

斯大林獎金獲得者
化學博士C.A.巴列津教授著

金屬腐蝕及其 防止辦法

徐榮達譯
火時中校

人民交通出版社

金屬腐蝕及其 防止辦法

斯大林獎金獲得者 C. A. 巴列津教授著
化學博士

徐榮達譯

內 容 提 要

本書分析金屬腐蝕的類型，刺激物和緩蝕劑的作用；并根據各種金屬的性質着重敘述了利用緩蝕劑清除金屬製品的銹蝕、氧化鐵及鍋爐鍋垢的方法，以及鋼在酸中的酸洗等。

目 錄

緒論	1
電化腐蝕	6
刺激物和緩蝕劑	10
緩蝕劑作用的某些規律	13
在國民經濟各部門中緩蝕劑的應用	18
鋼在酸中的酸洗	18
清除銹蝕的化學方法	21
清除鍋爐鍋垢的化學方法	23
氫脆及其消除	24
大氣腐蝕的緩蝕劑	29

緒 論

儘管金屬有很大的機械強度，但是大部分金屬在外界介質——空氣、水、酸、鹼、鹽等溶液的作用下，是比較容易破壞的。

由於外界介質的化學作用或電化作用而造成的金屬的破壞稱為腐蝕«коррозия»腐蝕這一名詞來自拉丁字«Corrodere»，其意義是侵蝕、破壞。

腐蝕過程是多種多樣的，而且也非常普遍。鐵生鏽就是我們最常見的腐蝕實例之一。

腐蝕使國家國民經濟受到巨大損失。據二十世紀二十年代初的統計，從1860年到1920年鐵的世界產量為十八億六千萬噸，而在此期間內為腐蝕所破壞的鐵的數量達六億六千萬噸，約佔總產量的33%。在美國據統計，因腐蝕每年約損失五百五十億美元。在英國據統計，每年所出產的鋼有30%用來敷償金屬腐蝕的損失。平均每年因腐蝕損失一千萬噸到二千五百萬噸鐵。

與金屬由於腐蝕受到不可挽救之耗損而帶來的損失一樣，各種機器、機械、儀器、金屬建築物的損壞和不能繼續使用的損失也很大，而這些物件是比製造它本身的金屬要貴重得多的。

例如，製造汽車的成本比用來製造汽車的金屬的成本高得多。主要零件的腐蝕可使汽車不能繼續使用。必須更換腐蝕的水管及排水管，因此，就要花費很大的勞力和資金。由於不均勻腐蝕常常發生事故，例如在蒸氣動力裝置及高壓鍋爐中。

最近二十五年來，防止金屬腐蝕已具有極其重要的意義。因為在目前，高溫、高壓、高速度及腐蝕性介質的利用日益廣

泛，這就給腐蝕造成了有利條件。現在很難指出那一個國民經濟部門與防止金屬腐蝕的破壞無關。

我國國民經濟所使用的金屬數量逐年增加。金屬生產的增加及其在機器製造業中的使用很明顯地反映在蘇聯共產黨第十九次代表大會關於蘇聯發展第五個五年計劃的指示中。在五年內預定增加厚鋼板產量約80%，薄鋼板及鋼絲——1.1倍，不銹鋼板——2.1倍，精製銅——90%，鉛——1.7倍，鋁——不少於1.6倍，鋅——1.5倍，鎳——53%，錫——80%。這些數字證明了冶金業的巨大增長及金屬在國民經濟中的意義。

據統計，每年用來製造各種產品的金屬約有三分之一因腐蝕而失去其使用價值。假定已腐蝕的金屬中有三分之二再熔煉並從新用於滿足國民經濟的各種需要，那麼約有金屬產量的九分之一因腐蝕破壞作用而永遠損失。例如，金屬年產量為二千二百萬噸，那麼因腐蝕即永遠損失二百多萬噸。這個數目足夠用來建築長達一千公里的附有各種金屬結構的鐵路。用這些金屬可以製造約一百萬輛汽車，數千公里長的水管及排水管等。

