

电力系统金属材料

防腐与在线修复技术

主编◎殷伟斌



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



电力系统金属材料防腐与 在线修复技术

主 编	殷伟斌					
副主编	冯晓科	冯 华	韩中杰	张九渊		
参 编	陈 超	毛琳明	潘建乔	童少平	栾伊斌	
	金 海	魏泽民	纪宏德	钱伟杰	吴 迪	
	范 明	沈中元	冯 健	金国忠	赵振敏	
	唐 昕	陈刚国	王 强	葛黄徐	胡雷剑	
	陈 铭	唐锦江	黄权飞	顾卫华	王 征	
	姚建华	王 法	王康贵	黄 苏	金 昊	
	徐新强	陈 刚	朱 群	李自刚	吴 韬	

常州大学图书馆
藏书章

机械工业出版社

本书由从事电网运行管理的专业人员将多年积累的实践经验整理编写而成,主要介绍了电力系统中大量采用金属材料制造的电力设备、设施,如电气设备、输电线路杆塔、接地网、电力电缆等的防腐蚀与在线修复技术。全书共分为7章,主要内容包括腐蚀学基础、电力系统常用金属的腐蚀、金属的涂层防护技术、电化学保护原理及应用、地面锈蚀设备的在线修复技术、接地网的腐蚀与防护,以及电力系统的防腐蚀技术。

本书可作为各大院校电力系统相关的环境与化学专业、金属材料防腐蚀专业的教材,也可作为电力科学研究院及相关研究单位、供电企业运行岗位人员实用的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电力系统金属材料防腐与在线修复技术/殷伟斌主编. —北京:机械工业出版社, 2017. 11 (2018. 2重印)

ISBN 978-7-111-58376-9

I. ①电… II. ①殷… III. ①电力设备-电工材料-金属材料-防腐
IV. ①TM2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第263592号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:赵红梅 责任编辑:赵红梅 程足芬

责任校对:刘秀芝 封面设计:马精明

责任印制:常天培

唐山三艺印务有限公司印刷

2018年1月第1版第2次印刷

169mm×239mm·19.25印张·366千字

0001—1000册

标准书号:ISBN 978-7-111-58376-9

定价:49.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线:010-88361066

机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-68326294

机工官博:weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网:www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网:www.cmpedu.com

编 委 会

(排名不分先后)

主 任：韩志军

副主任：王坚敏 张九渊

委 员：冯 华 冯晓科 韩中杰 傅利成 厉 俊
冯悦鸣 李汝彪 肖龙海 张利庭 吴智刚
宋惠忠 张元龙 毛琳明 钱国良 车江嵘



前言

腐蚀是材料在环境的作用下引起的破坏和变质。从广义上讲,腐蚀可以指任何材料的破坏和变质,如金属、塑料、水泥、木材等。但通常所说的腐蚀专指金属材料的腐蚀。因为,金属材料腐蚀所造成的国民经济损失是十分惊人的。

近年来,我国重大工程项目、城市基础设施建设等因为金属腐蚀造成的损失每年多达 5000 亿元。根据各国的统计,由于腐蚀破坏造成的年度经济损失一般约占当年国家 GDP 的 1.5%~4.2%。腐蚀过程和结果实际造成了地球有限资源和能源的极大浪费,也对自然环境造成了严重的污染。

在电力系统中,采用了大量的金属材料制造电力设备、设施,如电气设备、输电线路杆塔、接地网、电力电缆等。由于电力设施多处于野外,常年遭受自然环境的侵蚀,金属材料的腐蚀现象很普遍,任由腐蚀发展必然会导致严重的安全隐患。因此,电力系统的防腐工作显得格外重要。

浙江地处沿海地区,民营经济发达,大量的电力设施位于各种工业园区和沿海地带,自然环境的腐蚀性很强,电力设备的腐蚀现象也相当严重。嘉兴供电公司在生产实践中积累了一些防腐的经验。现将这些经验整理成册,供同行参考与交流。希望本书能够起到抛砖引玉的作用,加强同行之间的技术交流,共同解决电力系统内设备腐蚀的难题,为国民经济的发展和人民生活水平的提高保驾护航。

