

中国科学院 应用化学研究所集刊

第五集

(金屬腐蝕及防护專号)

科学出版社

中国科学院应用化学研究所集刊

第五集

(金属腐蚀及防护专号)

編輯者 中国科学院应用化学研究所

出版者 科 学 出 版 社

北京朝阳门大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

印刷者 中国科学院印刷厂

总經售 新 华 书 店

1961 年 12 月第 一 版

书号: 2433 字数: 122,000

1961 年 12 月第一次印刷

开本: 787×1092 1/16

(京) 0001—5,000

印张: 5 3/8

統一书号: 13031·1546

定 价: 0.77 元

本社书号: 2433·13-3

54.7
144
5:2

前 言

金属腐蚀及防护在我国是一门基础比较薄弱的学科,由于党和政府的重视,近几年来在全国范围内获得迅速的发展。中国科学院和各产业部门的研究机构中逐渐增加了关于金属腐蚀的研究组织,某些工厂也成立了腐蚀小组或耐腐蚀材料车间,高等学校中也开展了有关金属腐蚀方面的研究工作。中国科学院应用化学研究所金属腐蚀组成立以后,也做了一些工作;除了在化学通报上发表过一部分外,大部分的工作先前都没有发表。为了及时交流经验,推广成果,我们特将历年来未发表的报告,编成“金属腐蚀及防护专号”发表。虽然这些工作在生产上起了或将起一定的作用,但存在的缺点还很多,有些工作做得还不够深入,我们衷心希望读者对这些工作多提出批评和宝贵建议,作为我们的鞭策,以便今后改进。

中国科学院应用化学研究所

1961年6月

34025/116

中国科学院应用化学研究所集刊

第五集

(金属腐蚀及防护专号)

目 录

前言

卤素离子对于 18-8 钢在硫酸中的腐蚀速度的影响·····	沈行素、华保定 (1)
Ag ⁺ , Cu ⁺⁺ , Fe ⁺⁺⁺ , Ce ⁺⁺⁺⁺ 等离子对于 18-8 钢在硫酸中的缓蚀作用·····	····· 华保定、沈行素 (7)
关于铬酸盐对于钢铁的缓蚀作用·····	华保定、严铁城、严志平 (12)
苯甲酸盐的缓蚀作用·····	····· 华保定 (18)
关于铝在碱溶液中的腐蚀问题·····	华保定、单义斌、吴勤昌 (22)
铝离子对铜在酸溶液中腐蚀速度的影响·····	····· 金属腐蚀组 (25)
铝及铝合金在硫酸溶液中的阳极氧化·····	····· 陈俊明、高亢之、万传银、余柏年 (29)
铝线上绝缘氧化膜的制备·····	····· 金属腐蚀组 (35)
关于铅的阴极腐蚀问题·····	····· 华保定、顾良証、赵鸿本 (48)
铅在土壤中腐蚀的研究·····	····· 金属腐蚀组 (55)
钢铁零件在锌的磷酸盐溶液中处理的研究·····	····· 金属腐蚀组 (62)
钠汞齐的电解制造·····	····· 金属腐蚀组 (67)
铝的电解抛光·····	····· 金属腐蚀组 (77)
金属防腐用磷酸盐的制备的研究(摘要)·····	····· 华保定、钮秉良 (81)

卤素离子对于 18-8 鋼在硫酸中的腐蝕速度的影响

沈行素 華保定

C. M. Бабицкая 和 X. A. Цейтлин 发现^[1], 氯离子等卤素离子对于不銹鋼(18-8 鋼等)在硫酸中的腐蝕有着显著的阻抑作用, 并且阻抑程度与氯离子浓度的关系之間存在着—最大值。但是他們对于这一現象沒有作出任何的解釋。

