

高等学校教学用书

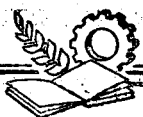
金属腐蚀与保护

北京钢铁学院
中南矿冶学院 合編



中国工业出版社

高等学校教学用书



金属腐蚀与保护

北京钢铁学院 合編
中南矿冶学院

中国工业出版社

本书是按五年制高等学校金属学及热处理专业的金属腐蚀及保护课程教学大纲编写的。书中扼要地介绍了腐蚀理论和各种防蚀方法，并在联系具体金属及合金的化学成份、组织及热处理的基础上阐述各种金属材料耐蚀性。对于大气、土壤、海水和盐浴等情况下腐蚀过程的特点以及腐蚀试验方法等作了必要的论述。

本书是高等工业学校金属学及热处理专业教学用书，也可供金属腐蚀及防护工作者参考。

本书是在北京钢铁学院“金属腐蚀与保护讲义”（于福洲编）的基础上修订而成，参加本书编写工作的有：于福洲（北京钢铁学院）和蒋次雪（中南矿冶学院）等同志。

金属腐蚀与保护

北京钢铁学院 合编
中南矿冶学院

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

开本787×1092 $\frac{1}{2}$ •印张 9 •字数205,000

1961年8月北京第一版•1961年8月北京第一次印刷

印数0001—2,237•定价（1—6）1.10元

统一书号：15165•294（冶金—35）

緒 論

§ 1 金屬腐蝕及防护在国民經济中的重要意义

通常所說的金属生銹，就是腐蝕。金属在高温下发生的氧化，也是腐蝕。腐蝕現象存在于国民經济各个部門中，存在于日常生活中，是一个普遍性的严重問題。

腐蝕帶給人們的损失是很大的。据統計，世界上每年因腐蝕而不能使用的金属制品的重量大約相当于金属年产量的三分之一，如果考虑到这部分因腐蝕而不能使用的金属制品的%还能回炉重炼的話，那末每年要有相当于年产量%或者說約10%的金属就最后地一去不复返地损失掉了（称“淨損失”）。何况，腐蝕帶給人們的损失是不能仅仅以损失了多少吨金属来計算它的价值的。因为，首先，被腐蝕得不能使用的金属制品的制造价值往往要比金属本身的价值高得多。譬如汽車、飞机以及精密仪器等。其次腐蝕还帶來許多間接的损失与消耗：①由于腐蝕造成的設備修理、更換和停工減产的損失；②人們为了防止腐蝕而不得不用很大的人力、物力来采取保护措施，如采用涂料、鍍层、金属表面防蝕处理，阴极保护以及鍋炉用水的处理等等，不得不用昂貴的有色金属与合金和高合金含量的鋼与鑄鉄（不銹鋼、耐热鋼、耐酸鋼、耐热鑄鉄、耐酸鑄鉄等等）来代替普通的鋼与鑄鉄；③金属結構設計中由于唯恐过早腐蝕坏而采用較大的安全系数，造成降低結構性能（如飞机的航速，航程）的损失；④产品被腐蝕产物污染，造成废品或质量降低；最后，由于設備腐蝕而造成的严重事故，其損失都是无法估計的。

不仅如此，腐蝕問題还障碍着尖端科学技术的发展。例如，原子能工业，火箭工业以及化工过程的进一步强化，等等，都不断提出防止腐蝕的任务。

由上述可見，为了節約金属并保証生产的正常进行，为了新技术得以采用，尖端科学技术得以迅速发展，必須相应地解决生产中的防止金属腐蝕問題。为生产服务，为国民經济和国防事业服务，解决其中产生的金属腐蝕問題，是金属腐蝕及防护科学的光荣任务。

§ 2 金属学及热处理专业学习这門課的目的与要求

本专业学生毕业后，在业务能力方面應該能够合理地选择和使用金属材料，对金属材料进行正确的热处理，有效地提高金属材料的质量，改进其性能并能創造性地寻找新的金属材料。通过金属腐蝕及防护課程的学习，將使学生了解工业上常用的各种金属材料的耐蝕性以及合金成份，組織及热处理对耐蝕性的影响，做为金属学的补充；并且將懂得金属腐蝕理論及防止腐蝕的方法。从而使学生也能够为了耐腐蝕的目的而合理地使用金属材料；能够通过对合金进行正确的热处理或改变其組織的方法，提高金属材料的耐蝕性；能够进行耐蝕合金化，創制新的耐蝕合金；并且对防止腐蝕的其它途径与方法也將有所了解。这些，都將为学生毕业后在工作中解决金属腐蝕問題打下必要的基础。

