

$D(\text{cm}^2/\text{s})$ 、横截面积 $A(\text{cm}^2)$ 、扩散时间 $dt(\text{s})$ 及浓度梯度 $dc/dy[\text{g}/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm})]$ 的关系如下:

$$dn = DA \frac{dc}{dy} dt \quad (5-20)$$

表 5-1 温度对某些金属氧化过程的影响^①

金 属	温 度/°C										
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
Mg	log	Par		Paralin	lin						
Ca	log	Par		lin	lin						
Ce	log	lin	incr								
Th		Par		lin	lin						
U		Par	Paralin	incr							
Ti			log	Cu	Cu	Paralin		Paralin			
Zn			log, Cu			Cu		Cu	Cu		lin
Nb			Par	Par	Paralin	lin			lin		incr
Ta	log, inv. log			Par	Paralin	lin			lin		
Mo			Par	Paralin	Paralin	lin			lin		
W				Par	Par	Paralin			Paralin	Paralin	
Fe	log	log	Par	Par	Par	Par			Par	Par	
Ni		log	log	Cu	Par				Par	Par	
Cu		log Cu			Par		Par	Par			
Zn		log	log, Par								
Al	log, inv. log		log	Par	lin						
Ge				Par	Paralin						

① log—对数规律; inv. log—反对数规律; Cu—立方规律; Par—抛物线规律; Paralin—对数线性规律; lin—线性规律; incr—增加氧化速度; [5-4] p.14.

如在氧化过程中扩散是以稳定情形进行, 即扩散物质并不积聚在任何截面, 则如图 5-4 所示, 浓度梯度可用 $(C_0 - C_1)/y$ 来代替。因此, 单位截面积上的扩散速度

$$V = \frac{dn}{dt} \frac{1}{A} = D \frac{c_0 - c_1}{y} \quad (5-21)$$

在大多数情况下, 膜的成长不是受反应速度所阻滞, 而是受扩散速度所阻滞。因此, 穿过膜的氧在金属表面不能积聚, 而是很快地进入反应, 这时的 $c_1 = 0$, 并可认为氧化速度 $V' (= dy/dt)$ 与扩散速度成正比, 即

$$V' = \frac{dy}{dt} = \frac{K'}{y} \quad (5-22)$$

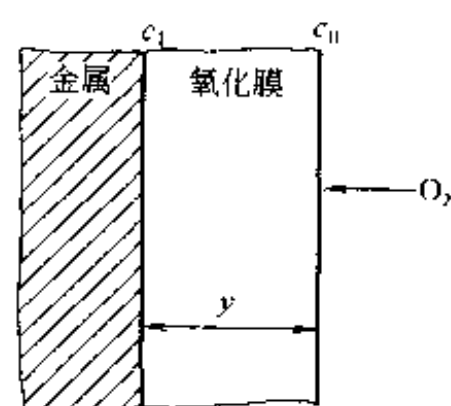


图 5-4 金属氧化的简单扩散机制

式中, K' 为包含 D 及 c_0 的常数, 对上式积分, 便可得到如式 (5-16) 所示的抛物线规律。

上面的推导结果, 指出抛物线规律与扩散现象有关; 并且指出式 (5-16) 中氧化常数 K_2 与扩散系数 D 成正比。但是, 认为氧化膜的加厚只是由于氧的扩散, 显然是一种粗略的假定, 并且没有与氧化膜的结构联系起来, 因而还是停留在唯象的分析上。

上面的推导假定了腐蚀介质的分子或原子穿过膜而扩散至金属的表面, 因而膜的生长区域在金属与膜界面之间。但是也可以作相反的假定, 认为是金属原子通过膜向外扩散, 在膜的表而被氧化, 因而膜的生长区域在膜的外表面。第三种可能性是金属与氧以同一数量级的扩散速度在膜中扩散, 膜的生长区域在膜层中, 图 5-5 示出这种情况。膜的生长区域可以用

实验测定^[5-5]，这样就可以肯定扩散的基本方向。从现有的实验数据看来，可以认为在大多数的氧化场合下，金属向外扩散是主要的扩散方向，而只有极小的程度是氧的向内扩散。

5.2.2 温度影响

如图 5-1 所示，温度升高使 ΔG° 往正向移动。但绝大多数金属在高温下的 ΔG° 仍是负的，因而从热力学考虑，金属在高温下仍是趋向于氧化而生成氧化物。

方程式 (5-15) 至式 (5-19) 表示恒温氧化现象，当温度升高时，由于它对化学反应及扩散速度的影响，式中 K_1 至 K_5 都会增加，即氧化进行较快。由于化学反应常数与扩散速度常数都是以指数关系随温度上升，因而可以假定氧化速度常数 (5-16 至 5-19 式中的 K) 或氧化速度与温度也有如下的指数关系：

$$K = A' \exp(-\Delta H/T) \quad (5-23)$$

或

$$\ln K = A - \frac{-\Delta H}{T} \quad (5-24)$$

事实上，许多简单的氧化现象（例如图 5-6）符合上述的温度关系。表 5-2 列出了各种金属的 ΔH 值。

表 5-2 各种金属的抛物线氧化速度常数 K 与温度的关系

温度范围/℃	氧化物	$\Delta H/\text{kJ(kcal)}$	$\Delta S/\text{e.u.}$
<i>n</i> 型氧化物(多余金属离子)			
360~400	ZrO	119.24(28.5)	-22.6
350~450	Al ₂ O ₃	89.54(21.4)	-28.6
750~950	BeO	210.40(50.3)	7.5
	BeO	248.95(59.5)	-3.4
700~900	Cr ₂ O ₃	277.40(66.3)	+12.0
500~900	ZrO ₂	133.89(32.0)	-7.1
400~500	WO ₃	191.21(45.7)	+11.0
250~450	Ta ₂ O ₅	114.64(27.4)	-10.0
<i>n</i> 型氧化物(具有阴离子缺位)			
200~425	ZrO ₂	70.29(16.8)	-27.3
350~600	TiO ₂	101.67(24.3)	-22.8
<i>p</i> 型氧化物(具有金属离子缺位)			
800~1000	Cu ₂ O	141.42(33.8)	+0.5
	Cu ₂ O	148.53(35.5)	-0.3
500~1000	NiO	145.18(34.7)	-17.0
	NiO	146.44(35.0)	-10.5
	NiO	172.38(41.2)	-6.0
700~1000	CoO	151.88(36.3)	-10.0
700~950	FeO	93.72(22.4)	+8.6
400~600	V ₂ O ₃	128.45(30.7)	7.2

注： $K = \text{常数} \cdot \exp(\Delta S/R) \cdot \exp(-\Delta H/RT)$ ；参阅文献[5-6]p.131。

虽然当金属所生成氧化物的体积大于所用去金属的体积时，氧化膜具有保护作用；但如

氧化膜韧性不大时, 由于体积的变化而产生的内应力, 可以使它破裂, 因此使金属的氧化加速 (图 5-7)。这种现象在使用过程中也会产生, 产生的原因有磨损、外应力以及由于使用的不连续性所产生的热应力等。因此, 研究受力状态下的氧化现象对发展高温合金具备更重要的指导意义。

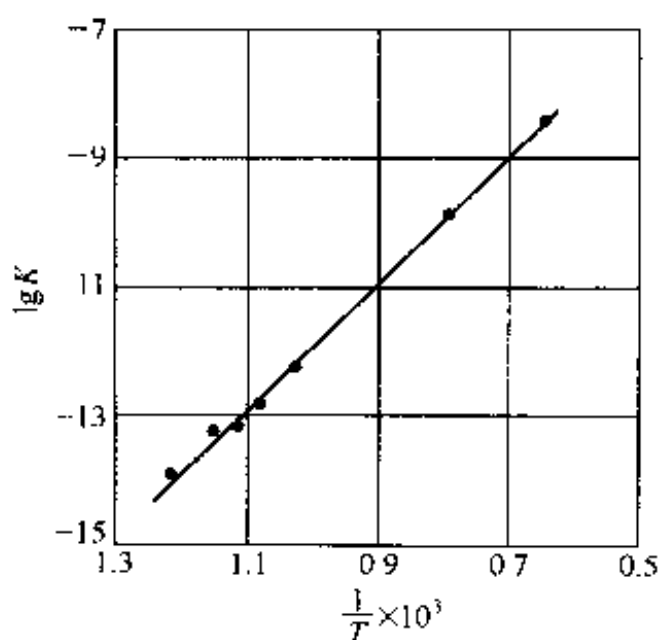


图 5-6 高纯度镍的抛物线氧化速度常数 $K[\text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})]$ 与温度的关系

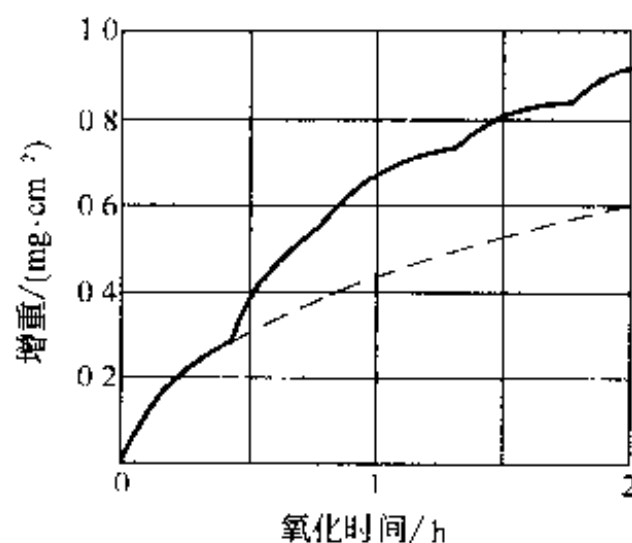


图 5-7 铜在 500℃ 的氧化曲线
(虚线为连续氧化时的曲线)

5.3 氧化膜结构和特性

金属及合金的抗氧化性能取决于氧化膜的结构和特性; 而现代的氧化理论也应该建立在这种基础上。

5.3.1 氧化物的状态和特性

高温氧化所形成的氧化物有气态、液态及固态三种。有些氧化物的沸点低, 例如 Re_2O_7 及 MoO_3 的沸点分别为 362 及 1000℃, MoO_3 在 450℃ 以上便开始可观察到挥发性。一些氧化物的熔点低, 例如 Re_2O_7 、 V_2O_5 及 MoO_3 的熔点分别为 296、674 及 795℃, 这些液态氧化物将从金属表面流失。显然, 如果氧化产物从金属表面流失或挥发, 则金属表面继续暴露在氧化介质中, 氧化将迅速进行, 氧化产物起不到保护作用。

只有氧化产物是固态, 在金属表面形成一层氧化膜, 才有可能起到一定的保护作用。保护性能的好坏, 首先取决于膜的完整性, 其次, 才受膜的晶体结构、电子结构以及力学性能的影响。

早在 1923 年, Pilling-Bedworth 原理指出, 保持氧化膜完整性的必要条件是所生成氧化物的体积必须大于所用去金属的体积。现在来计算这两种体积。设金属的摩尔 (原子) 质量为 $m(\text{g/mol})$, 密度为 $d(\text{g/cm}^3)$, 则金属的摩尔体积为 $m/d(\text{cm}^3/\text{mol})$; 设氧化物的摩尔 (分子) 质量为 $M(\text{g/mol})$, 密度为 $D(\text{g/cm}^3)$, 如一个分子氧化物中含有 Z 个金属原子, 则含 1mol (原子) 金属的氧化物体积为 $M/(Z \cdot D)(\text{cm}^3/\text{mol})$; 这两个体积之比叫做庇林-贝德沃斯比, 以 ψ 表示:

$$\psi = \frac{Md}{ZmD} \quad (5-25)$$

表 5-3 列出 ψ 。 $\psi < 1$ 的 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba 抗氧化性能差, 按图 5-3 所示的直线规律氧化。

表 5-3 金属氧化物与所用去金属的体积比值(ψ)

氧化物	比 值	氧化物	比 值	氧化物	比 值
Li ₂ O	0.58	β -Ga ₂ O ₃	1.35	α -MnO	1.79
Na ₂ O	0.55	In ₂ O	1.12	FeO	1.76
K ₂ O	0.45	In ₂ O ₃	1.26	Fe ₃ O ₄	2.10
BeO	1.68	Tl ₂ O	1.27	Fe ₂ O ₃	2.14
MgO	0.81	Tl ₂ O ₃	1.31	CoO	1.86
CaO	0.64	PbO	1.31	Co ₃ O ₄	2.01
SrO	0.61	Pb ₃ O ₄	1.40	NiO	1.65
BaO	0.67	Bi ₂ O ₃	1.17	Cu ₂ O	1.64
Al ₂ O ₃	1.28	V ₂ O ₃	1.82	CuO	1.72
Sc ₂ O ₃	1.19	V ₂ O ₅	3.19	ZnO	1.55
Y ₂ O ₃	1.39	Ta ₂ O ₅	2.54	CdO	1.21
La ₂ O ₃	1.10	Cr ₂ O ₃	2.07	SiO ₂	1.88
CeO ₂	1.22	MnO ₂	2.10	GeO ₂	1.23
ThO ₂	1.35	MoO ₃	2.35	SnO ₂	1.32
UO ₂	1.94	WO ₂	2.08	TiO ₂	1.73
PuO ₂	1.99	WO ₃	3.35	ZrO ₂	1.56

注：参阅文献 [5-6] p.104。

5.3.2 氧化膜的电子结构和电性

金属表面上的氧化膜具有离子晶体结构，这种结构通常有离子导电性以及在某些程度上的电子导电性，所以有充分的理由认为通过氧化膜而扩散的并不是金属原子，而是金属离子及自由电子。同样，氧可以接受自金属表面扩散出来的电子而离子化，以氧离子方式向金属表面扩散，因而就构成了图 5-5 所描述的图像。当然，肯定扩散是以离子形式进行的这种说法，并不等于完全否定尚有平行进行的原子扩散和可能性。

从表 5-4 的数据可以看到，金属的离子半径远小于氧离子的半径，这就使金属离子有较大的移动率，因而膜主要是在外表面生长的。此外，阴离子的半径却大于对应的非金属的原子半径，因而仅从粒子的尺寸考虑，自膜的表面向里扩散的并非氧离子，而是氧原子。

表 5-4 原子及离子半径

原 子	原子半径 /nm	离 子	离子半径 /nm	原 子	原子半径 /nm	离 子	离子半径 /nm
H	0.046	H ⁺	—	Fe	0.126	Fe ³⁺	0.067
Li	0.156	Li ⁺	0.060	Co	0.125	Co ²⁺	0.082
Be	0.112	Be ²⁺	0.031	Ni	0.125	Ni ²⁺	0.078
Mg	0.162	Mg ²⁺	0.065	Cu	0.128	Cu ⁺	0.096
Al	0.143	Al ³⁺	0.050	Zn	0.131	Zn ²⁺	0.074
Si	0.118	Si ⁴⁺	0.041	Nb	0.147	Nb ⁵⁺	0.070
K	0.223	K ⁺	0.133	Mo	0.139	Mo ⁶⁺	0.062
Ca	0.197	Ca ²⁺	0.099	Ag	0.144	Ag ⁺	0.126
Ti	0.149	Ti ²⁺	0.069	Cd	0.154	Cd ²⁺	0.097
		Ti ⁴⁺	0.068	Pb	0.174	Pb ²⁺	0.121
Cr	0.125	Cr ³⁺	0.065			Pb ⁴⁺	0.084
		Cr ⁶⁺	0.052	O	0.060	O ²⁻	0.140
Mn	0.129	Mn ²⁺	0.080	F	0.067	F ⁻	0.136
		Mn ³⁺	0.070	S	0.104	S ²⁻	0.184
		Mn ⁴⁺	0.052	Cl	0.107	Cl ⁻	0.181
		Mn ⁷⁺	0.046	Br	0.119	Br ⁻	0.195
Fe	0.126	Fe ²⁺	0.075	I	0.136	I ⁻	0.216

氧化膜是一种离子晶体，它与金属晶体一样存在着各种缺陷。因而在 M_xO_y 中 x 与 y 成简单整数的定比定律只是一种例外，更普遍的情况是氧化膜中金属的含量略小于或略大于简单整数的比值。图 5-8 示出这两种情况。

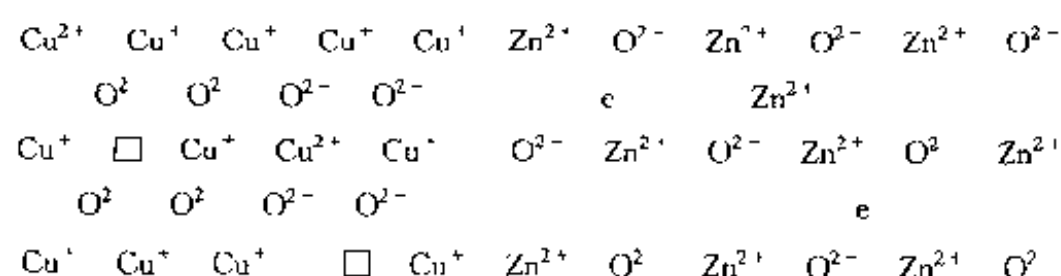


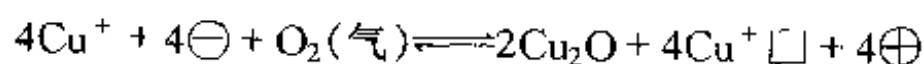
图 5-8 离子晶体的缺陷

(1) 在 Cu_2O 晶体点阵中的具有铜的空位 $\text{Cu}\square$ 。为了保持晶体中电荷的中性，应该形成电子孔洞 \oplus ，由于 \oplus 的存在，在晶体中含有 Cu^{2+} 。属于这种类型的离子晶体有 NiO 、 CoO 、 FeO 、 Cr_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SnS 、 CuI 等。

(2) 在 ZnO 晶体点阵中，具有多余的 Zn^{2+} 。这些多余的 Zn^{2+} 位于点阵的间隙；为了保持晶体中电荷的中性，还有相应数目的自由电子 \ominus 。属于这种类型的离子晶体有 CdO 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 等。

第一类离子晶体中，金属离子 (Cu^+) 通过缺位向膜的外表面扩散，在那里与所吸附或溶解的氧化合而形成更多的 Cu_2O 。氧变成离子所需要的电子是从金属离子夺取来的，而这些电子则从金属表面通过金属离子迁移至膜的外表面；与此同时，形成了新的缺位及电子孔洞，这种迁移过程如图 5-9 所示。

在这种氧化物中，若氧气的压力愈高，则氧离子愈过剩，金属离子愈不足，点阵中的缺位愈多，因而导电性及扩散系数就会愈大。定量地说，每 1 个被吸附或溶解的氧分子将会形成 4 个电子孔洞 \oplus 及 4 个铜离子缺位 $\text{Cu}^+\square$ ，即：



由于 Cu^+ 及 \ominus 的浓度几乎为一常数，应用质量作用定律得到：

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{c_{\text{Cu}^+\square}^4 \cdot c_{\oplus}^4} = K_0 \quad (5-26)$$

由于 $c_{\text{Cu}^+\square}^4 = c_{\oplus}^4$ ，故

$$c_{\text{Cu}^+\square} = c_{\oplus} = \frac{1}{K_0} p_{\text{O}_2}^{1/8} \quad (5-27)$$

而电导率 χ 正比于 c_{\oplus} ，故

$$\chi = \text{常数} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/8} \quad (5-28)$$

实验结果指出 $\chi \propto p_{\text{O}_2}^{1/7}$ ，与上式推论大致符合。这种电导率随氧气压力的增加而提高的关系是有一定限度的，当膜的外层氧达到饱和时，再增加氧的压力也不能再增加氧化物的电导率。这些关系同样适用于氧化物中的扩散速度。

实验结果指出，当 $p_{\text{O}_2} = 399.966\text{Pa}(3\text{mmHg})$ 时，在 1000°C 温度下 Cu_2O 中过剩的氧为 0.11% 原子数。

第二类离子晶体中，多余的金属离子 (Zn^{2+}) 及自由电子通过间隙扩散的方式自金属表面向外扩散 (图 5-10)。在氧化膜的最里层，这种过剩的金属离子浓度最大；而在氧化膜的表面，这种浓度接近于零。

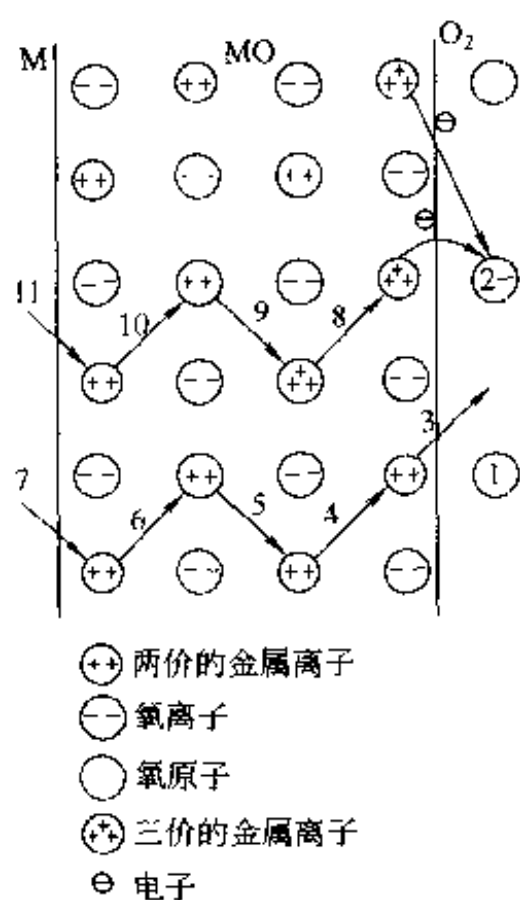


图 5-9 CuO 及 FeO 型的膜成长时扩散的示意图

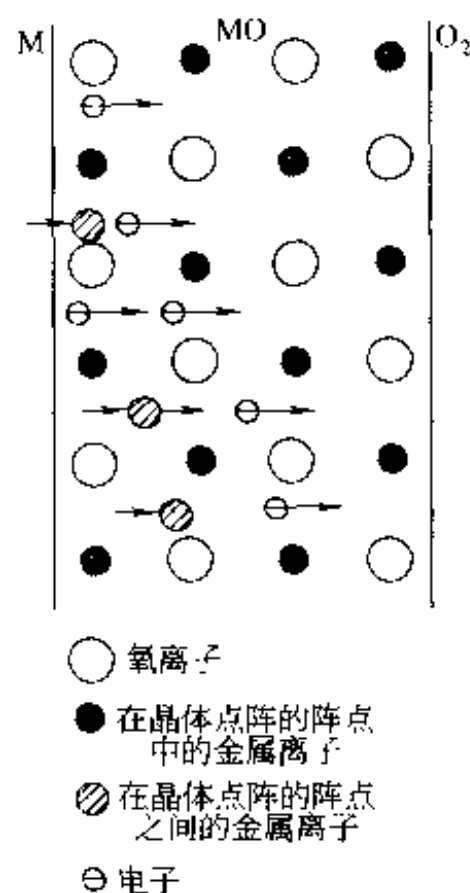
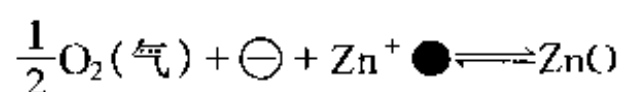
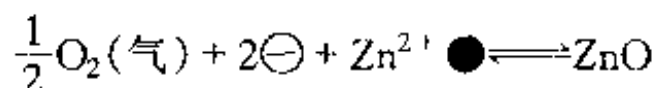


图 5-10 ZnO 型的膜成长时扩散的示意图

根据类似的推论，可以得出类似的化学反应式如下：



或



式中， $Zn^+ \bullet$ 及 $Zn^{2+} \bullet$ 分别表示位于间隙位置的 Zn^+ 及 Zn^{2+} 离子。应用质量作用定律得到：

$$p_{O_2}^{1/2} \cdot c_{\ominus} \cdot c_{Zn^+ \bullet} = K_2 \quad (5-29)$$

或

$$p_{O_2}^{1/2} \cdot c_{\ominus}^2 \cdot c_{Zn^{2+} \bullet} = K_3 \quad (5-30)$$

由于 $c_{Zn^+ \bullet} = c_{\ominus}$ ， $c_{Zn^{2+} \bullet} = \frac{1}{2}c_{\ominus}$ ，而电导率 χ 正比于 c_{\ominus} ，故

$$\chi \propto p_{O_2}^{-1/4} \quad (5-31)$$

或

$$\chi \propto p_{O_2}^{-1/6} \quad (5-32)$$

实验结果指出，600℃时 ZnO 的电导率确是随着氧气分压的降低而增加，并且 $\chi \propto p_{O_2}^{-1/4}$ 至 $p_{O_2}^{-1/5}$ ，与理论上的估计符合。

这两类离子晶体分别以空位及电子导电，可以认为是 p 型及 n 型半导体；而前者（Cu₂O 型）在氧化性气体下加热，导电性可以增加，因而叫做氧化性半导体；后者（ZnO 型）在还原性气体下加热，导电性可以增加，因而叫做还原性半导体。

多数氧化膜和硫化物膜属于半导体，它们室温时的电导率 χ 在 $10^{-10} \sim 10^1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 范围内，有正的温度系数，即 χ 随温度的升高而增大：

$$\chi = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5-33)$$

5.3.3 氧化膜内应力和力性

早在 20 世纪 40 年代, Evans 用剥离镍上楔形 NiO 薄膜, 随后粘在涂上凡士林的玻璃薄板上的实验, 证实了氧化膜中残余应力的存在: 氧化膜厚大致为 50.0~100.0nm 时, 氧化膜在残余应力下卷曲; 膜厚小于 50.0nm 时, 由于膜的强度不够, 在内应力的作用下破坏; 当膜非常薄时, 残余应力不足以克服凡士林的粘接力, 膜则平坦地附于玻璃板上。

随后的实验也证明了氧化膜在生长过程中伴有内应力的产生。例如, NiO、FeO 和 Cu₂O 中形成压应力, 而 MgO 中则形成拉应力。

石声泰、周培德从膜生长过程, 总结了内应力的各种来源^[5-4]:

- (1) 庇林-贝德沃斯比 $\phi > 1$ 时, 则膜中的内应力为压缩的; $\phi < 1$, 则形成拉伸应力;
- (2) 膜从金属表面外延伸长时, 为了晶格匹配而产生内应力, 膜增厚到一定程度便消失;
- (3) 高温生长的膜, 如发生重结晶, 则将改变应力状态;
- (4) 氧化物/金属界面上若有微量元素偏析, 如钇在铁路铝合金及其氧化物界面上的偏析, 可改变界面的应力状态;
- (5) 氧化过程中空位的运动, 或注入金属/氧化物界面, 或由界面迁走, 可改变界面的应力状态;
- (6) 氧化层中新氧化物的形成, 由于体积的差异, 可产生新的应力;
- (7) 由于金属及氧化物的热膨胀系数不同, 可以产生应力而导致氧化膜的破裂。图 5-7 曾示出氧化膜由于多次冷却时的破裂所导致的加速氧化现象。

氧化膜中的应力可以通过多种方式得到释放: 氧化膜的弹塑性变形、膜下金属的塑性变形、氧化膜与衬底金属的分离、膜的破坏等。

常见的氧化膜破坏形式有如图 5-11 所示的六种, 究竟以何种形式破坏, 取决于三个因素:

- (1) 横向压缩应力;
- (2) 氧化膜的强度和塑性;
- (3) 氧化膜与衬底金属之间的粘结。

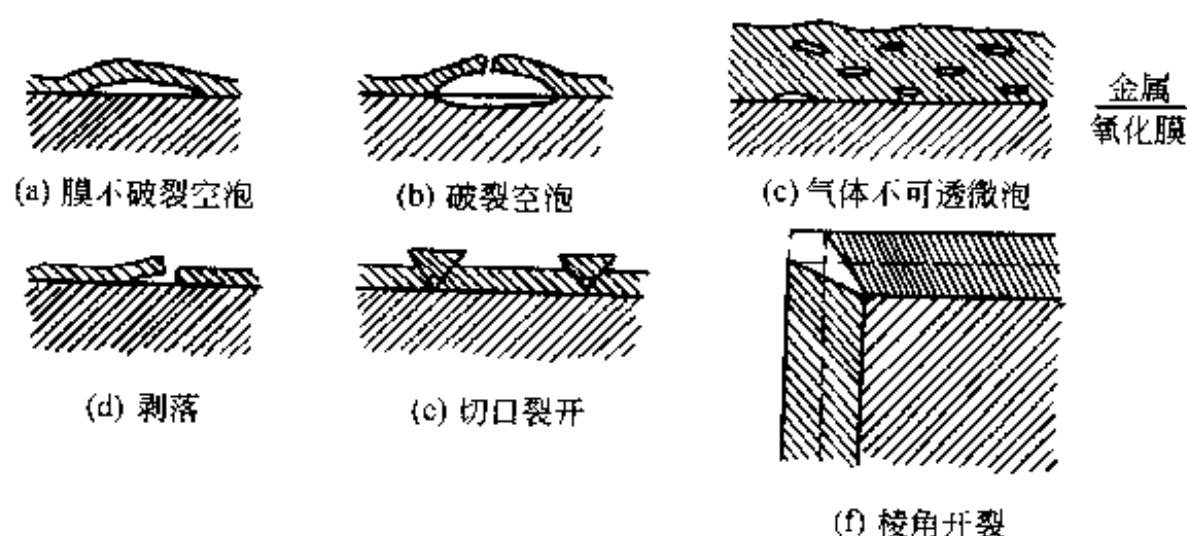


图 5-11 氧化膜在其成长时发生破坏的各种类型 ([5-4] p.12)

氧化膜的体积不仅要大于它所用去金属的体积, 并且要能与基体金属粘结得很牢, 而又有适当的韧性, 才会有抑制氧化过程的可能性。例如, 图 5-7 曾示出热应力使韧性不够的氧化膜破裂, 因而加速了铜的氧化。又例如, 含 20% Cr 的镍铬电阻丝, 低硅 (0.23%) 的氧化速度虽然小于高硅 (2.09%) 的氧化速度; 但是在延伸 2%~4% 后, 结果刚好相反, 而

寿命试验（反复加热及冷却）也指出了高硅样品的寿命为低硅样品的三倍。硅的这种影响很可能是由于改进了膜的韧性。又例如，铝虽然能降低铁的氧化速度，但高铝钢所形成的白色氧化膜粘结不牢，易于剥开；因而常常是铝与铬并用，这样在铁表面可以形成粘结性较好的氧化膜。

在 80-20NiCr 电阻丝以及 30% Cr、20% Cr-35% Ni、25% Cr-5% Al 等铁基合金中，加入微量的钙、铈、钍等元素，可以显著提高这些合金的抗氧化性能及电阻丝寿命（图 5-12）。这种显著的作用曾经用下述机理解释：这些元素的离子半径很大，在氧化膜中能够有效地阻止其他元素的扩散，因而抑制了氧化过程的进行。但是，研究结果指出，这些微量的合金元素很活泼，可以引起内氧化，因而金属基体与膜的界面不规则，改善了它们之间的粘结性。最近在高铬钢中加入少量的铈，可以有效地提高抗氧化性，也是由于这种机理。

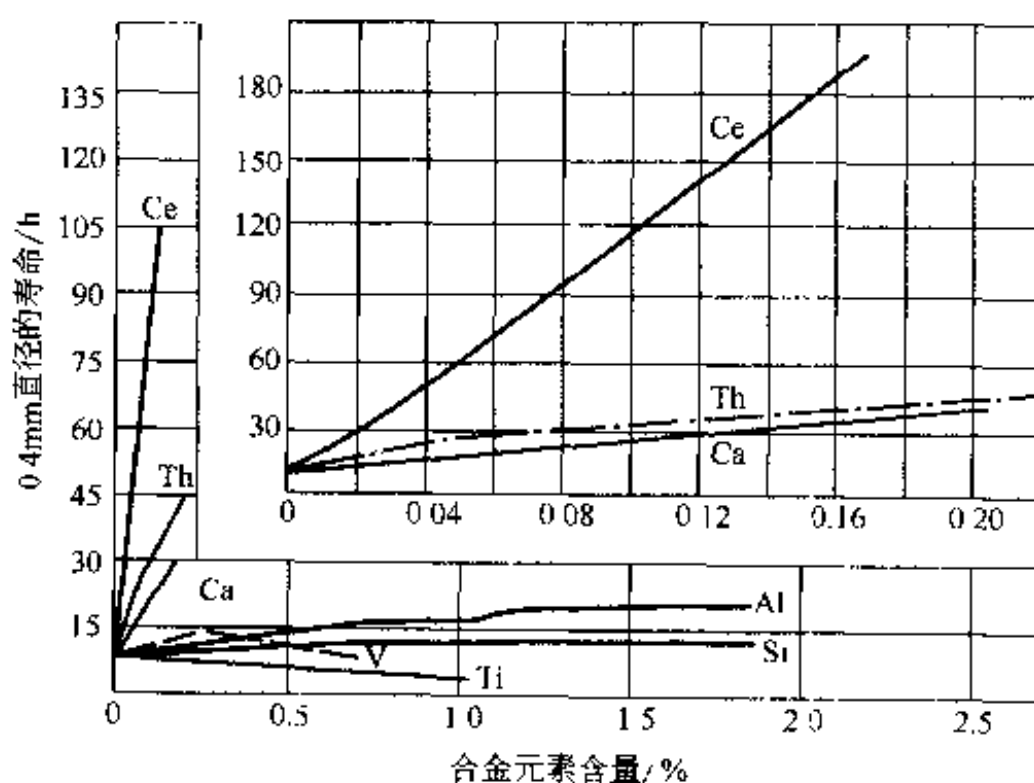
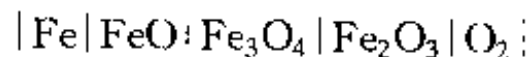


图 5-12 合金元素对镍铬电阻丝寿命的影响

（含铁的镍铬丝：60% Ni, 18.5% Cr）

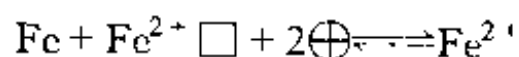
5.3.4 多层氧化膜和化学变化

许多金属可以具有不同价数的离子，因而可能在氧化膜中具有成分及结构不同的层次。例如铁可以形成 Fe^{2+} 及 Fe^{3+} ，因而自铁表面至氧气层可以形成三层氧化膜层：

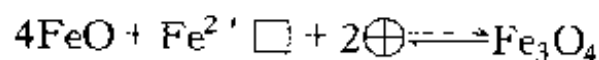


从而顺序地有四个相界面，在这些界面上会有如下的界面反应：

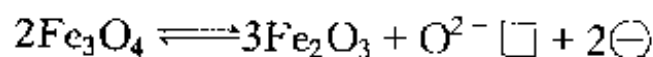
Fe|FeO 界面



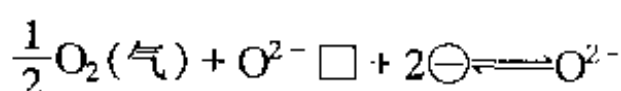
FeO|Fe₃O₄ 界面



Fe₃O₄|Fe₂O₃ 界面



Fe₂O₃|O₂ 界面



这些界面反应进行较快，膜的加厚过程是受扩散限制。在这三层膜中扩散机理是不相同的：

(1) 在 FeO 层中，主要的扩散过程是 Fe^{2+} 通过缺位 ($\text{Fe}^{2+}\square$) 向外扩散，而电子则通过电子孔洞或 ($\oplus\text{Fe}^{3+}$) 移动；

(2) 在 Fe_3O_4 层中，离子扩散的 80% 是 O^{2-} 通过缺位 ($\text{O}^{2-}\square$) 向内扩散，其余的 20% 是 Fe^{2+} 通过缺位 ($\text{Fe}^{2+}\square$) 向外扩散；而电子则分别以 \oplus 及 \ominus 方式进行移动；

(3) 在 Fe_2O_3 层中，主要是 O^{2-} 通过 $\text{O}^{2-}\square$ 向内扩散，而电子则以 \ominus 方式移动。

上述的扩散机理是与这三种氧化物的半导体性质符合的。由于这种不同的扩散机理，各层的厚度显然会影响氧化的速度。例如在 570°C 以下，所形成的氧化膜几乎是纯 Fe_3O_4 。有两种可能的化学反应可以形成 Fe_3O_4 ：



第 (1) 个反应形成 Fe_3O_4 的加厚速度约为第 (2) 个反应的 4 倍。铁在更高的温度氧化时，可以形成三层氧化膜，各层氧化膜的大约百分数示于表 5-5 中。

表 5-5 铁在纯氧中氧化时所形成氧化膜的层次

温度/ $^\circ\text{C}$	时间/min	FeO/%	Fe_3O_4 /%	Fe_2O_3 /%	温度/ $^\circ\text{C}$	时间/min	FeO/%	Fe_3O_4 /%	Fe_2O_3 /%
600	100	50	50	—	800	100	96	2	2
625	110	70	30	—	900	100	90	9	<1
700	225	98	2	—	1000	25	95	4	<1
750	100	96	4	—	1090	25	94	5	<1

进一步研究合金的耐氧化性能时，势必得考虑氧化膜的这种层次结构问题。

5.4 氧化理论

从表象的扩散定律，可以导出恒温氧化的抛物线规律（图 5-4）；从图 5-5 的示意图，可以定性地理解金属氧化膜生长的电子-离子机理。依据本章 5.3 节所讨论的氧化膜结构以及氧化膜中扩散及导电机理，可以导出恒温氧化曲线中的速度常数 [例如 (5-16) 式中的 K_2]。

首先，C. Wagner 考虑了横过氧化膜的电场梯度及浓度梯度，进行了一般的推导^[5-7]；随后，T. P. Hoar 及 L. E. Price 从电化学角度进行了简化的推导^[5-8]，得到类似的结果。下面只介绍后者的推导。

从图 5-5 可以看到，氧化膜的加厚过程与原电池的工作相似。在这里，氧气的离子化是阴极过程，金属的离子化是阳极过程，而氧化膜则是电解质。电动势 E 是金属变为氧化物的电动势，可以直接测定，或者从生成氧化物时自由能的变化直接计算。在原电池中，外电阻及内电阻分别存在于导线及电解液中；而氧化时，氧化膜既能传导电子，又能输运离子。

在氧化膜加厚过程中，具有两个串联的电阻：离子电阻 R_i 及电子电阻 R_e ，即对于离子及电子迁移的阻碍。因而系统的总电阻为：

$$R = R_i + R_e \quad (5-34)$$

取边长为 1cm 的立方体氧化膜，若自相对两面上加的电压为 1V，则所通过的电流为氧化膜的比电导 χ 。在一般情况下，电子、阳离子及阴离子均参加导电，导电量与其相应的迁移数 n_e 、 n_a 及 n_c 成正比，这里

$$n_e + n_a + n_c = 1 \quad (5-35)$$

因而电子及离子部分的比电导分别为 $n_e \chi$ 及 $(n_a + n_c) \chi$ 。若氧化膜的厚度为 y ，面积为 A ，则系统的总电阻

$$R = R_i + R_c = \frac{y}{A\chi} \left(\frac{1}{n_c + n_a} + \frac{1}{n_e} \right) = \frac{y}{A\chi n_e (n_c + n_a)} \quad (5-36)$$

根据法拉第定律得到

$$\frac{dy}{dt} = \frac{JI}{FA\rho} \quad (5-37)$$

式中， I 为电流； J 为氧化物的当量； ρ 为氧化物的密度； F 为法拉第常数。根据欧姆定律得到

$$I = \frac{E}{R_e + R_i} = EA\chi n_e (n_c + n_a) \cdot \frac{1}{y} \quad (5-38)$$

合并上列两式，得

$$\frac{dy}{dt} = \frac{EJ\chi n_e (n_c + n_a)}{\rho F} \cdot \frac{1}{y} \quad (5-39)$$

这便是氧化的抛物线规律，而氧化常数

$$K_2 = \frac{EJ\chi n_e (n_c + n_a)}{F\rho} \quad (5-40)$$

式中右边各项的数值均可用实验方法测定，因而可以计算 K_2 。表 5-6 列出一些计算结果与实验数据的比较，它们之间的符合是很好的，从而表明了这种理论的正确性。

表 5-6 膜的加厚速度常数 K ([5-9]p.160)

金 属	非 金 属	膜	温度℃	$K/[\text{mol} \cdot (\text{cm} \cdot \text{s})^{-1}]$	
				计算值	实验值
Cu	$\text{O}_2: p_{\text{O}_2} = 8.4 \times 10^3 \text{Pa} (8.3 \times 10^{-2} \text{atm})$	Cu_2O	1000	6.6×10^{-9}	6.2×10^{-9}
	$= 1.5 \times 10^3 \text{Pa} (1.5 \times 10^{-2} \text{atm})$	Cu_2O	1000	4.8×10^{-9}	4.5×10^{-9}
	$= 2.3 \times 10^{10} \text{Pa} (2.3 \times 10^{-3} \text{atm})$	Cu_2O	1000	3.4×10^{-9}	3.1×10^{-9}
	$= 3.0 \times 10 \text{Pa} (3.0 \times 10^{-4} \text{atm})$	Cu_2O	1000	2.1×10^{-9}	2.2×10^{-9}
	$\text{I}_2(\text{气体})$	CuI	195	3.8×10^{-10}	3.4×10^{-10}
Ag	$\text{Br}_2(\text{气体})$	AgBr	200	2.7×10^{-11}	3.8×10^{-11}
	$\text{S}(\text{液体})$	Ag_2S	220	$2 \sim 4 \times 10^{-6}$	1.6×10^{-6}

关于 Wagnel 的推导，可参考[5-3]p.111~112。

这种理论除了指出如图 5-5 所示的模型外，还作了如下几个重要假定。

(1) 忽略了氧化初期的作用以及氧与氧化膜、氧化膜与金属之间的其他作用。也就是说，电子与离子在氧化膜中的迁移是膜加厚的控制过程

(2) 氧化膜能够完整地覆盖在金属的表面，并没有由于膜的内应力或其他原因所导致的膜的开裂、剥落或膜内形成空泡等破坏现象。

(3) 电子与离子的迁移速度与电场的大小无关，也就是说，在膜的加厚过程中， n_e 、 n_a 及 n_c 没有发生变化。

很明显，当这些假定不成立时，式 (5-40) 便会有所改变。当这些假定成立时，根据式 (5-40) 可以得到以下几点推论。

(1) 生成氧化物的自由焓值 (ΔG°) 下降愈多, 则 E 值愈大, 从而 K_2 愈大。若金属对于氧没有亲和力, 即 $E=0$, 则氧化便不可能进行。

(2) 氧化膜的比电导 χ 愈大, 氧化速度常数 K_2 也会愈大。若氧化膜为完全绝缘体, 则氧化就不能再进行。

(3) 由于 $n_e + n_a + n_c = 1$, 当 $n_c = n_a + n_e$ 时, $n_e(n_a + n_e)$ 的值最大, 因而 K_2 也为最大值。

图 5-13 对比了气体腐蚀 (干腐蚀) 及水溶液腐蚀 (湿腐蚀) 的相似性。

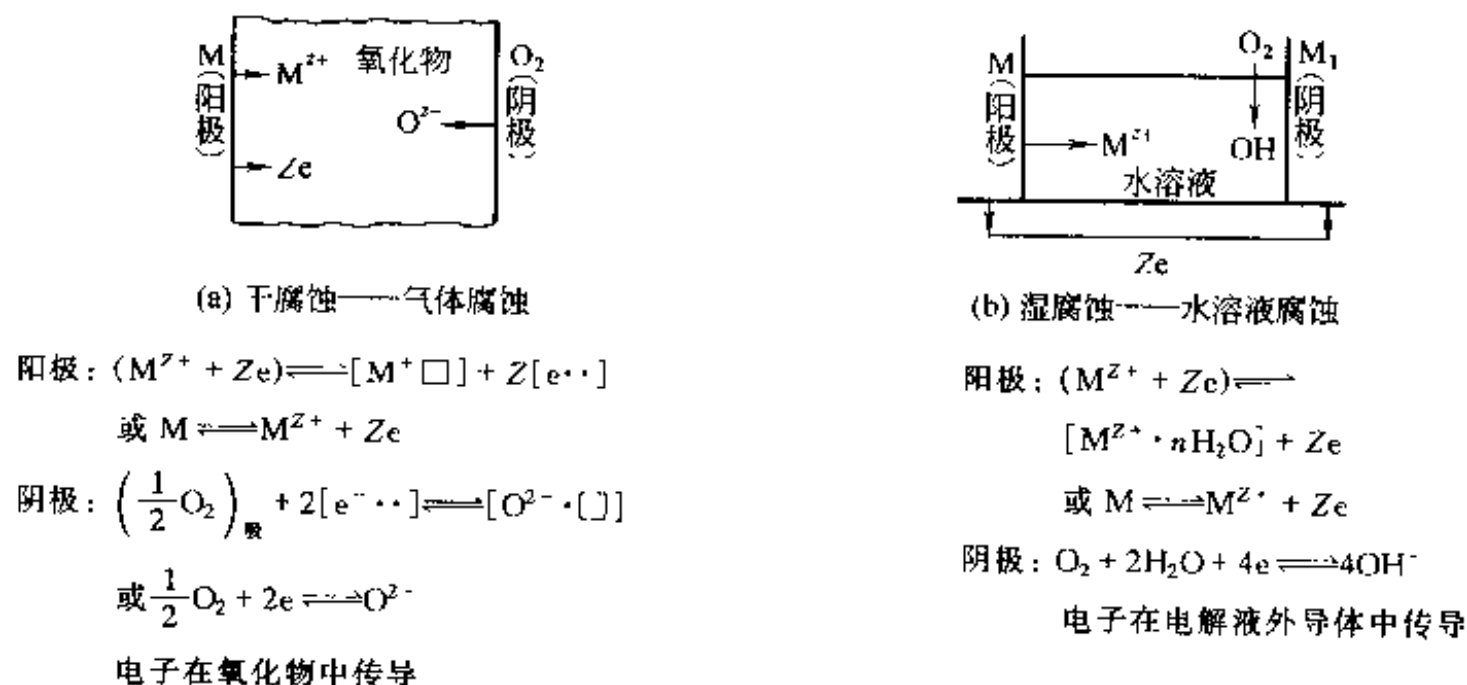
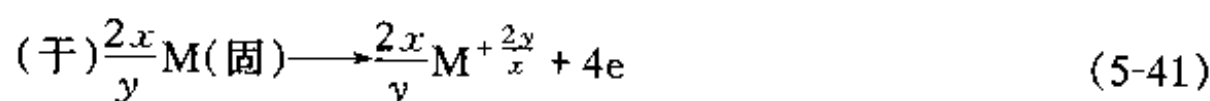
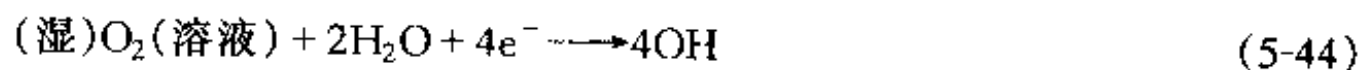


图 5-13 气体腐蚀和水溶液腐蚀过程的对比

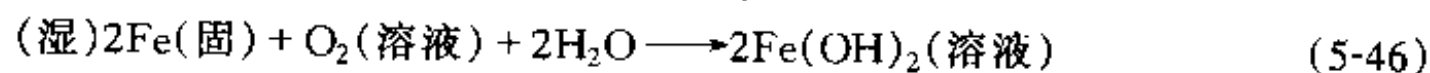
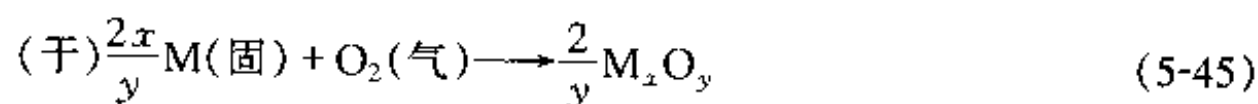
(1) 阳极过程



