

专业技术学习资料



# 机器和仪器制造中的 腐蚀与防护 (报告集)

黄子勋主编



国防工业出版社

专业技术学习資料

# 机器和仪器制造中的腐蝕与防护

## (报 告 集)

黃子勛主編



國防工業出版社

1965

## 內 容 簡 介

本书介紹了中和置换型防銹油、工序間防銹和产品长期油封、可剝性塑料、气相緩蝕剂、充氮包装、电镀和有机防护层以及黑色和有色金屬的除銹、防銹技术管理、材料节约和劳动保护等方面的研究成果和实际使用經驗。

书中还扼要地介紹了金屬大气腐蝕和油溶性緩蝕剂的一般原理,并对进一步改进防銹工艺方法和实验技术指出了方向。

书末附录中列有油溶性緩蝕剂和中和置换型防銹油的試驗鉴定方法,可供操作时应用。

本书可作为从事金屬腐蝕和防护专业的工程技术人员、工人以及有关师生参考。

## 机器和仪器制造中的腐蝕与防护

(报 告 集)

黄子勋主編

\*

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业许可証出字第074号

国防工业出版社印刷厂印装 内部发行

\*

787×1092 1/16 印張 10 231 千字

1965年9月第一版 1965年9月第一次印刷 印数: 0,001—2,000册

統一书号: N15034·1018 定价: (科六) 1.30 元

# 目 录

|                                    |                     |
|------------------------------------|---------------------|
| 前言.....                            | 5                   |
| 金属大气腐蚀原理.....                      | 黄子勋 7               |
| F-23 置换型防锈油试验总结.....               | 張康夫 張孝荣 楊馥英 21      |
| 201 防锈油的使用經驗.....                  | 伍崇蔭 25              |
| F-2 置换型防锈油试验总结.....                | 李新濤 袁炳煌 30          |
| 置换型防锈油、清洗液及防锈脂试验研究总结.....          | 李松靜 严靜娟 35          |
| 新型防锈油的应用与效果简介.....                 | 張圣荣 赵全娣 王国芳 41      |
| 几种防锈油与缓蚀剂性能的介绍.....                | 陈聰儒 43              |
| 用溶剂型可剥性塑料封存鋁板.....                 | 穆毅 易德华 51           |
| 可剥性塑料保护层试验小结.....                  | 胡錦华 55              |
| 金属制件的塑料封存.....                     | 楊青影 魏淑賢 申秀真 57      |
| 热熔型可剥性塑料试验小结.....                  | 呂国士 60              |
| 有关溶剂型可剥性塑料防护机理的几个問題.....           | 李茂高 62              |
| 可剥性塑料配方介绍.....                     | 王克昌 64              |
| 气相缓蚀剂封存试验报告.....                   | 刘慎和 李应倫 70          |
| 碳酸苳胺气相缓蚀剂的制备及缓蚀性能.....             | 曾广鎧 罗春風 78          |
| 亚硝酸鈉-烏洛托品气相缓蚀剂试验总结.....            | 李光华 罗中强 85          |
| 充氮长期封存介绍.....                      | 郭端呂 87              |
| K-15 防锈油在备件封存中的应用介绍.....           | 鄺維耀 罗鉄金 89          |
| 我厂生产过程中的锈蚀情况及所采取的防锈措施.....         | 李岐山 李松靜 90          |
| 发藍过程中鹼脆裂紋的避免及快速氧化的研究.....          | 黄子勋 李新濤 赵淑瑤 92      |
| 鍍鋅发白分析.....                        | 韓松林 105             |
| 銀变色的防止.....                        | 郭仲升 108             |
| 車頁表面覆盖塑料.....                      | 陈运恒 伍惠珍 馬偉英 刘仕香 110 |
| 艙軸銅套玻璃纖維包覆层工艺.....                 | 史美瓚 陈运恒 115         |
| 造船鋼板焊縫噴砂后防锈塗层的试验研究.....            | 陈运恒 伍惠珍 刘仕香 116     |
| FQ-503 漆改进后在黃銅及鋼制葯筒上塗覆试验的初步总结..... | 張泰曾 方庆慈 119         |
| 冷磷化的初步试验.....                      | 金寶芝 124             |
| 压鑄硅鋁合金的阳极氧化.....                   | 張文汉 125             |
| 焊制零件离心机热浸錫工艺介绍.....                | 張文汉 126             |
| 高光洁度鋼制零件除锈液配方的改进.....              | 赵淑瑤 127             |
| 有色金属化学除锈的配方及工艺.....                | 李新濤 129             |

|                                    |             |     |
|------------------------------------|-------------|-----|
| 船用鋼板化学除锈·····                      | 王滿堂         | 132 |
| 空气式拋光布輪制造方法及使用情况·····              | 韓松林 高元珠 朱家瑩 | 134 |
| 防锈洗滌用汽油的再生·····                    | 陈聰儒         | 136 |
| 鍍鉻槽液飞溅的防止——泡沫塑料的新用途·····           | 朱家瑩 陈荣浜 奕长裕 | 138 |
| 生物手套試驗小結·····                      | 張孝荣 楊馥英     | 140 |
| 附录一 石油磺酸鋁暫行技术条件草案 (HCLB16-63)····· | 司徒振民 李少清等   | 141 |
| 附录二 置換型防锈油試驗方法(草案) (HCS88-62)····· | 司徒振民 李少清等   | 146 |
| 附录三 石油磺酸鋁及环烷酸鋅分析方法·····            | 李松靜 严靜娟     | 149 |
| 附录四 石油磺酸鋁暫行技术条件 (100YJ-64) ·····   | 張康夫 楊馥英     | 153 |
| 附录五 羊毛脂鎂皂暫行技术条件 (86YJ-64)·····     | 張康夫 楊馥英     | 155 |
| 附录六 未列入本集中的會議交流报告名称·····           |             | 157 |
| 主要参考文献·····                        |             | 158 |