在碱性或中性溶液中, 卤素离子对于鋼鉄的腐蝕有加速的作用, U. R. Evans^[2] 等认为这是因为卤素离子可以穿过氧化物膜, 以致于破坏了后者的保护作用。可是現在已知^[3], 还不到一个分子层的吸附的氧也可以使鉄鈍化, 因而 U. R. Evans 等的理論是不能成立的。З. А. Иофа 等进一步指出了^[4], 在硫酸溶液中, 卤素离子的存在非但不使鉄的溶解的阳极过程加速, 而且可以使它大大地降低, 即引起了鉄的某种程度的鈍化。吸附的測定表明^[5], 这时吸附在鉄表面上的卤素离子(例如 I^-)还不到一个单原子层。根据 З. А. Иофа, 卤素离子的作用是在于它使鉄表面上一些活性中心被屏蔽, 使金属电离的活化能增加; 类似于吸附氧的作用。Я. М. Колотыркин 等^[6,7] 曾詳細地研究过特性吸附的阴离子对某些金属上的氢过电位和阳极溶解过程的影响, 表明了視吸附阴离子的性質及其在溶液中的浓度而定, 它們既可以使氢过电位降低, 也可以使它升高。根据 А. Н. Фрумкин 的解釋, 阳离子的吸附可以使 ϕ_1 电位移向負方, 因而使氢的发生加速, 可是更深刻的吸附也可以使氢原子在金属表面上的吸附热 q_H 降低, 因而使氢的发生減慢, 即引起氢过电位的增加。Я. М. Колотыркин 等^[8] 也曾研究过卤素离子对于硫酸溶液中鎳的阳极溶解速度的影响, 研究表明了, 視硫酸的浓度而定, 碘离子的吸附既可以使鎳的溶解加速, 也可以使它減慢。作者們认为反应速度加快的原因是因为吸附的阴离子減弱了金属原子在晶格中的鍵能, 使它們易于进入溶液。

为了判明卤素离子对于不銹鋼的緩蝕作用的原因, 应该分別測定这些离子对于不銹鋼在硫酸溶液中的阴极过程和阳极过程的影响。这样的实验, 据我們所知, 現在还没有人进行过。

实 驗 方 法

在測量不銹鋼的阴极和阳极极化曲綫的同时, 我們用全沉浸法来測定不銹鋼在含有不同浓度的卤素离子的 $10N H_2SO_4$ 中的腐蝕速度。

腐蝕試驗所用的样品是 $40 \times 20 \times 0.4$ 毫米的 18-8 不銹鋼片。腐蝕試驗的时间为 24 小时或 48 小时, 温度为 $25 \pm 0.1^\circ C$ 。用样品的失重来表示腐蝕速度。

在測定极化曲綫时采取順測法, 即电流密度的变化是从小到大。样品的边缘用生漆涂盖。在測定时, 当电位的变化小于 1 毫伏/5 分钟, 即作为稳定值記下。参考电极为 $1N$ 硫酸亚汞电极, 但报告中所載电位均已換算成对标准氢电极的值(考虑了液体的接界电位)。每个实验重复 2—3 次, 电位的重现性一般在 $\pm 2-3$ 毫伏以內, 个别的达到 ± 5 毫

伏。

极化曲线有的是在通空气的情况下测定的,有的则是在通氢情况下测定的。在后一情况下电解氢先经过钨接触剂以除去其中的氧。阳极极化曲线在这二种情况下没有显著的差别。试验所用的硫酸、氯化钠、溴化钠和碘化钾都是保证试剂或分析纯试剂,水是二次蒸馏的。试验温度是 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

试验结果

首先,我们测定了不同浓度的 Cl^- , Br^- , I^- 对于 18-8 钢在 $10\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中的腐蚀速度的影响,所得结果示于图 1, 图 2 和图 3。

