

# 金属的腐蚀与氧化

〔英〕U. R. 艾万思 著

华保定 译

本书总结了英国腐蚀学派近数十年的科研结果，探讨了金属腐蚀及防护理论，并涉及了某些方面的应用，诸如锅炉的腐蚀、地下腐蚀、油漆、镀层、统计等等。

本书可供从事金属腐蚀与防护的科研人员和工程技术人员阅读，大专院校金属腐蚀专业的学生也可参考。

本书纸型是1965年制成的。这次印刷前，经检查，发现并改正了一些错误；为了利用原纸型，个别问题未能改正，请阅读时注意。

U. R. Evans

**THE CORROSION AND OXIDATION OF METALS  
SCIENTIFIC PRINCIPLES AND PRACTICAL APPLICATIONS**

Edward Arnold Ltd, London 1960

(根据英国爱德华阿诺尔德出版公司一九六〇年版译出)

\* \* \*

**金属的腐蚀与氧化**

[英] U. R. 艾万思 著

华保定译

\*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本 787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>·印张 57·插页 2·字数 1280 千字

1976 年 6 月北京第一版·1976 年 6 月北京第一次印刷

印数 00,001—14,000·定价 4.55 元

\*

统一书号: 15033·3718

y

## 序 言 (节译)

这一本书代表作者个人对于腐蚀的见解，并且也综述了影响这些见解的实验工作——其中当然包括很多在剑桥大学以外所进行的工作。其他研究工作者所得出的见解也并未被忽视，本书的作者索引包括了近三千个人名。

在本书书名的选择方面曾有过一些困难。“腐蚀”这一名词过多地强调了金属从元素状态进入化合状态的那些反应的不令人欢迎的方面；然而，这些反应对于科学家可以有着特殊的吸引力，因为它们也服从于自然的定律和原理，因而有时可以根据物理测量计算出反应速度，并且计算值和实际值之间基本相符。但是很抱歉，对于“腐蚀”这一名词似乎找不到一个更合适的代名词，因此作者在书名中仍然采用了“腐蚀”这一名词。在本书中，腐蚀这一名词的含义已包括了干燥情况下的氧化过程 (dry oxidation)。但是为了避免误解，看来在书名中最好还是加上“氧化”一词。

本书的第一章的标题是“研究腐蚀的不同道路”。如果不是想使序言短一些的话，这一章中的不少内容是可以放在序言中的。在第一章中，我说明了腐蚀这一学科对于各类人员——其中包括理论科学家、应用科学家和工程师——可能都有兴趣；我也说明了腐蚀有着重要的经济意义并且它与公共卫生也有关系。腐蚀实际上就像一个很大的建筑物，当人们从不同的角度趋近它时，它的外貌看起来可以是完全不同的。很明显，一本意在帮助多方面的读者的书就必然要求各方面的读者对它都有一定的谅解。我认为没有必要为每类人员写一本书，我甚至认为这是不合适的；实际上，使某一方面的读者全面地了解一下别人的观点倒是一件很好的事情。

这里必须讨论一下工程师的需要。我曾经对工程师讲了三十年学，但是从来没有像某些地方所提倡的那样授与他们比授与（譬如说）冶金学家的更为简短的课程。实际上，除了一个方面以外，工程师可以和任何其他人一样容易理解这一学科；说真的，他们比那些对于数学感到厌恶的人们还更容易理解些。但是也必须认识到，今天工程师在化学方面所受的教育是太少了些，这是必须予以纠正的一件事。为了帮助他们，我准备了一个附录，其中以简练的形式介绍了懂得腐蚀学所必需的化学原理；这一附录中所举的例子也是从书的正文中所提到过的化合物中选取的。

第二个附录专门介绍物理化学——特别是其中的电化学。这一附录也许能吸引更多的人。在今天，许多理论科学家只受到很少一点电化学方面的教育，并且这些教育主要是从热力学的角度出发的，至于电化学的动力学方面则更遭到了忽视。这两个附录都是高度简练的。

为了帮助那些已不记得所学过的数学的人们和那些对于数学符号的反应力较差的人们，作者在前面十八章内几乎没有用什么数学方程式（除去在脚注中）；在这以后，才开始进入定量的论述。在定量部分中，我还放入了不是数学性的，但却似乎不适合放在前面的较浅显的章节中的材料。

## 说 明

本书作者U.R.艾万思是从事金属腐蚀研究时间较长的学者之一。本书是作者较为晚近的著作，比之作者的其他著作，这本书的篇幅较大，引用的材料也较广，在一定程度上反映了金属腐蚀学从萌芽发展到一门独立学科这一阶段人们所获得的许多经验和知识。本书也是目前世界上关于金属腐蚀学的专著之一，对从事金属腐蚀及其防护的工作者有一定参考价值。作者在一些具体问题上，有不全面甚至不正确之处，同志们在阅读时，注意批判地吸收。

本书是1964年由华保定译出的，并经沈行素初校、曹楚南复校过。由于译校者的水平限制，翻译中的错误在所难免，欢迎读者批评指正。

中国科学院吉林应用化学研究所金属腐蚀组

一九七三年九月

# 目 录

## 定 性 部 分

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 第一章 研究腐蚀的不同道路.....             | 1   |
| 第二章 单一金属的简单氧化.....             | 9   |
| 第三章 其他元素对于氧化过程以及膜的成长过程的影响..... | 45  |
| 第四章 电化学腐蚀.....                 | 68  |
| 第五章 可溶性阻蚀剂.....                | 105 |
| 第六章 双金属接触体以及隙缝腐蚀.....          | 152 |
| 第七章 阳极腐蚀和阳极钝化.....             | 179 |
| 第八章 埋在土中的和浸在液体中的金属制件.....      | 216 |
| 第九章 氢的放出以及金属在酸中的腐蚀.....        | 255 |
| 第十章 结晶腐蚀学.....                 | 298 |
| 第十一章 金属的氢裂与氢疱.....             | 325 |
| 第十二章 锅炉和冷凝器.....               | 354 |
| 第十三章 大气腐蚀.....                 | 401 |
| 第十四章 用漆和其他非金属覆盖层保护金属.....      | 449 |
| 第十五章 金属镀层以及以金属为颜料的漆.....       | 500 |
| 第十六章 晶间腐蚀和应力腐蚀.....            | 557 |
| 第十七章 腐蚀疲劳.....                 | 591 |
| 第十八章 其他类型的联合作用.....            | 615 |

