France, W. *Localized Corrosion*, ASTM STP516, 1972: 164
- [3-6] Kololyrkin, J.M. [J]. *Corrosion*, 1963: 1, 261
- [3-7] Szklaska-Smilowska, J.M. *Corrosion*, 1971, 27: 233
- [3-8] Szklaska-Smilowska, *Localized Corrosion*, NACE-3, 1974: 212
- [3-9] 罗申费尔德, ИП. 金属与防护报告汇编. 北京: 机械工业出版社, 1959
- [3-10] Forchhammer, P., Engell, J. *Werkstoffe u. Korrosion*, 1969: 20, 1
- [3-11] 肖纪美. 金属及合金的晶间腐蚀问题. 全国腐蚀和防护科学技术会议报告文集. 北京: 科学出版社, 1966, 3-13
- [3-12] Stickler, R., Vinckier, A. *Trans. ASM*, 1961, 54: 362
- [3-13] Певинтин, ВВ, Тананаева, АН. *ФММ. СССР*. 1962, 13: 82
- [3-14] 华保定等. *金属学报*, 1965, 8: 98
- [3-15] Monypenny, J.H. *Stainless Iron and Steel*. London: 1954
- [3-16] Stawstrom, C., Hillert, M. *JISI*, 1969, 207: 77
- [3-17] Tedmon, Jr, CS, et al. *J. Electrochem. Soc.* 1971, 118: 192
- [3-18] Cihal, V., Parazak, M. *JISI*, 1971, 118: 192
- [3-19] Streicher, MA. *J. Electrochem. Soc.*, 1972, 186: 379
- [3-20] Osozawa, K. et al. *Corrosion Sci.* 1966, 6: 421
- [3-21] Frauce, Jr. WD and Greene, ND. *Corrosion Sci.* 1968, 8: 9
- [3-22] Streicher, MA. *Corrosion Sci.* 1969, 9: 53
- [3-23] Streicher, MA. *Corrosion Sci.* 1971, 11: 275
- [3-24] Henthorne, *Localized Corrosion*, ASTM STP516, 1972: 66-119
- [3-25] Staehle, RW, et al. Ed. *Localized Corrosion*, NACE, 1974
- [3-26] Aust, KT. *TMS, AIME*, 1969, 245: 2117
- [3-27] Armijo, JS. *Corrosion Sci.* 1967, 7: 143
- [3-28] Aust, KT. et al. *Trans. Quat. ASM*. 1968, 61: 270
- [3-29] Bond, AP. *TMS, AIME*. 1969, 245: 2127
- [3-30] Hodges, RJ. *Corrosion*, 1971, 27: 119, 164
- [3-31] Demo, JJ., *Corrosion*. 1971, 27: 531
- [3-32] Streicher, MA. *Corrosion*. 1974, 30: 77
- [3-33] Bond, AP. Lizlovs, A. *J. Electrochem. Soc.* 1969, 116: 1305
- [3-34] Lucle, RA. et al. *Trans. ASM*, 1954, 46: 197
- [3-35] C. C. Hsiao, *Acta Met*, 4 (1956), 440
- [3-36] A. Baumel, *Archiv Eisenhüttenwesen*, 34 (1963), 135
- [3-37] Baumel, A. *Archiv. Eisenhüttenwesen*, 1963, 34: 135
- [3-38] Hochman, J. *Rev. Metall.*, 1951, 48: 734
- [3-39] Flint, GN. *JIM*, 1958-59, 87: 303
- [3-40] Левин, ИА, *Коррозия Метал.* 1955: 金属腐蚀. 北京: 国防工业出版社, 1960, 255
- [3-41] Stedelmeter, HH, Whitener, EM. *Corrosion*, 1950, 16: 20
- [3-42] Bain, EC. et al. *ASST*, 1935, 21: 481
- [3-43] 肖纪美. 金属材料的腐蚀问题. 北京: 中国工业出版社, 1962
- [3-44] 托马晓夫. 金属腐蚀理论. 北京: 科学出版社, 1957

- [3-45] Uhlig, HH. Corrosion and Corrosion Control, New York: John-Wiley, 1971
- [3-46] Tammann, G. [J]. Z. anorg. Chem. 1919, 107: 1
- [3-47] Heidersbach, RH. Verink, ED. Corrosion, 1975, 28: 397
- [3-48] Pickering, HW. J. Electrochem. Soc., 1970, 117: 8
- [3-49] Pickering, HW. Wagner, C. J. Electrochem. Soc., 1967, 114: 698
- [3-50] Revie, RW. Uhlig, HH. Corrosion Sci., 1972, 12: 669
- [3-51] Rothenbacher, P. Corrosion Sci., 1970, 10: 391
- [3-52] Von Fraunhofer, JA. Concise Corrosion Science, London: Partcullis Press Ltd, 1974, 34

第4章 金属应力腐蚀断裂^[4-1]

俗谓互相勾结为非作歹者为“狼狈为奸”（《辞源》）。应力与化学介质协同地对金属的断裂破坏，类似于狼狈为奸。

作为综论的一章，首先示例地说明三种方法——历史、逻辑、系统——在分析金属应力腐蚀断裂问题时的应用；其次，破题而分别应用断裂力学、电化学及金属学，讨论“应力”、“腐蚀”及“金属断裂”三个因素；最后，简略地分析水溶液中的应力腐蚀及氢致开裂两类问题。简言之，三种方法，三个因素，两类问题。

4.1 分析方法

4.1.1 历史分析

19世纪后期，人们发现黄铜弹壳在贮存过程发生开裂，严重地影响了军事行动。研究结果表明：裂纹形貌类似干燥的木材（seasonedwood），而最易出现在夏季季风期（monsoon season），一语双关，将这种现象叫做“Season Cracking”，译为“季裂”。研究结果进一步查明：在制造过程中，弹壳具有残余应力；在贮存过程中，这种弹壳在含有氨离子的潮湿空气中开裂；这是一种应力腐蚀开裂（Stress Corrosion Cracking，简写为SCC）现象。黄铜冷凝管也有类似的SCC。两次世界大战之间，对 α 黄铜的SCC研究做了大量的工作，在第一次国际腐蚀会议（1944年）中，约50%的论文报道这方面的研究成果。

19世纪末期，人们发现铆接的蒸汽锅炉的爆炸是由于“碱脆”（caustic embrittlement），即锅炉用水由于软化处理而含有碱，经反复的蒸发和凝聚，在铆钉与锅炉壳体的缝隙富集足够的碱，由于应力的协同作用而引起爆炸。人们在这个问题的命名上，突出了化学介质在开裂及断裂中的作用。

自从奥氏体不锈钢引入化学工业以来，就发现在热浓氯化物水溶液中的应力腐蚀开裂问题，从20世纪30年代开始，这方面的研究，一直十分活跃。

19世纪后期，人们在学术会议上已报道了高强钢的氢脆现象。20世纪20年代已报道高强铝合金在海水中的应力腐蚀问题，直到50年代，由于航空、航天、航海等工业的需要，十分活跃地研究这两类材料的应力腐蚀。酸性油气田的开发，促进了钢材在硫化氢介质中应力腐蚀的研究。

即使耐蚀性很好的钛合金，在20世纪50年代及60年代也先后发现各类介质中的应力腐蚀。在1886年，含铜及银的金合金的冷拔丝在三氯化铁的水溶液中也有SCC敏感性。

因此，应力腐蚀导致开裂或断裂的现象是十分广泛的，是工程结构失效的一种重要原因。表4-1列出发生SCC的材料-介质系统，可供参考。如何解释表4-1所总结的材料使用的经验？长期以来使这个领域的科技人员感到迷惑，随后，从第2.2节所示的极化曲线（图4-8至图4-10），得到满意的解释。

表 4-1 发生 SCC 的材料-介质系统 (文献 [4-1], p.2)

合 金	化 学 介 质	合 金	化 学 介 质
铝合金	氯化物 潮湿的工业大气 海洋大气	高强度低合金钢	氯化物
铜合金	铵离子 氨	不锈钢	沸腾的氯化物 沸腾的氢氧化物
镍合金	热浓氢氧化物 氢氟酸蒸气	奥氏体不锈钢	过硫酸
低碳钢	沸腾的氢氧化物 沸腾的硝酸盐 煤干馏的产物	铁素体和马氏体 不锈钢	氯化物 反应堆冷却水
石油用钢	硫化氢和二氧化碳	马氏体时效钢	氯化物
		钛合金	氯化物 甲醇 温度高于 288℃ 的固体 氯化物

4.1.2 逻辑分析

通过定义和划分这两种逻辑方法,可以分别明确概念的内涵和外延。不必涉及机理,可从宏观现象、顾名思义地定义应力腐蚀开裂(或断裂)如下:

“应力与化学介质协同作用下引起的金属开裂(或断裂)的现象,叫做金属应力腐蚀开裂(或断裂)”。(4-1)

在这里,“开裂”及“断裂”分别对应于“cracking”及“fracture”,前者突出开始出现裂纹,而后者包括从裂到断,似可通用,因问题而异;不必拘泥于直译英文,可不必强调一致。

这个定义强调了“协同”作用,而不是简单的同时作用,应力与腐蚀的破坏作用不是简单的叠加。如果是较严重的均匀腐蚀,则构件或试样的截面积逐渐减小,使真实应力逐渐增加,终于达到材料的断裂强度而断裂。如果有较严重的晶间腐蚀,则晶间的结合力将会降低,外加的应力只是促进这种破坏,终于使残余的晶间结合力不再能承受外力而沿晶断裂。对于这两种简单情况的“应力腐蚀”可以分别采取增加构件的尺寸(或选用更耐蚀的材料)及防止晶间腐蚀来解决。这两种情况一般不叫做应力腐蚀。定义(4-1)所指的(狭义的)应力腐蚀是一种较为复杂的现象:当应力不存在时,腐蚀甚微;施加应力后,经过一段时间,金属会在腐蚀并不严重而应力又不够大的情况下发生断裂。

已发现的应力腐蚀系统有如下三个主要特征,分别对应于应力、腐蚀及断裂。

(1) 必须有应力,特别是拉伸应力分量的存在。拉伸应力愈大,则断裂所需的时间愈短。断裂所需应力,一般都低于材料的屈服强度。

(2) 腐蚀介质是特定的,只有某些金属-介质的组合(表 4-1),才会发生应力腐蚀断裂;若无应力存在时,金属在发生应力腐蚀断裂的介质中,其普遍腐蚀速度是微小的。

(3) 断裂速度约在 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ m/s}$ 数量级的范围内,远大于没有应力时的腐蚀速度,又远小于单纯的力学因素引起的断裂速度。断口一般为脆断型。

在断裂学科内,又将应力腐蚀断裂叫做“环境断裂”(environmental fracture),主要是化学环境引起的开裂或断裂现象。如图 4-1 所示,断裂学科也可划分为断裂力学、断裂物理及断裂化学三个分支,其中:

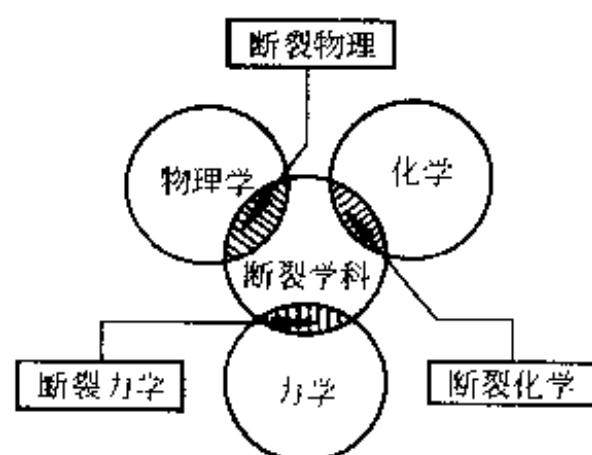


图 4-1 断裂学科与力学、物理学和化学的关系

“断裂化学研究化学因素对于断裂的影响，它应用化学的原理和实验技术去分析和解决断裂问题”。 (4-2)

