

表面处理技术丛书

金属防腐蚀技术

〔日〕加藤正義等著 伍学高等译 袁诗璞校

四川科学技术出版社



表面处理技术丛书

金属防腐蚀技术

加藤政义

黑田孝一 共 著

山本大辅

伍学高 黄全芳 李铭华 译

袁诗璞 校

四川科学技术出版社

一九八五年·成都

责任编辑：崔泽海

封面设计：潘令宇

版面设计：崔泽海

金属防腐蚀技术

伍学高、黄全芳、李铭华译

出版：四川科学技术出版社

印刷：四川新华印刷厂

发行：四川省新华书店

开本：850×1168毫米 1/32

印张：11

字数：285千

印数：1—3,150

版次：1985年12月第一版

印次：1985年12月第一次印刷

书号：15298·177

定价：2.70元

序

科学技术是生产力。科学技术要与经济、社会协调发展，并把促进经济发展作为首要任务，这是我国科学技术发展的方针。在贯彻执行这条方针中，推广和发展新技术、新工艺是一个重要的方面。现在摆在我们面前的这一套《电镀技术丛书》，正是介绍和推广电镀技术的好书，我们非常乐意向读者推荐。因为，我们相信在贯彻科学技术发展方针的过程中，它定将发挥其应有的作用。

我们知道，电镀已有一百多年的历史。它是一个电化学的过程，是用电解的方法在金属、非金属基体上沉积所需金属或合金层的过程，是进行装饰保护及获得某些新的性能的一种电化学加工技术。近代已从金属的表面处理，发展到能在非金属如塑料表面镀上金属涂层。同时，还可提高金属表面的光洁度，光亮度，获得有保护作用的金属氧化层，用电沉积方法制造工件等等。现在，电解沉积已由沉积金属发展到沉积金属和非金属复合层。电镀的含义也在不断的发展和延伸。它广泛应用于机械，仪器仪表、电子、轻工、交通运输和国防工业等各生产部门。对于提高产品质量，装饰美化产品外观，增强产品抗腐蚀能力，延长产品的使用寿命等，都有着很重要的作用。

电镀这门技术，涉及到物理、化学、机械、电工等多种学科，本身又包含一系列的工艺过程。同时，电镀又是产生有害废水、废气和废渣的工业生产，对环境产生严重的污染。因此，一方面需要不断提高电镀质量，另一方面又要保护环境，给子孙后代造福。这就对从事电镀工作的人员提出了愈来愈高的要求，要求他们不断提高科学技术水平，不断革新技术、推广采用先进技术

术，消除污染，减轻劳动强度，提高劳动生产率。因此，普及和提高电镀技术知识，是有重大的现实意义的。

为了推广电镀技术，1973年在成都市科学技术委员会的领导下，由成都地区电镀技术协作组（现名成都表面处理研究会），组织15个单位的几十名科技人员、大专院校教师和工人，编写并由四川人民出版社出版了《电镀技术》一书。这本书总结了从事电镀技术职工几十年的经验，介绍了先进的无氰、低铬电镀新工艺，内容较全面，文字通俗易懂，颇受读者欢迎。1982年又进行了部分修订再版。这是《电镀技术丛书》的第一本。1979年编写出版了《高速电镀》，1983年编写出版了《塑料电镀技术》，因此，这套《电镀技术丛书》已经出版的，受到读者普遍欢迎，并已作为短期培训班教材。

四川科学技术出版社决定编辑的这套《电镀技术丛书》，暂定十本，它们是：《电镀技术》、《高速电镀》、《塑料电镀技术》、《铭牌设计制作与粘接》、《化学镀》、《电铸》、《铝及铝合金表面处理》、《电镀设备》、《电镀三废处理》和《电镀液及镀层性能测试》、《电镀基础知识》、《金属防腐蚀技术》、《干法镀技术》、《彩色电镀技术》，作为职工技术培训读物。这套丛书的作者们，都是我省从事电镀技术生产和教学工作多年的教师和工程技术人员，他们在生产、教学任务繁忙的情况下，挤出时间，把自己的经验和知识写成书，无保留地贡献出来，适应当前培训电镀技术人员的需要，为四化建设服务；四川科技出版社的编辑同志为这套丛书的出版花了不少心血，做了大量工作，我在这里深致谢意。

