高温高压环境中金属材料的氧化腐蚀机理与防护涂层设计

张美辰 孙华英楠 张和宇

河北工程大学, 河北 邯郸 056009

摘要: 在能源化工、航空航天、深海探测等领域, 设备常需在高温高压环境下运行, 金属材料作为关键结构材料, 其性能直接影响设备的可靠性与使用寿命。然而, 高温高压环境的严苛条件加速了金属的氧化腐蚀进程, 导致材料力学性能下降、设备故障甚至安全事故。据统计, 全球每年因金属腐蚀造成的经济损失高达数千亿美元, 其中高温高压工况下的腐蚀问题占比显著。因此, 深入研究金属材料在高温高压环境中的氧化腐蚀机理, 并开发高效防护涂层, 对保障工业生产安全、推动相关领域技术发展具有重要意义。

关键词: 高温高压; 金属材料; 氧化腐蚀机理; 防护涂层; 涂层设计

DOI: 10.63887/fet.2025.1.3.11

1 引言

1.1 研究背景与意义

汽车工业作为国家经济发展的支柱产业, 在近年来取得了迅猛发展。2022年底, 中国汽车产量约2700万辆, 新能源汽车产量达700万辆, 已成为全球最大的汽车生产和消费国。然而, 能源短缺、环境污染等问题日益严峻, 使得汽车轻量化成为重要发展方向。减轻100kg整车重量, 每百公里油耗可降低0.3~0.6L, 每公里减少9gCO₂排放量。

在此背景下, 高强度钢板等轻量化材料的应用愈发广泛。但高强度钢板在热冲压成型过程中易出现氧化腐蚀问题, 影响零件质量和性能。深入研究高温高压环境下金属材料的氧化腐蚀机理, 以及设计有效的防护涂层, 不仅有助于提升汽车零部件的可靠性和使用寿命, 还能推动汽车轻量化进程, 减少能源消耗和环境污染, 对汽车工业的可持续发展意义重大。

1.2 研究目的与方法

本研究旨在深入探究高温高压环境下金属材料的氧化腐蚀机理, 明确腐蚀过程中的关键因素和反应路径, 进而设计出性能优异的防护涂层, 以有效减缓或阻止腐蚀的发生, 保障金属材料的稳定性能。

在研究方法上, 首先通过文献调研, 全面梳理现

有关于金属氧化腐蚀和防护涂层的研究成果, 为后续研究提供理论基础。然后, 采用实验研究的方法, 利用高温高压腐蚀试验设备, 模拟实际工作环境, 对不同金属材料的腐蚀行为进行观察和分析。通过微观分析技术, 如扫描电子显微镜、能谱分析等, 观察腐蚀产物的形貌和成分, 分析腐蚀机理。在防护涂层设计方面, 依据腐蚀机理研究结果, 选择合适的涂层材料, 采用先进的涂层制备技术, 如物理气相沉积、化学气相沉积等, 制备防护涂层, 并对其进行性能测试, 评估其防护效果。

2 高温高压环境中金属材料的氧化腐蚀机理

2.1 金属氧化腐蚀的基本原理

金属氧化腐蚀是指金属或合金与周围气体或液体发生氧化还原反应而引起的损耗现象, 实质是金属原子失去电子被氧化的过程。在这一过程中, 氧化性气体如氧气等与金属发生反应。

以铁为例, 在氧气充足的条件下, 铁原子会失去电子生成二价铁离子, 氧气则获得电子生成氧离子, 二者结合形成氧化铁, 这就是常见的铁生锈现象。铜在潮湿空气中与氧气、二氧化碳和水蒸气反应生成碱式碳酸铜, 即铜绿。金属氧化腐蚀通常分为化学腐蚀和电化学腐蚀, 化学腐蚀是金属在干燥气体或非电解

质溶液中直接发生化学作用，而电化学腐蚀则是金属在电解质溶液中形成原电池，发生电化学反应^[1]。

在高温高压环境中，金属与氧化性气体的接触更为频繁和剧烈，氧化还原反应的速率会大大加快。高温使得金属原子的热运动加剧，更容易失去电子，同时氧化性气体的活性也增强，更易获得电子，从而加速了金属的氧化腐蚀^[2]。

