

# 金屬腐蝕理論及其研究方法

蘇聯科學院通訊院士

Г. B. 阿基莫夫著

第一篇 金屬腐蝕的理論

余 柏 年 譯

第二篇 金屬腐蝕的研究方法

華保定 曹楚南 沈行素譯

火 時 中 校訂

科 學 出 版 社

1 9 5 8

Г. В. АКИМОВ  
ТЕОРИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ  
ИЗД. АН СССР 1945

內 容 介 紹

本書理論部分主要講述電化學腐蝕的理論，在這方面簡短地敘述了在腐蝕領域內應用到的電化學定律，然後詳細地分析了微電池生成的機理，極化的原因及圖解的計算，鈍性的理論以及差異效應等。作者所首創的多電極電池的理論，在本書中也作了詳細的討論。關於腐蝕電池中的電極電勢以及影響金屬腐蝕的各種內外因素，包括阻抑劑刺激劑等，亦分列專章詳細討論。

在研究方面總結了國際間通用的腐蝕試驗方法，包括野外實地實驗，以及實驗室中的快速試驗，並列舉了晶間腐蝕、應力腐蝕以及腐蝕疲勞等特殊試驗法。書中還以主要的章節討論了應用電化學的方法來進行腐蝕研究。

金屬腐蝕理論及其研究方法

Г. В. 阿基莫夫著  
余柏年、華保定、曹楚南、沈行素譯

\*

科學出版社出版 (北京朝陽門大街 117 號)  
北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

科學出版社上海印刷廠印刷 新華書店總經售

\*

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| 1958 年 10 月 第 一 版 | 書號：1438 字數：460,000 |
| 1958 年 10 月 第一次印刷 | 開本：787×1092 1/18   |
| (滬) 0001—2,484    | 印張：18 5/9          |

定價：(10)2.90 元

# 目 錄

|         |     |
|---------|-----|
| 序言..... | (1) |
|---------|-----|

## 第 一 篇

### 金屬腐蝕的理論

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| 緒論.....                          | (3)  |
| § 1. 腐蝕的分類.....                  | (3)  |
| § 2. 金屬腐蝕方面的文獻.....              | (5)  |
| 第一章 化學腐蝕及有關保護膜的學說.....           | (8)  |
| § 1. 化學腐蝕.....                   | (8)  |
| § 2. 化學腐蝕過程的速度.....              | (10) |
| § 3. 保護膜.....                    | (17) |
| 第二章 電化學腐蝕的理論基礎.....              | (21) |
| § 1. 關於微電池的概念.....               | (21) |
| § 2. 從金屬狀態理論和電解質溶液理論得出的某些結論..... | (23) |
| § 3. 腐蝕過程圖解.....                 | (28) |
| § 4. 極化.....                     | (32) |
| § 5. 腐蝕的二次過程和腐蝕產物膜的形成.....       | (34) |
| § 6. 腐蝕電池的分類；微電池的真實性.....        | (37) |
| 第三章 電極電勢.....                    | (40) |
| § 1. 可逆和不可逆電極電勢.....             | (40) |
| § 2. 電極電勢發生的機理.....              | (41) |
| § 3. 第一類和第二類不可逆電極電勢.....         | (45) |
| § 4. 影響電極電勢的因素.....              | (48) |
| § 5. 工作着的陽極和陰極的電勢.....           | (53) |
| § 6. 工作電極間綫路中電勢的變化.....          | (59) |
| § 7. 複雜電極的電勢.....                | (63) |
| § 8. 膜-孔型複雜電極的電勢.....            | (68) |
| § 9. 固態溶液和金屬互化物的電極電勢.....        | (72) |
| 第四章 電化學腐蝕過程.....                 | (83) |
| § 1. 氫電極和氧電極的電勢.....             | (83) |
| § 2. 超電勢.....                    | (84) |
| § 3. 真實過程的伊文思曲綫圖.....            | (92) |

|                         |        |
|-------------------------|--------|
| § 4. 有氫的去極化的電池.....     | ( 95 ) |
| § 5. 有氧的去極化的電池.....     | (102)  |
| § 6. 微電池理論.....         | (107)  |
| § 7. 差異效應.....          | (113)  |
| § 8. 通氣不均的電池.....       | (114)  |
| § 9. 水膜中的腐蝕過程.....      | (116)  |
| § 10. 大氣腐蝕 .....        | (118)  |
| 第五章 腐蝕的因素.....          | (123)  |
| A. 外界因素 .....           | (123)  |
| § 1. pH 對腐蝕速度的影響.....   | (123)  |
| § 2. 溶液中阻抑劑的作用.....     | (125)  |
| § 3. 溶液中刺激劑的作用.....     | (128)  |
| § 4. 中性鹽類的濃度的影響.....    | (129)  |
| § 5. 溶液運動速度的影響.....     | (130)  |
| § 6. 溫度的影響.....         | (131)  |
| § 7. 雜散電流引起的腐蝕.....     | (133)  |
| B. 內在因素 .....           | (135)  |
| § 8. 週期表和金屬的化學穩定性.....  | (135)  |
| § 9. 內應力和變形的影響.....     | (137)  |
| § 10. 腐蝕疲勞 .....        | (139)  |
| § 11. 表面狀態的影響 .....     | (143)  |
| § 12. 金屬的組織和化學穩定性 ..... | (143)  |
| 第六章 腐蝕的速度和分佈.....       | (150)  |
| § 1. 腐蝕過程的動力學.....      | (150)  |
| § 2. 鈍性.....            | (153)  |
| § 3. 多電極系統.....         | (159)  |
| § 4. 完全極化的多電極系統.....    | (160)  |
| § 5. 不極化的多電極系統.....     | (163)  |
| § 6. 晶間腐蝕理論.....        | (172)  |
| § 7. 正的差異效應理論.....      | (175)  |

