

金属腐蚀基础

U.R.埃文斯 著
赵克清 译
张文奇等 校

内 容 提 要

本书以较通俗的语言,阐述了金属腐蚀科学的基本原理和应用。它从腐蚀产物薄膜的生成入手,论述了金属氧化,腐蚀机理,酸、碱及纯水引起的腐蚀,大气腐蚀,地下金属构件的腐蚀,应力腐蚀,氢损伤等。

在防护方面,论述了钝化和缓蚀、保护覆层等。为了便于广大工程师和建筑师了解腐蚀科学的全貌,本书还介绍了腐蚀科学的沿革和电化学基础知识。

金属腐蚀基础

U.R.埃文斯 著

赵克清 译

张文奇等 校

*

冶金工业出版社出版

《北京北河沿大街嵩祝院北巷39号》

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 10 3/8 字数 274 千字

1987年11月第一版 1987年11月第一次印刷

印数00,001~4,900册

统一书号: 15062·4533 定价3.05元

译者前言

虽然人类很早就发现了腐蚀现象，但金属腐蚀作为一门独立学科则是在本世纪初才逐渐形成的。二十世纪以来，由于石油、化工等工业的蓬勃发展，促进了不锈钢、耐蚀合金的研究及应用。在这一时期英国科学家埃文斯（本书作者）及其同事们通过深入研究，确定了腐蚀与氧化的基本规律，奠定了金属腐蚀与氧化的理论基础，为腐蚀理论的工业应用开创了广泛前景。五十年代以来，腐蚀已发展成为一门独立的综合性边缘学科。

作者 U.R.Evans(1889~1980)是英国杰出的冶金学家。他从二十年代初到逝世一直从事腐蚀科学的研究和教育工作。特别是在腐蚀机理、金属薄膜的性质、干涉色、腐蚀与防护、保护覆层等方面做了大量研究工作。世界许多著名的腐蚀学者都曾在他的实验室工作过。他一生写的著作和发表的文章很多，如《金属和金属化合物》、《金属腐蚀》、《金属腐蚀、钝化和保护》及1960年出版的代表作《金属的腐蚀与氧化》（1976年已出版它的中译本，华保定译）和1968年与1976年出版的两个补充卷等。

本书是一本腐蚀基础读物。自原著出版以来，受到广大读者的热烈欢迎，曾多次重印，并分别于1963和1981年再次修订出版。这次修订增加了直到1978年为止腐蚀科学新发展的主要内容，修正了一些不确切的看法，加进了新观点、新证据、新方法。这本书为腐蚀科学提供了权威的 and 最新的全面总结，它是与作者的崇高声誉相称的。考虑到腐蚀问题有日益增大的经济意义以及人们由于缺乏腐蚀常识造成的浪费是惊人的，本书的目的在于唤起人们的重视，特别强调培训工程师和建筑师，使他们了解这门学科的基本原理。书中引用了大量的工程和工业实践的例子描绘腐蚀原理，介绍了各种防护方法。同时本书也是腐蚀与防护及有关专业学生的一本基础教材。由于腐蚀问题遍及冶金、石

油、化工、纺织、造纸、建筑、机械、航空、铁路运输、造船等各个领域，因此，无论对于学生，还是上述各领域的工程技术人员，这本书都是值得推荐的。

鉴于目前国内关于腐蚀基础的书很少，为满足人们日益增长的需要，特译出这本书。由于作者过早地去世，本书原版参考文献比较散乱，译者作了适当整理。读者若对某个问题的细节感兴趣时，可参考书中给出的文献。本书经张文奇教授、朱日彰副教授和吴荫顺先生等分章校阅过，在译文工作中得到胡茂圃、聂镕、朱应扬等同志大力支持，译者表示深切感谢。

译文中有错误和不当之处，欢迎批评指正。

赵克清

1982.12.