断裂化学现象有一个普遍的特征，那就是这个系统存在一个易移动的组元，例如室温下的氢原子及流体分子，高温下的硫、磷等原子，并且这些原子对于断裂起着促进作用。依据有害组元存在的场所，可将断裂化学问题分为两大类。

(1) 外部化学环境 材料与环境之间有物质交换或化学反应，从这些变化去分析它们对于断裂的影响，这个系统是开放系统，这些断裂化学问题便是通称的环境断裂问题。

(2) 内部化学环境 若有害组元由外部继续供应而成为内部组元，则这个系统是与(1)相同的开放系统；若有害组元已存在于系统之内，其总量不变化，则这个系统是与(1)不同的关闭系统，有害组元通过富集而对断裂起促进作用。

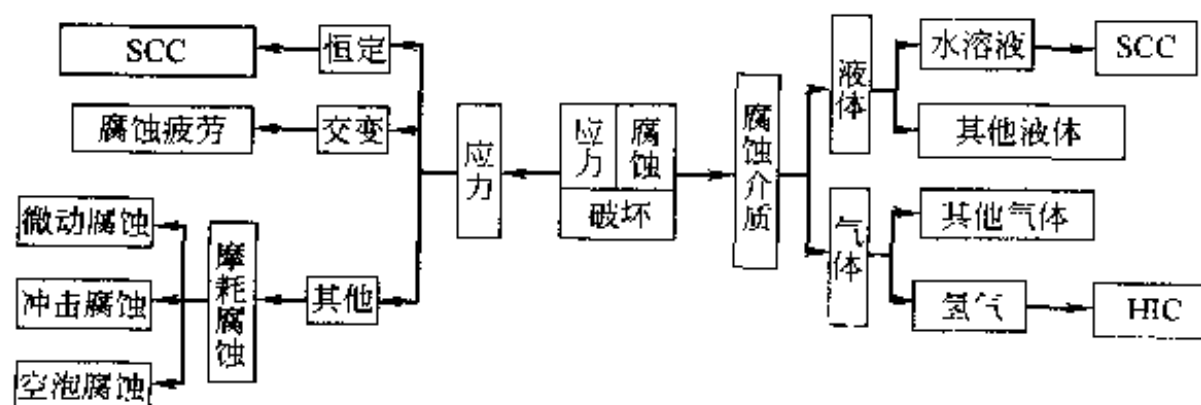
可以采用不同的判据来划分应力腐蚀断裂。例如，按照材料的类型来分类，便于考核材料的适用性；又可按照介质的类型分为碱脆、氢脆、氨脆、氯脆、氮脆、硝脆等，便于针对化学环境而选材。又例如，按照机理可分为阳极溶解型及氢致开裂型，明确了机理，便于采取有效的控制措施。当应力是恒定的，则有拉、压、扭、弯等载荷的区别，对应于断裂力学的分类，则有Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ及混合型载荷；若应力不是恒定的，而是重复交变的，则有腐蚀疲劳；若应力及腐蚀介质是高温高压氢气，则这种应力腐蚀断裂是一种氢致开裂，又叫氢腐蚀。腐蚀介质还可以是其他气体，如空气、水蒸气、二氧化碳等，而腐蚀性液体除水溶液外，还有有机溶液、熔盐、液态金属等。一般指的应力腐蚀断裂是狭义的，定义(4-1)中化学介质应改为水溶液，即

“应力与水溶液协同作用下引起的金属开裂（或断裂）的现象，叫做金属应力腐蚀开裂（或断裂）”。 (4-3)

应力与化学介质的协同作用引起的金属破坏，除断裂外，还有磨损，这便是摩耗腐蚀；依据金属部件与化学介质相对运动速度自小而大，可分为微动腐蚀、冲击腐蚀及空泡腐蚀三类。这些摩耗腐蚀的微观过程也涉及到断裂，因而广义的应力腐蚀断裂也包括这些摩耗腐蚀。

4.1.3 系统分析

若采用“研究对象叫做系统”这个内涵最少、从而外延最广的定义，那么，系统分析便主要是分析系统内的组元以及它们之间的关系。上述的应力与化学介质协同作用下引起的各种损坏现象的关系，示于图4-2。图中的氢致开裂（hydrogen induced cracking，简称为HIC）有时又叫做氢脆或氢损伤，分别有氢引起开裂、韧性下降或各种损伤的现象。HIC又叫做“滞后破坏”，因为它需要经历一定时间后才发生。氢的来源有内含的及外来的两种：前者是



指材料在冶炼及随后的机械制造（如焊接、酸洗、电镀等）过程中吸收的氢；而后者则是指材料在致氢环境中使用时所吸收的氢；它们可分别简称为“内氢”及“外氢”。外氢的环境包括含有氢气的气体、能分解而生成氢原子的水溶液、碳氢化合物等。

金属的氢脆或氢致开裂（HIC）和它们在水溶液中的应力腐蚀开裂（SCC），是两种可能有关而又不同的现象，具有如图 4-3 所示的逻辑中的交叉关系；若腐蚀的阴极反应析出的氢，对断裂起着主要或决定性作用，则这种系统的 SCC 机理是 HIC 机理，这种 SCC 也是一种 HIC，即位于图 4-3 中的重叠区（3）；若应力协同下的阳极溶解（anodic dissolution，简称为 AD）对断裂起着决定性作用，则这种系统的 SCC 机理是 AD 机理，这种 SCC 位于图 4-3 中的（1）区；HIC 中的氢除开来自腐蚀的阴极反应外，还有内氢或其他外氢来源，这些 HIC 位于图 4-3 中的（2）区。因此，从机理来说，HIC 及 AD 同属于 SCC、HIC 与 SCC 不能并列，而 AD 不等于 SCC、SCC 系统中 HIC 机理愈多，则图 4-3 中重叠区愈大，但绝不会完全重叠。



图 4-3 SCC 和 HIC 之间的关系

4.2 主要因素

对于“应力”“腐蚀”导致“金属断裂”问题，破题而合乎逻辑地需要讨论“应力”、“腐蚀”、“金属断裂”这三个主要因素的作用。

4.2.1 应力——力学因素

4.2.1.1 应力来源

必须有应力，才会导致材料的形变和断裂。在应力腐蚀系统中，应力来源于如下三个方面。

（1）外加载荷 工程构件一般都承受外加载荷。对于表面光滑构件，可以有拉、压、扭、弯等载荷；对于表面有缺口或裂纹的构件，由于载荷与裂纹或缺口的取向不同而有 I、II、III 或混合型载荷。运用力学和断裂力学分析，可求出构件中各点的应力分量。

（2）残余应力 在机械制造过程中，热处理、热加工、铸造、焊接、冷加工、装配等工艺可以导致热应力、相变应力、形变应力等残余应力；有时，采用喷丸、滚压、表面化学热处理等工艺，主动地在构件表面残存着压应力。

（3）腐蚀产物及腐蚀过程（[4-27]）阳极溶解所形成的各种产物的体积，一般都大于被腐蚀掉的金属体积，这种体积变化在闭塞的部位可以导致很大的应力。树根长入岩石，由于体积效应的应力，可使岩石崩开，这是人们熟知的事实。阴极反应析出的氢，如进入金属并在某些部位富集而形成氢分子，这种氢气的压力是很大的，可以导致氢致开裂。腐蚀过程中，又有下述三种情况，可在金属表面层产生附加应力。

① 释氢导致的压应力——对于薄片试样，一边保护，另一边充氢，氢原子进入金属表层，使晶格膨胀，从而表面层伸长；试样的其余部分阻止表层伸长，使表面层产生压应力，使充氢面鼓出。通过测量悬挂试样自由端的挠度 δ ，可以计算内应力的大小。

② 脱锌层内的拉应力——对于薄片黄铜试样，一边保护，另一边在氨水溶液中腐蚀。腐蚀时，由于锌的择优溶解，表面脱锌层的空位及空位团很多，是一疏松层。疏松层倾向收缩，而未腐蚀的其余部分阻止这种收缩，因而在疏松层内产生拉应力，使腐蚀面向里凹。测量自由端的挠度 δ 及疏松层厚度 d ，可计算试样上的平均拉应力 σ 为：

$$\sigma = A\delta/d \quad (4-4)$$

$$A = \frac{Eh^2}{3(1-\nu)L^2} \quad (4-5)$$

式中, L 和 h 分别是试样的长度和厚度; E 是弹性模量; ν 是泊松比。测量结果表明, 这个拉应力在腐蚀过程中一直存在, 最大值可达屈服强度的 20%。

③ α -Ti 钝化膜和基体的界面层内的拉应力—— α -Ti 在甲醇溶液中腐蚀时, 钝化膜是氧化物, 它的长大过程主要是金属阳离子向外迁移, 阴离子 O^{2-} 及 OH^- 向基体的迁移量很小。金属离子的外迁, 在金属表层留下很多空位, 使表层收缩, 而其余部分阻碍这种收缩, 从而在表层产生拉应力。测量结果表明, 这个拉应力的极大值接近 α -Ti 的屈服强度。腐蚀过程中, 这个附加的拉应力一直保持这个极大值, 这表明金属的继续溶解, 并不需要膜的破坏, 而是金属离子在膜内的迁移, 穿过钝化膜而进入溶液。

上述 (1) 至 (3) 的三类应力可以代数地叠加, 净应力便是应力腐蚀断裂过程的推动力。

4.2.1.2 局部力学环境

应力腐蚀断裂是一种局部破坏现象, 因而局部力学环境对于理解机理和控制措施是十分重要的。在下面, 介绍几个重要概念。

(1) 缺口试样 单向拉伸时, 缺口底部有应力集中, 应力集中系数 K_t 与缺口半径 (ρ) 及深度 (d) 有关:

$$K_t = 1 + \sqrt{\frac{d}{\rho}} \approx \sqrt{\frac{d}{\rho}} \quad (4-6)$$

从上式可以理解图 4-4 所示的 $K_{ISCC}(\rho)$ 正比于 $\sqrt{\rho}$ 的实验结果。

缺口前端有三向拉应力区, 不是位于缺口顶端, 而是与顶端有一段距离 (x), ρ 愈大, 则 x 愈大。由于三向拉应力区可以富集氢而导致开裂, 氢致开裂的位置的实验结果, 符合 x 与 ρ 之间的关系, 即 ρ 愈大, 则开裂位置 x 愈大。