虽然本书编委会各成员从事电网运行管理工作多年,在本书编写阶段还得到了浙江省腐蚀与防护学会的指导,在此表示衷心的感谢。

由于水平所限,书中难免有错误和疏漏之处,欢迎同行与防腐蚀领域的专业人士批评和指正。

编委会

目 录

前 言

第 1 章 腐蚀学基础 1

- 1.1 基本概念 1
- 1.2 金属的高温氧化 9
- 1.3 金属的电化学腐蚀 27
- 1.4 腐蚀类型 51
- 1.5 金属腐蚀的防护技术 53

第 2 章 电力系统常用金属的

腐蚀 62

- 2.1 供电系统常用的金属材料 62
- 2.2 金属在自然界中的腐蚀 64
- 2.3 金属的局部腐蚀 77

第 3 章 金属的涂层防护技术 118

- 3.1 涂料与涂装 118
- 3.2 涂料的分类与基本组成 121
- 3.3 防腐蚀涂层的设计 128
- 3.4 常用的防腐蚀涂料 132
- 3.5 涂装施工 149
- 3.6 涂层的质量控制 163

第 4 章 电化学保护原理及

应用 170

- 4.1 阴极保护概况 170
- 4.2 阴极保护的主要参数 178

- 4.3 外加电流阴极保护系统 182

- 4.4 牺牲阳极保护 198

- 4.5 阳极保护 214

- 4.6 阳极保护和阴极保护的比较 ... 224

第 5 章 地面锈蚀设备的在线

修复技术 225

- 5.1 在线修复技术的意义 225
- 5.2 金属涂装前的表面预处理 227
- 5.3 常温“四合一”表面处理液 ... 248
- 5.4 高聚物防腐蚀涂料 254
- 5.5 现场施工与质量管理 256

第 6 章 接地网的腐蚀与防护 261

- 6.1 电力系统的接地网 261
- 6.2 接地网腐蚀因素分析 264
- 6.3 接地网腐蚀行为的测定 271
- 6.4 接地装置的防腐蚀措施 283

第 7 章 电力系统的防腐蚀

技术 286

- 7.1 杆塔架构的防腐蚀技术 287
- 7.2 电力电缆的防腐蚀技术 290
- 7.3 绝缘子防污闪 292

参考文献 299



第1章

腐蚀学基础

1.1 基本概念

1.1.1 电子导体和离子导体

凡靠物体内部自由电子的定向运动而导电的物体称为电子导体，又称为第一类导体，即电子导体的载流体为自由电子。金属、合金、石墨及某些固态金属化合物都属于电子导体。

凡靠物体内部带电离子的运动而导电的物体称为离子导体，又称为第二类导体，即离子导体的载流子是阳离子和阴离子。各种电解质溶液、熔融态的电解质及固态电解质都属于离子导体。

1.1.2 化学和电化学

化学是研究物质的组成、结构、性质及变化规律的科学。化学变化的一个显著特征就是有新物质生成。

电化学是化学的一个重要分支，是研究电子导体和离子导体形成的界面上所发生的各种界面效应，即伴有电现象发生的化学反应的科学。因此，电化学反应是一个伴有电子转移的过程，即氧化还原反应。

1.1.3 电极

如果在相互接触的两个导体中，一个是电子导体，另一个是离子导体，并在两个导体的界面上有电荷转移，这个体系称为电极体系，简称电极。

但必须要注意的是“电极”的概念并不统一，习惯上将电极材料，即电子导体也称为电极。在这种情况下，“电极”并不代表电极体系，而只是电极体系中的电极材料。

根据电荷转移方向的不同，又可将电极划分为阳极和阴极。

阳极是能够给出电子发生氧化反应的电极，给出的电子可以是阳极自身失去的电子，同时阳极溶解变为相应的阳离子溶入离子导体中，如镀铜过程中的铜

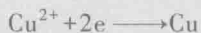
阳极：



给出的电子也可以是阳极接受离子导体中反应物给出的电子，同时该反应物发生氧化反应。此时阳极本身并不变化，这种阳极称为不溶性阳极或 DSA。如氯碱工业中的钌钛阳极上氯的析出：