## 前 言

在党的正确领导和三面红旗的光辉照耀下，几年来在防锈工作方面取得了很大成绩。为了及时总结和推广已有经验，明确今后的努力方向，于1964年召开了几个机械工业部部分单位参加的防锈经验交流会。会议一致认为：防锈工作应从提高技术、简化管理、方便生产、保证质量等方面着手，以便尽快地解决当前防锈方面存在的一些技术问题。现将会会议上提出的专题报告汇编成册，供从事防锈工作的人员和与防锈工作有关的单位参考。

会议共提出报告47篇。为了减少篇幅，便于刊印，绝大部分报告都经过编辑小组缩减或改写。部分报告仅保留了题目或摘要，需要者可与作者联系。

本报告集共分为七部分，第一部分包括工序间封存用中和置换型防锈油方面的研究报告共六篇。这里反映了近年来在这方面所进行的试验研究和在生产中推广使用所获得的成果。

编者认为本书所介绍的中和置换型防锈油的配方中以FY-3、F-23、F-2和冲稀的201油等四种防锈油使用效果较好，对手汗和水分都有相当强的中和置换能力。

上述四种油中，FY-3与F-23的缓蚀剂与添加剂含量较高，易于稠化沉淀，建议冲稀使用。F-2及冲稀的201油排水性较好，对封存潮湿的零件较为有利，且缓蚀剂含量低，价格也较低。在缓蚀剂含量方面，我们建议今后向低含量方向发展。

目前FY-3，F-23及201油，市上均有出售。上述四种油料自行配制亦无困难。如无法得到上述油料，则苏联生产的或国内生产的K-15防锈油亦可用于工序间油封，效果优于普通滑油，但零件须注意干燥才能更好地发挥K-15的油封效果。

第二部分包括可剥性塑料保护层方面的研究报告六篇。所介绍的几种配方都还不太成熟，其中前两篇所介绍的配方较为典型，建议试用。

由于树脂原料的限制，各篇报告中大多选用聚氯乙烯类树脂作为成膜物质，由于这种树脂在高温下熔化时有可能分解，因此配成热熔型可剥性塑料后，使用时对温度控制必须严格，否则结果不良，稳定性也差。配成溶剂型可剥性塑料使用时操作较麻烦，对施工和干燥条件要求较严，在一定程度上影响了这类保护层的推广。对增塑剂问题的研究也还不够细致，各种配方在长期生产中的考验问题尚须做更多的研究工作。

第三部分介绍了气相缓蚀剂和长期封存及充氮包装方面的经验。

气相缓蚀剂是很有前途的长期封存用防锈材料之一，目前在这方面做的工作还不够多，气相缓蚀剂对有色金属和有机材料的腐蚀和破坏问题还没有很好解决，所提供的几篇报告可以作为进一步研究和推广时的参考。

在长期封存方面，除充氮包装之外研究工作还做得很少，今后必须大大加强。

第四部分介绍有关防锈技术管理工作方面的经验，可供开展防锈管理工作时参考。

第五部分包括电镀、氧化、有机保护层等方面的研究报告共十篇。

第六部分中有鋼和有色金屬除锈、防锈洗滌用油料的再生和劳动保护等其他方面的报告七篇。介紹了一些工厂在解决这些实际问题时所取得的經驗。

防锈油和緩蝕剂的质量鉴定方法也是許多单位共同感到兴趣的問題，在附录中我們列入了几个单位实际使用的鉴定方法，并征得有关单位的同意，轉載了他們制訂的有关标准試驗方法，可在实际生产中使用。在試驗方法方面目前还存在一些值得研究改进的問題，这里所介紹的几种方法也未完全定型，因此在这方面还应该多做試驗研究工作。

为了避免重复和方便查閱，各篇报告中引用的文献都已移置于书末。

編輯小組由黃子勛、赵淑瑤、伍崇蔭、宁承貴、邵蘊厚、陈元旺、楊玉偉、罗敬林、沈福祥等同志組成，由黃子勛同志担任主編。此外，参加文字校对工作的还有：湯一鳴、陈聪儒、罗中强、金宝芝、罗铁金等同志。

由于水平限制，錯誤在所难免，希望讀者不吝指正。

編輯小組

一九六四年十二月

# 金屬大气腐蝕原理

黃子勛

金屬的大气腐蝕是我們從事生产机器与儀器的同志們在日常工作中最常遇到的一种腐蝕形式。因為我們用以生产产品的金屬材料，从原材料的庫存，到加工过程中的在制品以及制成的产品等，絕大部分都是在大气中工作的，或有可能与空气接触。虽然所处的条件有：露天大气曝曬、室內或其他特殊条件之分，但形成大气腐蝕的可能性到是类似的。由于产品、在制品或原材料遭到大气腐蝕，往往給我們生产上带来重大的損失，在政治上和經濟上都会造成不良的影响。

为了能更有效地向大气腐蝕現象作斗争，我們就有必要深入地学习和研究大气腐蝕的原理。通过对大气腐蝕理論的研究，掌握和精通大气腐蝕的机理，就可以幫助我們更合理和更有效地采取防护措施，改进生产过程中的防銹方法和产品的封存方法。目前我国在防銹技术上还是比较落后的，已經采用的工艺方法常常不是不能很好地保証质量，就是过于繁瑣浪費。因此，大力开展防銹新工艺和腐蝕机理的研究是十分必要的。

金屬的大气腐蝕，就其性质而言，是电化学腐蝕过程的一种特殊形式。大气腐蝕过程并不是在大量的电解液（例如海水、电解质的水溶液等）內进行，而是在金屬表面上极薄的一层电解质溶液的液膜下进行的。由于在薄层液膜下进行腐蝕过程的特殊性，我們按照一般在溶液中进行电化学腐蝕的規律，来判断大气腐蝕过程和制訂試驗研究的方法和防护工艺，就未必能做到合理和有效。

由于研究方法上的实际困难，金屬大气腐蝕的理論研究，一直落后于一般电解质溶液內电化学腐蝕的理論研究，也落后于一般电极过程动力学和金屬的氧化（化学腐蝕）过程的理論研究。直到目前为止，对大气腐蝕机理的認識也还是十分不够的。甚至我們还有不少人把一般溶液中电化学腐蝕的理論，沒有充分根据地生搬硬套到大气腐蝕的机理上去。因而导致选用防护措施不当，試驗的重复性不好，以及得到錯誤的實驗結論等不良的后果。

