

腐蚀原理



[英]J.C.斯库里
李启中 译 许丽珍 校

水利电力出版社

腐 蚀 原 理

(第 二 版)

[英]J.C.斯库里 李启中 译 许丽珍 校

水利电力出版社

此书的目的是为了能适合于那些具有物理和化学基础知识的学生及其它读者，也为了适合于那些渴望了解这种有害现象的基本原理的所有读者。本书前三章介绍腐蚀基础理论以及这些理论在防止腐蚀中的应用。第四章介绍所发生的各种类型的腐蚀损伤和腐蚀破坏，并以几个不同的题目来结束本书。书末附有文献目录。我真挚希望没有漏掉有用的文献。此外，还附有分为四个部分的参考书目录。这些目录包括：其它入门书籍，普通及高等书籍，各种专著，以及在此书中略为涉及的如化学热力学方面的纯科学书籍。

本书第一版成于1966年初。在此后的八年中，人们越来越了解到地球并不是一个取之不尽的聚宝盆，它只拥有必须履行节约的资源，因为这些资源一旦失去是不可能回收的，而且这些资源的补充必定涉及到费用开支的不断增长。因此，腐蚀研究就与以上所有的如此广泛的各种考虑有关。

在准备本书第二版的过程中，我补充了若干部分，使一部分内容现代化，删去了一部分，使内容条理化，以及改正了那些由于疏忽而悄悄地进入第一版中的偶然的不适当的东西。因此，本书在篇幅上不可避免地增加了(约增加20%)。然而，除了上述变化外，我仍保留了与第一版相同的样式。

书中的许多图表是根据已出版的书籍和科学论文重新绘制的。我感谢那些允许我复制各种图表的有关作者们和出版家们。我衷心感谢给予我原始资料的那些单位和作者。

最后，我仍然要感谢教授过我的那些导师们，特别是荷尔(T.P.Hoar)博士，以及前几年与我一起工作的同事们，特别是艾德林纽(C.Edeleanu)博士和布赖奥尔(M.J.Pryor)博士。

斯库里(J.C.Scully)

译 者 的 话

本书译自英国里兹(Leeds)大学斯库里(J.C.Scully)所著的《腐蚀原理》第二版。本书是在第一版的基础上增订的,大约增加了20%的篇幅。

本书的特点是以简洁的文字,定性的方法向读者介绍了金属腐蚀和保护的基本原理。这对于那些最初接触腐蚀科学的读者不失为一本较好的入门书。

全书共分四章。第一章介绍金属化学氧化,先作金属化学氧化的热力学分析,后介绍金属化学氧化的动力学过程,最后讨论各种合金的氧化。第二章介绍金属水溶液腐蚀,在讨论金属电化学腐蚀的鲍贝克斯(M.Pourbaix)图之后,详尽地讨论了金属电化学腐蚀的动力学过程。第三章介绍了防止金属腐蚀的各种方法,如阴极保护、阳极保护、金属镀层、化学镀层以及涂料等。第四章介绍了几种典型的金属腐蚀形态,如应力腐蚀开裂、氢脆裂和腐蚀疲劳等。

总之,本书篇幅虽少,但内容丰富,多用实验曲线说明金属腐蚀和保护的基本特性。

本书承许丽珍同志详细校审,在此表示衷心谢意。由于译者水平所限,译文可能存在不妥和错误之处,敬请读者批评指正。

译 者

1983.12

前 言

腐蚀可定义为金属材料与其周围介质的反应。此反应的产物可以是固态的、液态的、气态的。这些产物的物理性质和化学性质都是重要的，因为它们常常影响随后的反应速度。

关于研究腐蚀的必要性既不需要加以证明，也无需加以解释，因为每一个金属的生产单位和使用单位都不得不从事腐蚀的研究。一个工业国家，在与腐蚀的斗争中，采取涂料或喷镀等防护措施，或更换已被腐蚀的部件和使用昂贵的合金等，这些方面所花费的金钱是非常多的。仅以英国为例，估计这个总数每年达13.65亿英镑。因此，金属的腐蚀意味着自然资源和金钱两个方面的惊人浪费。