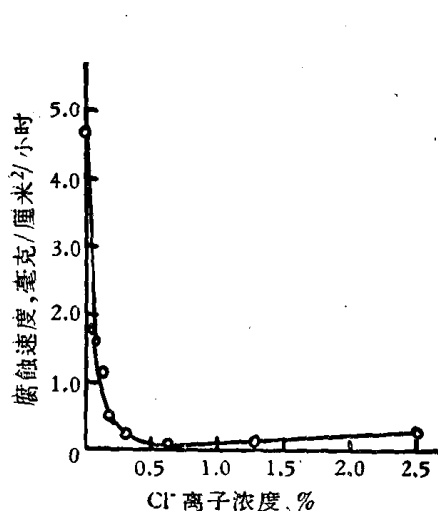


图 1 Cl^- 离子浓度对于 18-8 钢在 $10\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中的腐蚀速度的影响

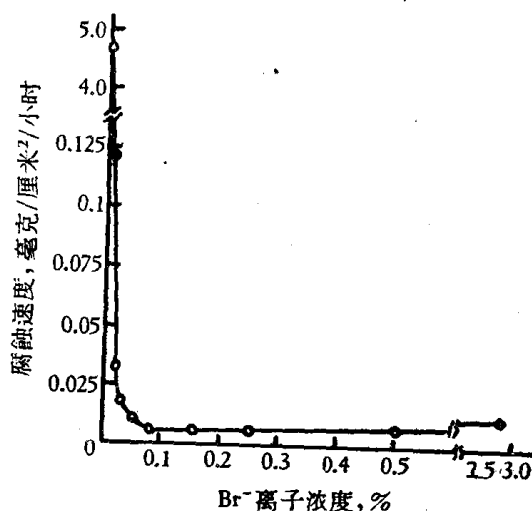


图 2 Br^- 离子浓度对于 18-8 钢在 $10\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中的腐蚀速度的影响

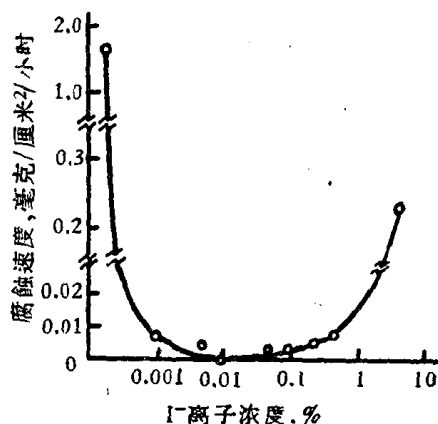


图 3 I^- 离子浓度对于 18-8 钢在 $10\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中的腐蚀速度的影响

其次,我们测定了 18-8 钢在加有不同浓度 Cl^- , Br^- , I^- 的 $10\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中的静止电位值,所得结果示于表 1。

然后我们在通空气情况下测定了 18-8 钢在加有不同量 Cl^- , Br^- , I^- 的 $10\text{N H}_2\text{SO}_4$ 中的阴极和阳极极化曲线,所得结果示于图 4 和图 5。

表1 18-8 鋼在不同組成電解液中的靜止電位值

電 解 液 組 成	10N H ₂ SO ₄	10N H ₂ SO ₄ + 0.63% Cl ⁻	10N H ₂ SO ₄ + 2.50% Cl ⁻	10N H ₂ SO ₄ + 0.08% Br ⁻	10N H ₂ SO ₄ + 0.01% I ⁻
靜止電位*, 伏	-0.111	-0.138	-0.161	-0.051	+0.018
靜止電位移動值, 伏	0	-0.027	-0.050	+0.060	+0.129

