

281689

成都工学院图书馆
高等學校交流講義

化工机器及设备的 腐蚀与防护

天津大学等校合編



中国工业出版社

高等學校交流叢刊



化工机器及设备的 腐蚀与防护

天津大学等校合編

中国工业出版社

本書系由大連工學院、天津大學、天津化工學院、北京化工學院、成都工學院、華東化工學院、華南化工學院、河北工學院、南京化工學院、浙江大學化工機械專業教材選編小組選編而成。在選編過程中選用了蘇聯И.Я.КЛННОВ著“化工器械的腐蝕及耐腐蝕材料”有關材料，參考了大連工學院、成都工學院、浙江大學、天津大學等校的講義及國內出版的有關書刊。本書闡述了有關腐蝕理論、防護方法，介紹了金屬及非金屬材料的性能及特點以及非金屬材料的製造工藝性。

本書可作為高等學校四、五年制的化工機械專業教學之用，講課時數估計為40—50學時。也可供化工企業、設計單位、研究機構的技術人員學習參考。

化工機器及設備的腐蝕與防護

天津大學等校合編

中國工業出版社出版（北京修麟閣路丙10號）

（北京市書刊出版事業許可証出字第110號）

地質印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行·各地新華書店經售

開本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印張 $14^{3/16}$ ·字數340,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印數0001—3,537·定價(10—6)1.70元

統一書號：15165·380（化工—38）

目 录

緒論.....	5	三、腐蝕的分类和金属破坏的形式.....	6
一、引言.....	5	四、評定金属腐蝕的方法.....	8
二、腐蝕和耐腐蝕性.....	5		

第一篇 腐蝕理論

第一章 化学腐蝕及气体腐蝕.....	11	第六节 二次腐蝕过程.....	42
第一节 保护膜的概念.....	11	第七节 腐蝕过程的速度.....	43
第二节 膜的生长及成长条件.....	13	第八节 腐蝕电池工作的图解分析.....	45
第三节 气体腐蝕.....	19	第九节 多电极的腐蝕电池.....	48
第四节 金属在非电解质溶液中的腐蝕.....	25	第十节 腐蝕的影响因素.....	55
第二章 电化学腐蝕的基本理論.....	23	第四章 金属的鈍化.....	52
第一节 金属和电解质溶液.....	28	第一节 鈍化現象及定义.....	53
第二节 金属与电解质溶液分界面上表面层的 基本性质(双电层理論).....	28	第二节 鈍化理論.....	53
第三节 金属的电极电位与电动順序.....	29	第五章 影响腐蝕的因素.....	51
第四节 原电池与微电池.....	31	第一节 金属腐蝕与其組織和状态的关系.....	54
第三章 电化学腐蝕的动力学过程.....	35	第二节 腐蝕性介质的影响.....	63
第一节 极化作用和去极化作用.....	35	第三节 設備結構特点的影响.....	69
第二节 阳极极化作用.....	35	第六章 金属与合金的腐蝕.....	72
第三节 阴极极化作用.....	36	第一节 大气腐蝕.....	72
第四节 氢的超电压及其影响因素.....	37	第二节 地下腐蝕.....	75
第五节 氧的离子化超电压和有氧的去极化 作用的腐蝕及其影响因素.....	40	第三节 热力设备的腐蝕.....	78

第二篇 化工材料及其防腐

第七章 黑色金属及其合金.....	88	第九章 电化学保护.....	137
第一节 铁碳合金的組織及組成对腐蝕 的影响.....	88	第一节 电化学保护原理及其基本参数.....	138
第二节 硅铁合金.....	94	第二节 护屏保护.....	140
第三节 低合金鋼.....	100	第三节 阴极保护.....	141
第四节 不銹鋼.....	101	第四节 电化学保护的例子.....	142
第八章 有色金属及其合金.....	117	第十章 金属保护层.....	143
第一节 銅及其合金.....	117	第一节 基本原理.....	143
第二节 鋁及其合金.....	127	第二节 电鍍层.....	144
第三节 鉛及其合金.....	131	第三节 噴鍍层.....	147
第四节 其他常用的有色金属.....	134	第四节 扩散复盖层.....	147
		第五节 热敷法所得的复盖层.....	148

第六节 辗压法所得的金属层	149	第五节 熔融辉绿岩	179
第十一章 处理介质的保护法	150	第六节 耐酸混凝土	182
第一节 缓蚀剂	151	第十四章 非金属的有机材料	185
第二节 酸性介质中的缓蚀剂	152	第一节 木材	185
第三节 中性介质中的缓蚀剂	153	第二节 石墨	192
第四节 挥发性缓蚀剂	154	第三节 塑料	196
第五节 缓蚀剂的应用	155	第十五章 非金属保护层	216
第十二章 非金属材料的一般特性	156	第一节 对金属件的要求	216
第一节 非金属材料的特点	156	第二节 金属的表面除锈	217
第二节 非金属材料的破坏形式	157	第三节 橡胶衬里	218
第三节 对非金属材料的要求	158	第四节 生漆	222
第十三章 非金属的无机材料	159	第五节 86 号酚醛清漆	222
第一节 岩石	159	第六节 过氧乙烯清漆	227
第二节 陶瓷	163	第七节 沥青油漆	229
第三节 玻璃	172	第八节 呋喃树脂(糠醛树脂)漆	229
第四节 耐酸搪瓷	175	第九节 氟化橡胶漆	231
		参考文献	232