(2) 阴极过程



(3) 总反应



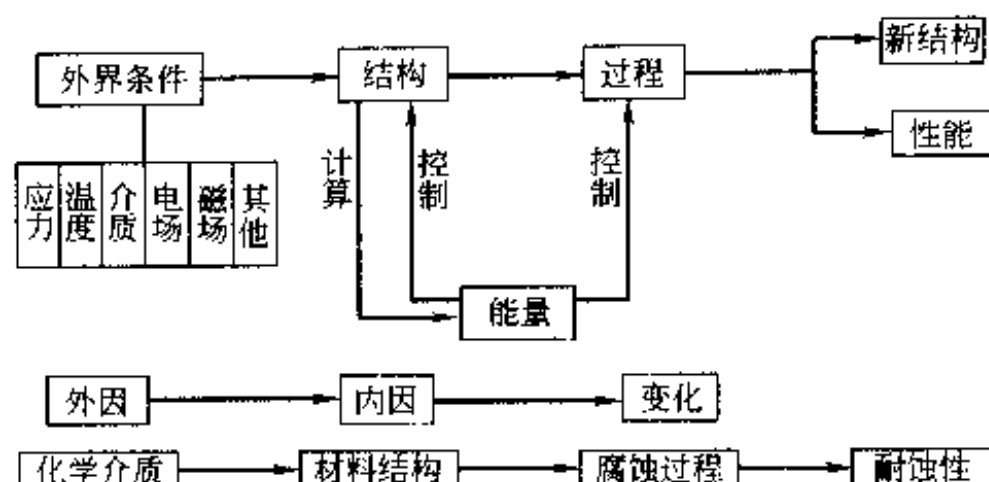
式 (5-45) 正是以前的式 (5-1), 依据这个反应的 ΔG° 及式 (5-47), 可以计算式 (5-40) 中的 E :

$$\Delta G^\circ = -jFE \quad (5-47)$$

(4) 电解质: 干——氧化膜; 湿——水溶液。

(5) 电子传导: 干——电子在氧化膜中传导; 湿——电子在电解液外导体中传导。

总之, 氧化物的稳定性 (ΔG°) 及氧化物的结构 (电子型缺陷) 决定氧化过程的进行以及抗氧化性能的好坏, 这正是材料科学中所提出的四个基本概念——性能、结构、过程、能量, 以及它们之间的关系。下面的关系示意图示例地说明了分析方法。



5.5 影响因素

氧化是一种变化,一般从内因(合金化)、外因(氧化环境)以及它们之间辩证关系去理解。

5.5.1 合金化

5.5.1.1 合金元素作用

为了便于比较合金元素的影响,引入参量 F :

$$F = \frac{\Delta m_{\text{合金}}}{\Delta m_{\text{金属}}} = \frac{\Delta x_{\text{合金}}}{\Delta x_{\text{金属}}} = \frac{\Delta V_{\text{合金}}}{\Delta V_{\text{金属}}} \approx \frac{t_{\text{金属}}}{t_{\text{合金}}} \quad (5-48)$$

式中, Δm 及 Δx 分别表示氧化时金属或合金的增重及膜的厚度; ΔV 为氧化时所消耗气体的体积; t 为计算的氧化金属或合金的寿命。图 5-14~图 5-17 示出各种合金的 F 值与合金含量的关系。

铝不仅可以有效地提高铁、镍及铜的抗氧化能力,还可以改进以这些金属为基的合金的抗氧化能力。例如,图 5-18 示出铝改进了 Fe-Cr 合金的抗氧化性,这是 Fe-Cr-Al 电热合金的一种主要性能要求; Nimonic100 (一种 Ni-Cr 合金) 由于含有 5% Al, 其铬量虽降至 11%, 仍可在较高的温度工作。

铍较铝更为有效地提高铜的抗氧化性能(图 5-16); 康铜 (55% Cu-45% Ni) 中加入少量的铍或硅, 可以使它的最高使用温度自 600℃ 提高到 800℃。镁能有效地改善铜的抗氧化性,也是由于镁的选择性氧化。虽然对于纯镁来说, MgO 的体积小于所用去镁的体积(表 5-3), 但对铜来说, 仍具有保护性。

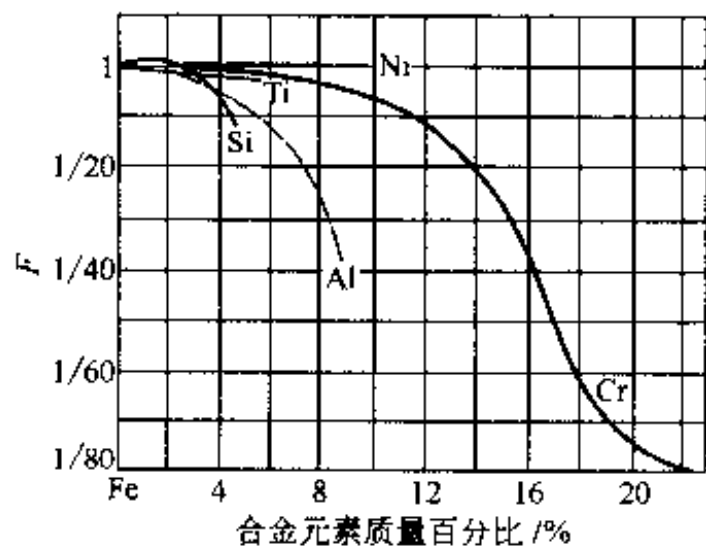


图 5-14 合金元素对铁的相对氧化速度的影响 (文献 [5-5], p. 190)

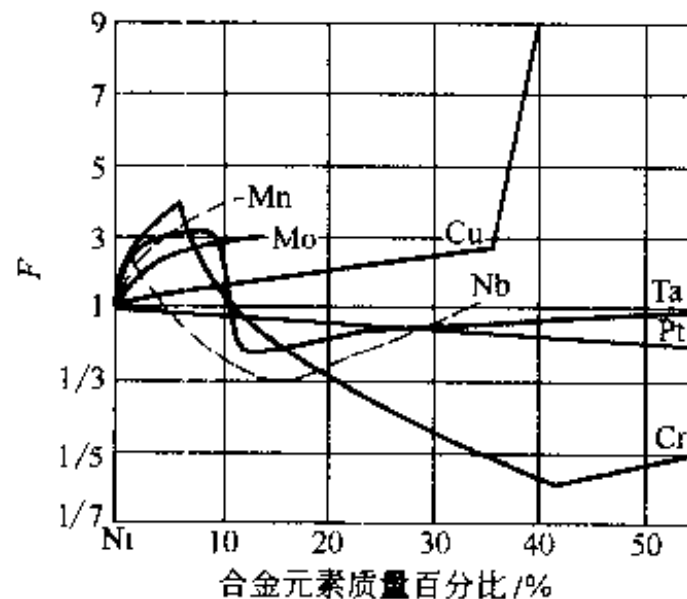


图 5-15 合金元素对镍的相对氧化速度的影响 (文献 [5-5], p. 197)

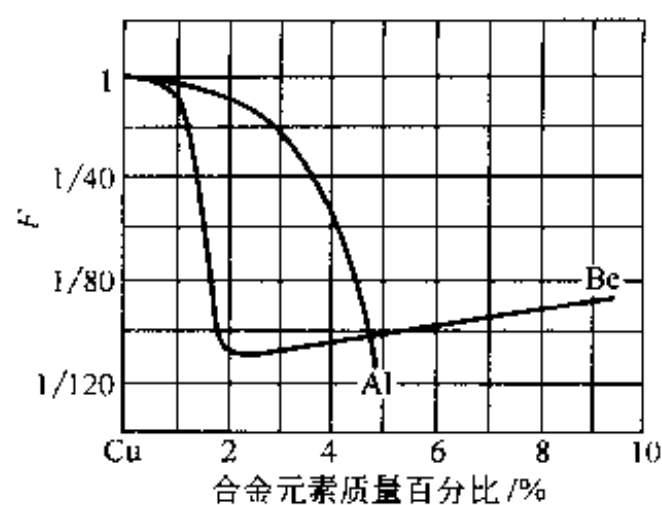


图 5-16 铍及铝对铜的相对氧化速度的影响 (文献 [5-5], p. 200)
(Be, 800℃ 及 830℃;
Al, 400℃, 800℃ 及 1000℃)

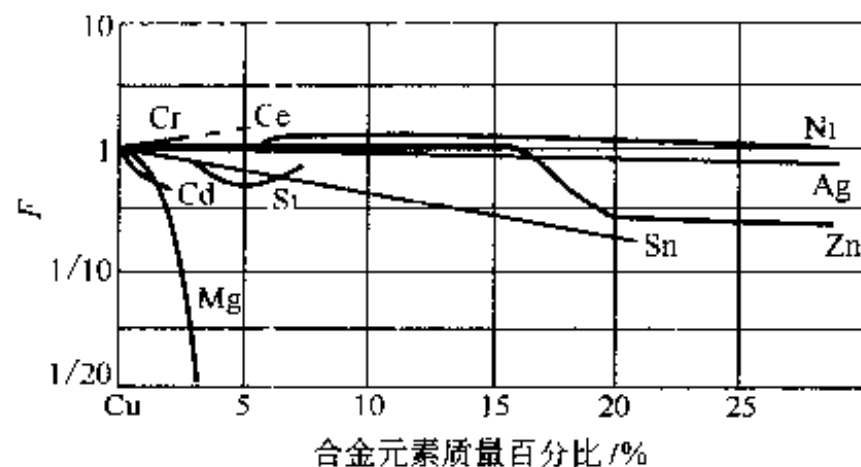


图 5-17 合金元素对铜的相对氧化速度的影响 (文献 [5-5], p. 197)
(Ni, 200℃, 400℃; Sn, 725℃, 800℃;
Zn, 700~800℃; Ag, 400℃, 750℃;
Cr, 400℃, 800℃; Sn, 200℃, 400℃, 800℃)

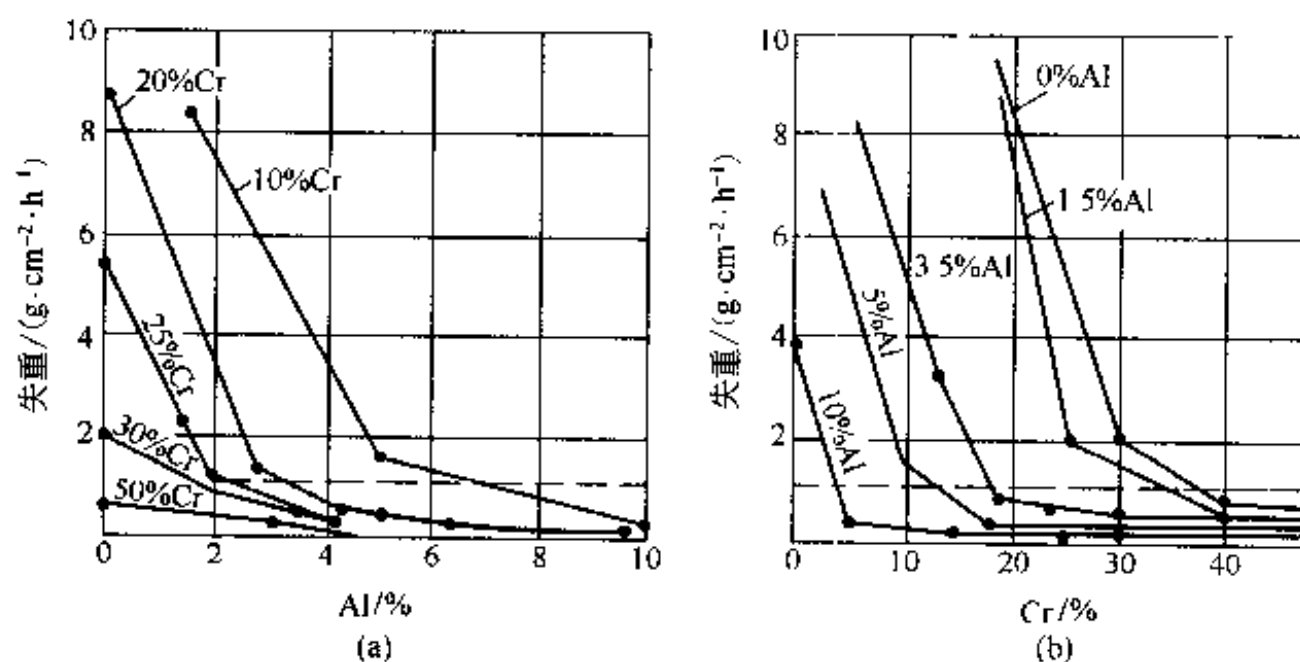


图 5-18 Fe-Cr-Al 合金在 1200℃ 的氧化率 (文献 [5-10], p. 302)
(试验时间为 240h)

合金元素改善合金的抗氧化性，从机理来看，有如下几种可能性。

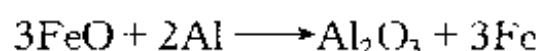
- (1) 合金元素在合金表面优先形成具有保护性能更好的氧化膜——选择性氧化。
- (2) 合金元素 (A) 与基体金属 (B) 都氧化，形成保护性能更好的复合氧化物：
 - ① AO 与 BO 的混合物；
 - ② AO 与 BO 形成固溶体；
 - ③ AO 与 BO 形成新的复合氧化物。
- (3) 内氧化。

在下面，分别讨论这五种情况。

5.5.1.2 选择性氧化

加入的合金元素必须具备如下几个条件，才能优先在合金表面形成保护性能更好的氧化膜。

(1) 合金元素氧化物的生成热或自由能变化必须比基体金属氧化物的生成热或自由能变化大，这样，合金元素才会易于氧化。在这种情况下，即使在开始时是生成混合氧化物，按照热力学平衡关系也会发生转变。例如，铁铝合金氧化时，即使在开始时形成 $\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ，在氧化膜中可能进行下列反应：



冶炼耐热钢时，常常加入铬、铝或硅，这是由于这些元素和铁与1克分子量氧生成氧化物的自由焓变化（ $-\Delta G$ ）存在如下差异（图5-1）：

氧化物	2FeO	$\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$	SiO_2
1000℃时的 $-\Delta G$ (kJ)	355.64	585.76	815.88	627.6

(2) 合金元素的氧化物必须具备高的熔点、升华点和低的分解压，并且不与其他氧化物混合而生成低熔共晶物。铝、铬和硅因为具备了这些性质，所以冶炼抗氧化合金时，常常加入这些金属。氧化硼（ B_2O_3 ）的熔点只有294℃，对抗氧化性是不利的；氧化钼易于挥发，无法形成氧化膜，没有保护作用。但是，图5-19示出硅钢在900℃的氧化速度小于700℃的氧化速度，这可能是高温时的硅酸盐具有更好的保持性能。

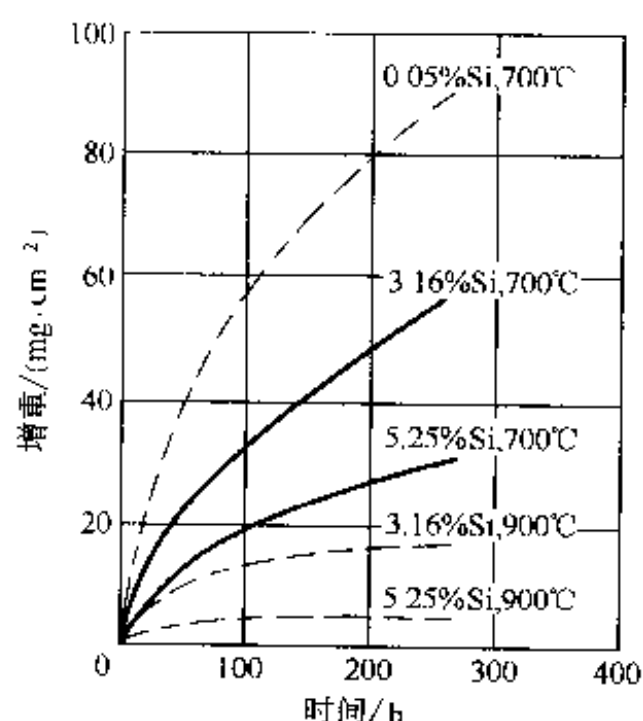


图 5-19 硅量对铁合金在炉气中氧化速度的影响

(3) 合金元素氧化物的体积必须大于所用去金属的体积，否则无法完全覆盖在合金的表面上（参见表5-3）。

(4) 合金元素氧化物的电阻必须很高，事实上，铝能够提高许多合金的抗氧化性，正是由于符合这个条件。

(5) 氧化物的晶体构造可以影响离子及电子的移动[方程式(5-40)中 $n_a + n_c$ 及 n_e]，因而可以使氧化速度发生变化。 ZnO 与 Cu_2O 的电阻相差不大，但由于前者晶体中含有过剩的 Zn^{2+} ，使其他离子在其中不易移动。 ZnO 在铜的表面有抑制氧化的作用，因此黄铜较纯铜更耐氧化。

(6) 合金元素的离子半径必须较基体金属的离子半径小。这样，合金元素在合金中易于扩散，因而在合金的表面容易生成合金元素的氧化物，并且由于合金元素的离子半径较小，会生成点阵常数较小的氧化物，增加

扩散阻力，使基体金属更难氧化。下列数据可以说明耐热钢中加入铝、铬、硅的原因（表5-4）：

金属离子	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Al^{3+}	Si^{4+}
离子半径/nm	0.075	0.065	0.050	0.041

加入铍能剧烈降低熔镁的氧化，也可以用离子半径的数据来解释： Mg^{2+} 为0.065nm，而 Be^{2+} 为0.031nm。

(7) 合金元素必须与基体金属形成固溶体。显然，只有在这种条件下，在整个合金的表面才能生成连续性的氧化膜。

许多实验数据证实了抗氧化合金元素在氧化膜中的富集作用，也就是说，这些元素较基体金属易于氧化，由于它们的氧化物具备上述特性，对合金起了保护作用。例如，含有25%Cr及5%Al的抗氧化不起皮钢，在1200℃氧化后，氧化膜含有98.72% Al_2O_3 ，0.68% Cr_2O_3 及0.8% Fe_2O_3 。

5.5.1.3 氧化物互不溶解

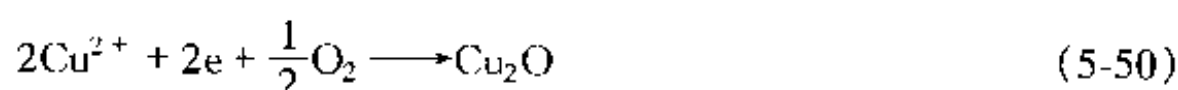
两种氧化物并存的氧化膜对于合金的防护性，取决于它们的分布以及在它们之中的扩散速度。这些差异可能说明不同研究工作者对同类合金所获得的不同结果。

以Cu-Ni合金为例，1000℃时 Cu_2O 及 NiO 的分解压分别为0.061Pa、 $4 \times 10^{-6}\text{Pa}$ （ $6 \times$

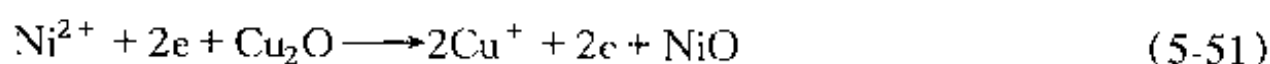
10^{-7}atm 及 $4 \times 10^{-11}\text{atm}$), 仅从热力学角度考虑, 当合金中镍含量超过 10% 时, 合金的氧化膜只含 NiO。实验工作^[5-11]指出, 含镍量为 10% ~ 90% 的 Ni-Cu 合金在 800°C 及 $p_{\text{O}_2} = 133.32\text{Pa}$ (1mmHg) 氧化时, 氧化膜的确是只含 NiO; 但是, 另一实验工作^[5-12]指出, NiCu 合金在空气中及 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 温度下氧化时, 如铜含量低于 20%, 合金的氧化速度与纯镍相同; 如铜含量更高时, 合金的氧化速度急增, 这可能是由于在氧化初期合金表面的局部区域形成了 Cu_2O 。这种 Cu_2O 一方面可以通过下式还原:



另一方面 Cu^+ 及 \ominus 也可以通过 Cu_2O 的晶格扩散至膜的外层。这种关系示意地描述在图 5-20 中。图中气相与氧化膜的界面反应为:



NiO 与 Cu_2O 的界面反应为:



Cu_2O 被还原是一种相界面的化学反应, 它的速度小于离子及电子的迁移过程。因此, 合金的氧化速度不只是受离子及电子在 NiO 中迁移作用的影响, 也与在 Cu_2O 中的迁移作用有关。面镍的氧化速度小于铜的氧化速度, 故只要氧化膜中存在 Cu_2O , Cu-Ni 合金的氧化速度将会大于纯镍的氧化速度。这说明氧化初期的界面反应与随后的氧化速度有很密切的关系, 也指出热力学上所考虑的稳定性或分解压只是必要条件, 应该从结构学的基础上考虑动力学问题, 才能满足充分条件。

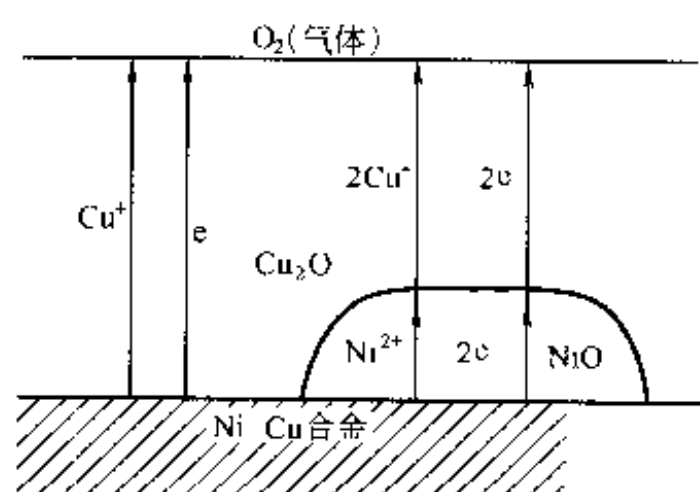


图 5-20 Ni-Cu 合金的氧化同时形成 NiO 及 Cu_2O (文献 [5-14], p.120)

从下面所要叙述的预氧化及时效处理的影响, 将会进一步看到氧化膜的成分对氧化速度的影响。

预氧化处理可以改变合金表面氧化膜的成分, 因而会改变合金的抗氧化性。例如实验数据指出^[5-13], 含 5% Al 的铜合金的氧化常数 [式 (5-16) 中 K_2] 约为纯铜的 $1/36$; 而根据式 (5-40), 如合金的氧化膜为 Al_2O_3 , 即使 $n_e = n_a + n_c$ (这种条件可使 K_2 为最大值), 所计算的 K_2 值也只有纯铜的 $1/80000$ 。理论计算值与实验值的差异是由于合金的氧化膜中不仅含有 Al_2O_3 , 还含有大量的 Cu_2O 。当这种 Cu-5% Al 合金预先在含有 13.3Pa 分压水汽的湿氢中于 800°C 先氧化 15min, 由于在这种弱氧化气氛中所形成的氧化膜只含 Al_2O_3 , 因而随后再进行氧化时, 所测定的 K_2 值只有纯铜的 $1/200000$ 。经过预氧化处理的样品表面, 外观上没有什么变化, 这是由于纯氧化铝薄膜为无色透明的缘故; 随后在 800°C 氧化 4h, 也无发黑现象。但是未经过预氧化处理的样品, 在相同的氧化试验后, 表面形成了黑色的紧附在合金表面的氧化膜。这种预氧化处理也叫做选择性氧化处理 (Selective Oxidation), 它不仅证实了理论模型的正确性, 也指出了保持金属光泽的途径。例如含有 7.5% Cu 的银合金, 如成分改为 6.5% Cu + 1% Al, 先在湿氢 (含 13.3Pa 分压水汽) 中于 500°C 氧化 10min, 在空气中于室温下可以几个月不发暗。此外, 纯银或不含铝的银合金经过阴极处理, 在表面沉积薄层 BeO, 也有类似的在大气中防止发暗的作用。

对于氧化膜进行时效处理, 由于改变了合金表面氧化膜的成分, 也可以改变氧化速度。

例如, 黄铜在氧气中于 800℃ 氧化 1h 的增重为 9.4mg; 连续氧化 4h 的增重为 17.2mg; 而氧化 1h 后, 在 800℃ 氮气下时效 3h, 再继续氧化 3h 的总增重为 9.8mg^[5-16]。因此, 时效使第 2h 至第 4h 的氧化增重由 7.8 (=17.2-9.4) 降低至 0.4 (=9.8-9.4) mg。这种降低可能是由于在时效过程中发生了置换反应:

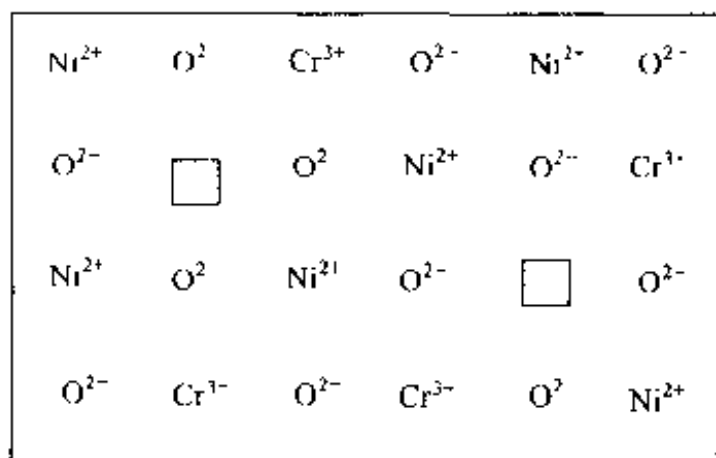


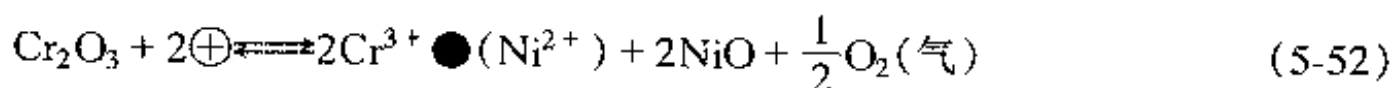
图 5-21 NiO-Cr₂O₃ 晶体中的缺陷
(文献 [5-15], p. 91)

膜中 Cu₂O 量的降低, 使合金的氧化速度也降低。这种推论也指出黄铜中锌含量只有超过某种含量, 氧化膜中的成分基本上为白色 ZnO 后, 才会降低合金的氧化速度 (图 5-17)。

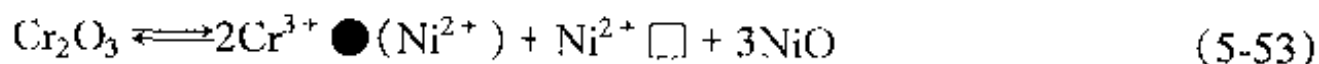
5.5.1.4 氧化物固溶体——哈菲原子价规律

氧化物溶质的加入, 将会影响氧化物溶剂的晶体缺陷, 因而会影响氧化速度。

在 p 型半导体的氧化膜 (例如 NiO) 中, 加入高价金属离子 (例如 Cr₂O₃ 的 Cr³⁺), 则将形成新的缺位, 因而应增加氧化速度。图 5-15 中镍基合金的氧化数据指出, 当合金元素含量较低时, 都增加了氧化速度, 这大多是由于这种机理。例如, 在 Ni-Cr 合金中的氧化膜中, 如以 2Cr³⁺ 置换 2Ni²⁺ (图 5-21), 为了保持氧化膜中的电荷的中和, 势必会产生新的缺位 (Ni²⁺ □), 因而增加氧化速度 (表 5-7), 其反应式为:



或



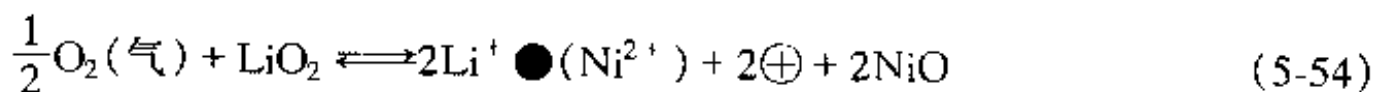
式中, Cr³⁺ • (Ni²⁺) 表示一个 Cr³⁺ 离子位于 Ni²⁺ 阵点中。

表 5-7 Ni-Cr 合金在 1000℃ 时的氧化速度

铬含量 (%)	氧化时间 t/s	质量变化 $\Delta m/A/\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	$K = \frac{1}{t} \left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2$
—	57600	4.1×10^{-3}	3.1×10^{-10}
0.3	57600	8.8×10^{-3}	14.0×10^{-10}
1.0	57600	12.3×10^{-3}	26.0×10^{-10}
3.0	57600	13.4×10^{-3}	31.0×10^{-10}
10.0	57600	2.9×10^{-3}	1.5×10^{-10}

注: 参阅文献 [5-15], p. 92。

在相反的情况下, 如在 NiO 晶格中有单价的离子 (例如 Li⁺、Ag⁺ 等) 置换 Ni²⁺ 而形成固溶体, 则电子孔洞 ⊕ 的浓度将会增加, 其反应式为:



式中, Li⁺ • (Ni²⁺) 表示一个 Li⁺ 离子位于 Ni²⁺ 阵点中。在平衡条件下, ⊕ 与 Ni²⁺ □ 具有如下关系:



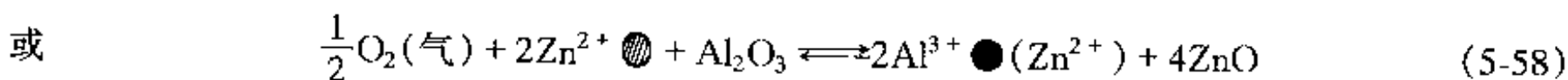
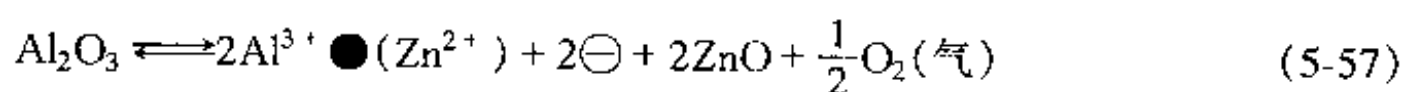
在恒压下, 应用质量作用定律得到:

$$c_{\text{Ni}^{2+}\square} \cdot c_{\oplus}^2 = \text{常数} \quad (5-56)$$

式中, $c_{\text{Ni}^{2+}\square}$ 及 c_{\oplus} 分别表示缺位及电子孔洞浓度。既然 Li^+ 置换 Ni^{2+} 会增加 c_{\oplus} , 根据 (5-56) 式, 缺位浓度便会随着降低 (图 5-22), 因此氧化速度也应该降低。实验结果证实了这种推论 ([5-15] p. 91)。

银降低镍基合金的氧化速度远小于锂的效应, 这可能是由于 Ag_2O 在 NiO 中的固溶度较小的缘故。至于铜对镍基合金氧化速度的影响已在前面讨论过 (参见图 5-17)。

在 n 型半导体的氧化膜 (例如 ZnO) 中, 加入高价金属离子 (例如 Al_2O_3 的 Al^{3+}), 将会增加自由电子 (\ominus) 及降低在间隙位置的锌离子 ($\text{Zn}^{2+} \bullet$) 的浓度 (图 5-23), 其反应式为:



式中, $\text{Al}^{3+} \bullet (\text{Zn}^{2+})$ 表示一个 Al^{3+} 离子位于 Zn^{2+} 阵点中。由于 $\text{Zn}^{2+} \bullet$ 的浓度决定扩散速度及氧化速度, 因而 ZnO 中溶有 Al_2O_3 , 将会降低锌的氧化速度。

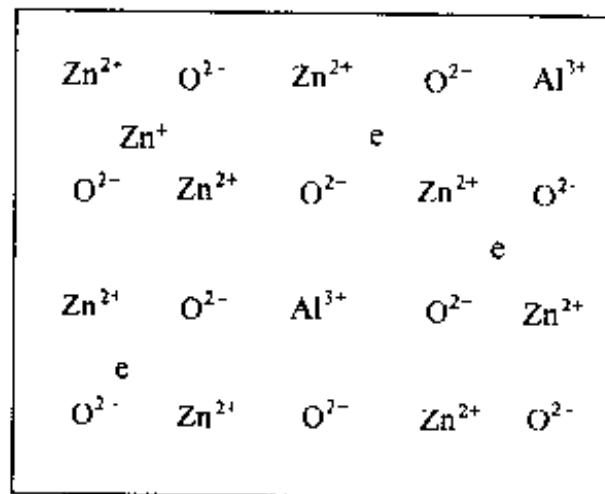


图 5-23 $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中的缺陷

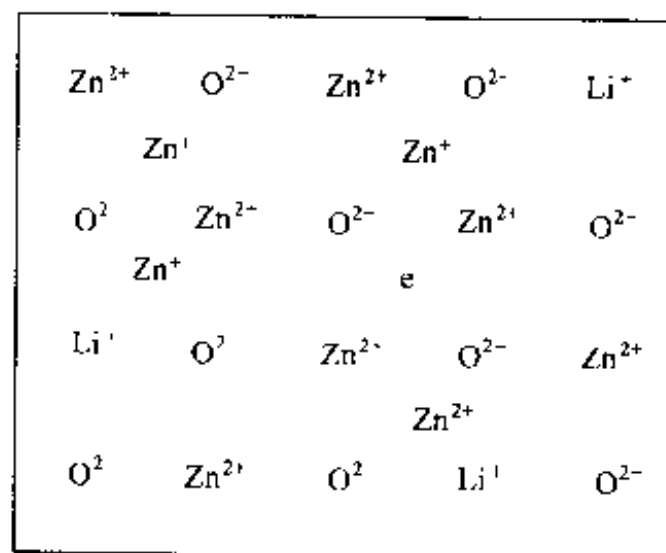
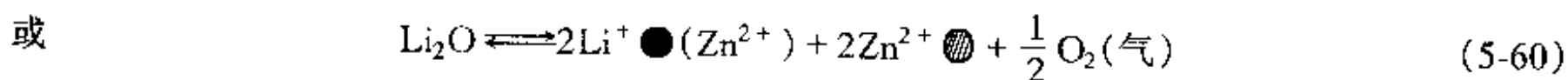
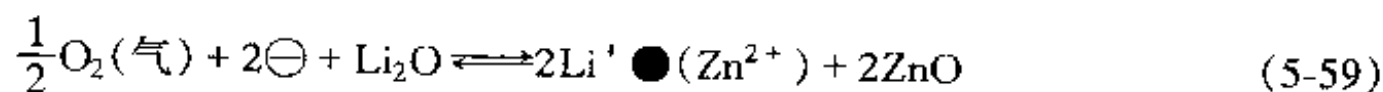


图 5-24 $\text{ZnO-Li}_2\text{O}$ 晶体中的缺陷

根据同样的推理, 在 ZnO 中如溶有 Li_2O , 将会降低 \ominus 的浓度和增加 $\text{Zn}^{2+} \bullet$ 的浓度 (图 5-24), 因而会增加锌的氧化速度。这种溶解过程可用下式表示:



式中, $\text{Li}^+ \bullet (\text{Zn}^{2+})$ 表示一个 Li^+ 离子位于 Zn^{2+} 阵点中。

实验结果 (表 5-8) 证实了上述的合金元素对锌的氧化速度的影响: 三价的合金元素铝降低了氧化速度; 单价合金元素锂增加了氧化速度; 少量的铈 (原子 0.1%) 可能是以 Ti^+ 方式存在于氧化膜中, 而较多量的铈 (原子 $\geq 0.5\%$) 可能是以 Ti^{3+} 方式存在于氧化膜中, 因而分别增加及降低锌的氧化速度。

表 5-8 合金元素对于锌合金氧化速度的影响
(390℃ 及 $p_{O_2} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)

合金元素含量 原子 (%)	氧化速度常数/ $\text{g}^2 \cdot (\text{cm}^4 \cdot \text{h})^{-1}$		合金元素含量 原子 (%)	氧化速度常数/ $\text{g}^2 \cdot (\text{cm}^4 \cdot \text{h})^{-1}$	
	观测值	计算值		观测值	计算值
纯锌	0.8×10^{-9}	—	0.1Ti	2.0×10^{-9}	—
0.1Al	1.0×10^{-11}	4×10^{-11}	0.5Ti	2.0×10^{-10}	—
1.0Al	$< 1.0 \times 10^{-11}$	4×10^{-11}	1.0Ti	1.3×10^{-10}	—
0.4Li	2.0×10^{-7}	1×10^{-7}			

注：参阅文献 [5-15], p. 87.

综上所述，在 B (基体金属) - A (合金元素) 二元合金中，若 A 的氧化物能溶于 B 的氧化物：

(1) 当 B 的氧化物 (例如 NiO) 为 p 型半导体，若 A 的原子价 (例如 Cr^{3+}) 高于 B (例如 Ni^{2+})，则降低抗氧化性能，反之，当 A 的原子价 (例如 Li^+) 低于 B (例如 Ni^{2+})，则提高抗氧化性能；

(2) 当 B 的氧化物 (例如 ZnO) 为 n 型半导体，若 A 的原子价 (例如 Al^{3+}) 高于 B (例如 Zn^{2+})，则提高抗氧化性能，反之，当 A 的原子价 (例如 Li^+) 低于 B (例如 Zn^{2+})，则降低抗氧化性能。

上述规则叫作哈菲 (Hauffe) 原子价规律。

5.5.1.5 复合氧化物

表 5-9 尖晶石型晶体的点阵常数

化学式	点阵常数/nm
$\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.857
$\text{TiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.850
$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.844
$\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.837
$\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.834
$\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	0.840
$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.838
$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	0.835
$\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.810
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.832
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.790
$\gamma\text{-Cr}_2\text{O}_3$	0.774

两种氧化物可以化合而形成单一的化合物，当酸性氧化物与碱性氧化物化合时，可以形成一系列的盐类，例如硅酸盐、铝酸盐等，这些盐类的性质和结构显然会影响合金的氧化速度。在抗氧化合金中，常常提到尖晶石 (Spinel) 结构，这是一种立方晶系结构，其成分为 $\text{MO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ 。两价的金属可以是 Fe、Mn、Mg、Zn 等，三价的金属可以是 Al、Cr、Fe 等。以铁基合金为例， $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (即 Fe_3O_4) 的结构较 FeO 致密，不仅缺位较少，且点阵常数也较小，因而离子不易通过，具有较好的抗氧化性能。复杂的尖晶石结构，例如 $\text{FeO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ 或 $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的防护性能更好；这在 M 的离子半径小于铁的离子半径时才能适用，因为这时可以形成点阵常数较小的尖晶石结构。

从表 5-4 离子半径的数据，可以理解表 5-9 中各种尖晶石点阵常数的差异，从而也可解释何以铬及铝可以改进铁的抗氧化性能。在高铬钢表面上，确实观察到 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ，而在外层则形成 $\alpha(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ 。在 Fe-Cr-Al 电热合金的表面，氧化后生成防护性能更好的尖晶石间的固溶体： $a[\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3] + b[\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ 。

在前面讨论过，铬加入镍中可以增加镍的氧化速度；但是加入较多的铬，又可改进镍的抗氧化性 (图 5-15 及表 5-10)，这种氧化速度的转折现象，曾被解释为在高铬合金中形成了 $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 尖晶石。但是，结构分析结果 (图 5-25) 指出：氧化膜中 Cr_2O_3 的增加及 $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的减少与合金的氧化速度降低有关，因此并不是 $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 而是 Cr_2O_3 能提高镍基合金的抗氧化性。

表 5-10 镍铬合金的氧化数据^[5-17]
(1096℃, $p_{O_2} = 0.1\text{MPa}$)

铬 量		抛物线氧化常数 K [$\text{g}^2/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \times 10^{10}$]	$\frac{K_{\text{合金}}}{K_{\text{Ni}}}$	铬 量		抛物线氧化常数 K [$\text{g}^2/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \times 10^{10}$]	$\frac{K_{\text{合金}}}{K_{\text{Ni}}}$
重量/%	原子/%			重量/%	原子/%		
0.00	0.00	5.48	1.00	7.64	8.55	67.8	12.4
0.32	0.36	23.6	4.30	8.71	9.70	30.8	5.63
0.92	1.04	29.7	5.42	11.10	12.20	3.97	0.69
2.00	2.25	39.6	7.22	14.70	16.50	0.35	0.064
3.45	3.88	46.8	8.55	20.00	22.20	0.07	0.013
5.67	6.37	58.5	10.7				

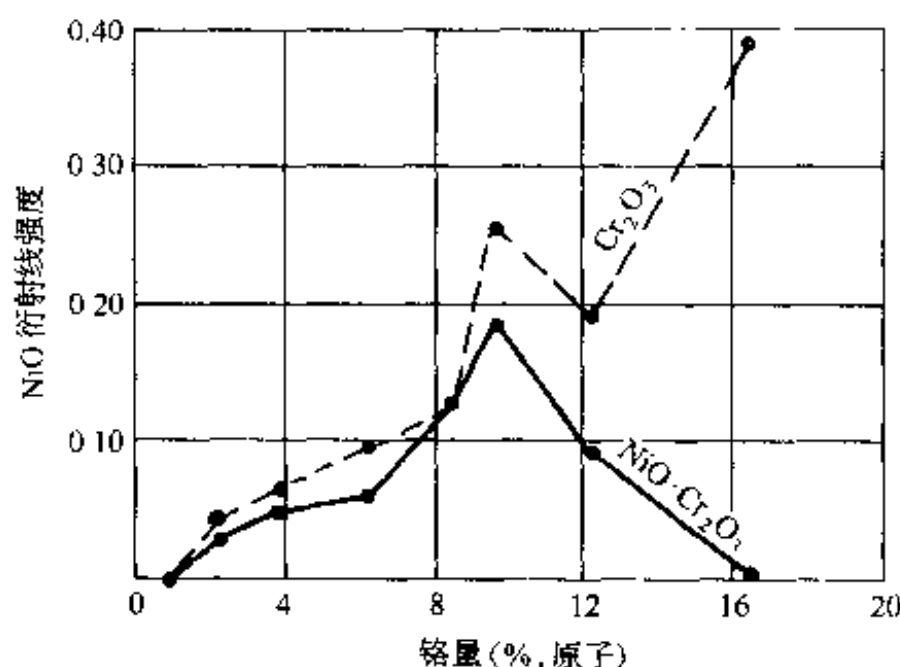


图 5-25 铬量对镍基合金氧化膜 (1096℃)
结构的影响^[5-17]

[衍射面: NiO (111), Cr_2O_3 (211), $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (220)]

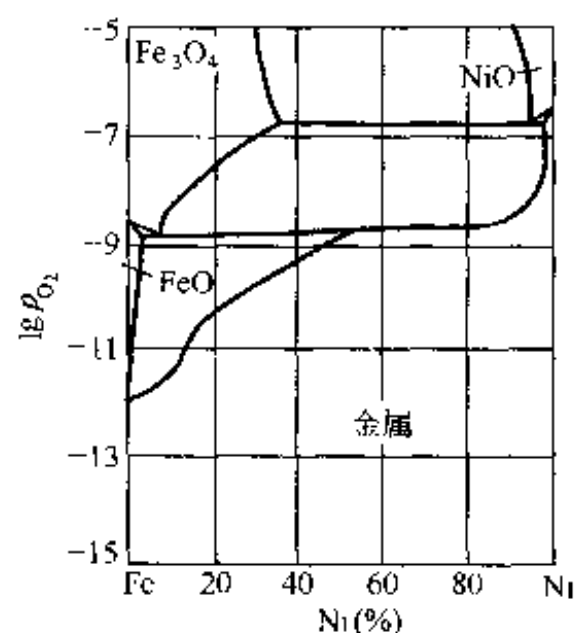


图 5-26 Fe-Ni 合金在 1200℃ 的
氧化图 (p_{O_2} 为氧的分压)

上面分别讨论了二元合金氧化膜的三种可能结构及其对氧化速度的影响。从热力学考虑,可以绘制各种氧化图。例如以二元合金的成分为横坐标,氧的分压为纵坐标(图 5-26);或者作二元合金的成分及氧的等边三角形(类似三元合金相图),在图中标出这些氧化物及复合氧化物的区域^[5-18,5-19],从氧化图中可以寻求在给定条件下热力学稳定的相及其结构。显然,这种热力学平衡的氧化图在讨论二元合金的氧化时是有参考价值的。但是也应该强调,氧化进行是一种动力学过程,因而就有必要在结构学的基础上,参考热力学可能性,去分析氧化速度问题。

5.5.1.6 内氧化

当氧溶于合金中时,它可优先氧化合金中活泼组元,在合金中生成弥散的颗粒状氧化物,这种现象叫做内氧化。

在本章第三节曾提到,少量 Ce、Ca 及 Th 等能非常显著地提高 Ni-Cr、Fe-Cr-Al 电阻丝的抗氧化性能(例如图 5-12),是由于这些活泼元素内氧化,改善了氧化膜与基体金属之间的粘结性。

内氧化在贵金属的合金中是一个相当普遍的现象^[5-20]。例如含有少量铜的银合金,由于 Ag_2O 在 800℃ 的分解压很大,因而在 800℃ 的空气中不会在合金表面形成氧化膜。但是,氧在银中有较大的溶解度,因而会扩散至合金内部,与合金中的铜化合形成氧化铜,这是一种内氧化现象。又例如含有少量活泼元素硅、锌、锡等的铜合金在高温氧化时,除了在表面形

成 Cu_2O 薄膜外, 氧也可以自合金与氧化膜界面向合金内部扩散, 在氧化膜下的合金内部氧化这些活泼的合金元素。与此同时, 由于有浓度梯度, 合金元素也自内部向界面扩散。

所谓“贵重”金属, 只具有相对的含义。除了上述的银和铜合金有内氧化外, 在铁基合金或镍基合金中含有钙、铈等活泼元素也可以有内氧化, 在膜下形成“皮下膜”(Subscale), 改进了抗氧化性。含高铝的镍合金, 也可以利用内氧化制备弥散相强化 (Al_2O_3 + 镍基固溶体) 的耐热合金。

5.5.2 气体环境

气体环境包括温度、压力和气体成分。在本章第二节, 我们讨论了温度对氧化速度的影响。由于物质扩散及电导率随着温度的升高而呈指数函数关系而增加 [式(5-33)], 氧化速度也有类似的关系 [式(5-24)]。对于 p 型及 n 型半导体氧化膜的电导率, 我们曾导出它分别正比于氧分压 $p_{\text{O}_2}^{1/8}$ [式(5-28)] 及 $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ 或 $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ [式(5-31)或式(5-32)]; 从图 5-1 所示的氧化物标准生成自由焓 (ΔG°), 可以计算金属氧化时所需的最低氧分压 [式(5-3)]。即使是在氧化气氛中, 氧气以外, 也会含有其他成分, 因而就会影响高温气体腐蚀速度。此外, 与前面所讨论的电化学腐蚀一样, 高温气体腐蚀破坏的形态也有局部化现象。这里将分别简略地讨论这些问题。

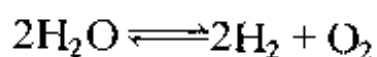
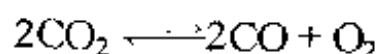
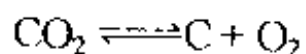
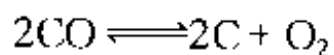
有些燃料中含有钒, 因而在金属表面上将会沉积含有 V_2O_5 的灰分。 V_2O_5 的熔点为 670°C , 与其他氧化物化合时, 熔点更低。当这种液相溶解氧化膜时, 将会加速气体腐蚀; 这可能是由于在液相中的扩散很快的缘故。在化工及动力工业中常常观察到这种钒蚀的破坏。例如在 760°C 油炉中所用的 25-12CrNi 吊挂, 使用多年并没有破坏现象; 当换用含钒的煤油后, 这种吊挂很快便受到严重的腐蚀。(文献 [5-14], p. 144)。

其他类似 V_2O_5 的低熔点的酸性氧化物, 例如 Bi_2O_3 、 PbO_2 、 MoO_3 等, 都会产生这种腐蚀破坏。近代高效率的汽油中常常加入含铅的化合物, 因而给内燃机的排气阀带来了含 PbO_2 的高温气体腐蚀问题。此外, 钢中含有过高的硼或钼也会导致这类腐蚀。例如, 含 30%Cr 的钢, 在 1200°C 空气中经 53h 的氧化甚微, 如加入 0.04%B, 氧化速度便显著增加; 又例如含 10%Al 的钢, 在 1000°C 空气中氧化的增重为 $0.0008\text{g}/\text{cm}^2$, 如加入 2%B, 在同样条件下氧化的增重为 $0.038\text{g}/\text{cm}^2$; 硼的作用可能是由于形成了低熔点的硼酸盐。含高钼的铁基或镍基高温合金也有加速氧化形成“灾难性”的氧化 (Catastrophic Oxidation) 现象。由于钼是高温合金中用量较大的合金元素, 对于这种加速氧化的现象, 除了用液相的形成来解释外, 文献上还存在如下一些看法^[5-5]。

(1) MoO_3 及 V_2O_5 不仅熔点低, 并且挥发性大, 含大量这些元素的合金只在静态空气中产生“灾难性”的氧化。因此, 可能是这些氧化物自膜内挥发, 破坏了膜的连续性。

