

金屬的腐蝕和保护

Г.Т.巴赫华洛夫 著
А.В.圖尔科夫斯卡雅
陈克鏘 譯 朱永昌 校

本書敘述金屬在各種介質中的主要腐蝕過程，為防止金屬腐蝕所採取的各種鍍金屬層和鍍非金屬層的方式和方法，以及有關電鍍車間主要設備的各項資料。

本書可供高等工業學校學生學習用，也可以作為工程技術人員解決防止金屬腐蝕問題的指南。

Г.Т.БАХВАЛОВ И А.В.ТУРКОВСКАЯ
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ (Москва—1947)

金屬的腐蝕和保護

陳克鏞 譯 朱永昌 校

編輯：馬鴻鈞 設計：趙香苓、周廣珍 責任校對：楊維琴

1957年10月第一版 1957年10月北京第一次印刷 1,500冊

850×1168 • $\frac{1}{32}$ • 300,000字 • 印張11 $\frac{28}{32}$ • 定價(10) 2.00元

冶金工業出版社印刷廠印 新華書店發行 書號 0700

冶金工業出版社出版(地址：北京市灯市口甲45號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

序 言

在頗为丰富的專門討論金屬腐蝕或金屬防蝕法 方面的文献中，还没有适当的著作能够直接用作高等工業学校学生學習“金屬的腐蝕和保护”这門基础課程的教科書。

研究本書必須具备物理化学的知識，特別是“电化学”部分的知識，以及高等工業学校課程范 圍中的普通金屬学 方面的知識。

在編著本書时，著者採用了在莫斯科加里宁有色金屬及黃金学院講授的教材。

在編著本書过程中，承腐蝕和电化学教研室主任：博士 П. С. 季托夫教授和技术科学碩士 И. Л. 罗津費勒德兩位，給予帮助和提出了宝贵的意見，並承工程师 В. С. 科米薩罗夫帮助整理底稿付印，著者深表谢意。

本書第一編系 А. В. 圖尔科夫斯卡雅所著。

第二編系 Г. Т. 巴赫华洛夫所著。

目 录

序言	5
----------	---

第一編 金屬的腐蝕

第一章 緒論	6
第二章 金屬上的保護膜	11
第三章 氣體腐蝕	20
第四章 在非電解質液體中的腐蝕	31
第五章 在電解液中的腐蝕	32
第六章 內外因素對腐蝕速度的影響	51
第七章 幾種腐蝕形式	60
第八章 金屬的抗蝕性	65
第九章 腐蝕試驗	106
第十章 金屬的防蝕	115

第二編 金屬的保護層

第十一章 保護層的特性和功用	118
第十二章 金屬表面處理的方法和效用	121
第十三章 金屬表面的機械處理	123
第十四章 金屬表面的化學處理和電化處理	136
第十五章 鍍金屬保護層的方法	160
第十六章 沾鍍法	162
第十七章 滲鍍法	174
第十八章 噴鍍法（敷金法）	191
第十九章 包鍍法	198
第二十章 電鍍法	200
第二十一章 電鍍鋅和電鍍鎳	218
第二十二章 電鍍錫和電鍍鉛	239
第二十三章 電鍍銅、電鍍鎳和電鍍鉻	249
第二十四章 貴金屬電鍍	273

1467073

第二十五章	接触电鍍法	278
第二十六章	鍍合金層	280
第二十七章	鍍層品質的車間檢查	285
第二十八章	电鍍車間的主要設備和器械	293
第二十九章	金屬的氧化处理、磷酸鹽处理及电化染色	312
第三十章	搪瑛瑯	329
第三十一章	用有机材料作金屬的复盖層	337
第三十二章	金屬制件在保管和运输时的保护	369
参考文献		375

金屬的腐蝕和保护

Г.Т.巴赫华洛夫 著
А.В.圖尔科夫斯卡雅
陈克鏘 譯 朱永昌 校

本書敘述金屬在各種介質中的主要腐蝕過程，為防止金屬腐蝕所採取的各種鍍金屬層和鍍非金屬層的方式和方法，以及有關電鍍車間主要設備的各項資料。

本書可供高等工業學校學生學習用，也可以作為工程技術人員解決防止金屬腐蝕問題的指南。

Г.Т.БАХВАЛОВ И А.В.ТУРКОВСКАЯ
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ
МЕТАЛЛУРГИЗДАТ (Москва—1947)

