

腐 蚀 与 防 护 全 书

# 金 属 的 局 部 腐 蚀

点腐蚀·缝隙腐蚀·晶间腐蚀·成分选择性腐蚀

中国腐蚀与防护学会 主编

杨 武 顾濬祥 黎樵桑 肖京先 编著

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

金属的局部腐蚀: 点腐蚀·缝隙腐蚀·晶间腐蚀·成分  
选择性腐蚀/中国腐蚀与防护学会主编; 杨武等编著. —  
北京: 化学工业出版社, 1994

(腐蚀与防护全书)

ISBN 7-5025-1359-0

I. 腐… II. ①中… ②杨… III. 腐蚀-概论 IV.

TG172

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 01699 号

责任编辑: 李志清

封面设计: 季玉芳

\*

化学工业出版社 出版发行  
(北京市朝阳区惠新里3号)  
京华印刷厂印刷  
京华印刷厂装订  
新华书店北京发行所经销

\*

开本 850×1168 1/32 印张 11 $\frac{3}{4}$  字数 314 千字

1995 年 1 月第 1 版 1995 年 1 月北京第 1 次印刷

印 数 1—4000

定 价 15.5 元

# 目 录

<b>第 1 章 点腐蚀</b> .....	1
1. 概 述 .....	1
2. 点蚀的影响因素 .....	5
2.1 环境因素 .....	5
2.1.1 卤素离子及其它阴离子 .....	5
2.1.2 溶液中的阳离子和气体物质 .....	11
2.1.3 溶液 pH 值 .....	12
2.1.4 环境温度 .....	14
2.1.5 介质流速 .....	16
2.1.6 铁和钢在非卤化物溶液中的点蚀 .....	17
2.2 材料因素 .....	18
2.2.1 金属的本性——纯金属的耐点蚀性 .....	18
2.2.2 合金成分 .....	19
2.2.3 表面氧化膜及表面状态 .....	34
2.2.4 冷加工 .....	38
2.2.5 热处理 .....	39
2.2.6 显微组织 .....	40
3. 点蚀机理 .....	44
3.1 点蚀的萌生 .....	44
3.1.1 点蚀萌生的电学条件 .....	44
3.1.2 点蚀萌生理论 .....	44
3.1.3 点蚀的敏感位置 .....	46
3.1.4 点蚀成核的诱导时间(孕育期) .....	49
3.2 点蚀的发展 .....	51
3.2.1 闭塞腐蚀孔穴与金属离子的水解 .....	51
3.2.2 点蚀生长动力学 .....	55
3.2.3 点蚀孔的形状 .....	57
4. 非不锈钢金属材料的点蚀 .....	59

4.1	碳钢的点蚀	59
4.2	铜的点蚀	61
4.3	铝的点蚀	62
4.4	锌的点蚀	63
4.5	其它金属的点蚀	64
5.	点蚀和其它类型腐蚀之间的关系	65
5.1	点蚀和缝隙腐蚀的异同点	65
5.2	点蚀和应力腐蚀破裂以及腐蚀疲劳之间的关系	66
6.	点蚀敏感性的试验评定和研究方法	68
6.1	化学浸泡法	69
6.1.1	三氯化铁试验	69
6.1.2	临界点蚀温度试验	74
6.2	电化学测试法	75
6.2.1	动电位法	76
6.2.2	恒电位法	83
6.2.3	恒电流法	84
6.2.4	再钝化时间法(即划伤法)	85
6.2.5	点蚀发展速率(PPR)试验	87
6.2.6	扫描微参比电极技术	88
6.2.7	恒电位区段法	89
6.2.8	电化学噪声法	89
6.2.9	电位-pH图在点蚀研究中的应用	91
6.2.10	点蚀前兆电位( $E_2$ )	99
6.2.11	缓蚀电位( $E_c$ )	99
6.2.12	小 结	100
6.3	点蚀数据的统计分析	101
7.	点蚀的防护与控制措施	103
7.1	点蚀缓蚀剂	103
7.1.1	无机缓蚀剂	104
7.1.2	有机缓蚀剂	107
7.1.3	缓蚀机理	107
7.2	阴极保护	108
7.3	合理选择耐蚀材料	109