大气腐蝕原理方面的古典研究可以溯源到Кистяковский(1916年), Vernon(1927年), Hudson(1929年), Evans 与 Mears(1935年), Акимов(1945年)等人在数十年前发表的工作結果。在这些著作中奠定了对大气腐蝕的电化学理論及其主要影响因素进行研究的基础（例如“临界湿度”概念和尘埃影响的提出[1]等）。但此后对大气腐蝕研究的兴趣似乎轉向了实际大气曝曬結果的数据統計分析方面。在这方面的大量工作可以美国 ASTM 的十年以上曝曬試驗总结报告[2,3]为代表。实际曝曬的結果，为提高金屬材料的抗腐蝕性能和改进防銹工艺提供了可靠的数据。但实际上在机理的研究方面就放松了。近年来，在大气腐蝕机理方面的研究工作又逐漸活跃起来，关于大气腐蝕过程机理的基本特点已經得到肯定。

目前国内易于看到的，較集中地闡述大气腐蝕理論方面的书籍并不多。其中可以建議参考 Акимов [4,5], Томашов [6], Розенфельд [7], Evans [8,9], Larrabee 与

Uhlig [10], Tødt [11] 等的著作, 前面的三本书已有中譯本出版, 閱讀更为方便。

## 一、大气腐蝕的形成条件

大气腐蝕的特点是在腐蝕过程中金屬表面上存在液膜。这层液膜, 或者是由于水分(雨、雪等)的直接沉降, 或者是由于大气中气温或湿度变动以及其他种种原因引起的凝聚作用而生成的。但金屬表面上仅仅存在純粹的水膜, 还不足以促成强烈的腐蝕, 因为純粹的水导电性較差。我們知道: 通常遇到的較剧烈的大气腐蝕現象, 在很大的程度上是由于薄层水膜中含有水溶性的盐类以及腐蝕性的气体所引起的。因为随着水分的凝聚, 水膜中可能溶入大气中的各种气体(氧、二氧化硫等); 同时也还可能落上尘土、盐类或其他污垢。有些产品或材料, 在加工、搬运或使用过程中, 还会沾上手汗印等等。这些杂质引起水膜的污染, 显著地提高了它的电导和腐蝕性, 促使腐蝕加速。而这些杂质和水膜的存在, 对于我們最常遇到的环境而言, 常常是很难避免的。

在水膜里可能存在的溶质中, 首先值得提到的是氧。氧是空气的主要成分之一。与空气接触的水膜很容易被氧所饱和; 同时又由于水膜很薄, 一般都在 500 微米以下, 所以氧向腐蝕界面上扩散不会有太大的困难。由于水膜易于被氧饱和, 而且氧的供应又充分; 这就使氧的去极化过程进行得相当順利, 并在大气腐蝕过程中常占主要的地位。

其次, 在大气(特别是工业区大气)中往往含有相当量的  $\text{SO}_2$ 。这些  $\text{SO}_2$  是由燃燒含 S 的燃料(如煤或石油等)而来。煤是常用的燃料, 即便是在农村, 煤的消耗量也很可观, 工业区耗煤更多。据估計, 全世界每年燃燒煤达 10 余亿吨; 如按煤中含 S 量一般在 0.3~2% 計算, 整个地球上每年就会因燒煤而向大气中散布两千万吨的  $\text{SO}_2$  气体。随着地区性质的不同, 大气中  $\text{SO}_2$  的濃度可能达到 0.01~50 毫克/米<sup>3</sup> 的范围。工业城市中  $\text{SO}_2$  的濃度特別高; 例如城市中一个 10 万瓩的火力发电站, 每昼夜由烟囱中排出的  $\text{SO}_2$  就有約 10 吨之多。美国的紐約市每昼夜散布的  $\text{SO}_2$  气体約为 6000 吨。目前我国的工业城市大气中  $\text{SO}_2$  的濃度还不很高, 例如上海地区的大气分析結果, 証明  $\text{SO}_2$  的濃度不高于 0.1 毫克/米<sup>3</sup>。就这一点來說, 大气的腐蝕性还不算很强烈。 $\text{SO}_2$  在水中有相当可观的溶解度, 例如当空气中  $\text{SO}_2$  的分压为 0.12 毫米汞柱时, 与它相平衡的液膜中  $\text{H}_2\text{SO}_3$  的濃度为 0.0016N。因此, 由于  $\text{SO}_2$  的溶解, 工业区大气中电解质液膜的 pH 值有可能降低到 3~4。

在化学工厂周圍, 各种腐蝕性气体的含量显著上升。腐蝕性酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  等)的酸雾会随風浸延到相当广闊的地区, 并慢慢沉降下来, 因而造成强烈腐蝕性的液膜。化学工厂集中的工业区, 情况更为严重。例如有人报道, 英国倫敦各工厂每昼夜向大气中放出的  $\text{HCl}$  气体, 总量竟达 100 吨之多。

大气放电(閃电等)現象会引起氮的固定, 生成的氮氧化物溶入液膜中形成亚硝酸及硝酸, 因而强烈地腐蝕金屬。有机物的腐敗和分解, 也会散布  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$  等气体, 对有色金屬特別不利(例如  $\text{H}_2\text{S}$  能使銀生成  $\text{Ag}_2\text{S}$ , 使銅生成  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS} + \text{Cu}_2\text{O}$ , 而  $\text{NH}_3$  对銅剧烈腐蝕等)。含碳物质的燃燒和动植物的呼吸与代謝, 都会生成大量的  $\text{CO}_2$ 。所有这些气体, 对于金屬的大气腐蝕过程, 都有不同程度的影响。