緒 論

一、導 言

化学工业是国民經济中的重要部門之一，化学工业中的生产設備常常要和强烈的腐蝕性介质如酸、碱、盐、腐蝕性气体等接触。这类介质对机械設備的强烈腐蝕性，会严重地减短設備的使用時間，引起頻繁的檢修、造成設備事故和物料損失、恶化劳动条件等等，以致影响劳动生产率的提高，增加原材料消耗，提高产品成本和影响产品质量。因此，对化工机械設備正确而合理地选择設備材料，采取各种防腐蝕措施，是一个十分重要的問題。

化学工业中的腐蝕問題有它的特殊性。一般机器、工具、車輪、桥梁、日用品等，不过只遇到大气和弱腐蝕介质的浸蝕，而化工机器及設備的腐蝕問題就比较复杂。除了化学工业中的原料、半成品、成品常是强烈腐蝕的化学介质，因此生产設備、包装材料甚至厂房往往需要采用优良的耐蝕材料或采取完善的防腐措施以外，化工生产过程常在强化的条件如高温、高压、高流速等下进行，有时候某些設備要經受几百度的高温，几十个甚至上千个的大气压力，同时还要有优良的导热性。这就使設備的材料选择和防护措施变为很复杂的問題了。

解放以来，在党的正确领导下，我国化学工业生产中机械设备的防腐蝕工作获得了迅速发展，对于近代各种防护技术和耐蝕材料的研究和采用方面，做了許多有益的工作，取得了不少成績。例如用非金属材料来制造化工机器及設備；用非金属衬里和涂料保护金属；用金属保护层保护基体金属；用阴极保护法防止設備的腐蝕；根据生产工艺的特点正确合理地选择設備材料等等，从而大大減輕了各种腐蝕性介质对化工机械設備的腐蝕危害。

对于化工机械工作者来说，了解金属和非金属材料在各种介质中的腐蝕形式、腐蝕原理、金属和非金属材料的性能及应用范围等，是十分必要的。只有在这样的基础上，才能够正确地选择所需用的材料和正确的防护措施以及确定合理的防腐蝕結構設計。

为了达到上述目的，本課程包括以下几个方面的內容：

1. 金属的化学和电化学腐蝕理論；
2. 各种常用金属材料的性能和应用范围；
3. 各种常用非金属材料的性能和应用范围；
4. 化工机器及設備的防护方法。

二、腐蝕和耐腐蝕性

金属和合金由于外部介质的化学作用或电化学作用而引起的破坏称为腐蝕。

金属的腐蝕破坏具有下列特点：

1. 破坏总是从金属的表面开始，然后或快或慢地往里面深入。
2. 在大多数場合下，腐蝕性破坏与外形的改变同时发生。

金属与外部介质互起作用时会形成化合物，它們停留在金属表面上，或是部分地轉入外部介质中。形成的化合物(腐蝕产物)可使金属表面发生变化，鋼上的褐色鉄锈、銅及其合金

上的綠色膜、鋁上的白色層等等，這些都是腐蝕產物。

除去了腐蝕產物以後，在金屬表面上可發現潰瘍、深洼、斑點等局部的損壞。在某些場合下，也有為肉眼所不能發覺出來的各種類型的腐蝕存在，要察見這種腐蝕須用特殊的試驗方法。

“腐蝕”這一名詞不僅用於表明腐蝕的損壞過程，同時也用於表明腐蝕的結果。例如，機械零件的強烈（或微弱）腐蝕表示該零件因腐蝕的結果而引起強烈（或微弱）的損壞。

耐蝕性或化學耐蝕性（或化學穩定性）這兩個名詞表示材料抵抗介質腐蝕作用的能力。

材料的耐蝕性可定性地（強烈的、微弱的、中等的）表示，也可定量地表示。在後一種情況下，是指一定時間內金屬被損壞的數量。

耐蝕性這一名詞只用於一定條件下的腐蝕。金屬在一種腐蝕性介質的作用下可能是耐蝕的，而它在另一種介質內則是不耐蝕的。例如，不銹鋼不受硝酸的腐蝕作用，而在鹽酸溶液內發生損壞；銅在空氣內不受腐蝕，而在氨溶液內會受到腐蝕；鉑在大多數化學介質內不受腐蝕，而在鹽酸和硝酸的混合液內發生損壞；等等。

金屬的活性狀態和鈍性狀態是相對的概念，在外部介質作用下受到腐蝕的金屬是活性的金屬，而在腐蝕性介質作用下不發生腐蝕損壞的金屬是鈍性的金屬。同一種金屬在一種腐蝕性介質內呈鈍性狀態，而在另一種腐蝕性介質內呈活性狀態。例如鉻在鹽酸或硫酸的稀溶液中是活性的和很易溶解的，而在氧化性介質中，例如在硝酸溶液中，就很快地成為鈍性狀態。完全鈍性的金屬是非常少的。通常，金屬甚至在鈍性狀態下仍然會逐漸地溶解。