金屬的腐蝕和保護

陳克鏞 譯 朱永昌 校

編輯：馬鴻鈞 設計：趙香苓、周廣珍 責任校對：楊維琴

1957年10月第一版 1957年10月北京第一次印刷 1,500冊

850×1168 • $\frac{1}{32}$ • 300,000字 • 印張11 $\frac{28}{32}$ • 定價(10) 2.00元

冶金工業出版社印刷廠印 新華書店發行 書號 0700

冶金工業出版社出版(地址：北京市燈市口甲45號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

目 录

序言	5
----------	---

第一編 金屬的腐蝕

第一章 緒論	6
第二章 金屬上的保護膜	11
第三章 氣體腐蝕	20
第四章 在非電解質液體中的腐蝕	31
第五章 在電解液中的腐蝕	32
第六章 內外因素對腐蝕速度的影響	51
第七章 幾種腐蝕形式	60
第八章 金屬的抗蝕性	65
第九章 腐蝕試驗	106
第十章 金屬的防蝕	115

第二編 金屬的保護層

第十一章 保護層的特性和功用	118
第十二章 金屬表面處理的方法和效用	121
第十三章 金屬表面的機械處理	123
第十四章 金屬表面的化學處理和電化處理	136
第十五章 鍍金屬保護層的方法	160
第十六章 沾鍍法	162
第十七章 滲鍍法	174
第十八章 噴鍍法（敷金法）	191
第十九章 包鍍法	198
第二十章 電鍍法	200
第二十一章 電鍍鋅和電鍍鎳	218
第二十二章 電鍍錫和電鍍鉛	239
第二十三章 電鍍銅、電鍍鎳和電鍍鉻	249
第二十四章 貴金屬電鍍	273

1467073

第二十五章	接触电鍍法	278
第二十六章	鍍合金層	280
第二十七章	鍍層品質的車間檢查	285
第二十八章	电鍍車間的主要設備和器械	293
第二十九章	金屬的氧化处理、磷酸鹽处理及电化染色	312
第三十章	搪瑛瑯	329
第三十一章	用有机材料作金屬的复盖層	337
第三十二章	金屬制件在保管和运输时的保护	369
参考文献		375

序 言

在頗为丰富的專門討論金屬腐蝕或金屬防蝕法 方面的文獻中，還沒有适当的著作能够直接用作高等工業学校学生學習“金屬的腐蝕和保护”這門基礎課程的教科書。

研究本書必須具备物理化学的知識，特別是“电化学”部分的知識，以及高等工業学校課程範圍中的普通金屬学 方面的知識。

在編著本書时，著者採用了在莫斯科加里宁有色金屬及黃金学院講授的教材。

在編著本書过程中，承腐蝕和电化学教研室主任：博士 П. С. 季托夫教授和技术科学碩士 И. Л. 罗津費勒德兩位，給予帮助和提出了寶貴的意見，並承工程师 В. С. 科米薩罗夫帮助整理底稿付印，著者深表谢意。

本書第一編系 A. B. 圖尔科夫斯卡雅所著。

第二編系 Г. Т. 巴赫华洛夫所著。

第一編 金屬的腐蝕

第一章 緒 論

§ 1. 基本概念和一般分類

金屬表面受外圍介質的化學（或電化學）作用所引起的損壞，叫做**金屬的腐蝕**。

金屬受機械作用（例如受摩擦作用）所引起的損壞，叫做**侵蝕**。

金屬的腐蝕過程是非常普遍的而且是多種多樣的。

金屬制件不管怎樣使用或保管，總要發生或快或慢的腐蝕，並且在某些情形下這種腐蝕速度非常大。圖 1 和圖 2 中示出了經過數星期的相當大的腐蝕作用後的鋼墊圈和鼓風機轉子。

當主要使用那些易於從礦石中還原出來、而且化學穩定性較高的金屬（金、銀、銅、錫）時，金屬的腐蝕問題就沒有什麼實際意義。

隨着技術的發展，金屬總的需用量日益增長，因而難於還原而易於腐蝕的金屬（尤其是鐵）的重要性也就日益提高。例如，在十九世紀，錫制件和鍍錫的銅制件已成為日常用品，而有些房屋已採用鉛皮蓋的屋頂。現在為了同樣的目的，採用鐵和鋁來代替錫、銅和鉛。近年來，除了鐵的需用量不斷地增長着以外，抗蝕性比鐵更低的鋁和鎂都已得到廣泛的應用。

與此同時，金屬的“生存條件”也隨着發生改變。城市的空氣為工廠排出來的氣體所沾污，而河水也為污水所沾污，於是空氣和河水的腐蝕性就增加。工業的發展，特別是化學工業的發