第一版 前言摘要

我希望，不仅学生能读一读这本书，而且至今对腐蚀学科尚未引起重视的实验科学工作者也能读一下这本书。目前，人们忽视了金属和非金属的化学反应（由于缺乏更合适的名称，我们把它称作“腐蚀反应”）、这可能主要是由于缺乏一本适于连续阅读的书。如果这本书不能为改变这种现状（无论如何也应改变这种现状）做一些事情，不能引起人们对本学科的重视，那将使我感到失望。

我利用工程和工业实践中的例子来描述腐蚀的基本原理，这样可以增加工程技术人员和化学工作者对本学科的兴趣，但这本书基本上是一个学术著作。由于腐蚀的复杂性，本书中提到的保护措施都针对具体体系和条件，因此，要正确选用，否则会适得其反，当选用某些防护方法时，可参阅我的《金属的腐蚀与氧化》一书，或者最好参阅该书给出的引用文献原文。

U.R.埃文斯

目 录

译者前言	I
第一版 前言摘要	III
第一章 腐蚀产物薄膜的增长	1
§ 1.1 总论	1
§ 1.2 氧化机理	14
§ 1.3 影响金属使用寿命的因素	27
第二章 电化学腐蚀	87
§ 2.1 无外加电源时的电化学作用	37
§ 2.2 外加电源时的电化学作用	55
§ 2.3 不同金属接触产生的腐蚀	64
§ 2.4 缝隙腐蚀	68
第三章 酸、碱和纯水引起的腐蚀	72
§ 3.1 非氧化性酸的作用	72
§ 3.2 硝酸引起的腐蚀	78
§ 3.3 化工厂使用材料的选择	82
§ 3.4 求腐蚀速度的图解法	89
§ 3.5 纯水引起的腐蚀	97
第四章 环境的影响	111
§ 4.1 总论	111
§ 4.2 大气腐蚀	115
§ 4.3 地下金属构件的腐蚀	128
§ 4.4 浸入溶液里的金属的腐蚀	137
§ 4.5 在快速流动的水中金属的腐蚀	140
第五章 应力、应变和结构对腐蚀的影响	148
§ 5.1 总论	148
§ 5.2 结构对腐蚀分布的影响	150
§ 5.3 内应力	154
§ 5.4 大体积腐蚀产物造成的损伤	155

§ 5.5	氢损伤	169
§ 5.6	腐蚀疲劳	174
§ 5.7	摩擦腐蚀	187
第六章	钝化和缓蚀	193
§ 6.1	介绍几个术语	193
§ 6.2	阳极钝化	194
§ 6.3	腐蚀性溶液和缓蚀性溶液	202
§ 6.4	缓蚀的原因	209
§ 6.5	阴极缓蚀剂	211
§ 6.6	阳极缓蚀剂	216
§ 6.7	有机缓蚀剂	220
§ 6.8	其它缓蚀系统	225
§ 6.9	涂漆前的缓蚀预处理	227
第七章	保护覆层	233
§ 7.1	引言	233
§ 7.2	金属覆层	234
§ 7.3	非金属覆层	245
第八章	腐蚀动力学与化学热力学	258
§ 8.1	支配膜增长的规律	258
§ 8.2	化学热力学	272
第九章	统计学和尺寸效应	279
§ 9.1	引言	279
§ 9.2	再现性和分散点	279
§ 9.3	尺寸效应	287
第十章	腐蚀科学的沿革和电化学基础	293
§ 10.1	腐蚀科学发展史简介	293
§ 10.2	腐蚀的电化学基础	305
§ 10.3	平衡条件	307
§ 10.4	非平衡条件	315
附录	金属标准还原电位	322

第一章 腐蚀产物薄膜的增长

§ 1.1 总 论

§ 1.1.1 分类

在本书中“腐蚀”一词包括金属从元素变为化合态物质的各种转变，它涉及到金属与气态介质或液态介质的反应。当金属与气态介质反应时，由于反应温度不同，所得的反应产物可能是挥发态的，也可能是固态或液态的。同样，当腐蚀介质是液体时，不管这种液体是不是电解质，也不管它是否含有某些次要组分，可能得到三种状态不同的腐蚀产物。生成的腐蚀产物或者在介质中有不同的溶解度，或者不溶于介质而沉积在基体金属上。因此，腐蚀可以分为两类，即能够形成固态薄膜和不能形成固态薄膜两种情况。

