

金属材料的腐蚀问题

腐蚀金属学

萧纪美 编著

中国工业出版社

本书运用简单的电化学原理，从金属学的角度讨论主要金属材料的典型腐蚀问题、防护措施和合金原理。

本书重点地讨论了不锈钢、铜、铝、镁及钛的合金原理以及晶间腐蚀、应力腐蚀、碳氮脆、黄铜季裂等现象，并指出了金属学在腐蚀方面的作用以及腐蚀现象所提出的金属学问题。

本书可供从事于金属腐蚀及防护研究工作的科学工作者和工程技术人员参考，也可供金相专业及金属腐蚀专业同学阅读。

金属材料的腐蚀问题

腐蚀金属学

董纪美编著

*

机械工业图书编辑部编辑（北京阜成门外百万庄）

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

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本787×1092¹/₁₆·印张11³/₈·字数271,000

1962年8月北京第一版·1962年10月北京第一次印刷

印数0001—2,090·定价（10—7）1.60元

统一书号：15165·1647（一机-320）

序 言

冶炼金属是属于生产范畴，而金属的腐蚀是一种浪费。所以金属的防腐和金属的增产在国民经济上具有同样重要的意义。

腐蚀作用除开少数情况外，都是金属与介质所起的电化学反应。因此，金属腐蚀学的主要任务是运用金属学和电化学的原理来解决金属的防腐问题；并根据我国资源情况，建立耐蚀合金系统。

从发展来看，金属腐蚀学是边缘性学科，主要的是由金属学及电化学的边缘发展而成的。虽然它在吸收其他学科的原理后，已经成为自成体系而能解决特定问题的学科，但是它包括的面很广，涉及到许多学科的边缘。这些学科除开金属学及电化学之外，还有化学、物理、生物、工程等。因此讨论金属材料腐蚀问题的方法很多，重点也有不同。本书是运用简单的电化学原理，从金属学的角度来阐明这些问题。

金属材料能够为生产实际服务是因为它们具备了特殊而有用的性能。对于在腐蚀性介质中工作的合金来说，化学性能是主要的。但是它们能够成为有用之材，力学、物理及工艺性能也是不可忽视的。性能取决于材料的化学成分及组织。前者是本质的问题，而后者还受了各种工艺过程的影响。因此本书一方面着重阐明金属材料的耐蚀性能与合金成分及组织的关系；另一方面也概括地讨论控制金属材料力学性能的各项原理。企图在讨论金属材料腐蚀问题的同时，介绍金属学的重要原理。所以本书可以说是一本阐明腐蚀现象的金属学——腐蚀金属学。为了从事金属防腐工作而无金属学训练的读者，本书对于金属学的一些重要概念，在适当的地方加以浅显的说明。

全书共分九章。第一章运用简单的电化学原理（电极电位及电极过程），从金属学观点，概论金属材料的腐蚀问题。因此讨论的重点在于从金属及其合金的化学成分、金相组织、应力、以及冶炼、加工、制造、热处理等工艺对于腐蚀的影响，更涉及合理的设计问题。下面五章运用第一章所叙述的原理，分别讨论钢铁、不锈钢、铜、铝、镁及钛的腐蚀问题。第七章叙述其他金属材料（铅、镍、锌、镉、锡、铋、贵金属、钽、锆）的应用领域和实用价值。第八章简略地讨论多层金属材料的重要性、防腐机理、制造方法和应用范围。最后一章运用前面几章讨论的原理，综合地分析提高金属材料耐蚀性能的途径。

全书的布局由概论而分论而总论，企图保持连贯性，并使读者能选读各章。因此有些重复和赘叙，这是难以避免的。选材只图阐明原理，有失严格，更少批判；在广度和深度方面，也有考虑不到之处。参考文献也只是介绍一些重要的资料，作为进一步研究

的参考，挂一漏万，在所难免。总之，出版这本小书，目的在于引起有关同志的注意和研究这问题的兴趣。至于本书存在的许多缺点，还盼望同志们指正和批判。

在编写过程中，柯俊教授在内容方面提了意见；审阅者石声泰及余柏年同志，提了许多宝贵的修改意见；均此致谢。

蕭紀美

1960年8月北京鋼鐵學院

目 录

序言

第一章 概論	(1)
§ 1. 腐蝕問題在国民經济上的重要性	(1)
§ 2. 腐蝕作用及其分类	(2)
§ 3. 腐蝕破坏的形式	(3)
§ 4. 影响腐蝕的因素、金属腐蝕学及腐蝕金属学	(4)
§ 5. 金属材料在电解液中的腐蝕問題	(5)
(一) 一般問題 .. (5) (二) 电极电位 .. (8) (三) 氢的超电势 .. (11)	
(四) 极化現象 .. (13) (五) 极化曲綫的应用 .. (17) (六) 化学成分及金相組織 .. (19)	
(七) 冶炼、加工及制造的影响 .. (34) (八) 应力的影响及腐蝕疲勞 .. (36)	
(九) 防腐設計 .. (42)	
§ 6. 結語	(45)
第二章 鋼鉄	(46)
§ 1. 碳鋼和鑄鉄	(46)
(一) 碳的影响 .. (47) (二) 錳、硅、硫、磷的影响 .. (47) (三) 大气、天然水及盐类溶液中的腐蝕 .. (47)	
(四) 酸及碱內的腐蝕 .. (49) (五) 应力腐蝕及碱性破裂 .. (49)	
(六) 防腐措施	(52)
§ 2. 低合金結構鋼	(57)
§ 3. 高硅鑄鉄	(60)
第三章 不銹鋼	(63)
§ 1. 相图及不銹鋼的分类	(64)
(一) 铁素体及馬氏体不銹鋼 .. (64) (二) 奥氏体不銹鋼 .. (68) (三) 其他类型的	
不銹鋼	(74)
§ 2. 物理、力学及工艺性能	(75)
(一) 物理性能 .. (75) (二) 热处理及力学性能 .. (75) (三) 工艺性能 .. (78)	
§ 3. 耐蝕性能	(79)
(一) 影响耐蝕性能的各项因素 .. (79) (二) 晶間腐蝕 .. (86) (三) 点腐蝕 .. (94)	
(四) 应力腐蝕	(96)
第四章 銅及銅合金	(98)
§ 1. 耐蝕性能	(98)
§ 2. 合金原理	(99)
§ 3. 黃銅	(102)
(一) 脫鋅現象 .. (104) (二) 季节破裂	(105)
§ 4. 其他銅合金	(110)
(一) 青銅及磷青銅 .. (110) (二) 鍍銅 .. (110) (三) 鋁青銅 .. (111) (四) 砷青銅 .. (111)	
(五) 鉍青銅	(111)
第五章 鋁及鋁合金	(113)
§ 1. 耐蝕性能	(113)
§ 2. 合金原理	(115)
§ 3. 时效硬化合金的晶間腐蝕	(119)

