

金属腐蚀与防护机理的研究

曹楚南*

[摘要] 腐蚀科学作为一门应用科学,具有两个特点:1. 腐蚀及其控制问题涉及各个生产领域,腐蚀科学的发展对于国民经济的发展有重要意义;2. 腐蚀科学的基础研究涉及物理化学、电极过程动力学、金属学、材料力学、固体物理和表面科学等基础学科,是一门多学科交叉的边缘科学。它的发展需要不同学科的科学工作者的合作。国家自然科学基金委员会于1977年把“金属腐蚀与防护机理研究”列为重大项目。项目内包含9个子课题,分属于水溶液中的腐蚀与防护,高温腐蚀与防护和应力腐蚀开裂及其控制等三个领域。中国科学院的两个研究所和5个大学中的6个系参加了这一重大项目。本文介绍了项目实施三年来取得的成果和今后的研究计划。

一、 腐蚀科学及腐蚀机理研究的意义

腐蚀是金属材料失效的三种主要原因之一。由于金属材料总是在一定的介质中使用的,而金属的腐蚀过程在热力学上是一个自发的过程,所以金属材料的腐蚀破坏是涉及许多生产领域的普遍性的问题。但随着条件不同,腐蚀过程的动力学行为与腐蚀破坏的形式和特征有很大差别,因而有多种多样的腐蚀破坏。有的腐蚀破坏是在孕育期间没有明显症状情况下突发性地发生的,金属材料迅速地降低强度或破裂,从而引起灾害性的后果。一般,在工业发达的国家,由金属腐蚀引起的直接经济损失约占国民经济生产总值的2—4%^[1,2]。如由于腐蚀而使美国遭到的直接经济损失,1949年为55亿美元^[3],1975年上升到700亿美元^[4],1984年为1680亿美元^[5]。此外,当无法得到胜任的耐蚀材料时,腐蚀还可能成为新的技术和工程系统发展的限制因素。由于对腐蚀机理研究的重要意义,且涉及到多种学科中的科学前沿的问题,所以许多国家都投入相当多的人力和经费从事腐蚀科学的基础研究。

腐蚀过程是在金属表面上发生的过程。由于一般的固体金属表面是不均匀的,又由于介质条件的多样性和金属材料的力学状态与腐蚀过程之间的交互效应,因而许多腐蚀破坏过程是极为复杂的过程。按照介质条件和金属力学状态,腐蚀过程大致可以分成三个领域:

1. 金属在离子导体介质中的腐蚀,包括在水溶液中的腐蚀、薄层水膜(如大气条件)下的腐蚀和熔盐中的腐蚀。这类腐蚀过程按电化学反应的途径进行,称为电化学腐蚀。大多数腐蚀过程是电化学腐蚀过程。其中在薄层熔盐下的腐蚀又称热腐蚀。

2. 高温气体腐蚀。一般认为这类腐蚀过程通过高温气体与金属之间的化学反应进行。但由于生成的腐蚀产物复盖在金属表面上,形成分隔气体介质与金属表面的膜层,反应粒子必须通过这一膜层才能继续不断地进行反应,这就涉及固相中的传质问题和腐蚀产物膜层因内应力的积累而破裂的问题。如果按温度条件来划分,也可以将熔盐腐蚀和热腐蚀与高温气体

* 中国科学院沈阳金属腐蚀与防护研究所。

腐蚀合并为高温腐蚀领域。

3. 金属材料在力学因素作用条件下的腐蚀破坏。这类腐蚀破坏的种类也很多,其中危险性最大、造成事故最多的是所谓“环境敏感断裂”。即,金属材料在静应力或交变应力与腐蚀反应的协同作用下的开裂和脆断问题。这类腐蚀破坏过程的机理一般都比较复杂。

因此,腐蚀科学作为一门应用科学,具有下列两个特点:(1)腐蚀及其控制问题涉及所有生产领域,腐蚀科学的发展对于国民经济的发展意义重大;(2)腐蚀科学的基础研究涉及物理化学、电极过程动力学、金属学、材料力学、固体物理和表面科学等基础学科,是一门多学科交叉渗透的边缘科学。鉴于以上所述,国家自然科学基金委员会已将“金属腐蚀与防护机理的研究”列为重大项目,要求在下列两方面作出贡献:

1. 通过对腐蚀与防护中的一些重要问题的基础性研究,加深对一些重要的腐蚀破坏过程的发生原因和发展规律的认识,发展新的研究和监测手段,开拓新的腐蚀控制途径,为一些危害性较大的腐蚀破坏的预测和控制提供理论基础,为腐蚀事故分析提供理论依据,为发展耐高温腐蚀的金属材料与涂层、发展缓蚀剂、提高钝化膜的稳定性和发展抗腐蚀金属表面改性技术等防护手段提供理论指导。