## 定 量 部 分

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 第十九章 腐蚀速度的测量和腐蚀试验方法..... | 645 |
| 第二十章 膜的成长速度.....         | 688 |
| 第二十一章 湿腐蚀的速度.....        | 723 |
| 第二十二章 统计学方面的考虑.....      | 761 |
| 附录 I 化学.....             | 792 |
| 附录 II 物理化学和电化学.....      | 848 |
| 补遗 阻蚀作用和钝性.....          | 884 |
| 题目索引.....                | 888 |

## 定 性 部 分

### 第一章 研究腐蝕的不同道路

#### 概 要

这一章以腐蝕、磨蝕以及氧化等術語的解釋作为开始。然后作者表明了，腐蝕这一学科（就其最广泛的意义而言）的潜在的意义。在此以后，注意力就轉向考察这一学科的不同方式。当从不同的方向趋近这一学科时，这一学科也显示出非常不同的外观。腐蝕被不同方面的科学人員看作为（1）关涉金屬与非金屬的化学反应的动力学，（2）不同元素的不同电子亲合势的結果，（3）短路了的电池的电化学，（4）晶体組織的破坏，（5）冶炼过程的逆过程，（6）化学热力学的一个分支，或者（7）我們應該予以医治的、使金屬受到“折磨”的一种疾病。看待腐蝕的这些不同道路将投合不同人們的心意；但是如果一个人能努力去了解这一学科的另一一些方向的話，他肯定可以从中获得益处并且对于从另一道路趋近这一学科的人們产生共鳴。

#### 腐 蝕 的 術 語

**概說** 在編纂腐蝕術語的語汇方面已經做过很多工作了，这些語汇为各術語提供了正式的定义。沒有問題，这样的一些工作有着它們的用处。但是有一点是值得怀疑的，即非专业人員，当他遇到一个他所不熟悉的術語的时候，是否能在閱讀完正式定义以后，明瞭問題的实质。也許帮助他的更好的方法，是先描述一些情况來說明需要这样一个術語以概括該类現象，然后再介紹已被公认用来滿足这一需要的名詞。

**腐蝕和磨蝕** 很久以来就已知道，金屬易于发生使它們失去金屬特性的变化；在大多数場合下，金屬在变化后不再作为元素，而是变成了某种化合物。放在潮湿空气中的鉄变成了一种被称之为鉄锈的棕色水合氧化物。放在同空气接触的盐水中的鉄也产生鉄锈；大家知道，此时所发生的变化是与流过溶液的电流有关的。如果鉄在空气中受到加热的話，鉄上就会盖上一层暗色的垢皮，后者通常是由不止一种的氧化物构成的。如果把鉄放在稀硫酸中，那么它就溶入液体并放出氢；若把所得的溶液蒸濃并冷却下来，它就析出硫酸亚鉄的晶体。

用腐蝕这一名詞来表述金屬从元素状态轉入化合状态的那一类化学变化和电 化 学 变化，是合宜的。但是目前这一術語有时还被用于某一固体金屬溶入另一种（液体的或熔融

的) 金屬的場合 (虽然这种溶解过程一般并不被认为是化学变化), 例如用来盛放熔融鋅的鋼容器逐漸地变薄; 鉄被鋅所溶解了, 而人們却說“容器受到了腐蝕”。希望有一正式定义的人們也許可以这样說, 即腐蝕是金屬或合金由于化学变化、电化学变化或是物理溶解而产生的破坏。在这一定义中排除了把金屬研碎成金屬尘而使金屬制件失去价值的机械过程。这种不包含化学变化的純机械性损坏被称之为磨蝕。

**联合作用** 腐蝕和磨蝕常会同时起作用, 而这样所产生的破坏常常远大于这两种因素先后单独作用时所产生的破坏的总和。这两种破坏作用的灾害性結合通常被称之为联合作用。某些类型的联合作用值得在这里特别地提一下。应力腐蝕裂开指的是当稳定的拉伸应力作用于浸在腐蝕介质中的金屬时所引起的裂开, 而在腐蝕介质中的金屬上施加交变或周期应力而引起的裂开則被称之为腐蝕疲劳。有时候, 不管是应力腐蝕还是腐蝕疲劳所引起的裂开都会沿着晶粒的边界发生, 而这种裂开就被称之为晶粒間裂开或晶間裂开; 在另一些时候, 这种裂开穿过晶粒而发生; 在这种情况下, 它們被称之为穿晶粒 (晶粒內) 或穿晶裂开。

**氧化** 当在空气中或氧中受热时, 金屬的表面部分将轉变成氧化物, 这一点在上面已經提到过了。这种轉变通常被称为氧化。在本书中, 氧化被看作为腐蝕的一种类型。但是, 某些有資格人士不把氧化包括在腐蝕这一学科以內, 因此为了明了起見, 看来在书名中最好还是放入“氧化”一字。