2.2 高温高压环境对金属氧化腐蚀的影响

在高温高压条件下，温度和压力等因素会显著加剧金属氧化腐蚀。

温度方面，随着温度升高，金属原子热运动加快，电子更易挣脱原子核束缚被氧化性气体夺去，使得氧化反应速度大幅提升。高温还可能导致金属表面的氧化膜结构发生变化，如变得疏松多孔，失去保护性，让金属基体直接暴露在氧化性环境中，加速腐蚀进程^[3]。

压力因素也不容忽视。高压环境下，腐蚀性气体分子间的距离减小，浓度增大，与金属表面的碰撞频率和力度增加，更容易破坏金属表面的保护层。而且高压会使腐蚀性气体更易溶解在金属表面的液体或固体介质中，形成腐蚀性更强的溶液或固溶体，对金属产生更严重的腐蚀。高压还可能使金属内部产生应力，与腐蚀性介质共同作用引发应力腐蚀开裂，进一步加剧金属的腐蚀破坏^[4]。

2.3 金属氧化腐蚀的动力学规律

金属在不同条件下的氧化动力学曲线呈现出一定的规律性，反映了氧化速率与时间、温度的关系。

在温度较低时，金属氧化速率较慢，氧化增重曲线较为平缓。随着温度升高，氧化速率加快，曲线斜率增大。当温度达到一定值后，氧化速率会急剧增加，曲线出现明显的拐点。这是因为高温下金属原子的活性增强，更容易与氧发生反应^[5]。

从时间维度来看，氧化动力学曲线一般分为三个阶段。初始阶段，金属表面迅速形成一层薄薄的氧化膜，氧化速率较快，曲线斜率较大。稳态阶段，氧化膜逐渐增厚，对金属基体起到一定的保护作用，氧化速率趋于稳定，曲线斜率变小。加速阶段，如果氧化

膜出现裂纹、疏松等情况，失去保护性，氧化速率会再次加快，曲线斜率增大。

通过对不同金属在不同温度和时间条件下的氧化动力学曲线进行研究，可以深入了解金属的氧化行为，为预测金属在高温高压环境中的腐蚀情况以及设计防护涂层提供重要依据。

3 高温高压环境中金属材料的氧化腐蚀影响因素

3.1 材料成分的影响

金属材料的成分对其在高温高压环境中的氧化腐蚀行为有着至关重要的影响。纯金属在氧化腐蚀过程中，原子容易失去电子被氧化，且形成的氧化膜往往难以起到良好的保护作用。而合金材料则因多种元素的共同作用，展现出更优异的抗腐蚀性能。

以镍基高温合金为例，其中的铬元素能在高温下与氧气反应生成致密的氧化铬保护膜，有效阻止氧气向合金内部扩散。镍元素则可提高氧化膜的稳定性和粘附性，使其在高温高压环境下更加持久。铝元素也能在表面形成致密的氧化铝膜，保护金属基体不被进一步氧化。在镁合金中，Zr和Ca主要影响阳极过程，能在一定程度上减缓腐蚀速率；而Ni、Fe、Cu、Co等元素则主要影响阴极过程，可能会加速腐蚀进程。不同合金元素通过形成金属间化合物、改变氧化膜结构等方式，影响着金属材料的氧化腐蚀行为，合理选择合金元素是提高金属材料抗腐蚀性能的关键。

3.2 环境因素的影响

在高温高压环境中，环境因素对金属材料的氧化腐蚀起着决定性作用。氧化性气体的种类、浓度和压力都是重要的影响因素。

不同的氧化性气体对金属的腐蚀性差异显著。例如，氧气是最常见的氧化性气体，能与多种金属发生反应生成氧化物。硫化氢则对许多金属造成腐蚀，尤其是对银、铜等金属的腐蚀性极强。二氧化硫、氯气等气体也会加速金属的腐蚀。在相同条件下，氧化性气体的浓度越高，与金属表面的接触机会越多，腐蚀速率越快。当氧气浓度从1%增加到10%时，某些金属的氧化速率可能会成倍增加。压力因素也不容忽视，

