

高等学校教材

# 金属腐蚀与防护概论

叶康民编

278

高等教育出版社

高等学校教材



# 金属腐蚀与防护概论

叶康民编

化学工业出版社

北京

高等教育出版社

本书系高等工业学校普通化学课程关于“金属腐蚀”专题的教学参考书。

书中扼要地介绍了关于金属腐蚀及防护的一般知识，着重论述了金属电化学腐蚀的基本理论及金属的防护方法。内容包括绪论、化学腐蚀、电极电位、电化学腐蚀理论、影响金属腐蚀的各种因素和金属的防护方法共六章。

本书可供高等工业学校教师参考和学生课外阅读，也可以供从事金属防腐蚀工作的工程技术人员参考。

原稿由潘正涛、唐崇礼、孙震涛等同志审阅。

## 金属腐蚀与防护概论

叶康民 编

北京市书刊出版业营业登记证出字第119号

高等教育出版社出版(北京景山东街)

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K15010·1122 开本850×1168 3/32 印张3 11/16

字数85,000 印数0,001—3,500 定价(5)¥0.44

1965年10月第1版 1965年10月北京第1次印刷

# 目 录

第一章 绪论	1
§ 1. 金属腐蚀及防护在国民经济中的意义	1
§ 2. 金属腐蚀及防护这门科学的任务及其研究内容	2
§ 3. 金属腐蚀的分类及其破坏形式	3
§ 4. 腐蚀程度的表示方法	5
第二章 化学腐蚀	8
§ 1. 金属表面膜的概念	8
§ 2. 金属表面膜作为保护层的必要条件	9
§ 3. 表面膜的形成过程及其成长规律	11
§ 4. 表面膜的内应力及膜的破坏	14
§ 5. 钢铁的气体腐蚀	15
§ 6. 防止气体腐蚀的方法	17
第三章 电极电位	20
§ 1. 金属电极电位	20
§ 2. 标准电极电位和金属电动序	22
§ 3. 平衡电位与非平衡电位	25
§ 4. 气体电极, 氢电极, 氧电极	27
§ 5. 氧化还原电极	30
第四章 电化学腐蚀理论	35
§ 1. 电化学腐蚀的原因	35
§ 2. 腐蚀电池的类型	38
§ 3. 电化学腐蚀速度	42
§ 4. 极化作用	43
§ 5. 阳极极化	44
§ 6. 阴极极化	46
§ 7. 氢去极化的腐蚀	48
§ 8. 氧去极化的腐蚀	52
§ 9. 电极表面积的大小对于腐蚀电流的影响	54
§ 10. 腐蚀电池工作的图解分析	56
§ 11. 腐蚀极化图解的应用	60

§ 12. 腐蚀的控制因素	62
§ 13. 金属的钝化	65
§ 14. 金属钝化理论	67
<b>第五章 影响金属腐蚀的各种因素</b>	<b>70</b>
<b>一、内在因素</b>	<b>70</b>
§ 1. 元素周期系与金属耐腐蚀性	70
§ 2. 合金成分的影响	72
§ 3. 变形和內应力的影响	74
§ 4. 热处理的影响	75
§ 5. 金属表面状态的影响	76
<b>二、外界因素</b>	<b>77</b>
§ 6. 介质 pH 值的影响	77
§ 7. 溶液的成分及浓度的影响	78
§ 8. 温度的影响	79
§ 9. 溶液运动速度的影响	80
§ 10. 压力的影响	80
§ 11. 杂散电流的影响	81
<b>第六章 金属的防护方法</b>	<b>83</b>
§ 1. 正确选用金属材料 and 合理地设计金属结构	83
§ 2. 腐蚀介质的处理——缓蚀剂的应用	86
§ 3. 电化学保护法	92
§ 4. 用覆盖层保护	102

## 第一章 緒論

### § 1. 金属腐蚀及防护在国民经济中的意义

金属表面与周围介质发生化学及电化学反应而遭受破坏，叫做金属腐蚀。从热力学的观点来看，除少数的贵金属<sup>①</sup>（如 Au、Pt）外，各种金属都有与周围介质发生作用而转变成离子的倾向，也就是说金属受腐蚀是自然趋势，因此腐蚀现象是最普遍的。钢铁结构在大气中生锈，海船外壳在海水中的腐蚀，地下金属管道的穿孔，热力发电厂中锅炉的损坏，化工厂中各种金属容器的损坏，轧钢及金属热处理时氧化物皮的形成等等，都是金属腐蚀的例子。