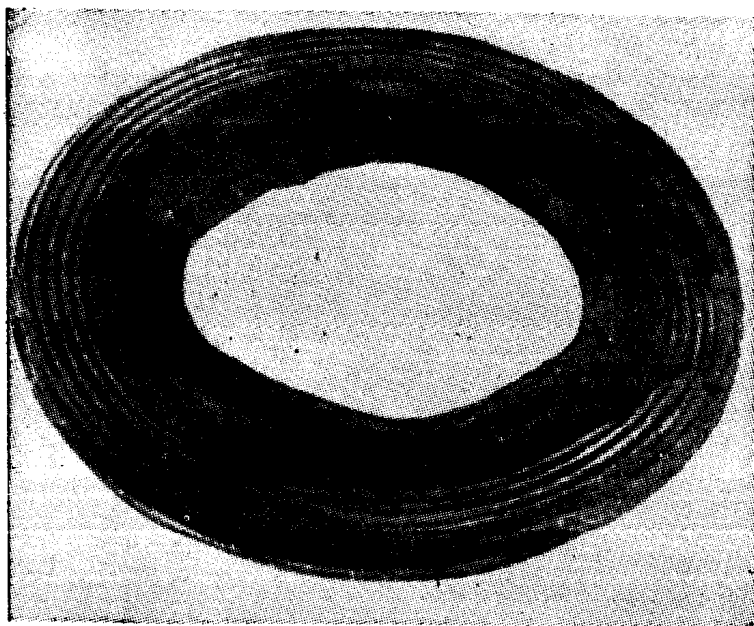


圖 1 管道連接處鋼墊圈的損壞

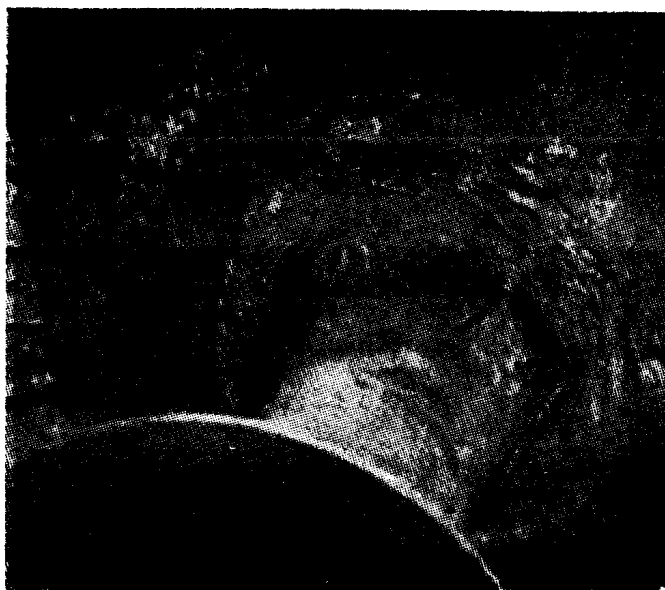


圖 2 鼓風機軸頸的損壞

展，對於金屬抗蝕性提出了新的更高的要求。例如，在軍事化學中有巨大應用的硝酸的生產（用哈柏法），只有在不銹鋼製備以後才有可能，不銹鋼具有足夠高的機械強度和抗蝕性，這些性質正是上述生產過程中所需要的。在飛機製造業中，只有在具備了防止鋁合金不受腐蝕的足夠有效的方法後，才有可能應用鋁合金。

根據以上所述可見，在現時的條件下研究金屬的腐蝕和保護問題已成為一項非常迫切的任務了。

在十九世紀初就已出現討論金屬在酸中溶解問題的個別著作，這些著作中值得注意的是瑞士學者奧古斯德·傑·略·里夫的研究，他的研究奠定了關於金屬在電解液中腐蝕的現代學說的基礎。

在十九世紀下半葉，對於這問題的興趣不斷高漲，這方面的著作也日益增多，到十九世紀末，當時所累積的觀察記錄已足以整理成腐蝕過程的理論，雖然這些理論在以後作了相當的修正。

隨著這些問題的進一步研究，特別是在二十世紀初，由於累積了更多的觀察記錄，以及由於物理化學、電化學和金屬學的發展，使得金屬的腐蝕和保護法的學說更加深入和豐富了。

目前在金屬工藝方面關於金屬的抗蝕性及其保護法的問題有着頭等重要的意義。

依照發生腐蝕時的條件，可把腐蝕分為以下幾類。

I. 在非電解質中的腐蝕：

- (1) 氣體腐蝕 —— 在高溫的氣體和蒸氣中所發生的腐蝕；
- (2) 在非電解質液體中的腐蝕 —— 在各種有機液體中，如在酒精、汽油等等液體中所發生的腐蝕；