高压会使腐蚀性气体分子间的距离减小，浓度增大，与金属表面的碰撞频率和力度增加，更容易破坏金属表面的保护层。而且高压会使腐蚀性气体更易溶解在金属表面的液体或固体介质中，形成腐蚀性更强的溶液或固溶体，对金属产生更严重的腐蚀。

3.3 工艺因素的影响

热处理工艺和表面处理工艺等工艺因素也会对金属材料的氧化腐蚀产生重要影响。

热处理工艺通过改变金属材料的微观组织结构和性能，间接影响其抗腐蚀能力。在热处理过程中，如果温度控制不当，可能会导致金属材料的晶粒粗化，晶界增多，而晶界是腐蚀容易发生的部位，从而降低材料的抗腐蚀性能。热处理还能影响合金元素的分布，若合金元素未能均匀分布在基体中，可能会形成腐蚀微电池，加速腐蚀进程。表面处理工艺则直接改变金属材料的表面状态，对抗腐蚀性能影响更为显著。例如，通过表面涂层技术，可以在金属表面形成一层致密的保护膜，隔离腐蚀性介质与金属基体的接触，有效阻止腐蚀的发生。不同的涂层材料和制备工艺对防护效果也有很大影响，物理气相沉积制备的涂层通常具有更高的致密度和更好的结合力，抗腐蚀性能更优。表面抛光处理能减少金属表面的粗糙度，降低腐蚀性介质在表面的附着和积聚，也能在一定程度上减缓腐蚀速率。

4 高温高压环境中金属材料的防护涂层设计

4.1 防护涂层的选择原则

在高温高压环境中，选择防护涂层时需综合考虑多方面因素。对于金属材料的性质，要明确其基体成分、微观组织结构等，合金材料因不同元素作用，抗腐蚀性能各异，如镍基高温合金中的铬、镍、铝元素可形成致密保护膜。还要关注材料的使用环境，氧化性气体的种类、浓度、压力，以及温度、湿度等条件，都会影响涂层的选择。如在含硫化氢环境中，需选择对硫化氢腐蚀性强的银、铜等金属有防护作用的涂层。不同应用领域对涂层性能要求也不同，航空航天领域要求涂层耐高温、耐高速气流冲刷，石油化工领域则更注重耐化学腐蚀、耐磨损。涂层的制备工艺、成本

及使用寿命等也是重要考量因素，要确保涂层具有良好的性价比和实际应用价值。

4.2 常见防护涂层的类型与特点

扩散型防护涂层是通过与基体接触并与其内元素反应，改变基体外层而成，如铝化物涂层，是工业上应用最早且最广的高温防护涂层，主要通过热扩散方式获得，分别用于高温合金和难熔合金的高温防护，能有效阻止氧等腐蚀性介质向基体内部扩散。覆盖型涂层则是将耐腐蚀材料覆盖在基体表面，隔绝腐蚀介质与基体的接触，常见的有有机涂层和无机涂层，有机涂层如环氧树脂、聚氨酯等，具有良好的耐化学腐蚀性和装饰性，无机涂层如陶瓷涂层、玻璃涂层等，具有耐高温、耐磨损等优点。惰性原理涂层是基于涂层材料本身的化学惰性，在腐蚀环境中不易发生化学反应，如贵金属涂层和部分陶瓷涂层，这类涂层稳定性极高，但成本相对较高。

4.3 防护涂层的制备工艺

防护涂层的制备工艺复杂且关键，原料选择是基础，需根据涂层类型和性能要求，挑选合适的金属粉末、陶瓷粉末、有机树脂等。涂层配方也十分重要，要合理配比各种原料，以达到最佳防护效果，如在制备铝化物涂层时，要精确控制铝与其他合金元素的比例。制备方法多样，物理气相沉积可通过真空蒸发、溅射等方法，使原料气化并在基体表面沉积成膜，涂层致密且结合力强。化学气相沉积则利用气态反应物在基体表面发生化学反应生成涂层，适用于制备复杂形状的工件。工艺参数对涂层质量影响巨大，如热浸锌法中，温度一般控制在600℃左右，锌层厚度对不同厚度的钢板有具体要求，涂层施工完成后还需进行耐冲击、抗剥离及电绝缘性等测试，确保涂层性能合格。