§ 1.1.2 腐蚀产物薄膜的形成

本章只涉及能在金属表面上形成腐蚀产物薄膜的反应。一般来说，随着薄膜厚度的增加，成膜反应速度变慢；而对于非成膜反应来说，除非反应物中有一种物质消耗殆尽，否则，反应速度不大可能减慢。事实上，随着时间的增加，成膜反应速度变小，是金属能在许多强腐蚀条件下幸存的原因。把一块光亮的铁放在相当干燥的空气里，看不出铁有什么变化，这似乎表明铁和氧的亲合力很小。但实际上，自由能的测量却表明二者的亲合力是很大的。这两种情况的真正原因是不一样的。把没有氧化膜的铁放在干燥的空气里，它会很快地和氧化合，但只要一形成氧化膜，便把金属和空气隔绝了，虽然这时氧化作用没有完全停止，但它的速度变慢了。Vernon^[1]发现，即使把铁放在空气中数周，它的质量仍旧缓慢增加，即铁仍在缓慢氧化。

§ 1.1.3 碘对金属的作用

Parsons 把金属放在碘的各种有机溶剂里，观察成膜反应 和 非成膜反应之间的差别。当他使用能够溶解金属碘化物的溶剂做实验时，金属以碘化物的形式毫无障碍地进入溶液。但如果溶剂不溶解碘化物，在金属表面上就会形成一层固态碘化物，这时腐蚀甚微，因为碘化物层把两种反应元素彼此隔开了〔2〕。

近来的工作表明，即使金属表面形成固体产物薄膜，对腐蚀的障碍作用也不是即刻的，起始，膜增长的速度很快，随着膜的变厚，腐蚀速度变慢。Bannister〔3〕在作者的实验室里把银投入到碘的三氯甲烷溶液里，银的表面就形成一层不溶性碘化银薄膜。他详细研究了碘化银薄膜的增长规律，证实了上述结论，所得到的某些曲线见图1.1。经分析表明，当膜的厚度在相当宽的

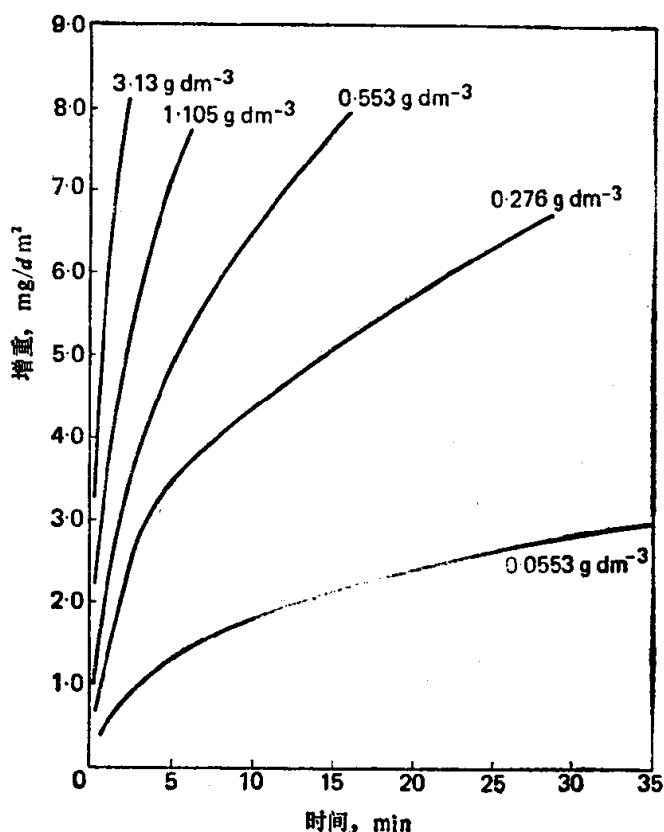


图 1.1 金属银上碘化银的增长

范围内，膜的增长速度与当时的膜厚成反比。因此，如果用 y 表示 t 时刻的膜的厚度，则有：

$$dy/dt = k/y$$

这里 k 是一个常数。解这个方程可得：

$$y^2 = Kt + K'$$

这里 K 等于 $2k$ ， K' 是一个积分常数。Tammann^[4]研究碘蒸气对金属的作用，同样也得到了这种抛物线规律。

上述这种方程并不少见，热通过金属板的传导率和板的厚度成反比，那末很自然，物质通过薄膜的传递也和膜厚成反比，不管是金属通过薄膜向外传递，还是碘通过薄膜向内传递。图1.1中的曲线受液体中碘浓度的影响较大，这表明，在这种情况下是非金属向内运动。高温氧化时经常遇到金属向外运动。