(一) 杜拉鋁··· (120)	(二) Al-Mg-Si合金··· (122)	(三) Al-Zn-Mg合金··· (122)
§ 4. 应力腐蚀·····	(125)	
第六章 鎂、鈦及其合金·····	(126)	
§ 1. 鎂及鎂合金·····	(126)	
(一) 合金原理·····	(126)	
(二) 耐蝕性能·····	(127)	
§ 2. 鈦及鈦合金·····	(130)	
(一) 耐蝕性能·····	(130)	
(二) 合金原理·····	(132)	
第七章 其他金屬及其合金·····	(137)	
§ 1. 鉛及鉛合金·····	(137)	
§ 2. 鍍及鍍合金·····	(139)	
§ 3. 鋅·····	(140)	
§ 4. 銅·····	(144)	
§ 5. 錫·····	(145)	
§ 6. 銻·····	(145)	
§ 7. 貴重金屬·····	(145)	
§ 8. 鉍、鎢·····	(147)	
第八章 多层金属材料·····	(149)	
§ 1. 多层金屬的防蝕机理·····	(149)	
§ 2. 多层金屬的制造方法·····	(150)	
(一) 电鍍··· (150)	(二) 热浸涂层 (沾鍍)··· (152)	(三) 扩散涂层 (渗鍍)··· (153)
(四) 噴鍍··· (153)	(五) 机械包层 (压鍍)··· (153)	(六) 其他方法··· (154)
第九章 提高金属材料耐蝕性的途径·····	(156)	
§ 1. 电阻控制·····	(157)	
§ 2. 阴极控制·····	(158)	
§ 3. 阳极控制·····	(159)	
§ 4. 晶間腐蝕·····	(163)	
§ 5. 应力腐蝕·····	(161)	
結語·····	(162)	
附录·····	(164)	
1. 腐蝕深度与腐蝕失重换算图·····	(164)	
2. 有色金屬的大气腐蝕率·····	(165)	
参考文献·····	(166)	

第一章 概 論

§ 1. 腐蝕問題在国民經济上的重要性

金属受周围介质的化学及电化作用而被破坏，这种现象叫做金属的腐蝕。由于腐蝕导致的金属破坏，都从表面开始；破坏的程度，一般說来也是表面最大。但是，有些局部性的腐蝕現象，例如晶間腐蝕，用肉眼看不出表面有甚么破坏現象，而是腐蝕沿晶粒間界自表面向内部开展，可以使金属丧失它的强度而被破坏。这种破坏現象在受力状态下尤为显著。

自然中只有极少数金属（例如金、鉑等）能以游离状态存在，大多数金属都需要从矿石用不同的能量冶炼出来。因此，从热力学观点来看，金属的腐蝕是很自然的事。腐蝕性损坏的实例也是极其多式多样的：鋼鉄結構在空气中的生銹；海船外壳在海水中的腐蝕；地下鑄鉄管的腐蝕；蒸汽发电設備中鋼炉的损坏；化学及石油工业中各种管道及反应塔的腐蝕；高温材料的氧化；軋鋼及热处理时氧化皮的形成——这些都是金属材料腐蝕的例子。

很明显，由于腐蝕带来国民經济上的損失是很大的。根据苏联的数据[1]，由于腐蝕的原因，每年冶炼的金属約有三分之一不能繼續使用。可以假設其中約有三分之二略有腐蝕的金属可以回炉再冶炼；因此約有九分之一或者是約有10%的金属，由于腐蝕的破坏而損失了。我們需要相当大的冶金力量来抵消腐蝕損失的金属。防护金属腐蝕及增加金属产量，在国民經济上具有同等重要的意义。

腐蝕的危害不仅在金属本身的損失，而更严重的是金属結構的损坏，它們的价值远比金属本身要大。例如，在制造汽車、飞机、精密仪器等时，制造的費用是超过了金属的价格。

由于腐蝕产生工作上的废品及使用时的事故；由于部分腐蝕而引起装备的修理；設計各种結構时，需要考虑腐蝕的容差，这些都是腐蝕带来的損失。

此外，大量的費用化在各种防护方法上，例如各项涂层、阴极保护、制取比較貴重的抗蝕合金、以及各项腐蝕及防腐的研究費用等，都可以看作是由于腐蝕所引起的意外开支。自然，这些开支可以看作是投資，因为它們的目的是在防护金属的腐蝕，減少損失。

尤利格 (H.H.Uhlig) 在1950年估計美国每年由于腐蝕带来的各项損失在60亿美元左右[15]。这些損失包括金属本身的消耗，防腐措施費用，以及部分金属結構的維護和修理。