* 對於標準氫電極之電位。

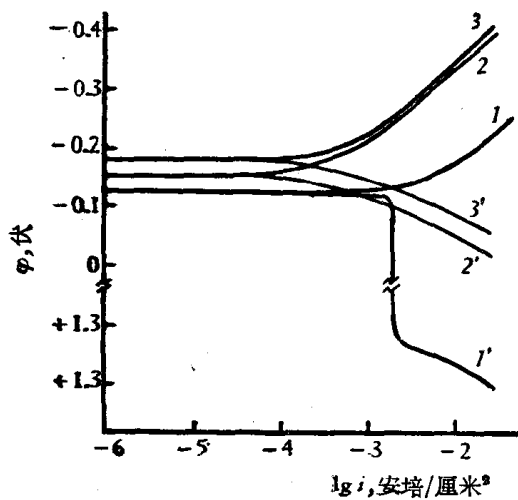


圖4 18-8 鋼在下列組成電解液中的陰極與陽極極化曲線

1—1'——10N H₂SO₄, 2—2'——10N H₂SO₄+1.25% Cl⁻, 3—3'——10N H₂SO₄+2.50% Cl⁻.

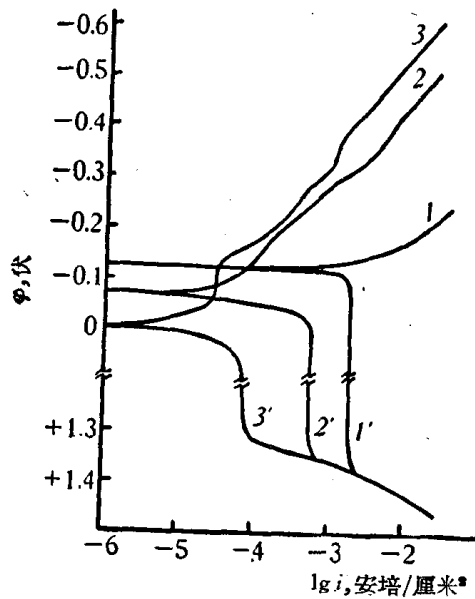


圖5 18-8 鋼在下列組成電解液中的陰極與陽極極化曲線

1—1'——10N H₂SO₄, 2—2'——10N H₂SO₄+0.08% Br⁻, 3—3'——10N H₂SO₄+0.01% I⁻.

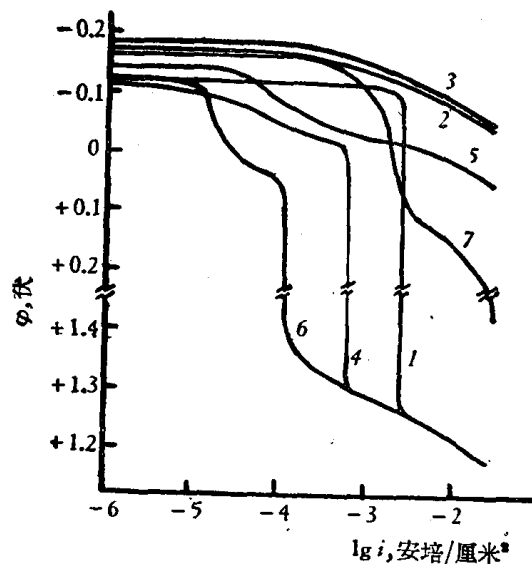


圖6 18-8 鋼在下列組成電解液中的陽極極化曲線(通氫下測定):

1——10N H₂SO₄, 2——10N H₂SO₄+1.25% Cl⁻, 3——10N H₂SO₄+2.5% Cl⁻, 4——10N H₂SO₄+0.08% Br⁻, 5——10N H₂SO₄+2.8% Br⁻, 6——10N H₂SO₄+0.01% I⁻, 7——10N H₂SO₄+4.5% I⁻.