**其他特殊类型的腐蝕** 通常腐蝕是从金屬样品的表面开始的。如果腐蝕遍及于表面上的大部分, 那么它就被称为“普遍腐蝕”; 如果它只发生在一小部分表面上, 那么它就被称之为“局部腐蝕”; 如果腐蝕只局限于一些小点以致产生了明确的小孔, 而在其他表面几乎没有受到腐蝕, 这种現象我們称之为小孔腐蝕。在快速水流中的气泡冲击金屬表面以致于使保护层无法保持的地方, 有时会遇到一种使金屬表面层产生麻点的特殊小孔腐蝕, 这种小孔腐蝕我們称之为冲击腐蝕。如果腐蝕沿着晶粒边界向纵深发展而保留晶粒內部不受到腐蝕, 那么我們就称之为晶粒間腐蝕或晶間腐蝕。如果腐蝕沿着晶粒边界而引起凹槽, 或是在部分沉浸的金屬板上沿着水綫而引起規模更大得多的凹槽, 我們可以称之为凹槽腐蝕; 凹槽也可以沿着两种不同金屬的接触綫发展, 或是在与焊縫相平行的区域上发展。在压延或挤压过的金屬中, 如果腐蝕沿着某些平行于表面的面发展, 那么这种腐蝕就被称之为层状腐蝕; 在大气腐蝕的情况下, 沿着这些面形成的、体积頗大的腐蝕产物可能把夹在中間的各层撬开, 这样材料就被分成使人联想起饅头皮那样的碎片; 这一种腐蝕被称之为层化。

**鑲蝕** 金相学工作者采用某些腐蝕性試剂来呈現出抛光的显微样片的組織。这种試剂能依靠生成小晶面, 而使有一些晶粒在显微镜下观察起来是暗的, 而另一些則是亮的, 这样它們就使晶粒显露了出来。这种試剂也可以鑲蝕晶粒边界, 而使后者发展成暗色的綫条, 或者, 它也可以使合金中的某些組元受到腐蝕并着色, 这样这些組元就可以被鉴定出来。虽然这些都是腐蝕的例子, 但是金相学工作者很少用这一名詞, 通常他們說“鑲蝕磨片”。

其他科学工作者虽然并不采用腐蚀这一名称，但也积极地从事着这方面的工作。金属物理学工作者用某些酸性混合物来处理金属表面，然后统计沿着晶界或在滑移面上所出现的小孔数；他们相信——不知道这是正确的还是错误的——这些小孔数将显示着所存在的位错数。其他物理学工作者研究氧化过程或膜的成长过程，并且用晶格缺陷理论来解释他们所得的结果。

**腐蚀术语的多面性** 腐蚀这一学科——如果按照上面指出的那种广泛的意义来理解的话——可以用一个大厦，或是用一个有着很多侧翼的大建筑物来比喻；如果各种各样的访问者从不同的方向趋近这一大厦，那么他们将随着各人观察的角度的不同而得到完全不同的印象。如果想要了解这一建筑物，那么在走进以前最好先绕着它走一圈并从各个方面来观察一下。这样一种初步的视察不可能使人们获得充分的了解，全面的印象只有在以后才能获得。一个人不可能希望只通过窗户看看就了解到一个建筑物的全部特征，但他至少可以在下列方面得到某些知识，即各个房间和建筑物周围的草坪与花园之间有着怎样的联系。

### 看待腐蚀的各种方式

(1) 把腐蚀看作为化学动力学的一个分支 涉及各种非金属元素的反应以及这些反应所产生的产物的性质得到了有机化学和无机化学工作者的详细研究。各金属元素的合金化则得到了冶金学工作者的相应的注意。涉及金属元素和非金属元素之间的化合作用的反应以及这些反应的产物的性质，换句话说，也即腐蚀反应和腐蚀产物，看来也应得到同样的研究。

但是，在很多情况下，腐蚀反应的进行速率并不受化学方面的因素所控制。氧化以及相类似的变化引起了膜在金属上的形成，而金属和非金属的化合速率将决定于物质通过氧化物膜（或是其他化合物的膜）的最大速率；通常反应开始时进行得很快，但是当膜愈来愈厚时，反应就愈来愈慢。就像已经谈到过的那样，这种现象似乎更易引起物理学工作者的兴趣。

在不生成膜的情况下（例如当含有某种氧化剂的酸作用于金属时），反应可以进行得如此之快以致于变化的速率受到试剂之一的补充速率所限制。这种情况当然服从于从物理学教科书中可以找到的各种规律，但是它们对于研究化学反应历程的人们说来却是没有兴趣的。即使控制过程是某一在金属表面上进行的反应，但总的说来在这种情况下腐蚀仍然是一种电化学反应。

这一点也许是可以理解的，即普通化学工作者以及甚至是在电化学方面没有受到专门训练的物理化学工作者都不太有意于参与腐蚀反应的研究。但是还存在着这样一条道路，其中各腐蚀反应可以用来说明元素的周期排列。这样一条对于普通化学家说来较易接受的道路将在下面讨论。

(2) 把腐蚀看作金属和非金属之间的电子亲合势的结果 在周期表中●，各种非金属（氧、硫、氯、碘等）处于惰性气体之前，而它们的原子都是电子的接受体。如果一个



氧原子有机会俘获到两个额外的电子，它就多少地获得了一个惰性气体原子的结构和稳定性，虽然这两者之间还有着这样的差别，即前者带有负的电荷。但是，金属却处在惰性气体的后面并且它们实际上是电子的给予体。因此，这一点是不足为奇的，即如果一个氧原子和某种二价金属的原子碰在一起时，氧将从金属俘获二个电子，而  $O^{2-}$  阴离子和金属阳离子的结合将伴随着发生自由能的降低，因此这种反应是可以自发地进行的。

