

航空类专业职业教育系列“十三五”规划教材



飞机金属材料腐蚀防护与控制技术

任艳萍 邓红华 邵茂敏◎编 著

西北工业大学出版社

航空类专业职业教育系列“十三五”规划教材

FEIJI JINSHU CAILIAO FUSHI FANGHU YU KONGZHI JISHU

飞机金属材料腐蚀防护 与控制技术

任艳萍 邓红华 邵茂敏 编著

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书共 11 章,其中第 1 章为绪论;第 2~7 章主要讲述飞机腐蚀防护与控制的基础知识,内容包括金属材料腐蚀的理论基础、飞机材料的耐蚀性能和腐蚀部位、飞机常见的腐蚀类型、航空器的防腐要求与腐蚀等级的划分、腐蚀预防及密封处理、飞机腐蚀防护的技术资料查阅以及飞机腐蚀损伤的检测等;第 8~10 章分别阐述飞机铝合金、钛合金、合金钢腐蚀构件的表面清理、修理方法以及表面防腐等工艺技术,其中部分内容可作为选修内容;第 11 章叙述飞机构件常用的表面防腐强化技术。

本书内容全面,技术实用性强,适合作为高等职业院校飞机维修工程各专业课程教学的教材,也可作为从事飞机维修工程相关行业技术人员的参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

飞机金属材料腐蚀防护与控制技术 / 任艳萍, 邓红华, 邵茂敏编著. —西安:西北工业大学出版社, 2016. 8

航空类专业职业教育系列“十三五”规划教材

ISBN 978 - 7 - 5612 - 5025 - 9

I. ①飞… II. ①任… ②邓… ③邵… III. ①飞机—金属材料—防腐—职业教育—教材 IV. ①V252

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 204017 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpup.com

印刷者:陕西向阳印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:11.75

字 数:281 千字

版 次:2016 年 8 月第 1 版 2016 年 8 月第 1 次印刷

定 价:32.00 元

前 言

腐蚀问题在工业以及日常生活中极为常见。对于民用飞机,金属构件的腐蚀会带来巨大的维护费用;因构件的腐蚀损伤而造成的航空事故,也一次次给人们敲响了警钟!近年来,在飞机设计、制造和维护中,不断涉及新技术、新材料和新工艺。为此,相关人员亟待掌握民用飞机腐蚀维护和预防控制的技术!

对从事飞机维修的工程技术人员而言,民用飞机的腐蚀防护与控制属于专业基础知识和基本技能。本书结合飞机维修工作岗位的需求,叙述民用飞机腐蚀与控制的基本方法和工艺,讲述飞机修理、维护过程中的腐蚀处理及防护手段。

本书依据飞机维修企业的岗位需求,总结民用飞机防腐知识理论及防腐基本技能体系,同时参考 CCAR147 培训大纲的部分内容,并结合高职飞机维修专业的人才培养目标和方案进行编写,力求在行业特色、技术实用性和能力培养方面有所创新。

本书第 1 章、第 8~10 章由邓红华编写,第 2 章由邵茂敏编写,第 3~7 章和第 11 章由任艳萍编写。全书由任艳萍统稿。

在本书编写过程中,得到了广州民航职业技术学院飞机维修工程学院领导和通用航空系领导、张柳老师以及企业外聘教师刘赐捷的大力支持,同时他们也提出了许多宝贵的修改意见,在此对他们表示由衷的敬意和衷心的感谢。

由于编写时间仓促,知识和专业水平有限,书中难免有错误或欠妥之处,恳请广大读者批评指正。

编著者

2016 年 1 月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 腐蚀对经济的影响	1
1.2 腐蚀与防护科学的发展	2
第2章 金属腐蚀理论基础	4
2.1 金属腐蚀的本质及原因	4
2.2 化学腐蚀	6
2.3 电化学腐蚀机理及发生条件	6
2.4 电化学腐蚀动力学	15
2.5 钝化	19
习题与思考题	22
第3章 飞机材料耐蚀性及腐蚀环境分析	23
3.1 铝合金的耐蚀性能	23
3.2 钛合金的耐蚀性能	25
3.3 钢的耐蚀性能分析	26
3.4 复合材料的耐蚀性能	31
3.5 大气腐蚀环境	33
3.6 机上腐蚀环境	36
3.7 飞机易腐蚀部位介绍及分析	36
习题与思考题	39
第4章 飞机常见的腐蚀类型	40
4.1 全面腐蚀	40
4.2 局部腐蚀	41
4.3 氢脆、镉脆和其他脆性损伤	58
习题与思考题	60