为此目的，本課程学习重点在于腐蝕理論，即在学习腐蝕原理，影响金属材料耐蝕性的因素及提高耐蝕性的途径的基础上，了解各种金属材料的耐蝕性特点，了解防止腐蝕

的各种方法。关于防蚀方法，要求有全面的一般了解，即主要了解各种防蚀方法的防蚀原理及应用特点。

§ 3 金属腐蚀及防护科学的发展简史

人类差不多是从开始使用金属时起就知道腐蚀现象，如铜在空气中的缓慢氧化，铁的生锈等腐蚀现象；人类同样很早就知道选用金、银这样一些贵金属做为耐腐蚀金属。

国外，金属腐蚀现象的最早的科学研究应当归于俄国的伟大科学米哈伊尔·瓦西里耶维奇·罗蒙诺索夫。他经过实验，在1748年就说明了加热时金属重量的增加是金属和空气化合（空气的复杂成份当时尚未确定）的结果。罗蒙诺索夫最早在研究酸（硝酸、盐酸）对金属（银、铜、铁、金等）的作用方面做了广泛而系统的实验。他清楚地确定了金属溶解（析出气体，产生热量）与盐类溶解（没有气体析出，吸热）之不同。罗蒙诺索夫最早（于1740年）发现并记下了金属在浓硝酸中发生钝化的现象〔2〕。

其后很多学者对金属腐蚀科学做了有价值的贡献，其中特别值得提出的是瑞典物理化学家欧姆斯特·杰·良·利夫，他在1830年就提出了微电池学说来说明腐蚀现象，给现代的腐蚀的电化学理论提供了基础。

然而，金属腐蚀研究之形成为一门独立的科学，还是本世纪初的事。在第一次世界大战后，它得到了迅速的发展。它的发展是和别的科学成就特别是金属学和物理化学的发展分不开的。英国伊文斯及其学派对腐蚀理论和防止金属腐蚀的实际经验方面都提供了新的贡献。伊文斯关于腐蚀的电化学理论（特别是极化图等）后来为苏联科学院通讯院士Г.В.阿基莫夫所发展。阿基莫夫创立了合金的组织腐蚀理论，研究了腐蚀的一系列的重要理论问题和实际问题。

苏联的其它许多学者（如В.А.吉斯恰可夫斯基，Н.А.依斯格雷舍夫，Н.Д.托马晓夫，拉依涅尔等）对金属腐蚀及防护科学也都做了不少的贡献。

我们祖国是文化发达最早的国家。但是，由于我国数千年来的封建统治，尤其是近百年来又遭到帝国主义的侵略和官僚资产阶级的反动统治，使我国科学技术得不到发展，造成文化上的落后。解放后，我国科学事业在党和政府的极大关怀下，得到了飞跃的发展。在金属腐蚀及防护科学方面，作了不少工作，也已经取得了不小的成就〔3〕，今后在党的领导下，我国金属腐蚀与防护科学，也必将和其它科学一样，得到更大的发展，更好地为我国社会主义建设事业服务。

§ 4 腐蚀的定义与分类

金属由于和周围介质之间发生化学作用或电化学作用而引起的破坏，叫做腐蚀。

金属由于机械性作用而发生的破坏，譬如磨损或者由于水流之冲击等造成的金属损坏，都不能叫做腐蚀。但有时是不能把某一现象清楚地区别为腐蚀或机械性破坏的。往往有两者同时发生的情况（譬如海轮螺旋桨的破坏）。

金属的腐蚀总是自表面开始的，以后再向金属内部蔓延，或同时也向表面其它部分扩展。

按照腐蚀过程的进行机理可以把腐蚀分为两大类：化学腐蚀和电化学腐蚀。

化学腐蚀是没有电流产生的腐蚀过程。譬如在干燥气体和非电解质溶液中发生的腐蚀。

电化学腐蚀是有电流产生的腐蚀过程。譬如金属在电解质溶液中的腐蚀。

但应指出：有时不经过特殊的研究很难把某种腐蚀现象列入化学腐蚀或电化学腐

蚀。譬如铁在水蒸气中的电化学腐蚀，在高温时却转为化学腐蚀，而且很难指出其间的温度界限。

按照腐蚀过程进行时所处的环境，又可把腐蚀分为很多种类，例如：

(1) 气体腐蚀：即金属在完全没有湿气凝集于金属表面的情况下发生的腐蚀。一般是指在高温下的腐蚀。

(2) 在非电解质溶液中的腐蚀：例如某些有机物质作用于金属时发生的腐蚀（譬如铁在含硫石油中的腐蚀）。

以上两种腐蚀一般都是化学腐蚀。下列五种一般是属于电化学腐蚀的。

(3) 在电解质溶液中的腐蚀：这是极普遍的一种腐蚀，例如天然水和大多数水溶液作用于金属结构时发生的腐蚀。根据介质不同，又可分为酸腐蚀，碱腐蚀，盐类腐蚀等。

(4) 大气腐蚀：即金属在大气中的腐蚀，以及在任何湿的气体中进行的腐蚀。这是最普遍的一种腐蚀，因为绝大多数的金属结构正是在大气中使用的。

(5) 土壤腐蚀：即当土壤与金属起作用时发生的腐蚀。例如埋在地下的金属管道的腐蚀。

(6) 海水腐蚀：船舰和海洋设备在海水中发生的腐蚀。

(7) 盐浴腐蚀：即同熔融的盐类接触发生的金属腐蚀，例如，盐炉电极和所处理的金属的腐蚀。

另外，根据腐蚀破坏的形式又可将腐蚀分为全面腐蚀及局部腐蚀（图1）。

如果腐蚀分布在金属整个表面上，则称为全面腐蚀。全面腐蚀可以是均匀的和不均匀的，如果腐蚀是集中在某一定的区域上而表面的其余部分却几乎没遭受腐蚀的话，则叫做局部腐蚀。