## 第 二 篇

### 金屬腐蝕的研究方法

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| 第七章 腐蝕之指標.....           | (179) |
| § 1. 試驗方法之分類.....        | (179) |
| § 2. 腐蝕的定性評定方法及表示方法..... | (187) |
| § 3. 腐蝕的定量測定方法及表示方法..... | (194) |

|                              |       |
|------------------------------|-------|
| 第八章 實驗室方法.....               | (211) |
| § 1. 樣品.....                 | (211) |
| § 2. 在開口器皿中的試驗方法及其發展.....    | (214) |
| § 3. 在液體流中的試驗方法.....         | (220) |
| § 4. 濕箱法.....                | (222) |
| § 5. 容量法.....                | (227) |
| § 6. 應力狀態下的樣品的試驗.....        | (230) |
| § 7. 某些特殊方法.....             | (233) |
| § 8. 測定氣體腐蝕的方法.....          | (241) |
| § 9. 腐蝕試驗結果的處理.....          | (248) |
| 第九章 電化學方法.....               | (257) |
| § 1. 電極電勢之測量.....            | (257) |
| § 2. 正在作用的腐蝕電池的研究.....       | (270) |
| § 3. 某些特殊方法.....             | (273) |
| 第十章 在天然條件下試驗和在自然界中試驗的方法..... | (284) |
| § 1. 在大氣中的試驗.....            | (284) |
| § 2. 在海洋中的試驗.....            | (291) |
| § 3. 在土壤中的試驗.....            | (294) |
| § 4. 在工廠器械中的試驗.....          | (300) |
| § 5. 在自然中的試驗.....            | (301) |
| 附錄.....                      | (306) |

## 序 言

據我們看來，腐蝕試驗和研究方法方面的書籍對蘇聯工業是需要的。考慮到在科學研究所、高等學校以及各種企業中有大量的腐蝕試驗室，因此將腐蝕方法方面的材料加以總結，可以認為是爲了更正確和更一致地應用這些方法，以及是爲了應用更新的和更有效的方法。

我們並不力求完整無遺，也並不企圖敘述所有已有的方法。腐蝕試驗和研究的方法是這樣的各不相同，並且應用這些方法時的方式又是這樣的多種多樣，所以要完整地敘述這些方法，即使是很簡略，顯然需要非常大的篇幅。我們認爲對於實驗室的實際需要來說，這並不是必需的。應該不要忽略最重要的基本的實際方法和那些細節，某種方法應用的成功有時是依靠了這些細節。

本書的一部分在戰前很久就寫成了。可是戰爭在腐蝕科學面前提出了新的任務，當然這些任務不可能放着不加注意。在試驗方法方面，就有製訂簡便和快速的試驗方法的任務。

許多實驗室在工作時，並不具備有那些便利的條件和豐富的設備，這些條件和設備是戰前蘇聯企業和科學研究機關實驗室的特點。曾經必須要製訂出比較簡單而不需要太多複雜儀器的試驗方法。更迫切的是關於快速試驗的問題。大部分軍用器械的檢查需要快速的腐蝕試驗，這種試驗須不阻滯生產，同時要保證材料或保護層的質量。除此以外，爲了追求這樣的目的——最大限度的節省材料和最快的爲前綫生產武器——必須學會快速地檢驗新的材料及防止金屬製品腐蝕的新的方法。儘管有很大的困難，即使在技術上是有些冒險的，我們總是企圖發現最合理的快速方法，它們的應用領域以及迅速擬訂這些方法的可能性。

在本書內幾乎沒有涉及關於清漆和顏料的腐蝕試驗問題。這一專門的領域係與清漆、顏料和油漆層的各種物理化學性質的測定有着密切的聯系，因之我們介紹讀者們去找有關這一問題的專門著作。

我們決定寫有關腐蝕理論的情況的簡短概述作爲緒論。關於化學腐蝕這一章，確是相當簡短。但是敘述電化學腐蝕的那幾章，在著作時得到了很大的擴展，所以就把理論部分變成了獨立的一篇。

雖然理論部分有很大的篇幅，但是我們儘可能地用比較通俗的方式來闡明這一部分（我們並非爲電化學專家，而是爲腐蝕實際工作者寫此書的）。因此作者寧可遭受不够嚴正性的指責，而不願使人不易明瞭。

作者認爲在一本書中把理論基礎和實驗方法統一起來是有益處的。實際上祇有很好地理解了理論以後，才能夠真正地洞察該門科學的方法系統的實質。否則，好像僅是各種方法的羅列，而很少有明顯的規律。

在理論部分和實驗方法部分中，重點都放在電化學腐蝕。這既是由於作者個人的興

趣,並且也是由於關於化學腐蝕的理論問題,已經在伊文思(Evans)的卓越的著作中詳細討論過了,不久前該書已有俄文譯本。同時比較詳盡地以現代觀點來闡明電化學腐蝕理論的書籍現在還沒有。

在本書的理論部分中,引入了下列基本概念:

1. 金屬腐蝕的問題必須從動力學的觀點來考慮。許多過程在熱力學上看來是可能的,但是進行的速度小得在實際上可以忽略不計,相反的,另外一些過程就具有很大的速度。因此主要的任務並不在於指出這一腐蝕過程在熱力學上可能或不可能,而在於確定出在該條件下腐蝕過程的真正速度如何。