参考文献 .....	110
<b>第 2 章 缝隙腐蚀</b> .....	<b>115</b>
1. 概 述 .....	115
2. 缝隙腐蚀的影响因素 .....	118
2.1 缝隙的几何因素 .....	118
2.1.1 缝隙尺寸 .....	118
2.1.2 缝隙内、外面积比 .....	119
2.2 环境因素 .....	120
2.2.1 卤素离子和其它阴离子 .....	120
2.2.2 溶解氧 .....	121
2.2.3 温 度 .....	121
2.2.4 pH 值 .....	123
2.2.5 流 速 .....	124
2.3 材料因素 .....	126
2.3.1 合金成分 .....	126
2.3.2 组织结构 .....	136
3. 缝隙腐蚀机理 .....	139
3.1 浓差电池机理 .....	139
3.2 缝隙腐蚀的一元化机理 .....	141
3.3 丝状腐蚀 .....	145
4. 缝隙腐蚀敏感性的试验评定和研究方法 .....	149
4.1 浸泡试验法 .....	150
4.1.1 三氯化铁试验 .....	150
4.1.2 多缝隙试样试验 .....	153
4.1.3 临界缝隙腐蚀温度试验 .....	156
4.1.4 活性炭加速试验 .....	157
4.2 电化学测试法 .....	159
4.2.1 临界（再钝化）电位测试法 .....	159
4.2.2 以 $(E_b - E_p)$ 差值为判据的方法 .....	164
4.2.3 去钝化 pH 值比较法 .....	166
4.2.4 稳态 pH 与去钝化 pH 值比较法 .....	171
4.3 预测不锈钢缝隙腐蚀性能的数学模型及实验研究 .....	175
5. 缝隙腐蚀的防护与控制措施 .....	181

5.1	改进设计和改善运行条件 .....	181
5.2	电化学保护 .....	181
5.3	合理选择耐蚀材料 .....	182
	参考文献 .....	183
<b>第3章</b>	<b>晶间腐蚀 .....</b>	<b>186</b>
1.	概 述 .....	186
1.1	晶间腐蚀简介 .....	186
1.2	有关晶间腐蚀的某些金属学知识 .....	189
1.2.1	晶界的界面结构 .....	189
1.2.2	扩散型固态相变 脱溶沉淀 .....	191
1.2.3	TTT 曲线和 TTS 图 .....	195
1.3	晶间腐蚀的特殊形态 —— “刀口” 腐蚀 .....	196
2.	各种合金的晶间腐蚀倾向 .....	197
2.1	不锈钢 .....	198
2.1.1	不锈钢的分类及相图 .....	198
2.1.2	奥氏体不锈钢 .....	202
2.1.3	铁素体不锈钢 .....	209
2.1.4	马氏体不锈钢 .....	213
2.1.5	奥氏体-铁素体双相不锈钢 .....	214
2.2	铁基高镍耐蚀合金 .....	215
2.3	镍基耐蚀合金 .....	217
2.3.1	Ni-Cr 合金 .....	217
2.3.2	Ni-Mo 合金 .....	218
2.3.3	Ni-Cr-Mo 合金 .....	219
2.4	铝及其合金 .....	220
2.4.1	铝 .....	220
2.4.2	铝合金 .....	222
2.5	铜合金及其它金属材料 .....	225
2.5.1	铜合金 .....	225
2.5.2	其它金属材料 .....	225
3.	晶间腐蚀的理论 .....	226
3.1	综 述 .....	226
3.2	贫乏论 .....	227

