

金属腐蚀研究

复旦大学化学系电化学教研组 編譯

上海圖書技術出版社

內 容 提 要、

本书收集了苏联科学院“金属腐蚀的研究”、“金属腐蚀与防护問題”、“化学工艺的方法与过程”等书发表的七篇論文的譯文。这些論文对近代腐蝕理論、研究腐蝕的方法以及某些具体腐蝕問題都作了較深入的論述，可供研究机关、学校、工厂从事电化学和金属腐蝕的工作者参考。

金 属 腐 蝕 研 究

复旦大学化学系电化学教研組 編譯

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷五厂印刷

开本 850×1168 1/32 印張 6 16/32 字數 171,000

1960 年 11 月第 1 版 1960 年 11 月第 1 次印刷

印數 1—3,500

統一書号：13119·402

定 价：(十二)0.92 元

目 录

前言

在氧化性介质中的不可逆电极电位

..... Г. В. Акимов 和 О. Г. Дерягина	(1)
一、方法.....	(3)
二、結果討論.....	(4)
三、溶液中加入氧化剂时金属电极电位的变化.....	(21)
四、加入混杂物的金属的电极电位的变化.....	(25)
五、結論.....	(28)

pH对金属腐蚀稳定性与稳定电位的影响

..... А. Я. Шаталов	(31)
一、腐蚀—pH曲线上的最小点.....	(33)
二、扩散因素对于腐蚀稳定性的影响.....	(34)
三、氯离子浓度的影响.....	(35)
四、腐蚀速度与pH关系的数学表示.....	(35)
五、在缓冲溶液中的腐蚀.....	(36)
六、pH对金属稳定电位的影响.....	(36)
七、在不同pH的溶液中金属腐蚀和稳定电位的关系.....	(39)
八、結論.....	(40)

铁的腐蚀抑制剂——氢氧化鈹

..... Н. Н. Балашова 和 Н. Д. Томашов	(42)
--------------------------------------	------

用电导法研究金属上的保护膜

..... Г. Б. Кларк 和 Г. В. Акимов	(49)
一、測量方法.....	(53)
二、天然及人工氧化膜.....	(55)
三、几种膜形成的动力学.....	(62)
四、硫化鈹对氧化膜的作用.....	(63)

五、特种膜.....	(67)
六、鈍化表面上的膜.....	(70)
七、膜的击穿及以永潤湿表面.....	(71)
八、膜的电性质和金属在周期表中的位置.....	(72)
九、結論.....	(73)
附表 1~26.....	(76)

化学工业中的金属腐蚀

..... Н. Д. Томашов (105)

一、金属腐蚀的理論基础.....	(105)
二、以铁为主体的化学稳定合金.....	(117)
三、化学稳定的非铁金属和合金.....	(133)
四、化学耐蚀合金的若干新应用.....	(141)
五、化学工业中防腐斗争的展望.....	(146)

鋼的海洋腐蚀

..... В. Ф. Герпеев (164)

一、海洋大气腐蚀.....	(164)
二、受到海水間断潤湿部分的腐蚀.....	(167)
三、完全浸入海水部分的腐蚀.....	(170)
四、抗蚀方法.....	(172)

鈦、鋯及不銹鋼在无机酸及无机氯化物中的耐蚀性

..... Lex B. Golden 等 (176)

一、在无机酸中的耐蚀性.....	(176)
二、在无机氯化物中的耐蚀性.....	(188)

在氧化性介质中的不可逆电极电位

Г. В. Акимов 和 О. Г. Дерягина

对氧化性介质中的不可逆电极电位进行研究是有很意义的,因为在这些条件下,腐蚀过程具有某些特点^[1-3]。

例如,已经知道,假若腐蚀过程和氧化剂的去极化作用一起进行^[1-5],则金属结构的不均匀性在许多场合下对腐蚀速度的影响很小。基于这一特点建立了相似过程机理的不正确概念,认为在氧化性介质中,腐蚀仅仅是金属的简单的化学氧化,而腐蚀过程的速度则由氧化剂到金属表面的扩散速度所决定。

Г. В. Акимов^[6] 和 Н. Д. Томашов^[3] 认为必须用微电池的观点,来研究金属在氧化性介质中的腐蚀作用。

对结构因素在氧化剂中进行的腐蚀过程的影响加以研究后指出,结构的组成影响腐蚀速度,就是在腐蚀过程和氧化剂的去极化作用一起进行时也是如此,而且在某些条件下,结构因素对氧化性介质中腐蚀速度的影响比非氧化性介质中的影响大许多倍^[7]。