局部腐蚀有不同的类型（见图1）：

斑腐蚀：腐蚀发生在表面的个别部分上，深度不大但占有较大的面积。

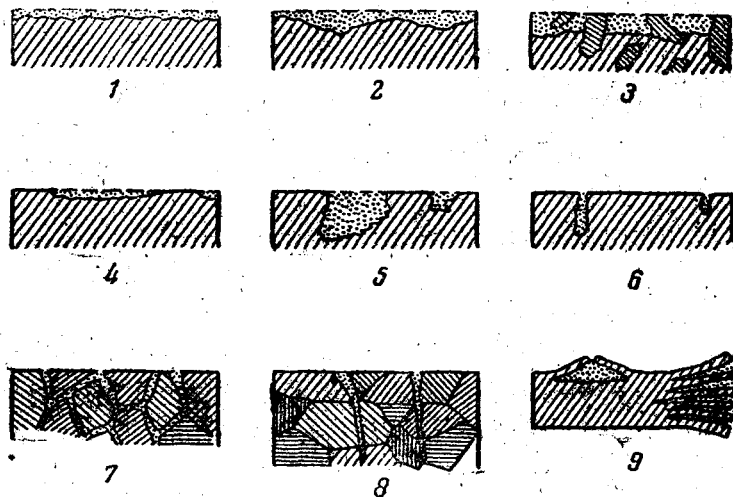


图1 腐蚀破坏的类型〔2〕

1~3—全面腐蚀；4~9—局部腐蚀

1—均匀腐蚀；2—不均匀腐蚀；3—组织选择腐蚀；4—斑腐蚀；5—陷坑腐蚀；
6—点腐蚀；7—晶间腐蚀；8—腐蚀破裂（穿晶腐蚀）；9—表面下腐蚀

陷坑腐蚀：其特点为，相当大的损失集中在比较不大的面积上。

点腐蚀：腐蚀集中在各个点上（面积是很小的）。

当然，以上这三类的区别是有条件的。而下列几种局部腐蚀与上述的三种相比较却有着原则的区别。

晶间腐蚀：其特征为，腐蚀是沿晶粒边界发生的。这是很危险的一种腐蚀，因为在外观变化还不显著的情况下就已经能使金属机械性质急剧降低。极严重时甚至可以使金属散成粉末。

腐蚀破裂：即破坏沿最大张应力线发生的一种局部腐蚀。其特点为，腐蚀不仅可以沿晶粒边界进行，而且也可以贯穿晶粒本体（故又名“穿晶”腐蚀）。例如腐蚀疲劳及在一定的张应力下的腐蚀。

表面下腐蚀：此种腐蚀也是从表面开始的，不过主要是向表面下扩展。表面下腐蚀常常引起金属的隆起或分层。当质量不好的金属板进行酸洗时，有时会发现金属的“隆起”，便是此种腐蚀的例子。

选择腐蚀：例如多元合金中主要是一个组元溶解到腐蚀介质中去而其它组元逐渐在金属表面上增浓，就是组元选择腐蚀，黄铜的脱锌作用是很好的例子，此时溶入溶液中的主要是锌。

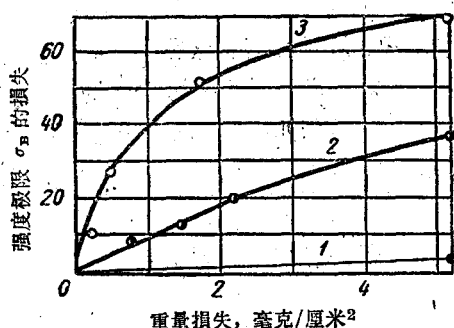


图 2 硬铝（无包层的 Al16）在相同的重量损失情况下当其腐蚀类型不同时机械性质的改变〔8〕

1—均匀腐蚀；2—局部腐蚀；3—晶间腐蚀

通常局部腐蚀比全面腐蚀要危险得多。因为在腐蚀了的金属重量相同的情况下，局部腐蚀使机械性质降低较多，特别是晶间腐蚀（见图 2）。

晶间腐蚀和腐蚀破裂对于承受动载荷的工件（高压锅炉，钢索，机器轴等）是特别危险的。陷坑腐蚀或点腐蚀对于各种容器是极其不利的，譬如水槽，反应釜，导管等。因为这时，不大的重量损失就可以丧失容器的气密性。

在稀少的情况下，也有反而不希望形成全面腐蚀的。譬如，对于任何装饰性镀层或者对于探照灯的反射镜，全面腐蚀都是比局部腐蚀来得更坏些。

最后应当指出：不同类型的腐蚀破坏往往同时存在于同一金属表面上。

学习参考书

1. Н.Д.托馬晓夫，金属腐蚀理论，科学出版社，1957，第一章第1~4节，第6，7，9，节。
2. Г.В.阿基莫夫，金属的腐蚀与保护学基础，高等教育出版社，1959，序及绪言。
3. Н.Я.克林诺夫，化工器械之腐蚀及耐腐蚀材料，高等教育出版社，1957，绪论。