此外,我們还在通氫的情況下測定了 18-8 鋼在加有不同濃度鹵素離子的 10N H₂SO₄ 中的陽極極化曲線,所得結果示于圖 6。

討 論

從圖 1, 2, 3 可以看到, I⁻, Br⁻ 和 Cl⁻ 離子對於 18-8 鋼在 10N H₂SO₄ 中的腐蝕有着顯著的阻抑作用。當鹵素離子的濃度逐漸增加時,腐蝕速度最初急劇下降,但當超過某一臨界濃度後,腐蝕速度又略微有些增加。在臨界濃度時,鹵素離子的阻抑作用按下列次序增加:

$$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-,$$

並且,在臨界濃度時的鹵素離子的濃度按下列次序降低:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{臨界}} > [\text{Br}^-]_{\text{臨界}} > [\text{I}^-]_{\text{臨界}}.$$

從圖 4 可見, Cl⁻ 離子的加入顯著地抑制了氫離子的放電過程,但同時卻加速了金屬電離的陽極過程。由於前一效應大於後一效應, Cl⁻ 離子的加入就使不銹鋼的腐蝕減慢了。可是當 Cl⁻ 離子的濃度從 0.63% (臨界濃度) 增加到 2.5% 時,氫過電位的增加不多,而陽極過程卻顯著地加速。這樣就解釋了為什麼氯離子的緩蝕作用不是很高,以及腐蝕速度在達到氯離子的臨界濃度以後又重新增加的原因。

從圖 5 和圖 6 可見, Br⁻ 和 I⁻ 離子不但劇烈地抑制了氫離子的放電過程,同時也抑制了金屬的電離過程,這和 З. А. Иофа 對於鐵所得到的結果是相似的。但是從電位的移向正方(表 1) 可以看到,少量的 I⁻ 和 Br⁻ 離子對於陽極過程的抑制作用大於它們對於陰極過程的抑制作用,並且還促進了 18-8 鋼的鈍化;而在鐵的情況下^[4], I⁻ 離子對於氫的發生的阻礙作用大於它於陽極溶解過程的阻礙作用,並且也不能觀察到 I⁻ 離子等促進金屬鈍化的現象。

從圖 6 還可以看到,當 I⁻ 和 Br⁻ 的濃度分別增加到 4.5% 和 2.8% (與 1.25% Cl⁻ 等當量濃度) 時,它們不但不能進一步抑制金屬的電離過程,而且使不銹鋼的鈍化更難發生。同時, Br⁻ 和 I⁻ 的濃度的繼續增加對氫離子的放電過程的影響不大,因而腐蝕速度又重新稍有增加。

這樣, Br⁻ 和 I⁻ 離子的較高的緩蝕效率是因為它們使陰極和陽極過程同時受到劇烈的阻滯。在更高的 Br⁻ 和 I⁻ 的濃度下,由於陽極過程的加速,腐蝕速度又重新增加,這樣就解釋了臨界濃度的出現的原因。

鹵素離子在不同的濃度下可以對金屬的溶解過程起着如此不同的作用,這個原因是值得討論的。

對於氫的發生的情況,根據已知的氫過電位理論^[3],

$$\eta_K = K - \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_K + \phi_1 - \frac{q_H}{F}. \quad (1)$$

根據 А. Н. Фрумкин 的意見,陰離子的特性吸附既可以使 ϕ_1 移向負方,因而使氫過電位降低,或者,陰離子與金屬表面的更深刻的作用也可以使金屬表面上氫原子的吸附中心被屏蔽,使吸附熱 q_H 降低,因而使氫過電位升高。在我們的情況下,在所研究的鹵素離子的濃度範圍內,鹵素離子都使過電位升高,因而可以認為,在這一情況下,鹵素離子的吸附主要地使氫的吸附熱降低,即 q_H 的效應大於 ϕ_1 的效應。

对于不銹鋼的阳极溶解过程說来,如实验表明的那样,卤素离子的影响相当复杂。初步可以认为,金属的阳极溶解过程可以下式表示:

$$i = k[\text{Me}]^{\gamma} \cdot e^{\frac{W^0 - \beta(\varphi - \psi_1)F}{RT}}, \quad (2)$$

其中 $[\text{Me}]^{\gamma}$ 是金属表面上参加电离反应的金属的原子数,它在一般的情况下可以认为是常数。 W^0 是金属电离的活化能,它可以随着表面状态的变化而变化。