II. 在電解質中的腐蝕：

- (1) 大氣腐蝕 —— 在水呈液體狀態的溫度下，氣體和蒸氣中所發生的腐蝕；
- (2) 在電解液中的腐蝕 —— 在各種鹽類、酸類、鹼類的水溶液內，以及在濕的土壤等等內所發生的腐蝕。

雖然在各種條件下腐蝕過程的歷程極不相同，但無論如何，

总是可以根据**腐蝕在金屬表面的分佈特征和腐蝕强度（速度）**来分类的。

腐蝕是在金屬表面进行的，而且大部份分佈得不均匀。在金屬表面上往往同时存在着损坏得非常厉害的部份和几乎没有什么改变的部份。

均匀分佈於金屬表面上的腐蝕，叫做**均匀腐蝕**或**普遍腐蝕**（圖3, a）。

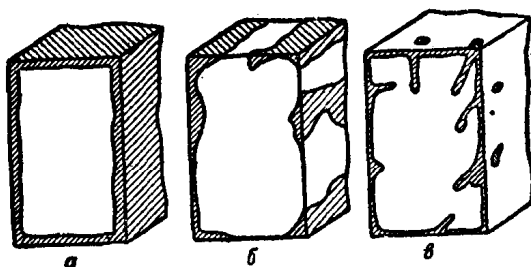


圖 3 在試樣表面上腐蝕分佈的典型情况

a—均匀腐蝕； b—局部腐蝕； c—点腐蝕

集中於金屬表面个别区域的腐蝕，叫做**局部腐蝕**（圖3, b和c）。

集中於很小表面的腐蝕，叫做**点腐蝕（斑蝕）**（圖3, c）。

最后，往往有沿晶体界面的损坏，以致破坏了晶体彼此間的結合；这种腐蝕叫做**晶間腐蝕**（圖4）。

当然，往往在同一試樣上會出現不同特征的各种损坏情形。

圖4是受晶間腐蝕后但未經酸洗的硬鋁磨片的照相圖。在磨片上清楚地看出晶粒間的向着試樣表面扩展的界面。

金屬制件由於腐蝕作用而损坏了外貌，並且由於和外圍介質發生化学反应而生成的各种不同的化合物——**腐蝕产物**——复盖於金屬表面，因而改变了金屬的色澤。有时，腐蝕能使得制件的机械强度显著降低。

正如圖3所示，机械性能的降低是由於制件的橫断面的减小，以及“凹口”的影响，也就是由於金屬表面的平整性遭破坏的結果。在晶間腐蝕时机械性能的降低特別显著，因为晶体間所