目 录

緒論.....	7
§ 1 金属腐蚀及防护在国民經济中的重要意义.....	7
§ 2 金属学及热处理专业学习这门課的目的与要求.....	7
§ 3 金属腐蚀及防护科学的发展簡史.....	8
§ 4 腐蚀的定义与分类.....	8
学习参考書.....	10
化学腐蚀及其防护.....	1
第一章 化学腐蚀原理.....	1
§ 1 氧化的热力学可能性.....	1
§ 2 化学腐蚀机理.....	2
§ 3 生成完整的氧化膜的必要条件.....	3
§ 4 化学腐蚀动力学.....	4
§ 5 保护膜中的內应力 膜的破坏.....	7
学习参考書.....	8
第二章 气体腐蚀.....	8
§ 1 内外因素对气体腐蚀速度的影响.....	8
§ 2 鑄铁的“长大”及銅的氢脆.....	14
§ 3 防止气体腐蚀的方法.....	14
§ 4 金属材料的热稳定合金化理論.....	15
学习参考書.....	19
电化学腐蚀及其防护.....	20
第三章 电化学腐蚀理論.....	20
§ 1 电化学腐蚀原因与机理.....	20
§ 2 电极电位.....	24
§ 3 腐蚀速度与极化作用.....	25
§ 4 氢去极化腐蚀.....	31
§ 5 氧去极化腐蚀.....	33
§ 6 多电极腐蚀系統的图解分析.....	34
§ 7 內在因素对电化学腐蚀速度的影响.....	38
§ 8 外在因素对电化学腐蚀速度的影响.....	44
学习参考書.....	47
第四章 自然条件下的腐蚀及盐浴腐蚀.....	47
§ 1 大气腐蚀.....	47
§ 2 土壤腐蚀.....	50
§ 3 海水腐蚀.....	51
§ 4 鹽浴腐蚀.....	52

学习参考书	55
第五章 金属材料的耐蚀性	55
§ 1 碳钢和普通铸铁的耐蚀性	55
§ 2 低合金结构钢的耐蚀性	58
§ 3 不锈钢耐酸钢与钝化作用	59
§ 4 不锈钢的晶间腐蚀	63
§ 5 耐蚀铸铁	66
§ 6 铝及铝合金、镁及镁合金的耐蚀性	68
§ 7 铜及铜合金、镍及镍合金的耐蚀性	70
§ 8 其它有色金属与合金的耐蚀性	72
§ 9 发展耐蚀合金的途径	73
学习参考书	75
第六章 腐蚀试验	75
§ 1 腐蚀程度的表示方法	75
§ 2 耐蚀性评定	77
§ 3 腐蚀试验的进行方法	78
学习参考书	81
第七章 防止电化学腐蚀的途径	81
§ 1 正确选用金属材料 and 合理设计金属结构	81
§ 2 阴极保护和阳极保护	83
§ 3 工序间防蚀	89
§ 4 腐蚀介质的处理	90
§ 5 保护层防蚀	90
学习参考书	92
第八章 保护层防蚀方法	92
§ 1 保护层施工前工件表面的清理	92
§ 2 喷镀	100
§ 3 包镀	101
§ 4 热镀	101
§ 5 渗镀	102
§ 6 电镀	105
§ 7 电镀锌	109
§ 8 电镀铜	112
§ 9 电镀镍和化学镀镍	113
§ 10 电镀铬	116
§ 11 代镍镀层——电镀青铜 电镀合金的原理	118
§ 12 钢铁的氧化处理	121
§ 13 铝及铝合金的氧化处理	124
§ 14 钢铁的磷酸盐处理	125

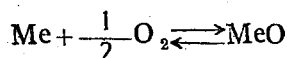
§ 15 油漆保护层.....	127
§ 16 塗油保护.....	128
§ 17 保护层质量检查.....	128
§ 18 保护层施工时的劳动保护.....	129
§ 19 防蚀方法的选择.....	130
学习参考书.....	130
引用文献.....	131

化学腐蚀及其防护

第一章 化学腐蚀原理

§1 氧化的热力学可能性

氧化是常见的化学腐蚀，其作用可用下式表示：



式中 Me 代表金属。从式中可见，氧化是否发生（即反应是否按右向箭头所示的方向进行），要看金属氧化物的分解压力大小（较之氧的分压力）而定。如果在一定条件下金属氧化物 MeO 的分解压力大于在该条件下介质中氧的分压力，则在该条件下金属氧化物不可能生成，即不可能进行氧化反应。反之，只有当介质中氧的分压力大于该条件下金属氧化物的分解压力时，氧化反应才有可能进行。

空气中氧的分压力约为 0.2 大气压。所以，如果金属氧化物在一定温度下的分解压力小于 0.2 大气压，该金属才可能在空气中发生氧化。

表 1 中列出了六种金属氧化物在各种温度下的分解压力。

表 1 金属氧化物在各种温度下的分解压力 [2a]