濱海地区由海面上的風卷起的海水液滴和盐粒, 对金屬的防腐特別不利。海水液雾和盐的細粒, 不仅会在海边飄游; 它們受到大气流特别是高空气流的影响, 可能夹帶到离海

岸綫內数千公里的地区,并成为那里的大气沉降物(雨、雪等)凝聚的中心,也成为金属遭到强烈的大气腐蚀的原因之一。由風卷起的盐粒数量頗为可观,如按每米长度的海岸綫計算,風流帶进陆地的盐粒量可达每分钟数毫克之多,因而成为腐蚀液膜中  $\text{Cl}^-$  离子的很好来源。

腐蚀性物质还可能来自我們的双手。人类皮肤表面分泌的汗液中,含有相当量的盐份、有机酸和其他腐蚀性物质。我們生产的产品零件、机床、仪器、設備等,都不可避免地会与双手接触,于是手汗引起的腐蚀就成为生产和包装过程中最常見的現象之一。如何消除或抑制手汗引起的腐蚀,是我們机器和仪器制造业中相当重要的課題。在本书中收入不少这方面的經驗介紹,可供参考。

空气中的尘埃、灰砂、棉絮、花粉等污物微粒随風飄游而沉降到金属表面上时,也是加速大气腐蚀过程的媒介。这些微粒,有些本身就有腐蚀性,有些則是强烈吸湿的物质。即便毫无吸湿性的泥沙,也会引起空气中水份的毛細凝聚(見后第四节),因而为腐蚀过程創造了良好的条件。此外,如果包装时使用了不合格的材料(例如含有  $\text{SO}_4^{2-}$  或  $\text{Cl}^-$  离子的紙等),或强烈吸湿性与腐蚀性的材料(麻袋、棉布、疏松的紙張、不合格的木箱等),也会使被包装的金属制品产生严重的腐蚀。尤其是包装材料与金属接触处更为明显。例如某厂使用了不良的木箱造成镁制件的严重腐蚀,就是很好的例子。

由此看来,就产生大气腐蚀的环境和条件而言,各个不同地区会有所区别。但想在自然条件下找到一个大气中完全不含任何可能引起腐蚀的物质的地区,則是比較困难的。因此,防止大气腐蚀的問題,就成为重要的实际問題。

## 二、大气腐蚀的分类

大气腐蚀最通常的分类法,是以腐蚀表面的潮湿程度为依据的,因为它是决定大气腐蚀速度和历程的主要因素。大气腐蚀一般可以分成三种类型:

- (1) 湿的大气腐蚀——金属表面上存在着肉眼可見的水膜时的腐蚀;
- (2) 潮的大气腐蚀——金属表面上存在着看不见的水膜时的腐蚀;
- (3) 干的大气腐蚀——金属表面上完全没有水膜时的腐蚀。

在实际情况下并不能永远严格分清这三种情况,因为根据具体条件的不同,可以存在过渡形式。同时随着环境温度、湿度及其他条件的变化,也有可能出現三种类型間的相互轉变。

大气腐蚀速度与金属表面潮湿程度之間的关系可以用图1的曲线来定性的表示。

图1中的I区相当于水份吸附的开始。此时厚仅几个分子层的薄吸附膜,还不能算完整的水膜和具有电解液的性能。这种現象相当于在很干燥的大气中的干的大气腐蚀。这种腐蚀速度最小。

在II区中由于化学吸附而使水膜增厚,形成了厚約几十或几百个分子层的水膜,且已能起电解液的作用。这种情况(潮的大气腐蚀)相当于腐蚀从化学历程向电化学历程的过

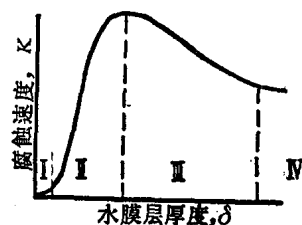


图1 大气腐蚀与金属表面上水膜层厚度之間的关系

- I—水膜厚度  $\delta = 10 \sim 100 \text{ \AA}$  的区域;  
 II— $\delta \approx 100 \text{ \AA} \sim 1 \text{ 微米}$ ; III— $\delta \approx 1 \text{ 微米} \sim 1 \text{ 毫米}$ ; IV— $\delta > 1 \text{ 毫米}$ 。

渡。它产生在：相对湿度低于 100% 时，仅因毛细作用、吸附作用或化学凝聚作用而形成薄水膜的情况下。

在区域Ⅱ中水膜已明显可见，膜厚约几十至几百微米。由于大气中水分（雨、雪、水的飞沫等）的直接沉降，或空气相对湿度接近 100% 时，较多量水的凝聚，很容易形成这种湿的大气腐蚀条件。这时随着水膜增厚，氧的扩散受到影响，因此腐蚀速度也略有下降。

如果水膜再增厚，腐蚀速度继续稍稍降低，因为有效扩散层差不多已不随水膜总厚度的增大而加厚。这种情况几乎已相当于完全浸沉在电解液中（区域Ⅳ）。

### 三、干的大气腐蚀

这种类型的腐蚀在我们生产上遇见的并不太多，但仍然可能碰到。干燥的清洁的镀银或镀镍表面，失去光泽而变暗，就是典型例子。在这种情况下，腐蚀过程是由于大气中的某些组分（如  $O_2$ ， $H_2S$  等）与金属表面发生纯粹的化学作用的结果。

对于大多数工业金属来说，室温下表面腐蚀产物膜层厚度的增长，遵循对数定律（图 2）。Cu 在 100°C 以下，Fe 在 375°C 以下，Ni 在 650°C 以下，Al 和 Zn 在 25~225°C 的温度区间内，在空气中氧化时都属于这种情形。膜的成长主要在最初的几秒钟或几分钟内，在几个小时之后，膜就差不多停止继续增厚了。对数定律也是实验规律，从电子在氧化物膜中的传输（所谓隧道效应）和量子力学的一些观点出发，或从膜的孔隙的表现出发，可以进行数学推导。对数定律的一般形式为：

