

# 金属腐蚀

〔西德〕 H·克舍 著

JINSHU FUSHI

化学工业出版社

# 金属腐蚀

物理化学原理和实际问题

第一版

化学工业出版社

## 内 容 介 绍

本书全面阐述了水溶液体系中的各种腐蚀现象、破坏类型、腐蚀机理和发展规律。从热力学基础和电极过程动力学观点出发，叙述了缓蚀剂和钝态作用的规律，研究了全面腐蚀和接触腐蚀、孔蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀开裂、氢脆、腐蚀疲劳及选择性腐蚀等局部腐蚀类型的理论和特征。论述了腐蚀研究的最新状况和水平。结合具体的金属材料/溶液介质的案例，介绍了各种应用。书中提供了大量参考文献和图表。

此书可供从事腐蚀研究和防腐蚀施工的各类工程技术人员、科学研究和设计人员参考，也可作为大专院校师生的参考书和教科书。

H. Kaesche

**Die Korrosion der Metalle**

Zweite Völlig neubearbeitete

und erweiterte Auflage

Springer-Verlag

Berlin, Heidelberg, New York 1979

**金 属 腐 蚀**

物理化学原理和实际问题

第二版

吴荫顺 译

杨璋 徐晓英 校

责任编辑：李志清

封面设计：许立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub>印张17<sup>3</sup>/<sub>8</sub>字数402千字印数1—8,700

1984年7月北京第1版1984年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3581定价1.80元

## 第二版序言

我打算把本书的第二版——如同第一版一样——奉献给有关专业的工程师、材料专家、物理学家和化学家，向他们提供关于腐蚀专业领域的系统性论述。本专著从介绍物理化学的、主要是电化学的基础知识入手，进而阐述研究实际情况的情况。

原则上我并未改变第一版中所讨论的素材范围；而是一如既往，通过电解质水溶液来描述确实是相当广泛的腐蚀领域。但也仍保持着素材处理的原结构：从简要的热力学基础和电极过程动力学入手，阐述完全均匀腐蚀的规律以及缓蚀剂和钝态的规律。在此基础上引出了关于接触腐蚀、小孔腐蚀、晶间腐蚀和应力腐蚀开裂的专门章节。

第一版问世已12年了，在这期间腐蚀研究得到了相当广泛的发展，因而必须进一步地重写和重新划分一些章节，也必须增补另一些章节——如关于选择性腐蚀、氢脆和疲劳腐蚀开裂等章节，以便在一定程度上充实专业知识。本版对那些较多地作一般性介绍的章节进行了修订，尽可能地缩减篇幅，并尽力使文章简练、通俗易懂。

即使对于专家们来说，也很难将这一期间极为散乱的专业文献细节一览无遗。在这种情况下仅限于引证我所要用的段落——这仅仅是原著中相当少的一部分——并且还参考了其它专业书籍、专题文章、特别是有关专业会议的出版物，后者主要是使对这方面或那方面特别感兴趣的读者易于理解原著。

我曾获得准许，从专业文献中复制大量插图，在此谨对《工程材料与腐蚀 (Werkstoffe und Korrosion)》、《金属学杂志 (Zeitschrift für Metallkunde)》、《本生物理化学协会报告 (Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie)》、《腐蚀科学 (Corrosion Science)》、《腐蚀 (Corrosion NACE)》、《电化学协会杂志 (Journal of the Electrochemical Society)》、《电化学公报 (Electrochimica Acta)》等杂志的编者致以诚挚的感谢。

我也衷心感谢把照相铜板图片转让与我的作者，感谢我的同事凯泽尔 (Kaiser) 博士和辛海泽尔 (Singheiser) 工学士帮助校对，感谢施普林格 (Springer) 出版社的耐心合作。

H·克舍

1978年10月

## 第一版序言

在过去几十年中，对金属腐蚀基本过程的研究已取得了很大的进展。可以认为，基础电化学方面的问题大致是清楚了，而且腐蚀机理的定性描述也越来越定量化了。虽然如此，仍有许多细节问题尚待探讨。尤其是在应力腐蚀开裂的领域中，对金属物理参量和电化学参量联合作用的认识也还存在着一些根本性的问题。所以，若不详尽地考察腐蚀的电极过程动力学理论是不可能克服这些障碍的。