第5章 飞机腐蚀预防及腐蚀损伤等级划分	61
5.1 防腐计划及最低防腐要求	61
5.2 紧固件的安装	63
5.3 涂防腐剂	64
5.4 密封处理	67
5.5 腐蚀损伤等级的划分	75
习题与思考题	77
第6章 飞机腐蚀维修资料及相关技术文件	78
6.1 腐蚀维修所需的手册	78
6.2 ATA100 规范	81
6.3 手册的有效性	83
习题与思考题	84
第7章 飞机腐蚀的检测方法	85
7.1 腐蚀的检查	85
7.2 防腐处理的专用工具和设备	95
7.3 安全事项	98
习题与思考题	98
第8章 飞机铝合金的腐蚀与防护工艺	99
8.1 铝合金构件的腐蚀清除	99
8.2 清除腐蚀产物后的处理	101
8.3 构件表面化学转化方法	101
8.4 铝合金构件表面的防腐工艺	102
8.5 维修实例	105
习题与思考题	108
第9章 飞机钛合金的腐蚀与防护工艺	109
9.1 钛合金在飞机上的应用	109
9.2 钛合金构件的腐蚀清除	110
9.3 钛合金的修理工艺	112
9.4 钛合金的表面防腐工艺	117
习题与思考题	119
第10章 飞机合金钢的腐蚀与防护工艺	120
10.1 合金钢在飞机构件中的应用	120
10.2 合金钢的修理工艺	122

10.3 高强度钢的修理和抛光工艺·····	135
10.4 钢构件的表面防腐工艺·····	137
10.5 滑轨维修实例·····	147
习题与思考题·····	151
第11章 飞机防腐表面强化技术 ·····	152
11.1 喷丸强化·····	152
11.2 热喷涂·····	167
11.3 孔壁冷挤压强化·····	171
11.4 干涉配合·····	174
习题与思考题·····	179
参考文献 ·····	180

第 1 章 绪 论

1.1 腐蚀对经济的影响

腐蚀的发生,是日常生活中极其普遍的现象。腐蚀破坏所造成的直接经济损失是巨大的,全世界每年因腐蚀造成的损失高达 7 000 亿美元,约为地震、台风、火灾等自然灾害损失的 6 倍。工业发达国家因腐蚀造成的损失约占其国内生产总值 GDP(Gross Domestic Product)的 3.5%~4.7%。例如,美国商业部所属的国家标准局指出,1976 年因腐蚀损失 820 亿美元,占其当年国家生产总值的 4.9%;1982 年上升到 1 260 亿美元,占其当年国家生产总值的 4.2%。据 1995 年的统计,我国当年的腐蚀损失高达 1 500 亿人民币,约占当年国内生产总值的 4%。

而由腐蚀引起的设备损坏、停工、停产,对环境的污染、产品质量的下降以及腐蚀余量的设计等间接损失更是无法估量。至于腐蚀导致的人身安全事故,例如容器的爆炸,化工设备的突然损坏,飞机、火车、汽车的事故等造成的经济损失更难估算,可能还会导致重大的社会及政治影响。

腐蚀现象遍及包含民用飞机在内的国民经济的各个领域,危害十分严重。材料和产品(设备)因腐蚀引起的经济损失巨大。产品(设备)的腐蚀,其危害性远远大于原材料腐蚀损失的危害性。腐蚀事故还常常在无明显预兆下发生并危及人身安全。腐蚀引起航空器结构损害的现象大量存在,轻者停飞待修,重者会由于突发事故带来惨痛的损失,甚至酿成机毁人亡的重大事故。

美国阿波罗登月飞船贮存氧化剂 N_2O_4 的钛合金高压容器曾发生应力腐蚀破裂,后因及时研究出加入体积分数为 0.6% 的 NO 作为缓蚀剂,控制了应力腐蚀,解决了此问题,才使登月计划不致推迟若干年而影响历史进程。1981 年 8 月,台湾远东航空的一架波音 737 飞机因机身结构严重腐蚀,导致飞机在苗栗上空解体,造成了机上 110 人死亡的严重事故。1982 年 9 月,日航一架 DC-8 客机,满载旅客在上海降落时,冲出跑道造成事故,事后查明是由机载紧急刹车高压气瓶内壁产生应力腐蚀裂纹而爆破,损坏液压系统管道,使飞机刹车全部失效所致。1983 年,美国一架 F-18 战机,因不锈钢油管接头发生晶间腐蚀,导致战机坠毁。1985 年 8 月,日本一架波音 747 客机因应力腐蚀断裂而坠毁,造成 500 多人死亡。1992 年 10 月,以色列航空公司的一架载满货物的波音 747 货机从荷兰首都阿姆斯特丹机场起飞后不久坠毁在市郊的两幢住宅楼上,除机上人员全部丧生外,地面至少有 250 人死亡,造成世界航空史上累及地面受害人数最多的空难;调查结果表明,该事故原因是连接第三个发动机的销钉由于腐蚀开裂和疲劳失效。1999 年,一架波音 747 客机因发动机涡轮盘腐蚀降低了抗疲劳性能,引起了断裂,击穿发动机后着火。2000 年 3 月,中国化工建设某公司在承运的马来西亚航空公司不