$$y = \ln(Kt)$$

或

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{e^y}$$

式中  $y$  ——膜的厚度；

$t$  ——时间；

$K$  ——常数；

$e$  ——自然对数的底数。

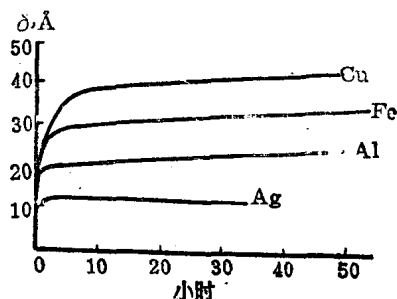


图 2 室温下在氧或干燥空气中各种金属上氧化膜的成长动力学

如果不考虑表面的反射能力、装饰性能、电气和钎焊性能等损失，这种腐蚀形式不致引起金属零件发生显著的腐蚀破坏。例如 Fe 在洁净的空气中，室温下，膜的极限厚度约为 30~40 Å。这样薄的膜层对零件的影响很小。但假如腐蚀介质不是洁净的空气，而有微量杂质如  $H_2S$  等存在，膜就可能增长到相当大的厚度。因为硫化物的离子电导与电子电导比金属氧化物的大得多。在膜厚达到 400 Å 以后，从表面上用肉眼可以看出发暗现象，这时就可能引起生产过程中在质量判断上的怀疑，以及对零件的电气和钎焊等性能的顾虑。但总的来说，在室温下，如果没有水分的共同作用，即使有硫化物存在，腐蚀过程也会很快地趋向停止。

目前，镀银、镀镍等镀层变暗，铜零件的变色等问题仍然还没有完全获得解决。改善零件接触的气氛，例如在备件长期存放时充以纯净干燥的惰性气体（如  $N_2$  等）也还是一种可行的办法。

## 四、潮的大气腐蚀

要产生潮的大气腐蚀，必须在大气相对湿度低于 100%，而温度又高于露点时，就发生水的凝聚。这种凝聚的主要原因有三种：

(1) 毛细凝聚：气相中的饱和蒸汽压与其相平衡的液面的曲率半径有关。曲率半径愈小，平衡的蒸汽压力  $P_1$  就愈小：

$$P_1 = P_0 e^{\frac{-2\sigma \cdot \nu}{R \cdot T \cdot r}}$$

式中  $P_1$  与  $P_0$ ——相应是半径为  $r$  的凹形弯液面上的饱和蒸汽压与平液面上的饱和蒸汽压；

$\nu$ ——液体的分子体积；

$R$ ——气体常数；

$\sigma$ ——液体的表面张力；

$T$ ——绝对温度。

显然，当平液面上的水蒸汽还未达饱和时，水蒸汽就可能优先凝聚在凹形的弯液面上。这种毛细凝聚现象很易发生。零件之间的间隙、夹缝、氧化膜、腐蚀产物与镀层的孔隙、材料的裂缝、锈蚀孔穴与劈钉内，甚至落在金属表面上的吸水或不吸水的尘土、碳粒下的缝隙内等等，都是促使毛细凝聚的良好条件（图 3）。在缝隙中、锈孔中以及落有灰尘的金属表面上锈蚀加速的现象，在很大程度上是决定于毛细凝聚作用。

通过以下数字可以提供更明晰的概念：如曲率半径  $r$  为  $\infty$ （平面）时发生凝聚的相对湿度为 100%，则  $r$  减小到  $11.1 \times 10^{-7}$  厘米时发生凝聚的相对湿度为 91%，而  $r$  等于  $2.1 \times 10^{-7}$  厘米时只需 59% 相对湿度就可以发生凝聚。

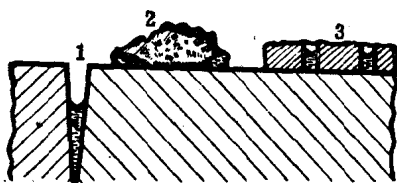


图 3 大气腐蚀时水分毛细凝聚的可能中心

1—结构零件上的狭缝或接合缝；2—金属表面上的灰尘；3—腐蚀产物中的小孔。

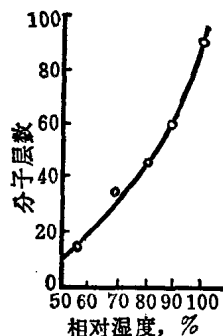


图 4 洁净的细磨过的铁表面上吸附水膜的厚度变化与空气中相对湿度间的关系

(2) 吸附凝聚：在湿度低于 100% 时，未发生纯粹的物理凝聚之前；由于吸附现象也有可能形成薄的凝聚水分子层，而起到电解液的作用。吸附的分子层数，随相对湿度成指数的增加（图 4）。

(3) 化学凝聚：吸附凝聚进一步发展成了水与凝聚于其上的物质间相互起化学作用的形式。例如金属表面上落上或生成了吸水性的化合物（含晶体或能与水结合的盐类或腐蚀产物），如  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{ZnCl}_2$ ， $\text{NaCl}$ ， $\text{NH}_4\text{NO}_3$  等。即便盐类已形成溶液，也仍会

使水的进一步凝聚变容易。因为盐溶液上的蒸汽压力低于純溶剂上的蒸汽压力。例如,就盐类的饱和水溶液上的水蒸汽压力而言(在 20°C 下的毫米汞柱),  $\text{ZnCl}_2$  为 1.75,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  为 7.36,  $\text{NaCl}$  为 13.63,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为 13.92,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  为 14.22,  $\text{CdSO}_4$  为 15.65, 相应的平衡相对湿度各为 10%, 42%, 78%, 79%, 81% 和 89%。由此可見, 如果金属表面上落上鉅盐与鈉盐(手汗, 盐粒等), 就特別容易促进锈蝕。因为水份在相对湿度为 70~80% 时就会凝聚, 而此时又有电解质同时存在。

在实际腐蝕过程中, 可以观察到湿度超过某一临界值(临界湿度)时, 腐蝕速度突然上升的现象。这是因为表面上出現水膜, 腐蝕过程由干的化学腐蝕过渡到潮的电化学腐蝕的緣故。发生这一轉变的湿度值, 可以随金属表面状态的不同而有相当大的变化。这是可以理解的, 因为临界湿度实质上取决于金属表面上水凝聚成膜所需要的条件。

