

金属腐蚀及其保护的理論

〔苏联〕H·Д·托馬曉夫 著

华保定 余柏年 曹楚南 沈行素 杜元龙 译

Н.Д.Томашов是著名的腐蝕學者。他寫過不少著作。本書是他 在 1959年出版的腐蝕理論方面的巨著，主要敘述蘇聯腐蝕學派的工作。內容 嚴謹系統，是腐蝕工作者提高理論水平的重要讀物。

本書序言、第一、六、七、八、九、十一、十二、十三、十六章為華 保定同志譯；第二、三、四、五、十四章為曹楚南同志譯；第十七、十八、 十九、二十章及結束語為余柏年同志譯；第十章為沈行素同志譯；第十五 章為杜元龍同志譯。

Н.Д.Томашов

ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ И ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР, 1959

* * *

金屬腐蝕及其保護的理論

華保定 余柏年 曹楚南 沈行素 杜元龍 譯

*

機械工業圖書編輯部編輯(北京蘇州胡同141號)

中國工業出版社出版(北京佟麟閣路丙10號)

(北京市書刊出版事業許可證出字第110號)

中國工業出版社第一印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行·各地新華書店經售

*

開本787×1092¹/₁₆·印張28¹/₂·插頁2·字數625,000

1964年6月北京第一版·1964年7月北京第一次印刷

印數0001—5,520·定價(科七)4.90元

*

統一書號: 15165·2849(一機-595)

序 言

在現時几乎无法指出任何国民經济部門——特別是近代技术部門——不利用金属結構和零件，并且不遇到延长它們使用寿命，并提高它們对于自发地进行的腐蝕損坏过程的稳定性的問題。由于这一原因，腐蝕过程的研究以及金属的保护方法的制訂，不仅对于那些从事于寻找新的金属結構材料以及保存已有金属結構材料的科学工作者和工程技术人員說来有着特殊的意义，并且同时也是涉及整个国民經济的問題。

初步的計算証明，由于使用着的金属的总量不断增长，由于在工业中引入了新的金属，同时也由于金属結構的使用条件的复杂化，腐蝕所引起的金属損失总量一年年地增加着。保存已有的金属使不遭受不可恢复的腐蝕損失，是現代的迫切任务。

随着技术的普遍发展，充分地延长无数貴重結構在愈来愈复杂的工作条件下的使用寿命也就变得愈来愈更有意义。获得高度稳定的新合金以及寻找新的防蝕保护法，是发展新技术的必要基础，特別是发展象航空、噴气和火箭发动机制造、原子能、近代化学工业、机械制造等部門的必要基础。

最合理地提出来的与金属腐蝕作斗争的任务由两个主要方面所組成：

- 1) 研究腐蝕过程的本质，并在这些研究的基础上找出新的、有效的防蝕方法。
- 2) 在防止金属建筑物、构件和零件的腐蝕損坏方面采取广泛的实际措施。

因为近代技术所提出来的問題既复杂又多种多样，只根据純粹的實驗性方法来選擇新的稳定的金属材料 and 新的保护方法已經不能成功地防止腐蝕了。除了在防蝕方面采取純粹实际的措施以外，还必须全力地发展腐蝕現象的科学研究的各个方面。毫无疑问，只有通过腐蝕过程的基本規律性的揭露以及广泛的科学性的总结經驗，才有可能来解釋許多复杂的实际腐蝕情况，才有可能来預見金属系統在真实的工作条件下的腐蝕行为，并制訂出防止腐蝕損坏的最有效的方法。

金属腐蝕这一学科現正处在蓬勃发展的阶段。在这一領域內，無論是在苏联或是在其他国家，每年都发表大量的新的研究論文。在苏联，除去在期刊上发表的无数專門性論文以外，还出版了有关腐蝕課題的各个不同方面的大量书籍，其中包括手冊、教科书、关于腐蝕理論和腐蝕研究方法的书籍，以及关于各工业部門中的防蝕問題的书籍。

这些出版物将列于本书中适当章节的参考文献中。

金属的腐蝕及其防护这一学科还非常年輕，但是它是一个生长得非常快的学科，因此很多不久以前还被承认的觀念常常由于最新的研究結果而相当大地改变着。

在本书中除了报导关于金属腐蝕及其防护的主要实际資料外，我們还努力根据新的資料和观念(其中相当多一部分是从作者及其合作者們所亲自参加的研究工作中得到的)来把这一学科叙述为严谨的、合乎邏輯的学科。

我們希望能够追究腐蝕动力学和腐蝕的基本步骤对于主要的外、内因素的函数关系，也即追究它們对于外部腐蝕介质的特性与条件以及对于金属的組織与性质的函数关系。

显然，在个别一些問題上可以成功地作出总结，为科学地預見真实腐蝕系統的行为并制訂新的有科学根据的防蝕方法开辟了新的可能性。看来，这些問題可以包括：

1. 論証金属在具有离子导电性的腐蝕介质中的腐蝕破坏的电化学历程并在电化学腐蝕速度和电极过程动力学之間建立起定量的联系。

2. 发展腐蝕过程的控制因素的概念并制訂出判断基本步骤对于腐蝕过程的阻滯程度的定量方法。

3. 研究阴极过程和阳极过程在腐蝕条件下进行的历程和动力学，其中特别是确定借氧的去极化而进行的阴极过程的基本規律。

4. 定量地测定金属的鈍态程度并建立起腐蝕电池在可能发生金属鈍态的条件下的一般作用規律。

5. 研究在大气和土壤条件下的腐蝕过程的历程并确定其一般規律性。

6. 以腐蝕的电化学理論的应用和分析为基础，对于获得耐腐蝕合金的可能道路进行論証和分类。

写这一本专著的基础是作者在最近10~15年中和学生們、合作者們一起进行的研究工作，这些工作主要是在苏联科学院物理化学研究所腐蝕研究室中进行的。除此以外，作者还广泛地利用了他自己近年来在莫斯科鋼鐵学院对研究生和大学生讲授金属腐蝕及其防护的課程中的講課材料。写书的工作帮助作者更严謹地处理了他所已有的科学成果并使之系統化，同时也帮助作者用批判地加工过的、最新的或最可靠的文献資料补充了这本书。看来，这本书将不只使腐蝕方面的专家們感到兴趣，它对于相近領域內的科学工作者、工程技术人員、学生等各界人士說来也将是感兴趣的。

