

371350

高等学校教学参考书

# 金属腐蚀与防护概论

(第三版)

叶康民 编



高等教育出版社

(京) 112号

## 内 容 提 要

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。

本书是在《金属腐蚀与防护概论》(1980年修订本)的基础上修订而成,增加了一些新的内容。

本书由三部分组成。第一部分为金属腐蚀原理(第二章至第五章);第二部分为金属在各种条件下的腐蚀(第六章至第十一章);第三部分为金属腐蚀的防护法(第十二章至第十五章)。

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

本书由东北工学院乐秀毓教授审阅。

高等学校教学参考书

### 金属腐蚀与防护概论

(第三版)

叶康民 编

\*

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

国防工业出版社印刷厂印刷

\*

开本 850×1168 1/32 印张 6.5 字数 160 000

1980年6月第1版 1993年11月第3版 1993年11月第1次印刷

印数 0001—1 607

ISBN 7-04-003974-5/O·1163

定价 4.85 元

## 第三版修订说明

本书是将本人所编《金属腐蚀与防护概论》(修订本)(人民教育出版社, 1980年)一书加以修订而成, 保持原书的体系, 未作大的更动, 但增加了一些新的内容。

增加的内容有: ..

第二章增加金属腐蚀过程热力学和动力学, 热腐蚀。第四章增加混合电势理论, 电化学方法测定腐蚀速率的理论基础。第六章增加用动电势扫描法测取阳极极化曲线来评价金属材料的耐孔蚀性能。第十一章增加影响应力腐蚀的主要因素。第十三章增加油溶性缓蚀剂。此外, 在有关章节的内容上还作了一些修改、删减和补充。

本书采用我国法定计量单位, 并将单位用符号表示。

本书是作为一本高等学校(非腐蚀及防护专业)的教学参考书来编写的, 介绍有关金属腐蚀及防护的基本知识, 力图简明扼要, 因此本书也可以作为高等学校本科或专科某些专业开设腐蚀与防护课程选修课的教材。

由于编者水平的限制, 书中错误及不妥之处, 希读者提出批评指正。

编者

1989年11月

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	( 1 )
§1.1 金属腐蚀及防护在国民经济中的意义.....	( 1 )
§1.2 金属腐蚀及防护这门科学的任务及其研究内容 .....	( 2 )
§1.3 金属腐蚀的分类及其破坏形式.....	( 3 )
§1.4 腐蚀程度的表示方法 .....	( 5 )
<b>第一部分 金属腐蚀原理</b>	
<b>第二章 化学腐蚀</b> .....	( 8 )
§2.1 金属腐蚀过程的热力学和动力学 .....	( 8 )
§2.2 金属表面膜的概念 .....	( 10 )
§2.3 金属表面膜作为保护层的必要条件.....	( 11 )
§2.4 表面膜的形成过程及其成长规律.....	( 13 )
§2.5 表面膜的内应力及膜的破坏.....	( 18 )
§2.6 金属氧化物的性质与氧化 .....	( 19 )
§2.7 钢铁的气体腐蚀 .....	( 23 )
§2.8 防止气体腐蚀的方法 .....	( 25 )
§2.9 热腐蚀 .....	( 27 )
<b>第三章 电极电势</b> .....	( 29 )
§3.1 金属电极电势 .....	( 29 )
§3.2 标准电极电势和金属电动序.....	( 32 )
§3.3 平衡电势与非平衡电势 .....	( 35 )
§3.4 金属的腐蚀电势及其测定法.....	( 36 )
§3.5 金属的腐蚀电势序 .....	( 38 )
§3.6 气体电极、氢电极、氧电极.....	( 39 )
§3.7 氧化还原电极 .....	( 42 )
<b>第四章 电化学腐蚀理论</b> .....	( 46 )
§4.1 电化学腐蚀的原因 .....	( 46 )

§4.2	腐蚀电池的类型	( 49 )
§4.3	电化学腐蚀速率	( 55 )
§4.4	极化作用	( 56 )
§4.5	阳极极化	( 58 )
§4.6	阴极极化	( 60 )
§4.7	氢去极化的腐蚀	( 62 )
§4.8	氧去极化的腐蚀	( 67 )
§4.9	电偶腐蚀中电极面积的大小对于腐蚀速率的影响	( 72 )
§4.10	腐蚀电池工作的图解分析	( 74 )
§4.11	腐蚀极化图解的应用	( 77 )
§4.12	混合电势理论	( 79 )
§4.13	电化学方法测定腐蚀速率	( 82 )
§4.14	线性极化技术与快速测定腐蚀速率	( 88 )
§4.15	金属的钝化	( 90 )
§4.16	金属钝化理论	( 93 )
<b>第五章</b>	<b>电势 - pH 图</b>	( 97 )
§5.1	什么是电势 - pH 图	( 97 )
§5.2	铁的电势 - pH 图及其在防腐蚀中的应用	( 100 )
§5.3	应用电势 - pH 图的局限性	( 101 )

## 第二部分 金属在各种条件下的腐蚀

<b>第六章</b>	<b>金属的局部腐蚀</b>	( 105 )
§6.1	小孔腐蚀	( 105 )
§6.2	缝隙腐蚀	( 110 )
§6.3	晶间腐蚀	( 112 )
<b>第七章</b>	<b>金属在大气中的腐蚀</b>	( 116 )
§7.1	大气腐蚀的分类	( 116 )
§7.2	大气腐蚀进行的过程	( 117 )
§7.3	影响大气腐蚀性的一些因素	( 118 )
§7.4	防止大气腐蚀的方法	( 121 )
<b>第八章</b>	<b>金属在土壤中的腐蚀</b>	( 122 )

§8.1	土壤腐蚀的严重性 .....	( 122 )
§8.2	土壤的腐蚀性 .....	( 122 )
§8.3	杂散电流引起的土壤腐蚀 .....	( 126 )
<b>第九章</b>	<b>金属在海水中的腐蚀 .....</b>	<b>( 129 )</b>
§9.1	影响海水腐蚀性的一些因素 .....	( 129 )
§9.2	海水腐蚀过程的基本特征 .....	( 132 )
§9.3	耐海水腐蚀的金属材料 .....	( 132 )
<b>第十章</b>	<b>金属在熔融盐中的腐蚀 .....</b>	<b>( 135 )</b>
<b>第十一章</b>	<b>在机械因素影响下的金属腐蚀 .....</b>	<b>( 139 )</b>
§11.1	应力腐蚀裂开 .....	( 139 )
§11.2	影响应力腐蚀的主要因素 .....	( 140 )
§11.3	应力腐蚀的机理 .....	( 142 )
§11.4	防止金属应力腐蚀的主要措施 .....	( 144 )
§11.5	氢脆与氢裂 .....	( 145 )
§11.6	碱脆 .....	( 146 )
§11.7	腐蚀疲劳 .....	( 147 )

### 第三部分 金属的防护方法

<b>第十二章</b>	<b>正确选用金属材料 and 合理设计金属结构 .....</b>	<b>( 150 )</b>
§12.1	正确选用金属材料 .....	( 150 )
§12.2	合理设计的重要性 .....	( 151 )
<b>第十三章</b>	<b>腐蚀介质的处理——缓蚀剂的应用 .....</b>	<b>( 154 )</b>
§13.1	消除或减少介质中的有害成分 .....	( 154 )
§13.2	应用缓蚀剂 .....	( 155 )
<b>第十四章</b>	<b>电化学保护法 .....</b>	<b>( 166 )</b>
§14.1	电化学保护的两种方法 .....	( 166 )
§14.2	阴极保护 .....	( 166 )
§14.3	阳极保护 .....	( 176 )
<b>第十五章</b>	<b>用覆盖层保护 .....</b>	<b>( 180 )</b>
§15.1	金属覆盖层 .....	( 181 )
§15.2	非金属覆盖层 .....	( 184 )

§15.3 用化学或电化学方法生成覆盖层 .....	( 189 )
§15.4 暂时性的覆盖层 .....	( 194 )
<b>编后话</b> .....	(197)

# 第一章 绪 论

## § 1.1 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，因此腐蚀现象是普遍存在的。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。

金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设的各个部门，大量的金属构件和装备因腐蚀而报废。据国外统计，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20~40%，全世界每年因腐蚀而损耗的金属达1亿吨以上。金属腐蚀直接和间接地造成巨大的经济损失，据有关国家统计，每年由于腐蚀而造成的经济损失，英国为13.65亿英镑（1969年），美国为700亿美元（1975年），分别占该国当年的国民经济总产值的3.5%和4.2%；日本为92亿美元（1976年）；西德为350亿马克。我国因腐蚀造成的经济损失虽没有完整的统计数字，但估计也是非常惊人的。

由于金属设备受腐蚀而引起停工停产，产品质量下降，大量

---

<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。

有用物质(例如地下管道输送的油、水、气等)渗漏,环境污染,有时甚至造成火灾、爆炸等重大事故。这些总的损失比起金属本身的价值要大得多。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,实现我国四个现代化,具有十分重要的意义。

## § 1.2 金属腐蚀及防护这门科学的任务及其研究内容

恩格斯说:“科学的发生和发展,一开始就是由生产所决定的”<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化学的多相反应。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化学的现象,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学科,还是一门很年轻的学科,它不仅与金属学和物理化学有关,而且还与冶金学、工程力学、机械工程学和生物学等有关部分发生密切的关系,所以它是融合好几门科学的新兴边缘学科。近年来由于生产上的需要,对腐蚀的研究

<sup>①</sup> 恩格斯:《自然辩证法》,人民出版社,1971年,第162页。

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问题大力开展研究并进行国际间的协作和学术交流活动，全世界出版的有关腐蚀和防护方面的专业性刊物，已有几十种。

我国在解放后，随着国民经济的恢复与发展，在党与政府的重视和关怀下，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，同时在高等学校设置了这方面的专业，培养了一批从事腐蚀和防护工作的专门人才，取得了不小的成绩。但是，我国目前在腐蚀的研究方面，与世界先进工业国家相比，仍然有很大差距。腐蚀这门学科，由于它的重要作用，1960年国家科委已成立了学科组。1979年正式成立了中国腐蚀与防护学会，下设十三个专业委员会，开展了腐蚀与防护方面的各种学术活动。可以相信，在党的领导下，我国在腐蚀与防护方面，必然会得到更快的发展，为加速实现我国的四个现代化，作出贡献。

### § 1.3 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。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皮，内燃机活塞的烧坏等。

2) 在非电解质溶液中的腐蚀 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前者在进行的过程中有电流产生。按照所接触环境的不同，可以把电化学腐蚀分为如下几类：

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为腐蚀裂开(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。

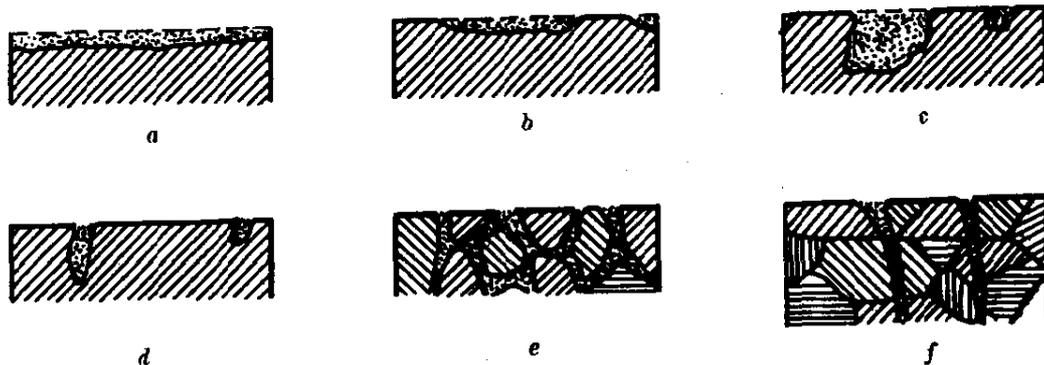


图 1.1 腐蚀破坏的各种形式

- 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

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。

## § 1.4 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率来表示的。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. 由质量的变化来评定

金属的腐蚀程度可以由样品在腐蚀前后质量的变化(减少或增加)来评定。如果根据质量的减少来测定，可以用下式来表示其腐蚀速率：

$$K_{\text{质量}}^{-} = \frac{m_0 - m_1}{S_0 t}$$

式中， $K_{\text{质量}}^{-}$ ——腐蚀速率， $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ； $m_0$ ——样品腐蚀前的质量， $\text{g}$ ； $m_1$ ——样品腐蚀后的质量， $\text{g}$ ； $S_0$ ——样品的表面

积,  $m^2$ ;  $t$  —— 腐蚀的时间, h。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, 则腐蚀速率可以根据样品腐蚀前后的质量增加来测定, 此时可用如下的关系式:

$$K_{\text{质量}}^+ = \frac{m_2 - m_0}{S_0 t}$$

式中,  $K_{\text{质量}}^+$  —— 腐蚀速率,  $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ;  $m_2$  —— 带有腐蚀产物的样品质量, g。

## 2. 由腐蚀深度来评定

上面所述的两种方法是用质量变化来表示腐蚀速率, 都没有考虑金属的密度。当两种密度不同的金属, 其质量的损失相同时, 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, 密度大的金属, 其腐蚀深度自然就浅一些。例如当质量损失等于  $1.0g \cdot m^{-1} \cdot h^{-1}$  时, 钢、生铁和铜的样品的腐蚀深度为  $1.1mm \cdot a^{-1}$ , 铝样品则为  $3.4mm \cdot a^{-1}$  (a 表示年)。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率更为适当, 可按下式换算:

$$\Pi = \frac{K_{\text{质量}}^-}{\rho_{\text{金属}}} \times \left( \frac{24 \times 365}{1000} \right) = (8.76) \times \frac{K_{\text{质量}}^-}{\rho_{\text{金属}}}$$

式中,  $\Pi$  —— 用腐蚀深度表示的腐蚀速率,  $mm \cdot a^{-1}$ ;  $K_{\text{质量}}^-$  —— 由质量减少求得的腐蚀速率,  $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ ;  $\rho_{\text{金属}}$  —— 金属的密度,  $g \cdot cm^{-3}$ 。

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。

表 1 金属耐腐蚀性标准

耐腐蚀性的分类		耐腐蚀性的等级	腐蚀速率 /mm·a <sup>-1</sup>
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

### 参 考 书 目

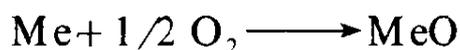
- [1] Г. Т. Бахвалов, А. В. Турковская, "Коррозия и защита Металлов", Металлургиздат, 1959.
- [2] Н. Д. 托马晓夫著, 华保定等译, 《金属腐蚀及其保护的理論》, 中国工业出版社, 1964.
- [3] 北京钢铁学院、中南矿冶学院合编, 《金属腐蚀与保护》, 中国工业出版社, 1962.

# 第一部分 金属腐蚀原理

## 第二章 化学腐蚀

### § 2.1 金属腐蚀过程的热力学和动力学

金属为什么很容易受腐蚀?从热力学的观点来看,这是因为金属处于不稳定状态,它有与周围介质发生作用转变成金属离子的倾向。金属这种不稳定的倾向,既与金属本身的性质有关,也与周围介质的特性和外界条件有关。在热力学上,它可以用进行相应的腐蚀反应时吉布斯函数变  $\Delta G$  来衡量,如果  $\Delta G$  是负值,就表明该腐蚀反应是可能的,  $\Delta G$  值愈负,金属腐蚀的倾向就愈大。如果  $\Delta G$  为正值,则该腐蚀过程不可能进行。例如金属进行氧化,发生如下反应:



从这个氧化反应的吉布斯函数变  $\Delta G$ ,就可判断它是否可能发生。一般也可以从金属氧化物的标准生成吉布斯函数变进行推断。

表 2.1 列出一些常见的金属氧化生成氧化物时的 25 °C 的标准生成吉布斯函数变  $\Delta G^\ominus$  值( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

由表 2.1 可以看出一些常见的金属,与氧反应生成相应的氧化物,  $\Delta G_{f,298}^\ominus$  都是负值,表明这些金属与氧反应有自发进行的倾向,即可能发生化学腐蚀。

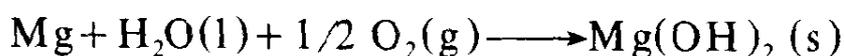
金属与其它介质作用是否可能发生腐蚀,同样可从反应的  $\Delta G^\ominus$  值来判断。例如 Mg、Cu 和 Au 三种金属分别与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  作

表2.1 一些金属氧化物的 $\Delta G_{f,298}^{\ominus}$ 值

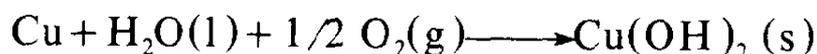
金属	氧化物	$\Delta G_{f,298}^{\ominus}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Al	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1576.4
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	+1046.8
Cu	CuO	-130
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	-741
Mg	MgO	-596.6
Mn	MnO	-362.8
Zn	ZnO	-318.2
Sn	SnO	-257.3
Co	CoO	-213.4
Ni	NiO	-216.3

\* $\Delta G_{f,298}^{\ominus}$ 是化学物的标准生成吉布斯函数变,它表示在100kPa下由稳定单质生成单位物质的量的化合物的吉布斯函数变,通常还把温度选定为298.15K。 $\Delta G_{f,298}^{\ominus}$ 值可从物理化学手册中查得到。

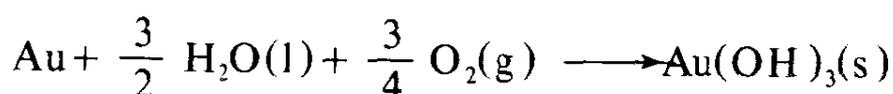
用发生如下的化学反应:



$$\Delta G^{\ominus} = -596.64 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G^{\ominus} = -119.66 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G^{\ominus} = 65.69 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

显然, Mg和Cu与 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O}_2$ 作用,由于 $\Delta G^{\ominus}$ 均为负值,有发生腐蚀的倾向,并且Mg比Cu的腐蚀倾向更为明显。但Au,因为它的反应的 $\Delta G^{\ominus}$ 为正值,所以就完全没有发生腐蚀的倾向,即在这样的条件下,不可能发生腐蚀。

必须注意,应用热力学数据,只能判断腐蚀过程的可能性,但不能用来讨论腐蚀反应进行的实际速率。一个很明显的例子是铝,上面指出过Al与 $\text{O}_2$ 反应,其 $\Delta G^{\ominus}$ 具有很大的负值

( $-1576.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 它有很大的腐蚀倾向, 是毫无疑问的, 但是铝, 我们知道它在空气或水中, 都很稳定, 即它的腐蚀速率进行得非常之慢, 所以可以用铝制品做家用器具, 在工业上铝可作为优良的结构材料。一个腐蚀反应的  $\Delta G^\ominus$ , 虽然是负值, 但它可以进行得相当快, 也可以进行得相当慢, 这与很多因素有关。关于腐蚀速率问题, 是腐蚀过程动力学讨论的问题, 在我们研究金属腐蚀及其防护问题的时候, 腐蚀过程动力学, 具有更重要的实际意义。

## § 2.2 金属表面膜的概念

如果我们把一片银放在盛有  $\text{I}_2$  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  $\text{Ag}$  与  $\text{I}_2$  作用时, 在银的表面上生成了一层  $\text{AgI}$  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( $\text{Ag}$ )与介质( $\text{I}_2$ )隔离开来, 阻碍它们相互接触, 因而它们的反应速率大大地减低下来, 甚至于反应停止进行。象这样的一层由腐蚀产物(这里是  $\text{AgI}$ )组成的, 能把金属表面遮盖起来从而降低金属腐蚀速率的薄膜, 我们就称之为表面保护膜。

很多金属与空气中的氧作用, 也能在金属表面上形成一层氧化物的薄膜。这一层膜的厚度取决于金属的性质、它的表面状态、氧化温度和介质的组成。金属在空气中常温时形成的膜非常薄, 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  $1 \sim 3 \text{ nm}$ , 在铝上膜厚约为  $5 \text{ nm}$ 。

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  $< 40 \text{ nm}$
2. 中间厚度的膜 厚度  $40 \sim 500 \text{ nm}$

(金属表面表现出氧化色)

3. 厚膜, 看得见的 厚度  $> 500\text{nm}$

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)对于化学腐蚀速率有直接影响。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它因素等, 对于了解化学腐蚀的机理有着十分重大的意义。

### § 2.3 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率, 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 摩尔金属原子, 则金属体积为:

$$V_{\text{金属}} = \frac{A}{\rho_{\text{金属}}}$$

式中,  $A$  —— 金属摩尔质量;  $\rho_{\text{金属}}$  —— 金属的密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

此 1mol 金属原子所生成的氧化物的体积应为:

$$V_{\text{氧化物}} = \frac{M}{x\rho_{\text{氧化物}}}$$

式中,  $M$  —— 氧化物的摩尔质量;  $x$  —— 一个分子氧化物中金属原子的个数;  $\rho_{\text{氧化物}}$  —— 氧化物的密度。

两者体积之比:  $\frac{V_{\text{氧化物}}}{V_{\text{金属}}} = \frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A}$

当  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A} > 1$  时, 氧化膜才可能是完整的;  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A} < 1$  时, 氧化膜不可能是完整的。

表 2.2 列出了计算出的一些金属的  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A}$  比值。

从表 2.2 可以看出, 碱金属、碱土金属的  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A} < 1$ , 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,  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A} > 1$ , 只是说表面膜具有保护性的必要条件, 而并不是唯一条件。因为还有其它因素(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 2.2 氧化物与原来金属的体积比

金属	氧化物	$\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A}$	金属	氧化物	$\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A}$
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  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A} \gg 1$ , 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  $1 < \frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A} < 2.5 \sim 3$  时，具有较好的保护性能。例如钨的  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A} = 3.59$ ，由于  $\text{WO}_3$  膜较脆，容易遭受应力破坏，所以它的保护性能不大好。又如金属的硫化膜的保护性能一般都不如氧化物膜，这主要是因为  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A}$  比值过大。但是对  $\text{MgS}$  来说，其  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{氧化物}}A}$  为 1.4，它具有较好的保护性。因此，在铸造镁或镁合金时，常常撒些硫磺粉，使金属表面生成  $\text{MgS}$  膜以防止镁的燃烧。

## § 2.4 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  $\text{O}_2$ )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，那么，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)。

## 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)。

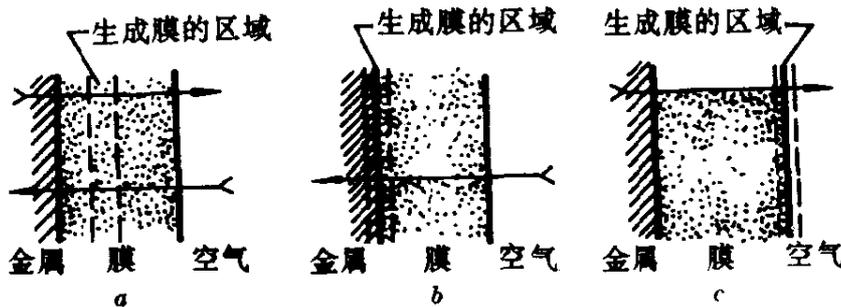


图 2.1 膜生成的位置与扩散方向的关系

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。但是我们可以想象，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  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{化合物}}A} < 1$ )，那末这种表面膜就不能减低金属的氧化速率，而膜的成长速率则为一个常数，用数学式子，可以表达如下：

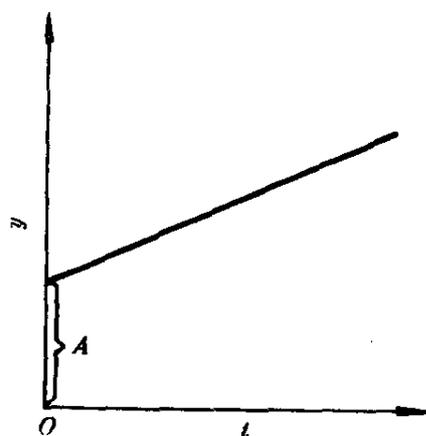
$$\frac{dy}{dt} = k \quad (2.1)$$

式中  $dy/dt$  表示膜的成长速率。积分上式，得：

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

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时间的增长,都有直线关系,例如镁的氧化(图 2.3)。

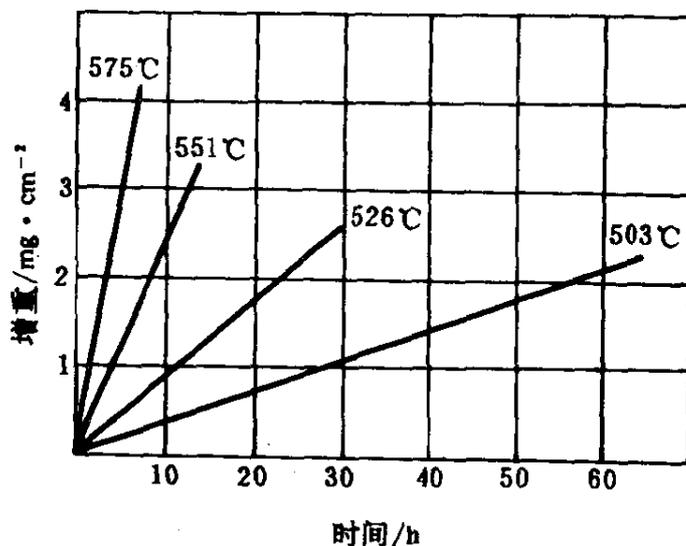


图 2.3 纯镁在氧气中的氧化

此外象钼那样的金属在高温下氧化时,因为它的氧化物具有挥发性,所以膜的成长也服从直线规律。

如果金属表面上形成的膜具有保护性,即这一形成层是完整并紧密的而不是疏松多孔的,那么,膜的成长速率就由扩散速率所决定。显然,随着膜的加厚,膜的成长愈来愈慢,即膜的成长速率与膜的厚度成反比,用数学式子表示,则为:

$$\frac{dy}{dt} = k \frac{1}{y}$$

积分此式，得：

$$y^2 = 2k't + A$$

或：

$$y^2 = kt + A \quad (2.3)$$

这是一个抛物线方程式， $k$  为常数与温度有关， $A$  为积分常数。

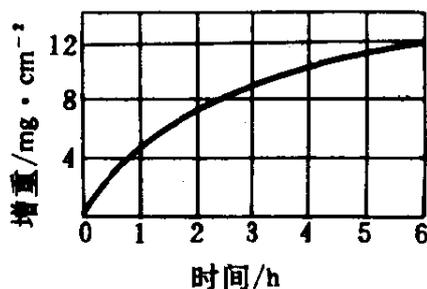


图 2.4 铜在空气中于800 °C 时的氧化

很多金属的氧化过程，如：W、Fe、Co、Cu、Ni、Mn、Be、Zn、Ti 等都遵循这个规律。图 2.4 所示为 Cu 在空气中于 800 °C 时进行氧化的情况。

有些金属，在某一条件下氧化时，它的氧化膜的增长速率比按抛物线规律进行得更加缓慢，它们的氧化服从对数关系，在最简单的情况下，可用下式表示：

$$y = \ln(kt); \text{ 或 } e^y = kt,$$

微分，得对应的氧化速率为：

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{e^y} \quad (2.4)$$

式中， $k$  —— 常数； $e$  —— 自然对数的底； $y$  —— 膜的厚度； $t$  —— 时间。

这个式子说明氧化速率与指数函数 $y$ 成反比。

Fe 在较低的温度氧化，锌在 225 °C 以下氧化，Al 在 375 °C 以下氧化，Cr 及 Cr 合金的高温氧化都服从这个规律，图 2.5 表示铁在空气中于 307 °C 时氧化的对数曲线。

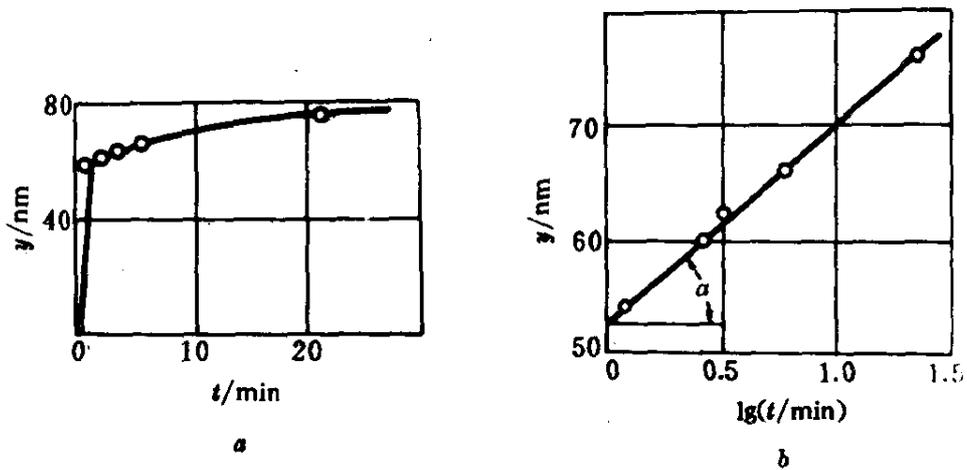


图 2.5 于307 °C 时铁在空气中的氧化

a. 在  $y-t$  坐标系中 b. 在  $y-\lg t$  坐标系中

在特殊条件下，有些金属的氧化(例如锆的氧化)遵循立方规律，可用下式表示：

$$y^3 = k_c t + A \quad (2.5)$$

式中， $k_c$  和  $A$  为常数。

还有一些则遵循其它规律。那时，式(2.5)中的指数不是 3，而是其它(如 2.5, 3.4, 等)。

总结上述几种典型的金属氧化速率的规律，可用图 2.6 来表示。

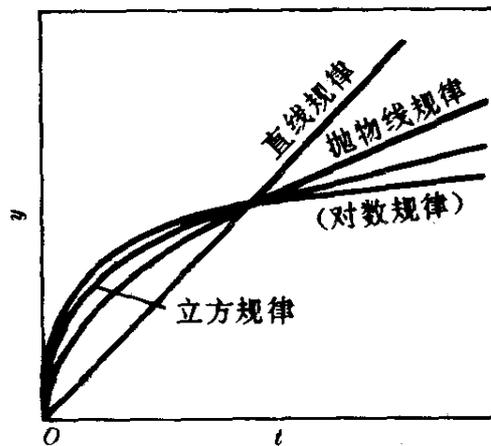


图 2.6 几种典型的氧化动力学曲线

可以看出，在这几种典型的氧化物动力学曲线中，直线型氧化速率最为危险；对于在高温氧化环境下应用的金属或合金，具有抛物线型和对数型的氧化速率的最为理想。铝在常温氧化，遵循对数速率规律，因此当铝暴露于空气中几天后，膜的生长实际上就停止了，这就是铝具有优良的耐大气氧化的理由之一。

## § 2.5 表面膜的内应力及膜的破坏

前面已提及，金属的表面膜要具有保护性能，首先膜必须是完整的，但膜的完整性，除必须满足  $\frac{M\rho_{\text{金属}}}{x\rho_{\text{化合物}}A} > 1$  之外，还与膜的形成条件有关，其中膜在成长过程中所产生的内应力起着很重要的作用。

以金属的氧化膜为例，当膜在金属表面上增长时，由于氧化物的体积大于金属的体积，随着膜的成长，膜的体积就会不断地膨胀，因而在膜中便产生沿平行金属表面方向的内应力，与此同时还产生力图使保护膜脱离金属的垂直于金属表面的拉应力(图 2.7)。

膜愈厚，它的内应力就愈大，如果它超过了膜本身的强度，膜就会出现裂缝；如果拉应力大于膜与金属的附着力，膜就会从金属表面上脱落下来。

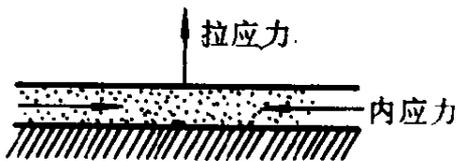


图 2.7 膜中产生内应力和拉应力示意图



图2.8 膜的破裂示意图

在加热或冷却的过程中，当膜与金属的热膨胀系数有差别时，由于温度变化，也会产生内应力。例如在高温遭受气体腐蚀的钢件突然冷却时，可以看到表面的氧化皮很快地破裂和脱落。图 2.8 表示表面膜的破裂。

显然，由于膜的内应力而引起的破裂，会造成金属腐蚀量的增加，从而加速腐蚀过程。

图 2.9 所示为铜在 500 °C 氧化时，由于膜中产生内应力的腐蚀曲线。它是由几个抛物线段组成的，这表明膜在成长过程中曾几次因内应力而遭受破坏。在 *a* 点以前，膜按照抛物线规律正常地生长。但是在 *a* 点，由于内应力增大，膜在许多地方突然破裂，腐蚀速率显著增加，但表面上形成的膜仍旧按抛物线规律生长，一直至 *b* 点，在那里膜又再一次破裂。因此整个腐蚀曲线是由几个抛物线段组成的。图 2.9 中虚线表示设想膜没有破坏时的曲线——抛物线。实际上，铜在 800 °C 时的氧化时间曲线就是属于这种类型的抛物线(参阅图 2.4)，因为这时铜表面所形成的氧化膜的可塑性较大，故其内应力还不足以使膜受到破裂。

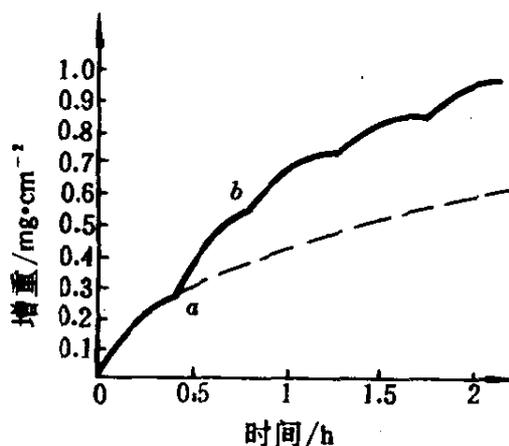


图 2.9 铜在 500 °C 时的氧化曲线

## § 2.6 金属氧化物的性质与氧化

金属氧化物按其导电性来说，多数是属于半导体，即它们的导电性介于金属导体和绝缘体之间。在金属氧化物的晶格中，如果按照等物质的量规则，金属或氧任何一种稍为过量，则它的导电性会随着温度上升而增加。

金属氧化物或者由于部分的分解，氧直接转移到气相中去，

或者由于金属离子从金属晶格进入氧化物中，都可以在氧化物中形成过剩的金属离子及等物质的量的电子。这些过剩的金属离子和电子在晶格的结点之间移动，就使得氧化物具有导电性，并能使金属离子在氧化物中向外进行扩散。

氧化物中 ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CdO、CaO、TiO<sub>2</sub> 等就属于这种类型的氧化物，习惯上就称为 n 型氧化物。

图 2.10 表示氧化锌晶格的结点之间存在着过剩的锌离子和电子，并且可以在晶格之间向外移动。

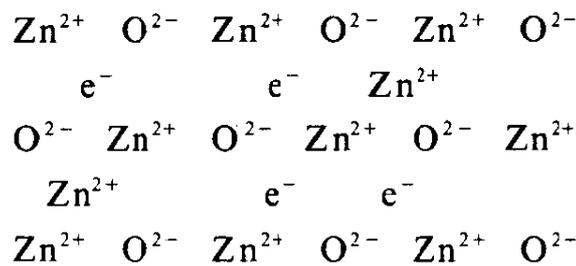


图 2.10 ZnO 晶格之间有过剩金属离子和电子存在

另一类氧化物，因为晶格中有少数结点未被金属离子所占据，因而在晶格中生成“空穴”——所谓“阳离子空穴”。为了使整个氧化物晶格维持电性中和，就必然要使相当量的金属离子变成更高价的离子。以 NiO 为例，如果有一个空穴，就将缺少 2 个阳电荷，因此，附近的金属离子就只有变成更高价的离子，才能补充所缺少的电荷，所以有的 Ni<sup>2+</sup> 就变成 Ni<sup>3+</sup>。图 2.11 表示 NiO 的晶格中有阳离子空穴存在。

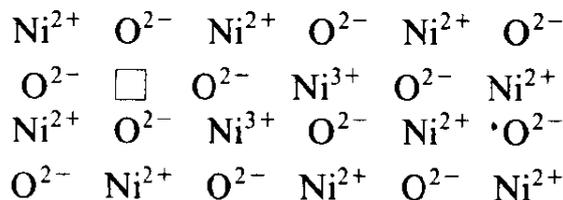


图 2.11 NiO 的晶格中有阳离子空穴存在(以□表示)

属于这一类的氧化物还有：Cu<sub>2</sub>O、FeO、CoO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等，因为这一类氧化物的金属离子在晶格中的扩散是通过“阳离子空穴”的移动来实现的，故又称为 p 型氧化物。在晶格中如果空穴数愈多，它的导电性就愈强，金属离子也愈容易向外扩散。

在金属氧化物中加入少量别的金属，将会对电子和离子导电性能以及金属的氧化速度发生显著的影响。

例如：在 p 型氧化物, NiO 中如果加入少量的更高价的  $\text{Cr}^{3+}$  离子(如图 2.12), 为了维持电荷的平衡, 在 NiO 的晶格中将有更多的“空穴”存在, 因而可使  $\text{Ni}^{2+}$  更容易和更快地向氧化物表面移动, 亦即促进它更快的氧化; 相反, 若加入较低价的金属  $\text{Li}^+$  (如图 2.13), 则为了维持电荷的平衡, 就要相应地减少晶格中空穴的数目, 其结果将使  $\text{Ni}^{2+}$  的扩散速率减小。

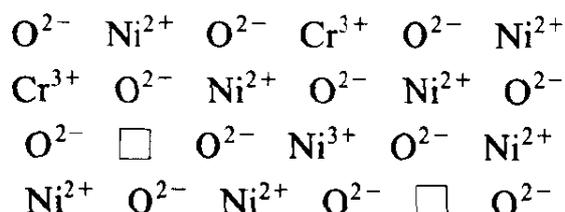


图 2.12 NiO 中含有少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  “空穴”数目相应地增加

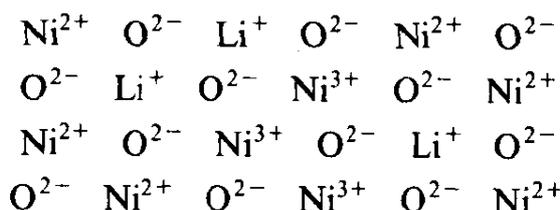


图 2.13 NiO 中含有少量  $\text{Li}_2\text{O}$  “空穴”数目相应地减少

对于 n 型氧化物, 如果加入高价金属离子, 正好同上面的情况相反, 会降低氧化速率, 而加入较低价的金属离子, 则会增加其氧化速率。

总结关于加入的金属(合金元素)的原子价对于基体金属氧化速率的影响, 可以得到一个规律: 加入的金属的原子价如果与基体金属的相同, 对氧化速率不会发生很大的影响; 若加入的金属, 其离子的价数与基体金属的不同, 由于会改变金属氧化物晶格中空穴的数目, 将会对氧化速率发生变化。这个规律首先是由 Hauffe 总结出来的, 因此通常称为 Hauffe 原子价规律, 其具体内容可用表 2.3 来表达。

应当指出, Hauffe 原子价规律, 只适用于合金元素的氧化物能溶解于基体金属氧化物的情况, 因为氧化膜中基体金属阳离子

部分地被合金元素阳离子所取代，直接影响到金属氧化物晶格的缺陷，从而引起氧化速率发生变化。

表 2.3 Hauffe 原子价规律表

半导体氧化物的类型	氧化物	加入的金属离子相对于基体金属的原子价	电子导电性的变化	离子导电性和氧化速率的变化
1. n 型氧化物 (金属过剩)	ZnO、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、 CdO、CaO、TiO <sub>2</sub>	低价 高价	减小 增加	增加 减小
2. p 型氧化物 (金属缺少)	NiO、FeO、Cu <sub>2</sub> O Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	低价 高价	增加 减小	减小 增加

另一种情况是，如果加入的合金元素与氧的亲合力比基体金属为大(即合金元素的氧化物标准生成吉布斯函数变  $\Delta G_f^\circ$  更负)，而合金元素的氧化物又不溶解于基体金属的氧化物，则合金元素的氧化物将在基体金属氧化物的底部(靠近合金表面处)析出；当累积很多时，就成为连续的氧化层，便会使合金与基体氧化物隔离开，在这种情况下，主体金属的氧化，就会显著地变慢，甚至几乎停止进行。最有利的情况是加入原子价固定的元素，形成几乎没有晶格缺陷的氧化物。例如铜中加铍，铁中加铝、铬、硅，都属于这种类型。

有时，加入合金元素所形成的氧化物，可相互反应生成更稳定的复合氧化物——尖晶石型氧化物。尖晶石通常是指组成为 MeO、Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及类似的立方系晶格的矿石类，FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，便是属于尖晶石型结构的氧化物，它们的结构堆砌比较紧密，在晶格的结构上没有空穴，对离子的扩散有着强烈的阻止作用，因此，具有这种结构的氧化膜，有很好的保护性。为了更有效地提高金属热稳定性，最好创造条件使形成的金属氧化膜具有尖晶石型结构的氧化物。

## § 2.7 钢铁的气体腐蚀

气体腐蚀是化学腐蚀中最常见的一种形式。例如汽轮机叶片、内燃机汽门、喷气发动机、火箭以及原子能工业设备等,都是在高温下同气体介质接触的,所以常常发生气体腐蚀。下面着重讨论钢铁的气体腐蚀。

碳钢在空气中加热时,在  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下氧化进行得较慢;到  $800\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,氧化过程发生突变,氧化速率显著增加,如图 2.14 所示。从碳钢的氧化时间曲线(如图 2.15)可以看出,最初具有抛物线的特征,但其后由于表面膜的保护性能降低,腐蚀进一步加快。

碳钢在高温氧化时所形成的氧化膜(一般称为氧化皮),有着较复杂的结构,图 2.15 所示为铁的氧化皮结构的示意图。可以看出它是由好几层不同的氧化铁组成的,各氧化铁层的厚度与氧化温度、氧化时间、大气的成分以及铁碳合金的组成有关。

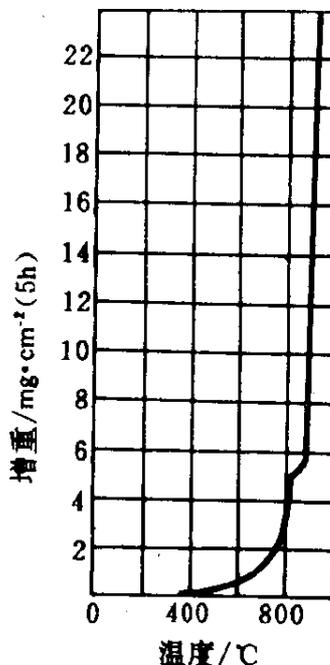


图 2.14 温度对于碳钢腐蚀速率的影响

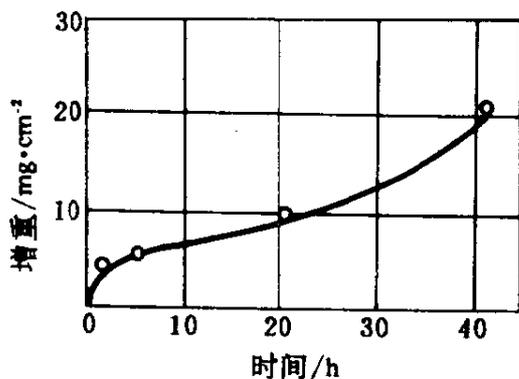


图 2.15 在  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  时碳钢(0.6% C)在空气中的腐蚀

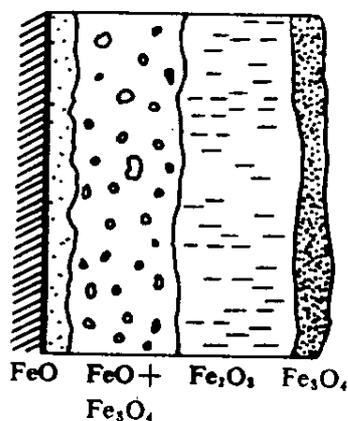
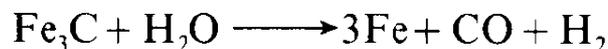
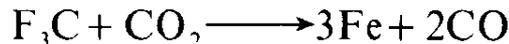


图 2.16 铁上氧化皮的结构

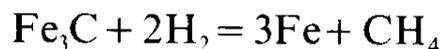
在铁的氧化皮中，FeO 俗称氧化亚铁，又称维氏体，为 p 型半导体氧化物。高温时，金属铁离子借助于 FeO 晶体中大量存在的阳离子空穴进行扩散，并在氧化皮 / 气体 O<sub>2</sub> 界面上进行氧化反应，生成 FeO；低温时，FeO 是不稳定的，它分解生成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe，因此低于 400 °C 钢铁表面所形成的氧化皮，基本上是由 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 所组成。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 称为磁性氧化铁，它具有尖晶石型复杂的结构，比较紧密，晶格中没有离子空穴，很难让铁离子通过，因此，它具有很好的抗氧化性能。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 n 型半导体氧化物，其中  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，也具有尖晶石的结构，对铁的氧化也起一定的保护作用。

碳钢在高温与气体介质相作用，如果其中含有 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub> 等气体，则在发生氧化的同时，这些气体还可能与表面的 Fe<sub>3</sub>C 相作用进行如下的反应：



反应结果导致表面层的渗碳体减少，这种现象称为“脱碳”。脱碳时由于有气体反应物生成，使表面膜的完整性受到破坏，因而降低了膜的保护作用；脱碳的结果还引起了金属机械性能的变化，特别是降低了它们表面硬度和疲劳极限。

在高温高压下，氢和含氢的气体与普通的碳钢起强烈的作用（所谓氢蚀），因此钢的机械强度大大降低。产生氢蚀的原因是由于氢沿晶粒边缘扩散到金属的内部，并发生如下的反应：



生成的 CH<sub>4</sub> 气体会引起晶粒边缘破坏，同时当 Fe<sub>3</sub>C 转变成 Fe 时，其体积要缩小 0.7%。因此氢蚀结果必然导致金属的强度大大地降低。

合成氨的设备、石油裂解中加氢或脱氢的装置以及苯的合成

工业设备，由于它们是在高温高压下与氢相接触，所以常常会遇到氢蚀的问题。防止氢蚀的办法是在钢中添加一些合金元素如 Cr、Ti、V、W 等，这样制成的特种合金，可作为制造设备的材料。

铸铁发生气体腐蚀时，有时会伴随着工件尺寸增大，这种现象通常叫做铸铁“长大”。

铸铁“长大”主要是由于侵蚀性气体沿着石墨夹杂物和微细裂缝渗入到铸铁内部发生内部氧化的结果。因为在氧化过程中所形成的氧化物所占的体积比所消耗的金属体积要大，所以铸件整个体积就会有所增加。将铸铁交替加热和冷却，特别容易促进铸铁“长大”。显然，铸铁长大，结果会使铸件机械强度大为降低。

## § 2.8 防止气体腐蚀的方法

防止钢铁被气体腐蚀的主要方法，有如下三种：

1. 在碳钢中加入一些合金元素，以增加其抗氧化性

改善铁在空气中的抗氧化性最有效的合金元素是 Cr、Al 和 Si，图 2.17 所示为这些元素对于钢在高温氧化的影响。

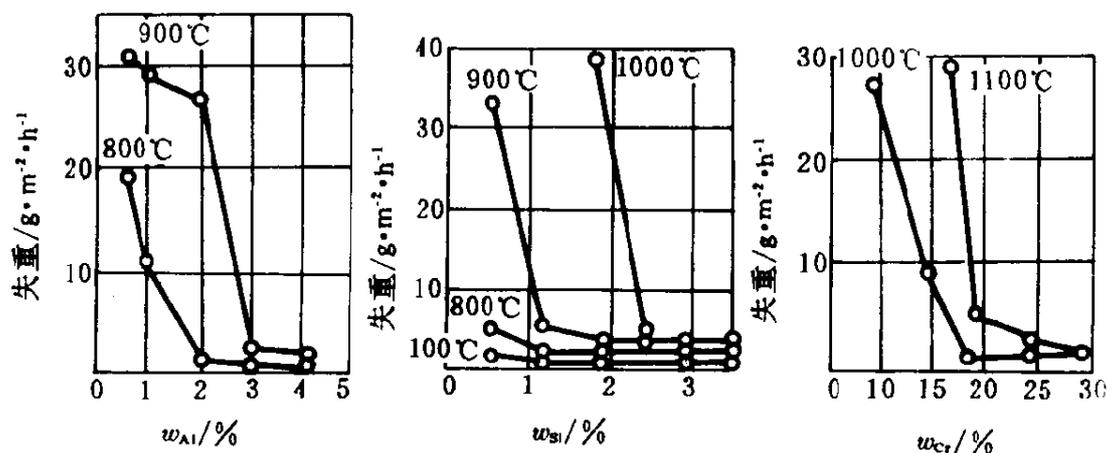


图 2.17 Cr、Al、Si 含量对钢在高温下氧化速率的影响

加入 Cr、Al 等合金元素之所以能使钢的抗氧化性得到改善，如前所述，是由于这些元素与氧亲和力大，在最接近金属的一层，富集着 Cr 或 Al 的氧化物，它们能够阻碍金属离子向外扩散，因

而使得钢的热稳定性增加。

在普通的碳钢中，由于加入 Cr、Al、Si 等合金元素，使它具有耐高温气体腐蚀性能，并能保持足够的强度，这一类钢，通常称为耐热钢。铬钢是应用最广的耐热钢，如含 4 ~ 9%Cr 的铬钢，广泛用于各种炼油厂的耐热设备，含 12%Cr 的铬钢，用来制作各式燃烧炉。铬钢中添加硅、铝和镍，其耐热性能可进一步提高，同时其机械性能也可得到改善。

对于别的金属，可以应用前述的 Hauffe 原子价规律，加入少量合金元素，改变氧化物中的空穴数目，以降低金属离子的扩散速率，来达到提高抗高温氧化性能的目的。

## 2. 改变介质(气相)的成分

即应用保护性气体或控制气体的成分，以降低气体介质的侵蚀性。这种保护方法主要是在金属热处理时应用，其基本原理是设法控制热处理炉中的气体成分，使钢铁制件既不发生氧化，也不发生脱碳与渗碳。例如控制适当的  $H_2O/H_2$ 、 $CO_2/CO$  或  $CH_4/H_2$  比例，就可以达到此目的。

制造保护气体，可以利用氨分解生成的  $N_2$  和  $H_2$ ：



有时利用未完全燃烧的照明气、天然气或焦炉煤气等。后一种方法比较经济，应用广，故常用于一些工件的退火与淬火。

## 3. 应用保护性覆盖层

即在金属制件的表面覆盖上金属镀层或非金属层，以防止气体介质与底层金属直接接触，从而达到提高抗氧化性的目的。现在最常用的是热扩散的方法，使某种金属渗入到钢铁制件的表面，以形成热稳定的合金层。因此，这种方法又称为表面合金化。例如渗铝、渗铬、渗硅以及铬—铝共渗，铬—铝—硅共渗等都是这种方法的具体应用(参阅第 15 章 §15.1)。

此外，还可以在金属表面上涂上一些能耐高温的涂料或者用氧—炔火焰喷涂或等离子喷涂的方法，将耐热的氧化物、碳化

物、硼化物等，使其在金属表面上形成具有抗高温性能的陶瓷覆盖层。例如在较低的温度下，可用硅涂料或含铝粉的硅涂料，直接涂刷在金属的表面上，对于较高的温度，就要用金属-陶瓷或纯陶瓷的覆盖层才能达到抗高温氧化的目的。下表列出了几种覆盖层及其使用的最高温度。

表 2.4 抗高温氧化的保护层

覆 盖 层	使用的最高温度 / °C
硅涂料	300
含铝粉硅涂料	500
Al - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900
Ni - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1800
Ni - MgO	1800
SiO <sub>2</sub>	1710
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1900
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000
ZrO <sub>2</sub>	2700

## § 2.9 热 腐 蚀

煤、重油等燃料燃烧后所产生的热气体混合物，以及悬浮于热气流中的灰分物质，会对金属设备的某些部件造成严重的腐蚀。这种腐蚀，统称为热腐蚀，或燃气腐蚀。例如燃气轮机叶片的腐蚀，就属于热腐蚀。

造成热腐蚀的原因，主要是因为燃气中含有 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等一些灰分物质，它们可能沉积在金属表面生成各种低熔点物质，在高温下以融熔状态存在，并破坏金属的保护膜而造成金属腐蚀。

在燃油中含有钒的情况下，其中的钒，燃烧后即生成 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，它的熔点只有 670 °C，因此，在较低温度下，就成为融熔态；它是酸性氧化物，可以破坏金属表面的氧化膜，与金属氧化物相作用形成结构疏松的钒酸盐。

当燃气中含有  $\text{SO}_2$  时,  $\text{V}_2\text{O}_5$  还可以起着触媒的作用, 把  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$ 。  $\text{SO}_3$  进一步与金属氧化物(例如  $\text{Na}_2\text{O}$ ) 作用, 就生成硫酸盐。  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{Na}_2\text{O}$ 、  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  在一起时, 可形成低熔点的共晶和复合氧化物, 此时, 金属表面的热腐蚀就更为严重。

热腐蚀的腐蚀机理, 由于燃气中含有多种物质, 所以比一般高温气体腐蚀要复杂得多。热腐蚀受很多因素影响, 如介质成分、合金的成分、温度、压力以及一些气体动力学方面的因素, 都会影响热腐蚀的过程。

控制热腐蚀的方法, 主要有: ① 除去燃料中有害物质, 如 V、Na、S 等。② 选择较好的能耐热腐蚀合金材料。③ 选用合适的保护涂层。

### 参 考 书 目

- [1] Г. Т. Бахвалов, А. В. Турковская, "Коррозия и защита металлов", Металлургиядат, 1959.
- [2] И. Я. Клинов, "Коррозия химической аппаратуры и коррозионно-стойкие материалы", Машгиз, 1960.
- [3] Н. Д. 托马晓夫著, 华保定等译, 《金属腐蚀及其保护的理論》, 中国工业出版社, 1964.
- [4] Gösta Wranglen, "An Introduction to Corrosion and Protection of Metal", London, Chapman and Hall, 1985.
- [5] H. H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley, & Sons Inc, 1963.
- [6] 《金属腐蚀手册》, 上海科学技术出版社, 1987.