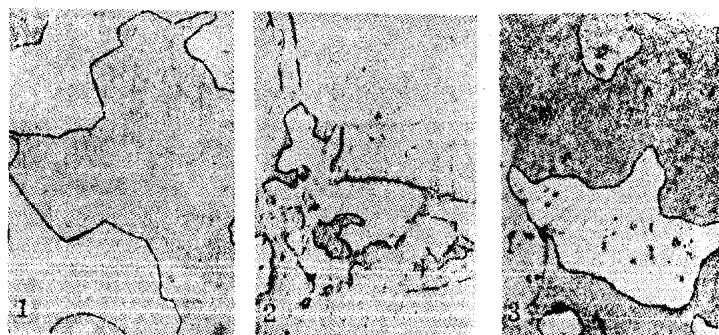


图 1 铝 (左) Al+2%Fe 合金(中)和杜拉铝 (右)的显微结构,放大 285 倍

这一工作的目的是研究多种金属在氧化剂溶液中的不可逆电极电位以及在這些介质中的腐蝕速度。

已經研究了高純度的鋁、鐵、鋅、鎳、銅、鉛和相应合金：鋁-鐵(2%Fe)，鋅-鐵(2%Fe)，鎳-銅(0.5%Cu)，鉛-銀(0.5%Ag)，生鐵和銅-金(0.5%Au) 在 $3N\text{ HCl}+0.3M\text{ H}_2\text{O}_2$ ， $3N\text{ HCl}+2N\text{ KNO}_3$ ， $3\%\text{ NaCl}+0.3M\text{ H}_2\text{O}_2$ 和 $10\%\text{ (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中的电极电位。所研究的金属的显微結構見图 1~5。

