

耐腐蝕的化工材料

左景伊編譯



機械工業出版社

耐腐蝕的化工材料

左景伊編譯

江苏工业学院图书馆
藏书章



機械工業出版社

1953

出版者的話

機器和設備的腐蝕是工業部門的一項重要問題。尤其是化學工廠，經常處理的都是化學藥品，對於機器和設備的腐蝕更為嚴重。因此在建設化學工廠時必須慎重地選擇適當的材料，才能達到經濟而耐久的目的。

本書詳細地說明了各種化工材料的耐腐蝕性質，並按照各種腐蝕性物質分別列表，舉出適用的材料，可供化學、鋼鐵、紡織、造紙、食品等工業中設計、製造及使用化工設備和化學物質的工程技術人員和產業工人參考。

編譯者：左景伊 責任編輯：高曉楓 責任校對：應鴻祥

1953年2月發排 1955年10月初版00,001—3,500冊
書號905-0 66 31×45 1/35 157千字 91×印刷頁 定價13,000元(甲)
北京市印刷一廠(北京西便門南大道乙一號)排版
機械工業出版社印刷廠(泡子河甲一號)印刷
機械工業出版社(北京區甲廠17號)出版
中國圖書發行公司發行

序

腐蝕是一切工業，尤其是化學工業最重要的敵人，化學工廠或處理化學品的工廠中，每年因為設備材料腐蝕而遭受的損失是難以計算的。在增產節約的運動中，以及在偉大的祖國建設中，克服或至少減少腐蝕的危害是技術工作者面臨的重要課題。本書的目的是為了使化學工廠的設計、製造和使用者在處理自己特殊的問題時，能夠選擇適當的、合用的、經濟而耐久的材料。本書的應用範圍包括化學工業、石油工業、鋼鐵工業、紡織工業、造紙工業、食品工業、以及其他一切需要處理、使用、或製造化學物質的工業。

本書的目的是為了應用，所以在腐蝕理論方面(第一章)只介紹了金屬在流體中的腐蝕(化學工廠中最主要的腐蝕)的基本理論。另外關於腐蝕的一些名詞和術語在最末一節作了簡單介紹，以備讀者查閱，如果讀者對腐蝕理論更求深入時，可參考本書所列舉的一些參考書籍。

第二、第三和第四章是本書的主要部分，包括了一切主要材料和腐蝕物質，各種數據的來源絕大部分是依據實際應用的結果，所以也是比較最可靠的。讀者從這裏可以根據自己的需要，選擇適當的構造材料。這三章中各部分的資料：第二章中的化工材料，第三章的腐蝕物質分論，和第四章的分類表互相說明問題，互相補充，而不是重複的，也不是分割的。讀者在選擇材料時，應該將這幾部分有關的資料都閱讀一次。

本書所列舉的材料，其中有一些在國外雖已廣泛的應用，但對國內的工廠說還是新穎的，但由於這些材料具有優良的耐蝕性，在未來的工業建設中必然會得到迅速的發展。過去國內的化學工業常常由於缺乏特殊的耐蝕材料，而受到一定的限制，今後在解決這些特殊材料(例如不銹鋼，高矽鐵，鎳銅合金，碳及石墨，各種襯裏等)的供給上，希望國內工業界能作進一步的努力，做到自給自足的地步。更希望讀者隨時供給有關資料，並指出本書的缺點與錯誤，以便再版時補充修正。

左景伊 1953年11月

目 次

序

一 腐蝕理論大意	1
1 腐蝕定義	1
2 腐蝕反應的歷程	2
1 直接侵蝕—— 3 二步侵蝕—— 5 電化學侵蝕	
3 長期全部浸沒在水或鹽水中的鐵的腐蝕歷程	5
4 酸的侵蝕歷程	6
5 可溶的抗蝕劑	8
6 腐蝕現象綜述	10
7 腐蝕率	11
1 定義—— 2 影響腐蝕率的因素—— 3 腐蝕率的換算	
8 腐蝕名詞淺釋	17
二 化學工廠的構造材料	21
1 總論	21
2 金屬與合金	23
1 鐵和鋼—— 3 鉛—— 3 鋁—— 4 不銹鋼—— 5 高矽鐵—— 6 鎳及鎳合金—— 7 鎳鉍合金—— 8 鐵鎳鉍合金—— 9 鉍—— 10 銅及銅合金	
3 非金屬材料	44
1 碳及石墨—— 2 陶瓷—— 3 瓷器—— 4 玻璃和熔融氧化矽—— 5 天然及合成橡膠—— 6 塑膠—— 7 有機矽聚合物—— 8 木材	
4 常用材料的成分和用途	57
三 腐蝕物質分論	65
1 硫酸	65
2 硝酸	72
3 鹽酸	78
4 氫氟酸	83
5 磷酸	87
6 醋酸	92