作者最亲密的学生、研究生和合作者有：М.Н. 丘金娜 (Тюкина)，Е.Н. 巴連奧洛格 (Палеолог)，Г.П. 契尔諾娃 (Чернова)，Ю.Н. 米哈依洛夫斯基 (Михайловский)，А.Ф. 卢尧夫 (Лунев)，М.А. 济莫諾娃 (Тимонова)，В.Н. 莫捷斯托娃 (Модестова)，Т.В. 麦脫維也娃 (Матвеева)，А.В. 別俠洛勃任斯基 (Бялобжеский)，Н.П. 儒克 (Жук)，А.В. 許雷依捷尔 (Шрейдер)，В.А. 济托夫 (Титов)，М.А. 維捷尼也娃 (Веденева)，А.А. 洛考济洛夫 (Локотилов)，Г.К. 別罗克許济司 (Берукштис)，О.Г. 杰略金娜 (Дерягина)，А.З. 費陀多娃 (Федотова)，М.Н. 福金 (Фокин)，Е.Н. 米罗留保夫 (Миролюбов)，Н.И. 依薩也夫 (Исаев)，Р.М. 阿里托夫斯基 (Альтовский)，П.В. 希高列夫 (Щиголев)。在写本书的时候，作者广泛地利用了和他們合作进行的工作成果或是利用了和他們共同进行的有关个别学科方向的討論。所有上述提到的同志以及苏联科学院物理化学研究所腐蝕研究室和莫斯科鋼鐵学院腐蝕教研室的許多其他合作者都以他們自己的工作、意見或討論促成了本书的写作，作者以十分感激的心情把他們看作为創造这一著作的直接或間接的参加者。

作者对于Е.Н. 巴連奧洛格和Г.П. 契尔諾娃表示特別的謝意，因为他們和作者詳細地討論过本书中所有的材料；同时作者对于Л.С. 庫潑黎雅諾娃 (Куприянова)，О.Н. 馬尔可娃 (Маркова) 和С.А. 巴依可娃 (Байкова) 也表示特殊的謝意，因为他們校对并修正了手稿。

作者深刻地感謝Л.А. 連奧尼多娃 (Леонидова)，因为她整理了初稿，并在写书稿的工作中給了作者經常的帮助。

作者也非常感謝С.Г. 維勤金 (Веденкин) 教授和А.В. 略勃庆可夫 (Рябенков) 教授，因为他們在通讀本书手稿时花費了巨大的劳动并且提出了同志式的意見。

Н.Д. 托馬晓夫

目 录

序 言

第一章 金属腐蚀学概論	1
1. 金属腐蚀及其保护这一学科的定义	1
2. 防止金属腐蚀的实际例子	2
3. 腐蚀的規模以及它所带来的損害	3
4. 金属腐蚀学科的发展阶段	4
Δ 5. 腐蚀过程的热力学和动力学	6
6. 腐蚀之分类	8
7. 关于固体結構的基本知識	11
a. 离子鍵(11)——б. 原子鍵(11)——B. 金属鍵(12)——Г. 分子鍵(13)——Д. 金属的晶体結構(14)	
8. 有关电解液的基本知識	15
a. 电离作用(15)——б. 水合作用(16)——B. 氢离子指标(pH)(16)——Г. 电导性(17)	

第一部分 金属的化学腐蚀

第二章 金属上的膜	19
1. 实验資料	19
2. 保护膜的研究方法	21
a. 保护膜的分类(21)——б. 測定膜的厚度(21)——B. 干扰法(22)——Г. 膜的阴极还原法(23)——	
Д. 偏振光反射法(24)——e. 膜的成分、結構和其他性质的研究(25)	
第三章 金属化学氧化的热力学与动力学	28
1. 进行金属氧化过程的热力学可能性	28
2. 膜的完整性的条件	29
3. 膜成长的直綫規律	31
4. 膜成长的拋物綫規律	33
5. 膜成长的起始时期的更加复杂的規律	35
6. 膜成长的对数規律	36
7. 金属氧化的綜合曲綫	38
8. 金属氧化的溫度关系	39
第四章 金属氧化的历程	42
1. 金属氧化时膜的成长区域	42
2. 保护膜中的扩散历程	44
3. 离子晶体中的电导机构	46
4. 金属氧化的离子-电子理論	49
5. 金属上各种氧化物层的結構与性质	54
a. 純鉄氧化时的簡單氧化物(54)——б. 复杂氧化物(58)	
6. 金属与其产生之膜的組織之間的定向适应	59
7. 氧化皮的組織	63
8. 氧化膜在成长过程中的机械破坏	64

9. 冶炼耐热合金的理論	66
第五章 气体腐蝕	74
1. 純金属在高温下的氧化	74
2. 各种因素对气体腐蝕的影响	75
a. 內在因素(75)——б. 外在因素(77)	
3. 金属气体腐蝕的某些特殊情况	80
a. 鋼的脱碳作用(80)——б. 生鉄肿胀(81)——B. 鋼的氢脆(腐蝕)(81)——r. 銅的氢脆(82)	
4. 金属构件的气体腐蝕的防止	82
a. 冶炼耐热合金(82)——б. 保护性复被层(82)——B. 保护性气氛(86)——r. 合理地构造并改善工作方式(90)	
第二部分 金属的电化学腐蝕	
第六章 金属的电极电位以及金属腐蝕的电化学历程	92
1. 电化学腐蝕的概貌	92
2. 腐蝕的电化学历程	93
3. 金属上电位跃的发生	94
4. 原电池电动势的生成处	94
5. 电化学(电极)电位	95
6. 平衡的电极电位与非平衡的电极电位	97
7. 金属的第一类可逆电位和可以导致这种电位的稳定腐蝕电位	98
8. 第二类电极电位以及可以导致这种电位的稳定腐蝕电位	101
9. 氧化-还原电位以及可以导致这种电位的腐蝕电位	102
10. 气体电极的平衡电位以及可以导致这种电位的腐蝕电位	103
11. 腐蝕原电池的工作	106
12. 电化学腐蝕时之次生过程	107
13. 腐蝕着的表面的电化学不均一性	108
14. 腐蝕的化学历程、均匀电化历程和不均匀电化历程	111
第七章 电极过程的动力学以及腐蝕原电池的工作	115
1. 极化現象和去极化現象	115
2. 极化曲綫	116
3. 阳极极化	116
4. 阴极极化	118
5. 氢的去极化	120
a. 在氢的去极化的情况下的阴极极化曲綫(121)——б. 借氢的去极化的腐蝕(123)	
6. 氧的去极化	123
a. 氧之輸向阴极(124)——б. 氧离子化的阴极过程(125)——B. 在氧的去极化的情况下的阴极极化曲綫(126)	
7. 氢的去极化对氧的去极化的影响	128
8. 借氧的去极化的腐蝕电池工作的特征以及借氧的去极化的腐蝕过程的进行的特征	129
a. 在扩散控制的情况下腐蝕电流对于起始电位差和欧姆电阻的不依赖性(129)——б. 阴极的大小和形状的影响(130)——B. 金属中的阴极性杂质对腐蝕速度的很小的影响(131)	
9. 腐蝕原电池的工作的解析計算	131