因此，應充分瞭解在工業上防止金屬腐蝕的特殊意義。防止金屬破壞即是延長金屬製品、機器、機床及各種建築物的壽命。這是一項具有重大國民經濟意義的任務，為了解決這一任務，許多科學家、工程師及生產革新者正在努力。目前，有數十座科學研究所、工廠實驗室和高等學校進行着研究腐蝕及防止腐蝕辦法的緊張工作。

保護金屬方面的成就不僅對防止腐蝕有直接意義，而且也是建立新的重要生產的基礎。祇有了不銹鋼以後，硝酸工業才能發展，因為在該工業部門中要用不銹鋼製造其所使用的主要設備和容器。

新的防止金屬腐蝕的方法使得能夠用鐵的各種合金代替貴

重金屬。例如，可用不銹鋼代替用來製造假牙的黃金，因此就可以節省大量貴重金屬。

常常因缺乏足夠的耐腐蝕金屬，而不能在生產中運用新的技術操作。



在開始使用金屬時就提出了防止金屬腐蝕的問題。紀元前已經用錫來防止金屬腐蝕。但是金屬腐蝕這門科學却產生的很晚，在廣泛利用金屬的基礎上，由於發展着的工業的迫切需要而產生了這門科學。

俄羅斯的天才科學家 М. В. 羅蒙諾索夫奠定了研究金屬腐蝕的科學基礎。

М. В. 羅蒙諾索夫在研究冶金問題時，於 1738~1748 年間第一個仔細地研究了鹽酸和硝酸對金屬的影響。他最先發現了金屬在濃硝酸中的鈍性現象，用實驗方法證明了加熱時金屬的氧化是由於空氣的質點與金屬化合的結果。羅蒙諾索夫是第一個清晰地給金屬的溶解及鹽的溶解底區別下了定義的科學家。因此，他就為關於金屬在各種介質中的性質的科學研究奠定了基礎。

俄羅斯的卓越科學家 В. В. 彼得羅夫、Ф. И. 哥洛特庫司、Э. X. 列恩茨、Н. П. 斯魯基諾夫等的工作，在頗大程度上促進了金屬溶解的電化理論的發展。

根據這一理論而建立起來的 Д. И. 門捷列也夫週期律和週期表，給繼續深入研究腐蝕過程打下了基礎。

Д. И. 門捷列也夫的學生之一 Н. Н. 卡陽捷爾第一個研究了金屬在酸中溶解的動力學問題，並注意了金屬溶解的電化性質。

俄羅斯工程師，冶金工作者 А. И. 奧奴伏羅維奇和 Е. И.

庫林研究並解釋了酸作用於金屬時所發生的氣泡和所謂酸洗脆性。

蘇聯科學院院士 B. A. 基斯加科夫斯基、A. H. 佛魯姆金和蘇聯科學院通訊院士 H. A. 依茲葛雷舍夫、Г. B. 阿基莫夫研究了金屬電化腐蝕的基本理論，並解決了許多有關金屬腐蝕及保護金屬的重大的實際問題。

在 B. A. 基斯加科夫斯基和 H. A. 依茲葛雷舍夫的早期著作中已提出使用緩蝕劑的意見。1907 年 B. A. 基斯加科夫斯基在發表於《俄國物理化學學會雜誌》的論文中，指出了在介質中加入苛性鹼可以停止鎂的腐蝕。他提出使用緩蝕劑可以防止油槽船腐蝕的意見。

在我國科學家及工程師的以後的著作中，以使用緩蝕劑的方法防止金屬腐蝕的概念得到了進一步的發展，研究並在國民經濟中運用了防止內燃機冷卻系統、油田及煉油廠的設備、機車鍋爐等之腐蝕的有效辦法。在酸性介質緩蝕劑的研究方面，取得了卓越的成績。