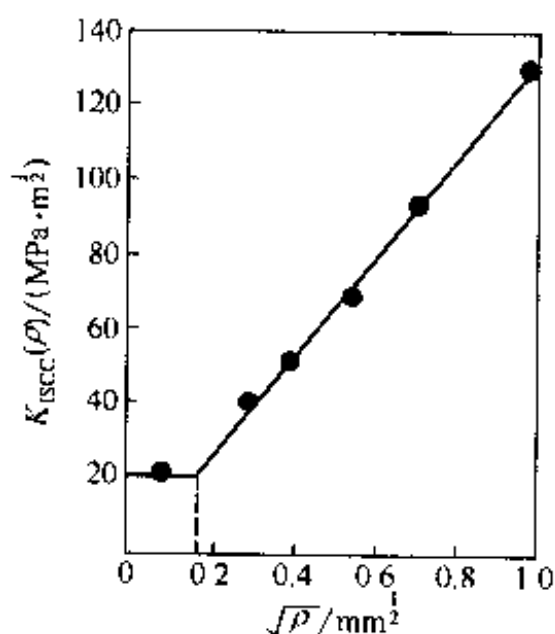


图 4-4 缺口半径 (ρ) 对 30CrMnSiNi2 钢在室温水中的 K_{ISCC} 的影响

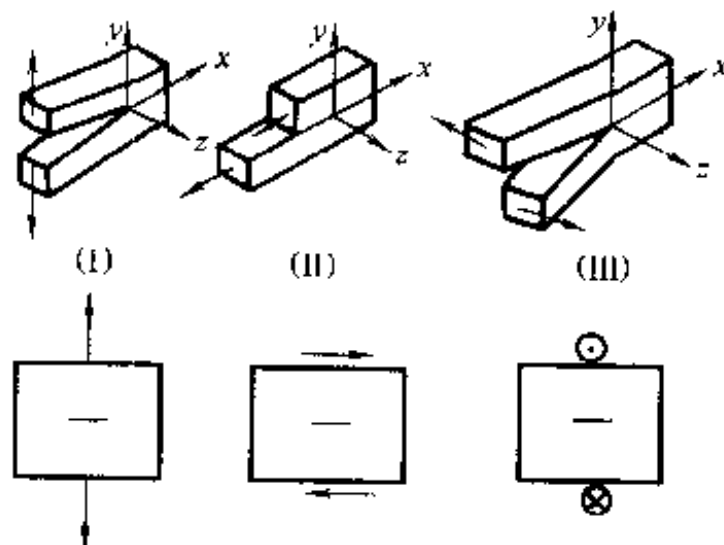


图 4-5 三种裂纹方式

(2) I 型裂纹试样 如图 4-5 所示, 依据外加应力与裂纹面的取向关系, 有三类裂纹试样: I 型又叫拉开型, II 型又叫滑开型, III 型又叫撕开型; 对应的分别有三类应力场强度因子 K_I 、 K_{II} 及 K_{III} 。

载荷对于 I 型裂纹有如下三方面作用。

① 拉开裂纹, 当裂纹壁处于钝态时, 裂纹尖端的表面保持清洁而新鲜。

② 当整体金属仍是弹性变形状态时, 裂纹尖端的前沿为塑性区。用正电子湮灭技术, 田中卓等测定了 40MnNb 钢的塑性区宽 7.45mm (图 4-6)。这种钢的屈服强度 σ_s 为 561MPa, 试验时的 K_I 为 $84.7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 试验结果与依据断裂力学的计算的塑性区宽(R_0)符合较好:

$$R_0 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_s} \right)^2 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{84.7}{561} \right)^2 = 7.26 \times 10^{-3}(\text{m}) \quad (4-7)$$

③ 裂纹尖端前具有三向拉伸应力区, 氢可在此处富集, 其浓度 c_σ 与氢的平均浓度 c_0 不同:

$$c_\sigma = c_0 \exp \left(\frac{\sigma_h \bar{V}_H}{RT} \right) \quad (4-8)$$

式中 σ_h ——水静压, MPa;

\bar{V}_H ——氢的偏摩尔体积, m^3/mol ;

R ——气体常数;

T ——绝对温度, K。

三向拉伸应力区位于弹塑区边界。

上述的第①方面的作用使裂纹尖端易于继续阳极溶解, 而裂纹壁上阴极反应析出的氢易于进入金属。第②方面作用的位错可作为陷阱, 与氢结合; 而运动的位错又可快速地输送氢到易于富集氢的部位。第③方面作用指出富集的部位, 三向拉伸区较疏松, 富集氢可降低应变能; σ_h 愈大, 则富集系数 $\beta (= c_\sigma / c_0)$ 愈大。从断裂力学可以导出 σ_h 的表达式, 则(4-8)式转变为:

$$c_\sigma = c_0 \exp \left(\frac{A \sigma_s \bar{V}_H}{RT} \right) \quad (4-9)$$

$$\text{式中 } A = \ln \left(1 + \frac{X}{\rho} \right) + \frac{1}{2} (\text{平面应变}); \quad (4-10)$$

$$A = 0.57 (\text{平面应力}); \quad (4-11)$$

X ——距裂纹尖端的距离。

(3) III型裂纹试样 III型裂纹或缺口前面, 虽然没有三向拉伸应力区, 不存在 σ_h , 不会有氢富集现象。但是, 褚武扬等的工作表明, 在III型裂纹(或缺口)前由于 K_{III} 也有应力场, 而间隙氢原子导致应变场, 二者的交互作用有不均匀的应变能场, 它是极坐标位置(γ, θ)的函数。计算结果表明, 当 $\theta = 45^\circ$ 时, 应变能为最小, 因而氢应在这个面上富集。实验结果验证了这种推论, 从而提出了氢富集的一种新方式, 并指出氢在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的应变场应该是非球对称的。张统一等导出了非球对称应变场情况下的氢的分布公式; 白清溪等应用这个公式, 采用拉应力及压应力下的氢渗透试验, 测定了氢在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的应变场为:

$$\varepsilon_{11} = 0.37, \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33} = -0.11 \quad (4-12)$$

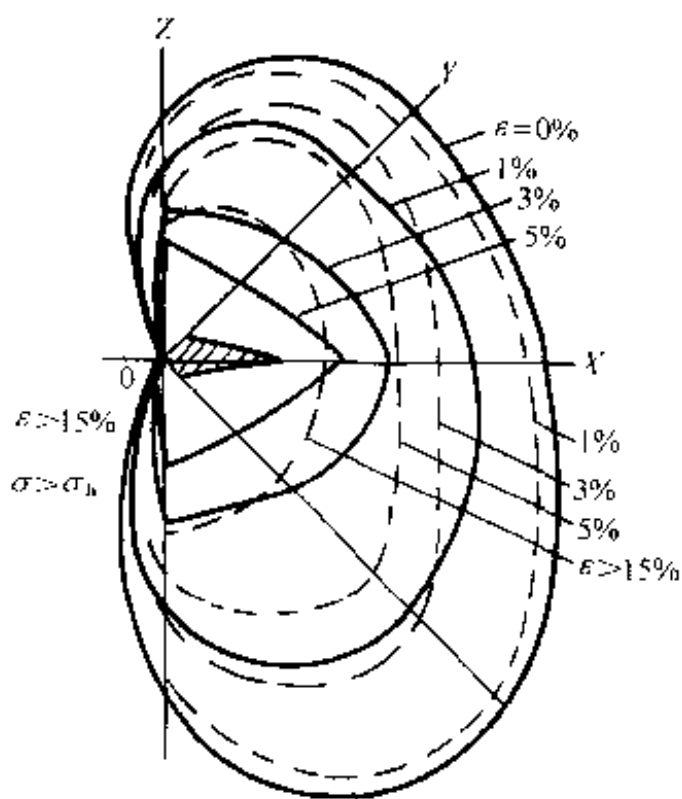


图 4-6 氢对 40MnNb 钢
塑性区的影响^[73]
(正电子湮灭技术测定的等应变 ε 线)
——未充氢; ---充氢

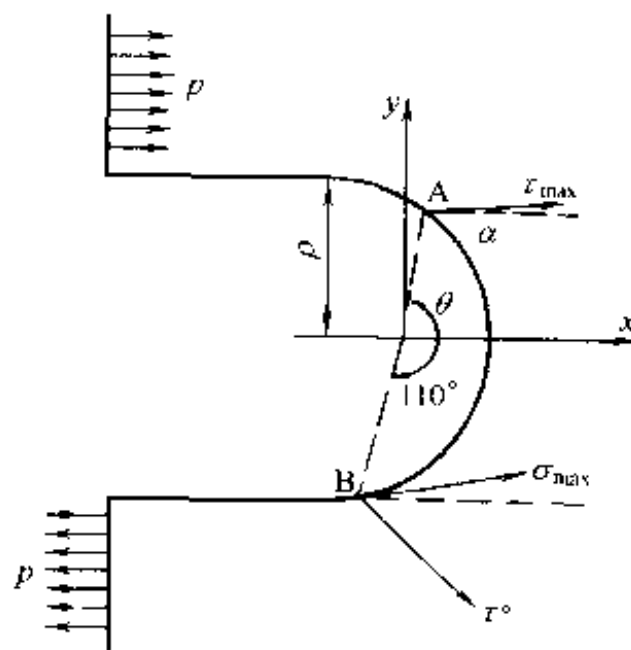


图 4-7 II型缺口试样表面上
最大多向应力(σ_{hmax})及
最大剪应力(τ_{max})的位置及方向

(4) II 型裂纹试样 II 型裂纹的实际意义虽然不大,但其正应力分量及剪应力分量在缺口面上相差较大,易于从机理上研究各应力分量在 SCC 及 HIC 中的作用。张统一等采用如图 4-7 所示的试样,坐标原点位于缺口内,距缺口顶端 $\rho/2$, ρ 为缺口半径。缺口面上点的位置用 θ 表示,从 x 轴顺时针旋转方向为负;该点上正应力 (σ) 及剪应力 (τ) 的方向用 α 表示,也是从 x 轴顺时针旋转方向为负。有限元法计算结果表明:

- ① 最大剪应力 τ_{\max} 位于 $\theta = 80^\circ$, 其方向 $\alpha = 5^\circ$;
- ② 最大主应力 $\sigma_{1\max}$ 及最大多向应力 $\sigma_{h\max}$ 均位于 $\theta = -110^\circ$, 该点上的最大剪应力 τ 的 $\alpha = -35^\circ$ 。

4.2.2 腐蚀——电化学因素

发生应力腐蚀时,金属的普遍腐蚀速度是微小的,但必须有腐蚀,才会有应力腐蚀,因而腐蚀是局部的,局限在缺口底部或裂纹根部。此外,发生应力腐蚀的腐蚀介质是特定的,只有特定的金属-腐蚀介质的组合(表 4-1),才会有应力腐蚀,人们在开始时,难于理解这种貌似“神秘”的现象。在分析讨论介质的类型、浓度、温度等各种材料应力腐蚀的影响时,表面看来,这些规律性很繁琐,实质上,可以概括为对极化曲线及腐蚀电位的影响,也就是电位的影响。在断裂现象中,电位是应力腐蚀断裂所特有的现象。

在第三章第一节“闭塞电池”中,讨论了裂纹、蚀坑及缝隙内的局部化学环境;图 3-3 示出裂纹内的 pH 及电位,图 3-1 示出应力腐蚀裂纹化学,图 3-2 示出裂纹各部分的极化曲线,这些重要概念是理解应力腐蚀的电化学基础。

由于金属及合金钝态及活化态的腐蚀速度相差很大,因而在活化-钝化以及钝化-再活化过渡区的很狭电位区内容易发生应力腐蚀断裂,如图 4-8 所示。低碳钢碱脆的实验结果(图 4-9)证实了这种推论;低碳钢的硝脆(图 4-10)也有类似的情况。