在这种情况下，从基础的观点入手重新系统地去讨论那乍一看来是异常纷乱的多种多样的腐蚀过程，似乎是值得一试的。基于这种考虑写了手头这本书。作者尽力指引读者利用此书作为导论，从进行基础学习直至批判地理解目前正在进行的研究，并且也为专家们提供了当代研究状态的概况。对于在实际工作中从事腐蚀问题的工程师、金属学家、物理学家或化学家来说，通过某些章节较为详细的初步介绍，可以使他们容易了解通常并不熟悉而在这里又颇为重要的电极反应动力学领域。至少是这些章节，还有编入本书的那些饶有趣味的热力学关系式，其中包括计算均匀腐蚀速度在内的概要介绍，就不必求助于原始文献，而可以像看一本教科书那样通读下来。作者希望，这种情况基本上也适用于后面关于特殊腐蚀现象的几章，这样读者将可有所裨益地利用列出在各章后面的丰富的参考文献。在一些章节中简略介绍了这些理论在实践中的应用，基本上未能对这方面的素材进行详尽的探讨。在浏览有关手册和专

论文章时，我们将会有更多的机会来领略在理论的基础上对实践所作的考察。

本书中物理化学参量符号的选择，不仅着眼于使式子简明易懂，而且注意了前后的连贯性，否则就需作杂乱堆砌的索引。例如可用  $U$  表示任何一个开路伽法尼电池的电位，用  $\varepsilon$  表示一个电极  $x$  和标准氢电极组成的电池电压（也即  $x$  电极的“电极电位”），以及用  $E$  表示后一种电池在平衡态  $x$  电极这一特定情况下的电压。

作者十分感谢联邦材料检验局在本人拟定稿件时所给予的友好帮助，十分感谢施普林格（Springer）出版社的大力支持。

H·克舍

1966年秋

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
参考文献 .....	5
<b>第二章 腐蚀反应与腐蚀产物</b> .....	6
参考文献 .....	12
<b>第三章 腐蚀的化学热力学</b> .....	13
3.1 原理概述 .....	13
3.2 自由反应焓的计算 .....	20
3.3 伽法尼电池中的平衡 .....	29
3.4 带有迁移过程的伽法尼电池 .....	33
3.5 应用 .....	37
参考文献 .....	58
<b>第四章 腐蚀的电解机理</b> .....	59
4.1 引言 .....	59
4.2 腐蚀短路电池中的电极反应、电流和电压 .....	63
4.3 极化曲线测量 .....	81
4.4 均匀腐蚀机理 .....	86
参考文献 .....	96
<b>第五章 电极反应动力学</b> .....	97
5.1 析氢机理 .....	97
5.2 氧还原机理 .....	123
5.3 纯金属溶解的机理 .....	134
5.4 双电层结构 .....	151
参考文献 .....	156
<b>第六章 均匀腐蚀动力学</b> .....	158

6.1 酸溶液中的腐蚀——“酸腐蚀” .....	158
6.2 中性和碱性溶液中的腐蚀。“氧腐蚀”，“碱腐蚀” .....	174
参考文献 .....	190
<b>第七章 酸腐蚀的缓蚀剂.电极上的吸附作用</b> .....	191
参考文献 .....	209
<b>第八章 合金腐蚀的特殊性</b> .....	210
参考文献 .....	229
<b>第九章 铁的生锈.厚膜的影响</b> .....	230
参考文献 .....	239
<b>第十章 金属的钝态</b> .....	241
10.1 引言 .....	241
10.2 铁, 镍, 铬 .....	242
10.3 自钝化, 钝化剂 .....	275
10.4 钛, 铝, 锌 .....	289
参考文献 .....	306
<b>第十一章 短路电偶电池对腐蚀的作用</b> .....	310
11.1 接触腐蚀 .....	310
11.1.1 引言 .....	310
11.1.2 电流密度和电位均匀分布的短路电偶电池 .....	313
11.1.3 共平面电极组成的短路电池中不均匀的电流 密度分布和电位分布 .....	324
11.2 氧浓度电池(“充气电池”) .....	338
参考文献 .....	349
<b>第十二章 孔蚀</b> .....	350
12.1 实践中的严重孔蚀 .....	350
12.2 孔蚀的起始过程 .....	360
12.3 孔蚀电位的作用.孔蚀-缓蚀电位 .....	380
12.4 关于缝隙腐蚀的简短评述 .....	388
参考文献 .....	390

<b>第十三章 晶间腐蚀与晶内腐蚀</b> .....	393
参考文献 .....	404
<b>第十四章 原子态氢的吸着,酸洗气泡,氢致开裂</b> .....	406
参考文献 .....	422
<b>第十五章 应力腐蚀开裂</b> .....	423
15.1 一般观点,检测技术,理论评述 .....	423
15.2 软钢的沿晶应力腐蚀开裂 .....	466
15.3 奥氏体铬-镍钢在氯化镁溶液中的穿晶应力腐蚀开裂 .....	483
15.4 钛合金在卤化物-醇溶液和卤化物-水溶液中的 应力腐蚀开裂 .....	496
15.5 AlZnMg合金的沿晶应力腐蚀开裂 .....	507
参考文献 .....	513
<b>第十六章 疲劳腐蚀开裂 (腐蚀疲劳)</b> .....	518
参考文献 .....	528
<b>第十七章 附录</b> .....	529
17.1 关于阳极保护和阴极保护的说明 .....	529
17.2 关于计算极限扩散电流的说明 .....	532
参考文献 .....	547