在第一种情况下,如果阴离子的吸附主要地是使 ψ_1 电位移向负方,那么从上式可以看出,阳极过程将要加速。在氯离子的情况下,在所研究的浓度范围内,氯离子的吸附总是使得阳极过程加速。在这里,显然 ψ_1 的效应起着主要的作用。Я. М. Колотыркин^[8] 认为,阴离子(例如 I^-)的吸附可以使金属(例如铜)原子在其晶格中的键能减弱,因而使金属易于进入溶液。这一解释与上一解释(ψ_1 的效应)相类似,应该认为也是可能的。

可是还存在着第二种可能的情况。如果被吸附的阴离子(例如 I^-)与金属形成的键是十分牢固的,这些离子也可以使金属溶解的活性中心(例如活性较大的晶面)被屏蔽,使金属溶解的活化能 W^0 增加,因而根据方程式(2),使金属溶解的速度减慢。如果在式(2)中, $[\text{Me}]^{\gamma}$ 代表的是活性的金属原子数,那么活性的原子数的减少也应该导致同一结论。所以在一般情况下,对于金属的阳极溶解过程,如果第一种效应(ψ_1 的降低的效应)大于第二种效应(活化能升高的效应),那末将要观察到阳极溶解速度的增加,如氯离子的情况那样。反之,如果第二种效应大于第一种效应,那么将要观察到阳极溶解速度的减慢,如溴和碘离子在“临界浓度”以下的情况那样。

可是在实验中还观察到,当 Br^- 和 I^- 的浓度继续增加时,阳极溶解的速度又重新有所增加。可能的是,最初被这些离子吸附的是金属表面上那些最活泼的区域,即最活泼的溶解的活性中心,这时,活化能的升高远大于 ψ_1 降低的效应,因而最初观察到溶解速度的强烈的降低。可是在这些最活泼的活性中心被屏蔽以后,如果继续增加溶液中的 Br^- 或 I^- 的浓度,表面上一些较不活泼的活性中心也可能被吸附,这时,金属与阴离子的结合可能不那样强烈,因而总的说来,以后的吸附所引起的 ψ_1 的降低将大于活化能的增高的效应。这样就观察到溶解速度的重新升高。

結 論

(1) 卤素离子对于 18-8 鋼在硫酸中的腐蚀有着显著的阻碍作用。对于每种卤素离子说来,都存在着某一“临界浓度”,当超过这一浓度时,腐蚀速度又重新增加。

(2) Cl^- 离子降低腐蚀速度的主要原因是由于阻碍了阴极过程。相反,它对阳极过程有一些促进作用。当 Cl^- 的浓度超过临界浓度时,后一作用的增加大于前一作用的增加,因而腐蚀速度又重新增加。

(3) Br^- 和 I^- 离子降低腐蚀的原因是由于它们既阻碍了阴极过程,也阻碍了阳极过程,并且后一作用大于前一作用。可是当 Br^- 和 I^- 的浓度继续增加时,它们对阳极过程的阻抑作用就反而减弱,这就引起了“临界浓度”的出现。

(4) 根据迟缓放电理论,用 ψ_1 电位的变化、氢原子吸附热的变化以及金属溶解的活化能的变化分别讨论了卤素离子对于金属上的阴极过程和阳极过程的影响的可能机构。

致谢: 本工作在结果的讨论和报告的编写方面得到朱荣昭先生重要的指导,作者在此谨致衷心的感谢。

謝意。

(工作日期: 1957 年 1 月至 9 月)

参 考 文 献

- [1] С. М. Бабицкая и Х. А. Цейтлин, Исследования по нержавеющей стали, (1956), стр. 69.
- [2] U. R. Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, 1946.
- [3] 弗鲁姆金等著, “电极过程动力学”(科学出版社, 1957).
- [4] З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН, 69, 213 (1949).
- [5] З. А. Иофа и Г. Е. Рождественская, ДАН, 91, 1159 (1953).
- [6] Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, ЖФХ, 25, 1355 (1951).
- [7] Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, ЖФХ, 27, 1344 (1953).
- [8] Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, ЖФХ, 29, 1477 (1955).