我相信，这套丛书的出版，一定会对电镀技术的推广应用、对电镀职工的技术培训，为四化建设作出应有的贡献。

四川省科普创作协会理事长

周孟璞

1983.8月于成都

绪 言

“防蚀”没有直接生产成品，因此未能得到人们应有的重视。然而，它却是各个工业部门不可缺少的专门技术。

金属腐蚀不单要损失金属，如因腐蚀，需要更新构筑物或设备时，在多数情况下，设计、制造、施工等所需要的费用，远远大于金属本身的价值。所以，任何工业都有重新认识这一问题的必要。

过去以防蚀为目的，开发、改进了涂装、电镀、阳极氧化等许多表面处理方法，还有不少技术专著。但将防蚀本身作为重点的书籍却比较少。笔者著此书，愿能起到这个作用。

本书的特点是由浅入深，记述了即使对初学者也容易引起兴趣，能够理解的内容。书中引用了大量最新文献、资料及标准等。各章的概要、特点如下：

第一章“腐蚀防蚀基础”是以腐蚀现象为基础，通俗地论述了电化学腐蚀机理，在扼要介绍大气腐蚀和非水溶剂中腐蚀的基础上，导入防蚀法，进而叙述了缓蚀剂的作用机理。缓蚀剂不仅具有防止金属腐蚀的作用，而且在金属的各种化学加工、电解加工中，还具有抑制金属溶解的功能。因为极其重要，所以作为重点对待。近年来，电防蚀法的实际使用发展极其迅速，它可用电化学机理进行解释，实用上正在取得显著的经济效益。

第二章“防蚀法的应用”在许多领域中，有各种各样的防蚀方法。本书因篇幅所限，不能将这些方法一一介绍，只能忍痛割爱，主要解说了以石油、石油化学工业为首的各个工业部门，共同存在的水处理方面的问题。水的危害，除了腐蚀，还有水垢、

沉渣等问题，它们直接或间接地与腐蚀相关，所以合并介绍。

石油精制、蒸馏塔的缓蚀剂防蚀法，虽然与水处理无关，但它在某种程度上与水处理概念相同，故作了专门介绍。

第二章“防蚀法”主要以使用药品的防蚀法为中心，在其它领域也可采用类似的药品处理防蚀法。

第三章“腐蚀试验法”。因目前应用的方法很多，其分类也很不统一，因而，作者是根据用于水溶液和大气中的腐蚀试验法来进行分类的。同时，近年来对表面处理膜层，逐渐采用了许多独特的试验法，为了区别，与干湿试验法合并分为四类。除此之外，还有其它的试验法，及其正在开发的新测定方法。笔者在著此书时，参考了最近的文献、书籍，收集了较新的方法。因为腐蚀试验主要是比较试验，所以在操作时必须充分注意。

第四章“耐蚀材料”。本章选择性地推荐了不锈钢、铝、铜、钛、镁、镍、钼、铅，及其合金。介绍了酸、碱、盐、有机物、大气、应力等对诸材料的腐蚀情况。铁代表容易锈蚀的物质，虽然没有被列入耐蚀材料，但实施表面处理等防蚀处理后，也可跻身于耐蚀材料。随着表面处理技术的进步，许多金属成为耐蚀材料，已是指日可待的了。本书提供的腐蚀问题，若能供各位读者参考，笔者已深感荣幸。在整理第四章时，承蒙パイロット铅笔研究员石黑郁夫氏的大力协助，在此深表谢意。

1969年1月

修订新版序

本书初版问世于1969年，已经历了11年。这11年中，本书幸获读者错爱，又再版发行四次，但因笔者的怠惰及繁忙，无遐顾及本书的修订，拖延至今。借此次再版之机进行了大量的修改和增补。

新版中，为了收集11年来已实现的许多先进的防蚀技术，增加约25%的篇幅，补充了旧版中不完善的内容，使之焕然一新。

首先在第一章“腐蚀防蚀基础”中，全面修订了约一半的内容，又增补了约20%。重点修改防腐蚀机理、钝化、孔蚀及其防蚀法，补充了旧版中未解说清楚的部分。在电防蚀一节中，承蒙中川防蚀工业（株）上尾研究所，研究课长海野武人氏，查阅原稿和提供最新技术情报，刷新了本书内容，借此表示感谢。