各个方面的自然科学家都从事于腐蚀研究，而且任何一个研究人员如果想充分利用前人的工作，并把它与自己的工作结合起来的话，就需要懂得各个方面的专门术语。尽管物理学家、电化学家以及冶金学家们通常都各自在研究氧化物的导电性质、电化学动力学以及表面位错排列，但是在研究腐蚀反应的过程中，这三个方面都是很重要的。腐蚀科学家的视野，应不局限于过去所受的训练，而必须真正是跨学科的，并且正是这种外延有助于使腐蚀学成为特别吸引人的课题。

我希望这本书将能适合于各种程度的学生。本书的初稿是我在里兹（Leeds）大学所教授的腐蚀学讲义。但是，写

目 录

译者的话

前 言

第一章 氧化作用	1
1.1. 引言	1
1.2. 氧化作用的热力学	3
1.3. 氧化作用的动力学	11
(a) 低温	11
(b) 高温	15
1.4. 氧化物的电导率	18
1.5. 氧化物的分类	24
1.6. 合金的氧化作用	33
1.7. 抗氧化性	40
1.8. 研究方法	49
第二章 水溶液腐蚀	56
2.1. 引言	56
2.2. 阳极溶解	61
2.3. 腐蚀的动力学	81
2.4. 析氢腐蚀反应	93
2.5. 合金的腐蚀	100
2.6. 原电池腐蚀	105
2.7. 大气腐蚀	108
2.8. 钝化	112
2.9. 试验方法	124
第三章 金属保护	131

3.1. 引言	131
3.2. 阴极保护	132
3.3. 阳极保护	138
3.4. 缓蚀作用	140
3.5. 金属覆盖层	155
3.6. 化学覆盖层	161
3.7. 涂料	164
3.8. 腐蚀设计	170
第四章 腐蚀损伤和破坏	175
4.1. 引言	175
4.2. 局部腐蚀	176
4.3. 应力腐蚀开裂	181
4.4. 氢脆裂	202
4.5. 腐蚀疲劳	204
4.6. 液态金属脆裂	208
4.7. 其它形式的腐蚀破坏	210
4.8. 腐蚀试验	216
4.9. 结语	218
文献目录	225
参考书目	229

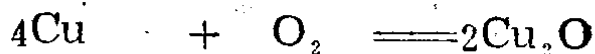
第一章 氧化作用

1.1. 引言

金属与原子或分子基团结合并失去电子，则发生氧化反应。当金属由一种较低化合价变为较高化合价时，金属也就被氧化而失去电子。因此，氧化这个概念描述了电子的转移，而氧与金属相结合的那些反应只不过是氧化这个总概念中的一小部分而已。然而，在这一章中，全部的讨论特别与金属氧化物的形成有关。

当一种金属氧化时，参与此反应的另一物质则被还原，即它获得电子。可以举出一些常见的例子：

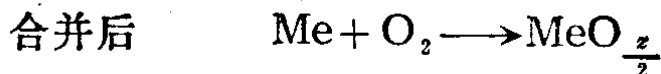
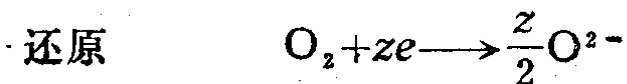
被氧化的物质 被还原的物质



对于这一类型的金属氧化反应，其总反应可用同时发生的两个独立的反应来表示：



式中 z 是金属 Me 的化合价， e 为电子。



一价金属只能形成一种氧化物；而多价金属则因存在多

种化合价能形成多种氧化物。这种假定是合理的。但是，在氧化过程中，一种金属暂时地或永久地表现出某种异常化合价是可预知的。因此，这种金属所具有的异常化合价数常与不同氧化状态的正常化合价数不一致。此外，还常常发现，任何一种氧化物可具有多种结构，即具有称为同质多晶的性质。二氧化钛 TiO_2 就是一例。它能以金红石、锐钛矿和板钛矿的形式存在。它们分别具有正方形（前两种矿石具有不同的晶格参数）和斜方形的晶体结构。金红石是二氧化钛的常见形态。