## 第一章 绪 论

由于金属与环境组分的化学反应而引起金属构件的表面破坏称之为金属腐蚀。与机械磨损不同，腐蚀多半是一个化学过程，表面破坏并不是由于金属颗粒磨损造成的，而是由于金属原子从金属状态转变为化合物的非金属状态造成的。

从物理化学的观点看，腐蚀过程属于比较普遍的相界面反应范畴。金属氧化起皮，即在高温气体中的氧化作用也算作是腐蚀过程。然而本书并不讨论氧化过程。具体说来，本书的着眼点仅限于液相、特别是水溶液相引起的金属腐蚀。在通常的环境温度以及在浓的盐溶液沸点温度下，工业上有实用价值的金属的氧化过程是极其缓慢的，以致于不会引起破坏性明显的持续不断的腐蚀。不过当亚微观的薄氧化膜形成之后，这些条件下的氧化实际上就完全受到了阻滞，但这种亚微观的薄氧化膜却可以显著地影响随后发生的液相腐蚀初始阶段，而且在适当的情况下有可能长时间地完全阻止腐蚀之初始发生。

电解腐蚀这一概念表明了本书范围中主要涉及的主题，这种电解腐蚀指的就是金属/电解质溶液相界面处的腐蚀。电解质溶液是含有一些溶解物质的液体，这些物质在该液体中可以离解成阴离子和阳离子。这些液体具有导电性，具体是指电解导电性。因为金属具有电子导电性，所以电解腐蚀与一个完整的导电系统有关，由此而决定性地影响着相界面反应的历程。作为例外，可以举出无孔腐蚀产物膜的情况，例如氧化铝就是很差的导体。它们往往对金属腐蚀有着特别好的防护能力。它

们也同样适用于通过施加不导电的保护层达到防腐蚀目的的各种常用的工艺技术，例如采用尽可能不膨润的涂料，用橡胶或搪瓷等作保护层。这样，金属的稳定性问题就转化成了绝缘涂层的稳定性问题。下面我们只在提到钝化氧化膜的特性时再进一步讨论这个问题。

选用电解腐蚀这一名称是为了要指出：此处讲述的这些规律有很重要的作用，即使对电解过程也是成立的，也就是说，对于浸在电解质溶液里的金属施加电流时所发生的化学反应也是适用的。人们把金属/溶液体系称作电极，不过也常常把这个概念仅用于浸入电解质溶液中的金属。在这种情况下，与往常所用的电化学腐蚀这一术语相比，我们宁愿使用电解腐蚀这一术语，两者含义相同，但前者的表述欠清楚。

我们所提出的分界并不是要把讨论的主题限于一些罕见的特殊案例。确切地说，腐蚀这个领域的特征，不仅是借助于相对说来不多的一些基本定律就可以对乍一看来五花八门的多种腐蚀类型进行统一描述，而且也包括了大多数具有工业实际意义的腐蚀过程。所谓大气腐蚀，即置于空气中的金属所发生的腐蚀，同样也属于此处的讨论范围。这种最为广泛的腐蚀类型主要表现为铁的普遍生锈。

因此，由电解质水溶液引起的金属腐蚀就成为本书的主要内容。类似的一些基本定律在许多方面也适用于导电性熔盐或熔渣中的高温腐蚀，然而这样一些特殊的情况并不在本书考察范围之内。我们没有探讨金属与有机液体间的反应，但上述定律对于由导电的有机液体引起的腐蚀同样也是有效的。固态金属在液态金属中的溶解，例如由于使用流动液态金属作传热介质时引起的金属管道溶解，同样也不属于本书讨论的范围。