10. 腐蚀电池的工作的图解分析	134
11. 电化学腐蚀的控制(限制)因素	136
12. 在不同腐蚀情况下控制因素的特征	139
第八章 二元原电池系统和合金的电位	144
1. 处于平衡状态的二元原电池系统的电位	144
2. 不极化电极所组成的二元不平衡系统的电位	145
3. 非平衡的短路(完全极化的)二元系统的电位	148
a. 合金表面上阴极相和阳极相的面积比(149)——б. 二元合金的电位对于阴、阳极面积比的依 赖关系(149)	153
4. 固溶体的电位	153
5. 薄膜-小孔型复杂电极的电位	156
a. 明显地不极化的薄膜-小孔型电池工作时电位的建立(157)——б. 当电极完全极化时薄膜-小孔型 电池的電位的建立(158)	160
第九章 极化曲线和多电极系统的问题	160
1. 实在的(实验的)极化曲线	160
2. 理想的极化曲线的作法	161
3. 根据实验的极化曲线决定腐蚀速度和腐蚀电位	162
4. 腐蚀中的多电极电池问题	163
5. 完全极化的多电极系统	165
a. 根据实在的极化曲线解决多电极系统(165)——б. 根据理想极化曲线解决多电极系统(167)	169
6. 线路中有着显著的欧姆电阻的多电极系统	169
第十章 外加极化对内部腐蚀电流(局部电流)的影响	174
1. 差异效应	174
2. 金属的电化学保护	177
3. 保护效应	179
4. 正的差异效应现象和正的保护效应现象的对比	181
5. 从电化学保护理论得出的某些实际结论	182
6. 負的差异效应	184
7. 負的保护效应	186
第十一章 腐蚀的内在因素	189
1. 金属的热力稳定性	189
2. 元素的周期表和金属的腐蚀性	190
3. 固溶体的稳定性界限	191
4. 合金的组织及表面状态的影响	193
5. 机械因素对腐蚀过程的影响	195
a. 金属腐蚀-机械性损坏的各种形式(195)——б. 机械应力对腐蚀过程的影响(198)——в. 腐蚀裂 缝的发展(200)	206
第十二章 腐蚀的外在因素	206
1. 氢离子浓度的影响	206
2. 缓蚀剂(腐蚀的阻化剂)	209
a. 阳极性缓蚀剂(210)——б. 阴极性缓蚀剂(211)——в. 有机缓蚀剂(212)——г. 挥发性阻化剂(缓 蚀剂)(212)	

3. 腐蚀的促进剂(激发剂)	214
a. 阳极性促进剂(214)——b. 阴极性促进剂(氧的运载剂)(215)	
4. 溶液中盐浓度的影响	215
5. 腐蚀介质的运动速度的影响	216
6. 温度的影响	216
7. 腐蚀时电阻因素的作用	219
第十三章 金属的钝性	224
1. 钝性的表象	224
2. 钝性的定义	226
3. 腐蚀着的金属的钝性程度的定量计算	227
4. 钝性的薄膜理论	230
5. 钝性的吸附理论	232
6. 钝性的某些其他理论	234
a. 钝性的动力学理论(234)——b. 钝性的价理论或电子构型理论(234)——B. 电子构型理论的批判(235)	
7. 阳极钝性	236
8. 建立钝态和保持钝态的历程	239
9. 在有可能发生钝性的条件下腐蚀电池工作的特征	241
10. 过钝化现象	244
11. 电化学阳极保护	245
12. 不完整的阴极性复盖层的电化学保护作用	247

第三部分 金属在各种条件下的腐蚀

第十四章 金属的大气腐蚀	251
1. 大气腐蚀的分类	251
2. 大气腐蚀的历程	252
3. 水分在金属的腐蚀表面上的凝聚	253
4. 大气腐蚀过程的模型化	256
5. 决定大气腐蚀速度的因素	258
6. 大气腐蚀时的控制因素	260
7. 各种大气的腐蚀活性	264
8. 生成的腐蚀产物的保护性能	267
9. 提高合金的抗大气腐蚀稳定性	268
10. 防止大气腐蚀的发展途径	269
第十五章 金属的地下腐蚀	271
1. 土壤作为腐蚀性电解质	272
2. 阳极过程	273
a. 铁的阳极行为(274)——b. 其他金属的阳极特性(277)	
3. 阴极过程	278
a. 土壤中氧去极化的历程(279)——b. 氧的迁移的历程(280)——B. 阴极中心及其边缘的不同工作效力(284)	
4. 土壤腐蚀的控制特征	284
5. 土壤腐蚀时腐蚀电池工作的特点	286