7 脂肪酸	97
8 二氧化硫	101
9 氣	107
10 燒碱	111
11 氮	117
12 硫	121
13 氯化鈉	124
四 耐腐蝕材料分類表	129
1 導言	129
2 抗蝕力分類方法	130
3 耐腐蝕材料總表	134
4 耐腐蝕材料分類表	138
1 醋酸組—— 2 檸檬酸組—— 3 脂肪酸組—— 4 鹽酸組—— 5 氫氟 酸組—— 6 硝酸組—— 7 硫酸組—— 8 磷酸組—— 9 雜類酸及造酸 氣體—— 10 二氧化硫組—— 11 碱組—— 12 氮組	
中外名詞對照表	173

一 腐蝕理論大意^①

1 腐蝕定義

金屬受化學或電化學作用而被破壞的現象叫做腐蝕，例如鐵生銹就是一個常見的例子。金屬受機械作用的破壞叫磨蝕，例如鐵受研磨後成為粉末。有些金屬遭受極嚴重的破壞的情形，是由於化學作用和機械作用同時進行的結果。單純的化學腐蝕在開始時雖然進行很快，但當金屬表面生成了一層阻礙腐蝕繼續進行的腐蝕生成物後，通常腐蝕作用就減低了。如果這層腐蝕生成物不斷地被折斷、破碎、或被其他的機械作用所破壞的時候，腐蝕會像開始時同樣快的速度繼續進行。像這樣腐蝕生成物一方面生成，一方面被破壞的雙重作用，有一些常見的例子如：腐蝕疲勞破裂，又如氣泡通過冷凝管發生的衝擊腐蝕，又如船舶螺旋槳產生的真空空隙所發生的衝擊腐蝕等。

非金屬的破壞和金屬不同，非金屬（如玻璃、碳及石墨、陶器、塑膠、橡膠等）被破壞的現象是：發生膨脹，所含的結合物質被浸出，膠結各部分的膠結劑的失效，液體的吸入，高溫時的軟化，玻璃和陶器的失去玻璃性質等。金屬的腐蝕率可用單位時間內重量的損失或浸透度（深度）來表示。非金屬的腐蝕率也可用上述單位來表示（如碳、石墨、玻璃、陶器）。對於塑膠則常不採用上述方法來衡量。判斷非金屬是否被腐蝕，最好的方法是試驗它的物理或機械性能的變化。

根據研究的結果，一切金屬和合金主要的腐蝕現象都是相同的，其差別只是程度上的不同，因此為方便起見，在下列的討論中，我們常常用鐵作為例子來說明金屬的腐蝕反應歷程。

① 本章2~5節譯自U.R. Evans: An Outline of Corrosion Mechanisms, Including the Electrochemical Theory, 見H.H. Uhlig: Corrosion Handbook, 1948, 3~10頁。

在本章內所涉及的範圍是：金屬浸沒在液體中的腐蝕作用。這種作用是在化學工廠中使機件和設備發生損害的最主要原因。

2 腐蝕反應的歷程

1 直接侵蝕 大多數的金屬在與氧或與水作用時，都發生自由能量減低的變化。那麼我們要問為什麼金屬在使用時不會很快的消失呢？在上節已經提到了一個最普遍的原因，就是由於腐蝕產生的一層固體薄膜將金屬和腐蝕物質隔離開了（有時薄膜還不會達到可見的厚度）。如果暫時的腐蝕生成物能溶解於存在的液體中時，破壞作用將會很快地進行。柏生司^①曾將溶在幾種有機溶劑中的碘對於金屬的作用加以研究，發現凡是試驗中的金屬碘化物能溶於所採用的有機溶劑的，腐蝕繼續很快地進行。如果該金屬碘化物既不溶解也不膠化，則由於生成一層固體碘化物的薄膜，使腐蝕緩慢下來。伊萬斯和本立司特爾^②曾就碘的三氯甲烷溶液對銀的腐蝕的定量關係加以研究，結果說明腐蝕率隨碘化銀薄膜（不溶於三氯甲烷）生成的時間而降低，在任何時間都和薄膜厚度成反比例。