第二章“防蚀法的应用”从水处理的立场介绍了在各种工业中具有共同点的锅炉、化学、洗净、水冷却。石油工业上采用的缓蚀剂防蚀法，虽与水处理不同，但在某种程度上与水处理概念具有许多共同点，所以新增加一节。特别增加了空调设备的防蚀法。它与锅炉或冷却水系统有些重复，但与工业用水相比，因其规模小，故在处理方法上有若干差别。

由水产生的害处除腐蚀外，还有水垢、沉渣等问题。它们直接或间接地与腐蚀有密切的关系，所以合并加以解说。特别是在冷却水处理中，水垢的对策尤为重要，故详细加以说明。

本书为全面重视实用性，省略了有关理论的详细论述，望读者参考本书第一章和有关专著。

除此之外，还有许多防蚀法，因本书篇幅所限，只好忍痛割爱。

第二章主要使用药品的防蚀法为中心，在其领域也可采用类似的防蚀法。

第三章“腐蚀试验法”重点介绍失重测定法和最新电化学试验法。

第五章“防蚀用表面处理膜层”是这次修改增加的一章。想来，作为防蚀技术书已较完整。金属材料在周围环境中，有的容易受到腐蚀，有的具有耐蚀性。因而，施加以适合使用要求的表面处理膜层后，可以用价廉的材料来获得高度的耐蚀性。这对于节省资源极其重要。金属表面处理技术虽然自古有之，但其发展惊人，本章介绍了近年来的新技术。

第六章（附录）也是新增加的一章。对于理解腐蚀的理论基础所不可缺少的氧化还原电位概念进行了解释。从前虽有不少优秀书籍，但多数仍用热力学的公式进行说明，不易引起非专业读者的兴趣。本章是若干笔者的独特见解，但论述通俗，同时用“老话”定性地进行说明。深信，如果认真阅读，相当容易理解。

对省资源的重要性，已有切肤之感的今日，诸位喜爱技术的读者，若借助于本书能诱发防蚀的兴趣，能作为将来发展的食粮，则笔者不胜荣幸。

最后，在出版本书时，对枫书店的厚关武宏先生，在复杂的增补修改编辑中尽力合作，表示真诚的谢意。

1980年10月 著者

目 录

绪 言

修订新版序

第一章 防腐蚀的基础	1
1.1 前言	1
1.2 防蚀的重要性	2
1.3 腐蚀的分类	3
1.4 在水溶液中的腐蚀机理	5
1.5 大气腐蚀	44
1.6 非水溶剂中的腐蚀	48
1.7 防蚀法	53
第二章 防蚀法的应用	98
2.1 锅炉水处理	98
2.2 化学洗净	117
2.3 处理冷却水	133
2.4 石油工业中的腐蚀防蚀	170
2.5 常压蒸馏装置的腐蚀防蚀	174
2.6 空调设备的水处理	186
第三章 腐蚀试验法	197
3.1 腐蚀试样	198
3.2 水溶液中的腐蚀试验法	200
3.3 大气腐蚀试验法	215
3.4 表面处理膜层的试验	233
3.5 干蚀试验法	241
3.6 腐蚀原因的调查法	243
第四章 耐蚀材料	247
4.1 耐蚀材料的意义	247
4.2 各种金属的耐蚀性	248

第五章 防蚀表面处理保护膜	304
5.1 成膜	304
5.2 电镀层	312
5.3 化学镀	321
5.4 熔融电镀 (热浸镀)	325
5.5 热喷涂 (喷镀)	326
5.6 铝的氧化膜处理	327
5.7 防变色 (银、铜)	329
第六章 氧化还原平衡 (附录)	330
6.1 氧化和还原	330
6.2 氧化还原电位	331
6.3 氧化还原电位与浓度的关系	333
6.4 氧化还原电位的测定方法	334
6.5 氧化还原反应的进行方向	337
6.6 pH—电位图	338
译者的话	342