与阳极相对应，阴极就是能够得到电子发生还原反应的电极。阴极得到的电子必须传递给离子导体中的反应物，使其发生还原反应。如电镀铜时阴极铜的电沉积：



必须要注意，在一个完整的电化学体系中，阳极和阴极总是成对出现，阳极氧化和阴极还原是两个相互独立但又同时进行的过程。

1.1.4 电化学体系的类型

根据电化学反应发生的条件和结果不同，通常把电化学体系分为以下三大类：

1) 第一类是电化学体系中两个电极和外电路负载接通后，能自发地将电流送到外电路中做功，该体系称为原电池，如图 1-1 所示。

2) 第二类是电化学体系的两电极与外电源相连，通过外电源强制电流在电化学体系内流动，促使阳极反应和阴极反应的发生，这类体系称为电解池，如图 1-2 所示。

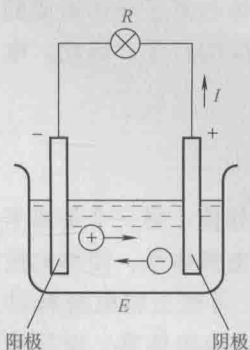


图 1-1 原电池示意图

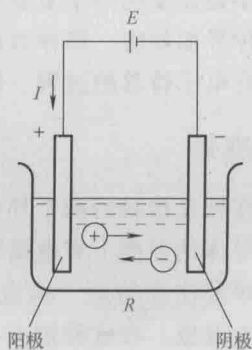


图 1-2 电解池示意图

3) 第三类是电化学反应能够自发进行，但不能对外输出电流做功，只起到破坏金属的作用，这类体系称为腐蚀电池，如图 1-3 所示。腐蚀电池是本书主要

讨论的电化学体系。

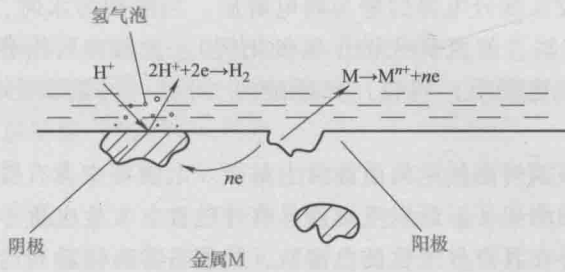


图 1-3 腐蚀电池示意图

1.1.5 金属的腐蚀

金属的腐蚀是指金属在侵蚀性环境中，与周围的介质（如潮湿空气、电解液等）发生反应转变为金属化合物，造成金属的损坏，又称为金属生锈或锈蚀。如铁在空气中生成红棕色的铁锈（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），铜在潮湿的空气中长铜绿 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ ，铝锅在含盐食品的作用下出现小孔，并生成许多白色粉末（ Al_2O_3 ）等。金属腐蚀的实质是金属的氧化过程，即金属失去电子的过程。金属腐蚀时失去的电子必须转移到周围的介质中，因此腐蚀介质就是能够接收金属失去的电子的氧化剂。腐蚀介质的存在是腐蚀发生的必要条件。

1.1.6 化学腐蚀与电化学腐蚀

金属腐蚀按腐蚀机理可分为化学腐蚀与电化学腐蚀两大类。

化学腐蚀是金属表面与周围介质直接发生化学反应而引起的腐蚀，电子是在金属与氧化剂之间直接交换的，腐蚀进行过程中不产生电流。例如，金属在高温时的氧化及在非电解质溶液中的腐蚀等都属于化学腐蚀。

电化学腐蚀是在电解质溶液等导电性介质中进行的，腐蚀金属的表面上存在着阴极和阳极，腐蚀过程可分为两个相互独立又同时进行的阴极过程和阳极过程，在腐蚀过程中有电流产生，如图 1-3 所示。日常所见的金属腐蚀大多是电化学腐蚀，如金属在大气、海水、土壤或酸、碱、盐溶液中的腐蚀等。

电化学腐蚀要比化学腐蚀普遍得多，腐蚀程度与危害性也要大得多。

1.1.7 电解质与电解液

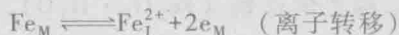
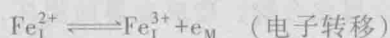
在溶解或者熔融状态下，能离解出带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子而使之具有导电性的化合物，叫作电解质。反之称为非电解质。在熔融状态下，电解质分子全部离解为阳离子和阴离子；在电解质溶液中，电解质分子全部或部分

地离解为阳离子和阴离子，这些都称为电离。在溶液中几乎全部电离的电解质称为强电解质，只发生部分电离的称为弱电解质。当溶剂为水时，强酸（如硝酸、盐酸、硫酸）、强碱（如氢氧化钠、氢氧化钾）、大部分可溶性盐（如氯化钠、硫酸铜）等都是强电解质，弱酸（如醋酸）、弱碱（如氢氧化铵）等都是弱电解质。