正如已经谈到过的那样，这一事实——即氧化物在金属表面上生成一层使金属和氧相隔离的膜——使得氧化速率随着膜的增厚而减慢下来；金属和氧的直接结合只有在高温下才是重要的，并且这种结合主要地依赖于氧化物结构中的晶格缺陷——后者或使阳离子得以从内向外地通过膜，或是使阴离子得以从外向内地通过膜。但是在低温下以及在某种合适的水溶液（例如氯化钠溶液）的存在下，氧之俘获电子以及金属之失去电子可以这样地进行，即金属之破坏可以无限期地继续下去而不形成一种能影响腐蚀的膜。

例如，如果把一块锌板垂直地浸在与空气相接触的盐溶液中，那么氧就可以在水线处从锌取得电子而产生  $OH^-$  离子<sup>●</sup>。电子之不断除去使得  $Zn^{++}$  得以从锌板的较下部进入溶液，而不致引起电荷在任何地点的积累。 $Zn^{++}$  和  $OH^-$  这两种离子会碰在一起，但是它们不是形成保护膜，而是形成氢氧化锌  $Zn(OH)_2$  的絮状沉淀，或是形成垂直于金属而向外长出的一种膜状壁。因此金属腐蚀的速率将不会随着时间而慢下来，而是以几乎不变的速率继续着。

这种（电化学）腐蚀之所以能无限地继续下去（甚至在直接氧化将由于膜的形成而停止下来的温度下）是由于下列的原因，即腐蚀过程的两种初生产物都是很容易溶解的物质；因为溶液中的主要离子是  $Na^+$  和  $Cl^-$ ，我们可以把水线处形成的“阴极产物”看作是  $NaOH$  而把在较下面生成的“阳极产物”看作是  $ZnCl_2$ 。如果所用的是一种能在阴极地区或阳极地区产生难溶性膜的溶液，那么电化学腐蚀就将得到自阻滞——这是加入液体内的适当添加剂对于腐蚀的阻滞作用中的一个重要因素。

部分地浸在液体中的锌的电化学腐蚀实际上是氧化的一种类型，但是在这种类型的氧化中，氧的消耗发生在一个地方（水线处），金属的消耗发生在第二个地方（锌样品的较下部），而氧化物（以水合氢氧化化合物的形式存在）的沉淀则发生在第三个地点。因为过程的各个部分在不同的地点进行，因此就不可能获得保护膜来抑制腐蚀；这样也就使腐蚀得以不受妨碍地进行下去。

上面所指出的接近电化学历程的道路看来是最能投合普通化学家的心意的；电化学方面的专家可能会相当不同地来看待这一问题——这一点将在下面表明。

**（3）把腐蚀看作为短路了的电池的作用** 电化学工作者常常研究把外电源所供给的电流通过由某种水溶液所隔开的两个金属电极所组成的电池时所引起的效果。此外，他们还研究本身就能提供电流并能发动放在外电路中的某些装置的原电池。腐蚀电池代表着一种

● 在第 801 页上给出了专门为了帮助腐蚀研究而设计的一种周期表。

● 氧离子  $O^{2-}$  在水中是不稳定的，即使一旦形成以后，它们也将通过反应  $O^{2-} + H_2O = 2OH^-$  而立刻消失；虽然，它们是否能形成这一点都是很值得怀疑的。 $O_2$  被还原成  $OH^-$  所通过的反应将在第 86 页上提出。

中間狀況——也可能是更簡單的狀況——这里既沒有从外电源对之施加电流，同时它也沒有把电流供給到外电路中去。電池之建立可能依靠于两块相互接触并且由同一种液体所联結起来的不同金屬；或者电极也可以是被不同濃度的溶液所圍繞着的同一种金屬；或者它們也可以是放在同一种溶液中的同一种金屬，只是氧之到达一个电极比到达另一个电极更容易一些而已。

在差不多所有的情况下，電池都是短路了的，而联結这两个区域（它們分別地构成了阴极和阳极）的金屬通路的电阻是小得可以略而不計的。如果把这两个区域相联結起来的液体是某种濃的盐溶液，那么这一液体通路的电阻也可能小得可以忽而不計；在这种情况下，控制电流的因素将是极化，后者常常是氧向阴极的补充的有限速率所引起的。

为了了解这一些情况，須要对电化学有一定程度的熟悉。这一点是值得注意的，即大多数电化学教科书都較詳細地討論了消耗电流的电解電池和产生电流的原電池，但是却都沒有把同样的原理用之于像腐蝕電池这种有兴趣的中間情况——此时既沒有加以外加电动势也沒有提供可以对外作功的电动势；但是 E. C. Potter 的值得称赞的电化学教科书是一个例外（該书全名为 *Electrochemistry, principles and applications*, 1956 年由 Cleaver-Hume Press 出版——譯者）。

**（4）把腐蝕看作为結晶結構的破坏** 金屬通常是晶体結構，而金屬的破坏与結晶物质，由于蒸发或溶解而引起的破坏有着共同之点。当把金屬的蒸汽冷却下来时，像錫这样的揮发性金屬可以长成为美丽的小晶体；当把这些晶体加热时，它們又重新消失。像碘这样的非金屬晶体也有着同样的行为，人們对于后者曾进行过很多經典的研究。从晶体成长的近代研究所得出的主要結論是，一个理想晶体的成长是非常緩慢的；但若該晶体結構中有着某些缺陷，特别是若該种缺陷是 Frank 所研究的螺旋形位錯，晶体的成长就很容易进行。反过來說，如果条件有利于物质之离开晶体而不利其析出，那么結構中的缺陷应该促进物质之离开晶体。这一点是不足为奇的，即金屬腐蝕倾向于在結構不規則的地方开始，虽然它在以后常常会扩展开来。这問題很复杂，其中膜的局部裂开也常常会起某些作用（第 85 頁）。但是作者认为，上面所叙述的已足以說明，为什么結晶物理方面的近代发展对于腐蝕学工作者有着巨大的重要性，以及为什么結晶物理学工作者常常采用一种实际上是腐蝕过程的过程来显现出某些缺陷（位錯）的位置，后者是依靠小孔的产生而显示出来的。