5 高温高压环境中金属材料的防护涂层性能评价

5.1 防护涂层的抗氧化性能评价

防护涂层的抗氧化性能是衡量其在高温高压环境中应用价值的关键指标。氧化动力学曲线是重要的评价手段，通过观察涂层在高温氧化过程中的增重或失重情况，分析氧化速率随时间的变化规律。若曲线平

缓,说明涂层抗氧化性能优异,能有效减缓基体氧化。还可借助扫描电子显微镜等设备观察氧化膜的结构,致密、无裂纹的氧化膜能更好地隔绝氧气与基体接触,阻止氧化反应进一步发生。X射线衍射等技术则能分析氧化产物的物相组成,判断氧化膜是否具有稳定的化学结构,从而综合评估防护涂层的抗氧化性能,为涂层的优化设计和实际应用提供科学依据。

5.2 防护涂层的力学性能评价

防护涂层的力学性能对其在实际使用中的稳定性与可靠性至关重要。硬度测试是常用方法之一,通过硬度计测量涂层的硬度值,反映其抵抗外部机械力压入的能力,硬度高的涂层耐磨性和抗刮伤性能更好。附着力测试也不可或缺,采用划格法、拉开法等,评估涂层与基体之间的粘结强度,附着力强能确保涂层在高温高压等复杂环境下不会轻易剥落。还可进行冲击试验,考察涂层在受到冲击时是否会出现开裂、脱落等情况,以及通过弯曲试验测试涂层在基体变形时的适应能力,这些力学性能指标共同决定了防护涂层在实际应用中的表现。

5.3 防护涂层的综合性能评价

防护涂层的综合性能评价需兼顾抗氧化性能与力学性能等多方面因素。抗氧化性能决定了涂层在高温

高压环境中对基体的保护能力,若氧化动力学曲线显示氧化速率低,氧化膜结构致密稳定,则涂层抗氧化性能优异。力学性能方面,硬度高、附着力强且能经受冲击和弯曲考验的涂层,具有更好的机械稳定性。在实际应用中,还要考虑涂层的热稳定性、耐化学腐蚀性能等。如在石油化工领域,涂层不仅要耐高温高压,还要耐酸、碱、盐等化学介质的腐蚀。综合性能优异的防护涂层,能在复杂环境中长时间稳定工作,有效延长金属材料的服役寿命,保障设备的安全运行,是高温高压环境中金属材料防护的理想选择。

结论

本研究深入剖析了高温高压环境中金属材料的氧化腐蚀机理,明确其受材料成分、环境因素及工艺因素影响,氧化动力学呈现特定规律。防护涂层设计方面,梳理出选择原则、常见涂层类型与特点及制备工艺。性能评价上,聚焦抗氧化、力学及综合性能,为实际应用提供科学依据。本研究虽取得一定成果,但仍存在不足,如对复杂环境下的腐蚀机理研究尚不够深入,防护涂层在极端条件下的长期性能测试有待完善。未来研究可进一步探索多因素耦合作用下的腐蚀机制,开发性能更优、适用性更广的防护涂层,利用人工智能等技术优化涂层设计与制备工艺。

参考文献

- [1] 易柳逸. 二氧化碳反应器金属材料腐蚀机制及影响因素分析[J]. 化工管理, 2024, (11): 129-132.
- [2] 孙凡棋. 双金属 MOF 催化材料的可控制备及在环烯烃空气环氧化中的应用研究[D]. 湖北大学, 2024.
- [3] 肖博, 李开洋, 王碧辉, 等. 多种高温金属材料在超临界二氧化碳中的腐蚀行为[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(11): 418-420.
- [4] 刘聚. 固体氧化物燃料电池金属连接体材料高温氧化性能研究[D]. 华北电力大学(北京), 2023.
- [5] 雷贤良, 刘云帆, 胡运生, 等. 金属材料在超临界二氧化碳环境内腐蚀行为研究进展[J]. 热力发电, 2023, 52(10): 1-12.