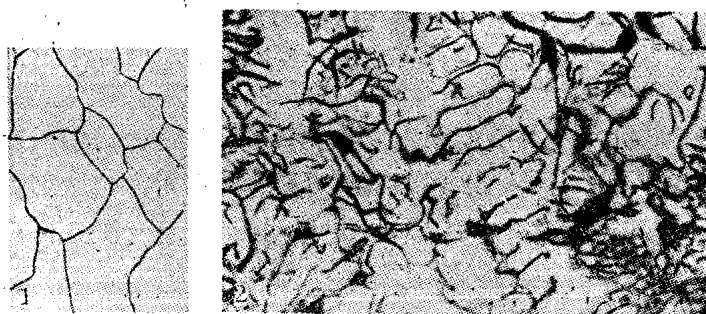


图 2 高純度铁(左)和生铁(右)的显微結構,放大 285 倍

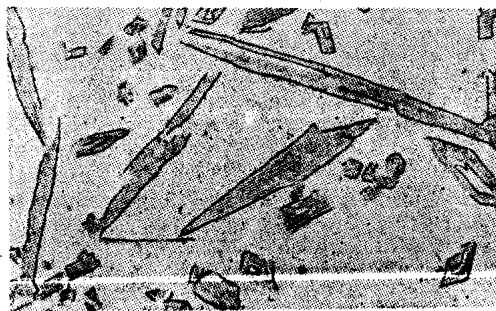


图 3 Zn+2%Fe 合金的显微結構,放大 285 倍

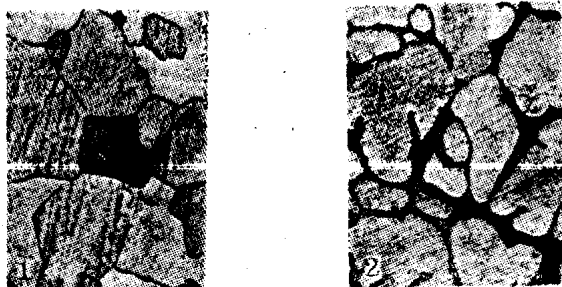


图 4 錫(左)和Cd+0.5%Cu 合金(右)的显微結構,放大 65 倍

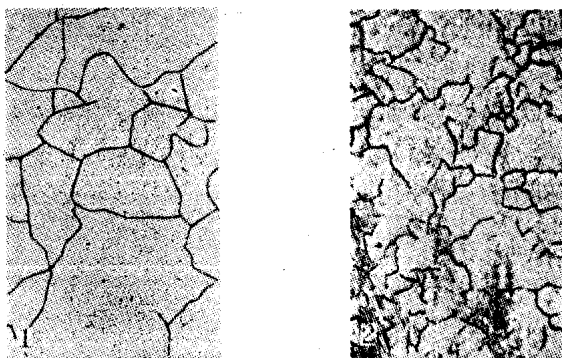


图 5 鉛(左)和Pb+0.5%Ag 合金(右)的显微結構,放大 285 倍

一、方 法

將試樣固定在聚苯乙烯環中,以鋼石粉(Al_2O_3)拋光,用酒精去脂和洗滌,然後用濾紙擦干後放到干燥器中放置 8~10 小時。測量在很大體積的溶液中(100~150 毫升,試樣表面 1 厘米²)進行,溫度 18~20°C,并攪拌溶液。以標準甘汞半電池為參考電極。

發生在 1N KCl | 3N HCl 界面的擴散電位達到很大的數值($\varepsilon_g = 40$ 毫伏)*。

添加 HCl, KNO_3 或 H_2O_2 沒有顯著地改變擴散電位,因為 K^+

* 按 Гендерсон 公式計算的擴散電位。

和 NO_3^- 离子的浓度很接近, 而 H_2O_2 則是解离度很小的化合物。发生在 $0.5\text{ N NaCl} \mid 1\text{ N KCl}$ 界面的扩散电位等于 4.4 毫伏, 发生在 $10\%(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \mid 1\text{ N KCl}$ 界面的扩散电位等于 1.5 毫伏。

尽管在某些場合下扩散电位的数值是显著的, 但我們认为可以不考虑它們, 因为我們現在的主要兴趣是, 当金属中加入混杂物后金属在溶液中电极电位的改变情况 (即純金属及其合金在相同溶液中的电位差), 或者是由非氧化性介质轉变为含有氧化剂介质时金属或合金的电极电位的改变情况。已經指出, 加入氧化剂不应显著地改变扩散电位。

要測量金属在 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的电极电位, 可以先測量金属在 HCl 和 NaCl 中的电位。为了避免金属表面发生显著变化, 亦即由于腐蝕而引起的阴极和阳极面积比例的显著变化, 測量要在短時間内进行 (特别是在 HCl 中)。然后用移液管迅速加入为达到 0.3 M /升濃度所需的过氧化氢的量。在 15~60 分钟內重新測定电极电位, 所需時間視金属在溶液中的腐蝕速度而定。以更长時間測量电极电位沒有意义, 因为介质是强蝕性的, 且阴极区和阳极区的比例急剧地随着時間而变化。

二、結果討論

表 1 列举了所研究的金属和合金在氧化性介质中的电极电位值, 这些数值是实验开始后 1 和 5 分钟內測得的; 表 1 也列举了实验終止时电位的数值。在大多数場合下, 实验終止时金属的电极电位 ε 已經达到在該溶液中的稳定值, 或仅仅緩慢地随時間而变化。列举在表 1 的电位值是对标准氢电极而言的。

图 6~9 表明铁、生铁、鎳、鎳銅合金、銅、銅金合金、鉛、鉛銀合金在 HCl 和 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的电位随時間变化的情形。

在盐酸中, 所有金属的电位建立得很快, 腐蝕过程在恒定电位时进行。加入过氧化氢会使电位立刻向正方向改变。加入过氧化氢后的电位跃以 $\Delta\varepsilon$ 表示, 无论对純金属或其合金, $\Delta\varepsilon$ 大約相等, 且达到相当大的数值: 100~300 毫伏 (鉛銀合金是例外, 它在

HCl+H₂O₂ 溶液中的电位比純鉛正了許多)。

純金屬、銅金合金和鉛銀合金的电位,在加入过氧化氫后显著改变,而后再很快地轉到恒定数值,且不再改变。在 HCl+H₂O₂ 中发生腐蝕的生鉄和鎳銅合金,在腐蝕过程中,其电位逐步地移向正方向。