金属表面因机械磨损而引起的破坏，通常叫做磨蚀。例如铸铁路轴承被磨损即称为磨蚀，而轴承生锈则称为腐蚀。

腐蚀和磨蚀这两种破坏作用，有时会同时发生。例如某些在水中使用的金属结构，在水中受到流沙冲击而发生磨蚀，同时也可能受到腐蚀。

金属腐蚀给国民经济带来的损失是非常惊人的，据统计每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料，约相当于金属年产量的 1/3。现在全世界每年生产的金属大约为三亿吨，所以每年由于腐蚀而报废的金属设备，几达到一亿吨。假设其中的 2/3 可以回炉重新熔炼，则剩下的 1/3 即约三千多万吨的金属（占金属总产量的 1/10）就白白地浪费了（因为成为粉末）。

应该指出，腐蚀的危害不仅在于金属本身受损失，而更重要的是金属结构遭破坏。金属结构的价值比起金属本身来说要大得

<sup>①</sup> Au, Pt 等贵金属在一些特殊的介质（例如王水）中也能转变为离子。

多,例如在制造汽车、飞机及精密仪器时,制造费用远远超过金属的价格。

此外,由于金属设备受腐蚀而引起停工减产、产品质量下降、爆炸以及大量有用物质(例如地下管道输送的油、水、气等)的渗漏等而造成的损失也是非常惊人的。为了防止腐蚀,人们不得不采取一系列措施而投入的人力物力那就更大了。

为了减轻因金属腐蚀带来的损失,研究腐蚀发生的原因及其防护的方法,对于国民经济的发展具有十分重要的意义。

## §2. 金属腐蚀及防护这门科学的任务及其研究内容

恩格斯说:“科学的产生和发展,归根到底是由生产所决定的”<sup>①</sup>。金属腐蚀及防护这门科学也不例外,它是随着生产发展的需要,在近几十年逐渐建立和发展起来的。

金属腐蚀是发生在金属表面与介质之间的化学或电学的多相反应。因此,作为研究金属腐蚀的这门科学分支,它基本上是奠基于金属学与物理化学这两门科学之上的。特别是研究物理化学中多相反应的化学动力学和电化学过程动力学,对于了解腐蚀现象的本质,起着非常重要的作用。

金属腐蚀及防护学的研究对象是金属和合金表面的物理-化学破坏问题,研究的内容包括如下两个方面:

1. 研究金属和周围介质作用时所发生的化学或电学的现象,确定这些现象的机理及其一般规律。
2. 研究在各种条件下使用的金属结构(机器,仪器,建筑物,运输用具等)的腐蚀防止法。

金属腐蚀及防护这门科学,还是一门很年青的科学,近年来,

<sup>①</sup> 恩格斯:“自然辩证法”人民出版社,1959年,第4~5页。

由于生产上的需要,有了飞速的发展。现在许多国家都组织了专门的机构对金属腐蚀大力开展研究。

我国在解放前对于腐蚀与防护的研究工作做得非常少。但是自新中国成立以来,随着国民经济的恢复与发展,在党与政府的重视与关怀下,有关单位已经组织了专门研究机构大力开展腐蚀与防护的研究工作,并且取得了不小的成绩。可以相信,在党的领导下,我国腐蚀与防护科学也必然和其他科学一样,将会得到更大的发展,更好地为我国社会主义建设事业服务。

### § 3. 金属腐蚀的分类及其破坏形式

金属腐蚀一般可分为两大类:

1. 化学腐蚀 化学腐蚀是因金属表面与介质发生化学作用而引起的,它的特点是在作用进行中没有电流产生。化学腐蚀可分为如下两类:

1) 气体腐蚀 金属在干燥气体中(表面上没有湿气冷凝)发生的腐蚀,称为气体腐蚀,一般是指在高温时金属的腐蚀,例如轧钢时生成厚的氧化物皮,内燃机活塞的烧坏等。

2) 在非电解质液中的腐蚀 这是指金属在不导电的液体中发生的腐蚀,例如金属在有机液体如酒精、石油等中的腐蚀。

2. 电化学腐蚀 电化学腐蚀与化学腐蚀不同之处在于在前者进行的过程中有电流产生。按照所接触的环境的不同,可以把电化学腐蚀分成为如下几类:

1) 大气腐蚀 腐蚀在潮湿的气体(例如空气)中进行。

2) 土壤腐蚀 埋设在地下的金属构筑物(如管道、电缆等)的腐蚀。

3) 在电解质溶液中的腐蚀 这是极其广泛的一类腐蚀,天然水及大部分水溶液对金属结构的腐蚀(例如在海水和酸、碱、盐的



水溶液中所发生的腐蚀)都属于这一类。

4) 在熔融盐中的腐蚀 例如在热处理车间, 熔盐加热炉中的盐炉电极和所处理的金属发生的腐蚀。

按照腐蚀破坏的形式, 可以把腐蚀分为两大类: 均匀腐蚀和局部腐蚀。均匀腐蚀是腐蚀作用均匀地发生在整个金属表面上(图 1.1a); 局部腐蚀是腐蚀作用仅局限在一定的区域。局部腐蚀又可分为:

1) 斑点腐蚀 腐蚀像斑点一样分布在金属表面上, 所占面积较大, 但不很深(图 1.1b)。

2) 脓疮腐蚀 金属被腐蚀破坏的情形好像人身上长的脓疮, 被损坏的部分较深较大(图 1.1c)。

3) 孔腐蚀(又称点腐蚀) 在金属某些部分被腐蚀成为一些小而深的圆孔, 有时甚至发生穿孔(图 1.1d)。

4) 晶间腐蚀 这种腐蚀发生在金属晶体的边缘上。金属遭受晶间腐蚀时, 它的晶粒间的结合力显著减小, 内部组织变得很松弛, 从而机械强度大大降低(图 1.1e)。

5) 穿晶粒腐蚀 破坏沿最大张应力线发生的一种局部腐蚀, 其特征是腐蚀可以贯穿晶粒本体, 例如金属在周期地交变的载荷下的腐蚀及在一定的张应力下的腐蚀。穿晶粒腐蚀通常又称腐蚀

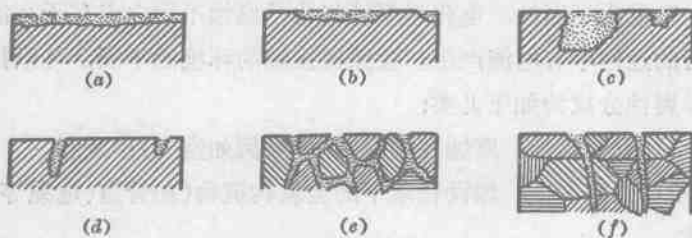


图 1.1 腐蚀破坏的各种形式:

(a) — 均匀腐蚀; (b) — 斑点腐蚀; (c) — 脓疮腐蚀; (d) — 孔腐蚀;

(e) — 晶间腐蚀; (f) — 穿晶粒腐蚀

裂开(图 1. 1f)

6) 选择腐蚀 多元合金中某一组分溶解到腐蚀介质中去, 从而造成另一组分富集在合金的表面上。黄铜的脱锌, 便是选择性腐蚀的例子, 此时黄铜的组分之一——锌溶解到介质中去, 金属表面上富集着铜而呈红色。

局部腐蚀比均匀腐蚀危害要大得多。例如, 一根铁管如果均匀地慢慢腐蚀, 则可以使用相当长的时间而并无妨碍, 但如果局部腐蚀而烂穿成小孔, 则它就要报废。特别是晶间腐蚀对于受应力的器械危害最大: 高压锅炉、飞机上侧面薄壁、钢索、机器的轴等, 假如发生晶间腐蚀, 就可能突然崩裂以致发生严重事故。