## 五、湿的大气腐蝕

湿的大气腐蝕因为电解液膜較厚, 所以与金属完全浸沉在电解液中的一般电化学腐蝕的情形相同。这时, 水膜可以通过各种方式形成(雨、雪、露、熔化的霜、海水的飞沫、露点下水的凝聚等等)。但由于电解液膜究竟还是比浸沉时薄, 所以微电池的工作情况与全浸沉时仍有区别。由于氧的供应比較容易, 氧的扩散和去极化在这里起着相当大的作用。

## 六、大气腐蝕时极化现象的特征

$\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Zn}$  等金属全浸沉在强酸性溶液中进行腐蝕时, 阴极反应以氢的去极化为主; 但在水膜下(即使是在被酸性化合物强烈污染的城市大气中)进行大气腐蝕时, 阴极反应就轉而以氧的去极化为主。例如: 純鉄在 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  薄膜下周期潤湿的条件下, 氧去极化的效率約为氢去极化的 100 倍。但当全浸于同样的通气的 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中时, 氢去极化的效率, 就要超过氧还原的阴极过程效率許多倍。因此, 大气腐蝕的阴极反应主要是依靠氧的去极化作用, 即便是电位很負的金属如鎂和鎂合金也仍然如此。

金属表面上很薄的水膜对氧向腐蝕表面的傳运阻力极小。而且膜减薄时, 除去膜厚尺寸上的影响外, 通过氧的对流傳运还会进一步减小扩散层的有效厚度。因为氧去极化时阴极过程受到氧傳运过程的控制, 所以随着水膜的减薄, 阴极上氧去极化过程将愈来愈有效。但当膜厚太小(吸附水膜)时, 水不足以实现氧还原或氢放电的反应, 阴极过程又会受到阻滯。

此外, 也不能排除  $\text{O}_2$  与  $\text{H}_2$  以外的阴极去极化剂的作用。例如  $\text{SO}_2$  可能引起下列反应:



在工业大气中,  $\text{SO}_2$  多时, 厚水膜下易于产生上述反应。在薄的吸附水层下,  $\text{O}_2$  的去极化强烈上升,  $\text{SO}_2$  的去极化作用就相对减小。

随着腐蝕表面上水膜的减薄, 阳极过程的效率也随着减小。这首先是由于阳极易于鈍化的緣故。因为氧易于到达阳极表面使鈍化现象易于产生, 阳极过程可能受到极大的阻滯。其次, 存在很薄的吸附水膜时, 有可能由于金属离子的水化困难而使阳极过程受阻。

相对湿度低于 100% 而腐蚀产物的吸水性小时, 水分的供应不足以维持阳极过程, 因而影响特别显著。如水份能由空气中得到补偿, 则这种影响较小。此外, 浓差极化也起一定的作用。但腐蚀产物的溶解度毕竟不大, 而按 Nernst 公式, 即便离子浓度增长 10 倍, 对二价金属而言, 平衡电位仅改变 28 毫伏, 所以对腐蚀速度的影响不很大。

电解液膜的减薄, 除了使阴极过程变易, 阳极过程变难外, 还会使微电池的欧姆电阻显著增大; 因而微电池的作用半径也随之减小, 腐蚀破坏也变得比较均匀。

综上所述可知, 不仅大气腐蚀的速度随着大气条件变化, 而且腐蚀过程的特征与主要控制因素所占的比例, 也在相当大的程度上依大气腐蚀条件而变化。水份充足 (湿的大气腐蚀) 时, 速度主要受阴极控制, 虽然这种阴极控制已较全浸沉时减弱 (图 5 a)。若水膜较薄 (不可见的水膜, 或没有被水完全润透的半干的腐蚀产物), 则腐蚀过程主要由阳极过程控制 (图 5 b)。因此, 大气腐蚀的分类不仅是形式上的; 随着液膜的减薄, 电极过程的控制特征也由湿的腐蚀情况下的阴极控制, 转为潮的腐蚀条件下的阳极控制。极化曲线可以作为分类的定量的依据。

只有宏观电池或电极距离大的微电池, 才主要受欧姆控制 (图 5 c)。液膜愈薄, 膜的电导愈小, 欧姆因素的作用就愈大。在这里, 膜厚与微电池大小间的相对比例, 在决定欧姆控制所起的作用方面起着重要的作用。欧姆因素阻止腐蚀时远离的电偶起作用, 这就使大气腐蚀破坏比起在全浸沉于电解液中的腐蚀破坏, 尤其是比土壤腐蚀破坏更为均匀。

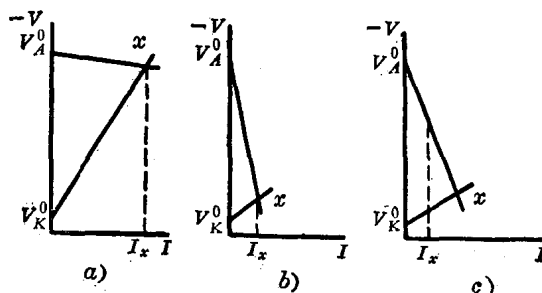
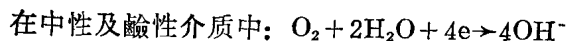
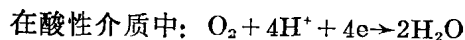


图 5 三种典型大气腐蚀情况的极化曲线图

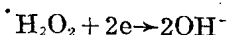
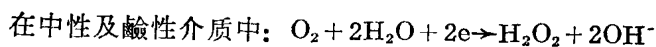
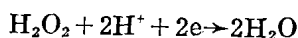
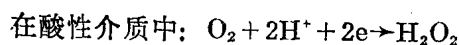
a—湿的大气腐蚀, 主要是阴极控制; b—潮的大气腐蚀, 主要是阳极控制; c—大气腐蚀时比较远距离的腐蚀电偶的工作, 主要是欧姆控制。

## 七、大气腐蚀时电极反应的历程

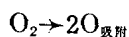
大气腐蚀过程中, 阴极上氧还原的总反应可能为:

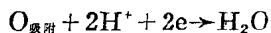


在上述方程式中变化的电子较多, 一步完成的或然率不大。根据研究, 反应可能分两步进行, 并生成中间产物  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