三、腐蝕的分類和金屬破壞的形式

腐蝕是被腐蝕材料與腐蝕性介質界面間的多相反應，根據不同情況有不同的分類方法。茲將主要的分類敘述如下。

1. 根據介質的種類（電介質和非電介質）一切腐蝕過程可分為兩大類：

(1) 化學腐蝕；

(2) 電化腐蝕；

化學腐蝕是金屬和外界介質的化學作用，它服從於多相反應純化學動力學的基本規律，在腐蝕過程中不產生電流。它是由於乾燥氣體或非電解質溶液與金屬的作用而產生的，氣體腐蝕在工業中極其重要，也是屬於化學腐蝕。包括高溫下各種氣體對金屬的作用，如金屬在高溫下的氧化等。

電化腐蝕是金屬和外界介質的電化學作用，它服從於電化學動力學的基本規律，隨著金屬破壞的同時，有電流從金屬的一部分流到金屬的另一部分。鐵在潮濕空氣中生鏽，金屬在酸中的溶解等都是電化腐蝕的例子。

在很多場合下，化學腐蝕和電化腐蝕是可以轉變的，例如，某幾種液體燃料會引起金屬的化學腐蝕，如果它們在空氣中氧的作用下會變成電解質，則開始電化腐蝕。電化腐蝕亦能轉變成化學腐蝕，如鋼在溫度不高的水蒸汽內的腐蝕是屬於電化腐蝕，但在高溫時則轉變成化學腐蝕。

據上述可按表 1 作一初步分類：

表1 金属腐蚀的初步分类

类别 组别	化学腐蚀	电化学腐蚀
1	在非电解质溶液中的腐蚀	在电解质溶液中的腐蚀
2	在干燥气体中的腐蚀	在大气中的腐蚀

2. 按腐蚀破坏的特征,一切腐蚀过程可分为下列几类:

(1) 全面腐蚀(均匀腐蚀)

(2) 局部腐蚀(非均匀腐蚀):其中包括斑腐蚀、点腐蚀、溃疡腐蚀、选择性腐蚀、晶粒间腐蚀及表面下腐蚀。

图1表示腐蚀破坏的各种形式

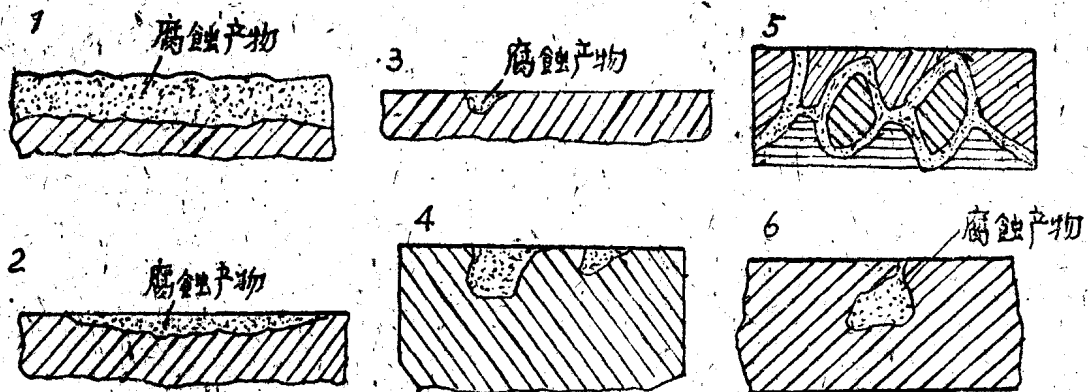


图1 腐蚀破坏的各种形式

1—均匀腐蚀; 2—斑形腐蚀; 3—点腐蚀; 4—溃疡腐蚀; 5—晶粒间腐蚀; 6—表面下腐蚀

全面腐蚀是在腐蚀性介质作用下整个金属表面的腐蚀损坏。在整个金属表面上以同一速度蔓延的全面腐蚀称为均匀腐蚀,在金属的不同区域上以不同速度蔓延的全面腐蚀称为非均匀腐蚀。局部腐蚀仅在金属表面的个别区域上蔓延,其余的地区可能不被破坏。

均匀腐蚀是危险性最小的一类腐蚀,因为金属物件具有足够厚度时,它的机械强度因腐蚀而引起的改变并不大。

均匀腐蚀发生在下列场合中:当腐蚀性介质在金属上不生成保护膜时;或当合金是由均匀分布的微粒状的阴极区域和阳极区域组成时。当铜在硝酸中腐蚀,铁在盐酸中腐蚀,铅在苛性碱中腐蚀,锌在硫酸中腐蚀时,均会发生强烈的均匀腐蚀。

各种类型的局部腐蚀发生在下列场合中:当合金具有粗粒结构时;当金属或合金表面上形成的保护膜只在某些区域上有良好的保护性质,而在其余部分膜保护不良或无保护膜时;当低洼处充气不均匀时;当不同的点上溶液的浓度有差异时;当金属表面加工不均匀时;当金属内含杂质或有内应力存在时;等等。

局部腐蚀剧烈地影响零件的机械性质。因为结构的强度整个是依最弱的断面的强度而定,因而局部腐蚀极为危险。

在点腐蚀的情况下,常发现它在金属的一定区域上迅速地发展并往深处穿透。点腐蚀

比全面腐蝕危險得多,因为即使当重量的总損失不大时,金属结构的个别地方可能生成穴蝕和穿孔。

当氯离子和氧化剂同时在腐蝕性介质中存在时,多半发生点腐蝕。

选择性腐蝕仅使合金的一种組織組分或一种組分破坏。黄銅的脫鋅現象(即鋅溶入溶液)和灰鑄鐵的腐蝕(即純鐵体的选择性腐蝕)均属于选择性腐蝕,第一个例子是組分选择性腐蝕,第二个例子是結構选择性腐蝕。