据估計，英国每年的研究費在三亿英鎊左右，而用于防腐措施的各项費用約有二亿英鎊，从这些統計数字也可看出防腐的重要性。

防腐問題的解决在积极意义上可以促进許多工业的发展。硝酸及氮化学工业的大量生产，在頗大的程度上是由于不銹鋼的发现和生产。化学反应的速度随溫度的升高而剧烈的加快。动力机器（例如蒸汽机、汽輪机等）的动力及热效应也是随溫度的升高而增加。飞机的速度繼續增快，它們的結構表面也因高速受到加热作用。这些現象使化工、

石油、动力、航空等工业对于高温合金的要求愈来愈高，也愈来愈迫切。高温合金的发展，除开强度以外，高温氧化也是亟待解决的问题。防腐技术的改良，可以用贱金属代替贵金属：例如在军事工业上可以用钢代替黄铜做弹壳；镶牙时用不锈钢代替黄金。有时缺少了一种耐蚀的材料，许多新的工业方法无法推行。实验室方法在35%盐酸中能使纖維糖化，由于在高温及高浓度盐酸中找不到抗蚀的金属材料，就使这方法不能工业化。

从上面的讨论，我们可以看到，腐蚀的危害性是多么严重，所以研究金属的腐蚀和防腐的措施在国民经济上有极大的重要性。

§ 2. 腐蚀作用及其分类

腐蚀作用可以看作金属与介质所起的化学或电化学变化。因此腐蚀作用按机理可以分为化学腐蚀及电化学腐蚀两类。前者的特征是腐蚀作用的产物生成于发生反应的表面，作用的进行没有电流产生；后者的特征在于腐蚀作用的进行有电子的移动，因此被蚀的区域是阳极，同时，腐蚀作用的产物并不能复盖被蚀区域，它们常产生在阳极与阴极之间。由于这种区别，我们很容易看出电化学腐蚀的危险性：化学腐蚀由于腐蚀产物的复盖在金属表面可能减慢进行；而电化学腐蚀却较难有这种保护作用。

由于介质的不同，在一般情况下，我们可以将腐蚀作用分成下列五大类：

- (1) 气体腐蚀；
- (2) 非电解液中的腐蚀；
- (3) 大气腐蚀；
- (4) 土壤腐蚀；
- (5) 电解液中的腐蚀。

前二者属于化学腐蚀；而后三者属于电化学腐蚀。气体及大气腐蚀的区别在于有水蒸汽凝聚。前者通常指高温时金属的腐蚀，尤其是氧化；而大气中含有不同成分的水蒸汽，由于地区不同（农村、城郊、工业区、滨海区等），还含有不同成分的二氧化碳、二氧化硫、海水、灰尘等，因此属于电化学腐蚀范畴。至于高温蒸汽腐蚀，则介于二者之间。

由于其他因素的影响，例如外部电流、不同金属的接触、应力、摩擦及微生物，在上述介质中还可能有下列腐蚀作用：

- (6) 外部电流腐蚀；
- (7) 接触腐蚀；
- (8) 应力腐蚀；
- (9) 摩擦腐蚀；
- (10) 生物腐蚀。

外部电流腐蚀最显著的例子是土壤中金属水管由于电车轨道散失电流所引起的破坏。接触腐蚀在设计时应尽量避免，尽可能使电极电位不同的金属不要直接接触。金属材料在使用时，不可避免地有内应力和外加负荷的存在，这些应力常常加速腐蚀作用的进行。摩擦可能是由于金属与介质间的相对运动，也可能是金属间的摩擦，这种作用与介质的腐蚀作用同时进行，可能加速金属材料的破坏。生物腐蚀的例子，有细菌在土壤

中促进化学分解的作用，以及船壳在航行时附着的海生物所带来的复杂现象。

介质本身的化学成分及其温度，对于腐蚀作用的进行也起着决定性的作用。因此，即使金属可以看作是一个不变的因素，腐蚀作用的进行也是很复杂的。

上面讨论的腐蚀作用的关系及其分类表示在图1中。

在特殊情况下，腐蚀介质还有液态金属（原子工业中冷却系统等）及熔融盐类（例如热处理车间的熔盐加热炉）；而其他的因素还可能有辐照，尤其是原子能工业中高能射线（例如 β 、 γ ）射线及质点（中子、氦核等）的影响。因此还会有许多特殊的腐蚀作用。不过，从机理来看，这些作用还是属于化学或电化腐蚀两大类。

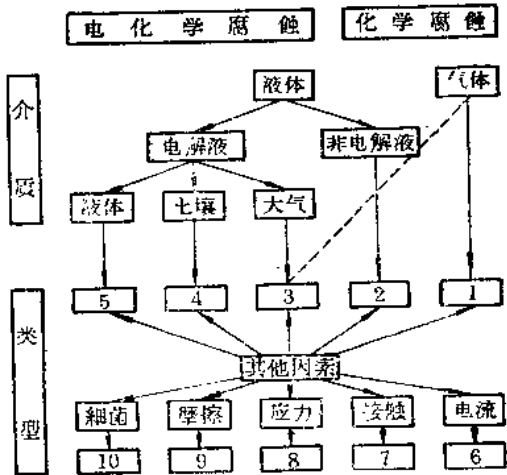


图1 腐蚀作用的图解

§3. 腐蚀破坏的形式

腐蚀作用虽然很多，但是由于腐蚀而破坏的形式可以归纳成三大类：

- (1) 一般性腐蚀；
- (2) 选择性腐蚀；
- (3) 腐蚀断裂。

一般性腐蚀是指腐蚀作用的进行分布在整个金属的表面，可以是均匀的或者是不均匀的。这种腐蚀的危险性较小，在设计时也比较容易控制。因为知道了材料的腐蚀率和使用寿命，在均匀的一般腐蚀情况下，很容易估计材料的腐蚀量。苏联国家标准（ГОСТ 5272—50）将材料的腐蚀速率分为以下十级：