### 第三章 电极电势

#### § 3.1 金属电极电势

如所周知，金属晶格是由整齐地排列着的金属正离子及在其间流动着的电子(称为“电子气”)组成的。假如把一种金属浸入电解质溶液中，金属表面的金属离子，由于水的极性分子的作用，将发生水化。如果水化时所产生的水化能足以克服金属晶格中金属离子与电子之间的引力，则一些金属离子即将脱离下来，进入与金属表面相接触的液层中形成水化离子。金属晶格上的电子，由于被水分子的电子壳层的同名电荷所排斥，则不能进行水化转入溶液，而仍然留在金属上。

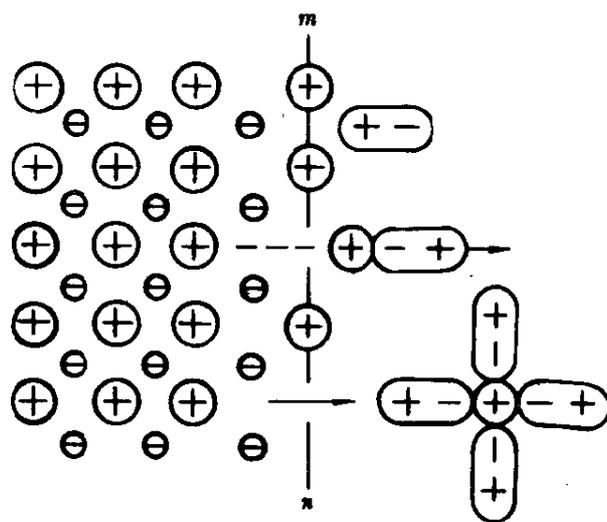


图 3.1 金属表面的金属离子进行水化

$nm$  —— 固相与液相的界面

图 3.1 所示为金属在电解质溶液中，其表面金属离子进行水化的示意图，这种过程可简单地表示如下：



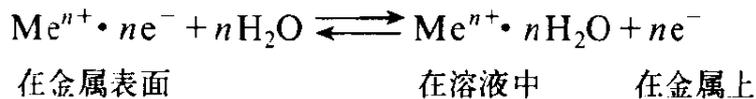
金属晶格

在溶液中

在金属上

我们知道，金属作为一个整体是电中性的，当金属表面的金

属离子由于水化而进入溶液中时，在金属表面就必然有相当数量的电子释放出来，结果就使得：金属表面荷负电，而与金属表面相接触的溶液荷正电。随着金属离子水化而转入溶液和过剩的电子在金属上的积累，在金属表面—溶液界面上这两种相反的电荷将使逆过程——金属离子由溶液回到金属表面上与电子结合——的速率逐渐增加，当正逆两过程的速率相等时，即建立起如下的动态平衡：



此时金属水化离子就聚集在荷负电的金属表面的液层中，这样就在金属—溶液界面上形成了所谓“双电层”。这个双电层与平行的电容器有点相似，它的一个板上荷负电而另一个板上荷正电(如图 3.2a)。许多负电性的金属(锌、镉、镁、铁等)浸入水中或酸、碱、盐的溶液中，就形成这种“双电层”。

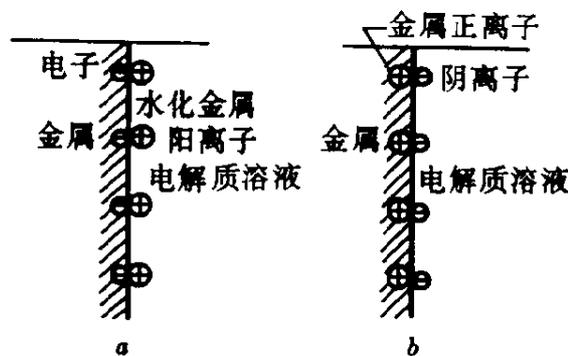


图 3.2 双电层示意图

如果金属离子的水化能不足以克服金属晶格中金属离子与电子之间的引力，即晶格上的键能超过离子水化能时，把金属浸入溶液，则金属表面可能从溶液中吸附一部分正离子。此时金属表面荷正电，而与金属表面相接触的液层，由于负离子过剩，则荷负电。这样也可以建立起一个双电层，但这种双电层的荷电情况，恰与上述的双电层相反，即金属带正电，溶液带负电(如图 3.2

b)。将正电性的金属浸入含有浓度较大的正电性金属阳离子的溶液中时,在金属与溶液间即建立起这种双电层。例如 Cu 浸在含有铜盐的溶液中。

金属-溶液界面上的双电层系由其紧密部分及分散部分组成的(如图 3.3),后者是由于离子在溶液中的热运动所引起的。

金属-溶液界面上双电层的建立,使得金属与溶液间产生电势差,这种电势差称之为电极电势。

金属电极电势的大小,是由双电层上金属表面的电荷密度(单位面积上的电荷数)决定的。它与很多因素有关,首先决定于金属的化学性质,此外金属晶格的结构、金属表面状态、温度以及溶液中的金属离子的浓度等等都会影响电极电势。

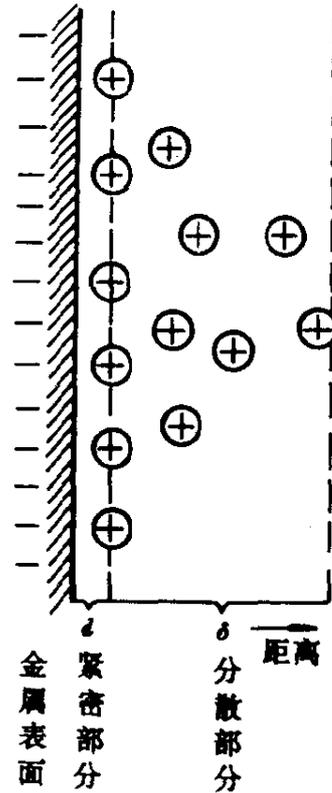
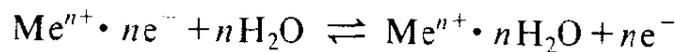


图 3.3 双电层结构

金属电极电势表征着在金属-溶液界面间的电极过程建立了平衡。例如金属在溶液中的溶解过程与金属离子沉积过程达到了平衡时可用下面方程式表示:



电极过程达平衡之后,就有一个不变的电势值。因此,这种电势通常又称为平衡电势。

在各种不同的物理、化学因素的影响下,电极过程的平衡将发生移动。例如在溶液中增加金属离子  $\text{Me}^{n+}$  的浓度(在溶液中加入含同名离子的盐类),则平衡向左移动,溶液中的金属离子脱水后就与金属上的过剩电子相结合成为金属析出,结果在双电层上金属表面的负电荷密度就较小些,电极电势也就负得少一些(或更正一些)。当增高温度( $t$ )时,平衡则移向右方,此时电极电

势就更负一些。

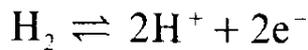
如果在双电层中金属上的过剩电子或溶液中的金属离子被利用以进行别的反应，则上述平衡被破坏，而不断地向右方移动，结果金属继续溶解。

### § 3.2 标准电极电势和金属电动序

金属与溶液界面的电势差，即金属电极电势的绝对值，现在还没有足够可靠的实验方法来进行测定，但其相对值则可以用比较的方法准确地测定出来。电极电势绝对值不能测定对于研究金属腐蚀问题和电化学问题并没有什么不便之处。这是因为在实际中只有电极电势的相对值对我们才有意义。

测定电极电势的相对值时，通常采用标准氢电极作为标准，把待测的电极电势和标准氢电极的电极电势加以比较。

标准氢电极是这样做成的：将镀有一层蓬松铂黑的铂片放到氢离子浓度为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫酸溶液中，然后在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时不断地通入压力为  $1\times 10^5\text{Pa}$  的纯氢气流。这时，氢气被铂片所吸收，铂片上的氢气与硫酸溶液中的氢离子之间建立如下的平衡：



因此可以把铂片看成是氢电极，它也有电极电势，但人们就假定它为零，作为标准，好与其它物质的电极电势相比较。

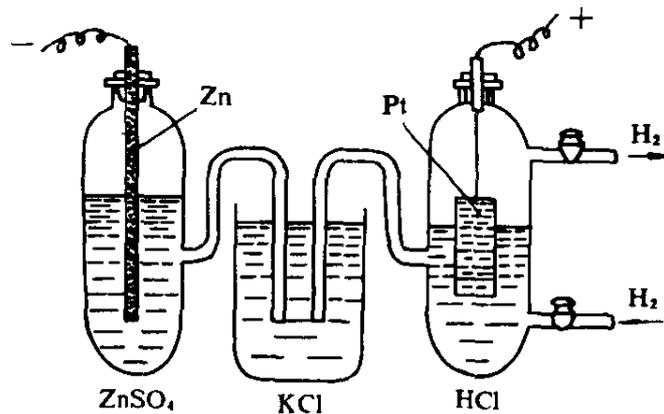


图 3.4 测量金属电极电势的装置

为了测量金属的电极电势，通常采用如图 3.4 所示的装置。

这个装置实质上就是一个原电池，其中一个电极是所要测量电势的金属，另一个是标准氢电极，中间用盐桥联结起来。这一原电池可表示如下：



这原电池的电动势是可以由实验方法测定的，因为电池的电动势等于两极间的电势差(当没能电流通过时)。现在将标准氢电极的电极电势定为零，显然，此电池的电动势在数值上就等于该金属的电极电势<sup>①</sup>。

金属电极电势的大小与溶液中金属本身离子的浓度(准确地说，活度)有着一定的关系，这个关系可用能斯特公式<sup>②</sup>来表示：

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln c \quad (3.1)$$

式中， $\varphi^\ominus$ ——金属的标准电极电势； $R$ ——气体常数，等于  $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； $T$ ——热力学温度； $n$ ——金属离子的价数； $F$ ——法拉第常数，等于  $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $c$ ——金属离子的浓度。

当溶液中金属离子的浓度等于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，式(3.1)的最后一项变为零。此时电极电势与标准电极电势相等。因此，标准电极电势就是把金属浸入它自己的离子浓度等于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液中时，该金属的电极电势。对于一定的金属来说，它是一个特定的数值。

温度在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) 时，将式中常数代入并把自然对数换成以 10 为底的对数，则式(3.1)可写成如下的形式：

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{n} \log c \quad (3.1')$$

在表 3.1 中列出了一些重要金属的标准电极电势，假如把金

<sup>①</sup> 1953 年在瑞典召开的电化学会议把电极电势定义为：给定电极与标准电极所组成电池的电动势。这样，在确定电极电势时，就毋须假定标准氢电极的电势值为零。参阅：周佛舫，化学通报，No. 6, 59, (1962)。

<sup>②</sup> 这公式是从热力学定律推导出来的。

属按照它们的标准电极电势代数值增大的顺序排列起来，就得到了金属电动序。

表中位于氢以上金属通常称为负电性金属，它的标准电极电势为负值<sup>1</sup>；位于氢以下的金属称为正电性金属，它的标准电极电势为正值。

表 3.1 金属在 25 °C 时的标准电极电势\* (单位: V)

Li $\longrightarrow$ Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3.02	In $\longrightarrow$ In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.34
Cs $\longrightarrow$ Cs <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-3.02	Tl $\longrightarrow$ Tl <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-0.336
Rb $\longrightarrow$ Rb <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2.99	Co $\longrightarrow$ Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.227
K $\longrightarrow$ K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2.92	Ni $\longrightarrow$ Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.25
Sr $\longrightarrow$ Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.89	Sn $\longrightarrow$ Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.136
Ca $\longrightarrow$ Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.87	Pb $\longrightarrow$ Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.126
Na $\longrightarrow$ Na <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	-2.71	Fe $\longrightarrow$ Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.036
La $\longrightarrow$ La <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-2.37	H <sub>2</sub> $\longrightarrow$ 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.000
Mg $\longrightarrow$ Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.34	Cu $\longrightarrow$ Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.345
Ti $\longrightarrow$ Ti <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1.75	Cu $\longrightarrow$ Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+0.522
Be $\longrightarrow$ Be <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1.70	2Hg $\longrightarrow$ Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.798
Al $\longrightarrow$ Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1.670	Ag $\longrightarrow$ Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+0.799
Mn $\longrightarrow$ Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1.05	Pd $\longrightarrow$ Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.83
Zn $\longrightarrow$ Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.762	Hg $\longrightarrow$ Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+0.854
Cr $\longrightarrow$ Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.71	Pt $\longrightarrow$ Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	+1.2
Ga $\longrightarrow$ Ga <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.52	Au $\longrightarrow$ Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	+1.42
Fe $\longrightarrow$ Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.44	Au $\longrightarrow$ Au <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>	+1.68
Cd $\longrightarrow$ Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.40		

\* 录自 H. 且 托马晓夫著:《金属腐蚀理论》第 77 页, 科学出版社。

电极电势是衡量金属溶解变成金属离子转入溶液的趋势，负电性愈强的金属，它的离子转入溶液的趋势愈大。如果将一种金属浸入于另一种具有电势较正的金属的盐溶液中，则浸入的金属将转入溶液中，并将电势较正的金属离子取代，使后者析出在浸入的金属上面。

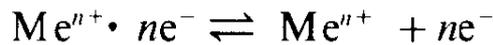
<sup>1</sup> 也有采用完全相反的一套符号的。

例如在钢的容器中，注入  $\text{CuSO}_4$  或别的铜盐溶液，则钢容器内壁部分的铁将形成离子转入溶液而受到腐蚀，而铜则于容器壁上析出：



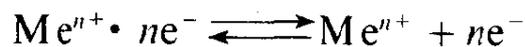
### § 3.3 平衡电势与非平衡电势

当某金属浸在溶液中与它的离子之间建立起如下的平衡时，

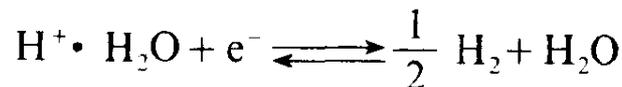


电荷自金属移入溶液与从溶液移入金属是借金属阳离子来搬运的，此时电荷和金属离子在上式中从左至右与从右至左两个过程的迁移速率相等，这个电势就称为金属的平衡电势或可逆电势。

假如金属在溶液中除了它自己的离子之外还有别的离子或原子也参加电极过程，那么就有可能产生这样的情况：在电极上失去电子是靠某一个过程，而获得电子则靠另一个过程，例如：



和另一个过程



同时在电极上进行。此时电极反应不是可逆的，因而表现出来的电势，也就不能标志此电极过程的电荷与物质均到达平衡。这种电势，就叫做非平衡电势或不可逆电势。

非平衡电势可以是稳定的，如果它最后能够建立起一完全恒定的数值；它也可以是不稳定的，假如它始终不能够建立起一恒定的数值。

形成稳定电势的条件是：从金属到溶液与从溶液到金属间电荷的迁移速率必须相等，也就是说电荷必须是平衡的，而物质（例如对  $\text{Me}^{n+}$  离子而言）却不一定要保持平衡。

由实验测得的平衡电势值与由能斯特公式计算出的基本上相符；

但非平衡电势则不服从能斯特公式，它只能用实验的方法来测定。

表 3.2 列出几种金属在三种介质中的非平衡电极电势。

从表 3.2 可见，金属的非平衡电极电势与电解质种类有关，此外，各种因素如温度、溶液流动的速率、溶液浓度、金属表面状态等都能影响非平衡电势。

表 3.2 几种金属的非平衡电极电势(单位: V)

金属	$w_{\text{NaCl}}=3\%$	$0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + $\text{H}_2\text{S}$	金属	$w_{\text{NaCl}}=3\%$	$0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$	$0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ + $\text{H}_2\text{S}$
镁	-1.6	-1.36	-1.65	镍	-0.02	+0.035	-0.21
铝	-0.60	-0.47	-0.23	铅	-0.26	-0.26	-0.29
锰	-0.91	—	—	锡	-0.25	-0.17	-0.14
锌	-0.83	-0.81	-0.84	铋	-0.09	—	—
铬	+0.23	—	—	铊	-0.18	—	—
铁	-0.50	-0.50	-0.50	铜	+0.05	+0.24	-0.51
镉	-0.52	—	—	银	+0.20	+0.31	-0.27
钴	-0.45	—	—				

在生产实际中由于金属通常都是与各种溶液相接触的，故在研究金属腐蚀问题时，非平衡电势有着很重要的意义。

### § 3.4 金属的腐蚀电势及其测定法

金属与电解质溶液接触，经过一定的时间之后，可以获得一个稳定的电势值，这个电势值，通常称之为腐蚀电势，又叫做自然电势。

金属的腐蚀电势与很多因素有关，如溶液的成分、浓度、温度、搅拌情况以及金属的表面状态。因此，在研究具体的金属腐蚀过程时，必须进行金属腐蚀电势的测定。

在实验室内，测定金属腐蚀电势，通常是把浸在溶液中的金属通过盐桥与一个适当的参比电极组成原电池(如图 3.5 所示)，

然后用电势差计(或电子管毫伏表)测定这个电池的电动势,亦即测定这个电池两极的电势差,这个电势差就是待测金属在该溶液中的腐蚀电势。所测得的电势值一般以“V”或“mV”表示,但必须注明相对于什么参比电极,并且要加上“+”或“-”号,如图表示出金属的腐蚀电势为  $-0.175\text{V}$ ,这个“-”号就是表示金属电势相对于参比电极来说是负值。

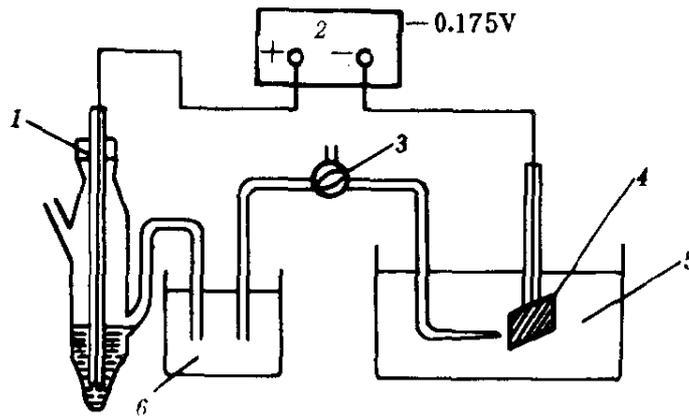


图 3.5 金属腐蚀电势测定装置图

- 1——参比电极; 2——电位差计; 3——盐桥; 4——试验电极;  
5——溶液; 6——饱和 KCl 溶液

实验室内测定金属电势最常用的参比电极,是饱和甘汞电极,有时因介质不同,也可以采用别的参比电极,例如对于海水,可用氯化银电极;对于土壤则用饱和硫酸铜电极。这些参比电极都具有比较稳定的电势值,表 3.3 列出它们在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  时相对于标准氢电极的电势。

如果要把金属相对于饱和甘汞电极的电势换成为相对于标准

表 3.3 常用的参比电极的电势值

参 比 电 极 名 称	电 势 /V
饱和甘汞电极	+ 0.2415
氯化银电极	+ 0.2222
饱和硫酸铜电极	+ 0.316
氢电极	0.0000

氢电极的电势，可以利用下式计算：

$$\varphi_{\text{氢}} = 0.2415\text{V} + \varphi_{\text{甘汞}}$$

式中， $\varphi_{\text{氢}}$ ——金属相对于标准氢电极的电势； $\varphi_{\text{甘汞}}$ ——金属相对于饱和甘汞电极的电势。

例如：从实验测得某金属相对于饱和甘汞电极的电势为  $-0.5210\text{V}$ ，则相对于标准氢电极的电势：

$$\varphi_{\text{氢}} = (+0.2415 - 0.5210) = -0.2795\text{V}$$

### § 3.5 金属的腐蚀电势序

不同的金属或合金，对于同一种电解质溶液，可以表现出不同的腐蚀电势，它们可以通过实验去测得，如果按腐蚀电势由低

表 3.4 金属在海水中的腐蚀电势序(按电势由低到高顺序)

电势由低到高	镁	18-8 不锈钢, 304(活性态)	铜
	镁合金	18-12-3 不锈钢, 316(活性态)	硅青铜
	锌	50-50 铅锡焊锡	70:30 铜镍合金
	镀锌钢	铅	G 青铜
	铝合金(10Mg)	锡	M 青铜
	铝合金(10Zn)	$\alpha + \beta$ 黄铜	镍(钝态)
	铝	锰青铜	76Ni-16Cr-7Fe(inconel) (钝态)
	镉	海军黄铜	
	↓ 杜拉铝(硬铝)	镍(活性态)	67Ni-33Cu 合金(蒙乃尔)
	软钢	76Ni-16Cr-7Fe(inconel) (活性态)	13Cr 不锈钢(钝态)
	熟铁		
	铸铁	黄铜	钛
	13Cr 不锈钢 410 (活性态)	红黄铜	18-8 不锈钢(钝态)
			18-12-3 不锈钢(钝态)
			银
			石墨
		金	
		铂	

注：表中所列的金属的位置顺序，只是大概的，因为随着金属纯度不同，海水的成分不同，金属表面状态不同以及充气程度不同，金属的腐蚀电势，可以在不同程度上发生改变。

到高的顺序(即按电势的负值减小和正值增大的顺序)进行排列,就可以得到各种金属在某种溶液中的腐蚀电势序。表3.4所列为某些金属或合金在海水中的腐蚀电势序。

腐蚀电势序又称电偶序,从金属在腐蚀电势序中的位置,可以判断当两种金属在指定的电解液中相互接触时,哪一种金属可能发生腐蚀,在下面一章将详细讨论。

### § 3.6 气体电极、氢电极、氧电极

某些贵金属(如金、铂等)的晶格,其化学稳定性很高,当把这类金属浸入不含有自己阳离子的溶液中时,它不会把自己晶体上的离子投入溶液中去,因此不能建立起金属-溶液界面的平衡,因而也就没有表征此平衡的电极电势。

但是这些金属的表面能够吸附一些能进行氧化还原的物质的分子、原子或离子。惰性金属(如Pt)吸附了某物质后,就可以在它的表面与溶液之间建立起一平衡系统,因此表现出一定的电极电势。如果被吸附的物质是气体,我们就称它为气体电极。

例如:我们把铂电极浸入于酸溶液中并不断地通入氢气,在铂表面上将吸附着氢气,于是在金属表面与溶液的界面上进行如下的反应:



在此情况下,气相的氢分子( $\text{H}_2$ )借助于铂电极表面就可能与含有 $\text{H}^+$ 的溶液建立起平衡。表征这一平衡的电势,就是我们所称的氢电极电势。

在溶液中有氢离子和氢分子同时存在时,除铂以外,很多物质的表面都可能形成氢电极。

例如我们把锌电极和石墨电极浸入稀酸溶液中,并且用导线将这两个电极联结起来,从串联在其中的电压表可以看出,在这两个电极之间产生一定的电势差。我们知道,石墨本身在溶液中

并不能抛出碳离子，因而不可能表现出自己的电极电势。显然，这一电势差的存在，是由于石墨电极的表面，当氢离子被还原成  $H_2$  时，吸附了  $H_2$  而形成了氢电极所引起的。

在酸溶液中，浸入两个不同的金属电极，用导线联结起来（或者使它们相互接触），则在活性较弱的金属表面也会发生氢离子的还原而成为氢电极。

图 3.6 表示惰性金属浸于溶液中形成氢电极的情况。

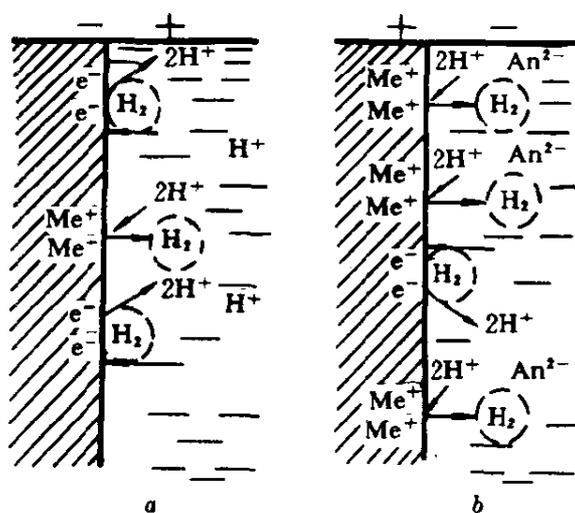


图 3.6 氢电极产生电极电势示意图

a. 氢电极在水中 b. 氢电极在酸中

从上述的例子可以看出，气体电极所吸附的气体在电极与溶液的界面上通过电子的得失，能与它的离子进行相互转变，当相互转变的速率相等时，即建立起平衡，此时表现出一定的电极电势，这电势即为该气体电极的平衡电势。

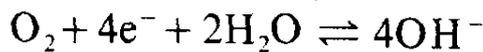
设某一金属在酸溶液中吸附了  $H_2$  (分子)，在它的表面将自动地进行着如上式所示的正逆两个过程。在溶液中  $H^+$  的离子浓度很小的情况下(例如水)，达到平衡时正向过程——  $H_2$  失去电子给金属，自己变成  $H^+$  占优势，此时金属表面对溶液来讲将荷负电(如图 3.6a)；在  $H^+$  的离子浓度很大的情况下，从上式可以看出，平衡将向左移动， $H^+$  将从金属上取得电子而成为  $H_2$ ，此

时金属对溶液来讲将稍荷正电(如图 3.6b)。

由此可见, 在  $H^+$  的离子浓度和  $H_2$  的气体压力一定的情况下, 在金属表面与溶液的界面, 也会建立起双电层, 因此氢电极也就表现出一定的电势值。

象氢电极一样, 如果使铂在溶液中吸附  $O_2$ , 也能形成气体电极, 这种电极叫做氧电极。

在氧电极上建立起如下平衡:



因为氧分子是很强的氧化剂, 上式的平衡强烈地移向右方, 即  $O_2$  要从金属上取得电子而变成  $OH^-$  负离子, 因此金属表面对溶液来讲将荷正电(如图 3.7)。表征氧电极过程平衡的电势, 叫做氧电极电势, 它与溶液中的  $OH^-$  的离子浓度和  $O_2$  的分压有关。当  $OH^-$  的离子浓度为  $1\text{mol} \cdot L^{-1}$ ,  $O_2$  的压力为  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  时, 氧电极的电势叫做氧电极的标准电极电势, 等于  $+0.401\text{V}$ 。

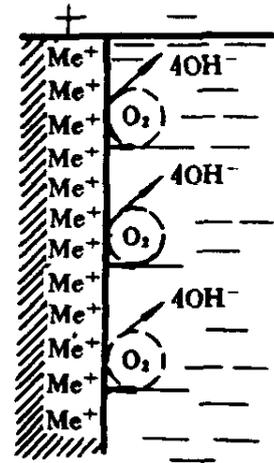
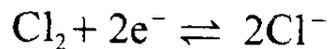


图 3.7 氧电极产生电极电势的示意图

在惰性金属表面上卤素也能被吸附而形成气体电极, 例如氯气在电极上进行如下的可逆过程:



氯电极的标准电极电势为  $+1.36\text{V}$ 。气体电极的电势与溶液中它自己离子浓度的关系, 也服从能斯特公式。从上述的氢电极过程和氧电极过程可以看出, 氢电极与氧电极的电势都与溶液中的 pH 值有关, 而氯电极的电势则仅与溶液中的  $Cl^-$  的离子浓度有关, 不受 pH 值的影响。

在金属腐蚀过程中, 常会遇到与气体电极电势有关的情况。例如: 当某些金属(如 Fe、Ni 等)溶解于酸时, 就产生一个电势, 相当于氢电极的平衡电势; 也就是说, 这样产生的电势有着氢电势的特征, 它随着溶液的 pH 值与氢的分压而变化。在这种情

况下，决定电势的基本过程是： $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$  的过程，而金属溶解的过程较之上述过程的速率要小得多，因此后一过程对电势影响不大。

不锈钢在充气(空气)的溶液中所表现的电势，大致与氧电极电势相近，这电势也决定于氧的分压及氧到达金属表面的速率而与腐蚀介质中金属本身的离子的浓度无关。

### § 3.7 氧化还原电极

我们知道，电极过程都是有电子参与反应的过程，因此广义地说，所有电极都可以看做是氧化还原电极。但是氧化还原电极这一名称一般是用在比较狭义的范围。它只适用于这样的电极，即电极材料本身不发生任何变化，而只是当反应物在其表面进行氧化或还原时起着供给或带走电子的作用。

假如我们把铂片浸于氯化铁溶液中，则  $Fe^{3+}$  将从铂片上取得一个电子而还原为  $Fe^{2+}$ ，结果铂片将荷正电。靠近铂表面的溶液原来含有  $Fe^{3+}$  和  $Cl^-$ ，并且是每一个  $Fe^{3+}$  配有三个  $Cl^-$  以保持其电性中和，现在由于  $Fe^{3+}$  转变成为  $Fe^{2+}$ ，结果就使得溶液中的  $Cl^-$  过剩，所以紧靠铂片的液层将荷负电。这样在铂片—溶液的界面也形成了“双电层”(如图 3.8a)。

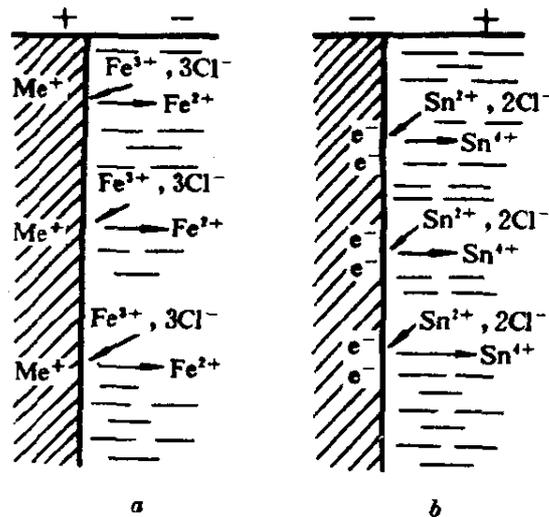


图 3.8 铂片在氧化剂、还原剂溶液中形成双电层

双电层的形成意味着在铂片上建立起如下的平衡:



这里  $\text{Fe}^{3+}$  是氧化剂, 而  $\text{Fe}^{2+}$  是它的还原态。当某一氧化剂和它的还原态建立起平衡时, 就具有一定的电势, 这个电势我们通常就称之为氧化还原电势。

另一种情况是当我们把铂片浸入某一还原剂的溶液中, 则还原剂将失去电子给铂片, 使后者荷负电, 而紧靠铂片的溶液层则荷正电。

例如将铂片浸于二价锡盐(如  $\text{SnCl}_2$ )溶液, 则  $\text{Sn}^{2+}$  失去电子给铂片而自己被氧化成  $\text{Sn}^{4+}$ 。结果铂片荷负电, 紧靠铂片的溶液层原来是  $\text{Sn}^{2+}$  与  $2\text{Cl}^{-}$  相互配合维持电性中和的, 现由于  $\text{Sn}^{2+}$  转变为  $\text{Sn}^{4+}$ , 故荷正电, 这样也产生一双电层(如图 3.8b) 并建立起如下的平衡:



这里,  $\text{Sn}^{2+}$  为还原剂, 而  $\text{Sn}^{4+}$  则是它的氧化态。

因此, 在电极上, 当还原剂与其氧化态之间建立起平衡时, 具有一定的电势, 也叫做氧化还原电势。

综上所述, 可以得到这样的结论: 当惰性电极浸于氧化剂或还原剂溶液中, 在它的氧化态与还原态之间建立了平衡时, 就具有一定的氧化还原电势。

从氧化还原电势数值的大小和符号, 我们就可以判断氧化剂或还原剂的氧化或还原能力。氧化剂愈强, 电极所具有的电势愈正; 还原剂愈强, 电极所具有的电势愈负。

表 3.5 列出一些氧化还原反应的标准电势。

所有氧化还原的电极过程, 都可以写成如下的形式:



式中, 含有较低价元素的物质为还原态物质, 含有较高价元素的物质为氧化态物质, 例如:



表 3.5 标准氧化还原电势

No.	反 应	标准氧化还原电势 / V
1	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.410
2	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0.400
3	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	0.160
4	$\text{Ti}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	0.370
5	$\text{MnO}_4^{-} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.564
6	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
7	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.330
8	$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.510
9	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	1.750
10	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.817

$\text{Fe}^{2+}$  即为还原态物质，而  $\text{Fe}^{3+}$  为氧化态物质。氧化还原电势除由氧化剂或还原剂的性质决定之外，还与氧化态物质的浓度及还原态物质浓度有关，而这中间的关系，可以用能斯特方程式表示（在 25℃ 时）：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (3.2)$$

式中， $\varphi$  —— 氧化剂或还原剂在某一浓度下的氧化还原电势； $\varphi^{\ominus}$  —— 标准氧化还原电势，即当氧化态物质和还原态物质的浓度相等时，或都等于单位浓度 ( $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时的氧化还原电势； $n$  —— 参与反应的电子数；[氧化态] —— 氧化态物质的浓度（准确地说应为活度）；[还原态] —— 还原态物质的浓度。

如果氧化还原反应式中氧化态物质或还原态物质的系数不等于 1，在应用能斯特方程式时，应以此系数作为对应浓度的方次数。

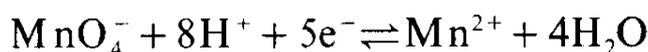
兹以  $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{e}^{-}$  为例说明能斯特方程式的应用。已知这一电极过程的标准氧化还原电势为 +0.77V，如果  $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{Fe}^{2+}] = 0.0001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则它的氧化还原电势为：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\varphi = \left( 0.77 + \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{0.0001} \right)$$

$$\varphi = (0.77 + 0.059 \log 10^4) = 1.006V$$

在氧化还原反应中，如果氧化剂或还原剂是复杂阴离子，同时又有 $H^+$ 参加反应，则溶液中 $H^+$ 的离子浓度也会对氧化还原电势发生影响。例如下面的反应：



当应用能斯特方程式计算它的氧化还原电势时，可采用如下的式子：

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

从上式可以看出， $H^+$ 的离子浓度强烈地影响氧化还原电势，当 $H^+$ 的离子浓度增加时，电势迅速增加，即促进 $MnO_4^-$ 的氧化能力迅速地增强。

以上我们讨论了三种不同电极的平衡电势，第一种是金属于溶液中与它的离子建立了平衡；第二种是惰性金属在溶液中吸附了气体与相应的离子建立了平衡；第三种是惰性金属在氧化剂或还原剂的溶液中，氧化态物质与还原态物质建立了平衡。所有这三种电极的电极电势的产生，都是由于在电极表面进行氧化还原过程形成了双电层所引起的。当氧化与还原两个相反过程的速率达到相等时，即建立了平衡时，电极即表现出一定的电极电势。

### 参 考 书 目

- [1] Г. В. 阿基莫夫著，曹楚南译，《金属的腐蚀与保护学基础》，高等教育出版社，1959。
- [2] Н. Д. 托马晓夫著，余柏年等译，《金属腐蚀理论》，科学出版社，1957。
- [3] И. Я. 克林诺夫著，火时中等译，《化工器械之腐蚀及耐腐蚀材料》，高等教育出版社，1957。
- [4] В. В. Скорчеллетти，“Теоретическая электрохимия,” Госхимиздат, 1959.
- [5] М. А. Толстая，“Гальванические элементы и электрохимическая коррозия,” Госхимиздат, 1955.

## 第四章 电化学腐蚀理论

### § 4.1 电化学腐蚀的原因

经过人们一系列的研究已经确定，金属与电解质溶液作用所发生的腐蚀，是由于金属表面发生原电池作用而引起的。因此，这一类腐蚀，通常叫做电化学腐蚀。

大家知道，当将两种金属放在电解质溶液内，并以导线联结之，导线上便有电流流过，这种装置，就叫做原电池。例如伏特电池的装置便是(如图 4.1 所示)。

伏特电池所产生的电流，是由于它的两个电极——锌板与铜板在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的电势彼此不同，因而在它们之间存在着一定的电势差所引起的。

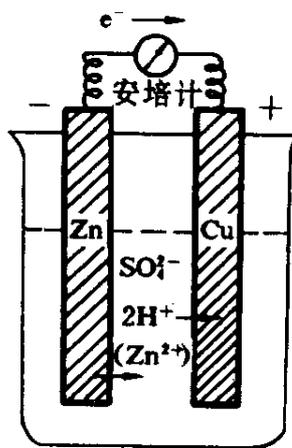


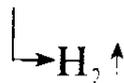
图 4.1 伏特电池图解

这里，锌的电势较低<sup>1</sup>，铜的电势较高。用导线将它们联结起来时，在电极—溶液界面所建立起的电极过程的平衡就遭受破坏，而在两极上分别进行如下的电极反应：

在锌电极上，电势较低，失去电子，进行氧化。

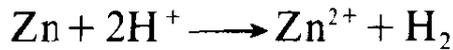


在铜电极上，酸中的氢离子接受电子进行还原，成为  $\text{H}_2$  逸出。



<sup>1</sup> 金属电势的高低，是指按它们的电势值相比较而言的，如果电势值愈负我们说它的电势愈低。

整个电池的反应为:



物理学上的传统概念,认为电流是从电势高的一端沿导线流入电势较低的一端。在上例中电流是从铜板流向锌板,而电子流的方向恰恰与此相反,即由锌板流向铜板。在讨论腐蚀问题时,通常规定电势较低的电极称为阳极,电势较高的电极称为阴极。

由上面的电极反应可以看出,在伏特电池中,作为阳极的是锌,由于锌不断地失去其电子并将自己的锌离子投入溶液,锌即溶解;作为阴极的是铜,它仅起着传递电子的作用,使  $\text{H}^+$  放电成为  $\text{H}_2$ ,从它的表面逸出,而铜本身没有发生什么变化。

如果我们把铜和锌两块金属直接接触在一起并浸于电解质溶液中(例如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),也将发生与上述原电池同样的变化,如图 4.2 所示。在这种情况下,锌与铜仍然可以看成是电池的两极,锌为阳极,它所失去的电子,流过与它直接接触的铜(作为阴极)并在它的表面上为溶液中的  $\text{H}^+$  所接受,于是锌不断地变成  $\text{Zn}^{2+}$  而转移入溶液中。因此,我们说锌遭受腐蚀。由此可见,金属在电解质溶液中的腐蚀是由于形成原电池所引起的。类似这样的电池,我们就称之为腐蚀原电池或腐蚀电池。

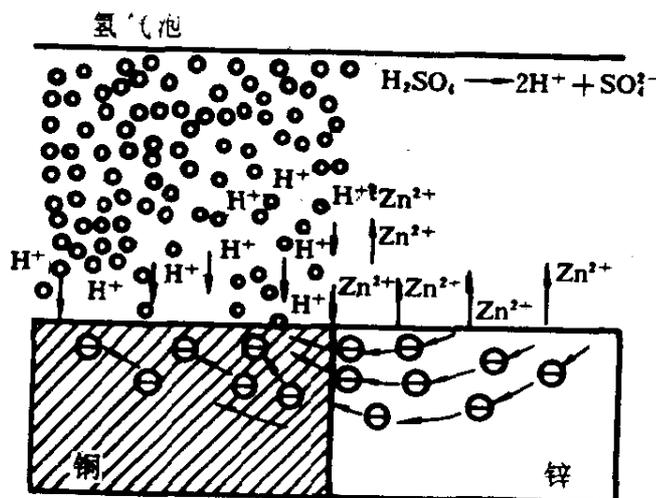


图 4.2 锌与铜接触在一起在硫酸中的溶解图解

即使是一块金属，不与其它金属相接触，放在电解质溶液中，也会产生与上述相类似的腐蚀电池。例如工业锌中常含少量杂质（如杂质 Fe 以  $\text{FeZn}_7$  的形式存在），杂质的电势较锌的电势为高。此时锌为阳极，杂质为阴极，于是形成电池。电池工作的结果是锌溶解而遭受腐蚀， $\text{H}_2$  则成为气泡在杂质表面上逸出。图 4.3 表示工业锌在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中溶解的情况。

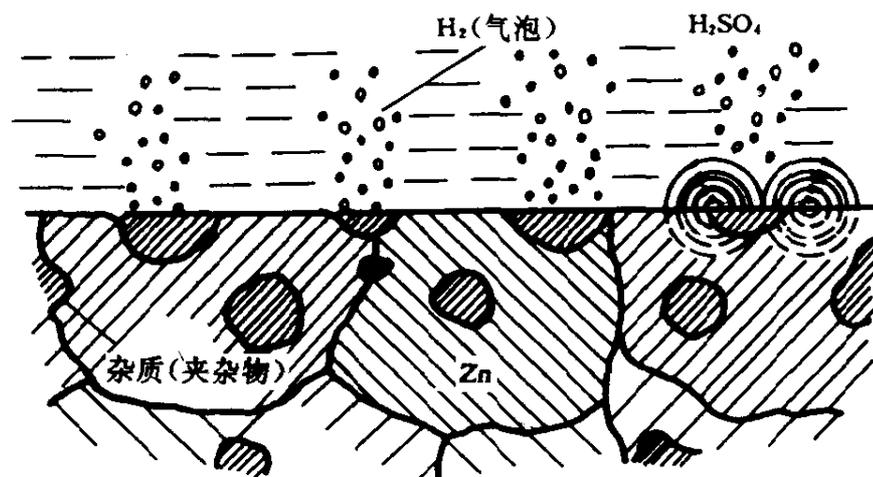


图 4.3 含杂质的工业用锌在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中溶解的示意图

在金属表面上分布着很多杂质，当它与电解质溶液接触时，每一颗杂质对于金属本身来说都成为阴极，所以在整个表面就必然有很多微小的阴极和阳极同时存在，因而在金属表面就形成许多微小的原电池。这些微小的原电池称为微电池。

不难看出，微电池的腐蚀作用与前面所述的一般原电池作用，并没有本质上的区别。

总结前面所述，可以把电化学腐蚀过程看做是下列三个环节组成的：

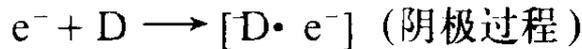
① 在阳极，金属溶解，变成金属离子进入溶液中。

$\text{Me} \longrightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$  (阳极过程)；

② 电子从阳极流到阴极；

③ 在阴极，流来的电子被溶液中能够吸收电子的物质(D)

所接受。



在阴极附近能够与电子结合的物质是很多的，但在大多数情况下，是溶液中的  $H^{+}$  和  $O_2$ 。 $H^{+}$  与电子结合形成  $H_2$ ， $O_2$  在溶液中与电子结合生成  $OH^{-}$  (参看下面 §4.7 及 §4.8)。

图 4.4 为电化学腐蚀过程的示意图。

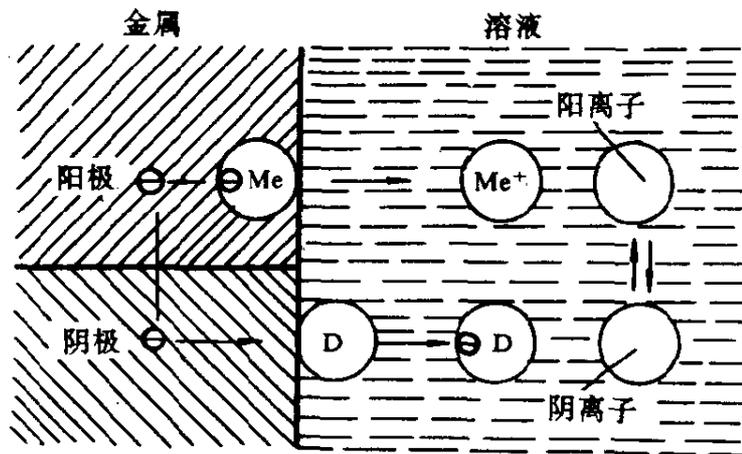


图 4.4 电化学腐蚀过程示意图

这三个环节是相互联系的，三者缺一不可，如果其中一个环节停止进行，则整个腐蚀过程也就停止。

从以上的讨论我们很清楚地看出，金属电化腐蚀的产生，是由于金属与电解质溶液相接触时，金属表面的各个部分的电极电势不尽相同，结果形成腐蚀原电池，其中电势较低的部分成为阳极，容易失去电子，遭受腐蚀；而电势较高的部分则成为阴极，只起传递电子的作用，不受腐蚀(如果不发生二次腐蚀过程)。

## § 4.2 腐蚀电池的类型

根据组成电池的电极的大小，可以把腐蚀电池分为两类；宏电池和微电池。

### 1. 宏电池

宏电池的电极用肉眼可以看得见。这一类电池又可分为如下

几种:

1) 不同的金属浸于不同的电解质溶液内, 丹聂尔电池便是这一类电池的例子, 如图 4.5 所示, 可简单表示如下:

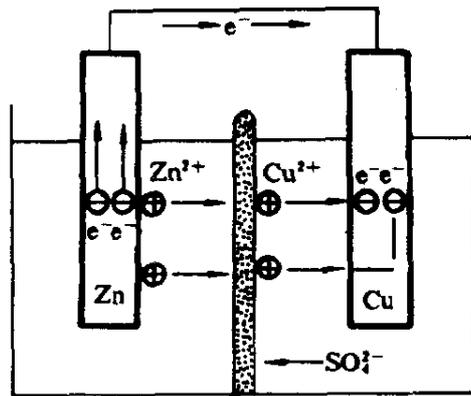
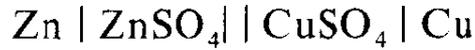


图 4.5 丹聂尔电池结构图解

这里锌为阳极, 铜为阴极。锌失去电子溶解于溶液中; 在铜极上  $\text{Cu}^{2+}$  接受电子成为金属铜而析出。

2) 不同的金属与同一电解溶液相接触, 例如, 轮船的推进器是用青铜制成的, 当船与海水接触时, 由于青铜的电势较高, 而附近船壳钢板的电势较低(参看第三章 § 3.5 腐蚀电势序), 于是构成腐蚀电池。钢板成为电池的阳极而遭受腐蚀(如图 4.6)。

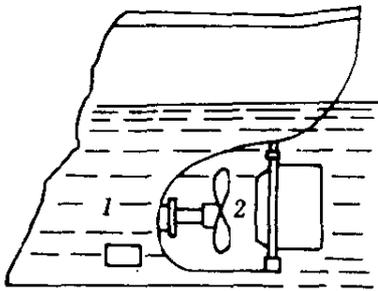


图 4.6 轮船船尾部分结构

1——船壳(钢板); 2——推进器(青铜)

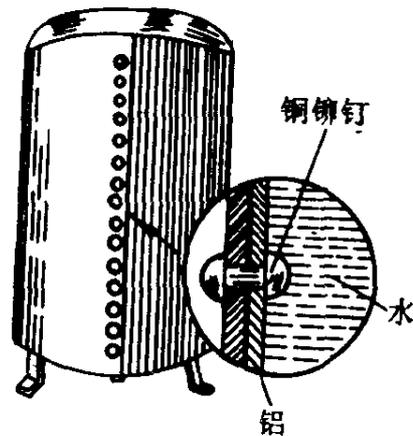


图 4.7 有铜铆钉的铝容器结构图

又如铝制的金属容器，用铜铆钉铆接，如果铆接处与电解质溶液接触，由于铜与铝具有不同的电势，结果也形成腐蚀电池。这里铜为阴极，铝为阳极，结果是铆钉周围的铝遭受腐蚀(如图4.7)。

上面两个例子说明，在电解质溶液中两种金属互相接触，由于电势不同，其中一种金属遭受腐蚀，这种腐蚀，通常又称电偶腐蚀。在上一章所述的金属腐蚀电势序，对于判断电偶腐蚀，很有帮助。位于腐蚀电势序前面的金属与位于后面的金属相接触，便形成电偶，前面的金属为阳极，受到腐蚀。两种金属在腐蚀电势序中距离得愈远，前面一种金属腐蚀就愈严重。

3) 同一种金属与相同的电解液接触(但其浓度、温度、流动速率不相同)如果电解液的浓度不同，即形成所谓浓差电池(如图4.8)。

由能斯特公式

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln c$$

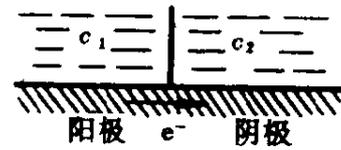


图4.8 浓差电池图解  $c_1 < c_2$

可以看出，金属的电势与金属离子浓度有关，如果电解质溶液是含有金属本身离子的溶液，那么溶液愈稀，金属的电势愈低；溶液愈浓，电势愈高。在图4.8中如果  $c_1 < c_2$  则金属左边部分将为阳极而右边部分为阴极。

从公式还可以看出溶液的温度对金属的电势也有影响。

在金属腐蚀中最有实际意义的，是氧浓差电池，或称充气不均电池。

氧浓差电池是由金属与含氧量不同的溶液相接触而形成的。第三章 §3.6 曾经指出，金属浸于含有氧的溶液中会形成氧电极，并发生如下的电极过程： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ 。氧电极的电势与氧的分压有关，它们的关系可用下式来表示：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{0.059}{4} \lg \frac{[O_2][H_2O]^2}{[OH^-]^4}$$

可以看出，溶液中  $O_2$  的浓度愈大，氧电极电势愈高。因此如果溶液中的各部分的含氧量不同，在氧浓度较小的地方，金属的电势较低，成为阳极，在这里金属常常遭受腐蚀。

图 4.9 是一个表示氧浓差电池的简单装置，将两块铁片放在一个盛有稀 NaCl 溶液的容器中，中间用素烧陶瓷板或盐桥把它们分隔开，于是在一边通入空气，另一边通入氮，如果把这两块铁片用导线通过一个电流表联结起来，可以看见有电流通过，说明有空气流入的铁片的电势比通入  $N_2$  气铁片的要高，也就是说左边的铁片为阴极，右边的铁片为阳极，结果右边的铁片遭受腐蚀。

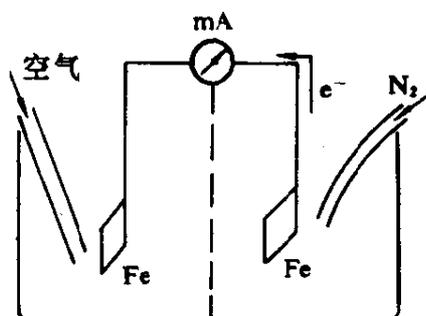


图 4.9 氧浓差电池示意图

如果我们在一块磨光了的钢片上，滴上一滴 NaCl 溶液(这种 NaCl 溶液，事先加入少许  $K_3Fe(CN)_6$  和酚酞指示剂)，经过 10 min 后，就可以发现在液滴的周围出现红色，液滴的中央出现蓝色沉淀，如图 4.10 所示。

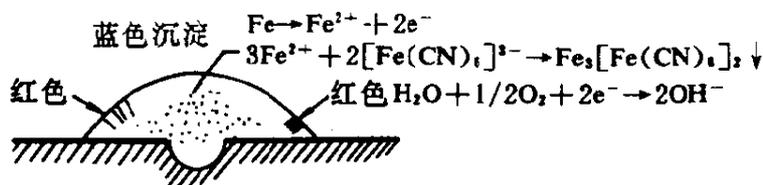
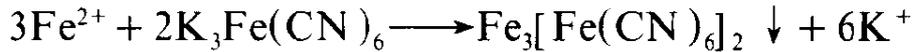