除了上面所提到的一种金属在另一种金属中单纯溶解的情

况以外，在腐蚀反应时受侵蚀的材料将不断地丧失它的金属特征，其根本原因是金属被氧化了。这不仅适用于直接产生一种氧化物即金属与氧的化合物的情况，而且适用于形成其它任何金属化合物（或者是固态，或者是溶解状态）的情况，还适用于形成溶解的金属阳离子情况。在每种情况下，参与反应的金属原子都失去了电子。在化学惯用语中，这正是氧化现象的基本特征。同时，释放出的电子必须转到邻近电解质溶液中的一个组分上，这个组分自身就被还原了。因此，从化学的观点看，腐蚀就是一种由电解质中所包含的某种氧化剂使金属发生的氧化作用。如果腐蚀时涉及到金属在酸中的溶解并伴随着析氢，那么氢离子这时就被还原成了分子氢，这就是为什么在这种情况下氢离子就是氧化剂的道理。如果在电解质中于金属上起作用的是溶解氧，则氧就成了氧化剂，如此等等。在适当地概括这个概念时，不要把氧化剂弄混了，在化学上把除了氢离子之外再无其它氧化剂的酸称作为“非氧化性”酸。从这个意义上看，被称作为“氧化性”的那些酸则与之是有区别的，它们的阴离子可起氧化剂的作用，也就是说，例如在浓硝酸中，硝酸根离子可以被还原成亚硝酸根离子，或者在一定的条件下直至被还原成氨。

在实践中经常遇到的主要是溶解在电解质中的空气中的氧对金属的作用，由于氧来自周围的大气，因此金属的氧化作用最终还是由空气中的氧引起的。除了这种反应类型之外，析氢腐蚀也起到了重要的作用，而且这种类型的反应在理论上是经过深入研究的。下面主要探讨的正是这两种反应类型。还有其它的氧化剂，例如工业大气中的二氧化硫，加氯水中的次氯酸，洗涤剂中的过氧化物，等等，然而它们的存在一般不会产生任何全新的观点。还应当讨论一种特殊的情况，即金属的直

流电解（例如，土壤中被绝缘了的导体受到损伤，漏出的杂散电流引起腐蚀），化学氧化剂对这些金属是不起作用的。但是事实将表明，这种类型的腐蚀也可以列入此理论之中。

实质上，关于腐蚀过程的任何一项研究虽然不能预测腐蚀速度，但至少应在理论分析的基础上弄明白所得到的这个参数值的意义。因此，必须尽可能定量地把握住腐蚀速度随主要影响因素变化的函数关系。可以认为，腐蚀速度不仅是一个定义明确的参数，而且也是一个能够具体测量的参数。如果所涉及的是均匀腐蚀，最简单的前提条件为金属表面上所有各点的腐蚀速度值均应相等。而实际上，许多极不均匀的腐蚀情况，如孔蚀、晶间腐蚀或应力腐蚀开裂，具有更为重要的意义。但是，只有在均匀腐蚀理论的基础上才能理解产生这些腐蚀形态的错综复杂的反应机理。因此，均匀腐蚀的讨论将在本书中占很大篇幅。

在研究均匀或不均匀腐蚀过程的速度之前，先要讨论的不是反应动力学，而是热力学方面的问题，即金属以及它周围环境的特性决定一个腐蚀反应到底是可能的还是不可能的。此处一些关键的热力学参量迄今尚未引起人们的注意，很少受到重视，因为它们的作用与金属/环境的界面结构毫不相关，并且与金属表面由于不均匀腐蚀引起的破坏也不相关，它们仅仅是研究体系中相的种类、进行的化学反应类别、压力（或者是体积）以及温度的某种函数而已。因而，如果不是按照腐蚀破坏的形态，而是按照化学反应类别来区分腐蚀类型，则可以得到热力学的规律性，它们对于均匀的腐蚀损耗如同对于孔蚀、晶间腐蚀或应力腐蚀开裂一样都是同样适用的。

此外，之所以对这些热力学考察甚感兴趣，不仅仅是由于它们能够原则性的阐述一种腐蚀反应的可能与否，而且结合非

热力学的研究它们往往还能导出有关腐蚀速度的资料。例如，如果从热力学上计算出某些腐蚀产物的存在范围，经验表明，这个范围中的腐蚀产物通常在金属表面上形成了致密的、因而能阻止腐蚀的覆盖层。同样也可把这些准热力学的准则应用于阴极保护这一重要领域之中。最后，相界面处的电化学双电层、电极电位和电偶电池的电压等这些概念对于电解腐蚀都很重要，它们需要在热力学推导的范围内先进行导证，然后才能够解释这些参量对腐蚀反应动力学的影响。