2. 通过不同学科的科学工作者之间的合作,促进不同科学间的互相渗透,推动腐蚀科学的发展,同时也为相关的基础学科的发展作出贡献。

二、项目内容简介

本重大项目共设置9个子课题,分属于3个领域:1.属于水溶液中的腐蚀与防护领域的课题计4个,即合金阳极溶解动力学研究,钝化膜稳定性的研究,小孔腐蚀机理研究,缓蚀剂及其作用机理研究;2.属于高温腐蚀与防护领域的课题3个,即稀土对金属材料高温氧化与防护涂层影响机理,金属-熔盐系统物理化学和耐热腐蚀合金及涂层的研究,金属材料在混合气氛中的高温腐蚀及防护机理研究;3.属于环境敏感断裂及其控制领域的课题2个,即应力腐蚀规律及机理研究,应力腐蚀控制的研究。

这一项目从1987年初开始,到1991年末结束。预期要达到的目标是:发表论文约100篇;在2—3个科学问题的研究上达到国际先进水平,并争取由基础研究带动的应用研究取得2000万元经济效益。

参加这一项目研究工作的单位有:中国科学院的金属腐蚀与防护研究所和上海冶金研究所,北京科技大学的金属物理系和表面科学与腐蚀工程系,武汉大学的环境科学系,天津大学的材料科学与工程系,大连理工大学的化工系,厦门大学的化学系。为了促进不同单位之间的合作与不同学科之间的渗透,每一个子课题至少有3个单位参加工作。

三、项目进展情况

1. 研究工作的主要成果

在合金的阳极溶解动力学研究方面,证实了黄铜脱锌溶解过程的机理是铜离子的再沉析;深入研究了In, Ga等微量合金元素对于铝基牺牲阳极的阳极溶解行为的影响,在取得规律性认识的基础上,发展了铝基牺牲阳极,性能达到国际先进水平。

在钝化膜的稳定性方面,广泛研究了不锈钢溅射微晶镀层的组织与结构、金属表面的预化

学处理、金属表面注氮改性处理,钝化表面在水蒸汽气氛中的后处理以及交直流叠加的载波钝化等对于钝化膜稳定性的影响,发现了多种提高钝化膜稳定性的新途径。这些发现,有的具有应用前景,有的揭示了新的科学现象,值得进一步进行理论研究。对此,国外学者很感兴趣,愿与我们合作研究。

钝化膜的稳定性与钝化膜的破坏有关。为此,对钝化的金属电极在钝化膜破坏过程中的电化学特徵及其与破坏过程的关系进行了深入研究,取得了三项比较重要的结果:1. 推导出表面为钝化膜复盖的金属电极的电化学阻抗谱(EIS)方程式,首次从理论上证明,对于表面上有钝化膜复盖的金属电极来说,实验测得的极化电阻只反映钝化膜表面的溶解特性,而与电荷在钝化膜中迁移的电阻无关。应用这一理论公式,很好地阐释了为什么钝化金属在孔蚀诱导期间的EIS的共同特徵是有低频感抗成份,且这一感抗随时间衰减直至形成蚀孔时消失的现象。2. 对于孔蚀诱导期间的电化学噪声研究。在孔蚀诱导期间由于孔核的发生、发展和消亡(再钝化)而引起的电位或电流波动称为孔蚀诱导期中的电化学噪声。系统地研究了多种腐蚀体系的电化学噪声规律,导出了孔蚀诱导期电化学噪声的谱功率密度(SPD)方程式。理论和实验都证明,SPD曲线在极低频率下具有“白噪声”的特征(功率与频率 f 无关),而在较高频率下则具有 f^n 噪声的特征,且 n 的数值应在2与4之间。同时证明,可以依据“白噪声”水平的高低或SPD曲线上截止频率的高低来相对评估钝化膜在氯离子作用下的稳定性。3. 研究了钝化金属电极在含氯离子溶液中进行恒电位-恒电流($P-G$)切换时的电位响应曲线特征,导出了响应曲线理论方程式,结合计算机技术的应用,可以通过实验曲线的拟合得到反映钝化膜破坏过程特征的各个参数。应用这种方法,发现奥氏体不锈钢与铁素体不锈钢上的钝化膜在氯离子作用下的破坏特征不同。SEM观察证实了这一发现。

研究了钝化膜机械破坏后的裸金属再钝化时的瞬态阳极电流曲线,发现裸金属表面首先进行阳极性吸附过程,然后继之以钝化膜的形成过程,并发现新鲜的裸金属表面的阳极极化曲线Tafel斜率远高于通常的金属表面上所测得的数值。