知情的情况下,从北京空运吉隆坡 80 桶申报为普通货物的“8-羟基喹啉”(实际为强酸性腐蚀化学品草酰氯,价值几十万元人民币),导致马航 MH085 航班此架空客飞机腐蚀报废;为此,该化建公司赔偿 5 家境外保险公司 6 500 余万美元。此外,英国的慧星式客机和美国的 F-111 战斗机坠毁等事件,也是国际上著名的应力腐蚀典型事故。

腐蚀引起的环境污染问题日益引起人们的关注。而电子产品由于腐蚀所造成的危害对高度信息化、自动化的现代飞机所形成的安全隐患也日益为人们所重视。腐蚀还可能成为生产发展和科技进步的障碍。

腐蚀不仅消耗大量材料,而且浪费大量资源。碳钢在大气中的生锈,钢质船壳在海水中的锈蚀,地下输油钢质管线在土壤中的穿孔,飞机历经日晒雨淋后的损伤,热力发电站中锅炉的损坏,轧钢过程中氧化铁皮的生成,金属机械和装置与强腐蚀性介质(酸、碱和盐)接触而导致损坏等都是常见的腐蚀现象。据统计,全世界每年生产的钢铁约有 10%~20% 因腐蚀而变为铁锈,大约 30% 的钢铁设备因此而损坏。这不仅浪费了材料,还往往会带来停产、危害人身安全和造成环境污染等事故,甚至危及人类健康。

鉴于腐蚀问题的严重性,越来越多的国家对腐蚀科学及其防护技术高度重视。作为飞机维修人员就更应了解和重视腐蚀问题。

2002 年,中国工程院用 Uhlig 方法及 Hoar 方法开展腐蚀调查,结果显示,腐蚀给我国国民经济造成的损失已占 GDP 的 1/5~1/4,中国每年因腐蚀引起的经济损失(包含直接和间接损失)约合人民币 5 000 亿元。若按国际通行的估算方法,其中约 1/4 的损失是有可能避免的,即通过采取腐蚀的各种防护措施,我国有可能每年挽回 1 000 多亿元的经济损失。因此,必须重视腐蚀科学和防腐技术的研究工作,普及腐蚀与防护的知识,在理论研究的基础上,不断研究、应用、推广实用的腐蚀控制技术和新的防腐措施,从而尽可能控制腐蚀过程的发生、发展,提高产品(设备)的使用寿命,将腐蚀控制在最低程度,为持续、安全生产(运行)提供保证,从而实现社会的可持续发展。

某些外行和不求甚解的人认为“腐蚀与防护只不过是刷刷油漆,表面镀一镀层而已,没有什么高科技创新而言”。实际上,腐蚀与防护是一门实用性很强的学科,工程背景和经济效益非常明显。在学科上,腐蚀与防护专业跨接和交融材料学、电化学和弱电子学三大学科,涉及国防和民用各个行业所有的装备产品服役中的安危,还要应对不断变换的新环境适应性的要求。如石油开采中如何应对高浓度 CO_2 和 H_2S 对管路的严重腐蚀问题,1 000 m 以下深海中可燃冰的开采,大深潜艇的腐蚀与防护技术研究,材料表面的纳米化处理和纳米涂层技术,海湾大桥、大型水坝的百年安全防护技术,南水北调、海水淡化的防蚀新技术,核电、石化行业的环保减排中某些防护新技术等,这些都是崭新的、急需攻克的技术难题,包含着大量的高科技、创新内容。因此,鉴于腐蚀问题的严重性,为了保证正常生产和人身安全,节省材料、能源,延长使用寿命,避免重大事故的发生,提高经济效益,采用新技术、新工艺、新材料(或解决材料)的腐蚀防护问题已被提升到重要的地位上来,越来越多的国家日益高度重视腐蚀科学与防护技术。

1.2 腐蚀与防护科学的发展

我国早在商代就冶炼出了青铜,即加入锡以改善铜的耐蚀性。已出土的春秋战国时代的兵器、秦朝的青铜剑和大量的箭簇,有的迄今毫无锈蚀。距今已 2 000 多年的越王勾践剑依然

光亮如新、锋利无比,经鉴定,其表面有一层铬的氧化物层,这种表面保护层极可能是用铬的化合物人工氧化且经高温处理得到的。这种 2 000 年前创造的,和现代铬酸盐钝化极为相似的防护技术,堪称中国文明史上的一个奇迹。

腐蚀防护的历史虽悠久,但长期处于经验性阶段。直到 18 世纪中叶,人类才开始对腐蚀现象进行系统的解释与研究。1748 年,罗蒙诺索夫解释了金属的氧化现象。1790 年,凯依尔说明了铁在硝酸中的钝化现象。1830 年,德拉里夫建立了金属腐蚀的微电池概念。1833 年,法拉第提出了电解定律。这些都为腐蚀科学的进一步发展奠定了基础。