2. 在電解液中的腐蝕過程,主要是電化學過程。這就是說在金屬轉變為腐蝕產物的過程中同時有離子從金屬的一個區域向另外的區域移動。從這裏,以微電池的理論為基礎,來討論在電解液中的腐蝕現象。

3. 腐蝕的速度和分佈在很大程度上常取決於膜的性質,這些膜是當空氣中的氧在金屬上作用時所形成的,也取決於腐蝕產物的性質,它們在某些條件下能形成堅固的保護膜。因此在化學腐蝕和電化學腐蝕的領域中,應該充分地注意到能引起(或不引起)產生保護膜的一次過程和二次過程,也要注意膜的結構和性質。

本書首先是供生產工作者——工廠實驗室工作者、車間中的工程人員和檢查人員的。為了能應用本書,必須具備有我國高等學校一般的教學大綱範圍內的物理化學的步知識。

我們並不打算在本書中引用詳盡的文獻材料。只有在極端必需的情況下才加以引證。在每章後面所列的文獻是最重要的著作的推薦目錄,並且對工廠工作者來說大部分是容易得到的。

書中相當大的部分是根據作者及其學生和同事們在全蘇航空材料研究所(ВИАМ)金屬物理實驗室、蘇聯科學院 КЭИН 合金腐蝕實驗室以及莫斯科有色金屬學院腐蝕實驗室中的研究工作而編纂的。Н. Д. 托馬曉夫(Томашов)、Г. Б. 克拉爾克(Кларк)、З. А. 符魯采維奇(Вруцевич)、В. П. 巴特拉科夫(Батраков)、А. А. 烏立揚諾夫(Ульянов)、А. В. 圖爾科夫斯卡婭(Турковская)、И. Л. 羅津費爾德(Розенфельд)和 А. И. 高魯別夫(Голубев)對本書的編纂曾給予了特別重大的幫助。

作者特別對 Н. Д. 托馬曉夫和 Б. Н. 卡巴諾夫(Кабанов)表示感謝,由於他們審閱了本書的許多章節並對某些問題作了有價值的討論。

作者感謝 Е. Н. 巴列奧洛格(Палеолог)在書籍準備付印時的幫助和校對工作。

莫斯科—喀桑—莫斯科

1939年11月—1943年1月

# 第一篇

## 金屬腐蝕的理論

### 緒 論

#### § 1. 腐蝕的分類

金屬受周圍介質的作用而起的破壞稱為金屬腐蝕。

腐蝕過程是在金屬與介質的交界上發生的不均相的化學作用或電化學作用。因而腐蝕是具有使金屬表面破壞的特性。

假使把從被氧化的物質上除去電子這樣一大類化學作用當作為氧化作用，則腐蝕過程可以解釋為金屬的氧化過程。

按照物理化學的性質，腐蝕過程可以分成兩大類：

1. 化學腐蝕；
2. 電化學腐蝕。

金屬和介質間直接的化學作用的過程是屬於第一類的腐蝕。高溫時鐵在空氣中的氧化(生成氧化皮)可作為這一類腐蝕的例子。

以電化學反應為基礎的腐蝕過程是屬於第二類的腐蝕。這一類腐蝕的重要特徵是在金屬腐蝕的同時有電流發生。即電子從金屬的一個區域向另一區域移動。此時完全不必要從外界電源送電流給金屬；電流可以產生，而且大部分即在腐蝕過程進行時產生。

鐵、鋁、鋅及其他金屬在水、酸、碱和鹽類溶液中的許多實際上重要的腐蝕現象以及在土壤中的腐蝕都是電化學腐蝕的例子。

一般來講，當介質為電解液時，主要是進行電化學腐蝕。金屬在潮濕空氣中的腐蝕(大氣腐蝕)也屬於電化學腐蝕，因為腐蝕過程是在金屬上從空氣中凝結出來的一層很薄的水膜(電解液)中進行的。

因此按照腐蝕過程及腐蝕介質的性質，可以將腐蝕過程分成下列基本的幾類。

| 化學腐蝕           | 電化學腐蝕           |
|----------------|-----------------|
| 氣體腐蝕           | 液體腐蝕(在電解液中)     |
| 液體腐蝕(主要在非電解液中) | 濕氣(或大氣)腐蝕(在水膜中) |
|                | 土壤腐蝕(在土壤中)      |

在表明金屬對外界介質作用的關係時，要談到金屬的耐蝕性能或化學穩定性。常須注意這一概念的相對特性。在某些條件下穩定的金屬，在另外一些條件下是不穩定的。例如鋁在潮濕空氣中是穩定的，而在  $\text{NaCl}$  液中不大穩定。不銹鋼在含有氧化劑的介質中(例如在硝酸中)不腐蝕，而在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HCl}$  溶液中化學穩定性很低。通常很不穩定的鎂在鹼中却是穩定的。甚至如鉑這樣非常穩定的金屬，在  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  混酸中及其



他一些介質中也不穩定。除此以外，金屬在同一溶液中在某種濃度、溫度和壓力的條件下可能是穩定的，而在另外的條件下就不穩定了。例如銅在稀硫酸中在室溫時腐蝕很少，但在濃硫酸中和在高溫時却很快被腐蝕。也有許多相反的例子。例如鐵在稀硝酸中不穩定，但在高濃度的硝酸中非常穩定。這時鐵轉變成所謂鈍化狀態。因之，在表明一種金屬的腐蝕行為時，常常須要考慮到腐蝕的條件，即介質的化學性質、濃度、溫度及一系列的其  
他因素。