氧分子不经过  $\text{H}_2\text{O}_2$  的步骤, 直接生成中间产物“吸附氧原子”而还原为  $\text{H}_2\text{O}$  的过程也有人用试验结果证明过:





对于大多数工业金属而言, 当  $\text{O}_2$  的供应充分时, 电位与电流间成对数关系:

$$\varphi_k = \varphi_k^\circ - (a + b \log i),$$

式中  $\varphi_k$  与  $\varphi_k^\circ$  分别为阴极电位与平衡电位;

$a + b \log i$  即超电势  $\eta$  (按 Tafel 方程)。

氧的去极化过程在实际条件下受到浓差极化和电极反应速度的控制, 在究竟何者为主的问题上曾经有过争论。可以认为: 氧通过薄液膜很容易, 因而扩散限制不重要; 阴极过程的速度主要取决于电极电化学反应本身的速度。实验结果证明, 这样的分析是不正确的。

氧在水中的溶解度很小, 室温下被空气饱和的不太浓的电解液中含  $\text{O}_2$  仅  $2.5 \times 10^{-4}$  克分子/升。因此, 在多数氧去极化反应中, 都有显著的浓差极化。虽然氧扩散得相当快, 在薄层水膜下腐蚀速度基本上决定于阴极过程的速度, 而阴极过程本身又决定于扩散速度。只有当液膜特别薄或受到搅拌时,  $\text{O}_2$  的供应不会受到阻碍, 反应过程才受电化学反应本身速度的控制。因此, 金属表面上氧的实际浓度起着决定性的作用。

现在我们来谈谈几种主要工业金属在 0.1N NaCl 液膜下腐蚀时, 阴阳极极化过程与液膜厚度间的关系。

1) 铁: 在图 6 中示出 Fe 在 0.1N NaCl 溶液中, 全浸沉和在液膜下的阴极极化曲线。而图 7a 及 b 则为不同电流时的阳极极化曲线。从极化曲线可以看出, 电极过程和极限扩散电流与液膜厚度间的密切关系。

由图 6 及表 1 可以看出: 随着液膜厚度的减薄, 在相同电位下的极化电流密度明显地增大, 阴极过程的速度急剧上升。当液膜由全浸沉减薄至 100 微米时, 阴极过程的速度几乎增大了 3~4 倍。

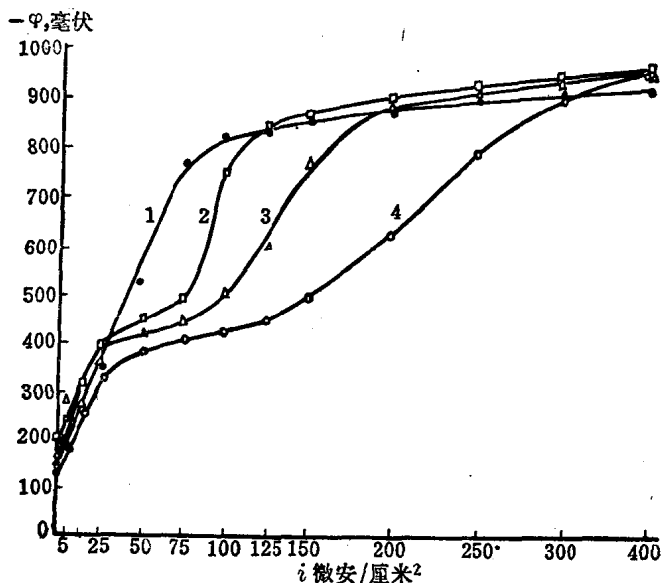


图 6 铁在 0.1N NaCl 溶液中液膜厚度对阴极极化的影响

1—在全浸沉中; 2— $\delta = 330$ 微米; 3— $\delta = 165$ 微米; 4— $\delta = 100$ 微米。

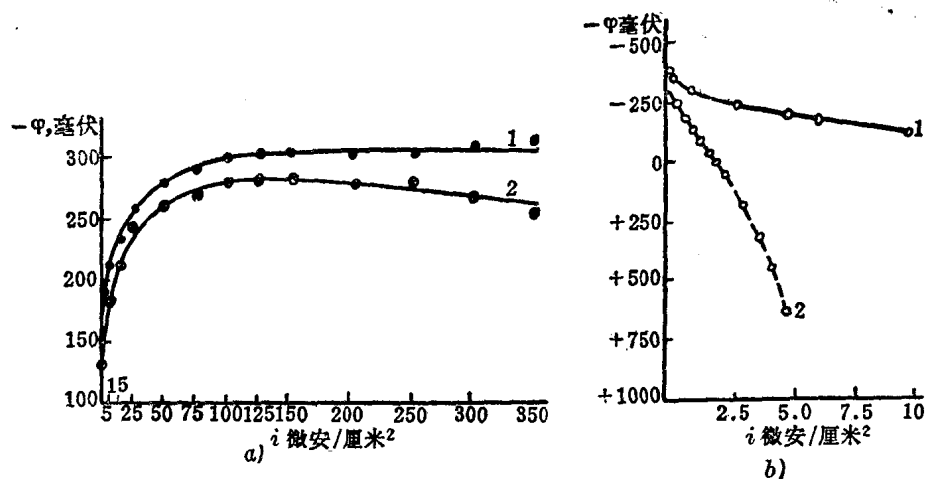


图7 铁在0.1N NaCl溶液中的阳极极化

a—电流小时：1—全浸沉；2—膜厚70微米。b—电流大时：1—全浸沉；2—膜厚160微米。

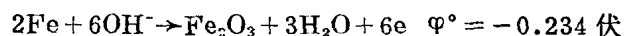
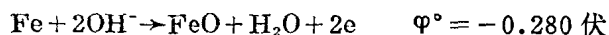
表1 氧在铁阴极上还原过程的速度与电解液膜厚度间的关系 (微安/厘米<sup>2</sup>)

| φ 毫伏 | 全浸沉时 | 液膜厚, 微米 |     |     |
|------|------|---------|-----|-----|
|      |      | 330     | 165 | 100 |
| -600 | 55   | 85      | 120 | 185 |
| -100 | 70   | 100     | 136 | 225 |