电解质的溶液或熔融的电解质称为电解液。电解液中含有带正电荷的阳离子和带等量负电荷的阴离子，所以电解液具有导电性。发生电化学腐蚀的必要条件就是在金属周围存在具有导电性的电解液，我们日常所接触到的电解液一般是指电解质的水溶液。

1.1.8 电极电位

当金属浸到电解液中时，在金属和电解液的界面上将发生电荷交换，这种交换既可以是电子转移过程，又可以是离子转移过程，以铁为例，可用下式表示：

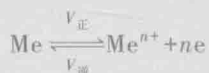


式中，下标 I 表示离子导体相；M 表示金属相，即电子导体相。

在金属的电化学腐蚀过程中，电荷在金属和电解液的界面上发生电荷交换主要是靠离子的转移过程来实现的。离子转移后两相界面之间就会形成双电层，双电层之间的电位差即金属与电解液之间的电位差，就是金属的电极电位，记作 φ ，有时也用下标注明金属电极种类，如铜电极的电极电位记作 $\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$ 。

如果在水分子的作用下，金属离子脱离晶格而形成水化离子，则金属表面带负电荷，此剩余电荷会吸引电解液中带正电荷的阳离子，因而形成的双电层具有负的电极电位。反之，如果水化离子进入金属晶格，则金属表面带正电荷，因而形成的双电层具有正的电极电位。

当金属浸入到只含该金属盐的电解液中时，在电极上只发生一对电极反应，即电荷从金属转移到电解液和从电解液转移到金属都是靠同一个带电体（金属离子）来完成的。经过一定时间达到平衡后所具有的电极电位，叫作该金属的平衡电极电位，记作 φ_e 。所谓的“平衡”是指通过电极的电流等于零或无限小，在这样的条件下电极与电解液的界面上的电荷净交换可以认为是零，电荷从金属转移到电解液的速度和从电解液转移到金属的速度相等，即 $V_{\text{正}} = V_{\text{逆}}$ 。



标准状态下的平衡电极电位称作标准电极电位，用 φ^0 表示。在电化学研究中“标准状态”是指温度为 25℃，反应气体的分压为 1atm（1atm = 101.325kPa），离子的活度为 1mol/L 时的状态。

1.1.9 参比电极

任何一个电极都具有绝对的电极电位，但我们却无法直接测量这个绝对电极电位。因为当我们需要测量一个电极的电极电位时，必须借助于另一个电极与该电极构成一个测量回路，如图 1-4 所示。

从图 1-4 可知，从电位差计 P 中读出的数值其实是由待测电极和引入的电极构成的原电池的开路电压。由于流经电位差计的电流极小，由此引起的溶液电阻压降可以忽略不计，这样测得的数值可以看作是待测电极相对于引入的电极的电位差，我们称之为相对电极电位。换句话说，我们无法测到任何电极的绝对电极电位，所测得的只能是相对于某一电极的相对电极电位。为了能够准确且重现性好地测量一个电极的相对电极电位，并便于不同电极之间进行比较，这就要求所引入的电极必须具有高度的稳定性及良好的重现性。我们把能够作为基准的，其电极电位保持恒定的电极叫作参比电极。

将参比电极与待测电极组成一个原电池回路，如图 1-4 所示，所测出的电池端电压 E 叫作相对于该参比电极的相对电极电位，习惯上我们直接称作电极电位。通常所说的电极电位都是相对于某一参比电极的相对电极电位。

常用的参比电极有标准氢电极 (NHE)、饱和甘汞电极 (SCE)、氧化汞电极和银-氯化银电极等。其中最重要的是 NHE，将镀铂黑的铂片浸在 H^+ 活度为 1mol/L 的溶液中，通入 1atm 的纯氢，由此组成的电极叫作标准氢电极，如图 1-5 所示。