3.3	沉淀相亚稳论 .....	231
3.4	亚稳沉淀相理论 .....	236
3.5	亚稳相溶解理论 (含晶界吸附学说) .....	237
3.6	应力论 .....	240
3.7	沉淀相形貌论 .....	244
3.8	腐蚀电化学理论 .....	246
4.	晶间腐蚀的影响因素 .....	247
4.1	冶金因素 .....	247
4.1.1	成分的影响 .....	247
4.1.2	组织的影响 .....	258
4.2	热处理因素 .....	263
4.3	加工工艺 .....	266
4.4	环境因素 .....	267
5.	晶间腐蚀试验方法及其评定方法 .....	267
5.1	工业检测试验方法 .....	269
5.1.1	方法简介 .....	269
5.1.2	原理 .....	270
5.1.3	要点 .....	273
5.1.4	评定方法 .....	277
5.1.5	各试验方法的特点 .....	281
5.1.6	应用范围及综合比较 .....	284
5.2	其它试验方法 .....	289
5.2.1	化学浸蚀试验方法 .....	289
5.2.2	电化学试验方法 .....	289
6.	防止晶间腐蚀的措施 .....	293
6.1	防止奥氏体不锈钢晶间腐蚀的措施 .....	293
6.2	防止铁素体不锈钢晶间腐蚀的措施 .....	294
6.3	防止其它合金晶间腐蚀的措施 .....	295
	参考文献 .....	295
	<b>第4章 成分选择性腐蚀</b> .....	299
1.	概述 .....	299
1.1	发生成分选择性腐蚀的介质条件和破坏形式 .....	299
1.2	合金在水溶液介质中的成分选择性腐蚀 .....	301

1.2.1	黄铜的脱锌	301
1.2.2	青铜的脱铝、脱硅和脱锡	303
1.2.3	铜镍合金的成分选择性腐蚀	305
1.2.4	贵金属合金的成分选择性腐蚀	307
1.2.5	铸铁的石墨腐蚀	309
1.3	合金在高温条件下的选择性腐蚀	310
2.	成分选择性腐蚀的影响因素	311
2.1	合金成分的影响	311
2.2	组织和热处理条件的影响	313
2.3	介质的影响	315
2.4	温度的影响	317
3.	成分选择性腐蚀机理	317
3.1	再沉积理论	318
3.2	选择溶解理论(剩余理论)	321
3.2.1	体积扩散机理	322
3.2.2	表面扩散机理	327
3.3	两种机理的综合作用(综合作用机理)	332
3.4	成分选择性腐蚀倾向的电化学研究	336
4.	试验评定和研究方法	342
4.1	脱合金元素系数和成分选择性腐蚀倾向的评定	342
4.2	标准化的试验方法	343
4.3	电化学试验方法	346
4.3.1	恒电位极化试验法	346
4.3.2	恒电流极化试验法	347
5.	成分选择性腐蚀的控制措施	348
5.1	控制合金成分	348
5.2	热处理和组织控制	353
5.3	介质的处理和缓蚀剂	353
5.4	其它防护方法	355
	参考方献	356



# 第1章 点 腐 蚀

## 1. 概 述

金属材料在某些环境介质中，经过一定的时间后，大部分表面不发生腐蚀或腐蚀很轻微，但在表面上个别的点或微小区域内，出现蚀孔或麻点，且随着时间的推移，蚀孔不断向纵深方向发展，形成小孔状腐蚀坑，这种现象称为点腐蚀 (Pitting Corrosion)，简称点蚀 (Pitting)，也叫做小孔腐蚀，或孔蚀。

点蚀通常发生在易钝化金属或合金中，同时往往在有侵蚀性阴离子 (例如  $\text{Cl}^-$ ) 与氧化剂共存的条件下。例如，不锈钢、铝及铝合金、钛及钛合金，在近中性的含氯离子的水溶液或其它特定介质中，可能发生局部溶解形成孔穴而遭受点蚀。

点蚀是一种由小阳极大阴极腐蚀电池引起的阳极区高度集中的局部腐蚀形式。从外观上看，有开口式的蚀孔，也有闭口式的，即表面为腐蚀产物所覆盖或表面仍残留有呈现凹痕的金属薄层，内部则隐藏着严重的蚀坑。图 1-1<sup>[1]</sup>表示了几种点蚀形貌，既有抛光表面的半球形蚀孔，也有结晶学形状的蚀孔 (其侧面由腐蚀速度最低的结晶学平面所组成)，更多的是不规则形状的蚀孔，其剖面形状曾被大致分为七类，如图 1-2 所示<sup>[2]</sup>。