(2) p 型半导体的 FeO 或 NiO 与含有高价离子的 MoO_3 或 V_2O_5 蒸汽接触时, 可能增加氧化膜中缺位, 因而会加速扩散。

其他含氧的气体如 H_2O 、 CO_2 、CO 等是否能与金属及合金起化学变化, 取决于这些气体中氧的分压以及反应产物 (氧化物、氢氧化物等) 的分解压和碳化物的稳定性:



而反应速度则与以上各节所讨论的动力学因素有关。例如,在 $650 \sim 1050^{\circ}\text{C}$ 范围内,镍在蒸汽中的氧化速度只有在空气中氧化速度的一半,而锆在蒸汽中的氧化速度则为在氧气中氧化速度的两倍。这种差异可以用蒸汽中氧的分压较低来解释: NiO 为 p 型半导体,根据式 (5-28),膜的电导率及金属的氧化速度随着氧的分压的降低而降低;而 ZrO_2 为 n 型半导体,根据式 (5-31) 或式 (5-32),膜的电导率及金属的氧化速度则随氧的分压的降低而升高。

如空气中含有水蒸气,镁的氧化速度较慢;这是由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分子体积大于 MgO ,对于镁有较好的保护性能。铜在湿空气中的氧化速度,也稍低于在干空气中的氧化速度,这也可能是由于 Cu_2O 是 p 型半导体。

铁在 CO 及其他渗碳性气氛中可能发生渗碳作用。在奥氏体不锈钢中加入约 2% Si,例如 Cr18Ni9Si2 、 Cr20Ni14Si2 、 Cr25Ni20Si2 ,不仅具有较好的抗氧化能力,也有较优越的抗碳化的能力,因而被广泛用来制造渗碳设备的零件。

在含硫的还原性气氛中,镍基合金容易受蚀。这可能是由于在合金的表面形成疏松的 Ni_3S_2 ,而 Ni_3S_2 与 Ni 的共晶温度只有 643°C ;在这个温度以上,将会引起沿晶间的迅速腐蚀。在含硫的氧化性气氛中,例如含有 SO_2 的空气,由于形成具有保护性的氧化膜,则很少发生这种晶间迅速腐蚀的现象。图 5-2 曾示出氧分压及硫分压对镍腐蚀产物的影响。

高铬的镍基合金在含 H_2S 的气氛中,由于铬与硫的亲合力较大,可以先形成 Cr_2S_3 (熔点为 1550°C),推迟了低熔点 Ni_3S_2 -Ni 共晶物的形成。但是,这种保护作用是有限的;因为形成硫化铬后,它也将随着被氧化。因此,在合金表面将形成三层膜:最外层为 Cr_2O_3 、 NiO 及尖晶石;最内层为嵌入镍或镍铬合金的 Cr_2S_3 ;而中层则为分布在镍中的 Cr_2O_3 。如硫继续到达膜的表面;中层的镍将会硫化而形成低熔点共晶物。

化学工业中常常遇到氢气的腐蚀问题。对于合金钢来说,氢气可以分解钢中的碳化物,因而产生脱碳现象,使钢的强度降低。一般加入形成稳定碳化物的元素(例如铬),可以阻止这种破坏。

最后要强调的是气体腐蚀的选择性问题。同前面所讨论的电解液的腐蚀一样,气体腐蚀也有成分的及部位的选择性腐蚀。在前面几节,正是利用合金的成分选择性氧化现象,讨论了耐氧化合金原理。常见的部位选择性气体腐蚀现象有如下几种。

(1) 晶间腐蚀。由于沿晶界的扩散较易进行,因而有晶间氧化、脱碳、渗碳等腐蚀现象,这将会严重影响金属材料的力学性能。

(2) 斑点腐蚀。气体中某些具有腐蚀性的灰尘常常导致这种破坏。

(3) 局部过热。温度的升高可以使氧化速度呈指数关系上升,因此局部过热会使不同部位的腐蚀量不同。例如过热蒸汽管由于管外温度分布的不均匀,即使是在同一截面上,腐蚀后的壁厚也有很大的差异(文献 [5-14], p. 149)。

在应力作用下的高温氧化,由于膜的变形、破坏及修补,也有如第四章第一节所讨论的广义应力腐蚀问题。

参 考 文 献

- [5-1] Per Kofstad. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science, London. 1988
- [5-2] Oxidation of Metals. Special Issue, Oxidation. 44 (1995), 1/2
- [5-3] 朱日彰,何业东等. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料. 上海科技出版社, 1995
- [5-4] 中国腐蚀与防护学会. 金属腐蚀手册. 1987

- [5-5] O. Kubauchewski and B. E. Hopkins. Oxidation of Metals and Alloys. Butterworths, London, 2nd. Ed., 1965
- [5-6] ASM. Metals for Supersonic Aircraft and Missiles. 1958
- [5-7] C. Wagner. Z. Phys. Chem. 1933 (B) 21: 25
- [5-8] T. P. Hoar and E. Price, Trans. Faraday Soc. 1938, 24: 867
- [5-9] C. Wagner. Atomic Movements. ASM. 1951: 153
- [5-10] S. L. Case. and Van Harn. Aluminum in Iron and Steels. John Wiley, 1953
- [5-11] J. W. Hickman and A. Gulbransen. Trans. AIME. 1949 ,180:534
- [5-12] N. B. Pilling and R. E. Bedworth. Ind. Eng. Chem. 1925 ,17:372
- [5-13] L. E. Price and G. J. Thomas. JIM 1949 ,76:247
- [5-14] ASM. High Temperature Properties of Metals. 1951
- [5-15] K. Hauffe. Prog. in Metal Physics. 1953 ,4:71 --104
- [5-16] J. S. Dunn. JIM. 1931,46:25
- [5-17] G. E. Zima, Trans. ASM. 1957,49:924
- [5-18] E. H. Buchnall. Metal Progress. 1957, 72, No. 9: 110
- [5-19] K. Sachs. JISI. 1957, 185, No. 3: 348
- [5-20] F. N. Rhimes. Corrosion and Protection 1947, 4, No. 2: 15

第 6 章 非金属材料腐蚀

“天下莫柔弱于水，而攻坚强者莫之能胜。”（高享，老子注释，河南人民出版社，1982 年，161 页）

“地质学的风化（Weathering），便是大自然的风雨对于岩石的长期腐蚀过程”。

（6-1）

6.1 引言

可以采用不同的标准来对材料分类。例如，依据材料的来源，将材料分为天然材料和人造材料两类。目前，大量使用的天然材料只有石料、木材、橡胶等，严格讲，只有石料是大自然无私地供应的，后二者仍需人类种植耕耘。

也可以按照“有无”、“是非”，对材料进行如图 6-1 所示的逻辑划分。还可以依据实用的重要性或习惯，“破类”划分，将图 6-1 中的小类提升与有机材料并列，并选用塑料作为有机材料的代表，因而有 3 类材料：① 金属材料；② 陶瓷材料；③ 塑料。

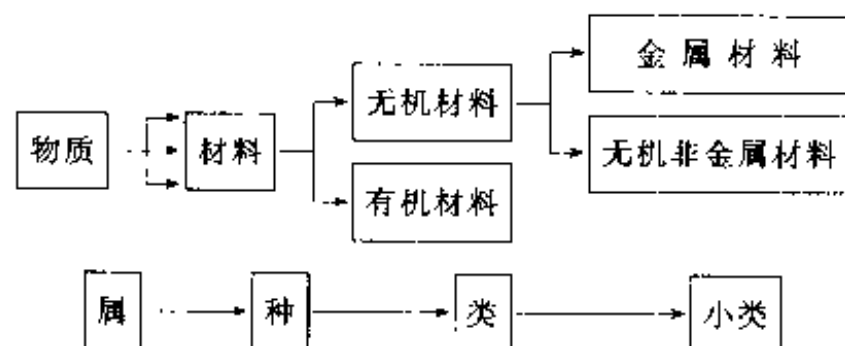


图 6-1 材料的分类

这种划分实质上是采用结合键标准，这三类材料的主要结合键分别是金属键、离子键及共价键。因此，非金属材料包括上列的陶瓷材料和塑料，或图 6-1 中的无机非金属材料及有机材料。

金属中，只有金主要是以游离态存在于大自然，人类珍视它的这种性能，所以价格高。但截至 1980 年，人类采金总量也只约为 10 万吨（文献〔6-2〕p. 615）。而其他金属由于腐蚀而回到化合态。

非金属材料是否也有腐蚀问题？天然材料中的木材由于化学及生物的作用而腐朽，天然材料中的石料，看来是稳定的，但是，大自然的风风雨雨，长期的对岩石的腐蚀，这种地质学的“风化”过程，给人类农业林业带来造福的土壤；而石灰岩的腐蚀及沉积，导致溶洞风景区的千奇万象。真是“滴水石穿”，又如老聃几千年前从哲理高度所总结的那样（文献〔6-1〕第 78 章，161 页）：

“天下莫柔弱于水，而攻坚强者莫之能胜。”

（6-2）

当我们采用玻璃器皿进行精细化学实验时，是否考虑过玻璃的腐蚀？我们观察到钢筋混凝土中钢筋上锈蚀斑斑，是否考虑过混凝土本身的腐蚀？塑料是有机的分子材料，高分子长链中原子间由于共价键而结合较强，但这些长链的线型大分子交联而成立体结构时，交联方式也会影响这类材料的化学稳定性。

在下面，将示例地依次介绍三类非金属材料——塑料、玻璃及混凝土的腐蚀问题。

6.2 塑料^[6-3~6-6]

6.2.1 概述

塑料是一类高分子材料。高分子材料有天然的和人工合成的两大类：前者有纤维素、淀粉、蛋白质、石棉、云母等；后者又可分为热固性塑料、热塑性塑料和弹性体三类。热固性塑料具有网状的立体结构，经过一次受热软化（或熔化）及冷却凝固成型后，随后加热不再软化，强热可使其分解破坏，不能反复塑制。热塑性塑料一般具有链状的线型立体结构，受热软化，可反复塑制。弹性体是具有高弹性（弹性应变可达500%）的橡胶。在热塑性塑料中，又分为普通塑料及工程塑料两类：前者仅能作为非结构材料使用；后者有较好的性能，可作为结构材料使用。

表6-1列出主要塑料的名称和化学式。值得指出，塑料命名时，聚合物是在单体前加一“聚”字，如聚乙烯等；缩聚物是在链节名前加一“聚”字，如聚己二酰己二胺等；对结构复杂或结构尚未确定的塑料，则在原料后面加上“树脂”，如酚醛树脂等。

表 6-1 主要塑料的名称和化学式^①

序号	中文名	英文名	简称	化学式
1	聚乙烯	Polycethylene	PE	$[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$
2	聚丙烯	Polypropylene	PP	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
3	聚氯乙烯	Polyvinyl Chloride	PVC	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$
4	聚苯乙烯	Polystyrene	PS	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
5	聚酰胺(尼龙)	Polyamide(Nylon)	PA	$[-\text{NH}(\text{CH}_2)_m-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_{n-2}-\text{CO}]_x$
6	聚碳酸酯	Polycarbonate	PC	$\left[\begin{array}{c} \text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$
7	聚甲醛	Polyoxymethylene	POM	$[-\text{CH}_2-\text{O}]_n$
8	聚苯醚	Polyphenylene Oxide	PPO	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
9	聚苯二甲酸乙二醇酯	Poly(ethyleneterephthalate)	PET	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C}-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C} \end{array} \right]_n$
10	聚对苯二甲酸丁二醇酯	Poly(1,4-butylene terephthalate)	PBT	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C}-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C} \end{array} \right]_n$
11	聚四氟乙烯	Polytetrafluoroethylene	PTFE	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2]_n$
12	环氧树脂	Epoxy	EP	含有 $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \end{array} \right]$

续表

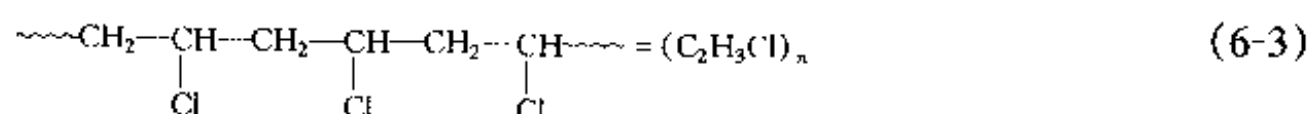
序号	中文名	英文名	简称	化学式
13	脲醛树脂	Urea-formaldehyde	UF	尿素和甲醛缩聚而成
14	酚醛树脂	Phenolic	PF	酚类和醛类缩聚而成
15	醇酸树脂	Alkyd	—	多元酸和二元酸缩聚而成

① 1~4 为普通塑料；5~11 为工程塑料；12~15 为热固性塑料；其余为热塑性塑料。

在下面，先讨论各级结构；在这个基础上，分析腐蚀及耐蚀性能。

6.2.2 结构

塑料是由具有共价键的分子聚合而成，这种分子是塑料的结构单元（或叫做单体，mer），这种单体重复连接而形成聚合物（或叫做高分子化合物，Polymer）。例如，聚氯乙烯这种塑料，是一种聚合物，由氯乙烯 C_2H_3Cl 这个单体聚合而成：



式中， n 叫做聚合度。高分子化合物的分子量 M 在 10^4 以上的叫高聚体，当 $10^2 < M < 10^4$ 时，叫低聚体。单体的种类及其排列方式，叫做一级结构；由高分子链中的氢键等形成的立体结构叫做二级结构；在蛋白质链中，由氨基酸残基的侧基间的相互作用，形成特定折叠形态的三级结构；二级以上的结构统称为高级结构。在下面，将讨论共价键、一级结构及高级结构。

6.2.2.1 共价键

惰性气体壳是稳定的电子结构；原子接近时，通过共有电子对而形成共价键的方式，获得 $(ns + np)$ 全填满的稳定结构。

形成共价键时，一般要形 sp 的杂化轨道，从而可降低系统的内能，增加结合能。

结合键有如下几个重要性质（文献 [6-7]，p.35~39）。

(1) 键长，是指组成键的两个原子核之间的距离，它随杂化状态而有所变化（表 6-2）。产生这种变化的原因是由于从 sp^3 到 sp ，杂化轨道中的 s 成分从 25% 增加到 50%， s 轨道离原子核较 p 轨道为近，故键长减短。

表 6-2 不同杂化状态的碳原子间的键长 (nm)

sp^3-sp^3 $CH_3CH_2-CH_2CH_3$	0.154	sp^3-sp $CH_3-C\equiv C-CH_3$	0.146
sp^3-sp^2 $CH_3CH=CH-CH_3$	0.152	$CH_3CH_2-C\equiv N$	0.146
$CH_3CH_2-CH=O$	0.152	sp^2-sp $CH_2=CH-C\equiv CH$	0.145
sp^2-sp^2 $CH_2=CH-CH=CH_2$	0.148	$O=CH-C\equiv CH$	0.145
$CH_2=CH-CH=O$	0.146	$CH_2=CH-C\equiv CH$	0.143
$CH_3C(=O)-C(=O)-CH_3$	0.147	$sp-sp$ $HC\equiv C-C\equiv CH$	0.138
		$HC\equiv C-C\equiv N$	0.138

(2) 键能，即将组成共价键的原子分开所需的能量。从表 6-3 的数据可以看出，由于 $C-C$ 键能低于 $C-H$ 键能，因而乙烷 (CH_3-CH_3) 高温裂解时，优先断裂的是 $C-C$ 键。表 6-4 的数据还指出，某些键能也受分子中其他原子或原子团的影响。

表 6-3 常见共价键的键能 (kJ/mol)

键	键能	键	键能	键	键能	键	键能	键	键能
H—H	431.0	I—I	150.6	C—Br	280.3	H—F	584.8	C≡C	832.6
C—C	347.3	C—N	305.4	C—I	221.8	H—Cl	431.6	C=O	803.3
O—O	142.3	C—O	292.9	H—C	381/427	H—Br	364.0	C—O	292.9
Cl—Cl	238.5	C—F	485.3	H—N	389.1	H—I	297.1	C—N	305.4
Br—Br	188.3	C—Cl	338.9	H—O	460.2	C—C	610.9	N≡N	945.6

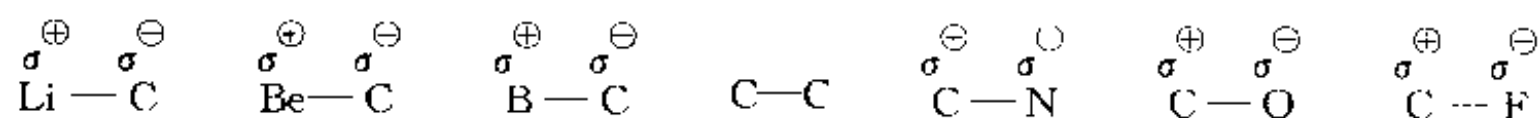
表 6-4 某些键的离解能 (kJ/mol)

键	键能	键	键能	键	键能
H ₃ C—H	435.1	CH ₂ =CHCH ₂ —H	355.6	CH ₃ CH ₂ —CH ₃	355.6
CH ₃ CH ₂ —H	410.0	C ₆ H ₅ CH ₂ —H	355.6	(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	347.3
CH ₂ =CH—H	435.1	CH ₃ —CH ₃	368.2	C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃	292.9

(3) 极性键，各个元素吸引电子的能力（电负性）不同，因而电子云的分布是不均匀的，电子云较为向电负性高的元素集中，形成极性键。一般用 \rightarrow 表示偶极矩，箭头指向电负性高的一端。例如：



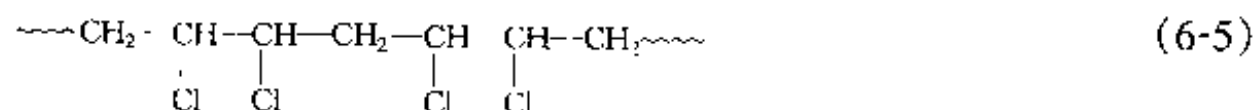
也可用部分正电荷 σ^+ 及部分负电荷 σ^- 表示：



氟是电负性最大的原子，H、F、Cl、Br 及 I 的电负性分别是 2.1、4.0、3.0、2.8 及 2.5，这可以用于说明表 6-3 中 H—F、H—Cl、H—Br 及 H—I 键能差异的原因。

6.2.2.2 一级结构

塑料这种有机高分子化合物的大分子（或单体）可分为两部分：碳氢化合物基，通常称做碳骨架；另一部分是官能团。例如，乙烯单体（ $\text{CHR}=\text{CH}_2$ ）中，R 是官能团，余下的是碳氢化合物基。表 6-5 列出一些常见的官能团的名称和结构；而烃基有直链烷烃和环烷烃。一般将带有取代基 R 的碳原子叫做头，不带 R 的碳原子叫做尾，因而就会出现两种构型（configuration）：头-尾连接（head to tail，或 H-T）和头-头连接（head to head，或 H-H）；式（6-4）是 H-T 连接，而下式 H-H 连接：



从能量考虑，H-T 连接是有利的，因而聚氯乙烯中，H-H 连接只约占 1.5%。又例如，二烯系单体，可以有下式所示的两种构型，即 1, 2 连接 [式（6-6）] 和 1, 4 连接 [式（6-7）]：

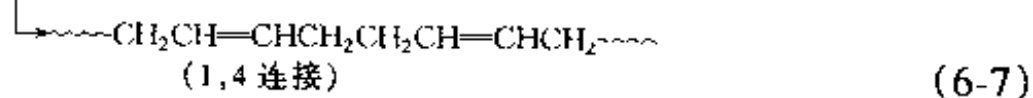
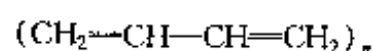
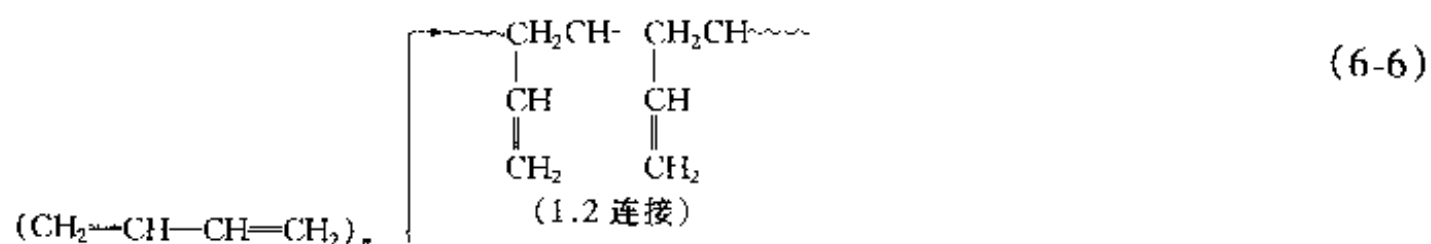


表 6-5 一些重要的官能团

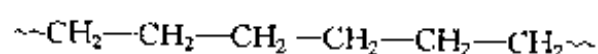
名 称	结 构	化合物类别	名 称	结 构	化合物类别
卤基(氟、氯、溴、碘)	$\text{—F}, \text{—Cl}, \text{—Br}, \text{—I}$	卤化物	酯基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array}$	酯
羟基	—OH	醇, 酚	巯基	—SH	硫醇
醛基, 甲酰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	醛	氰基	—CN	
羰基	$\begin{array}{c} \text{—C—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	酮, 醛	氨基	$\text{—NH}_2, \text{—NHR}, \text{—NR}_2$	胺
羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	羧酸	酰氨基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	酰胺

6.2.2.3 高级结构

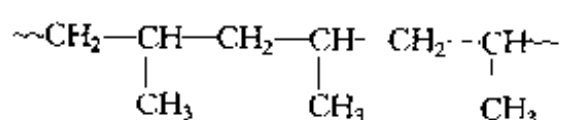
高分子化合物立体结构的规整性 (stereoregularity) 或规整度 (tacticity), 可用 R 的位置分为无规立构 (atactic 或 heterotactic) 及全同立构 (isotactic)。聚丙烯的分子结构为:



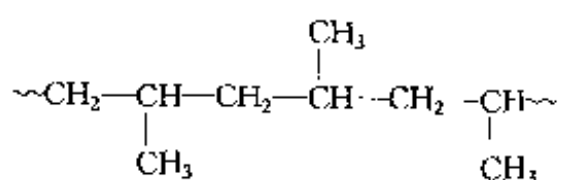
其中甲烷基 CH_3 类似子式 (6-3) 中氯基官能团。如图 6-2 所示: PE (polyethylene) 为聚乙烯结构; PPI (polypropylene) 为全同立构, CH_3 全位于一侧; PP II 为无规立构, CH_3 无规则地位于两侧; 若 CH_3 相接地位于两侧, 则叫做间同立构 (syndiotactic)。高分子的一些高级结构示于图 6-3。



(a)



(b)



(c)

图 6-2 聚乙烯分子结构 (a) 和聚丙烯全同立构 (b)、
无规立构 (c) 的关系

6.2.2.4 晶体结构

$$F = U - TS \quad (6-9)$$

式中, F , U 及 S 分别为系统的自由能、内能及熵。排列整齐的直链, 结合强, U 值低, 可以形成如图 6-4 (b) 所示的局部排列整齐的晶体结构, 但是, 温度高时, TS 的作用显著, 由于旋转所导致的弯曲结构 (图 6-4 (a)) 的 S 值高, 因而弯曲的盘绕状的结构较为稳定。

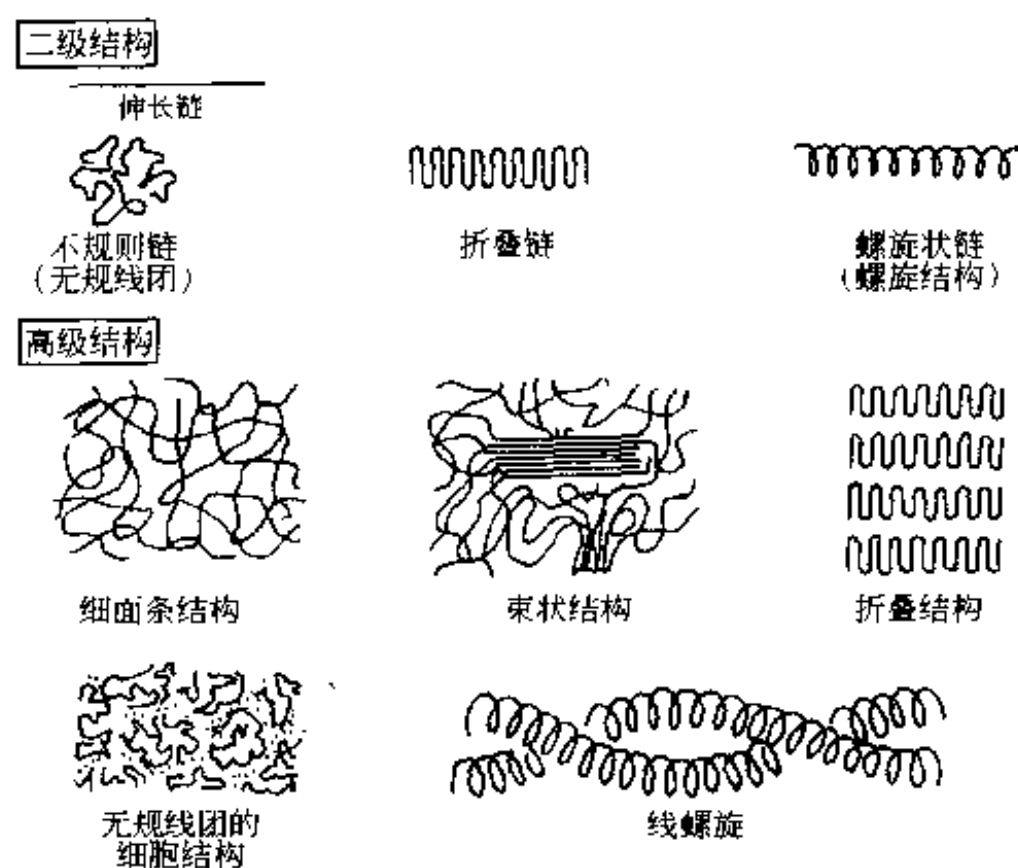


图 6-3 高分子的高级结构 [6-3], p.24

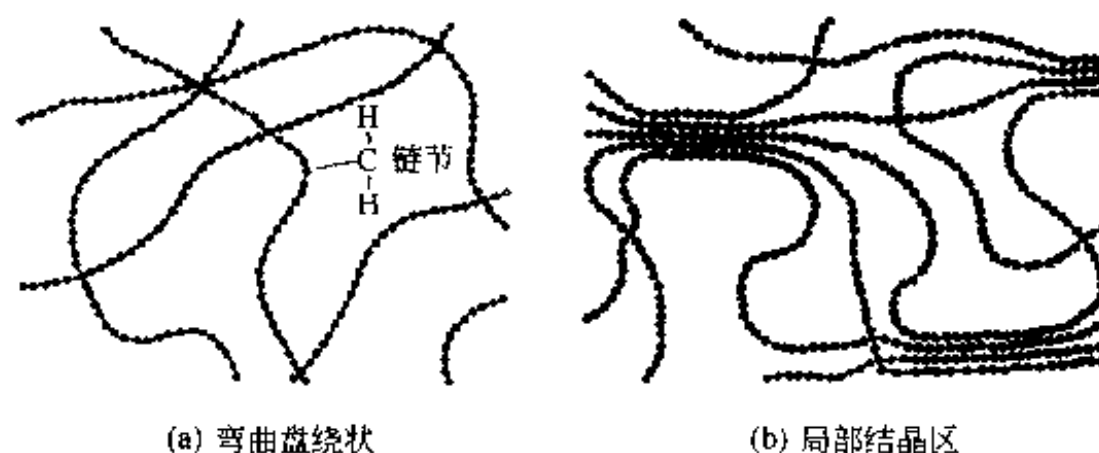


图 6-4 碳氢高分子聚合物的结构 (文献 [6-8], p.13)

高分子中的结晶区很小, 长约数个至数十个纳米, 它们形成微晶分散在非晶质中。结晶区域所占重量百分数叫做结晶度, 用 X 射线法测定苧麻、纸浆及人造丝的结晶度分别为 70%、68% 及 40%。

6.2.3 腐蚀

腐蚀是一种变化, 是一种过程, 是外界的化学介质通过材料的内部结构所发生的变化, 通过对于腐蚀过程的分析, 可以理解和控制耐蚀性能。

相同的化学介质对不同的材料, 却有不同的腐蚀行为。例如, 迅速溶解金属的强酸以及迅速损伤玻璃的强碱, 对于聚乙烯却没有影响, 但是, 暴露在室外空气的塑料, 却迅速老化而被破坏, 在不太高的温度也迅速氧化, 甚至烧毁。

表 6-6 列出常见的塑料腐蚀过程, 文献 [6-4] 讨论了这些现象, 文献 [6-5] 及 [6-6] 介绍了各类塑料的耐蚀性。在下面, 将分别讨论这些过程。

6.2.3.1 溶解与渗透

溶剂 S 可以溶解塑料 P, 使 P 受到破坏; 反之, P 也可溶解 S, 所溶解的 S 渗入 P, 导致 P 溶胀而易破坏。这种耐溶剂性也是一种耐蚀性。

表 6-6 塑料的腐蚀及损伤过程 (文献 [6-4], p.121)

顺序	环 境		过 程	顺序	环 境		过 程
	化 学	其 他			化 学	其 他	
1	氧	中等温度	化学氧化	6	水及水溶液	应力	应力腐蚀
2	氧	高温	燃烧	7	水或水汽	微生物	生物腐蚀
3	氧	紫外线	光氧化	8	—	热	热解
4	水及水溶液	—	水解	9	—	辐照	辐射分解
5	大气中氧、水汽	室温	风化				

溶剂的渗入, 可显著地改变塑料的力学性能。图 6-5 指出, PBT 的抗线强度随着在 95℃ 热水中的浸渍时间而显著地降低。

对于非电解质的互溶性问题, Hildebrand-Scott 引入溶解度参量 δ_i [6-9]:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta E_i^V}{V_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-10)$$

式中, ΔE_i^V 及 V_i 分别是 i 组元的摩尔蒸发能及摩尔体积。经验规律指出, 在无强烈交互作用下, 组元间的 δ 愈靠近, 则溶解度 s 愈大 (文献 [6-4] p.115)。

气体渗透塑料或其他固体时, 单位面积的流速 J 正比于渗入面及渗出面气体分压差:

$$J = P(p_1 - p_2)/l \quad (6-11)$$

式中, P 为渗透率; l 为渗透距离。引用菲克的扩散第一定律:

$$J = -D(\partial c / \partial x) \quad (6-12)$$

式中, D 为扩散系数。若 D 与浓度 c 无关, 则

$$J = -D(c_1 - c_2)/l \quad (6-13)$$

在稀溶液条件下, 溶液中气体浓度 c 遵循亨利定律:

$$c = sp \quad (6-14)$$

合并上列三式得到

$$P = sD \quad (6-15)$$

实验结果指出: P 随温度的升高而增加; 随结晶度的增加而下降; 官能团 R 显著地影响 P (表 6-7)。

表 6-7 官能团 R 对碳链塑料 $[-CH_2-CHR-]_n$ 的影响

$-R$	$P \times 10^{15}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$-R$	$P \times 10^{15}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$-R$	$P \times 10^{15}$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
$-OH$	0.0006	$-F$	0.96	$-C_6H_5$	27
$-CN$	0.002	$-CH_3$	9.6	$-H$	31
$-Cl$	0.51				

注: 参阅文献 [6-4], p.119。

6.2.3.2 应力腐蚀开裂

应力与腐蚀的协同作用, 可以产生应力腐蚀开裂或剥离。开裂的材料可以是金属或非金

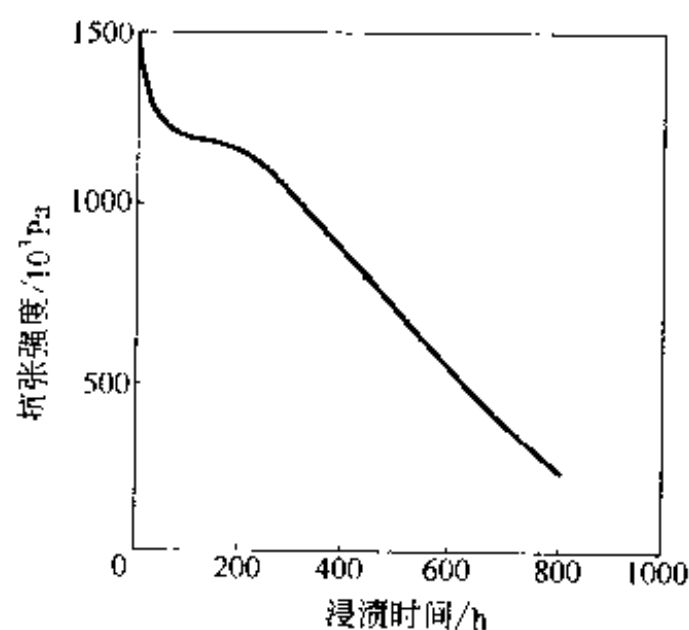


图 6-5 PBT 的耐热水性
(文献 [6-5] p.265)
(热水温度 95℃)

金属材料；开裂即龟裂。这两种情况没有涉及到材料结合键的直接破坏，而是促进开裂的物质在缺陷中吸附或溶解，改变了表面能，促进了开裂。

表 6-8 列出硬聚乙烯在 50℃ 介质中的极限应力；图 6-6 进一步示出温度的影响。

表 6-8 硬聚氯乙烯在 50℃ 介质中的极限应力

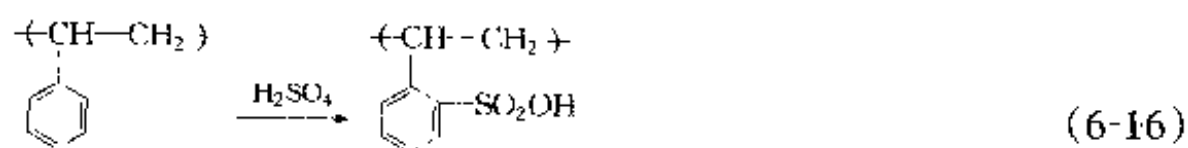
介 质	极限应力/10 ⁵ Pa	介 质	极限应力/10 ⁵ Pa
空气	294	30% HAc	147
饱和 NaCl	245	90% H ₂ SO ₄	147
饱和 Na ₂ CO ₃	245	98% H ₂ SO ₄	147
30% NaOH	245	80% HAc	98
25% - 28% NH ₄ OH(30℃)	245	50% 铬酸	98
甲醛	245	5% 苯酚	98
85% H ₃ PO ₄	196	120 [#] 汽油	98
蒸馏水	196	乙醇	98
雷米邦	196	甲酸	98
49% HNO ₃	196	80% 氯乙酸	98
30% H ₂ SO ₄	147	氯油	<98
30% 柠檬酸	147	邻苯二甲酸二丁酯	<98
乙二醇	147	平平加-O	<98
5% HCl	147		

注：参阅文献 [6-6]，p.44。

一般认为，拉应力可降低化学反应激活能，促进应力腐蚀开裂。也可能是应力使大分子距离拉开，增加了渗透及局部溶解。

6.2.3.3 化学腐蚀

这是由于发生不可逆化学反应所导致的腐蚀，包括两类：一类是酸、碱、盐类的水溶液，另一类是气体氧化。这两类与图 5-13 所示的金属腐蚀的湿腐蚀和干腐蚀相似，但机理不同，金属腐蚀是电化学变化，而塑料的这种腐蚀却是化学变化。例如，聚苯乙烯 (PS) 在硫酸中的腐蚀是



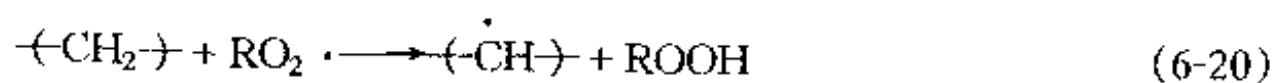
又例如，聚乙烯 (PE) 的氯化腐蚀反应是



塑料氧化时，杂质可以起重要的启动作用。在没有太阳光时，氧气在中等温度也可迅速腐蚀 PE，而在这种条件下，氧不太可能直接破坏 C-H 链或 C-C 链，而 R-O-O-H 杂质却可启动下列反应：



RO₂·基可分解链中的 C-H 链：



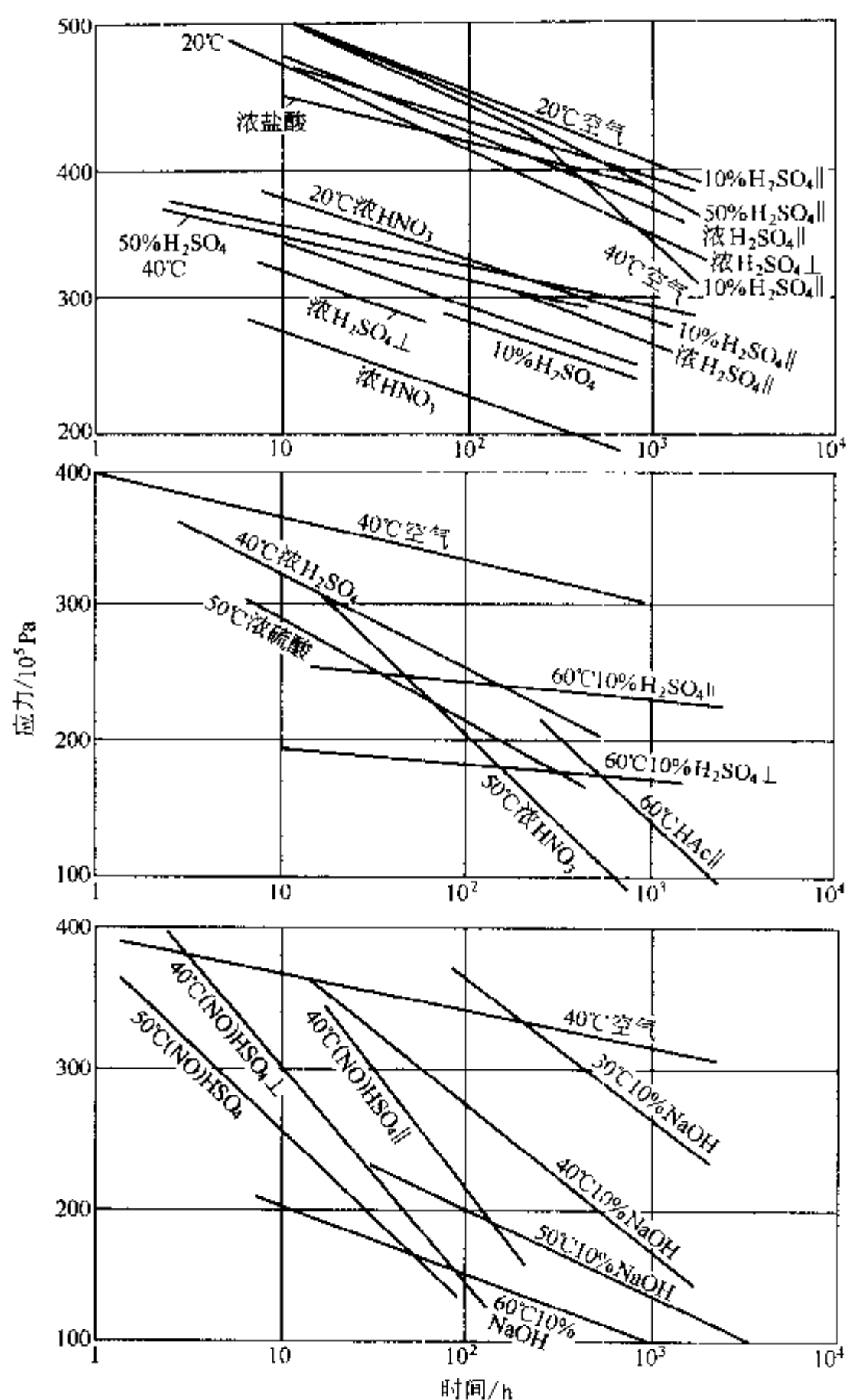
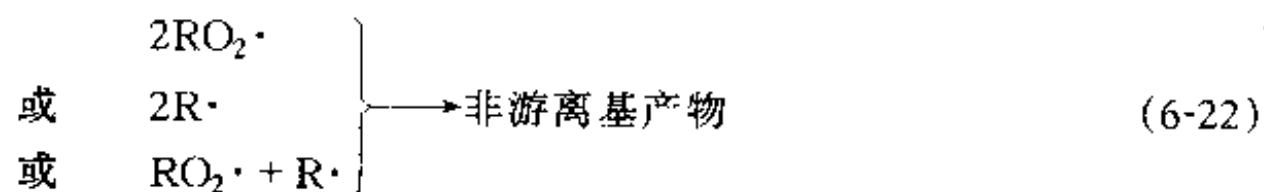


图 6-6 硬聚氯乙烯在介质中应力腐蚀开裂 (或蠕变断裂) 曲线 (文献 [6-6], p.45)

然后迅速氧化:



式 (6-20) 重新形成的 ROOH, 可继续侵蚀 CH 链; 发生如下反应, 形成非基产物, 便使氧化停止:

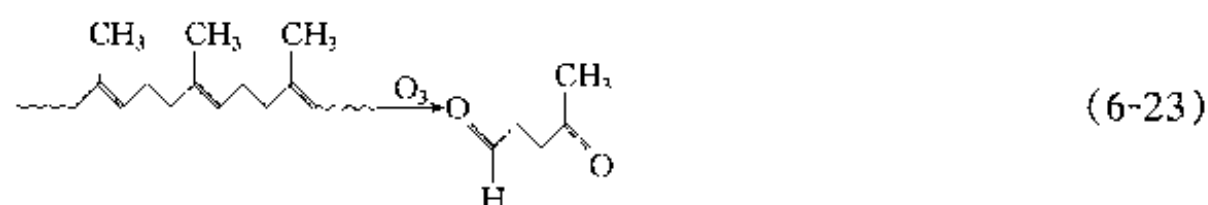


氧化速度也可由于链中出现不规则性而显著增加。例如，下面的第Ⅱ种链结构中的不规则的 H 较易氧化：



如表 6-3 所示，C—F 的键能高于 C—H 及 C—Cl，而氟原子共价半径 (0.064nm) 又大于氢原子 (0.028nm)，可以包围在碳链之外，形成紧密的保护层，因此，聚四氟乙烯 (PTFE) 具有优异的化学惰性和热稳定性，被称为“塑料王”。

顺便指出，大气中臭氧约为 0.01 $\mu\text{l/L}$ ，严重污染时可达 1 $\mu\text{l/L}$ ，这些微量 O_3 可破坏橡胶中的 C=C 链，使主链破断：



在应力作用下，出现垂直于应力方向的裂纹，称之为“臭氧致裂” (ozone cracking)。需要加入“抗氧剂”，抑制上列反应，抵制这种破坏。

6.2.3.4 老化

塑料的自然环境中使用，正如人在自然环境中生活，随着岁月的消逝，将会“老化”，英文用 Aging，也可称为“时效”，即随着时间的推移所发生的效应。

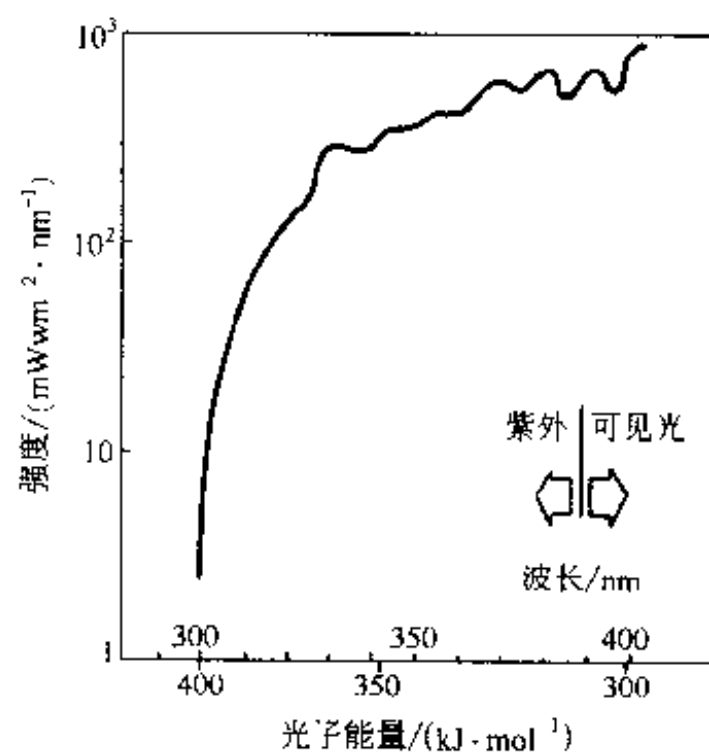


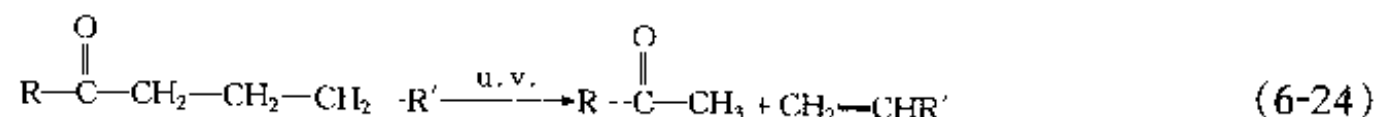
图 6-7 地球表面漫射日光强度随波长的变化 (文献 [6-4], p.128)

老化也称之为“风化” (weathering)，在地层演变中，将岩石转化为土壤的自然过程，称之为风化。对于材料，风化便是大气腐蚀；耐大气腐蚀的钢，借用日文词，称之为“耐候钢”，而耐风化的性能称之为“耐候性”。

大气中含有氧、水汽及其他污染物质 SO_2 、 H_2S 等，这些化学物质在室温下对于塑料的腐蚀是很轻微的。更主要的是大气中紫外线的促进作用，因此，耐候性的重要标志是材料耐紫外线辐照的能力。

图 6-7 示出地球表面漫射日光的能量谱中蓝色及靠近紫外部分的强度，波长更短的部分 ($<290\text{nm}$) 已为大气层中氧及臭氧所吸收。如表 6-2 所示，C—C 键能约为 330 kJ/mol ，相当于波长为 360 nm 的光子能量。

光氧化的机理较复杂，目前只能指出一些可能的机理。事实上，C—C 链及 C—H 链的直接断开是较为少见的，而含有 C=O 的塑料，如 PI (Polyimide, 聚酰亚胺)、PAR (Polyarylate, 聚芳酯)、PC (见表 6-1) 等以及含有 C=O 杂质的 PE，由于 C=O 易于吸收光辐照而发生下列紫外 (u.v.) 线引起的反应：

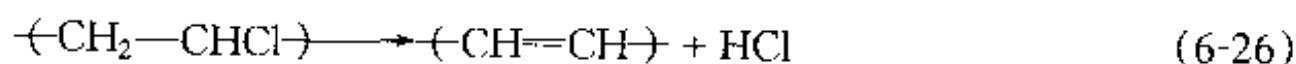


6.2.3.5 热稳定性

热分解的方式有 3 种：

- $$\text{---} \rightarrow \text{---} + \text{---} \quad (6-25)$$

(3) PVC 热分解时, 主链未断, 只放出 HCl:

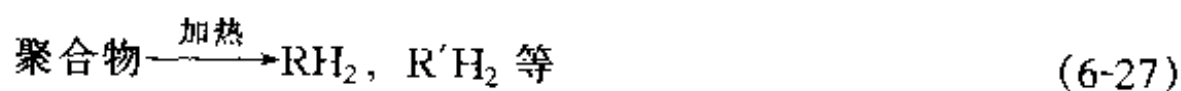


温度/°C	失重(%)
0	20
100	20
200	20
250	20
300	25
350	30
400	55
450	75
500	75

```

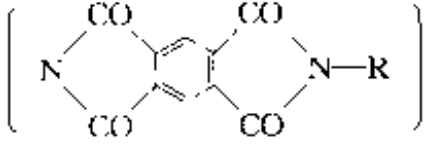
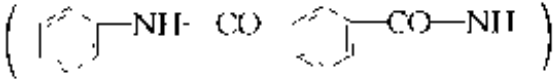
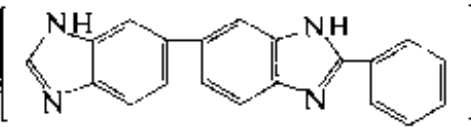
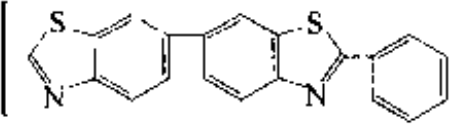
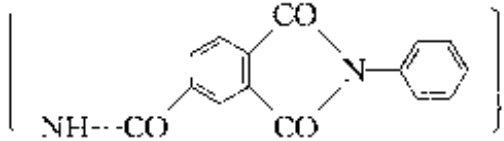
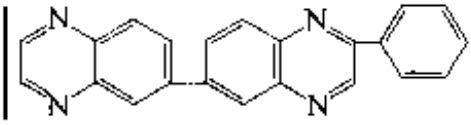
graph LR
    A[外部热源] --> B[表面温度升高]
    B --> C[表面分解产物蒸发]
    C --> D[产物与空气混合]
    D -- ① --> E[燃烧释热]
    E -- ② --> A
    E --> F[传导、对流、辐射散热]
  