晶粒間腐蝕是最危險的腐蝕,腐蝕沿晶粒間的邊緣向深处推进而使材料的机械性质(机械强度和塑性)剧烈降低。晶粒間腐蝕通常不引起金属外形的改变,因而另件的破坏突然发生。

許多合金会遭受晶粒間腐蝕,如不銹的高鉻鋼和鉻鎳鋼、銅鋁合金(杜拉鋁)、鎂鋁合金、(鎂那鋁)等。碳鋼(在受应力的状态下)在硝酸銨溶液中,也出現有晶粒間腐蝕。

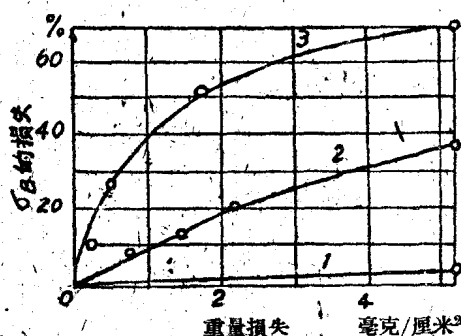


图2 杜拉鋁在不同的腐蝕破坏的形式下当重量損失相同时机械性质的改变

1—均匀腐蝕; 2—局部腐蝕; 3—晶粒間腐蝕

图2表示同一种合金(杜拉鋁)在不同的腐蝕破坏的形式下当重量損失相等时机械性质的改变。此图表明了局部腐蝕,特别是晶粒間腐蝕所达到的危險程度。

面下腐蝕从表面开始,但主要是在金属面下蔓延。面下腐蝕常使金属鼓起和脫层。这种腐蝕常常在鋁合金上遇到。

金属能同时遭受几种腐蝕損坏:全面腐蝕能和晶粒間腐蝕同时发生;金属另件表面的一部分能发生均匀腐蝕,而同一种金属另件的另一部分能发生腐蝕的斑、点等損坏。

四、評定金属腐蝕的方法

評定金属腐蝕的方法很多,每一种方法分別在不同情况下应用,其中主要方法有:

1. 腐蝕重量測定法 在重量測定法中又可分为測定腐蝕前后重量的减少或增加两种方法。当用測定腐蝕前后重量的减少时,可以用下式表示腐蝕速度。

$$K_w = \frac{P_0 - P_1}{F \cdot t} \quad (1)$$

式中: K_w ——腐蝕速度,克/米²·小时;

t ——腐蝕作用的时间,小时;

F ——金属与腐蝕介质相接触的面积,米²;

P_0 ——腐蝕前金属的重量,克;

P_1 ——腐蝕后金属的重量,克;

显然,这种方法只有当能很好地除去腐蝕产物而不損害主体金属,且是均匀腐蝕时,所得結果才是正确的。在均匀腐蝕情况下,当腐蝕产物不能很好除去,且全附着在金属表面上时,可以用測定腐蝕后金属重量的增加来表示腐蝕速度,其关系式是:

$$K'_w = \frac{P_1 - P_0}{F \cdot t} \quad (2)$$

2. 腐蝕深度測定法 用重量法表示腐蝕速度時，沒有考慮金屬的比重，當重量損失相同時，比重大的金屬截面積較比重小的金屬的截面積減小得較少。所以，為了表示出腐蝕前後尺寸的变化，用單位時間內腐蝕的深度，通常用毫米/年來表示腐蝕速度。這時與(1)式的關係可用下式表示：

$$K_s = \frac{24 \times 365}{1000} \times \frac{K_w}{\gamma} = 8.76 \frac{K_w}{\gamma} \text{ 毫米/年} \quad (3)$$

式中： K_s ——用金屬厚度的減小量來表示的腐蝕速度，毫米/年；

γ ——金屬的重度，公斤/分米³。

在大多數場合下，應用在指定介質內腐蝕速度不超過1.0毫米/年的金屬來製造不重要的機器設備。金屬和合金的耐腐蝕性可以按照全蘇標準中規定的十級標準來評定，這個標準列在表2中。

表2 金屬腐蝕性能的標準

耐腐蝕性的分類		耐腐蝕的等級	腐蝕速度(毫米/年)
I	完全耐蝕	1	<0.001
II	極耐蝕	2	0.001~0.005
		3	0.005~0.01
III	耐蝕	4	0.01~0.05
		5	0.05~0.1
IV	尚耐蝕	6	0.1~0.5
		7	0.5~1.0
V	稍耐蝕	8	1.0~5.0
		9	5.0~10.0
VI	不耐蝕	10	>10.0

附注 1. 當有晶間腐蝕時，不用十級標準。

2. 當較粗略地評定耐蝕性時，可根據耐蝕性類別；當較為精確地評定時，應當根據等級。

表示腐蝕的不均勻程度時按下式計算：

$$n = \frac{F_k}{F_0} 100\% \quad (4)$$

式中： n ——腐蝕不均勻的百分數；

F_0 ——受到介質作用的總面積；

F_k ——腐蝕破壞的面積。

3. 晶粒間腐蝕的表示測定法 對金屬的晶粒間腐蝕是不可能用上述方法進行測定的，這時可以用一些特殊的方法來測定其耐蝕性，例如將試樣進行90°的彎折試驗，根據彎折處外表狀態按表3評定等級。