这也解釋了为什么冶金学工作者采用腐蝕（鑲蝕）过程。一块剛拋光过的金屬样品将复有一层易受化学試剂腐蝕的排列缺乏秩序的物质，而且这种腐蝕作用将向下深入直到被精确地有序地排列着的原子层所減慢下来为止；这样就形成了小晶面，后者代表着原子裝填得最緊密的一些晶面。对于各个晶粒說来这些小晶面的傾角是不同的，因此从某些晶粒反射上来的光綫能通过显微鏡筒，这样它們看起来就是亮的；而另一些則看起来是暗的，这样晶粒的組織就被显示出来了。在另一些場合下，晶粒边界本身受到了选择性的腐蝕，这样晶粒組織就通过暗色綫条所組成的网而显露出来。

**（5）把腐蝕看作是冶炼过程的逆过程** 除了像金这样一些貴金屬以外，一般金屬

都以某些稳定化合物的形式存在于地壳中；这些稳定的化合物通常是氧化物，水合的氧化物或硫化物，但有时候也可能遇到碱式硫酸盐、碱式氯化物或碱式碳酸盐。在把“矿石”还原到金属状态时，必须耗费一定的能量来克服金属与非金属之间的亲合势；有时候，就像在铝的情况下那样，这种能量是以电流的形式加上去的；但是在更多的情况下，就像铁的还原过程那样，金属的氧化物和碳一起加热；在高温下，碳对于氧的亲合势比金属对于氧的亲合势还要更大些。

这样所得到的金属处在一种高能状态；因此如果把它们置于氧和（或）水中，或是暴之于硫的化合物——就像在使用中常常发生的那样——那么金属回到它们在地壳中原先所处的低能状态（氧化物、水合氧化物或硫化物）的过程乃是伴随着有自由能降低的反应，也即是自动发生的反应。因此，下列现象就不足为奇了：在空气中加热过的铁上会长有一层氧化物的垢皮，放在空气和水中的铁会生锈（水合的氧化物），而放在含有痕迹量的某些硫化物的大气中的铜则生成“晦色膜”，后者含有与硫相结合着的铜（此外还常同时含有氧）。因为我们生活在氧和水汽的包围中，因此更通情达理的是提出这样的问题，即“为什么在某些情况下金属能免于腐蚀”，而不是去问“金属为什么发生腐蚀？”作者希望本书在回答第一个问题方面能为读者提供一些材料。

**（6）把腐蚀看作为化学热力学的某一支** 上面刚谈到的那一条趋近腐蚀的道路可能会投合化学冶金学家的心意，但是它也提醒了我们，即只有当腐蚀过程的结果将导致自由能的降低时，腐蚀才有可能发生。化学热力学的最新发展使人们有可能作出图解来确定在哪些情况下腐蚀不可能发生——如果不从外界供给能量的话——以及在哪些情况下腐蚀可以发生并且通常确实发生。这些图解还显示了在哪一些条件下保护膜的形成将变得可能（这种保护膜常常会影响腐蚀之进行）。确定热力学上的各种区域（即腐蚀区、稳定区和钝态区——译者）的图解方法完全归功于 Pourbaix，他的工作为研究这一学科提供了一条新的道路。他的方法将在第二十一章中讨论，但是读者还应该读一下他的原著（M. Pourbaix, “Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions”, J. N. Agar 翻译，Arnold 公司出版）。

**（7）把腐蚀看作为金属的疾病** 很多从事于实际工作的人把腐蚀理解为必然的事情，至少对于很多贱金属如此，如果不采取某些措施来防止它的话。今天所进行的大多数腐蚀研究都是有关于防蚀方法的。

有时候可以在原先具有腐蚀性的某些水中加入“阻蚀剂”，而且近年来水处理已提供了使人获得深刻印象的结果。但是也必须指出一个缺点，即对很多阻蚀剂说来，不充分的添加量将使情况变得比不加更坏；有时候不充分的添加量实际上会增加金属上的总腐蚀量；而且，即使总腐蚀量减少了，但是因为受到腐蚀的面积减少得更多，因此腐蚀的强度（单位面积上的腐蚀）还会增加；这种阻蚀剂应该被看作是危险性的。

加到水中去的各种阻蚀剂将在第五章中讨论，而用来防止大气腐蚀的各种挥发性阻蚀剂则将在第十三章中考虑。

电化学的原理表明，在金属上施加外加电压时，既可能增加腐蚀速率，也可能减少腐

蝕速率。如果金屬制件被用作为阳极，那么除非条件适合于鈍态之建立（后者是依靠保护膜的形成为发生的），腐蝕将大大地受到促进。如果制件被用作为阴极，那么腐蝕就常常可以得到防止；这就是被称之为阴极保护的一种重要防蝕方法的基础，該种防蝕法常被用来补充某些合适的保护层的不足之处；这将在第八章中討論。

在一般情况下常常采用保护性覆盖层来防止腐蝕。这些保护性覆盖层可以是另一种较为耐蝕的金屬，或者是某种有机塗层，后者通常含有无机顏料并被称之为漆；此外也可以采用像搪瓷或水泥这样的无机性覆盖层。保护性覆盖层将在第十四章和第十五章中討論。

**結語** 如果某些讀者看到这里感到他还没有能完全地了解作者所写的全部东西，他們不應該过早地感到灰心。带有緒論性质的这一章只是开一个头，而各疑点将在以后的各章中变得清楚起来。作者认为这样做是合适的，即讀者可以在精讀完本书的其余各章后——或是精讀完与讀者有关的那一部分后——再重新讀一下这一章，因为这一章的写作意图不只在于提出一个展望，同时也还在于提供一个回忆。