```

燃烧过程的化学反应，首先是热分解：

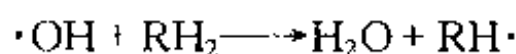
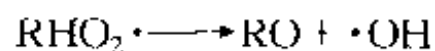
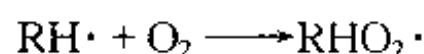

$$\text{RH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RH}\cdot + \cdot\text{HO}_2 \quad (6-28)$$

121

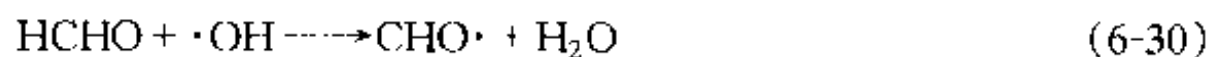
表 6-9 高温聚合物的结构和使用温度

结 构 式	名 称	最高使用温度/℃
	聚酰亚胺 (polyimide)	300 ~ 350
	芳香酰胺 (aromatic polyamide) (aramid)	200 ~ 250
	聚苯并噻唑 (polybenzothiazole)	250 ~ 300
	聚苯并噁唑 (polybenzoxazole)	400 ~ 480
	聚酰胺-酰亚胺 (polyamide-imide)	220 ~ 240
	聚喹啉 (polyquinoxaline)	400 ~ 450

注：参阅文献 [6-4]，p. 127。



上式中 RO 还可进一步氧化，例如



在火焰外部，游离基的消失可终止反应，例如



燃烧的氧化反应都是放热反应，而式 (6-27) 的分解是吸热反应，它们的代数和是聚合热 (表 6-10 中 ΔH_c°)。从图 6-9 可以看出，若仅从能量考虑， ΔH_c° 愈负，则愈易燃烧。人们用“临界氧指数” (critical oxygen index, COI) 来衡量聚合物的易燃性，临界氧指数是在 Fenimore-Martin 试验时，维持稳定燃烧所需的最低氧含量，COI 愈低，则愈易燃烧。空气中含氧 21%，若 $COI > 0.21$ ，则与试验方法条件相似的条件，在空气中将自动熄火。

表 6-10 示出一些聚合物的 ΔH_c° 及 COI，除 POM 及 PMMA 外，它们之间有一定的相关性。

表 6-10 一些聚合物的临界氧指数及燃烧热

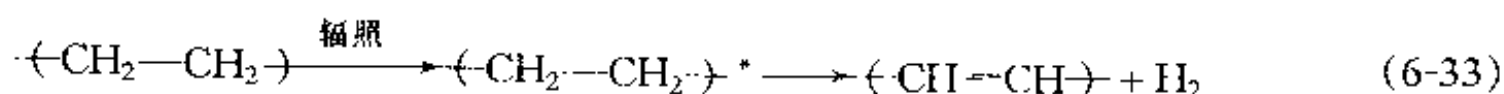
聚合物	COI	$\Delta H_c^\circ / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	聚合物	COI	$\Delta H_c^\circ / \text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$
POM	0.16	16.9	PC	0.27	30.8
PMMA	0.17	26.2	PVC	0.47	19.9
PP	0.17	46.0	PVDC	0.60	—
PE	0.17	46.5	PTFE	0.95	—
PS	0.18	42.2			

注：数据取自文献 [6-4], p.134, 135。

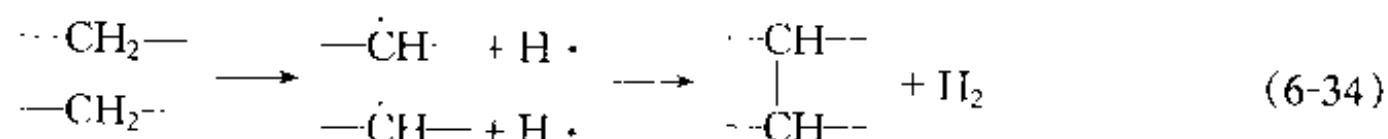
6.2.3.6 辐照电离

在核反应堆及空间等放射性环境，存在 X 射线、高能电子及中子等，将会使塑料处于激发态： $R \rightarrow R^*$ 。这些激发的分子将松弛能量，这些能量或使邻近分子振动，或发射光子，或使结合键断，最后一种情况叫做“辐照分解”（radiolysis），这种分解又有 3 种反应——放氢、交联、断键。

(1) 放氢——例如 PE 辐照后放氢并形成 C—C：

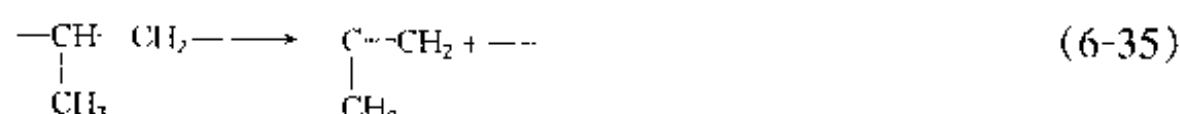


(2) 交联——邻近 CH 链发生交联：



交联可增加分子量，从而可改善热稳定性。

(3) 断链——众多的断链将减小分子量



上述三种反应中，交联是有利的，可用于生产；其他两种是有害，是广义的塑料腐蚀，因而可将第 1 章 (1-42) 的腐蚀定义改为：

“材料的腐蚀是材料受环境的化学、电化学和 / 或物理作用而引起的化学破坏现象”。
(6-36)

在这里，环境不限于介质，强调破坏是化学破坏，即化学键的破坏，因而也包括前面所讨论的“溶解”。

为了区分上述的三种辐照效应，人们定义了参量 G ——“化学收益”，即吸收 100eV 辐照所产生的辐照反应数，表 6-11 所列的 $G(\text{cl})$ 、 $G(\text{cs})$ 、及 $G(\text{h})$ 分别是交联 (cross linking)、断键 (chain scission) 及放氢 (hydrogen evolution) 的 G 值，只当 $G(\text{cl}) \ll G(\text{cs})$ ，例如 PMMA, PIB, Nylon 66 等，才使塑料性能变坏。

表 6-11 一些塑料的化学收益 (G) 值

塑 料	$G(\text{cl})$	$G(\text{cs})$	$G(\text{h})$	塑 料	$G(\text{cl})$	$G(\text{cs})$	$G(\text{h})$
PE	2	0	4	PIB	0	2.8	1.5
PP	0.26	0.29	2.6	尼龙 66	0.7	2.4	0.5
PS	0.04	0.01	0.02	POM	6.5	11.0	1.7
PMMA	0	1.2	—	天然橡胶	3.5	0.5	0.6

注：参阅文献 [6-4], p.131。

6.2.3.7 生物腐蚀

微生物也是生物的一类，而人也是一类生物，因此，生物腐蚀也包括微生物腐蚀以及代用人体材料的腐蚀。

人造的聚合物一般是很耐微生物腐蚀的。但是，常用的塑料一般较软，易受打洞动物的破坏。水胀而局部塑化的 PVC 可遭受微生物腐蚀。一些含有纤维素、醇酸树脂、酪蛋白等动植物来源的天然油质的材料，可受细菌或真菌所腐蚀。

置换人体的材料不仅要求无毒，并且要求腐蚀细微，腐蚀产物与人体有相容性 (compatibility)。细微腐蚀所导致塑料表面的细微粗糙，也会有助于血液的凝块。

人造的聚合物是种类最多、应用最广的人体材料（或叫生物材料）其中 PTFE 是化学稳定性、组织相容性及体内耐老化性最好的材料之一，已被广泛地用作人工心脏瓣膜的基材、人工血管、人工肺的交换膜、人工气管、喉管、人工膝、人工腕等^[6-10]。

6.3 玻 璃^[6-11,6-12]

6.3.1 概述

玻璃是人们常用的材料，对它下定义似乎有点多余。但是，为了使概念明确，美国材料试验学会 (ASTM) 给出了如下定义^[6-13]：

“玻璃是熔化的无机物，冷却未经过结晶而形成刚体”。 (6-37)

也就是说：

“玻璃是非晶的无机非金属材料” (6-38)

这两个定义都强调玻璃的状态，有人对上述定义还加上玻璃的性能特征：

“在很大的程度上，玻璃的性能取决于它的热历史，也就是从塑性态转变为刚态的方式。” (6-39)

玻璃在人们的印象中，较金属耐蚀，因而总认为它是惰性的。实质上，许多玻璃在大气、弱酸等介质中，都可用肉眼观察到表面污染、粗糙、斑点等腐蚀迹象。因此，正如第 1 章 (1-38) 至 (1-40) 定义所指出的那样，在适当的环境中，物与人均会受到腐蚀。

在下面两小节，依次讨论玻璃的结构和腐蚀。

6.3.2 结构

材料的结构是材料的组元和组元排列方式的总称，组元便是通称的成分（或叫组分），排列方式便是狭义的结构。

6.3.2.1 成分

玻璃是氧化物组成的材料，这些氧化物可分为二类：

- (1) 玻璃形成体——例如 B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 等，它们形成玻璃的三维网络；
- (2) 网络变型体——例如 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 等，它们的金属离子无规则地分布在三维网络中，所提供的额外氧离子改变了网络结构；
- (3) 中间体——例如 Al_2O_3 、 PbO 等，作用介乎上述二者之间，既可形成玻璃，也可改变网络结构。

有时为了成分的其他功能，将氧化物分为如下的三类：

- (1) 玻璃形成体——含义如上述；
- (2) 熔剂——例如 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 等，加入它们可以降低玻璃的熔点和粘度；
- (3) 稳定剂——例如 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 等，加入它们可以改进玻璃的化学稳定性。

氧化物的作用取决于阳离子的化合价、配位数及结合能，表 6-12 列出这些基础数据，可供参考。

表 6-12 氧化物的基础数据

在 MO_x 中的 M	价	单位 MO_x 的离解能 $\Delta H \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	配位数	单键强度 $\Delta H \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
玻璃形成体 B	3	1489.5 (356)	3	497.9 (119)
Si	4	1774.0 (424)	4	443.5 (106)
Ge	4	1803.3 (431)	4	451.9 (108)
Al	3	1681.9 ~ 1326.3 (402 ~ 317)	4	422.6 ~ 330.5 (101 ~ 79)
B	3	1489.5 (356)	4	372.4 (89)
P	5	1849.3 (442)	4	464.4 ~ 368.2 (111 ~ 88)
V	5	1878.6 (449)	4	468.6 ~ 376.6 (112 ~ 90)
As	5	1460.2 (349)	4	364.0 ~ 292.9 (87 ~ 70)
Sb	5	1418.4 (339)	4	355.6 ~ 284.5 (85 ~ 68)
Zr	4	2029.2 (485)	6	338.9 (81)
中间体 Ti	4	1820 (435)	6	305.4 (73)
Zn	2	602.6 (144)	2	301.2 (72)
Pb	2	606.7 (145)	2	305.4 (73)
Al	3	1326.3 ~ 1681.9 (317 ~ 402)	6	221.8 ~ 280.3 (53 ~ 67)
Th	4	2158.9 (516)	8	267.8 (64)
Be	2	1046 (250)	4	263.6 (63)
Zr	4	2029.2 (485)	8	255.2 (61)
Cd	2	491.9 (119)	2	251.0 (60)
改变体 Sc	3	1514.6 (362)	6	251.0 (60)
La	3	1698.7 (406)	7	242.7 (58)
Y	3	1669.4 (399)	8	209.2 (50)
Sn	4	1163.2 (278)	6	192.5 (46)
Ga	3	1117.1 (267)	6	188.3 (45)
In	3	1083.7 (259)	6	179.9 (43)
Th	4	2158.9 (516)	12	179.9 (43)
Pb	4	970.7 (232)	6	163.2 (39)
Mg	2	928.8 (222)	6	154.8 (37)
Li	1	602.6 (144)	4	150.6 (36)
Pb	2	606.7 (145)	4	150.6 (36)
Zn	2	602.6 (144)	4	150.6 (36)
Ba	2	1087.8 (260)	8	138.0 (33)
Ca	2	1075.3 (257)	8	133.9 (32)
Sr	2	1071.1 (256)	8	133.9 (32)
Cd	2	497.9 (119)	4	125.5 (30)
Na	1	502.1 (120)	6	83.7 (20)
Cd	2	497.9 (119)	6	83.7 (20)
K	1	481.2 (115)	9	54.4 (13)
Rd	1	481.2 (115)	10	50.2 (12)
Hg	2	263.3 (63)	6	46.0 (11)
Cs	1	477 (114)	12	41.8 (10)

注：参阅文献 [6-11] p.97~98。

按照玻璃的成分，可将它分为如下的 6 类；它们的结构示意图表示在图 6-10 中。

(1) 二氧化硅玻璃——它是熔融的 SiO_2 构成 [图 6-10 (a)]，可用 SiO_4 四面体的无规网络来描述，其中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角有很大的变动。这种玻璃的热膨胀系数小，耐化学腐蚀，可用于高温。

(2) 碱金属硅酸盐玻璃——加入碱金属的氧化物，最常用的是 Na_2O ，由于破坏了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键 [图 6-10 (b)]，降低了粘度，但也降低了化学稳定性，增大了热膨胀系数。

(3) 钠钙玻璃——在钠玻璃中加入稳定剂 CaO [图 6-10 (c)]，可提高化学稳定性。优选的成分为 72% SiO_2 -15% Na_2O -10% CaO + MgO -2% Al_2O_3 -1% 其他氧化物。加入 2% Al_2O_3

可进一步提高化学稳定性, 并减小晶化趋势。

(4) 硼硅酸盐玻璃—— B_2O_3 是玻璃形成体, B^{3+} 可置换 Si^{4+} 而进入网络 [图 6-10 (d)], 但其周围仅有 3 个氧离子, 因而热膨胀系数有所增加, 化学稳定性降低。

(5) 铝硅酸盐玻璃——在钠玻璃中加入 Al_2O_3 , 如图 6-10 (e) 所示, 铝进入四面体的顶角, 从而增加了化学稳定性和抗晶化的能力。 Al 与 Na 原子数目比是开发这类玻璃的重要成分参量。

(6) 铅玻璃—— PbO 是中间体, 一般是网络变型体, 但也可如图 6-10 (f) 所示, 铅进入网络。加入氧化铅, 使玻璃的折射系数及密度增大, 对电阻没有影响, 而化学稳定性则主要取决于其他氧化物。

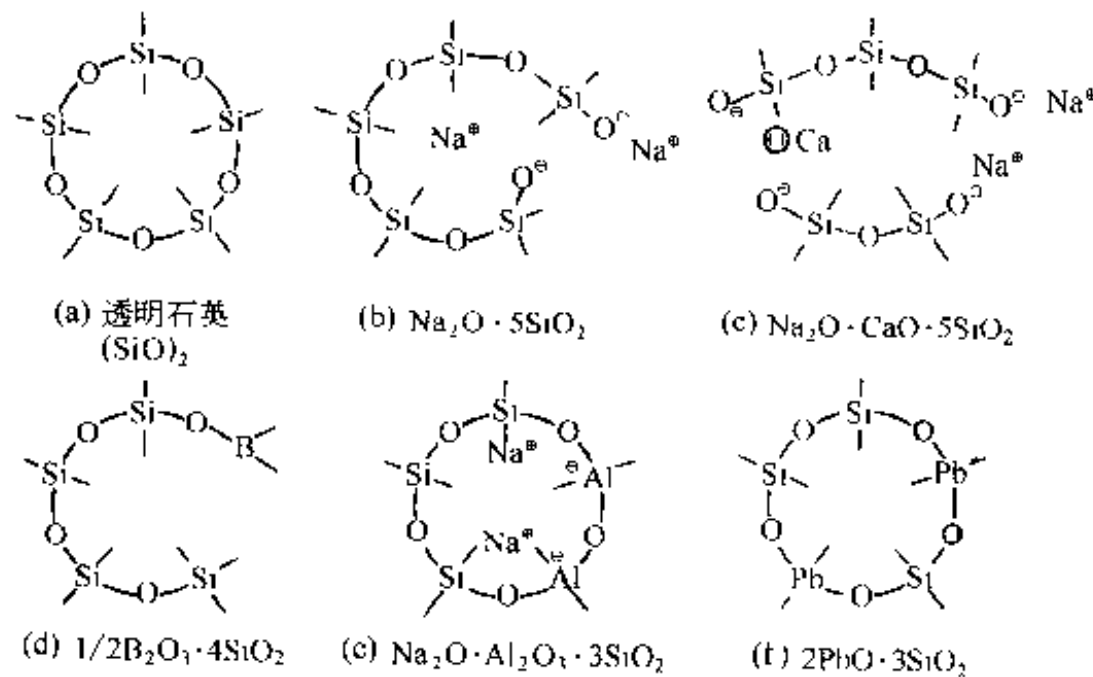


图 6-10 玻璃结构示意图 (文献 [6-12], p.5)

6.3.2.2 结构

目前有两种关于玻璃结构的理论: 无规则的网络模型理论和聚合物型理论; 前者与有序晶体结构比较而引出, 后者则从液态转变而来。

(1) 无规则的网络模型理论 玻璃是缺乏对称性及周期性的三维网络[图 6-11 (b)], 其中结构单元不像同成分的晶体结构 [图 6-11 (a)] 那样, 作长期性的重复排列。由于晶体结构与玻璃结构的内能很接近, Zachariasen^[6-14]于 1932 年提出如图 6-11 (b) 所示的玻璃结构的假说; 在氧化物玻璃中, 三维网络是氧的多面体, 形成氧化物玻璃应遵循如下 4 条规则:

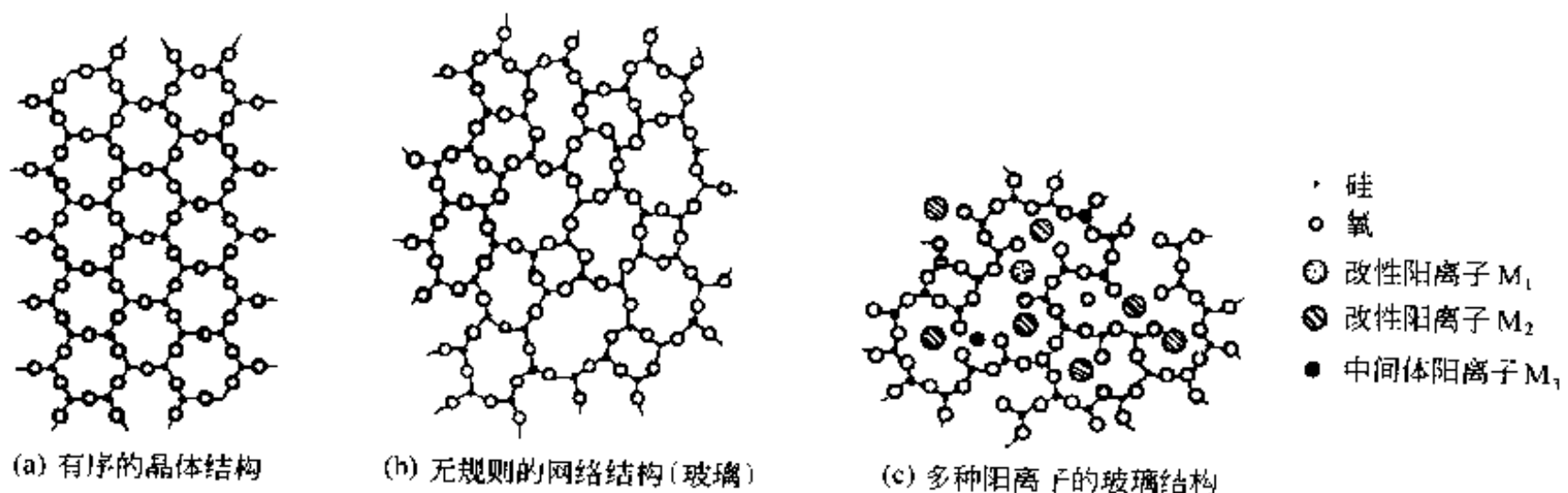


图 6-11 玻璃结构二维示意图 (文献 [6-13], p.3)

① 每一氧离子应与不超过两个的阳离子连接;

- ② 每一阳离子周围的氧离子配位数必须小，一般为 4 或 3；
- ③ 氧多面体是共角的，而不共面或共棱；
- ④ 每一氧多面体至少有三个是共用。

(2) 聚合物型理论 Stevels^[6-15]从熔态转化为玻璃态考虑，认为玻璃是硅链组成的聚合物。熔态玻璃冷却时，由于增加结合链而形成聚合物分子，由于冷却使熔体的粘度增大，这些聚合物的移动性低，要重新组合而形成晶体，却很困难，只是使聚合度增加的聚合物型结构保存下来。

6.3.3 腐蚀

玻璃与水接触时，可以发生溶解和化学反应。这些化学反应包括水解及在酸、碱、盐水溶液中的腐蚀，除开这种普遍性的腐蚀外，还有由于相分离所导致的选择性腐蚀。在下面，将分别讨论这些非金属材料的腐蚀问题。

6.3.3.1 溶解

SiO_2 是玻璃最主要的组元，图 6-12 示出 pH 值对可溶 SiO_2 的影响：当 $\text{pH} < 8$ ， SiO_2 在水溶液中的溶解量很小；而当 $\text{pH} > 9$ 以后，溶解量则迅速增大。这种效应可从图 6-13 所示的模型得到说明：

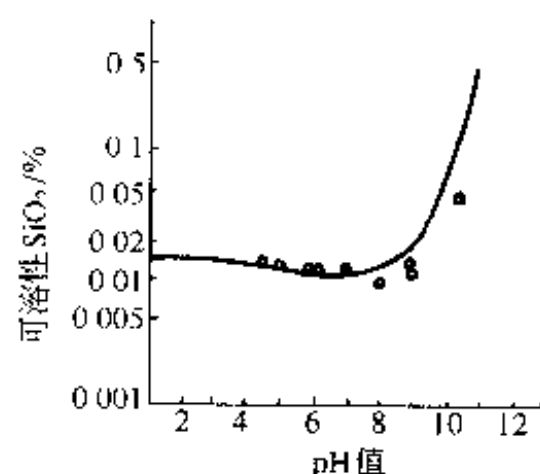


图 6-12 25℃ 下玻璃的可溶性 SiO_2 与 pH 值之间关系
(文献 [6-12], p.10)

(1) 在酸性溶液中，要破坏所形成的酸性硅烷桥困难，因而溶解少而慢；

(2) 在碱性溶液中， $\text{Si}-\text{OH}$ 的形成容易，故溶解度大。

6.3.3.2 水解及腐蚀

含有碱金属或碱土金属离子 R (Na^+ , Ca^{2+} 等) 的硅酸盐玻璃与水溶液接触时，不是“溶解”，而发生了“水解”，这时，所要破坏的是 $\text{Si}-\text{O}-R$ ，而不是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 。

水解时， R 形成水溶性盐进入溶液，而 R 为 H 置换，使 $\text{Si}-\text{O}-R$ 转化为 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ ，这种新形成的 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 与原有的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 形成胶状物，可阻止腐蚀继续进行，受 H^+ 向内扩散的控制。

因此，在酸性溶液中，即 $\text{pH} < 7$ 时， R^+ 为 H^+ 所置换，但 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架未动，所形成的胶状产物又能阻止反应继续进行，故腐蚀少。

但是，在碱性溶液中则不然，如图 6-13 所示， OH^- 破坏了 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链，而形成 $\text{Si}-\text{OH}$ 及 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ ，因此腐蚀较水或酸性溶液为重，并不受扩散控制。

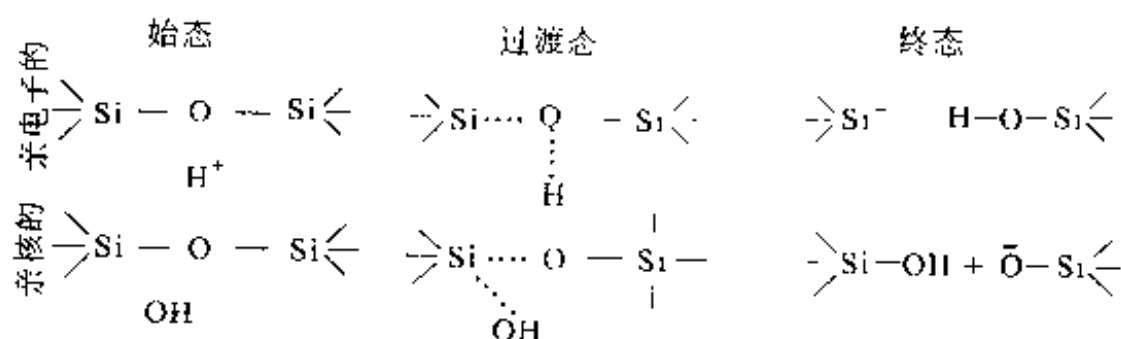


图 6-13 H^+ 及 OH^- 对 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键破坏示意图 (文献 [6-12], p.11)

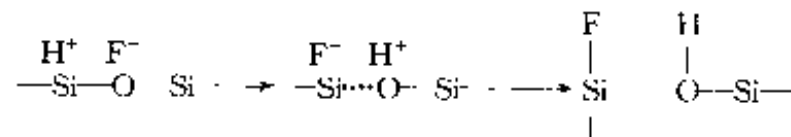
表 6-13 中的腐蚀数据证实了上述的分析，其中“耐碱玻璃”由于含有 ZrO_2 ，故在碱中的腐蚀速度也很低。

表 6-13 各类玻璃在酸及碱中的腐蚀数据

玻 璃 类 型	康宁牌号	腐蚀失重/(mg·cm ⁻²)	
		5% HCl 100℃-24h	5% NaOH 100℃ 5h
96% SiO ₂	7900	0.0004	0.9
硼硅酸盐玻璃	7740	0.005	1.4
钠钙玻璃——灯泡用	0080	0.01	1.1
铅玻璃——电器用	0010	0.02	1.6
硼硅酸盐玻璃——封装钨丝	7050	选择性腐蚀	3.9
高铅玻璃	8870	崩解	3.6
铝硅酸盐玻璃	1710	0.35	0.35
耐碱玻璃	7280	0.01	0.09

注: [6-12] p.26, 28。

一般说来, 含有足够量 SiO₂ 的硅酸盐玻璃是耐酸蚀的。但是, 为了获得某些光学性能的光学玻璃中, 降低了 SiO₂, 加入了大量 Ba、Pb 及其他重金属的氧化物, 正是由于这些氧化物的溶解, 使这类玻璃易为醋酸、硼酸、磷酸等弱酸腐蚀。此外, 由于阴离子 F⁻ 的作用, 氟氢酸极易破坏 Si—O—Si 键而腐蚀玻璃:



与一般的化学反应相似, 升温也增加玻璃的腐蚀速度 (图 6-14)。图 6-15 指出 pH>8 时硼硅酸盐玻璃的腐蚀失重随 pH 值的升高而增加。

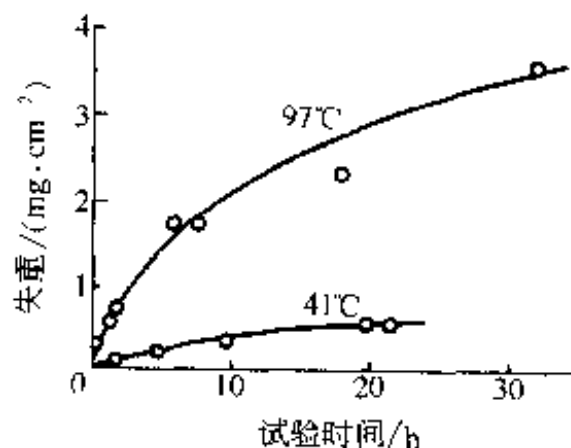


图 6-14 钠硅酸盐玻璃在 5% HCl 中腐蚀失重随温度的变化
(文献 [6-12], p.21)

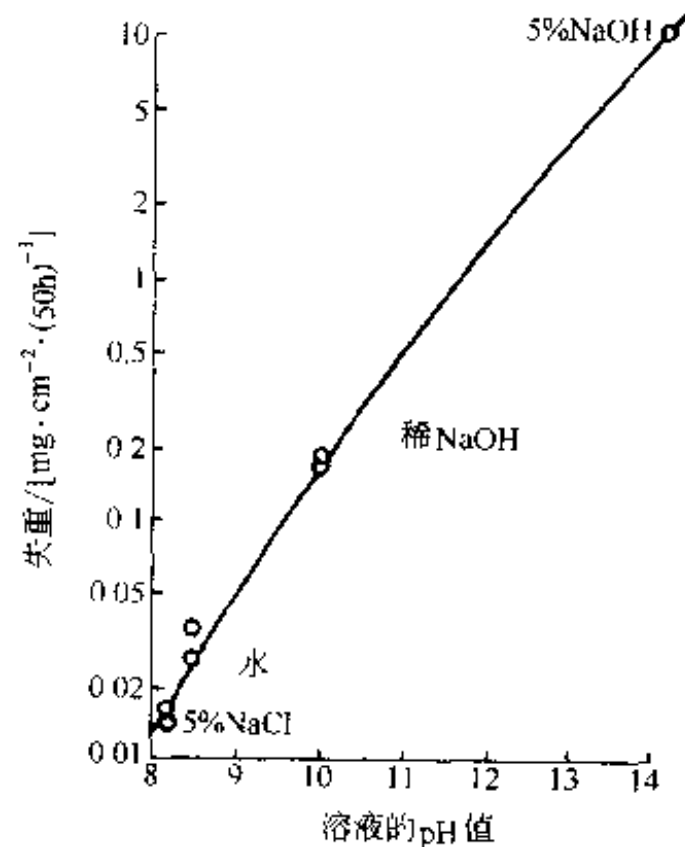


图 6-15 低膨胀硼硅酸玻璃在 95℃ 水溶液中腐蚀失重与 pH 之间关系
(文献 [6-12], p.27)

6.3.3.3 选择性腐蚀

如图 6-16 所示的 SiO₂-B₂O₃-Na₂O 三元系中的“影线区”的成分, 通过热处理 (例如 580℃, 3~168h), 可以形成双相组织——孤立的硼酸盐相弥散在高 SiO₂ 基体之中。这种双相组织的玻璃在酸中发生了选择性腐蚀, 富 B₂O₃ 的硼酸盐相受蚀, 而高 SiO₂ 的基体没有变化, 从而形成疏松的玻璃。孔洞的直径在 3~6nm 之间, 孔洞的体积可达 28%。再通过弱碱性处理, 由于溶去孔洞内部的高 SiO₂ 的残存区, 可扩大孔洞直径。

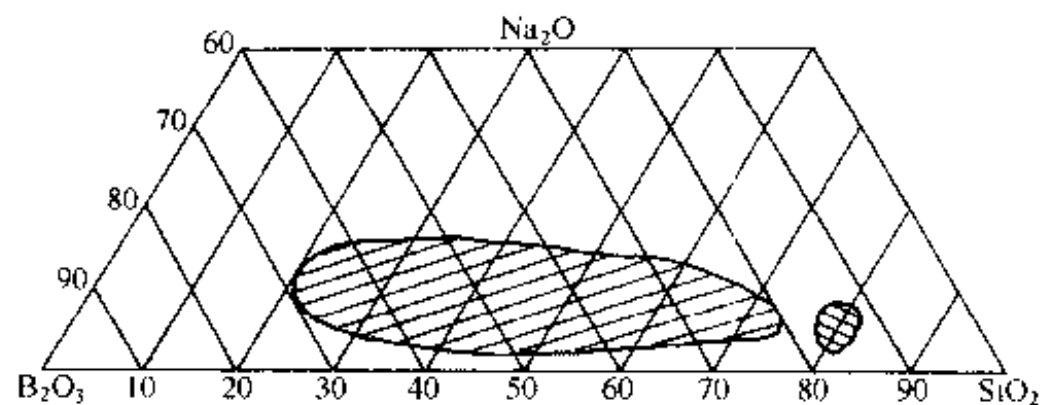


图 6-16 通过浸蚀可获得疏松玻璃的成分范围 (文献 [6-12], p.35)
——影线区

其他不少玻璃也具有这种相分离及选择性腐蚀的性能。例如,简单的钠玻璃也可通过上述的热处理-腐蚀工艺,获得孔洞直径为 0.7nm 的疏松玻璃,显示分子筛的功能。

6.4 混 凝 土

6.4.1 概述

混凝土的英词为 concrete,是一种很复杂的复合材料,是当代用途最广、用量最大的建筑材料之一。从字典可查出混凝土的含义:

“混凝土是一种建筑材料,它是砾石、卵石、碎石或炉渣在水泥或其他胶凝材料中的凝聚体”

(6-40)

这种凝聚体很坚硬,可以说它是一种人造石材^[6-16,6-17]。

顾名思义,“混凝土”三字中,“混”是许多材料混在一起;“凝”表示这种混合物发生了化学反应,使混在一起的各个组元凝聚在一起;“土”源于“金木水火土”,正如“金”可表示所有的金属,“土”当然也可包括“石”和“人造石”。

混凝土是一大类材料,家族庞大,品种繁多。用量最大的胶凝材料是水泥(cement),特别是波特兰(Portland)水泥。在下面两小节,先分析混凝土的结构,再讨论波特兰水泥的腐蚀。

6.4.2 结构

用 C 表示混凝土的结构, C 为水泥或其用胶凝材料, A_c 及 A_f 分别表示粗 (coarse) 及细 (fine) 骨料 (aggregate), W 及 V 分别为水及孔隙, x_1, x_2, \dots, x_n 为各种添加物, I_1, I_2, \dots, I_m 为各种内界面 (internal interface), 则参考文献 [6-18] p.366 得到:

$$C_s = f(C, A_c, A_f, W, V, x_1, \dots, x_n, I_1 \dots I_m) \quad (6-41)$$

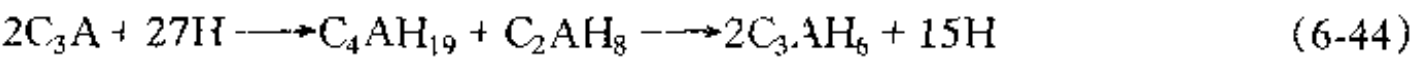
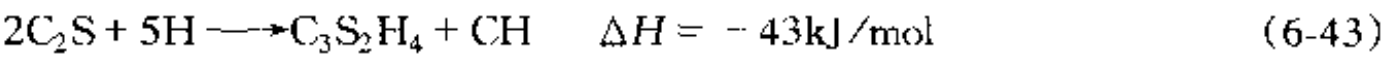
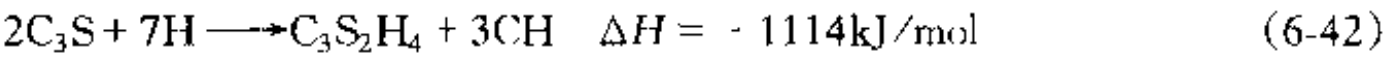
这种函数 f 包括各组元的含量及排列方式,由于 A_c 及 A_f 因地而异,添加物 (包括钢筋) 又很多, W 及 V 则随工艺而有差别,对于界面 (实质上是薄区),我们知道的不多,在下面,我们只讨论波特兰水泥的结构。

水泥的主要组元是氧化物,这些氧化物的符号一般简化为一个英文字母,例如 $C = \text{CaO}$, $S = \text{SiO}_2$, $A = \text{Al}_2\text{O}_3$, $M = \text{MgO}$, $N = \text{Na}_2\text{O}$, $K = \text{K}_2\text{O}$, $P = \text{P}_2\text{O}_5$, $T = \text{TiO}_2$, $F = \text{Fe}_2\text{O}_3$, $f = \text{FeO}$, $H = \text{H}_2\text{O}$, $\bar{C} = \text{CO}_2$, $\bar{S} = \text{SO}_3$ 等,这样, $\text{CaSiO}_3 = \text{CS}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = \text{C}_3\text{A}$ 。

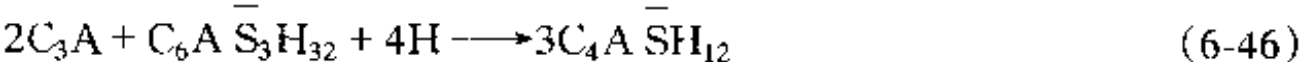
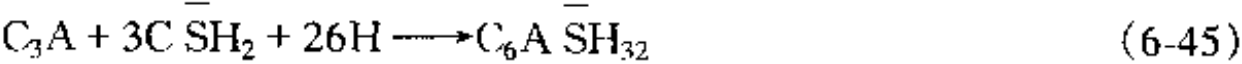
波特兰水泥大约由 75% 的硅酸钙和 25% 的矿物质所组成:前者为 C_3S 及 C_2S ;后者主要是 C_3A , C_4AF , 还有少量的 C_5A_3 , CA , C_3A_5 , C_2F , CF 等。此外,碱含量 (以 Na_2O 计算) 约为 0.3% ~ 2%。

水泥在混凝土中由于水合作用而变硬,成为“水泥石”,它的组成取决于水泥中各组元

的水合反应（文献 [6-18]，p.237~317）：



有硫酸钙（CS）时，则



C₄AF 的水合作用与 C₃A 相似，水合产物有 C₃(A,F)H₆，C₂F 水合则产生 C₄FH₁₃、C₃FH₆ 及非晶的 Fe(OH)₃。

水泥水合硬化时，还出现了另一个结构参量——孔隙 [式(6-41) 中的 V]，它的大小、分布和含量，对混凝土的力学性能和耐蚀性，有着重要的影响。用表 6-14 中 1 号水泥进行试验，结果（表 6-15）指出：水泥/沙比下降及水/水泥比增加，使总孔隙率、贯通孔隙率及透气性都显著增加。表 6-16 列出不同大小孔隙的形成原因及其效应。

表 6-14 水泥的特性

水泥代号	熟料的化学成分/%				比表面 /(cm ² ·g ⁻¹)
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
1	51	19	7	22	2600
2	60	19	5	14	2060
3	50	25	5	15	3400
4	64	10.6	0.4	20	3600

注：选自文献 [6-16] p.59。

表 6-15 水泥砂浆的孔隙率和透气性^①

砂浆配合比 (水泥:砂) (以质量计)	水灰比	硬化砂浆中的 水泥石 含量/%	在相对湿度为 50% 的 条件下硬化			在水中硬化		
			总孔隙率 /%	贯通孔 隙率/%	透气性 毫达西	总孔隙 率/%	贯通孔 隙率/%	透气性 /毫达西
1:3.5	0.46	37	66.2	23.2	183	59	14	40
1:1.8	0.28	47	42.2	12.9	2.2	33.2	7.3	2.8
1:1.3	0.23	53	37	12.7	4.5	32.2	4.4	1.4
1:1	0.2	58	35	9.8	2.6	30.2	2.9	1.2

① 总孔隙率和贯通孔隙率是按水泥石的体积百分率计算的。

注：选自文献 [6-16] p.59。

表 6-16 水泥浆体中的孔隙

类 型	孔径/nm	检查方法	来 源	影 响
大孔	>5000	光学金相	陷入空气；混水过多；工艺不当	强度下降
毛细管	>50	水银法	盛水残留部分	控制渗透性及耐蚀性
	2.6~50	水银法	盛水残留部分，小孔与 C—S—H 有关	干燥时产生应力
	<2.6	气体法	与 C—S—H 有关	干燥及润湿影响断离

注：文献 [6-18]，p.311。

6.4.3 腐蚀

6.4.3.1 环境介质及腐蚀类型

混凝土结构大多在室外，遭受大气、河水、海水或土壤的腐蚀，而在地下或阴暗的场

所, 例如排污水的混凝土管道, 还有微生物腐蚀。

混凝土结构中有孔隙, 因而腐蚀性流体既可在混凝土结构的表面发生反应, 也可通过孔隙渗进, 在内部发生溶解或化学反应, 这些作用的产物也可通过孔隙而流出。

腐蚀性环境介质按物态可分为三类。

(1) 气体——空气对已硬化的混凝土一般不腐蚀。但是大气中的水汽在湿度较高时可凝聚成水膜, 则有水的腐蚀。海滨的大气中还含有海盐微尘, 工业区的大气中含有酸性气体如 CO_2 、 H_2S , 将会加剧腐蚀。

(2) 液体——主要是水和水溶液, 其腐蚀性因时因地而异, 主要的影响因素是 pH 值及阴离子类型。

(3) 固体——例如干燥含盐的土壤、肥料、杀虫剂、除草剂、其他的松散的化学制品等, 可能与混凝土结构接触。在常温和无水的条件下, 这些固体介质一般不会腐蚀混凝土结构。但是, 若这些固体能吸湿而形成液相, 则能加速腐蚀。

从上面的分析可以看出, 室温下混凝土结构的腐蚀主要是水和水溶液腐蚀, 按机理, 这类破坏可分为两大类:

(1) 溶解浸蚀——水或水溶液从外部渗入混凝土结构, 溶解其易溶的组分, 从而破坏混凝土;

(2) 化学腐蚀——水或水溶液在混凝土表面或内部与混凝土某些组元发生化学变化, 从而破坏混凝土。

由于本书第一至第四章已较详细地讨论了金属腐蚀, 故不再讨论混凝土中钢筋的腐蚀。而水泥在混凝土中起到关键的凝聚作用, 它的破坏, 将使混凝土解体, 在下面两小节, 将示例地分析水泥硬化体 (或叫水泥石) 的溶解浸蚀和化学腐蚀两个问题。

6.4.3.2 溶解浸蚀

现以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解浸蚀为例, 说明影响这种破坏过程的因素。水泥中可含游离的 CH, 或通过式(6-42)及式(6-43)产生 CH, 这些 CH 可为渗透水溶解而带走。现在来计算厚度 $l = 100\text{cm}$ 的构件, 在压头为 15m 的软水作用下的混凝土设备工作 $t = 100$ 年所允许的最高允许的渗透率 P (参考文献 [6-16] p.69~70)。

CH 在渗透水中的浓度是在变化的, 既可实验测定, 也可粗略估计。已知 CH 在水中的溶解度为 1.2g/L (按 CaO 计), 设浸蚀期间的 CaO 在水中的平均浓度 $\bar{c} = 0.5\text{g/L} = 0.5 \times 10^{-3}\text{g/cm}^3$; 每立方米混凝土的波特兰水泥用量 $q = 300\text{kg}$, 或 0.3g/cm^3 , 每 1g 波特兰水泥平均含氧化钙 $q_{\text{CaO}} = 0.65\text{g}$; 假设 CaO 的允许浸出率 α (即这样浸出, 混凝土强度仍在设计范围以内) 为水泥中 CaO 总量的 20%。若表面积为 1cm^2 , 则在使用期允许带走的 CaO 量 Q_{CaO} 为:

$$Q_{\text{CaO}} = q \times \alpha \times q_{\text{CaO}} \times l \times A = \alpha \times q \times q_{\text{CaO}} \times l \quad (6-47)$$

带走 Q_{CaO} 所需的水量 W 为:

$$W = Q_{\text{CaO}} / \bar{c} \quad (6-48)$$

应用式(6-11)所计算的渗入速度 J 及 $t = 100$ 年, 可以计算上式 W 所需的渗透率 P :

$$W = P \times \frac{\Delta p}{l} \times t \quad (6-49)$$

$$P = \frac{Wt}{t\Delta p} \quad (6-50)$$

合并上式及式(6-48)、式(6-47)，得到

$$P = \frac{\alpha q q_{\text{CaO}} l^2}{\bar{c} \Delta p t} \quad (6-51)$$

将有关数值代入：

$$P = \frac{(0.2) \times (0.3) \times (0.65) \times (100)^2}{(0.5 \times 10^{-3}) \times (15 \times 100) \times (100 \times 365 \times 86400)} = 1.65 \times 10^{-9} \text{ cm/s}$$

式(6-51)指出影响 P 的各项因素，为了使容许的 P 大，则要求 α 、 q 、 q_{CaO} 、 l 大， \bar{c} 、 Δp 、 t 小。由于 α 、 \bar{c} 的选用有一定的任意性，因而这种计算只是一种估算。

从式(6-51)可以看出，在其他条件相同的情况下，寿命 t 反比于渗透率 P 。表 6-17 示出 P 随孔隙半径的增大而增加；表 6-18 示出 P 随有效孔隙率的增加而增加。减少及缩小孔隙对于降低 P 、从而增加寿命都是有利的。

表 6-17 孔隙半径对渗透率及迁移机理的影响

孔隙半径/cm	渗透率/(cm·s ⁻¹)	迁移机理
<10 ⁻⁵	<10 ⁻⁸	分子扩散
10 ⁻⁵ ~10 ⁻³	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁷	分子流动
>10 ⁻³	>10 ⁻⁷	粘滞流动

注：选自文献 [6-16]，p.72。

表 6-18 石灰石的孔隙率和渗透率之间的关系

有效孔隙率 (%)	4.1	10.6	20.6	26.5
渗透率/毫达西	0.0001	0.004	1.54	18.5

注：选自文献 [6-16]，p.73。

可以预期，水泥砂浆和混凝土的强度损失将随石灰浸析量的增加而增加（图 6-17），各种水泥石中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被蒸馏水浸析的速度也有很大区别（图 6-18）。

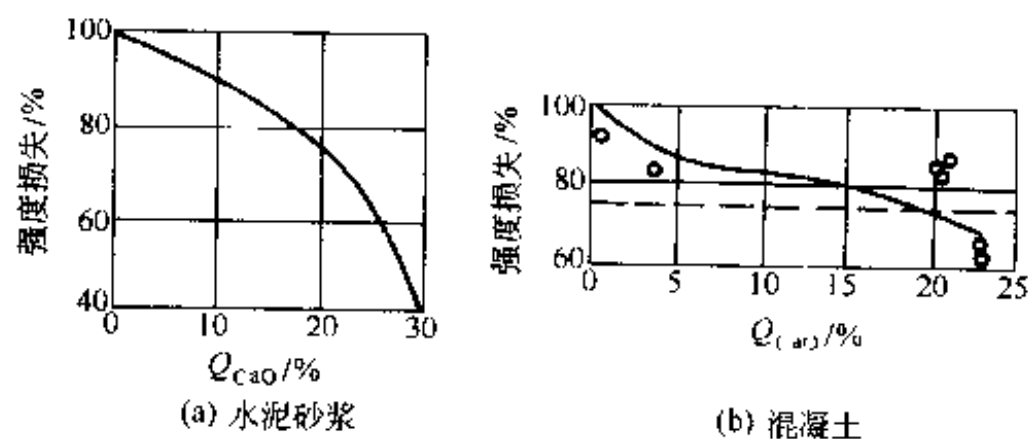
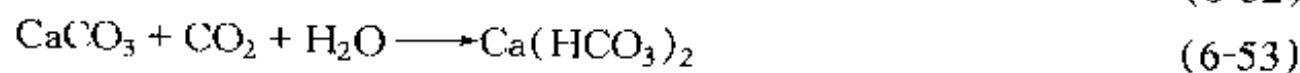
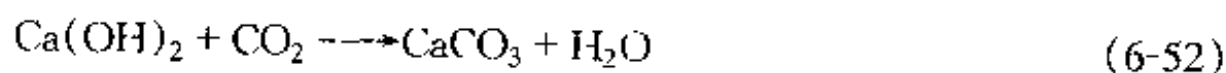


图 6-17 石灰浸析时水泥砂浆和混凝土的强度损失（文献 [6-16] p.93）

6.4.3.3 化学腐蚀

环境中某些化合物可与混凝土某些组元发生化学反应，而使后者受到化学腐蚀。最突出的有两类问题。

(1) 酸性软水的腐蚀 含有 CO_2 的软水将会腐蚀波特兰水泥产物中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及 CaCO_3 ：



在硬水中，沉积的碳酸盐层，可以保护水泥石而使腐蚀速度很低。如表 6-19 所示，只有

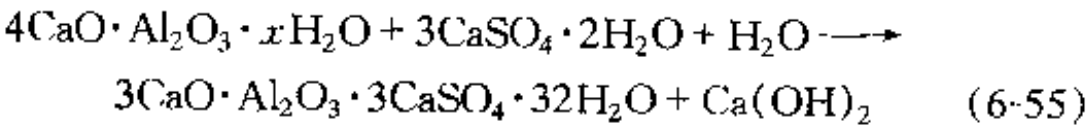
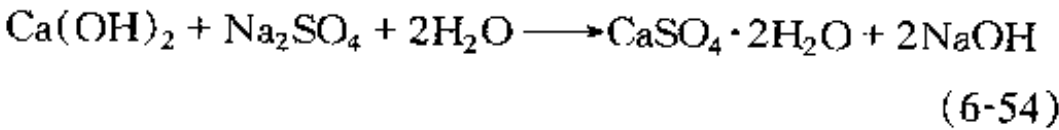
CO₂ 低及 CaCO₃ 高的第 1 种情况，对混凝土几乎不腐蚀。