此外还证实,对于不锈钢和钛合金的孔蚀过程,在蚀孔形成以前金属表面上先形成孔核,而蚀孔则必须在孔核达到某一临界尺寸后才会形成。

在缓蚀剂作用机理方面,研究了 SCN^- 离子对于铁在酸溶液中的阴极析氢过程的阻滞作用和对于阳极溶解过程的阻滞作用(SCN^- 低浓度条件下)与加速作用(SCN^- 较高浓度条件下)的机理;证明了季磷盐类缓蚀剂在铁上的吸附服从Bockris-Swinkel等温式,并发现在磷酸溶液中 SCN^- 和 I^- 离子与季磷盐有明显的缓蚀协同效应,且使缓蚀剂的吸附服从修正的Bockris等温式。

缓蚀剂通过在金属表面上的吸附影响金属表面状态而起到缓蚀作用。EIS是一种重要的研究金属电极表面过程的电化学方法。本项目在这方面取得的一项比较重要的理论研究收获,是将定态过程的稳定性条件引入EIS理论,除电极电位 E 外,还有1个和两个表面状态变量影响电极反应速度,对其分别导出了法拉第导纳公式,并详细讨论了在这两种情况下可能出现的EIS图的类型和特徵,以及它们与法拉第导纳公式中各参数数值之间的对应关系。这一理论研究成果突破了传统的用等效电路来解释EIS的方法,使EIS测量结果与电极反应动力学参数之间建立起直接联系。这一成果引起国际同行的重视。

在基础研究带动下,还发展了一系列新的缓蚀剂品种和配方,如:从植物中提取的酸溶液

缓蚀剂(已投产)、表面聚合物缓蚀剂、新型高温酸液缓蚀剂、抑制油井中 CO_2 腐蚀的缓蚀剂、新的油溶性缓蚀剂(获国家发明奖)、能同时抑制锈层下“闭塞”区腐蚀的中性溶液缓蚀剂(已投产)。利用后一研究成果,解决了抚顺市集中供热系统热水管道的保护问题,取得了较好的社会效益和经济效益。

在熔盐腐蚀和热腐蚀方面,发展了研究熔盐腐蚀过程的电化学方法。在铁、镍基合金表面上涂覆 CeO_2 ,或在熔盐中添加少量 CeCl_3 ,对于这些合金在 $(\text{NaK})\text{SO}_4+\text{NaCl}$ 熔盐中的腐蚀能起到有效抑制作用。此外,还阐明了钢铁低温热腐蚀的发生机理。

高温氧化时生成的氧化膜对于金属高温氧化过程起到阻滞作用,但随着膜的增厚,膜中内应力逐渐增大,这会导致氧化膜开裂而使氧化速度突然上升。因此研究氧化膜生长过程中开裂的临界应力是金属高温氧化动力学研究中的一个重要环节。本项目发展了一种应用声发射技术的原位测量金属氧化过程中氧化膜开裂临界应力的新技术,并应用这一技术研究了 Ta 等金属的高温氧化动力学行为。

在高温混合气体腐蚀方面取得的一项比较重要的研究成果,是建立了线性规划法和热力学判断法两种计算优势区相图的方法和相应的计算机软件系统,绘制了 $\text{M}-\text{SO}_2-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{S}_2-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{CO}-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{Cl}_2-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{Br}_2-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{N}_2-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{H}_2\text{S}-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{NH}_3-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{HCl}-\text{O}_2$, $\text{M}-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 等体系(M代表金属)的优势区相图。

广泛地研究了稀土元素在高温气体腐蚀防护涂层中的作用机理。发现 CeO_2 涂层可显著降低 Fe-Cr 合金高温氧化速率,并定量地研究了 Ce 改变 Cr_2O_3 氧化膜生长速率的机制,确定了当 Ce 含量达到 1×10^{16} 原子/厘米² 时才可以抑制铬离子沿氧化膜晶界向外扩散,堵塞通道,降低氧化膜的成长速率。提出了一种制备弥散稀土氧化物高温防护涂层的新方法,具有良好的应用前景。

在应力腐蚀的规律与机理研究方面得到了一系列新的实验结果并提出了一些新的观点,如:测定了氢在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的真实偏克分子体积并依据新的实验结果对于氢在铁中的价态提出了新的观点;根据各向异性断裂力学计算分切应力结果;并结合断口研究结果,确定了氢促进 Fe-Si 合金解理裂纹的形成机理并提出了沿晶解理断裂的新观点;发现了奥氏体不锈钢中的氢促进钢的阳极溶解现象;进一步证明了压应力导致应力腐蚀开裂的现象;研究了阳极溶解过程加速铜在拉应力下的应变速率现象,并提出了相应的理论解释等。此外,还为研究应变过程中的金属的腐蚀电化学行为建立了一些快速电化学测量技术。在应力腐蚀控制方面,找到了控制碳钢在热浓碱中应力腐蚀的有效途径,发现了能有效抑制 304 不锈钢在酸性 NaCl 溶液中应力腐蚀断裂的缓蚀剂。