#### § 4. 腐蚀程度的表示方法

金属腐蚀的程度通常是用平均腐蚀速度来表示的。评定腐蚀程度的方法很多, 这里不一一加以叙述, 下面简单介绍两种最常用的方法。

1. 由重量的变化来评定 金属的腐蚀程度可以由样品在腐蚀前后重量的变化(减少或增加)来评定。如果根据重量的减少来测定, 可以用下式来表示其腐蚀速度:

$$k_{\text{重量}} = \frac{g_0 - g_1}{S_0 t}$$

式中  $k_{\text{重量}}$ ——腐蚀速度, 克/米<sup>2</sup>·小时;  $g_0$ ——样品腐蚀前的重量, 克;  $g_1$ ——样品腐蚀后的重量, 克;  $S_0$ ——样品的表面积, 米<sup>2</sup>;  $t$ ——腐蚀的时间, 小时。显然, 此法只能在均匀腐蚀并能很好地清除金属表面的腐蚀产物时, 才能采用。在某种情况下, 如果金属表面的腐蚀产物全部附着在上面, 或者即使脱落下来也能全部把它收集起来时, 则腐蚀速度可以根据样品腐蚀前后的重量增加来测定, 此时可用如下的关系式:

$$k_{\text{重量}}^{\pm} = \frac{g_2 - g_0}{S_0 t}$$

$k_{\text{重量}}^{\pm}$ ——腐蚀速度，克/米<sup>2</sup>·小时； $g_2$ ——带有腐蚀产物的样品重量，克。

2. 由腐蚀深度来评定 上面所述的两种方法是用重量变化来表示腐蚀速度，都没有考虑金属的比重。当两种比重不同的金属，其重量的损失相同时，若两种金属的表面积也相同，显然，这两种金属的腐蚀深度就不同，比重大的金属，其腐蚀深度自然就浅一些。例如当重量损失等于1.0克/米<sup>2</sup>·小时时，钢、生铁和铜的样品的腐蚀深度为1.1毫米/年，铝样品则为3.4毫米/年。因此，为了表示腐蚀前后样品尺寸的变化，用腐蚀深度来评定腐蚀速度更为适当，通常用毫米/年来表示，可按下式计算：

$$\pi = \frac{k_{\text{重量}}^{-}}{d_{\text{金属}}} \times \frac{24 \times 365}{1000} = 8.76 \times \frac{k_{\text{重量}}^{-}}{d_{\text{金属}}}$$

表1 金属耐腐性标准

耐腐性的分类		耐腐性的等级	腐蚀速度，毫米/年
I	完全耐蚀	1	<0.001
II	极耐蚀	2	0.001—0.005
		3	0.005—0.01
III	耐蚀	4	0.01—0.05
		5	0.05—0.1
IV	尚耐蚀	6	0.1—0.5
		7	0.5—1.0
V	稍耐蚀	8	1.0—5.0
		9	5.0—10.0
VI	不耐蚀	10	>10.0

式中  $\pi$ ——用腐蚀深度表示的腐蚀速度，毫米/年； $k_{\text{重量}}$ ——由重量减少求得的腐蚀速度，克/米<sup>2</sup>·小时； $d_{\text{金属}}$ ——金属的密度，克/厘米<sup>3</sup>。

金属和合金的耐腐蚀性通常按照表 1 中列出的十级标准来评定。

应当指出，用上述方法来评定金属的腐蚀程度，只是在均匀腐蚀的情况下结果才是正确的，对于金属的晶间腐蚀和局部腐蚀的腐蚀程度不能采用这种方法来测定。

### 参 考 书 目

Г. Т. Бахвалов, А. В. Турковская: *Коррозия и защита металлов*, Металлургиздат, 1959.

Н. Д. 托马晓夫: 金属腐蚀理论, 科学出版社, 1957.

北京钢铁学院、中南矿冶学院合编: 金属腐蚀与保护, 中国工业出版社, 1962.

## 第二章 化学腐蚀

### § 1. 金属表面膜的概念

如果我们把一片银片放在盛有  $I_2$  蒸气的玻璃容器中, 就可以发现银片表面的颜色逐渐改变: 由黄色经浅绿色最后变成红褐色。此后从银片的外观上就看不出有什么明显的变化, 反应似乎已经停止进行。这一现象可以这样解释: 当  $Ag$  与  $I_2$  作用时, 在银的表面上生成了一层  $AgI$  薄膜, 随着这层膜的增厚, 发生不同程度的光的干扰, 于是表现出不同的颜色。当膜的厚度一定时, 颜色也就不再改变。假如所形成的膜很紧密, 它就能把金属 ( $Ag$ ) 与介质 ( $I_2$ ) 隔离开来, 阻碍它们相互接触, 因而它们的反应速度大大地减低下来, 甚至于反应停止进行。像这样的一层由腐蚀产物 (这里是  $AgI$ ) 组成的、能把金属表面遮盖起来从而降低金属腐蚀速度的薄膜, 我们就称之为表面保护膜。