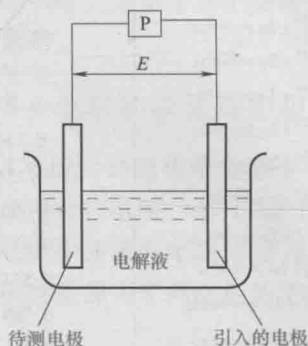


图 1-4 电极电位测量示意图

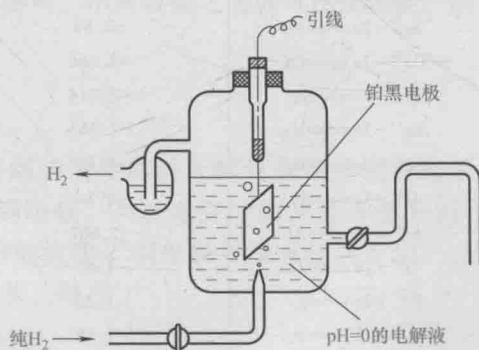


图 1-5 标准氢电极示意图

我们规定 NHE 的电极电位在任何温度下都为零，它是测量一切电极电位的基准。其他参比电极的电极电位也都是相对于 NHE 的电极电位。通常文献和数据手册中的各种电极电位值，除特别说明外都是相对于 NHE 测得的。

由于 NHE 必须带有纯净的 H_2 源，所以使用不方便，在电化学研究中应用更



广泛的参比电极是饱和甘汞电极（SCE）。

常用参比电极的电极电位见表 1-1。

表 1-1 常用参比电极的电极电位

参比电极(电解液)	电极电位/V
标准氢电极(1mol/L HCl)	0.0000
饱和甘汞电极(饱和 KCl)	0.2438
1mol/L 甘汞电极(1mol/L KCl)	0.2828
0.1mol/L 甘汞电极(0.1mol/L KCl)	0.3365
银-氯化银电极(1mol/L KCl)	0.2224
硫酸亚汞电极(1mol/L H ₂ SO ₄)	0.6516
汞-氧化汞电极(0.1mol/L NaOH)	0.1650

1.1.10 标准电位序

根据金属电极的电极电位大小可以判断金属失去电子趋势的强弱。按照金属电极的标准电极电位的代数值大小排列起来的次序表叫作金属的标准电位序或标准电化序。常见金属的标准电位序见表 1-2。

表 1-2 常见金属的标准电位序

电极反应	标准电极电位/V	电极反应	标准电极电位/V
$Li^{+} + e \rightleftharpoons Li$	-3.045	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.403
$K^{+} + e \rightleftharpoons K$	-2.925	$In^{3+} + 3e \rightleftharpoons In$	-0.342
$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$	-2.906	$Tl^{+} + e \rightleftharpoons Tl$	-0.336
$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$	-2.89	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.277
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2.866	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
$Na^{+} + e \rightleftharpoons Na$	-2.714	$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0.20
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.363	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.136
$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$	-1.85	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$U^{3+} + 3e \rightleftharpoons U$	-1.80	$2H^{+} + e \rightleftharpoons H_2$	0.000
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.662	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.337
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1.63	$Cu^{+} + e \rightleftharpoons Cu$	0.521
$Zr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zr$	-1.53	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.789
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18	$Ag^{+} + e \rightleftharpoons Ag$	0.799
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.763	$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	0.987
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.744	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	1.20
$Ga^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ga$	-0.53	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1.50
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44		

标准电位序在一定条件下反映了金属的活泼性。标准电极电位为负的金属比较容易失去电子，金属活泼性强；标准电极电位为正的金属不易失去电子，金属



活泼性弱。因此,根据标准电位序可以粗略地判断金属发生腐蚀的热力学可能性。电极电位越负,金属腐蚀的可能性越大。例如,锌和铁的标准电极电位较负,它们在空气中或稀酸中都很容易被腐蚀。而银和金的标准电极电位较正,它们不容易和稀酸反应,也不易在空气中被腐蚀。

当两种或两种以上金属接触并有电解液存在时,还可以根据标准电位序初步估计哪种金属被加速腐蚀,哪种金属被保护。例如,铁与镁相接触时,在有电解液存在时就构成了腐蚀电池。因为铁的标准电极电位较负,作为腐蚀电池的阴极,不会发生腐蚀;而镁的标准电极电位负得多,作为腐蚀电池的阳极,会发生腐蚀而溶解。

1.1.11 电流和电流密度

在一个由电子导体和离子导体共同组成的电路中,当有电流通过时,在电子导体中的载流子是自由电子,而在离子导体中的载流子就是阳离子和阴离子。由于电子导体和离子导体是串联在一起的,所以电子导体与离子导体中流过的电流是相等的,也就是说在电极界面上电子导体的自由电子必须传递给具有等量电荷的阳离子或阴离子,这个过程就是电极反应过程。因此,在电化学体系中电流就表征了电极反应的速率,用 I 表示,单位为 A 或 mA。