化学耐蚀性等级	腐蚀速率 (毫米/年)	等级
I. 耐蚀性极强	<0.001	1
II. 耐蚀性很强	0.001~0.005	2
	0.005~0.010	3
III. 耐蚀性强	0.01~0.05	4
	0.05~0.1	5
IV. 耐蚀性较弱	0.1~0.5	6
	0.5~1.0	7
V. 耐蚀性弱	1~5	8
	5~10	9
VI. 耐蚀性极弱	>10	10

选择性腐蚀可以是部位的或成分的。前者包含下面几种：

(1) 斑点腐蚀——腐蚀不太深，但占有较大的表面面积；

(2) 脓疮腐蚀——相当大的损坏，局限在一定的部位上；

(3) 点腐蚀——局限在个别点上的损坏；

(4) 表面下腐蚀——自表面开始，但在表面下发展；

(5) 晶间腐蚀——沿晶粒间界进行腐蚀，最严重的情况，金属可以散裂成粉。利

用这种现象，可以制造不锈钢粉。

最明显的成分的选择性腐蚀例子是黄铜的脱锌破坏。黄铜是铜锌合金，由于锌容易溶解或者铜可以再沉淀，因此造成铜的富集。这种富集作用一方面使黄铜更易溶解，加速腐蚀；另一方面也减弱了零件的强度。

腐蚀断裂是应力腐蚀的结果，这种破坏很明显的例子有锅炉的碱性断裂，黄铜的季裂等。

§4. 影响腐蚀的因素、金属腐蚀学及腐蚀金属学

由于腐蚀而产生的破坏形式虽然是多种多样的，但是腐蚀作用只有化学的和电化学的两大类。在这里，我们只分析影响电化学腐蚀的各项因素。

电化学腐蚀既然是金属与它周围的介质发生的电化学变化所引起的破坏，因此我们可以将影响电化学腐蚀的各项因素分为金属的、介质的、及共同的三大类。

属于金属的因素有下列六个：

- (1) 金属的电极电位。也就是金属在一定的情况下丧失电子变为离子的趋势。
- (2) 金属的氢超电势。也就是腐蚀过程中，氢放出的难易。
- (3) 金属的化学成分。也就是金属材料所含杂质及合金元素的分量。
- (4) 金属的金相组织。这个因素包括相的种类、大小和分布，偏析，缺陷和晶粒大小等。
- (5) 金属的表面状态。这个因素包括表面的光洁度，保护膜及腐蚀产物的性能等。
- (6) 金属的受力状态。这种应力包括内在的、外加的及由于腐蚀产物所导致的三种。

属于介质的因素有下列六个：

- (1) 金属离子及氢离子的含量；
- (2) 其他离子及氧的含量；
- (3) 电解液的导电性能；
- (4) 腐蚀产物在介质中的稳定性；
- (5) 电解液浓度的均匀性；
- (6) 电解液中的胶状物质。

下列因素则是共同的：

- (1) 温度的高低及均匀性；
- (2) 金属及介质间的相对运动；
- (3) 腐蚀系统的几何关系。也就是金属零件的大小、形状及介质的容量和分布的关系。

上面列举的因素并非完全孤立无关的。例如，金属的电极电位一方面金属的本性，另一方面又与介质中金属离子的活度有关。腐蚀产物是金属与介质作用的结果，它的性能及稳定性与金属及介质都有关系。电解液浓度的均匀性与温度的均匀性及金属与介质间的相对运动有关。

研究金属腐蚀现象及防腐措施是金属腐蚀学的任务，而这种任务又部分地由金属学

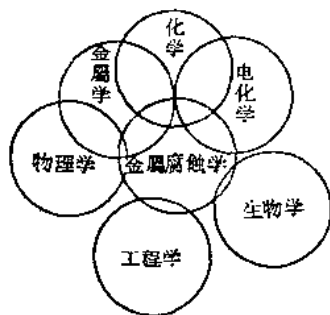


图2 金属腐蚀学与其他学科的关系

及电化学承担。这些学科以及其他学科的关系表示在图2中。以金属腐蚀学为中心，它的领域将涉及许多有关的学科；反过来说，以金属学为中心，也会涉及许多金属腐蚀的问题。本书讨论的方式是运用简单的电化学原理，从金属学的角度来阐明金属材料的腐蚀问题。因此，本书也可命名为腐蚀金属学，是讨论腐蚀问题的金属学。

§5. 金属材料在电解液中的腐蚀问题

(一) 一般问题

金属在电解液中的腐蚀既是一种电化学变化，因此它的进行应该依照法拉第定律及欧姆定律。这些定律可以分别用下列二式表示。

$$\Delta W = \frac{Itw}{96500A} \quad (1)$$

$$I = \frac{\Delta E}{R} = \frac{E_C - E_A}{R} \quad (2)$$

式中 ΔW ——阳极的腐蚀量（克/厘米²）；

I ——电流（安培）；

t ——腐蚀时间（秒）；

w ——阳极的克当量（克），

A ——阳极面积（厘米²）；

ΔE ——阳极及阴极的电位差（伏）；

E_C, E_A ——分别为阴极及阳极电位（伏）；

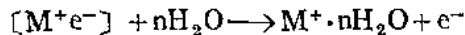
R ——电阻（欧姆）。

合并（1）及（2）：

$$\Delta W = \frac{(E_C - E_A)tw}{96500AR} \quad (3)$$

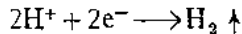
式中 w 及 R 为常数，因此腐蚀率（ $\Delta W/t$ ）与 $E_C - E_A$ 成正比，而与 A 成反比；即 $E_C - E_A$ 因极化关系有所变化，因此腐蚀率也随着变化；阳极面积（ A ）较小时，腐蚀率也随着提高。