点蚀是一种外观隐蔽而破坏性大的局部腐蚀，虽然因点蚀而损失的金属重量很小，但若连续发展，能导致腐蚀穿孔直至整个设备失效，造成巨大的经济损失，甚至产生危害性很大的事故。例如，某厂的几十只不锈钢立式贮罐，分别采用板厚为 4~6mm 的 SUS304、304L、316、316L 不锈钢板焊接而成，因基础沉降要求，在制造安装后充水，水源来自消防龙头，仅经 3~4 个月后放水检查时，就发现有严重的点蚀，最多者一只罐中有 200 多个蚀孔，最深者达 4~

5mm，影响设备的正常投运，造成具大经济损失。据查，主要是因为水中含有氯离子(76~1152ppmCl<sup>-</sup>)，加之焊接酸洗等工艺控制不严，造成不锈钢表面钝化膜局部弱化或破坏所致<sup>[3]</sup>。

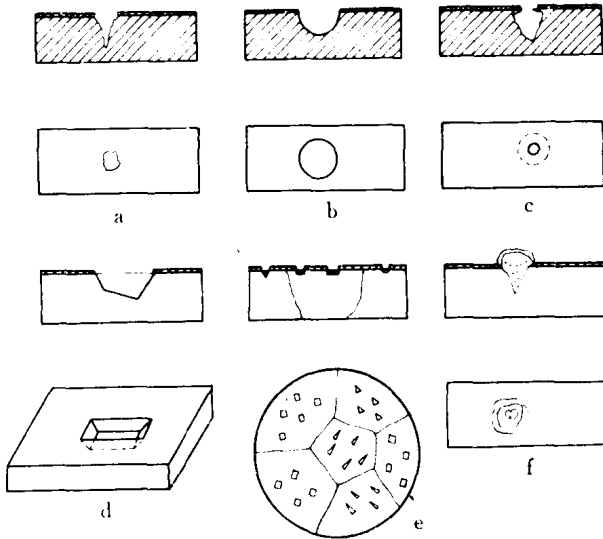


图 1-1 某些不同类型的点蚀

a—不规则；b—抛光面半球形；c—闭口型；d—结晶学型；  
e—表明晶粒位向的结晶学型；f—带腐蚀产物“盖”的蚀子

当构件受到应力作用时，腐蚀点孔往往还易成为应力腐蚀破裂或腐蚀疲劳的裂纹源。例如，我国曾发生数起电站锅炉高温过热器和再热器管在投运前即出现严重泄漏的重大事故，据查，这些炉管系由 TP304H 不锈钢制造，在制作过程中，曾在敏化温度范围加热，之后，泵进行水压时采用了含有少量氯离子（约 40ppm）的自来水，或虽未泵水，但在海滨大气条件下堆放了较长时间，结果，由于残留水中氯离子或海洋大气中氯化物的作用，在钢管内外表面分别发生了点腐蚀并进而导致晶间型氯化物应力腐蚀破裂<sup>[4,5]</sup>。

点腐蚀的重要特征之一是在某一给定的金属-介质体系中，存在一特定的阳极极化电位门槛值，低于此电位时，不会发生点蚀，高

于此电位则发生点蚀。该电位以往多称之为（钝态的）击穿（破裂）电位（Breakdown Potential, 记为  $E_b$ ），近来称之为点蚀成核临界电位，或点蚀电位（ $E_{np}$ ），也称之为点蚀临界击破电位（ $E_{cb}$ ）。为简便起见，本书中多数情况下仍简称为“点蚀电位”或“击穿（击破）电位”，并多用  $E_b$  或  $E_{np}$  表示。