不論是在研究腐蝕過程方面或防止腐蝕方法方面，蘇聯科學家均以新的偉大的發現豐富了科學。在我國正在培養無數專家，他們正在研究腐蝕的原因和消除腐蝕的辦法，創造耐腐蝕的合金及其代用品。



金屬腐蝕依其腐蝕過程的性質分為化學腐蝕和電化腐蝕。

化學腐蝕時，在金屬破壞過程中不發生電流。在所謂絕緣體的不導電的液體中及在高溫下的乾燥氣體中，金屬破壞是屬於這一種。

當電化腐蝕時，與金屬破壞的同時，發生電子從金屬的一個區域傳到金屬的另一區域，即有電流存在。在電解質中，主

要是在酸、碱、鹽溶液中，金屬破壞是屬於電化腐蝕。

大氣腐蝕有時也稱為濕氣腐蝕，亦屬於電化腐蝕。這種腐蝕的產生是因為空氣中的氣體和各種雜質溶解於金屬上的水珠中或濕氣的薄膜中，因而形成了電解質。

用幾種等級評定試驗的結果，來比較各種金屬的耐蝕能力。在每平方米表面上一小時內的損失少於0.1克（0.1克/平方米時）時，這類金屬被認為是完全耐蝕的這是最適用的一種。

在每平方米表面上一小時內損失3~10克時，該種金屬被認為是不大耐蝕的。損失更多數量時則被認為是不耐蝕的。

必須注意，不論是這種估計方法還是其他方法，都沒有說明腐蝕過程本身的性質及其可能發生的結果。

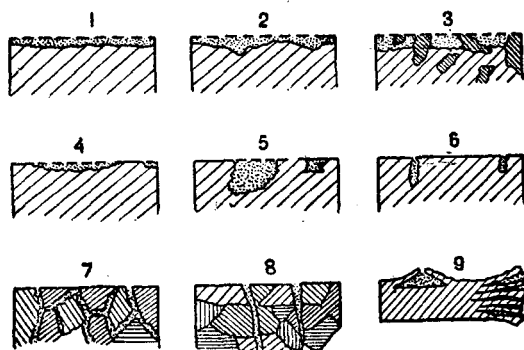


圖1 腐蝕破壞的類型：

1. 均勻腐蝕；2. 不均勻腐蝕；3. 結構選擇腐蝕；4. 斑腐蝕；
5. 潰瘍腐蝕；6. 點腐蝕；7. 晶粒間腐蝕；8. 晶粒內部腐蝕；
9. 面下腐蝕。

依據外形而分，金屬破壞種類是相當多的（見圖1），有全部腐蝕、局部腐蝕（斑腐蝕）、潰瘍腐蝕、點腐蝕、晶粒間腐蝕沿金屬晶粒邊緣的腐蝕、晶粒內部腐蝕和所謂面下腐蝕（腐蝕基地隱藏在金屬表面之下）。常常會看到上列各種腐蝕同時

發生。

爲要判斷腐蝕所發生的後果，當然也必須估計到該零件或結構的工作條件及其幾何形狀。

根據金屬所處的條件、金屬的性質及金屬製品的功用，採用各種不同的防止腐蝕的方法。

基本上這些方法就是在金屬表面覆蓋各種保護層或是將放有金屬處的外界介質加以處理。後一種方法可用從外界介質中清除引起腐蝕的作用劑或在腐蝕性介質中加入各種附加物的方法來實現。

在金屬製品上覆蓋各種防止金屬破壞的物質是最通用的防止金屬腐蝕的辦法。

電化腐蝕時，尤其是在酸、鹼、鹽的蒸汽及溶液以及在潮濕大氣中的氣體作用於金屬時，加防腐層的方法並不常是適宜的：因爲在這種條件下，幾乎所有的防腐層都會被破壞。根據生產及使用條件，金屬製品（例如發動機汽缸表面、滾珠軸承、針狀製品等）不能氧化或不能在製品表面塗以油漆的時候，這種方法也是不適宜的。