“腐蝕”這一術語不僅關涉到金屬及腐蝕性介質間相互作用的過程本身，而且關涉到相互作用的結果，即腐蝕損壞。例如說“金屬遭受了強烈的腐蝕”，或“在製件上發現有腐蝕”，或“金屬強烈地被腐蝕掉了”。

在金屬上的腐蝕損壞，在大多數情況下是很容易被察見的。如果腐蝕產物即使是部分地留存在金屬上，那末按照它們的形狀和分佈情況就可以判別出腐蝕過程的特性和強度。例如，很容易看到鐵上的鐵銹，鋁上的白色腐蝕產物 ( $Al_2O_3$ )，銅上的褐色的或綠色的腐蝕產物等等。在從金屬上除去腐蝕產物後可以看到金屬表面具有已被腐蝕的粗糙狀態。可是也有不少這樣的情況，當腐蝕以後金屬表面仍是很平滑，例如當許多酸對鐵作用時。

實際上很重要的是不僅要定量地表明腐蝕過程的速度，而且要指出腐蝕的特徵，也是說在被腐蝕金屬表面上腐蝕的分佈情況。

腐蝕損壞的基本型式可以分成下列幾類：

全面腐蝕  
(均勻腐蝕)

局部腐蝕  
(不均勻腐蝕)

1. 斑腐蝕
2. 小孔腐蝕
3. 點腐蝕
4. 晶間腐蝕
5. 選擇性腐蝕

在圖 1 中表示出了腐蝕損壞的各種基本型式。

正如我們所看到的，前三種局部腐蝕的區別僅在於腐蝕的集中程度（不均勻程度）上的不相同。點腐蝕——也就是小孔腐蝕，但它的直徑略小——約為 0.2—1 毫米。

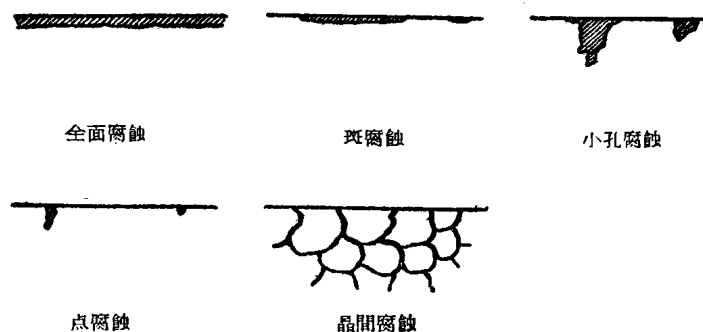


圖 1. 腐蝕損壞的基本型式——繪有斜綫部分為金屬腐蝕損壞處(阿基莫夫)

晶間腐蝕是一種特殊的腐蝕型式，此時主要是金屬晶粒（顆粒）間的邊緣遭受外界介質的作用。腐蝕沿着晶粒的邊緣推進，好像往金屬的深處進展。當然，這一類腐蝕是很危險的，因為腐蝕的結果使金屬晶間的連結和金屬的機械性質強烈降低。在圖2上表示出晶間腐蝕的情形。

選擇性腐蝕也是一種特殊的腐蝕型式。這一類的腐蝕損壞僅在材料為固態溶液時遇到。當選擇性腐蝕時，從固態溶液中僅蝕去一種合金組份。所謂黃銅的脫鋅現象可作為這一類腐蝕的例子。在腐蝕過程中，從黃銅（鋅在銅中的固態溶液）中蝕去鋅；這時金屬的機械性質強烈變壞，在製品上很易生成裂縫。

一般講來局部腐蝕遠比全面腐蝕危險，腐蝕的不均勻程度愈高，危程度就愈大。腐蝕的不均勻程度

是這樣粗略地來評定的；將未被腐蝕損壞的面積與腐蝕損壞的面積相比（例如5:1或10:1），或以腐蝕損壞的面積對製品或試樣總面積的百分數來表示。

很明顯的，當金屬由於腐蝕過程而起的損耗的總量相同時，不均勻度的指數 $n$ 愈高，則物品的強度一般的也降低得愈大。

當然，同時可以遇到兩種或更多種型式的腐蝕，例如全面腐蝕有時也會有晶間腐蝕同時發生。

在物理化學性質方面，腐蝕過程和磨蝕（即表面的機械損壞）有很大區別。摩擦時金屬的損壞及用磨料來研磨金屬，都是磨蝕作用的例子。

## § 2. 金屬腐蝕方面的文獻

金屬腐蝕方面近代的基本的參考書籍是伊文思(Evans)著的“金屬的腐蝕、鈍性及保護”(Corrosion, Passivity and Protection of Metals)，俄文本是從1937年的英文本第一版翻譯的，由冶金出版局在1941年出版。

在這書中載有金屬的化學腐蝕和電化學腐蝕理論方面的大量材料，並且對各種實際防腐問題也有很多及很好修訂過的報導。

斯彼勒(Speller)著的“鐵的腐蝕”，俄文本是從1926年美國出版的第一版翻譯過來的（由科學技術出版社在1936年出版）也是一本好的參考書，不過舊一些。在1935年美國有增訂的第二版。

拜爾(Bauer)，克雷凱(Kröhnke)及麥新(Masing)主編的德文的三巨冊參考書，書名為“金屬材料的腐蝕”(Die Korrosion metallischer Werkstoffe)。