### 其他参考文献

这里提出某些关于腐蝕的綜論括性著作是合适的，其中有 J. C. Hudson 的“Corrosion of Iron and Steel”（Chapman & Hall 公司出版）；F. N. Speller 的“Corrosion: Causes and Prevention”（McGraw-Hill 公司出版）；H. H. Uhlig 主編的“Corrosion Handbook”（Wiley; Chapman & Hall）。

上面所提到的最后一本著作中包括有一个附有各种正式定义的詞汇；在 *Corrosion* 1958, 14, 319 t 上还可以找到另一个在 1958 年提交給 Inter-Society Corrosion Committee 的詞汇。在 *Beiblatt to DIN 50900* (1958) 中发表了德文的、法文的和英文的腐蝕术语的对照用語表。

由 *Corrosion, Prevention and Control* 杂志的出版人所发行的 *Anti-corrosion Manual* (1958) 是一种值得欢迎的新的出版物；这一出版物中包括了 W. H. J. Vernon 的一篇理論性文章。W. H. J. Vernon 在化学工业学会腐蝕小組春季演讲会上所作的报告是應該閱讀的，这篇报告刊在 *Chem. and Ind. (Lond.)* 1958, 第1381頁。

上面所提到的著作主要地——虽然不是完全地——討論了腐蝕的实用方面。从科学的角度出发接触这一学科，而同时对于实际問題又有一定見解的著作有 G. Schikorr 的“Die Zersetzungserscheinungen der Metalle”（来比錫的 Barth 公司出版）；E. Jimeno 的“El Problema de la Corrosion Metalica”（馬德里的 Ministerio de Marina 出版）；以及 Ir H. van der Veen 的“Corrosie”（台尔夫脫的 Waltman 公司出版）。苏联的著作是值得閱讀的，其中特别是 N. P. Zhuk 关于金屬的腐蝕及其保护方面的专著（苏联机械工业出版社出版，我国已有譯本，系高教出版社在 1960 年出版——中譯者）。G. W. Akimov 以电极电位为基础的观点的英文的譯文，可以从 *Corrosion* 1955, 11, 477t, 515t 上讀到，法

文譯文可以从1957年由 Dunod 公司出版的 “Theorie et Méthodes d'Essai de la Corrosion des Métaux” 一书中看到，后者是一本較早的苏联著作的譯本（該书在我国已有譯本，系科学出版社出版——中譯者）。N. D. Tomashov 的观点，特别是关于用合金化的方法增加耐蝕性的方法方面的观点，英文譯文在 *Corrosion* 1958, 14, 229t 上可以找到。

討論这一学科的各別部分（例如氧化）的专著将在适当的章节的尾部提到。

## 第二章 单一金属的简单氧化

### 概 要

这一章在开始时重新叙述并引伸了从前一章中所得出的某些论点。氧化和湿腐蚀被介绍为电子交换过程的不同形式；这里表明，在高温下重要的是简单氧化，而在低温下重要的则是湿腐蚀。在这以后，本章简单地讨论了一定厚度范围内的氧化物膜所引起的干扰色彩。表明厚度与这些色彩之间的关系表放在本章的尾部，而有关这些色彩的生成原因以及在这一厚度范围内的膜的测量方法则将延迟到第十九章中讨论。此后，本章简短地讨论了铜和铁上的膜的特点。

在这以后，本章介绍了表明膜厚与时间之间关系的三种主要曲线，虽然这些不同的方程式的数学推导将延迟到第二十章中给出。在较低温度下，氧化很快就几乎停止了；在这种情况下起作用的各种定律为了叙述的方便起见被归并成为对数定律。在较高的温度下，这里指出，氧化过程有时可以先服从直线规律而后又服从抛物线规律，或者它也可以先服从抛物线规律而后又服从直线规律。此后，本章强调了晶格缺陷在膜的增厚中所起的作用。这里指出，膜的成长的发生既可以是由于金属的向外移动，也可以是由于氧的向内移动；存在着这样的证据，即这两种移动有时可以同时地发生。

此后，作者按照金属的氧化行为而把它们分成了几类。这里首先简短地提到了某些贵金属，它们在一般氧化物将分解的那一温度范围内不可能受到氧化；然后作者以修改过的形式介绍1923年发表的Pilling-Bedworth原则。这里首先讨论在空气中将形成多孔性膜，并且会发生燃烧的特别轻的金属，然后又讨论可以依靠氧的向内运动而形成紧密的膜并有时在膜中发生高的应力的那些金属；最后则讨论依靠金属的向外运动而生成紧密性膜的那些金属，这里金属向外运动的过程有时在膜的底部会留下空穴。有时候，应力和空穴似乎都不存在，这可能是由于同时发生着正、反方向的运动。这一章以较低温度下的氧化过程的讨论作为结束，其中包括在常温时所形成的不可见的膜以及在稍高温下所形成的干扰色彩的进一步讨论。

### 金属上的膜的一般特征

**物理过程在氧化作用中的重要性** 乍看起来，金属和氧的化合似乎应该是化学变化的一个简单例子。但是，金属的氧化有着两个在通常所研究的反应中不常遇到的特征。随着它本身的成长，氧化物膜也愈来愈厉害地使氧与金属相隔绝，因此膜的成长速率常常不是受某一化学反应所控制，而是由金属之向外或氧之朝内通过固体膜的过程所控制，也就是说，受某一物理过程所控制；物质通过膜的速率主要地决定于晶格缺陷。