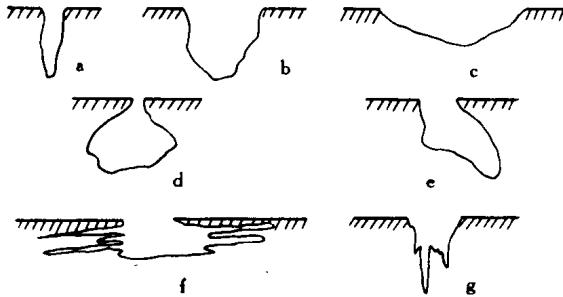


图 1-2 各种点蚀孔的剖面形状

a—窄深形；b—椭圆形；c—宽浅形；d—皮下形；

e—底切形；f—水平形；g—垂直形

点蚀电位的测定是点蚀研究的重要内容之一，因它可提供一给定材料在特定介质中的点蚀抗力或点蚀敏感性的定量评估数据。严格地说，点蚀临界击破电位  $E_{cb}$  应是与测试方法无关的热力学参数，它可定义为<sup>[6]</sup>：在一定的温度、介质和活性阴离子活度条件下，钝态金属表面上具有临界尺寸的最大活性点的平衡电位。也就是说，是钝态金属表面上的活性点与介质构成的微电极的特性平衡电位。只要材质、介质、温度一定， $E_{cb}$  就一定。 $E_{cb}$  是点蚀倾向的热力学判据，当  $E > E_{cb}$ ，点蚀就可能发生， $E < E_{cb}$ ，则点蚀不可能发生。在实际工作中，常采用比较简便的方法测定点蚀电位，应该注意的是，不同测试方法或同一方法但测试条件不同时所测得的同一体系的点蚀电位值可能不尽相同，实测的击破电位  $E_b$  的数值与热力学上定义点蚀临界击破电位  $E_{cb}$  数值之间也会有一些差异，但只要测试条件遵循一定的规范，实测的  $E_b$  数据用于相互比较还是可靠而有用的。这

将在点蚀测试技术一节详细讨论。在本章以后的各节中所引用的  $E_b$  数值，多为实测值。

大多数点蚀现象与卤素离子有关，但现已发现，在有其它物质存在时，或在其它的电位区间，也可能发生点蚀。例如，某些情况下，纯水及非水溶液也可能导致点蚀；在不少金属-介质体系中，可能找不到特定的点蚀电位。在图 1-3<sup>[7]</sup>中，极化曲线 1~5 的适当部位用粗黑实线标出，分别表示金属和合金与不同电解质溶液相接触时，已观察到点蚀的电极电位区间。这五类点蚀的特点简介如下。

① 最常见因而也最重要的点蚀发生在与具有中等 pH 值（约 3~10）的氯化物溶液相接触的钝化铁基合金上。文献中以及本书中的大多数数据均属这类点蚀。如图 1-3 所示，在钝化区的某一临界电位（在无  $\text{Cl}^-$  存在时，该电位可延伸至析氧电位），曲线 1 偏离原来几乎是水平的部分，表现为阳极电流密度急剧增大。在该电位（ $E_b$ ，或  $E_{np}$ ）下，点蚀成核并开始生长。这类点蚀的典型实例是不锈钢在氯化钠溶液中发生的点蚀。在某些体系中，例如 Zn 在 NaCl 溶液中，可得到类似形状的极化曲线，但在  $E_b$  处阳极电流的突然增大并非由于钝化膜的局部击破及点蚀所致，而是由于与膜的崩溃有关的全面腐蚀所致。

② 第二类点蚀起始于接近于活化/钝化转变区的电位下，且发生在直至析氧反应电位的较正的电位区。其实践意义是，这种情况下实际上不存在钝化区。举例：不锈钢在侵蚀性很强的介质中，如室温浓 HCl 及 100℃ 以上的高浓  $\text{MgCl}_2$  溶液中。

③ 某些情况下，点蚀发生在过钝化电位区，在此区域，氧化膜破坏，金属受到局部侵蚀。例如：铁在  $\text{ClO}_4^-$  溶液中。

④ 点蚀也发生在活化-钝化转变区内。在致钝电位（钝化临界电位）下，蚀孔密度最高，但在此条件下继续极化一段时间，则腐蚀点孔可连接起来而导致全面腐蚀。在较高阳极电位下，点蚀停止，因金属表面完全钝化。举例：铁在硫酸盐溶液中。