Ag^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ce^{++++} 等离子对于 18-8 鋼 在硫酸中的緩蝕作用

華保定 沈行素

18-8 型不銹鋼在硫酸中是不穩定的,但是如果在硫酸中加入少量的 Ag^+ , Cu^{++} 等离子,那么就有可能使腐蝕完全停止. 研究这一現象对于扩展不銹鋼在硫酸和硫酸銨工业中的应用有一定的意义. 除此以外, Ti , Zr 等金属在某些介质中的腐蝕也可以用 Cu^{++} 等离子来防止,因此研究这一現象对于如何抑制易于鈍化的金属在活性-鈍性边缘状态下的腐蝕也有一定的意义.

虽然过去有很多作者研究过 Ag^+ , Cu^{++} 离子的緩蝕作用,但是各个作者对此的解释却很不一样. Шульгин^[1] 等认为, Ag^+ , Cu^{++} , Hg^{++} 等对于不銹鋼在硫酸中的緩蝕作用,是由于它們析出在金属表面上氧化物膜的空隙中使膜更紧密完整因而隔离了硫酸的作用所致.

Kiefer^[2] 等研究了許多硫酸盐对不銹鋼在硫酸中的腐蝕的影响,得出阳离子的緩蝕作用与它們的电位序有关,电位愈正,緩蝕作用愈大,因此緩蝕作用的效能是 $\text{Cu}^{++} > \text{Sn}^{++} > \text{Ni}^{++}$. 但是他們也不能作出合理的解释.

Uhlig^[3] 根据 Cu^{++} , Fe^{+++} 离子的浓度与 18-8 鋼在硫酸中的电位之間的关系是服从由 Langmuir 吸附等温式所导出的公式,而认为这些离子的緩蝕作用是由于它們被吸附在 18-8 鋼表面上所致. 他并且根据同一理由认为, CrO_4^- 对于铁的、 O_2 对于不銹鋼的、 Cu^{++} , Fe^{+++} 等对于 Ti 的鈍化作用也都是由于吸附.

Томашов^[4] 在研究阴极性合金添加剂 (Pt , Pd , Ag , Cu) 对于不銹鋼在硫酸中的腐蝕的影响时,也曾研究过 Ag^+ , Cu^{++} 等离子对于不銹鋼在硫酸中的緩蝕作用. 他认为这种緩蝕作用是由于这些离子析出在不銹鋼表面上,增加了阴极的有效面积,因而促进了氧的去极化过程而使阳极区达到了鈍化所需的电流.

Томашов 所作的解释是可能的,但除了这种作用外, Ag^+ , Cu^{++} 等的緩蝕作用还可能在于它們能够作为有效的阴极去极化剂. 这些离子在开始还原的一瞬间即能产生一与离子浓度有关的还原电流,如果这一还原电流超过了不銹鋼鈍化所需的最小电流,就能使不銹鋼鈍化并使腐蝕几乎完全停止. 显然,弄清楚这些离子的作用原理对今后选择这一类的緩蝕剂有一定的意义.

此外,我們特別觉得 Uhlig 的解释的根据是不够充分的,虽然吸附对于鈍化常常起着重要的作用,有时甚至是决定性的作用,但是根据 $\frac{C}{\Delta E}$ 与 C 成直綫关系(这里 C 是緩蝕剂浓度, ΔE 是加入緩蝕剂后所引起的电位移动)来判断吸附却很危险,因为这一試探方法很不灵敏,关于这一点在有关吸附的专著中也曾被指出过. 我們觉得在 Uhlig 的工作中