在几种类型的化学键中，常发生给予和接受电子的现象。金属氧化物、硫化物等明显地呈现出离子键。金属氧化物由带正电荷的金属离子 Me^{z+} 和较大带负电荷的氧离子 O^{2-} 所构成。全部正电荷的总数等于全部负电荷的总数，因而氧化物是电中性的。每一种氧化物都有一个确定的晶体结构，而且金属离子和氧离子分布在晶体内不同的特定位置上。两种氧化物的结构见图1所示。一般认为金属离子和氧离子存在于两个独立而又相互贯穿的晶格中是恰当的，而且使用亚晶格这个术语来表示它们中的每一个晶格。最小的晶格重复单元，叫做晶格参数。对于具有相同晶体结构的两种不同氧化物，其晶格参数是不同的。因此，可采用几种方法（例如X-射线衍射法）将它们区别开来。

氧化物由呈现出类似金属特性的晶粒所组成。氧化物可以重结晶，可以呈现出晶粒的生长，特别在高温下，还可以塑性变形。氧化物沿着晶界路径的扩散速度比其晶体内的扩散速度要快。同样，晶体表面的扩散速度比体内的扩散速度要快。通过对正在增厚的具有平行面表层的动力学的研究来讨论氧化层的生长是有现实意义的，在1.3.节中将这样叙

述。在一个局部的氧化皮上，生长可能有点不规则，因而导致外层氧化物表面结构的很大变化。

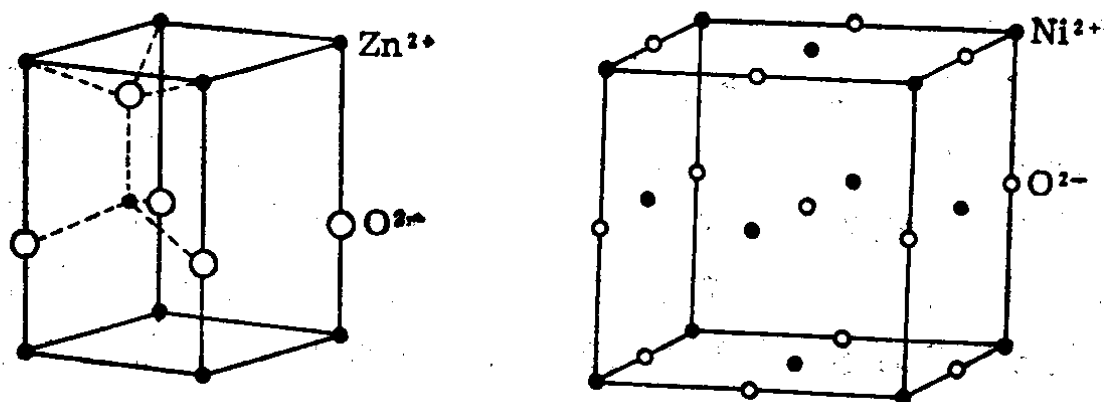


图 1 两种不同的氧化物ZnO和NiO的原子模型(1)

1.2. 氧化作用的热力学

当金属氧化时，有一个体系自由能 G 的变化。这个自由能的变化等于在这个氧化过程中所做的功或所吸收的功。当这过程可逆进行时，所做的功为最大。这个体系自由能的变化就是该反应的驱动力，而且它代表能够转变为功的能量的最大部分。完成这种功必然伴随着体系自由能的减少($-\Delta G$)，否则，这个反应就不能发生。

自由能的变化 ΔG 可表示为：

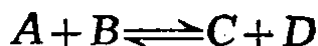
$$\Delta G = G_{\text{生成物}} - G_{\text{反应物}} \quad (1)$$