腐蚀作为一门独立的学科则是在 20 世纪初才逐渐形成的。20 世纪以来,因石油化工等工业的快速发展,促进了腐蚀理论、耐蚀材料的研究、应用和发展。在电化学家与材料学家的深入、系统、大量的艰苦研究下,人们逐步认识了材料腐蚀、氧化的基本规律,这些为提出腐蚀理论迈出了大步。近 60 年以来,材料腐蚀已基本发展成为一门独立、综合、交叉、边缘性的学科。随着现代工业的高速发展,各种材料的腐蚀问题日益严重,引起包括材料学、工程学、断裂力学、固体物理学、现代电化学、微生物学等许多相关学科的更多关注。这些相关学科对腐蚀问题进行了综合研究,形成了诸多腐蚀学科分支,如腐蚀金属学、腐蚀工程力学(含热力学、动力学)、腐蚀电化学、腐蚀生物学及防护系统工程学等。

第 2 章 金属腐蚀理论基础

2.1 金属腐蚀的本质及原因

2.1.1 腐蚀的定义

在近几年里,腐蚀科学有了很大的发展,在腐蚀理论和解决实际腐蚀问题等方面均取得了许多重大成果。同时,关于“腐蚀”这个专业术语定义的讨论也一直持续着。

关于腐蚀的两个定义如下:

国际标准化组织(ISO)于 1986 年公布的“金属与合金的腐蚀术语及定义”(ISO 8044)中对腐蚀的定义:腐蚀是金属和环境之间的物理化学作用,这种作用引起金属性能的变化,常常导致金属、环境或其构成的技术体系发生功能损害。

美国全国腐蚀工程协会(NACE)于 1985 年公布的“腐蚀术语汇编”中对腐蚀的定义:腐蚀是材料(通常是金属)由于和周围环境的作用而造成的破坏。

腐蚀的对象,过去长期以来都局限于金属材料,人们对金属的腐蚀及防护进行了大量的深入研究。因为金属材料一直是机器设备主要的结构材料,而非金属材料的应用仅仅作为对金属腐蚀的防护手段。但是,自 20 世纪 60 年代以来,随着无机材料、高分子材料的迅速发展,非金属材料、合成材料的应用越来越多,它们不仅作为覆层材料,而且作为整体结构材料,进入结构材料的行列。非金属材料在环境作用下同样存在腐蚀问题,如塑料、油漆、橡胶及复合材料的老化和损伤等。不少研究腐蚀的学者指出,非金属材料的腐蚀与金属材料的腐蚀有着许多相同的地方,因此建议将腐蚀的定义扩大到非金属材料。当然,就目前而言,金属材料仍然是机器设备主要的结构材料,特别是钢铁,可以说没有钢铁就没有现代工业、现代农业、现代交通运输业和现代国防。而非金属材料与环境的作用和金属的腐蚀有着本质的差别,这也许就是 ISO 的定义中只将腐蚀局限在金属材料的主要原因。

关于金属材料与环境相互作用的性质,ISO 定义中规定为物理化学作用,这包括化学作用和电化学反应。绝大多数金属腐蚀过程都是金属与环境发生的化学反应或(和)电化学反应的过程,特别是电化学反应更为普遍。金属在水溶液中(包括表面有一层水膜的情况)的腐蚀都具有电化学反应性质。不过,也有不少学者提出应将腐蚀的定义扩大到一切相互作用,比如物理溶解、辐照等。金属在液态金属、某些熔碱、熔盐中会由于发生物理溶解而减少,这也应属于腐蚀作用。当然,此性质相互作用的实例较少见。

金属及制品在生产、使用过程中,在周围环境因素的作用下,会发生破坏变质,改变原有的

化学、物理、机械等特性的现象。人们习惯将金属的这种狭义地理解为“生锈”，这其实是不妥的：“生锈”这个俗语常用于描述铁及铁基合金，以水合氧化铁为主要腐蚀产物时的腐蚀现象；不过，非铁基合金的腐蚀并不生锈，通常形成可溶的金属氧化物、氢氧化物等。金属腐蚀主要是由于化学或电化学作用引起的破坏，有时还伴有机械、物理或生物作用。如应力腐蚀破裂就是应力和化学物质共同作用的结果；单纯物理作用的破坏，如合金在液态金属中的物理溶解，也属于腐蚀范畴，但这类破坏实例较少；单纯的机械破坏，如金属被切削、研磨，不属于腐蚀的范畴。