2 二步侵蝕 因為大多數的金屬氧化物（除了鹼金屬，鹼土金屬和鉍外）都難溶於水，可以得知一切金屬除了上述的例外之外，都不被含有氧的蒸餾水所侵蝕。一般的說，高純度的水和氧對金屬的侵蝕實際是很慢的：本高、司徒爾特及李氏^③曾證明水和氧對鋅的侵蝕是隨時間而下降的。但在某些情形下，一種金屬可能以一種氧化物或氫氧化物的形態進入液體，而在離開金屬面的一定距離處以另一種較難溶解的氧化物或氢氧化物的形態沉澱下來。因此不能保持一層第一種氧化物（較易溶的）的保護膜。下面是一個例子：鐵放在含氧不充分的蒸餾水內，可能以氫氧化亞鐵的形態進入液體，而在和金屬面隔開有小距離的地方，

① L.B. Parsons, J. Am. Chem. Soc., 47, 1830(1925)。

② U.R. Evans and L.C. Bannister, Proc. Roy. Soc. (A), 125, 570(1929)。

③ G.D. Bengough, J.M. Stuart, and A.R. Lee, Proc. Roy. Soc. (A), 116, 449(1927)。

以較難溶的含水三氧化二鐵的形態(黃銹)沉澱下來。這種銹沒有和金屬表面直接接觸,因此沒有保護性質(圖1)。如果有足量的氧,能使含水三氧化二鐵直接生成在金屬表面上,腐蝕就會降低,密爾斯和伊萬司^①曾對蒸餾水滴對不同的氧氮混合物中的鐵的作用,加以統計的研究,發現水滴的腐蝕率隨氧含量的增高而降低,不過在氧含量高時水滴腐蝕作用速度要快些。

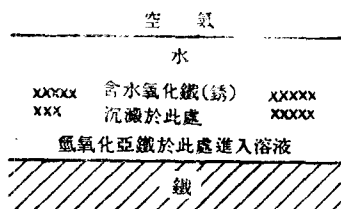


圖1 鐵在淨水中生銹的情形

佛爾果司特等^②以鐵試樣在含氧的水中轉動試驗,也得到類似的結果。他們發現在低氧濃度時,腐蝕生成物是鬆的、粒狀的黑色的磁性氧化鐵,腐蝕大約和氧濃度成比例。在高氧濃度時,腐蝕生成物是膠狀的含水三氧化二鐵,緊密地沉澱在金屬表面上,因此造成了一層附着的保護膜,腐蝕率比上述規律所說的要低些。

由第一步和第二步產生的腐蝕生成物並不一定由氧化程度的不同來區別。我們試研究鉛在含氧水中的作用^③:鉛溶於水中成為氧化鉛或氫氧化鉛,又由於經常有少量的二氧化碳存在,而沉澱為鹼式碳酸鹽。如果這第二種生成物是緊密生成在鉛的表面上時,腐蝕就變慢了;如果沉澱在一段距離之外,則腐蝕更加快些。

3 電化學侵蝕 當腐蝕生成物在和金屬面一定距離的地方沉澱,因此不能阻止腐蝕的繼續進行時,這種情形在電化學侵蝕的作用中也是常見的。廣義的說,一切化學作用都伴有電子的移轉或置換,因此也

① R.B. Mears and U.R. Evans, Trans. Faraday Soc. 31, 527(1935)。

② H.O. Forrest, B.E. Roetheli, R.H. Brown, and G.L. Cox, Ind. Eng. Chem. 22,1197(1930),23,350,650,1010,1012(1931)

③ J.F. Liverseege and A.W. Knapp, J. Soc Chem. Ind. 39, 30T(1920)。
O. Bauer and G. Schikorr, Mitt. deut. Materialprüfungsanstalte, 28,67 (1936)。