4. 機械性能变化的測定法 金屬由於腐蝕的結果必然產生有效斷面積的減小和應力的集中，使金屬的機械性能下降，故有必要對腐蝕前后的金屬進行拉伸、彎曲、扭轉等試驗，以測定其機械性能的变化。這種試驗常用來測定腐蝕對板材、薄壁管的機械性能的影響。

表3 金属发生晶粒间腐蚀时等级的评定

等 级	表 面 的 特 征
1	光滑的表面
2	斑点
3	细裂纹
4	裂缝
5	材料完全破坏

由腐蚀引起的强度极限的下降按下式计算:

$$K_B = \frac{\sigma_b - \sigma'_b}{\sigma_b} 100\% \quad (5)$$

式中: σ_b ——腐蚀前金属的强度极限, 公斤/厘米²;

σ'_b ——腐蚀后金属的强度极限, 公斤/厘米²;

延伸率的下降按下式计算:

$$K'_B = \frac{\delta - \delta'}{\delta} 100\%$$

式中: δ ——腐蚀前金属的延伸率 %;

δ' ——腐蚀后金属的延伸率 %。

第一篇 腐蝕理論

第一章 化学腐蝕及气体腐蝕

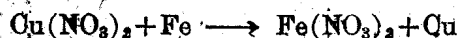
化学腐蝕是金属在干燥气体和非电解质溶液中的腐蝕。这种腐蝕所生成的腐蝕产物，可能形成不同厚度的膜。这个膜对金属腐蝕的速度影响很大，所以我們先来研究膜的生成及其性能，然后再討論金属在干燥气体和非电解质溶液中的腐蝕。

第一节 保护膜的概念

金属与介质作用，可能产生厚度不同的膜。厚膜的存在用肉眼即可发现，且可用简单的工具如小刀、刮子等將它們从金属上取下来。較薄的膜或不可見的膜，其存在可以用下述事实来证实。

若將表面洁淨的鋼片在其一端加热，則因其受热不均而呈現各种顏色的“色干扰”，即所謂产生“氧化色”。这些顏色的产生表明在鋼片表面上产生了厚度不同的、透明的氧化膜。顏色的次序(自样品加热的一端算起)是：黃色、橙色、紅色、絳紅色、紫色、藍色。

此外，也可以用极简单的方法，即將硝酸銅溶液滴在加热的金属表面上，很快就能檢驗出样品各部分所生成膜的保护性能。在保护性能不好的地方所滴的溶液，很快地与鉄起反应：



借此，在硝酸銅作用下，鉄表面有銅析出。因此，根据銅析出所需的时间可以很快地作出关于不同部分氧化膜保护性能的結論。实验結果表明，保护性能最好的膜是在样品不直接加热的一端，但在这一区域的金属表面沒有任何可見的改变。

这个实验結果只有在下述假定下才能得到解釋，即假設黃色区域以前的区域有一层比出現紅色时所生成的膜更薄，而这些膜比强热区的膜更紧密，因此具有最好的保护性能。这种情况示意地表示在图1-1中。

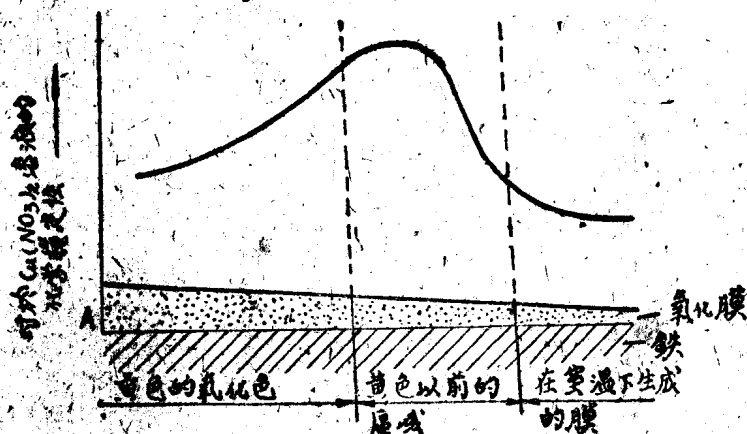


图1-1 鉄上膜的保护作用图解(样品曾在A端加热)

金属在其他气体中也可能生成膜,如将銀片放在干燥的碘蒸气中,经过很短的时间以后就可看见銀的表面开始发生变化。起初出现隐约可见的绿色薄膜,最后膜变成深红褐色。这种现象就是由于膜的生成和成长而引起的。

必須指出:近年来已能用实验方法将薄膜从金属表面上取下来,因而完全证实了金属表面上膜的存在真实性。

金属表面上产生的膜具有下列特点:

- (1) 膜是介质对金属表面腐蚀作用的结果,即膜是腐蚀的产物。
- (2) 膜直接在金属表面上生成,即膜可能紧密地附着在金属的表面上。

金属上所生成的保护膜按其厚度可分为三类:

- (1) 厚而可见的膜:它是容易察觉到的膜,厚度大于 $5000 \text{ \AA}$ 。
 - (2) 中等厚度的膜:它在金属表面上以“氧化色”的形式显现出来,此时膜的厚度在 $400 \sim 5000 \text{ \AA}$ 之間。
 - (3) 不可见的薄膜:它只能用间接方法检查出来,其厚度小于 $400 \text{ \AA}$ 。
- 某些膜的厚度载于表 1-1 中。

表 1-1 某些金属上氧化膜的厚度

膜的类别	金 属	生 成 条 件		膜 的 厚 度
薄 膜	鉄	室温时在干燥空气中放几天		$15 \sim 25 \text{ \AA}$
	鉄	室温时在浓硝酸中保持 60 分钟		$30 \sim 40 \text{ \AA}$
	不銹鋼 (3H1)	露在空气中		$10 \sim 20 \text{ \AA}$
	鋅	室温时在干燥空气中放 500 小时		$5 \sim 6 \text{ \AA}$
	水銀	在干燥空气中		$15 \sim 20 \text{ \AA}$
中 間 膜	鉄	400°C 时在空气中加热		$400 \text{ \AA}$ $520 \text{ \AA}$ $580 \text{ \AA}$ $680 \text{ \AA}$ $720 \text{ \AA}$ $2000 \text{ \AA}$
		加热时间(分钟)	膜 的 颜 色	
		1	黄 色	
		1.5	棕 色	
		2	紅 色	
		2.5	紫 色	
		3	藍 色	
	鋁	600°C 时在空气中加热 600 小时		$2000 \text{ \AA}$
厚 膜	鉄	900°C 时在空气中加热 7 天		600μ
	鋁	化学氧化		$0.5 \sim 1 \mu$
	鋁	通常阳极处理		$3 \sim 8 \mu$
	鋁	厚层阳极处理		$200 \sim 500 \mu$

附注: $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ 厘米; $1 \mu = 10^{-4}$ 厘米。

由上面的討論中显然可以看出,在介质开始对金属作用的瞬間,只可能生成单分子层厚度的膜,即膜的厚度等于所生成化合物的分子直径。假若此单分子层膜是完全不让介质透过的,则膜将使金属与介质隔离,金属的腐蚀作用将完全停止。但大量的实验証明,在大多数情况下不是这样。对介质来说,膜在某种程度上是可透的,即介质能穿过膜至金属表面而生成腐蚀产物。但生成的腐蚀产物对介质穿过它的扩散有相当阻力,这时可以说膜具有一

定的保护作用。当膜成长得更厚时,介质更加难以穿过膜而达到金属的原子层,从而使介质的腐蚀作用更加减弱。

应该指出,并不是在所有场合下金属与介质作用都生成保护膜。膜的保护作用只有在,下述场合下才有可能,即假定腐蚀产物能形成膜层且留在金属上,而且膜不与介质发生作用。假若膜完全没有保护作用,则腐蚀过程的进行与膜的成长无关。

第二节 膜的生成及成长条件

根据现代膜的生成理论,膜的生成过程是由两个方向互相扩散来实现的,即腐蚀性介质向金属扩散和金属原子(正确地说是离子和电子)向外界介质扩散。

扩散过程可以通过两种不同的方式实现:第一,可以是介质溶解在膜中形成固溶体,然后深入在膜中的原子(或离子),渐渐地按着走向金属的方向移动;或金属原子溶解在膜中形成固溶体,然后深入在膜中的原子(或离子),渐渐地按着走向介质的方向移动;第二,保护膜可能是不完整的,即膜可能有許多小孔和裂缝,扩散就由于膜的这种不完整性得以实现。这两种扩散方式在一定具体条件下是不相同的。例如,氧化膜多是金属离子和电子向外扩散,也可能有相反的情况。在图 1-2 中表示碘蒸气在银上作用时,由于两个方向的扩散而形成碘化银的机理。

由于膜是金属与介质作用的腐蚀产物,因而膜的生成和成长不单是一个扩散过程,而且是一个化学过程。这两个过程的快慢是受温度影响的。由此可见,膜的生成和成长是相当复杂的。现分别作如下的讨论。

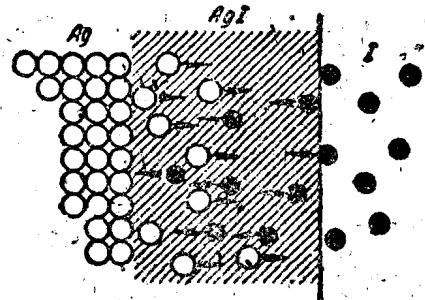


图 1-2 银穿过碘化银膜的双方向扩散(其中碘为原子)

一、影响膜的生成及成长的因素

1. 在一定温度下膜的生成和成长与时间的关系

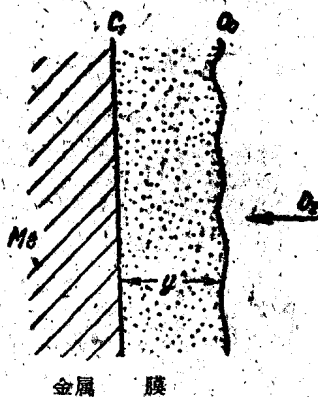


图 1-3 说明膜的内外表面的浓度图

令 y ——膜的厚度;

t ——膜生存的时间;

K_c ——化学反应速度常数;

K_D ——扩散系数;

C_1 ——膜内表面上介质的浓度;