阳极反应为金属的溶解，也就是金属在水溶液中的离子化：

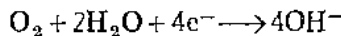


假如没有去除电子的阴极反应，由于电子在金属表面的累积，阳极反应很快就会停止。在水溶液中，最常见的阴极反应有下列两种：

(1) 放氢：



(2) 吸氧：



二者结果虽然都是pH值的增加，但是控制它们进行的因素却截然不同。放氢的反应有赖于氢能否容易放出，也就是取决于阴极表面放氢的超电势及介质中的pH值。而吸氧的反应有赖于介质中的氧及氧化剂的含量以及介质自空气中吸氧的快慢。

由于上述的不同阴极反应，可以解释许多合金的成分与组织对于腐蚀率的影响。在

放氢的反应中，我們很容易推論：如果金属中杂质具备較高的正电位，而且氢在这些杂质面上的超电势不大时，这些杂质可以加速金属的腐蝕。文献上常常叙述的鋅及其合金在0.5N H₂SO₄中的腐蝕現象便是很好的例子。图3的数据〔16〕指出：含銅、鉄、及錫的鋅合金在硫酸中的溶解度远較純鋅为大；相反的，汞及鉛却能改进鋅的耐蝕性能，这是由于氢在这些金属上具备不同超电势的緣故。

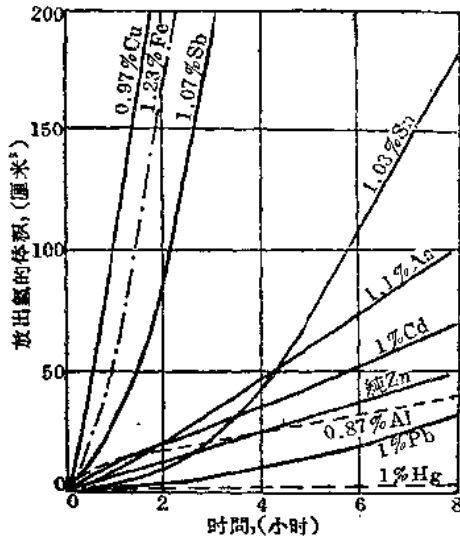


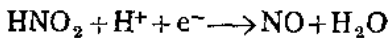
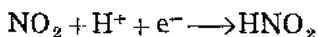
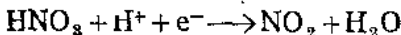
图3 合金元素对鋅在0.5N硫酸中腐蝕率的影响〔10〕〔16〕

在吸氧的反应中，金属的腐蝕率与介质中氧含量有很密切的关系。图4中数据〔8〕指出：鋼在水中的腐蝕率与水中的含氧量成直綫关系。假如氧的扩散可以决定腐蝕率的大小，那么金属的金相組織对于腐蝕率便沒有甚么影响了。例如鋼鉄在海水中腐蝕，完全依赖于氧自空气經海水扩散至鋼的表面。因此不管它們的金相組織是馬氏体或珠光体，退火或冷加工状态，甚至它們是碳素鋼、低合金鋼或是鑄鉄，所有的腐蝕率都在每年0.13毫米左右〔9〕。值得指出，不銹鋼在海水中的腐蝕与上述的情况完全不同。它的腐蝕形态不是一般性，而是深点。这种情形，以后再加討論。

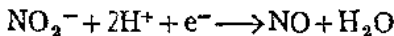
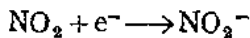
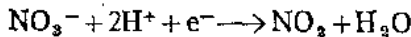
放氢及吸氧是阴极的基本反应，在实际腐蝕問題中还会遇到两类很重要的現象：

- (1) 氧化介质；
- (2) 反应物的溶解度及鈍化現象。

在氧化介质尤其是氧化酸（例如硝酸）中，阴极反应是氧化剂的还原作用。文献中曾有研究〔10〕，指出下列的可能性：

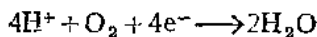


如果我們考虑离子反应，上列三式应分别为：



上面反应是自身触媒作用，进行較为迅速。

在实际的腐蝕問題中，常遇到的阴极反应是氢的氧化而形成水：



由于这种原因，介质的氧化能力是实际腐蝕問題中很重要的因素。表1中数据說明了氧能加速腐蝕的效应。

反应物如在介质中不易溶解，可以急驟地降低腐蝕率。鉄在浓的NaOH、Na₃PO₄、

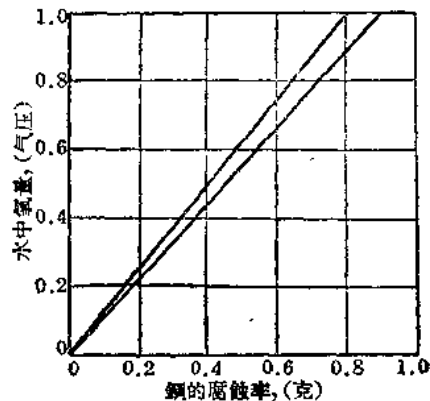


图4 水中氧量对于鋼的腐蝕率的影响〔8〕

Na_2CO_3 或 NaHCO_3 溶液中，鉛在硫酸，銀在盐酸以及鎂在氟氢酸中的腐蝕現象便是很好的例子。由于反应物或者其他原理使金属表面产生鈍化現象，也可急驟降低金属的腐蝕。不銹鋼的“不銹”性便是众所周知的例子。不銹鋼的鈍性只能在氧化介质中产生，因此介质中氧能降低不銹鋼的腐蝕率（表 2）。蒙乃尔合金沒有这种鈍化現象，因此表 1 及表 2 的数据都指出酸中飽和了氧或空气都能加速它的腐蝕。

表 1 酸中溶解的氧对于金属腐蝕率的影响 [17]
(室温)