O. Heckler and H. Hanemann, Z. Metallkunde,30,410(1938)。
G. Schikorr, Korrosion u. Metallschutz, 16,181(1940)。
E.A.G. Liddiard and P.E. Bankes, J. Soc. Chem. Ind., 63, 39~48(1944)。

都可叫作電化學作用。但在本章中所說的電化學侵蝕僅指在某些情形中，有隔離開的陽極和陰極區，腐蝕發生時電流通過金屬在一定的距離中流動。

舉例來說，如圖 2，某一物體是一部分由鐵一部分由銅組成的。將它浸沒在氯化鈉的溶液中。這時電流就會由鐵（陽極）和銅（陰極）之間通過。電流強度由存在銅面上的氧供給量（陰極促進劑）來決定。兩種反應生成物，在陽極為氯化亞鐵，在陰極為氫氧化鈉，將在液體的中部相遇，而產生氫氧化亞鐵，氫氧化亞鐵又將吸收更多的氧，生成含水三氧化二鐵（黃銹）。因此最後的生成物是由鐵、氧和水的結合而生成的含水三氧化二鐵。可是我們應注意到，鐵進入液體在一點，氧被吸收在另一點，鐵銹的生成又在另一點，因此這樣的沉澱不能阻止腐蝕的繼續進行。事實上固體的腐蝕生成物常常發現在離開腐蝕發生的地方。這樣使電化學作用呈現很危險的性質。在某些情形電化學作用直接在陽極產生難溶解的生成物（例如鉛在硫酸鹽溶液中），那麼腐蝕在一開始時就會被阻止下來。

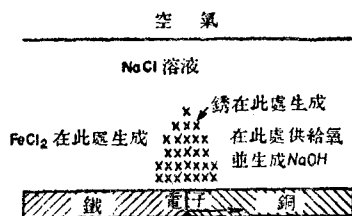


圖 2 和銅鄰接部分的鐵在鹽水中生銹的情形

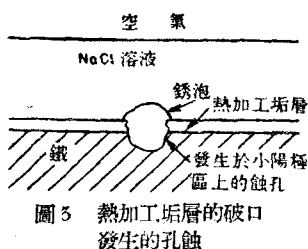


圖 3 熱加工垢層的破口發生的孔蝕

要小得多，侵蝕也就更加厲害。在廣大的陰極面積上存在的大量的氧常常造成一個相當高的電流的流動，而由於電流的作用集中在小面積的陽極上，因此這種侵蝕將在鐵垢的缺口造成嚴重的孔蝕。

電化學作用甚至連熱加工垢層的存在也不是必需的。一塊光亮的鐵將其一部分浸沒在氯化鈉溶液中（圖 4），在一開始時就會產生無數的陽極區和陰極區，交叉地分佈在整個表面上；它們的生成是由於在金

屬內部或表面上存在着局部的化學性或物理性的差別。不過對於主要的陰極反應所需要的氧只能在靠近水平線的地方得到繼續的供給，因此在試樣下部的陰極就不能起作用，而這些部分就全部變為陽極。因為陰極電流的

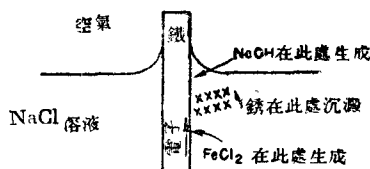


圖4 部分浸沒在鹽水中鐵的生銹情形

總和必須和陽極電流的總和相等，接近水平線的部分將全部變成陰極，鐵銹則將產生在陰極區和陽極區接界的一線上。

由於氧供給的差別所產生的電流，一般叫做‘充氣差別電流’，自然，由於許多其他的原因也能在金屬的不同部分上造成電勢差，這方面的問題曾有密爾斯和布朗加以研究^①。關於腐蝕的電化學歷程曾由英國的退丁頓 (Tedington) 和劍橋實驗室詳細討論過，並得到了一致的結論^②。