有时，自由能这个术语也用来描述赫姆霍兹函数 (Helmholtz function) 即功函数 (Work function)，用符号 F 表示。两者以 $G = F + pV$ 关系式相联系。有些作者以符号 F 来描述吉布斯自由能 (Gibbs free energy)。本书中凡是关于自由能的讨论均局限于吉布斯函数 G 。

几乎所有金属氧化物的生成其标准自由能的变化都是负值，即在氧气气氛中，所有氧化物在热力学上都是稳定的；反之，金属则是不稳定的。因此，金属总是有发生氧化作用的倾向。

对于 $\text{Me} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MeO}_2$ 反应，由质量作用定律推导出来的平衡常数 $K = [\text{MeO}_2]/[\text{Me}][\text{O}_2]$ ，式中方括号内的物质代表反应物质的有效质量。固态金属和氧化物的有效质量依照习惯相当于 1 个单位；氧气的有效质量可用平衡条件下它的分压来表示。如果氧气的分压用大气压表示，那么，新的平衡常数 $K_p = 1/p_{\text{O}_2}$ 。

一个反应的平衡常数与该反应的自由能变化有关。研究四种理想气体 A、B、C 和 D 的混合物，可以很简单地表示出这种关系。这里理想气体可定义为服从 $pV = RT$ 关系的气体。将这四种气体放入一容器内，那么，它们按照下式反应：



一般说来，气体的体积由 V_1 到 V_2 的变化过程中所做的功等于：

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

如果四种气体的初压为 p'_A 、 p'_B 、 p'_C 和 p'_D ，终态的平衡压力为 p''_A 、 p''_B 、 p''_C 和 p''_D ，那么，在到达平衡时所做的功为：

$$RT \ln \frac{p'_A p'_B}{p''_A p''_B} + RT \ln \frac{p''_C p''_D}{p'_C p'_D}$$

而且它等于 $-\Delta G$ 。

它可写成：

$$- \Delta G = RT \ln \frac{p_C'' p_D''}{p_A'' p_B''} + RT \ln \frac{p_A' p_B'}{p_C' p_D'}$$

而

$$\frac{p_C'' p_D''}{p_A'' p_B''} = K_p$$

它是平衡常数。

因此，反应的自由能变化 ΔG 与平衡常数 K_p 可由下列方程联系起来：

$$\Delta G = -RT \ln K_p - RT \sum n \ln p \quad (2)$$

式中 $RT \sum n \ln p$ 项确定体系的始态和终态， n 和 p 分别表示参与反应物质的摩尔数和压力，加进的 $n \ln p$ 这些项和方程(1)具有相同的意义。这些项与平衡常数不同，都是可变的。如果氧气的压力等于大气压力，对于一个简单的氧化反应， $RT \sum n \ln p$ 必然等于零。那么，

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (3)$$

式中 ΔG° 定义为该反应的标准自由能变化。

当发生任何化学反应时，反应物和生成物的质量分别减少和增加。因为一种物质的内能直接与该物质的分子数目有关，反应物的分子数减少，则生成物的分子数增加。以 μ 表示的化学位这个概念，用来表示在温度、压力以及所有其它物质的摩尔数均为常数时因该物质的摩尔数的变化而引起的自由能变化。因此：

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad (4)$$

式中 a 为物质的活度，而 μ° 为在单位活度下1摩尔物质的化学位。

氧化反应 $\text{Me} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{MeO}_2$ 自由能变化等于所有存在相的化学位的算术差。

对于金属 $\mu_{\text{Me}} = \mu_{\text{Me}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{Me}}$

对于氧 $\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^{\circ} + RT \ln a_{\text{O}_2}$

对于氧化物 $\mu_{\text{MeO}_2} = \mu_{\text{MeO}_2}^{\circ} + RT \ln a_{\text{MeO}_2}$