⑤ 当金属表面状态不均匀且表面上含有比其周围表面更为活性的区域时，点蚀有可能在活化电位区发生。例如：含有硫化物夹

杂的碳钢（软钢）与近中性的氯化物溶液相接触时，若碳钢最初被空气中生成的氧化膜所覆盖，则在暴露于表面上的硫化物夹杂处（或氧化皮不完整处），金属受到侵蚀，点蚀成核，但这通常随后会发生全面腐蚀。

另一类点蚀发生在酸化的酒精溶液中，多数情况下，极化曲线也表现出有点蚀电位存在（图 1-3，曲线 1）。例如：Ti 或 Fe 在添加有 HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或有机的甲醇中。酸的存在是发生这类点蚀的必要条件。

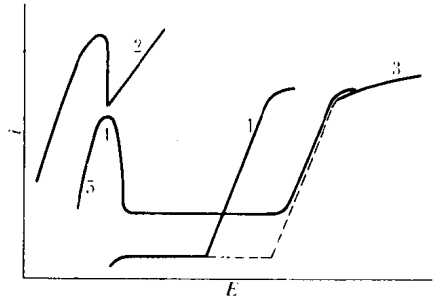


图 1-3 典型的阳极极化曲线示意图

黑实线部分表示在不同体系  
中发生点蚀的区域

碳钢和不锈钢在 50~200℃ 含溶解氧的纯水中也可发生点蚀。

因为不锈钢的点腐蚀在实践中最为常见，研究得也最多，故本章的介绍将以不锈钢为重点，同时兼顾其它金属和合金。对于碳钢、铜、铝、锌等非不锈钢金属材料的点蚀的某些特殊性，则在第 4 节中予以简介。

## 2. 点蚀的影响因素

### 2.1 环境因素

#### 2.1.1 卤素离子及其它阴离子

实践中，很多设备的点蚀失效多半是由于含氯离子的介质所引起。在氯化物中，铁、镍、铝、钛、锆以及它们的合金均可能产生点蚀。锌、铜和钛在含 Cl 的溶液中，也可遭受钝态的破坏。溴离子也可引起点蚀，碘离子对点蚀也有一定影响。对铁和铝基合金而言，

$\text{Cl}^-$  的侵蚀性高于  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$ ；对钛和钽而言，情况则相反。含氟离子的溶液几乎不引起钢的点蚀。这是因为，有氟化物存在时，钝态金属的溶解速度增加，即全面腐蚀加速，故不引起点蚀。其它阴离子在特定的实验条件下，对某些金属也可起到类似的作用，例如，硫酸根离子可引起铁和低碳钢的点蚀，高氯酸根离子可导致铁、铝和锆的点蚀；在含  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{ClO}_4^-$  的溶液中，点蚀分别发生在活化-钝化和过钝化电位区。

铝及其合金对点蚀的敏感性比钢更大，多种阴离子均能导致它们点蚀，其中包括：氯化物、溴化物、碘化物、氟化物、高氯酸盐、硫氰化物、硝酸盐。

图 1-4<sup>[8]</sup> 表示铝在各种溶液中的点蚀电位  $E_b$ ，可见铝在氯化物溶液中的  $E_b$  值最低，且比  $\text{H}^+/\text{H}_2$  平衡电位更负。

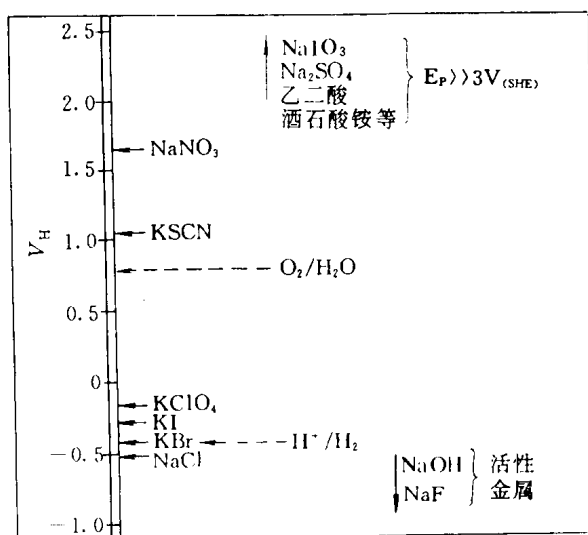


图 1-4 铝在各种中性溶液中的点蚀电位  
溶液浓度除  $\text{KClO}_4$  为 0.1M 外，其余均为 1M。图中还标出了  $\text{H}_2$  逸出和  $\text{O}_2$  还原的标准电位作为参考值