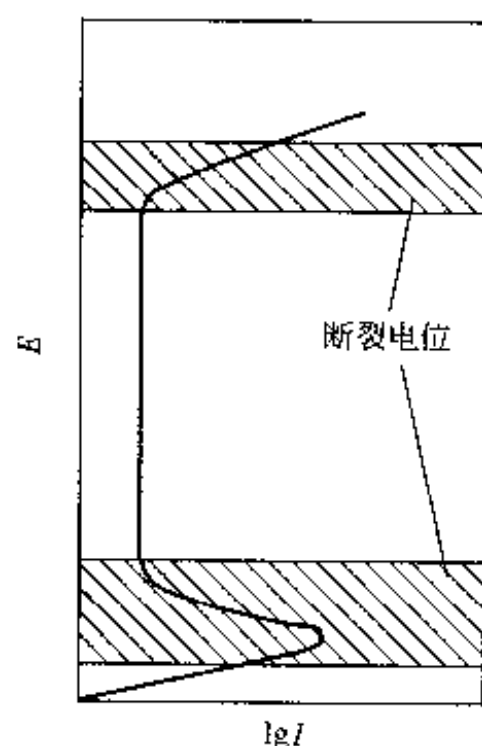


图 4-8 合金的应力腐蚀断裂电位区

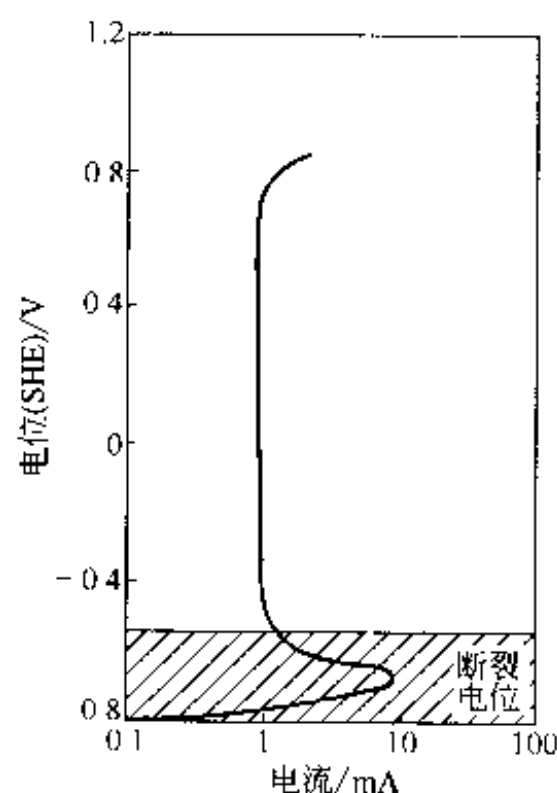


图 4-9 低碳钢在 80°C 、35% NaOH 溶液中的阳极极化曲线及应力腐蚀电位区(影线区)

上述概念初步澄清了只有某种介质-材料的组合才导致应力腐蚀断裂的“神秘”概念。例如,长期的生产经验和科研结果都认为:在热浓的 MgCl_2 水溶液中,奥氏体不锈钢可以产生应力腐蚀断裂,而铁素体不锈钢的敏感性却很小。这种区别曾认为是晶体结构引起的。但是,17%~25% Cr-5% Mo-0.37% Cu (或 1% Ni)的铁素体不锈钢的阳极极化曲线,与 18%

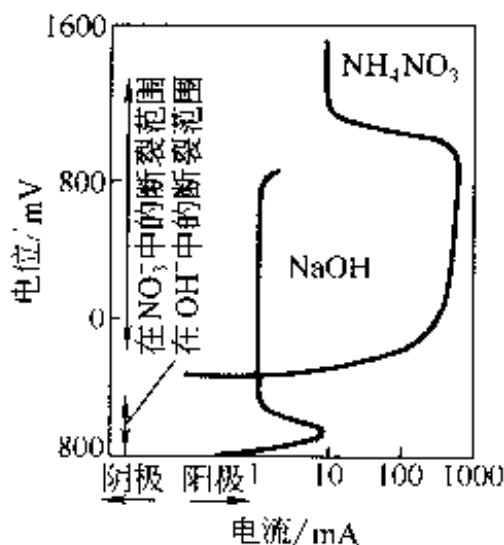


图 4-10 低碳钢在 8mol/L NaOH 及 4mol/L NH₄NO₃ 中阳极极化曲线及应力腐蚀断裂电位范围

Cr-8% Ni 奥氏体不锈钢的阳极极化曲线很接近, 在热浓的 MgCl₂ 水溶液中, 同样发生应力腐蚀断裂。又如, α 黄铜在含 NH₄⁺ 的水溶液中发生应力腐蚀断裂(表 4-1), 但是, 通过阳极极化, α 黄铜在含 NO₃⁻ 及 SO₄²⁻ 的水溶液中也能发生应力腐蚀断裂。给定的金属-介质组合, 便会有固定的开路的腐蚀电位, 如落在图 4-8 所示的、发生 SCC 的电位区, 便能发生 SCC。从这种机理出发, 便可理解介质因素对于 SCC 产生的影响。既可理解已发现的应力腐蚀断裂系统; 也可通过介质的选择和电位的控制, 发现和理解新的应力腐蚀断裂系统, 达到预测的目的。

4.2.3 金属断裂——金属学因素

在上面两小节, 从应力及腐蚀两方面分析了金属应力腐蚀断裂问题, 侧重讨论了外部因素的影响; 本节将从金属学及金属物理角度讨论内部因素的作用, 即应力腐蚀条件下的金属断裂问题。

图 4-11 示出 Fontana 于 1970 年总结的应力腐蚀系统的概貌, 从图可以看出金属化学、金属力学及金属物理工作者对于分析金属-水溶液系统可以作出的贡献。

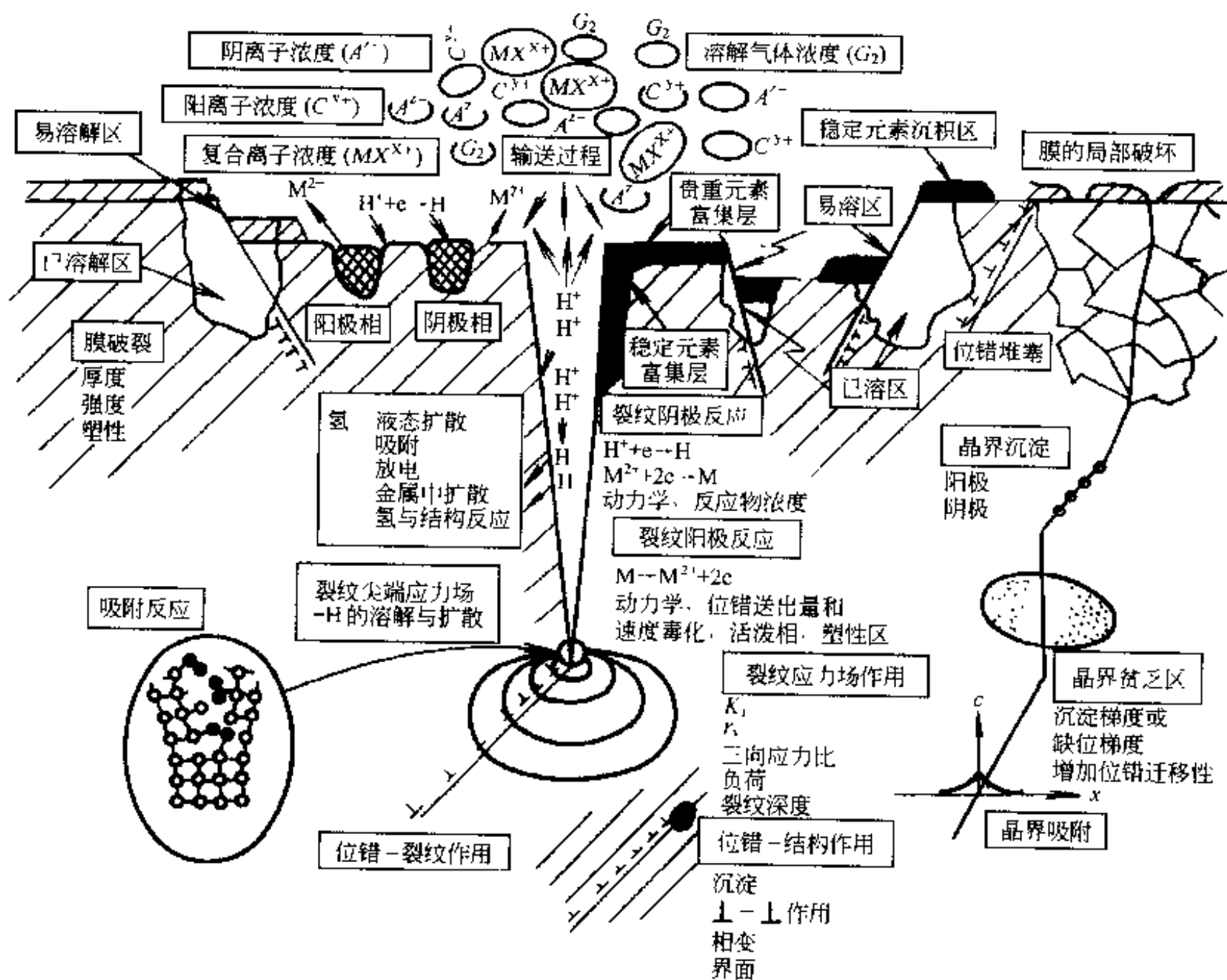


图 4-11 金属应力腐蚀系统概貌([4-1]P.23)

图的上部示出水溶液中阳离子浓度[A^{z+}]、阴离子浓度[C^{y-}]、复合离子浓度[MX^{x+}]、

溶解的气体浓度 $[G_2]$ 等, 这些因素都会影响金属腐蚀的进行。在金属与水溶液的界面上有: 膜的形成和破坏; 金属中阳极相的溶解和阴极相的析氢反应; 贵重元素(如钢中的铜、锡、镍等)的沉积和富集层。

图的右方示出金属内有关晶界的现象。

(1) 晶界吸附——从物理图像来看, 溶质原子与溶剂原子的大小不一样, 溶质原子置换溶剂晶格中的溶剂原子, 导致应变能, 使体系的内能升高, 若溶质原子迁入晶界区, 可以松弛这种应变能, 这是晶界吸附(或叫晶界偏析)的推动力。考虑到晶内的原子位置数远多于晶界区的原子位置数, 从组态熵考虑, 则溶质原子又趋向于停留在晶内, 这是晶界吸附的阻力。考虑内能(U)和熵(S)这两个因素, 对于凝聚态, 在恒温恒容条件下, 可以采用自由能($F = U - TS$)为平衡判据, 导出晶界区浓度(c_g)、晶内浓度(c_0)和绝对温度之间的简化表达式:

$$c_g = c_0 \exp\left(\frac{\Delta U}{RT}\right) \quad (4-13)$$

式中, ΔU 为原子位于晶内及晶界区的内能差, 为正值。温度愈高, 则富集系数 $\beta (= c_g/c_0)$ 愈小。

(2) 晶界沉淀——过饱和固溶体脱溶沉淀时, 在晶界择优地不均匀形核和长大, 形成晶界沉淀相。相对于晶内, 这种沉淀相可以是阴极相, 也可以是阳极相。例如, 铝合金中的晶界 Mg_2Al_3 及 Mg_2Si , 相对于晶内, 在 $NaCl$ 水溶液中是阳极, 而晶界的 $CuAl_2$, 则是阴极。邻近晶界沉淀相的区域, 可以是溶质贫乏或空位的贫乏。这些化学成分及电化学行为的差异, 使晶界区形成了活化区域, 这对分析沿晶的应力腐蚀断裂是重要的。

关于晶界沉淀及晶界吸附对晶间腐蚀的影响, 可参考第3章3.3节。

图4-11右方邻近晶界的部分示出表面膜对位错运动的影响: 当膜在化学介质中不稳定时, 则位错沿滑移面逸出, 可以形成滑移台阶, 导致穿晶断裂; 当膜足够稳定时, 它可以阻止位错的逸出, 堵塞在表面膜下的位错, 会造成足够大的应力集中, 这有利于沿晶断裂。因此, 穿晶或沿晶断裂是相互竞争的过程, 是电化学及力学条件影响下的竞争过程。在这里所讨论的表面膜稳定性的作用, Pinchback 研究黄铜在铵盐水溶液中的应力腐蚀时, 证实了这种推论。

图的中部示出裂纹尖端的金属内部情况。

(1) 裂纹尖端的应力场作用——形成了塑性区, 其形状如图4-6所示, 其大小可用式(4-7)计算。在 K_I 的作用下, 存在三向拉应力区, 可以富集溶质原子[式(4-8)]。