对于氧化反应的自由能变化 $\Delta G = \mu_{\text{MeO}_2} - \mu_{\text{Me}} - \mu_{\text{O}_2}$ ，而对于该反应 $\mu_{\text{MeO}_2}^{\circ} - \mu_{\text{Me}}^{\circ} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} = \Delta G^{\circ}$ 。

因为金属和金属氧化物的活度均等于 1 个单位。

$$\Delta G = \mu_{\text{MeO}_2}^{\circ} - \mu_{\text{Me}}^{\circ} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ} - RT \ln a_{\text{O}_2} = \Delta G^{\circ} - RT \ln p_{\text{O}_2}$$

然而 $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$

因此 $\Delta G = -RT \ln K_p - RT \ln p_{\text{O}_2}$

$$= -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2}''} - RT \ln p_{\text{O}_2}' \quad (5)$$

式中 p_{O_2}' 为反应刚开始时氧气的初压，而 p_{O_2}'' 为平衡时氧气的压力。

当氧气的初压等于平衡常数所表示的氧气的分压时，则 $\Delta G = 0$ 。在此条件下，不存在发生反应的驱动力，因而氧化物和金属都是稳定的。当实验压力降低到平衡压力之下时，氧化物将发生分解。这个随温度而改变的临界压力叫做这种氧化物的分解压力（dissociation pressure）。如果一种金属形成几种氧化物，例如 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO ，它们具有不同的分解压力，而且，含氧最多的那种氧化物通常会分解为含氧较少的氧化物，但不是直接变成裸露的金属。

对于大多数金属氧化物，因分解所需的氧气分压的数值太小，所以不能由实验得到。然而，对于金，通常大气中的氧气分压（0.2 大气压）对在室温下稳定的氧化物来说是太低了。但是，从方程（5）可知，把氧气的初压提高到高出大气压很多时，将使自由能的变化为较小的正值而最终变为

负值，使金的氧化物变得稳定。在通常干燥的大气条件下，金的表面实际上不是裸露的，因为它被一层化学吸附的氧原子所覆盖。对于金属银，其氧化物生成自由能变化在室温下是负值，但在200℃时变为零。如果慢慢地加热金属银，其氧化物将在200℃时分解。对于其它一些金属，例如铜和镍，其氧化物分解所需求的氧分压可用实验方法得到。

一些金属氧化物的标准生成自由能数值示于表I⁽³⁾。

表 I 一些氧化物的标准生成自由能
($-\Delta G^\circ$ /摩尔氧, 300K)

氧 化 物	千 卡	千 焦
Ag ₂ O	5.1	21.3
Cu ₂ O	69.2	289.2
PbO	90	376.2
NiO	102.8	430
FeO	109.2(500K)	455.6
ZnO	152.4	631
MgO	273	1140
SiO ₂ (石英)		824
Cr ₂ O ₃	157.8(500K)	660
Al ₂ O ₃	252	1060

标准自由能变化 ΔG° (千焦/摩尔)与标准反应热 ΔH° (千焦/摩尔)、标准熵变 ΔS° ，以及绝对温度 T 有关，以方程表示为：

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

氧化反应的自由能变化的数值随温度的升高而减小，如图2所示⁽³⁾。这在物理学上是容易解释的。如果一种固态金属Me与气态氧反应而生成一种稳定的固态氧化物MeO，

那么，以熵变来测量的体系的混乱度就减小。固体+气体→固体的反应，使得氧化物中的氧原子比反应前以气态形式存在的氧原子排列较为规则。因此，对于这一反应， ΔS 是负值，而 ΔG 对 T 的斜率则是正值。所有的金属氧化物都是如此。如果温度的升高超过金属的熔点，斜率 $\Delta G/T$ 稍微增大，因为液态金属+气态氧→固态氧化物的反应，使得熵值稍有减小。当温度升高超过氧化物的熔点时，情况就不是这样了。