C_0 ——膜外表面上介质的浓度。

C_1, C_0 示于图 1-3 中。应该指出: C_0 与介质在气相或液相中的浓度并不一定相等,因 C_0 是在膜的外表面上很薄一层介质的浓度。假如介质浓度为 C' , 而其表面浓度已经饱和,则继续增加介质的浓度也不影响它在表面层中的浓度。

若以单位时间内膜厚度的增加 $\frac{dy}{dt}$ 来表示膜的成长速度,则按化学反应动力学的规律:

$$\frac{dy}{dt} = K_c C_1 \quad (1-1)$$

按扩散定律:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K_d(C_0 - C_1)}{y} \quad (1-2)$$

在稳定过程中, 介质一达到金属表面, 金属即被腐蚀变成腐蚀产物。因此, 根据化学反应和扩散原理所得到的二关系式应相等, 即:

$$\frac{dy}{dt} = K_c C_1 = \frac{K_d(C_0 - C_1)}{y} \quad (1-3)$$

由方程式(1-1)得

$$C_1 = \frac{dy}{K_c dt} \quad (1-4)$$

将(1-4)式代入(1-3)式得:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K_d K_c}{K_d + K_c y} C_0 \quad (1-5)$$

积分此式可得膜成长的通式:

$$\frac{y^2}{K_d} + \frac{2y}{K_c} = 2C_0 t + A \quad (1-6)$$

式中: A ——积分常数。

假若膜很厚, 则 $\frac{y^2}{K_d}$ 项比 $\frac{2y}{K_c}$ 项大得多, 故后者可以略去不计。在此情况下, (1-6)式可简化为一简单抛物线方程, 即:

$$y^2 = 2K_d C_0 t + AK_d \quad (1-7)$$

若以 K' 代 $2K_d C_0$, 以 A' 代 AK_d , 则:

$$y^2 = K't + A' \quad (1-8)$$

这就是所谓膜成长的抛物线定律的关系式, 它说明在这种场合下膜成长厚度的平方与时间成正比。图 1-4 说明在不同温度时铁在空气中氧化的抛物线曲线。

反之, 当膜的厚度很小时, $\frac{y^2}{K_d}$ 项比 $\frac{2y}{K_c}$ 项小, 这时(1-6)式可简化为:

$$y = K_c C_0 t + A'' \quad (1-9)$$

式中: A'' ——积分常数。

若用 K'' 代 $K_c C_0$, 则得到直线方程:

$$y = K''t + A'' \quad (1-10)$$

这个方程式说明膜的厚度与时间成正比。因而这种关系叫膜成长的直线定律。

在实际中, 碱金属和碱土金属膜的成长存在着直线关系。图 1-5 示出镁的这种关系。显然, 关系式(1-10)不仅适用于厚度很小的膜, 对疏松而较厚的膜也是适合的, 因这时膜对介质扩散的阻力不大。