很多金属与空气中的氧相作用, 也能在金属表面上形成一层氧化物的薄膜。这一层膜的厚度决定于金属的性质、它的表面状态、氧化温度和介质的组成。在常温下金属在空气中形成的膜非常薄, 不致影响金属的光泽。例如在铁和铜上所形成的膜, 其厚度为  $10-30\text{\AA}$  ( $\text{\AA}=10^{-8}$  厘米), 在铝上膜厚约为  $50\text{\AA}$ 。

按照膜的厚度, 可以把金属表面膜分为三类:

1. 薄膜, 看不见的      厚度  $<400\text{\AA}$
2. 中间厚度的膜      厚度  $400-5000\text{\AA}$   
(金属表面表现出氧化色)
3. 厚膜, 看得见的      厚度  $>5000\text{\AA}$

化学腐蚀是金属与介质直接起化学作用所引起的, 它的腐蚀

产物首先在金属表面上生成，这就是一般所指的表面膜。表面膜的性质(完整性、可塑性、与金属的附着力等)对于化学腐蚀速度有直接影响。因此研究表面膜的性质及其生长过程和规律以及影响膜性质的其他因素等，对于了解化学腐蚀的机理有着十分重大的意义。

## § 2. 金属表面膜作为保护层的必要条件

如上所述，腐蚀产物薄膜遮盖住金属的表面之后，即能在一定程度上降低金属与介质的反应速度，甚至保护金属不遭受进一步腐蚀。但是，腐蚀产物膜要作为保护层而具有保护作用，首先它必须是紧密的、完整的。以金属在空气中被氧化为例，只有当生成的氧化物膜把金属表面全部遮盖住时，才能保护金属不致进一步被氧化。

氧化膜是否完整，决定于这样一个必要的条件：氧化物的体积要大于所消耗的金属的体积。否则，氧化膜就不够用来盖没整个金属表面，结果就会成为多孔疏松的膜。

氧化物的体积与金属体积之比，可以计算出来。

例如，氧化 1 克原子金属，则金属体积为：

$$V_{\text{金属}} = \frac{A}{d}$$

$A$ ——金属克原子量； $d$ ——金属的比重，克/厘米<sup>3</sup>。

此一克原子所生成的氧化物的体积应为：

$$V_{\text{氧化物}} = \frac{M}{xD}$$

$M$ ——氧化物的克分子量； $x$ ——一个分子氧化物中金属原子的个数； $D$ ——氧化物的比重。

两者体积之比：

$$\frac{V_{\text{氧化物}}}{V_{\text{金属}}} = \frac{Md}{xDA}$$

当  $\frac{Md}{xDA} > 1$  时, 氧化膜才可能是完整的;  $\frac{Md}{xDA} < 1$  时, 氧化膜不可能是完整的。

表 2.1 列出了计算出的一些金属的  $\frac{Md}{xDA}$  比值。

从表 2.1 可以看出, 碱金属、碱土金属的  $\frac{Md}{xAD} < 1$ , 因而它们生成的氧化物表面膜是不完整的, 所以这些金属强烈地被氧化。

应当指出,  $\frac{Md}{xAD} > 1$ , 只是说表面膜具有保护性的必要条件, 而不是唯一的条件。因为还有其他因素 (如膜成长时发生的内应力, 温度的骤变等) 也会影响到膜的完整性。

表 2.1 氧化物与原来金属的体积比

金属	氧化物	$\frac{Md}{xAD}$	金属	氧化物	$\frac{Md}{xAD}$
K	K <sub>2</sub> O	0.45	Cd	CdO	1.21
Na	Na <sub>2</sub> O	0.55	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28
Ca	CaO	0.64	Pb	PbO	1.29
Ba	BaO	0.67	Sn	SnO <sub>2</sub>	1.34
Mg	MgO	0.81	Th	ThO <sub>2</sub>	1.36
			Zn	ZnO	1.57
			Ni	NiO	1.60
			Be	BeO	1.70
			Cu	Cu <sub>2</sub> O	1.70
			Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.07
			Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.14