如果反应一开始就遵从方程 $dy/dt = k/y$ ，这就意味着，当 y 为零时，即没有出现任何薄膜时，反应速度为无穷大。考虑到化学反应速度不可能是无穷大，因此，即使金属在液体里没有形成薄膜，腐蚀速度也不可能无限快。所以，腐蚀的初期阶段不符合上述方程。Bannister发现，当碘化物膜很薄时，确实不符合上述的抛物线规律。后来研究高温氧化时，也发现反应的初期阶段，类似的抛物线规律不成立。

§ 1.1.4 干涉色彩

由于从银上碘化物薄膜的内表面和外表面反射的光互相干涉，会产生一系列美丽的色彩。在两个表面上反射的光，当其有效光程差为半波长的奇数倍时，也可能产生干涉。通过白光观察金属表面形成的膜，只要这层膜很薄，干涉光谱带将在紫外线一侧（图1.2A），因而显不出颜色。当薄膜达到一定的厚度（根据成膜物质不同，这个厚度也不一样，一般小于 $0.04\mu\text{m}$ ），外表面反射的蓝光与内表面反射的紫外线异相（图1.2B），蓝光部分消除而使表面呈现黄色。如果膜的厚度更大，则波长更长的绿光受到干涉（图1.2C），而使金属表面呈淡紫色；膜厚再增加时，则黄光受到干涉，而反射蓝色。当程差为应用的光波波长的 $3/2$ 、 $5/2$ 、 $7/2$ 或 $9/2$ 倍时，能再次发生干涉，因此，各级颜色都可能出现。碘化银薄膜有五级反射，红光出现五次。碘化物、氧化物和硫化物