3 長期全部浸沒在水或鹽水中的鐵的腐蝕歷程

我們知道在上述各種情形腐蝕是由於電流通過相當大而穩定的陽極和陰極區而產生的。如果一塊平置的鐵片長期地全部浸沒在水中時，腐蝕歷程還不能完全確定。本高和他的合作者^③曾量度浸沒水中數年的平置的鐵盤或鋼盤的腐蝕情形，根據他們的研究，浸沒在氯化鉀的規定溶液內的鋼在開始的 500~600 天中，表面上被覆了一層黑色磁性氧化鐵的薄膜，在這一層膜上又蓋了一層主要由含水三氧化二鐵組成的鬆脆的薄膜，這層外膜很容易搖落下來，同時搖落下來對腐蝕率也沒有什麼影響。其後這層膜慢慢地變牢，而且不能搖落下來了，當這項變化

① R.B. Mears and R.H. Brown, Ind. Eng. Chem, 35, 1001(1941)。

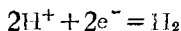
② G.D. Bengough, U.R. Evans, T.P. Hoar and F. Wormwell, Chem. Ind., p. 1043(1938)。

③ G.D. Bengough, J.M. Stuart, A.R. Lee, and F. Wormwell, Proc. Roy. Soc. (A), 116, 425(1927); 121, 88(1928); 127, 42(1950); 131, 494(1931); 134, 308(1931); 140, 399(1933), G.D. Bengough and F. Wormwell, Rept. Corrosion Committee Iron Steel Inst., 3, 123(1935); 4, 213(1936); J. Iron Steel Inst., 151, 285(1935)。

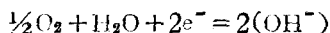
進行時，腐蝕率也就隨着慢慢下降。因為本高的大部分試樣最後在整個面積上都受了腐蝕，很明顯地這種腐蝕的發生並不是由於電流通過大而穩定的陽極和陰極區。我們認為第一個可能的解釋，是大的陽極區和陰極區是存在的，但它們的極性起着變化，因此金屬上的每一點都相繼變為陽極，最後全部面積都受到侵蝕。第二個可能的解釋是，腐蝕作用並不是電化學的，而是包括上節所述的二步氧化的作用。第三個解釋是赫爾佐格提出的^①，他將鐵放在軟水或蒸餾水內，鐵的表面上也被覆了一層相當牢的四氧化三鐵的膜，不過這層膜連結得不够密緻，不能阻止下層鐵的被侵蝕。在這層膜上面又蓋了一層含水三氧化二鐵（黃銹）。赫爾佐格認為四氧化三鐵為腐蝕電偶中的陰極，下層的鐵是陽極，而受到侵蝕。鬆的黃銹起着去極劑（陰極促進劑）的作用，它可能還原為含水的四氧化三鐵，其後或被溶液中的氧再氧化，或失去水，而增強無水四氧化三鐵的膜層。赫爾佐格用一些特別的試驗來證明他的理論，在他的試驗中，發現和四氧化三鐵的接觸大大地增加鐵在水中的腐蝕率，和鐵銹的接觸生成的影響要小得多。

4 酸的侵蝕歷程

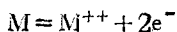
非氧化性酸的侵蝕即使在氧不存在的情形下也仍然進行得很快。這時陰極反應是去氫的作用，按下式表出：



這和接近中性的溶液中的陰極的變化不同。在中性溶液中主要的陰極變化是氧的吸收，如下式所示：



這兩種陰極變化同樣都使 pH 值升高，不過前一種是放出氫，後一種是吸收氧。陽極反應都可用下式表出（假定金屬為二價，一般多屬於這種情形）



在放氫一型的侵蝕中，陰極並不佔有大的面積，而是一些‘氫過電

① E. Herzog, Bull. Soc. Chim., 3, 1530(1936), 5, 187(1938)。

壓'低的小點。布倫耐爾特^①曾對這二種類型的侵蝕中陰極所起作用的區別詳加說明。柏美爾^②認為在酸侵蝕鑄鐵或韌性鑄鐵時,石墨粒子的作用為陰極,不過息爾和愛克爾^③認為有利於放氫的點並不在石墨片的本身,而在沿石墨片邊的溝槽。賀爾和他的合作者^④曾經證明在有機酸對鋼的作用中,碳化鐵(西門田體)的作用為陰極,因為含有大量碳化鐵的鋼比不含這種成份的鋼更容易受酸的侵蝕。可是鐵的含硫量對於酸的侵蝕有更大的影響,因為硫化氫能促進陽極反應。賀爾和他的合作者證明:如果存在有足量的銅,可以把硫'封鎖'起來,生成相當穩定的硫化銅,這樣被酸侵蝕的程度可以大大地減低。