一般认为，点蚀只有当卤素离子在溶液中达到某一浓度以上时

才产生，且该浓度界限因材料而异。测定溶液中引起点蚀所需的氯离子（或其它侵蚀性阴离子）最低浓度也可用来评定金属的耐点蚀性能。表 1-1<sup>[7]</sup>列出各种金属和合金发生点蚀所需的侵蚀性阴离子最低浓度。

表 1-1 各种金属和合金发生点蚀所需的侵蚀性阴离子最低浓度

金 属	侵蚀性阴离子	最低浓度, M
Fe	Cl <sup>-</sup> (1)	0.0003
Fe	Cl <sup>-</sup> (2)	0.0005
Fe	Cl <sup>-</sup> (3)	0.003
Fe-5.6% Cr	Cl <sup>-</sup> (1)	0.017
Fe-11.6% Cr	Cl <sup>-</sup> (1)	0.069
Fe-20% Cr	Cl <sup>-</sup> (1)	0.1
Fe-24.5% Cr	Cl <sup>-</sup> (1)	1.0
Fe-29.4% Cr	Cl <sup>-</sup> (1)	1.0
Fe-18.6% Cr-9.9% Ni	Cl <sup>-</sup> (1)	0.1
Ni	Cl <sup>-</sup> (1)	0.001
Ti	Br <sup>-</sup> (4)	0.002

注：(1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl 溶液；  
 (2) 苯二甲酸盐缓冲液+NaCl, pH5；  
 (3) 硼酸盐缓冲液+NaCl, pH8.4；  
 (4) KBr 溶液。

卤素离子的浓度与点蚀电位的关系，可用式 (1-1) 表示<sup>[9]</sup>：

$$E_{\text{p}}^{\text{Cl}^-} = a + b \lg c_{\text{x}^-} \tag{1-1}$$

式中  $E_{\text{p}}^{\text{Cl}^-}$  —— 临界点蚀电位, V (SCE<sup>①</sup>)；  
 $c_{\text{x}^-}$  —— 离子浓度, mol/L (简称为 M)；  
 $a$  和  $b$  —— 其值随钢种和卤素离子种类而定。

① SCE——饱和甘汞电极。

例如：在 35℃ 时，

$$\text{SUS 430} \quad E_b^{\text{Cl}^-} = -0.084 \lg c_{\text{Cl}^-} + 0.020$$

$$(\text{Fe-17Cr}) \quad E_b^{\text{Br}^-} = -0.098 \lg c_{\text{Br}^-} + 0.130$$

$$E_b^{\text{I}^-} = -0.265 \lg c_{\text{I}^-} + 0.265$$

$$\text{SUS 304} \quad E_b^{\text{Cl}^-} = -0.115 \lg c_{\text{Cl}^-} + 0.247$$

$$(\text{18Cr-9Ni}) \quad E_b^{\text{Br}^-} = -0.126 \lg c_{\text{Br}^-} + 0.294$$

$$\text{SUS 316} \quad E_b^{\text{Cl}^-} = -0.068 \lg c_{\text{Cl}^-} + 0.490$$

$$(\text{17Cr-12Ni-2.5Mo}) \quad E_b^{\text{Br}^-} = -0.127 \lg c_{\text{Br}^-} + 0.359$$

$$\text{26Cr-1Mo} \quad E_b^{\text{Cl}^-} = -0.198 \lg c_{\text{Cl}^-} + 0.485$$

$$E_b^{\text{Br}^-} = -0.120 \lg c_{\text{Br}^-} + 0.366$$

Leckie 等<sup>[10,11]</sup>测定的点蚀电位  $E_b$  与  $\text{Cl}^-$  活度的关系为 (25℃, NaCl 溶液)：