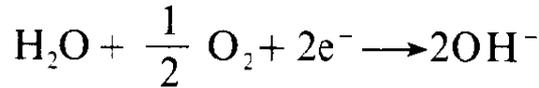
图 4.10 钢表面上盐水液滴腐蚀现象

这种现象，可以作这样解释：在液滴周围，因为氧的浓度比液滴中央要大，和 NaCl 溶液接触的铁片，就构成了氧浓差腐蚀

电池，中央部分为阳极，Fe 受腐蚀变成  $\text{Fe}^{2+}$ ，而  $\text{Fe}^{2+}$  与溶液中的  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  作用，起如下反应：



就生成蓝色的滕氏蓝沉淀( $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ )。在液滴的周围，由于空气中的氧容易扩散进去，就成为阴极，于是发生如下的阴极过程：



结果溶液中的  $\text{OH}^-$  浓度增加，对于酚酞指示剂就呈现红色。

在实际工作中常常碰到这类腐蚀，例如置于静止的水中的铁桩(图 4.11)，我们常常发现其埋在砂中的部分发生腐蚀，而上部即在水中的部分(接近水面)则不腐蚀。这是因为靠近水面的那部分铁桩，由于其周围的水含氧浓度高(氧容易从空气中扩散进来)，它的电极电势较高而成为阴极；埋在砂中的部分，氧比较不容易到达，电极电势较低而成为阳极，所以发生腐蚀。又如金属部件的各种缝隙或死角，由于氧不易到达，就成为阳极而遭受腐蚀。金属设备接触气液交界的液面，靠气相的部分，氧容易到达，是阴极，紧靠液面下的部分就是阳极，它们之间由于氧浓差电池引起的腐蚀，就是生产上最普遍存在的所谓水线腐蚀，如图 4.12。

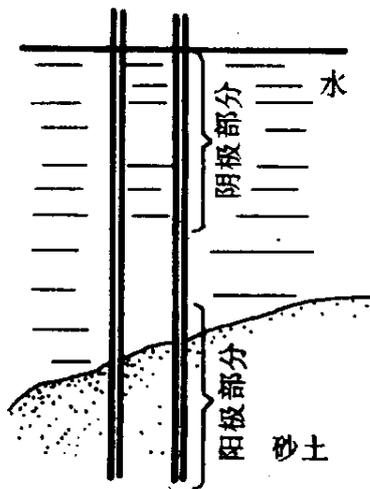


图 4.11 铁桩上因充气不均形成腐蚀电池

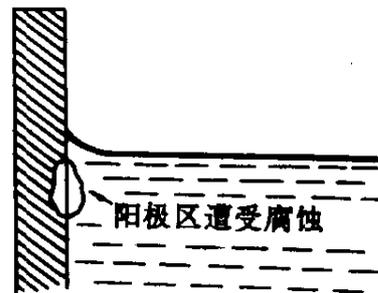


图 4.12 水线腐蚀示意图

## 2. 微电池

在金属表面上由于存在许多极微小的电极而形成的电池，称为微电池。微电池是由于金属表面的电化学的不均匀性所引起的，不均匀性的原因是多方面的，下面仅就其中比较重要的加以说明：

1) 金属的化学成分不均匀性 如所周知，一般工业纯的金属常常含有杂质。例如锌中含的铁杂质以  $\text{FeZn}_7$  的形式存在，它的电势比锌的为高，形成微电池的阴极(如图 4.13)。又如碳钢中的  $\text{Fe}_3\text{C}$ ，铸铁中的石墨等杂质，由于它们的电势较高，在金属表面就成为许多微阴极，与电解液接触就形成许多短路的微电池。

2) 金属组织的不均匀性 有的金属和合金其晶粒及其晶界的电势是不完全相同的。例如工业纯铝，据测定其晶粒及晶界的平均电势差为  $0.585\text{V} - 0.494\text{V} = 0.091\text{V}$  这表明晶粒是阴极，晶界为阳极(如图 4.14)。

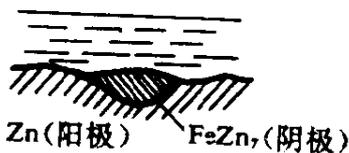


图 4.13 锌中由于含有杂质形成微电池



图 4.14 金属晶粒与晶粒边缘形成的微电池

液态合金凝固时常有偏析现象，这种偏析也是引起不均匀性的原因之一。例如当  $\alpha$ -黄铜结晶时产生偏析，先结晶的部分含 Cu 较多，电势较高，成为阴极；而后结晶的部分含 Cu 较少，电势较低成为阳极。

3) 金属物理状态不均匀性 金属在机械加工过程中常常造成金属各部分形变不均匀性及内应力的不均匀性，一般的情况是变形较大部分为阳极。例如在铁板弯曲处及铆钉头的腐蚀，就是由于这个原因引起的(如图 4.15)。经验证明，受应力的部分常为阳极，最容易受腐蚀。如锅炉腐蚀、海船应力集中处的腐蚀，就是由于应力不均匀所产生的。



图 4.15 金属板弯曲处容易  
发生腐蚀

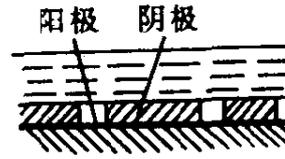


图 4.16 金属表面膜由于不完整  
而形成的微电池

此外，金属表面温度的差异、光照不均匀也会影响到各部分的电势发生差异。

4) 金属表面膜如果不完整，有孔隙，则孔隙下金属表面部分的电势较低，成为微电池的阳极(如图 4.16)。

### § 4.3 电化学腐蚀速率

从上面的讨论可以看出，电化学腐蚀是由于金属与电解质溶液作用进行电化学反应的结果。

图 4.17 是一个腐蚀电池的示意图，电池工作时，作为电池阳极的金属不断地失去电子，进行如下的阳极过程：

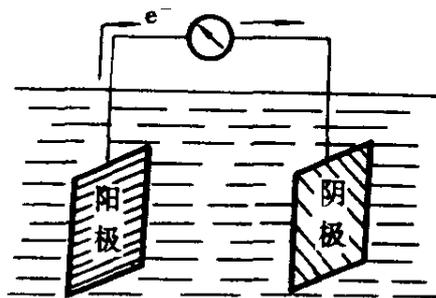


图 4.17 腐蚀电池模型

结果金属被溶解而遭受腐蚀。可以看出，它失去的电子愈多，即流出的电量愈多，金属溶解得也就愈多，而它的溶解量与电量之间的关系，服从法拉第定律：

$$W = \frac{QA}{Fn} = \frac{ItA}{Fn} \quad (4.1)$$

式中,  $W$ ——金属腐蚀量;  $Q$ ——流过的电量(在  $t$  秒内);  $F$ ——法拉第常数;  $n$ ——金属的价数;  $A$ ——金属原子量;  $I$ ——电流强度(安培)。

因为腐蚀速率是指金属在单位面积上单位时间内所损失的质量, 若以  $K$  表示, 则:

$$K = \frac{W}{S \cdot t} = \frac{ItA}{StFn} = \frac{iA}{Fn} \quad (4.2)$$

$i$  为电流密度。

若腐蚀速率以  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  表示, 则为:

$$K = \frac{W}{St} = \frac{IA \cdot 3600}{SFn} = \frac{iA \cdot 3600}{Fn} \quad (4.3)$$

如电流密度  $i$  取  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 可将式(4.3)化简为:

$$K = 3.73 \times 10^{-4} i \cdot \frac{A}{n} \quad (4.4)$$

由式(4.3)和(4.4)可以看出: 腐蚀电池的电流强度或电流密度愈大, 金属腐蚀速率愈大。因此由电流强度  $I$  或电流密度  $i$  的数值, 即可计算出金属的腐蚀速率。

#### § 4.4 极化作用

· 设有一个腐蚀电池, 由  $\text{Zn} | \text{电解液} | \text{Cu}$  所组成, 这里  $\text{Zn}$  为阳极,  $\text{Cu}$  为阴极。如果  $\text{Zn}$  片及  $\text{Cu}$  片的电势分别测得  $\varphi_{\text{Zn}} = -1.0\text{V}$  及  $\varphi_{\text{Cu}} = 0.1\text{V}$ , 体系中的电阻  $R$  为  $0.1\Omega$ , 则根据欧姆定律电池通过的电流应为:

$$I = \frac{\varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}}}{R} = \left( \frac{0.1 - (-1.0)}{0.1} \right) = \left( \frac{1.1}{0.1} \right) = 11\text{A}$$

若阳极的表面积为  $5\text{cm}^2$ , 按照这样的电流强度计算出来的腐

蚀速率:

$$K = \frac{IA \times 3600}{SFn} = \left( \frac{11 \times 65 \times 3600}{5 \times 96500 \times 2} \right) = 2.65 \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

但实验证明, 实际上的腐蚀速率仅为计算值的  $\frac{1}{50} \sim \frac{1}{20}$ , 即阳极上的电流密度(单位面积的电流强度)比计算值要小得多。现在我们分析一下电流密度为什么会减小的原因。

如所周知, 根据欧姆定律:

$$I = \frac{E}{R} = \frac{\varphi_{\text{阴极}} - \varphi_{\text{阳极}}}{R}$$

影响电池电流的因素应该有两个: 1) 电池的电阻; 2) 两极间的电势差。在上述情况下, 电池的电阻实际上没有多大的改变, 因此, 腐蚀电池在通电后其电流的减小, 必然是由于阳极与阴极的电势以及它们的电势差发生了改变。

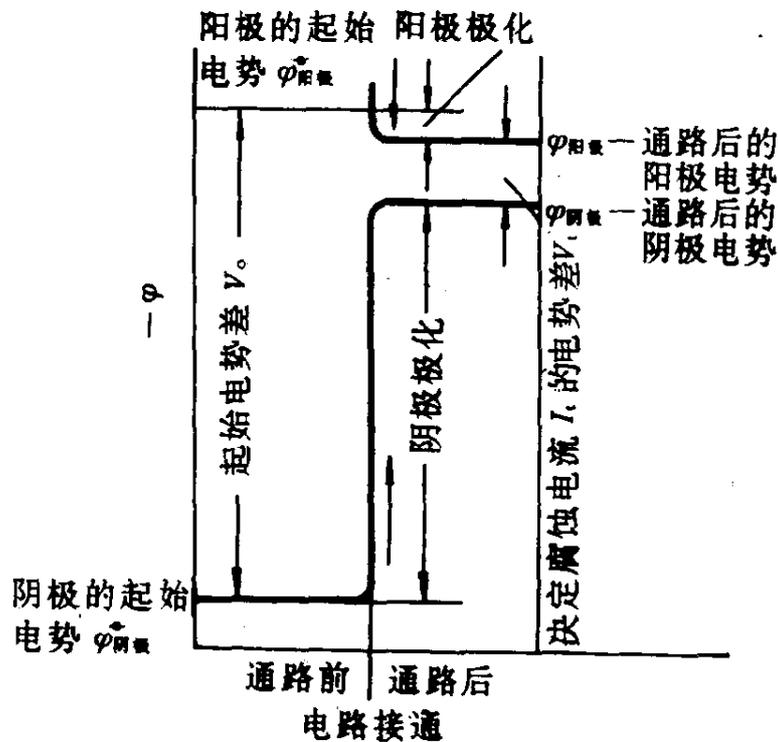


图 4.18 腐蚀电池接通电路前后阳极与阴极的电势变化图解

通过实验, 证明这一论断是正确的。从电势的测定可以看出,

最初两极的电势与接通电路后的电势有显著差异。图 4.18 表示两极在接通电路前后电势变化的情况。从图可以看出，当电池接通电路以后，阴极的电势变得更负；阳极的电势变得更正。

结果是阴极与阳极之间的电势差，由原来的  $V_0$  变为  $V_1$ ，即电势差比未接通电路之前减小很多。这样就使得原电池的电流强度减小，即：

$$I_{\text{最初}} = \frac{\varphi_{\text{阳极}}^{\oplus} - \varphi_{\text{阴极}}^{\oplus}}{R} = \frac{V_0}{R} ; I_1 = \frac{\varphi_{\text{阳极}} - \varphi_{\text{阴极}}}{R} = \frac{V_1}{R}$$

原电池由于通过电流而减小电池两极间的电势差，因而引起电流强度降低的现象，我们称之为电池的极化作用。

由于电池发生极化作用，腐蚀电流强度即行减小，从而降低金属腐蚀速率。因此探讨极化作用的原因及其影响因素，对于金属腐蚀问题的研究具有重大意义。

下面我们来讨论阳极电势为什么会变得更正，阴极电势为什么会变得更负？

## § 4.5 阳极极化

原电池中的阳极电势，在通过电流之后，向正的方向移动的现象，称为阳极极化。

产生阳极极化的原因有如下几个：

1. 阳极过程进行得比失去电子的过程为慢

我们知道，阳极过程是金属离子从晶格转移到溶液中并形成水化离子的过程。



这一过程，只有在阳极附近所形成的金属离子不断地离开的情况下，才能顺利地进行。

如果金属离子进入溶液的速率小于电子由阳极出来进入外面导线的速率，则在阳极上就会有过多的正电荷积累，这样就会引起电极双电层上的负电荷减少，于是阳极电极电势就向正的方向

移动，这样的极化，通常称之为活化极化或电化极化。

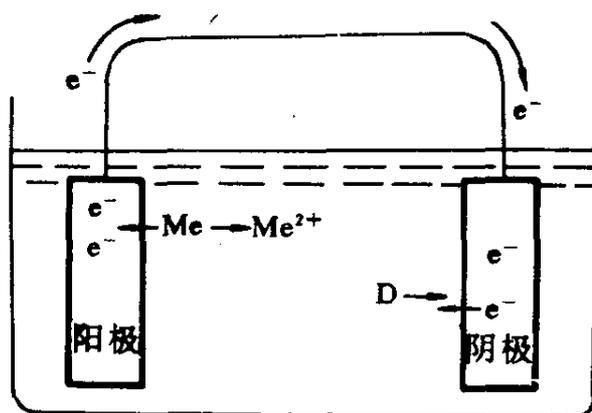


图 4.19 腐蚀电池极化示意图

## 2. 金属溶解时，进入溶液中的金属离子扩散得不够快

在阳极过程中产生的金属离子，首先是进入阳极表面附近的溶液中，如果这些金属离子向外扩散得很慢，结果就会使得阳极附近的金属离子浓度逐渐增加，引起所谓浓差极化。从式(3.1)可以看出。随着金属离子浓度的增加，电极电势必然朝正的方向移动。

## 3. 在金属表面上形成了钝化膜

某些金属在一定条件下(例如在溶液中含有氧化剂时)进行阳极极化时容易生成保护性膜，使金属钝化。在这样情况下，金属变成离子的过程就被生成的保护膜所阻碍，此时阳极电势强烈地向正的方向移动。因为金属表面膜的产生，使得电池系统的电阻也随着增加而引起极化，所以这种极化作用又称电阻极化。

消除阳极极化，实际上就是促使阳极过程进行，称为阳极去极化。设法把阳极产物不断地从阳极表面除掉就能达到这个目的。因此，搅拌溶液，使阳极产物形成沉淀或形成络离子等，都可以加速阳极去极化过程。例如铜及其合金在含氨的溶液中很容易遭受腐蚀，就是因为  $\text{NH}_3$  与阳极产物  $\text{Cu}^{2+}$  形成了络离子  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，从而促进了阳极去极化的进行。

由此可见，阳极去极化能促进金属腐蚀，而阳极极化则相反，会阻碍阳极过程的进行，即减慢金属的腐蚀。阳极极化程度的大

小，直接影响到阳极过程进行的速率通常可从表示电势与电流密度(单位面积的电流强度)之间关系曲线(即所谓极化曲线)来判断阳极极化程度的大小。

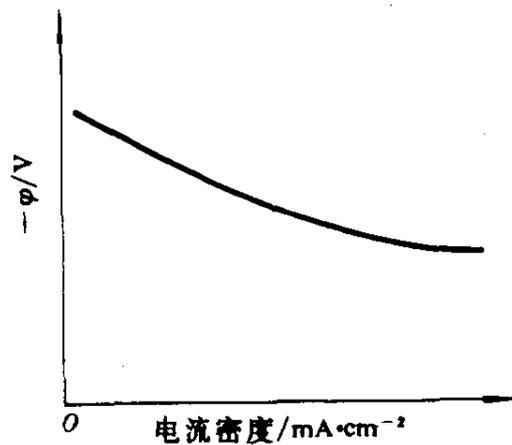


图 4.20 阳极极化曲线

图 4.20 所示为阳极极化曲线(纵坐标表示阳极电势，以向上为负，横坐标表示阳极电流密度)。由曲线的倾斜情况可以看出极化的程度，曲线愈平坦，阳极极化程度愈小(或者说极化率愈小)；反之，曲线坡度愈大，极化程度也愈大，这表示阳极过程的进行愈加困难。通常金属在活性状态下，阳极极化的程度不大，这时阳极极化曲线比较平坦；如果金属达到钝态，则阳极极化的程度很大，极化曲线的倾斜程度也就很大(参阅 §4.15 图 4.45)。

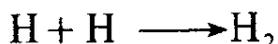
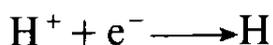
## § 4.6 阴极极化

原电池的阴极电势，在通过电流之后向更负的方向移动，这种现象叫做阴极极化。

阴极极化的原因是：从阳极送来阴极的电子，一时过多，而阴极附近能接受电子的物质由于某种原因，与电子相结合的反应速率进行得慢了一些，这样就会使得阴极上有负电荷积累，结果阴极的电势变得更负。

例如：一般金属在酸溶液中腐蚀的阴极过程是氢离子接受电

子。

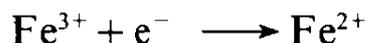
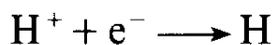


如果在某一情况下， $\text{H}^+$  接受电子慢一些，于是由阳极送过来的电子将会在阴极上积累，结果使得它的电势向负方移动。

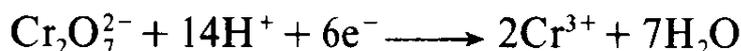
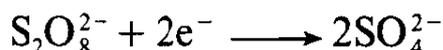
这种由于阴极过程进行缓慢所引起的极化，称为阴极活性极化。

消除阴极极化作用，叫做阴极去极化。阴极去极化可以通过下面三种途径来实现：

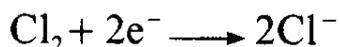
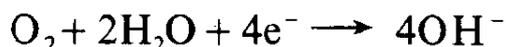
1. 溶液中阳离子的还原，例如：



2. 阴离子的还原，例如：

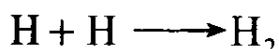
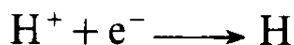


3. 中性分子的还原，例如：



其中最常见而且最重要的阴极去极化过程有下面两种：

1. 氢离子放电，逸出  $\text{H}_2$ ：



一般负电性金属——Fe、Zn 等在酸中受腐蚀，及强负电性金属——Na、K、Ca、Mg 等在中性电解质溶液中受腐蚀时，都发生这样的去极化过程。这里是氢离子接受电子消除了阴极极化的，所以象氢离子这样的物质，就称为去极化剂，这种情况，称为氢去极化腐蚀，或析氢腐蚀。

2. 氧原子或氧分子的还原：



很多金属在大气、土壤及中性电解质溶液中受腐蚀时都发生这种过程。这里，溶解在电解质溶液中的氧为去极化剂。这种情况，叫做氧去极化腐蚀或吸氧腐蚀。

以上两种情况可用图 4.21 表示。

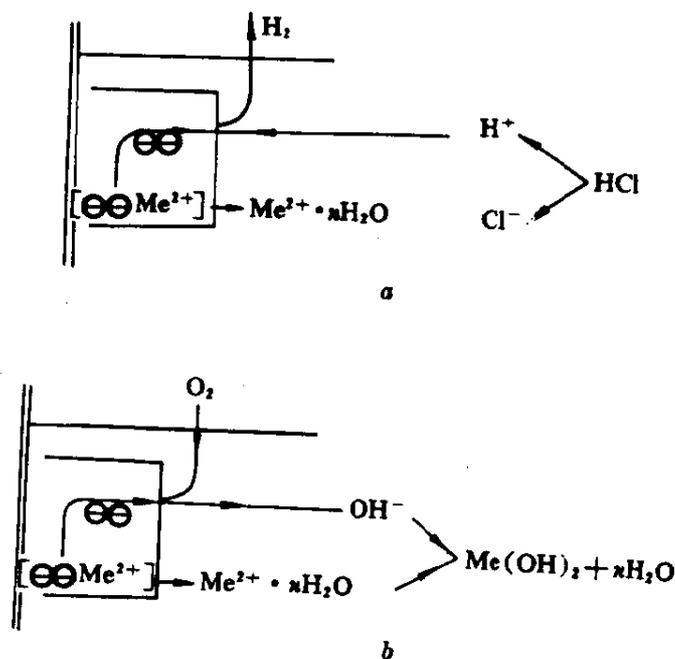


图 4.21 金属电化学溶解过程图解

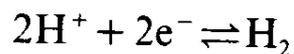
a. 氢去极化 b. 氧去极化

阴极去极化可以促使阳极不断地失去电子，从而可使金属不断地溶解。

## § 4.7 氢去极化的腐蚀

上一节已经提到发生氢去极化的腐蚀时，金属的阴极部分有氢逸出，此时，我们可以把阴极看成是氢电极。

氢电极在一定的条件下具有一定的平衡电势(参阅第三章 §3.6)，标志着在电极上建立起如下的平衡：



当电极电势比氢的平衡电势稍微负一点时，上式的平衡即由左向右移动，即发生  $H^+$  放电，逸出  $H_2$ ；相反地，如果电极电势

比氢的平衡电势稍正，则平衡向左移动， $H_2$  转变为  $H^+$ 。

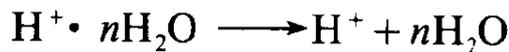
假如金属阳极与作为阴极的氢电极组成一腐蚀电池，则当金属的电势比氢电极平衡电势更负时，两极间即存在着一定的电势差，腐蚀电池即开始工作，电子不断地由阳极送到阴极，上式的平衡被破坏，而由左向右移动，结果氢气不断地从阴极表面逸出。由此可见，只有当阳极的金属电势较氢电极的平衡电势为负时，即  $\varphi_{\text{阳极}} < \varphi_{\text{氢}}$  时，才有可能发生氢去极化的腐蚀。例如：在  $\text{pH} = 7$  的中性溶液内，氢电极的平衡电势可由能斯特公式算得：

$$\varphi_{\text{氢}} = 0\text{V} + 0.059 \log[H^+] = [0.059 \times (-7)] = -0.413\text{V}$$

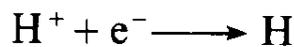
在该条件下，如果金属的阳极电势较  $-0.413\text{V}$  更负，那么产生氢去极化腐蚀是可能的。

氢去极化过程，据研究是由下列接连的几个步骤组成的：

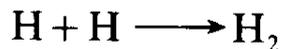
1. 水化氢离子的脱水；



2. 电子与氢离子结合成原子态氢；



3. 氢原子成对地结合成  $H_2$ ；



4. 氢分子形成气泡，从表面逸出。

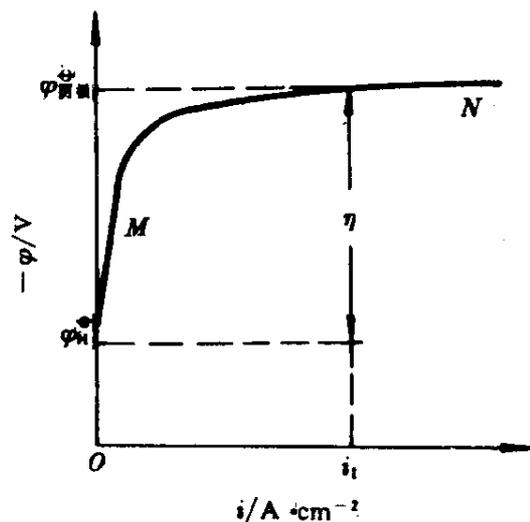


图 4.22 氢去极化作用时的阴极极化曲线， $OMN$

如果这几个步骤中有一个步骤进行得较迟缓，则整个氢去极化过程即将会受到阻滞。于是由阳极送来的电子，就会在阴极上积累起来，这样阴极的电势就会向负的方向移动，从图 4.22 所示的阴极极化曲线可以看得出来。

阴极电势变负的程度与电流密度有关。通常是在一定的电流密度下，当电势变负到达一定的数值(例如  $\varphi_{\text{阴极}}$ )时，才能见到在阴极表面有  $\text{H}_2$  继续逸出。因此  $\varphi_{\text{阴极}}$  是当电池有电流通过时， $\text{H}_2$  在阴极上逸出时的实际电势值，它总要比在该条件下氢的平衡电势值稍负一些。这个电势，通常称为氢的析出电势。在一定电流密度下，实际上氢的析出电势与氢的平衡电势之差，就叫做氢的超电势，或习惯上称为氢的超电压。

假如用  $\varphi_{\text{阴极}}$  表示氢的析出电位， $\varphi_{\text{H}_2}^{\ominus}$  表示没有通电时氢的平衡电位，则氢的超电压可以表示为：

$$\eta_{\text{H}_2} = -(\varphi_{\text{阴极}} - \varphi_{\text{H}_2}^{\ominus}) = \varphi_{\text{H}_2}^{\ominus} - \varphi_{\text{阴极}}$$

从上式可以看出，当  $\varphi_{\text{阴极}}$  的代数值较小时，超电压  $\eta_{\text{H}_2}$  较高。超电压的增加，意味着阴极电势的降低，也就影响腐蚀电池的电动势减小，结果腐蚀过程将进行得较慢。

超电压产生的原因，现代的理论认为主要是由于上述的连续几个步骤中的第二步，即氢离子放电过程发生阻滞所引起的。

因为这一步骤发生阻滞，影响到整个电极过程的速率，所以就称它为电极过程的速率控制步骤。

影响超电压的因素很多，其中主要的是电流密度、电极材料、电极表面状况和温度等。

塔菲尔(Tafel)指出，氢超电压与电流密度有如下的关系：

$$\eta_{\text{H}_2} = a + b \lg i_{\text{阴极}}$$

式中， $\eta_{\text{H}_2}$  —— 氢超电压； $i_{\text{阴极}}$  —— 阴极电流密度； $a$ 、 $b$  —— 常数。

常数  $a$  与电极表面状况、电极材料性质、溶液组成及温度有

关，在数值上等于单位电流密度时的超电压， $a$  值愈大，在给定电流密度下，其超电压愈大。

一些金属如：Sn、Zn、Cd、Hg、Tl、Pb 等的  $a$  值较大，在 0.95 ~ 1.56 之间；但另一些金属如：Pt、Pd、W、Fe、Co、Ni 等的  $a$  值则较小，在 0.1 ~ 0.8 之间。

常数  $b$  与电极材料无关，等于  $2.3 \times \frac{2RT}{nF}$ ，当  $n=1, T=293\text{K}$

时， $b=0.1 \sim 0.12$ 。

表 4.1 内列出一些金属的  $a, b$  值。

表 4.1 于 20 °C 时，在各种金属上进行析氢反应的常数  $a$  和  $b$  的数值

金 属	溶液 mol·L <sup>-1</sup>	$a/V$	$b/V$
铅	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.56	0.110
汞	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.415	0.113
镉	0.65 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.4	0.120
锌	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.24	0.118
锡	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.24	0.116
铜	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.80	0.115
银	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.95	0.116
铁	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.70	0.125
镍	0.11 NaOH	0.64	0.100
钯	1.1 KOH	0.53	0.130
铂(平滑的)	1.0 HCl	0.10	0.13

从塔菲尔公式可以看出，氢的超电压与电流密度的对数成直线关系(如图 4.23)。

氢的超电压与金属材料有关，不同的金属具有不同的氢超电压，如表 4.2 所示。

由表中可以看出氢在 Pt 上的超电压最小，即氢离子在铂的表面最容易放电，Zn、Bi、Hg、Sn、Pb 等的氢超电压较大。

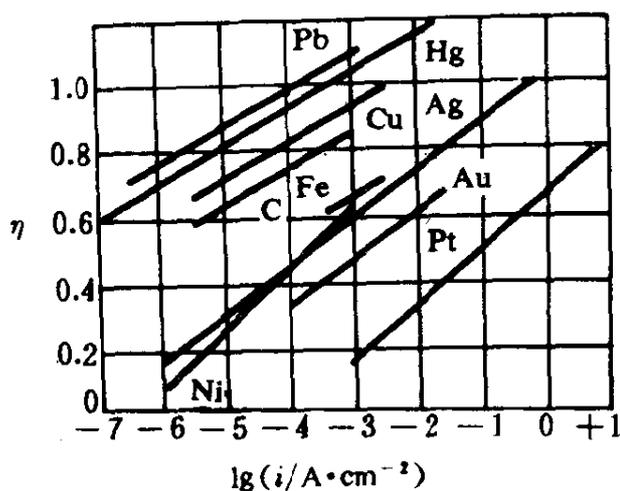


图 4.23 氢在各种金属上的超电压与电流密度的关系

表 4.2 一些金属上的氢超电压(当  $i_{\text{阴极}} = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时)

电极材料	电解质浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	超电压 /V	电极材料	电解质浓度 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	超电压 /V
Pb	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.18	C(石墨)	1.0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.60
Hg	1.0 HCl	1.04	Cd	1.0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.51
Te	1.0 HCl	1.05	Al	1.0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.58
In	1.0 HCl	0.80	Ag	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.35
Be	1.0 HCl	0.63	Ta	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.46
Nb	1.0 HCl	0.65	Cu	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.48
Mo	1.0 HCl	0.30	W	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.26
Bi	1.0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.78	Pt	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.15
Au	1.0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.24	Ni	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.30
Pd	1.0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.14	Fe	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37
Zn	1.0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.72	Sn	0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.57

金属上发生氢超电压的现象对于金属腐蚀具有很重要的实际意义。在阴极上的氢超电压愈大，氢去极化过程就愈难进行，因而腐蚀速率也就愈小。

一般金属中都含有杂质，杂质的电势通常较主体金属的电势要正一些。因此，当杂质与主体金属构成腐蚀电池时，杂质就成为阴极，如果杂质的氢超电压很小，就会加速金属的离子化过程，即促进金属的溶解。

例如：纯粹的金属锌在硫酸溶液中溶解得很慢，但是如果其中含有氢超电压很小的杂质，那末就会加速锌的溶解；如果其中所含杂质具有较高的氢超电压，那么锌的溶解就显得慢得多。图 4.24 示出杂质对锌在  $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸中腐蚀的影响。

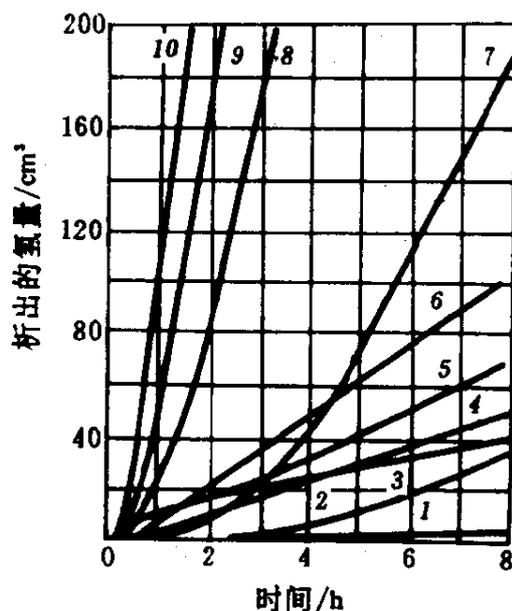


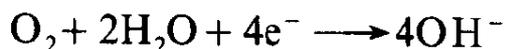
图 4.24 杂质对锌在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的溶解速率的影响

- 1 — 1% 的 Hg; 2 — 1% 的 Pb; 3 — 0.87% 的 Al; 4 — 纯 Zn;  
 5 — 1% 的 Cd; 6 — 1.1% 的 As; 7 — 1.03% 的 Sn;  
 8 — 1.07% 的 Sb; 9 — 1.23% 的 Fe; 10 — 0.97% 的 Cu

干电池外壳的锌筒，常常由于局部腐蚀电池作用，而造成自己放电发生穿孔现象，因此影响电池使用寿命。为了防止这种现象发生，通常在糊状电解质中加入少许  $\text{HgCl}_2$ ，当锌筒内壁与  $\text{HgCl}_2$  溶液接触时，锌被汞取代，于是在锌筒内壁形成汞齐，因为汞的氢超电压很大，可以阻滞锌筒局部电池所引起的腐蚀。

### § 4.8 氧去极化的腐蚀

在溶液中有氧存在时，在阴极上即进行所谓氧的离子化过程，氧被还原成为  $\text{OH}^-$ 。



氧去极化作用，只有在阳极电势较氧电极的平衡电势为负时，即  $\varphi_{\text{阴极}} < \varphi_{\text{氧}}$  才可能发生。氧的平衡电势，可用能斯特公式来计算。例如在中性溶液中，据计算，氧的平衡电势为 0.805V。

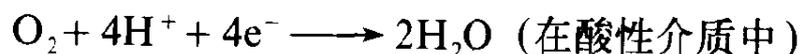
在溶液中有氧溶解的情况下，某种金属的电势如小于 0.805V，就可能发生氧去极化的腐蚀。

如果我们把氧去极化腐蚀和氢去极化腐蚀进行的条件加以比较，就可以看出前者比后者的可能性大得多。这是因为氧的平衡电势较氢的平衡电势更正，因此金属在有氧存在的溶液中首先是发生氧去极化的腐蚀。

对于在阴极上进行氧去极化过程的研究，远较对氢去极化过程的研究少得多，因此，其机理还不十分清楚。据研究，氧在阴极上还原的过程是较复杂的，但总的过程大致可以分成两个基本步骤：

1) 把氧运送到阴极。

2) 使氧离子化：



在普通情况下，氧去极化作用是由第一个步骤的速率所决定的。这一步骤比较复杂，它包括氧穿过空气和电解质溶液的界面，然后氧借机械的或热对流的作用通过电解质层，最后穿过紧密附着在金属表面上的液体层(一般称为扩散层)后，才被吸附在金属的表面上。如果这一步进行得较慢，则阴极附近的  $\text{O}_2$  很快被消耗掉，使得阴极表面  $\text{O}_2$  的浓度大大地减小，于是带来所谓浓差极化，这就会引起氧的去极化过程发生阻滞。如果要使氧去极化过程继续进行，就必须依赖较远处的溶液中的  $\text{O}_2$  扩散到金属表面上来，因此溶液中溶解的  $\text{O}_2$  向金属表面的扩散速率，就对金属腐蚀速率产生决定性的影响。这种情况，通常就称为扩散控制。

上面说过，溶液中  $\text{O}_2$  向金属表面扩散，必须通过扩散层，氧通过扩散层的量，与扩散层的浓度梯度有如下关系：

$$n_{O_2} = \frac{D(c_0 - c_s)}{\delta} \quad (4.5)$$

式中,  $n_{O_2}$ ——单位时间内扩散到阴极单位表面积的氧的物质的量;  $D$ ——扩散系数;  $\delta$ ——扩散层厚度;  $c_0$ ——扩散层远离阴极表面的一端溶液中氧的浓度;  $c_s$ ——扩散层中靠近阴极表面处溶液中氧的浓度。

从上式可以看出, 扩散层氧的浓度愈大, 单位时间内扩散到阴极单位面积上的量亦愈大, 即氧的扩散速率愈大, 当氧在阴极上的还原反应速率非常大时, 有可能使得阴极表面的氧的浓度为零, 即  $c_s = 0$ , 这时氧在扩散层中的扩散速率达到最大值, 扩散到达阴极单位面积的氧量也最大。

$$n_{O_2 \text{最大}} = \frac{Dc_0}{\delta} \quad (4.6)$$

在这样情况下, 通过电极的电流  $I$  与扩散到阴极的氧量成正比。

$$I = n_{O_2} n F \quad (4.7)$$

式中,  $n_{O_2}$ ——扩散到阴极表面处的氧的物质的量;  $n$ ——一个氧分子在还原反应中所吸收的电子数, 即  $n = 4$ ;  $F$ ——法拉第常数。

根据这个最大可能的扩散速率, 就可求出最大可能的极限电流—— $I_{\text{最大}}$ 。

$$I_{\text{最大}} = n_{O_2 \text{最大}} \cdot n \cdot F = \frac{DnFc_0}{\delta} \quad (4.8)$$

此时的电流密度, 通常就称为极限扩散电流密度。以  $i_d$  或  $i_L$  表示。

式(4.8)表明极限扩散电流是扩散系数、溶液中溶解  $O_2$  的浓度, 以及扩散层厚度的函数。凡是能影响这些参数的各种变化, 都会影响到极限扩散电流。例如将溶液进行搅拌, 由于引起溶液

对流，使扩散层厚度减小，因而可增大极限扩散电流密度。

在极限电流密度  $i_d$  下，阴极电势急剧地变负，当电势下降到某一定数值时，即到达溶液中另一种离子的放电电势，就又开始另一个新的阴极反应过程；通常最可能的是氢离子  $H^+$  的还原过程。

图 4.25 表示， $O_2$  向阴极扩散，在电极上进行还原反应，当达到扩散极限电流密度时，阴极发生浓差极化，电势急剧地变负的极化曲线。

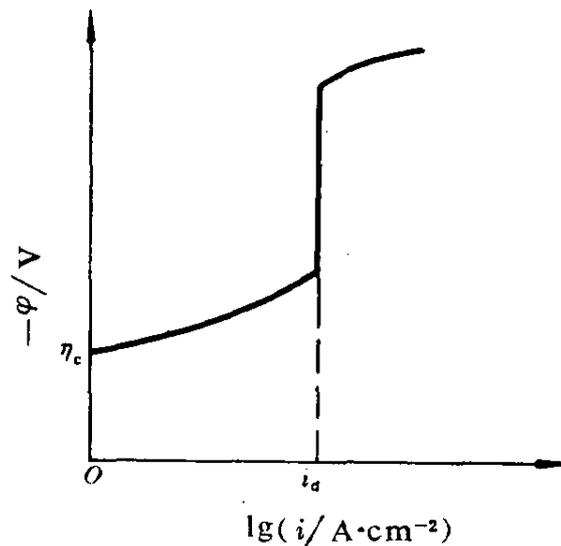


图 4.25 在极限电流密度下，阴极电势急剧变负的极化曲线

但是如果剧烈地搅拌溶液或者金属表面的液层很薄，则  $O_2$  就很容易到达阴极，在这种情形下，阴极过程主要由第二步骤，即氧的离子化过程所决定。如果这一过程进行缓慢，结果就会使得阴极的电势朝负方移动，引起所谓氧离子化超电压(如图4.26)。

氧离子化超电压与氢的超电压在涵义上是相似的，即阴极电势与在该条件下与氧平衡电势之差，称为氧离子化超电压。

$$\eta_{O_2} = -(\varphi_{\text{阴极}} - \varphi_{O_2}) = \varphi_{O_2} - \varphi_{\text{阴极}}$$

$\eta_{O_2}$  与电流密度的关系，也可以用塔菲尔公式来表示：

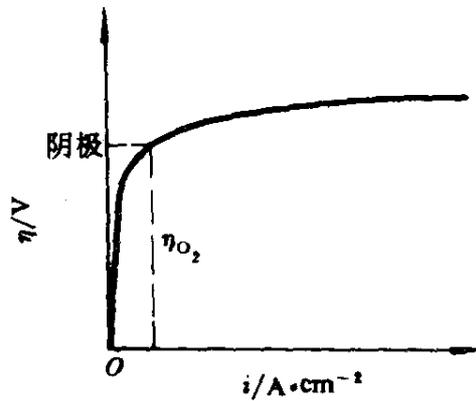


图 4.26 氧离子化超电压与电流密度关系图解

$$\eta_{O_2} = a' + b' \log i_{\text{阴极}}$$

式中,  $a'$ ——常数, 随阴极材料不同而变化, 在数值上它等于当  $i_{\text{阴极}} = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时的超电压;  $b'$ ——常数, 与电极材料无关, 其值约为 0.12。

表 4.3 列出一些金属的氧离子化的超电压。

表 4.3 氧离子化的超电压(当  $i_{\text{阴极}} = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时)

电极材料	超电压 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-2}$	电极材料	超电压 $\text{V} \cdot \text{cm}^{-2}$
铂	0.70	铬	1.20
金	0.85	锡	1.21
银	0.97	钴	1.25
铜	1.05	磁性氧化铁	1.26
铁	1.07	铅	1.44
镍	1.09	汞	1.62
石墨	1.17	锌	1.75
不锈钢	1.18	镁	<2.55

经常有这样的情况: 在一个电极上同时发生活化极化和浓差极化。在低反应速率下, 以活化极化为主, 而当反应速率较高时, 浓差极化占控制地位。图 4.27 为氧去极化总极化曲线图。

该曲线包括了活化极化即氧的离子化过程的极化和氧的浓差极化两部分; 开始阶段, 图中的  $\varphi_{O_2}^* PB$  段为活化极化,  $\eta_0$  为当



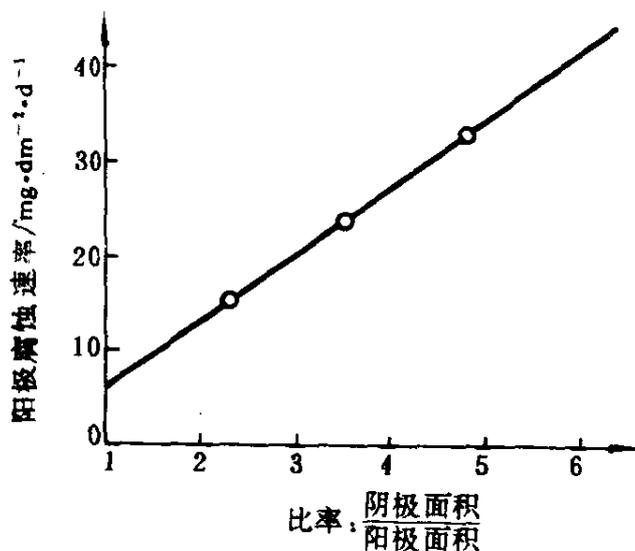


图 4.28 电极面积相对大小对于腐蚀速率影响

氢超电压也愈小，愈容易促使氢去极化，结果使得腐蚀速率增大。

在氧去极化腐蚀为氧离子化超电压所控制的情况下，阴极面积的增加，引起氧离子化超电压降低，因而腐蚀速率增大。在同样一个过程但为氧的扩散所控制的情况下，阴极面积的增加，能使更多量的氧到达阴极，接受电子，因而腐蚀电池的电流强度也随着增加，就导致阳极加速腐蚀。

从实际防腐的观点出发，可以认为最为不利的比率是非常大的阴极连接到很小的阳极上。例如铁对铜来说是阳极，若铁的表面相对于铜的面积来说很小如图 4.29A 所示，铁的铆钉铆在

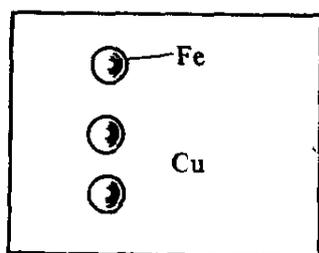


图 4.29A Fe 铆钉在铜板上  
受到严重腐蚀

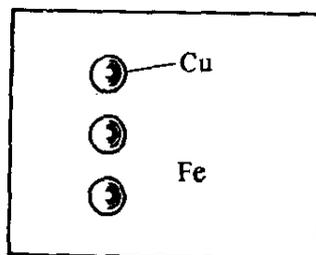


图 4.29B 铜铆钉在铁板上受到轻微  
腐蚀，而铁板也腐蚀不严重

铜板上与腐蚀介质接触，铁的腐蚀将大大地加速，相反，若铁的面积比铜的大得多，则铁所受到的加速腐蚀就要轻微得多，如图 4.29B。

### § 4.10 腐蚀电池工作的图解分析

在研究金属腐蚀问题时，常常应用图解法来计算腐蚀速率，这一方法在我们研究个别因素对于腐蚀电流的影响时，应用得非常广泛。下面就图解分析作一简单介绍。

图 4.30 为一腐蚀电池，它的阳极和阴极在刚刚连接时具有非常大的电阻( $R \rightarrow \infty$ )，相当于电路未接通的情况；此时电极的电势就相当于起始的电势，分别为  $\varphi_{\text{阳极}}^{\ominus}$  和  $\varphi_{\text{阴极}}^{\ominus}$ 。当减小欧姆电阻时，电流由零逐渐增大。如果不发生极化，当  $R=0$  时，则  $I \rightarrow \infty$ 。但实际上由于电池极化的结果，当  $R \rightarrow 0$ ， $I$  趋向于一个一定的最大值， $I_{\text{最大}}$ 。

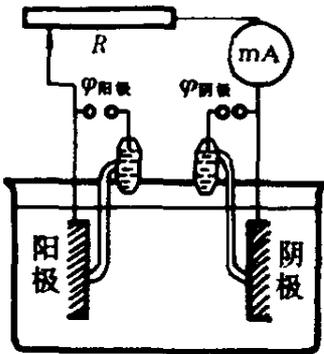


图 4.30 腐蚀电池图解

$\varphi_{\text{阳极}}$  及  $\varphi_{\text{阴极}}$  —— 连接电势差  
计测得阳极及阴极的腐蚀电势；  
 $R$  —— 电阻

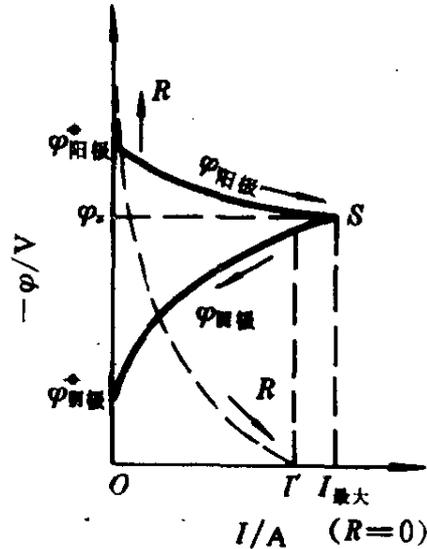


图4.31 腐蚀电池电流与欧姆电阻以及阴、阳极的电势的关系

如果我们在进行实验时，使电阻  $R$  逐渐减小，同时测量所通过的电流强度和两极的电势，并将结果绘制成图(纵坐标表示电

极电势, 横坐标表示电流强度), 就可得到图 4.31 所示的腐蚀极化图。

由图可以看出, 电流随  $R$  减小而增加, 同时引起极化, 使得阳极电势升高而变得更正, 阴极电势变得更负。结果, 两极间电势差也就减小。但是因为  $R$  是任意调节的,  $R$  减小对于电流的影响远远超过电势差减小对电流的影响, 所以总的结果是使电流趋于增大。

当电阻(包括电池的外阻和内阻)进一步减小趋近于零时, 电流达到了  $I_{\text{最大}}$ 。此时由于进一步极化, 阳极极化曲线与阴极极化曲线将相交于  $S$  点<sup>①</sup>。但实际上, 因为总电阻不可能为零(即使是把两极短路, 使外阻为零, 但仍然存在着一一定的电池的内阻  $R_c$ ), 这一交点  $S$  是得不到的。电流只能达到和  $I_{\text{最大}}$  相接近的数值  $I'$ , 两极化曲线之间还存在着一定的电势差  $\Delta\phi$  (此时  $\Delta\phi = I' \cdot R_c$ )。但在理论上, 我们可以将阳极极化和阴极极化两条曲线延长直至相交于一点  $S$ , 和这一点相对应的横坐标, 即表示此腐蚀电池的可能最大电流; 其纵坐标即表示这一腐蚀系统的总电势  $\phi_x$ , 由于极化作用, 阳极与阴极电势已趋于同一数值。将任何一块金属放在电解液中, 我们测到的电势就是这一点的电势, 叫做腐蚀电势, 也叫稳定电势。

如果不管电势随电流增加而变化的详细情况, 可以将电势变化的曲线画成直线, 这种简化了的图解, 就称为伊文思曲线图(如图 4.32)。

实质上, 伊文思曲线图是将表征腐蚀电池特性的两条极化曲线——阳极极化曲线和阴极极化曲线结合在一起画在同一个图上, 仅仅是横坐标所

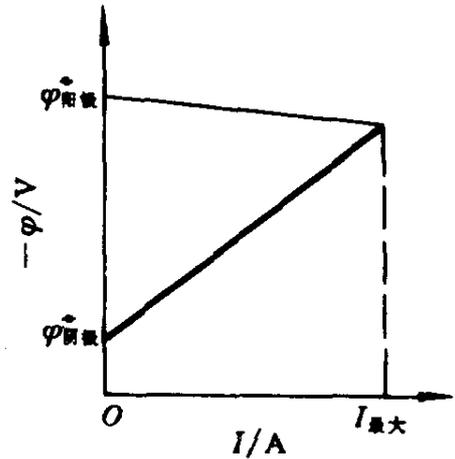
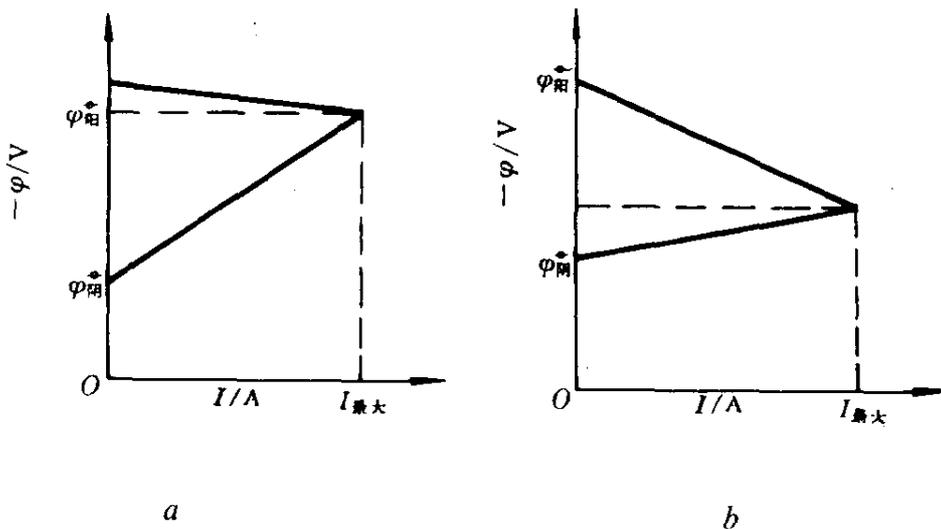


图 4.32 伊文思极化图解 (简化图)

<sup>①</sup> 在  $S$  点上, 自然, 阴极电势等于阳极电势 ( $\phi_{\text{阴极}} = \phi_{\text{阳极}}$ ), 即  $\phi_{\text{阴极}} - \phi_{\text{阳极}} = \Delta\phi = 0$ , 由  $\phi_{\text{阴极}} - \phi_{\text{阳极}} = IR$ , 知  $IR = 0$ 。但是这里  $I$  是不会为零的(因为从图上看是由于  $I \rightarrow I_{\text{最大}}$  之后, 才能使得  $\Delta\phi = 0$ ), 所以只能是  $R = 0$ 。由此可见  $S$  交点只有当  $R = 0$  的情况下才能得到。

表示的为腐蚀电流强度而不是电流密度。采用横坐标表示电流强度的方法很方便，因为阳极与阴极上的电流总是相等的，可以不管阳极和阴极的面积大小如何，无论对于阳极或者阴极都能适用。

前面已经讲过，电池在有电流通过时，两极发生极化，如果当电流增加时电极电势的移动不大，这表明电极过程受到的阻碍较小，我们说这个电极的极化性能(或极化率)较小。电极的极化性能由极化曲线的斜率来决定，斜率愈大，表示该电极过程所受阻力愈大。在腐蚀过程中，如果某一步骤与其余步骤比较起来阻力最大，则这一步骤对于腐蚀进行的速率就起着主要的影响，我们就把它叫做腐蚀的控制因素。腐蚀电池的电极初始电势差、电阻、阳极极化率、阴极极化率等，都属于腐蚀控制因素。利用极化图解，可以大致定性地说明腐蚀电流是受哪一个因素的控制。例如当电阻很小时，如极化主要发生在阴极上，则腐蚀电流取决于阴极极化性能，这种情况，我们称为阴极控制，此时的腐蚀电势，靠近阳极的平衡电势，如图 4.33a。另一种情况是腐蚀电流主要取决于阳极极化率，腐蚀电势靠近阴极的平衡电势，这叫做阳极控制。如图 4.33b。当然有时也有可能阳极极化率和阴极极化率同时对腐蚀电流发生影响，这时则称为混合控制。如图 4.33c。如果系统中的电阻比较大，则腐蚀电流就主要由电阻所控制，如图 4.33d。此时称为欧姆控制。