电极反应是一个界面反应,显然电极的面积与其反应速度是成正比的。电流密度就是指单位面积上的电流强度,用 i 表示,单位为 A/m^2 ,在电化学研究中更常用的单位是 mA/cm^2 ,在电镀工程中则常用 A/dm^2 。电流密度也可以表征电极反应的速率,但由于它不受电极大小的影响,不同数据之间的可比性较强,因而更为常用。

1.1.12 电极的极化与去极化作用

图 1-6 所示的电化学体系是将两根相同的铜导体插入到只含硫酸铜的溶液中,形成两根铜电极,即 1[#]铜电极和 2[#]铜电极。当外电路中的开关 S 断开时,两个铜电极中并没有电流通过,因此 1[#]铜电极和 2[#]铜电极并没有任何区别,它们的电极电位都等于铜电极的平衡电极电位,即

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_e$$

当外电路的开关 S 合上后,在电化学体系中就有电流通过,1[#]铜电极成为阳极,0 价的铜失去两个电子变为 Cu^{2+} 而进入电解液中;2[#]铜电极则成为阴极,电解液中的 Cu^{2+} 得到两个电子变为金属铜沉积在 2[#]铜电极的表面。此时,再测量 1[#]铜电极和 2[#]铜电极的电极电位就会发现,1[#]铜电极的电极电位发生了正移,即

$$\Delta\varphi_a = \varphi_1 - \varphi_e > 0$$

而 2[#]铜电极的电极电位发生了负移,即

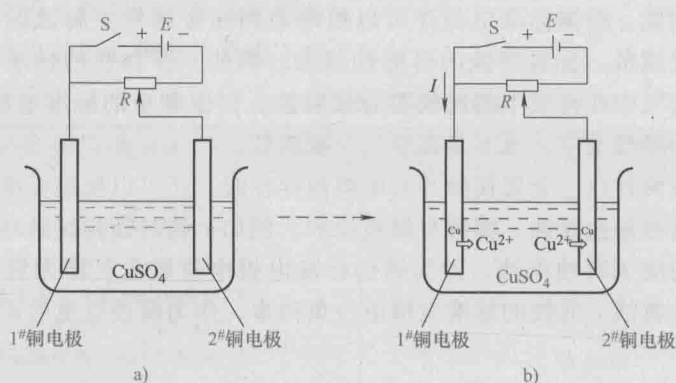


图 1-6 电极的极化

a) S 断开状态 b) S 闭合状态

$$\Delta\varphi_c = \varphi_2 - \varphi_e < 0$$

我们把由于电流的流动而引起的电极电位偏离平衡电极电位的现象称为极化。阳极的电极电位向正方向变化，称为阳极极化，其极化值用 $\Delta\varphi_a$ 表示。阴极的电极电位向负方向变化，称为阴极极化，其极化值用 $\Delta\varphi_c$ 表示。

电极的极化既可以理解为电极反应过程中存在的阻力，也可以理解为为了克服电极反应的阻力而促使电极反应发生的推动力。所以，电极极化是由于电极反应存在阻力而引起的。当电流密度增大时，电极反应的速率增大，为了克服电极反应阻力所需的推动力也要增大，即电极的极化增大。记录电极电位随电流密度变化的曲线称为极化曲线。显然，极化曲线包括阳极极化曲线和阴极极化曲线两种。

消除或减弱极化作用的电极过程，称为去极化作用或去极化过程。去极化作用的结果必然是减少了电极反应的阻力，加速了电极反应的速率。对于金属的电化学腐蚀来说，去极化作用的结果就是加快了金属的腐蚀速度。

1.1.13 金属的钝化

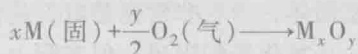
从金属的标准电位序中可知，铝的标准电极电位 ($\varphi_{Al/Al^{3+}}^0 = -1.662V$) 比铁的标准电极电位 ($\varphi_{Fe/Fe^{2+}}^0 = -0.44V$) 要负得多。从理论上讲，铝要比铁更容易被腐蚀。然而，生活经验告诉我们，铝比铁要耐腐蚀得多。这是因为铝的金属活泼性强，暴露于空气中极易与空气中的氧反应生成致密的氧化物薄膜 Al_2O_3 并覆盖在铝的表面。这层氧化物薄膜的存在阻碍了铝的阳极溶解过程，使氧化物薄膜下面的金属铝无法进一步与氧发生反应，从而使其表现出优良的耐蚀性。