### 参 考 文 献

整个腐蚀领域就是一篇扩展到特殊范围的文献题目，下文将从理论观点说明这个领域的特性。此外，腐蚀专业是一门高度跨学科的专业，其结果造成许多原始报告广泛散布在为数众多的各种各样专业杂志上，远远超过了自身专业杂志的范围 (Werkstoffe und Korrosion; Corrosion Science; British Corrosion Journal; Corrosion-Traitements, Protection, Finition; Corrosion NACE; Material' Protection等等)。欧洲腐蚀联盟、美国腐蚀工程师协会 (NACE) 和国际金属腐蚀会议 (ICMC) 所发表的会议文集可作指南，在下面的章节中几乎需要经常加以引证。一些文献索引也可供使用 (Werkstoffe und Korrosion, Corrosion Abstracts NACE)。这里特别要提一下U. R. 伊文思几十年来为整个领域所著的专题论文：金属的腐蚀与氧化 (The Corrosion and Oxidation of Metals, 1960)；第一补编卷 (1968)；第二补编卷 (1976)。同时也要提一下C. 瓦格纳所著专业原理方面的基础论文，见金属物理手册 (Handbook der Metallphysik)，第1、2卷(1940)。

## 第二章 腐蚀反应与腐蚀产物

详尽研究腐蚀过程的首要前提是了解腐蚀进行的化学反应方程式。这里只是概括性地把为数不多的几个反应方程式作为典型例子予以介绍。

最明显的是金属在酸溶液中溶解伴随着析出气态氢而不产生固态腐蚀产物的情况。如锌或铁就可以显著地大量溶入盐酸溶液中，这是因为不仅这两种金属的氧化物，而且还有它们的氧化物或氢氧化物都易溶于稀酸的缘故。例如，纯铁在盐酸溶液中溶解时的化学反应方程式为

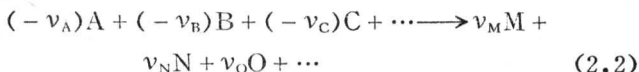


式中，Fe为金属铁， $\text{H}_2$ 为气态氢，HCl和 $\text{FeCl}_2$ 分别为盐酸和二氯化铁的溶液。用专门的符号说明反应组分的相属关系；Me为金属，L为溶液，G为气相。这种特定的表示法对于各相之间的化学反应原则上都适用，但在以后各章中并未始终保持下去。因为它容易导致符号的混乱堆砌。箭头 $\rightarrow$ 说明，假定该反应完全按书写方式从左向右进行，这时正向反应速度（从左向右）总是超过逆向反应速度（从右向左）。如果尚未确定总的化学变化是向哪个方向进行时，则用符号 $\rightleftharpoons$ 代替箭头 $\rightarrow$ ，其中半箭头 $\rightarrow$ 和 $\leftarrow$ 分别表示正向反应和逆向反应的方向。如果要表示化学平衡，即正向反应和逆向反应速度完全相等，那么就用平衡符号 $\rightleftharpoons$ 代替箭头或半箭头。

一个把初始反应物与最终产物按其化学计量关系连结在一起的反应方程式，通常称之为总反应式。为了讨论一个腐蚀过程

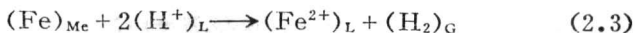
的热力学，必须了解总反应式，而在这方面并不需要知道反应过程的细节，例如是产生了一种还是几种中间化合物（如原子氢等）。

可以用一般形式来说明总反应方程式，在此反应过程中化学物质 A、B、C、… 转换成另一些化学物质 M、N、O、…：



按照式 (2.2) 所规定的写法，反应方程式中的化学计量系数  $\nu$  对于初始反应物是负数，对于最终产物是正数，也就是说  $(-\nu_A)$  是正的。此式表明： $(-\nu_A)$  个物质 A 的质点，即  $(-\nu_A)$  个物质 A 的分子、原子或离子，与  $(-\nu_B)$  个物质 B 的质点等反应生成了  $\nu_M$  个物质 M 的质点与  $\nu_N$  个物质 N 的质点等等。摩尔是化学量的单位，它总是表示相同的洛喜密脱 (Loschmidt) 数  $6.023 \times 10^{23}$  个某物质的质点，所以总反应式同样也适用于以摩尔计算的有关物质的化学变换。往往选择“化学式变换”，即书中所提到的反应进行的一次性化学变换作为变换单位。如果问题涉及到像腐蚀过程进行时的那种多相反应，则 A、B、C、……和 M、N、O、……可通过它们的相态标志得以补充齐全。

式 (2.1) 中所用的表示式是纯金属铁与盐酸溶液的总反应式，但没有反映出溶入水中的二氯化铁及溶入水中的盐酸的实际状态。这两种物质都属于强电解质，在浓度不太高的情况下可以把它们看成是实际上完全离解的离子。因此也可把式 (2.1) 写成：



因为此处已把氯离子从总反应式中除去。当然，这种表示法只是很扼要地指出了反应组分的实际状态。这种写法可以继续下