(2) 位错-裂纹交互作用——从裂纹放出的位错可以松弛裂纹区的应力, 降低了有效 K_I , 起着屏蔽和钝化裂纹的作用。

(3) 吸附反应——溶液中表面活性杂质可以吸在裂纹尖端, 降低了金属原子间的结合力。

(4) 氢的作用——由于闭塞电池的作用(图3-1, 图3-3), 阴极反应析出的氢原子扩散进入金属, 可以发生一系列变化——形变、相变、化学变化等, 从而影响断裂过程的进行。

图4-11的下方示出位错与金属结构的交互作用。工程材料断裂之前先有形变, 形变是金属中位错运动的宏观表现, 因面位错与沉淀相、界面、其他位错的交互作用, 以及位错运动引起的相变, 都会影响断裂过程。若腐蚀产物例如氢, 进入金属之后, 将与位错协同作用, 进一步影响断裂行为。

从表面看来，图 4-11 所示的各类现象较为复杂，但使人们对金属应力腐蚀断裂问题有一个较为系统而全面的图像。实际上，对于给定的具体问题，起主要作用的只是其中某些因素。例如，对沿晶断裂，我们应侧重分析晶界区的问题，对于断裂机理，则侧重分析裂纹尖端区的组织和结构。

4.3 作用机理

在本章第 4.2 节，我们分别从应力、腐蚀、金属三方面讨论了金属应力腐蚀断裂的共性规律性问题。在本章 4.1.2 节，对于金属应力腐蚀断裂的定义 (4-1)，我们强调了应力与腐蚀的协同作用。两个因素协同时，也有主次之分；对于应力与腐蚀这两个作用的主与次，Parkins 曾对比分类，如表 4-2 所示。

表 4-2 应力腐蚀断裂的分类

焊件的 腐蚀破 坏	腐蚀为主 ← → 应力为主								脆断
	碳钢	Al-Zn-Mg	低合金钢	黄铜	奥氏体 不锈钢	Ti-6Al-4V	Mg-Al	高强度 度钢	
	NO ₃	Cl ⁻	OH ⁻	NH ₄ ⁺	Cl	N ₂ O ₄	Cl	H ₂ O	
	硝脆	氯脆	碱脆	氨脆	氯脆	氧脆	氯脆	氢脆	
← 已存在活化途径 →				← 应变产生活化途径 →		← 一向应力区的吸附 →			

注：见文献[1-6]P.85。

依据定义 (4-1)，可以将金属 (M) 应力 (S) 腐蚀 (C) 断裂 (或开裂 C) 现象形象地表述为

$$[(S + C) \longrightarrow M] \longrightarrow [MSCC] \quad (4-14)$$

这种关系中的重要因素以及它们之间的关系示于图 4-12。

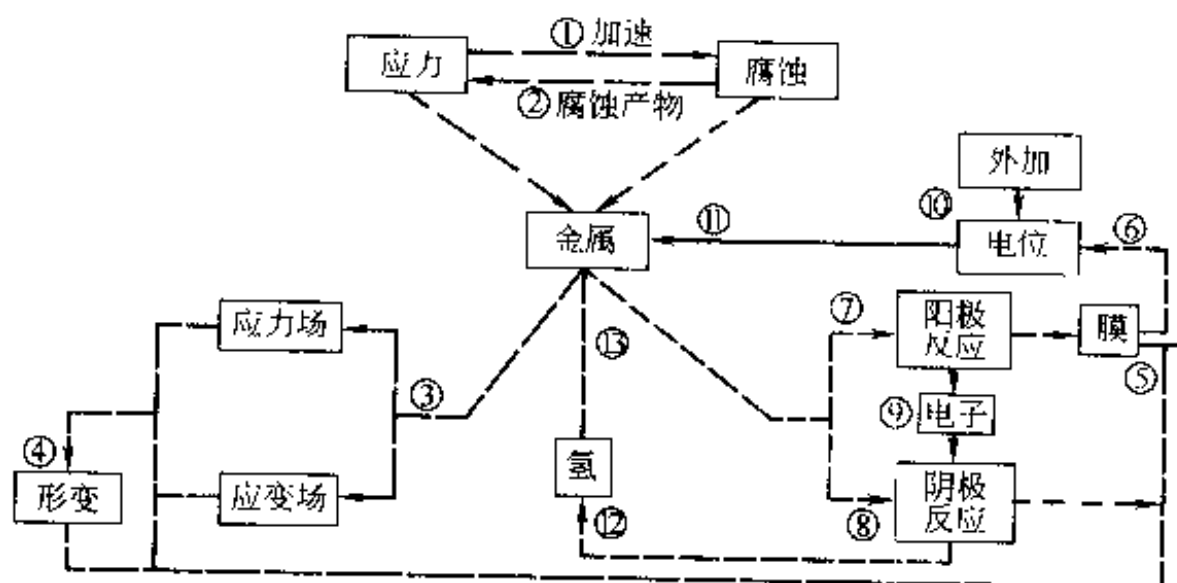


图 4-12 金属应力腐蚀断裂系统

——应力作用；-- 腐蚀作用

当应力及腐蚀介质单独地作用于金属，则分别引起形变——断裂及腐蚀；当这两个因素协同地作用时，则如图 4-12 的上部所示，应力可加速腐蚀①，而腐蚀产物又是应力的一种来源②。应力的作用导致金属中的应力场及应变场③，发生局部形变④，可以破坏金属的表面膜⑤，而影响腐蚀电位⑥；应力的影响用虚线表示。通过电子⑨的输运，阳极反应⑦及阴极反应⑧是电化学腐蚀时相互依存的共轭过程，它们共同地决定了腐蚀电位⑥；腐蚀的影响用

点线表示。电位也可以是外加的⑩，电位又可影响腐蚀的进行⑪。阴极反应如析出氢⑫，它将进入金属⑬，再影响应力及腐蚀的单独和协同作用。

为了理解和控制图 4-11 中各部分的作用，人们提出各式各样的机理。由于应力腐蚀问题是一类腐蚀问题，可将这些机理按照腐蚀过程划分：若阳极溶解是断裂的控制过程，则叫做阳极溶解机理；若阴极析出的氢进入金属后，对断裂起了决定性或主要作用，则叫做氢致开裂机理。在下面两小节，便扼要地介绍这两种机理。

4.3.1 阳极溶解机理

在应力的协助或协同作用下，加速金属内活化区的溶解而导致断裂的机理，统称为阳极溶解机理。如表 4-2 所示，这种活化区可以是预先存在的，也可以是由于应变产生的。现分沿晶及穿晶断裂两种方式，分别讨论这类机理。

4.3.1.1 沿晶断裂

从第 3 章第 3.3 节讨论的各种晶间腐蚀，可以说明沿晶的应力腐蚀断裂途径，但是，若应力对于腐蚀没有影响，则只是应力协助的晶间腐蚀破坏。在应力腐蚀系统中，应力的更重要作用是破坏金属表面的保护膜，使新鲜的金属表面与腐蚀介质直接接触。实验结果表明（表 4-3）：无膜金属与有膜金属之间的电位差很大，远大于所测定的晶界区微电池的电位差。因此，在阳极溶解理论中，保护膜的破坏是应力的重要作用。基于这种机理，由于压应力也可以破坏保护膜，应该也引起应力腐蚀开裂，我们近年来，观察到奥氏体不锈钢-沸腾的 42% MgCl_2 水溶液、低碳钢-沸腾的 40% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -3% NH_4NO_3 水溶液、铝锌镁铜合金（7075-T6 铝合金）-3.5% NaCl 水溶液在压应力下均发生应力腐蚀开裂。与拉应力比较，裂纹的形成时间长，扩展慢，断口上显示交替溶液-开裂的形貌。这三种系统中，后两种是沿晶断裂，第一种是穿晶断裂。

表 4-3 缺口拉伸试样上有膜及无膜金属之间的最大电位差

材 料	腐 蚀 介 质	最大电位差/V
24-T4 铝合金	饱和的 KCl 水溶液	0.610
70% Cu-30% Zn 黄铜	5% NH_4OH + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液	0.700
61% Cu-36% Zn-3% Pb 铝黄铜	5% NH_4OH + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液	0.510
AZ31 镁合金	3.5% NaCl + 2% K_2CrO_4 水溶液	0.240
低碳钢	5% NH_4NO_3	0.160
302 奥氏体不锈钢	饱和的 KCl 水溶液	0.315

注：见文献[4.1]P.32。

总之，应力腐蚀过程中，应力导致的应变破坏了保护膜，形成了局部阳极区；在这个阳极区中，腐蚀沿着已存在的晶界阳极区加速进行，应力与腐蚀协同进行，导致了断裂。这便是沿晶的应力腐蚀断裂机理的概貌。

4.3.1.2 穿晶断裂

由于奥氏体不锈钢的广泛而大量应用，人们对它在热浓氯化物水溶液中的应力腐蚀，已进行了大量的工作（[4-1] p.31~42, 137~152）。对于这种典型的穿晶断裂的阳极溶解应力腐蚀，即奥氏体不锈钢的氯脆，目前广泛接受的机理是“滑移-溶解-断裂”。“滑移”是金属在应力作用下的一种主要形变方式；“溶解”是应力协同腐蚀进行的；“断裂”是穿晶的。在建立这种机理时，电化学工作者确定了奥氏体不锈钢在沸腾的 42% MgCl_2 水溶液中可以

钝化，并确定了阳极极化曲线，进一步确定了应力破坏钝化膜导致的电位变化；金属物理工作者直接观察到滑移导致钝化膜的破坏，并揭示了溶解隧道的形成、周期性的溶解撕裂特征以及腐蚀的楔入作用，断裂力学工作者则从力学分析，确定各应力分量的作用，并说明裂纹分枝的力学条件。

但是，滑移-溶解-断裂机理尚有两个关键问题需要回答：

(1) 为什么断口是准解理的？应力腐蚀过程中产生的氢对断裂起什么作用？

(2) 应力腐蚀裂纹形核位置与扩展方向与应力分量又有什么关系？

为了回答这两个问题，十多年来，著者进行了一些工作^[4-2]，扼要介绍如下。

(1) 氢的作用 支持氢致开裂 (HIC) 机理的主要论据有^[4-3]：

① 应力腐蚀时，这种系统的裂纹尖端区溶液的 pH 值测定为 0.7—2.0，这为阴极释氢提供了热力学条件；

② 收集裂纹区释放的气泡，经质谱仪分析，含 92% H₂；

③ 充氢后，塑性下降，并观察到 HIC。

上列三个证据还没有充分证明这个应力腐蚀的机制是 HIC。因为①及②只是证明了阴极确实放氢，但是氢是否进入不锈钢？进入的量是否足够而引起电解充氢条件下的 HIC③？采用离子探针的微区分析结果（表 4-4）回答了第一个问题，开路应力腐蚀时，裂纹尖端区的氢含量 c_{up} 远高于样品中氢的整体含量 c_0 。

表 4-4 不同条件下 321 不锈钢的氢浓度分布^[4-2]

条 件	固溶处理	电解充氢	沸腾 LiCl 溶液中应力腐蚀		
			开 路	阳极极化	阴极极化
整体氢浓度 $c_0 / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	4	22	9	4	9
裂纹尖端区氢浓度 $c_{up} / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	—	32	25	14	30

采用图 4-5 所开的载荷为 I、II 及 III 型的试样，测定了 304 不锈钢在沸腾的 42MgCl₂ 溶液中的应力腐蚀以及电解充氢条件的门槛值 ($K_{I\text{SCC}}$ 及 $K_{I\text{H}}$)，实验结果（表 4-5）指出：