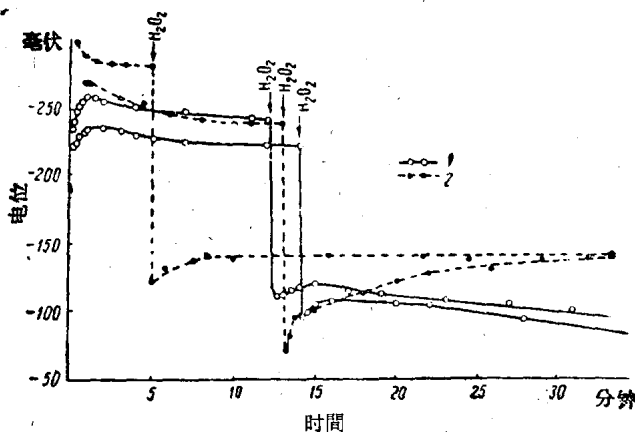


图 6 化学純鉄(2)和生鉄(1)在 3N HCl 及 HCl+H₂O₂ 溶液中的电位-時間曲綫

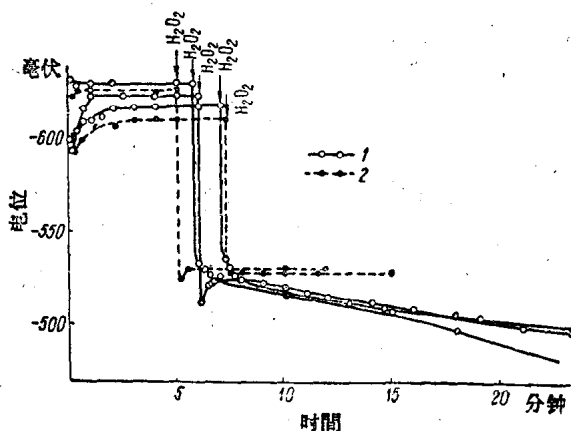


图 7 鎳(2)和鎳銅合金(1)在 3N HCl 和 3N HCl+0.3M H₂O₂ 溶液中电位-時間曲綫

表 1 在氯化性介质中金属电极电位的变化
(与标准氢电极相比,以负的毫伏数表示)

金属和合金	3 N HCl				3 N HCl + 0.3 M H ₂ O ₂				3 N HCl + 2 N KNO ₃				3% NaCl				3% NaCl + 0.3 M H ₂ O ₂				10% (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈			
	ε				ε				ε				ε				ε				ε			
	1 分钟	3-5 分钟	终止值 (毫伏)	5 分钟	1 分钟	5 分钟	终止值 (毫伏)	1 分钟	5 分钟	终止值 (毫伏)	1 分钟	5 分钟	终止值 (毫伏)	1 分钟	5 分钟	终止值 (毫伏)	1 分钟	5 分钟	终止值 (毫伏)	1 分钟	5 分钟	30 分钟		
铝	—	5 分钟	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	685	672	667	647	648	648	647	641	648	648	641	648	648	641	648	648	641	648	648	641	648	648		
	669	662	662	658	658	658	658	652	658	658	652	658	658	652	658	658	652	658	658	652	658	658		
	650	653	653	652	652	652	652	641	652	652	641	652	652	641	652	652	641	652	652	641	652	652		
	642	643	643	649	643	643	639	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
铝铁合金	666	632	644	—	638	638	—	644	638	632	644	638	632	644	638	632	644	638	632	644	638	632	644	
	648	656	640	—	631	631	—	640	631	652	640	631	652	640	631	652	640	631	652	640	631	652	640	
	647	649	640	—	628	628	—	—	—	547	548	548	547	548	548	547	548	548	547	548	548	547	548	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
杜拉铝	581	506	489	496	486	486	496	489	486	486	489	486	486	489	486	486	489	486	486	489	486	486	489	
	501	487	480	477	480	480	477	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	
	504	486	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	480	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
铁	287	280	280	280	198	198	159	190	198	198	190	198	198	190	198	198	190	198	198	190	198	198	190	
	266	252	237	237	113	113	145	99	113	113	99	113	113	99	113	113	99	113	113	99	113	113	99	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
生铁	238	226	220	220	104	104	67	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	104	
	257	247	240	240	111	111	86	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	111	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