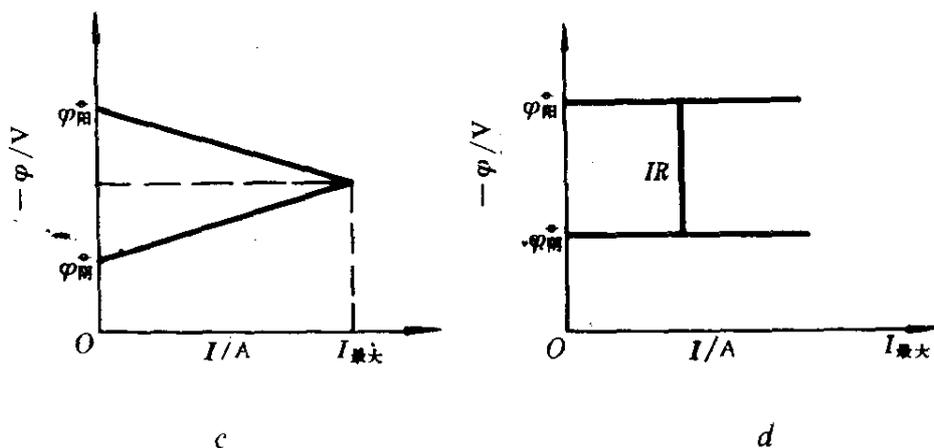


图 4.33 腐蚀控制的几种类型

### § 4.11 腐蚀极化图解的应用

腐蚀极化图解在研究腐蚀问题及解释腐蚀现象时十分方便，下面举例说明它的应用。

#### 1. 金属的电极电势与腐蚀电流的关系

图 4.34 表明初始的电极电势与最大腐蚀电流的关系。从图可以看出，在其它条件完全相同的情况下，初始电势差愈大，最大腐蚀电流也愈大，如  $I_{最大}^{II} > I_{最大}^I > I_{最大}^{III}$  图 4.35 表明金属平衡电

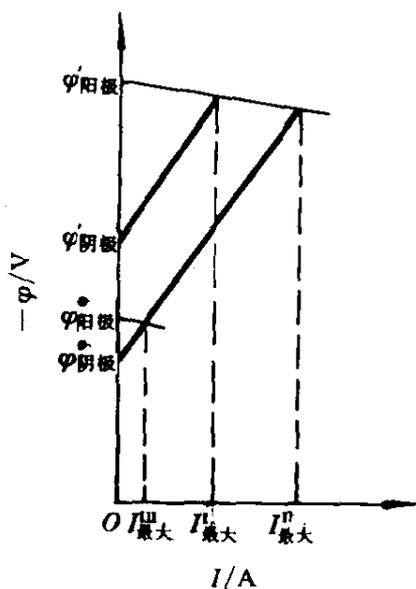


图 4.34 初始电势差对最大腐蚀电流的影响图解

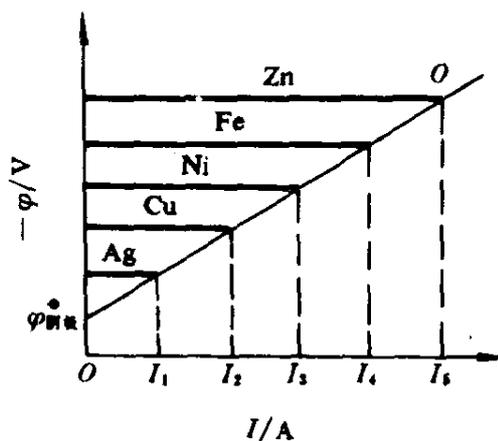


图4.35 金属平衡电势与腐蚀电流的关系

势与腐蚀电流的关系，如金属的阳极极化较小，当阴极反应及其极化曲线相同时，它们对腐蚀电流与它们的平衡电势有着直接关系。即金属的电势愈负，腐蚀电流愈大。

## 2. 极化性能与腐蚀电流的关系

从上面所讨论的腐蚀控制因素中可以看出，在腐蚀电池中，如果欧姆电阻很小，则极化性能对于腐蚀电流必然有很大影响，在其它条件相同的情况下，极化性能愈小，其腐蚀电流就愈大(如图 4.36)。

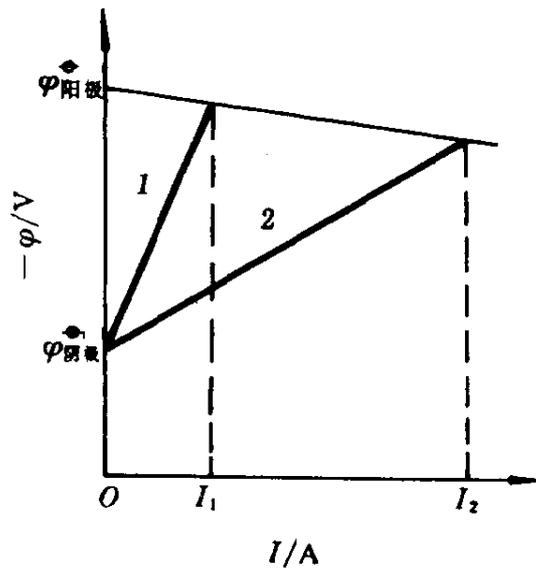


图 4.36 腐蚀电流与极化性能的关系

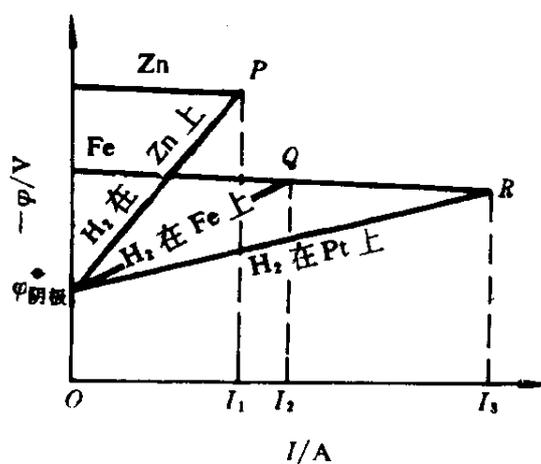


图 4.37 氢超电压与腐蚀电流的关系

氢的超电压与腐蚀速率的关系可用腐蚀极化图来说明。我们知道，在氢去极化的腐蚀中，阴极反应是  $H^+$  放电而逸出氢气，但这个阴极反应的极化曲线在不同的金属表面上是不同的，也就是说在不同金属表面上氢超电压有着很大的差异，如图 4.37 所示。虽然锌较铁的电势更负，但由于它们的氢超电压不同，锌在还原性酸溶液中的腐蚀速率反而较铁为小 ( $I_1 < I_2$ )，如果在溶液中加入少量铂盐，由于氢在所析出的铂黑上的超电压更低，铁或锌的腐蚀速率均大为提高 ( $I_3 > I_2$  表示铁的情况)。

又如钢中常常含有硫化锰或硫化铁杂质，在还原酸中腐蚀时，由于所产生的硫化氢能与阳极过程溶解出来的金属离子起作用，使阳极的极化性能降低，因而当硫化物增加时，腐蚀电流由  $I_2$  增加到  $I_4$  (如图 4.38)。此外，还由于氢在铁面上的超电压较在  $Fe_3C$  面上的为大，故当  $Fe_3C$  存在时腐蚀电流进一步增加。

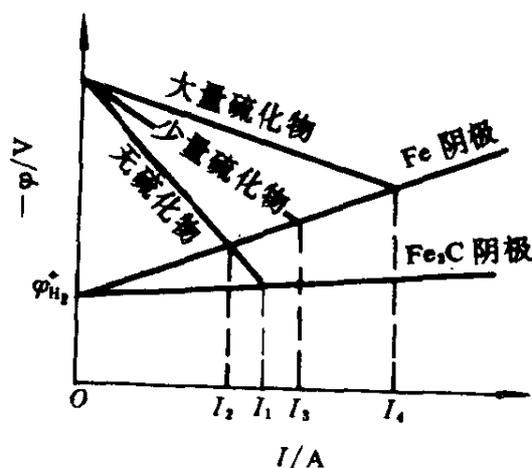


图 4.38 钢中硫化物杂质与腐蚀电流的关系

## § 4.12 混合电势理论

Wagner 和 Traud 在 1938 年首次提出混合电势理论对电化学腐蚀机理作了进一步的阐述。混合电势理论是以下面两项简单的假说为基础的。

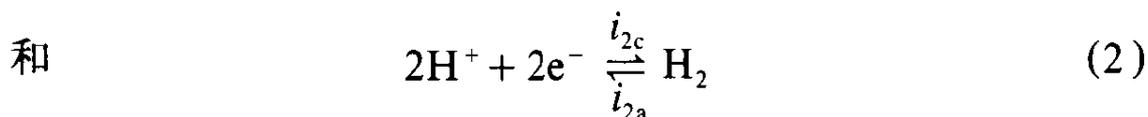
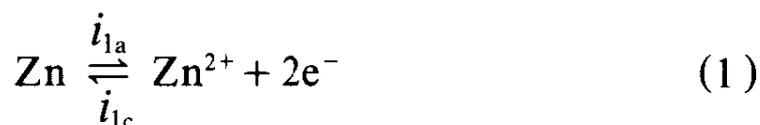
1. 任何电化学反应都能分为两个或更多的局部氧化反应和局

部还原反应。

2. 在电化学反应过程中, 不可能有电荷的净积累, 也就是说当一金属腐蚀时, 氧化反应的总速率必须与还原反应总速率相等。

为了便于说明混合电势理论, 让我们以锌在盐酸中的腐蚀作为例子进行讨论。

对于这一腐蚀系统, 在金属表面可能同时进行两个电化学反应, 即:



(1)式表明由左向右反应进行阳极过程(氧化), 其反应速率以  $i_{1a}$  表示; 由右向左反应进行阴极过程(还原), 其反应速率为  $i_{1c}$ 。当(1)式正逆反应速率相等时, 即建立动态平衡, 它可以由此电极反应的可逆电势和相应的交换电流密度(简称交换电流)  $i_a^0$  来表征。交换电流密度随金属不同而异, 同时也受表面粗糙度以及温度等因素的影响。同样, (2)式反应的阳极过程和阴极过程反应速率, 如分别以  $i_{2a}$  和  $i_{2c}$  来表示, 当建立动态平衡时, 也可用可逆电势和交换电流密度  $i_c^0$  来表征。

但是因为这是一个腐蚀系统, 它与短路原电池的情况相类似。由于有电流在电极上通过, (1)式和(2)式的反应都不能保持在原有的可逆电势下。反应(1)主要按阳极过程的方向进行; 反应(2)则主要按阴极过程的方向进行。它们反应的结果是金属溶解并在金属表面析出氢气。

金属溶解速率可表示为:

$$i_a = i_{1a} - i_{1c} \quad (4.9)$$

氢析出速率可表示为:

$$i_c = i_{2c} - i_{2a} \quad (4.10)$$

用腐蚀极化图来说明, 就更加清楚。图 4.39 为锌在酸中的

腐蚀极化图。

假如金属不发生腐蚀，上述的(1)式和(2)式反应都会各自处于平衡状态，即

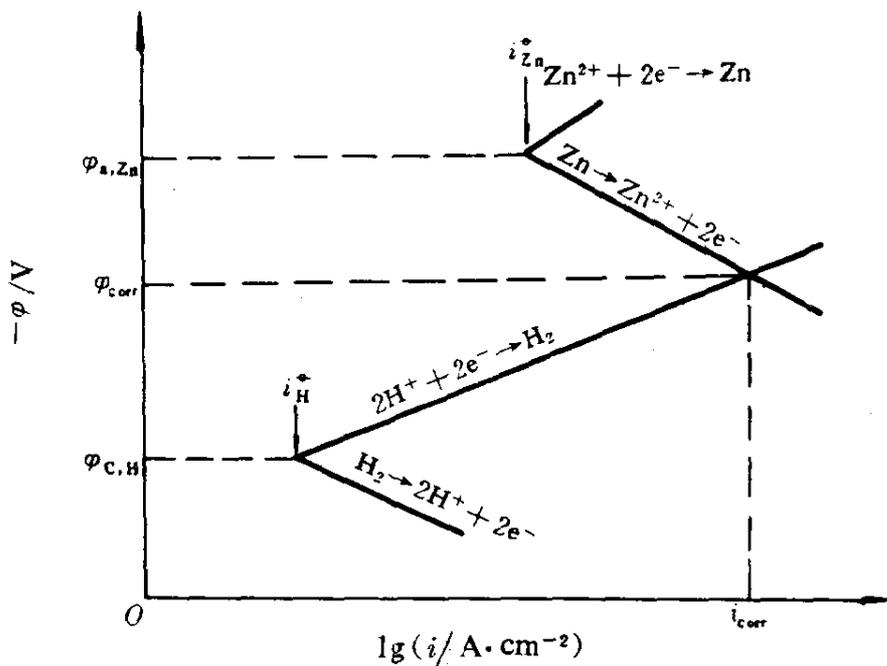


图 4.39 腐蚀系统极化图

$\varphi_{a,Zn}$  —— 锌的可逆电势  $\varphi_{c,H}$  —— 氢的可逆电势

$$i_a^{\sigma} = i_{1a} = i_{1c}$$

$$i_c^{\sigma} = i_{2c} = i_{2a}$$

它们各自建立可逆电势  $\varphi_{e,a}$  和  $\varphi_{e,c}$ 。当金属腐蚀时，因为电极有电流通过，电极发生极化，锌作为阳极，由于阳极极化，它的电势朝着更正的方向移动，而氢电极作为阴极，由于阴极极化，电势则向负方向移动。阳极和阴极电势移动的结果，最后达到一个共同的电势值，此时就可以测量到一个稳定的、公共的电势值即腐蚀电势  $\varphi_{corr}$ ，它是一个混合电势，其数值在锌的可逆电势  $\varphi_{e,a}$  和氢的可逆电势  $\varphi_{e,c}$  之间，即

$$\varphi_{e,a} < \varphi_{corr} < \varphi_{e,c}$$

在腐蚀电势下，金属按阳极过程所失去的电子，恰好为氢的阴极过程(即氢离子放电)所消耗，因而金属表面没有净电荷积累，

我们称这种系统处于稳定状态，所以腐蚀电势，也是稳定电势。在稳定状态下，金属的溶解速率与氢的析出速率相等。

$$i_a = i_c = i_{\text{corr}} \quad (4.11)$$

式中， $i_{\text{corr}}$  称为腐蚀电流密度。

将式(4.9)和式(4.10)代入式(4.11)，得：

$$i_{1a} + i_{2a} = i_{1c} + i_{2c} \quad (4.12)$$

式(4.12)表明在这一腐蚀系统中，总的氧化速率和总的还原速率相等，意味着金属表面没有电荷积累，但金属的阳极过程仍然以一定速率继续进行，即继续腐蚀，其腐蚀速率可用腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  来表示。

### § 4.13 电化学方法测定腐蚀速率

#### 1. 理论基础

在 §4.11 提到过的塔菲尔(Tafel)方程式

$$\eta = a + b \log i \quad (4.13)$$

最初是作为一个经验公式提出的，后来这一方程式通过电化学反应动力学得到了理论的证明。

根据电化学动力学理论，可以推导出活化极化控制的电极过程，它的过电势、交换电流与表征电极反应速率的电流密度之间存在着如下的关系：<sup>①</sup>

$$\text{阳极过程: } \varphi - \varphi_0 = \Delta\varphi = -b_a \log i_0 + b_a \log i_a \quad (4.14)$$

$$\text{或} \quad \Delta\varphi = b_a \log \frac{i_a}{i_0} \quad (4.14')$$

式中， $\Delta\varphi$  —— 过电势； $i_a$  —— 阳极过程电流密度。

$b_a$  —— 阳极电化曲线的塔菲尔斜率。

这是塔菲尔方程式另一种表达形式，也可写成指数形式：

$$i_a = i_0 \exp \frac{2.3(\varphi - \varphi_0)}{b_a} \quad (4.15)$$

① 这一关系式的推导过程，可参阅电化学中有关电化学极化部分，这里推导从略。

阴极过程:

$$\varphi - \varphi_0 = \Delta\varphi = b_c \log i_0 - b_c \log i_c \quad (4.16)$$

或 
$$\Delta\varphi = -b_c \log \frac{i_c}{i_0} \quad (4.16')$$

写成指数形式, 
$$i_c = i_0 \exp \frac{-2.3(\varphi - \varphi_0)}{b_c} \quad (4.17)$$

式(4.15)和式(4.17)就是极化电流密度与过电势之间的关系式。

根据上一节讨论的混合电势理论, 对于一个金属 / 电解质腐蚀系统, 当处于稳定时, 即建立一个稳定电势, (亦称自腐蚀电势), 此时总的阳极过程速率等于总的阴极过程速率, 其稳定电势相当于单一电极的平衡电势, 与稳定电势对应的电流密度, 为腐蚀电流  $i_{\text{corr}}$ , 相当于单一电极的交换电流密度。

若稳态下的腐蚀系统, 施加一个外电流, 则电势即偏离腐蚀电势, 也就是发生所谓极化, 是腐蚀系统的极化, 其极化值为  $\varphi - \varphi_{\text{corr}} = \Delta\varphi$ , 若施加的电流是阳极电流, 即进行阳极极化, 则

$$I_{\text{外}} = i_a - i_c \quad (4.18)$$

即外电流为阳极反应速率与阴极反应速率之差, 也就是等于阳极净反应速率。

在活化控制下的腐蚀系统的电化学反应, 也可以用式(4.15)和式(4.17)相类似的式子来表示。

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp \frac{2.3\Delta\varphi}{b_a} \quad (4.19)$$

$$i_c = i_{\text{corr}} \exp \frac{-2.3\Delta\varphi}{b_c} \quad (4.19')$$

式(4.19)和式(4.19')分别表示腐蚀系统阳极、阴极反应速率与过电势的关系。

将式(4.19)和(4.19')代入式(4.18), 得:

$$I_{a_1 \text{ 外}} = i_{\text{corr}} \left( \exp \frac{2.3\Delta\varphi}{b_a} - \exp \frac{-2.3\Delta\varphi}{b_c} \right) \quad (4.20)$$

若进行阴极极化, 同样, 可导出:

$$I_{c_1 \text{ 外}} = i_{\text{corr}} \left( \exp \frac{-2.3\Delta\varphi}{b_c} - \exp \frac{2.3\Delta\varphi}{b_a} \right) \quad (4.20')$$

式中  $I_{a_1 \text{ 外}}$  和  $I_{c_1 \text{ 外}}$  分别为外加阳极极化电流和外加阴极极化电流。

式(4.20)和式(4.20')即为电化学极化下金属腐蚀速率的基本方程式。

通过实验可测出  $\varphi_{\text{corr}}$  和一系列极化值  $\Delta\varphi$  以及对应的极化电流  $I$ , 根据此式就可测出金属腐蚀速率  $i_{\text{corr}}$ 、 $b_a$  和  $b_c$ 。

对于阴极反应是扩散控制的(如氧扩散控制), 也能近似地适用, 此时  $b_c = \infty$ , 故式(4.20)和式(4.20')可写成:

$$I_{a_1 \text{ 外}} = i_{\text{corr}} \left( \exp \frac{2.3\Delta\varphi}{b_a} - 1 \right) \quad (4.21)$$

$$I_{c_1 \text{ 外}} = i_{\text{corr}} \left( 1 - \exp \frac{2.3\Delta\varphi}{b_a} \right) \quad (4.21')$$

## 2. 塔菲尔(Tafel)直线外推法求金属腐蚀速率

当金属腐蚀系统施加外电流进行极化, 其极化值  $\Delta\varphi$  较大时, (通常  $> 50\text{mV}$ ), 速率方程式中后一指数次方项可以略去。此时:

阳极极化:

$$I_{a_1 \text{ 外}} = i_{\text{corr}} \exp \frac{2.3\Delta\varphi}{b_a} = i_a \quad (4.22)$$

阴极极化:

$$I_{c_1 \text{ 外}} = i_{\text{corr}} \exp \frac{-2.3\Delta\varphi}{b_c} = i_c \quad (4.22')$$

也就是  $I_{a_1 \text{ 外}} = i_a$ ,  $I_{c_1 \text{ 外}} = i_c$ , 说明当强极化时, 外加电流极化

曲线与局部阳极、阴极反应的极化曲线近似重合。图 4.40 为腐蚀极化图，示出了某一金属在不含氧酸中腐蚀系统外加电流极化曲线在强极化区与局部阳极、阴极反应极化曲线相重合的情况。

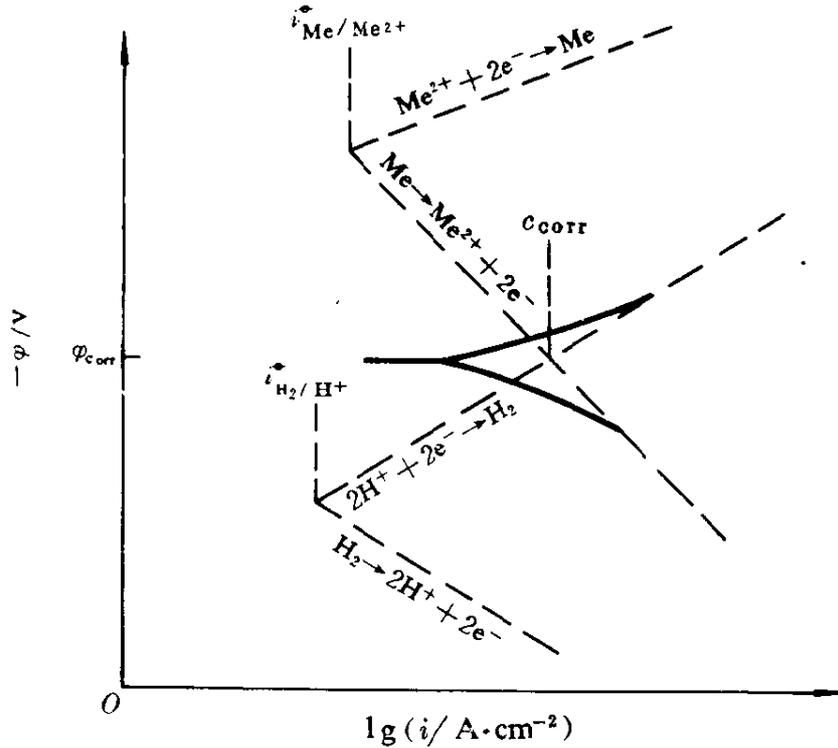


图 4.40 某金属在不含氧酸中腐蚀极化曲线示意图

图中虚线表示局部阳极和局部阴极极化曲线；实线表示当腐蚀系统处于稳态后，外加电流的极化曲线。

式(4.22)也可写成对数形式：

$$\Delta\varphi_a = -b_a \log i_{\text{corr}} + b_a \log I_a \quad (4.22)$$

$$\Delta\varphi_c = b_c \log i_{\text{corr}} - b_c \log I_c \quad (4.22')$$

式(4.22)和式(4.22')说明，在极化曲线的强极化区，极化值  $\Delta\varphi$  与极化电流密度的对数之间是直线关系。将  $\Delta\varphi$  对  $\log i$  (极化电流密度) 作图，可得到两条直线，称为塔菲尔直线，其相交点在  $\varphi_{\text{corr}}$ ，其对应的电流密度，即为腐蚀电流密度。因此把塔菲尔直线外延至腐蚀电势处(此处  $\Delta\varphi = 0$ )，得到的交点所对应的

横坐标，就是该腐蚀系统的腐蚀电流。

由塔菲尔直线外推法来测定腐蚀速率，通常用恒电流极化曲线测定装置，如图 4.41 所示。

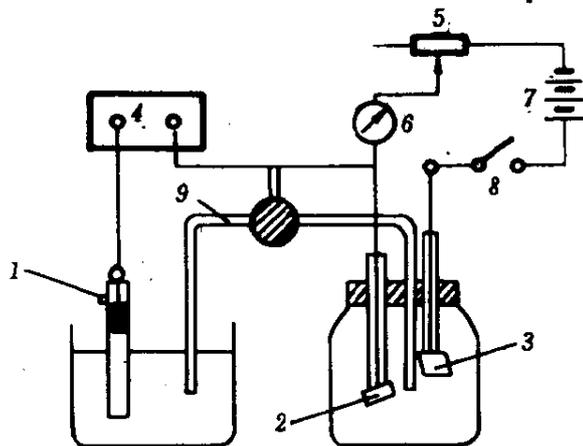


图 4.41 恒电流极化曲线测量装置

- 1——参比电极；2——试验电极(金属)；3——辅助电极；
- 4——电位差计；5——可调电阻；6——电流表；
- 7——直流电源；8——开关；9——盐桥

当没有外加电流极化之前，首先测量金属在溶液中的腐蚀电势。

测取阳极极化曲线时，把金属电极接在电源的正极上；如果测取阴极极化曲线，则将金属接在负极上。外加电流的大小，可通过串连在电路中的可调电阻来控制，一般是控制电流由小到大逐渐增加，电流每变化一点，记下它的稳定电势值。

将实测的  $\Delta\phi \sim \log i$  的数据作图，就可得到阳极、阴极极化曲线。然后找出这两条极化曲线的直线段，即塔菲尔直线，再将它外推至腐蚀电势处，就可计算出腐蚀速率。有时阳极极化曲线不易测量，也可以只由一条阴极极化曲线的直线部分外延至腐蚀电势处，来计算腐蚀电流。如图 4.42 和图 4.43。

M. stern 和 H. Kaeshe 等人用极化曲线法测定了铁和钢在盐酸中的腐蚀速率，所得结果与用化学分析法测得的基本一致。

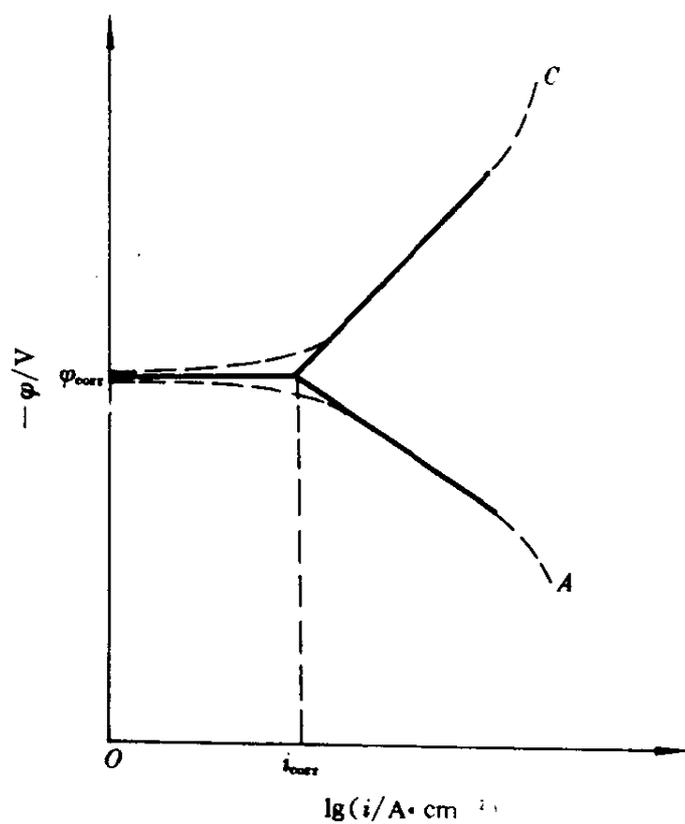


图 4.42 外加电流的极化曲线

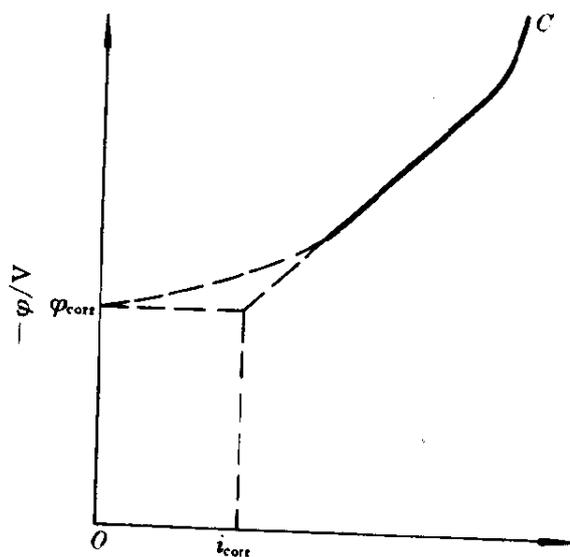


图 4.43 外加电流阴极极化曲线

应当指出，这一方法因为是采用作图法将极化曲线的直线段外延，当数据的分散性较大时，所连直线的斜率稍有偏差，则影响  $i_{\text{corr}}$  读数的正确性，因此用此法测得的腐蚀速率，不易准确。但现在可以利用电子计算机将实验测得的极化曲线上各点(取  $\Delta\phi > 50\text{mV}$  的点)的极化电势  $\phi$  和对应的外加电流的数据，编制程序，求出  $\Delta\phi \sim \log i$  直线的斜率  $b_c$  或  $b_a$ ，然后计算  $i_{\text{corr}}$  的数值，这一方法求出的  $i_{\text{corr}}$ ，比作图法要精确得多。目前，带电脑控制的电化学腐蚀测试仪器，已经问世(如美国Princeton公司的350A、351等)，它能将测试系统的腐蚀电势、 $i_{\text{corr}}$ 、 $b_a$ 、 $b_c$  等数据，以及极化曲线图形，快速地打印出来，十分方便。

#### § 4.14 线性极化技术与快速测定腐蚀速率

近年来由于生产上的需要，发展了一种叫做线性极化技术，用于快速测定金属腐蚀速率。

Sklod 和 Larson 在实验的基础上，总结出—条规律：在腐蚀电势附近，(约  $10 \sim 20\text{mV}$  以内)，使金属在低电流密度下进行极化，其极化电势与外加电流之间有一直线关系(如图 4.44)线性极化就因此而得名，后来 Stern 和 Geary 从理论上证实：对

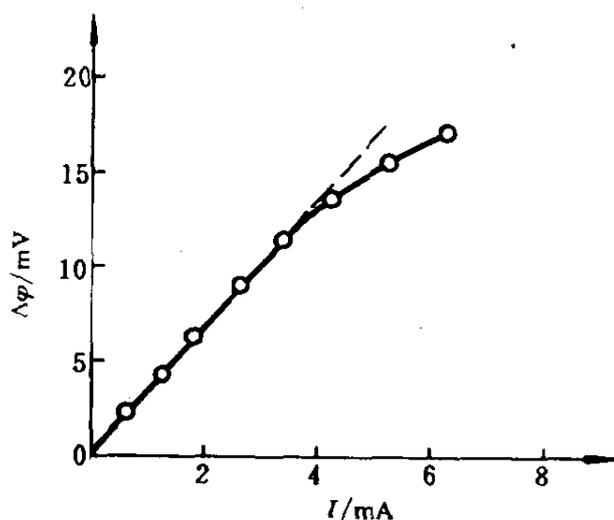


图 4.44 极化电势与外加电流的线性关系

于活化极化控制的腐蚀系统，在十分靠近腐蚀电势处，极化电势  $\Delta\varphi$  对极化电流  $\Delta I$  之比和腐蚀电流  $i_{\text{corr}}$  之间存在着如下的关系：(如图 4.43)

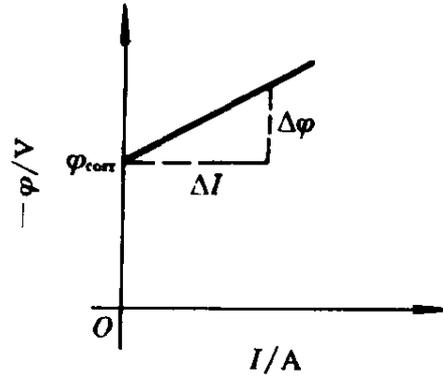


图 4.45 在腐蚀电势附近， $\Delta\varphi$  与  $\Delta I$  之间成直线关系

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta I} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{i_{\text{corr}}} \quad (4.23)$$

式中， $\frac{\Delta\varphi}{\Delta I}$  —— 腐蚀电势附近线性区的斜率称为极化电阻( $R_p$ )； $\beta_a$ 、 $\beta_c$  —— 分别为阳极、阴极极化曲线的塔菲尔常数，这个式子通常就称为，Stern - Geary 方程式，因为  $\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.3(\beta_a + \beta_c)} = K$ ，

故  $R_p = \frac{K}{i_{\text{corr}}}$  或  $i_{\text{corr}} = K \cdot \frac{1}{R_p}$ ，由此可以看出腐蚀电流和极化电阻之间存在着反比关系，即极化电阻愈大，腐蚀速率就愈小。

极化电势  $\Delta\varphi$ ，单位是 V 或 mV；极化电流  $\Delta I$ ，单位是 A 或 mA，根据电学中的欧姆定律， $\Delta\varphi/\Delta I$  的单位是  $\Omega$ ，也就是说  $\Delta\varphi/\Delta I$  具有电阻的量纲，我们把  $\Delta\varphi/\Delta I = R_p$ ，称为极化电阻(或极化阻力)，但必须指出  $R_p$  虽然具有电阻的量纲，而它的物理意义和欧姆定律中的电阻是不一样的，不要相互混淆。

$R_p$  可以通过实验测得, 如果知道  $\beta_a$  和  $\beta_c$  就可由上式计算出腐蚀电流, 也可以计算出腐蚀速率。Stern 等曾指出对于大多数金属——电解质系统  $\beta_a$  在 0.06 ~ 0.12 间变化,  $\beta_c > 0.06$ 。

现在国内外已生产出根据线性极化原理测量瞬时腐蚀速率的仪器, 例如国产的 FC 腐蚀快速测试仪, 《HXJ-2 型》线性极化仪等。

线性极化技术的突出优点是: 能够迅速测量金属的瞬时腐蚀速率, 只要腐蚀过程一旦发生, 就能从仪器表头上的  $R_p$  值反映出来, 因此, 它可用于对设备的腐蚀状况进行连续检测和现场监控。它可用于评价金属材料、金属镀层的耐蚀性和评选各种缓蚀剂的缓蚀效果。

线性极化法的局限性, 是只适用于所测量的腐蚀介质为导电性液体, 在气相和非电解质液体中, 此法不能应用; 而且主要是测定均匀腐蚀速率, 对于小孔腐蚀和应力腐蚀则不能正确测定。

目前的线性极化仪, 主要用于测定金属的相对腐蚀速率, 由于塔菲尔常数  $\beta_a$  和  $\beta_c$  不易确定, 还不能很准确地测出金属的具体的腐蚀速率。

## § 4.15 金属的钝化

如果我们把一块普通的铁片放在硝酸中并观察铁片的溶解速率与浓度的关系, 可以发现在最初阶段铁片的溶解速率是随着硝酸浓度的增大而增加的, 但当硝酸的浓度增大到一定浓度时, 铁片的溶解速率即迅速降低, 若继续增大硝酸浓度, 其溶解速率

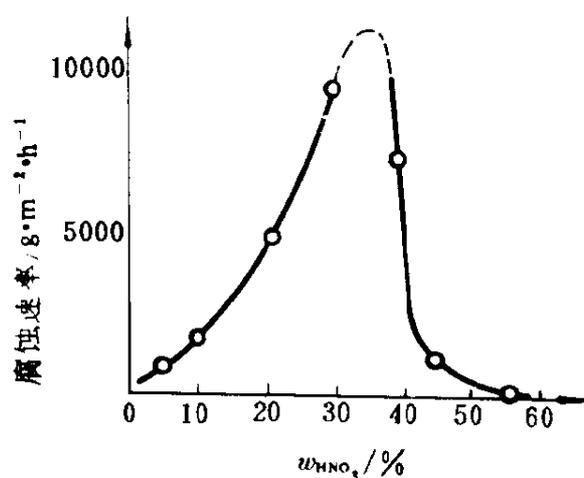


图 4.46 铁的溶解速率与  $\text{HNO}_3$  浓度的关系(在 25 °C)

降低到很小(如图 4.46)。此时,金属变得很稳定,在较强的酸中不再溶解,这时我们说金属变成了钝态。

经过浓硝酸处理过的铁不仅在硝酸中的溶解度很小,即使把它放在稀硝酸(例如 30% 的稀硝酸,普通的铁在其中很易腐蚀)中,其腐蚀速率也比原来未处理前有显著的下降,这种现象,叫做铁的钝化现象。

不仅是铁,其它一些金属,例如铬、镍、钼、钽、铌、钨等,在适当条件下都可以钝化。除硝酸之外,其它一系列试剂(通常是强氧化剂),例如  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{HClO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KMnO}_4$  等都可以使金属发生钝化;但有时非氧化剂也能使金属钝化,例如钼可以在  $\text{HCl}$  中钝化。

在金属中有的容易钝化,有的较难钝化,例如 Ni 就比 Fe 容易钝化。Ni 除在上面列举的试剂中能钝化外,在醋酸、草酸、柠檬酸、磷酸以及一系列中性溶液中也可钝化。铝在浓硝酸及铬酸的作用下可以钝化,而铬甚至在稀硫酸作用下就可以钝化。

金属变成钝态的时候还出现一个较普通的现象,即金属的电极电势朝贵金属的方向移动,例如铁的电势为  $-0.5 \sim +0.2\text{V}$  当钝化以后就升高到  $+0.5 \sim +1.0\text{V}$ 。又如铬的电势为  $-0.6 \sim -0.4\text{V}$ ,钝化后为  $+0.8 \sim +1.0\text{V}$ 。这样,由于金属钝化而电势强烈地向正的方向移动,就会使得钝化的金属的电势几乎接近于贵金属(如 Au、Pt)的电势。由于电势升高,钝化了的金属失去它原来固有的某些特性,例如钝化了的铁在铜盐溶液中不能将铜取代出来。

金属除了可用一些氧化剂处理以使之钝化外,有的还可以采用电化学方法使它变成钝态。

例如将铁置于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中作为阳极,用外加电流使它阳极极化,假如我们用恒电势仪(一种能控制电极电势恒定的仪器)控制铁阳极保持在一定的电势,然后使铁的电势逐渐升高,同时观察其对应的电流的变化,就可以得到如图 4.47 所示的典型阳

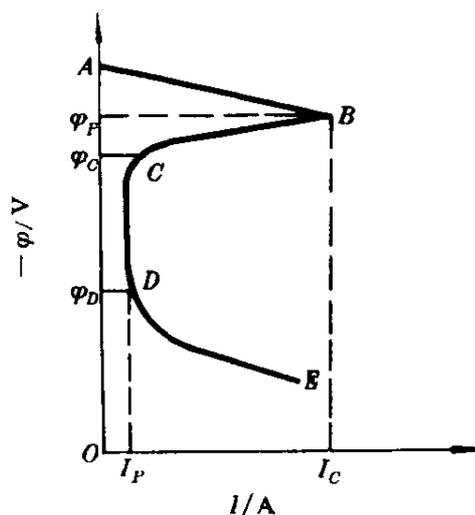
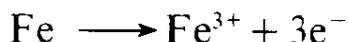


图 4.47 阳极钝化过程的阳极极化曲线

极极化曲线。

在低于某一临界电流密度  $I_c$  时, 进行金属离子化的阳极过程:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ , 极化曲线很平坦(图中  $AB$ ), 表示阳极过程很少受到阻碍。但当电流密度增大到一定值  $I_c$ , 阳极电势到达  $\varphi_p$  时, 即出现所谓阳极钝化现象, 这时电流突然降低到一个很小值  $I_p$  (曲线  $BC$ ), 铁由活态变为钝态。

当进一步使电势逐渐上升时(曲线  $CD$  段), 电流密度却仍旧保持为很小值  $I_p$  (大概只有几个  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 没有什么大的变化。此时可以说金属基本上不再受腐蚀。因此在  $CD$  区, 称为稳定钝化区, 只要维持金属的电势在  $\varphi_c \sim \varphi_D$  之间, 金属就处于稳定钝化状态。在这里所发生的电极反应主要为:



过  $D$  点之后, 曲线又重新变得倾斜起来, 电流又开始增加, 这表示发生某种新的阳极反应, 通常则为  $\text{OH}^-$  在阳极上放电而逸出氧气:



对于含铬的合金钢, (如不锈钢)在进行阳极极化时, 当阳极电势越过钝化区, 上升到某一电势值时, 电流也随电势升高而增加, (相当于图中的  $DE$  线段)这是由于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  钝化膜进一步被

氧化生成更高价的可溶性氧化物的结果:



因为钝化膜被破坏,导致金属腐蚀速率增加,这一现象,称为金属过钝化。 $DE$ 区就称为过钝化区。

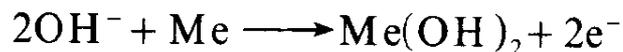
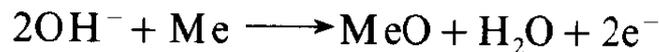
由于外加电流能促使某些金属发生阳极钝化,因此就有可能利用阳极钝化的原理,来保护某些金属在强氧化性介质中不受腐蚀。这就是近年来得到迅速发展的阳极保护法(参阅第十四章 §14.3)。

## § 4.16 金属钝化理论

金属由活性状态转变成为钝态是一个比较复杂的过程,直到现在还没有一个很完整的理论来说明所有的金属钝化现象,下面扼要地介绍两种主要的钝化理论:薄膜理论和吸附理论。

### 1. 薄膜理论(成相膜理论)

这理论认为钝化状态是由于金属和介质作用时在金属表面上生成一种非常薄的、致密的、覆盖性能良好的保护膜,这层保护膜成独立相存在,通常是氧和金属的化合物。在用电化学方法进行阳极钝化过程中,由于在阳极上发生如下的反应,金属表面也可能生成氧化物薄膜。



薄膜理论是较为广泛被接受的理论。

许多人采用了特种的方法使钝化金属表面上的薄膜脱落下来;有的应用光学方法或电化学方法测量了膜的厚度,它在  $10 \sim 100 \times 10^{-8}\text{cm}$ 。这些都有力地证明了不可见薄膜的存在。

金属在钝化过程中所生成的薄膜,大概起着如下的作用:当薄膜无孔时,它可以把金属与腐蚀性介质完全隔离开,这就防止了金属与该介质的直接作用,从而使金属基本上停止溶解。

如果薄膜有孔,在孔中仍然可能发生金属溶解的过程,但由

于进行阴极过程困难增加(由于膜的生成,氧在膜上的还原过程有较大的超电压等原因所引起)或是由于金属离子转入溶液的过程直接受到阻碍,都可能使阳极过程发生阻滞,结果使金属变成钝态。

## 2. 吸附理论

这理论认为引起金属钝化的主要因素并不是金属表面所形成的成相膜,而是由于在金属整个表面或部分表面上产生了氧或含氧粒子的吸附层。这一吸附层只有单分子层厚,它可以是原子氧或分子氧,也可以是 $\text{OH}^-$ 或 $\text{O}^-$ ,有人认为金属表面吸附了一层氧原子——在氧原子层上再吸附着氧分子。

吸附理论认为金属的钝化是由于金属表面产生吸附层之后,使得金属本身的反应能力显著降低而不是什么膜的机械隔离作用。有人认为主要是金属表面原子的未饱和价键,在吸附了氧以后便饱和了,因而使金属表面原子失去其原有的活性。有人认为在金属表面上所形成的氧吸附层,能将原来吸附着的 $\text{H}_2\text{O}$ 分子层排挤掉,因而使金属离子化的速率降低(因为金属变成离子时,必须伴随着金属离子水化),也有人认为氧吸附层增加了金属阳极过程 $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + ne^-$ 的超电压。

实验指出,金属表面所吸附的单分子层,不一定需要将表面完全遮盖,只要在最活泼的、最先溶解的表面区域上,例如在金属晶格的顶角及边缘(这些地方从电化学的观点来看正好是腐蚀电池的阳极区)吸附着单分子层,便能抑止阳极过程,使金属钝化。

弗鲁姆金、埃尔施莱等还从电化学的角度解释了氧吸附层引起金属钝化的机理。他们认为金属表面吸附了氧之后,会改变金属与溶液间界面的双电层结构,并指出了所吸附的氧原子可能被金属上的电子诱导成为氧偶极子,使得它正的一端位于金属中,负的一端在溶液中形成双电层(如图4.48)。这样,原先有的金属离子平衡电势将部分地被吸附电势所代替,结果使得金属总的电势朝正方移动。

根据埃尔施莱的实验数据,被吸附氧所遮盖的金属表面仅6%(指Pt在HCl溶液中),其电势朝正方向移动0.12V,同时使金属溶解速率降低10倍。

前面指出,Fe、Cr和不锈钢等在含氯化物的介质中,钝态将会破坏,或者会妨碍其发生钝化。这种现象按照薄膜理论来解释,认为是 $\text{Cl}^-$ 能够穿透薄膜的某些孔隙或有缺陷处,而使膜受到破坏。吸附理论则认为 $\text{Cl}^-$ 在金属表面的吸附比溶解 $\text{O}_2$ 或 $\text{OH}^-$ 的吸附更为容易,当 $\text{Cl}^-$ 一经与金属表面接触,就有利于金属离子的水化,从而使金属离子转移到溶液中,引起腐蚀。也有人认为 $\text{Cl}^-$ 破坏金属的钝化,是由于所吸附的 $\text{Cl}^-$ 能降低金属阳极过程的超电压所引起的。

$\text{Cl}^-$ 对金属钝化膜的破坏,多半是局部的(个别点的)破坏,而被破坏的地方,则成为活化区,它的电势比未被破坏的钝化膜要负一些,所以成为阳极,于是构成活化—钝化原电池。据实验测定,这种原电池两极之间的电势差,可达0.5V以上。由于钝化区面积比活化区的要大得多,腐蚀电流就集中到很小的阳极区,结果在金属表面就形成小孔腐蚀。

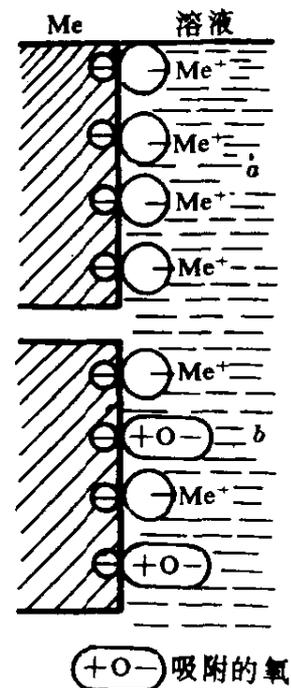


图 4.48 a——离子平衡电势差图解; b——发生吸附钝化时复杂的离子吸附电势差图解

### 参 考 书 目

- [1] Н. Д. 托马晓夫著, 余柏年等译, 《金属腐蚀理论》, 科学出版社, 1957.
- [2] Н. Д. Томашов, *Теория коррозии и защиты металлов*, изд. АН СССР, 1959.
- [3] И. Я. Клинов, *Коррозия химической аппаратуры и Коррозион-*

ностойские материалы, Машгиз 1960.

[4] H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion control*, John Wiley & Sons Inc, 1963.

[5] 肖纪美编著,《金属材料的腐蚀问题》,中国工业出版社,1963.

[6] NACE, *Basic Corrosion Course*.

[7] 魏宝明主编,《金属腐蚀理论及应用》,化学工业出版社,1984.

[8] 航空专业教材编审组,刘永辉编,《电化学测试技术》,1981.

[9] H. П. 茹克著,曹楚南译,《金属腐蚀及保护计算方法》,人民教育出版社,1960.