我们把由于阳极过程受到阻滞而引起的金属或合金耐蚀性提高的现象叫作钝化。金属钝化后所处的状态称为钝态。金属钝化后形成的钝化膜主要是阻碍金属

离子的溶解反应，也就是降低离子的导电性，因此对阳极极化的过电位影响很大，使电位向正方向强烈偏移。金属钝化后的主要特征首先是金属的电极电位向正方向强烈偏移；其次是腐蚀速度剧烈降低，腐蚀速度有时可减小到原来的数百分之一到数千分之一。

1.2 金属的高温氧化

金属的氧化是指金属与环境介质中的氧化合而生成金属氧化物的过程。



在这一反应中，金属 M 失去电子而被氧化，而氧原子得到电子而还原为 O^{2-} 。金属的高温氧化在一般情况下都属于化学腐蚀过程。

除了氧、硫、卤素等也可以与金属发生类似的化合反应，生成金属硫化物、卤化物、氢氧化物等，这些过程称为广义的金属氧化。由于金属与硫、卤素等接触而引起氧化的情况并不多见，绝大多数情况下都是被环境介质中的氧所氧化，因此在本节中仅讨论狭义的氧化。

1.2.1 金属氧化的特征

金属氧化总是发生在金属与氧接触的表面上，腐蚀产物就生成在这个界面上。如果腐蚀产物是一层多孔、开裂或易脱落的表面膜，那么氧化的速度取决于这个氧化反应本身的性质，最终可以将整个金属都转化为金属氧化物。但如果生成的氧化物薄膜是一层具有保护性的表面膜，那么腐蚀过程的继续进行有赖于金属和氧通过这层氧化物薄膜的扩散过程。这层氧化物薄膜一旦在金属表面形成，就将使金属的氧化过程受到阻滞，从而使金属基体得到保护。

金属氧化生成的氧化物薄膜的性质取决于氧化物薄膜分子的体积与生成此氧化物薄膜所消耗的金属体积之比，这个比值又称为 Pilling-Bedworth 比，常用 φ 表示。当 $\varphi < 1$ 时，生成的金属氧化物体积小于消耗掉的金属体积，该氧化物薄膜不能全部占据消耗掉的金属分子原先所占有的空间，因此生成的氧化物薄膜必然是多孔性膜，不能对金属基体提供保护，金属还会继续被氧化。只有当 $\varphi > 1$ 时，才能在金属表面形成完整的金属氧化物薄膜。但如果 φ 过大，则在有限的空间内挤进过大的氧化物薄膜，必然造成氧化物薄膜内应力过大，生成的膜容易爆裂。一般认为要生成致密的氧化物薄膜， φ 应该在 1.2~2.0 之间，此时生成的氧化物薄膜体积膨胀不大，又受到微小的压应力，能较好地阻止金属与氧的进一步接触。

除此之外，金属氧化物薄膜能否有效地保护金属基体，还取决于该金属氧化

物薄膜的物理性质以及与金属的结合力。要在金属基体上生成致密的氧化物薄膜阻止金属进一步被腐蚀,该氧化物薄膜必须与金属具有良好的结合力和相近的热膨胀系数,氧化物薄膜本身还需具有一定的塑性和强度,否则即使生成了完整的氧化物薄膜覆盖在金属表面,也会因温度或应力的变化而发生开裂或剥落。

1.2.2 金属氧化物的类型

化学腐蚀的速度取决于表面氧化膜的性质,特别是膜的电子导电性和离子导电性。金属氧化物本身并不具备导电性,但带有缺陷的氧化物就具有了导电性。

金属氧化物属于离子型晶体,当它非常完整时,是优良的绝缘体,此时离子的移动很困难,金属的进一步氧化受到阻碍。但实际上,金属氧化物的离子晶体中总是存在着晶格缺陷,它使氧化反应进行所需要的离子或电子的传递成为可能,从而使金属表面的氧化物薄膜能够不断地生长。离子或电子的传递构成了导电性,所以氧化物的电导率大体上决定了它的生长速率。

根据氧化物的缺陷和导电情况,可把氧化物薄膜分为离子导体和半导体两大类。

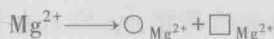
1. 离子导体

由于物质是不断运动的,只要晶体的温度高于绝对零度,晶体中的原子就会不断运动,并与周围原子之间的相互作用达到平衡。随着温度的升高,离子运动的动能也相应增加,如果晶格结点上的离子获得了比平均动能更大的能量时,能越过势垒从晶格结点跃出,进入到其他晶格的间隙成为晶格间隙离子。在原来的位置上则留下一个空位,称为离子空位。这种缺陷是由于热运动而产生的点缺陷,称为热缺陷。热缺陷是个熵增过程,因此从理想晶体到缺陷晶体是自发过程。