绝对温度 °K	各种金属氧化物按下式分解时的分解压力，大气压					
	$\frac{2\text{Ag}_2\text{O}}{4\text{Ag} + \text{O}_2}$	$\frac{2\text{Cu}_2\text{O}}{4\text{Cu} + \text{O}_2}$	$\frac{2\text{PbO}}{2\text{Pb} + \text{O}_2}$	$\frac{2\text{NiO}}{2\text{Ni} + \text{O}_2}$	$\frac{2\text{ZnO}}{2\text{Zn} + \text{O}_2}$	$\frac{2\text{FeO}}{2\text{Fe} + \text{O}_2}$
300	8.4×10^{-5}					
400	6.9×10^{-1}					
500	24.9×10	0.56×10^{-30}	3.1×10^{-38}	1.8×10^{-46}	1.3×10^{-68}	
600	360.0	8.0×10^{-24}	9.4×10^{-31}	1.3×10^{-37}	4.6×10^{-56}	5.1×10^{-42}
800		3.7×10^{-16}	2.3×10^{-21}	1.7×10^{-26}	2.4×10^{-40}	9.1×10^{-30}
1000		1.5×10^{-11}	1.1×10^{-15}	8.4×10^{-20}	7.1×10^{-31}	2.0×10^{-23}
1200		2.0×10^{-8}	7.0×10^{-12}	2.6×10^{-15}	1.5×10^{-24}	1.6×10^{-19}
1400		3.6×10^{-3}	3.8×10^{-9}	4.4×10^{-12}	5.4×10^{-20}	5.9×10^{-14}
1600		1.8×10^{-4}	4.4×10^{-7}	1.2×10^{-9}	1.4×10^{-16}	2.8×10^{-11}
1800		3.8×10^{-3}	1.8×10^{-5}	9.6×10^{-8}	6.8×10^{-14}	3.3×10^{-9}
2000		4.4×10^{-1}	3.7×10^{-4}	9.3×10^{-6}	9.5×10^{-12}	1.6×10^{-7}

由表 1 可见，在绝对温度 400°K 时，氧化银的分解压力就已经大于空气中氧的分压力。所以银在 400°K 以上是不可能氧化的。铜在绝对温度 2000°K 时也是不氧化的，在 1800°K 以下则氧化。其它四种金属，直到绝对温度 2000°K 以下，其氧化物的分解压力都是很小的，因而在这些温度下都是可以氧化的。

当然，如果减小介质中氧的分压力，例如造成无氧气氛或还原性气氛，使氧的分压力小于某种金属氧化物在该温度下的分解压力，则也可以使上述四种金属不发生氧化反

应，而发生金属氧化物的还原作用——火法冶炼之可能即在于此。

从表中也可看出：随温度升高，金属氧化物的分解压力是增加的。就是说，随温度升高，金属氧化的可能性是减小的。这并不和后面要谈到的氧化速度随温度升高而增加的事实相矛盾。因前者是谈热力学可能性问题；后者是谈氧化动力学问题，即指在热力学上可能氧化的条件下，氧化速度随温度升高而增加。

由于热力学的原因，而属于基本上不氧化的金属有：

汞、银、钯、铂、金——第一组金属。

因为这些金属的氧化物的分解压力在通常情况下是大于空气中氧的分压力的。但应当指出：银在 180°C 以下是可以生成氧化膜的；汞在沸点温度可氧化生成红色的氧化汞 (HgO)；钯 (Pd) 在 $400^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 可氧化（可见干涉的氧化色），温度再升高，这些氧化物又分解。

§2 化学腐蚀机理

金属在按热力学观点能够进行化学腐蚀的条件下，其腐蚀过程是怎样的呢？

在化学腐蚀条件下，当介质开始同已完全去掉氧化皮，油垢及其他杂物的金属表面接触时，介质的分子就吸附在金属表面上，同时分解成原子。然后就发生介质原子和金属原子的化合作用，生成化合物分子（腐蚀产物）：



式中 Me——金属原子；

X——介质原子。

如果这腐蚀产物是气体或是可以挥发的，总之，如果不是以完整的膜留在金属表面上，则介质可以无阻碍地同金属表面接触，继续按上述程序（吸附，分解，化合）腐蚀。

如果这腐蚀产物形成了膜，那末最初（介质作用于金属的开始一瞬间）形成的单分子层膜，（即由一层分子组成的膜），往往不能隔开介质与金属的接触。金属原子（更确切地说，是离子和电子）和介质原子（或离子）还将通过膜相向地进行扩散（见图3），在膜中相遇处进行化合，生成新的腐蚀产物，加厚了膜。也就是说，对于有保护膜生成的化学腐蚀来说，腐蚀过程是由两个环节构成的，即：①通过薄膜进行扩散；②相遇的金属与介质进行化学反应（化合）。银在碘蒸气中的腐蚀和铜在 $500 \sim 800^{\circ}\text{C}$ 在空气中的氧化就是这样进行腐蚀的。