爲了保護與酸、鹼溶液及其蒸汽以及鹽溶液相接觸的金屬製品，近來已廣泛應用緩蝕劑。

在這次講演中將要談到酸性緩蝕劑作用的基本規律，並引證在國民經濟各部門中使用這種方法保護金屬的實例。

電 化 腐 蝕

爲了瞭解根據什麼來使用緩蝕劑，首先我們簡略地研究一下電化腐蝕的實質。

如果我們往鹽酸溶液中加入鋅片和銅片，並通過電流計將

其聯通起來，在電路上即可發現電流。正如通常所說的原電池〔工作〕了。在該電池工作過程中，鋅離子^①從鋅片上開始進入溶液中，鋅片溶解，此時它帶有負電；而銅片保持原狀，它將成為陽離子的，即溶液中帶有正電之離子（氫離子）的中和的地方。金屬的離子化過程叫陽極過程。因之，陽極過程與金屬溶解有關。離子放電過程叫陰極過程。

依其實質，電化腐蝕儼如原電池工作，因為任何金屬都不是均一的。各種夾雜物都是電極。此時，一類夾雜物是陽極區域，而另一類則是陰極區域。陽極區域將要溶解，而陰極區域將要分離出氫。例如，在鹽酸中放入鐵片或銅片時，各類夾雜物依其對金屬的關係是陰極區域，此時金屬本身是陽極區域。這種原電池形成過程可用圖 2 表示。

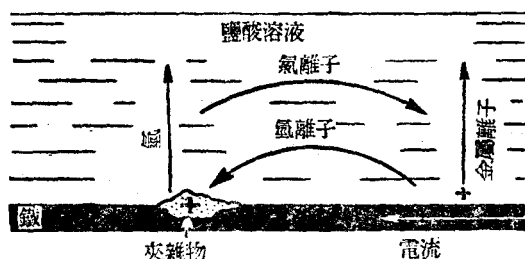


圖 2 金屬溶解圖解(電化過程)

氯離子向陽極區域移動，生成氯化鐵，而氫離子向陰極移動，在陰極區域將發生氫離子放電，並由氫原子組成分子，這些分子部分地以氣泡狀態由溶液中分出。如果氧不引向陰極，由於吸附^②結果，金屬表面（陰極區域）將充滿氫，結果，陰

① 由於失去或獲得電子而帶有電荷的原子團或原子叫離子。帶正電的質點叫陽離子；帶負電的叫陰離子。

② 吸附——氣體或溶質吸附在固體或液體表面。

極電位和陽極電位趨於平衡，金屬溶解過程（腐蝕）就變緩或完全停止。

金屬在酸中的溶解可以當作是大量微電池作用的結果，在這些電池中陰極是那些在金屬中不相關的雜質，而陽極則是金屬。必須注意，金屬腐蝕破壞的發生不僅是因為有生成電化非均一的表面夾雜物（雜質），而且也是金屬結構不同以及金屬表面各部分的溶液成分不同所引起的。

在電動序中，位置不靠近的諸金屬相接觸時，能發生電化腐蝕。如果用鐵板製造某種容器時，使用銅或黃銅鉚釘，此時這些鉚釘將起陰極作用，而鐵板成為陽極，所以容器會破壞。

金屬在電解質中的溶解速度，尤其是在無機酸的水溶液中，是取決於酸與金屬的性質、溶液濃度、溫度以及在酸和金屬中的雜質。

在硫酸及硝酸溶液中，碳素鋼（其中包括低合金鋼，即含少量其他金屬的合金鋼）的溶解速度，隨着電解質濃度的增加而加速，達到最大限度，然後急劇下降。當硝酸濃度為13N^①，硫酸濃度為17N時，實際上已停止溶解，正如通常所說的鋼鈍化了。這是因為在金屬表面生成不溶解的一層薄膜所致。