表 6-19 水的成分对混凝土腐蚀的影响

序号	水的硬度 CaCO ₃ /(mg·kg ⁻¹)	CO ₂ /(mg·kg ⁻¹)	对混凝土的 腐蚀性	序号	水的硬度 CaCO ₃ /(mg·kg ⁻¹)	CO ₂ /(mg·kg ⁻¹)	对混凝土的 腐蚀性
1	>35	<15	几乎无	3	<3.5	<15	重
2	>35	15~40	微	4	>35	>90	强烈
	3.5~35	<15	微		3.5~35	>40	强烈
3	>35	40~90	重		<3.5	>15	强烈
	3.5~35	15~40	重				

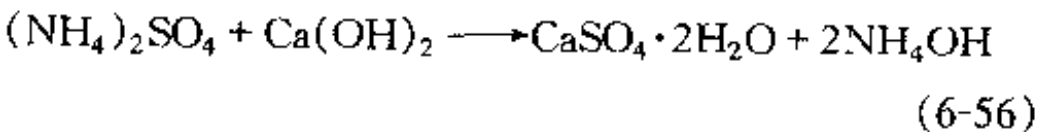
注：选自文献 [6-18] p.406。

(2) 硫酸盐水溶液的腐蚀 可溶性硫酸盐可与水泥中水合产物发生化学反应，可导致体积膨胀或崩解。例如 Na₂SO₄ 水溶液通过如下反应而腐蚀水泥水合产物：



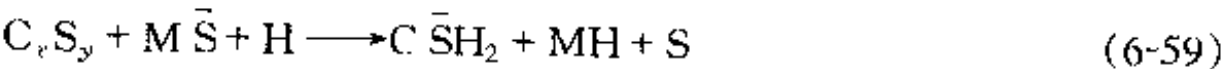
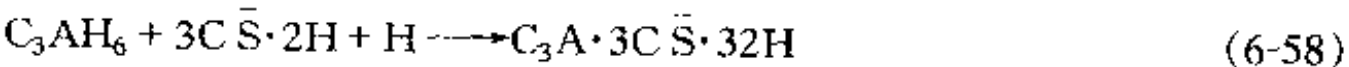
碱金属硫酸盐不能腐蚀水合的硅酸钙。

硫酸铵可腐蚀 Ca(OH)₂：



腐蚀产物 NH₄OH 既易溶，又易挥发，故反应易于继续向右进行。

硫酸镁的腐蚀反应如下：



CaSO₄，BaSO₄，PbSO₄ 等虽可腐蚀混凝土，但它们的溶解度小，因而腐蚀速度很小。

如表 6-20 所示，对于波特兰水泥的腐蚀性是随着 SO₄²⁻ 的浓度的增加而增加的，只有水中 SO₄²⁻ 浓度小于 300mg/L 腐蚀性才低微。

表 6-20 水中硫酸盐浓度对普通波特兰水泥腐蚀性的影响

SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	腐蚀性	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	腐蚀性	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg·L ⁻¹)	腐蚀性
<300	低微	601~1500	中等	>5000	很严重
300~600	低	1501~5000	严重		

注：选自文献 [6-18]，p.404。

应该指出，硫酸盐腐蚀产物的溶解度小，它们的沉淀所导致的应力，可加剧混凝土的破坏 ([6-16]，p.166~227)。

6.4.3.4 耐腐蚀混凝土 [6-17]

从式 (6-41) 所示的混凝土结构以及上面所讨论的溶解浸蚀和化学腐蚀规律和机理，人

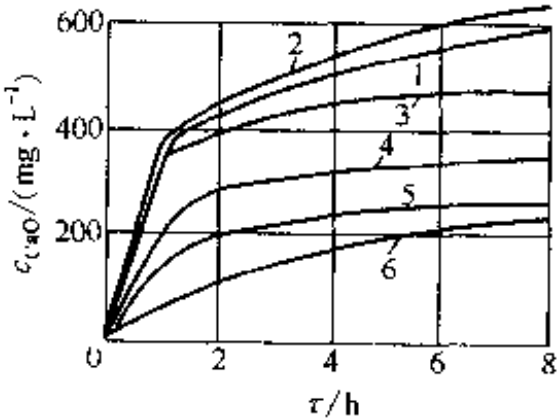


图 6-18 在各种水泥石中 Ca(OH)₂ 被蒸馏水浸析的速度 (文献 [6-16] p.101)

1—波特兰水泥；2—砂质波特兰水泥；
3—石膏矿渣水泥；4—火山灰波特兰水泥；
5—砂质火山灰波特兰水泥；6—矾土水泥

们从结构的各个组元,特别是水泥类的胶结剂的考虑,开发耐腐蚀的混凝土。

20世纪30年代初期开发的沥青混凝土及水玻璃混凝土,已经得到广泛的应用。沥青是憎水性材料,几乎完全不溶于水,而且本身构造密实,有良好的防止溶解浸蚀的能力,但沥青是有机高分子材料,具有本章第二节所讨论的腐蚀问题。水玻璃是碱金属硅酸盐玻璃,具有良好的抗酸蚀能力,但水玻璃不耐碱(参考本章第6.3节),而水玻璃混凝土的间隙大,密实性差。

20世纪50年代初期,开始研制聚合物混凝土,最初使用的聚合物有天然橡胶浮液、聚醋酸乙烯乳液等;60年代以树脂为胶结材料的树脂混凝土的研究兴起,各国分别采用不饱和聚酯树脂(日本、德国)、乙烯基树脂(美国)、呋喃树脂(原苏联)等。这类聚合物可以填充或封闭混凝土的空隙,改善了工艺及力学性能,并具有良好的减水性,因而可有效地减少混凝土的溶解浸蚀;由于水的渗入困难,也降低了内部的化学腐蚀。至于表面的化学稳定性,则取决于所选用的树脂和服役的化学环境。

20世纪70年代开始开发硫磺混凝土,这是以改性硫磺为胶结剂的混凝土。这种混凝土的组织致密、孔隙率低,其组成又无水分子,因而有较好的抗水和抗冻能力。具有优良的抗酸蚀能力(文献[6-17], p.58~60)。细菌可氧化硫磺,从而使这种混凝土剥蚀,已经引起注意。

6.4.3.5 展望

混凝土工程的安全性和寿命,是一项与国民经济发展有关的重大科技问题。发达国家走过的道路表明,如果不重视工程混凝土的耐久性,将付出很大的经济和社会代价。例如,美国在20世纪90年代初,每年要付出3000亿美元用于修复和重建混凝土工程结构;加拿大仅蒙特利尔的一座水电站,由于混凝土的耐久性问题,需用15亿加元来修补和维持。

混凝土材料非常复杂,混凝土工程破坏的原因很多,包括:碱-集料反应、抗冻性、抗蚀性、海沙适用性等等,其中,抗蚀性既涉及钢筋,也涉及混凝土本身。近十余年来,对混凝土的腐蚀较重视,例如,在Houston, Melbourne及Cape Town分别于1993, 1996及1999年举行的第12, 13及14次国际腐蚀会议(International Corrosion Congress, ICC),均设有分会场,专门宣读和讨论混凝土的腐蚀问题。

我国的重大基本建设比发达国家晚三十多年,现在正处于基本建设的高潮。已建成的一些工程已暴露出较严重的耐久性问题,寿命远低于设计寿命标准。有鉴于此,科技部在“九五”期间,安排了题为“重点工程混凝土安全性的研究”的重大科技攻关项目,在碱-集料反应、抗冻性、耐蚀性、安全性专家系统等方面,取得了重要成果^[6-19],值得参考。

参 考 文 献

- [6-1] 高亨. 老子注译. 河南人民出版社, 1982
- [6-2] 中国大百科全书. 中国大百科全书出版社, 1984
- [6-3] 上田英俊. 高分子科学. 徐伯黎、万国祥译. 人民教育出版社, 1981
- [6-4] C. Hall. Polymer Materials. MacMillan Press LTD, 1981
- [6-5] 石安富, 龚云表. 工程塑料. 上海科技出版社, 1986
- [6-6] 邬润德等. 耐腐蚀塑料. 化学工业出版社, 1988
- [6-7] 陈子雅. 基础有机化学. 科学出版社, 1986
- [6-8] A. G. Guy. Introduction to Material Science. McGraw Hill, 1972
- [6-9] J. H. Hildebrand and R. L. Scott. The Solubility of Nonelectrolytes. Reinhold Pub. Corp., 1950

- [6-10] 邹翰. 生物医学工程学及其发展. 生物医学工程通报. 1990 (3), No. 1: 1~6
- [6-11] W. D. Kingery, et al. 陶瓷导论. 中国建筑工业出版社, 1982
- [6-12] A. M. Filbert and M. L. Hair. Surface Chemistry and Corrosion of Glass. Advances in Corrosion Science and Technology. Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle. Plenum Press, 1976 (5), 1~54
- [6-13] ASTM Standard. C162-56, Pt13, 1965: 145~159
- [6-14] W. H. Zachariasen, J. Chem. Soc. 1932 (54): 3841
- [6-15] J. M. Stevels. Glass Ind. 1954 (35): 69
- [6-16] B. M. 莫斯克文等. 混凝土和钢筋混凝土的腐蚀及其防护方法. 倪继森等译. 化学工业出版社, 1984
- [6-17] 张信鹏, 王德森. 耐腐蚀混凝土. 化学工业出版社, 1989
- [6-18] P. Barnes, Ed. Structure and Performance of Cements. Applied Science Publishers, 1983
- [6-19] 王媛俐, 姚燕. 重点工程混凝土耐久性的研究与工程应用. 中国建材工业出版社, 2001

第 3 篇 综论 (二) 宏观腐蚀学

1. 宏观腐蚀学的发展概况

在图 1-10 所示的宏观腐蚀学体系中,本篇将分四章,综合论述方法论、腐蚀经济和管理、腐蚀科研和教育、可持续发展和生态共七个问题。

第7章 方 法 论^[1-2,1-3,1-6]

Way 既是途径，又是方法；有了正确方法，便找到正确途径。

“方法论”(Methodology) 这个名词来源于西方，有两个含义：

“方法论是应用于任何知识分支的原理、实践和程序的系统。” (7-1)

“方法论是逻辑的一个分支，它处理知识形成的一般原理。” (7-2)

第一个定义太广泛、欠具体；而第二个定义则涉及到方法论与逻辑之间的关系。例如，有人将逻辑的内容分为形式逻辑、方法论和逻辑哲学三部分。从词源来看，英词“methodology”来源于希腊文的“μετ'α”(沿)及“οδος”(途)，从字面来看，方法论(也可译为“方法学”)的含义是：

“方法论是论述行动的途径。” (7-3)

这样，逻辑分析只是一种方法，将属于方法论。

每一个领域都有它自己的方法论。著者在材料的许多微观及宏观领域内从事了五十余年工作，1983年为了研究生课程的需要，提出如图7-1所示的体系，近二十年来加以补充。由于“腐蚀”是材料失效的一种重要方式，因而也采用它作为“腐蚀学”的方法论体系，可将“材料论”及“失效分析”分别改为“腐蚀论”及“腐蚀失效分析”。

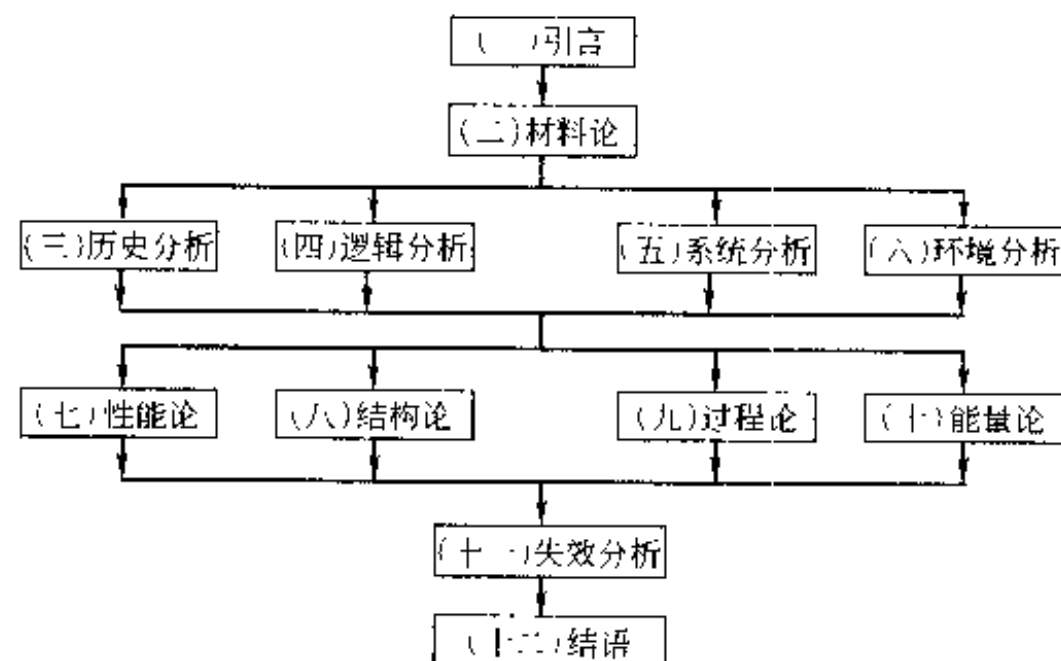


图 7-1 材料学方法论的体系

本章分两大节，分别示例论述“分析方法”[图7-1中(三)至(六)]及“共性问题”[图7-1中(七)至(十)]在材料腐蚀学中应用和体现。

7.1 分 析 方 法

逻辑包括形式逻辑、辩证逻辑和数理逻辑，辩证逻辑除开处理概念、判断和推理这三个命题以外，也采用历史的方法来分析问题，因而“历史分析”也可与“逻辑分析”合并讨论；而系统与环境是相互依赖而存在的，所以“系统分析”与“环境分析”也可合并处理。图7-2示出图7-1中这四种分析方法之间的关系。

如图7-2所示，学科(一种系统)的领域从来是变动的，学科之间的边界总是模糊的。

因此，学科之间“争夺”领域，或者说，交叉学科的形成，总是正常的。例如，物理化学与化学物理之间的区别？金属腐蚀学与腐蚀金属学之间的侧重？金属物理学（Metal Physics）与物理金属学（physical metallurgy）之间的侧重？很难回答。

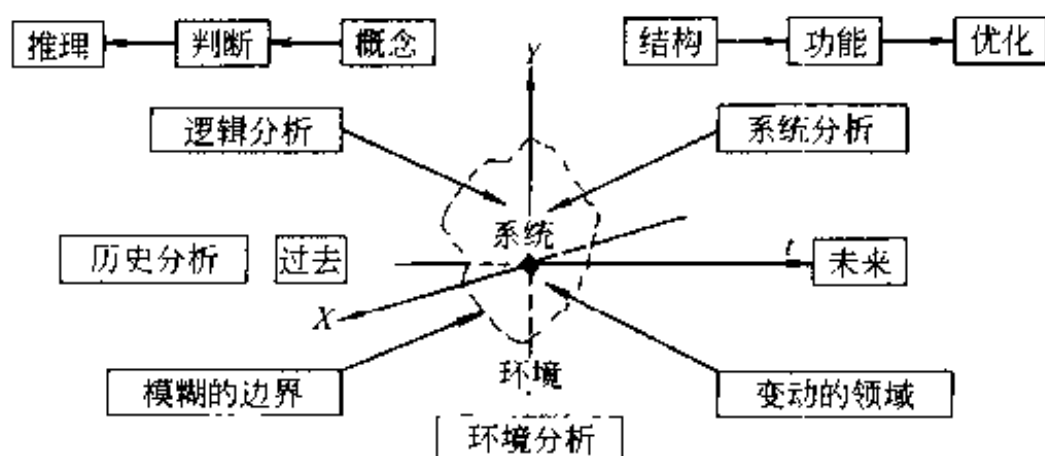


图 7-2 四种分析方法之间的关系

在下面四小节，将依次论述逻辑、历史、系统、环境这四种分析方法及其在腐蚀学中的应用。

7.1.1 逻辑分析

概念、判断和推理，是三种基本思维形式，正确地运用它们，可以做到概念明确、判断恰当、推理正确。它们的定义如下：

“概念是反映事物的特有属性的思维形式。” (7-4)

“判断是断定事物情况的思维形式。” (7-5)

“推理是根据一个或一些判断得出另一个判断的思维方式。” (7-6)

概念是用语词（名词）表达的；判断是由若干概念组成的，正如语句是由若干语词组成一样；而推理则是由若干判断组成的，正如若干语句组成句组一样。图 7-3 示出文法和逻辑在人们认识和表达事物时所起的作用。

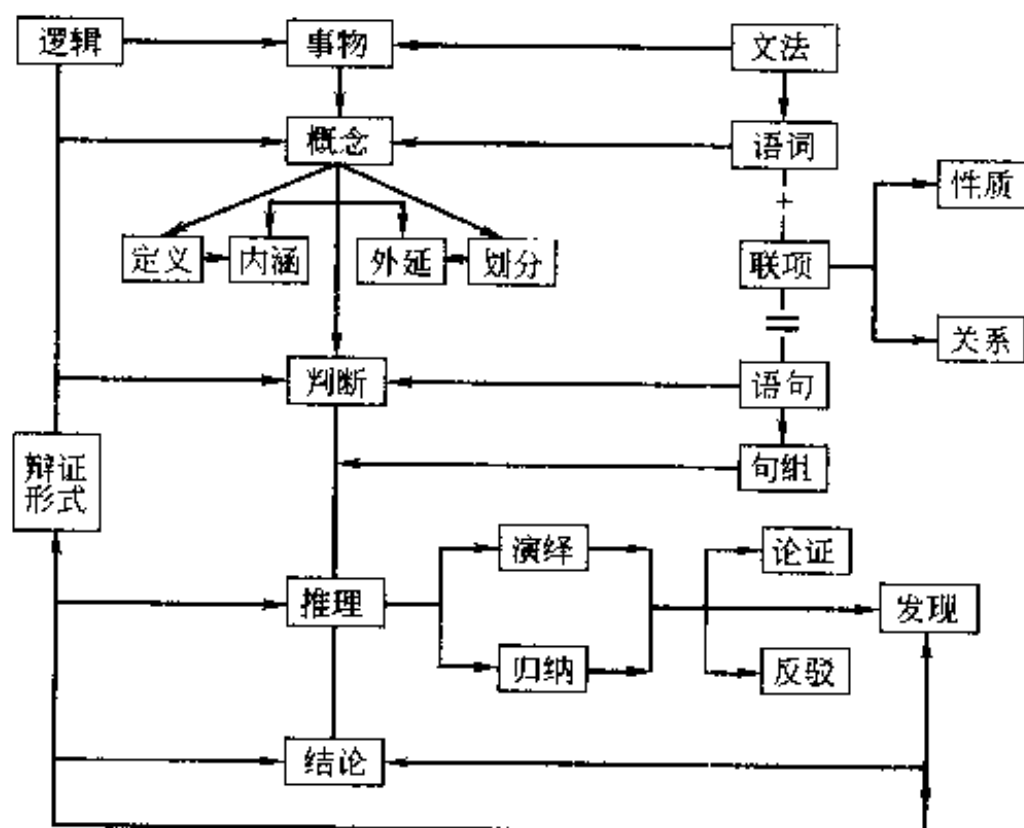


图 7-3 文法与逻辑

本小节只讨论概念的几个问题——内涵、外延、命名及变化；关于推理，将在第 9 章 9.3 节中讨论。

7.1.1.1 概念的内涵和定义

“概念的内涵，是概念所反映事物的特有属性。” (7-7)

“定义是揭示概念的内涵的逻辑方法。” (7-8)

概念的产生，是人们认识过程中的质变，是从感性认识到理性认识的质变。概念只反映事物的特有属性，而不反映事物的偶有属性。为了揭示事物的特有属性，我们需要“定义”这种逻辑方法。定义用语句（或句组）表达，它是一种判断。判断又是由概念之间关系组成，因此，定义是由已知的概念，用判断的形式，对待定义的新概念获得认识，而这种认识又应该是被定义事物的特有属性。

从亚里士多德开始，人们普遍地采用如下的定义的方法：

属 + 种差 = 被定义项 (7-9)

以“腐蚀”的定义（1-37，1-40，1-41，1-42，1-44）为例，“腐蚀”是一种现象，“属”于现象，“现象”前的那个定语便是“种差”，即腐蚀这“种”现象同“属”内的其他种现象之间的“差”异。这种定义方法叫做“事物定义”或“真实定义”。

对于“应力腐蚀断裂”，我们采用“发生定义”的方法来定义（4-1），

“发生定义是用事物发生或形成过程中的情况作为种差的定义。” (7-10)

应力腐蚀断裂的定义（4-1）也是因果定义，

“因果定义是用事物发生的原因作为种差的发生定义。” (7-11)

可用这个方法定义“氢致开裂”。

“微观腐蚀学”（1-56）及“宏观腐蚀学”（1-57）采用“内容定义”的方法来定义，

“内容定义是用事物所具有的特有内容作为种差或特有属性的定义。” (7-12)

可用这个方法定义“混凝土”。事物的特有属性包括事物的“性质”以及它与另一些事物之间的“关系”；发生定义及因果定义利用了“关系”；而内容定义则采用了“性质”。

采用了新语词，需要用语词定义：

“语词定义就是说明或规定语词的意义。” (7-13)

对于“方法论”，（7-1）采用语词定义，所谓“顾名思义”；而（7-2）及（7-3）却采用内容定义。在自然科学中经常采用数学恒等式来定义新语词。例如，热力学为了处理问题的方便，在已有的温度（ T ）、熵（ S ）、压力（ p ）、体积（ V ）、内能（ U ）的基础上，用数学式定义了新语词焓（ H ）、自由焓（ G ）及自由能（ F ）：

$$H \equiv U + pV \quad (7-14)$$

$$G \equiv H - TS \quad (7-15)$$

$$F \equiv U - TS \quad (7-16)$$

7.1.1.2 概念的外延和划分

“概念的外延，是具有概念所反映的特有属性的事物。” (7-17)

“划分就是把一个概念的外延分为几个小类的逻辑方法。” (7-18)

“划分就是把一个属分为几个种的逻辑方法。” (7-19)

划分又叫分类，但划分与分解是不同的。分解是把一个事物的整体分为许多部分。例如，将化合物分为若干许多组成元素是分解，将化合物分为有机化合物及无机化合物，则是划分。

被划分的大类叫做母项，划分出来的小类叫做子项。划分的过程是从一般到特殊的思维过程。在这种过程中，我们应注意：子项一定具有母项的特有属性；而子项之间却另有不同的属性，我们正是利用一种或几种这类属性，作为划分的标准。

形式逻辑提出三条划分的规则：

(1) 划分的各个子项应当互不相容——否则，便会有一些事物同属于几个子项，犯子项相容的错误。

(2) 各子项之和必须穷尽母项——否则，便会有一些属于母项的事物被遗漏，犯子项不穷尽的错误。

(3) 每次划分必须按同一项分标准进行——如果在同一划分中采用几个划分标准，结果不仅是达不到明确概念外延的目的，也很难满足上面两条规则。

对材料的划分，采用了“有无”（有机和无机）和“是非”（金属材料和非金属材料）的划分标准，可以对材料进行不犯规的划分。但是，也可以突出重要性及照顾习惯，进行“破类”划分，例如，力学与物理并列。

在前面6章，我们曾采用不同标准划分概念，可供参考。例如，在第一章的第三节，采用不同的标准划分了“腐蚀”，图1-8采用腐蚀介质及影响因素将腐蚀分为十类，第一章的第二节将“腐蚀学”划分为微观及宏观两类；对于水溶液中的电化学腐蚀及高温气体氧化，分别在第二章及第五章划分为热力学、动力学及结构学三类问题，也就是在分析耐蚀性能时，划分为能量、过程及结构三类问题；对于选择性腐蚀，依据微观、宏观部位及成分，在第三章划分为四类问题进行处理；对于水溶液中的应力腐蚀，依据起控制作用的机理，在第四章划分为阳极溶解和氢致开裂两类；对于繁多的非金属材料的腐蚀，划分为有机、无机及复合材料，在第六章分别选择了面大量广的塑料、玻璃及混凝土进行论述。

7.1.1.3 概念的命名

概念需用语词表达：概念是语词的思想内容；语词则是概念的语言形式。要做到概念明确，必须用适当的语词来反映事物的特有属性。不同的民族和国家用不同的语词来表示同一概念，对于新的概念需选用恰当的语词来表述。例如英词 entropy 一词来源于希腊文的 εντροπη，原意为“发展”，entropy 的出现，对热学为一发展。法、德及俄文均音译，分别为 entropie, Entropie 及 ЭНТРОПИЯ，中文取其真意，命名为“熵”；由于它是热学性质，故有“火”旁；它(S)又是可逆过程热效应(δQ_r)除以绝对温度(T)的“商”，即

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (7-20)$$

式(7-14)中“内能”U可以顾名思义，所创的“焓”从式(7-14)可以理解。自由焓(G)及自由能(F)的命名从式(7-15)及式(7-16)也好理解，去掉“束缚”的部分(TS)便是“自由”的部分，并且较之其他命名为佳：

概 念	其 他 命 名				
自由能(F)	等容位	亥氏函数	亥氏自由能	自由能	功函数(A)
自由焓(G)	等压位	吉氏函数	吉氏自由能	热力学位	自由能(F)

对于“corrosion”，我国选用“腐蚀”，其中“腐”有腐败、腐坏之意，而“蚀”原指虫蛀物，引申为侵蚀、亏损。采用汉字的日语，则用“腐食”，避免单用虫食，但“食”意太广，人食难于理解是腐蚀。

从第三章第二节可知，Pitting从发生来看，可称之为“点蚀”；从发展和结果来看，可称之为“孔蚀”；二者可通用。

看来，概念命名应词以达意，能顾名思义，还要从俗及考虑邻近学科的习惯。

7.1.1.4 概念的变化

形式逻辑的思维方式是相对静止的，图 7-4 示出形式逻辑中概念的含义。

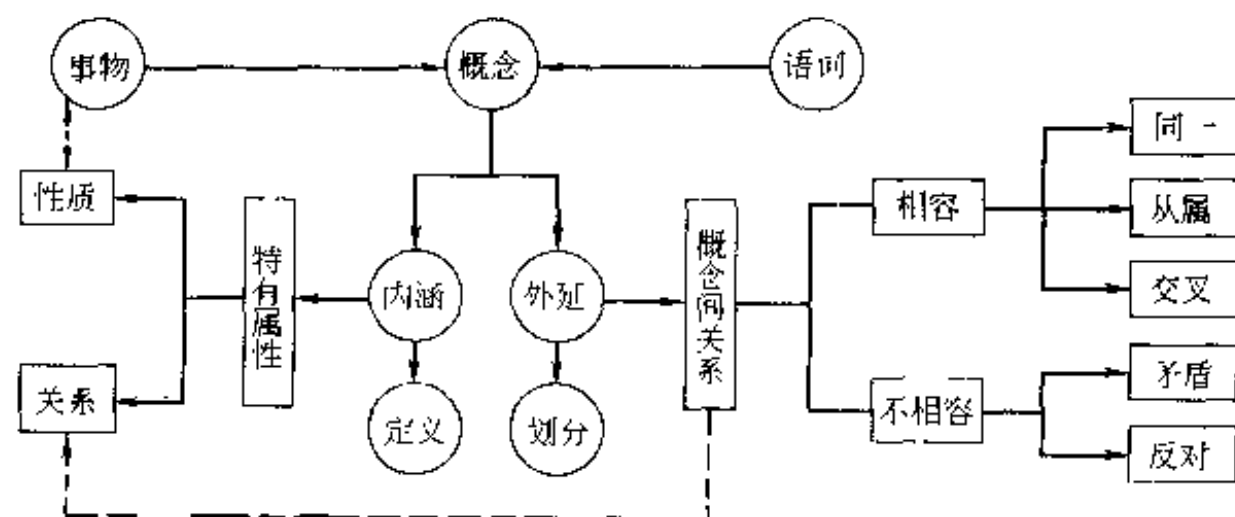


图 7-4 形式逻辑中的概念

辩证逻辑的思维形式是运动变化和相互联系的，因而反映客观事物特有属性的概念的内涵和外延也是运动变化和相互联系的。

以金属材料为例，在英美，研究它的科学叫做 Metallurgy，此词来源于拉丁的 Metallurgia，而后者又溯源于希腊的 Metallourgos，意为“矿人”（Metallon + ourgos），是矿业工作者进行的工作。这些语词与客观存在的事物是符合的。从发展来看，人类从地球采掘矿石，又就近从矿石冶炼金属，因而冶金与采矿密切联系；而冶炼主要运用化学知识，因而冶金又是化工的分支。随后，人们为了深入研究金属产品的性能，采用了光学显微镜、X 射线及其他物理方法研究金属的组织结构，并探索它们与性能之间的关系；在另一方面，人们为了深入研究金属的加工过程以及金属产品的力学性能，又需要从力学吸取更多的知识。因此，在英美，Metallurgy 的含义扩大了，因而就包含了两个定义：

“Metallurgy 是一门科学，它从事于从矿石提取金属，精炼及提纯金属，从金属制备各种有用物品。” (7-21)

“Metallurgy 是一门科学，它从宏观到原子的层次研究金属的结构和性能”。 (7-22)

这两个定义的综合，便是 Metallurgy 的全部内容。与上列两定义相对应的，在德文分别有 Metallurgie 及 Metallkunde。Metallurgy 原译为“冶金学”，顾名思义，它与定义 7-21 符合；而定义 7-22 宜译为“金属学”。“Physical metallurgy”译为“物理金属学”较“物理冶金学”为佳。

随着时代的前进，Metallurgy 一词的含义已由 (7-21) 的定义扩大而包括 (7-22) 的内容，今天，若拘守于 (7-21)，显然是过时了，与事实不符合；若从这个定义出发，来制定方针和政策，必然会有片面性，忽视了许多重要工作。

毛泽东说过：

“我们是马克思主义者，马克思主义叫我们看问题不要从抽象的定义出发，而要从客观存在的事实出发，从分析这些事实中找出方针、政策、办法来。” (7-23)

在这里，不是不要定义，而是不要本末倒置，看问题要从定义的根本——事实出发，而不是从过时的定义出发，否则，便会犯脱离实际的错误。

因此，一方面，定义要有相对稳定性，不能随意改变；否则，或无意地造成混乱，或有意地转换或偷换论点，对科学来说，都是不可取的。我们应遵循如下顺序：

事实 $\xrightarrow{\text{抽象}}$ 概念 $\xrightarrow{\text{规定}}$ 定义 $\xrightarrow{\text{表述}}$ 语词

当客观存在的事实明确以后，抽象而成概念，用定义规定上述概念，选用语词来表述概念。这便是概念的稳定性。

但是，在另一方面，客观存在的事实在改变，在发展，那么概念也应随着改变，因而就要有新定义。或者“旧瓶装新酒”，用原语词来表述新定义所规定的新概念，或者为了避免混淆，选用新语词来表述新定义所规定的新概念。这便是概念的变化性。

综合考虑概念的稳定性和变化性，我们应该是定义，不唯定义，重在客观事实。

7.1.2 历史分析

从图 7-2 及上面的论述（本章 7.1 节）可以看出：历史分析是在时间的坐标上，回顾过去，展望未来；而逻辑分析则分析现状，讨论所研究事物的概念、判断和推理，它们的结合则组成一种“多维思维”的方法，论述辩证逻辑时，都提到逻辑方法和历史方法相一致以及互补互渗的问题。

梁启超曾对历史给出这样的看法：

“史者何？记述人类社会赓续活动之体相，校其总成绩，求得其因果关系，以为现代一般人活动之资鉴者也。” (7-24)

参考这个看法，提出历史分析方法的含义：

“历史分析是一种思维方法，它追溯研究对象的发展过程，总结发展规律，使现代人有所借鉴。” (7-25)

借鉴于社会现象的历史有通史、断代史、专业史等，材料学及腐蚀学的历史分析内容可以包括三方面内容：① 学科通史；② 专题史；③ 自然过程分析。自然过程，例如材料的腐蚀过程，可以是漫长的，也可以是短暂的，这个问题将在后面讨论；在第四章第一节曾简短地追溯了金属应力腐蚀研究的来龙去脉；在下面，只示例地介绍上列的①和②两方面内容，专题中，选择了我较为熟悉的不锈钢。

7.1.2.1 腐蚀科学发展史简介

U. R. Evans (1889~1980) 是杰出的腐蚀科学家，从 20 世纪 20 年代初以来，毕生从事腐蚀科学的研究和教育。他 1960 年出版的《金属的腐蚀与氧化》以及 1968 和 1976 年出版的补充卷，较详细地介绍了重要的原始研究工作，可作为编写腐蚀科学史的参考。1981 年出版他第二次修订出版的《金属腐蚀基础》的第十章第 1 节对腐蚀科学发展史作了简单的介绍，从中可抽出几点如 (7-24) 中所指出的“资鉴”，即 (7-25) 所指出的“借鉴”。这些借鉴可以归结为：生产的需要和有关学科的吸收，推动了腐蚀学的发生和不停地发展。

人类历史的早期，所使用的金属或者是天然发现的，或者是容易从矿石还原的金属，如铜器时代的青铜，这些金属在天然中不易腐蚀，因而人们不去研究金属腐蚀。

人类进入铁器时代以后，工业发达所导致的腐蚀性强的工业气氛，而以焦炭代替木炭，钢铁中的硫含量又增加，钢铁的腐蚀成了严重问题，从 19 世纪中期以后，人们才开始研究腐蚀问题。可以罗列一些重要进展。

(1) 虽然早在 1788 年，Austin 注意到，当中性的水腐蚀铁时有碱化的趋势，各国的科学家零星地做了些工作，直到 20 世纪的 30 年代，才确定了铁在水溶液中的腐蚀是一种电化学变化，并确定了溶液中 pH 及溶氧的作用，著名的盐水滴试验说明了这些电化学变化。

(2) 1914~1918 年第一次世界大战期间，黄铜冷凝器的海水腐蚀，影响英国海舰的安全运行，英国海军部关心这种腐蚀可能影响战局，因而促进了这方面研究。研究结果使第二

次世界大战期间 (1939~1945 年), 这种腐蚀不再令人严重操心。

(3) 从 20 世纪 20 年代开始, 由于动力工业的需要, 人们在研究金属蠕变的同时, 研究高温氧化。这就促使 1925 年 Pilling-Bedworth 原理的出现, 随后 Wagner 于 1933 年依据电子及离子的导电提出氧化的半导体, 而 Hoar-Price 于 1938 年用固体电介质的电化学, 进行有启发性的新推导 (第五章第四节)。应用这些新理论, Price-Thomas 研究了选择氧化过程, 改善了铜合金及银合金抗氧化的能力。

(4) 化学和石油工业的发展, 也大量地出现了应力腐蚀问题, 这方面的第一次国际性会议于 1944 年举行, 报道了这方面的早期工作 (参见第 4 章 4.1 节)。

(5) 工程设计需要金属材料的自然条件下的腐蚀速度的数据, 从 1923 年开始, Vernon 等人经常发表大气腐蚀行为方面的研究工作, 他们所提出的“临界湿度原理”是一个重要概念。关于土壤腐蚀, 首先是细菌学家 Kühr 于 1922 年认识到细菌所起的作用。

(6) 新工艺的引入、新材料的采用、复杂工程的建设 and 新能源新资源的开发, 必然会引入新的腐蚀问题, 从而推动腐蚀的不断发展。例如: 20 世纪 20 年代采用焊接工艺制造奥氏体不锈钢设备, 也引入当时未认识的晶间腐蚀问题; 自从 1908 年合成氨工艺出世以及 30 年代大量地采用加氢工艺以来, 也引入了低碳结构钢的高温氢腐蚀; 60 年代中期以来, 由于核能源的工业应用, 出现了高纯水中镍基合金的应力腐蚀问题, 50 年代开发拉克油田, 需要解决硫化氢所引起的应力腐蚀问题; 近年来出现的工程塑料、金属间化合物等新材料, 燃气轮机使用温度的不断提高, 已提出新的腐蚀问题; 未来在深海采矿, 又将出现新的海水腐蚀问题。科技发展到今天, 如能对新情况下可预见的腐蚀问题进行预研, 当可减少历史上无知所带来的巨大损失。

7.1.2.2 不锈钢的发展历程 ([7-1] p.426~432)

1900 年到 1915 年先后发明了三大类不锈钢, 当前, 在主要产钢国家中, 不锈钢的产量已超过钢总产量的 1%, 总产值的 8%, 在经济上和技术上都占有重要地位。不锈钢的用途很广, 既是耐蚀材料, 又是耐热材料, 还可作为低温材料、无磁材料、耐磨材料来应用, 其共性是具有不锈性。

回顾不锈钢的发展历程, 瞻望未来, 有如下五方面体会。

第一, “科学的发生和发展, 一开始就是由生产决定的。” 19 世纪末期以来, 工业的发展对不锈钢耐热钢材的要求已有萌芽; 20 世纪开始以来, 由于工业上需要抗烧蚀的炮管内套、抗氧化的电热偶套管和热处理炉中耐热铸件, 研究结果分别发现和生成了马氏体型、奥氏体型和铁素体型不锈钢。这种新型全金钢不仅有很好的抗氧化性, 也有很好的耐蚀性, 因而很快地在石油、化学工业中得到应用。应该指出, 不锈钢的诞生, 也是由于 19 世纪末年用铝热法生产的低碳铬铁, 创造了必需的原料条件。

焊接的奥氏体不锈钢构件在生产中出现了严重晶间腐蚀问题, 20 世纪 30 年代初期结合生产要求的研究, 提出了晶间腐蚀的贫铬论, 提出了解决这个问题的两类钢: 超低碳不锈钢和加钛或铌的稳定化不锈钢。

由于冶炼超低碳不锈钢, 在原料和炉龄方面带来一定的困难, 因而 0Cr18Ni9 和 1Cr18Ni9Ti 这两种钢在 20 世纪 60 年代末期以前一直是互相竞争的钢号, 而与之有关的金属学方面研究也较多。自从 1968 年 AOD (氩氧脱碳) 法用于大量生产超低碳不锈钢以来, 将会导致 1Cr18Ni9Ti 钢的衰退; 又促使了解决超低碳不锈钢强度过低问题的研究。尽管贫铬论说明了一般的晶间腐蚀问题, 但是宇航工业应用的强氧化性介质, 将不锈钢的应用推入

过钝化电位区，又出现了由于磷在晶界吸附引起的新的晶间腐蚀问题和解释这类现象的理论。

20 世纪 50 年代以后的航空和宇航工业的发展，促进了高强度和超高强度不锈钢的研究；海底石油的开采和海洋工业的发展，要求对不锈钢点蚀的研究；自从 40 年代提出奥氏体不锈钢氯脆问题以后，随着不锈钢应用的领域日益扩大，出现了更多的介质-应力交互作用引起的脆性问题，因而不锈钢的应力腐蚀断裂成为日益活跃的研究的课题。

考虑了镍资源问题，有些国家进行了无镍的铬锰氮系奥氏体不锈钢的研究，由于生产的需要所推动的科技成果，已使这类钢屹立为独立的钢系。

还应该指出，其他工业的发展不仅对不锈钢提出各式各样的新要求，促进了不锈钢的发展，也为不锈钢的研究提供可借鉴的思路和可应用的研究手段。例如，半导体工业的发展为我们研究不锈钢钝化膜的结构提供了可借鉴的思路，而电子显微镜、电子探针等仪器的出现，提供了新的研究手段。

从上述的一些实例可以使我们进一步认识到不锈钢金属学的发生和发展，一开始就是由生产决定的。现在，不锈钢的研究仍很活跃，这是由于它有广阔的应用领域，而产值又约为钢产值的 8%。

回顾过去，瞻望未来，不锈钢金属学的发展必然是由生产决定的。在这个领域里从事工作的人们，应该自觉地注意这个问题，掌握科技方向。

第二，正确理解不锈钢中金属学问题认识运动的发展，是非常重要的。

人们对于不锈钢中金属学问题的认识，都是一步又一步地由低级向高级发展，即由浅入深，由片面到更多的方面，永远不会停留在一个水平上。

以奥氏体不锈钢的氯脆为例，近 30 年来，人们从各个方面进行了大量的工作，提出了各式各样的看法，这些看法常常被命名为机理。这些机理中，有许多是不完全的，经过实践的检验而纠正了它们的不完全性；有许多是错误的，经过实践的检验而纠正其错误。例如，电化学溶解机理曾认为裂纹尖端的电化学溶解是裂纹扩展的惟一原因，它忽略了应力和氢的作用。第 4 章中图 4-11 给出了 SCC 概貌，图 4-12 及图 4-13 进一步分析了这种体系，尝试标明各个因素的位置。

关于氢脆，文献上也是罗列十几种机理，我们按照能量与过程的思路，理出了统一的图像（图 4-14），标明了它们之间的关系。各种机理都有实验证据，不过对具体体系，起决定性作用的，只是某一种或某几种机理。

第三，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。在不锈钢金属学问题中，我们遇到各式各样的变化——关于组织结构的相变，关于腐蚀的化学变化，关于力学性能的形变和断裂，影响这些变化的因素可以像开中药铺那样罗列很多。在许多问题上，例如原子尺寸因素的变化、影响点蚀和应力腐蚀的因素等，我们尝试从内因和外因的区分上来总结表象规律，感到思路明确，也注意到外因如何通过内因而起作用的研究还不够多，我们今天对于不锈钢的金属学问题认识还很不够，有待于进一步的发展。

金属学工作者在参加解决不锈钢实际问题时，曾采用了相关性和过程性分析问题的方法，都取得一定的效果。所谓相关性，便是建立性能和组织结构之间的相关关系，然后将问题的重点转于制造有益的组织结构和避免有害的组织结构去解决性能问题；所谓过程性，便是研究过程（相变、化变和形变）是如何进行的，然后建立规律和提出措施。在具体韧化措施中，我们示例地说明这两种思路都解决了一些脆性问题。实际上，这两种思路是相辅相成

的，是人们认识运动的发展引起的。过程性的研究必须依赖于大量的相关性研究结果，才不会得到片面而无益的结论。体心立方过渡族金属的低温脆性的研究历程便是一个很好的实例，只研究形变断裂的过程而忽视微量杂质原子的影响，不会得到解决问题的方案，而真空冶金技术的发展，使间隙原子可以降到很低的水平。间隙原子的含量与韧性之间相关性的建立，使铁素体不锈钢的低温脆性问题得到很好的解决。但是，也不能忽视，过程性的研究，不仅可以加深对相关性经验规律的理解，区分直接和间接相关的组织结构，也可以解决脆性问题提供新的途径。而相关性的研究，既为过程性研究提供了广泛的实验基础，也是在已有的过程性研究结果的基础上来分析各种组织结构与性能的相关性的。

在总结人们在不锈钢发展过程中对于金属学问题的认识运动时，体会到人们认识能力的局限性。

第四，应用基础科学的进展，学科的渗透和交织，推动了人们对于不锈钢金属学问题的认识。

材料科学和工程，是一门以材料为研究对象的技术科学；而不锈钢的金属学问题，不过是这门技术科学的一个分支，它的研究对象限于不锈钢，一方面，生产的需要，拉着材料科学与工程前进，起着决定性的作用；另一方面，应用基础科学的进展，对于材料科学与工程的前进，也起了推动的作用。

合金相理论的进展，使人们对于决定相稳定性的基本参量，有了明确而简化的图像。晶体缺陷理论的进展，使人们有可能提出广义的相；从合金元素与晶体缺陷的交互作用，能够解释和认识包括不锈钢在内的许多材料的现象。Poubaix 提出的 $E-pH$ 图，恒电位仪广泛应用于测定不锈钢的阳极极化曲线，以及表面物理对于钝化膜的研究，使人们对于不锈钢性，有了较为深入的了解。断裂力学的兴起，为人们提供新的韧性参量，也为分析裂纹体，提供了有力的工具。从事不锈钢金属学问题的研究，应该注意有关的应用基础科学的进展，并善于引用和移植。

学科领域的边界从来是模糊面不断伸缩的。只是为了学习和处理资料的方便，我们将不锈钢的组织结构、耐蚀性和力学性能分别划于金属物理、金属化学及金属力学三个领域。这种划分，当然有一些任意性，因为力学本来就是物理的一部分，力学冶金（或金属力学）也是物理冶金（或金属物理）的一部分，而在凝聚态，金属物理与金属化学已有不少的重叠和交织，有时难于区分。可以说，组织结构是理解不锈钢耐蚀性和力学性能的基础。

第五，对于具体的情况，应该进行具体的分析。

不锈钢在发展过程中曾建立一些表象规律和机理，这些东西都是在一定的条件下成立的，如果对具体情况不作具体分析，便会犯错误。

从不锈性来考虑，诚然复相不锈钢中 γ 相和 δ 相，由于成分不同，可以构成微电池，将对不锈性不利；但是，如果这两个相在腐蚀介质中都能钝化时，便只会构成膜-孔型电极，复相不再是主要的电化不均匀性。冲破复相对不锈钢有害的框框，便可以并且已经充分应用了复相钢的优点，例如：奥氏体不锈钢抗焊接热裂；阻止铁素体不锈钢的晶粒长大；提高抗氯脆能力；马氏体不锈钢中含有 5% ~ 10% 的 δ 相，可提高在盐雾中抗应力腐蚀断裂能力；发展超细晶粒超塑性不锈钢等等。

不锈钢的“不锈”二字如不作具体分析，便会引起误会。实际上，并没有在任何介质中都不生锈的不锈钢；不锈钢的腐蚀速度不仅取决于不锈钢的成分，也取决于介质的条件。举几个实例说明对“不锈”性的误会在不锈钢发展过程中的有害作用。在不锈钢诞生前的二十

年左右 (1892 年), 有人对铬钢进行了较为系统的研究, 选用了硫酸作为腐蚀介质, 因而得到铬对钢的耐蚀性有害的结论, 这个结论在某种意义上延迟了不锈钢的诞生。诚然, 由于在硝酸介质中, 铬量相同的 CrMnN 系不锈钢的腐蚀速度大于 CrNi 系不锈钢, 从而得出前者不如后者、只是缺镍情况下的一种代用钢的结论, 这就在某种程度上阻碍了新钢种的发展。实际上, 在醋酸、蚁酸、氢氧基醋酸等介质中, 铬量相同的 CrMnN 系不锈钢的腐蚀速度确是小于 CrNi 系不锈钢, 这就使这种钢不只是代用钢, 而是能够自成体系的新钢种。又例如, 不锈钢是一系列在空气、水、盐的水溶液、氧化性酸等介质中具有高度化学稳定性的钢种, 从现有的不锈钢的化学成分来看, 都是高铬钢; 由于在大气中, 当钢中铬量大约超过 12% 时, 不会生锈, 因此习惯上将铬量超过这种含量的钢种统称为不锈钢。这种概念并没有错, 但是, 如认为所有的不锈钢在所有的介质中, 铬量都必须大于 11.5% ~ 12%, 便会束缚不锈钢的发展, 已有一些含铝的低铬钢在某些介质中也有很好的化学稳定性, 为什么这种钢要被排斥在不锈钢之外呢?

客观规律性是应该重视的, 但是不锈钢中一些金属学规律都是在一定条件下成立的, 善于运用这些规律, 而不要为它们所束缚。当它们束缚我们的发展时, 便成了框框, 我们应该冲破这些束缚, 继续前进。在上面举出的不锈钢的成分和复相是如此, 在性能和其他的组织结构也是这样。

诚然, 复相不锈钢会带来热加工的困难, 而一般的细晶不锈钢大约为 7~8 级, 这只是一般的概念。但是, 应用高温形变时界面粘滞性的特性和再结晶的形核长大规律, 从而发展的超细晶粒、超塑性复相不锈钢, 晶粒度可达 19 级, 高温 (980℃) 延伸率可达 723%, 这既可解决复相不锈钢的热加工困难, 由于晶粒超细化了, 强度和韧性都得到提高。

又例如, 不锈钢同其他金属材料一样, 一般都通过普通的铸造, 遵循一般的液固结晶规律。但是, 超快速的冷却可以获得“金属玻璃”, 将会获得截然不同的性能。

看来, 一个“超”字, 解决了不锈钢的许多问题。超过一般冶炼对碳量的规定, 生产了超低碳不锈钢, 既可解决奥氏体不锈钢的晶间腐蚀, 又可解决铁素体不锈钢的低温脆性。超过一般铸造的冷却速度, 在超快速冷却获得的金属玻璃, 使低铬钢具有优越的耐蚀性。采用与一般加工及热处理不同的工艺, 可以获得超细晶粒的复相不锈钢, 具有超塑性, 并且强度及韧性都得到提高。因此, 工艺的研究是十分重要的!