a. 土壤各个部分氧渗透率的不同所引起的长距离宏观腐蚀电池(287)——б. 土壤的局部不均匀性所引起的宏观腐蚀电池(288)——в. 埋设深度不同所引起的宏观腐蚀电池(289)——г. 边缘效应引起的宏观腐蚀电池和其他类型的腐蚀电池(289)	
6. 土壤的腐蚀活性	290
a. 土壤的电导率(290)——б. 土壤的湿度(291)——в. 土壤的酸度、pH值和含盐量(291)——г. 土壤的透气性(291)——д. 温度因素(292)	
7. 评价土壤的侵蚀性时腐蚀微电池和宏观腐蚀电池所起的作用	293
8. 微生物对于土壤中的金属腐蚀的影响	296
9. 杂散电流所引起的土壤腐蚀	298
10. 各种金属和合金在土壤中的腐蚀行为	293
a. 铁基合金(299)——б. 氧化皮的影响(300)——в. 有色金属(301)——г. 各种金属在土壤中形成差异充气宏观腐蚀电池的倾向(302)——д. 各种金属的腐蚀速度和时间关系(303)	
11. 从土壤腐蚀理论得出的某些结论	304
第十六章 金属在海水中的腐蚀	309
1. 海水作为腐蚀性电解液	309
2. 海水腐蚀的电化学过程的基本特征	311
3. 地理因素的影响	312
4. 生物性因素的影响	313
5. 海水的运动速度对于腐蚀过程的影响	314
6. 接触腐蚀	317
7. 金属与海水的接触特征的影响	319
8. 在海水中腐蚀时充气不均的影响	320
9. 各种金属材料在海水中的行为	321
a. 黑色金属(321)——б. 有色金属和有色金属合金(323)	
10. 防止海水腐蚀的主要方向	324
第四部分 金属及合金的耐蚀性	
第十七章 用合金化的方法防止金属的腐蚀	329
1. 耐蚀合金在工业中的意义	329
2. 纯金属的一般腐蚀特性	329
3. 组织不均匀性对合金耐蚀性的影响	331
4. 耐蚀合金的理论以及提高金属及合金耐蚀性的途径	334
5. 耐蚀合金的分类	338
第十八章 铁的腐蚀特性	340
1. 铁及其合金在现代工业中的意义	340
2. 铁的腐蚀性质及电化学性质	340
a. 电极电位(340)——б. 氧对铁的腐蚀的影响(341)——в. 铁锈的形成(342)——г. 铁的耐蚀性较低的原因(343)	
3. 铁在各种电解液中的腐蚀	343
a. 氧化性酸及非氧化性酸的作用的差别(343)——б. 矿酸(344)——в. 有机酸及碳酸(347)——г. 碱(347)	
4. 冶金因素对铁和钢的腐蚀的影响	347
a. 制备方法(347)——б. 钢的组织及热处理(348)——в. 低碳钢的成分(349)	

第十九章 铁基耐蚀合金	354
1. 分类及主要合金组份	354
a. 按成分将合金进行分类(354)——б. 主要的合金组份(354)——в. 组织组份(355)——г. 按组织及相变特性将合金进行分类(363)	
2. 铁-铬系合金	363
a. 铁-铬系(363)——б. 碳对于 γ -相稳定性的影响(365)——в. 铁-铬合金的一般的腐蚀特性(365)	
3. 各种类型的铬钢	367
a. 组织的特点(367)——б. 含铬4~6%的钢(368)——в. 含铬12~14%的钢(369)——г. 含铬17~18%的铬钢(370)——д. 含铬25~30%的铬钢(371)——e. 加入了硅和铝的铬钢(373)——ж. 铬钢的某些工艺性质(375)	
4. 铬-镍(奥氏体)钢	377
a. 一般性质(377)——б. 铁-铬-镍系(378)——в. 碳对Fe-Cr-Ni系的影响(380)——г. 奥氏体铬-镍钢的工艺和物理性质(381)	
5. 铬-镍钢的腐蚀性质	382
a. 抗氧化和抗一般腐蚀(382)——б. 铬-镍钢的晶间腐蚀(384)——в. 晶间腐蚀的防止方法(387)——г. 铬-镍钢的点腐蚀(391)	
6. 进一步合金化的铬-镍钢	392
a. 改性铬-镍钢(393)——б. 含锰和氮的奥氏体不锈钢(396)	
7. 耐蚀铸铁	397
a. 耐蚀灰铸铁(397)——б. 耐蚀的白铸铁(398)	
第二十章 耐蚀非铁金属及合金	403
1. 铜及铜合金	403
a. 铜及铜合金的电化学特性及腐蚀特性(403)——б. 青铜(404)——в. 黄铜(405)——г. 黄铜的脱锌作用(405)——д. 黄铜的腐蚀性破裂(406)——e. 铜及铜合金的气体腐蚀(407)	
2. 镍, 钴及其合金	408
a. 镍(408)——б. 镍铜合金(408)——в. 镍铝合金(409)——г. 镍铬合金和镍硅合金(410)——д. 钴(412)	
3. 铝	413
a. 铝的电化学特性及腐蚀特性(414)——б. 铝合金的腐蚀特性(417)	
4. 镁及铍	419
a. 镁的腐蚀特性(419)——б. 镁合金(421)——в. 铍(422)	
5. 铅	423
6. 锡	425
7. 锌和镉	426
a. 锌(426)——б. 镉(427)	
8. 铬、钼、钨、钽	427
a. 铬(427)——б. 钼(428)——в. 钨(429)——г. 钽(430)	
9. 钛、锆、钽、铌、锆、硅	431
a. 钛(431)——б. 锆(434)——в. 钽(435)——г. 铌(436)——д. 锆和硅(436)	
10. 贵金属	437
a. 银(437)——б. 金(438)——в. 铂(439)——г. 钯(439)	
结束语	442

第一章 金屬腐蝕学概論

由于金屬的可貴的特性——高强度、高可塑性、高的耐磨性、高的导热性和导电性、良好的澆鑄性能和压力加工性能以及其他許多可貴的性質——金屬是現代最重要的結構材料。人类社会的进展与熔炼的发展、加工工艺的改进以及金属材料的不斷累积有着不可分割的联系。

人类所制造出来的金屬构件并不是万年常存的：这不只是由于它們的“无形損耗”，同时也是由于結構材料随着時間的直接破坏。

結構材料最重要的損坏形式如下：

机械損坏 也即固体的彈性变形或塑性变形的完成过程的最終阶段。机器軸的損坏，鋼索的断裂，肋上受应力部分的裂开都属于这一类。这种損坏将使很珍貴的构件失去工作能力，但是此时結構材料本身却常常可以再生：例如損坏了的鋼軸，可以在馬丁炉中重新熔炼。

材料的磨損 也即材料由于机械摩擦而引起的逐漸的損坏，例如機車輪和鋼軌的磨損，軸承或活塞环的磨損，渦輪噴气发动机的叶片的損坏。“磨損”一語起源于拉丁文《erodere》(損坏)。