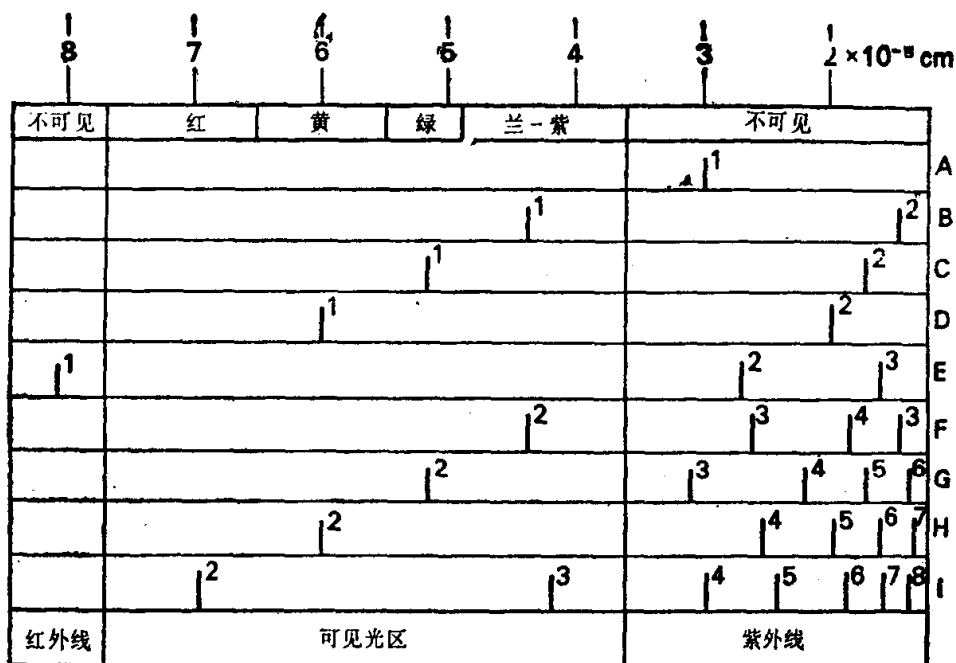


表 1.1 碘化物、氟化物和硫化物薄膜产生的干涉色彩

玻璃之间空气膜产生的颜色 (牛顿环)			金属薄膜产生的颜色		
等级	通过反射光观察	由透射光观察	铅或锡上的氧化膜， 银上的碘化物膜	铁上的氧化膜	铜上的氧化膜或硫化 物薄膜
“不可见区”	无色 (黑)	无色 (白)	金属颜色不变	铁的颜色不变	铜的颜色不变
第一级	蓝 淡绿 黄 红	黄 红 蓝 绿	黄到棕 玫瑰红到淡紫 蓝 银白 (若膜不完整，略 带绿色)	黄到棕 淡紫 蓝 银灰	棕 玫瑰红到淡紫 蓝 银白 (偶尔略带绿色)
第二级	蓝 绿 黄 红	黄 红 蓝 绿	黄到棕 黄 红 蓝 绿	一 略带粉红的蓝 色 蓝 绿	黄到棕 红 蓝 绿
第三级	蓝 绿 黄 红	黄 红 蓝 绿	黄 红 绿 (略带紫色的蓝色)	一 浅蓝灰 (略带粉色) 浅灰 (比色) 浅灰 (比色)	棕 红 绿 (略带紫色的蓝色)
第四级	一 绿 红	深黄 红 绿	一 红 绿	浅灰 (比色) 浅灰 (比色) 浅灰 (比色)	一 深红 深绿
第五级	浅绿	红	浅红 (通过薄膜物质比 色)	浅灰 (比色)	灰 (有时略带红色)

宽得多，当二级光谱带进入到蓝光区，第一级谱带仍然吸收红光，因此，在第一级光谱带末尾呈现绿光。

在空气中加热的镍板，或者空气中的熔融铅上所形成的氧化膜，其颜色系列几乎与碘溶液中的银表面所呈现的颜色完全相同（表1.1），这些氧化物的成分接近于NiO和PbO。把铁加热到250°C，表面所形成的氧化膜是由六方 α -Fe₂O₃及下层的Fe₃O₄组成。Fe₃O₄完全不透明，使氧化膜呈现颜色的是 α -Fe₂O₃，二者的透明程度均不如NiO，因此，NiO的颜色（相当于较厚的膜）较浅或者完全消失。把铁放在18°C或者稍高温度的干燥空气里，铁表面所形成的不可见薄膜是由立方氧化物组成的。最终产物是Fe₃O₄和立方 γ -Fe₂O₃，它们有一定的互溶范围。Fe₃O₄和 γ -Fe₂O₃的X-射线衍射图象非常相似。这层薄膜内氧的含量并不总是一定的，当温度较低时，氧含量较高，室温下形成的薄膜，其含氧量接近Fe₂O₃。把铜加热得到Cu₂O，起初铜表面的颜色与金属铜稍有不同，但继续加热铜表面的颜色就与镍的颜色相似。如果持续加热，那末，除非空气中的含氧量非常少，不能形成CuO，否则，铜表面就会被CuO的黑斑染黑，而使表面模糊。

如果把镍的氧化膜从镍的基体上转移到一个透明支承物上（如一块透明的塑料板），若通过反射光来观察时，则任何一种具体的薄膜所产生的颜色，是该种膜在金属上所呈颜色的补色，见表1.2。对于铁来说，由于较厚的氧化膜里包含一层不透明的Fe₃O₄，它介于铁的其它氧化物与金属之间，因此，这种补色关系不复存在。如果通过透明塑料来看，这种薄膜的颜色与它从金属铁上取下之前的颜色是相同的，这是因为反射基体(Fe₃O₄)保持不变（图1.3）。如果从另一侧来看（即原来金属铁存在的一侧），只能看到黑灰色的Fe₃O₄。若在较薄的氧化铁薄膜下面，Fe₃O₄或者太薄，或者太不连续，因而没有任何光学效应，则可以得到这种补色关系。

作者用于取下氧化物薄膜的一种简单电解池见图1.4。后来，作者和 Tomlinson^[5] 又设计了更复杂的电解池。用粘结剂把透

表 1.2 氧化物膜取下之前和取下之后所呈现的颜色
(通过反射光观察)

镍		铁	
在金属上的颜色	从金属上取下后的颜色	在金属上的颜色	从金属上取下后的颜色
黄 1	浅蓝色	黄或棕	浅蓝的银色
淡紫 1	灰白	淡紫或紫	银灰 (有时淡绿)
蓝 1	黄		
银色“无光”间隙	红	深蓝	金黄
黄 2	淡紫到兰	深蓝	淡红
红 2	绿	粉蓝	通过塑料看颜色 不变, 从背面看 颜色被 Fe_3O_4 薄 层遮断
蓝 2	黄	蓝	
绿 2	红	绿蓝	
红 2	绿	蓝灰略带粉红	