如果  $\frac{Md}{xAD} \gg 1$ , 而且膜的质地又较脆, 则这种膜很容易破裂, 因而没有保护性能。一般可以粗略地认为, 金属上的表面膜在  $1 < \frac{Md}{xAD} < 2.5-3$  时, 具有较好的保护性能。例如钨的  $\frac{Md}{xAD} = 3.59$ ,

由于  $WO_3$  膜较脆, 容易遭受应力破坏, 所以它的保护性能不大好。又如金属的硫化物膜的保护性能一般都不如氧化物膜, 这主要是因为  $\frac{Md}{xAD}$  比值过大。但是对  $MgS$  来说, 其  $\frac{Md}{xAD}$  为 1.4, 它具有较好的保护性。因此, 在铸造镁或镁合金时, 常常撒些硫黄粉, 使金属表面生成  $MgS$  膜以防止镁的燃烧。

### §3. 表面膜的形成过程及其成长规律

当金属与气体介质接触时, 首先, 气体分子被吸附在金属的表面上, 有的简单气体分子(例如  $O_2$ ) 进一步分解成原子, 然后与金属作用生成相应的化合物。在反应的最初阶段, 首先是生成一层单分子层的化合物, 如果金属原子和介质原子都不能透过这一单分子层, 那末, 金属与介质就被隔离开来, 它们的相互作用就会停止。但是实际上, 金属表面所形成的膜没有达到一定厚度以前, 金属的原子和介质的原子都能通过这一层表面膜, 因此它不能阻止金属与介质相互作用。

金属原子和介质原子通过表面膜进行扩散, 可以有如下三种方式:

1. 两个方向的扩散, 即金属原子和介质原子同时通过膜, 向相反的方向扩散, 这样金属原子和介质原子就会在膜的内部某一处相遇, 从而使膜在该处逐渐成长(如图 2.1a)。

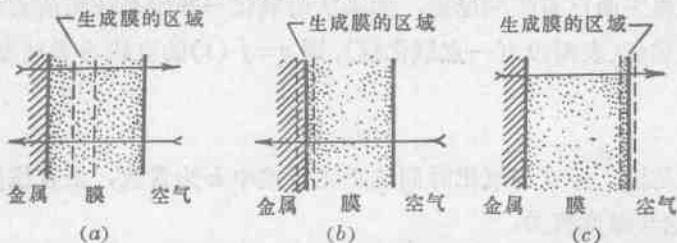


图 2.1 膜生成的位置与扩散方向的关系



2. 介质向内扩散, 即仅仅是介质原子通过膜向内扩散, 这样就会使膜在金属-膜界面处成长(如图 2.1b)。

3. 金属原子向外扩散, 即仅仅是金属原子通过膜向外扩散, 结果, 膜就在膜-介质的界面处成长(如图 2.1c)。

由此可见, 在金属表面上即使有膜存在, 由于它不能阻止金属或介质的原子进行扩散, 所以不能使腐蚀作用停止。但是我们也可以想像, 假如膜在成长过程中保持其完整性, 则随着膜的增厚, 金属或介质的原子就愈来愈难以通过膜, 因而膜本身继续成长也就必然愈来愈慢。下面我们讨论一下表面膜的形成规律。

以金属的氧化为例, 假如金属表面形成的氧化膜没有保护性(膜具有挥发性或者它的  $\frac{Md}{xAD} < 1$ ), 那末这种表面膜就不能减低金属的氧化速度, 而膜的成长速度则为一个常数, 用数学式子, 可以

表达如下:

$$\frac{dy}{dt} = k \quad (2.1)$$

式中  $dy/dt$  表示膜的成长速度。

积分上式, 得:

$$y = kt + A \quad (2.2)$$

图 2.2 膜的厚度与时间成直线关系

此式表明, 膜的厚度与时间成直线关系(如图 2.2)。式中  $A$  为直线的截距, 表示  $t=0$  时金属表面已有膜的厚度, 如果认为氧化一开始是在光洁的金属表面进行(表面没有一点氧化膜), 则  $y=f(t)$  的直线将通过原点, 即:

$$y = kt$$

这就是说, 厚度与氧化时间成正比。式中  $k$  为常数, 是直线的斜率, 它与温度有关。

实际上, 碱金属、碱土金属的氧化膜厚度随着时间的增长, 都有直