在鹽酸中這個過程則按另一種方式進行。隨着酸溶液濃度的增加，溶解速度也不斷增加，開始較慢（從0.5M至4M之間），然後變快。圖3就是介紹鍋爐鋼（20號鋼）溶解速度與硫酸、硝酸和鹽酸濃度之關係。

碳素鋼溶解速度與硫酸、鹽酸活度之間的關係可用最簡單的方程式來表示：

① 在一升中含有一克當量溶質的溶液叫一當量溶液(1N)。13 當量硝酸溶液在一升溶液中含有13克當量硝酸。

$$\rho = k a^n,$$

式中： ρ ——金屬溶解速度；

a ——酸的活度，即乘活度係數^①的濃度；

k 和 n ——常數。

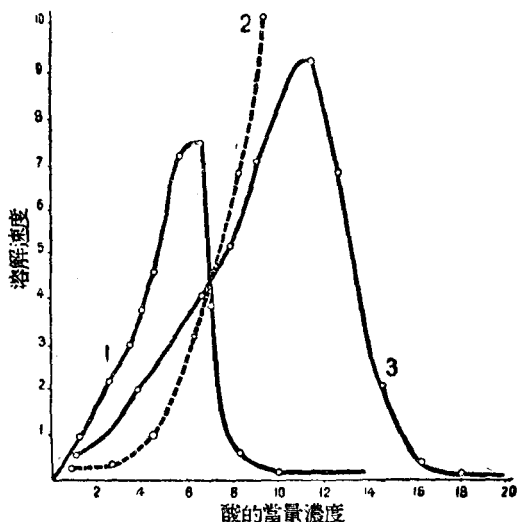


圖3. 鋼的溶解速度與酸濃度之關係：

1.硝酸；2.鹽酸；3.硫酸。

酸的活度對數和鋼的溶解速度對數之間的關係必須以直線表示，對所有試驗過的酸（硫酸、鹽酸和醋酸）及含有各種碳量的鋼樣品來說，實際上都可看到這一現象（圖4）。這種關係說明了在酸的各種濃度極限中，常數 n 不取決於金屬的性質。對各種酸來說， n 有各種不同的數值。計算證明，根據各種試驗過的鋼樣品之關係，對硫酸來說 n 的數值等於0.67，對鹽

① 活度係數總的反映出在該系中所發生的力場的互相作用。

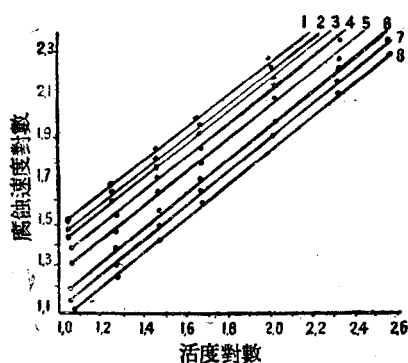


圖4 鹽酸活度對數與鋼溶解速度對數之間的關係（活度符合於一升水從5到14克分子量之間的酸濃度）。鋼內碳的含量：

1—0.9%；2—0.78%；3—0.6%；4—0.45%；
5—0.32%；6—0.19%；7—0.1%；8—0.05%。

品，確定了的這種關係是不變的。

酸來說這個數值等於0.85，而醋酸則是0.33。所以，常數 n 是說明酸的性質的。

這個方程式中的常數 k 取決於鋼的性質及其結構。

因此，在試驗過的酸溶液中，金屬溶解速度是取決於酸的性質和濃度以及金屬的性質的。

不論是改變溫度還是攪拌溶液或旋轉金屬樣

刺激物和緩蝕劑

某些物質或其雜質，即所說的附加物，對酸中金屬破壞速度給予巨大影響；其中某些物質能強烈地加速溶解，而另外一些則相反，使溶解變慢。前者叫催速劑（刺激物），後者叫緩蝕劑。

但是，不論刺激物或緩蝕劑都不能改變上述碳素鋼在酸介質中的溶解規律。當加有緩蝕劑時，鋼在酸中的溶解速度與碳的百分含量之關係不變，這一現象也可在攪拌溶液或旋轉樣品時發現。