金屬的腐蝕 也即金屬在周圍介质(最通常是液体或气体介质)作用下所逐漸发生的物理化学損坏。“腐蝕”一語起源于拉丁文《corrodere》(腐烂)。如果鑄鐵軸承的磨坏是磨損的例子，那么同一軸承的生銹就是腐蝕的例子。但是磨損現象和腐蝕現象并不是永远能清楚地区分开来的。这两种損坏形式常常同时地进行着(快速海船的螺旋推进器的損坏——也即所謂“腐蝕性磨損”——可以作为例子)。

与机械性損坏不同，磨損和腐蝕現象与被破坏金屬的粉化和氧化有关，并且常常引起金屬的不可恢复的损失。任何結構材料，或是甚至更广义地說，任何固体，都可能遭受到腐蝕性損坏或磨損性損坏。例如，混凝土的腐蝕，建筑用石料、玻璃等的磨損和腐蝕。

除去上述的形式以外，也还可以有其他的材料破坏形式。例如对于有机物质的材料(木材)說来，最主要的破坏形式常常是由于細菌、霉菌或昆虫的生命活动而引起的**生物性破坏**。对于塑料、油漆和橡胶这一类型的材料說来，最危險的破坏形式是**老化过程**，也即材料內部結構和性能的不可逆的逐漸变化，而这种变化通常都是朝着我們所不希望的方向进行的。举例說，汽車輪胎和油漆膜失去它們原有的彈性就属于这种变化。

在結構材料的各种破坏形式中，金屬腐蝕也許引起了最大程度的注意。在現代，无数金屬和合金是最重要的結構材料，因此研究腐蝕的过程并寻找防止金屬构件腐蝕的有效而又切实可行的方法是国民經济中最重要的問題之一。

1. 金屬腐蝕及其保护这一学科的定义

金屬腐蝕这一名詞指的是由于外部介质的化学作用或电化学作用而引起的金屬的破坏。

金属腐蚀的现象是在表面上进行的化学或电化学的多相反应；由于这种反应的进行，金属转入了氧化(离子)状态。因此很自然，金属腐蚀的学科就以相近的两门科学——金相学和物理化学——为基础。为了理解腐蚀现象，物理化学中讨论多相反应的化学动力学和电化学动力学的那些部分就有着特殊的意义。

固体腐蚀这一学科可以看作作为物理化学中阐明固体由于周围介质的物理化学作用而破坏的那一部分。但是由于它的巨大的实用意义，物理化学的这一部分常常不是与固体(例如金属)的破坏联在一起，而是与制件本身(例如金属构件)的破坏联系在一起，因此也就和探讨切实可行的防止构件腐蚀的方法联系在一起。

金属腐蚀这一学科的巨大实用意义以及根据这一学科解决复杂技术问题的必要性为这一学科的科学基础的急剧发展提供了前提。

现在，由于其巨大的国民经济意义，金属腐蚀及其保护这一学科已经超出了即使从最广泛的意义上理解的物理化学的领域并且无疑地已完全形成了独立的一个科学领域。

金属腐蚀及其保护这一学科的目的是研究金属和合金表面的各种物理化学破坏问题的综合。这一学科的科学方向在于研究并确定金属组织(晶格)在外界介质的物理化学作用下破坏的普遍规律，其实用的方向则在于制订金属及金属构件(机器，设备，建筑物，运输工具等)在各种极其不同的工作条件下的防蚀方法并提高这些方法的有效性。

2. 防止金属腐蚀的实际例子

腐蚀性破坏的实例是极其多种多样的。金属构件在大气中的生锈，船壳在海水中的腐蚀，铸铁管道在土壤中的腐蚀，化工器械的侵蚀，内燃发动机的活门的烧损，金属在热处理的工艺过程中之形成氧化皮，所有这些都是腐蚀的特例。显然，没有一个工业部门中不存在防止金属腐蚀的必要性。

可以从金属构件在使用条件下由于腐蚀而受到的损害出发，指出金属构件在各国民经济领域内的某些工作特点。对于海船说来，海水和海洋性大气对于金属的侵蚀作用是具有特殊性的。对于固定的热电站以及铁路运输用的机车说来，锅炉腐蚀以及金属在含有显著量硫的氧化物(由于在炉中燃烧含有硫的燃料而产生)的大气中的稳定性是重要的问题。对于航空事业说来，用轻的铝合金和镁合金制造的、常常具有最小容差和安全系数的并且在振动的条件下工作着的零件有受到腐蚀性破坏的危险。对于化学工业说来，金属将受到侵蚀性的酸、碱以及一系列其他活性化学药剂的作用。

金属构件的使用寿命也是非常不同的。对于桥梁、大楼以及其他一些大型金属构件说来，在设计时所取的使用年限通常为好几十年，有时甚至为几百年。但是也有很多构件的使用寿命远较此为短。在某些化学工业中，个别的器械和它们的零件只能工作几个月，有时甚至是几个星期。但是也可以指出金属惊人地经久不坏的例子，例如印度德里市著名的铁塔就已经存在了将近二千五百年了^①。

① 这一建筑物的惊人寿命常常(特别是在非专门性的文献中)被归之于塔的材料(铁)本身的不平常的(至今尚未弄清楚原因的)高质量(特别是其耐蚀性)。但是实际上德里铁塔的高稳定性主要由于周围空气湿度较低和比较清洁。已经查明，铁塔的金属近似于现代普通的熟铁，并且当放在潮湿而且沾污了的大气条件下时，它也以普通铁所具有的速度腐蚀着。

在个别的情况下，很小的腐蝕損失就是以使构件報廢。只要内部的机构发生了很小的腐蝕，复杂的仪器就可能不能工作。探照灯的金屬鏡在发生很小的腐蝕（变暗）后就在相当大的程度上丧失了它的反射能力。

随着技术的发展以及新的工业部門的出現，对于金屬的耐蝕性的要求更提高了，同时防止腐蝕的任务也变得更复杂了。例如，为了制造近代的更完善的航空用噴气发动机，就特別尖銳地提出了創造新的在高温的气体介质中高度耐蝕的金屬材料这一問題。火箭技术的发展在相当大的程度上取决于金屬材料在具有强氧化性能的侵蝕性介质中的稳定性。

在研究腐蝕历程和防蝕方法方面的成就常能为重要化学工业的发展开辟出新的可能性。例如只有在发明并生产了不銹鋼（硝酸工业中主要的器械和容器大多用它制造）之后，强大的硝酸工业才有可能获得发展。