第一章 防腐蚀的基础

1.1 前言

除铂、金、银之类的贵金属外，人们通常大量使用的贱金属，在它们形成的瞬间就注定要被锈蚀。

本来，金属就是将以氧化物、硫化物、碳酸盐等稳定状态存在于自然界的矿石中，用碳以及其它物质强制还原而得来的。因此，与矿石存在的形式相比，金属是处于能量极不稳定的状态。所以，自然放置时，它迟早总会变成稳定的氧化物或其它形态，即会因锈蚀而破坏。自然界中有丰富的氧和水，与金属接触，会使金属遭到腐蚀，其生成物多数是金属的氧化物或氢氧化物。自然发生的化学变化，正象水从高处流向低处那样，从高能态移向低能态。即是说，如果用热力学来表达时，是向自由能减少的方向进行。研究各种金属向它的氧化物或氢氧化物转变时的自由能变化关系，可定量评价何种形态是稳定的。

1.4中详细地描述了评定内容，结论是，除金、铂等极少数贵金属外，其它金属都会产生腐蚀。

所以，如果提供与金属种类相适应的环境，也不能改变前述的注定锈蚀的命运，而只能控制其腐蚀速度，这就是留给我们的研究课题。但是用热力学方法完全不能控制腐蚀速度，最多只能人为地尽可能降低腐蚀速度，这对于人们研究防蚀法有重要意义，从而可以节约每年因腐蚀消耗的大量金属。

基于这个目的，过去研究出很多防蚀法，其中一些方法，经

过实施证实是错误的。近年来，已确立了关于湿蚀的电化学机理，同时，对金属的腐蚀抑制剂及防锈油的吸附机理，也进了大量的研究，因而本章仅摘要介绍，便于对以后篇章中实际问题的理解，并以此为开拓新防蚀法的基础。

1.2 防蚀的重要性

金属资源的循环如图1.1所示。在精炼矿石形成金属或加工金属制造各种金属零件的过程中，要消耗大量的能量，所以金属锈蚀必然造成宝贵能量资源的浪费，和污染环境。例如用熔融盐电解制造铝，消耗了惊人的电力。火力发电站既消耗了重油，又

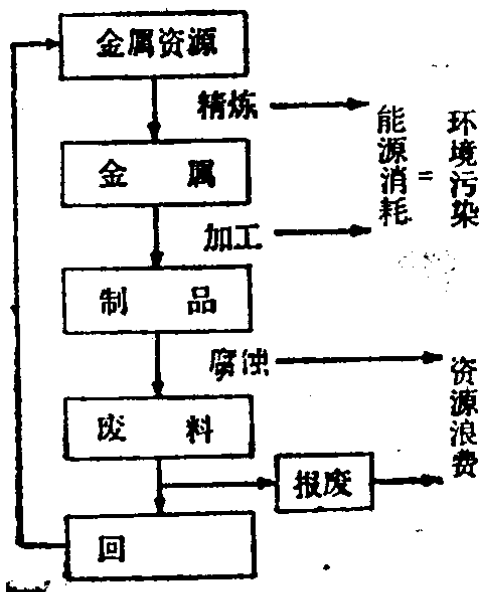


图1.1 金属资源的循环

相矛盾。

若腐蚀均匀进行，还算幸运。在多数情况下，由于孔蚀、局部腐蚀或应力腐蚀等，仅使金属极小部分遭到损害，而其它部分几乎没有被侵蚀，但在绝大部分情况下，已成为不合格品。这里所指的废品，是指少部分锈蚀，而大部分正常的金属，能够回炉冶炼。但是，能回收再利用还算是有意义的，然而大部分被丢弃

因 SO_2 及 NO_x 的产生，造成大气污染。又如在熔矿炉中用焦炭将铁矿石还原成铁，既要消耗大量的煤资源，又要产生 SO_2 、 NO_x 污染大气。因此，金属零件一般都要施行涂装和电镀等表面处理。处理后的金属零件耐蚀性能有所提高，但与大气及水接触时，会缓慢锈蚀。若防蚀措施不当，会急速腐蚀成为废料。这种情况在制造过程产生的 SO_2 或 NO_x ，使耐蚀性能显著下降，岂非自