本书给出的金属腐蚀定义：金属材料 and 它所处的环境介质之间发生化学、电化学或物理作用，引起金属的变质和破坏。

金属腐蚀会使金属表面锈蚀、粗糙、侵蚀或形成蚀坑，并且会侵蚀到表面保护层的里面以及不同金属层之间和金属晶体边界处，破坏金属内部晶体结构，使金属丧失原有的物理性能和机械性能，降低结构的承载能力，造成结构破坏，带来极其严重的后果。

2.1.2 腐蚀的原因

大多数金属在自然界中常以矿石形式，即金属化合物的形式存在，而腐蚀则是一种金属回复到自然状态的过程。如铁在自然界中常以赤铁矿石的形式存在，其主要成分为 Fe_2O_3 ，而铁的腐蚀产物——铁锈的主要成分也为 Fe_2O_3 ，可见，铁的腐蚀过程正是回复到其自然状态——矿石的过程。

由此可知，金属腐蚀的本质就是金属单质原子在一定的环境中，经过反应失去电子，被氧化形成化合物状态的过程。金属在腐蚀过程中所发生的化学变化，从根本上来说就是金属被氧化。腐蚀过程可概括为



金属腐蚀的过程即是单质(金属态)发生氧化反应形成化合物，释放能量的过程。腐蚀放热的过程有快有慢：有些材料的反应速度非常快，如金属钠(Na)放到水里，立即伴随有剧烈反应的声音、热量释放出来；有些材料的反应速度又非常慢而觉察不到。

化学变化中，元素价态升高的过程称为氧化，在电化学中称为阳极氧化。由高价态变为低价态的过程称为还原，在电化学中称为阴极还原。在腐蚀反应中，金属发生氧化反应，腐蚀剂发生还原反应。氧化-还原反应是统一反应的两个侧面。

金属腐蚀的根本原因在于其热力学的不稳定性，即金属本身与其某些化合物(如氧化物、氢氧化物、盐等)原子相比处于自由能较高的状态，这种倾向在条件(动力学因素)具备时，就会发生金属单质向化合物的转化，即发生腐蚀。在环境因素的作用下，金属具有从零价态的原子自发地变为正价态离子的倾向，这个过程正是冶金的逆过程。自然界中的金属(除少数金属外)大都以正价态的离子存在于矿石中，这是金属的热力学稳定状态。金属受腐蚀后会蜕变为与其矿石有相似构成的氧化物、氢氧化物或相应的盐类。

这样，腐蚀过程可以用热力学术语表达，即在一般大气条件下，单质状态的金属比它的化合物具有更高的能量，金属具有从高能量、不稳定状态自发释放到低能量、稳定状态的倾向。

冶炼过程正好与腐蚀过程相反。金属化合物通过冶炼还原出金属的过程大多是吸热过程，这是因为从能量低状态到高状态需要供给大量的热能。金属冶炼过程中消耗的能量，有一部分转化为金属单质的化学势能，为腐蚀过程提供了推动力。

冶炼时,一般能耗大的金属较易腐蚀,即腐蚀倾向较大,如铁、铅、锌等较易腐蚀,但铝除外,因铝能在大气中形成致密、稳定的氧化铝保护膜覆盖在其表面;冶炼能耗小的较难腐蚀,即腐蚀倾向较小,如金,常态下以单质状态(砂金)存在。

2.1.3 影响腐蚀的因素

影响腐蚀的因素主要有材料本身的一些特性,如工程构件材料的热处理状态、材料的表面状态、加工后的应力状态及化学成分等,这些都对金属的耐蚀性有很大的影响。另外就是环境因素,许多环境条件同样会引起并加速金属材料的腐蚀,如温度、辐照、磨损、生物、氧浓差、浓度差及时间。总之,腐蚀的发生是金属材料内在特性与环境条件共同作用的结果,是这些影响因素各种参数的函数。

腐蚀的防护与控制是一项系统工程,在产品(设备)设计、选材、加工、装配、运输、使用、维护和环境等诸多方面,任何一个不当因素都可能造成腐蚀。

腐蚀的发生、发展程度主要取决于其结构设计、材料、制造、环境条件和采取的保护措施等综合因素。腐蚀一般可按以下方式分类:

按腐蚀的机理,可分为化学腐蚀和电化学腐蚀;

按腐蚀的形式,可分为全面腐蚀和局部腐蚀;

按产生腐蚀的条件,可分为应力腐蚀、工业介质腐蚀、大气腐蚀、海水腐蚀和微生物腐蚀等。

2.2 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属表面和非电解质发生纯化学反应而引起的损坏。该反应通常在一些干燥气体及非电解质溶液中进行。其反应过程的特点是金属表面的原子与非电解质中的氧化剂直接发生氧化还原反应,生成腐蚀产物,腐蚀过程中没有电流产生。

1. 高温氧化

在高温条件下,金属与周围气态介质发生化学反应而遭到破坏的过程,称为高温氧化。金属化学腐蚀主要是指金属的高温氧化,如飞机发动机燃烧室的火焰筒,在高温燃气中的烧蚀就属于高温氧化。