铈	872	—	848	846	845	709	707	—	725	746	747	806	615	688	730	730	730	780	780
	874	—	845	846	846	707	705	—	747	754	754	614	615	626	731	731	731	780	780
	883	873	843	843	843	—	—	—	764	764	764	608	643	646	—	—	—	—	—
铈铁合金	816	703	647	605	578	585	581	581	775	770	770	669	674	—	718	712	712	663	663
	817	783	645	597	598	584	581	581	745	754	754	607	619	—	715	695	695	525	525
	—	—	—	—	—	587	553	553	747	760	760	610	637	—	711	713	713	575	575
5 分钟																			
铈	822	639	568	568	568	554	546	547	588	—	—	487	440	—	411	451	451	448	448
	834	655	571	571	571	555	549	549	537	—	—	437	439	439	418	448	448	428	428
	—	—	—	—	—	553	547	546	540	—	—	432	440	—	418	448	448	—	—
铈铜合金	658	658	567	554	520	331	321	320	586	586	—	392	314	—	418	489	489	401	401
	658	646	567	558	531	328	293	282	535	535	—	372	314	318	418	422	422	400	400
	652	652	565	557	504	—	—	—	532	532	—	320	337	288	416	431	431	240	240
铜	145	145	—	—	—	166	157	150	12	—	—	343	348	367	390	301	301	301	301
	—	—	—	—	—	171	157	150	10	—	—	204	166	166	314	314	314	314	314
	—	—	—	—	—	—	—	—	41	—	—	32	32	366	315	315	315	313	313
铜金合金	149	209	109	120	129	333	329	325	74	69	58	280	307	324	380	341	341	361	361
	178	164	80	115	115	208	146	143	61	75	75	334	364	373	317	337	337	360	360
	68	101	106	112	117	319	320	320	45	59	55	285	246	—	316	342	342	363	363
铜金合金	68	100	102	116	120	337	255	271	46	58	57	337	352	352	336	351	351	364	364
	107	115	107	103	117	159	144	188	15	15	42	320	368	497	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	10	39	47	208	480	—	—	—	—	—	—
铜	315	337	323	326	326	—	—	—	257	257	—	162	148	—	114	5	5	134	134
	345	355	355	347	347	334	352	362	298	298	—	185	167	140	43	43	43	138	138
	328	355	345	347	347	345	357	357	265	282	—	175	143	143	101	95	95	105	105
铜银合金	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	135	129	129	92	92
	370	391	392	275	150	350	363	363	273	286	264	134	48	100	128	205	205	185	185
	365	364	354	145	76	35	360	365	285	281	282	164	78	110	52	258	258	133	133
铜银合金	296	340	354	18	8	345	359	360	247	248	248	150	95	115	52	258	258	142	142
	425	382	382	257	160	—	—	—	252	259	258	118	125	115	115	115	115	—	—
	360	379	382	260	280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