对铁阳极而言, 在通常结构腐蚀电流的范围内, 电位不仅不向正的方向推移, 反之却向负的方向变化 (图7a)。这就说明在阳极极化的影响下, Fe阳极的离子化过程不是变困难了而是更为容易了。实验证明, Fe阳极在广阔的电位和电流范围内, 都很难出现钝化现象; 在很高的电流密度下, 极化曲线上也没有显示钝化出现的特征性的折扭。因此, 即便在很容易形成阳极钝化的薄液膜下腐蚀的条件下, 纵使电流增大到远超过通常结构腐蚀的电流范围 (5~10 毫安/厘米<sup>2</sup>), Fe阳极也仍然不会钝化。

在薄层液膜下, Fe阳极上O<sub>2</sub>还原的过程显著加快而阳极反应又不致受到阻滞, 这就使Fe在大气条件下极易遭到严重的腐蚀。

如果考虑形成FeO及Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>时的电位, 则在pH=7的中性介质中:



但Fe阳极的稳定电位为-0.120~-0.130伏, 即在未受阳极电流极化之前, Fe阳极的电位就已向正的方向显著地偏离平衡电极电位 (-0.440伏)。这就是说, 只要不大的阳极极化, 就足够促使在阳极表面上, 开始发生Fe的直接电解氧化, 与OH<sup>-</sup>或其他阴离子反应生成氧化物、氢氧化物与盐类膜。显然, 这样的膜保护性能很差。

2) 锌: 在某些方面, 锌在薄层电解液膜下的电极行为与铁相似。阳极几乎不极化, 电流密度低 (20~30 微安/厘米<sup>2</sup>) 时阳极活化。液膜减薄电流增大时, 也仅略有极化; 阳极反应稍受影响, 但不致钝化。

对阴极而言，在中性盐中全浸沉时，氧与氢的去极化都存在。但薄层液膜下，就轉而以  $O_2$  去极化为主。膜很薄（100 微米）时阴极几乎不极化。因此其电位与全浸沉相比，几乎可以相差 400~500 毫伏。电位为 -0.8 伏时，氧还原的速度比全浸沉时快 30 倍。这一切都决定了薄液膜下鋅腐蚀过程的显著加速，和鋅的腐蚀过程的剧烈程度。

3) 銅：銅在薄的 0.1N NaCl 液膜下的电极行为可算是典型的。在同样的阴极电位下，氧去极化的速度随着液膜的减薄而强烈增加，說明氧扩散的速度在这里起着相当大的作用。对阳极而言，無論是全浸或在薄液膜（160 微米）下，Cu 几乎都在同一电位下开始鈍化，但电流密度不同。液膜易为阳极溶解产物所饱和，因而鈍化时电流密度較低。因此，在薄液膜下 Cu 的腐蚀速度取决于阴、阳极腐蚀产物的性质和溶解度，也就是与液膜中阴离子的行为有关，同时也与液膜的厚度有关，但不如鉄那么明显。

4) 鋁：鋁的阴极行为与 Fe 及 Cu 不同，膜厚度的影响不显著。因为极化时液膜的 pH 增大，保护膜受到破坏。电流密度不大时，电位即猛烈地向負的方向推移，并迅速地达到析  $H_2$  的电位。但膜愈薄，pH 上升愈多，保护膜的破坏也愈快。这些都决定于鋁本身的电化学特性，而与氧的扩散关系不大。对阳极而言，液膜减薄时，稳定电位向正的方向推移；膜愈薄，极化和鈍化愈容易。因此，总的說来，鋁在大气中的腐蚀过程进行得不算剧烈，而液膜厚度的影响也远不如鉄腐蚀时那么显著。

5) 鎂：在中性电解液中 Mg 的稳定电位約为 -1300 毫伏。这样負的电位使 Mg 不仅在酸性介质中容易析出  $H_2$ ，即使在中性介质中腐蚀时  $H_2$  也很容易析出，因而有以  $H_2$  去极化为主的趋势。但在薄层液膜下，Mg 的阴极极化曲綫当极化电流密度低时，系向正的方向移动。无疑这将使阴极反应容易进行；而这时易于到达金屬表面的氧也就易于参与去极化作用，使氧的去极化占据相当大的比例。但液膜薄时随着  $H_2$  的析出与氧的还原，液膜比全浸沉时易于鹼化，而电位向負的方向推移。在阳极上薄层液膜下，由于有  $O_2$  的作用，保护膜的破坏过程受到影响，以及腐蚀产物的遮蔽，反应速度随着液膜厚度的减小而略有降低。极化曲綫开始阶段变正很快，然后电位又趋向稳定（曲綫变水平），而且极化度随液膜的减薄而略有增加。这都說明了阳极反应在某种程度上受到了阻碍，阳极的溶解减慢了。因此，总的看来，液膜的减薄使  $O_2$  的去极化份数增加，阴极反应更剧烈而使腐蚀速度明显上升。但如液膜不能經常更新，腐蚀产物阻塞而液膜鹼化，則这种剧烈程度将会受到影响。

綜上所述可以得到下述結論：如果仅从金屬遭到腐蚀破坏的总量上来看，可以认为大气腐蚀的速度低于全浸沉时的腐蚀速度，但这只是表現的。这是由于液膜薄，电解液量有限和金屬表面接触的时间不同所致。如果能保証經常供应水份使液膜更新或得到补充。則大气腐蚀的真正速度常常可以比全浸沉时大得多。这种情况对 Fe 更为明显。例如文献报导鋼在海水中的平均腐蚀速度約为 0.1~0.15 毫米/年；而在海平面上大气中的鋼结构由于海水的周期浸潤和干燥，腐蚀速度可以达到 0.5~0.6 毫米/年。

## 八、大气条件对腐蚀速度的影响

在前面几节中，我們已經討論过大气腐蚀时的极化現象和微电池的工作特点。現在再来談談大气条件对腐蚀速度的影响。