2. 氧化膜及其保护作用

金属在干燥的氧化性介质中被氧化时,最终会在金属表面形成一层致密的或疏松的氧化膜,它通常称为锈皮或氧化皮。这层氧化膜在不同程度上阻挡了金属与环境介质的接触,阻滞了它们之间物质的传递,对金属表面有一定的保护作用。

氧化膜若能真正具有保护作用,还应满足以下条件:致密、完整,能把金属表面遮盖住;与基体金属之间有较强的附着力,有一定的塑性和强度;具有与基体金属相近的热膨胀系数;在介质中稳定性好,熔点高。

2.3 电化学腐蚀机理及发生条件

金属在电解质溶液中的腐蚀是一种电化学腐蚀过程。在电化学腐蚀过程中,存在着由于电子流过金属而产生的电流。电化学腐蚀比化学腐蚀更为普遍,如飞机机体金属结构件在潮

湿的、含有有害物质的空气中产生的腐蚀,就属于电化学腐蚀。

2.3.1 电化学腐蚀机理

如图 2-1 所示,把大小相等的锌(Zn)片和铜(Cu)片同时置入盛有稀硫酸(H_2SO_4)的容器里,并用导线通过毫安表连接起来形成原电池装置。观察毫安表,可以看到指针偏转,表明有电流沿导线通过。产生这种现象的原因是铜的电位比锌的电位高。锌片上的电子通过导线向铜片运动,从而产生了电流。电流方向与电子运动方向相反,即由铜片到锌片。在原电池装置中,铜片为正极,锌片为负极。在腐蚀学里,通常规定电位较低的金属为阳极,电位较高的金属为阴极。在这里,Zn 片为阳极,Cu 片为阴极。产生电流的同时,在电池中发生的电化学反应如下:

阳极反应: $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ 。锌原子失去电子,变成带正电的离子游离到溶液里。

阴极反应: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$ 。从阳极通过导线运动过来的电子,被溶液中的氢离子吸收,生成氢气。

电池中的反应: $Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow$ 。

从以上反应式可以看出,在电化学腐蚀中,电位较低的阳极会失去电子,成为带正电的离子,游离到溶液中去,并生成腐蚀沉淀物。所以,在电化学反应中,阳极金属会逐渐溶解受到腐蚀。

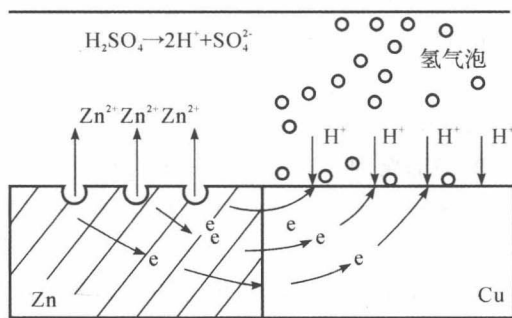
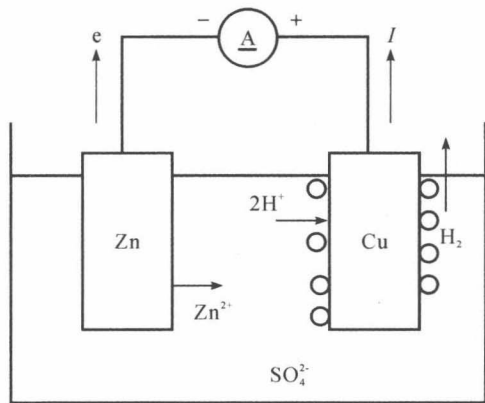


图 2-1 锌与铜在稀硫酸溶液中构成的腐蚀电池 图 2-2 与铜接触的锌在稀硫酸溶液中的溶解示意图

如果将铜片和锌片两块金属直接接触,并浸入到稀硫酸溶液中,同样也会观察到,在锌表面被逐渐溶解的同时,铜表面有大量氢气析出。因为两金属直接接触,形成短路,也为电子由锌运动到铜提供了通路。类似这样的电池称为腐蚀电池。它的特点就是只能使金属材料破坏,而不能对外做有用功,且为短路电池(见图 2-2)。

如图 2-3 所示为飞机结构中由于不同金属接触产生的典型的电化学腐蚀。在铝合金结构中使用钢螺栓,两者之间又没有进行有效的隔离,在电解液存在的情况下,电位比较低的、活泼的金属铝合金将受到腐蚀。

另外,由于工业中使用的金属材料会有杂质,杂质的电位一般都比金属高,因此,当这种金属浸在某种电解质溶液中,其表面将会形成许多微小的腐蚀电池,使金属材料受到腐蚀。如图 2-4 所示为工业用锌在硫酸中的溶解情况。