在海中或土中，均匀地分散到地球表面，便难以重见天日。

装置因腐蚀而破坏，要增加如下费用：装置的投资费；停止生产的损失费；腐蚀污染制品费用；必须使用超过强度所需厚度的材料，造成多余成本等的增大。此外，还会造成机械装置可靠性和安全性下降。例如压力容器的破坏、高压气体管的破裂、放射物泄漏等惨重事故。

在我国，防腐蚀协会和日本防蚀技术协会，联合设立了腐蚀损失调查委员会，得到了通产省的资助，于1976年进行了腐蚀损失额的评价，其结果，用Unlig方法（从生产、制造算出腐蚀对策费的方法）得出为2万5千亿日元。这只是腐蚀造成的直接损失费（更换材料、修理等费用），若包括间接损失费（装置停止生产的减产费用），其损失金额不知还要超过多少倍！例如，因应力腐蚀开裂使原子能发电站的不锈钢管破裂，而停止发电时，每天每个原子能发电站要蒙受达一亿日元的损失。由此可推测，腐蚀事故导致停电造成的间接损失总额就更加多了。

综上所述，尽管腐蚀防蚀几乎对所有工业都是不可缺少的问题，但因无直接的生产成品，一直处于被人埋没的地位。而今，由于人们对资源和能源有了深刻地认识，所以，已有不少人认为，防蚀问题不仅是一个企业的经济问题，而且必须从整个国家、全世界的观点出发，加以强调其重要性。

1.3 腐蚀的分类

所谓腐蚀，用一句话来说，就是“金属被化学侵蚀的现象。”因纯机械作用而使金属破坏或摩耗的现象称为溃蚀(*erosion*)，与腐蚀(*Corrosion*)有区别。

根据腐蚀环境、腐蚀因素、腐蚀面状态等，可以对腐蚀进行各种分类，因为分别使用专门用语，以下列举几种重要的腐蚀。

1.3.1 按腐蚀环境分类

$\left\{ \begin{array}{l} \text{湿蚀 (Wet Corrosion)} \\ \text{干蚀 (dry Corrosion)} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{在水溶液中的腐蚀} \\ \text{在非水溶液中的腐蚀} \end{array} \right.$

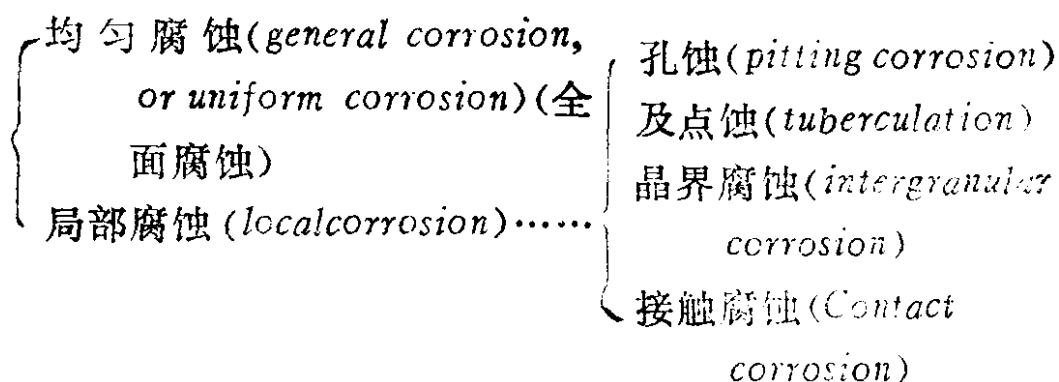
湿蚀，顾名思义是因溶液的作用而产生的腐蚀。金属与干燥气体接触时，易引起干蚀，高温腐蚀等属于干蚀。干蚀产生氧化、氮化、硫化等现象。干蚀是气体和金属之间直接发生反应而引起的。虽然其机理与适用湿蚀的电化学机理不同，但未必尽然。因为腐蚀的进行是金属离子，以及阳离子的移动通过了气体与金属之间厚的膜层而引起的，所以也可以认为其机理又与湿蚀相类似。大气腐蚀(atmospheric corrosion)不是在水溶液中浸渍产生，而是大气中的水份给予了极大的影响，故大气腐蚀应当属于湿蚀之一种。

1.3.2 按腐蚀因素分类

$\left\{ \begin{array}{l} \text{纯化学或电化学因素的腐蚀} \\ \text{化学或电化学加上机械因素的腐蚀 (应力腐蚀)} \end{array} \right.$