在氧化性酸(例如硝酸)的侵蝕作用中,陰極反應為氧化劑還原的作用,這是一種有時為自動接觸作用^⑤的變化。在這種情形下,不可能假定存在着明顯的陽極區和陰極區的區別。可能在反應中在同一點上交替地起着陽極和陰極的作用,或是在非常接近的幾點上同時呈現陽極和陰極的作用。

如果酸的腐蝕能產生一種難溶解的鹽類時,腐蝕作用會自然地停頓下來。鉛能抗硫酸,銀能抗鹽酸,鎂能抗氫氟酸,就是由於腐蝕生成物:硫酸鉛、氯化銀和氟化鎂具有很低的溶解度。但有時候一種化合物的溶解速度可能比它的平衡溶解度更重要些。某些三價金屬對硝酸具有驚人的抵抗力,就是由於它們的三氧化物溶解速率緩慢的緣故。三氧化鐵的膜如果和金屬基隔離時,甚至可以在稀硫酸內幾小時而不溶解^⑥。可是同樣的膜如果是附在浸入同樣的酸內的鐵面上時,立即就被溶解。這後一種情形,在膜的每一個斷口都產生了由鐵、酸、三氧化二鐵

① S. Brenner, Trans. Electrochem. Soc., 76, 231(1939)。

② W. Palmaer, The Corrosion of Metals (Svenska Bokhandelscentralen AB), 1, 176(1929); 2, 14(1931)。

③ A. Thiel and J. Eckell, Z. Electrochem., 33, 385(1937)。

④ T.P. Hoar, D. Havenhand, T.N. Morris, and W. B. Adam, J. Iron Steel Inst., 153, 239P(1936); 140, 55P(1939); 144, 153P(1941)。

⑤ H.J.T. Ellingham, J. Chem. Soc., p 1565(1932); U.R. Evans, Trans. Faraday Soc. 40, 120(1944)。

⑥ U.R. Evans, J. Chem. Soc p. 481(1930); Nature, 126, 130(1930)。

組成的電池，因此促成了三氧化二鐵立即離解為硫酸亞鐵的陰極還原作用。防止鐵面上三氧化二鐵膜的破壞，可以採用任何防止三價鐵還原成二價鐵的辦法，例如陽極處理，或在硫酸中加入氧化劑（如鉻酸）。對於硝酸來說，它既是酸，又是氧化劑。在高濃度時它的氧化性質更顯著，因此鐵生成氧化物的膜而呈現鈍性；在低濃度時，酸的性質更顯著，因此鐵被稀酸嚴重地侵蝕。稀硝酸對鋁的侵蝕很輕微，這是由於鋁不產生二價的化合物。

5 可溶的抗蝕劑

上面已經說過，如果在電化學侵蝕中能够產生難溶的陽極直接生成物時，侵蝕就會自動地遲緩下來。由陰極生成的難溶物則由於或是阻塞了陰極典型的反應所需要的氧，或是‘毒害’了利於陰極反應（如放氫）的地區，都會使腐蝕遲緩下來。因此我們可以用兩類化學物質加在液內以減低腐蝕，其中對陽極反應起着阻止作用的為陽極抗蝕劑，對陰極反應起着阻止作用的為陰極抗蝕劑。

陽極抗蝕劑是很有效的，如果加入足夠的數量，可以實際上停止鐵的腐蝕。如果加入的量不够充分，那麼由於電化學的原理^①，它們在減少腐蝕面積的一方面比減少總腐蝕量的作用要快得多，因此實際上反而增加了腐蝕強度（即腐蝕部分的單位面積的腐蝕量）。所以使用陽極抗蝕劑可能是危險的，尤其在有角隅和縫隙不易修換的地方，或是可能要聚集廢渣、碎片等的地方。典型的陽極抗蝕劑有：碳酸鈉、磷酸鈉、矽酸鈉和鉻酸鈉，前三種鹽類產生不溶的直接陽極生成物的鐵化合物。鉻酸鹽的作用比較不同，它和任何溶解的亞鐵鹽作用，生成三氧化二鐵和氧化鉻（含水）的混合物。凡是曾在空氣中暴露若干時候的鐵，表面上都已經帶有了了一層三氧化二鐵的膜，這層膜是很不完整的，破斷的地方很多，不足以抵抗普通的天然水的侵蝕。如果放在加入鉻酸鹽的水內，則生成氧化鐵和氧化鉻的混合物，緊密地黏附在鐵面上，將膜的破口都填