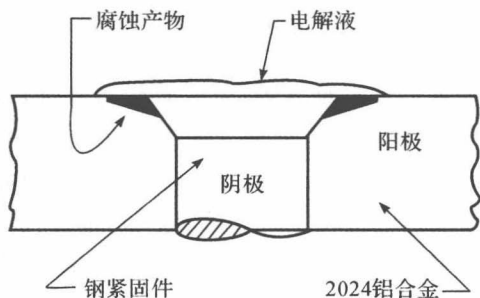


图 2-3 与钢紧固件接触的 2024 铝合金发生电化学腐蚀

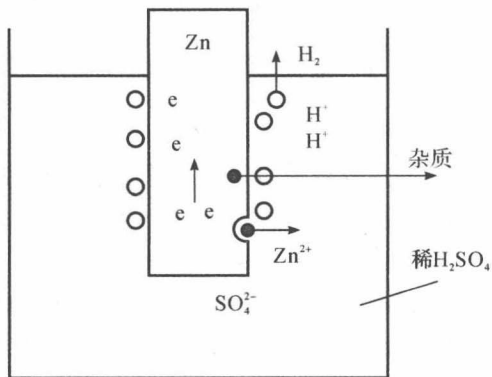


图 2-4 工业用锌在硫酸中的溶解

电化学腐蚀过程中的阳极反应,总是金属被氧化成金属离子并放出电子。阳极反应可用如下通式表示:



式中, M 为被腐蚀的金属; M^{n+} 为被腐蚀金属的离子; n 为金属释放的电子数。

电化学腐蚀过程中的阴极反应,总是由溶液中能够接受电子的物质(称为去极剂)移去阳极流来的电子。阴极反应可用如下通式表示:



式中, D 为去极剂; $[D \cdot ne]$ 为去极剂接受电子后生产的物质; n 为消耗的电子数。

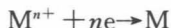
常见的去极剂有以下三类。

(1) 第一类去极剂是氢离子,还原生成氢气,这种反应被称为析氢反应。

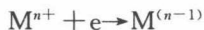


(2) 第二类去极剂是金属高价离子,这类反应往往产生于局部区域,虽然较少见,但能引起严重的局部腐蚀。这类反应一般有以下两种情况。

一种是金属离子直接还原成金属,称为沉积反应,即



另一种是还原成较低价态的金属离子:

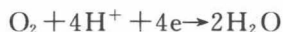


(3) 第三类去极剂是溶解在溶液中的氧,在中性或碱性条件下还原生成 OH^- 离子,在酸性条件下生成 H_2O ,这种反应常称为吸氧反应或耗氧反应。

中性或碱性溶液:



酸性溶液:



上述三类去极剂的五种还原反应为最常见的阴极反应,它们的共同特征是都消耗电子。所有的腐蚀反应都是一个或几个阳极反应与一个或几个阴极反应的综合。

2.3.2 金属电化学腐蚀倾向的判断

从热力学的角度看,一个电化学反应能否自发进行,可以通过比较反应前后系统吉布斯

(Gibbs)自由能的变化量来确定。因为大部分的反应一般而言都是在恒温恒压的敞口体系中进行的,如果满足 $\Delta G < 0$ 的条件,则反应就可自发进行。

电极和电极电位是电化学反应中的两个重要概念,引入电极电位的概念后,我们可以用 $\Delta G < 0$ 判据推导出更为方便的电极电位判据。

将金属浸入含有该金属离子的电解质溶液中,在金属和溶液的交界面上将会进行两个方向相反的电极过程。

金属表面的正离子由于溶液中水分子的作用,将发生水化作用(即金属阳离子与水分子结合形成水合金属离子)。若水化时所产生的能量大到可以克服金属晶格中金属阳离子与电子之间的结合力(金属键能),则金属表面一部分正离子就会脱离金属表面,进入与金属表面相接触的溶液中形成水合金属阳离子。这里将其称为正向过程。

与此同时,在金属表面上也会进行另一个方向相反的过程,即溶液中的水合金属阳离子夺取金属表面的电子,最后被还原为金属单质附着在金属表面上。这里将其称为逆向过程。

正向过程的结果,将会导致金属本身带负电,溶液带正电。逆向过程的结果,则会导致金属带正电,溶液带负电。

一般来说,对于像锌、铁这类较为活泼的金属,其正向过程进行的速度要大于逆向过程进行的速度。因此,正、逆两个方向反应最终“净”的结果表现为,金属离子从金属表面进入电解质溶液形成水合金属离子,金属内部多余的电子则留在金属表面上。根据异性相吸的原理,溶液中的阳离子和金属表面的电子紧靠在金属和溶液界面的两侧,形成如图 2-5(a)所示的离子双电层。