金属材料	腐蝕介质		腐蝕率 (毫克/分米 ² -日)	
	种类	(%)	飽和氢	飽和氧
碳素鋼	H_2SO_4	6	1700	20,000
鉛	HCl	4	1350	13,000
銅	HCl	4	1050	86,000
錫	H_2SO_4	6	350	43,500
鋁	HCl	4	370	27,000
蒙乃尔合金*	H_2SO_4	2	60	5,700

* 含有約 70%Ni, 30%Cu 的合金。

在这里还可以提一提溫度对于腐蝕的影响。一般說来，溫度升高可以加速腐蝕的进行。但是，当介质中空气含量是决定因素时，溫度超过某种限度，腐蝕率反而降低（图 5 及图 6）。

这是由于氧的溶解度因溫度的升高而降低的緣故。当腐蝕在封閉器中进行时，氧无法因溫度的升高而逸出，因此腐蝕率便沒有降低的現象（图 6）。

表 2 5%硫酸中空气对不銹鋼及蒙乃尔合金腐蝕率的影响 [17]
(30°C)

材料	腐蝕率 (毫克/分米 ² -日)	
	飽和空气	不含空气
蒙乃尔合金 (70Ni-30Cu)	240	40
不銹鋼 (18Cr-8Ni)	2	300

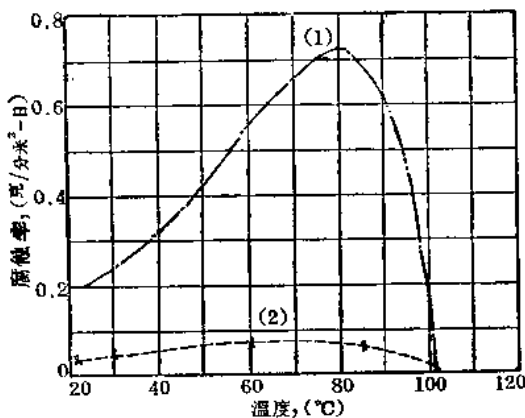


图 5 溫度对蒙乃尔合金在硫酸中腐蝕率的影响 [17]。

5~6% H_2SO_4 ; 通气速度: 4.7~5.0 米/分;

1—飽和氧; 2—飽和氢

上面的討論是电化学腐蝕最簡單的原理，应用它們可以了解許多金属材料的腐蝕問題。在下面将分节討論这些原理的具体应用。

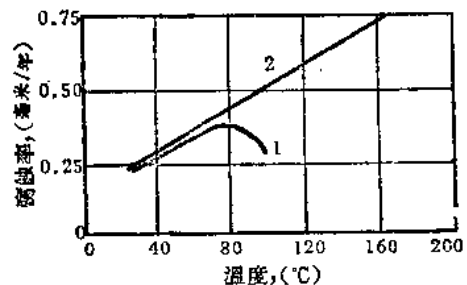


图 6 溫度对铁在水中腐蝕的影响 [8]

1—敞口系統; 2—閉口系統

(二) 电极电位

金属的电化学腐蚀是由于金属在介质中能够离子化，因此金属的电极电位是电化腐蚀作用的原动力。电化腐蚀教科书中都列有金属的标准电极电位 (E_0)。 E_0 是把金属浸于含有它自己离子浓度有一定数值的溶液中时该金属的电极电位，这一定的浓度数值是每公升含有一克分子量，或者更准确地說，活度等于 1。当浓度等于其他数值 (C) 时，我們可以用温恩斯特 (Nernst) 方程式計算相应的电极电位 (E)：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (4)$$

式中 R 、 T 、 n 、及 F 分别表示气体常数、绝对温度、金属离子价数及法拉第常数，而 C

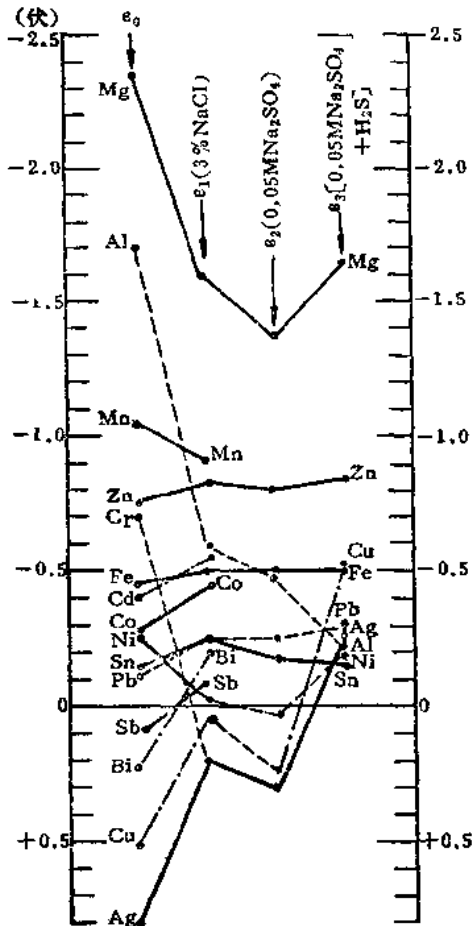


图7 金属的标准电极电位 (E_0) 及非平衡电位 (E_1-E_3) (使用文献5数据繪制)

因此，銅在氯化鈉溶液中的电位随着氯化鈉浓度的增加而朝負向移动。这是由于 $[Cl^-]$ 增加， $[Cu^+]$ 因而减少，根据方程式 (4)， E 值朝負向移动。

由于上述的原因以及其他的因素，金属在不同电解液中的电位，最好由实验方法测定。这些实验数据以及金属的标准电极电位列在图7中。从图7可以看出标准电极电位在研究腐蚀作用时的局限性。