表 4-5 不锈钢 304 在 SCC 及 HIC 条件下的 K 的归一化临界值^①

条 件	I 型	II 型	III 型
SCC	0.18	0.19	0.13
HIC(40℃)	0.58	0.59	0.62
HIC(160℃)	0.52	—	—

① $K_{I\text{SCC}}/K_{I\text{X}} = 0.18$ ， $K_{I\text{X}}$ 为空气中未充氢试样门槛值。

$$K_{I\text{H}} \gg K_{I\text{SCC}}$$

$$K_{II\text{H}} \gg K_{II\text{SCC}}$$

$$K_{III\text{H}} \gg K_{III\text{SCC}}$$

因此，所施加的 K_I 若高于 $K_{I\text{SCC}}$ ，而又低于 $K_{I\text{H}}$ ，则只发生 SCC，而没有 HIC，这说明了在这种应力腐蚀体系中，起控制作用的不是氢致开裂机理，而是阳极溶解机理。

奥氏体不锈钢在沸腾的 42% MgCl₂ 溶液中，压应力也可产生 SCC，由于在这种载荷条件下，不存在三向拉应力区可以富集氢，而断口形貌也与拉伸载荷条件下有本质上差异（前者为条纹状，后者为准解理），因而也认为 HIC 不起控制作用。但是，在拉伸载荷下，氢的

富集对裂纹的启动扩展以及扩展速度起了加速作用，并改变了断口面貌。此外，氢可使阳极极化曲线右移，并促使不稳定奥氏体转变为马氏体，从而促进 SCC。

(2) 应力分量作用 采用如图 4-5 所示的Ⅱ型及Ⅲ型试样，可以确定正应力及剪应力分量对 SCC 及 HIC 的影响。

对于Ⅲ型试样，由于氢能促进塑性变形及蠕变，充氢的奥氏体不锈钢沿着具有最大剪应力的原缺口或裂纹面形成裂纹；但这种钢在沸腾的 42% $MgCl_2$ 溶液中应力腐蚀时，裂纹却在具有最大正应力的、与原缺口或裂纹面成 45° 的平面形成。

对于Ⅱ型试样，应力腐蚀裂纹在最大正应力处（图 4-7 中 B 点）形成，沿着与最大正应力（图 4-7 中 σ_{max} ）垂直的平面扩展。

(3) 应力与氢的协同作用 该作用可显著地降低电极电位，增加腐蚀速度及 SCC 敏感性，减小 K 的临界值。从已有的研究结果，可以认为，奥氏体不锈钢在热浓氯化物溶液中的应力腐蚀属于穿晶的阳极溶解型的 SCC，与广泛接受的滑移-溶液机理有所区别，应力腐蚀裂纹是在表面最大正应力处形核，并沿着与最大正应力垂直的平面扩展。阴极过程所释放的氢可以进入金属，并在裂纹尖端区富集，促进 SCC 的进行。

从方法论考虑，如图 4-13 所示。

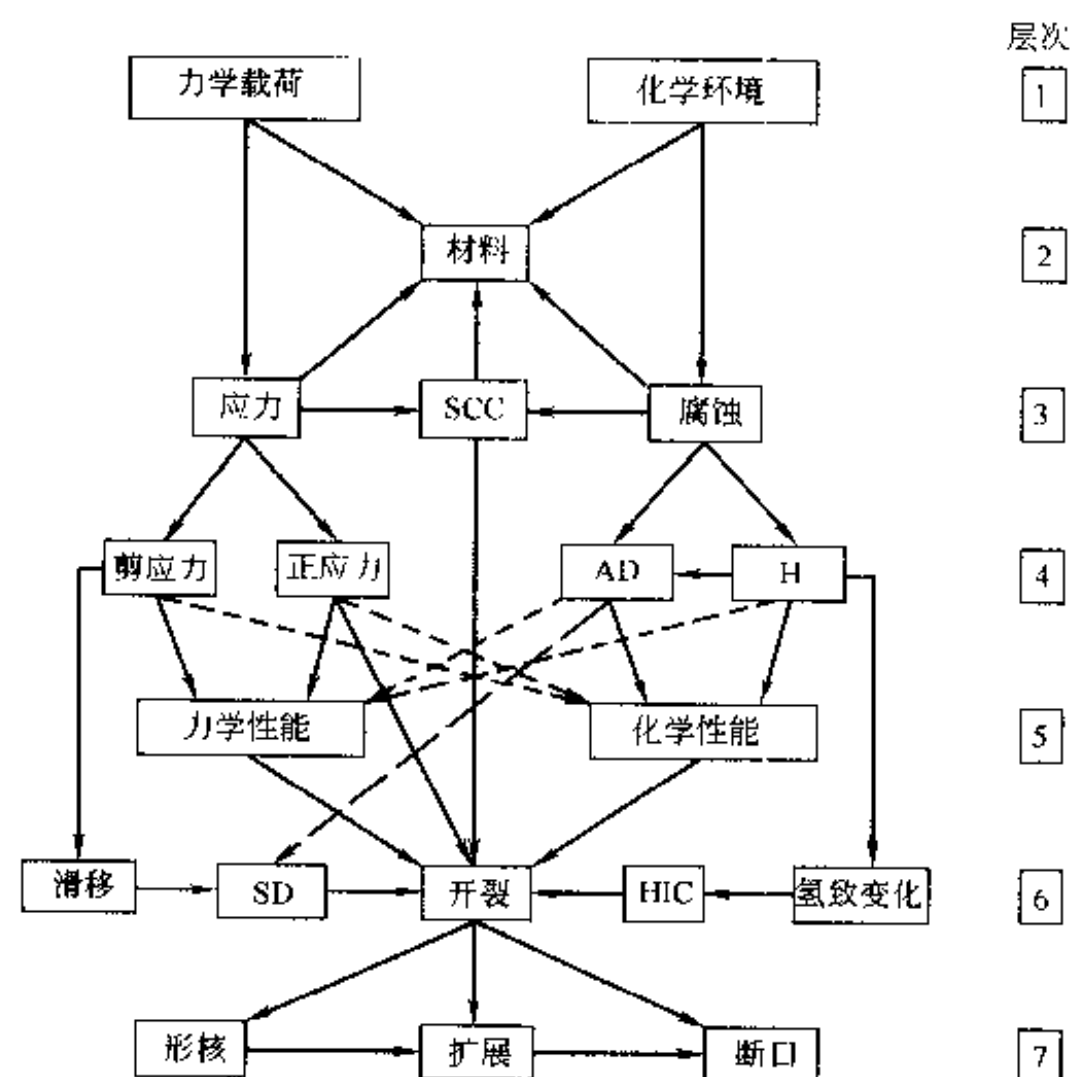


图 4-13 材料应力腐蚀开裂机理体系

SD—滑移-溶解；AD—阳极溶解

① 载荷及化学环境（第 1 层次）协同作用于材料（第 2 层次），导致应力、腐蚀及 SCC（第 3 层次）；

② 应力分量有正应力及剪应力，腐蚀有阳极溶解（AD）及阴极释氢（第 4 层次），它们之间交互作用而影响力学性能及化学性能（第 5 层次）；

③ 开裂在第 6 层次，力学性能、化学性能及正应力影响开裂；剪应力导致滑移，通过滑移-溶解（SD）而开裂，溶解是阳极过程；而阴极所释放的氢通过下小节将要讨论的氢致

开裂 (HIC) 机理而开裂;

④ 在第 7 层次, 便是裂纹的形核、扩展而至断口形貌。

这便是应力腐蚀开裂 (或断裂) 的全貌, 配合图 4-11 及 4-12, 可以协助我们分析各种具体应力腐蚀问题。

4.3.2 氢致开裂机理

类似于式 (4-14), 氢致开裂 (HIC) 可以表述为:



顾名思义, 即氢导致材料的开裂叫做 HIC。在下面, 分概念及机理两部分, 论述这个命题。

4.3.2.1 概念

(1) 外氢与内氢 如图 4-12 所示, 在应力腐蚀系统中, 阳极反应和阴极反应通过电子的耦合, 是一对相互依存的共轭过程。因而阴极析氢与阳极溶解是并存的, 没有阳极溶解, 便不会有阴极析氢。氢致开裂机理是指阴极反应所析出的氢原子进入金属之后, 对断裂起了主要作用。

由于金属中的氢有其他各种来源, 因而应力腐蚀断裂 (SCC) 中的氢致开裂 (HIC) 机理, 便是图 4-3 中的影线重叠区。这个重叠区的 HIC 与其他 HIC 的主要区别是氢的来源。

① SCC 中的氢是从金属外部进入的, 从外部进入金属中的氢还会引起氢腐蚀, 即高温高压氢气引起的开裂或断裂现象。若腐蚀介质不限于水溶液, 则氢腐蚀也是一种应力腐蚀, 这种应力腐蚀的腐蚀介质为高温氢气, 而应力则来源于氢气的压力。

② SCC 中的氢是连续供应的, 因而金属中的氢量是继续增加的; 而内氢是在工艺过程中引进的, 其含量是固定的。

③ SCC 中的氢有一个能否进入金属的问题, 而内氢则已存在于金属内部。

④ 内氢在宏观上是均匀的, 而 SCC 引起的氢, 从表面到内部有一个浓度梯度, 氢在金属中的扩散系数愈小, 则这个浓度梯度愈大。

在分析内氢及外氢引起金属开裂, 即 HIC 问题时, 要注意上述四点区别。

(2) 命名 “氢致开裂” 又叫做 “氢脆”。实质上, 它们是相关而不全等的概念。顾名思义, 氢脆是氢引起的脆性。但是, 用冲击韧性却反映不出氢脆, 因而使用 “氢脆”, 在工程界, 有时易于引起误会。若对脆性有较全面的理解, 则可免除这种误会。

韧性是脆性的反义词, 提高韧性, 则可降低脆性。在材料的力学性能中, 对应于给定临界条件 (例如断裂) 的应力、应变和应变能, 便分别有材料的强度、塑性和韧性。换句话说, 以断裂为临界条件, 则强度是抵抗断裂的能力, 对应于断裂时的应力, 塑性表示断裂时的变形程度, 对应于断裂时的应变, 而韧性是材料从塑性变形到断裂全过程中所吸收的能量, 对应于应变能。

韧性是强度和塑性的综合表现, 它的量纲是能量: 对于光滑试样, 采用真实应力-真实应变曲线下从塑性变形到断裂的面积 (单位体积的能量) 大小, 来表示韧性的高低; 对于缺口试样, 冲击韧性 (a_k , C_v 等) 是冲断缺口下单位面积所消耗的能量; 对于裂纹试样的 K_{IC} , 换算成的 G_{IC} , 便是平面应变条件下裂纹扩展单位面积所需的能量。当强度不变或变化很小时, 用塑性的大小即可表征韧性的高低。

在一般情况下, 氢引起的韧性下降, 在高应变速度的冲击韧性中无法反映, 而在缓慢拉

伸或弯曲时可以显示。对于预先充氢的试样,可以采用光滑试样缓慢拉断时的截面收缩率 ψ_H (一种塑性指标)来衡量氢脆敏感性。定义氢脆敏感系数 I 为:

$$I = \frac{\psi_0 - \psi_H}{\psi_0} \times 100\% \quad (4-16)$$

式中, ψ_0 为未充氢试样的截面收缩率。这时, σ_f 的变化很小,则塑性损失愈多,氢脆趋向愈大。

氢脆又曾称之为“滞后破坏”,因为破坏需要较长时间。但滞后破坏还有疲劳、蠕变等。氢脆又曾称为“静态疲劳”,因为它与疲劳曲线相似,断裂时间随着应力的降低而增加,不过载荷是静态的,而不是交变的。滞后破坏和静态疲劳并未表明只是由于氢引起的,因而命名不当。氢脆有时又扩大而称为“氢损伤”,则包括韧性降低、开裂或断裂,物理性能降级等更为广泛的现象。例如, SmCo_5 硬磁合金的磁性由于浸蚀吸氢而有显著的下降;有意地引入氢,可使 SmCo_5 的矫顽力下降一个数量级,剩余磁感下降约20%。又例如,奥氏体不锈钢充氢后,在 $0.5\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中的阳极极化曲线显著右移,溶液中含合金元素的分析结果进一步肯定氢降低了耐蚀性。又例如,氢可降低稳定的奥氏体不锈钢的塑性,但可以不引起开裂。

4.3.2.2 机理

应力腐蚀过程是否发生氢致开裂,涉及到3个问题:

- (1) 阴极反应是否析氢?
- (2) 所析出的氢能否进入金属? 进入多少?
- (3) 氢进入金属之后如何引起开裂?