7.1.3 系统分析 ([1-1] 第 9 章)

7.1.3.1 概说

第 1 章中 (1-43) 对系统给出内涵最少的定义, 系统论的先驱贝塔朗菲给出如下的定义:

“系统是由相互联系的组元的、与环境发生关系的总体。” (7-26)

其中, “相互联系的组元”便是材料工作者所熟悉的“结构”, “与环境发生关系”这个内涵, 包括了材料中的隔绝、关闭和开放系统。

钱学森从控制论角度还强调系统的功能:

“系统是由相互依赖的若干组成部分结合而成的具有特定功能的有机整体。” (7-27)
其中, 系统的功能便是材料的性能。材料科学的先驱——金属学, 很早就将“结构和性能”作为几乎是全部的研究内容。

在系统工程的专著和教科书中, 系统定义的内涵远较 (1-43) 为多, 综合这些书中的十余个定义得到:

“系统是由两个或两个以上相互联系和作用的、物理的或抽象的组元所构成的综合体，它是为了完成一个统一目的而组合的，其功能是接受信息、能量或物质，并按时间的程序而产生信息、能量或物质。” (7-28)

这个定义的内涵最多，按照逻辑学中内涵和外延的反变关系，则内涵最多的概念，其外延将会最少。采用 (7-28)，则组元间交互作用可忽略不计的理想气体不是系统，与环境没有物质、能量或信息互换的隔绝系统也被划外，没有统一目的或时间顺序的，不是系统。

材料既是开放系统，又有一定的功能。因此，采用 (7-28) 的定义，于图 7-5 示出一般系统及材料系统特性的对比；材料是一种特殊系统，系统分析的方法适用于分析材料问题，在另一方面，材料问题的分析方法也可用于丰富系统分析方法。

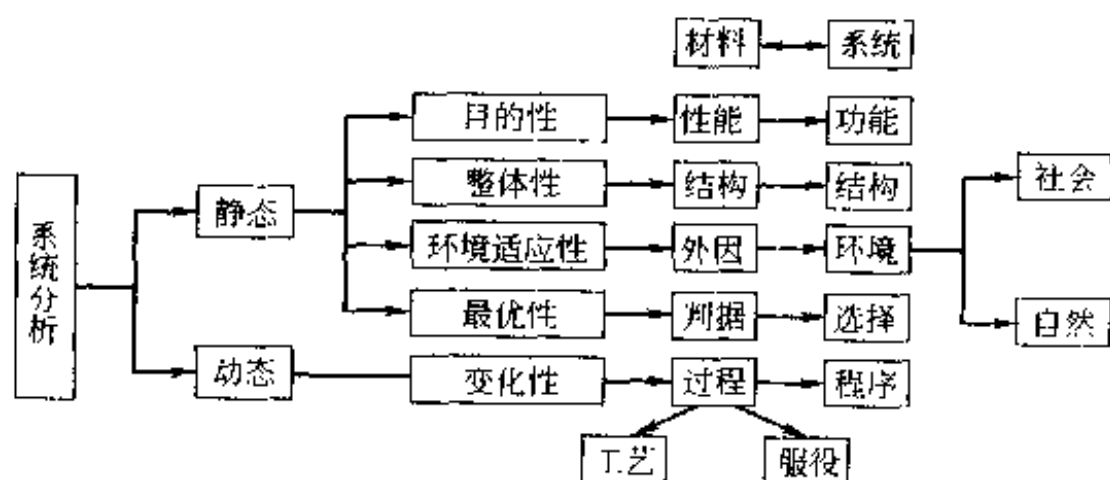


图 7-5 一般系统和材料系统特性的对比

一般地说，系统工程分为五个步骤：

- (1) 确定问题——依据工程目标及限制条件，定量地确定系统的性质；
- (2) 建立模型——借助于文字、图表或数学，提出模型，科学地描述系统；
- (3) 模拟分析——对指出的模型进行理论分析、计算机运算或论证实验，依据最优化作出决策；
- (4) 提出方案——提出包括进度、检查的实施方案；
- (5) 付诸实施。

从逻辑分析的顺序来看，这五个步骤分别是提出问题 (1)、分析问题 (2)、(3)、(4) 及解决问题 (5)。

顾名思义，系统分析是对系统进行分析，分析从输入到输出的整个过程，有时将系统分析与系统工程作为同义词来理解。但是，这二者运用了相似的理论和方法，其侧重面不完全相同。综合关于系统分析的几个定义得到：

“在明确系统目的的前提下，分析和确定系统所应具备的结构、功能和相应的环境条件，便是系统分析：它是系统工程的一个重要组成部分，包括系统的模型化和最优化。”

系统分析包括如图 7-6 所示的四大步：

- (1) 系统目的的分析 and 确定——这是系统分析的基础，为模型化取得必需的信息；
- (2) 模型化——建立不同模型，进行比较；
- (3) 最优化——运用最优化理论，求几个替换解；
- (4) 系统评价——依据限制条件，决定最优解。

若系统分析也包括其“先行”和“后续”步骤，则系统分析 (广义的) 包括了系统工程的全部内容，即二者是同义词。

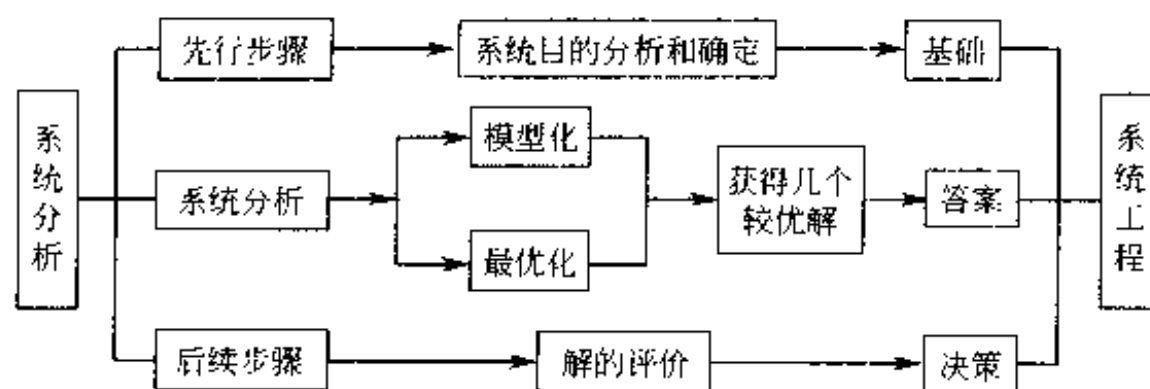


图 7-6 系统分析与系统工程

现代的人类已正广泛地应用系统分析的方法，去处理各种问题，这是由于下述三个原因引起的。

(1) 系统分析可以进行创造性思维，是一种有效的研究工具。它有助于：

① 发现问题——可发现遗忘的因素，例如，制备环境因素核校表、输入输出分析表、系统属性表等，可以帮助发现问题；

② 阐述问题——利用图表，可以清晰地陈述问题，并阐明系统内各组元之间的关系；

③ 分析问题——对于整个系统，可以全面地分析，不会只见树木而不见森林。

(2) 系统分析是技术开发的重要途径——对人类有用的科学技术发现，绝大多数是在 18 世纪到 20 世纪中外完成的，目前，由于人们的生活多样化，简单的发明，对人类社会不会有很大的影响。过去是先把技术开发出来，再考虑用途；现在是先确定目的，然后依据系统分析，确定需要开发的科学技术，集中人力与资金，定时地去达到目的。例如，美国阿波罗 11 号计划，于 1961 年 5 月确定要于 60 年代末登上月球之后，通过系统分析，确定需要开发的火箭、控制、通信、电子、医学、心理学等方面技术，然后组织人力去发展，于 1969 年 7 月终于达到目的。这个计划经历了 8 年多，共耗资了 240 亿美元。

(3) 人类认识自然的螺旋式上升——看来，人类认识自然，大体经历如下的三个阶段：

古代自然知识——近代实验科学——现代自然科学理论

综合——分析——系统分析

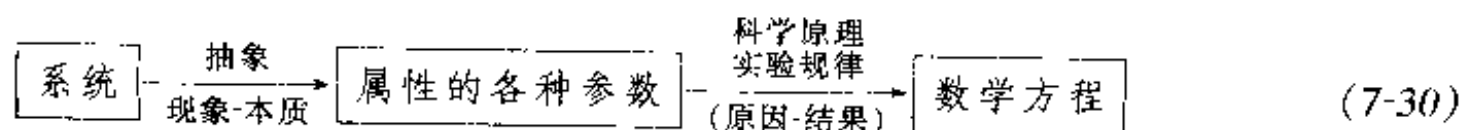
在下面，示例而扼要地论述模型化和最优化两个问题。

7.1.3.2 模型化

“模型化 (modeling) 是用适当的文字、图表或数学方程来表述系统的结构和行为的一种科学方法”。 (7-29)

人们使用模型化这种科学方法了解系统的结构和行为，并进一步对模型进行分析或计算，可以获得技术上及经济上的最优化的条件。因此，系统模型化是系统分析过程中的一个重要环节。

建立模型时的一个重要步骤便是抽象，将系统内组元间、组元与环境间的相互关系和作用抽出来用若干参数来表示，然后运用已有的科学原理或实验规律，确定这些参数之间的关系，若这个关系能用数学方程表示，那么这个数学方程便是表述这个系统的数学模型。这些关系图示如下：



模型化一般用如下四种方法。

(1) 方块图——可以表示系统的结构，即组元间的相互关系。以前各章广泛地用这种方法表述所研究的事物（即系统）内各组元之间的关系。

(2) 组元三角形——对于金属或氧化物的三元系（例如图 6-16），我们采用等边三角形中的点，表示三元材料系统中组元的成分。我们可以借用这种图示法，表示三组元构成的材料问题中，各个组元的相对重要性。

例如，断裂力学的公式表明了断裂韧性（ K_{IC} ）、断裂应力（ σ_f ）及裂纹深度或长度（ a_c ）之间的关系：

$$K_{IC} = \alpha \sigma_f \sqrt{\pi a_c} \quad (7-31)$$

式中， α 是与裂纹形状和加载方式有关的无量纲系数。若用 X_c 表明广义的裂纹断裂韧性，则上式为：

$$X_c = \alpha \sigma_f \sqrt{\pi a_c} \quad (7-32)$$

上式涉及三方面工作，而发展也不平衡：力学工作者对于 $\Delta(\alpha \sigma_f)$ 的计算，精度约为 5% ~ 10%；冶金工作者对于韧性的控制，精度约为 20% ~ 50%；而探伤工作者对于 a_c 的检查，精度约为 100% ~ 200%。因此，组织科研时，应从图 7-7 的 Y 区移向 Z 区；若以经费的多少来衡量重视的程度，则可参照图 7-7 分配科研经费。从工程角度考虑，应平衡精度，才能获得最优化。

又例如，坦克设计时，需要考虑防护（P）、火力（F）及机动（M）三个因素。在重量一定的条件下，如何将重量合理分配给三个组元，是坦克设计的战略思想。1982 年以色列的主战坦克，从传统的 Y 区转向侧重于防护的 Z 区（图 7-8），在战场上取得一定的优势。

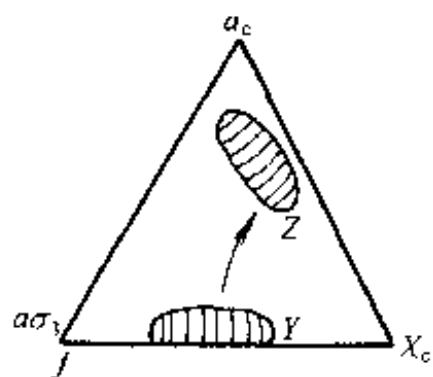


图 7-7 材料断裂研究的转移

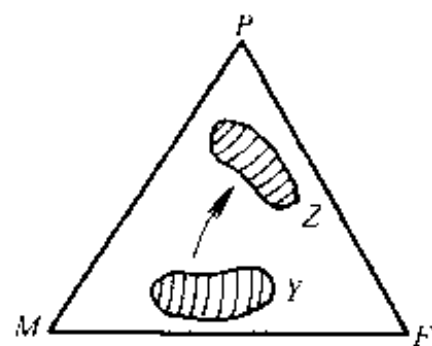


图 7-8 坦克设计思想的改变

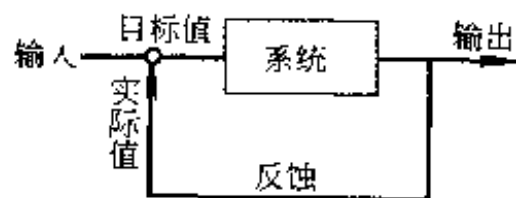


图 7-9 反馈

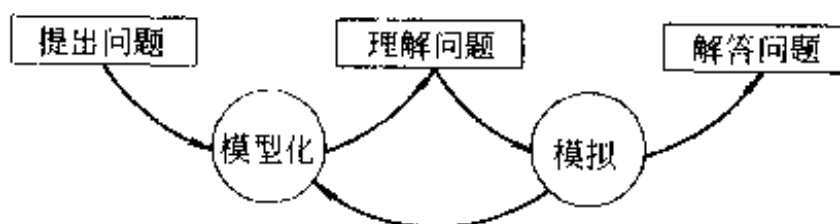


图 7-10 模型化与模拟

(3) 控制与模拟——人们广泛应用图 7-9 所示的反馈法进行机器、动物、材料、经济、社会等系统过程的控制。这是一种非常简单而有效的控制方法，因为只是利用受控量的实际值与目标值的差异来进行控制：一方面，只考虑一个因素；另一方面，也不要去过问产生差异的原因是什么，也不要追问系统的结构，将系统作为“黑箱”来处理。

图 7-9 所示的过程模型的输入（X）与输出（Y）之间的关系，一般用传递函数 K 来联系：

$$Y = KX \quad (7-33)$$

若不同的系统具有相同的 K ，则它们之间可以相互模拟，这是一种物理模拟。

模拟也叫做仿真 (simulation)，是模型化的继续。模型化是一种寻求表示系统的科学方法，有了模型之后，还必须采用一定的模拟方法，对这个初步模型进行测试和计算，然后依据测试和计算结果，对初步模型进行研讨和改进。因此，模拟是模型化的继续，它们之间关系如图 7-10 所示：通过模型化，使我们对系统所提出的问题有所理解；然后通过模拟，或者获得问题的解答，或者改进模型。

模拟可分为以下三类：

① 几何模拟——用缩小（或放大）尺寸的办法，制备与系统原型相同的模型，模型的变量和系统的变量完全一样。飞机在进行风洞试验时，用尺寸缩小了的飞机做模型进行试验，便是一个例子。这种几何模拟与前面所提到的物理模型便是相同的概念。

② 数字模拟——对于所建立的数学模型，可以用模拟计算机或数字计算机进行模拟，因而就分别有两种数字模拟方法。

③ 物理模拟——不同的工程系统可以用相同的数学模型来表示，则数学模型的解不随系统而变。因此，在这种情况下，就可用一个系统来模拟另一个系统，由于电气系统较易进行试验和测量，一般用它来模拟其他系统，故叫做电气模拟，或简称为电模拟。这类模拟涉及到时间因素，又叫做动态模拟。

进行电气模拟时，首先需要无量纲化，然后求解。

(4) 时间模型——这是一种表达各工序的先后时间关系以及计划进度时间与实际完成时间关系的模型。这种模型的较原始的方法是表 7-1 所示的计划进度表。

表 7-1 计划进度表——时间模型

序号	项目	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月
1	× × × × —— —— ——									
2	× × ×		 —— —— ——							
3	× × × ×				 —— —— —— ——				

注：.....计划进度；——实际进度。

其他较为复杂的网络法——计划评审技术 (PERT, program evaluation and review technique) 及关键途径法 (CPM, critical path method) 等，不再介绍，可参考文献 [1-1]，第 9 章。

7.1.3.3 最优化

最优化 (optimization) 技术简称为优化技术，定义如下：

“系统最优化是使系统的目标函数在约束条件下达到最大或最小的过程。” (7-34)

一般认为，最优化技术是运筹学的一个分支，因为运筹学还包括排队论、决策论、博弈论、优选法、控制论等；在另一方面，运筹学的目的，从广义来说，也是要求最优化，因此，最优化又是运筹学中的基本思路 and 主要技术。

所需要的最优化技术随系统的特性而异。若需要最优化的目标函数是连续而可导的，对变数没有约束时，可以采用微积分；若需要最优化的目标函数是线性函数，而变数又受线性

约束条件所制约,可以采用将要讨论的线性规划;若目标函数和约束条件都是非线性的,则需要采用非线性规划。此外,还有动态规划、网络法、排队论等方法。在下面,只示例地介绍线性规划法。

线性规划 (linear programming, LP) 是系统分析中最常用的最优化技术。它研究在一定限制条件下如何达到最有效的目的。这种统筹规划的问题,在数学上是一组约束条件下寻求目标函数的极值问题。如约束条件是线性等式及线性不等式,而目标函数也是线性函数,则是线性规划问题。

线性规划的数学形式如下:

求 x_j ($j=1, 2, \dots, n$), 使之满足约束条件

$$\sum_{j=1}^n a_{ij}x_j \leq b_i \quad (i=1, 2, \dots, m)$$

与 $x_j \geq 0 \quad (j=1, 2, \dots, n)$

并且使目标函数 $f = \sum_{j=1}^n c_j x_j$ 达到最大 (或最小) 值。 (7-35)

对于“材料”这个系统,选择材料的多个判据中某一判据为目标函数,另一些判据为约束条件,则会出现一系列线性规划问题。

例 1 某合金钢厂生产两种含铬的合金钢——1Cr13 及 GCr15, 生产这两种钢的经济收益分别为每吨 1000 元及 200 元,产量、能源、资源的约束条件及其他技术资料示于下表。

产 品	1Cr13	GCr15	每 日 限 制 量
日产量/t	x_1	x_2	≥ 900 (钢)
每吨耗铬/kg	150	15	≤ 100 (铬)
每吨耗电/kW·h	9000	6000	$\leq 8000 \times 10^3$
每吨耗时间/h	1/36	1/48	≤ 24
每吨收益/元	1000	200	求最大值

求收益 $C = 1000x_1 + 200x_2$ 为最大时的 x_1 及 x_2 。

解 目标函数为: $C = 1000x_1 + 200x_2$ (A)

约束条件有:

$$\begin{cases} \text{产量:} & x_1 + x_2 \geq 900 & \text{①} \\ \text{耗铬量:} & 0.15x_1 + 0.015x_2 \leq 100 & \text{②} \\ \text{耗电量:} & 9x_1 + 6x_2 \leq 8000 & \text{③} \\ \text{消耗时间:} & x_1/36 + x_2/48 \leq 24 & \text{④} \\ \text{非负条件:} & x_1 \geq 0, x_2 \geq 0 & \text{⑤} \end{cases}$$

对于这个简单问题,可用图解法。首先画出约束区域,如图 7-11 所示:

- (1) 为了满足条件⑤,解在第一象限;
- (2) 为了满足条件④,③及②,解在这些等式所代表的直线 4, 3 及 2 的下面;
- (3) 为了满足条件①,解在等式①所代表的直线 1 的上面。

因此,为了满足五个约束条件,解限制在图 7-11 的多边形 ADEF 之中。以 C 为参数的①式,是如图 7-11 所示的一系列平行的直线族; C 愈大,直线愈在右上方。

为了满足题中所提出的所有条件,凸点 D 使 C 具有最大值, D 点所对应的 x_1 及 x_2 ,

便是所求的最优解。 D 点是直线 4 及 2 的交点:

$$\begin{cases} x_1/36 + x_2/48 = 24 \\ 0.15x_1 + 0.015x_2 = 100 \end{cases}$$

解上式得到: $x_1 = 636.31 (t)$, $x_2 = 303.58 (t)$, 代入③:

$$C = 1000 \times 636.31 + 200 \times 303.58 = 697026 \text{ (元)}$$

7.1.4 环境分析

7.1.4.1 类型

材料是一个开放系统, 系统与环境构成宇宙 [第 1 章中定义 (1-43)]。材料总是在环境中工作, 受环境的作用, 也反作用于环境 (图 7-12)。作用之一是腐蚀系统, 反作用之一是污染环境。与“材料学”相对应, 有“环境学”; 与“腐蚀学”相对应, 有“生态学”。

对物质的来源, 宇宙学家争论着, 认为是在“巨响”(Big Bang) 中由能量产生; 现代人应用物理学家发现的原子裂变和聚变, 从物质转化 (Δm) 的巨大的能量 ($\Delta \epsilon$) (C 为光速):

$$\Delta \epsilon = C^2 \Delta m \quad (7-36)$$

制造原子弹和氢弹, 并和平利用核能。环境充实着物质, 弥漫着波动所承运的能量。能量以电、磁、光、热、声波的形式传播; 力藉物质传递功, 而有一些物质又可破坏另一物质的结合, 发生化学变化。这种可以导致化学变化的物质, 叫做化学介质或环境介质。

这些物质的及能量的环境因素, 便是材料变化的外界条件。

材料的腐蚀便是环境介质作用于材料所发生的破坏现象 (第 1 章的定义 1-42), 并普遍地受热学因素 (温度等) 的影响, 有时是在力的协同作用下受腐蚀 (第 4 章), 还可受其他因素的影响 (第 6 章第 6.2 节)。

腐蚀着重分析化学介质这种环境因素的作用, 其中包括:

- (1) 化学介质的状态——气、液、固;
- (2) 化学介质的成分——例如水溶液中 pH 值、溶氧含量、金属阳离子、阴离子、络合离子等的含量;
- (3) 温度、应力及其他物理因素的作用。

7.1.4.2 作用

从人类的立场考虑, 环境的作用可分为有害的和有利的两方面。

材料在使用过程“老”了, 其性能降低, 是有害的。随着时间的推演, 材料的性能有如图 7-13 (a) 所示的变化, 曲线趋近于一水平线, 从而可确定临界值; 有时, 曲线却继续下降 [图 7-13 (b)], 可遵照标准或通过协商, 采用给定的时间, 例如 $10^2 h$ 或 $10^5 h$ 等来确定临界值。在不同的环境条件下, 分别有蠕变断裂强度、疲劳极限、应力腐蚀断裂强度等。普遍腐蚀时, 材料的残存重量也有图 7-13 (b) 所示的变化趋势, 从腐蚀量可以估算构件寿命。

了解化学介质与材料作用的机理, 可以利用它们, 化有害为有利 (详见第 13 章)。

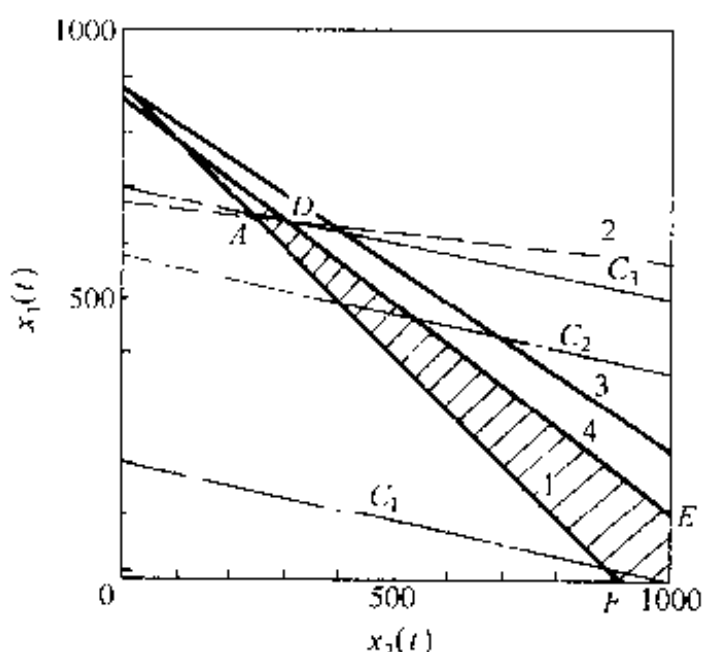


图 7-11 最优化的图解法
(文献 [4-4] p. 491)

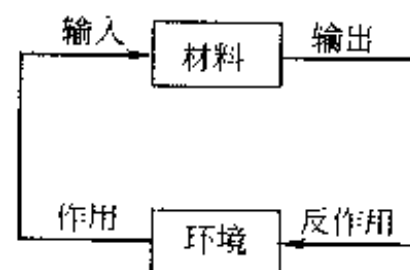


图 7-12 材料与环境

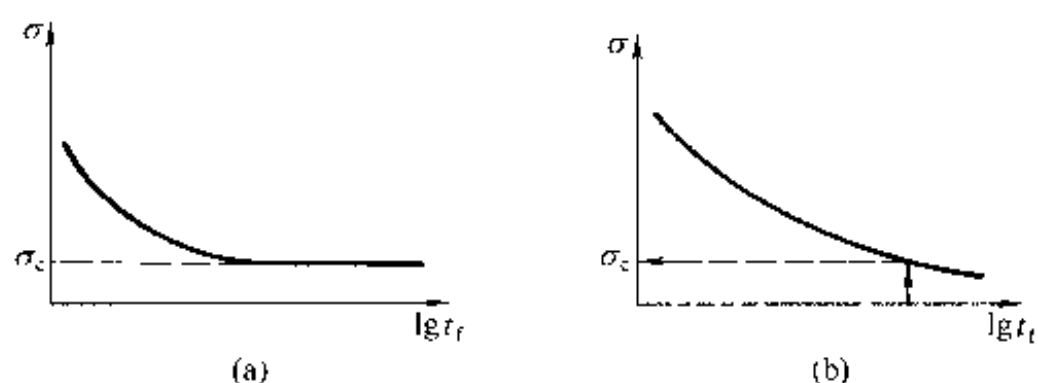


图 7-13 性能随时间的变化

7.2 材料四论

传统的金属学以及随后发展的材料学，都是研究性能、结构以及它们之间的关系。材料是通过它所具备的性能为人类服务的，而性能又取决于材料的结构。不管是性能的测试或结构的变化，都会涉及过程；人们在分析、理解结构和过程中，自觉或不自觉地应用能量分析方法，因此，在性能与结构之外，提出了过程与能量。图 1-2 示出材料四个科技问题——性能、结构、过程、能量之间的关系，从中可以理出如下几条思路：

(1) 从外界条件（环境）引起内部结构的变化过程去理解性能和新结构。

(2) 能量控制过程的进行和结构的形成。

(3) 从结构可以计算能量。

(4) 性能是材料应用的重要工程参量；结构是理解和控制性能的中心环节；过程是深入理解和控制性能及结构的重要环节。

下面在第 1 章 1.1 节简介的基础上，进一步论述这四个问题。

7.2.1 性能论

7.2.1.1 性能与性质

“性质”与“性能”译为英词，都是“property”，将这些 properties 译为汉字，应该是“性质”还是“性能”？在我国有这样的倾向：理科的科学家们惯于将 property 译为“性质”，而工科的工程师们则惯于译为“性能”，谁对？二者之间有无实质性的区别？

1948 年前，我在国内学习理化和工程，只知道有“性质”，它的英译名是 property；1948～1957 年在美国忙于学习和工作，从不深入思考 property 的含义；受到国内教育的影响，加上 property 的另义是“财产”，因而下意识地认为材料的 property 是材料所专有的，就是“材料的性质”，从不怀疑。

1957 年我回国任大学教师至今，学而问：

(1) property 译为“性质”及“性能”，是习惯势力或无意的疏忽？

(2) 为什么不从事物的过程去理解事物的秘密？

从我国的《辞源》，可探 1840 年以前的词之源：

“性质：品性，素质。引《荀子·性恶》：‘夫人虽有性质美而心辩知，必将求贤师而事之，择良友而友之。’今多指一种事物区别于其他事物的特征。” (7-37)

《辞海》与《辞源》同：

“性质：指事物所具有的特质。” (7-38)

关于“性能”，《辞源》无此词，可见它出现于 1840 年以后。《辞海》有此词，

“性能：器材、物品等所具有的性质和功能。” (7-39)

“功能：功效，作用。” (7-40)

看来，将 property 译为“性质”是确切的；将 property 延伸为“性能”，还要包括“功能”，这就与环境有关。物理化学家 H.L.F.von Helmholtz 一句话值得深思：

“The properties of the objects of nature do not signify—anything proper to the particular objects in and for themselves, but always a relation to a second object (including our sense organs).” [自然界物体的 properties 并不意味着某些客体本身所特有的，而是常常与第二物体（包括我们的感觉器官）有关。] (7-41)

我曾重温普通物理学，寻求与环境无关的“性质”，确实很少：例如，从最近邻原子间距所求得的“原子直径”也不是性质，它随最近邻原子的数目（配位数）、类型和系统的温度、压强而变。物体的质量（ m ）应该是“性质”，因为参考下式 F 及 a 分别是输入（ I ）及输出（ J ）， m 这个传递函数便是“性质”：

$$a = (1/m)F \quad (7-42)$$

这个 m 类似于下式的弹性模量（ E ）：

$$\epsilon = (1/E)\sigma \quad (7-43)$$

但是，在特殊情况下，这个 m 也不是不变的，它可转换为能量见式（7-36）。因此，不要忽视环境对材料“性能”的影响——有害的或有益的。

因此，性质与性能之间是有区别的，它们之间的区别在于环境的作用。要十分重视环境的破坏作用，重视材料及工程结构的失效分析；要利用环境的有益作用，例如，应用耗散结构理论，开发新型材料，利用电化学腐蚀，进行机械加工。

7.2.1.2 性能的划分

曾在第一章第二节中，利用图 1-3（信息的输入和输出）将性能（ P_{ij} ）划分为 63 种性能，这种划分列于表 7-2。

表 7-2 性能的划分

$i \backslash j$	1 力	2 声	3 热	4 光	5 电	6 磁	7 化
1 力	*	振动发声			压电性	压磁性	
2 声	声压	*					
3 热	热胀变形		*		热电性		
4 光				*	光导性		
5 电	电致伸缩		电热效应	场致发光	*	电磁效应	电化学腐蚀
6 磁	磁致伸缩				法拉第效应	*	
7 化			燃烧放热	燃烧发光	氧探头		*

* $i=j$, P_{ii} ; 表中示例地填入 P_{ij} 。

$i \neq j$ 的 P_{ij} 可用于制造“传感”器，实为“转感”器，将感受 i 转换为 j 而传出，由于电讯号调制和放大， j 一般为“电”学性能；如 $j=1$ ，则用于启动器。

近年来，综合地利用性能的转换与复合，并提出了复合的相乘效应，可以获得若干具有新性能的复合元件。若对材料甲施加 X 作用，可以得到 Y 效果，则这个材料甲具有 X/Y 性能，压电性能中 X 为压力， Y 为电位差；若材料乙具有 Y/Z 性能，则甲与乙复合之后具有 X/Z 新性能：

$$(X/Y)(Y/Z) = (X/Z) \quad (7-44)$$

石墨粉粒与塑料复合制成的温度自控塑料发热体，已用于石油化工管道的保温控制。控制原理是利用了塑料的受热变形及石墨的接触电阻受变形而改变的相乘效应；对比式 (7-44)， X 是热， Y 是变形， Z 是接触电阻。如将这种复合体与电源接通，则发热使塑料膨胀，从而使石墨的接触电阻增加，通过的电流变小，复合体的温度变低。通过这些作用，达到控温的目的。

7.2.2 结构论

7.2.2.1 广义的结构

爱因斯坦·英费尔德在《物理学的进化》(1936)^[7-2] 十分强调结构 (S) 定义中的 R ：

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

即 R 更重要，因为“关系”隐含着什么组元 (E) 的关系。书^[7-2] 提到如下四个看法：

① 科学方法——像侦探那样搜集事件 (E)，思维，找到事件之间的关系 (R)；这个 R 不仅能解释现有的线索，而且推论其他许多事件一定也已经发生；(p.2)

② 布朗的花粉粒子在水中不停运动的试验，“形成一个很成功的物质结构的图景”(p.42)，这种无规的运动特点，也是结构中的 R ；

③ 麦克斯威方程表明在时空四维坐标系中电磁场的特性，“它是表示电磁场的结构的定律；这也是现代物理学中所有其他方程式的特色”(p.91)，“电磁场的结构定律是用空间和时间把毗邻的事件 (E) 联系起来 (R) 的定律；”(p.155)

④ “物质具有微粒结构；电荷也有微粒结构；最重要的是能也有微粒结构。组成光的光子是能量子。”(p.189)

这四个看法对结构的定义 (1-13)，有了更广阔的思路：① 结构的概念是一种方法，可推广到人文、社科现象；④ 中能也有微粒结构；③ 数学中的方程式也是结构的表达方法：“项”是式 (1-13) 中的 E ；“运算符号” ($+$ 、 $-$ 、 \times 、 \int 等) 便是式 (1-13) 中的 R ；② 提出了“动态结构”。

事物都是在运动的，广义的结构，不仅要表明组元排列的方式，也要表明组元运动的方式。排列只是相对静止的，运动则是绝对的。我们可以说，“理想气体是无结构的 (structureless)”，这表明气体中分子没有固定的排列方式，它们却是不停地运动的。但是，我们可以用理想气体的成分和运动特点来表明它的“结构”。

(1) 理想气体是由一些极小的粒子 (分子或原子) 组成，这些粒子间的距离很大，可以略去它们之间的引力或斥力。

(2) 同类气体粒子的大小、形状、质量和作用是相同的。

(3) 气体粒子在不停地运动，其方向是杂乱的，在各个方向运动的机会是均等的。

(4) 理想气体粒子是完全弹性小球，在彼此碰撞时，动量及能量均守恒。

(5) 理想气体粒子的体积很小，可以忽略不计。

人们正是根据理想气体上述的结构特点，运用气体分子动力论去推导它具有的各种性能。

又例如，对于铜的晶体结构，可以这样的描述：“铜的单价离子占据面心立方点阵的阵点，并不停地振动，而每个铜原子电离后所提供的电子，则在点阵周期势场中运动。”面心立方点阵是固态铜的晶体结构，是铜离子 (或原子) 的排列方式；而铜离子的振动及电子在周期势场中的运动，则表明了运动方式。

依据上面的讨论,对于材料结构给出如下的定义:

“材料的结构表明材料的组元及其排列和运动方式。” (1-14)

材料的组元包括不同层次上的化学组元如电子、原子、分子、相等,以及排列不规则性引起的几何学组元如空位(\square)、位错(\perp)、晶界($\textcircled{3}$)、电子空位(\oplus)等;这些组元之间可以形成各种广义的相,如 Al_2O_3 、 Fe_3C 、 Cu_5Zn_8 、柯氏气团 $\perp\text{C}$ 、晶界磷吸附区 $\textcircled{3}\text{P}$ 、双空位 \square_2 等。材料组元间的联系包括排列方式及运动方式,前者有原子结构、晶体结构、显微组织等,后者包括原子运动及电子运动导致的结构概念和能量组元,如费密面、布里渊区、禁带、d层孔洞、声子、磁子等。

有时,为了讨论和设计的方便,一般用材料中原子的数量和种类来表明材料的成分(composition),由各种组元构成的晶体结构或非晶结构,叫做相(phase),由各相构成显微组织(microstructure)。

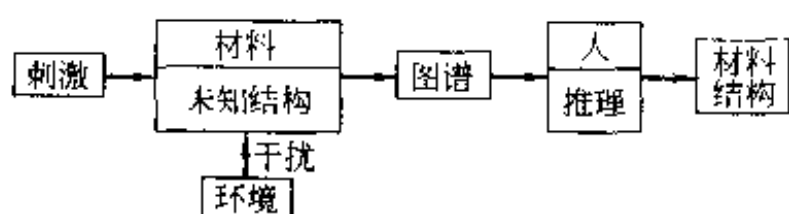
实质上,“成分”、“组织”和“结构”可并称为结构,因为从结构的定义公式来看,E是成分,R是组织、结构。

7.2.2.2 测定

材料的结构是靠人眼来确定的,例如,用肉眼观察断口,可以确定工具钢的晶粒度,结晶断裂的百分数等。这种测定结构的方法,具有如下几个特点:

- (1) 借助于可见光入射在材料的断面上;
- (2) 从反射光获得断口的图像;
- (3) 从已有的知识对图像进行判断,做出结论;
- (4) 分辨能力约为 0.1mm ;
- (5) 断面上的外来物质或其他环境因素对于图像及判断可以有干扰。

在这里,有两个系统在工作,一个是材料,另一个是人(图7-14)。对于材料来说,输入是可见光及环境干扰,输出是反射波构成的图像;



对于人来说,输入就是材料输出的图像、人脑要调出它所贮存的知识进行判断,作出结论而输出。这就是结构测定的共性:

(1) 对于材料来说,我们是应用黑箱法,从所测定的输入和输出的关系,来推测未知的(漆黑的)材料结构;

黑的)材料结构;

- (2) 对于人来说,需要运用思维,调出贮存的知识,作出关于结构的正确判断;
- (3) 每一种测量方法都有分辨力和环境干扰的问题。

为了扩大人眼的分辨力,从 10^{-1}mm 到原子的 10^{-7}mm 以及更小的电子,人们需要借助于仪器及思维。更重要的是思维,人们依据已知的现象,对于结构模型假说的推理,然后设计实验,从实验结果的图像、图谱等去验证所提出的结构模型。人类就是这样“看”到物质和材料的结构的;人类是集合名词,人类中某一小部分是“看”到了这些结构,而绝大部分外行只看到古怪的图像和图谱,并没有看到结构,只是相信专家的结论。

测定材料结构时,还应注意如下四个问题:①样品的代表性;②刺激的穿透性;③干扰与假象;④平面与立体的关系。

7.2.2.3 稳定性

采用 H 、 G 、 F 的定义,合并热力学第一定律及第二定律,可以导出平衡条件(=)

及过程方向 (<) 的判据, 见第 1 章式 (1-18) ~ 式 (1-22)。

因此, 单相平衡结构都处于能量谷值。从图 7-15 所示的力学相似, 我们易于理解结构稳定性和亚稳相。图中状态①及④都能稳定存在, 它们都处于图 7-19 所示的能谷。不过, ①的位能高于④, 一般将④叫稳定态, 而①叫做亚稳态。图中状态②及③的位能还高于①, 并且是高于能谷, 叫做不稳定态。外力使状态①变到状态②或③; 若外力较小, 则变到状态②, 移去外力, 则重力 (W) 的力矩使状态②回到始态①; 若外力足够大, 使状态③的重心位于支点的右方, 则重力的力矩使状态③转到稳定态④。因此, 从亚稳定态转到稳定态不是自发的, 需要借助于某种激活过程, 克服如图 7-16 所示的激活能 Q。

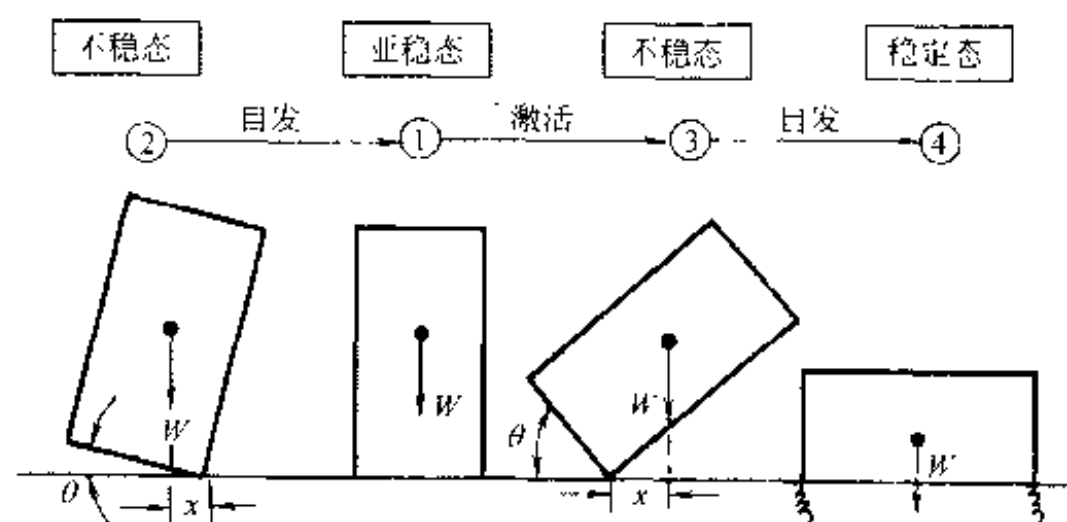


图 7-15 状态稳定性

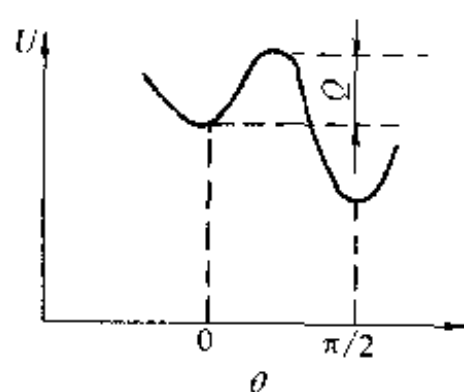


图 7-16 位置与能量

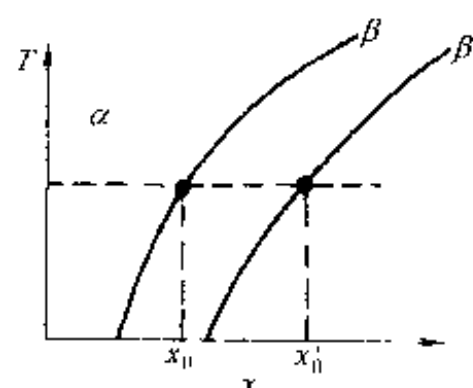


图 7-17 溶解度线

亚稳相由于动力学及结构学方面的原因, 是广泛存在的。例如, 多晶体内有晶界, 晶界能使系统的能量升高, 但结晶、再结晶或重结晶过程经常是多处形核, 形成了我们面临的大量的、亚稳的多晶材料。又例如, 我们所惯用的 Fe-C 相图, 实质上应是 Fe-Fe₃C 系的亚稳平衡相图; 因为, 相对于石墨来说, Fe₃C 是亚稳相。对于下列反应:



$$\Delta G_{298\text{K}}^\circ = \Delta H_{298\text{K}}^\circ - (298)\Delta S_{298\text{K}}^\circ$$

实验确定, $\Delta G_{298\text{K}}^\circ = +19.92\text{kJ/mol 碳}$, $\Delta H_{298\text{K}}^\circ = 25.02\text{kJ/mol 碳}$, $\Delta S_{298\text{K}}^\circ = 17.15\text{J}/(^{\circ}\text{K} \cdot \text{mol})$ 碳。Al-Cu 合金自然时效过程的沉淀相是 GP 区, 而不是稳定的平衡相 CuAl₂。钢中残余奥氏体在室温是一种亚稳相, 它能长期存在。

可以证明 (文献 [7-3] p.616~621):

“亚稳相在一次 (或叫端极) 固溶体中的溶解度总是大于稳定相在此固溶体中的溶解度”。

(7-45)

图 7-17 的示意图中, α 是一次固溶体, β 及 β' 分别是稳定相及亚稳相, $x'_0 > x_0$ 。表 7-3 罗列一些实例。

表 7-3 合金系中稳定相 (β) 及亚稳相 (β') 在 α 相中的溶解度

系 统	α	β	β'	系 统	α	β	β'
Fe-C	α Fe	石 墨	Fe_3C	A-B	α	大沉淀相	小沉淀相
Fe-C	γ -Fe	石 墨	Fe_3C	A-B	α	β	过冷液相
Al-Cu	α Al	CuAl_2	GP 区	Fe-N	γ Fe	N_2	Fe_4N

7.2.2.4 控制

人们是通过工艺来控制结构的。在下面，从方法论角度提出四点看法。

(1) 建立性能与结构之间关系，明确控制的目标，然后进行工艺控制。

以金属的韧性为例（参考 [7-4] 第 7 章），首先，通过对于断裂过程分析，明确对韧性有利和有害的结构，这是韧化原理；然后，从冶炼、铸造、压力加工、热处理、焊接等运用这些原理，获得韧化工艺。

(2) 工艺是一种经历一系列过程，完成从始态到终态的变化。

本章第二节过程论将讨论过程的共性问题，讨论结果同样适用于工艺的控制。在这里只指出两点。首先，既然工艺是一种变化，那么我们就应该从外因和内因的辩证关系去理解和控制工艺：

$$\begin{array}{c}
 \boxed{\text{外界条件}} \rightarrow \boxed{\text{原始结构}} \xrightarrow{\text{工艺}} \boxed{\text{新结构}} \\
 \boxed{\text{外因}} \rightarrow \boxed{\text{内因}} \rightarrow \boxed{\text{变化}} \rightarrow \boxed{\text{结果}}
 \end{array} \quad (7-46)$$

外界条件改变，例如高压热处理、真空浇注、真空冶炼、磁场热处理、高速锤锻等，当然是一种新工艺。应该先从已掌握的知识进行理论分析，例如氩氧脱碳（AOD）工艺，既有利于脱碳，又可降低铬的氧化，然后进行从小到大的工艺实验。目前这种 AOD 工艺已为生产高铬钢或合金的主要工艺，并改变了不锈钢的生产结构，超低碳的奥氏体不锈钢增加，含钛的奥氏体不锈钢减少。又例如，在宇宙飞船内进行的在失重条件下的冶炼或焊接，也是改变了外界条件，是新工艺。

原始结构（包括成分）的改变，是始态的改变，当然会影响工艺的结果。例如，冶炼的精料方针，即采用较好的原料，当然会影响冶炼的结果。热处理前的始态不同，也可以影响热处理的结果。

如能进一步理解外因如何通过内因而起作用，当然可以提高我们的认识和控制工艺的水平。

其次，亚稳相是普遍存在的。因此，在制定工艺时，要注意到这种现象。大量使用的钢铁材料，绝大部分都是 Fe-Fe₃C，这是一个亚稳平衡的系统，它们处于亚稳态。

(3) 对于生产工艺，要注意稳定性。

控制工艺的目的是为了控制结构，从而控制性能。用户，特别是大生产的用户，迫切要求材料性能稳定，只有这样，才能稳定他们自己的生产。例如，大量使用淬火+回火的合金结构钢的机械厂，要求淬透性稳定，要求保证这种性能的合金钢。又例如，使用板材进行冷加工的工厂，要求板材的硬度及回弹稳定，才能提高生产力。

提供材料的工厂，为了稳定工艺，一是要要求设备能匹配，否则是心有余而力不足；二是要加强质量管理，从质量控制中发现工艺的薄弱环节。

(4) 研究生产工艺，在注意经济性的前提下，强调创新。

新工艺经常对于材料的生产,起着突破前沿、带动整体的作用。在冶炼工艺中,可以列举氧气炼钢、真空冶炼、氩氧脱碳、钢包精炼、喷射冶金、电渣重熔等;在浇注工艺中,可以列举连续铸锭、精密铸造等;在压力加工中,较为突出的是控制轧制;在热处理工艺中,则有气氛控制及连续热处理等。

在本章第一节回顾不锈钢的发展历程时应注意到,许多新工艺,都是在科学分析的基础上,“超”出一般想法而发展起来的,例如超低碳、超高速冷却、超细晶粒、超塑性等,可以获得优异的力学性能、耐蚀性及工艺性能。

7.2.2.5 层次

从空间的大小考虑,结构是有层次的。在文献中,有“还原论”和“层创论之争”。

爱因斯坦认为:“物理学家的无上考验在于达到那些普遍性的基本规律,再从它演绎出宇宙。”这是还原论者的豪言壮语:“他们将客观世界依层次地分成许多小的部分,把这些每一小部分研究清楚了,把它们再拼合起来,问题便解决了。”

但是,持“层创论”的安德森认为:“将一切事物还原成简单的基本规律的能力,并不意味着我们有能力从这些规律来重建宇宙——大量的复杂的基本粒子的集体,并不等于几个粒子性质的简单外推。”此外,卡达诺夫说:“我认为已经有相当多的经验表明,物质结构有不同的层次,而这些不同层次构成不同群落的科学家研究的领域——每一层次都有新的、激动人心的、有效的、普遍的规律。这些规律往往不能从所谓更基本的规律推导出来。”

看来,争论的焦点是:“部分”组合成“整体”,发生什么变化:

① 界面具有新的性质?

② 部分本身的变化?

我同意层创论的观点。以结构材料为例:宏观力学以破坏连续性的缺口、裂纹为结构单元(E);金相学以显微镜(光学的或电子的)下可观察到的相为 E ;金属物理进一步以原子、电子为 E ;他们在各自的结构“层”次上,做出了各自的“创”造。还原论者可做出豪言壮语,但还极难实现!