2. 发表论著

发表论文 171 篇。其中,在全国性科技刊物上发表 60 篇,在国外学术刊物上发表 26 篇,在国际会议上作特邀报告 7 篇,大会报告 5 篇,在全国性会议上作特邀报告 10 篇。此外,还出版专著 2 本。

3. 成果鉴定及获奖

通过省部级鉴定 5 项,中国科学院分院级鉴定两项。获国内专利 1 项,申请待批专利 4 项。获国家自然科学基金二等奖和四等奖各 1 项(内含六五期间的工作),国家发明三等奖 1 项,部委级科技进步奖 3 项。

4. 人才培养

吸收博士后 2 名。培养博士生 13 名,其中 4 名已获博士学位。培养硕士生近百名,其中 36 名已获硕士学位。

四、 下一步研究计划

1. 应用 $P-G$ 切换电位响应曲线分析技术,研究更多体系的钝化膜破坏特征,并进一步发展这一方法的理论和测量技术。

2. 进一步深入研究载波钝化对形成的钝化膜的化学和物理性质的影响。

3. 根据前一阶段建立的 EIS 理论,把单个电极反应体系发展为腐蚀电位下两个电极反应耦合体系的理论,并利用这些成果发展 EIS 参数解析技术和相应的计算机软件,以及研究缓蚀剂作用机理。

4. 应用前一阶段发展起来的熔盐腐蚀电化学研究方法,研究影响合金熔盐腐蚀行为的因素及其作用机理,并进一步发展熔盐腐蚀的电化学监测技术。

5. 进一步深入研究稀土元素对高温腐蚀过程的作用机理并发展新的高温腐蚀防护涂层或金属表面改性技术。

6. 继续深入研究金属中氢在环境敏感断裂中的作用。

7. 发展研究应力腐蚀的电化学方法,研究应变过程中的金属表面的吸附作用和抑制应力腐蚀断裂的缓蚀剂作用机理。

此外,还要将有应用前景的研究成果应用于生产或进行生产现场试验。

参 考 文 献

- [1] J.M. West, Basic Corrosion and Oxidation, P.9, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1980.
- [2] Agenda for Advancing Electrochemical Corrosion Science and Technology, p.1, Publication NMAB 438-2, National Academy Press, Washington D.C., 1987.
- [3] H.H. Uhlig, Proceedings of the United Nations Scientific Conference on the Conservation and Utilization of Reserves, Vol.11, p.213, 1950; cf. U.R. Evans, The Oxidation of Metals, p.8, Edward Arnold Ltd., 1960.
- [4] NBS Special Publication 511-1, Washington D.C., 1978.
- [5] NBS Materials Data Base, 1984.

SOME MECHANISTIC STUDIES ON CORROSION AND PROTECTION OF METALS

Cao Chu'nan

(Corrosion Science Laboratory, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Academia Sinica)

Abstract

In considerations of that the corrosion science plays an important role in the

economic development of a nation and that the advance of corrosion science needs the cooperation among scientists from different scientific disciplines, a five years (1987—1991) research program titled "Some Mechanistic Studies on Corrosion and Protection of Metals" is supported by the NSFC. Nine projects are included in this program: Four in the field of corrosion and protection in aqueous solutions, i.e., kinetics of the anodic dissolution of alloys; stabilities of passive films; mechanisms of pitting corrosion; inhibitors and mechanisms of inhibitions. Three in the field of corrosion and protection under high temperature conditions, i.e., effects of rare-earth elements on the high temperature oxidation behaviour of alloys and the effectiveness of protective coatings; physical chemistry of metal-molten salts systems and development of hot corrosion resistant alloys and protective coatings; mechanisms of the high temperature corrosion and its prevention in mixed gases. And two in the field of stress corrosion: rules and mechanisms of stress corrosion cracking, approaches for control of stress corrosion cracking. The research group includes scientists from two Institutes in Academia Sinica and six Departments in different Universities. The achievements made in this program during the past three years are introduced briefly. Up to the end of 1989, the research group published 26 papers of foreign journals and 68 papers on Chinese journals and two monographs written in Chinese.

更 正

本刊1990年第2期第8页有如下更正:第6行“在较长日照和较低温度下,…”应为“在较长日照和较高温度下,…”;第9行“9月1—2日后,抽穗…”应为“9月1—2日后抽穗…”;倒数第7行“…列为重大研究项目,…”应为“…列为重点研究项目,…”。

本刊编辑部