第一冊是“鐵及其合金的腐蝕”(Die Korrosion des Eisens und seiner Legierun-

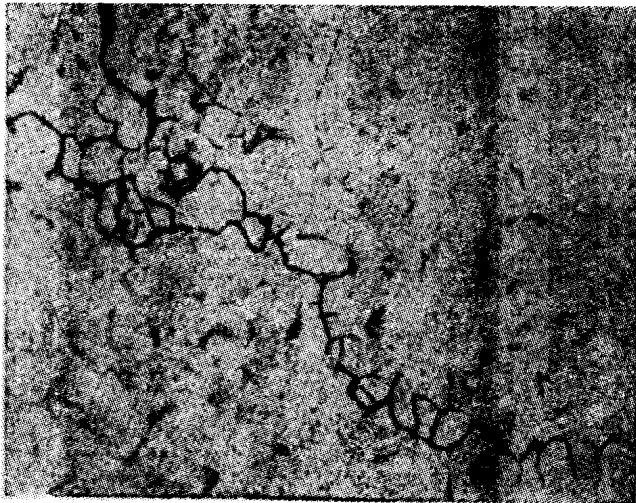


圖2. 鐵(鍋爐板)的晶間腐蝕

gen, Leipzig, 1936).

第二冊是“有色金屬及其合金的腐蝕”(Die Korrosion von Nichteisen metallen und deren Legierungen, Leipzig, 1938).

第三冊是“金屬材料的防護”(Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe, Leipzig, 1940).

這些書籍是帶有手冊的性質的。

該書的理論部分(麥新所寫的)非常薄弱,沒有多大興趣。

第一冊及第二冊包含有大量的實際材料;可是在該書的很多地方,顯然,故意過低地估計蘇聯、英國及美國作者所起的作用。

第三冊是各種防護方法的大部分是不能令人滿意的、表面性的、內容貧乏的概述的編纂。

美國作者麥克凱及沃興頓(Mckey 及 Worthington)所著的“金屬及合金的抗蝕性能”(Corrosion Resistance of Metals and Alloys 1936)在金屬材料的化學穩定性、面具有相當多的資料;但該書的理論部分很貧乏。

克林尼格(Крениг)教授所著的“金屬腐蝕”(Коррозия металлов 國家科學技術出版社出版,第二版,1938)是一本在腐蝕理論、金屬的化學穩定性及防護方法等方面的論性的著作。

由作者所主編的翻譯文集“腐蝕的電化學理論”(科學技術出版社出版1938)包括了許多作者在腐蝕理論方面的大量工作。在這文集中應該注意到斯脫拉孟尼斯(Straumann)所編的關於電化學腐蝕理論的卓越的論著。

在海奇斯(Hedges)所著“金屬上的保護膜”一書中可看到關於天然及人造保護膜的一些報導,該書俄文本是從1931年出版的英文本第一版翻譯的,由科學技術出版社於1934出版。現有1938年出版的英文修訂本第二版。

在海森勃羅赫(Hessenbruch)所著德文的“高溫用的金屬及合金”(Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen)第一冊“耐熱合金”(Zunderfeste Legierungen, Berlin, 1940)中論述了耐熱金屬材料的氣體腐蝕問題。

在下列書籍中收集了關於不銹鋼的金屬學、工藝及抗蝕性方面的許多數據。

塞姆(Thuhm)所著“不銹鋼手冊”,俄文本是從美國1935年第二版翻譯的,由冶金出版社於1940年出版。

希穆興(Химушин)所著“不銹鋼、耐酸鋼及耐熱鋼”,冶金出版社1940年出版。

蒙乃潘乃(Монупенну)所著“不銹鐵及不銹鋼”,俄文本是從英文本1926年第一版翻譯的,由科學技術出版社於1932年出版。現有1931年出版的作了很大修訂和補充的英文第二版。

美國貝恩斯(Burns)及蘇(Schuh)所著“金屬的保護鍍層”(Protective Coatings for Metals, New York, 1939)是一本關於現代防腐方法方面較好的概論性的書籍。

在一本很好的由克林尼格(Крениг)及阿姆巴楚勉(Амбарцумян)所著的“航空工業中的金屬腐蝕”(Коррозия металлов в авиации)(國防出版社1941年出版)中,論述

了航空工業中的防腐問題。

在維琴斯基 (Введенский) 所著“船舶腐蝕” (Коррозия судов) (1940 年出版) 中，敘述了某些海水腐蝕方面的資料。

關於防止腐蝕的理論及實際方面的著作，直到第二次世界大戰時主要是刊登在下列期刊中：

俄文的：

1. 物理化學雜誌 (Журнал физической химии);
2. 應用化學雜誌 (Журнал прикладной химии);
3. 腐蝕及防腐 (Коррозия и борьба с ней).

英文的：

1. 美國電化學會會誌 (Transactions of American Electrochemical Society) (美國);
2. 法拉第學會會誌 (Transactions of Faraday Society) (英國);
3. 金屬學會會誌 (Journal of Institute of Metals) (英國);
4. 鋼鐵學會會誌 (Journal of Iron and Steel Institute) (英國);
5. 金屬工業(紐約) (Metal Industry) (美國);
6. 美國材料試驗學會報告 (Proceedings of American Society for Testing Materials).

德文的：

1. 腐蝕及金屬保護 (Korrosion und Metallschutz);
2. 電化學雜誌 (Z. für Electrochemie);
3. 金屬工藝雜誌 (Z. für Metallkunde).

法文的：

1. 金屬綜論 (Revue de Metallurgie);
2. 腐蝕、金屬及合金 (Corrosion, Metaux et Alliages).