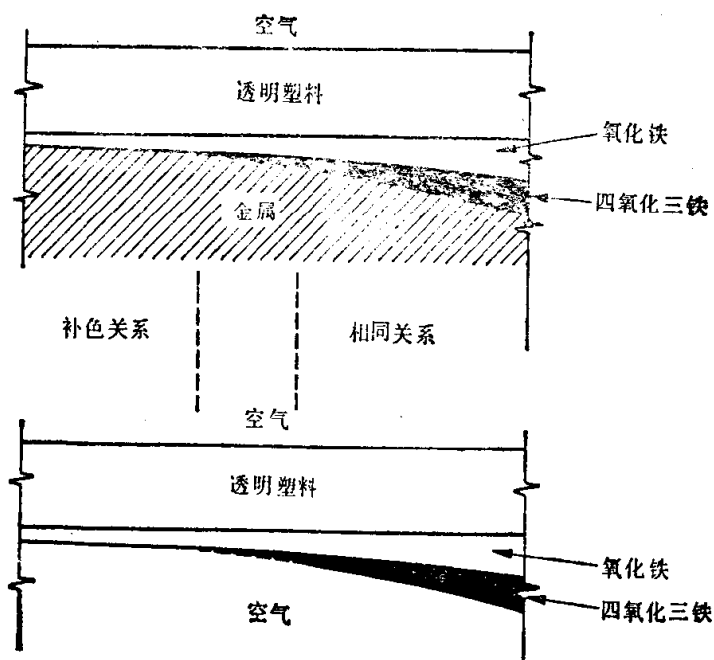


图 1.3 转移氧化膜对颜色的影响

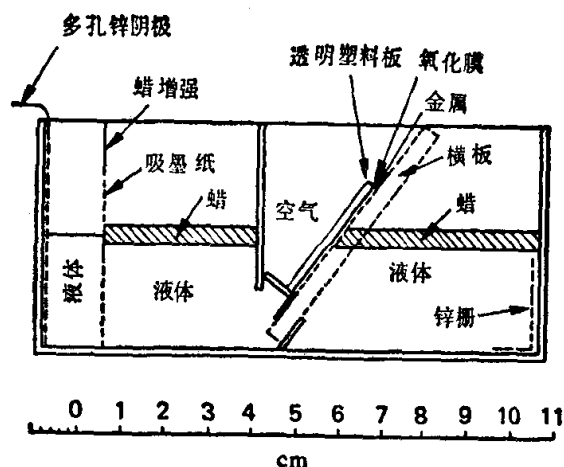
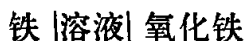


图 1.4 早期使用的用于把氧化物薄膜转移到赛璐珞上用的电解池

明塑料板粘到带有薄膜的矩形铁板或镍板上，然后固定在电解池里，并通过电阻联到电池的正极上，靠阳极腐蚀把金属溶解，从而在透明塑料板上留下金属的氧化物薄膜。金属板溶解应该从下端开始，不断向上伸展，使氧化物薄膜上不会留下未腐蚀的金属“岛”，因为剩下的金属“岛”与外电池断路，从而使揭膜工作失败。取下氧化物薄膜所使用的溶液为氯化钠和硫酸锌，加入硫酸锌的目的是为了使阴极反应变为锌的沉积而不产生碱。对于铁，必须保证氧化物、金属和溶液接触线上有足够高的阳极电流密度，以避免下面的局部电池：



此电池使氧化物薄膜产生阴极破坏（见本书第62页）。

§ 1.1.5 薄膜厚度的测量

原则上讲，求氧化物、硫化物或碘化物平均厚度的最简单方法是当金属表面在相应的化学反应之前和以后分别称量它们的重量，二者之差表示参于反应的非金属重量。如果金属表面面积为 A ，质量的增加是 m' ，则薄膜的厚度是 $m' M / (M - m) D A$ ，这里 D 是成膜物质的密度， M 是成膜物质的相对分子量， m 是分子里金属的质量。如果第一次称重之前，金属表面已经存在一层氧

化物薄膜，那末，第二次称量之后求得的二者质量之差就不能表示全部氧化物膜内的含氧量，为了避免这种测量带来的误差，Gulbransen^[6]设计了一种特殊的平衡方法，这种方法要求试样在第一次称重之前在氢气气氛下加热。Pilling、Bedworth^[7]和Vernon（见第15页）的经典工作就曾使用过称重法。测量碘化银薄膜厚度增长的Bannister曲线（图1.1）也是直接或间接依靠微观平衡称重法测得的。