闭塞电池的概念指出,即使整体溶液是中性甚至碱性,许多金属的裂纹尖端由于保持局部平衡而为酸性,阴极反应析氢已为大量实验事实所证实,这回答了第(1)个问题。

阴极析氢包括如下几个步骤:

- ① H_3O^+ 迁移至阴极的双电层;
- ② H_3O^+ 迁移至阴极的表面;
- ③ 失水反应 $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$;
- ④ 还原过程 $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$;
- ⑤ 氢原子进入金属;
- ⑥ 氢分子的形成 $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$
- ⑦ 氢气泡的逸出 $\text{H}_2 \uparrow$

⑤与⑥是并联过程,在析氢量一定的条件下,逸出的氢气愈多,则进入金属的氢量愈少。水溶液中若含有毒化剂,如第VB族元素P、As、Sb及第VI族元素S、Se等,由于形成表面活性离子如 AsO^+ 等,吸附在金属表面的活性位置,从而阻止氢分子在这些位置形成。毒化剂的毒化是指形成氢分子的过程受阻。析出的氢易于从裂纹尖端的新鲜表面进入金属,但进入的氢量既取决于腐蚀量(即总的析氢量),也与逸出氢气泡的并联过程有关。这就回答了第(2)个问题。机理便是要回答第(3)个问题。

我们可从图4-14所示的材料氢的系统分析,即从相图中含氢的相所导致的各种变化去理解现有的各种氢致开裂机理,尝试获得统一的物理图像。过去二十多年来,我们研究集体在氢致开裂机理方面进行了大量工作,研究结果总结在几次国际会议的大会受邀请作报告^[4-3~4-10]。

氢在材料中的状态只有两种，固溶氢及化合氢，后者通过化学反应及脱溶沉淀形成。这种化学反应是固溶氢与材料中其他碳化物（例如 Fe_3C ）、氧化物（例如 Cu_2O ）、硫化物（例如 MnS ）之间的反应；而脱溶沉淀则是氢过饱和固溶体的分解。固溶氢还可以起 α' 及 ϵ 的

马氏体转变，并降低金属的表面能及结合能；氢富集的气团可以促进塑性变形而影响氢致开裂。

最早提出的氢致开裂机理是氢压理论：当氢原子在金属内部某些部位富集到一定程度，便会沉淀出氢气，当氢气的压力达到金属的结合强度，便会使金属开裂。人们应用这个理论，可以较好地说明合金结构钢中出现的“白点”以及铸铝的“针孔”问题。

随后，对于不同材料的氢致开裂现象，又提出不少机理。我们可以从能量和过程两个大的方面去归纳这些机理，前者涉及到开裂的推动力及阻力两个方面，后者涉及到氢的运输和富集。图 4-14 的下半部列出氢致各种变化的产物或效应对于氢致开裂推动力及阻力的影响，可以概括许多机理。依据图 4-14，并考虑氢致开裂的各种过程，可将现有的机理分为三大类。

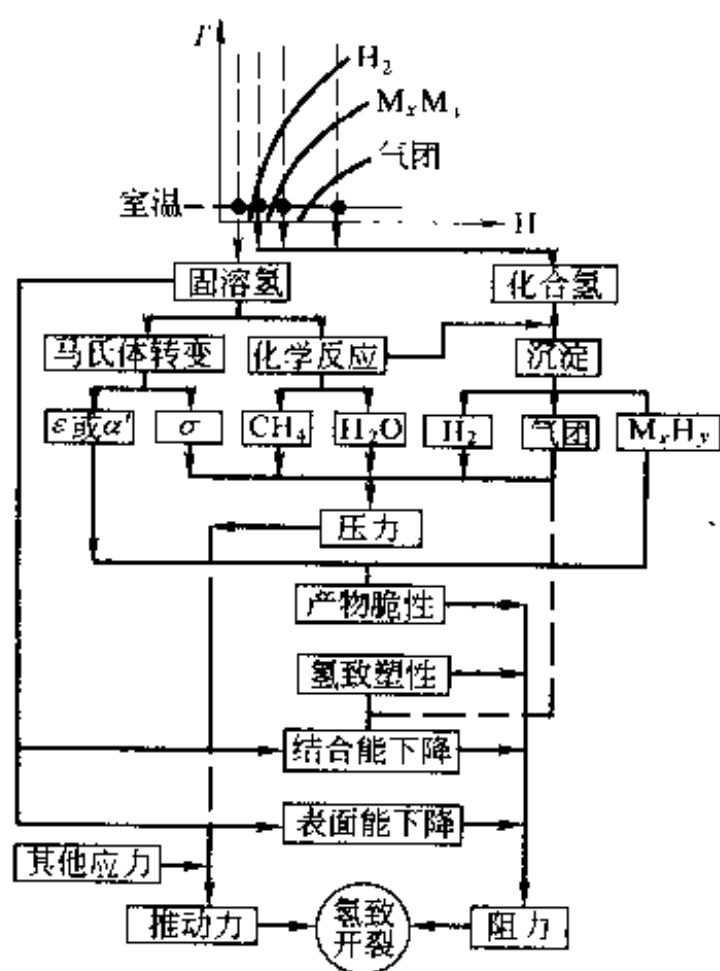


图 4-14 氢致变化与氢致开裂机理

(1) 推动力理论——化学反应所形成的气体（ CH_4 ， H_2O ）和沉淀反应所析出的氢气团及氢气内

压，氢致马氏体相变的相变应力，都可与外加的或残余应力叠加，引起开裂。

(2) 阻力理论——氢引起的相变产物如马氏体、氢化物，固溶氢引起的结合能及表面能下降，都可降低氢致开裂的阻力，促进开裂。

(3) 过程理论——氢在三向应力梯度下的扩散和富集，表面膜对氢渗入和渗出的影响，氢在金属内部缺陷的陷入和跃出，氢对裂纹尖端塑性区的影响（图 4-6）等，都是从过程的分析来细致地阐明氢致开裂或氢脆机理的。

以上各种机理不是相互矛盾的，而是相辅相成的。对于具体的体系，应从氢致变化去确定起决定性作用的机理。

参 考 文 献

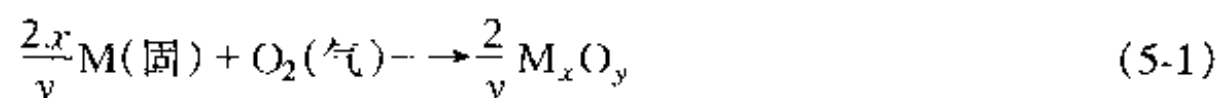
- [4-1] 肖纪美. 应力作用下的金属腐蚀. 化学工业出版社, 1990
- [4-2] 黄克智, 肖纪美主编. 材料的损伤断裂和宏微观力学理论. 清华大学出版社, 1999. 196~232
- [4-3] C. Hsiao. Some contribution to the understanding of hydrogen induced cracking. First China-USA bilateral metallurgical Conference, 385~402; Nov. 1981, Beijing, China
- [4-4] C. Hsiao and W. Chu. Some new aspects of hydrogen damage. Proc. 3rd international conference on Hydrogen effects in metals, Aug. 26~31, 1980, Moran, Wyoming, USA. In "Hydrogen effects in metals", Ed. By I. M. Bernstein and A. W. Thompson, TMS, 1981. 255~268
- [4-5] C. Hsiao. Elucidation of the mechanisms of HIC and SCC with the aid of stress analyses and fracture mechanics. Mechanical behavior of materials-V, Ed. By M. G. Yan et al. Pergamon Press, N. Y. (1987), 141~152
- [4-6] C. Hsiao. Some critical issues of hydrogen induced cracking. Proc. 4th Intern. conf. on H, May 9-11 1988, Beijing. Ed. By P. Azou and N. Chen, Tom III, 1988. 502~515

- [4-7] C. Hsiao. Some contribution to the understanding of hydrogen induced cracking of materials. Proc. 4th Intern. conf. on the Effect of hydrogen on the behavior of materials, Sept. 12~15. 1989, Moran, Wyoming, USA. In Hydrogen effects on material behavior, Ed. by N. Moody and A. W. Thompson, TMS, 1990. 845 ~860
- [4-8] J. Xiao. The mechanism of SCC of austenitic stainless steels. Proc. 7th Asian-Pacific Corrosion Control Conf., Sept 1991, Beijing. In "Corrosion Control", International academic pub. 1991. 3 ~15
- [4-9] J. Xiao. Methodology, mechanisms and measures for prevention of environmental cracking of metallic materials, Proc. Intern. conf. failure analysis and prevention, June23 - 26, 1995, Beijing, Ed. By C. Q. Chen and M. C. Chaturvedi, Intern. academic pub. 1995. 25 ~36
- [4-10] C. Hsiao, W. Chu and F. Zhu. Some contribution to the understanding of the mechanisms of H induced cracking of intermetallic compounds. Proc. 5th Intern. conf. on the behavior of materials, Sept. 11 ~ 14, 1994, Moran, Wyoming, USA. In "Hydrogen effects in materials", Ed. by A. W. Thompson and N. R. Moody, TMS. 1996. 555 ~568

第5章 高温氧化^[1-6, 5-1~5-3]

氧化膜的原子-电子缺陷理论渗入到电化学, 加深了对于金属高温氧化的理解。

金属氧化是指金属和环境介质中的氧化合的现象。



在这一反应中, 金属 M 失去电子而被氧化, 而氧原子获得电子而还原成为 O^{2-} 。硫、卤族原子等也可获得电子而成为硫化物、氯化物等, 这些硫化、氯化等叫做广义的氧化。

高温时, 金属表面不再有水膜存在; 高温氧化有别于大气腐蚀, 前者是高温气体腐蚀, 是“干腐蚀”, 后者由于经常有水膜存在, 是水溶液腐蚀, 是“湿腐蚀”; 也有人将这两种腐蚀分别叫做“化学腐蚀”和“电化学腐蚀”, 这种区分并非十分确切, 因为随后(图 5-13)将会看到, 高温氧化的腐蚀产物——氧化物、硫化物等也是固体电解质。

本章在讨论热力学、动力学、结构学问题的基础上, 再分析氧化理论及影响因素。

5.1 氧化热力学

将式 (5-1) 改写成:



则氧化物标准生成自由焐为:

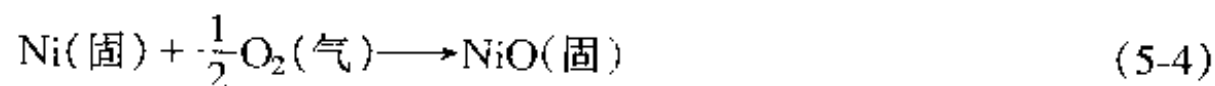
$$\Delta G^\circ_{MO_n} = \frac{n}{2}RT \ln p_{O_2} \quad (5-3)$$

图 5-1 列出 Darken-Gurry^[1-6]修改后的 Richardson-Jeffes 图, 从中可查出不同温度下氧化物的 ΔG° 及 p_{O_2} , 因而可知发生氧化所需的氧压。

金属在 O_2 及 S_2 的气氛中, 便有混合氧化的问题。图 5-2 示例地说明镍在各种氧分压 (p_{O_2}) 及硫分压 (p_{S_2}) 气氛下, 各相存在的范围, 这便是金属的混合氧化图。