## 第五章 电势 - pH 图

### § 5.1 什么是电势 - pH 图

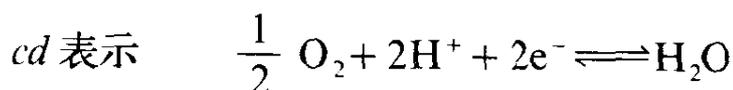
大多数的金属与周围的介质如水和空气等接触，都有腐蚀的倾向，从热力学的观点来看，这是一个吉布斯函数减小的过程，也就是一个自发的过程，因此，要研究金属在某一环境下能否发生腐蚀，热力学的办法，无疑是一个很重要的方法。

基于化学热力学原理提出的电势 - pH 图，在研究金属腐蚀和防护方面，已得到很广泛的应用，它可以用来判断金属在水溶液中的腐蚀倾向和估计腐蚀产物。

关于许多金属与水反应的热力学数据，已为 Pourbaix 等测定、收集和计算出来，它结合金属氧化物及氢氧化物的溶解度和有关氧化还原反应的平衡常数，制作了所谓 Pourbaix 电势 - pH 平衡图。简称电势 - pH 图。

电势 - pH 图是把金属的氧化 - 还原电势(相对氢电极电势)作纵坐标，用溶液的 pH 值作横坐标，就金属与水的电化学反应或化学反应的平衡值而作出的线图。几乎所有的常用金属元素都可以制作出这样的电势 - pH 图。

考虑到金属的腐蚀过程，除金属的离子化反应之外，还往往同时涉及有两个重要反应，即氢的逸出和氧的还原，因此，在同一个图上把这两个反应的平衡值也表示出来，这就是在图上的两条倾斜虚线  $ab$  和  $cd$ 。



这两个反应的平衡电势随溶液的 pH 值发生变化，可通过能

斯特方程式计算出来。在计算时， $H_2$  和  $O_2$  都是以  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  的压力来进行计算，如果将能斯特方程式的计算，加以简化，则得：

$$\varphi_a = 0.00\text{V} - 0.0591 \text{ pH}$$

$$\varphi_b = 1.23\text{V} - 0.0591 \text{ pH}$$

上式的  $\varphi_a$  和  $\varphi_b$  分别表示上述氢逸出反应和氧的还原反应在溶液里某一个 pH 值的平衡电势，可以看出  $\varphi_b$  总是比  $\varphi_a$  正 1.23V；当 pH 值升高 1 个单位，则  $\varphi_a$  和  $\varphi_b$  都减小 0.059V，因此在图中画出的这两条倾斜虚线是相互平行的。

在图中的  $ab$  线和  $cd$  线之间的区域，是水稳定存在的区域，如电势在  $cd$  线之上有  $O_2$  发生；在  $ab$  线之下，则有氢逸出。

图 5.1 为  $Zn-H_2O$  的电势 - pH 图。当制作电势 - pH 图时作了如下的假定，即金属与电解质溶液接触时，金属离子的活度(浓度)如果达到  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，实际上就可以把金属的溶解速率看作非常之小，即可以忽略不计，与此相对应的电势  $\varphi$  可

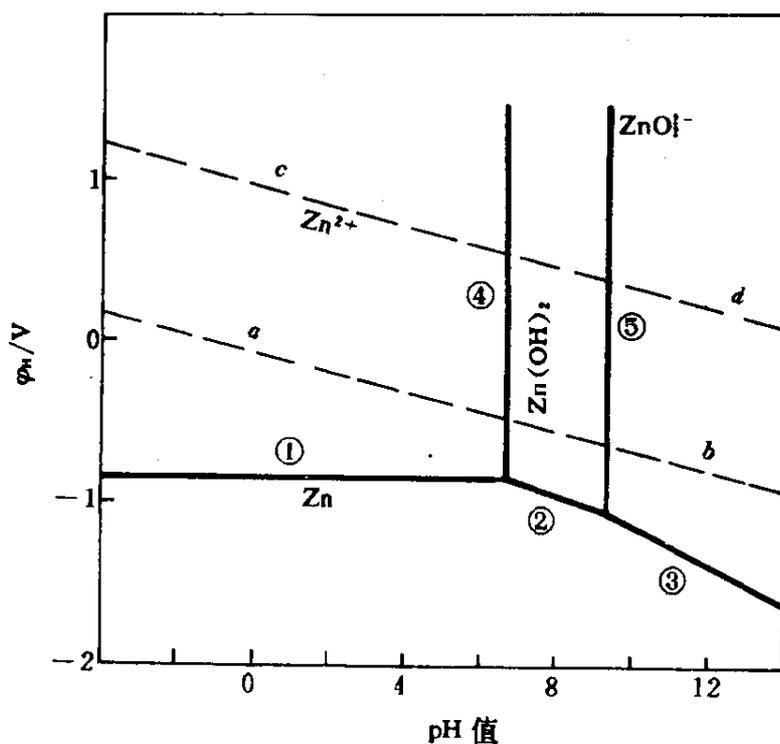
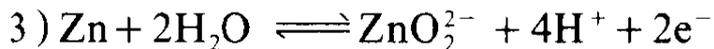
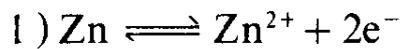


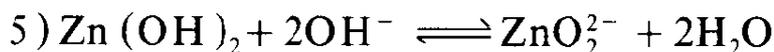
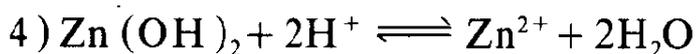
图 5.1  $Zn-H_2O$  电势 - pH 图

以按能斯特公式计算出来，并以这个电势作为划分腐蚀区和非腐蚀区的界限。

在 Zn 的电势 - pH 图中，包括了如下几个平衡反应：



与电势无关的纯化学平衡反应有：



在图中每一线条，相当于一个平衡反应，线上所标出的数字号码，与上述平衡反应的序号是对应的，① 仅仅与电势有关（水平线）；② ③ 则与电势和 pH 值都有关（斜线）；④ ⑤ 仅与 pH 值有关（垂直线）。

根据这些平衡线的特点，可以把 Zn 的电势 - pH 图，划分为三个区域，即腐蚀区、非腐蚀区（稳定区）和钝化区，如图 5.2 所示。

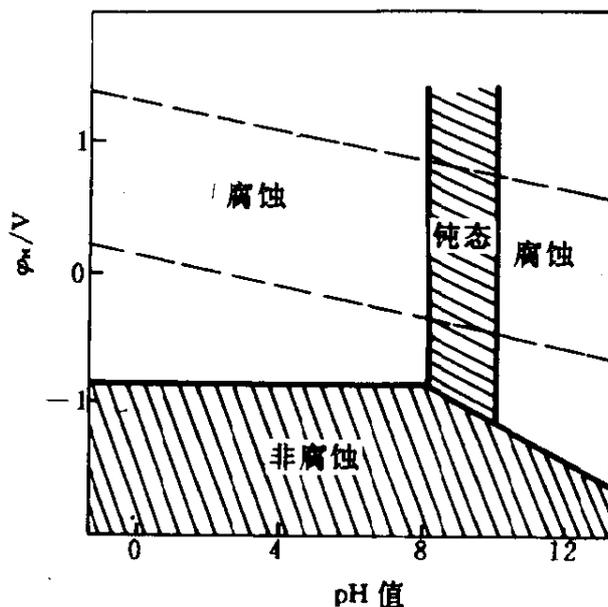


图 5.2 Zn 的电势 - pH 图划分为几个区域

因为  $Zn(OH)_2$  是难溶于水的, 在金属表面可以形成一种沉淀薄膜, 就可以防止金属溶解。所以在存在  $Zn(OH)_2$  的区域称为钝化区。

难溶性的腐蚀产物, 有无保护性能, 与很多因素有关, 但 Pourbaix 在制作金属的电势 - pH 图时, 把凡有难溶性腐蚀产物存在的区域, 都统称为钝化区。

## § 5.2 铁的电势 - pH 图及其在防腐蚀中的应用

铁的电势 - pH 图比锌的要复杂得多, 图中包含如下 7 种平衡反应:

- 1)  $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$
- 2)  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$
- 3)  $Fe^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e^-$
- 4)  $Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$
- 5)  $Fe + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e^-$
- 6)  $Fe + 2H_2O \rightleftharpoons HFeO_2^- + 3H^+ + 2e^-$
- 7)  $HFeO_2^- + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e^-$

图 5.3 为表示上述反应的 Fe -  $H_2O$  系统的电势 - pH 图。

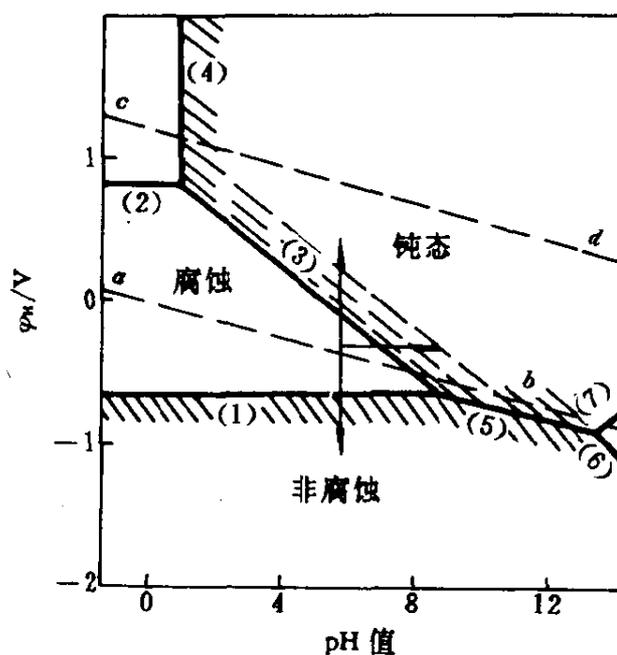


图 5.3 Fe -  $H_2O$  系统的电势 - pH 图

这个图对于研究铁的腐蚀状况以及确立防止铁的腐蚀的方针，都很有帮助。

在这个图中，可以看出氢的析出反应的平衡线在整个 pH 值的范围内都位于非腐蚀区的上面，这意味着铁在水溶液中所有的 pH 值，都可能发生溶解并有  $H_2$  析出。

例如在中性溶液中铁试片的电势在图中的  $x$  处，很显然，此时铁是在腐蚀区之内，铁将发生腐蚀而生成  $Fe^{2+}$ 。如果将铁移出腐蚀区，从电势 - pH 图来看，可以采取三种方法：

1) 把铁的电极电势降低至非腐蚀区，这就是通常采用的阴极保护法 (参阅第十四章 §14.2)。

2) 把铁的电极电势升高使它进入钝化区，在某种情况下，可将铁作为阳极，通上一定的电流使其阳极极化，即可达到这个目的，这就是所谓阳极保护法 (参阅第十四章 §14.3)。但更普遍采用的方法，是在溶液中加入阳极缓蚀剂，或氧化剂等 (参阅第十三章 §13.2)，使金属表面生成一层钝化膜。

3) 使溶液的 pH 值升高，也可以在金属表面形成钝化膜。例如：在  $pH=9.4 \sim 12.5$  的范围内，Fe 可生成  $Fe(OH)_2$  或  $Fe(OH)_3$  的钝化膜。根据这一原理为了防止钢铁在工业用水中的腐蚀，常常加入一些碱，使水的 pH 值达到  $10 \sim 13$  之间，以减轻铁的腐蚀。要注意的是，当调整溶液的 pH 值时，碱性不能调得过强，因为在很高的 pH 值时，铁可能进行反应，生成  $HFeO_2^-$  而溶解，这相当于在铁的电势 - pH 图中右下方的小三角形的腐蚀区。钢铁在强碱性溶液中遭受的腐蚀，通常又称为钢铁的苛性脆裂，是应力腐蚀裂开的一个例子。

### § 5.3 应用电势 - pH 图的局限性

应用电势 - pH 图来研究腐蚀问题，虽然可以使我们一目了然地看出在一定的 pH 值和电势条件下，金属在水溶液中是否可能发生腐蚀，但因为这图的制作，是以热力学的数据为基础的，所

以只能解决腐蚀趋势问题，而不能解决腐蚀速率的问题。

在电势 - pH 图中的各条平衡线，只是假定金属与金属离子之间或溶液中的离子与腐蚀产物之间建立了平衡状态，但在实际腐蚀条件下，可能远离这个平衡条件。

在求金属与水反应的平衡值的时候，只考虑到  $\text{OH}^-$  这种阴离子，而在实际的腐蚀环境中，往往存在有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等阴离子，这些都可能发生一些附加反应，而使问题复杂化。

Pourbaix 把金属氢氧化物存在的区域，当作钝化区，但是所生成的氢氧化物，不一定都能成为有保护性的钝化膜，即使这种钝化膜有保护性，但由于环境的变化（温度、电势、共存的阴离子等），也可能造成钝化膜的破坏。

在平衡反应中，如涉及有  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的生成，则金属的局部表面的 pH 值会发生变化。金属表面的 pH 值和溶液内部的 pH 值还有一定的差别，不能通过溶液 pH 值的测定，来直接断定金属表面的 pH 值。

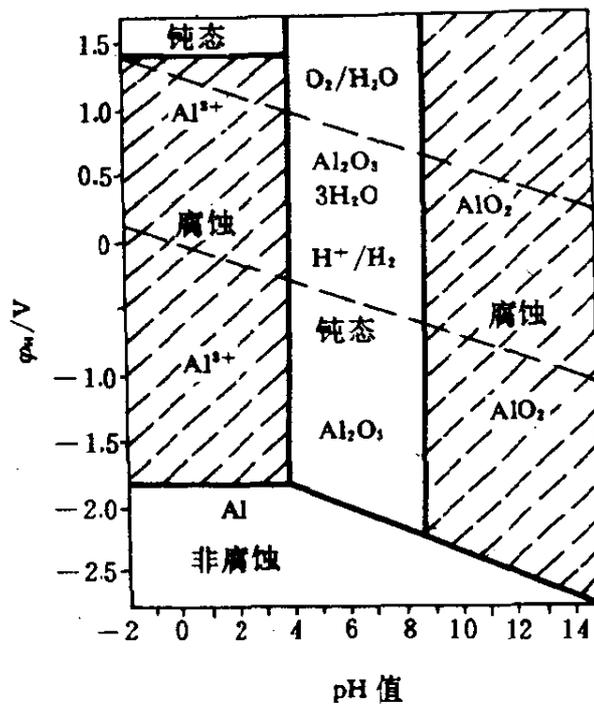


图 5.4 Al 的电势 - pH 图

尽管电势 - pH 图有如上所述的局限性, 但若把理论电势 - pH 图, 再补充一些关于金属钝态方面的实验或经验数据, 我们就可以得到一个经验的电势 - pH 图, 这种图对于预言金属在某一环境下是否发生腐蚀和如何进行腐蚀控制, 都具有更重要的实际意义。

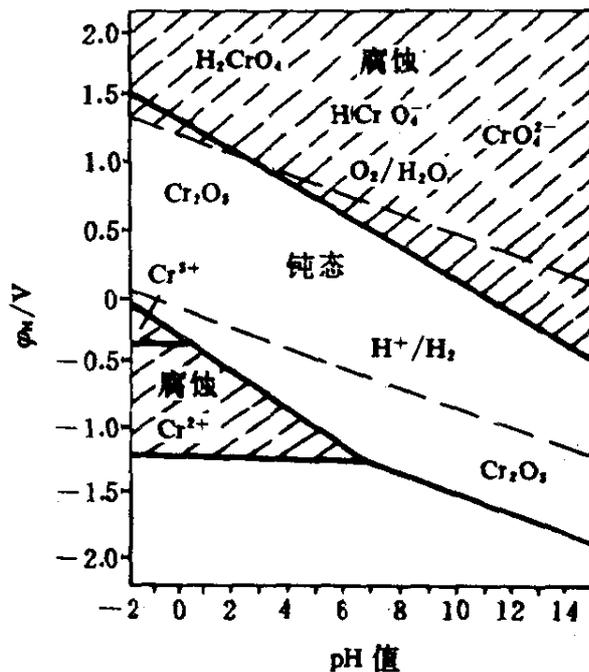


图 5.5 Cr 的电势 - pH 图

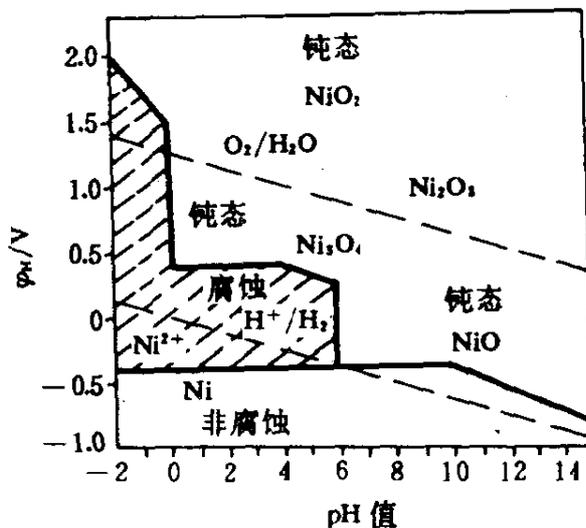


图 5.6 Ni 的电势 - pH 图

下面给出几种金属的经验的电势 - pH 图, 供判断金属在某一条件下是否发生腐蚀作参考。

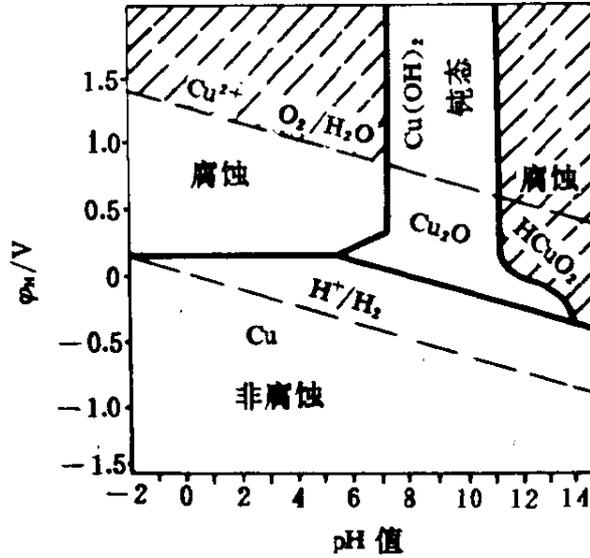


图 5.7 Cu 的电势 - pH 图

### 参 考 书 目

- [1] Pourbaix . M . , " *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions .*" Pergamon Press Oxford 1966 .
- [2] Gösta Wranglen, " *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals,*" London, Chapman and Hall , 1985.
- [3] 岡本剛: " 腐食と防食 (新版) "。

## 第二部分 金属在各种条件下的腐蚀

### 第六章 金属的局部腐蚀

在绪论一章中，我们提过金属腐蚀可分为均匀腐蚀和局部腐蚀两大类。总的来说，均匀腐蚀，危害性较小，而局部腐蚀是发生在金属的局部地方，预测和防止都比较困难，特别是象应力腐蚀破裂那样的局部腐蚀形式，往往在没有什么先兆的情况下突然发生，危害性极大。在腐蚀损坏事故中，通常因局部腐蚀造成的事故，要比均匀腐蚀造成的事故多得多，据日本三菱化工机械公司对10年中化工装置损坏事例进行的调查结果表明<sup>①</sup>：均匀腐蚀仅占8.5%，应力腐蚀破裂占45.6%，小孔腐蚀（点蚀）21.6%，腐蚀疲劳8.5%，晶间腐蚀4.9%，高温氧化4.9%，氢脆3.0%，由此可见局部腐蚀的严重性。

局部腐蚀的类型很多，主要有：小孔腐蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳、空泡腐蚀、选择性腐蚀等。

除应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳将在第十一章另作简单介绍之外，这一章将着重讨论：小孔腐蚀、缝隙腐蚀和晶间腐蚀问题。

#### § 6.1 小孔腐蚀

金属的大部分表面不发生腐蚀或腐蚀很轻微，但局部地方出现腐蚀小孔并向深处发展的现象，就叫做小孔腐蚀或简称孔蚀或点蚀。

金属浸在溶液中或与潮湿环境接触，常常发生小孔腐蚀；金属暴露在大气中，若金属表面凝结有水滴或水膜，也可能发生小孔腐蚀。

---

<sup>①</sup> 高压ガス，Vol.13，No.7,20～30(1976年)。

输送油、水、气的钢管，埋在土壤中受腐蚀就经常出现小孔腐蚀现象，严重时造成管壁穿孔，使得大量的油、水、气漏失，有时甚至造成火灾、爆炸的严重事故。

一些化工机械设备，也经常遇到小孔腐蚀，特别是不锈钢设备在含氯离子的介质中，使用时容易发生小孔腐蚀。

铝和铝合金、镁、铅、铜、钛等在某些介质中也会出现小孔腐蚀现象。

由于小孔腐蚀在生产实践中经常发生，所以研究小孔腐蚀进行的过程，它们的机理及其防止的方法，具有十分重要的实际意义。

金属发生小孔腐蚀，通常认为是从有氧化膜的表面开始的，虽然这种氧化膜很薄甚至看不见，但它在制造过程中或者与介质接触就已经形成。当介质中含有某些活性阴离子(例如  $\text{Cl}^-$ )时，它们首先被吸附在金属表面某些点上，然后对氧化膜发生破坏作用。在受到破坏的地方，成为电偶的阳极而其余未被破坏的部分，就成为阴极，于是就形成钝化 - 活化电池。由于阳极面积比阴极面积小得多，阳极电流密度很大，很快就被腐蚀成为小孔。与此同时当腐蚀电流流向小孔周围的阴极，又使这一部分受到阴极保护，继续维持着钝态。溶液中的  $\text{Cl}^-$ ，随着电流的流通，即向小孔里面迁移，这样就使得小孔内形成金属氯化物(如： $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CrCl}_3$ )的浓溶液。这种溶液可使小孔表面继续保持着活化状态；又由于氯化物溶液水解的结果，小孔内溶液的酸度增加，加之受溶液重力的影响，所以小孔就进一步被腐蚀加深，向重力方向发展，图 6.1 为不锈钢暴露在氯化物溶液中发生小孔腐蚀的示意图。

对于金属的小孔腐蚀现象，近年来从电化学角度做了很多研究工作，指出金属发生小孔腐蚀，有一个很重要的条件，就是金属在介质中必须达到某一临界电势，即孔蚀电势或击穿电势，才能够发生孔蚀。这个孔蚀的临界电势可通过用恒电势法或动电势

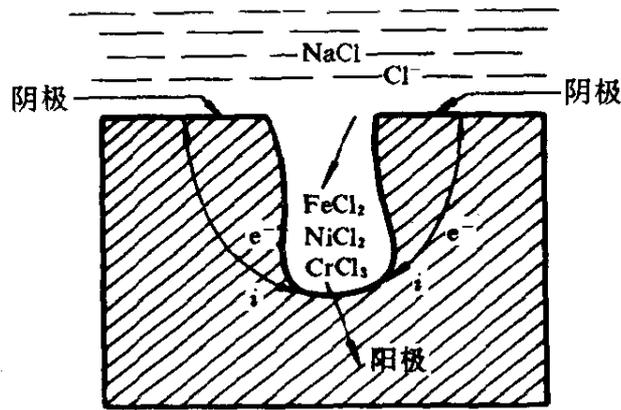


图 6.1 不锈钢与氯化物溶液接触形成钝化—活化电池发生小孔腐蚀

法测定其阳极极化曲线来找到。

例如把不锈钢置于 NaCl 溶液中进行恒电势阳极极化，当电势达到某一临界电势值之上时，可以观察到电流突然上升，同时伴随着钝态被破坏，在金属表面有孔蚀点形成。如图 6.2 所示，

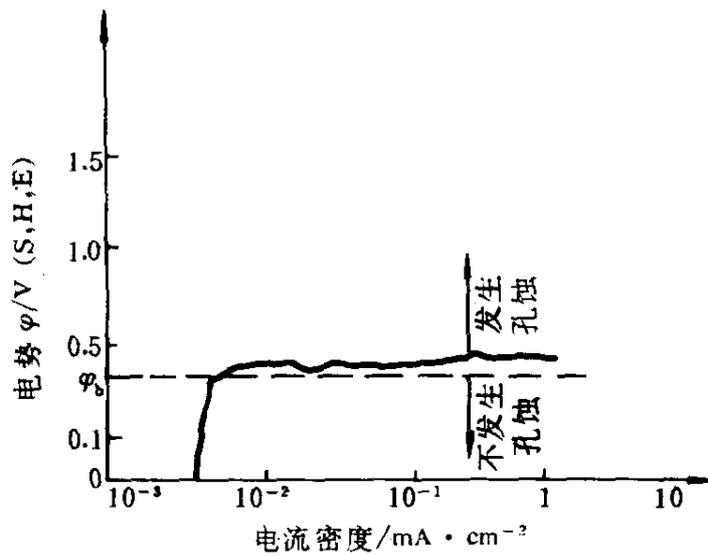


图 6.2 18-8 不锈钢在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中的阳极极化曲线 (25 °C)

为不锈钢在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中的阳极极化曲线。图中的  $\phi_0$ ，(虚线表示)，即相当于不锈钢在该溶液中的孔蚀电势。

孔蚀电势，常用于评价金属材料的孔蚀倾向性，孔蚀电势越

正，金属耐孔蚀性能越好。

金属的孔蚀电势受  $\text{Cl}^-$  的离子浓度、pH 值和温度的影响。当溶液中  $\text{Cl}^-$  的离子浓度增加时，临界电势朝较低（即少正一些）方向移动，而当 pH 值增加和温度降低时，临界电势则移向较正的方面（表 6.1 示出几种金属在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液中的孔蚀电势）。

表 6.1\*  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  中的孔蚀电势 ( $25^\circ\text{C}$ )

金 属	孔蚀电势 /V (SHE)
Al	-0.40
Ni	0.28
Zr	0.46
18-8 不锈钢	0.26
30%Cr-Fe	0.62
12% Cr-Fe	0.20
Cr	>1.0
Ti	>1.0
Ti	$\approx 1.0$ ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ , $200^\circ\text{C}$ )

\* 录自《金属防蚀技术便览》p.74。

如果采用动电势扫描法对易钝化的金属，进行阳极极化，首先进行正方向扫描，当阳极电流密度达到某个预定值后即进行反向回扫（反方向极化），就可得到一条环状阳极极化曲线，如图 6.3 所示。

可以看出，回扫曲线，并不与正向曲线重合，这样整个极化曲线就形成一个“滞后环”，正反向极化曲线，在钝化区相交，与此交点对应的电势  $\phi_p$ ，称为保护电势。图中的  $\phi_b$ ，相当于孔蚀电势（击穿电势），当电势达到  $\phi_b$  时，钝化膜开始破裂，极化电流大大上升，意味着已发生点蚀，当电势低于  $\phi_p$  时，可以认为钝化膜已得到修复，金属恢复了钝化状态，即不发生孔蚀。当电势

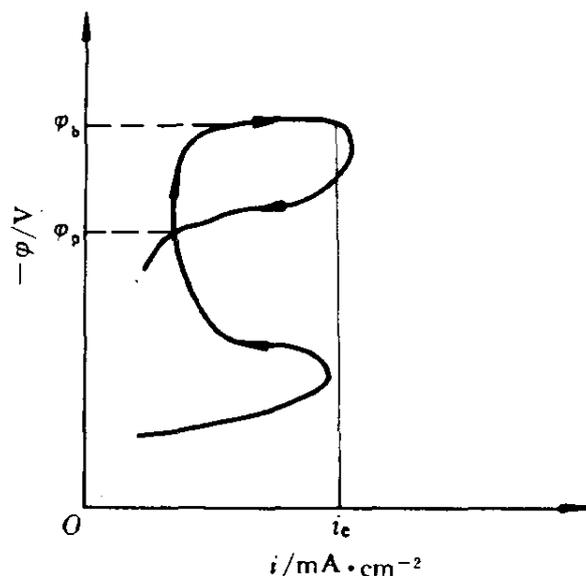


图 6.3 动电势扫描法测取的环状阳极极化曲线示意图

$\varphi_b$  —— 孔蚀电势;  $\varphi_p$  —— 保护电势

$i_e$  —— 回扫时预定的电流密度

在  $\varphi_b \sim \varphi_p$  之间, 原先已形成的小蚀孔, 可能会继续生长, 但不会再产生新的蚀孔。因此, 通过动电势扫描法测取的环状极化曲线, 从  $\varphi_b$ 、 $\varphi_p$ 、以及滞后环所包含的面积的大小等参数, 可以评价金属材料在某一介质中耐孔蚀性能。

在 NaCl 溶液中, 加入别种盐类如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaClO}_4$  等, 不锈钢的临界电势也向较正的方向移动。如果所加入的别种盐类有足够的量时, 就可以使临界电势移动达到比它的腐蚀电势更正一些的电势值, 在这种情况下, 不锈钢在此盐类混合物的溶液中, 将不会发生孔蚀, 例如在 10%  $\text{FeCl}_3$  溶液中加入 3%  $\text{NaNO}_3$ , 可以长期防止 18-8 不锈钢发生孔蚀, 而没有  $\text{NaNO}_3$  存在时, 则可以观察到在几小时内便受到严重的点蚀。所以这时  $\text{NaNO}_3$ , 实质上就是一个有效的防止点蚀的缓蚀剂。

关于为什么金属达到某一临界电势就发生孔蚀的原因有各种不同的解释。有的人认为是当到达临界电势时, 所产生的电场强度,

足以使  $\text{Cl}^-$  能够穿过金属表面上最薄的氧化膜(钝化膜)部分,使氧化膜受到局部破坏,造成金属局部阳极溶解。有的人用氧与  $\text{Cl}^-$  在钝化膜上相互竞争吸附(吸附理论)来解释,认为当金属的电势变得更正时,在金属表面的  $\text{Cl}^-$  的离子浓度将逐渐增加,最后达到某一临界电势,  $\text{Cl}^-$  就将原来金属表面所吸附的氧排挤掉,而  $\text{Cl}^-$  本身就被吸附在它的上面。吸附有  $\text{Cl}^-$  的金属,与吸附有氧的相比,具有更低的金属阳极溶解的超电压,因而此处有更大的腐蚀速率,若低于临界电势,只要钝化膜保持完整,  $\text{Cl}^-$  就不能排挤所吸附的氧,所以也就不会发生孔蚀。

根据上述的小孔腐蚀的理论,可提出如下的几种方法来防止或减少小孔腐蚀:

1) 用阴极保护的方法(参阅 § 14.2)使金属的电势低于临界的孔蚀电势。

2) 在含氯化物的介质中加入别的阴离子(如  $\text{OH}^-$  或  $\text{NO}_3^-$ )作为缓蚀剂。

3) 尽可能使腐蚀系统维持在较低的温度。

4) 保证有均匀的氧或氧化剂浓度;避免缝隙存在;将溶液加以搅拌、通气或循环。

5) 研制抗点蚀的合金材料,如在奥氏体不锈钢中添加一定的氮量及提高钼含量,就可以改善耐孔蚀的性能。

## § 6.2 缝隙腐蚀

金属部件,在电解质溶液中,由于金属与金属或金属与非金属之间形成缝隙,其宽度足以使介质进入缝隙而又使这些介质处于停滞状态,使得缝隙内部腐蚀加剧的现象,叫做缝隙腐蚀。

缝隙腐蚀和小孔腐蚀一样,也是钢铁设备(特别是不锈钢设备)在含  $\text{Cl}^-$  的介质(如海水)中容易发生的一种腐蚀形式,例如机械设备的某些部件与垫片接触处,或与泥沙等沉积物接触处,都很容易发生缝隙腐蚀,图 6.4 为缝隙腐蚀和沉积物侵蚀的示意

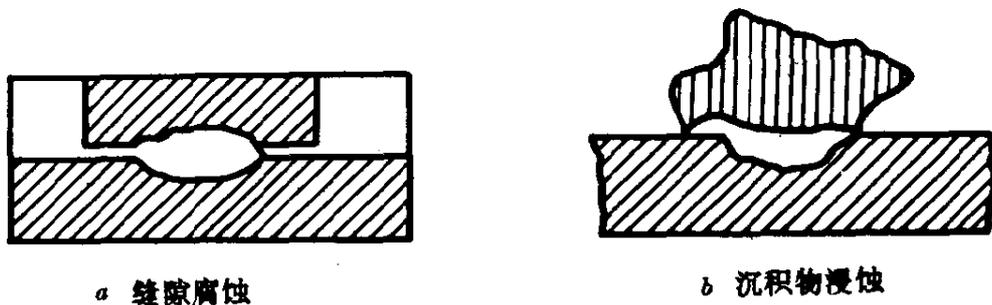


图 6.4 缝隙腐蚀示意图

图。

关于缝隙腐蚀的机理，过去都认为是缝隙的内外因氧的浓差所引起的。现在则认为是缝隙内介质的阴极去极化剂（例如溶解氧），由于进行腐蚀反应而很快地被消耗掉，缝隙内部的阳极反应却仍能依赖缝隙外面的阴极反应而继续进行。这样，缝隙内溶液的金属离子浓度便随着增加，由于腐蚀电流的流通就使缝隙外的阴离子（如  $\text{Cl}^-$ ）不断迁移进来，以便达到电荷的平衡，其结果将使缝隙内金属盐溶液的浓度增加；由于金属盐（如  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{CrCl}_3$ ）进行水解导致酸度增加，即使缝隙内溶液的 pH 值进一步下降。pH 值的降低，又使在阳极表面生成的氢氧化物或氧化物的溶解度增加，因此，在缝隙内的金属总是处于活化状态，这样循环下去，就发生一种所谓自催化溶解过程。

图 6.5 为铆接钢板在海水中发生缝隙腐蚀的示意图。由于缝隙很小，隙内的腐蚀产物  $\text{Fe}^{2+}$  与隙外进行阴极过程所形成的  $\text{OH}^-$  在隙口相遇，便生成二次腐蚀产物  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  或  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，将隙口部分堵塞，这样便逐步发展成为所谓闭塞电池，缝隙里面为阳极区，缝隙外面为阴极区；这种闭塞电池也具有大阴极—小阳极面积比，虽然缝隙内外之间的电势差很小，仅有 50 ~ 100 mV，但由于闭塞腐蚀电池的继续作用，所以造成的缝隙内的腐蚀，仍然很严重。

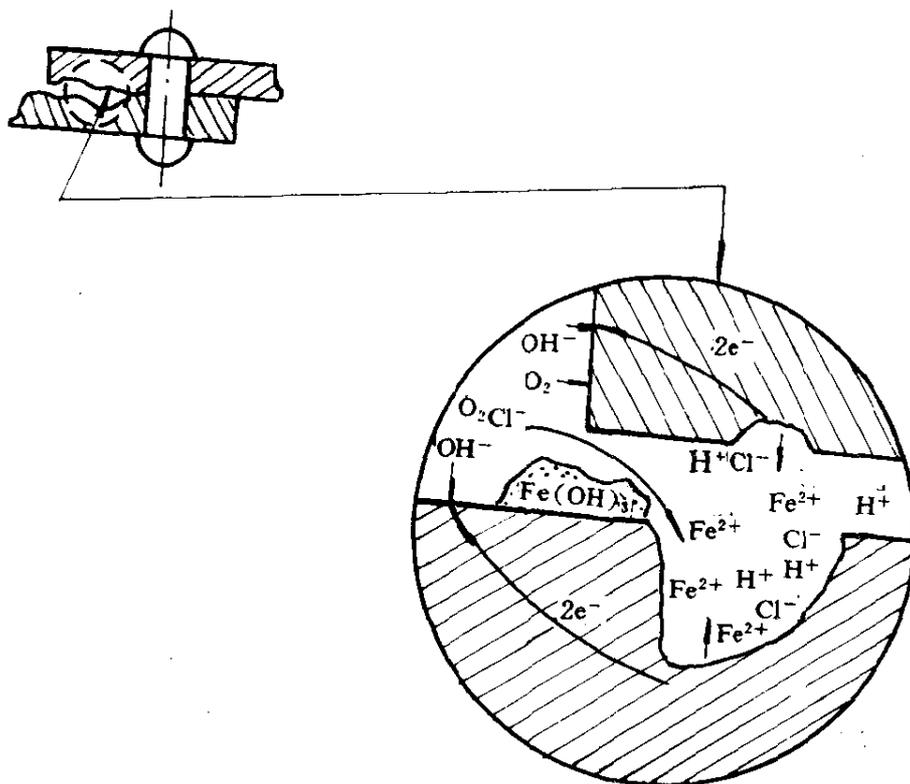


图 6.5 铆接钢板在海水中发生缝隙腐蚀示意图

对于缝隙腐蚀的研究，目前远不及对孔蚀问题研究得多。关于防止缝隙腐蚀的措施，除了在设计时注意在机器部件中尽可能减少缝隙之外，也可在有缝隙处充填某些具有一定弹性的、耐久性的填料，以排除腐蚀介质的进入。在某种情况下，也可以采用一些能抵抗缝隙腐蚀的金属材料。例如一些高镍、铬、钼的特殊合金以及钛等都具有较强的抗缝隙腐蚀能力。此外，如果条件许可，也可以采用阴极保护法。

### § 6.3 晶间腐蚀

晶间腐蚀也是常见的一种局部腐蚀形式。所谓晶间腐蚀，是指沿着金属晶粒边界或它的近傍发生的腐蚀现象。这种腐蚀能使晶粒间的结合力大大地减弱，影响材料强度显著降低。经过晶间腐蚀的金属表面，从外表看好象还很光亮，但因已失去了机械强度，

有的仅轻轻敲击，就可破碎成细粒。由于晶间腐蚀不易检查，常常造成设备突然破坏，所以危害性很大。不锈钢、镍基合金、铝合金、镁合金等都存在晶间腐蚀问题。

下面着重讨论一下奥氏体不锈钢的晶间腐蚀现象，它的发生机理以及它的防止措施。

奥氏体不锈钢含有少量的碳，在高温（例如 1050 °C）时，碳可以完全分布在合金里面，但若在 400 ~ 800 °C 的范围内加热或者徐徐冷却，碳就与铬及铁生成复杂的碳化物  $(Cr, Fe)_{23}C_6$ ，沿晶粒边缘析出，此时这种钢就有对晶间腐蚀的敏感性，所以这样的热处理，又叫做敏化处理。在敏化区温度的范围内，加热的时间，对不锈钢的晶间腐蚀的敏感性有很大影响。例如在 750 °C 左右加热几分钟，就相当于在较低的温度下加热几个小时。

不锈钢在焊接时，由于热的影响（焊缝附近处于敏化区温度范围内），也会引起对晶间腐蚀的敏感。所以在腐蚀介质的作用下，焊缝附近很容易发生晶间腐蚀，这个现象，通常叫做焊接劣化。

关于奥氏体不锈钢的晶间腐蚀产生的原因，解释的理论很多，但被广泛接受的是贫铬理论，其要点如下：

不锈钢在敏化区温度的范围内，碳很快向晶粒边界扩散，并在那里优先与铬化合成为碳化铬析出，因为铬的扩散速率比碳慢，碳化物中的铬主要由晶粒附近获取，这就造成析出碳化物的晶粒边缘一带铬的含量减少，即所谓贫铬。如果铬的含量降低到钝化所需的极限（例如 12%）以下则在贫铬区处于活化状态，即在电化学行为上，成为阳极区，而且此时晶粒本身面积大（大阴极），晶界贫铬区面积很小（小阳极），就产生活化 - 钝化电池。电池工作的结果，就使得晶粒边界加速腐蚀，图 6.6 为 18-8 不锈钢有碳化铬颗粒在晶间析出的示意图。

如果将不锈钢很快地通过敏化温度范围进行冷却，则碳没有足够的时间到达晶粒边界，这样就可以防止碳化铬在那里析出；

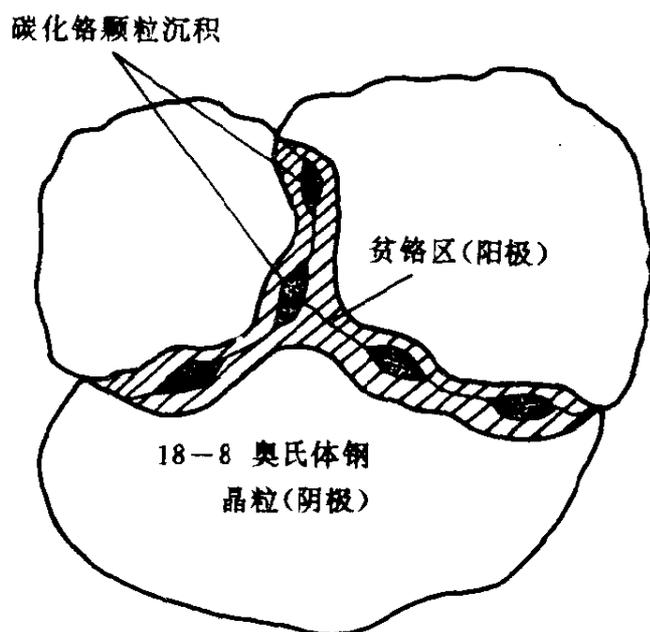


图 6.6 碳化铬颗粒在18-8 不锈钢的晶间析出

造成有晶间腐蚀倾向

另一方面如果将合金维持在敏化温度范围经过很长一段时间(常常需要几千小时),那么铬可以再向贫铬区扩散,重新建立钝态,因而可以消除对晶间腐蚀的敏感性。

根据上述的不锈钢晶间腐蚀的现象及其机理,可以认为碳是产生晶间腐蚀的最有害的元素,只要控制碳化物在晶间析出,就可防止晶间腐蚀,因此,在实用上,就使不锈钢碳的含量降低到0.03%以下。

近年来特制成功超低碳不锈钢,如00 Cr18Ni10、00 Cr17Ni13 Mo2、00 Cr17Ni14Mo3<sup>①</sup>等,但这些钢种的冶炼比较困难,成本较高。加入能形成稳定碳化物的合金元素,是防止晶间腐蚀最常用的方法,合金元素钛、铌同碳之间的亲和力,要比碳同铬之间的亲和力大,所以当在敏化区温度加热时,碳优先与钛、铌形成TiC、NbC而不析出碳化铬颗粒,这样就不致引起晶粒边界附近含铬量发生变化,从而消除晶间腐蚀倾向。加入Ti、Nb

① 这是钢种的编号,前面的“00”,表示碳含量特别低。

的量，根据分子式计算，应分别为碳含量的4倍和8倍，但实际加入量，要比这个数量略多一些。含Ti或Nb的不锈钢有1Cr18Ni9Ti、Cr18Ni11Nb、Cr18Ni12Mo3Ti等。这些钢能够焊接，在敏化区加热，没有明显的晶间腐蚀倾向。

为了防止晶间腐蚀，还可以将不锈钢在1050 ~ 1100℃进行热处理，接着进行淬火。高温处理时，可以把析出的碳化物重新溶入固体溶液。而快速冷却则可以防止碳化铬再在晶粒边界生成，这种热处理法，一般是在焊接作业之后进行。

铝合金如杜拉铝等，如果热处理进行得不适当，也可能在晶粒边缘，有CuAl<sub>2</sub>的颗粒连续地析出，这样它的近傍铜的含量就比晶粒内部为少，结果晶粒边界附近就成为阳极，而晶粒本身则成为阴极，在一定的腐蚀条件下，就发生晶界腐蚀。

此外，锌、锡、铅等低熔点的合金，也会发生晶间腐蚀。

### 参 考 书 目

- [1] NACE, "Basic corrosion course", Houston, NACE, 1970.
- [2] H.H.Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control" 2nd, Edition, John Wiley & Sons Inc., 1963.
- [3] 魏宝明主编《金属腐蚀理论及应用》，化学工业出版社，1984年。

## 第七章 金属在大气中的腐蚀

### § 7.1 大气腐蚀的分类

地球表面的自然状态的空气叫做大气。我们知道，大多数的金属构件是在大气条件下工作的，例如房屋的钢梁，铁桥的钢架，各种机床和机器，铁轨、车辆、飞机、常规武器以及石油贮罐等都是经常与大气相接触的，在大气之中，金属材料和设备由于水和氧等的化学作用或电化学作用而引起的腐蚀，就称为大气腐蚀。

大气腐蚀，非常普遍而严重，据统计在总的金属腐蚀损失中，约有一半是因为大气腐蚀所造成的，因此，研究大气腐蚀的原因及其有效的防止方法，有着很重要的意义。

大气中除了基本的空气的组成之外，常因环境的不同，含有NaCl、SO<sub>2</sub>、煤烟、尘埃等，所以金属在大气中的腐蚀速率，也是因环境而异的。但是，作为腐蚀的基本原因，还是由于在空气中所含的氧和水的作用，特别是因为水能使金属表面润湿，对于腐蚀速率或腐蚀形态起着重要的影响。

这样看来，金属的大气腐蚀，可以根据水在金属表面附着的状态，把它分成以下几类：

(1) 用肉眼能看见的有凝结水的膜存在时的大气腐蚀，即湿的大气腐蚀。

(2) 在相对湿度 100% 以下肉眼看不见的很薄的液膜存在时的大气腐蚀，即潮的大气腐蚀。

(3) 在金属表面没有液膜存在时的大气腐蚀，即干的大气腐蚀。大气腐蚀速率与金属表面的潮湿程度有一定关系。这一关系，可以定性地用图 7.1 来表达。

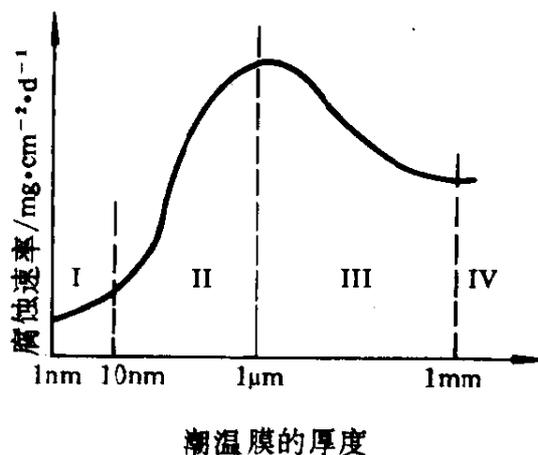


图 7.1 腐蚀速率与金属表面潮湿程度的关系

在图的区域 I，只有几个分子层的吸附膜，没有形成连续的电解质液膜，这相当于干的大气腐蚀。区域 II，相当于潮的大气腐蚀，是由于金属表面有一层电解质膜存在，虽然很薄（10 nm ~ 1 μm），已足以引起电化学腐蚀。区域 III，液膜的厚度已达到肉眼能看见的程度，但是随着液膜的增厚因为氧的扩散减慢了，腐蚀速率反而比液膜较薄时有所减小。当液膜进一步变厚时，即相当于区域 IV，此时和在液中浸渍的条件下的腐蚀就差不多了。区域 III、IV 即相当于湿的大气腐蚀。

在普通环境中，大气腐蚀一般是在 II、III 区域内进行。下面着重讨论关于金属在潮的大气腐蚀和湿的大气腐蚀进行的过程。

## § 7.2 大气腐蚀进行的过程

钢铁在大气中容易发生锈蚀，现在认为其中温度和湿度起着很重要的作用。

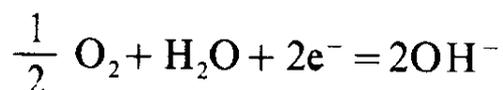
当金属与比金属表面温度高的空气接触时，在空气中所含的水蒸气，就可能形成液态的水，在金属表面凝结而使金属面润湿，这个现象，叫做结露，是金属发生潮的大气腐蚀的基本原因。

在金属表面上如果有微细的缝隙，氧化物或腐蚀产物的小孔

或者灰尘存在，由于毛细管的凝聚作用，相对湿度即使低于100%，也可能优先在这些地方结露，这就是我们经常观察到的在钢铁构件的狭缝中，盖有灰尘的表面或有锈层存在时，特别容易锈蚀的原因。

当金属表面上存在着水膜时，由于大气中的某些气体如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  或盐类溶解进去，这种水膜实际上就是一种电解质溶液，在这种情况下，金属表面很自然地就会进行电化学腐蚀。

大气腐蚀的电化学过程，不同于一般金属完全浸在电解液中的电化学腐蚀过程，其特点是金属表面的液层很薄，阻力很小，空气中的氧，可以不断地供给，所以阴极过程，主要是氧的去极化作用：



同时，由于金属表面的液层很薄，金属变成离子的阳极过程，也进行得缓慢，离子浓度增加，氧容易通过水膜而使阳极容易发生钝化，结果就使阳极过程受到一定的阻碍，成为腐蚀过程的主要控制步骤。

### § 7.3 影响大气腐蚀性的一些因素

#### 1. 临界湿度

大气中的相对湿度，对于金属在大气中的腐蚀速率有很大影响，经验证明，在一定的温度下，大气的相对湿度如保持在60%以下，铁的大气腐蚀是很轻微的，但当湿度增加到某一数值，大气腐蚀速率即开始突然升高，这一数值就称为临界湿度。Venon 从实验得出结论：金属在临界湿度以下，腐蚀是非常轻微的，这个临界湿度对于钢、铜、镍和锌来说，一般在50%和70%之间，图7.2表示铁的腐蚀速率与大气相对湿度的关系。为什么超过临界湿度时，腐蚀速率就突然增加呢？可以这样解释，在低于临界湿度时金属表面没有水膜，受到的是化学腐蚀，腐蚀

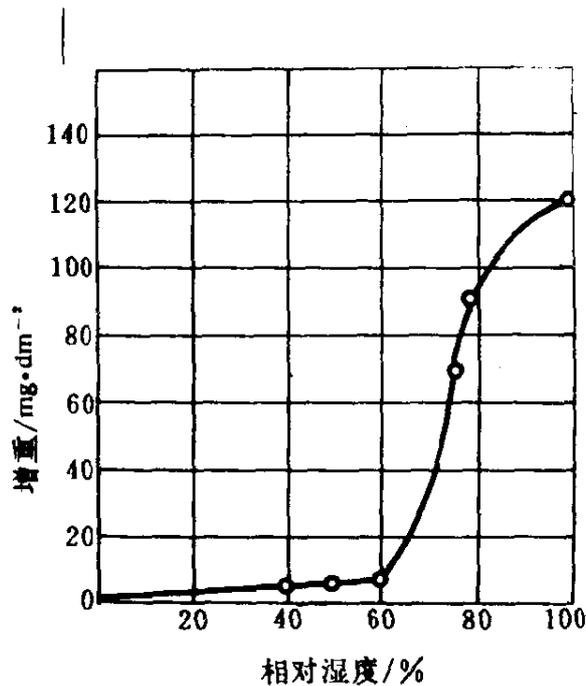


图 7.2 铁在空气(含0.01%SO<sub>2</sub>)中经 55 天的腐蚀  
速率与相对湿度的关系

速率很小。当高于临界湿度时，由于水膜的形成，化学腐蚀转变成电化学腐蚀，所以腐蚀速率就突然增加。由此可见，只要把大气的相对湿度设法降至临界湿度以下(例如 50%)就可以基本上防止金属发生大气腐蚀。

## 2. 灰尘

大气中的灰尘，对于金属的大气腐蚀也有很大影响，灰尘落在金属表面上，因为灰尘具有毛细管凝聚作用，在有灰尘的地方，特别容易结露，这就造成了进行电化学腐蚀条件，而使得金属容易受到腐蚀。

大气中灰尘的含量，因地区而异有很大差别，一般城市的空气中大气含有尘埃  $2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，但在工业区的大气中可达  $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，据估计在某些工业区域每月  $1 \text{ km}^2$  可有约 40 t 的灰尘降落。

工业区大气中常有碳、碳化合物、金属氧化物、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  及其它盐类的微粒；海洋区的大气中，则含

有 NaCl 微粒，这些微粒能够吸潮，有的可溶于水膜生成电解质溶液，所以工业区的金属结构遭受大气腐蚀要比在乡村严重得多。

### 3. 大气中的有害气体

在工厂附近，大气中的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  等气体的含量会有所增加。在这些气体中，特别有害的是  $\text{SO}_2$ ，它是由于燃烧煤和石油而产生的， $\text{SO}_2$  可被氧化变成  $\text{SO}_3$ ，然后与水作用成为  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，因此大气中的  $\text{SO}_2$  会加速金属的大气腐蚀，特别是对于铁、锌、镉的构件，因为它们不耐稀硫酸，腐蚀就更为严重。

图 7.3 为铁的腐蚀速率在纯净空气中和含 0.01%  $\text{SO}_2$  的空气中的比较。

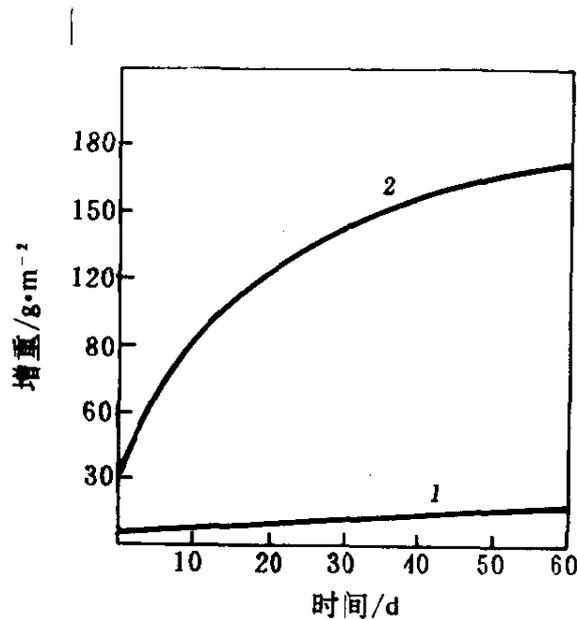


图 7.3 湿度99% 大气中  $\text{SO}_2$  对铁的腐蚀影响  
1——纯净空气；2——含 0.01%  $\text{SO}_2$  的空气

大气中少量的  $\text{H}_2\text{S}$ ，可以使银和铜变黑，是因为表面生成了硫化物而造成的。

## § 7.4 防止大气腐蚀的方法

1. 应用有机的、无机的或金属覆盖层(参阅第 15 章)。
2. 减少相对湿度。对于一般金属材料来说,如能将空间的相对湿度降低至 50% 以下,大气腐蚀基本上就可以防止。
3. 应用气相缓蚀剂(参阅 §13.2)。
4. 在钢中加入某些少量合金元素,制成耐大气腐蚀的低合金钢。

据报导,在钢中加入少量 Cu、P、Ni 和 Cr 等元素,对于减轻大气腐蚀特别有效。例如:含 Cu 0.2% 的钢比含 Cu 0.03% 的钢抗海洋大气腐蚀和工业大气腐蚀的性能要好得多。我国武汉钢铁公司生产的钢,由于铁矿石本身含有 Cu,所以钢中也含有少量的 Cu,这对于作为防止大气腐蚀的耐候钢很有好处。

目前作为实用的耐候钢,除铜钢外,还有 Cu-P 系、Cu-P-Cr 系、Cu-P-Cr-Ni 系等耐候钢。

### 参 考 书 目

- [1] H. H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc., 1963.
- [2] 日本学术振兴会编,《金属防蚀技术便览》,日刊工业新闻社,昭和47年。

## 第八章 金属在土壤中的腐蚀

### § 8.1 土壤腐蚀的严重性

在社会主义建设中，有大量的金属构筑物是埋设在地下的，例如油管、水管、天然气管以及电缆等都是长期埋在土壤之中，它们由于土壤的腐蚀，造成管道穿孔，引起油、气、水的渗漏，给生产带来很大的损失。特别是长距离的管线，腐蚀穿孔不容易发现，如果是天然气管线，穿孔时漏气，还可能造成严重的爆炸事故。埋在地下的通讯电缆，外面包有铅皮，如果受到严重的土壤腐蚀，就可能造成电讯中断。

随着石油工业的发展，我们不断地在开发新的油田，埋设在油田区的管线就越来越多，从现有的油气田的土壤性质来看，多半属于盐碱土，腐蚀性都很大。如某油田有一条输油管，在没有采用阴极保护防腐措施之前，有40%的管路受到土壤腐蚀，主要集中在粘土地带，而且受腐蚀发生穿孔的部位，大部分是在管道下部(据统计186次穿孔有164次发生在下部)，其腐蚀速率严重的达到 $6 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。金属受土壤腐蚀，按其性质来说，也是和金属在水中的腐蚀一样，属于电化学腐蚀范畴，但土壤腐蚀的情况，要比在水中腐蚀复杂得多。

### § 8.2 土壤的腐蚀性

影响土壤腐蚀性的因素很多，其中主要的有：(1)孔隙度(土壤颗粒的大小及其分布)——透气性；(2)导电性；(3)溶解的盐类；(4)水分；(5)酸碱性；(6)细菌等。下面简单地介绍对土壤腐蚀性有较大影响的几个因素：

#### 1. 土壤的电阻率(导电性)

土壤的电阻率，直接受土壤颗粒大小及其分布的影响，同时

又受土壤的含水量及溶解的盐类的影响，粗颗粒的土壤（如砂土）由于孔隙度大，水的渗透能力强，土壤中不容易保持水分；而小颗粒的土壤（如粘土），则渗透力差，土壤中的含水量大，可溶性的盐类就可以溶解进去，成为电解质溶液，所以电阻就小。

在多数情况下，土壤的腐蚀性，可以用土壤的电阻率来衡量，表 8.1 所示为土壤的腐蚀性与土壤的电阻率的关系：

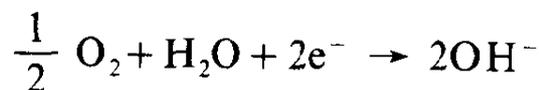
表 8.1 土壤电阻率与腐蚀性关系

土壤电阻率 / $\Omega$ -cm	土壤腐蚀性	钢的平均腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
0 ~ 500	很高	>1
500 ~ 2000	高	0.2 ~ 1
2000 ~ 10000	中等	0.05 ~ 0.2
>10000	低	<0.05

一般说，土壤电阻率在数千欧 - 厘米以上的，对钢铁的腐蚀比较轻微。在海水渗透的低洼地和盐碱地，电阻率很低，为 100 ~ 300  $\Omega$  - cm，其腐蚀性则相当强。据调查，海滨盐渍土区，以氯化物、盐碱土为主，其中氯离子含量很高，在有的地区埋设的管道，经 8 个月至一年就发生穿孔。

## 2. 土壤中的含氧量

土壤中的含氧量对腐蚀过程也有很大的影响，除了酸性很强的土壤另作别论外，通常金属在土壤中的腐蚀，主要受如下的阴极反应所支配：



土壤中的氧，有两个来源：(1) 从地表渗透进来的空气；(2) 在雨水、地下水中原有溶解的氧，后者的氧量是有限的；对土壤腐蚀起主要作用的是土壤颗粒缝隙间的氧，在干燥的砂土中，由于氧容易渗透，所以含氧量较多；在潮湿的砂土中，因为氧较难

通过，氧量较少；在潮湿而又致密的粘土中，因为氧通过非常困难，则氧量最少。在湿度不同和结构不同的土壤中，含氧量有时相差可达几百倍。

在这样的含氧量不同的土壤中，埋设金属管道，就可能形成充气不均的腐蚀电池(参阅§4.2)。与含氧量较多的土壤接触的管道，成为腐蚀宏电池的阴极区，而与含氧量较少的土壤接触的管道，则成为电池的阳极区，受到腐蚀。图8.1表示金属管道埋设在含氧量不同的土壤受到充气不均腐蚀的情况。

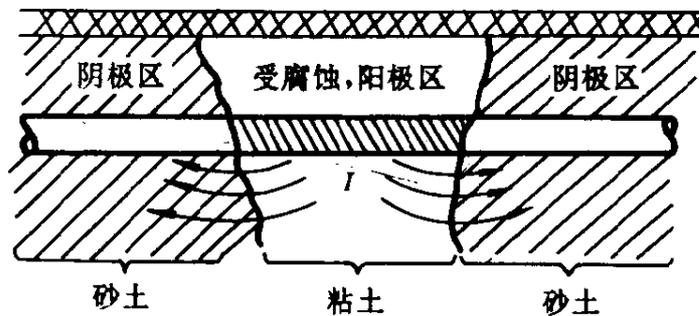


图 8.1 管道埋设在结构不同的土壤中发生充气不均腐蚀

埋设在土壤中的金属管道，由于充气不均形成的腐蚀宏电池，具有长距离的特征，它的作用可长达几厘米，甚至几米，取决于充气的差异程度和土壤的电阻率，因此，人们又称它为长距离的宏电池，简称长电池 (Long cell)，在土壤电阻率很小的情况下，这一类的腐蚀电池的腐蚀电流，能够达到很大的数值，结果埋在氧渗透率较小的土壤中那部分管道便可能发生严重的腐蚀破坏。

研究表明<sup>①</sup>，金属构件在水饱和的土壤中(水饱和程度100%)，不会发生长电池的腐蚀，但是在水饱和度为50~95%的土壤中，就有可能发生长电池的腐蚀，特别是当土壤的电阻率很低时，即使是水平埋设的金属管道通过组成比较均匀的土壤，如果管的上部所接触的土壤，由于水往下排泄的关系，它的水饱

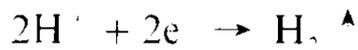
① E. Schaschl, *Material Protection*, nov. p8 ~ 17 (1963).