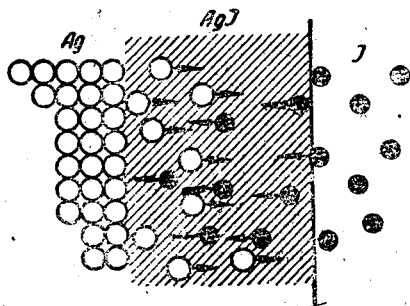


图3 银和碘通过 AgI 膜进行双向扩散的示意图（为简便起见，碘蒸气是以原子 I 来表示的，没有用分子 I_2 表示）

从上述的有保护膜生成的化学腐蚀机理中可以看出两个似乎相反的问题，即：腐蚀开始时形成的膜并不能使腐蚀过程停止，金属和介质还可以靠通过膜进行扩散来相互接

触，化合成新的腐蝕产物；而另一方面，膜成长得愈厚扩散就愈困难，因而膜之继续成长（即继续腐蝕），也就愈困难。所以可以说，生成保护膜的化学腐蝕，其腐蝕过程本身就产生着阻碍继续腐蝕的作用——叫做膜的“自行制动作用”。这是化学腐蝕过程的重要特点之一。

腐蝕产物膜要具有此种阻碍继续腐蝕的作用，基本条件之一是：膜必须是完整的，即能够完全把金属表面包起来，膜没有裂纹或“脱皮”。

§3 生成完整的氧化膜的必要条件

皮陵和貝德渥尔斯提出生成完整氧化膜的一个必要条件，即氧化物的体积 (V_n) 要大于为生成这部分氧化物而消耗的金属的体积 (V_m)，即 $V_n > V_m$ 。只有满足此条件，由这氧化物所形成的膜才可能是完整的。反之，即如果 $V_n < V_m$ ，则不可能生成完整的膜；因为这时，生成的膜不能把金属表面完全复盖起来，因而不具有保护作用。

因为

$$V_n = \frac{M}{D},$$

$$V_m = \frac{Ax}{d},$$

所以

$$\frac{V_n}{V_m} = \frac{Md}{xAd} \quad (1)$$

式中

V_n ——氧化物的分子体积；

V_m ——形成分子体积的氧化物所消耗的金属的体积；

M ——氧化物的分子量；

D ——氧化物的比重；

A ——金属的原子量；

d ——金属的比重；

x ——在一个分子的氧化物中所含金属原子的数目。

因此可以说，当 $\frac{Md}{xAd} > 1$ 时，氧化膜可能是完整的；

$\frac{Md}{xAd} < 1$ 时，氧化膜不可能是完整的。

这里应着重指出的是，满足了 $\frac{Md}{xAd} > 1$ 的条件只是可能得到，但并不一定会得到完整的氧化膜，因为膜的完整性还决定于其它条件（如生成膜的实际条件及膜的许多其它性质）。

表2列举了计算出的一些金属的 $\frac{Md}{xAd}$ 比值。

从表2可见，硷金属及硷土族金属的 $\frac{Md}{xAd}$ 比值是小于1的，因而不能获得完整的、具有保护作用的氧化膜。所以这些金属在高温下（在空气中）发生强烈的氧化作用。

表 2 氧化物体积与原来金属的体积之比 ($\frac{Md}{xAD}$ 比值) [2a]

金 属	氧 化 物	$\frac{Md}{xAD}$ 比值	金 属	氧 化 物	$\frac{Md}{xAD}$ 比值
K	K ₂ O	0.45	Cd	CdO	1.21
Na	Na ₂ O	0.55	Ge	GeO ₂	1.23
Ca	CaO	0.64	Al	Al ₂ O ₃	1.28
Ba	BaO	0.67	Pb	PbO	1.31
Mg	MgO	0.81	Sn	SnO ₂	1.32
			Th	ThO ₂	1.35
			Ti	Ti ₂ O ₃	1.48
			Zr	ZrO ₂	1.56
			Zn	ZnO	1.55
			Ni	NiO	1.65
			Be	BeO	1.68
			Cu	Cu ₂ O	1.64
			U	UO ₂	1.94
			Cr	Cr ₂ O ₃	2.07
			Fe	Fe ₂ O ₃	2.14
			Si	SiO ₂	1.88
			W	WO ₃	3.35

§ 4 化学腐蚀动力学

我們分两类情况来談化学腐蚀动力学。

第一类情况是：金属在化学腐蚀条件下，腐蚀产物不能形成保护膜，例如形成能揮发的腐蚀产物。在这类情况下，腐蚀将不受阻碍地进行，腐蚀速度仅仅决定于化学反应速度，即氧化物的升华速度。这类化学腐蚀动力学可用下式表示：

$$y = K\tau \quad (2)$$

式中 y ——单位面积的金屬表面上腐蚀的金屬重量；

τ ——時間；

K ——常数。

它說明：腐蚀的量与時間成直綫关系。

化学腐蚀动力学属于这类的金属有：

鉍，銲，鈳，鉍——第二組金属。

第二类情况是：金属在化学腐蚀条件下，腐蚀产物能够形成膜，留在金属表面上。这又可分两种情形来討論。

(甲) 当所形成的膜不完整时（如膜中有許多裂縫或較大气孔），这种膜也不具有必要的保护作用。介质仍然能够在金属表面上沒有膜的部分同金属相作用，无阻碍地进行腐蚀。因而腐蚀量与時間之間也是直綫关系：

$$y = K\tau$$

凡 $\frac{Md}{xAD}$ 比值小于 1 的金属都属于此类，有：

鉀，鈉，鈣，鋁，鎂——第三組金属。

鎂在氧气中的氧化动力学(图4)可做为典型例子。

(乙)当形成完整的保护膜时,膜对于化学腐蚀的扩散过程有阻碍作用,因而使腐蚀量随时间的推移而逐渐减少。在此情况下,腐蚀速度被扩散速度和化学反应速度所决定。

凡 $\frac{M_d}{xAD}$ 比值大于1的金属都属于此种情形。其腐蚀量与时间之间的关系主要有两种:

(1) 抛物线关系:

由于膜对扩散的阻止作用,膜的成长速度与膜的厚度成反比例关系:

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{K}{y}$$

$$y^2 = K'\tau + A \quad (3)$$

即

式中 K, K', A ——常数

但此式不能说明膜在开始成长阶段的情况。因为开始成长时 y 趋近于零,由方程式3知腐蚀速度趋近于无限大,这与化学反应动力学相抵触。这是没有考虑化学反应速度对腐蚀速度的影响的结果。伊文斯提出了对膜在相当厚时和在刚开始成长时都适用的一个成长速度方程式:

$$\frac{y^2}{K_D} + \frac{2y}{K_c} = 2C_0\tau + A \quad (4)$$

式中 K_D ——该条件下的扩散常数(即与该扩散情况有关的常数);

K_c ——形成膜的化学反应速度常数;

C_0 ——扩散介质在膜的外表面中的浓度(这是指介质通过膜向内扩散的情况,如图5所示;如果是金属通过膜向膜的外表面扩散时,此 C_0 应是指金属原子或离子溶解在膜的內表面中的浓度);

A ——常数。

当膜相当厚时, $\frac{2y}{K_c} \ll \frac{y^2}{K_D}$, 故 $\frac{2y}{K_c}$ 项可忽略,则方程式变成

$$y^2 = K''\tau + A'$$

式中 K'', A' ——常数。这同方程式3所表明的一样,说明当膜已经相当厚时,膜的成长速度是被扩散速度所决定,按抛物线关系来进行的。

当膜很薄很薄时(特别是刚刚生成膜和开始成长的阶段), $\frac{y^2}{K_D} \ll \frac{2y}{K_c}$, 故 $\frac{y^2}{K_D}$ 项可忽略,则方程式变成

$$y = K'''\tau + A''$$

式中 K''', A'' ——常数。此式与在不生成保护膜的情况下方程式2所表明的一样,说明当膜还是很薄很薄时膜的成长速度是不受扩散速度所限制,而只

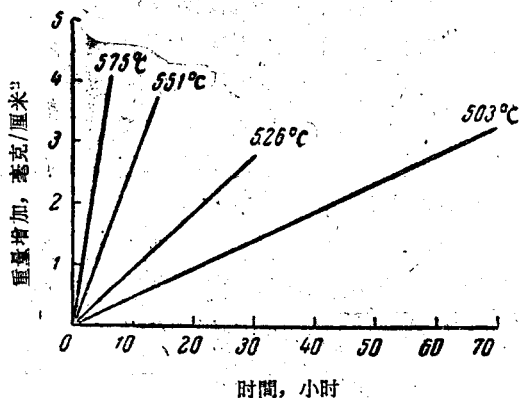


图4 纯镁在氧气中的氧化〔2〕

为化学反应速度所决定，按等速进行。

因此，整个腐蚀过程中，膜的厚度（腐蚀量）与时间的关系，按照伊文思方程式，可用图6所示之综合曲线表示。此曲线是由三部分组成的：开始阶段是直线段1，说明腐蚀速度只被化学反应速度所决定；最终是抛物线线段2，说明腐蚀速度只被扩散速度所决定；中间（1—2）是过渡线段，说明化学反应速度与扩散速度都决定腐蚀速度。

有保护膜生成的化学腐蚀典型情况是服从伊文思方程式的。但是，从曲线的样子看来还是可以把它归于抛物线类型。因为开始阶段之时间是很短的，其直线形式并不明显。例见图7。属于此种类型的金属有：

钨、铁、钴、铜、镍

还有 锰、铍、锆、钛——第四组金属。

这指的是，这些金属氧化的典型情况是抛物线关系。它们也有非典型情况。当膜在氧化过程中受破坏时，方程式4中 y 的指数减小（小于2），即腐蚀动力学曲线由抛物线向直线过渡，此时腐蚀速度加快。另外，在温度较低的情况下，方程式4中 y 的指数增加（大于2），即腐蚀动力学曲线由抛物线向对数曲线过渡，此时腐蚀速度减慢。