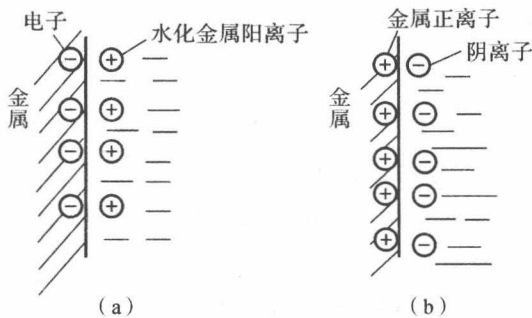


图 2-5 金属在溶液中形成的离子双电层

对于不太活泼的金属,当把它们放入含有自身阳离子的电解质溶液中时,由于水化的能量不足以克服金属内部金属阳离子与电子之间的结合力,这时金属表面要从溶液中吸收一部分水化了的金属阳离子(溶液中的水合离子夺取金属内部的电子在金属表面放电),结果使金属表面带正电,电解质溶液带负电。这样也可以建立起一个如图 2-5(b)所示的“双电层”结构,其电荷分布情况恰好与图 2-5(a)所示的相反。

某些贵金属(如铂)或导电的非金属(如石墨)浸入电解液中,它们自身既不能离子化而浸入溶液,溶液中也并没有金属离子夺取铂或石墨上的电子沉积到其表面上。此时,导体表面能吸附一层氧分子(比如来自于溶液中),氧分子夺取导体表面的电子并和溶液中的水反应生成氢氧离子,即发生电化学反应($O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$)。此时金属带正电,溶液中因生成了 OH^- 而带负电。因此这会在金属和溶液界面两侧形成如图 2-5(b)所示的“双电层”。

无论形成上述何种类型的离子双电层(相当于形成了一个平板电容器,只是两块极板非常接近而已),都将在金属和溶液之间产生电位差。把包含有离子双电层的金属/电解质溶液体系称为“电极”,把电极中双电层中的电位差称为该电极的电极电位。

某些贵金属或导电的非金属电极比较特殊,当它们浸入到不含有自己离子的溶液时,它们不能以离子形式浸入溶液中,溶液中没有能沉积到电极上的物质,只有溶于溶液中的一些气体吸附在电极上,并使气体离子化,而在电极上只交换电子,不交换离子,这种电极称为气体电极。气体电极的特点是,导体本身不参加电化学反应,仅起电子的导通以及电化学反应载体的作用。气体电极包括氢电极、氧电极和氯电极等。

需要注意的是,有时习惯上也称电子导体(如贵金属、石墨等)称为电极,此时“电极”不代表电极体系,而只是指电极体系中电极材料本身。

2.3.2.1 平衡电极电位

如图 2-5(a)所示,其“净”的结果是金属离子不断进入溶液中,使得溶液带的正电荷不断增加,金属上的负电荷也越来越多,但这个过程是不会无限度进行下去的,因为随着双电层中电荷量的不断增加,它所建立起来的电场强度也会不断增强,金属离子想要挣脱金属表面并进入到溶液中所需要克服的阻力会越来越大。由于可以借助电场力的帮助,逆向过程较初始时刻要容易得多。因此,当到了某一时刻以后,正向过程和逆向过程的速度就趋于相等。这时,双电层的结构也就稳定下来,因此双电层中的电位差或者说该电极的电极电位也就维持不变。称这样一个状态为电极的平衡状态,平衡状态下的电极电位称为平衡电极电位。

因此,电极的平衡包含以下两方面的意思:

- (1)物质平衡——放入电解液体中的金属质量不随时间的改变而改变;
- (2)电荷平衡——金属和溶液的带电量不随时间的改变而改变。

2.3.2.2 标准电极电位

如果 2.3.2.1 节所述电极的平衡是建立在标准条件下(纯金属、纯气体、压力为 101 325Pa、温度为 25℃、单位活度),则此时的平衡电极电位就称为标准电极电位,用 E^\ominus 表示。

2.3.2.3 标准电极电位的测定

由于电极电位的绝对值目前尚无法直接测量,因此只能通过如图 2-6 所示的装置来间接测量。其测量原理是把待测电极和另外的参考电极连接起来,形成原电池;通过测量回路中产生的电位差来间接获得待测电极的电极电位。

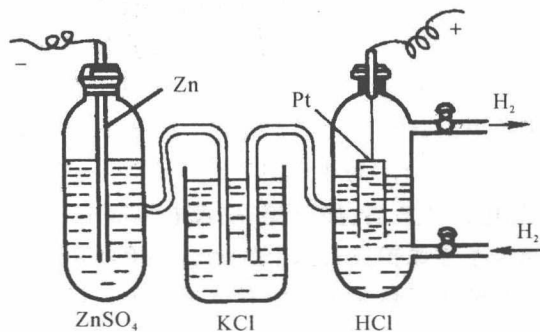


图 2-6 利用标准氢电极测量金属电极电位的装置示意图