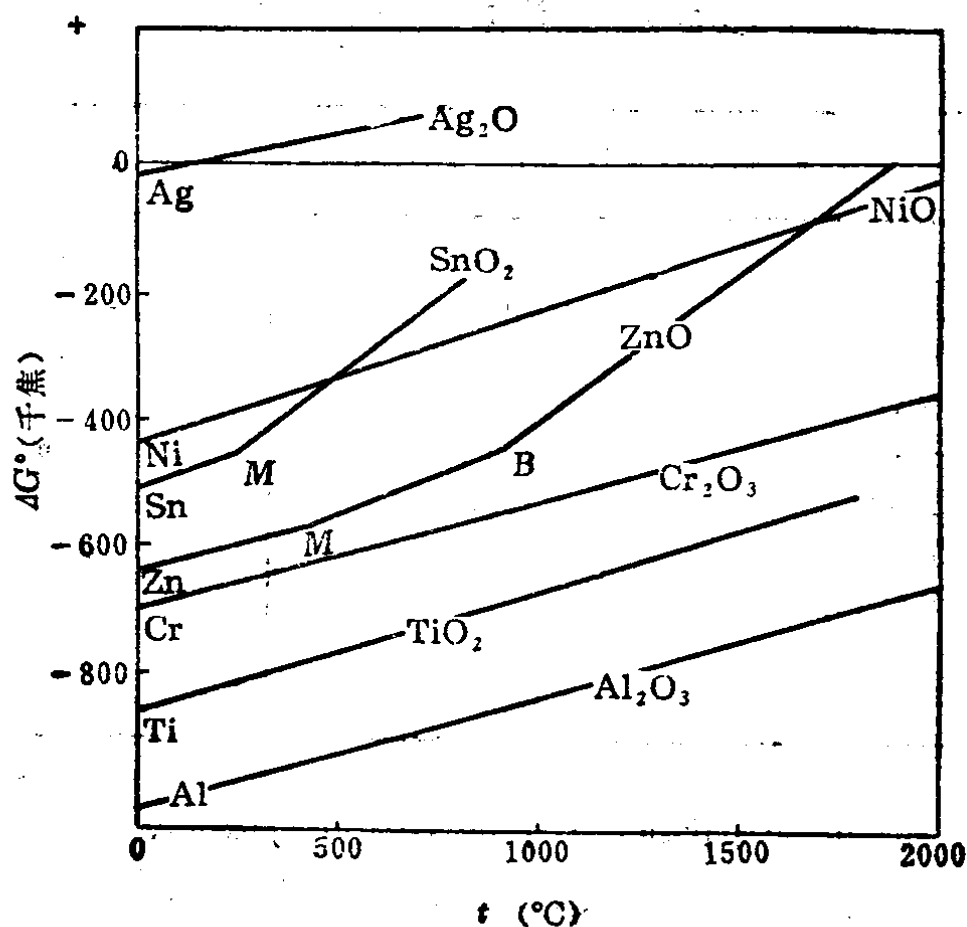


图 2 一些金属氧化物标准自由能 (ΔG° /摩尔氧) 随温度而变化⁽³⁾

研究自由能的变化，虽然可以指出更稳定的反应产物，但是不能预测一个反应的最终结果。热力学因素不包括动力

学的各种参数，而这些参数恰恰都是最重要的。因为生成大多数金属氧化物的自由能变化都是负的。所以，当金属暴露于大气中时，所有的金属应回复到化合状态。但这种现象不会发生，主要是由于氧化反应的动力学的缘故。在裸露的金属表面上生成的金属氧化物，通常会限制其中的一种反应物去进一步接近另一种反应物。当金属在室温下擦伤时，破坏了原有的氧化物，然而在其裸露的表面上非常迅速地重新形成氧化物，尽管在达到一定的厚度（约 $1 \sim 4$ 纳米，即 $10 \sim 40$ 埃）之后氧化物的生长很快停止。要不是发生了这种变化，金属因形成氧化物而将完全耗尽。因此，必须强调，金属的存在完全决定于这个自然形成的保护性氧化皮。在很长的时间里，比如几百万年，大多数金属将变为与氧或其它活泼物质相结合的状态，条件是氧或其它活泼物质得有足够的数量。只有氧化物的生成自由能低的那些金属似乎才能以游离状态存在。铜和金就是这类金属。