**氧化作为电子交换的过程** 不应该把氧化物膜的生成过程简单地看作为金属原子和氧原子的结合，而是应该把它看作为电子的交换，这是在前面一章中就已经提出的一种观点。氧化亚铜的晶体不是由排列在晶格中的铜原子和氧原子所组成的，而是由亚铜离子（失去一个电子的铜原子）和半数的氧离子（带有两个额外电子的氧原子）所组成的——这样也就保持了电中性。铜和氧相结合时所发生的电子交换过程是通向更稳定状态的一个过程，因此它是不用外界供给能量就能自发地发生的一个过程。在周期表中（第 795 页）氧处在惰性气体氖前面的第二个位置；在得到两个额外电子后，一个氧原子就变成了一个氧离子 ( $O^{--}$ )，此时它也就在一定程度上获得了惰性气体所具有的结构和稳定性。

而且，离子在氧化物中的排列通常是这样的，即带有相反电荷的离子相互之间靠得比带有相同电荷的离子更近些。铁、钴和镍的较低氧化物 ( $FeO$ ,  $CoO$  和  $NiO$ )，就像硫化铅 ( $PbS$ ) 和氯化钠 ( $NaCl$ ) 一样，都是由交替地排列在立方体的各角上的阳离子和阴离子所建成的，这一种排列方法显然有助于电学上的稳定性。

这一点是不足为奇的，即一般说来——至少在有关的粒子比较活动的高温下是这样——放在空气中的金属的氧化进行得很快。但是在室温下，氧化物膜很快地就把金属和氧隔离了开来；这样，在干燥而纯洁的空气中，甚至在氧化物变得可见以前，氧化的速率就将变得可以忽而不计地低。对于含硫的膜说来，情况可能并不如此；但是在比较清洁的空气中，在室温下，直接氧化作为金属的破坏途径来说是没有重要性的。不幸的是，在较低的温度下另一种被称之为电化学腐蚀的电子交换过程却变得重要起来，这种电化学腐蚀要求有水的存在，并且它常常导致氢氧化物之形成而不是导致无水的氧化物；在这一种类型的腐蚀中，所形成的腐蚀产物常常不生成可以抑制腐蚀的进一步发展的保护膜，而是成为一种疏松的沉淀，或者也可能，它在离金属某一距离处形成膜；如果是这样的话，腐蚀在一旦开始后就会继续下去而不受到阻碍。这种情况被称之为湿腐蚀，它将在第四章中讨论。这一章则专门讨论直接氧化，后者在高温下有着重要性。

工程技术人员希望能采用这样的材料，在这些材料上，氧化作用将在材料厚度严重减薄以前就使它自己受到抑制。即使是在比较高的温度下，这种情况通常也是会发生的——如果准备等待直到氧化皮变得足够厚并且他有把握这种氧化皮将保持不受损坏的话。不幸的是，厚的氧化皮比薄膜更易受到破坏，实际上，当氧化物的膨胀系数和金属的膨胀系数不一样时，如果膜的厚度超过某一临界值的话，在冷却时膜很容易自发地从金属上剥落下来<sup>●</sup>。因此比较恰当的是选择这样的材料——至少对于最高的温度是如此——在该种材料上当氧化皮（或膜）还很薄时氧化速率就已变得很慢。

**氧化所引起的颜色变化** 如果把事先用砂纸擦亮了的镍片的一端放在火焰中加热，那

- 如果将盖有一层氧化物的金属冷却下来，那么，由于金属和氧化物间的不等收缩而产生的单位面积上的总应变能，在最简单的场合下，似乎应与膜的厚度  $y$  成正比，或者说，它将等于  $ky$ ；对于金属和氧化物之间的光滑界面说来，从单位面积上把膜剥落下来所需的能量  $W_A$  应该近似地与  $y$  无关；当  $ky > W_A$  或  $y > \frac{W_A}{k}$  时，在外界不作功的条件下膜自发地剥落下来应该是可能的。但是，如果金属和氧化皮有相互咬合的作用，情况就不一定如此了。

么就会生成一种楔形的氧化物膜；愈是靠近受热端，这一膜也变得愈厚（图1）。在尽头处，加热后的颜色是灰的，但是镍片的中間部分則呈現出一組美丽的色彩，后者是从氧化物膜的外表面和内表面所反射出来的光线之间的干扰作用所引起的；如果这一氧化試驗进行得很仔細，可以看到有好几“級”的颜色，例如紅色可以重复出現五次之多。在靠近未被加热的一端，金属的外貌保持不变。但是这并不証明該处沒有氧化物；与此相反，实际上所有曾在空气中放置过的，甚至是在室溫时放置过的，金属都带有氧化物，而且常常是不可見的氧化物。