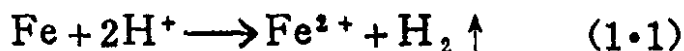
后者不是这两个因素简单的代数和，相互作用尤为显著。总之不是 $1 + 1 = 2$ ，多数情况是产生等于10、20之类的激烈腐蚀。后者包括应力腐蚀(Stress corrosion)，腐蚀疲劳 (Corrosion fatigue)空蚀损伤(Cavitation damage)，氢脆(hydrogen embrittlement)等。

1.3.3 按腐蚀表面状态分类



1.4 在水溶液中的腐蚀机理*

1.4.1 湿蚀的驱动力

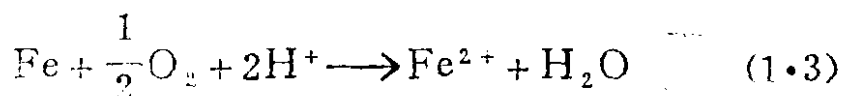


试以上式反应为例进行分析。该反应的标准自由能变化为 $\Delta G^0 = -78.9 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，左边的能位比右边高 78.9KJ 。自然的化学反应是从高能位移向低能位，所以(1.1)式向右边进行。铁在产生氢气的同时发生溶解而腐蚀。上式是在酸性溶液中的反应，在中性溶液中按(1.2)式反应：



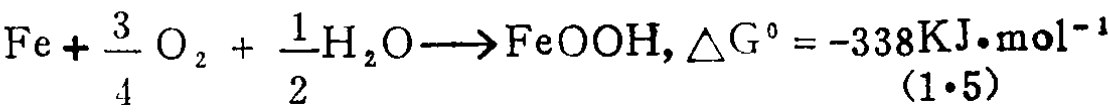
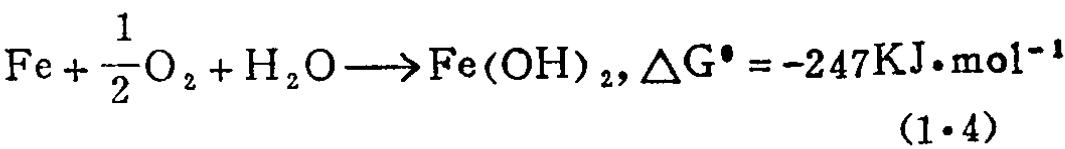
$\Delta G^0 = -9.6 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与(1.1)式反应相比， $-\Delta G^0$ 虽然小，但反应仍然向右方进行。这种金属与水反应产生氢，同时发生的腐蚀类型称为氢发型腐蚀。

另外，因为水中溶解有约 $2.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的氧，故铁在酸性溶液中发生下述反应：



* 为帮助理解，请参看第六章（附录）

这个反应 $\Delta G^{\circ} = -322\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，伴随能量的大量释放，而向右方进行。在中性溶液中的腐蚀反应为：



这类随着氧气的消耗而产生的腐蚀称作耗氧型腐蚀。

如果只从比较反应自由能的变化来看，可以说，耗氧型腐蚀比氢发型腐蚀容易产生。实际上因为它们与反应速度的快慢有关，所以任何腐蚀型是否优先产生，不能一概而论。铁一般在 $\text{PH} < 3$ 时，产生氢发型腐蚀； $\text{PH} > 4$ 时，优先引起耗氧型腐蚀。但是，即使不具备引起反应的第一个条件，因为 $\Delta G^{\circ} < 0$ ，

表1.1 金属腐蚀自由能的变化 (KJ/mol)

金 属	腐蚀生成物	氢发型腐蚀	耗氧型腐蚀
Al	Al^{3+}	—485	—841
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	—425	—781
Mg	Mg^{2+}	—455	—692
Zn	Zn^{2+}	—147	—384
	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	— 80	—317
Ni	Ni^{2+}	— 46	—283
Fe	Fe^{2+}	— 79	—316
	FeOOH	+ 17	—338
Cu	Cu^{2+}	+ 66	—172
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	+109	—128
Hg	Hg_2O	+178	— 59
Ag	Ag_2O	+113	—5.5
Au	Au_2O_3	+421	+ 66