增高溫度時，不論酸中有無附加物，金屬溶解速度都是增加的（圖5）。當然，祇有在不因酸的濃度和溫度的改變而改變

附加物本身的性質時，這種現象才是準確的。

無論怎樣，附加物僅能在某種程度上改變溶解速度。附加物（刺激物和緩蝕劑）對酸中金屬溶解速度的影響是因為附加物不是作用於酸而是作用於金屬表面。所以在方程式 $\rho = ka^n$ 中，附加物的影響祇表現在數值 k 的改變上，此數值與金屬的性質（組成、結構、預加工等）有關。用它也可以來解釋這個事實：任何附加物，不論是刺激物還是緩蝕劑在一定的比較小的濃度（從 0.01 到 1% 之間）中發生作用。

根據電化腐蝕理論，可以用金屬表面極化區域的增大或減小來解釋附加物的作用。

硝基化合物是最常被研究的刺激物。例如，硝基甲苯磺酸加速 20 號鋼在硫酸中之溶解達二十多倍，而苦味酸、硝基水楊酸、硝基苯和二硝基苯約為 5~10 倍（在酸溶液中加入 0.01~1% 的刺激物時）。

從實用觀點來看，研究酸性緩蝕劑是最有益的。

酸性緩蝕劑通常分為鈍化劑和緩蝕劑。

「鈍化劑」這個名詞常用在無機物上，這種無機物與金屬化合時，在其表面生成不溶解或難溶解於該介質中的新物質。

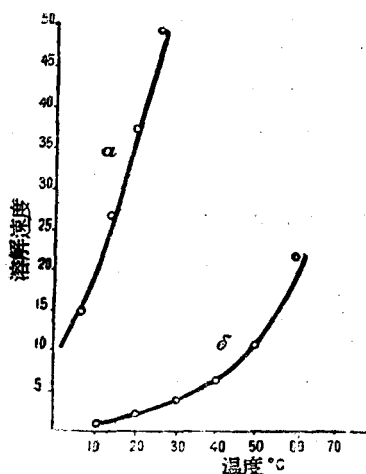


圖 5 在 20% 的鹽酸中金屬溶解速度與溫度的關係：

a—在純酸中；б—在含有 0.3% 緩蝕劑 (ПБ) 的酸中。

廣泛地應用可溶性的磷酸鹽、鉻酸鹽類、亞硝酸鹽、碳酸鈉及其他物質作為鈍化劑。

當緩蝕劑作用時，所有組份（電解質、溶解的金屬的離子及緩蝕劑和介質互相作用的產物）或多或少都參加緩蝕過程。

緩蝕劑主要是有機化合物，這些有機化合物可分為若干種。含氮的化合物（胺類、氨基酸、醯胺、植物鹼、蛋白質等）屬於第一種。含硫的化合物（磺酸、含硫的化合物等）屬於第二種。醛類和胺類的、醛類和醯胺的、醛類和含硫的化合物的縮合產物屬於第三種。

但是，這種分類並沒有包括所有能在不同程度上阻碍金屬在酸中溶解的各種物質。

各種物質混合成的緩蝕劑是最有效的。

依其作用之不同，緩蝕劑也可以分若干種。其中有些是吸附於金屬表面，生成防止金屬繼續溶解的薄膜。另一些則不是吸附於全部金屬表面，而祇是吸附於陰極區域和陽極區域。最後，在溶解的金屬離子的作用下，緩蝕劑的凝結（沉澱）可用來解釋某些緩蝕劑的作用。凝結速度是相當大的，因為在溶解的金屬表面，這種離子的濃度是相當大的。凝結在陰極或陽極區域表面上（有時在全部表面上）的一定數量的緩蝕劑生成防止金屬受酸作用的膠膜。