金属材料常常不是純金属，而是合金。因此金属材料的电极电位更具实际意义。表

是代表溶液中金属离子的有效浓度。在浓度较大时，应考虑活度系数；也就是說，使用活度来代替浓度。值得指出：有许多金属（例如铁、铝、镁）并不完全符合方程式 (4) 的关系。即使是符合这种关系的金属，在其离子浓度很低时，也不符合了。例如銅在具有不同浓度的氯化銅溶液中的电极电位，当浓度大于 10^{-4} M 时， E 与 C 的关系与方程式 (4) 符合；但是小于这种浓度时， E 值保持不变，与浓度没有关系。这可能是由于即使当金属浸在純水中仍有离子化现象。因此将溶液中离子浓度减少到某一限度以后，无法降低电极表面金属离子的真正浓度 [2]。

金属腐蚀都是在含有其他离子的电解液中进行，在这种情况下，金属的电极电位与溶液的种类、浓度以及其他因素有关。例如，当有稳定的絡合离子存在时 [例如 $Cu(CN)_2^-$ 及 $Cu(NH_3)_4^{++}$]，使金属离子的浓度大为降低，因此电位向負向移动。此外，金属离子的浓度取决于相应化合物的溶解度积，例如：

$$[Cu^+][Cl^-] = 1.7 \times 10^{-6}$$

3 列出常用的金属材料在实验室及现场腐蚀试验的综合结果。腐蚀介质包含海水、食盐溶液等〔18~20〕。值得指出,表3中数据是相对的数值,在工程设计上有很大的参考价值。

表3 金属及合金的电极电位(伏)〔18-20〕

铁	(-1.73)	60Cu-40Zn	(-0.28)
镁合金 (1.5%Mn)	(-1.71)	镍(活态)	—
(6%Al,1%Zn)	(-1.68)	80Ni-15Cr-5Fe(活态)	—
(10%Al)	(-1.66)	70Cu-30Zn	—
锌	(-1.00)	85Cu-15Zn	—
铜(99.95%)	(-0.85)	铜	(-0.20)
锡	(-0.82)	70Cu-30Ni	—
铁	(-0.63)	13%Cr不锈钢(钝态)	—
碳钢	—	17%Cr不锈钢(钝态)	—
生铁	—	18Cr-8Ni钢(钝态)	(-0.15)
13%Cr不锈钢(活态)	—	钛	—
17%Cr不锈钢(活态)	—	蒙乃尔合金(70Ni-30Cu)	(-0.10)
50Pb-50Sn	—	银	(-0.08)
18Cr-8Ni钢(活态)	—	镍(钝态)	(-0.07)
18Cr-12Ni-3Mo钢(活态)	—	80Ni-15Cr-5Fe(钝态)	(-0.01)
铅	(-0.55)	石墨	—
锡	(-0.49)	金	—

注:(1) 电极电位——在5.85% NaCl-0.3% H₂O 介质中与0.1N 甘汞标准电池的电压差。

(2) 在同类中各金属及合金的电极电位相差不大。

不同的金属相接触,由于电极电位的差异,阳极金属在电解液中受到腐蚀是很明显的事。至于同一金属在电解液中也受到电化学变化,完全是由于金属的表面在不同的部位具备不同的电位,因此发生微电池作用而受到腐蚀。这种不同电位的来源,完全是由于一系列的不均匀性,这种不均匀性包括金属相、液相及物理条件。根据托馬晓夫

(H.Д.Томашов)的分类〔1〕,并参照默尔斯(Mears)及布朗(Brown)的分析〔21〕,分别讨论这些情况如下:

(I) 金属相的不均匀性

(A) 金属结构的不均匀性 在显微镜下做金相观察时,常常需用浸蚀剂使金相组织显示出来。这种浸蚀剂作用便是腐蚀现象具体而微的表现。这类不均匀性有下面五种:

(1) 晶粒间界 近代观念认为晶界是晶粒相遇时的过渡组织,仅有约五个原子层厚度。即令是很纯的金属,腐蚀也大多会从晶间开始。如晶间有应力或杂质存在,这种晶间腐蚀可以加速。工业上常常遇到的不锈钢及杜拉铝晶间腐蚀,便是很显著的例子。默尔斯(Mears)及布朗(Brown)〔21〕曾测定一些金属及其合金晶界及晶粒的电位差:工业纯铝,各晶粒及其边界电动势的平均差为(0.585-0.494)=0.091伏;70-30黄铜晶粒及其晶界的电位差为0.072伏;经过时效处理后含有4%铜的铝合金,电位差为0.044伏。这些测定都指出晶粒是阴极而晶界是阳极。但也有些纯金属在某些介质(例如99.986%Al在20%HCl〔21〕及99.99%Sn在Na₂CO₃溶液〔22〕),晶界反而是阴极。无论如何,这一系列的数据都证明了晶粒及晶界电位的不均匀性。

(2) 晶面异向 多晶体金属的任何截面包含不同的结晶面,它们在介质中的腐蚀率是有区别的(表4)。实际上曾在铜的电解液中加入硫脲,使镀出的铜具备(100)的

表面〔9〕〔24〕。錫的不同晶面在不同介质中的腐蝕率以及如何利用这种数据改进馬口鉄的耐蝕性也在研究中。此外，銅在185°C 乳酸的摩擦腐蝕的研究結果〔25〕，指出(110)面甚为粗糙而(111)面保持光滑。

表4 銅不同晶面的相对腐蝕率〔2〕

介 质	晶 面			
	(111)	(100)	(110)	(120)
0.3N HCl+0.1N H ₂ O ₂	1	0.99	1.0	0.76
0.3N HNO ₃ +0.1N H ₂ O ₂	1	0.84	1.0	0.98
0.3N 醋酸+0.1N H ₂ O ₂	1	0.90	0.55	0.37
0.3N 丙酸+0.1N H ₂ O ₂	1	1.28	1.33	0.93

(3) 杂质影响 不溶解于金属的杂质，由于微电池的形成，可以影响金属的腐蝕率。例如生鉄中石墨可以加速鉄在酸中的溶解。即令形成固溶体的杂质或合金元素，也可影响腐蝕率。图3的数据便是很好的例子。