① U.R. Evans, Trans. Electrochem. Soc., 69, 213 (1936); E. Chyzewski and U.R. Evans, Trans. Electrochem. Soc., 76, 215 (1939)。

補起來，因此就不會生出鬆脆的銹。又如長期暴露在空氣中的鐵，其面上的膜層如果先經磷法處理，然後再投入鉻酸鉀溶液時，膜層內只含有很少量的鉻。如果先擦去鐵面上的膜層，然後立即投入液內，則膜層內含有較大量的鉻。這一點可由賀爾的分析研究^①予以證明。

陰極抗蝕劑不能像陽極抗蝕劑一樣地完全停止腐蝕作用。不過如果加得不够量時，還不至於增加侵蝕強度，因此，它的使用比較安全些。加入陰極抗蝕劑之一的碳酸氫鈣可以使鋼管用以輸送天然硬水。在這樣的天然硬水中由於陰極作用增高了 pH 值，因此就有一層碳酸鈣膜沉積在管壁上，這一層粉狀的沉積物不久又和陽極產生的鐵鹽相互作用，變成一層黏牢的鐵銹的保護膜。不過如果水中含有的碳酸超過穩定碳酸氫鈣所需要的量時^②，侵蝕的作用就不會減低，這是因為過量的碳酸會阻止碳酸鈣的立即沉澱。因為用以穩定碳酸氫鈣所需要的碳酸量與 (HCO_3^-) 濃度的立方成比例^③，所以一些不含碳酸或不含過量碳酸的天然硬水（例如從石灰井打上的水），在經鹼交換法軟化後，可能會變為含有過量的碳酸^④，因此也就失去了阻止腐蝕的能力。所以如果就防腐蝕的觀點來看，鹼交換軟水法一般是不及鈉鹼—石灰軟水法合用。

金屬面與面交接的角隅、縫隙在含有抗蝕劑的水中也仍然常常發生嚴重的腐蝕，一般的原因是由於在抗腐蝕作用中慢慢消耗掉的抗蝕劑不容易補充到偏遠的角落裏^⑤。卡紐司^⑥認為這種縫隙使電勢改變為陽極方向，但他的觀點受到了繆勒^⑦和魏勒爾^⑧先後的批評。魏勒爾

① T.P. Hoar and U.R. Evans, J. Chem. Soc, p. 2476 (1932.)。

② J.R. Baylis, J. Am. Water Works Assoc., 27, 220 (1935). W. Z. Langelier, J. Am. Water Works Assoc., 28, 1500 (1936). F.E. de Martini, J. Am. Water Works Assoc., 30, 85 (1938)。

③ G. Bodländer, Z. Phys. Chem, 35, 23 (1900)。

④ U.R. Evans, Jour. é-s de la lutte Contre la Corrosion (Special number of Chimie et industrie, Paris), p. 492C (1938). Chem. and Ind. (London), 19, 867 (1941)。