7.2.3 过程论

7.2.3.1 概念

“材料的过程表明材料在给定外界条件下从始态到终态的变化”。(7-47)

将“材料的”这个定语去掉,则过程是普遍存在的,人类经历了也面临着各式各样的过程,例如,历史发展过程、社会转变过程、思维过程、自然变化过程等,各类工作者分别处理了这些过程;材料科学与工程工作者应用了各种工艺过程,例如,冶炼过程、铸造过程、压加过程、热处理过程、焊接过程等。

从第五章图 5-13 可以看出,过程是理解性能和结构的重要环节。为了对材料的性能有深入的理解,我们需要研究材料在给定外界条件下的变化过程,例如,拉伸过程、蠕变过程、疲劳过程、磁化过程、导电过程、应力腐蚀断裂过程等。在本章第二节所讨论的“过程法”便是深入到性能的本质问题,可以为解决材料的性能问题,提供新的思想和途径。在本章第二节我们讨论了用工艺来控制结构,而工艺也是过程,也是用过程来控制结构;因此,过程是一个重要的材料共性问题。

自然界有各式各样的状态,由一种状态达到另一种状态,需要一种或一系列过程。这些过程中,有些是短暂的,另一些是漫长的。自然科学分门别类地研究了各式各样的过程,总结出各式各样的规律。本节将讨论原理、类型及分析方法。

7.2.3.2 原理

自然过程是沿着能量降低的方向、遵循阻力最小的途径进行的，其结果是适者生存。过程三原理分别对自然过程的方向、途径和结果，提出了答案。第一原理决定了方向是否可能；第二原理分析了过程进行的环境、依据第二原理的阻力最小途径，获得适者生存的结果。这三条原理也可分别属于热力学、动力学及结构学问题：热力学分析过程的可能性；动力学分析过程的速度和途径；结构学分析过程进行的环境结构，提出可能的途径。

这三条原理分别从演绎、归纳和类比法获得的（第1.2节），因而也就具备了这三种逻辑方法的特点：第一原理是从热力学第一及第二定律演绎而来的，只要演绎所依据的前提未被推翻，它是真实的；第二原理采用归纳法、第三原理采用类比法（也是一种归纳法），结论有新的内容，但有待更广泛地应用验证。（参见〔7-3〕p.8~11）。

有了简化的原理，便可从它们演绎出去，简化而有效地理解和控制过程。

7.2.3.3 类型

以铁在水溶液中应力腐蚀时氢的行为（图7-15）为例，可以说明过程的三个类型——并联、串联和共轭：

首先，(7-48)式的铁的阳极溶解和(7-49)式阴极放氢是一对共轭过程：



阳极过程释放的电子，需要阴极过程消耗，才能继续进行；而在另一方面，阴极过程又是在阳极过程继续提供电子的条件下，才能进行。其次，所释放的氢原子可以溶解而进入金属：



也可化合成氢分子，以气泡方式逸出：



这是并联过程。第三，进入金属中的氢原子，在应变场梯度的驱动下，扩散而进入三向拉伸应力区（X），绝大部分氢聚集在X（图7-18），少部分氢原子继续扩散以氢气分子而逸出，这是串联过程。

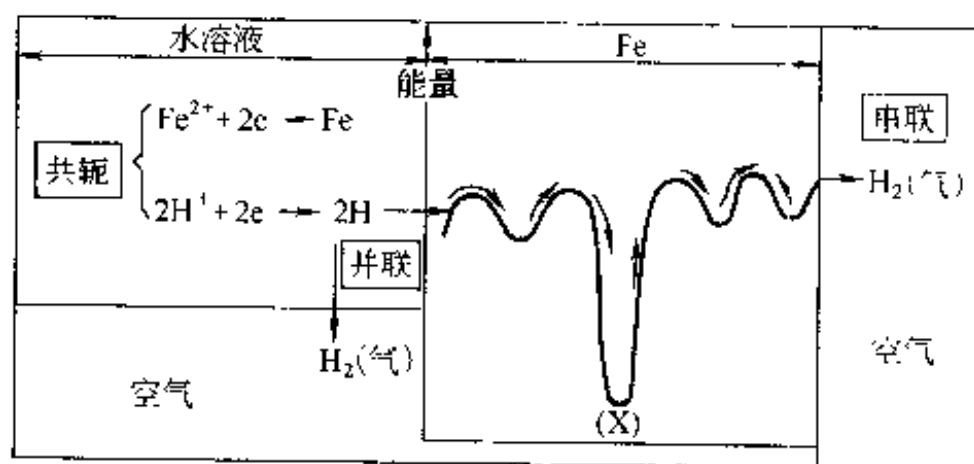


图 7-18 铁在水溶液中应力腐蚀时氢的行为

对于串联过程，过程的阻力是各个子过程阻力之和，因而应着重分析阻力最大的子过程，一般将这个过程叫做“瓶颈”，它是决定整个过程流速或转变速度的关键环节。

对于并联过程，阻力最小的子过程的流速或转变速度最大，对整个过程的进行起着决定性作用，自然过程的第二原理便是强调这个观点。一般将这个阻力最小的子过程叫做“短路”。

对于共轭过程，例如金属腐蚀过程，是由共轭的阳极过程和阴极过程以及电阻过程组成的串联过程，因此，首先应确定起决定性作用的瓶颈环节，然后采取阳极控制、阴极控制或电阻控制措施。从这方面考虑，共轭过程也是一种串联过程。但是为了突出其共轭特点，将它另列，正如将力学性能从物理性能划出一样。

7.2.3.4 分析方法

现以“现象的机理”及“性能的过程”为例，说明过程的分析方法。

(1) 现象的机理 从过程去理解性能及结构的有关现象，是一种较深入的了解：这种了解，便是现象的机理。建立较完整的现象机理应该包括如下的一些内容：

“建立现象的机理时，应将现象尽可能细地分为若干子过程，探明其物理实质，并尽可能用数学式表达。” (7-52)

上述三个内容便是分解过程、定性机理、定量机理。不少的机理，只是包含这些内容的一部分。对于这三部分内容扼要讨论如下。

分解过程——在已有知识的基础上，应设法将从始点到终点的全过程分解，然后逐步分析。例如，研究钢铁在水溶液中应力腐蚀断裂的氢脆机理时，我们可将这个全过程分解如图 7-15 所示。

① 系统包括水溶液、钢铁、空气三部分。

② 在裂纹或缺口前沿，存在一个塑性区，三向拉伸应力区 (X) 对氢有强的结合能—— $\bar{V}_H\sigma_h$ ，其中 \bar{V} 是氢在这个系统的偏摩尔体积， σ_h 为三向拉伸应力区的水静压。由于 $\bar{V}_H\sigma_h$ 项的存在，使区内的氢浓度 c_σ 与钢铁的平均氢浓度 c_0 不一样：

$$c_\sigma = c_0 \exp\left(\frac{\bar{V}_H\sigma_h}{RT}\right) \quad (7-53)$$

或
$$\beta = c_\sigma/c_0 = \exp\left(\frac{\bar{V}_H\sigma_h}{RT}\right) \quad (7-54)$$

β 叫做富集系数， $\bar{V}_H\sigma_h$ 愈大（即图 7-15 中 X 处的能谷愈深）， T 愈小，则 β 愈大。例如，Fe-H 的 $\bar{V}_H = 2\text{cm}^3/\text{mol}$ ，计算 20°C ($=293\text{K}$) 时的 β 值如下：

σ_h/MPa	980.7	1471.1	1961.4	2451.8	2942.1
β	2.26	3.40	4.50	7.68	11.2

③ 腐蚀过程能否产生氢，取决于介质中，特别是裂纹尖端局部区域中的 pH 值以及阳极反应及阴极反应组成的共轭过程。

④ 所释放的氢能否进入钢铁，不仅取决于其表面膜结构，还与它并联的氢气逸出过程有关。

⑤ 进入钢铁之后，还有一系列串联过程影响其迁移。

从这个例子可以看出，分解过程便可提出问题，并可确定所提出的问题在整个过程的哪一个环节。因此，分解过程是建立现象机理的第一步。

定性机理——对于现象所涉及到的过程，进行物理分析，可以列出各种可能的定性机理。例如，如图 7-15 所示的情况，氢进入材料之后，为什么会发生氢致开裂（或简称为氢脆）？可以从氢在材料中的状态以及所引起的变化，讨论了文献上存在的十余种氢脆机理，要点如下。

开裂是一种失稳现象，而失稳是平衡的破坏：

$$\text{推动力} \geq \text{阻力} \quad (7-55)$$

式中，“=”是平衡；“>”是失稳。一般用平衡式来推导失稳的临界条件。可从上式的两边来分析氢致开裂的机理，即氢对开裂推动力及阻力的影响。第四章图 4-14 从合金相及氢致变化两方面，列出了各种引能的氢致开裂机理。从含氢的相图可以归纳出氢在材料中有化合氢及固溶氢两种状态：化合氢有 H_2 、气团及 M_xH_y ，它们来自过饱和氢的固溶体的沉淀；而固溶氢可以引起化学反应及马氏体相变，并降低材料的结合能及表面能。这些变化、产物及效应，可以影响氢致开裂的推动力及阻力，因而就有这两方面机理。此外，还有过程理论（参见第 4 章 4.3 节）。

第 4 章图 4-13 从七个层次分析了材料应力腐蚀开裂机理体系。

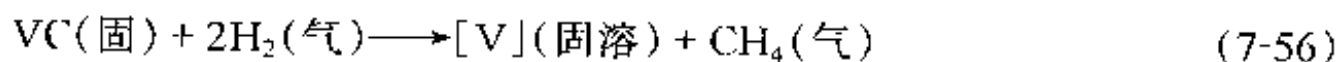
定量机理——例如，我们在图 7-16 所示出的铁在水溶液中应力腐蚀的氢脆机理、图 4-14 所示出的氢致开裂机理，涉及许多化学、物理和力学过程，要建立定量的机理，需要进行不少的实验及理论计算工作。几十年来已在逐渐积累重要的数据，已使人们有较清晰的图像。例如：

① 为了确定金属在近中性的水溶液中能放氢，需要从实验上测定裂纹尖端区的 pH 值，从理论上依据局部平衡概念计算这个 pH 值。

② 为了确定氢对裂纹尖端塑性区的影响，需要从断裂力学公式计算这种区的大小，并用金相法、正电子湮灭法等测定这些区的形状和大小。

③ 为了建立氢致开裂的陷阱模型，需要从实验上确定各种陷阱的深度、密度及分布，然后从竞争陷入的概态，可以建立定量的模型。

④ 高温高压氢对于钢材“氢腐蚀”的化学反应是



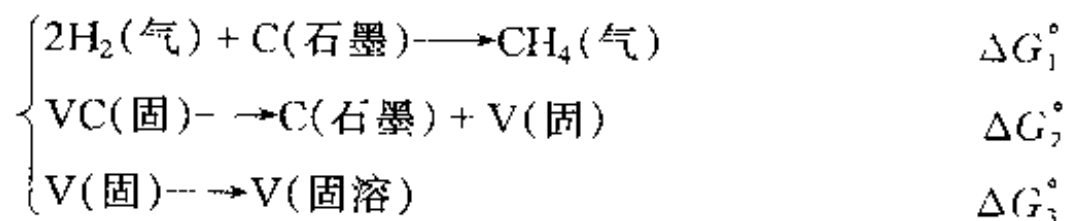
进行热力学分析得到

$$\Delta G^\circ = RT \ln \left[\frac{f_{CH_4} \cdot a_V}{p_{H_2}^2} \right] \quad (7-57)$$

式中， a_V 为钢中钒的活度； f_{CH_4} 为 CH_4 的逸度； p_{H_2} 为氢气的压强，而 ΔG° 可从下式计算：

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ \quad (7-58)$$

而 ΔG_1° 、 ΔG_2° 及 ΔG_3° 分别是下列反应的数值：



因此，从式 (7-56) 便可得到降低 f_{CH_4} 的措施。选择的合金碳化物愈稳定，即 ΔG_2° 值愈大，残留于 $\alpha\text{-Fe}$ 中固体溶量 (a_V) 愈多，则在等温及等 p_{H_2} 下， f_{CH_4} 愈小，开裂的趋势愈小，钢愈抗氢蚀。此外，加入足够量能形成稳定而弥散碳化物的合金元素，不仅可降低 f_{CH_4} ，而且通过沉淀硬化及固溶化，还可提高的蠕变断裂强度，增加抗氢蚀的阻力。基于这些考虑，可以建立定量的机理。

⑤ 若氢化物的形成是氢致开裂的主要机理，例如钛，则从氢化钛沉淀的热力学和动力学可建立定量的机理。

(2) 性能的过程

依据性能的定义 [第一章式 (1-7)], 我们用过程来描述行为及表征性能, 用单轴拉伸曲线及磁回曲线分别表示拉伸过程及磁化-退磁过程, 从这些曲线上的特征点来定义某些力学及磁学性能。

既然过程可分解为若干子过程, 这些过程的始态和终态不同, 那么描述和表征这些子过程的不同的参量, 便会有不同的性能。例如, 材料从裂到断, 即从裂纹的出现到试样的断开, 可有如表 7-4 所示的五种状态和六类反映从裂到断的各种性能。

表 7-4 各种断裂性能的始态和终态

状 态	1	2	3	4	5
特 征	表面光滑	缺口	浅裂纹	深裂纹	断开
性能 (1)	——				→
性能 (2)		——			→
性能 (3)				——	→
性能 (4)			——	——	
性能 (5)		——	——		
性能 (6)	——	——			

注: 性能 (1) —— σ_t , 疲劳强度, 蠕变断裂强度等; 性能 (2) —— 缺口断裂强度, σ_K 等; 性能 (3) —— K_{IC} , G_{IC} , J_{IC} 等; 性能 (4) —— da/dN , da/dt 等; 性能 (5) —— 疲劳裂纹形成周次 N_i 等; 性能 (6) —— 抗拉强度, 应变硬化指数。

7.2.4 能量论

7.2.4.1 概念

“材料的能量既包含材料的内能, 也包括材料与环境交换的能量。” (7-59)

能量的概念是在力学中提出的, 沿着 1 达因力的方向移动 1cm 所做的功, 即所耗的能, 为 1erg。如力的单位是 N, 距离的单位为 m, 则对应的能量单位为焦耳 (J):

$$1J = 10^7 \text{ erg} \quad (7-60)$$

过去的热学中能量单位为 cal, 或 kcal, 通过热功当量, 焦耳与卡之间可以互换:

$$1\text{cal} = 4.185J \quad (7-61)$$

电学中能量单位, 有时用电子伏特 (eV), 即将一个电子的电位升高 1V 所做的功:

$$1\text{eV} = \frac{1}{300} \times 4.8029 \times 10^{-10} \text{ erg} = 1.601 \times 10^{-12} \text{ erg} = 1.601 \times 10^{-19} J \quad (7-62)$$

讨论合金的能量时, 经常用 1mol 作单位, 这时:

$$1\text{eV} = \frac{1.601 \times 10^{-12} \times 6.025 \times 10^{23}}{4.185 \times 10^7} = 23.05 \text{ (kcal/mol)} \quad (7-63)$$

在光学中, 依据光的频率 (ν) 及普朗克常数 (h) 可以计算能量:

$$\epsilon = h\nu = 6.625 \times 10^{-27} \nu (\text{erg}) \quad (7-64)$$

式中, ν 的单位为次/s。若 λ 为波长 (cm), C 为光速 ($2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$), 则

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \quad (7-65)$$

可见波的 λ 在 300~700nm 的范围内, 则 ν 为 $10^{15} \sim 0.43 \times 10^{15}$ 次/s; 代入式 (7-65), ϵ 为 $6.63 \times 10^{-12} \sim 2.85 \times 10^{-12} \text{ erg}$, 相当 4.14~1.78eV。

材料中各种结构的形成以及各种过程, 都涉及到能量的变化。表 7-5 列出合金中这些能

量的变化,可供参考。结构的定义 [第一章式 (1-13)] 中包括了运动方式,而运动当然涉及到能量,因而也用光子、声子、磁子等表示能量组元,与分子、原子、电子等物质组元可以比拟。结构的稳定性是以能量作判据的。本节中所讨论的过程三原理都直接或间接与能量有关。正如第 1 章图 1-2 所示,能量对于结构与过程起着控制作用。

表 7-5 合金的结构形成及过程的能量比较

结构或过程	条 件	能量/(kJ·mol ⁻¹)
Al ₂ O ₃	298K, $\Delta H/\text{Al 原子}$	8.37×10^2
Fe ₂ O ₃	298K, $\Delta H/\text{Fe 原子}$	4.12×10^2
AlN	298K, $\Delta H/\text{Al 原子}$	2.51×10^2
MnS	298K, $\Delta H/\text{Mn 原子}$	2.05×10^2
LiC	298K, $\Delta H/\text{Li 原子}$	1.84×10^2
FeAl	298K, $\Delta H/\text{Al 原子}$	5.11×10^1
AuCu	298K, ΔH , 有序化	1.52×10^1
热能 (3RT/2)	1000K	1.26×10^1
蒸发	Fe, 沸点 3343K, ΔH	3.40×10^2
熔化	Fe, 熔点 1812K, ΔH	1.52×10^1
多形性转变	$\gamma\text{Fe} \rightarrow \alpha\text{Fe}$, 1183K, ΔH	0.90×10^0
脱溶沉淀	最大值, C=0.5, 1000K, ΔG	5.78×10^0
恢复及再结晶	Cu, $\epsilon = 0.1$, ΔH	1.05×10^{-2}
	Cu, $\epsilon = 1.2$, ΔH	5.06×10^{-2}
沉淀相长大	典型值	2.00×10^{-2}
空位	Fe, $N_V = 10^{-6}$, $\Delta H - \Delta G$	6.85×10^{-4}
位错	Fe, $\delta = 10^9/\text{cm}$, ΔU	2.65×10^{-4}
晶界	Fe, 五号晶粒度, ΔU	1.12×10^{-4}

在下面两小节,将分别讨论能量分析方法及材料能量学。

7.2.4.2 能量分析法及材料能量学^[7-3,7-5]

冶金和金属工作者或材料工作者,长期以来,自觉或不自觉地运用了能量分析方法,处理了大量的问题。这些问题归纳起来有如第一章第二节所总结的“能量:八个分析”。

从能量分析方法可以看出,我们用能量的观点分析了大量的材料问题,涉及材料的结构、过程和性能。

两千多年前,亚里士多德(公元前 384~322 年)认为,对一种关系或过程的解释应该详细地说明因果关系的所有四个方面,这四个方面是:形式因、质料因、作用因和目的因。用“四因”分析过程时:

- (1) 形式因——变化发生的条件,这是外因;
- (2) 质料因——发生变化的物质,这是内因;
- (3) 作用因——发生了什么变化,这是过程;
- (4) 目的因——为什么发生变化,这是动机。

前三者解决“如何”(How),即外因如何通过内因而发生变化;而目的因却要回答“为什么”(why),这是动机。

对于有机体的活动,例如人的犯罪、求学等过程,有一个动机问题;对于无机体的运动和行为,也要求用目的论解释。例如,亚里士多德认为,火的上升是为了达到它的“自然位置”。但是他没有进一步说明自觉位置应该满足什么条件。他当时是不可能回答这个问题的,因为热力学第二定律是 19 世纪才发现的;这个发现缓解了亚氏困境的一部分。

材料是一种无机体，但是材料界人士，自觉和不自觉地用能量的观点，来说明“目的因”。例如，物体自由地下落，是为了降低它的位能；铁在大气中生锈，是为了降低它的能量；水流选择的途径，是因为阻力最小，可以尽快地降低位能；……

材料能量学（energetics of material）便是用能量的观点来处理材料的问题，它涉及到材料中能量的关系、计算和应用。

材料能量学是材料热力学的扩充，因为后者的基础是热物理，而有些能量的计算却涉及到物理学的其他分支以及化学和力学。此外，热力学只是现象理论，它所依据的，是从无数事实和经验所总结的三个定律以及从它们演绎出的许多描述物质平衡性质的关系式，一般不包括从系统的具体结构去计算热力学函数的统计热力学或统计物理。因此，用能量学代替热力学，则含义更确切。

材料能量学由合金能量学扩充而来，不过，对于合金的这方面工作较多。合金能量学是一门学科，它的研究对象是合金，它应用了热学的两方面理论——热力学和统计物理学，并依据理论物理、固体物理、表面物理、弹性力学、塑性力学、电化学等的成就，计算和测量有关能量，处理这些能量之间的关系，并应用这些能量，去分析合金的共性问题——性能、结构和过程。

如图 7-19 示出材料能量学的体系，这门学科包括如下 9 个部分。

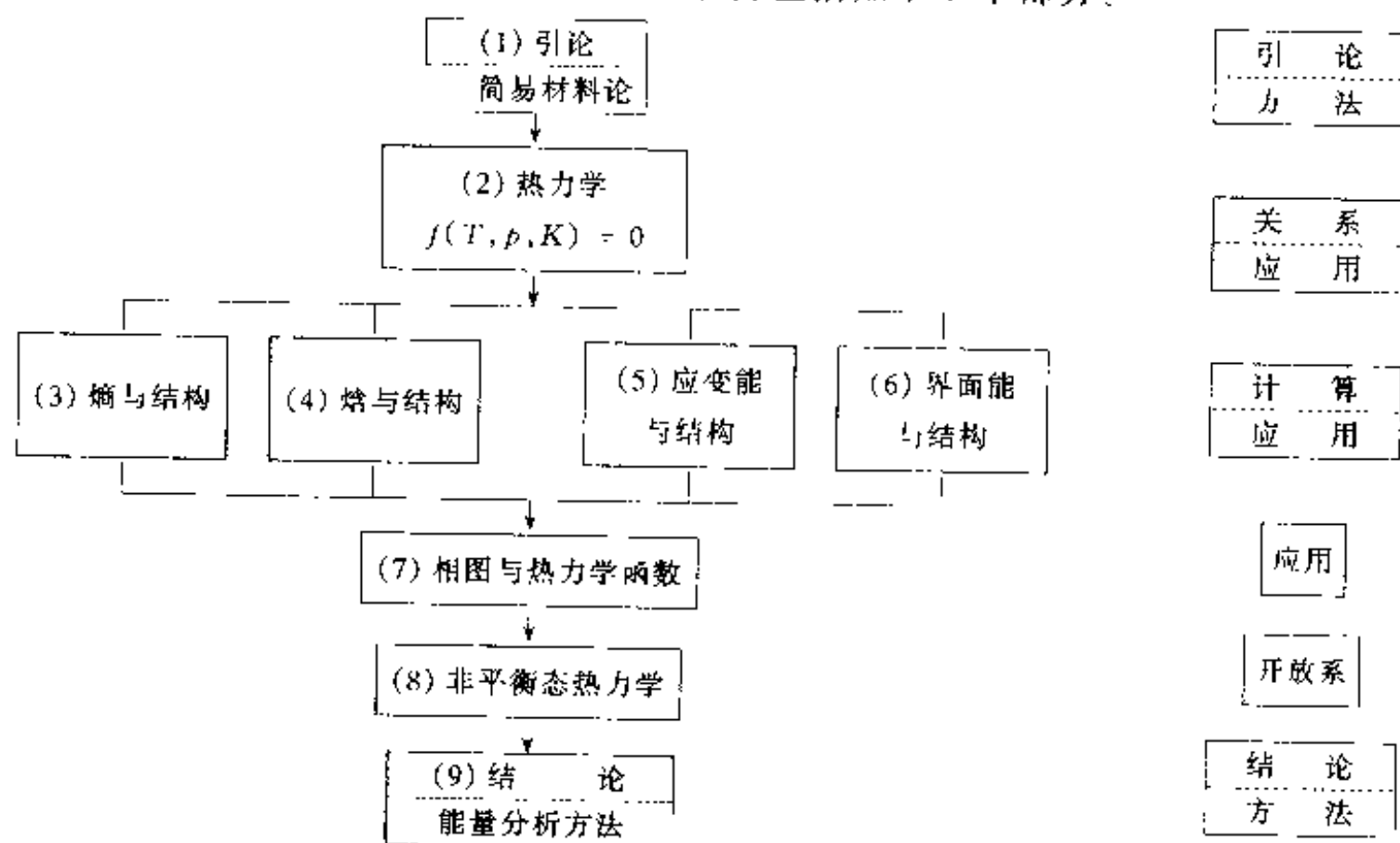


图 7-19 材料能量学体系结构

(1) 能量 Y_1 在处理合金问题时的重要性——明确合金四个共性问题（性能、结构、过程、能量）之间的关系（参见第 1 章图 1-2）。

(2) 热力学——讨论热力学三定律在处理能量关系、过程方向及熵值计算时的应用；介绍化学热力学以及热弹、热磁、热电等现象；建立 $f(Y_1, T, p) = 0$ 。

(3) 熵与结构——介绍统计物理中三种统计：麦玻、费狄、玻爱；从结构计算原子占据空间位置的组态熵以及从各种微观粒子（原子、电子）和能量单元（声子、光子、磁子）分布所导致的运动熵，并讨论熵对结构稳定性的影响。

(4) 焓与结构——从能量角度讨论了自由原子的电子结构以及原子堆积的晶体结构；从影响结构稳定性的三因素——电负性、原子尺寸及电子浓度，分别讨论了组元间交互作用

能、应变能及费米能的计算方法，以及它们对结构稳定性的影响；还讨论了原子型和电子型晶体缺陷的能量问题。

(5) 应变能——介绍了弹性力学及塑性力学；分析了应变能的计算方法；讨论了应变能对结构稳定性、过程及性能的影响。

(6) 界面能与结构——讨论了表面、晶界、相界及其他界面的结构和能量，以及界面能对结构稳定性的影响。

(7) 相图与热力学函数——对于相图的分析，可从相图中相界限获得热力学函数，也可从热力学角度，检验相图的合理性；对于相图的合成，便是从有关的热力学函数计算相图；通过这种“分析”与“合成”，可以加深对于相图与热力学函数之间的理解。导出亚稳相溶解度定律，并讨论它的应用。

(8) 非平衡态热力学——首先，介绍基础；然后，分别论述线性及非线性非平衡态热力学；最后，示例地讨论材料科学中自组织现象。

(9) 能量分析方法——从能量角度分析合金的结构、过程和性能。

作为“方法论”中的一小节，引录《材料能量学》中各章之首的警句^[7-5]，供读者思评。

(1) 引论——简易材料论

“易一名而含三义：易简一也；变易二也；不易三也。……易则易知，易则易从。”（《周易·正义》）

(2) 热力学——能量关系

“理论的推理前提愈简单，它所联系的不同事物愈多，它的应用范围愈广泛，则这个理论给人的印象愈深刻。因此，经典热力学给了我深刻的印象。它是普遍内容的惟一的物理理论。对于它，我深信，在它的基本概念适用的范围内，它绝不会被推翻。”——爱因斯坦

(3) 熵与结构——过程方向

“虽然从历史来看，统计力学来源于热力学的研究，但是，由于统计力学原理的简单和优美，它既能在热力学以外的领域产生新的结果，又对旧的真理给予新的光彩，它似乎值得赫然地独立地发展。”——吉布斯

“只可从几率的考虑来建立能量与温度之间的普遍联系。”——普朗克

(4) 焓与结构——内能与功

“焓”译自 enthalpy，原意为系统“内”（En-）的“热”（thalpein）；从所创汉字，可理解所“含”之“热”，符合原意，可从内部结构计算。

(5) 应变能与结构——宏观及微观力学

“一般认为，理想气体是无结构的；但是，从气体分子运动特征（结构的一种 R ）和气体分子动力论，我们可从这种结构特征，导出理想气体的若干性质。同理，从连续介质的特性，并应用弹性力学和塑性力学，可以导出固体的能量和若干性能；至于固体有缺口、裂纹、第二相等，更有结构了。”

(6) 界面能与结构——不连续区的能量

“界面区内的原子位置、原子间结合键性质和数目发生了变化；这些结构的改变，导致了界面能。这种能量影响了材料的各种过程和性能。”

(7) 相图与热力学函数——几何与代数

“在温度、压强、物质的成分这种多维空间内，标明各相存在的范围，这种图，便是相

图。”

(8) 非平衡态热力学——热动力学

“热力学译自 Thermodynamics; 严格地说, 应译为热动力学; 实质上, 它是 Thermostat-ics, 而是热静力学。真正处理热动力学的, 是非平衡态热力学, 即不可逆过程热力学。”

“许许多多塑造着自然之形的基本过程, 本来是不可逆和随机的, 那些描述基本相互作用的决定性和可逆性的定律, 不可能告诉人们自然界的全部真情。”——尼科里斯, 普里高津, 1986……

(9) 能量分析方法

“宇宙的最明显的属性就是它的不稳定性。它所表现的面貌与其说是永恒的实体, 不如说是变化的过程, 在这过程中, 除了能量的流动和渗透于宇宙的合理秩序之外, 没有什么永恒不变的。”——赫胥黎, 《进化论与伦理学》, 1897……

7.3 结 语

本章提出图 7-1 所示的材料学方法论的体系, 上面两大节, 分别论述了这种体系的心腹部分——分析方法及材料四论, 它们之间的关系示于图 7-20, 作为本章的结语。

图 7-20 中八个组元之间关系用下列符号表示:

$A \longrightarrow B$	A 作用于 B;
$A \longleftrightarrow B$	A 与 B 之间互作用;
$A \cdots \cdots \longrightarrow B$	A 是因, B 是果;
$A \dashrightarrow B$	A 控制 B;
$A \cdots \cdots \cdots \longrightarrow B$	A 是 B 的基础;
$A \dashrightarrow \cdots \cdots \longrightarrow B$	从 A 计算 B
$A \implies B$	A 包含在 B 中

从图 7-20 可看出如下的一些关系和结语。

(1) “分析方法”与“材料四论”之间是“一般”与“特殊”的关系: 一般指导特殊, 特别是逻辑, 它与其他七个组元提供基础, 学点逻辑, 可有助于论述合乎逻辑; 特殊验证和丰富一般, 材料学的能量论可丰富系统论。

(2) 结构是材料的核心问题, 结构的秘密在过程中得到揭示, 过程分析是一种历史分析, 学点事物的历史, 对理解事与物的现状和趋向是很有帮助的。

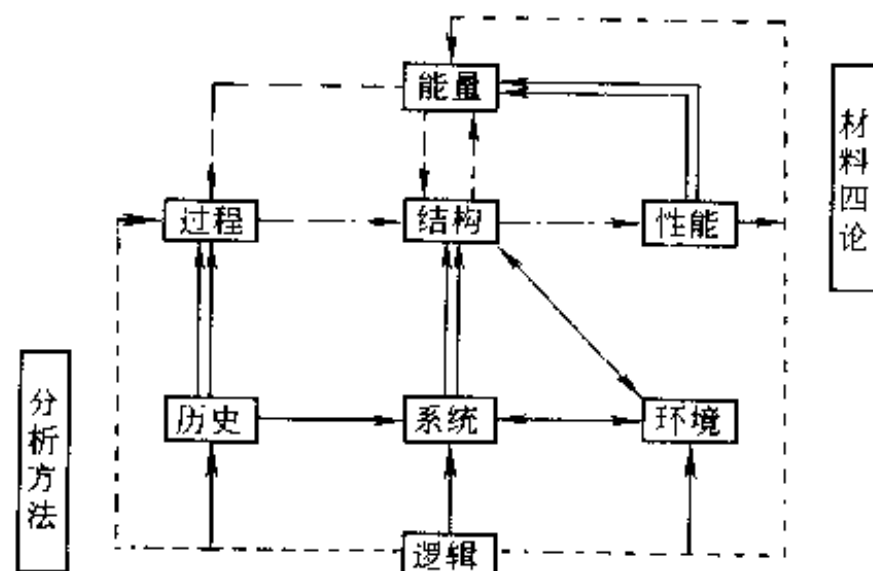


图 7-20 材料学方法论中八组元之间的关系

(3) 图 7-5 所示的广义系统分析, 包括了图 7-20 中除“逻辑”及“能量”之外的所有组元; 但图 7-6 所示的狭义系统分析只包括“模型化”及“最优化”, 前者是展示结构, 后者是求结构和过程的最优组合, 因此, 图 7-20 中的“系统”的核心是结构, 它包含了结构。

(4) “性能”很多, 反映“能量”的性能, 如韧性、磁能等只是一小部分性能, 因此, 图 7-20 中的性能包含了能量, 也可以说, 能量包含了性能。

(5) 图 7-20 的左端是“过去”追溯过去是为了理解现况, 展望未来。抽刀断水水更流, 流水如斯, “现在”是十分短促的, “过去”是漫长的, “未来”是无量的, “历史分析”及“过程论”都是从过去展望未来。

(6) 图 7-20 的右端都是面向人类。物质是客观存在的, 而人类对材料这类物质感兴趣, 是由于材料具有能为人类服役的“性能”。系统的右端是包括人类在内的“环境”, 一方面, 人类创制的工业环境, 腐蚀了材料; 另一方面, 腐蚀产物又会污染人类赖以生存的环境, 这正是腐蚀学与环境学交叉的地带, 也许是维纳所指的“最大收获的区域”。

(7) 总之, “结构”和“系统”是核心; “历史”和“过程”是过去; “性能”和“环境”联系人类; “逻辑”是基础; “能量”分析有着广泛的应用领域。

(8) 这八方面的方法已示例地用于微观腐蚀学, 并将进一步用于分析“宏观腐蚀学”问题。

参 考 文 献

- [7-1] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京: 冶金工业出版社, 1983
- [7-2] 爱因斯坦·英费尔德. 物理学的进化, 中译本. 上海: 上海科学技术出版社, 1962
- [7-3] 肖纪美. 合金能量学. 上海科学技术出版社, 1985
- [7-4] 肖纪美. 金属的韧性与韧化. 上海科学技术出版社, 1980, 1982
- [7-5] 肖纪美, 朱逢吾. 材料能量学. 上海: 上海科学技术出版社, 1990

第 8 章 腐蚀经济和管理

经济学 (economics) 曾译为计学。《孙子》第 16 章称：“多算胜，少算不胜，而况于无算乎，”针对时病，加 14 字：“错算错，假算坏；有错必纠，有假必打。”

从材料的定义 (1-1) 所引入的五个判据：性能是技术判据；资源、能源和环保这三个判据，既是社会问题，也有经济问题；因此，经济是材料的重要判据。俗话说，“物美价廉”；对于材料来说，“物美”指性能，“价廉”则是经济合算。腐蚀既是材料的一种破坏现象，就必须考虑经济问题。从金属腐蚀学发展的早期，例如 1920 年美国的 Buck 提出了腐蚀的经济损失的估计值，随后各国有组织地对腐蚀的经济问题，进行了调查研究。

为了减少腐蚀的经济损失，以及对腐蚀这种失效方式进行有效分析，需要从管理方面从事协调和配合，从宏观方面发挥作用。

在下面六节，先介绍经济学中两个基本规律——收益递减律及商品价格律；然后，论述经济体制，讨论腐蚀经济损失，论述腐蚀管理问题；8.6 节为结语。

8.1 收益递减律

8.1.1 表述

劳动、资本和资源是经济学中的生产三要素：劳动是最重要的要素，包括生产中的各种劳动；资本是厂房及各种固定设备的总称，它是过去的劳动、资本和资源的产物，是过去产物中没有被消耗掉而用于以后生产的物品；资源包括土地、矿藏、日照、雨水等自然界存在且于人有用的物品。设劳动、资本和资源分别用 x 、 y 和 z 表示，科技、管理和信息分别用 α 、 β 和 γ 表示，这些都是生产的投入量，则产出量 g 是投入量的函数：

$$g = f(x, y, z, \alpha, \beta, \gamma, \dots) \quad (8-1)$$

应有偏导数 $\partial f / \partial x$ 可以求出其他因素不变时 x 对 g 的贡献，这个偏导数叫做 x 对于 g 的边际产出，因而

$$g(x) = \int_0^x \frac{\partial f}{\partial x} dx \quad (8-2)$$

这个 $g(x)$ 是其他投入量 $y, z, \alpha, \beta, \gamma, \dots$ 不变时 g 与 x 的关系，这个函数 $g(x)$ 叫做产出函数或收益函数。很明显， $g(x)$ 具有如下几个特点：

(1) $g(0) = 0$ ，若 x 是劳动，则不劳而获是不存在的；

(2) $g(x) \geq 0$ ，因为产出不可能为负值。

(3) $dg/dx \geq 0$ ，即投入必定有助于产出， dg 与 dx 同号；当 g 趋于饱和时，则 $dg/dx = 0$ ；有时 x 过多时，由于相互干扰，也可能使 $dg/dx < 0$ ，例如，高炉炼铁时，铁矿加入过多，影响正常生产，使 $dg/dx < 0$ ，又例如，办公室面积固定时，办事人员继续增多到彼此碍事时，也会使 $dg/dx < 0$ 。

(4) d^2g/dx^2 有三种情况，典型的投入产出关系如图 8-1 所示，其中 g 和 x 都用货币表示。当 x 较小时， $d^2g/dx^2 > 0$ ，两个人从事一项工作，每人的产出率 (dg/dx) 一般比单

独一个人的为高，图中 OA 段都是如此；随后的 AB 段是 g 随 x 成比例增加的，

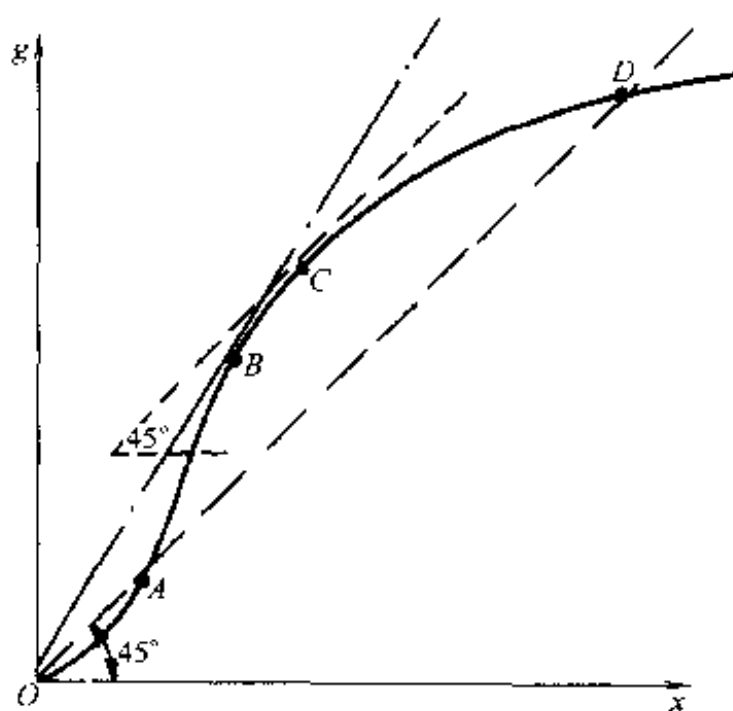


图 8-1 典型的投入 (x) 产出 (g) 曲线

即 $d^2g/dx^2=0$ ；当投入量 x 达到一定限度以后，出现经常遇到的 BCD 段，此时 $d^2g/dx^2<0$ ，这便是经济学中有名的收益递减律，也是建立现代经济学的重要基石。

应该指出，收益递减律只是在其他因素不变的条件下成立的；如 x 为劳动，则只有在资本 (g)、资源 (z)、科技 (α)、管理 (β)、信息 (γ) 等不变的条件下，当 x 大于一定值后，才有 $d^2g/dx^2<0$ 。图 8-1 还绘制一根斜率为 1 而通过原点的直线 OAD ，交曲线于 A 点及 D 点，只有 x 值在 A 点及 D 点之间，才有 $g>x$ ，可以获利 $g-x$ 。求获利最大时的投入量 x ，即

$$\frac{d}{dx}(g-x)=0$$

故

$$\frac{dg}{dx}=1 \quad (8-3)$$

即曲线的切线斜率为 1 时的 x (图中 C 点)。

若采取平均每投入一元 (即单位 x) 获利最大为判据，则求

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{g-x}{x}\right)=0$$

故

$$\frac{dg}{dx}=\frac{g}{x} \quad (8-4)$$

即从原点 O 作曲线的切线，切点 B 满足这个条件，同时 B 点也是 g/x 最大的点。

由于收益递减律所决定的曲线下凹特性，上述的 B 点必然在 C 点左侧，因而用投入的平均产出 (g/x) 及边际产出 (dg/dx) 作判据，所获最大利润对应的 x 值是不一样的。

收益递减律也使人们对于技术指标有一个经济合理的认识。例如，选矿时精矿的成分，冶炼炉的炉龄，切削加工的表面精度等，不是越高越好，它们都有一个经济合理的限度。在这些情况下，图 8-1 中纵坐标是产出的质量参量，横坐标则是投入的费用。

8.1.2 产出函数

对于式 (8-1) 产出量 g 函数的选择，需要考虑如下几个问题：

(1) 图 8-1 中横坐标只能是生产三要素——劳动 (x)、资本 (y) 及资源 (z)，曲线的具体形式与材料的相变曲线、事物的生命曲线很相似，都有发生、发展、成熟到衰老的阶段，在“未来学”中，常见的有两种曲线，见式 (8-5)、式 (8-7)。

$$g=\frac{L}{1+b\exp(-kt)} \quad (8-5)$$

这根曲线叫做珀尔 (Pearl) 曲线，借用于图 8-1，则用 x 代替 t ，式中 L 及 b 、 k 都是待定系数。这根曲线具有如下数学特性：

- ① 当 $t=-\infty$ ，则 $g=0$ ；
- ② 当 $t=0$ ，则 $g=L/(1+b)$ ；
- ③ 当 $t=+\infty$ ，则 $g=L$ ；

④ 曲线的拐点 (即 $d^2y/dt^2=0$) 位于:

$$t = \ln b / k \quad (8-6)$$

对应的 $g \approx L/2$ 。

戈珀资(Gomparts)曲线:

$$g = L \exp[-b \exp(-kt)] \quad (8-7)$$

借用于图 8-1, 则用 x 代替 t , L 、 b 及 k 都是待定系数。这根曲线的数学特性如下:

- ① 当 $t = -\infty$, 则 $g = 0$;
- ② 当 $t = 0$, 则 $g = L[\exp(-b)]$;
- ③ 当 $t = +\infty$, 则 $g = L$;
- ④ 曲线的拐点位置为

$$\left. \begin{aligned} t &= (\ln b) / k \\ g &= L / e \end{aligned} \right\} \quad (8-8)$$

当 $t > 0$ 时, 这两根曲线的趋势与 $g(x)$ 曲线相似。

(2) 科技 (α)、管理 (β) 及信息 (γ) 是“软”因素, 它们与 x 、 y 及 z 作用的关系, 是相乘的关系, 起着加强或减弱的作用。为了表示概念, 用英文及希腊文字母的大写 X 、 Y 、 Z 、 A 、 B 及 Γ 分别表示上述的 x 、 y 、 z 、 α 、 β 及 γ 自变量的 g 函数, 则

$$g = (X + Y + Z)(A + B + \Gamma) \quad (8-9)$$

其中 A 总是为正值, 即 $A > 0$; 而管理不善时, B 值小, 甚至很小, 若出现管理腐败, 有可能使 $B < 0$; 信息亦然, 若上当受骗, 获得假信息, 也可使 $\Gamma < 0$ 。

由于 α 始终为正值, 因此:

“科学技术 (α) 为劳动者 (x) 所掌握, 就会极大地提高人们认识自然、改造自然和保护自然的能力; 科学技术和生产资料 (y 、 z) 相结合, 就会大幅度地提高工具的效能, 从而提高使用这些工具的人们的生产率, 就会帮助人们向生产的深度和广度进军”。

(8-10)

同理, 可以认识提高 α 及 β 的重要性。

20 世纪初期, 泰勒开始应用科学方法研究管理问题。首先, 注意工人的动作研究和工具设计, 随后在美国形成了一个科学管理运动。科学管理的内容有: 动作研究、方法研究、工作流动研究、工具设计、薪津标准等。

科学管理可以提高效率, 而 20 世纪 50 年代发展的管理科学却可提高效果。管理科学是从二次世界大战中国防军事所用的方法发展起来的, 包括规划论、排队论、库存论、生产计划和控制、质量控制、模拟学、决策论、行为科学、管理信息系统、策略科学等。假如说, 科学管理处理的是战斗问题, 则管理科学处理的是战术和战略问题。1950 年日本请进了美国戴明 (Deming) 教授传讲这方面知识, 有效地提高了生产力, 戴明奖仍是日本最高的科学管理奖。第五节将讨论腐蚀管理。

第二次世界大战后, 美国利用当时的雄厚的财力, 十分重视人才的引进, 这是更高级的信息引进。日本则十分重视信息的引进, 在先进国家已公开或可出售的科学技术基础上前进, 则起点和制高点高, 对于日本的经济和科技的起飞, 起了重要的作用。

信息的引进, 俗话是“抄”, 宜注意三点:

- ① 实用性——要针对国情, 不宜盲目引进;
- ② 滞后性——由于工作的进程或竞争的需要, 公开发表的资料较之实际进展, 一般要

滞后 2~5 年。

③ 欺骗性——由于竞争的需要，个别企业将公布一批已决定放弃的领域资料，要去伪存真，不要误入歧途。

对于信息的处理，若忽视“欺骗性”，可以使式 (8-9) 中 Γ 为负值；若忽视“实用性”及“滞后性”，也会使 Γ 值小。

在竞争中提高生产力，必须十分重视信息的获得，这十分类似于军事中的“用间”，《孙子》第十三篇便专门讨论这类问题，可供参考。例如：

“先知者，不可取于鬼神，不可象于事，不可验于度，必取于人，知敌之情者也。” (8-11)

“故惟明君贤将，能以上智为间者，必成大功，此兵之要，三军之所恃而动也。” (8-12)

对于腐蚀的科技的信息，要特别注意“实用性”，针对国情，经济地引用。腐蚀科技可分为两类：

一类是有用的腐蚀，金属腐蚀是一种工艺，例如酸洗、电化学加工、电解抛光、钢的发兰等，类似于其他生产工艺，提高这方面的科技水平，正如增加式 (8-9) 中的 A 值，可以增加生产的产出 g 。

另一类是有害的腐蚀，是金属材料在使用过程中的失效及被损坏的现象，提高这方面的科技水平，可以减少第四节将要讨论的腐蚀经济损失。

关于管理对于腐蚀的作用，将在第五节论述。

8.1.3 科学技术是第一生产力

尝试运用式 (8-9) 的产出函数，学习和说明“科学技术是第一生产力”这个重要思想^[8-1]。

在给定的外界环境中，生产的经济系统的功能，即生产力 (P_c) 与式 (8-1) 及式 (8-9) 的产出函数 g 相同：

$$P_c = f(x, y, z, \alpha, \beta, \gamma) \quad (8-13)$$

采用硬件项及软件项之间同类相加、异类相乘的函数形式，得到与式 (8-9) 相同的形式：

$$P_c = [X(x) + Y(y) + Z(z)] \cdot [A(\alpha) + B(\beta, \alpha) + \Gamma(\gamma, \alpha)] \quad (8-14)$$

由于信息函数中信息科学是一门科学，它的贡献又受信息人员的业务能力和道德品质的影响，用 $B(\beta, \alpha)$ 表示。同理，从科学管理到管理科学， B 受 α 的影响，另一方面，如何管理，又受管理人员的道德水平和业务能力的影响，故管理项用 $\Gamma(\gamma, \alpha)$ 表示。

在国际竞争激烈的当代，引用国际信息宜注意信息的适用性、滞后性、欺骗性。

这“三性”都会影响 $B(\alpha, \beta)$ 的大小和符号。 $\Gamma(\gamma, \alpha)$ 也是一样，可大可小，可正可负。内耗、低能、不勤政，则 Γ 小；若腐败贪污，则 Γ 为负，抵消 A 的正值作用。

至此，初步认识了四点：

(1) 由于科学技术 (α) 影响了式 (8-13) 中其他五个因素，而它的函数 $A(\alpha)$ 又是正值，从它的重要性认识到它是“现代生产力中最活泼的因素和最主要的推动力量”，因而初步理解“科学技术是第一生产力”的深远意义。

(2) 为了发挥科学技术的实际作用，要十分注意“信息”和“管理”的作用：不要使它们的函数 B 及 Γ 为负值，抵消科技函数 A 的正作用；而要增大它们的正值，从而增强 A 的正作用。

(3) 尽管我国科技的某些领域在世界范围内并不落后，但在实际上，并未导致第一生产力的作用，可以探索“管理”的作用和影响。

(4) 不注意科技信息的适用性、滞后性及欺骗性，将会导致浪费。

8.2 商品价格律

8.2.1 供需平衡

商品经济的商品价格是由买卖双方自由地共同确定的，这个价格是由买方的需求曲线 (DD) 和卖方的供给曲线 (SS) 的交点 (图 8-2 中 A 点) 来确定，图中 P 为商品价格， Q 是商品量， P_e 为成交的价格， Q_e 为成交的商品量。