防蝕工艺的改进常使我們能用鉄合金来代替稀缺的有色金属和有色金属合金。例如，已有可能用鉄的炮彈壳和枪彈壳来代替黃銅的炮彈壳和枪彈壳，并且用鉄基的金屬陶瓷的彈带来代替銅的彈带。根据莫斯科口腔卫生研究所的数据，苏联近20年（1930~1950年）来用不銹鋼制造假牙已节省了近300吨純金。

在盐酸，硫酸，磷酸和氟氢酸中缺乏足够耐蝕的金屬結構材料使許多新的工艺过程的运用受到了阻滯。例如，由于难以找到在高温高压的条件下在高濃度盐酸中耐腐蝕的金屬材料，纖維素在35% HCl 中的糖化过程实际上就无法实现。在航空工业中，最輕的鎂基結構合金以薄板形式的应用至今仍然因为它的耐蝕性不够并且缺少可靠而且切实可行的保护方法而受到限制。核能的发展在腐蝕工作者面前提出了一系列新的問題，即研究金屬在特殊工作条件下的腐蝕过程及其防蝕保护方法。

有关防蝕的新任务的出現还不只是由于金屬使用条件的复杂化，而且也与下列的原因有关，即随着技术的发展，广泛地应用着的金屬的种类和数量也剧烈地增加着。如果說在人类文化的早期常常应用貴金屬：金、銅（青銅）、錫、鉛以及有限量的鉄的話，那么在較后时期比較不貴重的鉄合金就得到了主要的推广和应用。現在，以鉄为基础的合金（鋼，鑄鉄）有着最重要的意义。与此同时，按它們的本质說来耐蝕性更远較为低的鋁合金和鎂合金也有着广泛的应用。技术的进一步的需求提出了鋳、鎢、鉬、鎳、鈹、鈦以及許多其他金屬的实际应用問題，这也意味着，提出了防止这些金屬腐蝕的問題。最后，防止腐蝕之所以具有最广泛的意义还在于，以人类使用着的金屬构件的形式存在着的金屬材料的总量不断地、并且一年比一年更剧烈地增加着。

3. 腐蝕的規模以及它所带来的損害

根据已有的数据，在冶炼得到的金屬中約有三分之一将由于腐蝕而在工业中報廢。可以推想，受到腐蝕的金屬中有三分之二获得了再生（例如通过在馬丁炉中重新熔炼黑色金屬碎块）；因此，冶炼得到的金屬中大約有九分之一或者使它成为整数——10%——将由于腐蝕的破坏作用而不可恢复地損失掉（分散掉）。如果在1965年将冶炼鋼六千五百万到七千万吨的話，那么可以认为，在同一年內这一数量中将有600~700万吨因腐蝕而損失掉。如果从現在全世界鉄的年产量2亿吨出发，那么可以估計全世界每年由于腐蝕分散而引起

的金属损失大约将为二千万吨。因此很明显，冶金工业中相当大的一部分力量是用来抵偿金属的腐蚀损失的。从这里也很明显，腐蚀所带来的损失首先表现为腐蚀掉的金属的绝对量很大。

但是腐蚀所引起的主要损害常常还不只是由于金属本身的损失，它在更大的程度上是由于金属构件的毁坏——这些金属构件一般比用来制造它的金属有着更大的价值。如果对于铁轨说来金属材料价值超过其制造费用的话，那么对于汽车、飞机、精密仪器这些制件说来，它们的制造费用就远远地超过了材料的价值。用在各种保护措施（例如油漆涂层、金属镀层）上以及用在获得较昂贵的耐蚀合金上的巨大花费等都应完全看作为腐蚀所带来的损失。由于腐蚀而引起的构件的报废和偶然事故、由于修理和检查腐蚀坏的设备而引起的耗费、产品质量之降低、工艺的复杂化、以及在设计很多构件时采取高的腐蚀容差等所引起的损失和金属消耗之增加也并不更少一些。高的容差不仅使金属的消耗增加，并且常常还引起结构上的恶化。例如对于飞机说来，容差增加就引起不利的增重。对于管道说来，壁厚的增加除了使金属的消耗增加以外，还使管道的可用截面积减少，因而也就使干线的流通能力降低。

金属腐蚀给国民经济所带来的总损失是巨大的。根据1955年的资料，在美国由于腐蚀而遭受的总损失估计为每年60亿美元。

金属构件在近代的、复杂的、多种多样的条件下工作时，仅仅制订和运用个别的保护方案来防止腐蚀显然是不够的。巨大而又实用的防蚀工作必须要有可靠而正确的科学方针。因此创立腐蚀过程的科学理论是极其重要的任务。

除此以外，在进行金属腐蚀的科学研究方面和在进行金属构件的实际防蚀措施方面作出全国性规划并进行全国性协作也有着特别重大的意义。

采取全国性的防蚀措施的办法使从事腐蚀问题的工程师和科学工作者可以很好地熟悉情况。现在，已经不可能想像不掌握金属腐蚀及其保护这一学科的基本原理的冶金工程师、化学工程师、以及其他方面的技术人员了。

4. 金属腐蚀学科的发展阶段

差不多从人类为了实用的目的利用金属那时候开始，人们就从事研究防止腐蚀的问题了。古希腊的历史学家希洛多脱斯 (Herodotus) (公元前五世纪) 和古罗马的自然科学家潑利尼 (Caius Plinius Ce-cun'dus, the Elder) (公元前一世纪) 都提到了用锡来防止铁的腐蚀。炼金术士连续好几世纪徒劳地企图把贱金属转变为贵金属——也即转变为化学稳定性非常高的那些金属。从古时候开始，钢剑和钢的武器就已被磨光、抛光并然后镀上贵金属了；此时他们的意图不只在改善外观，而同时也是为了防止腐蚀。但是所有这些对于腐蚀现象的科学研究说来还只有着非常少的关系。金属腐蚀这一学科是在相当久以后由于广泛地发展着的工业的迫切要求而诞生的。

我们把金属腐蚀现象的第一个科学研究归功于M.B. 罗蒙诺索夫 (Ломоносов)。在那时候施塔尔 (Шталь) 用金属在高温下之失去燃素来解释金属的氧化，而波义耳 (Boyle) 则用金属与可燃物质的化合来解释——这种可燃物质，按照波义耳的见解，甚至可以透过曲颈