(4) 偏析影响 液态金属凝固时，常有偏析现象，也就是化学成份的不均匀性。这种偏析现象，可能保持到金属材料及产品阶段。这种现象当然可能加速腐蝕。早期研究結果〔26〕指出，使用沸騰鋼制造的蒸汽过热器腐蝕甚大的原因是由于偏析。

(5) 金相組織 工业上常用的金属材料都是合金。經過热处理、制造工艺(例如焊接)以及在使用过程中，都会产生金相組織的变化。由于各相的存在，产生电极电位的不均匀性是很明显的。它們对于腐蝕的影响，在以后将詳細討論。

(B) 金属表面上保护层的不均匀性 这些不均匀性包括金属本身的表面及表面的保护层，这种保护层包括腐蝕产物以及其他复盖层，例如电镀、热浸、扩散等。这些不均匀性有下面四种：

(1) 表面的光滑度 一般說来，表面光滑的金属耐蝕性能較好。腐蝕常常集中在有抓痕处。这些现象很可能是由于連續性保护膜在粗糙表面及抓痕处不易形成，而表面应力也可能是一个原因。

(2) 保护层有微孔 如孔内金属为阳极，根据方程式(3)，由于阳极面积微小，将成点腐蝕破坏。馬口鉄的保护能力全依賴錫层的孔隙度；而不銹鋼鈍化膜在含氯离子介质中的点腐蝕也是很显著的例子。如孔内金属为阴极，例如白鉄皮，危害性較小。

(3) 保护层不完整 如保护层为阴极，将加速未被复盖金属的腐蝕。例如不完整鉄锈可以加速鉄的生锈。因此擦掉已生成的部份鉄锈可以延长材料的寿命。

(4) 疏松腐蝕产物分布的不均匀性 在腐蝕产物下的金属多数为阳极，因此这种不均匀性也可加速金属的腐蝕。

(C) 应力及变形的不均匀性 在金属材料的制造及使用过程中，常常带来应力及应变的不均匀性，因此产生电位差而加速腐蝕。为了叙述的方便，这种不均匀性有下面两种：

(1) 内应力的不均匀 受应力的部份为阳极，易于腐蝕。鍋炉腐蝕及冷加工黄銅的季裂，海船应力集中处的严重腐蝕便是較为突出的例子。

(2) 变形的不均匀 变形較大的部份为阳极，例如鉄板弯曲处以及铆釘头之腐蝕

便是由于这种机理。在有保护层的情况，如保护层为阴极，由于冷加工可以破裂，因此加速被保护金属的腐蚀。图8表示马口铁因加工而产生锡层的破坏。

(I) 液相的不均匀性 有下面四种：

(1) 金属离子的浓度差 根据亨斯特方程(4)，浓度较小处为阳极。因此在新溶液流动处以及生成络合离子的部位，腐蚀可以加速。

(2) 介质离子的浓度差 当含有活性离子(例如 Cl^-)时，浓度较大区域为阳极；当含有钝化离子(例如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)时，浓度较小区域通常为阳极。化工器械有许多这种情况。在文献上也指出海船及建筑物在当有河流入海而造成淡水层时腐蚀的加速现象。

(3) 氢离子浓度的差异 可以从阴极反应、氢离子对于腐蚀产物的溶解度以及生成保护膜的可能性分析这种不均匀的影响。

(4) 氧或其他氧化剂浓度的差异 由于氧化而容易钝化的金属，例如铝及不锈钢，在氧或氧化剂浓度较小处为阳极，在氧化介质中容易受蚀的金属，例如铜，常常会产生相反的结果。

表5 10%NaCl溶液中不同空气含量带来的金属电位差〔21〕

金属或合金	电位差 (伏)*
铝	0.15
钢	0.04
铜	0.04
锌	0.01

* 使用两个样品，一个在10%NaCl中；另一个在通入空气的10%NaCl溶液中。空气流量为1300cc/分。除铜外，其他三金属在有空气溶液中的样品为阴极。

因而产生局部的点腐蚀。表5的数据指出不同金属在不同氧含量溶液中的电位差。

(II) 物理条件的不均匀性

(1) 温度的差异 较热的区域为阳极。热交换器、汽锅及冷却器由于受热不均匀可能产生一系列的腐蚀问题。在10%NaCl溶液中，当温度为25°及76°C时，工业纯铝、18—8不锈钢及铜由于温度的差异，电位差分别为0.03、0.12及0.03伏〔21〕。

(2) 光能的不均匀散布 照耀较强的区域为阳极〔1〕。但是另外的文献〔21〕〔27〕又指出相反的结果，对于铝、铜、铅、锌由于照耀而起的电位差约为0.1伏。海上建筑物与海面交界处，朝南面部分受到稍多的腐蚀。这可能是光能也可能是温度的差异。

(3) 外加电场的均匀 电流自金属流入电解液处为阳极。最明显的例子是地下管道由于散失电流所产生的腐蚀。

(三) 氢的超电势

放氢的腐蚀反应取决于氢能否在阴极容易放出。也就是说，放氢类型的腐蚀作用的

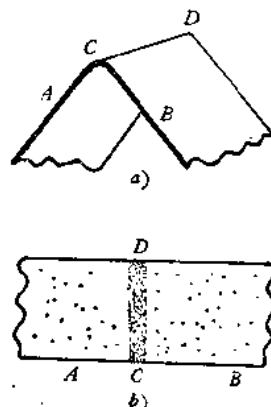


图8 马口铁因弯曲所产生的锡层破坏

(a) 弯曲样品；

(b) 铁锈点示意图

产生相反的结果。因此由于介质的不均匀通气会产生许多腐蚀情况。例如埋在紧而不通气的土壤中钢管的腐蚀是均匀的，而在疏松的土壤中，由于氧含量随时随地变