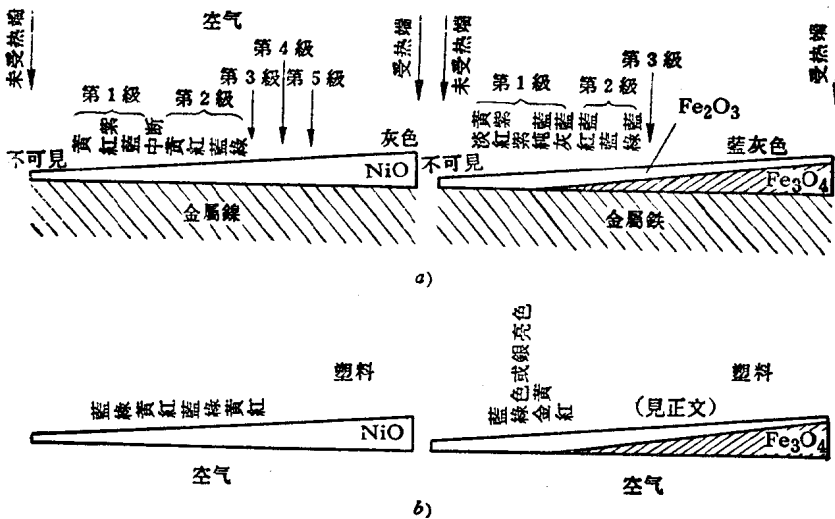


图 1

a — “分級呈色的”鉄和鎳上的氧化物膜；b — 轉移到塑料上去的  
同一氧化膜，这里金属已被溶解掉了。

同样地受热的銅片或鉄片实际上将产生同样的色序（色序指的是黃、紅、藍、綠等颜色的次序——譯者），但是在鉄上面，較厚的膜所产生的颜色比較弱或甚至不产生颜色；氧化鉄比氧化鎳要少透明些，因此当膜变厚时，由于内表面所引起的反射将变得較弱。但是，在所有金属上色序都近乎相同这一事实表明，这种颜色不是氧化物的特性，而是决定于膜的厚度。同一种颜色在色序中的一再出現可以很容易地得到解釋。如果膜的厚度是这样的，即光从内表面反射所經過的途徑和从外表面反射所經過的路徑之間所差的距离等于綠光的波长之半，那么綠色光线就会消失掉一部分，而样品在日光下看起来就成为紅紫色的——因为紅紫色是綠色的补色。但是，当膜繼續增厚使光从内、外表面反射所經過的路程差达到綠光波长的  $1\frac{1}{2}$ ,  $2\frac{1}{2}$ ,  $3\frac{1}{2}$  时，就将产生相当类似的紅紫色；因此紅色将在这一色序中先后出現好几次，虽然在不同的出現紅色的地方颜色的特性也不是完全相同的。但是，实际上情况还要更复杂些，在第二級的颜色中，不仅是颜色的特性，并且颜色的次序也和第一級的颜色略有不同，产生这种情况的原因将在第 661 頁上解釋。在第 41 頁和 42 頁上的表中給出了不同颜色的膜的厚度。

在銅片或鉄片受到較强烈的加热的一端，不发生由于干扰而引起的颜色变化，此时金



屬片的外觀決定于氧化物的特殊的顏色。當在金屬上觀察時，這種膜通常是藍灰色的或黑色的，但是對於銅片上的膜說來，有時可以把銅片彎成尖銳的角度而使膜成為小片剝落下來；此時就可以看到，雖然通常由氧化銅 ( $\text{CuO}$ ) 所組成的外層是黑色的，但是由氧化亞銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 所組成的內層却是紅色的。鎳只生成單純的一層  $\text{NiO}$ ，而鐵則有時生成三層氧化物（見下面）。

一般說來，在呈現干擾色彩的区域上的膜不可能只依靠金屬的彎曲而以碎片的形式剝下來，但是把這層膜轉移到透明的一塊塑料板上去是可能的。此時受到過氧化的金屬首先被粘在塑料板上（使氧化物膜貼着塑料），然後再用陽極腐蝕的方法（這一方法將在第664頁上敘述）溶去金屬使膜附着在塑料上而留下。此時就可以發現，這種膜仍然顯現着顏色——當從原先存在着金屬的那一側看過去時，這種顏色可以看得最為清楚。對於鎳上的、由單一的層所組成的膜說來，在任何一點上的顏色近似地與當膜仍然留在金屬上時在該點所觀察到的顏色相補；例如原先看起來是黃色的地方變成了藍色，原先看起來是綠色的地方變成了紅色，或者反過來也是一樣，原先是藍色的地方變成了黃色并依此類推。光學的原理使我們可以預期這種互為補色的關係。

在只存在一單層的條件下，在氧化鐵的情況下也可以看到有相類似的互為補色的關係。例如在一端受到短期加熱後的鐵片給出跨越三級的顏色，而這種顏色之形成是由于存在某種氧化物膜 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )。在呈第一級顏色的区域上，這種氧化物膜直接地緊靠在金屬上；轉移到塑料上後這層膜顯現微弱的顏色：在每一點上，顏色近似地與當膜附着於金屬上時同一點原先所呈現的顏色相補。這裡和氧化鎳的情況一樣，當從原先存在有金屬的一側觀察樣品時這種顏色看得最為清楚；但是當透過塑料觀察時這些顏色也可以被辨別出來。然而，在呈現出第二級顏色的区域上，在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  膜和金屬之間存在着一層近乎不透明的磁性氧化鐵 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )，這樣，即使在除去了金屬以後， $\text{Fe}_3\text{O}_4$  也使人們難以從內側看到這些顏色。當通過塑料觀察這一樣品時，這些顏色仍然可以看到，但此時這些顏色就和除去金屬以前所存在的顏色一樣了；這一點也是不足為奇的，因為當金屬存在時氧化鐵膜的靠里的一面的反射表面是磁性氧化鐵，而在金屬除去後也還仍然是磁性氧化鐵（見圖1，第11頁）。

如果用玻璃來代替塑料作為支持體，那麼觀察顏色就更方便。Eurof Davies 把一塊鐵樣品放在氧中在某一定溫度下加熱了某一選定時間，這樣鐵上就生成某種均勻的色彩。他然後用環氧樹脂把樣品粘在玻璃上，最後又用陽極溶解法將金屬除去。當膜由兩層氧化物 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 組成時，如果後者足夠薄以致是透明的話，從某一給定的氧化物膜可以得到四種不同的顏色：

- (1) 當膜仍然留在金屬上而且依靠反射光綫去觀察時所看到的顏色。
- (2) 在把金屬溶去後依靠透射光觀察膜時所看到的顏色。
- (3) 在把金屬溶去後依靠通過玻璃的反射光觀察膜時所看到的顏色。
- (4) 當從膜的靠里的一面（原先存在有金屬的一面）依靠反射光來觀察膜時所看到的顏色。