Vernon、Wormwell和Nurse采用了另一种效果更好的方法，为了从铁上去除氧化膜，他们先利用无水的甲醇碘溶液溶解铁，以得到不带氧化膜的铁，于是可以求出铁和氧化膜的重量。

第三个方法是根据金属表面反射的偏振光的椭圆度变化，这种变化和金属表面氧化膜厚度有关，因此，可以求出金属表面的氧化膜厚度。欲详细了解这种奇妙的方法，请参考Tronstad^[8]和Winterbottom的有关论文^[9, 10]。这种方法甚至能求出不能产生干涉色彩的不可见膜的厚度。

Tammann^[11]在他的关于膜增长的经典著作里利用一个很简单的方法求膜的厚度。他利用通过透射光观察牛顿环产生的颜色表，发现一定厚度的空气膜产生的颜色与金属表面腐蚀产物膜颜色相对应，他把这些厚度值除以成膜物质的折射率，这样就得到了金属表面薄膜的估计值。这是一个不用直接测量就可求出膜厚的简单方法，但是，在某种程度讲它不太精确。因此，最好把测膜厚的颜色标度与用其它方法（如Bannister采用的方法）得到的颜色标度相比较，并做出校正。另一个最好的方法是利用一个分光光度计^[12]。Vernon指出，氧化膜产生的颜色并不总是单位面积吸收的氧的简单函数，把金属于低温下长期暴露在氧气下，再把同样的另一块金属放在较高温度的氧气里，但时间较短，使二者吸氧量相等，它们所产生的颜色并不相同^[13]。这并不奇怪，比如说，通过晶界向内渗入的氧产生的氧化物对于颜色毫无贡献，而高温时向内渗入的氧较多。由于这种矛盾，有时会使人们怀疑根据观测干涉色得出的结论。事实上，如果我们不是靠消耗

金属基体来形成氧化膜，而是用外加电源沉积这种氧化物，那末，就可以避免这种矛盾。

为了证实上述这个问题，在剑桥大学曾进行过研究，利用钼酸铵做阴极处理，从而在金属表面沉积一层钼的氧化物（主要是二氧化钼，但钼含量少于从分子式 MoO_2 计算出的钼含量）。然后研究这层氧化膜产生的颜色，一共可得到几个级次，发现这层氧化膜的颜色级次与银表面碘化银薄膜得到的颜色相同，见表1.1。对于这两种金属，若产生同样的色彩，单位面积所需库仑数略微不同。但给定同一种基体金属，产生同样色彩所需库仑数是完全相同的。

Bannister在剑桥大学利用Miley^[14]研究氧化膜所用装置的简化形式，用电量方法求膜厚，用于研究碘化物膜。所用电路图见图1.5。最近，研究者们利用脱气液体和闭合电池。在许多情况下使用不同的溶液。对于铁，Eurof Davies^[15]使用氯化铵（Miley曾用过的溶液），得到的结果与用其它方法得到的结果一致。Hancok和Mayne^[16]使用脱气的氯化钾溶液。其它人采用缓冲溶液，因为碱的聚集会产生络合物。Mills^[17]研究铜、Eurof Davies研究银使用磷酸盐缓冲溶液，而Cohen^[18]实验工作表明硼酸盐做缓冲液更好些。

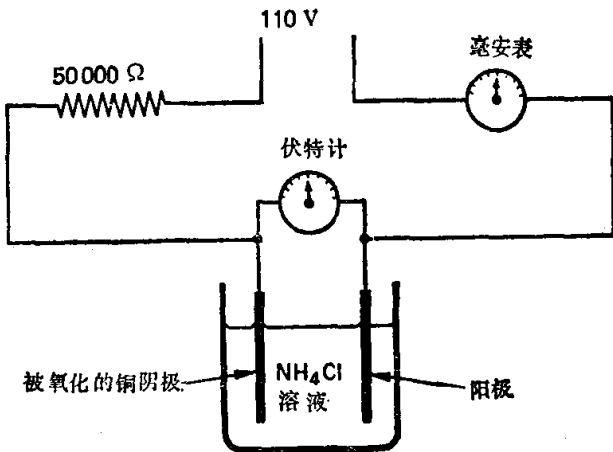


图 1.5 用电测法求氧化膜厚度的原理图