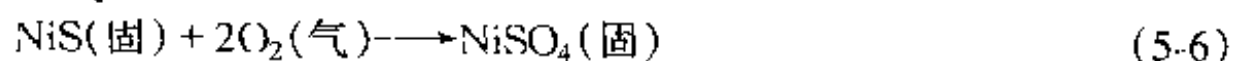
这种图也有各种相界线: 水平线 1 及 2, 垂直线 3, 斜线 4 及 5。

水平线表示与 p_{S_2} 无关的化学反应。例如线 1 表示如下反应:



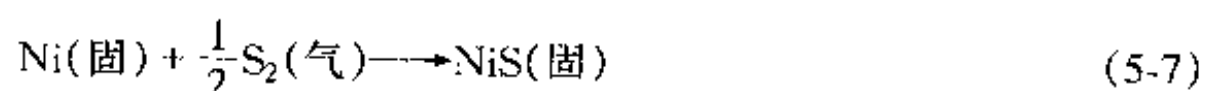
$$K_{(s)} = \frac{a_{NiO}}{a_{Ni} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = p_{O_2}^{-1/2} = 10^{-\Delta G^\circ/4.575T} \quad (5-5)$$

温度恒定时, 可以获得 ΔG° , 故 p_{O_2} 是固定的。同理, 水平线 2 表示如下反应:



p_{O_2} 也是一个常数。

垂直线表示与 p_{O_2} 无关的化学反应。例如线 3 表示如下反应:



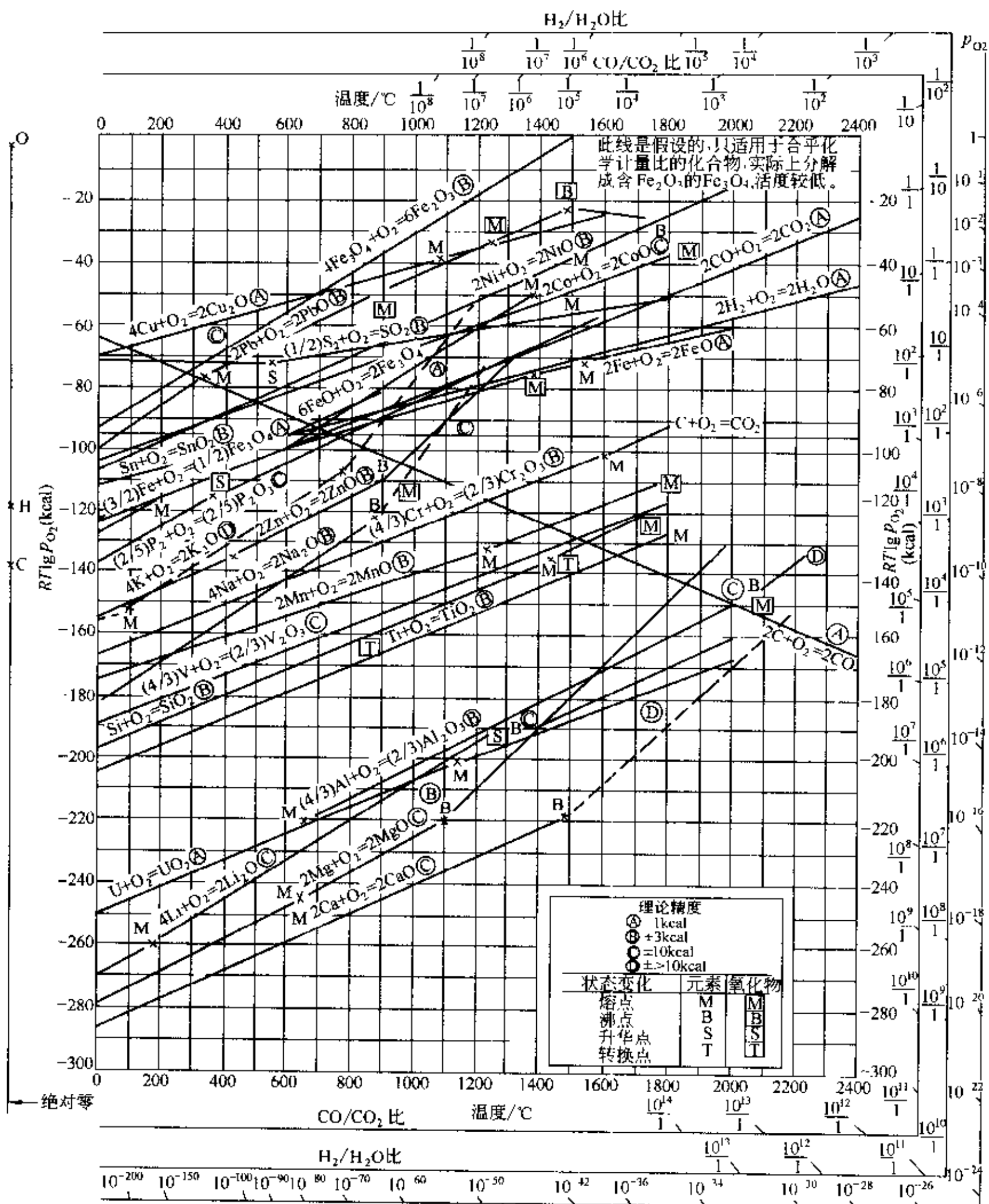


图 5-1 氧化物标准生成自由焓(ΔG°)(文献[1-6]p.100)

1cal = 4.184J

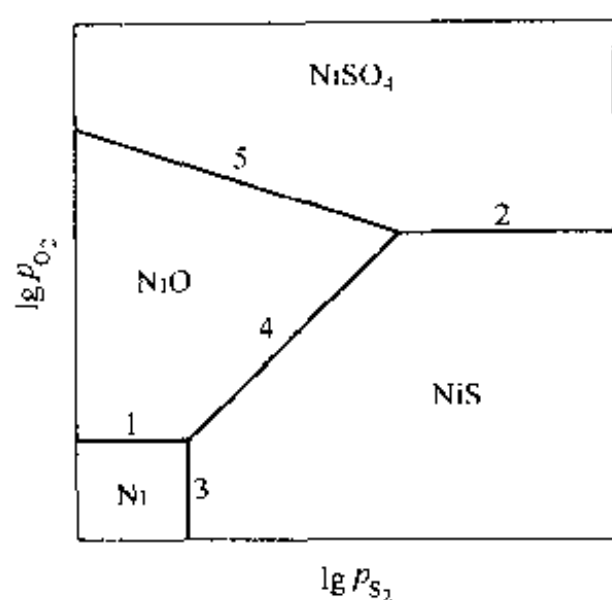
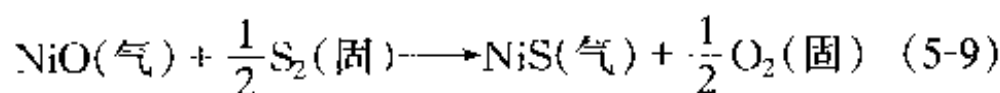


图 5-2 镍的氧化-硫化图

$$K_{(c)} = \frac{a_{\text{NiS}}}{a_{\text{Ni}} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2}} = p_{\text{S}_2}^{-1/2} = 10^{-\Delta G^\circ/4.575T} \quad (5-8)$$

温度恒定时, p_{S_2} 也是固定的。

斜线 4 表示如下化学反应:



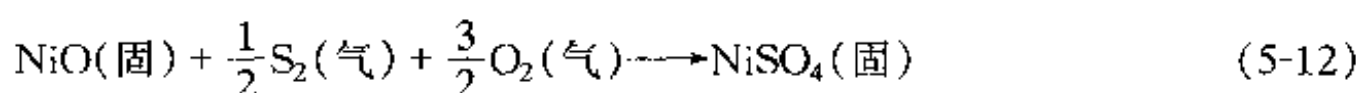
$$K_{(d)} = (p_{\text{O}_2}/p_{\text{S}_2})^{1/2} = 10^{-\Delta G^\circ/4.575T} \quad (5-10)$$

温度恒定时:

$$p_{\text{O}_2} = (\text{常数}) p_{\text{S}_2} \quad (5-11)$$

故在图 5-2 的 $\lg p_{\text{O}_2}$ - $\lg p_{\text{S}_2}$ 坐标系中, 它表现为斜率为 45° 的直线。

同理, 斜线 5 表示如下化学反应:



$$K_{(e)} = p_{\text{S}_2}^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{-3/2} = 10^{-\Delta G^\circ/4.575T} \quad (5-13)$$

$$\frac{1}{2} \lg p_{\text{S}_2} + \frac{3}{2} \lg p_{\text{O}_2} = \text{常数} \quad (5-14)$$

故恒温时也是一根直线, 其斜率为 $-\frac{1}{3}$ 。

5.2 氧化动力学

氧化速度一般用单位时间内单位面积的质量变化 Δm (mg/cm^2) 或膜厚变化 Δy (cm) 来表示, 氧化动力学包括恒温动力学曲线以及温度影响两个问题。

5.2.1 恒温动力学曲线

实验结果 (图 5-3) 表明: Δm (或 y)- t 曲线大致可为直线、抛物线、立方、对数及反对数五类, 它们分别可用下列五个方程式表述:

$$y = K_1 t + C_1 \quad (5-15)$$

$$y^2 = K_2 t + C_2 \quad (5-16)$$

$$y^3 = K_3 t + C_3 \quad (5-17)$$

$$y = K_4 \lg(C_5 t + C_4) \quad (5-18)$$

$$y^{-1} = C_5 - K_5 \lg t \quad (5-19)$$

式中, K_1 至 K_5 、 C_1 至 C_6 均为实验系数。各种金属在不同温度范围内, 遵循不同的表象规律, 表 5-1 列出一些结果, 可供参考。

金属氧化时, 如不生成保护性氧化膜, 或所生成的气相或液相腐蚀产物离开金属表面,

则氧化遵循直线规律; 若生成保护性氧化膜, 而膜的增厚又受氧在膜中扩散所控制 (图 5-4), 则可导出氧化的抛物线规律。根据扩散定律, 可以得到扩散物质的量 $dn(g)$ 与扩散系数

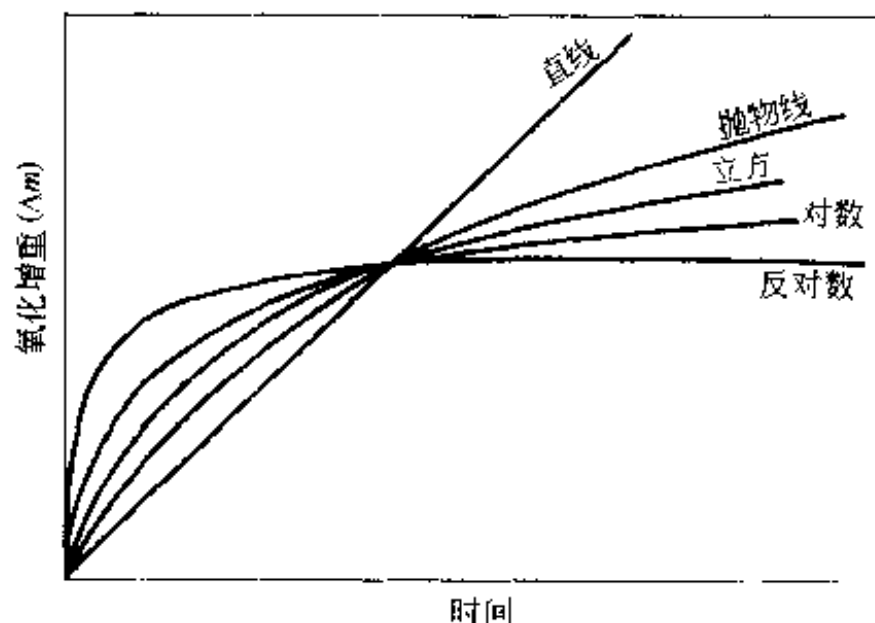


图 5-3 金属氧化的有限类型