有关铜的氧化作用一些有趣的实验显示出热力学和动力学因素之间的重要差别。在不同的温度和不同的氧气分压下将铜氧化，其结果示于图 3。如果在实验过程中，氧气的分压从低于分解压力下升高，金属表面就被很薄的吸附氧（可能只有一层那么厚）所覆盖，接着便形成了氧化物的核心。开始，这些核心并没有完全覆盖金属表面，因为这些核心的侧向生长需要一定的时间。在此期间，仅覆盖一薄层表皮的那部分金属表面，对氧来说是热力学不稳定的，但它却是控制速度的动力学因素。在较高压力下，增加氧气的浓度会产生一种非常高的核化速度，而且金属表面几乎是立即完全被一层较厚的氧化物所覆盖。

这些核心常常和形成这些核心的金属表面呈现出晶体的

取向接长关系。这一点可以作出有力的解释，因为金属原子从金属晶格的紧密排列转变为在氧化物结构中金属离子的较比松散排列的过程中，进行了最良好的迁移。在这种氧化物结构中，氧离子占据着大部分空间。金属表面杂质和包括水蒸汽在内的气态杂质，妨碍着这个过程的进行，因而就不可能观察到这种晶体的取向接长关系。

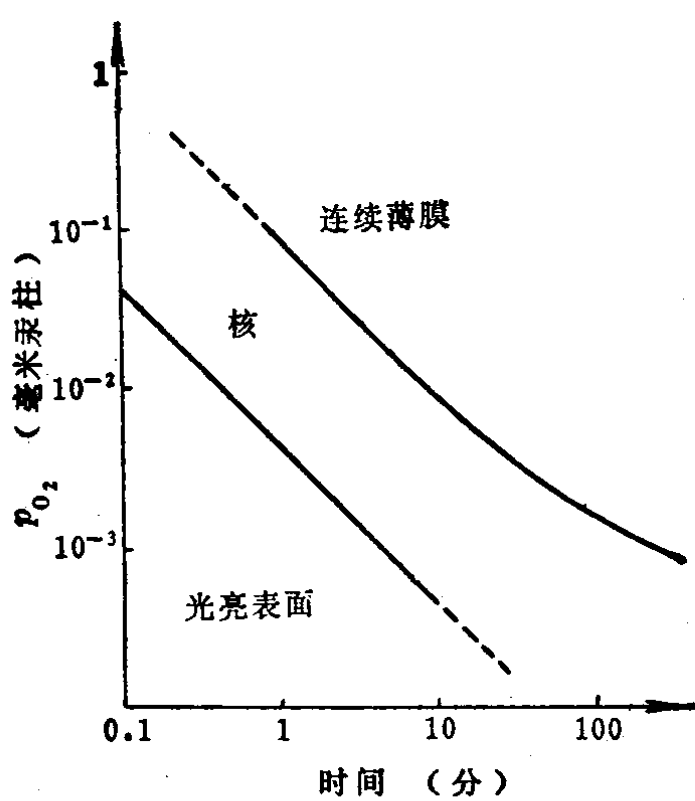


图 3 氧气分压的变化对铜表面氧化物成核作用的影响⁽⁴⁾

关于氧化物在成核作用之前的状况，以及由于核心侧向生长的进行而逐渐被取代的覆盖金属表面的表层的本质，是不完全了解的。据证明⁽⁵⁾，铜的表层可能比单分子层厚些，而且含有铜原子或离子以及氧原子或离子。此外，这些物质均具有很大的移动性。例如，核心的侧向生长可能发生在没有底层金属区域的金属薄片上面，因为底层金属已经转变为