# 第一章 化學腐蝕及有關保護膜的學說

## § 1. 化學腐蝕

差不多所有工業上重要的金屬——鐵、銅、鋁、鋅等以及它們的合金，在通常的潮濕空氣中已經能腐蝕了，更不用說在腐蝕性較強的介質如鹽溶液，酸溶液及其他介質中的腐蝕了。

這也可從下面的情況看出，所有這些金屬和氧的化合反應具有正的熱效應，因此這些反應在熱力學上是可能的。同時無論在空氣中以及在大部分實際上重要的液體介質（淡水及海水、土壤、鹽溶液及酸溶液等），都有足夠數量的氧。

可是我們已經很好地知道，同一金屬在不同介質中的腐蝕速度是極不相同的。例如鋁在潮濕空氣中可以維持多年而不變化，但在 NaOH, HCl 溶液中或在海水中很快被破壞了。

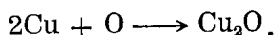
在一定條件下許多金屬的腐蝕雖然在原則上是可能的，但是真正的腐蝕速度却可以是完全不同的；例如鉛在硫酸中幾乎不損壞，而鋅或鐵在其中損壞就極快。除此以外，同一種金屬在相同的條件下由於純度的不同，可以顯出完全不同的化學穩定性。衆所周知的，在酸溶液中含有雜質的鋅其腐蝕速度比純鋅快幾百倍至幾千倍。

因而在金屬腐蝕的領域內，對我們來說，確定這種或那種腐蝕過程在原則上（在熱力學上）能否進行並不如腐蝕過程的真正速度怎麼樣以及這些速度由哪些物理化學因素來決定來得重要。

研究關於金屬表面上腐蝕損壞分佈的問題，實際上也很重要。

首先我們來看看比較簡單的化學腐蝕情況，並且儘可能確立那些決定腐蝕速度的定律。我們現在來研究當溫度為 500—800° 時銅在空氣中的氧化情況。假定在試驗以前，銅樣品的表面是很仔細地被磨光，並且清除了任何雜質的。

銅被空氣中的氧所氧化的作用可寫成下列方程式：



在氧體和金屬相互作用的初期，氧分子被吸附在金屬表面上同時分解成單個的原子。接着發生氧原子和銅原子的化合作用，並在金屬表面上生成第一層單分子的氧化亞銅。假如這一單分子層對氧分子和銅原子來說是不能滲透的，則作用將全部停止，因為此時銅及空氣被氧化亞銅的單分子膜所隔絕。實驗指出，不僅單分子膜，而且即使是很厚的氧化亞銅膜也很少能阻止原子的通過，銅的氧化作用仍能繼續進行。於是就產生了這樣的問題：當金屬表面上有氧化亞銅膜時，銅和氧相互作用的機理是怎樣的。

首先可以這樣想像，氧分子被吸附在外表面上，並分解成原子，進入氧化物晶格間，並形成了氧在  $\text{Cu}_2\text{O}$  中的固態溶液。氧原子逐漸向氧化物的晶格深處移動，最後，遇到了銅原子並將其氧化。就以這種方式，氧原子在氧化物的晶格中從膜的外面邊緣（ $\text{Cu}_2\text{O}$ /空氣）

擴散到膜的內部邊緣 ( $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ )。

也可以提出另外的假設，認為銅原子溶於氧化亞銅並生成固態溶液，然後從膜的內表面面向外擴散。在膜的外表面處銅原子被氧原子氧化而生成  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

最後，氧向金屬的移動還可能有另外一條途徑。大家所熟知的，真正的金屬並不具有理想的晶格，因此完全有根據來假設氧化膜也將反映出金屬的此種不完整性。假如在銅上所生成的氧化膜並不是理想的，而是被孔隙、裂縫、及夾雜物的網所貫穿，則氧原子可以沿膜的這些缺陷處移動而最後到達金屬表面。因此氧的擴散通過膜的孔隙和裂縫也是可能的。

這樣我們就得出關於兩個方向擴散的可能性的概念：氧原子或者擴散通過氧化物晶格，或者通過膜的缺陷處而外面介質經氧化物膜向膜的內表面移動；金屬原子自金屬經膜的晶格而向外表面移動。如果這二個過程都發生，那麼氧原子和金屬原子相遇在膜的內部的某一處（圖3及4）。如果僅僅是氧原子在移動，則膜往深處——在  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  交界處生長，如果僅僅是金屬原子移動，則膜向外面生長，亦即在外表面的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{空氣}$  交界處生長（圖4）。

在某些情況下，用實驗來證明有兩個方向的擴散已經獲得成功。例如，合金鋼在空氣中於高溫下氧化時，氧化皮的內層充滿了某些合金成分，如鉻、硅。這只有在下列情況下才是可能的，即如果和氧原子通過氧化物膜向內移動一樣，金屬原子也穿過了膜朝相反方向，即向外移動。如果鉻原子及其他合金元素穿過膜的擴散比鐵原子慢，則在氧化物的內層就有多量的合金元素\*。對兩個方向的擴散的存在尚有其他一系列的證明。

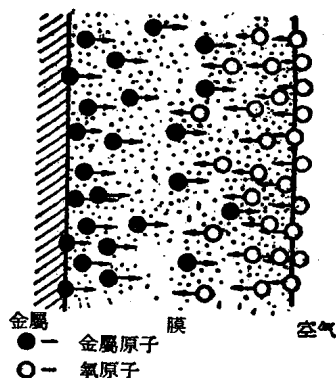


圖3. 通過膜的兩個方向的擴散圖  
箭頭表示原子移動的方向(阿基莫夫)