（2）对数曲线关系：

有些金属在一定条件下的化学腐蚀速度比抛物线关系更慢，其腐蚀动力学典型情况可用下式表示之：

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{K}{e^y}$$

$$\text{即 } y = \ln(K\tau) \quad (5)$$

式中 K ——常数。注意 n 就是此种对数曲线，实际情况下的开始阶段也是直线线段。属于这种情况的金属有：

锌、硅、铝、铬——第五组金属。

这些金属的优良的热稳定性，对于做为制造热稳定合金的合金元素有着重大的意义。

铁在较低温度下氧化时也是对数曲线关系，如图8所示。

上面在叙述化学腐蚀动力学的几种情况同时，我们也已介绍了分别属于各种情况（直线关系、抛物线关系、对数曲线关系，等等）的工业上常用的一些金属。根据它们对化学腐蚀动力学类型的基本归属，我们已把这些金属划分成五组。这可以表明各种常用金属耐化学腐蚀的性能。但应注意此种划分是有条件的。如果条件（时间、温度、气相成份等）改变，其所属类型也会发生改变。譬如铜在300~1000℃间氧化时服从抛物线规律，而在100℃以下则遵循对数曲线，等等。

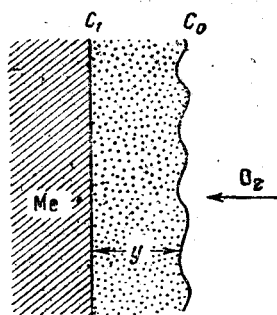


图5 金属氧化时氧通过膜进行扩散的示意图

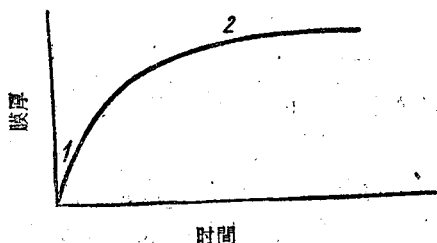


图6 按照伊文思方程式，膜的厚度（腐蚀量）与时间的关系

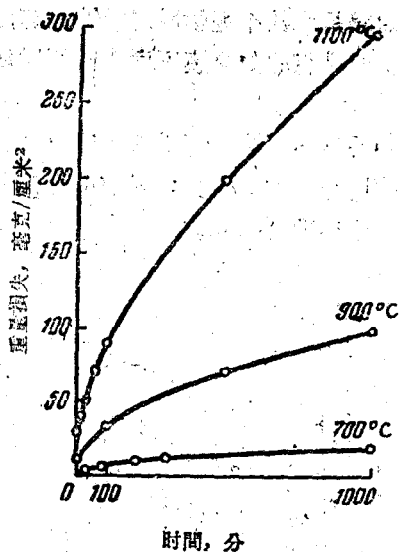


图 7 铁在空气中氧化时腐蚀量与时间关系曲线 (抛物线) [2]

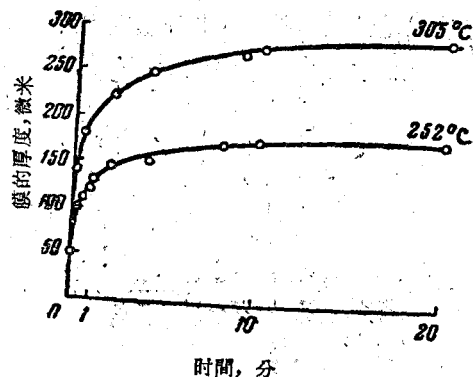


图 8 较低温度下铁在空气中氧化的对数曲线 [2]

§ 5 保护膜中的内应力 膜的破坏

上面讲过保护膜要具有保护作用, 除了膜本身对在其中扩散的物质 (金属离子和电子及介质原子或离子) 具有较大的阻止扩散的作用以外, 膜还必须是完整的。但膜的完整性不仅决定于 $\frac{M_d}{x_{AD}}$ 比值要大于 1, 而且也决定于膜中的内应力以及和它有紧密关系的下列一些因素: 膜的机械性质 (强度与可塑性); 膜同金属间的结合力; 温度变化时膜的点阵类型的变化; 膜与金属间的热膨胀系数之差及生成膜以后的冷却速度; 生成膜以前金属表面的光滑程度; 等等。这些, 都是能够使膜的完整性破坏的因素。

内应力之产生可以有多种原因。首先, 膜的成长过程本身就产生内应力。因为氧化物的体积大于所由生成的金属的体积 (即 $\frac{M_d}{x_{AD}} > 1$), 所以随着膜的成长就不断发生膜的体积的膨胀。因而在膜中产生沿平行金属表面的方向的压力和在垂直金属表面的方向上力图使膜离开金属的力 (见图 9)。这就产生内应力。这内应力随着膜的厚度增加而加大。其次, 在加热或冷却过程中, 由于温度变化而产生膜的点阵类型变化时, 也产生内应力 (点阵类型变化时往往发生比容变化)。当膜与金属的膨胀系数不同时, 在温度变化情况下 (特别是在冷却时), 膜中也会有内应力产生。膨胀系数差愈大, 冷却速度愈大, 则所产生的内应力也愈大。另外, 金属制件在使用过程中受机械性撞击, 譬如敲击或与其它零件相碰撞等, 也可使金属上的保护膜中产生内应力。

所产生的内应力的大小, 如果超过了保护膜的强度或可塑性, 则膜即产生裂缝; 如果内应力大于膜与金属间的结合力, 则发生膜的剥落。生成膜以前金属表面愈不光滑 (例如有突起的地方), 愈易产生应力集中, 保护膜愈易破坏。

显然, 上述能够引起保护膜破坏的各因素都会加速腐蚀。图 10 举出了铜在 500°C 氧