附注：数字前没有记号的表示是真号。

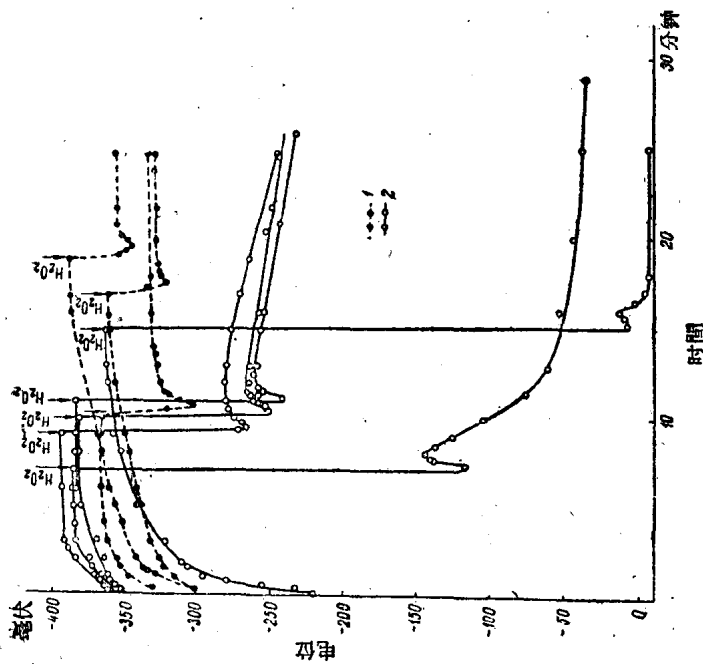


图 9 鉛(1)和鉛銀合金(2)在 3N HCl 和 HCl + H_2O_2 溶液中的电位-時間曲綫

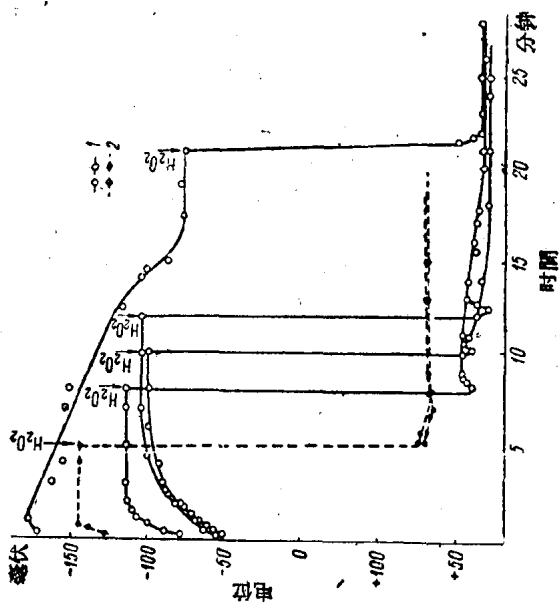


图 8 銅(1)和銅合金(2)在 3N HCl 及 HCl + H_2O_2 溶液中的电位-時間曲綫

曾經观察到某些合金在其他溶液中电位随時間而增加（見图 17, 26~29）。这不可以用金属轉变为更鈍性状态来解釋，因为这时合金有明显的破坏。按照我們的意見，电位逐漸变到正方向，是因为腐蝕的金属表面上阴极相增加的緣故。

图 10 表明鋅和鋅铁合金的电位变化。对于鋅铁合金，当加入过氧化氢的瞬间，沒有观察到显著的电位跃，这可以因为該合金在純盐酸中的电位很快下降。

上述合金在 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 中的腐蝕速度很大 ($30 \sim 40$ 毫克/厘米²·分)，同时阴极相和阳极相面积的比例变化很快：腐蝕开始后經過 2~3 分钟，金属間杂质 FeZn_7 几乎复盖了整个試样表面。因此，在 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 中建立的电位，显然相当于或十分接近于 FeZn_7 在該溶液中的电位。

图 11 和 12 列举了鋁、鋁铁合金和鋁銅合金（杜拉鋁）的相类似曲綫。必須注意，当过氧化氢加到盐酸中去，这些金属的电位改变得很小（2~10 毫伏）。

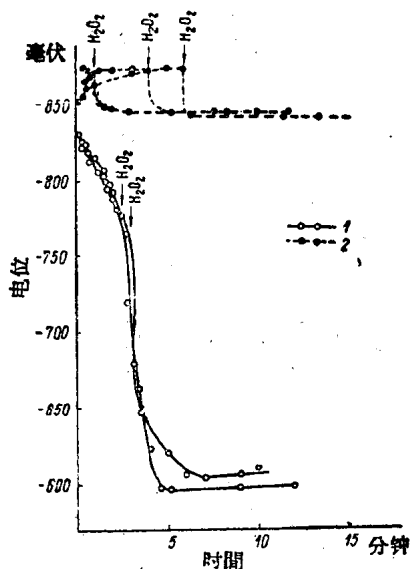


图 10 鋅(2)和鋅铁合金(1)在 3N HCl 和 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的电位-時間曲綫

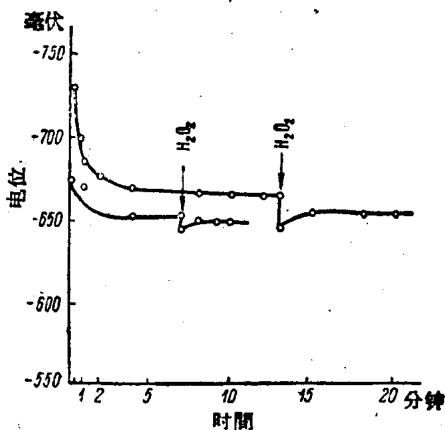


图 11 化学純鋁在 3N HCl 和 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的电位-時間曲綫