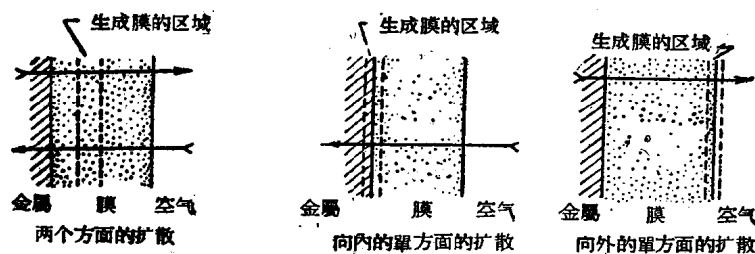


圖4. 膜生成的位置與擴散方向的關係(阿基莫夫)

我們已經指出過在銅上由數量不多的氧化物分子層所組成的極薄的膜，對於氧及金屬原子的擴散通過阻力還不大。

可是隨着膜的繼續增厚，原子通過膜的途徑就變得愈困難；開始顯出了膜的保護性能。顯然，膜的保護性能愈大，也就是說愈能阻止擴散作用，那麼金屬轉變成膜的過程就愈慢。應該對化學腐蝕過程的這種特徵予以特別注意。

金屬和外界介質相互作用後的產物以保護膜的形式存留在金屬上。腐蝕過程進行得愈久，則腐蝕產物生成得愈多，由該產物所組成的保護膜也愈厚，腐蝕作用阻止的程度就

\* 此處疑有誤，請參看 H. П. 托馬曉夫：“金屬腐蝕理論”中譯本 62—67 頁(科學出版社)——譯者註。

愈大。因此，如果腐蝕產物是以膜的形式留存在金屬上，又如果膜具有某些保護性能，就是說能阻止擴散，則腐蝕過程將自動阻止。腐蝕過程本身創造了自己阻抑的原因——保護膜。

## § 2. 化學腐蝕過程的速度

總之，化學腐蝕過程的速度是與作用着的外界介質的原子和金屬原子穿過保護膜的擴散有着緊密的聯系。穿過膜的擴散過程的速度可用下式表示：

$$\frac{ds}{dt} = -D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot e^{-\frac{b}{T}} \quad (1)$$

式中  $ds$ ——1 厘米<sup>2</sup> 膜上擴散穿過的物質的單位數量， $dt$ ——單位時間， $D$ ——常數，在該種情況下可以稱為該物質穿過膜的擴散係數或簡稱為膜的擴散係數， $x$ ——膜的厚度， $\frac{dc}{dx}$ ——擴散物質的濃度梯度即單位膜厚度的濃度變化， $e$ ——自然對數的底， $b$ ——常數， $T$ ——絕對溫度。

由此式可見，擴散係數  $D$  愈大，濃度梯度  $\frac{dc}{dx}$  愈大及溫度  $T$  愈高，則擴散速度愈大，並且因此化學腐蝕過程進行得也愈快。膜的厚度  $x$  愈大，擴散速度就愈小，腐蝕過程的速度也相應的減小。

如果用  $K_{化學}$  來表示化學腐蝕的速度，則

$$K_{化學} = U \frac{ds}{dt},$$

式中  $U$  是比例係數。

穿過膜的擴散係數  $D$  的量對我們是非常重要的，它取決於許多因素，首先取決於膜的完整性。如果生成的膜並不完整，而僅僅生在金屬上個別區域，或者膜被大的裂縫及孔隙網所穿通，那麼當然這樣的膜將具有很弱的保護性能，而擴散係數就很大。

在有些金屬上根本不能生成完整的保護膜<sup>[2]</sup>。當膜（例如氧化物）的分子體積小於在上面生成膜的金屬的原子體積時，就有這樣的情況。

用  $V_{M膜}$  表示膜的分子體積， $V_{A金}$  表示金屬原子的體積， $M_{膜}$  表示膜的分子量， $A_{金}$  表示金屬的原子量， $\gamma_{膜}$  表示膜的密度， $\gamma_{金}$  表示金屬的密度。

於是

$$V_{M膜} = \frac{M_{膜}}{\gamma_{膜}} \quad \text{及} \quad V_{A金} = \frac{A_{金}}{\gamma_{金}};$$

$$V_{M膜} : V_{A金} = \frac{M_{膜} \gamma_{金}}{\gamma_{膜} A_{金}}. \quad (2)$$

如果(2)式的比數小於1，那麼在金屬上就根本不能生成完整的膜。若(2)式的比數大於1，那麼在金屬上生成完整的膜是可能的。這一條件以皮林及別特伏爾斯 (Pilling and Badworth) 對比著稱，它是近似性的，而且僅僅是原則性的。如果即使符合於皮林

\* 原書誤為  $\frac{ds}{dt} = -D \frac{1}{x} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot e^{-\frac{b}{T}}$  ——譯者註。】

及別特伏爾斯的條件，即  $V_{M膜}/V_{A金}$  大於1，那麼膜可能是完整性的，但這並不等於說在實際情況下膜必定是完整的，因為還有破壞膜完整性的其他因素能起作用。

在表1中列出金屬氧化物的  $V_{M膜}/V_{A金}$  的比值，即在氧中或空氣中氣體腐蝕情況下的  $V_{M膜}/V_{A金}$  的比值。從這些數據中可看出鹼金屬及鹼土金屬當在氧氣氛中氧化時，即