从以上讨论可以看出, 膜的成长速度, 当膜的厚度足够大时, 只由扩散速度决定并正比

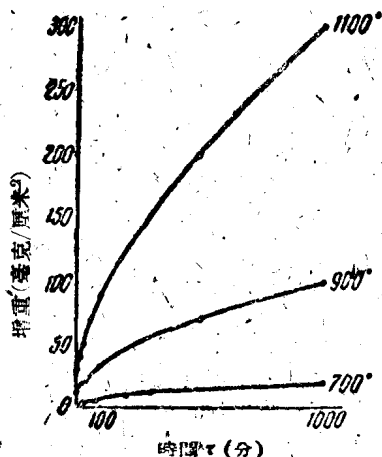


图 1-4 在高温时, 铁在空气中氧化的抛物线曲线

于 $\sqrt{t}$ ，当膜的厚度很小时只决定于化学反应速度并正比于 t 。

当然，在过渡区域内，两种因素都起作用，故应该用方程式(1-6)来表示这种关系。

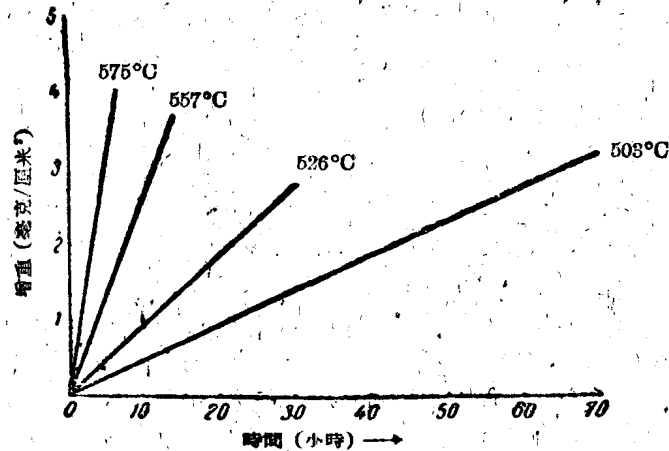


图 1-5 各种温度下纯铁在氧气中的氧化

經研究发现有许多金属膜的成長比上述按扩散机理所决定的抛物綫定律慢得多，它們服从于对数定律，其关系可用下式表示：

$$\frac{dy}{dt} = \frac{R}{e^y} \quad (1-11)$$

积分后得：

$$e^y = Rt + A,$$

式中： e ——自然对数的底；

A ——积分常数。

取对数则上式变为：

$$y = \ln(Rt) + A' \quad (1-12)$$

式中： A' ——常数。

这个关系式說明膜成長的厚度与時間的对数成正比，因而叫膜成長的对数定律。

由实验証明：铁在 375°C 以下在空气中氧化时，膜的成長服从于对数定律，如图 1-6 所示。

以上的討論也适用于金属穿过膜的扩散。因此，全部計算既适用于单方向的又适用于双向的穿过膜的扩散。

綜上所述，可以按時間、温度、組成等性质把普通金属根据其氧化膜的性质分成三类，即：服从直綫定律变化的，如 Na、Rb、Cs、Ca、Mg；服从抛物綫定律变化的，如 Cu、Fe(500~1100°C)；服从对数定律变化的；如 Al、Cr、Zn。

总结以上膜的成長与時間的关系，特别是金属氧化过程的規律，我們可以綜合成綜合性的曲綫。图 1-7 示出的就是这种綜合曲綫。在图中，AB 由直綫定律决定，BC 由包含 y 的一次、二次复杂方程式(1-6)决定，CD 由式(1-7)决定。这样，ABCD 是由扩散控制，而没有其他复杂

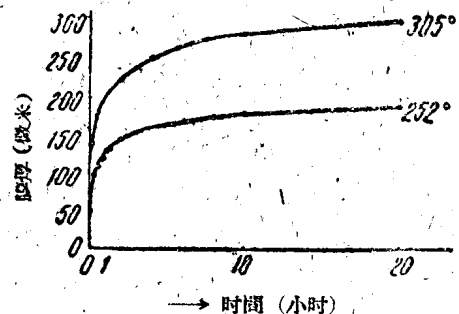


图 1-6 当温度不很高时铁在空气中氧化的对数曲綫

情况的金属氧化的基本曲线。如果膜成长到 E 点后转变为疏松的膜, 则从 E 点开始曲线轨迹变成直线 EF , 且 E 点可在 O 点的右上方或下方。因此, 曲线 $ABEF$ 相当于膜成长与时间之间的直线关系。当某些金属 (Al 、 Cr 、 Zn) 氧化时, 随着膜的增厚可能出现腐蚀介质穿过膜的可能性减小的情况, 这就使得从 P 点以后膜的成长速度降低而服从于对数定律。同样, P 点也可以在 O 点的右上方或下方。因此, 曲线 $ABPQ$ 是膜成长的对数关系。

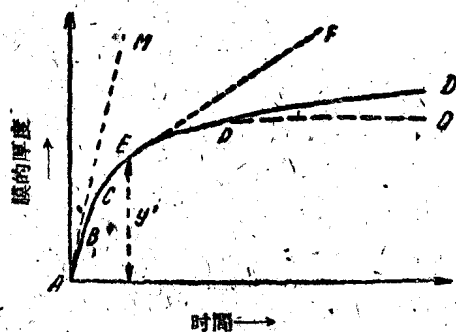


图 1-7 金属氧化的综合曲线

$ABCE$ —直线定律;

$BCED$ —抛物线定律;

$ABCEPQ$ —对数定律。

2. 膜的成长与温度的关系 温度对膜的生成和成长速度, 显然与即直线成长区域的化学反应速度常数、抛物线区域的扩散系数二者的相应变化有关。

实验证明, 在最简单的情况下(没有意外原因, 使现象复杂化时), 温度升高使反应速度加快, 这时膜的成长速度与温度的关系用下式表示:

$$\frac{dy}{dt} = K_{\text{化学}} = K' e^{-\frac{b}{T}} \quad (1-13)$$

式中: $K_{\text{化学}}$ ——化学反应速度即膜的成长速度;

$K'b$ ——常数;

T ——化学反应时的绝对温度。

这一关系式可以改写成:

$$\ln \frac{K_{\text{化学}}}{K'} = -\frac{b}{T} \quad (1-14)$$

可见, $\ln K_{\text{化学}}$ 与 $\frac{1}{T}$ 成直线关系。图 1-8 就是铜和黄铜膜的成长速度与温度的这种关系。

在给定系统中的扩散系数, 随温度的升高而增加, 其关系式是:

$$K_D = KT^n \quad (1-15)$$

式中: K ——系数;

T ——绝对温度;

n ——指数, 视不同金属与扩散条件而不同, 对气体扩散而言其值在 1.5~2 之间。

对于在固体中的扩散, 据研究得出:

$$K_D = K'' \delta^2 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1-16)$$

式中: K'' ——常数;

δ ——固体中原子层之间的距离;

Q ——扩散物质在固体中的溶解热;

R ——气体常数;

T ——绝对温度。

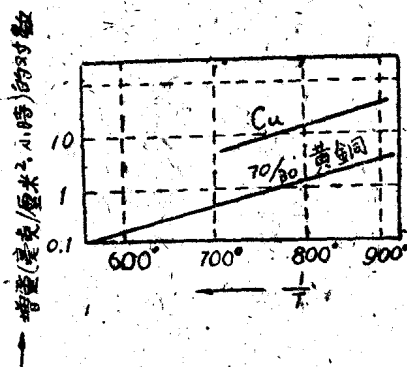


图 1-8 铜与 70/30 黄铜在氧气中氧化时 $\log K_{\text{化学}}$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系