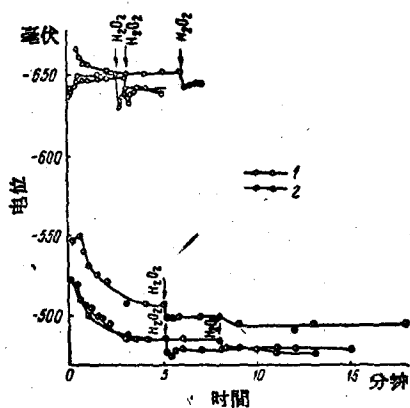


图 12 鋁铁合金(1)和杜拉鋁(2)在 3N HCl 和 3N HCl+0.3M H_2O_2 溶液中的电位-時間曲綫

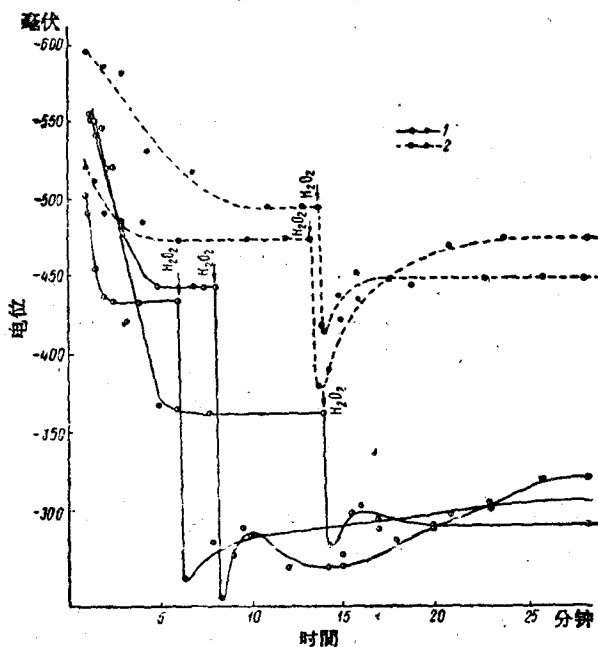


图 13 鋁(2)和杜拉鋁(1)在 3% NaCl 和 3% NaCl+0.3M H_2O_2 溶液中的电位-時間曲綫

鋁(和它的合金)在 HCl 和 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的电位很接近,可以假定过氧化氢的去极化作用是和氢的析出过程同时进行的,但在實驗中沒有得到证实。

若起始溶液是 NaCl 。那么在溶液中加入 H_2O_2 后金属的电位跃,比起始溶液是盐酸时要大得多。图 13 和 14 表明鋁及其合金在 NaCl 和 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中电位的变化。与用盐酸时不同,在这一場合下,鋁、鋁铁合金和杜拉鋁的 $\Delta\epsilon$ 达到 $100 \sim 150$ 毫伏。

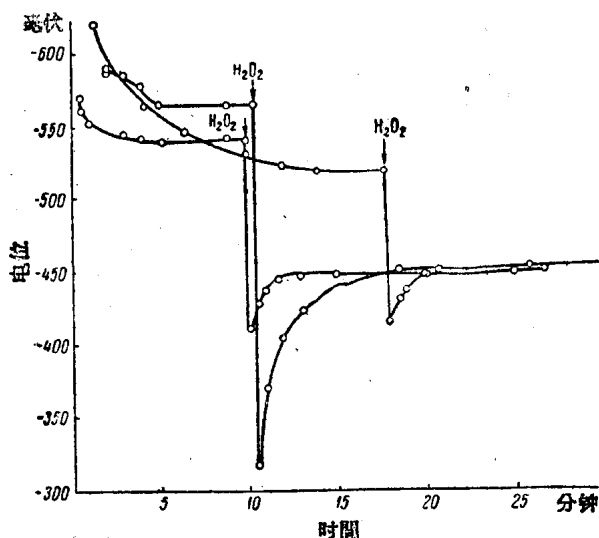


图 14 鋁铁合金在 3% NaCl 和 3% $\text{NaCl} + 0.3M \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的电位-時間曲綫

图 15~19 表示铁、鋅、鎳、銅、鉛及其合金的电位-時間曲綫。这些金属及其合金在 NaCl 中的 $\Delta\epsilon$ 和在盐酸中的 $\Delta\epsilon$ 一样,差別很小,鉛和鉛銀合金是例外。鉛銀合金的 $\Delta\epsilon$ 比鉛的电位跃大 $2 \sim 3$ 倍(有过氧化氢存在时,見图 19)。

鎳銅合金在 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的电位,由于試样表面上阴极相的增加,很快地变到正方向(图 17)。