⑤ R. B. Mears and U. R. Evans, Trans. Faraday Soc. 30, 417 (1934)。

⑥ C. Carius, Ber.-über die Korrosionstagung, 5, 61 (1935)。

⑦ W. J. Müller, I er. über die Korrosionstagung, 5, 71 (1935)。

⑧ M. Werner, Chem. Fabrik. 13, 120 (1940)。

曾重複並深入了卡紐司的實驗，所得的結果可說明縫隙腐蝕一般的是與充氣差別和其他濃差電池有關係的。

6 腐蝕現象綜述^①

以鐵和鋼的腐蝕現象為例

1. 在常溫時如果沒有水分存在，鐵的腐蝕很輕微。
2. 氧的存在是在普通水中發生腐蝕的重要原因。在酸性、中性、或微碱性的水中，氧的單獨存在可以促成相當大的腐蝕。在天然水中如果其他的因素沒有變化，腐蝕率幾乎與氧的濃度成正比。在中等濃度的非氧化性酸中，氧使鐵的腐蝕加速。
3. 在酸溶液中的腐蝕要比在中性溶液中快些，在中性溶液中又比在碱溶液中要快些。
4. 在酸溶液及濃碱溶液中發生腐蝕時，金屬面上通常要放出氫。在接近中性的溶液中氫的發生要小得很多，而且可能不易覺察。
5. 腐蝕生成物主要為接近金屬面的黑色或綠色的氫氧化亞鐵，及外層的紅棕色的氫氧化鐵（銹），在兩層之間則雜有二者的混合物。鐵在大氣中腐蝕時，亞鐵的銹產生不多，但在水中則腐蝕生成物常含有大量的亞鐵。
6. 在天然水中沉澱的銹常常從水中帶有石灰、氧化鎂、氧化矽及其他的不可溶物質。這些物質對金屬面上銹層的構造和密度有很大的影響。鬆質和不牢的銹層通常可能加速局部的腐蝕率；均勻密緻的和黏牢的銹層可以使腐蝕率大大的減低。
7. 表面膜層有時是看不見的，但它是控制腐蝕率和腐蝕分佈的重要因素。這種膜層如果和金屬分離，就成為可見的了。膜層已證明能升高金屬的電壓，使金屬在某些環境中抗蝕能力更強。事實上例如鉻、鋁等金屬的優良抗蝕力，無疑地主要是由於這些膜的生成。
8. 在大部分的情形，開始時的腐蝕率比經一短時期以後的腐蝕率要大得多，尤其在生成膜的溶液，例如碱或鉻酸鹽的溶液中，更為顯著。

① F.N. Speller: Corrosion, Causes and Prevention, pp. 9~11.

不過應該注意一點，高度磨光的金屬表面的開始腐蝕率是非常低的。

9. 在常溫下，許多中性鹽（特別是氯化物）的稀溶液中，腐蝕隨濃度而增加。但在更濃的溶液中時，如果其他的條件一樣，腐蝕則又下降。

10. 在天然水中，腐蝕率與金屬面上水流的速度成正比。在膜生成的傾向影響很大的情形則為例外。

11. 在導電溶液內兩種化學成分不同的金屬互相接觸就生成電勢差（與原電池內情形一樣），因此加速局部的腐蝕。這種腐蝕金屬的電勢差發生在一種金屬和另一種反應性強的材料之間，或發生在兩種相互接觸的不同金屬之間。隨着這種作用發生電流，在溶液中由陽極流向陰極，也就是由在該種溶液中較易腐蝕的金屬流向較難腐蝕的金屬。

12. 普通鋼鐵的成分（其成分變動在普通商品成分的範圍以內）對於在水中或地下的腐蝕沒有影響，但有時對於在大氣中或酸中的腐蝕有顯著的影響。由腐蝕的觀點看，金屬的均一性常常不及外界的條件重要。

13. 在浸沒的腐蝕中，金屬面的情況雖然可能有使作用局部化的顯著傾向，但可能不影響總腐蝕量。鐵的腐蝕在其整個表面上很少是均勻發生的。

14. 和金屬接觸的溶液中，如果其成分和濃度有差異，將使金屬面上某些部分的腐蝕局部化，同時使在另一些部分的作用減少。金屬面上曾施以防止氧侵入的保護作用的一部分成為陽極，與含氧多的溶液接觸的另一部分則為陰極，也就是說，在受保護的部分腐蝕更為劇烈。

15. 陽極區的面積與陰極區的面積的比例越小，在陽極點的腐蝕侵透率就越大。在自然腐蝕過程中，某一區域的極性是經常變化着的。

7 腐蝕率^①

1 定義 材料在不同的腐蝕環境中產生不同程度的腐蝕。用適當的數字來表示腐蝕的程度，這就是腐蝕率。常用的單位有以下的幾種：

① 參看 R.J. McKay & R. 'Worthington: Corrosion Resistance of Metals and Alloys' pp. 19~26。