甌的壁。罗蒙諾索夫在 1756 年〔1〕进行了严格的試驗(他精确地称量了曾在封閉的曲頸甌中加热至高温的金属),他这样地描述道:

“为了研究金属重量之增加是否由于單純的加热,試驗在紧密地封閉的玻璃器皿中进行。通过試驗发现,罗伯脫·波义耳的意見是不正确的;当沒有外界空气进入时,燒灼过的金属的重量仍然保持不变。”

M.B. 罗蒙諾索夫然后确定,如果在把金属加热前先打开曲頸甌使空气进入其中,那么曲頸甌在加热后就将变重[⊙]。这就証明,金属在加热时之增重是由于金属与空气之結合[⊙];同时这也証明了用燃素的观念或是用与“可燃物质相化合”的观念来解釋金属的氧化过程是不正确的。在十七年之后,拉瓦錫(Lavoisier)在 1773 年重复了这一試驗,他的功績是証明了:金属的氧化乃是金属与空气中最活潑的那一部分——氧——的結合。

在 M.B. 罗蒙諾索夫的科学工作“关于化学溶剂的总的作用的論文”(1743~1750 年)中,他第一个广泛而且系統地研究了酸(硝酸和盐酸)对于金属(Ag, Cu, Fe, Au 等)的作用〔2〕。他首先指出貴金属(“高級金属”)比起賤金属(“低級金属”)有較高的化学稳定性。罗蒙諾索夫在他的著作“关于化学的用途的演說”中对于金属的溶解(析出气体并产生热量)和盐的溶解(不放出气体而吸收热量)的区别下了清楚的定义。“当在錫水中溶解金属时,虽然沒有与外面的火焰接触,錫水发着热,沸騰着,并且放出燒人的蒸汽”。M.B. 罗蒙諾索夫还第一次发现并描述了金属在濃硝酸中的鈍化。J. 凱依耳 (Keir)〔3〕只是在 1790 年,也即在比罗蒙諾索夫迟了四十年以后,才較詳細地研究并描述了鉄在硝酸中的鈍性。从那时候起,研究金属在各种介质的作用下的破坏的科学部門才被实际問題所促进而不断地获得了生命力,并且走上发展的大道。可以簡要地指出金属腐蚀及其保护这一学科最重要的几个发展阶段。霍尔(Holl)(1819 年)証明,鉄在沒有氧的情况下不生銹。德維(Davy)(1824 年)証明,当沒有氧时海水并不对銅起作用。但是霍尔和德維錯誤地认为除了氧以外,二氧化碳在鉄的生銹中也起着决定性作用。

德維在 1824 年提出了用鋅护屏来防止海水对銅船壳的腐蚀作用的电化学保护法。

法拉第(Faraday)(1830~1840 年)确立了阳极溶解下来的金属的重量与通过的电量之間的关系,这对于腐蚀的电化学理論的进一步发展說来是很重要的。法拉第还提出了鉄的鈍性的膜的历程以及金属溶解过程的电化学本质的假設。

德·拉·李夫(de la Rive)在有关鋅在硫酸中溶解的工作中(1830 年)第一次明晰地創造了腐蚀的电化学特征的观念(微电池理論)。

Д.И. 門捷列夫(Менделеев)所創立的周期律(1869 年)——化学的最广泛而又最有成效的总结——对于各种金属的腐蚀特性的判断和分类說来有着重要的意义。

著名的俄罗斯化学家 И.И. 別凱托夫(Бекетов)的学生 Н. 卡揚杰尔(Каляндер)(1881 年)研究了金属在酸中的溶解动力学,他还指出了金属溶解的电化学本质。

А.И. 奥努弗洛維奇(Онуфровиц)(1910 年)进行了大量的、系統的試驗,他証明俄罗斯工厂所生产的屋頂铁皮比国外的样品有着更高的腐蚀稳定性。

⊙ 关于金属氧化的本质的假設是 M.B. 罗蒙諾索夫在 1748 年 7 月 5 日給 Л. 爱依萊尔(Эйлер)的信中首次提出的。

⊙ 在那时空气的复杂成分尚未确定。

Е.庫克林 (Ку克林) 工程师(1910年)研究并解释当酸作用于金属时金属上“酸洗炮”的发生。

俄罗斯学者 Л.В.皮薩也夫斯基 (Писаржевский) (1913年)给出电极过程的新的解释,这种解释使我们可以用真实的物理图形来代替涅恩斯特(Nernst)渗透理论的形式主义的图形。

但是金属腐蚀研究之形成独立的科学部门却应该归之于本世纪初,特别是应归之于最近的科学发展时期——在这一时期内一系列重要而且深入的工作确定了腐蚀进行的电化学历程的基本规律。这里应该特别提到 U.R. 伊文思(Evans)及其学生的研究工作,这些工作奠定了腐蚀学科成为独立科学部门的基础。他们所得到的大量成果总结在伊文思的专著中[27]——这一专著包括了腐蚀过程的电化学历程的非常令人信服的证明。在苏联对于腐蚀学科的发展有着重大意义的工作者有下列这些:基斯加可夫斯基 (Кистяковский)[4,5],他探讨了腐蚀的膜理论; Н.А.依慈伽雷雪夫 (Изгарышев)[6~10],他研究了金属的电化学腐蚀的许多重要问题; А.Н.弗鲁姆金(Фрумкин)[11,12],他从理论上论证了金属溶解的电化学历程的新方向;以及特别是 Г.В.阿基莫夫(Акимов)[13~19],他奠定了金属组织腐蚀的基础,研究了許多最重要的理论的和实用的腐蚀问题,并创立了苏联的腐蚀学派。