和度在50 ~ 95%，而管道的下部的土壤，其水饱和度则在95%以上，这样长电池将发生作用。在管道的上部，由于土壤的氧渗透率较大，成为阴极区，不发生腐蚀，而管道的下部，则成为阳极区受到腐蚀，这就是为什么埋设的管道，大部分是在管道下部发生穿孔的主要原因。

### 3. 土壤的 pH 值

大部分土壤水的抽提液，其 pH 值为 6 ~ 7.5，即显中性，但也有 pH 值为 7.5 ~ 9.5 的（盐碱土），还有 pH 值为 3 ~ 6 的（酸性土）。

一般认为，pH 值低的土壤，其腐蚀性较大，这是因为在这个条件下，(pH = 4)，可以进行氢去极化过程，即在阴极上有 H<sub>2</sub> 产生。



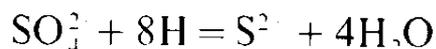
当在土壤含有大量有机酸时（如腐殖酸），其 pH 值虽然接近中性，但其腐蚀性仍然很强，特别是对于铁、锌、铝和铜等金属，会引起腐蚀。因此，在检验土壤的腐蚀性时，不能只看 pH 值这个指标，最好同时测定土壤的总酸度（酸性物质的含量）。

### 4. 土壤中的细菌

土壤中缺氧，按理金属腐蚀是难于进行的，因为在一般情况下，氧是阴极过程的去极化剂。但是当土壤有细菌，特别是硫酸盐还原菌存在时，则是另一种情况。

在土壤中含有硫酸盐，并且在缺氧或完全不透气的情况下，有一种厌气性细菌——硫酸盐还原菌，就会繁殖起来，它的活动，对于附近的钢铁构件，起着促进腐蚀的作用。

硫酸盐还原细菌，之所以能促进腐蚀是因为在它们生活过程中，需要氢或者某些还原物质，将硫酸盐还原成为硫化物。

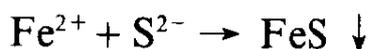


而细菌本身就是利用这个反应的能量而繁殖的。

埋藏在土壤中的钢铁构件表面，由于腐蚀进行阴极过程，有

氢产生(原子态氢), 如果它附在金属表面不继续成为气泡逸出, 它的存在就造成阴极极化, 而使腐蚀缓慢下来甚至停止进行。如果有硫酸盐还原细菌活动, 恰好就利用金属表面的氢, 把  $\text{SO}_4^{2-}$  还原。实际上, 就是使阴极过程去极化, 其结果就加速了金属的腐蚀。

在硫酸盐被还原时, 所产生的  $\text{S}^{2-}$  又与  $\text{Fe}^{2+}$  化合生成黑色的  $\text{FeS}$ 。



所以当有硫酸盐还原菌活动时, 在铁的表面的腐蚀产物是黑色的。

这种细菌在中性土壤中最容易繁殖, 但当土壤的 pH 值达到 9 以上, 就不容易繁殖了。

### § 8.3 杂散电流引起的土壤腐蚀

地下埋设的金属构筑物(如金属管道、铅皮电缆等)常常会受到所谓杂散电流的影响而发生腐蚀。

杂散电流是地下的导体因绝缘不良而漏失出来的电流。应用直流电的装置如电解槽、电车、直流电焊设备等常有杂散电流产生, 它对于埋设在地下的金属构筑物会引起强烈的腐蚀。

图 8.2 所示为有轨电车附近的金属管道受杂散电流影响而引

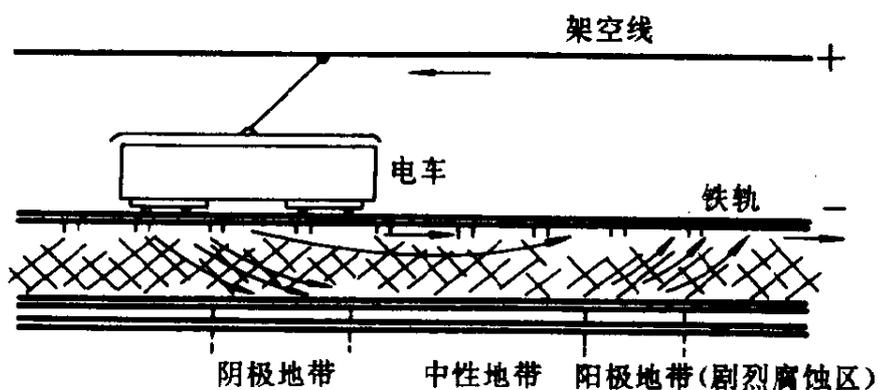


图 8.2 杂散电流对地下构筑物腐蚀的影响

起的腐蚀破坏。

在正常情况下,电流自电源的正极通过电车的架空线再沿铁轨回到电源的负极。但是当铁轨与土壤间绝缘不良时,一部分电流就会从铁轨漏失到土壤中。如果附近有地下金属构筑物,则这些漏失到土壤中的电流——杂散电流,便流过构筑物,而从它的另外一个地方再流入土壤,然后进入轨道回到电源。

杂散电流从土壤进入金属管道的地方是阴极,而电流经管道再流出到土壤的地方则为阳极。阴极处不会受到什么影响,但在阳极处则会引起腐蚀,这和电解时作为阳极的金属(此时电流是从金属流向介质)会发生腐蚀(溶解)的情况基本上是一样的(如图8.3)。

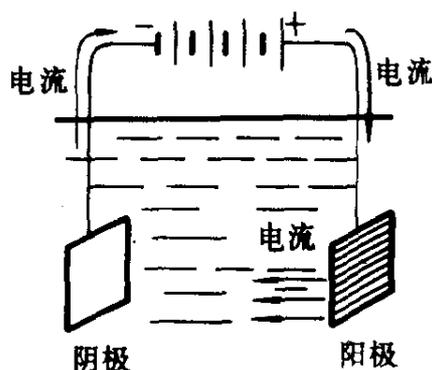


图 8.3 电解过程中阳极发生腐蚀图解

受杂散电流影响的地下金属管道,它的阳极区和阴极区是彼此隔开的,阳极与阴极过程的产物不能进一步相互作用形成不溶性物质,把管道表面覆盖起来。因此,阳极区的腐蚀显得特别剧烈。

杂散电流的强度愈大,它引起的地下金属构筑物的腐蚀就愈严重。1 A 强度的电流一年内能损坏约 10 kg 的铁、11 kg 的铜或 37 kg 的铅,而且对铅(铅皮电缆)来说,杂散电流特别危险,因为它能引起晶间腐蚀。

杂散电流也能引起钢筋混凝土结构腐蚀，特别是在混凝土内含有氯化物盐类(如 NaCl、CaCl<sub>2</sub> 等，在冬季施工中常加入这些盐类)的情况下，腐蚀就更为剧烈。

### 参 考 书 目

- [1] H.Д.托马晓夫著，华保定等译，《金属腐蚀及其保护的理論》，中国工业出版社，1964。
- [2] H. H. Uhlig, “*Corrosion and Corrosion Control*”, 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc., 1963.

## 第九章 金属在海水中的腐蚀

海洋占地球表面面积的 70% 以上，我国的海岸线长达 18,000 km，海洋天然资源十分丰富。随着我国国际交往和外贸事业的日益扩大，我国的远洋航运业和造船工业，也正在突飞猛进地向前发展，因此研究和开发海洋，对于我国实现四个现代化具有很重要的意义。

海水是最丰富的天然电解质，常用的金属和合金，大多数都受海水的腐蚀，例如海船的外壳和螺旋桨、海港码头的各种金属构筑物、海上采油平台、海上输油管道、海中电缆以及应用海水冷却的一些装置，都会受到海水的严重腐蚀。我国对海水腐蚀及其防护问题，十分重视，进行了很多研究工作，有的已在实践中取得了良好的效果。

### § 9.1 影响海水腐蚀性的一些因素

海水是含有多种盐类的溶液，其中还含有生物、悬浮泥沙、溶解的气体、腐败的有机物等。影响腐蚀性的，既有化学因素，又有物理因素和生物因素，因而它比单纯的盐溶液要复杂得多。

#### 1. 盐类及其浓度

海水的特性首先在于它的盐含量相当大。海水中盐的种类很多，从表 9.1 中可以看出，氯化物含量最多，占总盐量的 88.7%。

海水中含盐的总量，通常以盐度来表示，盐度系指 1000 g 海水中溶解的固体物质的总克数，例如盐度 35‰，表示 1000 g 海水中含有 35 g 固体物质。

一般来说，在相通的海洋中盐度不会有很大的变化，在公海的表层海水中，正常盐度变化在 32 ~ 37.5 ‰，在该范围内，对

一般金属的腐蚀无明显的影响。海水的盐度，直接影响到海水的比电导（一般约为  $2.5 \sim 3.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ），而后者又是决定金属腐蚀速率的重要因素之一，同时因为海水中含有大量  $\text{Cl}^-$ ，它会妨碍或者破坏金属钝化，所以很多金属构件与海水接触容易受到严重的腐蚀。

表 9.1 海水中主要盐类的含量

成 分	100 g 海水中盐含量 /g	占 总 盐 量 %
氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )	2.7123	77.8
氯化镁 ( $\text{MgCl}_2$ )	0.3807	10.9
硫酸镁 ( $\text{MgSO}_4$ )	0.1658	4.7
硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4$ )	0.1260	3.6
硫酸钾 ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	0.0863	2.5
碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )	0.0123	0.3
溴化镁 ( $\text{MgBr}_2$ )	0.0076	0.2

## 2. 溶解的氧

溶解的氧量是影响海水腐蚀性的另一个重要因素，因为金属在海水中的腐蚀过程主要是受阴极氧去极化过程所控制的。

海水表面经常与大气接触，所溶解的氧量也较多，可达  $12 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，随着海水总盐度的增大和温度的升高，溶解的氧量也会有所降低。溶解的氧量还随海水深度不同而变化，海水中的绿色植物的光合作用、波浪作用等，能提高含氧量，而死生物分解因需消耗氧，将使含氧量降低。

对于钢铁和铜等金属，如将海水中所含的氧除掉，就可以使腐蚀速率大大地减小。

## 3. 温度

金属在海水中的腐蚀，也象温度对其它化学反应的影响一样，温度愈高，腐蚀速率愈大，一般认为，海水温度每上升  $10^\circ\text{C}$ ，金属腐蚀速率将增加 1 倍。海水温度是随纬度、季节和深度不同

而变化的，铁、铜和它们的合金，在炎热的季节里侵蚀速率较快。

#### 4. 流速

海水的运动，可以加快空气中的氧扩散到金属表面的速率。所以随着海水运动速率的增加，腐蚀速率也随之增大，如图 9.1。

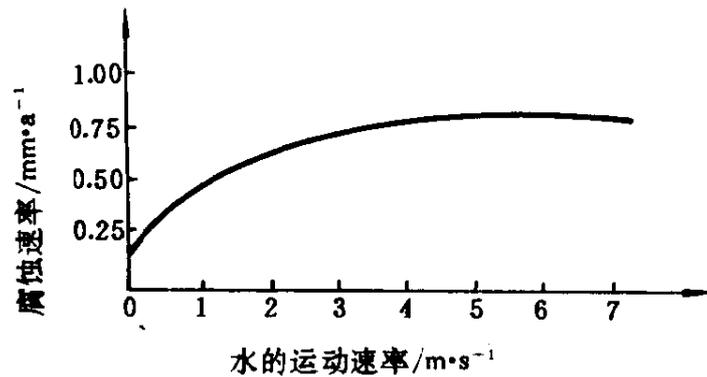


图 9.1 海水腐蚀速率与流速的关系

有些特殊的腐蚀形式，与海水的流速有关，例如“磨蚀”是由于夹带泥沙的海水高速流动对金属表面冲刷而产生的。“空蚀”则是因为流速很快时与液体接触的金属表面会出现所谓空泡现象，当空泡裂破，常常引起机械损伤并造成严重腐蚀，如船舶的螺旋桨推进器，由于转速较高，很容易发生空蚀。

#### 5. 海洋生物

海水中有各种各样的生物活动，所以海船的水下部分，很容易长满海洋生物，如海藻、海蛎子、藤壶等，它们的生长，也会间接地影响到金属的腐蚀。

海洋生物附着在金属表面，在其缝隙处很自然氧的到达较少，这样便形成氧的浓差电池，而成为阳极受到腐蚀，所以船底长满海洋生物的地方，常常出现严重的坑蚀。

## § 9.2 海水腐蚀过程的基本特征

海水是一种典型的电解质溶液，金属在海水中的腐蚀过程，实际上就是电化学腐蚀的过程，海水腐蚀具有如下的基本特征。

1. 海水接近中性，里面含有溶解的氧，钢、铁等金属，在海水中的腐蚀速率基本上是由阴极氧去极化过程所控制。

2. 因为海水中含有大量  $\text{Cl}^-$ ，对于大多数金属（铁、钢、铸铁、锌等）在海水中的腐蚀，阳极极化程度很小，腐蚀速率相当大，企图用增加阳极过程阻滞的方法来防止腐蚀，一般收效不大。不锈钢由于  $\text{Cl}^-$  的作用，钝化膜容易受到破坏，也不能保证不受腐蚀，但在不锈钢中加入某些元素（例如 Mo），能降低  $\text{Cl}^-$  对钝化膜的破坏作用。此外，有一些以钛、锆为基础的合金，对海水也有很优良的耐蚀性。

3. 由于海水电导大（电阻率很小），在金属表面形成的微电池和宏电池都会增大其活动性。例如在海水中由于不同金属相接触而引起的电偶腐蚀（参阅 §4.2），或者在钢铁表面有氧化皮存在而形成的腐蚀电池，比起土壤腐蚀来，要严重得多。

4. 不同地区的海水组成及总盐度差别不大，因此，海水腐蚀与大气腐蚀及土壤腐蚀不同，地理的因素并不重要。

5. 在大气腐蚀的条件下，几乎不可能构成长距离的宏电池，因此腐蚀比较均匀。而在海水中则由于发生局部腐蚀，所形成的腐蚀小孔的最大深度，可以达到腐蚀深度指标的平均值的 3 ~ 4 倍。至于土壤腐蚀由于在土壤中容易形成差异充气引起的长距离宏电池，它所造成的局部腐蚀比海水的还要剧烈。

## § 9.3 耐海水腐蚀的金属材料

普通碳钢是在海洋设施中使用最广泛的金属，选用它并不是

因为它有耐海水腐蚀性而是根据其它性能。

碳钢不论暴露在海洋大气中还是浸没在海水中，都很容易遭受腐蚀。在平静的海水中，钢的腐蚀速率一般在  $0.08 \sim 0.12 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ ，在海洋生物附着沉积层的下面，由于产生氧浓差电池，其腐蚀深度可能更深一些。

不锈钢在静止的或在流速不大的海水中，由于氧的供应不足，在  $\text{Cl}^-$  的作用下，不锈钢的钝态，就会受到破坏，特别是当有海洋生物附着时，在缝隙处，更易引起局部腐蚀——严重的点蚀。但在海水流速较大的情况下，由于得到氧气的充分供应，同时海洋生物不易附着，不锈钢就可以保持钝态，点蚀现象就要少得多。当不锈钢中添加少量 Mo 时，如 Cr18 Ni10 Mo2，就可以大大地提高抗海水腐蚀的性能。

含 Ni30 ~ 40%，Cr20 ~ 30% 的合金钢，抗海水腐蚀性能也比较好。

在镍基合金中，具有最优越的抗海水腐蚀特性的是 Hastelloy C，(Ni-16 Cr-16 Mo-5Fe 4W)。

铜基合金在海洋环境中也能抗腐蚀，例如铝青铜，及很多种青铜，如铝青铜，铝镍青铜或锡青铜等，含砷的海军黄铜 (Admiralty brass) (70Cu-29 Zn-1 Sn) 常用以制作海水冷却管，它的平均腐蚀速率为  $0.04 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。在抗海水腐蚀的金属材料中，钛及钛合金具有最优越的耐蚀性，它能抵抗海水的缝隙腐蚀，即使在海水流速高达  $20 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的情况下，或是在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  的高温下也能耐蚀，钛不仅在静止的和流动的海水中有着很高的稳定性，而且在抗磨蚀、空蚀、腐蚀疲劳以及在海水中的应力腐蚀等方面都具有很优越的性能，因此钛及钛合金是海船制造及其它海洋构筑物的一种理想的结构材料。

### 参 考 书 目

- [1] F.W 芬克、W.K 博伊德著，钢铁研究院译，《海洋环境中金属的腐

蚀》，科学出版社，1976。

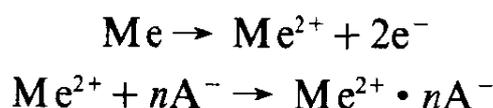
[2] Н.Д.托马晓夫著，华保定等译，《金属的腐蚀及其保护的理論》，中国工业出版社，1964。

## 第十章 金属在熔融盐中的腐蚀

在工业生产中常常碰到金属与熔融盐相接触引起的腐蚀问题，例如在熔融盐中电解，金属在盐浴中进行热处理等，熔融盐都会对金属发生强烈的腐蚀。

如所周知，熔融盐本身就是电解质，所以由熔融盐造成的金属腐蚀，实质上也是一种电化学腐蚀，它具有与水溶液电解质相同的腐蚀机理，其原因是由于金属表面的不均匀性，与熔融盐接触形成腐蚀原电池所引起的。腐蚀的进行也分为阳极过程和阴极过程。

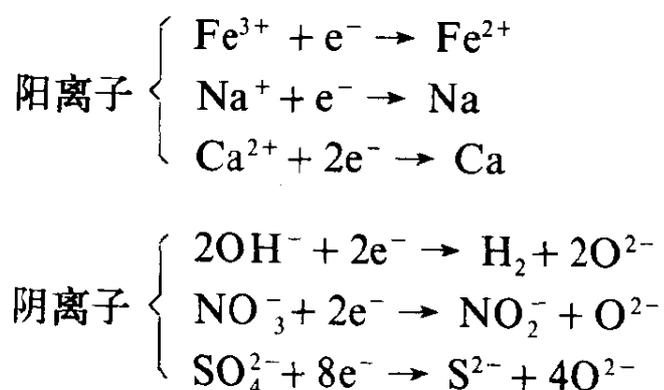
阳极过程是金属失去电子成为金属离子转移入熔融盐中，并与盐的负离子相结合发生溶剂化：



阴极过程是熔融盐中的某些物质接受金属所失去的电子，进行去极化：



D 为去极化剂，它可以是熔融盐中含有的氧，也可以是其它能还原的离子，如：



金属在熔融盐中的腐蚀，研究得比较多的是关于铁在熔融

NaCl 中的腐蚀行为，发现铁所受到的腐蚀主要是晶间腐蚀，并受下列因素影响。

1. 当熔融盐中通入空气氧、CO<sub>2</sub>、水蒸气等气体时，均能加速腐蚀；搅拌也能促进腐蚀。如图 10.1。

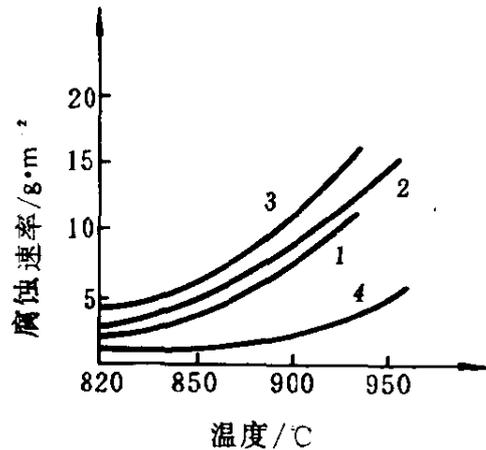
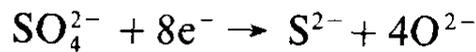


图 10.1 熔融NaCl 中通入各种气体在不同温度下对铁的腐蚀的影响

1——氧；2——干空气；3——湿空气；4——未通空气

2. 当 NaCl 熔融盐中含有 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等杂质时会加速腐蚀，这是由于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 起着去极化剂的作用：



这可以从图 10.2 的极化曲线看得出来。在这种情况下，铁

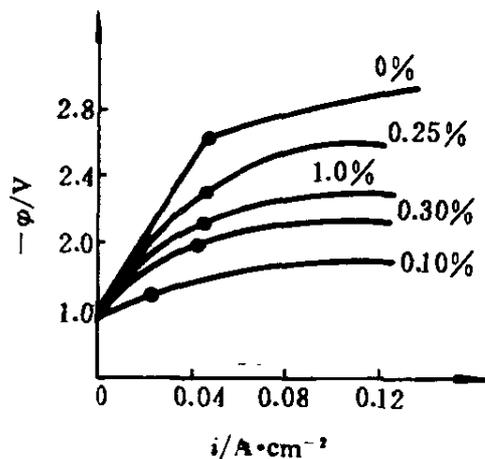


图 10.2 在900 °C 熔融 NaCl 中加入不同量 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时铁的阴极极化曲线

的腐蚀产物，除氧化物外还有硫化物存在。

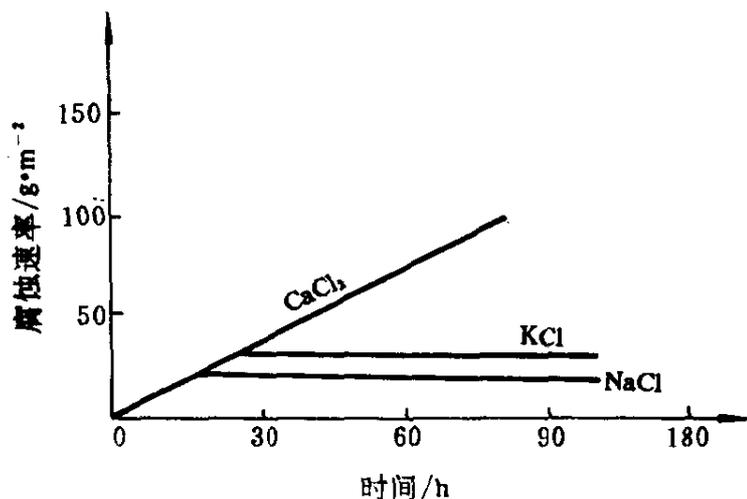


图 10.3 工业纯铁在各种氯化物中，在高于其熔点 70 °C 的温度下腐蚀速率随时间的变化

3. 在 KCl、NaCl 和 CaCl<sub>2</sub> 三种氯化物中，以 CaCl<sub>2</sub> 的腐蚀作用最强 (如图 10.3 所示)，这是由于 Ca<sup>2+</sup> 的去极化作用：



4. 在金属 - 熔融盐系统中，如存在温度梯度，与水溶液的系统一样，金属在高温部位的电势比低温部位要负一些，因此，在高温部位将发生阳极溶解，电子则转移到低温部位，为熔融盐中的阴极去极化剂所接受，其结果将使金属受到局部腐蚀。

5. 实际应用的金属材料，大部分不是纯金属而是合金，当它与熔融盐接触时，即使是在均匀温度的情况下，也有可能发生合金中某些元素的选择性溶解，如 Fe-Cr-Ni 系合金，电势较负的 Cr，发生优先溶解，在金属内部，为了补充溶解的 Cr，Cr 元素则向表面扩散，特别是晶界部分的 Cr，扩散得更快一些，这样就使得晶界的 Cr 含量降低，导致发生晶间腐蚀。

铁在熔融氯化物中的腐蚀过程，主要是受氧去极化的阴极过程所控制，为了防止及减少熔融盐的腐蚀，应注意尽量避免熔融盐的对流和搅拌，以减小氧向金属表面的扩散；此外，还应尽可

能消除或减少可作为阴极去极化剂的杂质进入熔融盐中。应用阴极保护法也可以在一定程度上防止熔融盐的腐蚀。

至于固体金属在熔融金属（液态金属）中所发生的腐蚀，例如某些金属与液态铅、钠及汞等接触引起的腐蚀裂开，主要是由于如下两种原因所造成的：（1）固体金属材料中某些元素溶解于液态金属之中。（2）液态金属中所含的不纯物与固相材料生成合金或化合物（如不纯物的氧、碳、硫等能与固相金属作用生成氧化物、碳化物、硫化物。）

液态金属在工业上常用来做载热体，如汞曾经作为锅炉的载热体；目前，特别是在原子能工业中，液态钠、钾及其合金常用作原子核反应堆的载热体，因此，对于液态金属带来的腐蚀问题，正在引起腐蚀工作者的注意。

### 参 考 书 目

- [1] 日本学术振兴会编，《金属防蚀技术便览》。
- [2] 《金属腐蚀手册》，上海科学技术出版社，1987年。

# 第十一章 在机械因素影响下的金属腐蚀

## § 11.1 应力腐蚀裂开

金属在应力(拉应力或内应力)和腐蚀介质联合作用下引起的一种破坏,称为应力腐蚀裂开。

应力腐蚀裂开的特征是形成腐蚀——机械裂缝,这种裂缝不仅可以沿着金属晶粒边界发展而且也可穿过晶粒发展。由于裂缝在金属内部发展的结果,就使得金属结构的机械强度大大降低,严重时就会使金属设备突然损坏,如果该设备是在高压的情况下工作,就可能造成严重的爆炸事故。

应力腐蚀裂开常见的例子有:蒸气锅炉钢的“碱脆”,黄铜的“季裂”,高强度铝合金晶间腐蚀破裂,不锈钢的应力腐蚀裂开等。

应力腐蚀裂开是要在一定的条件下才能发生的,这些条件是:

(1)一定的拉应力或金属内部残余应力。(2)金属本身对应力腐蚀的敏感性。(3)能引起该金属发生应力腐蚀的介质。

一般认为纯金属是不会发生应力腐蚀的,含有杂质的金属或者合金才可能发生应力腐蚀。

对于某种金属或合金,并不是随便什么腐蚀介质都能够引起它发生应力腐蚀的,而是在特定的腐蚀介质中才能发生。表 11.1 列出了某些能使金属或合金产生腐蚀裂开的介质。

表 11.1 引起合金产生应力腐蚀裂开的一些介质\*

材 料	介 质	材 料	介 质
低碳钢和 低合金钢	NaOH 溶液、沸腾硝酸盐 溶液、含 H <sub>2</sub> S 和 HCl 溶液、 沸腾浓 MgCl <sub>2</sub> 溶液	铝合金	氯化物 潮湿工业大气 海洋大气

续表 11.1

材 料	介 质	材 料	介 质
不锈钢	沸腾氯化物溶液 沸腾 NaOH 溶液 海水	钛合金	NaCl (> 290 °C) 甲醇 发烟硝酸
镍基合金	热浓 NaOH 溶液 HF 蒸气和溶液		
铜合金	氨蒸气及溶液、胺类		

\* 有关应力腐蚀裂开的介质更详细的表, 可参阅:

H. L. Logan: "The Stress Corrosion of Metals" (Wiley, 1966), p. 5.

吴滌凡: "金属的应力腐蚀," 《金属腐蚀与防护》, 1975年, 第一期, p. 54.

## § 11.2 影响应力腐蚀的主要因素

应力腐蚀受很多因素影响, 主要的有如下几种:

### 1. 应力影响

应力的存在是使金属材料发生应力腐蚀的主要因素之一。应力可以来自材料生产过程的残余应力; 装配和使用过程中产生的应力; 焊接产生的残余应力; 腐蚀产物引起的应力等等。在应力腐蚀开裂的事件中, 由残余应力引起的, 约占 80%。一般认为, 拉伸应力愈大, 应力腐蚀破裂的时间愈短。图 11.1 表示外加应力与破裂时间的关系。在外加拉伸应力小时, 曲线与时间轴接近平行, 表明应力对破裂时间影响不大; 当外加应力大时, 破裂时间缩短。图中的  $k$  值表示材料到达破裂时所需的最小应力, 称为临界应力。不同材料的  $k$  值不同, 同时也受所接触介质的影响, 对于某些腐蚀系统, 存在临界应力, 而对另一些系统则没有, 因此, 对于临界应力是否存在, 目前还有争论。

应当指出, 应力腐蚀破裂的另一个特征, 是裂纹方向和最大

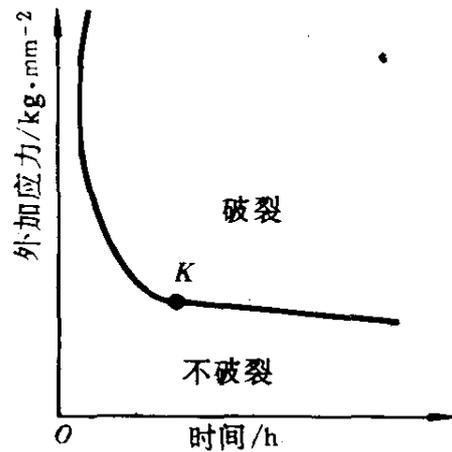


图 11.1 外加应力与破裂时间的关系

的张应力(拉伸应力)方向垂直, 压应力则有减缓腐蚀开裂的倾向。

## 2. 合金元素、冶金因素

合金的成分、组织、热处理等对金属的应力腐蚀敏感性, 具有很大影响。

例如: Cr-18 不锈钢, 随着 Ni 含量的增高, 钢的抗应力腐蚀性能, 可获得提高, 当含 Ni 量在 32% 以上时, 大大地增加了奥氏体合金钢的抗应力腐蚀性, 使它在大多数实际情况下, 不发生应力腐蚀开裂。中碳钢对应力腐蚀敏感性, 通常随碳含量增加而提高, 以碳含量为 0.12% 时为最敏感, 进一步增加碳含量, 敏感性反而下降。同一成份的合金, 通过不同的加工方法处理, 获得不同的组织结构, 对应力腐蚀的敏感性, 亦可产生很大的差别。例如合金中的金属晶粒的大小, 会给抗应力腐蚀破裂性能以很大影响, 当晶粒变大时, 一般增加了对应力腐蚀的敏感性。有些合金材料在加工后, 由于存在着残余应力, 抗应力腐蚀性能很差, 但经适当热处理后, 因为应力被消除了, 同时金相组织也起了变化, 对应力腐蚀的敏感性就大大地降低。

## 3. 介质(环境因素)

上面说过, 金属材料是在特定的介质中才能发生应力腐蚀的,

如氯化物水溶液能引起奥氏体不锈钢应力腐蚀破裂。在氯化物中,最容易引起应力腐蚀的是氯化镁溶液,因此,通常采用氯化镁溶液来检验不锈钢的应力腐蚀敏感性。

有的合金在有机液体、蒸汽、干燥气体、液态金属中也能发生应力腐蚀开裂。

有的合金在某些介质中,即使是含很小量的杂质,也会引起应力腐蚀破裂。例如奥氏体不锈钢在高纯水中,若其中含有氧和氯离子,哪怕是十亿分之几的含量,都可能引起应力腐蚀破裂。

介质的温度对于应力腐蚀破裂也有很大影响。镁合金通常在室温下便产生应力腐蚀破裂,软钢要在介质的沸腾温度才能破裂,但大多数金属都是在低于 100 °C 的温度产生应力腐蚀破裂。

### § 11.3 应力腐蚀的机理

金属为什么在应力和腐蚀介质同时作用下产生腐蚀机械裂缝?有各种各样的理论来解释,但还没有得到统一的见解,下面着重就应力腐蚀的电化学机理作简单介绍。

研究应力腐蚀过程发现,当金属加上阳极电流时(即金属在电解质中作为阳极,通上一定的电流),应力腐蚀可以加剧;而应用阴极电流时(即阴极保护)则可以停止。从这些现象,可以认为应力腐蚀至少一部分是因为涉及到电化学过程所引起的。

在我们前面讨论金属腐蚀的电化学过程时曾经指出,当金属表面覆盖一层电解质溶液时(在很多情况下,金属全部浸没于电解质中),由于表面的不均匀性,存在着阳极部分和阴极部分,就构成了腐蚀原电池。我们知道,当各种金属或合金暴露在潮湿的大气中,几乎没有例外,在表面立刻会形成很薄的氧化膜,这个盖有氧化膜的金属表面,比没有膜的表面,其化学活性要小,所以总是成为电池的阴极;在金属表面氧化膜不连续的地方或者在金属的晶粒边缘的地方就可能成为阳极。

按照应力腐蚀电化学理论(膜破裂理论),认为当金属或合

金在应力和腐蚀介质的作用下(特别是在介质中含有活性离子,如  $\text{Cl}^-$  的情况下),金属表面的氧化膜,就会受到破坏,而破坏的地方对于有膜覆盖的表面来说是阳极,金属就成为离子而溶解下来,腐蚀电流就流向阴极,而使得  $\text{H}^+$  放电成为  $\text{H}_2$  逸出,或者使溶解的  $\text{O}_2$  进行去极化反应:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ,由于阳极比阴极面积要小得多,所以阳极的电流密度很大,结果就被腐蚀成为沟形裂缝。当裂缝向深处发展时,应力即集中于裂缝尖端,使附近区域发生塑性变形,在这种情况下,又加速了阳极溶解,阻止了膜的重新生成,同时在裂缝两边因为有效应力很快消失,可以再生成膜(钝化)而成为阴极部分,这样,裂缝在应力作用下,通过电化学过程,就继续发展、传播、象尖刀形那样向前延伸,最终导致金属发生破裂。图 11.2 表示金属应力腐蚀裂缝形成和发展过程。

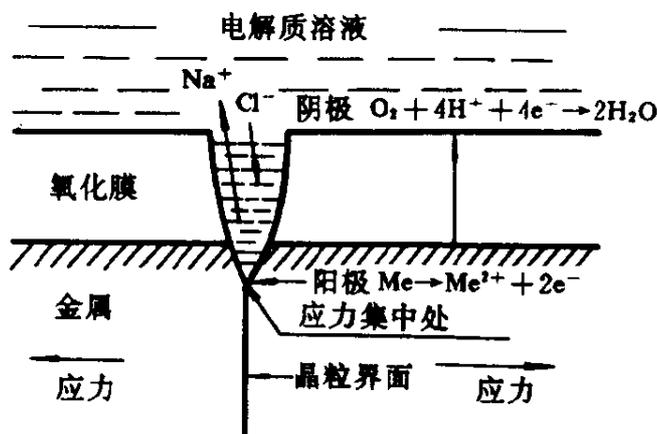


图 11.2 金属应力腐蚀裂缝形成及发展示意图

由上述的机理可知,金属的应力腐蚀破裂是腐蚀和机械应力相互作用的结果,应力的作用在于破坏金属的保护性被膜,提供活性点(阳极),构成电化学腐蚀的条件。

电化学理论虽然能够说明应力腐蚀的许多电化学特征,但对某些现象仍然不能作很好的解释,比如在热盐、液态金属、气体

等介质中的应力腐蚀，电化学机理还不能很好说明问题。

除电化学理论之外，还有人提出吸附理论、氢脆理论、力学理论等来解释金属应力腐蚀的某些现象。由于影响应力腐蚀的因素很复杂，到现在还没有一个比较完整的理论来说明它的全部问题。

## §11.4 防止金属应力腐蚀的主要措施

首先，要合理使用材料，对于应力腐蚀敏感金属材料，可能时最好避免使用。例如马氏体不锈钢，容易受应力腐蚀开裂，我们就可以选用别的钢种代替，如用铁素体的高铬钢 Cr27 代替 Cr13，因为前者比后者稳定。近年来发展了抗应力腐蚀裂开的不锈钢系列，如高镍奥氏体钢、高纯奥氏体钢、复相钢、超纯高铬铁素体钢等。

其次在金属设备结构上的设计要力求合理，尽可能减小应力集中，使之没有残余应力。零件焊接时，应使温度尽可能均匀分布，消除产生局部应力的可能性。要避免在有应力存在的地方发生腐蚀介质浓缩的可能性（如果结构是不锈钢，这点特别重要），用机械或化学热处理的方法，改变金属表面结构，有时也可以降低其对应力腐蚀的敏感性。

如果应力不能避免时，就要考虑有无可能改善腐蚀的环境。例如采取措施减小水中的氧和氯化物的含量达到千万分之几，就可以防止不锈钢的密闭、热交换系统的应力腐蚀。

在腐蚀介质中，添加缓蚀剂，也有可能在这种条件下，减小或消除应力腐蚀破裂，据报告，加入  $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  磷酸盐作缓蚀剂，就可以防止不锈钢在含  $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  氯化物的介质 ( $200^\circ\text{C}$ ) 中的应力腐蚀。在缓蚀剂又不能应用的情况下，也可采用金属或非金属保护层，以隔绝腐蚀介质的作用，来达到防止应力腐蚀的目的。

此外，采用阴极保护法也可以减小或停止金属的腐蚀破裂。

## § 11.5 氢脆和氢裂

金属由于吸收了原子氢而使其性质变脆(脆性断裂)的现象,就叫做氢脆。

金属在水溶液中,因为腐蚀、酸洗、电镀、阴极保护等,金属表面可能有氢发生,有的氢原子可能立刻相互结合变成气体的 $H_2$ ,从金属表面逸出,但也可能有的氢原子被吸收到金属的内部晶格中去,如果内部有小的缺陷存在,在那里很可能这些氢原子又重新结合成为氢的分子,因为 $H_2$ 的生成而产生很大压力,就出现所谓鼓泡现象,如果发生氢脆的金属又受到超过临界值的拉应力的作用,金属就会裂开,这种现象就叫做氢裂。金属内部的氢含量愈高,则临界应力愈小;有时这个必需的拉应力可以由氢本身产生,氢裂就与外面负荷无关。氢裂可以沿着晶间发生,也可以穿过晶粒发生,所以氢裂和应力腐蚀开裂之间不大容易区别。

钢中的某些元素如 Bi、Pb、S、Te、Se、As 等是最坏的,因为它们能促进氢脆,特别是 As 最为危险。这些元素能控制反应: $H + H \rightarrow H_2$  的进行,所以在金属表面的原子氢的浓度很大,氢原子就往金属内部扩散,造成氢脆。

在石油工业中, $H_2S$  也是造成金属结构的氢裂原因之一。氢裂常常发生在碳钢中,特别在低合金、高强度钢、马氏体不锈钢和铁素体不锈钢容易发生。

在介质中某些化学药品对于氢脆有显著影响,例如铬酸钠可以控制金属吸收氢,而二硅酸钠则能促进氢的吸收。

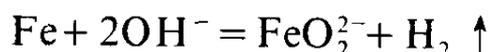
防止氢脆的方法:(1)避免在金属表面上有产生氢的条件。(2)改善介质性质使氢成为无害的 $H_2$ 在金属表面逸出。(3)选择在给定介质中能抗氢脆的合金。

## § 11.6 碱 脆

碱脆是钢的氢脆一种特殊情况，当钢暴露在热的碱溶液同时又受很强的应力作用，就会发生碱脆。

碱脆主要是沿钢的晶界发生的，这一破坏形式最初是在蒸汽锅炉的铆钉处发现的，因为铆钉处的应力很大，而锅炉水为了减少它的腐蚀性通常加入一些碱，使 pH 值提高到一定范围（高压锅炉，pH 值为 10.5 ~ 11.0，低压锅炉为 11.0 ~ 11.5）。这种带碱性的锅炉水渗入到有铆钉的锅炉钢板的缝隙之间，不断地受到加热和浓缩，当碱的浓度达到足够高时，就会发生应力腐蚀裂开，因为这种裂开是由于在该处因碱的浓度增加所引起的，所以习惯上就称之为碱脆。

我们在介绍 pH 值 - 电势图时（参阅 § 5.2），曾经指出过在铁的 pH 值 - 电势图中的最右边有一块小三角形，也是腐蚀区，这是因为铁与很高的 pH 值的溶液（即相当于高浓度的碱溶液）接触时，铁会变成铁酸盐离子而溶解：



这个腐蚀反应，在高温和应力的作用下，就可能导致钢板发生应力腐蚀裂开。

碱脆不仅发生在有铆钉的锅炉，而且焊接的锅炉也可能发生，因为焊缝附近有内应力存在。

防止碱脆的方法，对于焊接的金属结构，最好是进行退火（在 600 ~ 650 °C 一个小时），以消除残余应力，另外可以在锅炉给水中加入磷酸盐（如  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ），作为缓冲剂，以避免 pH 值过高地增加。磷酸盐的加入量，当 pH = 10.5 时为  $30 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，pH = 11.0 时，为  $90 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。近来有应用缓蚀剂防止碱脆的方法，据说加入  $\text{NaNO}_3$ ，其量为总碱度（用 NaOH 的含量来表示）的 20 ~ 30%，能有效地防止机车锅炉的碱脆。用丹宁作缓蚀剂，

也有一定效果。

## § 11.7 腐蚀疲劳

金属受到循环应力(交变应力)的作用而产生的破裂现象,叫做金属疲劳。一般说,当循环应力的强度增加时,使金属达到疲劳所需要的循环次数便减少,但是在一定的应力值以下,即使循环次数很多,材料也不会破裂,这个应力值,就叫做疲劳极限。

在有腐蚀介质存在时,金属材料在一定的应力下达到破裂所需要的循环次数比没有腐蚀介质时要少得多,实际上已没有真正的疲劳极限,这种因腐蚀而加速疲劳的现象就称为腐蚀疲劳。图 11.3 所示为两种情况下的  $S-N$  曲线的比较(即最大应力与达到破裂所需的循环次数的关系)。

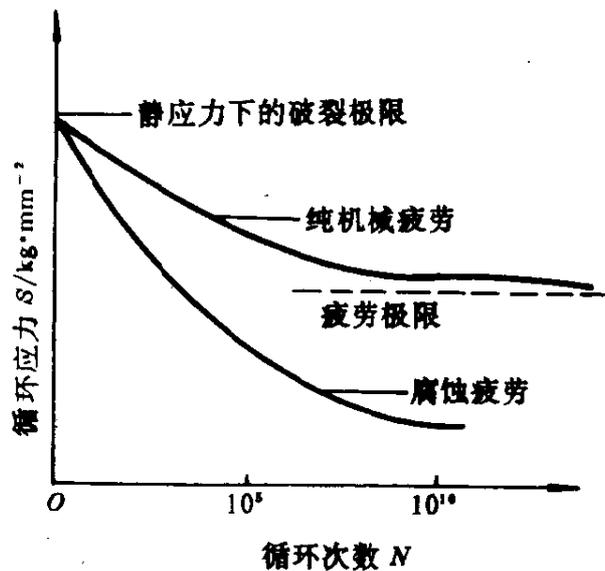


图 11.3 纯机械疲劳和腐蚀疲劳的  $SN$  曲线

在金属腐蚀疲劳的情况下,由于受交变应力的作用,金属内部晶粒间发生相对滑动,即产生塑性变形,同时它在电化学反应上成为阳极,于是被腐蚀生成微小裂缝,它可以进一步沿晶粒的

滑移面发展, 所以腐蚀疲劳所发生的裂缝, 大部分是穿晶粒开裂。在工业上, 腐蚀疲劳的例子很多, 例如泵轴、内燃机连杆、油井钻杆、轮船上螺旋桨的主轴以及受力的钢丝绳等。

腐蚀疲劳可以用阴极保护法来防止 (例如锌涂层) 或者用缓蚀剂 (如铬酸盐) 来使其钝化, 对于钢特别是钛合金钢, 采用氮化法使其表面硬化, 也是抗腐蚀疲劳的一个有效措施。

### 参 考 书 目

- [1] H.H. Uhlig, " *Corrosion and Corrosion Control* ", 2nd Edition, John Wiley and Sons Inc., 1963.
- [2] NACE, " *Basic Corrosion Course* ", Houston, NACE, 1970.
- [3] Gästa Wranglen, " *An Introduction to Protection of metals,* " London, Chapman and Hall, 1985.
- [4] 魏宝明主编, 《金属腐蚀理论及应用》, 化学工业出版社, 1987.