最后必須指出,在 HCl 和 NaCl 中加入过氧化氢后,所有金属的腐蝕速度都增大了許多倍,数据列于表 2。

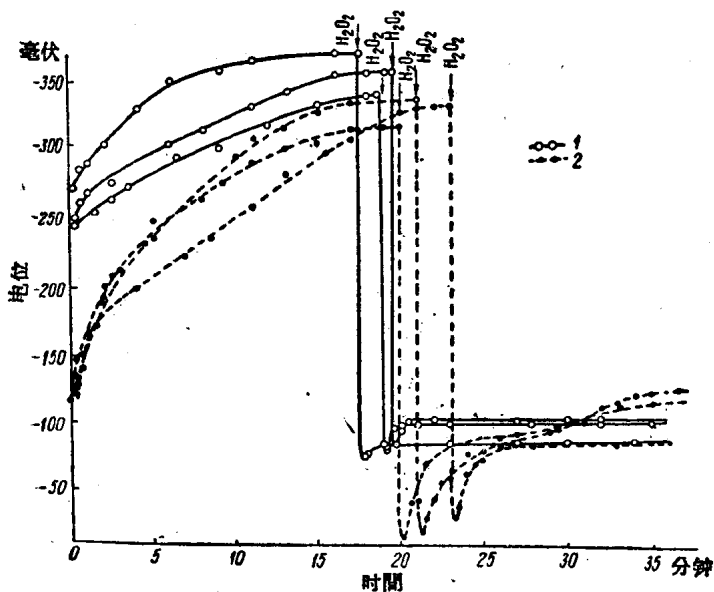


图 15 生铁 (1) 和铁 (2) 在 3% NaCl 和 HCl+H₂O₂ 溶液中的电位-时间曲线

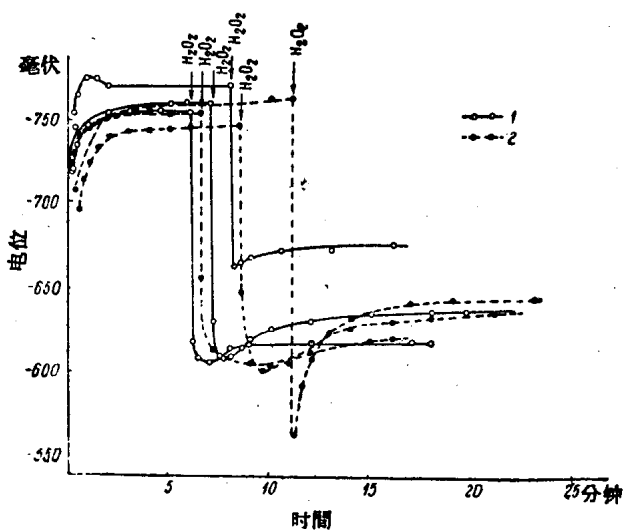


图 16 锌 (2) 和锌铁合金 (1) 在 3% NaCl 和 3% NaCl+0.3M H₂O₂ 溶液中的电位-时间曲线

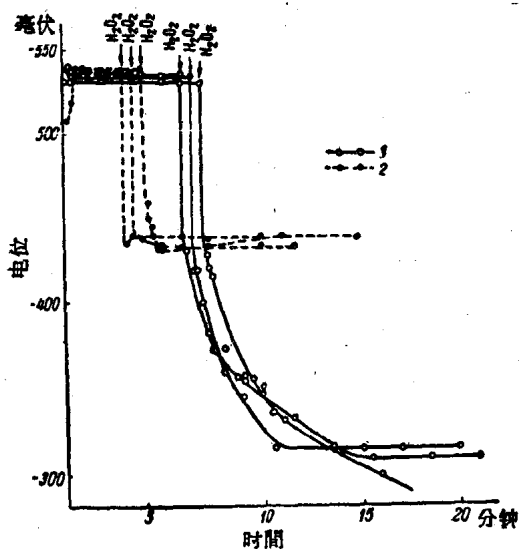


图 17 銅(2)和銅合金(1)在加了 H_2O_2 的3%NaCl溶液中的电位-時間曲綫

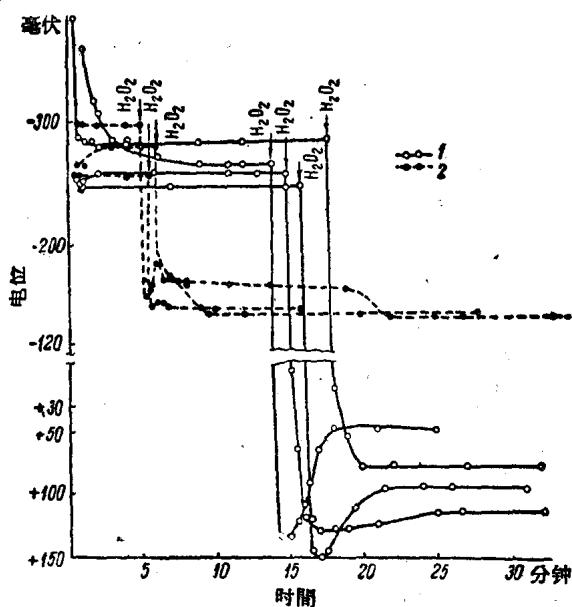


图 18 鉛(2)和鉛銀合金(1)在 3% NaCl 和 NaCl+ H_2O_2 溶液中的电位-時間曲綫