许多其他的苏联学者也以新的有价值的发现丰富了苏联的腐蚀科学。这些学者所进行的某些工作在编写本书时已被引用,并在今后将不止一次地被我们所引证[20~26等]。

外国学者如英国的勃立顿 (Britton)、凡尔农 (Vernon)、赫特逊 (Hudson)、霍阿 (Hoar),美国的斯班勒 (Speller)、尤立格 (Uhlig)、弥尔斯 (Mears)、勃朗 (Brown)、拉基 (La Que) 芳太那 (Fontana)、格里恩 (Greene)、勃利奈尔 (Brennert),德国的梯尔 (Thiel)、山脱奈尔施维尔 (Centnerszwer)、哈乌飞 (Hauffe)、托脱 (F.Tödt)、华格纳 (Wagner)、梅新 (Masing),瑞士的巴尔梅尔 (Palmaer),比利时的蒲尔贝 (Pourbaix) 以及许多其他研究工作者的工作也大大地促进了金属腐蚀这一学科的发展。他们的工作列在金属腐蚀及其防护的基本教程[27~32]内,同时在写本著作时也在一定程度上引用了他们的成果。

5. 腐蚀过程的热力学和动力学[22]

对于大多数工业用金属说来,金属状态在大气条件下是热力学上不稳定的。

对于各种金属说来,从金属状态转变为离子状态的倾向是极其不同的;这种倾向可以最精确地用在該介质中进行对应的反应时自由能的减少来表示。在表1中比较了一系列工业上的重要金属在金属离子化和氢的析出同时发生(当介质的 pH 值等于零时)的条件下以及在金属离子化与氧的吸收同时发生(当 pH 值等于7时)的条件下自由能的变化值。负号表示自由能减少,也即表示金属转入离子状态在热力学上是可能的。自由能的减少愈大,这一可能性也愈大。正号表示系统的自由能增加了,也就是说这一反应不可能自发地进行。

从表1可以看到,在大气条件下,也即当有氧存在并且当介质的 pH 值等于7时,只有金、铂、铌和钽是热力学稳定的,所有其他金属都或大或小地倾向于转入氧化状态。

列在表1中的金属热力学稳定性的评价与这些金属在自然条件下的存在形式有着一定的

表1 金属在恒温、恒压下转变为离子状态时的自由能变化(等压位)

反 应	1克原子当量金属转入离子 状态时自由能的变化, 千卡		反 应	1克原子当量金属转入离子 状态时自由能的变化, 千卡	
	在析出氢的情况下 (当介质的pH等于 零时)	在吸收氧的情况下 (当介质的pH等于 7时)		在析出氢的情况下 (当介质的pH等于 零时)	在吸收氧的情况下 (当介质的pH等于 7时)
$K \rightleftharpoons K^+$	-67.4	-86.2	$Ni \rightleftharpoons Ni^{++}$	- 5.7	-24.5
$Ca \rightleftharpoons Ca^{++}$	-63.3	-85.1	$Sn \rightleftharpoons Sn^{++}$	- 3.13	-21.93
$Na \rightleftharpoons Na^+$	-62.5	-81.3	$Pb \rightleftharpoons Pb^{++}$	- 2.90	-21.7
$Mg \rightleftharpoons Mg^{++}$	-54.6	-73.4	$H \rightleftharpoons H^+$	± 0.00	-18.8
$Al \rightleftharpoons Al^{+++}$	-38.4	-57.2	$Cu \rightleftharpoons Cu^{++}$	+ 7.78	-11.02
$Mn \rightleftharpoons Mn^{++}$	-27.1	-45.9	$Hg \rightleftharpoons \frac{1}{2}Hg_2^{++}$	+16.55	- 2.25
$Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$	-17.9	-36.7	$Ag \rightleftharpoons Ag^+$	+16.76	- 2.04
$Cr \rightleftharpoons Cr^{+++}$	-17.1	-35.9	$Pd \rightleftharpoons Pd^{++}$	+22.75	+ 3.95
$Fe \rightleftharpoons Fe^{++}$	-11.6	-30.4	$Ir \rightleftharpoons Ir^{+++}$	+23.06	+ 4.26
$Cd \rightleftharpoons Cd^{++}$	- 9.2	-28.0	$Pt \rightleftharpoons Pt^{++}$	+27.4	+ 8.6
$Co \rightleftharpoons Co^{++}$	- 6.4	-25.2	$Au \rightleftharpoons Au^{+++}$	+34.5	+15.7

联系。吸收氧而转入离子状态的反应的自由能变化值为正的金属(Au, Pt, Ir, Pd)在自然界一般处于游离的纯金属状态, 这些金属被称之为贵金属。离子化反应的自由能变化只有在没有氧的条件下(也即在只有氢离子放电的情况下)才具有正值的那些金属(Cu, Hg, Ag), 也即所谓半贵金属, 在自然界有一部分存在于矿石中, 而另一部分则以游离状态存在。最后, 所有其他的金属——也即所谓贱金属——在进行离子化反应时的自由能变化都是负的, 因此它们在自然界中一般都以矿石或盐类的状态存在。

从表1(它表示金属的热力稳定性)也使我们可以得到这些金属的一般的近似腐蚀特性。最不耐腐蚀的金属(K, Na)处在表的上部, 而最耐腐蚀的金属(Pt, Au)则相反地处在表的下部。但是必须知道, 它只能非常粗略地表征出金属的实际耐蚀性。这是因为腐蚀过程的真实速度并不单纯地取决于该腐蚀反应中自由能之减少。例如, 铝在热力学上比锌有着更大的反应能力, 铬在热力学上比铁有着更大的反应能力, 但实际上铝在大气条件下却比锌更稳定, 而铬则比铁更稳定。

随着腐蚀条件之不同, 金属的稳定性可以在相当大的程度上变化着。例如镁在碱溶液中远较铝和锌为稳定, 虽然镁在形成氧化物时的自由能减少显著地较铝和锌大。铝和铬与铜比较起来在热力学上有着更大的反应能力, 但是铝和铬在硝酸中是完全稳定的, 而此时铜却是完全不稳定的。这一类的例子可以举出很多。

因此, 虽然热力学在判断腐蚀反应的可能性方面给予了我們详尽无遗的数据, 但它却完全不能用来讨论这一反应实际上所达到的速度。

如果不考虑周围的条件, 就不可能像对于金属的机械性质那样用绝对的数字来表征出金属对于腐蚀的真实稳定性。

研究热力学上可能的腐蚀过程为什么在一种情况下完成得很快, 而在另一种情况下则完成得惊人地慢(有时是如此之慢, 以致实际上可以把这类金属系统看作是完全稳定的), 确定各种因素对于腐蚀过程的真实速度的影响——这一些也就是腐蚀研究的主要对象。

热力学上可能的腐蚀过程在进行中所受到的阻滞可以有二种: 即由于需要附加很大的