### 第三部分 金属的防护方法

在本书的第一部分，我们讨论了金属的腐蚀原理，并着重阐述了金属电化学腐蚀的原因及其机理；在第二部分简单地介绍了金属在各种条件下的腐蚀，了解到金属电化学腐蚀主要是由于金属表面的电化学不均匀性，当它和介质接触时形成腐蚀原电池所引起的。针对着发生腐蚀的原因，才能提出有效的金属防护方法。很清楚，为了保护金属免遭腐蚀，最有效的办法是设法消除产生腐蚀原电池的各种条件。我们知道要消除金属表面的电化学的不均匀性，是比较困难的，但是如果用绝缘性的覆盖层（例如涂料）把金属与腐蚀介质隔离开来，腐蚀原电池便无由产生，这就是我们通常用得最广泛的涂层防护方法。

从电势 - pH 图，我们可以看出，如果我们人为地改变金属与介质间的电势，使其降低或升高到某一个电势值，那么金属就可以分别进入到图中的非腐蚀区或钝化区，在这种情况下，金属就可以受到保护。此外，还可以用改变腐蚀介质性质的方法，来防止金属腐蚀。

金属防护的目的，在于控制构成金属制品的金属材料因腐蚀而引起的消耗，防止金属制品的破坏，从而延长它的使用寿命，因此，除了防止金属腐蚀之外，还包含着保护金属的意义，所以称为金属的防护。为了达到金属防护目的而采取的综合的方法和手段，叫做防护技术。

下面几章将分别介绍几种常用的金属防护方法。

## 第十二章 正确选用金属材料和合理设计金属结构

### § 12.1 正确选用金属材料

在制造金属制品时应选择对某种介质具有耐蚀性的金属材料，这是防护金属最积极的措施，同时在设计时，又必须从防腐蚀的角度来考虑使其尽量合理。

金属防护的目的，在于防止金属制品因腐蚀而遭受破坏以延长它的使用寿命。在所使用的环境中，如果选用合适的耐蚀金属材料来制造金属结构，自然就可以达到这个目的。但是在工业上选用金属材料时，除了注意其耐蚀性之外，还要考虑到别的性质如机械强度、加工特性以及材料本身的价格等。例如白金在大多数的介质中是非常耐蚀的材料，但因价格高、产量少和供应不足，在使用上自然就受到了限制。又如高硅铸铁除氟氢酸外，不大受其它酸的侵蚀而且价格也比较便宜，但是由于它质地坚硬而脆，切削加工就困难，只能用铸造方法来制造，因此不能得到普遍应用。

金属材料的耐蚀性能，与所接触的介质有着密切的关系，因此，应当根据它周围介质的性质来正确地选择适当的材料。实际上，对于一切介质都具有耐蚀性能的金属材料现在还没有找到，例如黄金和白金虽然是非常稳定的金属，但是在某一介质（如王水）中，它们仍然会遭受到腐蚀。从金属电动序的位置来看，铝、铬、铁等金属是容易腐蚀的金属，但是当它们在某一介质中，成为钝态，表面上形成致密的、稳定的氧化物薄膜时，对于氧化性的介质却反而表现出耐蚀性。

含 Cr 13%、Cr 18%，以及含 Cr 18%、Ni 8% 的各种不锈钢在大气中、水中或具氧化性的硝酸溶液中是完全耐蚀的，但是在非氧化性的盐酸、稀硫酸中，就不能说它是完全耐蚀的。又如铜及铜

的合金、蒙乃尔合金 (Ni 70% - Cu 30%)、铅等在稀盐酸，稀硫酸中相当耐蚀，但对于硝酸溶液就完全没有耐蚀的性能。因此，当谈及一种金属材料的耐蚀性时，一定要与它所在的介质及使用条件联系在一起考虑。一般所谓耐蚀的金属材料，是指它在多数的介质中具有耐蚀的性能而言的。

由此可见，在选择金属材料来制造金属设备时，首先就要了解该金属材料在所使用的介质中能否耐蚀，其耐蚀性能如何。大多数的金属材料在某种介质中所表现出的耐蚀性能，在一般的腐蚀手册中都有简略记载，可供查阅参考。

## § 12.2 合理设计的重要性

在制造金属制品时，虽然应用了较优良的金属材料，但是在结构的设计上不从金属防护角度加以全面考虑，常常会引起机械应力及热应力、流体的停滞和聚集、局部过热等现象，从而加速腐蚀过程。因此合理地设计金属结构就成为首先应注意的事情。

设计金属结构时，应当注意避免具有电势差别很大的金属材料互相接触以免产生电偶腐蚀。例如铝合金、镁合金不应当和铜、镍、钢铁等电势较高的金属相接触；用杜拉铝的铆钉来铆接铜板显然是不合理的。当必须把不同的金属装配在一起时，应该用不导电的材料把它们隔离开来。例如必须把铁管连接到铜槽上时，则可以在铁管和铜槽之间加上一段橡皮的、塑料的或陶瓷的管子，以避免铁铜直接接触引起腐蚀。如图 12.1 所示，是用绝缘材料

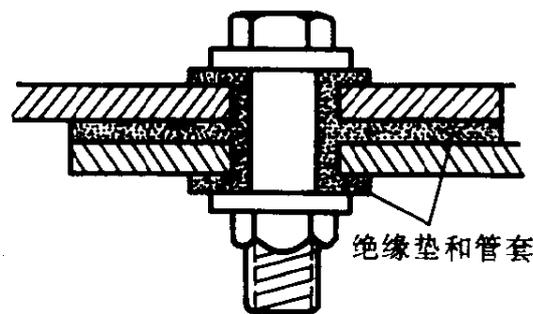


图 12.1 两块不同金属板的连接

的垫圈和管套把两块不同的金属板隔离，然后用螺丝将它们连结起来。

在第四章 §4.9 中曾经指出，阳极和阴极的面积相对大小对于腐蚀速率有很大的影响。因此在设计金属结构时，如果两种不同电势的材料无法避免接触时，那么尽可能不要把作为阴极部分的面积弄得过大而阳极部分的面积弄得过小，因为这样就会使阳极的电流密度过大，从而促进它加速腐蚀。

在一些金属结构上，如果装配方法不恰当，就可能出现一些低洼的地方，会使液体聚集起来(如图 12.2 右图，由于焊接方法不正确，造成液体的聚集)，在这样的情况下，就会发生腐蚀。因此在装配方法上应该从防腐蚀的角度来要求，尽量做到合理。

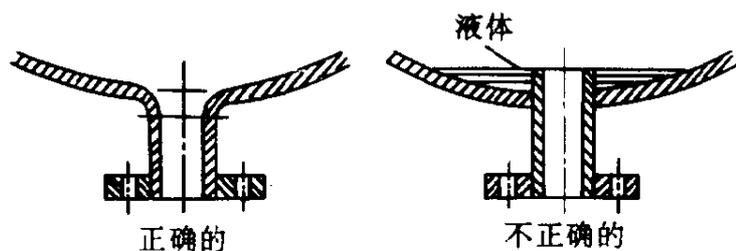


图 12.2 出口管的正确焊接

在生产过程中如果有沉淀生成并积聚于金属结构的某一部分，这时也可能产生原电池作用而引起腐蚀，因此应该不断地清除这些沉淀，为此在设计容器时应考虑消除可能积聚沉淀的死角，例如圆角较方角易于处理(如图 12.3)。对于盛装液体的容器，在

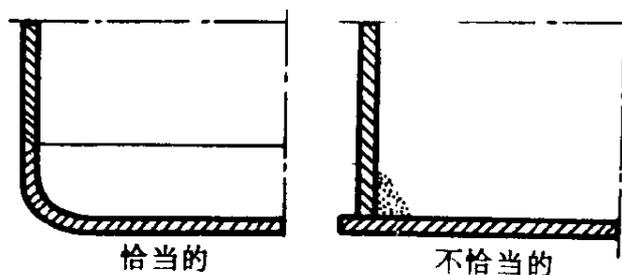


图 12.3 容器的壁与底的连接

设计时，应考虑有一个能将全部液体放出的出口，这样在放空时，就不会有残余液体留存底部，同时也更便于将容器用水清洗，如图 12.4 所示。

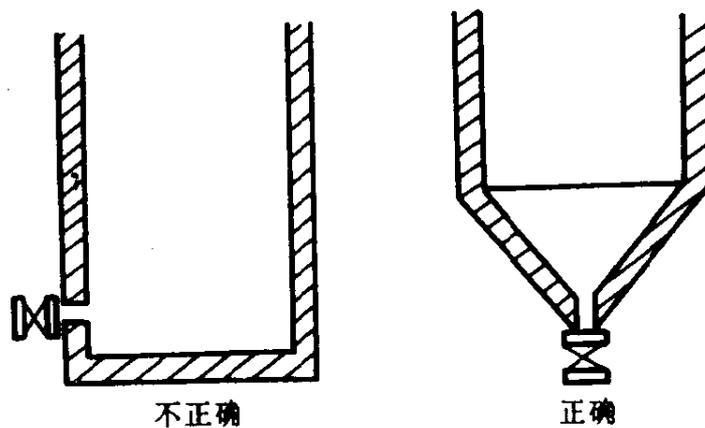


图 12.4 液体的贮槽

# 第十三章 腐蚀介质的处理—— 缓蚀剂的应用

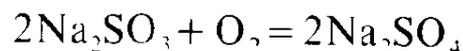
## § 13.1 消除或减少介质中的有害成分

腐蚀介质的处理，其目的在于改变介质的性质，降低或消除介质对金属的腐蚀作用。这个方法，只能在腐蚀介质的体积量有限的条件下才能应用，一般可将腐蚀介质的处理分成两大类：(1) 去掉介质中的有害成分，改变介质的性质。(2) 加入能减慢腐蚀速率的物质——缓蚀剂。

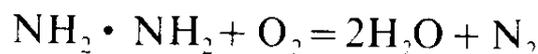
属于第一种方法的典型例子是锅炉内用水的除氧。如所周知，锅炉给水中总会溶解有一些氧气，这是极其有害的成分，因为水中有氧存在，会引起氧去极化腐蚀，对于锅炉是非常不利的。现在认为从锅炉给水中排除所溶解的氧气(除氧作用)乃是防止锅炉腐蚀的最有效措施。

水中溶解的氧可以用加热的方法来除去(热法除气)。在减压下，将水加热使其沸腾，则水中所溶解的氧大部分可以被驱出。

利用化学药品使锅炉给水除氧的方法叫做化学除氧法。例如在水中加入亚硫酸钠，它就能与溶解的氧相互作用，发生如下的变化：



近来为了使高压锅炉给水除氧，常应用联胺  $\text{N}_2\text{H}_4$  作为除氧药剂，在锅炉工作的高温条件下，联胺与氧发生如下的反应：



联胺的优点在于反应的产物为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$ ，在锅炉内不生成固体物质。

## § 13.2 应用缓蚀剂

在腐蚀介质的处理中，第二类方法是应用缓蚀剂，这对于金属的防护具有很重要的意义。下面着重讨论关于缓蚀剂的问题。

在腐蚀介质中加入少量某种物质，它能使金属的腐蚀速率大大地降低，这种物质就称为缓蚀剂或称腐蚀抑制剂。

由于金属在电解质中的腐蚀是电化学的阳极过程和阴极过程同时进行的结果，缓蚀剂的作用实质上就在于使阳极过程或阴极过程减慢。

按照缓蚀剂对于电极过程所发生的主要影响，可以把它分为：阳极缓蚀剂、阴极缓蚀剂和混合型缓蚀剂。

缓蚀剂加入到介质中能抑制金属腐蚀的机理，可以用如图 13.1 所示极化图解来说明。

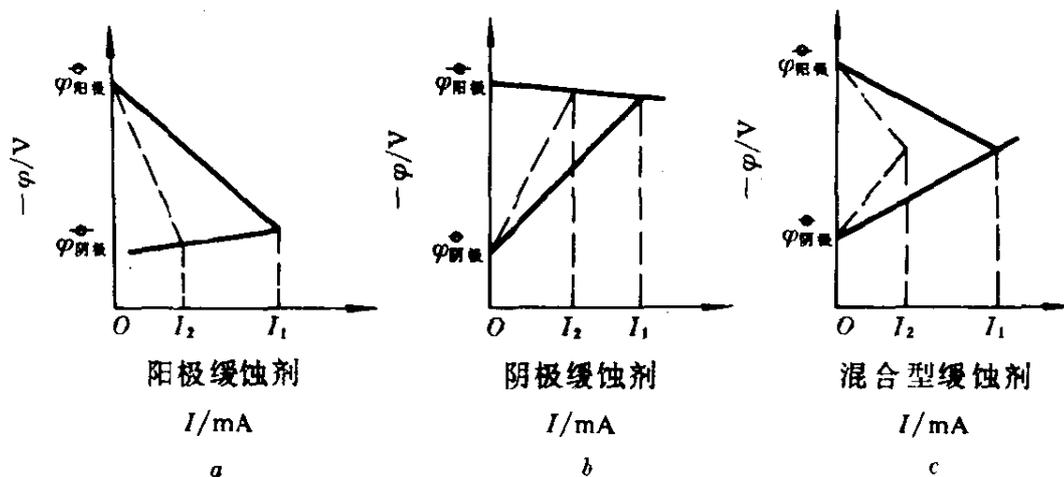


图 13.1 缓蚀剂缓蚀机理图解

实线为没有加入缓蚀剂时的极化曲线

虚线为加入缓蚀剂后的极化曲线

由图可以看出，加入缓蚀剂之后，由于增大阳极极化或阴极极化或者两者同时增大，结果影响腐蚀电流从原来的  $I_1$  变到  $I_2$ ，也就是说腐蚀速率减小了。

在腐蚀介质中一般加入缓蚀剂的量很少，就能使金属的腐蚀速率大大降低。缓蚀剂的浓度取决于介质的腐蚀性及其它因素(温度、溶液的 pH 值等)。

缓蚀剂的缓蚀效率 ( $Z$ ) 可用如下公式来表示:

$$Z = \frac{k^{\ominus} - k}{k^{\ominus}} \cdot 100\%$$

式中,  $k^{\ominus}$  —— 不加入缓蚀剂的腐蚀速率;  $k$  —— 加入缓蚀剂的腐蚀速率。

显然, 若腐蚀完全停止 ( $k=0$ ) 时,  $Z=100\%$ 。

若缓蚀剂完全没有作用 ( $k^{\ominus}=k$ ) 时,  $Z=0$ 。

下面介绍一般常用的缓蚀剂:

### 1. 阳极缓蚀剂

阳极缓蚀剂之所以具有缓蚀作用, 是由于如下两个原因: (1) 直接地阻止金属表面阳极部分的金属离子进入溶液; (2) 在金属的表面上形成保护膜(钝化膜), 使阳极的面积减小。

如果腐蚀的减慢是由于第一种原因所引起的, 则金属的腐蚀强度(单位面积的腐蚀速率)将随之降低。但是如果是由于第二种原因所引起的, 当阳极表面尚未完全为保护膜遮盖时, 由于阳极面积的减小, 阴极面积相对的增加, 有利于阴极去极化过程的进行(钝化剂本身在阴极上可以被还原), 反而会引起阳极腐蚀电流密度增大, 从而使腐蚀集中在残留下的小面积的阳极部分, 以致造成带来孔蚀的危险。因此, 在应用阳极缓蚀剂时, 如果使用方法不适当, 加入缓蚀剂的量不足(特别是溶液中含有  $\text{Cl}^-$  时), 可能是危险的。所以这一类缓蚀剂有人称之为有危险的缓蚀剂, 使用时应该特别注意。

阳极缓蚀剂分为两类:

1) 具有氧化性的物质, 例如: 铬酸盐、重铬酸盐、硝酸钠、亚硝酸钠等。

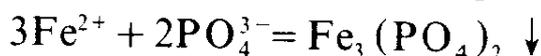
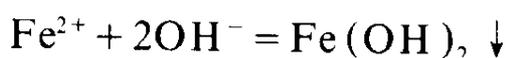
这些物质作为缓蚀剂时，在溶液中即使在没有  $O_2$  存在的情况下也能使钢铁钝化，在阳极表面形成钝化膜 ( $Fe_2O_3$ )，因而减小金属的腐蚀速率。

铬酸盐或重铬酸盐被用来保护在水中或盐溶液中的金属 ( $Fe$ 、 $Al$ 、 $Zn$ 、 $Cu$  等)。在水中加入  $0.2 \sim 0.5\%$   $K_2Cr_2O_7$  就能保护钢铁免受腐蚀，在盐溶液中加入的量应适当增加 ( $2 \sim 5\%$ )，故  $K_2CrO_4$  或  $K_2Cr_2O_7$  常用来加于循环水中或冷冻盐水中作为缓蚀剂。

$NaNO_2$  用来作为钢铁制件的短期或长期的防护。例如  $20\%$   $NaNO_2$  溶液可用于工序间的防护及成品、半成品在仓库中的防护。 $NaNO_2$  常加入于金属切削乳化液中作为缓蚀剂， $NaNO_2$  也可与其它阳极缓蚀剂混合使用。

2) 属于非氧化性物质，如： $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $Na_2SiO_3$ 、 $Na_3PO_4$ 、 $C_6H_5COONa$  等。

非氧化性物质与上述的氧化性物质不同，需要溶液中有溶解  $O_2$ ，才能促使金属钝化。这一类缓蚀剂的缓蚀作用在于它们能与金属表面阳极部分溶解出来的金属离子生成难溶性产物，沉积于阳极表面，因而控制了阳极过程。例如缓蚀剂的某些阴离子 ( $OH^-$ 、 $PO_4^{3-}$  等) 能与亚铁离子形成沉淀。



磷酸盐广泛地用来防止锅炉的腐蚀。

多磷酸盐如六偏磷酸钠 ( $NaPO_3$ )<sub>6</sub> 常作为工业冷却水的缓蚀剂，用量一般为  $10 \sim 50 \mu g \cdot g^{-1}$ ，多磷酸盐对于带有适当硬度的工业用水其缓蚀效果更为显著。

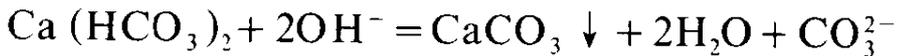
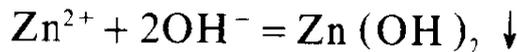
值得注意的是苯甲酸钠 ( $C_6H_5COONa$ )，虽然它也是一种阳极缓蚀剂，但它是“安全的”，即使用量不足也不至于会带来孔蚀的危险。近年来，有应用混合缓蚀剂的趋势，因为其缓蚀效果比单独使用一种缓蚀剂要大得多。例如并用苯甲酸钠与亚硝酸钠作

为缓蚀剂，对于钢铁、铝、铜、铅、锡等金属的防蚀有显著的效果。

## 2. 阴极缓蚀剂

阴极缓蚀剂的作用主要在于控制阴极过程的进行，增大阴极极化，它并不改变阳极的面积。因此，添加缓蚀剂的浓度即使不够也没有发生局部腐蚀的危险。但阴极缓蚀剂的浓度一般要比阳极缓蚀剂大一些，而且缓蚀效率也比较小。

在中性溶液中可用作阴极缓蚀剂的，有锌盐及  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  等。这些物质与阴极附近所形成的  $\text{OH}^-$  结合生成难溶性的氢氧化物或碳酸盐，覆盖于阴极表面，减慢阴极去极化过程（例如氧去极化过程），结果就减小了腐蚀速率。锌盐和  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  在阴极上进行如下的反应：



能增加阴极过程超电压的物质，也属于阴极缓蚀剂。例如某些重金属的盐类—— $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  等作为缓蚀剂，常以 As、Sb、Bi 的形式析出在阴极上，增加了阴极上的氢超电压。因此，这些物质在酸性溶液中发生氢去极化腐蚀的情况下，作为缓蚀剂极为有效（如图 13.2）

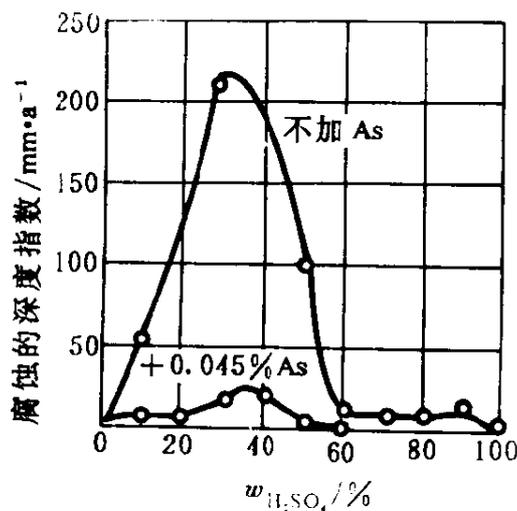


图 13.2  $\text{As}_2\text{O}_3$  添加剂对钢在硫酸中的腐蚀速率的影响

### 3. 有机缓蚀剂

在中性或碱性溶液中，无论是阳极缓蚀剂还是阴极缓蚀剂大多数都是无机物质。它们在酸性介质中即在氢去极化腐蚀的情况下，其缓蚀效率很低（上述的 As、Bi 盐除外）。

为了减慢金属在酸中的腐蚀速率，通常加入有机物质，作为缓蚀剂，所以这一类物质，称为有机缓蚀剂。如胺类、亚胺类、醛类、杂环化合物、咪唑啉类、有机硫化物等。

有机缓蚀剂的缓蚀作用，现在认为主要是由于它被吸附在金属的阴极表面而增加了氢超电压，妨碍了氢离子放电过程的进行，从而使得金属溶解速率减慢，也有被吸附在金属的阳极部分，使阳极过程受到控制的。

按照吸附理论，认为有机缓蚀剂的分子是由两部分组成的：一部分是容易被金属表面吸附的极性基（亲水基），另一部分是疏水的（或亲油的）有机原子团（例如烷基）。

当缓蚀剂加入到介质中，由于分子结构关系，分子带极性基的一端即被金属表面所吸附而使分子疏水的一端向上形成定向排列，结果就使得介质被缓蚀剂的分子排挤出来，将介质与金属表面分隔开，因而影响金属的腐蚀速率大大地降低。图 13.3 表示缓蚀剂分子被金属表面吸附的情况。

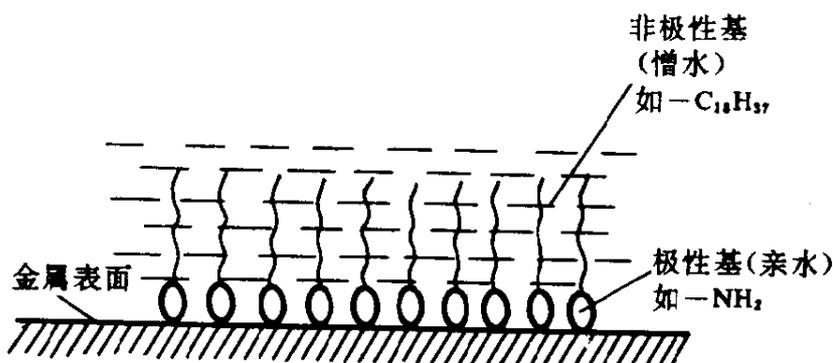
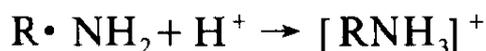


图 13.3 有机缓蚀剂分子吸附在金属表面示意图

为什么缓蚀剂的分子会被金属吸附呢？这里有两种理论解释，

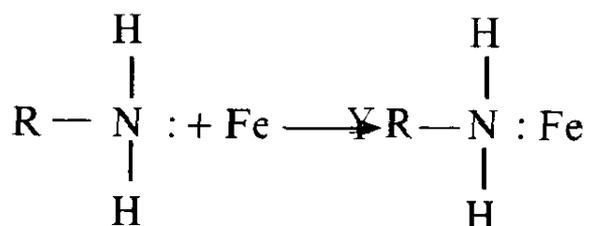
即所谓物理吸附和化学吸附理论。按照物理吸附的理论，认为含有极性基的化合物，例如胺类，在酸性溶液中，首先要形成一种带正电荷的阳离子：



这种阳离子，当它与金属接触时，很自然地就为金属表面带负电荷的部分所吸附，而造成单分子的吸附层，因为这种吸附是由于异电荷相互吸引造成的，就称为物理吸附。

有的缓蚀剂如季胺盐， $R_4NX$  ( $X$  为卤素离子)，本身就有带正电荷的铵阳离子， $[R_4N]^+$  在溶液中自然就很容易在金属表面进行物理吸附，金属表面吸附了阳离子之后，就好象带正荷一样，酸中的  $H^+$ ，就难于接近，这就控制了阴极过程的进行，结果腐蚀速率就降低。

化学吸附理论则认为胺在酸中的缓蚀作用是由于分子中的极性基(  $-NH_2-$  )的中心原子  $N$  含有独对电子，它可与  $Fe$  的  $d$  电子空轨道进行配位结合所引起的。



缓蚀剂分子的极性基的中心原子，除  $N$  之外，有的含有  $S$  或  $O$ ，这些原子都含有独对电子，所以都能在铁表面进行化学吸附。

有些有机缓蚀剂，其分子含有双键、三键或苯基，有人认为这些双键、三键以及苯基上的  $\pi$  电子，也可以起着和独对电子同样的作用，所以这些缓蚀剂在金属表面上进行的吸附，也是属于化学吸附。

化学吸附理论可以解释许多物理吸附所不能解释的现象，例如有的缓蚀剂在酸性溶液中，不一定是形成阳离子，而且缓蚀剂的分子不一定都只限于吸附在金属的阴极部分，事实上，很多缓蚀剂在金属表面的阴极和阳极上都发生同样吸附，这些现象物理吸附就很难作出满意的解释。

有机缓蚀剂因为有在金属表面进行吸附的特性，所以又称为吸附型缓蚀剂。

有机缓蚀剂在酸溶液中，只是对金属与酸的反应起着控制的作用，而对于酸与金属氧化物或酸与碳酸盐的作用却没有多大的影响，因此，有机缓蚀剂在工业上被广泛地用作酸洗钢板、酸洗锅炉以及开采油、气田进行地下岩层的酸化处理。

现在已经发现很多缓蚀效率较高的有机缓蚀剂，并被应用于实际生产中。常用的有乌洛托品(氨与甲醛缩合而成的化合物，又称六次甲基四氨)、ПБ-5(乌洛托品与苯胺的缩合物)、若丁(二甲苯基硫脲)、炔醇类化合物等。图 13.4 示出缓蚀剂 ПБ-5 对于钢片在 15% HCl 中溶解速率的影响。

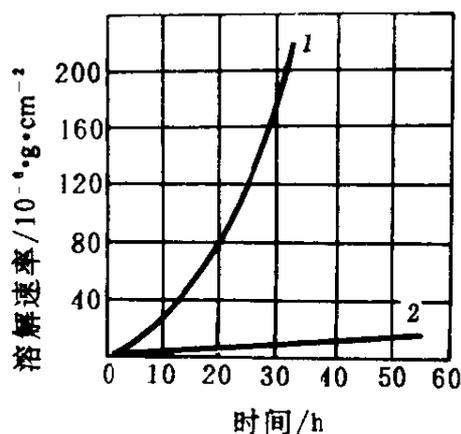


图 13.4 缓蚀剂 ПБ 对于钢片在 15% HCl 中溶解速率的影响

1——未加缓蚀剂；2——添加 ПБ 0.5%

图 13.5 所示为丙炔醇和乙基辛炔醇的浓度和缓蚀率的关系。可以看出缓蚀率是随缓蚀剂浓度的增加而增大，实际上，大

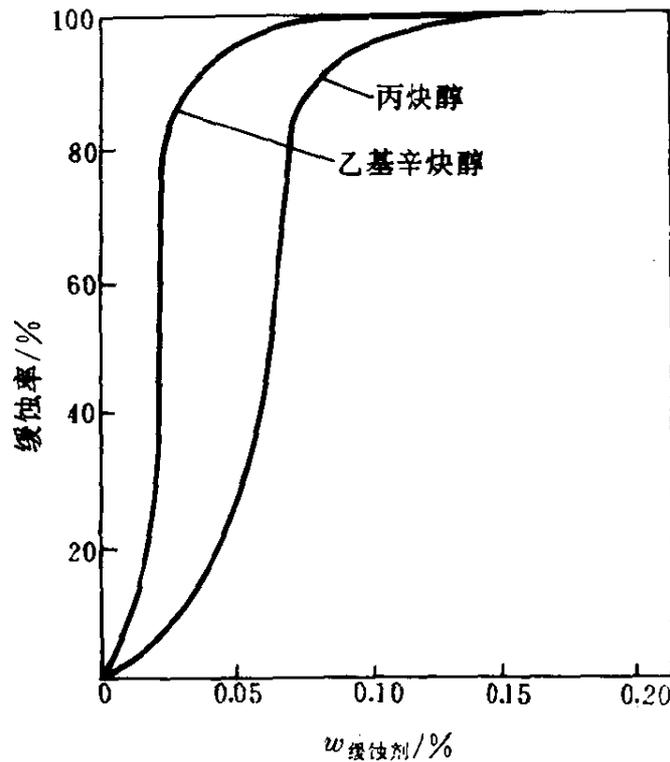


图 13.5 缓蚀剂与缓蚀率的关系

多数有机缓蚀剂在酸性溶液中，都是按这个规律进行腐蚀控制的。

从这个缓蚀剂浓度与缓蚀率关系曲线的图形，还可以看出它与吸附等温线的形状，基本相似，这也可以证明缓蚀剂在金属表面的行为是与吸附现象有关。

有机缓蚀剂也和上述的无机物的缓蚀剂一样，往往单纯一种的缓蚀率比不上混合两种以上的缓蚀剂，这是因为混合缓蚀剂可以相互发挥各个成分的作用，这叫做协同效应，因此，在实际应用时，多半采用混合缓蚀剂，例如用硫酸酸洗金属常用的“若丁”，除主要成分二甲苯基硫脲之外，还加入少量 NaCl，其目的就是为了更好地发挥二者之间的协同作用。

应当指出，目前工业生产上所应用的缓蚀剂，例如酸洗缓蚀剂或开发石油、天然气时使用的酸化压裂缓蚀剂，一般都是采用某些工业副产品，作为缓蚀剂。我国目前用得最多的是焦化厂蒸

馏吡啶剩下的釜渣——吡啶釜渣，以及某些制药厂的副产品，即四甲基吡啶釜残，这些副产物的成分很复杂，但其中的主要有效成分是吡啶类的衍生物，经过适当的化学处理便可以作为缓蚀剂使用。这一类缓蚀剂的优点是缓蚀率高，价格便宜。有机缓蚀剂用于酸洗金属有很多优点：减少了车间的酸雾，改善劳动条件；减少金属发生氢脆；减少金属的损失；减少酸的消耗。

目前无论国内外，缓蚀剂用得最多的是石油工业部门，在开发石油、天然气过程中，为了使油、气增产，通常要采用压裂酸化工艺，在酸化时，如果在盐酸中不加入适量的缓蚀剂，将会使油、套管以及压裂设备带来严重的腐蚀，特别是在深井，井底温度较高而又使用浓盐酸进行酸化的情况下，腐蚀就更为严重，压裂酸化缓蚀剂的配方都是应用复合缓蚀剂，要根据具体情况来确定。对于高温、高浓酸所用的缓蚀剂在配方中多半含有炔醇类化合物(如丙炔醇、己炔醇等)。炔醇的优点是对于高温浓盐酸具有较高的缓蚀率而且腐蚀较为均匀，不会出现点蚀，据信这与炔醇吸附在金属表面并能够进一步形成较稳定的聚合物薄膜有关。

#### 4. 挥发性缓蚀剂(气相缓蚀剂)

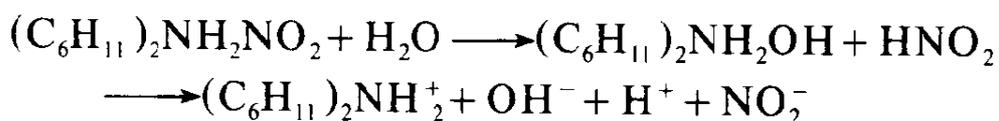
某些有机缓蚀剂，在常温下具有一定的蒸气压力，它的蒸气能溶解于金属表面的水膜中，因而可以控制金属的大气腐蚀，这类缓蚀剂就叫做挥发性缓蚀剂或气相缓蚀剂。使用时可把被保护的金属制品放在一个有限的空间里(例如用聚氯乙烯薄膜包起来)，并在里面放上一点挥发性缓蚀剂，它很快就挥发成为蒸气，被金属表面所吸附，于是就起着保护的作用；或者将挥发性缓蚀剂的溶液浸渍于纸上，然后用这种纸把金属制件包装起来，也可以达到防蚀的目的。

挥发性缓蚀剂的发现，给机器产品的包装技术带来重大革新。过去，凡加工过的零件，为了防止大气腐蚀都要经过油封，使用的时候又得把表面油层除去。但使用挥发性缓蚀剂之后，就

无需这些手续了。这对于武器以及精密仪器的贮藏和运输都带来很大的便利。

挥发性缓蚀剂虽然已经研究得很多,但在实际上被广泛应用的只有亚硝酸二环己胺  $[(C_6H_{11})_2NH_2NO_2]$ 、碳酸环己胺、亚硝酸二异丙胺等。

亚硝酸二环己胺作为挥发性缓蚀剂,其缓蚀机理目前还没有一致的解解释,有人认为亚硝酸二环己胺被金属表面吸附与水膜起如下反应:



所产生的  $NO_2^-$  能使金属钝化,同时有机阳离子  $(C_6H_{11})_2NH_2^+$  则被吸附在金属表面形成一憎水性的薄层,因而控制了金属的腐蚀。近年来也有采用碳酸单乙醇胺或苯甲酸单乙醇胺以及亚硝酸钠和尿素的混合物作气相缓蚀剂的,据说用这些物质制成的气相防锈剂,用来包装黑色金属零件,防锈效果较好。

必须指出,所有含胺基的挥发性缓蚀剂,不能应用于保护有色金属特别是铜及其合金。它不仅不能保护这些金属而且反而会促进其腐蚀,这是因为胺类化合物跟氨的性质一样,会与铜这些金属形成可溶性的络合物。

如所周知,某些机器或仪器,往往由黑色金属和有色金属材料所组成,为了使气相缓蚀剂能同时保护黑色和有色金属,生产一些“多功能”的气相缓蚀剂就很有必要。据报导<sup>①</sup>,苯甲酸六次甲基亚胺  $(C_6H_5COOH \cdot C_6H_{12}NH)$ ,特别是3,5二硝基苯甲酸六次甲基亚胺  $[C_6H_3(NO_2)_2COOH \cdot C_6H_{12}NH]$ ,用来作为黑色和有色金属气相缓蚀剂使用,有很明显的防大气腐蚀的效果。

## 5. 油溶性缓蚀剂

---

① I. L. Rosenfeld et al, Corrosion, 20, 222 t (1964).

单纯的矿物油脂涂在金属表面，由于不能完全阻止水蒸气和氧穿透油层，所以不能防止大气的腐蚀；但若在矿物油中，添加少量某些物质，就能显著地提高油膜保护金属抵抗大气腐蚀的性能，则这些物质，就称为油溶性缓蚀剂。

油溶性缓蚀剂的分子，也是一端为非极性基因，另一端为极性基因，因此，当它分散在油中，它在油 - 金属界面和油 - 空气界面，就发生分子定向排列。溶解在油中的缓蚀剂分子，是由几十个到几百个分子按一定形式集合而形成胶束状态分散在油中，正由于缓蚀剂的分子在两个界面定向排列和在油中成胶束分散，所以就能减缓了水、氧和腐蚀介质的穿透，从而减缓了大气腐蚀。含有缓蚀剂的油脂，通常就叫做防锈油脂。

油溶性缓蚀剂品种很多，按极性基因来分，大致有五大类：羧酸及其皂类、酯类、磺酸盐及其它含硫化合物、胺类及其它含氮化合物、磷酸酯及亚磷酸酯和其它含磷化合物。

在国内常用的油溶性缓蚀剂有：石油磺酸钡、硬脂酸铝、羊毛脂皂类、十二烯基丁二酸、咪唑啉及其衍生物、N-油酰肌氨酸十八胺盐等。

必须指出，防锈油脂中所含的油溶性缓蚀剂，不是一种而是由好几种缓蚀剂所组成，这是为了利用缓蚀剂之间的协同效应，使其发挥更优越的防锈性能。

## 参 考 书 目

- [1] Gösta Wranglen, "An Introduction to Corrosion and Protection of Metals", London, Chapman and Hall, 1985.
- [2] C. C. Nathan Ed, "Corrosion Inhibitors," Houston, NACE, 1973.
- [3] И.Н.普契洛娃、С.А.巴列津等著，方一鹤译，《金属的缓蚀剂》，化学工业出版社，1959.
- [4] NACE, "Basic corrosion course," Houston, NACE, 1970.
- [5] 张康夫、余大南编：《防锈油脂与乳化切削油》，国防工业出版社。

## 第十四章 电化学保护法

### § 14.1 电化学保护的两种方法

在第五章我们介绍 Fe-H<sub>2</sub>O 系统的电势-pH 值图时, 曾经指出, 如果把铁的电势降低至 Fe/Fe<sup>2+</sup> 的平衡线以下, 则落入非腐蚀区, 此时铁处于热力学稳定状态, 就可以免受腐蚀。另一方面, 如果把铁的电势升高, 使它进入到钝化区, 由于铁的表面生成了难溶的、致密的 Fe(OH)<sub>3</sub> 或 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜, 也可以使得铁的腐蚀速率大大地减小, 象这样用改变金属/介质的电极电势来达到保护金属免受腐蚀的办法, 这就叫做电化学保护法。

电化学保护的实质在于把要保护的金属结构通以电流使它进行极化, 如果在能导电的介质中将金属联结到直流电源的负极, 通以电流, 它就进行阴极极化, 这种方法叫做阴极保护。另一种方法是把金属联结到电源的正极上, 通以电流, 使它进行阳极极化, 此时如果引起金属发生钝化, 金属溶解就急剧减少, 这种方法叫做阳极保护。

阳极保护只是对于那些在氧化性的介质中可能发生钝化的金属, 才有良好的效果, 因此它的应用受到较大的限制。但是阴极保护就不受到那些限制, 所以应用得非常广泛。

下面着重讨论关于阴极保护的问题。

### § 14.2 阴极保护

阴极保护是防止金属腐蚀比较有效的方法之一, 其应用范围愈来愈广泛, 现在除应用于地下管道(如油管、煤气管、水管等)的防蚀之外, 还扩及其它的地下金属设备(例如地下贮槽、地下电缆等)的保护。

阴极保护用来防止在海水或河水中的金属设备的腐蚀非常有效，它还可保护某些工厂器械如冷凝器、冷却器、热交换器等。

阴极保护对于防止某些金属的应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳以及气蚀(穴蚀)等也有很好的效果。

阴极保护可以通过如下两种方法来实现：

1) 利用外加电流，使被保护的金属结构的整个表面变成阴极，这叫做外加电流的阴极保护，图 14.1a。

2) 在要保护的金属设备上联接一种电势更负的金属或合金，这叫做牺牲阳极的阴极保护(又称保护器保护)，图 14.1b。

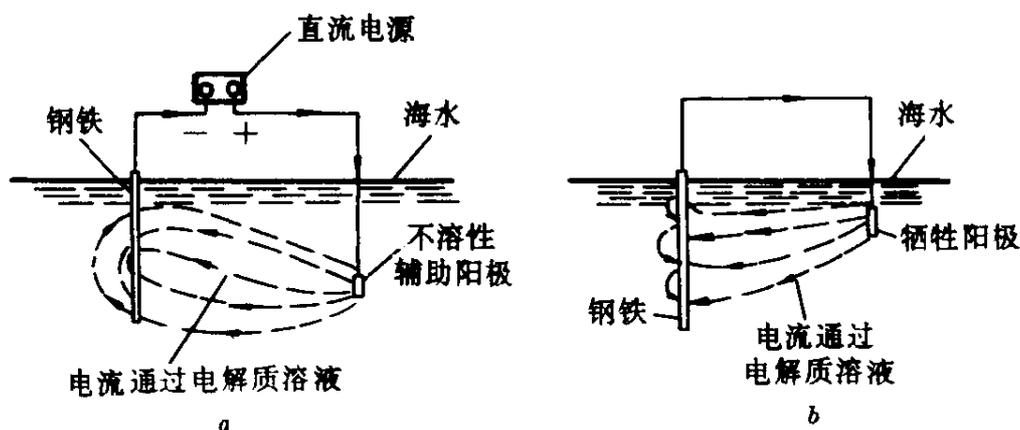


图 14.1 阴极保护示意图

a —— 外加电流的阴极保护

b —— 牺牲阳极的阴极保护

### 1. 阴极保护的基本原理

金属结构与电解质溶液相接触，由于金属表面的电化不均匀性，常形成腐蚀原电池，为了简化起见，我们可把它看成是一双电极原电池，用图 14.2 的模型表示。

如果现在把金属结构施以阴极保护，将金属用导线接到一外加电源的负极，把另一辅助阳极接到电源的正极，就成为如图 14.3 所示的模型。

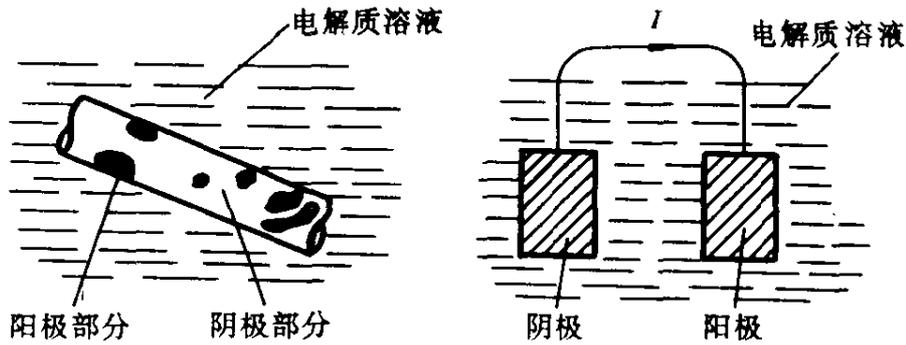


图 14.2 双电极原电池模型

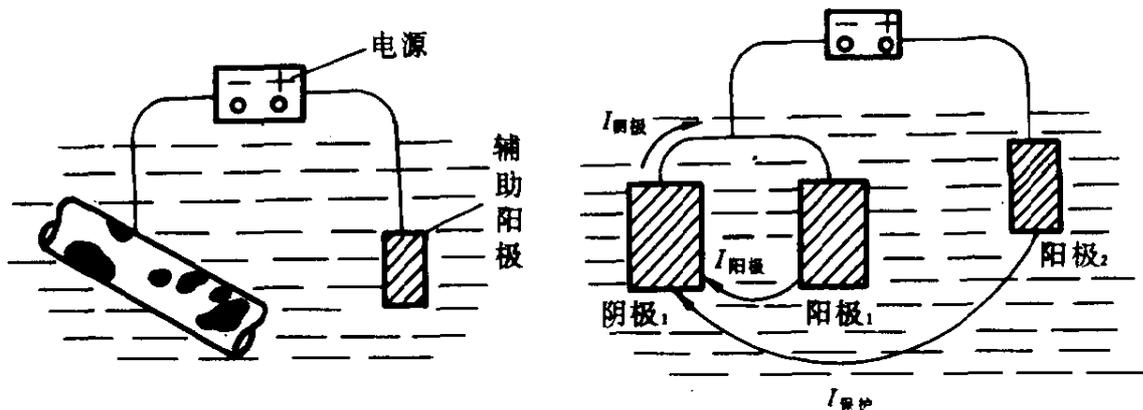


图 14.3 金属体受外加电流阴极保护的模型

金属结构通以电流之后，由辅助阳极流经电解质溶液的电流，主要集中于金属表面的阴极部分，通过它再流回到电源。此时金属将发生阴极极化，使得金属的总电势进一步降低，从图 14.4 所示的极化图解可以清楚地说明这些现象。

极化图解表明，当金属体未通电流保护之前，其总电势为  $\varphi$ ，相应的最大腐蚀电流为  $I_{\text{最大}}$ 。如果通上外加电流，则金属的总电势，因阴极极化结果由  $\varphi$  降至  $\varphi'$ ，此时阳极的腐蚀电流将由  $I_{\text{最大}}$  减小到  $I'$ 。如果进一步极化把总电势降低至与阳极的初始电势（开路电势） $\varphi_{\text{阳极}}^{\ominus}$  相等，则腐蚀电流将变为零，此时我们说金属受到了完全保护。

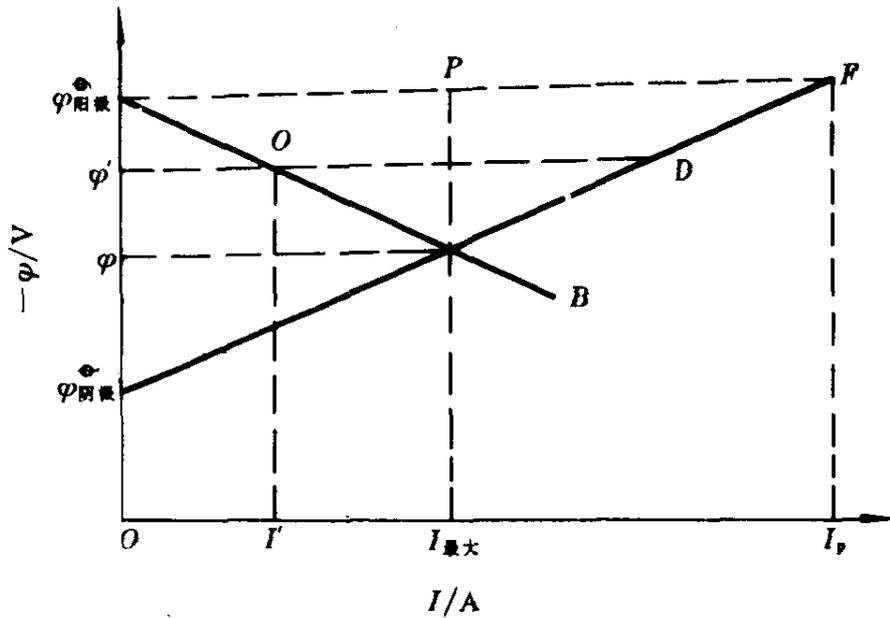


图 14.4 极化图解

从图 14.3 可以看出当金属结构实施阴极保护时，由外阳极<sub>2</sub>流向阴极<sub>1</sub>的电流(保护电流)与原来的腐蚀电池阳极<sub>1</sub>的腐蚀电流之和，将等于阴极电流之和，即：

$$I_{\text{保护}} + I_{\text{阳极}} = I_{\text{阴极}}$$

$$I_{\text{保护}} = I_{\text{阴极}} - I_{\text{阳极}}$$

从极化图解可以看出，当电势降低至  $\phi'$ ，必须外加保护电流为  $OD$ ，而阴极总电流当为  $\phi'D$ ，如果要达到完全保护，则外加的保护电流  $I_p$  应为  $\phi'_{\text{阴极}}F$ ，即等于  $I_{\text{最大}} + PF$ 。由此可见，要达到完全保护，在阴极上加的保护电流一般要比腐蚀电流为大。

保护电流的大小与很多因素有关，如金属的性质、介质中氧的扩散速率、介质的侵蚀性等等。

实施阴极保护的两种方法，其原理都是一样的。无论是采用外加电流或者是牺牲阳极其目的都是借助于通过电流使被保护的金属进行阴极极化。前者是依靠外加电源的电流来极化，后者则是借助于牺牲阳极与被保护的金属之间较大的电势差所产生的电

流来达到极化的目的。因为这两种方法都能使被保护的金属结构进行阴极极化，从而防止了金属的腐蚀，故统称为阴极保护。

## 2. 阴极保护的基本参数

在阴极保护中，可以利用两个基本参数来判断金属是否达到完全保护，这就是：最小保护电流密度和最小保护电势。

1) 最小保护电流密度 从图 14.4 所表示的极化图解可以看出，要使金属达到完全保护，必须加上一定的阴极电流，如图中的  $I_{\text{最大}} + PF$ 。如果把整个金属表面作为阴极来看，其电流密度就应为  $\frac{I_{\text{最大}} + PF}{A}$ ，此处  $A$  为金属体的表面积。能使腐蚀降低至

最小程度所需的电流密度的最小值，就叫做最小保护电流密度。

最小保护电流密度的大小，主要决定于被保护金属的种类、介质的侵蚀性、极化现象以及金属与介质间的过渡电阻。上述各项条件能使最小保护电流密度在很大的范围内变化，从十分之几  $\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$  至几百  $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 。保护电流密度可通过实验测得。

表 14.1 给出某些金属在不同腐蚀介质中所需要的最小保护电流密度。

表 14.1 最小保护电流密度的数值\*

金 属	介 质	最小保护电流密度	试验条件
		$\text{mA} \cdot \text{m}^{-2}$	
铁	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	350,000	吹入空气作温和搅拌
锌	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	32,000	同上
铁	$0.325 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	310,000	同上
锌	$0.325 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	60,000	同上
不同组分的钢和铸铁	$0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	6,000~220,000	同上
铜	$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	42,500	静止溶液 18℃
铁	3% NaCl	130	同上
锌	$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	1,500	温和搅拌
铁	海水	170	/
铁	土壤	16.0	有破坏的沥青覆盖层

\* 表中数据摘录自 B.A. 普利杜拉：工厂器械之阴极保护法。

图 14.5 表示锌在  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液中的保护程度与电流密度的关系。

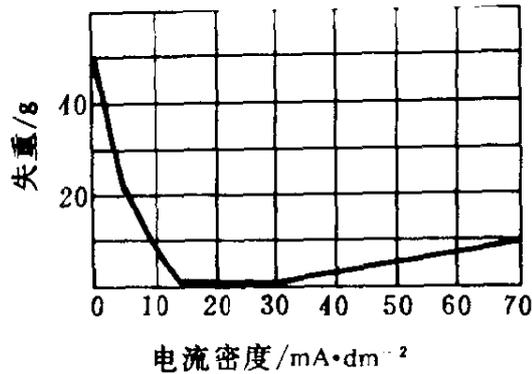


图 14.5 锌在  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KCl 溶液中的保护程度与电流密度的关系

图中曲线表明，当通过的电流密度约为  $15 \text{ mA} \cdot \text{dm}^{-2}$  时，其保护完全程度可达 97 ~ 98%，但当再增高电流密度，使之超过  $30 \text{ mA} \cdot \text{dm}^{-2}$  时，保护完全程度便有一些降低，这种现象称为‘过保护’。

2) 最小保护电势 上述的保护电流密度的数值在进行阴极保护的设计中，是一项重要的数据。但是在实际应用上要测定最小的保护电流密度是比较困难的。因此通常采取更容易实行的另一方法测定它的最小保护电势。

从图 14.4 的极化图解可以看出，要使金属结构达到完全保护，首先必须将金属加以阴极极化，使它的总电势降低到与腐蚀电池阳极的开路电势相等，此时的电势我们称为最小保护电势。

从许多实验已经确定，钢铁在天然水或土壤中的最小保护电势对标准氢电极来说为  $-0.53 \text{ V}$ ，对饱和甘汞电极来说为  $-0.77 \text{ V}$ ，即是说，只要使金属结构保持比这个数值更负的电势，就可以达到完全保护。

---

1) 过保护现象是由于电流密度过大时，作为阴极的被保护金属附近的溶液会发生  $\text{H}^+$  的放电，形成  $\text{H}_2$  逸出，从而造成溶液中  $\text{OH}^-$  的离子浓度的增加，对于两性金属（例如 Zn、Al 等）就会促进腐蚀。

不锈钢, 铝及其合金的保护电势, 也和这个数值相差无几。但是镀锌的铁板, 它的保护电势应为  $-1.1\text{V}$ (对饱和甘汞电极), 土壤中的铅, 应为  $-0.63\text{V}$ 。

被保护的金属体是否达到保护电势可用图 14.6 所示的方法来测定。

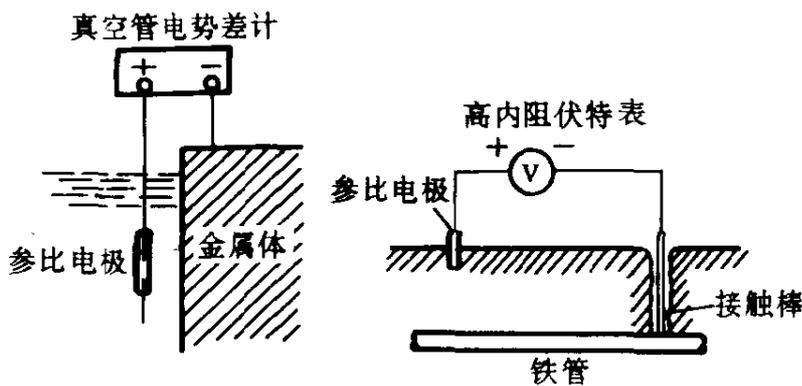


图 14.6 水中及地下金属体电势的测定

在测定保护电势的实际应用中, 通常采用硫酸铜电极作为参比电极。因此钢铁的保护电势对硫酸铜电极来说应该是  $-0.85\text{V}$ 。

最小保护电势的数值因金属性质和腐蚀环境而有所差别。有的人主张用另一标准来判定完全保护, 认为只要将被保护的金属体加以阴极极化, 使其电势降低  $0.25 \sim 3.0\text{V}$ (与没有通电时相比较), 就可以达到完全保护。

### 3. 阴极保护用的阳极材料

实施阴极保护时, 无论是采用外加电流法还是牺牲阳极法都要用到阳极, 但是这两种方法所用的阳极在性质上彼此是不大相同的。

外加电流法所用的辅助阳极, 主要是为了使外加电流通过它输送到被保护的金属体上进行阴极极化, 因此它要满足以下几点基本要求: 1) 有良好的导电性; 2) 阳极本身不受介质的侵蚀; 3) 有较好的机械强度 4) 容易加工, 价格便宜。

现在外加电流法所采用的阳极材料有以下几种：废钢、石墨、高硅铁、磁性氧化铁、铅银(2%)合金、镀铂的钛等。这些阳极材料除废钢外，都具有难溶特性，可供长期使用无须掉换。

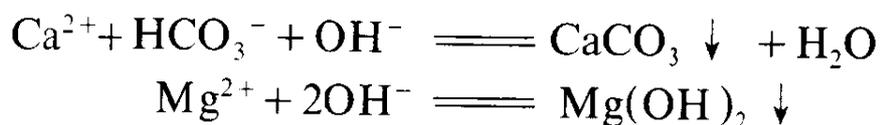
牺牲阳极法因为是利用阳极与被保护的金属之间的电势差所产生的电流来达到保护的。所用的材料，须具备如下的条件：1) 有足够低的电势，在使用过程中很少发生极化；2) 每单位消耗量所发生的电量要很大；3) 自己腐蚀很小，电流效率很高；4) 有较好的机械强度，价格便宜等。

现在实际上能作为牺牲阳极材料的只有：Al、Mg、Zn 及其合金。其中以含 Al 6%、Zn3% 的镁合金、高纯度的锌(含 Zn 在 99.995% 以上)及 Zn-Al(0.5%)—Cd(0.1%)三元合金等用得最多。近年来铝合金在海水中也得到广泛应用，如：Al—Zn—Hg、Al—Zn—Sn、Al—Zn—In 等三元合金最为常用。

#### 4. 阴极保护的实际应用

阴极保护的应用范围很广，但可以概括为如下两个方面：1) 在水中金属结构的保护；2) 在地下金属结构的保护。

1) 阴极保护用于保护水中的金属结构 天然水中一般都含有碱土金属的盐类，这对实施阴极保护是一个很有利的因素。当电流通过被保护的金属体表面时，和它相接触的水溶液的 pH 值也就随着增加(由于阴极表面附近液体的  $\text{OH}^{-1}$  离子浓度增加)，故很容易生成难溶性的  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等混合物。



这些混合物在金属表面上沉积形成被膜，通常称为石灰质被膜，它起着与覆盖层相似的作用，使金属的裸露面积大大减小，因而防蚀所需要的保护电流也就大大减小。因此，在实

施阴极保护初期，总是采用适当的办法使金属表面尽快地形成石灰质被膜。

在海水中的各种金属设备用阴极保护法来保护是最有效的，除海船外壳早就采用阴极保护外，其它海湾各种构筑物(如防波堤、栈桥、水门、闸门、浮标、输送海水的大口径铁管等等)都可以采用阴极保护。

图 14.7 所示是应用牺牲阳极的阴极保护法来保护水中钢桩的装置。

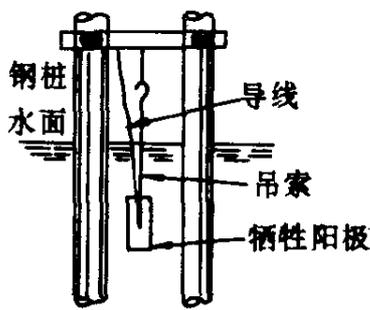


图 14.7 用牺牲阳极的方法来保护水中钢桩的装置

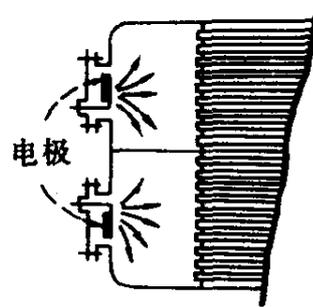


图14.8 冷却器进行阴极保护

工厂中的用水系统,例如贮槽、冷却器、循环器、蒸发罐等也可以用阴极保护来防蚀。

图 14.8 为冷却器进行阴极保护的装置。

在化工厂中某些设备的腐蚀问题，也可以采用阴极保护法来解决。例如我国某染料厂的硫化碱( $\text{Na}_2\text{S}$ )浓缩锅，某化工厂的盐水预热器，遭受严重的腐蚀，自采用外加电流的阴极保护后，腐蚀已基本上得到控制，大大延长了设备的使用寿命。