消费者是需方，消费者需要商品，是因为商品对消费者有效用。一个消费者在一定时期内要消耗各种商品 $1, 2, 3, \dots, n$ ，消耗量分别为 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ ，则效用 u 是它们的函数，即

$$u = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (8-15)$$

类似于式 (8-1) 至式 (8-2)，我们可以定义 i 商品的边际效用 $\partial f / \partial x_i$ ，并获得 i 商品的效用为

$$u(x_i) = \int_0^{x_i} \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (8-16)$$

类似于收益递减，同样有效用递减，因此 $u(x_i)$ 有如下三个特点：

- (1) $u(0) = 0$ ；
- (2) 由于有多多益善的心理，故 $du/dx_i \geq 0$ ；
- (3) 由于效用递减，故 $d^2u/dx_i^2 < 0$ 。

正是由于这些特点，当消费者的收入为定量时，他们选择商品时，在众多需求的商品中，总是希望各种商品的边际效用所耗的货币平衡，获得等效用，因而某种商品的价格 (P) 上涨时，则对这种商品的需求量 (Q) 下降，因而有如图 8-2 所示的需求曲线 DD 。

需求曲线可用需求函数来表示，对于 i 商品的需求量 Q_i 取决于消费者的收入 M ，以及商品的价格 P_1, P_2, \dots, P_n ，即

$$Q_i = f_i(P_1, P_2, \dots, P_n, M) \quad (8-17)$$

因此，图 8-2 所示的需求曲线 DD 是除 P_i 以外各量不变的情况下 Q_i 与 P_i 之间的关系；很明显，其他量变化了， DD 曲线也会随着上下移动。

8.2.2 供需弹性

从理论上讲，需求曲线有两种极端情况：一种是无无论价格如何变动，需求量不改变，粮食这种商品，接近这种情况；另一种则相反，价格是常数，需求量却可变动，这是政府定价的情况。实际情况却介于二者之间，如图 8-2 DD 曲线所示。

为了反映价格的相对变化 ($-dP/P$) 引起需求量相对变化 (dQ/Q) 的感应性 (responsiveness)，人们仿照力学概念，定义了“需求弹性” (elasticity of demand) e_D 为：

$$e_D = \frac{|dQ/Q|}{|dP/P|} = \left| \frac{dQ}{dP} \right| \times \frac{P}{Q} = \frac{d \ln Q}{d \ln P} \quad (8-18)$$

e_D 愈大，则反映愈灵敏。像粮食这类生活必需品， e_D 是很小的，而像录像机这类奢侈品，则 e_D 较大。依据式 (8-18) e_D 的定义，可用如图 8-3 所示的图解法求 e_D 。由于

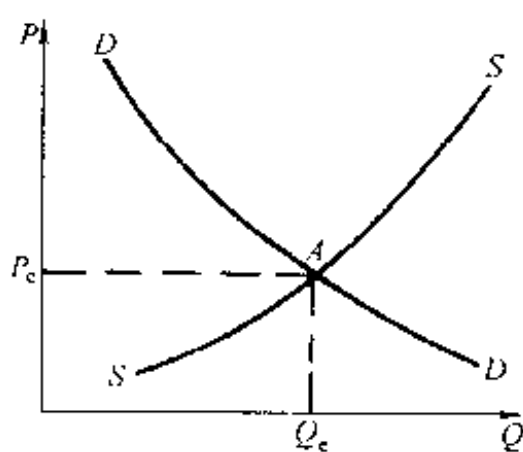


图 8-2 供需平衡决定价格点

$$\frac{FC}{BF} = \tan \alpha = \left| \frac{dQ}{dP} \right|; DB = Q; BF = P;$$

将上列各式代入式 (8-18), 得到

$$e_D = \frac{FC}{DB}$$

而 $\triangle ABD$ 与 $\triangle BCF$ 相似, 故

$$e_D = \frac{BC}{AB} \quad (8-19)$$

由于图中切线 ABC 是随切点 B 而变化的, 因而 e_D 也随着变化。

还应该指出, 需求曲线还受消费者心理因素的影响, 因而分析消费者的效用评价趋势, 利用广告技术, 可以提高需求曲线。

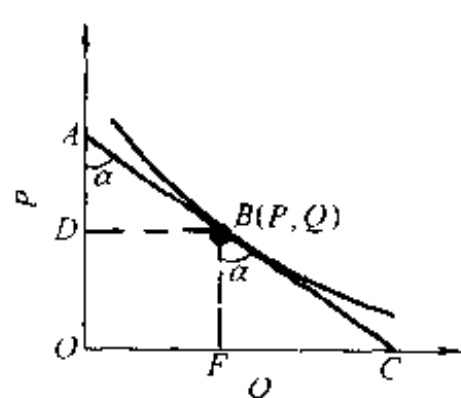


图 8-3 图解法求 e_D

再来分析图 8-2 中的供给曲线 SS 。生产商品的企业依据市场上的价格 (P) 来调整产量 (Q)。这个产量 Q 是价格 P 的函数:

$$Q = Q(P) \quad (8-20)$$

依据边际成本 K_M 的概念:

$$K_M = \frac{dC_T}{dQ} \quad (8-21)$$

通过成本分析, 可以导出供给曲线具备如图 8-2 中 SS 的形式。与 (8-18) 式相似, 可以定义“供给弹性”(elasticity of supply) e_s 为:

$$e_s = \frac{dQ}{dP} \frac{P}{Q} = \frac{d \ln Q}{d \ln P} \quad (8-22)$$

e_s 大时, 表明小的价格相对变化会引起大的供给量相对变化。

人们可从各方面去理解和认识图 8-2 所示的价格规律。从表面看来, 供需双方为了追求自身的利益而适应价格的变化。商品价格提高了, 需方的收入是一定的, 则购买这种商品的量下降, 这便是需求曲线; 商品价格提高了, 刺激供方生产更多的商品, 这便是供给曲线。这是从价格来认识商品量。反之, 从“物以稀为贵”来理解: 商品紧缺时价格上涨, 刺激生产限制消费; 商品多余时, 价格下降, 刺激消费, 又限制生产。

只用产品的成本来确定商品的价格, 仅能表达生产企业对于产品的评价, 不是社会对于产品的评价。供需双方决定价格, 是社会对于产品的评价, 对供需双方起到调节和反馈的作用。有时, 不是成本决定价格, 而是价格决定了边际成本。例如, 铜价上涨了, 才能采用品位低的铜矿; 石油价上涨了, 才能使难开采的油田投入生产。但是, 成本仍是决定价格的基本因素, 生产者通过改善管理, 采用新技术等措施, 降低成本, 提高所生产的商品竞争力。

在商品经济社会中, 防腐蚀所用的各类商品, 如耐蚀合金、防护涂层、缓蚀剂等的价格, 当然受图 8-2 所示的供需平衡决定价格的规律的制约; 在这个领域工作的科技和管理人员, 也不例外。广泛地说, 知识的价值高, 从培养知识分子所耗的成本高来看, 培养单位及被培养的人也自认为价值高。但是, 供需双方决定价格, 是社会对于教育产品的评价, 对供需双方起到调节和反馈的作用。

8.3 经济体制

经济体制和伴随的经济增长方式, 是包括防腐蚀在内的一切经济活动的大环境, 是这些

变化的外因，应该有所认识，才能“抬头看路”；否则，只从事纯科技的微观工作，将沦为受人鞭策的“低头拉车”的角色。

图 8-4 示出 1996 年至 2010 年的 15 年我国的大局是：为了实现两个根本转变，必须实施两个基本战略。这两个根本转变是：经济体制从计划经济到社会主义市场经济；经济增长方式从粗放型到集约型。这两个基本战略是：可持续发展和科教兴国。图中还示出 1997 年以来两个热门话题——知识经济和生态的地位。

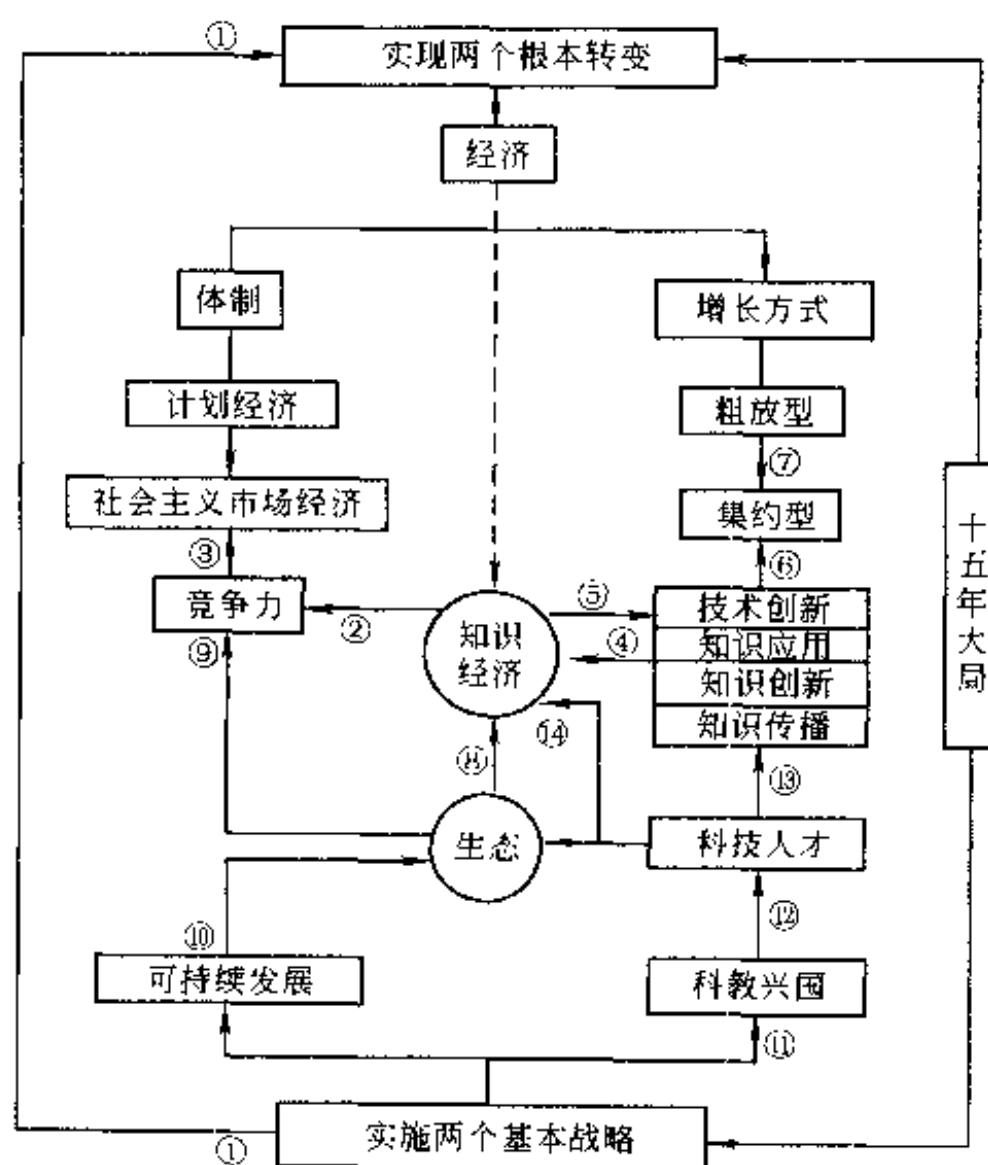


图 8-4 知识经济和生态在十五年大局中的位置（[8-2]）

本节将简论与两个根本转变有关的经济问题；第 9 章将论与两个基本战略有关的腐蚀科研与教育问题。

8.3.1 类型与改革

从发展历程来看，经济体制大体上可分为计划经济和市场经济两个类型。计划经济强调产量和速度，应该是在保证好、省的前提下，追求多快。计划经济是在统一计划下，由国家统一订货来安排生产，产品符合统一标准后，便由国家按统一的价格收购库存，然后由国家统一分配消费。在这种“五统一”的经济体制下，生产者较为省心，但会出现一些重要问题：标准是否先进？价格合法而又是否合理？分配是否恰当？信息反馈是否灵敏？……

在另一方面，市场经济强调质量和利润，在好、省的保证下，再求多、快，以最大利润为主要判据。在利润的推动下，在“自由”竞争中，必须将销售放在第一位。为了能大量销售产品，首先，要不断地了解各种用户在产品质量、数量、价格、进度等方面的要求；其次，在原料、产品、工艺、设备、能源、人源、环境污染等方面进行调查研究，采取有效措施；第三，在资本主义社会，还要应用博弈论技术，预测竞争者的动向；只有采取这一系列措施，才能有竞争能力，维持生存，并继续发展。

竞争与协调是人类社会需要解决的重大问题。早在 1894 年，赫胥黎在捍卫达尔文进化论所发表的演说集《进化论与伦理学》序言中指出：

当今，纯粹的计划经济和无干预的市场经济已不存在。例如，像美国这种高度发展的资本主义国家，如听任早期的自由竞争不加限制地发展下去，如不采取措施使之“进化”(evolution)，必然会从内部发生“革命”(revolution)，使之毁灭。因此，美国政府通过税收，掌握巨大财力，通过订货、贷款、社会福利、基建计划、科研经费控制、立法等措施，对自由竞争进行有力的干预、调控和引导。

十二大：“计划经济为主，市场调节为辅”；

十四大：“社会主义市场经济”。

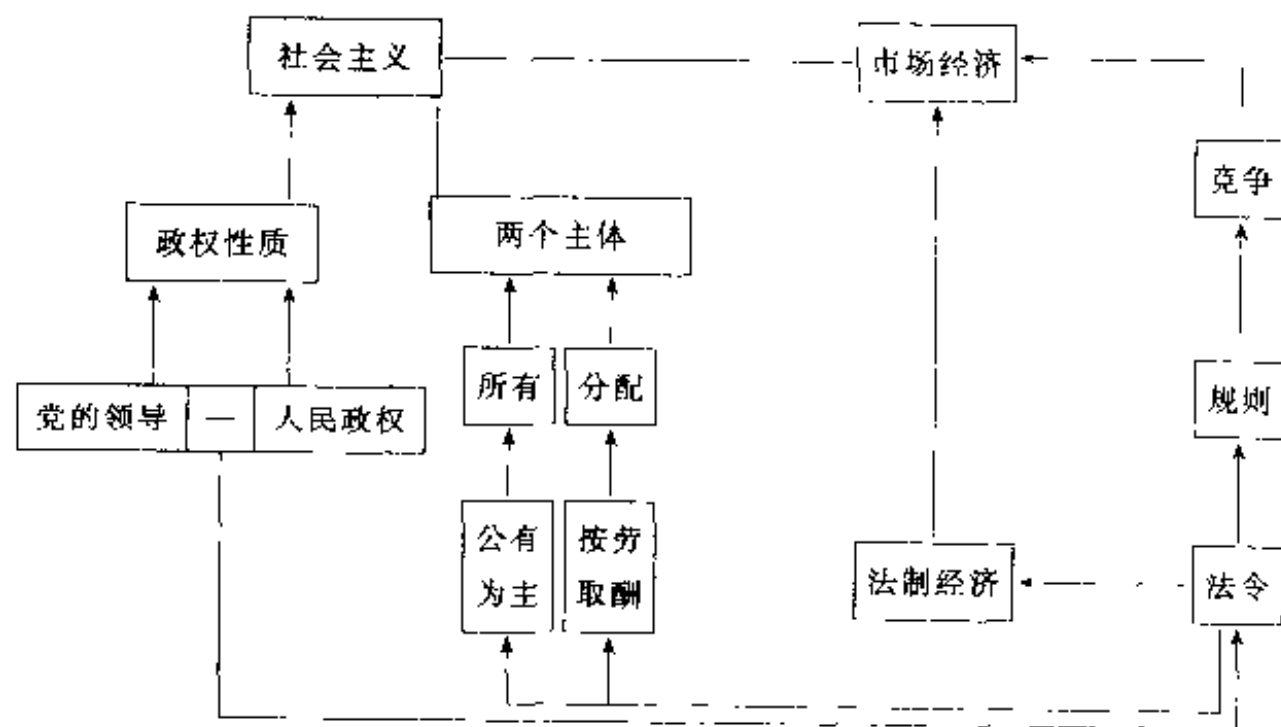


图 8-5 社会主义市场经济体系分析

我国从 1978 年十一届三中全会以来，经十二大（1982）、十三大（1987）到十四大（1992），逐步地建立有中国特色的社会主义市场经济，综合了三方面要求：

(2) 社会主义——公正和公平：

其次, 经济体制的改革和建立, 要重视环境问题。

当今的世界, 各国都是开放系统, 互相访问和学习, 希望有所借鉴。20 世纪 70 年代以来, 美国深感日本在经济方面的压力, 派人到日本考察, 1980 年 3 月 8 日在销路很广的《时代》(Time) 杂志上发表一篇题为“日本是如何做的?” 文章。虽然日本人 1950 年请了美国 Deming 教授讲授管理, 并且老老实实地学习, 取得很好的成绩。但是, 由于文化环境的距大差异, 美国却无法学习日本。

(1) 日本人苦干, 美国人爱享受;

(2) 平均计算, 日本人储蓄收入的 20%, 美国人只储蓄收入的 7%。

(3) 美国人讲个人自由, 讲竞争, 罢工多, 流动多; 日本的劳资关系注重协调, 人员较稳定;

(4) 日本为单一的大和民族, 内聚力强, 美国号称“大熔炉”, 民族较复杂;

(5) 日本国内贸易自成封闭体系, 外商难插手。

遇到一些日本人, 他们说, 他们实行的是“孔夫子的资本主义”, 文化环境与西方不一样。

1984 年日本《朝日新闻》的一个记者在中国住了四年后, 发表了一篇题为“神秘的国度”的文章, 里面有一句话“中国人说话慢吞吞, 走路度方步, 办事不着急, 但一想到未来, 就感到一个晚上就会变个样”。外国人这句话, 可供我们参考。联想到山海关孟姜女朝居高临下, 庙前那副文字游戏的, 有些哲理气味的对联, 也值得思考一番:

“海水朝, 朝朝朝, 朝朝朝落;

浮云长, 长长长, 长长长消”。

朝朝朝落的社会环境, 似应留心, 不宜盲目跟进。(这里有的“朝”通“潮”。)

8.3.1.1 工作方针

改革过程中, 工作方针应随形势的需要而有所改变:

① 20 世纪 80 年代后期, 我国经济环境及经济秩序(即结构)出了些问题。因此, 1989 年初提出:“治理经济环境, 整顿经济秩序, 全面深化改革”。环境及结构并重。

② 1992 年由于环境治理已初见成效, 因而《人民日报》元旦社论提出:“调整结构, 提高效益(效能)”。

③ 1993 年元旦对结构提出更高要求:“优化结构, 提高质量, 增进效益”。

④ 1994 年初提出, 1995 年未变, 以后一段长时期将坚持的二十字方针:

“抓住机遇, 深化改革, 扩大开放, 促进发展, 保持稳定。” (8-24)

这些方针合并地示于与图 1-2 相似的图 8-6 中。图 8-6 中的“效益”等效于图 1-2 中的“性能”; 效益提高有助于保持结构稳定。

8.3.1.2 机遇和开放

新中国成立以来, 帝国主义者千方百计孤立我国, 使我国成为一个隔绝或关闭系统, 用心良苦。1978 年以来, 我国在经济工作中取得举世瞩目的惊人成绩, 完全是由于执行改革开放的政策, 充分利用外国的资金、技术、人才等。

回顾我国历史, 汉唐两代, 开放与改革并举, 则国盛; 反之, 闭关自守, 歌舞丧志狂欢, 则国衰。

“机遇”也涉及环境。当前国际形势对我国极为有利。冷战后的多极政治形势下, 西方经济发展停滞, 都渴望争取我国这样的广阔而兴旺的市场, 对于我国经济发展, 是一个极好

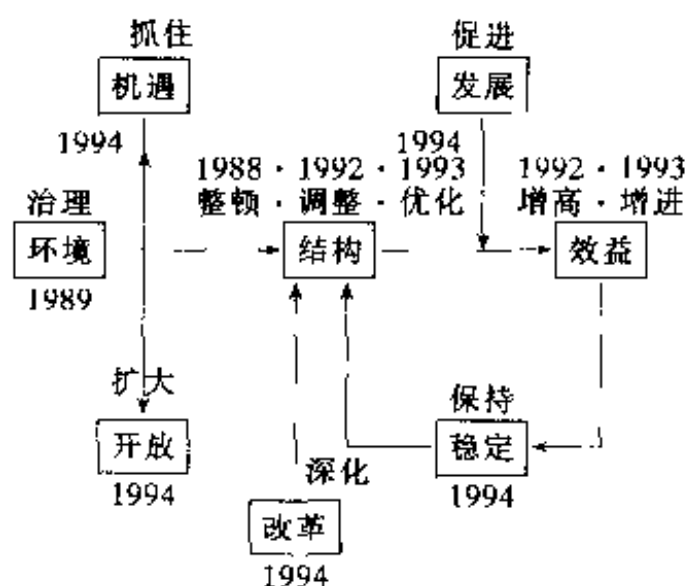


图 8-6 1989~1994 年工作方针

机遇。

8.3.1.3 发展和改革

用材料学者的思路和术语（图 8-6 及图 1-2），发展生产力是经济体制改革的目标或功能，而改革（整顿、调整或优化），则是改革结构，即调整经济体制内各组元及其关系（式 (1-13) 中 E 及 R ）。

发展和改革，与自然和其他社会过程一样，都有速度和加速度（ a ）问题，应用牛顿力学：

$$F = Ma \quad (8-25)$$

推动力 F 是矢量，其三要素为大小、方向和着力点；质量 M 为标量，我国约有 12 亿人口，设每人的平均质量为 m ，则

$$M = \sum_{i=1}^{1.2 \times 10^9} m_i = 1.2 \times 10^9 m \quad (8-26)$$

要使这个巨大的 M 有可觉察到的 a ，则必须有巨大的 F

$$\vec{F} = \sum_{i=1}^{1.2 \times 10^9} \vec{f}_i \quad (8-27)$$

增大 F 的途径从力的三要素考虑：

- (1) 教育和培训，提高国民素质，增大 $|\vec{f}_i|$ ；
- (2) 政策和宣传，调整力的方向，减小抵消；
- (3) 政策引导和法令限制，控制着力点，防止团团转。

8.3.1.4 社会稳定性

保持社会和政治的稳定，才能保证改革顺利进行，保持国民经济持续、快速、健康发展。类比自然系统稳定性，在恒温（ T ）恒容（ V ）条件下，采用自由能（ F ）为最小的判据：

$$(dF)_{T,V} = 0 \quad (8-28)$$

从热力学中 F 的定义及统计力学熵（ S ）的表达式：

$$F \equiv U - TS \quad (8-29)$$

$$S = k \ln W \quad (8-30)$$

式中， k 为玻尔兹曼常数； W 为状态数。降低 F ，从而提高稳定性的途径有三：

- (1) U 小——则内聚、团结，负值大；
- (2) S 大——要求 W 大，民主，意见多；
- (3) T 大——政治气温高，不是漠不关心。

三管齐下，团结、民主、高度热情投入改革发展大业。

8.3.2 经济增长方式

表 8-1 比较了两种经济增长方式——粗放型和集约型，它们分别是计划经济产物和市场经济的要求。集约型的核心是市场经济体制所追求的效益。增进经济效益的措施有：

- (1) 规模合适；
- (2) 结构优化；

- (3) 科技进步;
- (4) 信息敏捷;
- (5) 科学管理。

表 8-1 两种经济增长方式的比较

粗放型	集约型	粗放型	集约型	粗放型	集约型	粗放型	集约型
外延型	内涵型	强调多快	突出好省	高消耗	低消耗	计划经济产物	市场经济要求
强调产量	追求效益	高投入	优化投入	高污染	低污染	政企难分	政企分开

前两项是式 (8-1) 中三个硬件因素 (劳力 x , 资本 y , 资源 z) 的数量和组合; 后三项则是软件因素 (科技 α , 信息 β , 管理 γ) 的贡献。由于信息科学和管理科学都是科技, 故式 (8-14) 中这两项的贡献分别写作 $B(\beta, \alpha)$ 及 $\Gamma(\gamma, \alpha)$, 只有 $A(\alpha)$ 永为正值, 高科技的创新是很大的正值; 因此, 技术创新是经济增长方式由粗放型转变到集约型的重要途径。

正如图 8-4 所指出的那样: 技术创新、知识创新和知识传播所构成的“创新系统”是“知识经济”的必要支撑 (④), 而“知识经济”所含的“技术创新” (⑤) 对经济增长方式转变 (⑦) 作出了重要贡献 (⑥)。此外, 知识经济所导致的低资源消耗和环境污染, 符合生态的要求 (⑧); 具有高竞争力 (⑨), 符合可持续发展战略的要求 (⑩)。

8.4 腐蚀经济损失

艾文思 (Evans) 在简介腐蚀科学发展史时提到“另一个发展是增加了把腐蚀看成经济问题的兴趣”。从 1920 年开始, 便有专家对腐蚀经济损失作了估计。尤里格 (Uhlig) 于 1950 年估算了美国的腐蚀直接损失为每年 55 亿美元。1969 年霍尔 (Hoar) 受英国技术部的聘任, 负责组织调查英国的腐蚀损失和降低措施, 1971 年提出报告, 年损失为 13.65 亿英镑。美国商业部所属的国家标准局 (NBS) 与巴特尔 (Battelle) 研究所在哥伦布 (Columbus) 的实验室 (BCL) 合作, 执行国会的指示, 于 1976 年发表的报告中指出, 美国的腐蚀损失为每年 820 亿美元, 占美国当年国家总产值 (GNP) 的 4.9%, 由于货币贬值及其他因素的影响, 这两个数值于 1982 年分别为 1260 亿美元及 4.2%。澳大利亚于 1983 年发表的报告指出: 英、美、苏、芬、瑞典、原联邦德国、印度及澳大利亚八国的腐蚀损失的估算约为各国 GNP 的 2%~4%, 上限包括了腐蚀的间接损失。

在下面, 示例地选择尤里格 (Uhlig)、霍尔 (Hoar) 及 NBS-BCL 的报告, 从方法论角度简介一些概念。

8.4.1 尤里格的估算

8.4.1.1 腐蚀研究的重要性

腐蚀研究的重要性, 可从三方面考虑。

(1) 经济损失——研究的目的在于减少腐蚀所导致金属材料及金属结构如桥梁、船舶、建筑、管道、贮罐等的损失。

(2) 保证安全——腐蚀有时可导致灾难性事故, 导致生命及财产的损失, 例如压力容器、锅炉、飞机零部件、桥梁、核电站容器、汽轮机叶片等的损坏所引起的事故。

(3) 资源保护——地球的金属资源是很有限的, 表 8-2 列出一些估算。腐蚀浪费了“金属资源”, 也耗费了这些金属结构生产所需要的“能源”及“水源”。此外, 为了与腐蚀作斗

争，即设计和重新建造被腐蚀掉的金属结构，还需不少人从事工作，从而耗费了“人源”。

表 8-2 重要金属的世界储量及可供可采的年数

金 属	储量/ 10^6 t	每年消耗增加率/%	可用年数	10 倍现有储量 + 50% 再循环可用年数
Fe	1×10^6	1.3	109	319
Al	1170	5.1	35	91
Cu	308	3.4	24	95
Zn	123	2.5	18	101
Mo	5.4	4.0	36	104
Ag	0.2	1.5	14	117
Cr	775	2.0	112	256
U	4.9	10.6	44	—
Ti	147	2.7	51	152

第(2)项既是社会问题，也有巨大的经济损失；第(3)项是从战略角度考虑经济问题；因此推动腐蚀科研和教育的主要因素是经济。

8.4.1.2 腐蚀经济损失的分类

腐蚀的经济损失可分为直接的及间接的两大类。分述如下。

(1) 直接损失 更换被腐蚀掉的结构、机器或其零部件所需的费用，例如更换冷凝器管、汽车排气管、锅炉、金属物顶等所需材料及劳力费用。美国每年要更换几百万个民用热水罐、几百万个汽车排气管，这两项是量大面广的经济损失。此外，直接损失还包括以下几个方面。

- ① 采用不锈钢及耐蚀合金比采用低碳钢所增加的费用。
- ② 涂层如热镀锌、电镀镍、油漆等的费用；
- ③ 添加缓蚀剂的费用。
- ④ 干燥贮存金属设备及零部件的费用。

上述四方面的直接年损失，在美国为 55 亿美元（1950 年）。

(2) 间接损失 较难估算，一般包括如下的五方面。

① 停工——炼油厂更换一根腐蚀了的钢管可以只需几百美元，但停工一小时，产值可损失 10000 美元。在大的发电厂由于停工更换锅炉或冷凝器，停工一日，损失 25000 美元。

② 产品损失——腐蚀管道可导致油、气或水的丧失，防冻剂可在辐射器损失。

③ 降低产品效率——由于腐蚀产物沉积管内，减小管的内径，从而需增加泵运能力，仅此一项，导致年损失四千万美元。又例如，由于腐蚀，使汽车的活塞及气缸的配合差，从而增加耗油量。

④ 产品的污染——制造肥皂的工厂由于铜管的腐蚀，可导致成批的产品报废；微量金属可改变染料的颜色；美国食物及药物局规定，食物中铅不能超过 0.0001%，由于铅的腐蚀，可使这类产品报废；大量玻璃罐头的金属盖由于点蚀成小孔，使内贮食物腐烂而报废。

⑤ 腐蚀容差设计——由于缺乏恰当的腐蚀速度数据或者缺乏控制腐蚀的措施，为了“安全”，经常对于金属构件，给予“充裕”的腐蚀的容差，例如，增加管道的壁厚。如铺设长 362.1km (225 英里) 的 203.2mm (8in) 的地下管道，为了防止土壤腐蚀，初步确定壁

厚为 8.18mm (0.322in)；由于采用了腐蚀防护措施，最后选用壁厚为 6.35mm (0.250in) 的钢管，节约了 3700t 钢管。对于一些运动的金属构件，例如抽油杆，增加重量，又将增加随后的能耗。

上述的各项间接腐蚀损失，又使美国的年直接腐蚀损失 55 亿美元之外，再增加几十亿美元。

至于由于腐蚀导致的人身安全事故，例如容器的爆炸，化工设备的突然破坏，飞机、火车、汽车的事故等造成的经济损失更难估算，还导致重大的社会及政治影响。

8.4.2 霍尔报告

霍尔委员会于 1971 年向英国技术部提出的报告中，按行业列出 1970 年英国的腐蚀如表 8-3 所示。

表 8-3 英国主要工业腐蚀和防护费用 (1970 年)

1. 业或部门	估计费用		可能节省的费用	
	(1) 百万英镑	比例/% ^①	(2) 百万英镑	比例/% ^②
建筑	250	18.32	50	20.00
食品	40	2.93	4	10.00
政府部门	55	4.03	20	36.36
海洋	280	20.51	55	19.64
金属提炼及粗加工	15	1.10	2	13.33
石油及化工	180	13.19	15	8.33
动力	60	4.40	25	41.67
运输	350	25.64	100	28.57
供水	25	1.83	4	16.00
其他	110	8.06	35	31.82
共计	1365	100.01	310	22.71

① 这里指估计防腐费用占总投资的比例。

② 指可节省费用占估计防腐费用的比例。

从表 8-3 的统计可以看出如下两个问题。

(1) 腐蚀损失最多的四个部门——运输、海洋、建筑、石化——的腐蚀占整个腐蚀损失的 77.66%；而采用现有的腐蚀防护技术却分别可节省损失的 28.57%、19.64%、25% 及 8.33%。因此，在这四个部门中，石化工业重视腐蚀问题，已采取不少措施，可进一步节省的百分数最低；而在运输及建筑两大部门，则大有潜力可挖，应大力开发已有防蚀技术的应用。

(2) 总的来看，在估计腐蚀的 13.65 亿英镑中，若能利用现有的腐蚀防护技术，可节省 22.71%。

霍尔报告中还指出：石油及化工部门由于腐蚀是工厂及产品的主要问题，而航空部门由于安全原因，都十分重视腐蚀和防护，但是，在另一些部门，例如运输、建筑、海洋部门认为，腐蚀和生物死亡一样是不可避免的，它是一种不可救药的疾病，在经济上不值得控制，因而也就不值得去管它。这种认识上的差异，也就导致了表 8-3 中最后一行的区别。

8.4.3 NBS/BCL 模型

NBS 与 BCL 合作，在执行美国国会关于调查研究美国腐蚀的年损失时，首先分析了过去这类工作存在的一些局限性：

(1) 数据库小；

(2) 腐蚀费用的有关定义的结构松散；

(3) 经济分析技术的应用不够。

为了克服这些局限性, NBS 与 BCL 两个单位的腐蚀专家与经济学家合作, 搜集足够的工业数据, 提出一个经济模型, 从而确定腐蚀的经济效应。在下面, 依次地简要地介绍这个模型。

8.4.3.1 概念和定义

建立模型之前, 首先要明确模型之内的概念的内涵和外延, 俗称为含义和范围。

(1) “腐蚀”只指金属的腐蚀, 它是液体或气体环境使金属降解 (degradation) 的现象, 包括溶解引起的普遍或局部的金属损耗 (第 2 章及第 3 章), SCC、腐蚀疲劳、磨蚀 (第 4 章), 氧化和硫化 (第 5 章)。它不包括化学介质未参与的破坏, 例如蠕变、力学损伤及应力断裂则不包括在内。

(2) 腐蚀费用包括下列的四方面共十二项。

资本费用:

- ① 更换设备及建筑;
- ② 富裕容量;
- ③ 多余的设备。

控制费用:

- ① 维修费;
- ② 腐蚀控制。

设计费用:

- ① 建筑材料;
- ② 腐蚀容差;
- ③ 特殊工艺。

相关费用:

- ① 产品损失;
- ② 技术支持;
- ③ 保险;
- ④ 零件及设备存货。

上列各项费用中, 有些费用专用于腐蚀防护, 例如地下管道的涂层; 另一些则是兼用, 例如汽车的涂漆, 一方面是用于防蚀, 另一方面是为了美观, 在这种情况下, 仅取费用的一半作为腐蚀费用。

下列各项费用则不包含于腐蚀费用:

- ① 生命损失;
- ② 信誉丧失;
- ③ 有用的腐蚀, 例如热轧钢件的酸洗;
- ④ 腐蚀事故后的清理;
- ⑤ 耐蚀性的广告及市场开发。

(3) 总的腐蚀费用 (C_c) 等于:

$$C_c = C_1 - C_0 \quad (8-31)$$

式中, C_T 为总费用; C_0 是无腐蚀时的费用, 这是假设而达不到的状态, 因为腐蚀总是存在的, 但这是便于比较的基态。

(4) 可避免的腐蚀费用 (C_A) 等于:

$$C_A = C_C - C_B \quad (8-32)$$

式中, C_B 为采用“最佳”(Best) 腐蚀控制方法之后的腐蚀费, “最佳”是指最经济。指导思想是: 采用最经济的腐蚀控制方法, 而不是不计费用的完全抑制腐蚀的方法。这种最佳方法由专家确定。

估算 C_A 时, 还要考虑不同工业界采用最佳腐蚀方法的积极性, 这种积极性取决于:

- ① 利润与腐蚀费用之间的关系;
- ② 产品质量;
- ③ 对于腐蚀的认识;
- ④ 腐蚀费用跨越的时间;
- ⑤ 问题的复杂性;
- ⑥ 管理体制。

对于不同工业界对腐蚀重要性应有所评价, 例如,

工业界	主动性	响应性
(1) 化学工业	高	高
(2) 牧畜产品	中	低
(3) 批发及零售商业	低	低

对于 (1), 由于充分重视腐蚀, 可避免的潜力小, 而 (3) 的潜力大; 因此从 (1) 到 (3), 如采用最佳腐蚀方法, 维修费的减少从 5% 到 45%。这种评价虽有任意性, 但更接近实际。

8.4.3.2 模型和结果

从式 (8-31) 及式 (8-32) 可以看出, 为了获得 C_C 及 C_A , 需要计算 C_T 、 C_0 及 C_B 。因此, 选定某年 (例如 1975 年) 作为共同的基准, 假定全额生产, 将整个经济划分为若干部门 (例如 130 个), 计算“三个世界”的费用:

第 I 世界 (World I) ——调整到某年全额生产的总费用, C_T ;

第 II 世界 (World II) ——计算上述条件下无腐蚀时的生产费用, C_0 ;

第 III 世界 (World III) ——计算上述条件下采用最佳腐蚀控制方法后的生产费用, C_B 。

将一个国家或地区的经济活动划分为若干领域 (m , 例如美国划分为 130 领域), 计算 C_T 时需要搜集如下四方面数据:

- (1) 生产某种产品所需的输入 (input, I);
- (2) 生产这种产品所需的设备投资;
- (3) 设备的寿命;
- (4) 社会对于这种产品的需求 (output, O)。

基于这些概念, 建立输入/输出 (I/O) 模型, 或叫投入/产出模型。每一个经济领域的产品输出到其他经济领域, 而这个经济领域又从其他经济领域得到输入, 将这些数据填入到 $m \times m$ 的矩阵进行演算。这个模型的细节见文献, 运用这个模型计算澳大利亚的腐蚀损失程序见文献。

计算结果表明: 1975 年美国总的腐蚀费用 (C_C) 为 820 亿美元, 占国家总产值 (GNP) 的 4.9%; 约 40% 的 C_C 是可避免的, 即 $C_A = 330$ 亿美元; 由于技术上和经济方面的原因, C_C 的未确定度为 $\pm 30\%$, 而 C_A 的未确定度比 $\pm 30\%$ 还大一些。

8.5 腐蚀管理

从式 (8-13) 及式 (8-14) 可以看出, 管理 (β 及 B) 与科技 (α 及 A)、信息 (γ 及 Γ) 具有类似的重要性, 在本章第一节讨论产出函数时提到科学管理和科学管理科学中的一些内容, 将这些内容运用到腐蚀问题, 将有效地减少腐蚀损失。

本节将论述两个问题: 国家腐蚀中心及腐蚀失效分析。

8.5.1 国家腐蚀中心

切力 (Cherry) 教授受澳大利亚政府科技部的委托, 对澳大利亚建立国家腐蚀中心问题, 提出可行性报告。从这个报告可以得到如下几点借鉴。

(1) 采用较为系统的 NBS/BCL 模型, 若应用最佳腐蚀控制方法, 1982 年的可避免的腐蚀费用式 (8-32 中 C_A) 及占该年 GNP 的百分数, 与各国的比较如表 8-4 所示。

表 8-4 可避免的腐蚀费用的比较

国 家	时 间	金 额	占 GNP 的百分数 (%)
澳大利亚	1982 年	20 亿澳元	1.5
美 国	1975 年	330 亿美元	1.9
英 国	1971 年	3.1 亿英镑	0.81

(2) 通过市场调查, 认为需要建立国家腐蚀“中心”, 并宜注意如下九点。

① 在每一个区域连续地提供有关腐蚀和防护的可靠信息和有用的建议。

② “中心”人员的选聘比地点的选择更重要。人员与政府及工业界各层次联系的能力及热情是对人员素质考虑的主要因素。

③ “中心”应有能力在公众中建立忠实而完好的信誉。

④ 对于每一个区域, “中心”应慎重考虑提供设施的地点和方法。

⑤ “中心”不是现有机构的简单而纯粹的现有机构的延伸, 而应是独立自主的单位。

⑥ “中心”的财源及指导思想应明确规定。

⑦ 关于“中心”的信息保密及法律责任应适当考虑。

⑧ “中心”使公众了解的能力, 在“中心”运转的早期应充分表现。

⑨ 在金属腐蚀以外, “中心”的专长在需要时, 应延伸到非金属腐蚀, 例如, 包括油漆的氧化。

(3) 调查了瑞典、丹麦、原联邦德国及英国全国性腐蚀活动, 它们有如下四个共性:

① 基础研究计划;

② 政府部门研究;

③ 信息服务;

④ 咨询服务。

(4) 依据上述两项调查, 建议澳大利亚国家腐蚀中心的作用如下:

① 技术信息中心;

② 失效分析设施;

③ 研究课题咨询;

④ 提供其他单位没有的腐蚀研究设施;

⑤ 独立的权威性评审;

⑥ 提供失效分析的专家技能;

⑦ 传播腐蚀及防护经验。

8.5.2 腐蚀失效分析

8.5.2.1 腐蚀失效

腐蚀是失效的一种方式。顾名思义：

“产品功能失去效果，叫做失效。” (8-33)

也可以采用“发生定义”的逻辑方法，即什么事物在什么时候发生什么现象导致什么结果作为“种差”来定义失效：

“工程结构的部件在服役过程伤亡，使工程结构低效工作或提前退役的现象。” (8-34)
当工程结构的部件在服役过程受“伤”，则这种工程结构低效工作；若“亡”，则被迫退役。有时，扩大“伤亡”发生的过程，因而有

“工程结构的部件在制造、试车、贮运或服役过程‘伤亡’，使工程结构无法或低效工作，或提前退役的现象，叫做失效。” (8-35)

有时将“失效”扩大至任何系统，因而有

“系统的组元在制造、试车、贮运或服役过程‘伤亡’，使系统无法或低效工作，或提前退役的现象，叫做失效。” (8-36)

严格地说，应注明失效分析的对象，例如，“材料失效分析”、“工程结构失效分析”。采用定义(8-36)，可以有“人才失效分析”、“管理失效分析”等。很明显，所有的失效问题也是材料、工程结构、系统组元等的质量问题。

可依据需要，采用不同的标准对失效分类。

(1) 失效的起因——设计、材料、工艺、使用四类。

(2) 部件的制造工艺——冷变形件、锻件、铸件、熔化焊接件、钎焊件等。

(3) 部件的类型——轴、轴承、密封件、流体筒类、紧固体、弹簧、齿轮、模具、压力容器、热交换器、锅炉、提升装置、金属人体器件等。

(4) 失效的机理或失效的形式——失效的原因是由于材料的性能满足不了服役(或制造、试车、贮运)时的力学、化学、热学等外界条件，因此，按失效机理或失效形式将失效分为：变形、断裂、腐蚀、磨损、烧损、物理性能降级等。对于广泛使用的金属结构材料，腐蚀、磨损及断裂是三种主要失效方式；前两种是“慢性病”，而第三种是“暴发性急病”，最易受人重视。

关于腐蚀失效的原因，表 8-5 示出各种腐蚀事故调查结果，其中(A)、(B)、(C)、(D)、(E)分别是本书第 2、3、4 及 5 章所讨论的问题，其中应力腐蚀所占的比例最大。

表 8-5 各种腐蚀事故调查结果分析

类 型		767 事故中腐蚀原因/%	884 事故中腐蚀原因/%
(A) 普遍性腐蚀		17.8	18.2
(B) 局部性腐蚀	(1) 点蚀及缝隙腐蚀	27.2	26.2
	(2) 晶间腐蚀	11.5	10.1
	(3) 焊缝及其他	2.4	3.9
(C) 应力腐蚀	(1) 应力腐蚀及腐蚀疲劳	38.0	39.4
	(2) 摩擦腐蚀	—	1.1
(D) 高温氧化		—	—
(E) 其他		3.1	1.1

8.5.2.2 分析方法

如图 8-7 所示,生产的材料在机械制造部门制造成部件,装配成工程结构,经试车后投入使用,经常发生断裂、腐蚀、磨损等破坏或失效现象。这些失效是人们不愿出现、但又确已进行了“科学实验”的,这种“科研”结果的反馈,可能对设计、冶金(或其他材料)生产、机械制造、使用等部门中一个或几个提出疑问和建议,将会取得图 8-8 所示的效果。

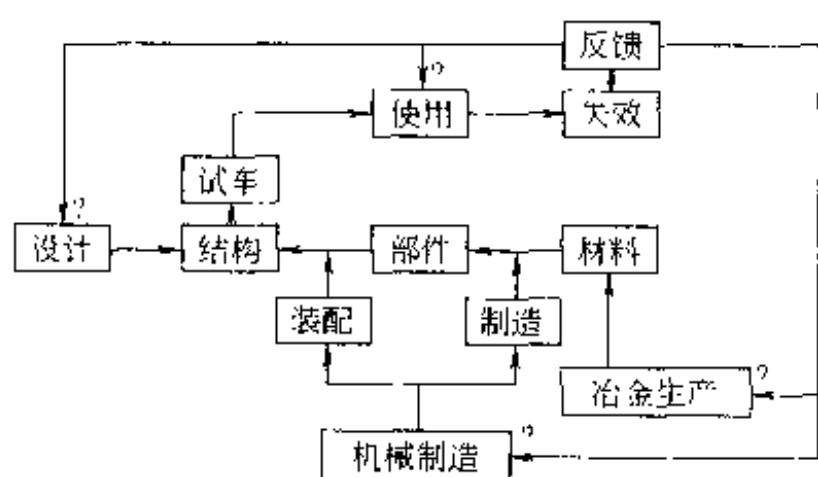


图 8-7 与工程结构失效有关的各个部门之间的工作关系

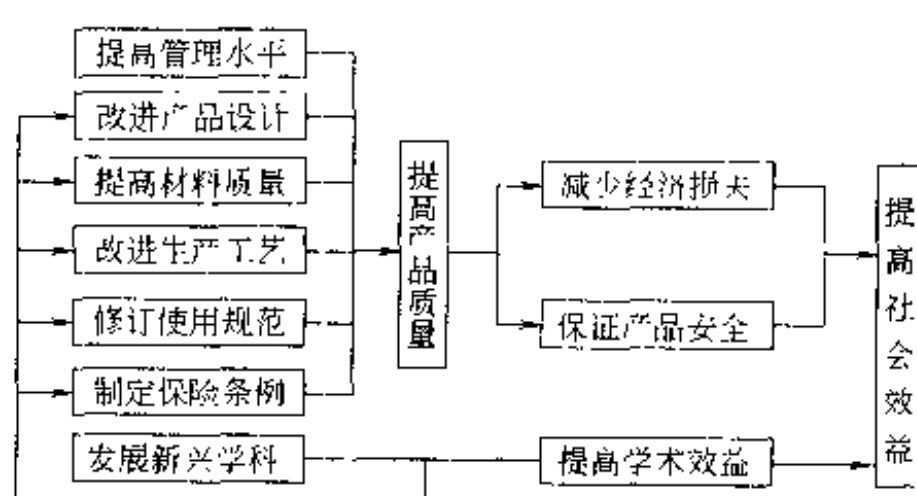


图 8-8 失效分析结果反馈的各种效果

由于失效分析结果涉及到有关部门的责任——经济责任甚至法律责任,有时有关部门会设法掩盖真相,设置障碍,使追查失效原因时,遭遇到很大困难。因此,失效分析时,采取如下的一些步骤:

(1) 现场调查——对破坏部位照相;听取负责人、操作者等介绍情况;了解工作条件,如化学介质的温度、浓度、pH 值、杂质等以及有无载荷、载荷类型及大小等;取样。

(2) 实验室分析——分两步进行:

① 搜集数据——腐蚀形貌及产物分析,材料力学性能的查阅或测定;金相组织及断口(若是应力腐蚀断裂事故)形貌的观察;依据逻辑推理,初步确定失效原因和机理。

② 进行验证性实验或/和前人结果,验证所提出的原因和机理。

(3) 提出防止或挽救措施。

失效分析的方法与诊断人身的疾病、查清罪犯很相似:证据充分,推理严密。

8.5.2.3 失效与管理

从图 8-7 可以看出,失效的原因涉及设计、材料、工艺(包括冶金及机械制造)、使用四方面的工作:设计思想是否正确?所选材料是否恰当?工艺是否合适?使用是否正确?四者之一都可导致失效。

(1) 设计——采用强度设计时,当工作应力确定后,强度愈高,则安全系数愈大。对于高强度钢,由于其 K_{IC} , 特别是 K_{ISCC} , 随着屈服强度(σ_s)的提高而减小(图 8-9)。对于最常见的长为 $2c$ 、深为 a 的半椭圆表面裂纹,则

$$K_{ISCC}^2 = \frac{1.21\pi\sigma_i^2 a}{\Phi^2 - 0.212(\sigma_i/\sigma_s)^2} \quad (8-37)$$

式中, Φ 是第二类完全椭圆积分,随椭圆形状(a/c)而异(表 8-6); σ_s 是材料的屈服强度。从最安全的角度进行估算,即浅长裂纹,这时(a/c) $\rightarrow 0$,则 $\Phi \rightarrow 1$,并令 $\sigma_i = \sigma_s$,则从上式获得裂纹的临界深度 a_c 的表达式为:

$$a_c = 0.2 \left(\frac{K_{ISCC}}{\sigma_s} \right)^2 \quad (8-38)$$