隨着電解質濃度及溫度的改變，緩蝕劑作用的效率也改變。增高溫度不僅對解吸作用^①有所影響，也能使緩蝕劑破壞。

隨着電解質濃度的改變，可能生成具有另外一種緩蝕作用的新物質。

① 解吸作用——被吸收（吸附）的物質重新放出的過程。

緩蝕劑的作用效率可用各種方法表示。常常用所謂保護作用數值 Z 來表示，該數值可用金屬溶解速度的相對減小來確定，即由於加入緩蝕劑，金屬溶解速度的減小 $(\rho_0 - \rho)$ 與在純酸中的溶解速度之比。因此，保護作用數值以百分數表示時，可由下列方程式求得：

$$Z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} 100,$$

式中： ρ_0 ——在純酸中金屬溶解速度；

ρ ——在有緩蝕劑的酸中金屬溶解速度。

緩蝕劑的保護作用可在 0~100% 之間，此即金屬表面受到保護不被酸作用的百分比。

緩蝕劑的保護作用也可以用緩蝕效率 γ 求得。該效率表示緩蝕劑使金屬溶解延續幾分之幾。緩蝕效率用下列方程式表示：

$$\gamma = \frac{\rho_0}{\rho}.$$

實際上，估計緩蝕作用最方便的方法是確定金屬溶解速度，該速度是在有緩蝕劑時求得的。

腐蝕速度是以在單位時間內從單位面積上所溶解金屬的數量而求得的。

如果緩蝕劑在每小時內約能減少金屬溶解速度 0.1~1 克/平方米，在某些情況下每小時能達 3 克/平方米，一般便認為這種緩蝕劑是相當有效的。

緩蝕劑作用的某些規律

在有緩蝕劑時，金屬在酸中的溶解速度取決於緩蝕劑的成份及其濃度。酸溶液在一定溫度及濃度時，隨着緩蝕劑數量的增

加，金屬溶解的減少開始是很快的，而後變慢，最後變為常數，該常數不因繼續增加緩蝕劑而改變。各系——酸溶液、金屬及緩蝕劑——有各系緩蝕劑的極限濃度。

應當指出，在某些情況下，緩蝕劑濃度增加到超過極限時，不但不能減少溶解速度，反而會增加溶解速度。顯然，在這種情況下，緩蝕劑已起催化劑的作用，即起腐蝕加速劑的作用。例如，甲醛、硫脲、硫代雙乙醇就是屬於這種化合物。

為了明顯起見，金屬溶解速度與緩蝕劑濃度的關係可用圖表表示，如將緩蝕劑濃度置於橫座標上，而將金屬溶解速度置於縱座標上，即可製得該圖表。恒溫時，表示溶解速度與緩蝕劑濃度的曲線稱為緩蝕劑保護作用的等溫綫。

從圖 6 中可以很明顯地看出，對該系說來，緩蝕劑的極限濃度等於 0.2%。

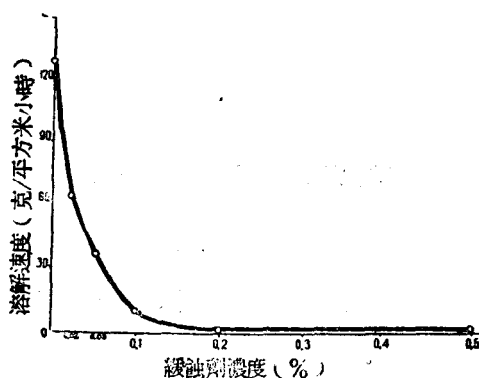


圖 6 緩蝕作用的等溫綫

緩蝕劑極限濃度的存在，超過該極限時緩蝕劑的影響效率不變這一事實已成為構成緩蝕作用吸附機構的基礎。

通常，增高溫度能減低緩蝕劑的保護作用，但並不改變緩蝕作用等溫綫的性質。

在工業上所使用的緩蝕劑都在「工作」，即在溫度不超過 60~80° 時，實際上是有用的。

溫度對其緩蝕效率的影響不僅是因為緩蝕劑解吸作用的增