形成的極少量金屬氧化物大大降低了这些晶体的結合力。

腐蝕强度常常用單位時間內單位面积上試样損失的重量来表示，例如每小时每平方米/克。为了求定这一个值，应当將試样表面的腐蝕产物完全除去。

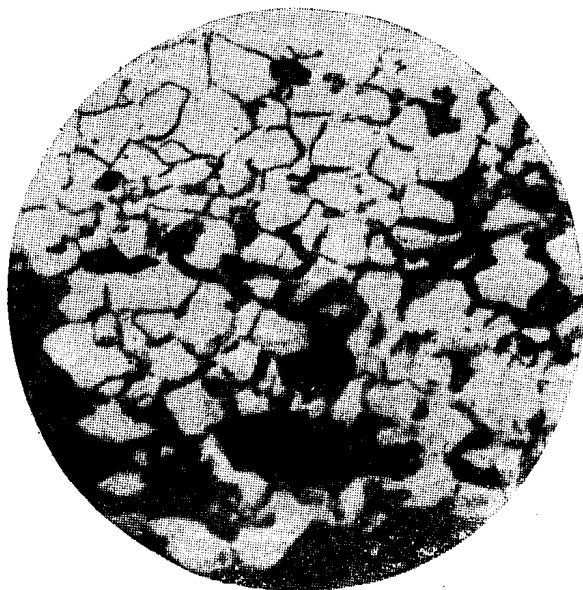


圖 4 硬鋁的晶間腐蝕

在某些情形下，按單位時間內單位面积上試样重量的增加来表示腐蝕强度要方便些。

晶間腐蝕强度則根据試样机械性能的变化（大部分按極限强度和相对伸長）来确定。

關於腐蝕强度的表示方法以及抗蝕性的試驗法，將在后面較詳細地叙述。

第二章 金屬上的保护膜

§ 1. 膜对金屬性質的影响

金屬和某些試剂之間的化学反应的进行速度取決於該金屬的表面狀況。例如，將硝酸銅溶液滴在用砂布擦光的鉄表面上，立刻就会現出紅色的斑点，即析出金屬銅。如果將鉄的表面擦光以后，在室溫下，在空气中放很長一段時間，或者經過加热，然后再將硝酸銅溶液滴在鉄表面上。則此时要經過一些時間才能出現紅色斑点。鉄的表面狀況對於鉄和硝酸銅的反应速度的影响，可以在下述試驗中很清楚地看出来。

取長約 15—20 厘米的小鉄条，用砂布把它的表面擦光，然后把它的一端加热至紅，此时，鉄条的另一端也稍微被加热，在試样加热到較高溫度的一段，鉄的氧化就要比加热得較差的一段来得迅速，因而金屬表面的氧化物膜也要厚一些（圖 5）。待鉄条冷却后，再沿鉄条滴上一排硝酸銅溶液的液滴，測定各液滴处出現紅色斑点（即析出的金屬銅）所需的時間。这时發現这一時間很不一致，且与各液滴到加热端的距离有关，即与該鉄条段加热所达到的溫度有关，因而也就与氧化物膜的厚度有关。如本實驗所証明的：在由中等厚度氧化物層所保护的表面的一段上鉄和銅之間的互相作用最緩慢。

實驗証明：金屬与空气中的氧或其他氧化剂長期接触，就会降低金屬的化学活潑性，如用机械方法淨化金屬表面，和使金屬表面与还原剂接触，会提高金屬的化学活潑性。这些實驗使得法拉第早在十九世紀上半叶就能作出下列結論。

与氧化剂接触的金屬会被一層組成不明的氧化物膜（氧化物）所复蓋，此氧化物膜能阻止金屬和周圍介質的相互作用。这种膜就是减弱金屬化学活潑性的原因——在这种情况下金屬处于鈍态。除去这層保护膜（氧化物），就能使金屬恢复成活性状态。

这种钝态理论可用来说明当金属受外圍介質的作用时所观察到的种种现象。

例如，大家知道，通常的铁和钢在稀硝酸中会很快地溶解，而在比重为 1.4 或 1.4 以上的浓硝酸中却很稳定。金属所以会有这种性质，是因为浓硝酸具有能使铁钝化的氧化性。在铁上形成的氧化物薄膜能保护它不受酸的作用。稀硝酸的氧化性不足以在铁的表面上形成保护膜，但是如果在铁的表面上已有保护膜存在，那末即使在稀硝酸中是稳定的。

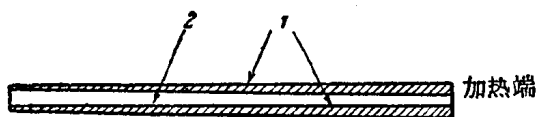


圖 5 將鐵試樣一端加熱時生成的不同厚度的氧化物層
1—氧化物； 2—鐵

用下述試可更易於証明上述的理論。

將濃硝酸注入一个不大的(約 100 厘米³)干玻璃杯中，再投入一片表面已擦光的干的鐵試樣，可以看到，鉄在这种条件下是具有抗蝕性的。如此放置几分鐘以后，再在杯中加入一些水，同样仍可看到此时的鉄还是稳定的。如果用玻璃棒的尖銳的邊緣把試件括伤之后，不把鉄片从溶液中取出时，那末就可以看到：在濃酸中的鉄，它的保护膜虽然受到了破坏，但由於又重新形成了保护膜，所以依旧不会溶解；反之在稀酸中，鉄就会因保护膜的破坏而开始剧烈地溶解，正如把未經鈍化的鉄投入稀硝酸中而剧烈地溶解的情形一样。

这个实验証明：在濃硝酸中鉄上所产生的薄膜能保护鉄不受这样濃度的酸起作用，这样濃度的酸並不能与鉄生成保护膜，且在这样濃度的酸中未經鈍化的鉄会很快地溶解。

因此，应当認為：金屬与空气中的氧或其他氧化剂接触时，由於它們之間的相互作用而在表面上形成的一層薄膜，往往具有防蝕特性。

金屬表面上这种薄膜的存在，同样也会影响到金屬的其他某