对 18-8 不锈钢：

$$E_b = -0.088 \lg a_{\text{Cl}^-} + 0.168 (\text{V, SHE}) \text{①}$$

对铝：

$$E_b = -0.124 \lg a_{\text{Cl}^-} - 0.0504 (\text{V, SHE})$$

Wang 等<sup>[12]</sup>研究了不同温度 (20~200℃) 下,  $\text{Cl}^-$  浓度对 304 不锈钢点蚀电位  $E_{np}$  ( $E_b$ ) 的影响, 如图 1-5a 所示, 其关系如式(1-2) 所示：

$$E_{np} = A + B \lg [\text{Cl}^-] \quad (1-2)$$

式中  $A$  和  $B$  均与温度有关, 在 20~80℃ 时,  $B = -0.15$ , 150~200℃ 时,  $B = -0.1$ 。图 1-5b 则表示在 100 和 1000ppm  $\text{Cl}^-$  时,  $E_{np}$  与温度的关系。图 1-6 表示常压下温度、 $\text{Cl}^-$  浓度对 304 不锈钢在 pH=7 的 NaCl 溶液中点蚀电位及腐蚀行为的影响 (转引自文献<sup>[13]</sup>)。

溶液中的其它阴离子, 有的对点蚀起加速作用, 例如, 漂白剂中的次氯酸根 ( $\text{ClO}^-$ ) 侵蚀性很强; 铁、钴、铝在含  $\text{ClO}_4^-$  离子的

① SHE——标准氢电极。



溶液中，也发现了点蚀，但发生在很正的电位下（表 1-2<sup>[14]</sup>），故在实践中很少遇到。很多含氧的非侵蚀性阴离子，例如  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等，添加到含  $\text{Cl}^-$  的溶液中时，都可起到点蚀缓蚀剂的作用，使点蚀电位变正、诱导期延长、蚀孔数目减少。例如，18-8 不锈钢在 10% 三氯化铁溶液中几个小时就发生严重点蚀，但若在溶液中加入 3%  $\text{NaNO}_3$ ，则由于  $\text{NO}_3^-$  使  $E_b$  升高至  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  平衡的氧化还原电位以上，而使点蚀完全被抑制，25 年也未出现任何点蚀和全面腐蚀<sup>[15]</sup>。

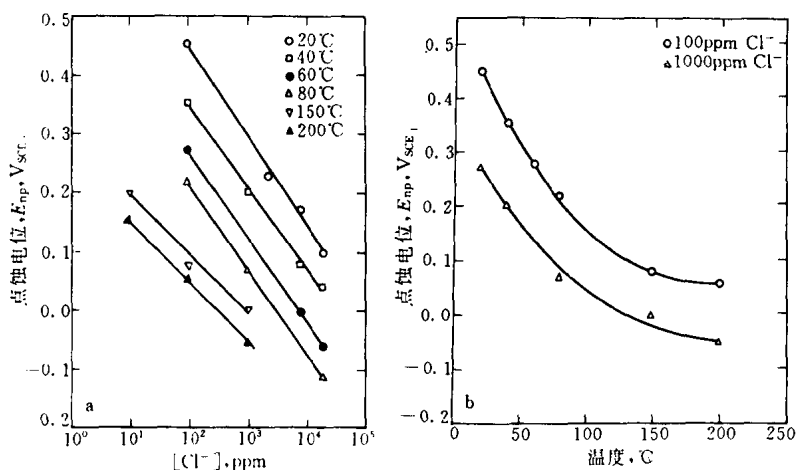


图 1-5  $\text{Cl}^-$  浓度和温度对 304 不锈钢点蚀电位的影响（充气溶液中）  
a— $\text{Cl}^-$  影响；b—温度影响

表 1-2 Fe 和 Zr 的点蚀电位,  $E_b$

材料	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{ClO}_4^-$
Fe <sup>①</sup>	+0.23	+0.32	+0.43	+1.37
Zr <sup>②</sup>	+0.38	+0.65	+0.92	+1.35

①  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  浓度为 0.01M,  $\text{ClO}_4^-$  为 1M。

② 所有阴离子浓度为 1M。