表1. 皮林及別特伏爾斯的金屬氧化物的比值

| 金 屬             | 氧 化 物                          | $\frac{V_{M膜}}{V_{A金}}$ |
|-----------------|--------------------------------|-------------------------|
| 不可能生成完整的氧化物膜的金屬 |                                |                         |
| 鉀               | K <sub>2</sub> O               | 0.41                    |
| 鈉               | Na <sub>2</sub> O              | 0.57                    |
| 鈣               | CaO                            | 0.64                    |
| 鋇               | BaO                            | 0.74                    |
| 鎂               | MgO                            | 0.79                    |
| 能够生成完整的氧化物膜的金屬  |                                |                         |
| 鎘               | CdO                            | 1.21                    |
| 鋁               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.24                    |
| 鉛               | PbO                            | 1.29                    |
| 錫               | SnO <sub>2</sub>               | 1.34                    |
| 鋅               | ZnO                            | 1.57                    |
| 鎳               | NiO                            | 1.60                    |
| 銅               | Cu <sub>2</sub> O              | 1.71                    |
| 鉻               | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.03                    |
| 鐵               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.16                    |
| 鎢               | WO <sub>3</sub>                | 3.59                    |

當保護膜為氧化物時，不可能生成完整的膜。

必須注意， $V_{M膜}/V_{A金}$  比值本身無論如何還不能表明實際上生成的氧化物的保護性能及它的擴散阻力；重要的僅是此值大於或小於1。

現在我們來討論擴散速度的變化，因而同時討論化學腐蝕與膜的隨腐蝕過程時間而增厚的關係<sup>[1,2,4]</sup>。我們所持的出發點是，膜本身物質的物理化學性質在所研究的整個時間內是不變的。由(1)式可見，在每一瞬間的擴散速度係與保護膜的厚度成反比。此時我們可以寫成

$$\frac{ds}{dt} = K \cdot \frac{1}{x}, \quad (3)$$

式中  $K$  是常數。

但是已擴散通過膜的原子的數量係與膜的厚度成正比，因為這些原子是用來構

成膜的。此時我們可用下式代替(3)式：

$$\frac{dx}{dt} = K' \cdot \frac{1}{x}. \quad (4)$$

將此式積分，就得拋物綫方程式

$$x^2 = K''t + A. \quad (5)$$

在(4)及(5)式中， $K'$ 、 $K''$  及  $A$  都是常數。

可是所得到的方程式有重要的缺點。假設膜很薄時，即  $x \rightarrow 0$ ，那麼  $\frac{dx}{dt} \rightarrow \infty$ 。這一結論和化學動力學的規律相抵觸。即使沒有膜存在時，腐蝕作用的速度也不可能無限的大。看來，式(5)僅適用於厚度不太小的膜。可以導出一個沒有上述缺點的方程式<sup>[1]</sup>。假定腐蝕過程的速度在膜的厚度很小時決定於化學動力學規律，當膜較厚時決定於擴散規律。

為了方程式的推導簡便起見，我們來討論單方面的擴散的情況：例如，我們認為氧是通過膜向金屬表面擴散，並使金屬氧化，所產生的氧化物組成保護膜。設氧在膜外表面的濃度為  $C_0$ ，在膜內表面的濃度為  $C_1$ 。氧和金屬間化學反應的速度常數為  $K_c$ ，而擴散係數為  $D$ 。那麼化學反應的速度為



$$\frac{dx}{dt} = K_c C_1, \quad (6)$$

而擴散速度為

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D(C_0 - C_1)}{x}. \quad (7)$$

當過程穩定時，所有擴散過膜的氧原子都要和金屬起反應，生成氧化物。此時我們可以這樣寫出：

$$\frac{dx}{dt} = K_c C_1 = \frac{D(C_0 - C_1)}{x}; \quad \frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot K_c}{D + K_c x} \cdot C_0. \quad (8)$$

將此式積分，即得

$$\frac{x^2}{D} + \frac{2x}{K_c} = 2C_0 t + A', \quad (9)$$

式中  $A'$ ——積分常數。

如果膜的厚度很小，則

$$\frac{x^2}{D} \ll \frac{2x}{K_c},$$

$\frac{x^2}{D}$  一項就可以忽略不計。

此時方程式(9)就具有下列形式

$$x = K_c C_0 t + A', \quad (10)$$

即此式是綫性方程式。

腐蝕速度與時間成正比，並決定於作用物在膜外表面上的濃度及化學反應的常數。

當膜有顯著厚度時

$$\frac{x^2}{D} \gg \frac{2x}{K_c},$$

因此可以略去  $\frac{2x}{K_c}$  這一項；那麼式(9)具有下列形式

$$x^2 = 2DC_0 t + A' \quad (11)$$

這是拋物綫方程式，此式表示膜的厚度與時間的平方根成比例，並決定於作用物在膜外表面上的濃度及膜物質的擴散係數。

在圖5中圖解示出了化學腐蝕的曲綫，它是由直綫及拋物綫部分組成的，而在圖6中示出實驗測定的銅在氧氣中氧化的曲綫，此曲綫符合於拋物綫方程式。

還必須討論  $C_0$  的大小，它是作用物在膜外表面上的濃度。如果認為在膜的內表面，即在金屬與膜之間作用物的濃度一般很小並且是恆定時 ( $C_1 = \text{常數}$ )，那麼  $C_0$  的大小將決定基本的擴散方程式(1)中的濃度梯度  $\frac{dC}{dx}$ 。 $C_0$  愈高，則梯度愈大，擴散進行得也愈快，因之化學腐蝕亦愈快。

可是必須考慮到在外界介質中的作用物的濃度可能不等於該作用物在保護膜外層的濃度。因而必須將  $C_0^{\text{膜}}$  及  $C_0^{\text{介質}}$  區別開來。在到達某一極限濃度前，可以認為  $C_0^{\text{膜}}$  和