用阴极保护防止水中金属设备腐蚀时，在可能的条件下若能采用缓蚀剂与阴极保护同时并用的方法，则防蚀效果更佳。

2) 在地下金属结构的保护 阴极保护已被大规模用于地下金属构筑物(如油管、水管、煤气管、地下电缆、石油贮槽外底、铁塔脚等)的保护。

图 14.9 为地下管道受阴极保护的示意图。

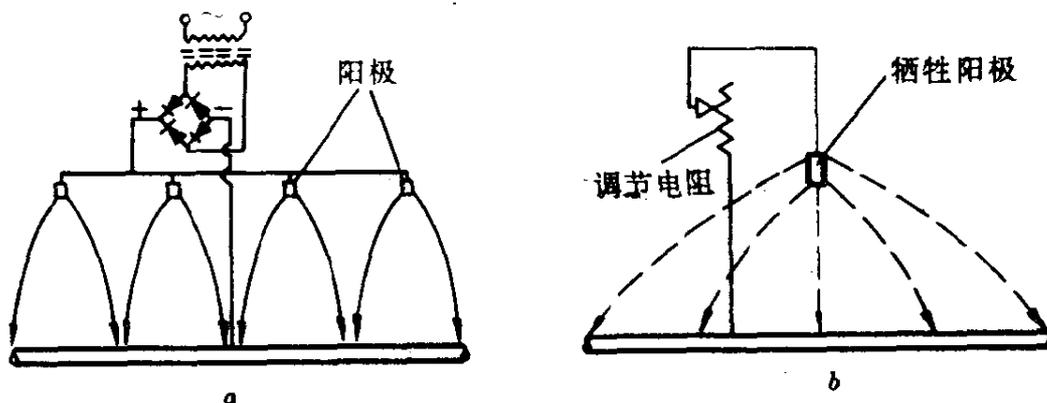


图 14.9 地下管道的阴极保护示意图

a. 外加电流的阴极保护

b. 牺牲阳极的阴极保护

我国现在大部分的输油管，都已经采用阴极保护法来保护，防蚀效果十分显著，由于采用了自动控制电势的装置(可控硅恒电势仪)，在管道沿线每隔一段距离，设立阴极保护站，对管道的电势，实行自动控制，因此在进行管道的阴极保护时可以做到基本无人管理。

实施阴极保护来防止管道在土壤中腐蚀时，通常都是采取涂沥青与阴极保护联合并用的方法，即在管道表面先涂一层沥青，然后缠一层玻璃布，再在上面涂沥青又缠玻璃布，如此就形成好几层沥青和玻璃布的覆盖层。这种覆盖层具有良好的耐蚀性和较大的电阻率，因此，当进行阴极保护时，可使保护电流大大减小，同时，保护电流在金属体上也比较容易得到均匀分布，消耗电力较小，故被认为是最经济的方法。

阴极保护的两种方法都可以应用于地下金属构筑物的保护，但究竟用哪一种方法才比较合适，就要看具体情况来决定。如果土壤的腐蚀性很强而金属表面的涂层又不很完整，则需要的保护电流要大一些，因此应采用外加电流法。如果金属表面的涂层

完好无损而被保护的对象又是个别部分，则多采用牺牲阳极法。

实施阴极保护时，是否取得良好效果，其中最关键的问题在于如何使保护电流在被保护的金属体上均匀分布。实际上，电流分布得均匀与否又与所装设的阳极和管道之间的距离、阳极之间的间隔以及外加电压的大小等因素有密切关系。因此，为了保证获得良好的保护效果，有关设计和施工方案应该请专门从事于这方面工作有经验的专门工程技术人员根据具体情况来确定。

综上所述，阴极保护法在金属的防护中占着很重要的地位。但是应该指出，它并不是万能的方法，它的应用仍然有着一定的局限性。

阴极保护只能在被保护的金属体周围有大量导电介质存在的情况下才能应用，因此，它不能用于防止大气腐蚀、蒸气介质腐蚀以及有机介质的腐蚀。在酸性很强的介质中由于要耗费过多的电能，使用阴极保护法也没有什么经济意义。

现在再来简单介绍一下阳极保护的问题。

### § 14.3 阳极保护

利用外加电流通到被保护的金属结构上，使它进行阳极极化来达到保护目的的方法，叫做阳极保护。阳极保护的装置，与阴极保护刚刚相反，是将电源的正极联接到被保护的金属上，负极接到另一个辅助的阴极上，如图 14.10 所示。

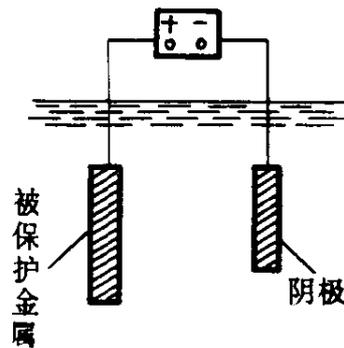


图 14.10 阳极保护示意图

当金属在给定的条件下有可能变成钝态时，如果给它通上适当的阳极电流（即以金属作为阳极进行电解），它就会发生阳极极化，使电势往正方移动。当电势达到足够正的数值时，金属就由活性状态转变为钝态（参阅第四章 § 4.13）。如果继续给以较小的电流密度，就能维持这一钝态，显然金属的腐蚀就可以

防止。

例如 1Cr18Ni8 不锈钢在 30 ~ 60%  $H_2SO_4$  中, 于 18 ~ 50 °C 的温度下, 其腐蚀速率为  $4 \sim 217 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 但实施阳极保护以后可以使腐蚀速率降低到  $0.15 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  以下, 图 14.11 示出用阳极极化防止不锈钢在 50%  $H_2SO_4$  中腐蚀的情况。

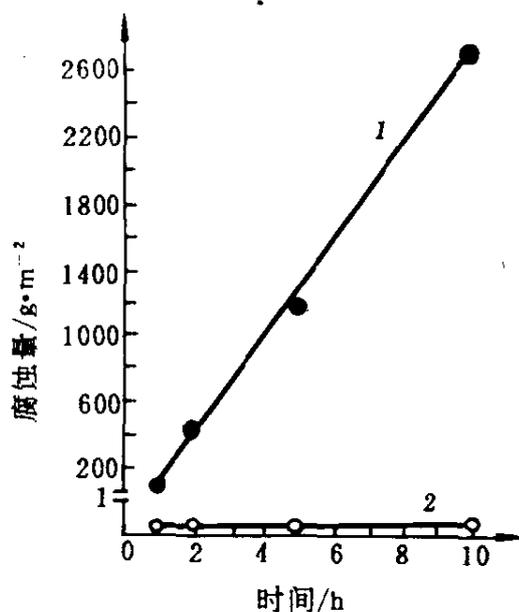


图 14.11 阳极极化时对 1Cr18Ni8 不锈钢在 50%  $H_2SO_4$  中腐蚀的影响

1 —— 未加阳极极化; 2 —— 以  $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电流进行阳极极化

应用阳极保护时, 首先要在实验室内求出被保护金属在给定腐蚀介质条件下的恒电势阳极极化曲线 (如图 14.12), 然后确定下列三个基本参数:

(1) 临界电流密度  $i_c$  (或称致钝电流密度) —— 即金属达到钝化时所需的电流密度。

(2) 钝化区电势范围  $\varphi_p - \varphi_o$  —— 即阳极保护时须维持的安全电势范围。

(3) 维持钝化电流密度  $i_p$  —— 即确定阳极保护时金属的腐蚀

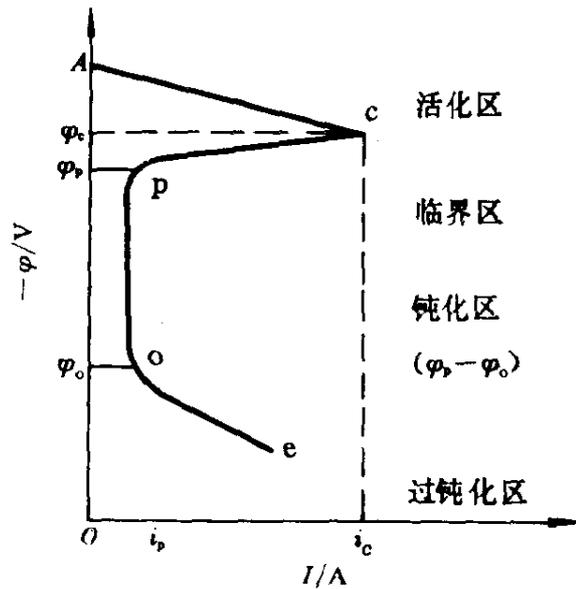


图 14.12 阳极极化曲线

速率和耗电量。

从阳极保护的实用角度来看，希望临界电流密度不能太大，否则所需电源容量很大，造成投资费用很高；钝化区电势范围尽可能宽些，这样在进行阳极保护时，即使电势稍有波动，尚不致于落入活化区造成严重腐蚀，一般这个范围不得小于 50 mV。维持钝化的电流密度，自然要求愈小愈好，维持钝化电流密度小，说明腐蚀速率小，保护效果显著。

因为上述三个参数，与金属材料 and 腐蚀介质的性质（包括温度、浓度、pH 值）有关，只有通过测定恒电势阳极极化曲线，找出这三个参数，然后才能够判断是否可能进行阳极保护。如果某一金属在某一腐蚀介质的条件下，致钝电流密度过大，钝化电势范围很小，维持钝化电流密度又较大，在这样的情况下，就不具备进行阳极保护的基本条件。

阳极保护是一门较新的防腐蚀技术，直到 1958 年才第一次用到工业上，由于它具有独特的优点：如耗电量小，适用于某些强腐蚀介质（如硫酸、磷酸等），所以目前在工业上受到广泛的重视。现在阳极保护主要是用于碳钢、不锈钢 - 浓硫酸系统；碳钢

的氨水贮槽；纸浆蒸煮锅等设备，应用阳极保护，已取得显著的保护效果。

我国近年来已成功地把阳极保护新技术应用于小化肥厂的碳化塔设备上，取得了很好的效果。三氧化硫发生器(内装 300℃ 发烟硫酸)应用阳极保护之后，也使设备的使用寿命大大地延长。

但阳极保护也有一定的缺点，例如当介质中  $\text{Cl}^-$  含量较高时，一般不应用阳极保护，因为它能局部破坏钝化膜，并造成严重孔蚀，阳极保护也不能保护设备的气相部分。对于液面急剧波动的容器，由于电势不易控制，阳极保护不仅没有保护效果，而且有可能促进腐蚀。

### 参 考 书 目

- [1] 日本学术振兴会编：《金属防蚀技术便览》(新版)，日刊工业新闻社，昭和47年。
- [2] 石油化工实用防腐蚀技术编审组编：《电化学保护及缓蚀剂》，燃料化学工业出版社，1973。

## 第十五章 用覆盖层保护

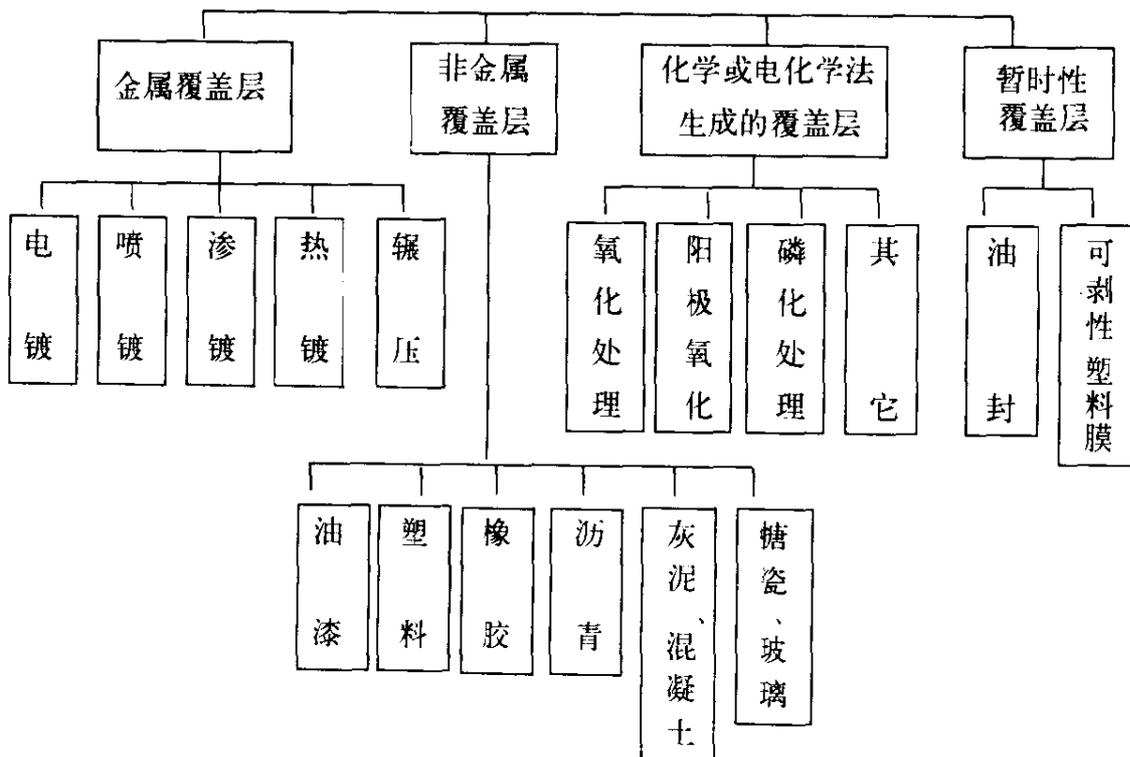
在金属表面上施用覆盖层是防止金属腐蚀最普遍而重要的方法。覆盖层的作用在于使金属制品与外界介质隔离开来，以阻碍金属表面层上微电池起作用。

例如铁用铅覆盖以后，就可以防止硫酸的侵蚀。这是因为铅把铁和硫酸隔离开来，而铅对硫酸具有耐蚀性的缘故。同样，用酚醛清漆作为覆盖层，可以保护铁在盐酸中不致遭受破坏。

覆盖层一般应该满足下列基本要求：1) 结构紧密，完整无孔，不透过介质；2) 与底层金属有很强的粘结力；3) 高硬度、耐磨；4) 分布在整个保护面上很均匀。

在工业上应用最普遍的覆盖有如下四类：1) 金属覆盖层；2) 非金属覆盖层；3) 用化学和电化学方法形成的覆盖层；4) 暂时性覆盖层。覆盖层的详细分类见表 15.1。

**表 15.1 覆盖层的分类**



下面分别讨论各种主要覆盖层的基本性质，至于其制造的工艺过程就不加详述了。

## § 15.1 金属覆盖层

用耐蚀性较强的金属或合金把容易腐蚀的金属表面完全遮盖起来，以防止腐蚀的方法，叫做金属覆盖层保护。这种保护方法主要用来防止大气腐蚀，在机械制造、仪器制造以及船舶制造中用得最多。

金属覆盖层可分为阳极覆盖层和阴极覆盖层两种。如果覆盖层金属在介质中的电势比主体金属电势更负，则前者为阳极，后者为阴极，故称为阳极覆盖层。例如用锌、镉等金属来覆盖铁板时即是。阳极覆盖层有一个优点，就是即使覆盖层有一些微孔，由于覆盖层金属本身的电化学保护作用，仍然能使主体金属受到保护。阳极覆盖层常用于保护在大气、淡水和海水中工作的金属设备。

如果覆盖金属的电势比主体金属的电势更正，就称为阴极覆盖层。这种覆盖层只有当它足够完整时即没有孔或裂痕时，才能可靠地保护主体金属。铁上面的锡层、铅层、铜层、镍层等都属于阴极保护层。

覆盖金属的方法有如下几种：1) 电镀；2) 化学镀；3) 喷镀；4) 渗镀；5) 热镀；6) 辗压。

1) 电镀 电镀是覆盖金属用得最广泛的方法。将要电镀的零件作为阴极浸于用来覆盖的金属盐类的溶液中，进行电解，这时相应的金属就在阴极上析出形成覆盖层——镀层。

用电镀法所得到的镀层多半是纯金属，如 Au、Pt、Ag、Cu、Sn、Pb、Co、Ni、Cd、Cr、Zn 等；但也可以形成合金的镀层，如黄铜，锡青铜等。

镀层的性能除了受阴极电流密度，电解液的种类和浓度、温度等电解条件影响之外，还和被电镀物品的材料及表面状态有关，

因此，当考虑用电镀法的金属覆盖层来防护金属腐蚀的时候，首先要选定镀层金属的种类及其适当的电解条件。

有关电镀的基本理论和工艺要求，可参阅电镀方面的资料，这里不作详细论述。

用电镀法覆盖金属有一系列的优点，如可在很大的范围内控制镀层厚度，镀层金属用得最少，无需加热或者温度不高，镀层纯度高与镀件表面结合牢固，镀层厚度较均匀等等。镀层除开为了防护的目的之外，还在一定程度上使机器零件具有美观装饰作用。

2) 化学镀 所谓化学镀就是不用电能，使金属盐溶液中的金属离子，通过置换反应或氧化还原反应，析出金属于被处理的物品表面进行金属覆盖的方法。

化学镀也和电镀一样，因镀液的种类和浓度、温度、浸渍时间等条件的不同，影响着镀层的性能。

化学镀得到的镀层，具有厚度均匀、致密性良好、针孔少以及耐蚀性优良等特点。

在生产实践中用得最多的是化学镀镍（镍盐溶液用次磷酸钠  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  还原），不需要什么电镀方面的设备，操作比较简单，对于结构形状较复杂的部件和管子内表面，都能获得较均一的镀层。化学镀镍的部件，常用作抗强碱性溶液的腐蚀。

3) 喷镀 借压缩空气将熔融的金属用喷枪喷成雾状喷射到被保护的金属制品的表面上，形成金属覆盖层的方法，叫做喷镀。

工业上用这种方法来喷镀 Al、Zn、Sn、Pb、不锈钢等。喷镀法的优点，是对于大型的固定设备不能采用电镀和热镀时，可用喷镀法来覆盖金属；其缺点是覆盖层与底层金属结合不牢。气孔较多，耐蚀性能较差。

4) 渗镀（表面合金化）由电镀或喷镀方法形成的金属覆盖层，它与底层金属之间仅仅是机械的结合，由于两者的热膨胀系数不完全相同，当发生剧烈的机械形变或者温度发生剧烈变化时，

覆盖层容易从金属表面脱落下来。

渗镀法能克服这一缺点，它的实质是使一种金属在高温状态下渗入到基体金属的表面内部，生成表面合金层，这一合金层与基体金属是通过形成合金结合起来而不是机械的结合，所以不容易脱落。因此，渗镀法又有人称之为表面合金化。

为了防护的目的，在工业上常把钢铁加以表面合金化处理，渗入的元素有 Zn、Al、Cr、Si 四种。渗硅在防止钢铁气体腐蚀方面得到了广泛的应用。渗镀时一般是将渗入金属或它的合金粉末与适当的氧化物混合，再加入少量氯化物或氟化物作为渗入促进剂，然后将钢铁制件埋入此混合物中加热，维持一定时间，在此条件下，渗入的金属与基体金属即互相扩散，在底金属表面上形成合金覆盖层。例如渗铝得到的表面合金化层，是平均含 25 ~ 30% Al 的 Fe-Al 系合金，它的抗高温氧化性能、抗硫蚀性能以及抗 H<sub>2</sub>S 水溶液腐蚀性能都很好，因此近年来渗铝钢在石油炼制工业中得到了广泛的应用。

5) 热镀 这一方法是将要保护的金属浸在另一种熔融的液态金属中，经短时间取出，在金属表面便沾上一层金属覆盖层，因此，热镀法又称浸镀。

工业上常用热镀法使钢铁材料或制件镀锌和镀锡，镀锌层对于大气和水的抗蚀性能很好，镀锡层因为无毒，又能抵抗有机酸的腐蚀，所以常用马口铁片（镀锡的铁皮）以制造食品罐头。

因为铝的熔点较低，可以用热镀的方法，使钢铁表面形成铝的镀层，这也是钢渗铝的一种方法。用这种方法得到的渗铝钢材，不仅是很好的抗氧化材料，并且还具有良好的抗 SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub> 腐蚀性能，因此，渗铝钢管可应用于热交换器、废热锅炉及高温烟气管道。

6) 辗压 辗压是将耐蚀的金属或合金用机械力量辗压使它附着在基体金属上面，这一方法所造成的覆盖层不仅很紧密而且可以任意增加厚度，所以坚牢耐久。

为了防护的目的，工业上常用薄层的镍或不锈钢辗压在钢板上，或用纯铝辗压在铝合金上，这样就可以使底层金属的优良机械性能与表层金属的耐蚀性能很好地结合起来。象这一类辗压的材料，就叫做“双金属”。

## § 15.2 非金属覆盖层

非金属覆盖层是用有机或无机物质做成的覆盖层，大致可以分为六类：

1) 涂料覆盖层 涂料覆盖层在金属防护工作中用得最为普遍。由于施工方便、成本低廉，现在在桥梁、建筑物、船舶和车辆的外壳以及机器等外表都是用涂料的办法来保护。

涂料覆盖层在防腐蚀中所起的作用主要是使金属与腐蚀介质隔离开来，从而达到保护的目的。涂料覆盖层应满足如下基本要求：在使用的介质中非常稳定，形成的漆膜完整无孔，不透过介质，与底层金属结合得很牢，有一定机械强度和适当的硬度与弹性。

涂料旧称油漆，因为过去制造油漆是以油料（如：亚麻仁油、桐油等）为主要原料，随着科学技术的发展，现在各种有机合成树脂原料被广泛地应用，使油漆产品的面貌发生了根本变化，因此，沿用“油漆”一词就不够恰当，比较准确的名称应该称为“涂料”。它是一种有机高分子胶体的混合物的溶液或粉末，涂在物体表面上，能形成一层附着坚实的涂膜。

涂料的种类繁多，分类的方法多种多样，按我国石油化工部制订的关于涂料的分类法是根据成膜物质来分类，例如可分为油脂漆、醇酸树脂漆、酚醛树脂漆、环氧树脂漆、过氯乙烯漆、沥青漆、硝基漆等。

涂料一般由不挥发分和挥发分（稀释剂）两部分组成，当涂料涂刷在物体表面，其挥发分逐渐挥发逸去，留下不挥发部分就干结成膜，所以不挥发分的成膜物质，叫做涂料的固体分，它是

涂料的基础，通常称为基料或漆基。

成膜物质又可分为主要、次要和辅助成膜物质三种。

作为主要成膜物质的是油料和树脂，在涂料中常用的油料是桐油、亚麻仁油等。树脂有天然树脂和合成树脂，属于前者主要是松香、沥青和虫胶等。合成树脂的品种很多，常用的有酚醛、醇酸、环氧、氯化橡胶等。

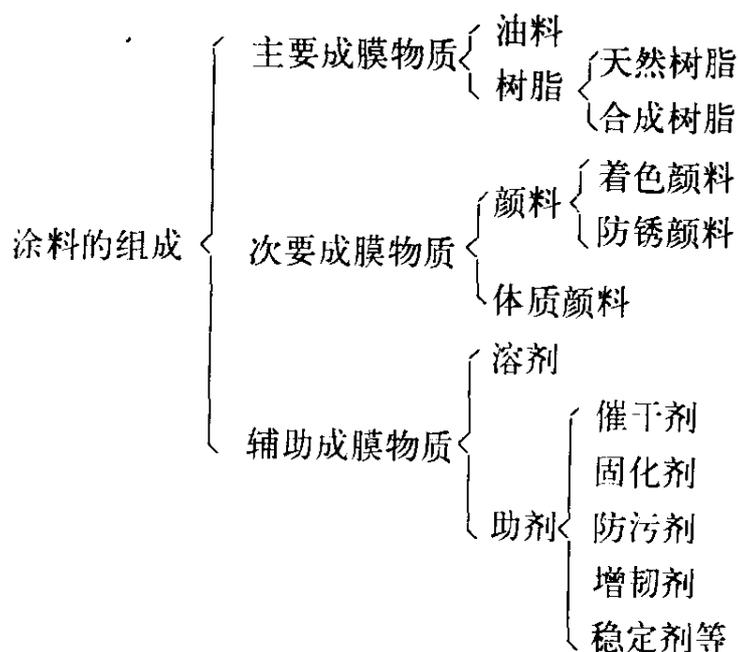
次要成膜物质是颜料和体质颜料，经常使用的有钛白粉、立德粉、炭黑等。作为底漆的颜料，要兼有防锈的作用，常用的有红丹、氧化铁红、锌黄、铝粉等。

辅助成膜物质，只是对成膜的过程起辅助作用，包括溶剂和助剂两类。

溶剂是使涂料分散，易于施工的液体，通常都是有机化合物，常用的有松节油、200号溶剂汽油、苯类、酮类、醇类、酯类等。用水作溶剂的涂料，近来有较大的发展，如乳胶漆、电泳漆以及其它类型的水性漆。

助剂是在涂料中起某些辅助作用的物质，最常见的是：催干剂、增韧剂、固化剂、防污剂、稳定剂等。

综合以上所述，涂料的组成，可表示如下：



涂料组成中，没有渗入颜料的透明体，称为清漆，例如酚醛清漆、过氯乙烯清漆等；加有颜料的不透明体，称为色漆，如磁漆、调合漆、底漆等。

涂料种类很多，用作防腐蚀的涂料品种也不少，下面是一些常用的防锈涂料。

**红丹漆** 是将红丹 ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) 与各种漆基调制而成，有红丹油性漆、红丹醇酸漆、红丹酚醛漆等。红丹可以看成是铅酸铅 ( $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$ )，其中  $\text{PbO}_4^{4-}$  对于金属具有缓蚀作用，因而红丹漆有很好的防锈性能。红丹漆一般是作为底漆使用。

**醇酸树脂漆** 醇酸树脂是由多元醇、多元酸和其它单元酸通过酯化作用缩聚制得的，醇酸树脂漆的漆膜坚韧，具有良好的附着力和耐候性，适用于涂装室内外的金属制品表面。

**环氧酚醛漆** 这种漆具有优越的耐酸、耐碱和耐化学药品性能，特别是能耐浓农药的腐蚀，但这种漆涂刷于金属表面后，漆膜不能在常温下固化，需要在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  烘烤 1 h。

**过氯乙烯漆** 过氯乙烯漆是以过氯乙烯树脂为主要成膜物质的涂料。它具有良好的耐化学性，(常温下能耐 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  及 40% 的  $\text{NaOH}$ )，它还有很好的耐水性和耐候性。因为干燥快，施工方便。缺点是附着力较差。

**环氧煤焦沥青漆** 它是目前在国内外应用最广泛的被称为高效能的防腐蚀涂层，它的附着力、坚韧性、耐潮性、耐水性及耐化学腐蚀等方面都较其它涂料优异，因此，环氧煤焦沥青漆作为防腐蚀涂料得到广泛应用。

**聚氨酯漆** 它是以多异氰酸酯和多羟基化合物反应而制得的含有氨基甲酸酯的高分子化合物。聚氨酯漆的特点是漆膜坚硬耐磨，具有优异的耐化学腐蚀性，耐碱、耐酸、耐水、耐热、对溶剂及油类也有良好稳定性，因此，可广泛作为化学工业中设备、贮槽、管道的防腐蚀涂料，以及作为高温、高湿以及海洋气候条件下结构物、机械设备、仪器仪表的涂装。

氯化橡胶漆 它也是一种比较优良的耐腐蚀涂料，可以用来作船底漆、甲板漆、耐酸漆、耐碱漆、水泥上用漆等。

富锌涂料 它是由大量的锌粉及少量的成膜物质(粘结剂)混合而成。漆膜干燥后，其中锌粉占绝大部分(达90%以上)，所以叫做富锌涂料，它的防蚀性能，主要是依靠锌对钢铁的阴极保护作用，同时锌粉在使用环境中逐渐形成的锌的腐蚀产物，沉积下来，减少了漆膜的透过性，使腐蚀介质与金属表面隔断，也有一定关系。富锌涂料中的粘结剂，目前使用得最多的是环氧树脂，所得到的产品，叫做环氧富锌漆，通常是将它直接涂刷在钢铁制品表面，作为底漆使用，在富锌涂料中也有应用无机粘结剂的(如用水玻璃加适当的硬化剂)，其产品就叫做无机富锌涂料。

2) 塑料覆盖层 把塑料薄层直接粘合在金属表面上作为覆盖层，现在在化学工业中得到广泛的应用。塑料覆盖层能抵抗酸、碱、盐溶液的侵蚀，因此可作为化学反应容器的衬里。作为塑料覆盖层用得最多的是聚氯乙烯或聚乙烯，它们除可以作为金属容器的衬里之外，还可以制造成一种有粘性的带叫胶粘带，把它缠贴在金属管道的外面，来代替沥青玻璃布涂层，以防止管道在地下的腐蚀。

塑料中最稳定的一种是聚四氟乙烯( $C_2F_4$ )<sub>n</sub>，它能抵抗各种各样的化学介质的侵蚀，如王水、沸腾HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HF、浓碱、Cl<sub>2</sub>以及各种有机溶剂等对于聚四氟乙烯都没有显著的侵蚀作用，因此，人们称之为“塑料之王”，是目前最好的一种耐腐蚀的非金属材料。但这种塑料因生产过程复杂，价格较高，现在还未能得到普遍使用。

3) 硬橡皮覆盖层 在生橡胶中混入30~50%的硫进行硫化，可制成硬橡皮，它具有耐酸、碱等化学药品腐蚀的特性，故可用于覆盖钢铁以及其它金属的表面。现在许多化工设备，常用硬橡皮来衬里，硬橡皮的主要缺点是会因加热而变脆，故只能限于50℃以下使用。

4) 柏油或沥青覆盖层 柏油或沥青覆盖层具有耐酸的特性,故用于保护与酸类气体或酸液接触的金属设备。柏油和沥青价格低廉,对于不要求美观的化工机械或地下管道的防蚀用得最多。

柏油或沥青可以加热使其融化之后直接覆盖在金属表面,也可以将它溶解在溶剂中制成沥青漆来涂刷。

柏油或沥青覆盖层的缺点是:在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  附近就会软化;低温时也会发脆;在阳光的照射下,由于它进行氧化和聚合也会变硬并产生龟裂。

5) 灰泥或混凝土覆盖层 灰泥或称水泥砂浆是由水泥和砂混合加水拌合而成,如果在其中再加入一定比例的石子,便成为混凝土。灰泥或混凝土因为在水泥硬化过程中所产生的石灰的碱性,对于钢铁的防蚀非常有效,因此灰泥或混凝土常用作大口径的钢铁水管的衬里。也可用作冷、热水贮槽的衬里。

灰泥或混凝土易受酸性气体及酸溶液侵蚀,但对大气、海水以及中性盐类水溶液(硫酸盐除外)则相当耐蚀。

6) 搪瓷或玻璃覆盖层 搪瓷又称珐琅,是类似玻璃的物质,它是将 K、Na、Ca、Al 等金属的硅酸盐加入硼砂等作为熔剂,附着在金属表面上经灼烧而成。从防腐蚀角度考虑,可以将其中的  $\text{SiO}_2$  成分适当增加(例如 60% 以上),这样的搪瓷具有耐酸的特性,故称为耐酸搪瓷。

耐酸搪瓷常用以制作化学工业的各种容器(作为衬里),它能够抵抗在高温高压下有机酸与无机酸(氟氢酸除外)的侵蚀。由于搪瓷覆盖层没有微孔和裂痕,所以能把反应介质与金属完全隔开,这样就保证了化学反应不会受金属离子的影响。

如所周知,玻璃具有优良的耐蚀性能,如果预先把玻璃做成与金属容器形状相近似的容器,套在金属容器里面,然后放在炉中加热使玻璃与金属熔接起来,就得到所谓玻璃衬里的容器。这种容器除具有很好的耐蚀性能之外,还具有一定的耐热性和耐

压性。

现在化工厂所用的加压反应锅、减压浓缩器、蒸馏器、过滤器、结晶罐等，大都采用耐酸搪瓷或玻璃作衬里。

### § 15.3 用化学或电化学方法生成覆盖层

金属表面的覆盖层，除了用上述的一些方法来覆盖之外，还可以用化学的或电化学的方法，使金属表面生成某种化合物，成为覆盖层，以达到防腐的目的。在工业上用得最多的是使金属表面生成氧化物或磷酸盐。

1) 金属的氧化 很多金属在自然条件下，由于与空气中的氧相接触，在表面上就已经形成了氧化物薄膜。这样的氧化物薄膜有的很致密，完整，具有保护金属的作用，例如铝表面的氧化膜；但也有的却是很疏松和不完整的，缺乏保护性能，例如铁表面上的氧化物。

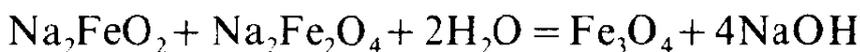
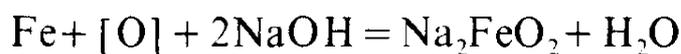
为了使金属表面生成致密的氧化物作为覆盖层，以达到防蚀的目的，通常采用两种方法：化学法和电化学法。前一种方法主要用于钢铁制品，后一种方法则多用于铝及其合金。

i. 钢铁的氧化(化学法) 钢铁制件的表面氧化处理，工厂中叫做“发蓝”，这是因为钢铁表面形成了氧化膜之后，呈现出一种特殊的氧化色——蓝黑色。关于氧化膜的组成，有的人认为是由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  所组成；有的人认为是由各种氧化物混合组成，最外一层为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，最里面一层为  $\text{FeO}$ ，在这二层中间为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

钢铁的氧化一般采用两种方法：蒸气发蓝与碱性发蓝，而后一种方法用得最多。

碱性发蓝是把钢铁制件放到含有  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$  的溶液中，在约  $140^\circ\text{C}$  下进行处理。

据沙马尔捷夫 (А. Г. Самарцев) 的研究，钢铁在有氧化剂存在的碱性溶液中起如下的反应：



这样在钢铁表面就生成了氧化物膜而呈现蓝黑色。氧化膜的厚度和致密性与进行氧化时的条件(例如溶液中碱的浓度、氧化剂的浓度、温度、处理时间等等)有很大关系。

除了上述的碱性发蓝法之外,近年来工厂又常采用所谓“无碱发蓝法”,这个方法所用的溶液及工艺规范例示如下:

Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80 ~ 100 g · L <sup>-1</sup>
MnO <sub>2</sub>	15 ~ 20 g · L <sup>-1</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3 ~ 10 g · L <sup>-1</sup>
温度	100 °C
处理时间	30 ~ 40 min

用无碱发蓝法所得到的氧化膜,它的抗蚀性能与机械性能都很好,氧化膜是由磷酸钙与氧化铁所组成,呈黑色。

ii. 铝的电化学氧化 铝及铝合金是飞机制造的重要结构材料,日常生活用品中铝制的东西也很多(如钢精锅、饭盒等)。铝的表面虽然有天然的氧化膜,但很薄,只有 0.02 ~ 0.14 μm,如果经电化学氧化处理,可以使氧化膜增厚到 20 ~ 30 μm,在特殊条件下可达 300 μm,这种氧化膜与底层金属结合得非常牢固,所以耐蚀性能很好,现在许多铝及其合金的制品都经电化学氧化处理。

铝的电化学氧化又称阳极氧化,它的实质是将铝或铝的合金的制品放在电解液中,当作阳极通以电流进行电解,其电解质溶液的成分及工艺规范示例如下:

电解质溶液	20% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
电压	10 ~ 12V
阳极电流密度	0.8 ~ 1 A · dm <sup>-2</sup>

温度	12 ~ 25 °C
处理时间	20 ~ 40 min

铝的阳极氧化装置如图 15.1 所示。对于铝在阳极氧化时表面

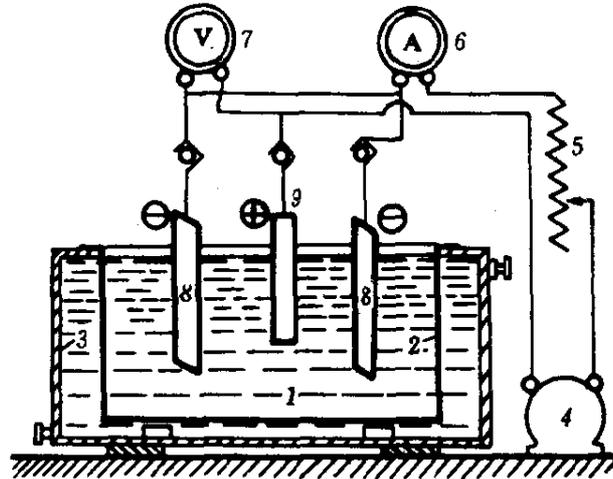
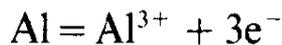


图 15.1 阳极氧化处理装置简图

1——电解质溶液; 2——电解槽; 3——冷却水; 4——发电机; 5——变阻器;  
6——安培计; 7——伏特计; 8——阴极板; 9——阳极板(处理零件)

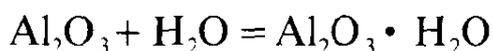
上生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的机理, 有各种不同的解释。按照沙马捷夫的见解, 铝在电解池中作为阳极, 在外加电压的影响下很容易失去电子; 变成  $\text{Al}^{3+}$ , 后者进行水解生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 其反应如下:



因此, 在阳极附近的液层  $\text{Al}(\text{OH})_3$  很快地就达到了过饱和。于是  $\text{Al}(\text{OH})_3$  即在铝的表面上生成晶核, 晶核逐渐成长以至相互接触, 即形成紧密的薄膜。但是在薄膜的某些地方仍然存在着小孔, 由于  $\text{Al}(\text{OH})_3$  膜本身是介电质, 电流只能从有孔处通过, 这样就有大量的热量发生(所谓焦耳效应), 以致使  $\text{Al}(\text{OH})_3$  发生脱水, 生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。



用阳极氧化法生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜具有多孔性,需要进一步用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液处理,使其钝化,以提高其抗腐蚀性能。为了填补或封闭 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜上的细孔,有时用蒸气或热水处理,使 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 发生水合作用。



$\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜经水蒸气或水封闭之后,再把它涂油,其抗蚀性能就可以大大提高。

未封闭前的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜,由于具有多孔性,所以有很强的吸附染料的能力,利用这点特性,人们常把它浸于各种染料的溶液中,染成各种各样美丽的颜色。

铝及其合金除用上述的直流电的方法氧化以外,也可以利用交流电来氧化,但此时的电解质溶液一般是采用草酸溶液。

铝的阳极氧化得到了很广泛的应用。例如铝线,可以采用阳极氧化法得到绝缘性很高(能耐电压500V)的氧化膜,为今后以铝代铜生产电机开辟一条新的途径;此外还可以在高电流密度和低温的条件下,将铝或铝合金进行阳极氧化,使其表面生成“硬膜”,这种膜具有硬度大、耐磨、耐热的特性,因此某些机械零件(如活塞环等)常用这个方法来提高它的耐磨性能。

2) 金属的磷化 用化学方法使金属表面覆盖上一层磷酸盐的方法,叫做“磷化”。磷化膜除了能耐大气腐蚀之外,还有一个重要的特性是能够增强金属与油漆的牢固结合,因此在金属表面涂漆之前,常把金属进行一次磷化,使它覆盖一层磷化膜之后再涂漆,这可以大大地提高油漆覆盖层的抗蚀性。

磷化可分为两种方法,即正常法与快速法。

i. 正常法 磷化是在磷酸锰铁制剂(所谓马日夫盐)的热溶液中进行。

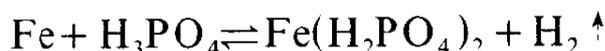
磷酸锰铁制剂是一种混合盐  $n\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot m\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , 为简便起见可用  $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  代表, 式中  $\text{Me}$  代表 2 价的  $\text{Mn}$

或 2 价的 Fe。

磷酸锰铁制剂在热水中进行如下的离解：



如果将钢铁制件投入此溶液中，则铁与溶液中之游离  $\text{H}_3\text{PO}_4$  发生反应，有  $\text{H}_2$  逸出：



这样上面一个反应的平衡就被破坏，促使平衡向右移动，结果就形成更多的难溶性的第二磷酸盐和正磷酸盐，沉积在钢铁表面上，造成致密的磷化膜。

磷化时将溶液的温度维持在  $96 \sim 98^\circ\text{C}$ ，处理时间一般为  $35 \sim 50 \text{ min}$ ，溶液的酸度对于磷化膜的质量起着决定性的影响，因此，必须经常检验溶液的酸度并随时加以调节。

ii. 快速法 为了加速磷化过程，在磷化液中常加入少量的加速剂，例如  $\text{CuO}$  ( $0.2 \sim 0.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 或者  $\text{CaO}$  ( $1 \sim 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )，磷化时间只需要  $8 \sim 15 \text{ min}$ ，可提高磷化速率  $3 \sim 4$  倍。

也有用别的溶液来加速磷化的，例如使用  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  溶液。

以上所述的方法都必须把溶液加热，这就给处理工作带来很大不便，因此，近来又发展了所谓“冷磷化法”。用这个方法进行磷化非常简便，只要在待处理的金属表面喷洒磷酸盐溶液，经过  $30 \sim 40 \text{ min}$  除去多余的溶液，干燥以后，就可以在磷化膜上直接涂油漆。这种方法所用溶液的处方很多，现举一例如下：

马日夫盐	$30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$60 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{NaNO}_2$	$4 \sim 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

## § 15.4 暂时性的覆盖层

前面所述的各种覆盖层，都属于永久性的覆盖层，希望它们长久地覆盖在金属表面上以达到保护的目。但是也有一些东西只需要暂时的保护，不需要用永久性覆盖层。例如机器零件、工具、精密仪器、滚珠轴承等，在运输和贮藏过程中，就需要作暂时性的防护。为了这个目的可以在这些金属制件的表面施用暂时性覆盖层。应用这种方法，当制件在使用前可以很方便地把覆盖层去掉并使金属表面恢复原来状态。工厂中常用的“油封”，便属于暂时性覆盖层的例子。

实施暂时性覆盖层最常用的方法是在制件表面上涂以矿物性油脂，如果防蚀时限仅几天，一般则涂液态的矿物性油，例如锭子油、机油等；如果要求防蚀时限较长，比如半年至一、二年，制件就需要涂以凡士林、石蜡等的混合物或者用羊毛脂与矿物油的混合物。为了提高油脂涂层的防锈能力，常在其中加入一些适当的油溶性缓蚀剂，如羊毛脂镁皂，硬脂酸铝、环烷酸锌、石油磺酸钡、*N*-油酰肌氨酸十八胺盐等。

暂时性覆盖层的配方很多，要视被保护的制件种类和封存时间来决定，例如下列的配方可用作长期封存用的油封材料：

石油磺酸钡	5%
羊毛脂镁皂	7%
30 <sup>#</sup> 机油	20%
工业凡士林	余量

在暂时性覆盖层中，近年来国内外又发展了一种可剥性塑料薄膜覆盖层，已有取代油封的趋势。

所谓可剥性塑料薄膜，是临时将金属材料、零件等用塑料薄膜密封起来，待到要使用时，将塑料剥去。它具有操作干净、启封方便、对金属的防锈期长等特点。

可剥性塑料一般用来封存工具、量具、机械备件以及形状比较简单的小零件，尤其适用于带有刃口的和尖角之类的机械品，能防止损伤。在半成品库内，某些要求防锈期长的零件也可以用可剥性塑料封存。

可剥性塑料大致可以分为热熔型和溶剂型两种。热熔型是把树脂加热熔化，再加入其它材料混熔在一起，使形成一种柔软的塑料。溶剂型则是将树脂溶解于有机溶剂中，再和其它材料配在一起组成一种常温下是液体的塑料液。

可剥性塑料的主要成分是：树脂、增塑剂、稳定剂、润滑剂、缓蚀剂、溶剂等。

下面分别列出热熔型和溶剂型的典型配方。

### 1. 热熔性可剥性塑料配方：

乙基纤维素(树脂)	35 g
13# 特种锭子油(润滑剂)	48 g
羊毛脂(润滑剂)	10 g
邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂)	20 g
硫柳汞(防霉剂)	0.7 g
二苯胺(稳定剂)	0.5 g
蓖麻油(增塑剂)	6.5 g

### 2. 溶剂型可剥性塑料配方：

过氯乙烯树脂(树脂)	100 g	
邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂)	25 g	
蓖麻油(增塑剂)	24 g	
环氧树脂(树脂)	10 g	
变压器油	} (润滑剂)	1 g
羊毛脂		8 g
丙酮	} (溶剂)	350 g
二甲苯		350 g

热熔型可剥性塑料，使用时将其加热至 160 °C 左右即行熔

化。然后将要保护的机械零件放入浸涂取出，冷却后零件表面即附着一层透明的塑料膜，这种塑料膜不粘手，性坚韧，可以防止机械损伤。在存放过程中，它渐渐地渗出油分，夹在塑料膜与金属之间，这样就保护着金属不致受腐蚀，当要使用零件时，可以很方便地把金属上这一塑料薄膜用手剥落下来，就立刻可以应用。

溶剂型可剥性塑料因为在常温是液体，使用时无须加热，即可将零件直接浸入其中，取出后，将零件悬挂令溶剂全部挥发，自行干燥，时间约为 20 min 左右，干燥后的塑料封存件可以放在仓库重叠堆放。

溶剂型可剥性塑料，还可以用喷涂的方法（一般用在大型的钢材上），将塑料液直接喷射到金属的表面上，待溶剂挥发后，便形成一层塑料薄膜。

### 参 考 书 目

- [1] U. R. Evans, "The Corrosion and Oxidation of Metals", Edward Arnold Lid, 1959.
- [2] 日本学术振兴会编,《金属防蚀技术便览》(新版),日刊工业新闻社,昭和47年。
- [3] 甘肃油漆厂工业研究所主编:《涂料品种》,燃料化学工业出版社,1973。
- [4] 防锈工作手册编写组编,《防锈工作手册》,(增订本),机械工业出版社,1975。
- [5] Л.И. Каданер, "Защитные пленки на Металлах".



## 编 后 话

自《金属腐蚀与防护概论》(修订本, 1980年)出版以来, 已将近10年。这10年, 我国的工农业生产有了飞速的发展, 特别是乡镇企业的兴起, 在生产中出现了许多金属设备的腐蚀问题, 因而各行各业愈加感到腐蚀问题的严重性。许多人已亲身体会到腐蚀与防护问题是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全等一系列重大社会和经济问题, 如果不予重视并设法解决, 将对生产产生重大影响。

据了解, 有许多生产上出现的腐蚀问题, 是由于设计和生产人员对腐蚀发生的原因及应采取的防护措施缺乏基本知识所造成的。

高等学校是培养技术人才的场所, 学生毕业后要分配到生产第一线从事工程技术工作。因此, 首先应该使学生认识到腐蚀及其防护问题在经济建设中的重要性, 并了解有关腐蚀问题的基本知识。为此, 在工科大专院校中某些专业开设腐蚀与防护课程(选修课)或腐蚀问题专题讲座, 就很有必要。《金属腐蚀与防护概论》, 就是为了这一目的, 普及腐蚀科学知识而编写的。这本书只能就金属腐蚀与防护的一般问题, 作概括性介绍。由于受篇幅的限制, 对某些具体的腐蚀问题, 不能作详细深入的论述。

最近, 中国腐蚀与防护学会组织编写了《腐蚀与防护全书》, 分数十个分册陆续出版, 这是一部腐蚀与防护专业的综合性工具书, 全面系统地阐述腐蚀学科的理论和应用, 总结国内外的腐蚀与防护经验, 反映近代的防护技术, 内容广泛, 如欲深入了解某些具体腐蚀问题及其防护措施, 可参考这部全书的有关分册。

书名  
版权  
前言  
目录  
目录

第一章 绪论

§ 1 .

1 金属腐蚀及防护任  
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

§ 1 .

3 金属腐蚀的分类及  
其破坏形式

§ 1 .  
4 腐蚀程度的表示方  
法

第一部  
分 金属腐蚀原理  
第二章 化学  
腐蚀

§ 2 .  
1 金属腐蚀过程的热  
力学和动力学

§ 2 .  
2 金属表面膜的概念

§ 2 .  
3 金属表面膜作为保  
护层的必要条件

§ 2 .

4 表面膜的形成过程  
及其成长规律

§ 2 .

5 表面膜的内应力及  
膜的破坏

§ 2 .

6 金属氧化物的性质  
与氧化

§ 2 .

7 钢铁的气体腐蚀

§ 2 .

8 防止气体腐蚀的方  
法

§ 2 .

9 热腐蚀

第三章

电极

# 电势

1 金属电极电势 § 3 .

2 标准电极电势和金属电动序 § 3 .

3 平衡电势与非平衡电势 § 3 .

4 金属的腐蚀电势及其测定法 § 3 .

5 金属的腐蚀电势序 § 3 .

6 气体电极、氢电极 § 3 .

## 、氧电极

§ 3 .

### 7 氧化还原电极

第四章 电化

## 学腐蚀理论

§ 4 .

### 1 电化学腐蚀的原因

§ 4 .

### 2 腐蚀电池的类型

§ 4 .

### 3 电化学腐蚀速率

§ 4 .

### 4 极化作用

§ 4 .

### 5 阳极极化

§ 4 .

6	阴极极化	§ 4 .
7	氢去极化的腐蚀	§ 4 .
8	氧去极化的腐蚀	§ 4 .
9	电偶腐蚀中电极面积的大小对于腐蚀速率的影响	§ 4 .
1 0	腐蚀电池工作的图解分析	§ 4 .
1 1	腐蚀极化图解的应用	§ 4 .

1 2 混合电势理论

§ 4 .

1 3 电化学方法测定  
腐蚀速率

§ 4 .

1 4 线性极化技术与  
快速测定腐蚀速率

§ 4 .

1 5 金属的钝化

§ 4 .

1 6 金属钝化理论

第五章 电势

- p H 图

§ 5 .

1 什么是电势 - p H

图

§ 5 .

2 铁的电势 - pH图  
及其在防腐蚀中的应用

§ 5 .

3 应用电势 - pH图  
的局限性

第二部

分 金属在各种条件下的  
腐蚀

第六章

金属

的局部腐蚀

§ 6 .

1 小孔腐蚀

§ 6 .

2 缝隙腐蚀

§ 6 .

3	晶间腐蚀	
	第七章	金属
	在大气中的腐蚀	
		§ 7 .
1	大气腐蚀的分类	
		§ 7 .
2	大气腐蚀进行的过程	
		§ 7 .
3	影响大气腐蚀性的一些因素	
		§ 7 .
4	防止大气腐蚀的方法	
	第八章	金属
	在土壤中的腐蚀	

- § 8 .  
1 土壤腐蚀的严重性
- § 8 .  
2 土壤的腐蚀性
- § 8 .  
3 杂散电流引起的土壤腐蚀

## 第九章 金属 在海水中的腐蚀

- § 9 .  
1 影响海水腐蚀性的一些因素
- § 9 .  
2 海水腐蚀过程的基本特征

§ 9 .

### 3 耐海水腐蚀的金属 材料

#### 第十章 金属 在熔融盐中的腐蚀

#### 第十一章 在 机械因素影响下的金属腐 蚀

§ 1 1  
. 1 应力腐蚀裂开

§ 1 1  
. 2 影响应力腐蚀的  
主要因素

§ 1 1  
. 3 应力腐蚀的机理

§ 1 1  
. 4 防止金属应力腐

## 蚀的主要措施

§ 1 1  
. 5 氢脆与氢裂

§ 1 1  
. 6 碱脆

§ 1 1  
. 7 腐蚀疲劳

### 第三部

## 分 金属的防护方法

### 第十二章 正

## 确选用金属材料 and 合理设计金属结构

§ 1 2  
. 1 正确选用金属材料

§ 1 2

. 2 合理设计的重要性

第十三章 腐蚀介质的处理——缓蚀剂的应用

§ 1 3

. 1 消除或减少介质中的有害成分

§ 1 3

. 2 应用缓蚀剂

第十四章 电化学保护法

§ 1 4

. 1 电化学保护的两种方法

§ 1 4

. 2	阴极保护	§ 1 4
. 3	阳极保护	
	第十五章	用
	覆盖层保护	
		§ 1 5
. 1	金属覆盖层	
		§ 1 5
. 2	非金属覆盖层	
		§ 1 5
. 3	用化学或电化学	
	方法生成覆盖层	
		§ 1 5
. 4	暂时性的覆盖层	
	编后话	