具有化学计量比缺陷,并且导电物质是间隙离子或离子空位的金属氧化物晶体称为离子导体。离子导体又可分为阳离子导体、阴离子导体和混合离子导体。

(1) 阳离子导体 由于阳离子的跃迁而形成等量的间隙阳离子和阳离子空位的热缺陷称为正 Frenkel 缺陷。间隙阳离子和阳离子空位都能发生移动,故称为阳离子导体,如 MgO 、 CaO 、 HgO 等。我们以 MgO 为例,图 1-7a 所示的是 MgO 的理想晶格结构,图 1-7b 所示的是具有正 Frenkel 缺陷的 MgO 晶格结构。

MgO 的这种缺陷方程式可以用下式来表示:



式中, $\bigcirc$ 和 $\square$ 分别表示间隙离子和离子空位。

(2) 阴离子导体 由于阴离子的跃迁而形成等量的间隙阴离子和阴离子空位的热缺陷称为反 Frenkel 缺陷。间隙阴离子和阴离子空位都能发生移动,故称

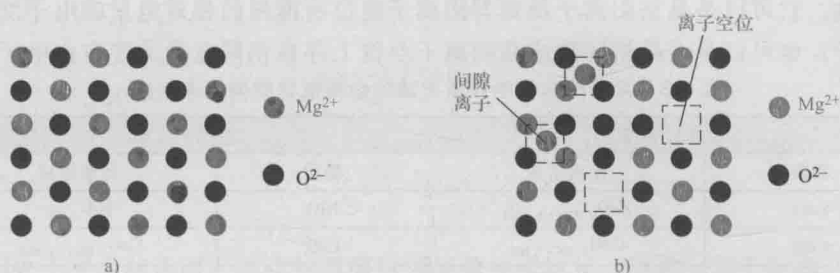
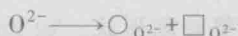


图 1-7 MgO 的晶格示意图

a) MgO 的理想晶格结构 b) 具有正 Frenkel 缺陷的 MgO 晶格结构

为阴离子导体，如 Al_2O_3 、 Sb_2O_5 、 La_2O_3 等。对于金属氧化物晶体，阴离子就是 O^{2-} 。其缺陷方程式为



(3) 混合离子导体 金属氧化物晶体中的阳离子或阴离子由于热运动获得了足够的能量，从原来的位置迁移到晶体表面，在原来的位置上留下不被其他离子占据的空位。这个空位可以随着热运动逐步扩散到晶体内部，造成内部的空位，这种缺陷称为 Schottky 缺陷。具有 Schottky 缺陷的金属氧化物都是混合离子导体。

在形成 Frenkel 缺陷时，离子挤入晶格间隙位置所需的能量要比仅产生 Schottky 空位所需的能量大，因此在温度不太高时，Schottky 缺陷的数目要比 Frenkel 缺陷数目大得多。

2. 半导体

离子导体的导电过程是通过离子的迁移来完成的，由于离子扩散速度慢，因而电导率低，对氧化反应的阻碍作用也大。但在具有非化学计量比晶格缺陷的晶体中，因含有准自由电子或电子空穴，其电导率大大增加，成为半导体，对氧化反应的阻碍作用也大为减小。

我们在精确测量金属氧化物的元素组成时，常常发现与其严格的化学计量比组成之间存在微小的差异，即在晶格中存在着少量过剩的金属离子或氧阴离子，因此形成了各种形式的晶体缺陷，这种缺陷可以称为非化学计量比缺陷。这类缺陷即使不存在热振动，也包含在原有的晶格之中。表 1-3 列出了几种常见的非化学计量比缺陷金属氧化物的元素组成。

(1) 金属过剩型半导体 金属过剩型氧化物可以有两种存在形式。第一种形式是过剩的金属离子位于晶格的间隙位置，为了保持晶体的电中性，必须同时存在与间隙金属离子数目相等的准自由电子（用 $\odot$ 表示）；或者是间隙阳离子得到电子而变成中性的间隙原子。第二种形式是晶格点阵上缺少阴离子，为了保持