所测得的电位很可能是钝化了的 18-8 鋼所表现出来的氧化-还原电位, 就象 Frank 和 Weil^[5] 在研究铁在 $Ce^{+++}-Ce^{++++}$ 溶液中的行为时所得的结论一样。因为 $C-C/\Delta E$ 的关系曲线是 Uhlig 的缓蚀剂的吸附理论的重要实验依据之一, 因此我们认为, 通过 Fe^{+++} , Cu^{++} 的缓蚀作用的研究来校验 Uhlig 的结论的正确性也具有一定的意义。

实验部分及结果的讨论

首先, 我们测定了 18-8 鋼电极在加有不同浓度的 Fe^{+++} 的 0.2N H_2SO_4 中的电位, 并同时测定了镀铂黑的铂电极在同一溶液中的电位, 结果二者的电位完全一样(见图 1)。因此很明显, Uhlig 所测得的电位实际上是溶解下来的微量 Fe^{++} 与溶液中的 Fe^{+++} 所组成的氧化-还原体系的电位。

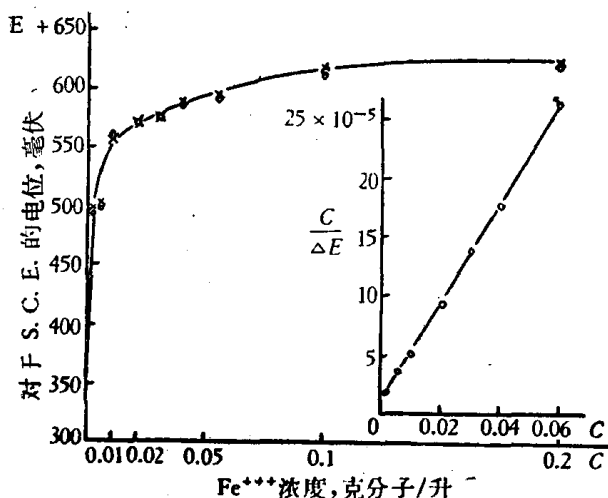


图 1 Fe^{+++} 浓度对于 18-8 鋼及铂电极在 0.2N H_2SO_4 中的静止电位的影响
○——18-8 鋼, ×——铂。

但是如果我们把 $C/\Delta E$ 对 C 作图(这里 C 是 Fe^{+++} 离子浓度, ΔE 是由于 Fe^{+++} 离子的加入而引起的电位变化), 我们也得到一直线关系(图 1)。这就证明 Uhlig 根据这一直线关系而认为缓蚀剂是通过吸附起作用, 这是不合适的。

其次, 我们测定了 18-8 鋼在加有不同浓度 Ag^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ce^{++++} , $Cr_2O_7^{2-}$, VO_3^- 等离子的 10N H_2SO_4 中的腐蚀速度。实验结果表明, 对所有这些离子来说都存在着某一个临界浓度。当添加剂浓度超过这一浓度时, 18-8 鋼就几乎完全不受腐蚀, 但如不到这一浓度, 则这些离子对腐蚀速度就几乎没有影响, 并且溶液中这些离子所特有的颜色由于被还原而很快消失(我们还试验了 MnO_4^- , 虽然它在硫酸中很不稳定, 但所表现出来的作用与上述这些离子也是一样的)。值得指出的是, 这一临界浓度非常清晰, 没有中间状态存在。此外, 临界浓度与样品的表面处理有很大关系, 对于新磨光的样品, 磨光后放置几天或者是用酸处理过的样品说来, 临界浓度之值可以相差相当多, 并且它的数值与样品的大小也有关系(这很可能是由于扩散情况的不同)。在这一工作中我们

统一地选择了大小为 $13 \times 6 \times 0.4$ 毫米的带有一细柄的样品, 边缘、柄及一面均用生漆涂盖, 用 0 号砂布磨光, 用硅藻土去油, 再用蒸馏水冲洗并用滤纸吸干, 迅速称量至精确度为 1 毫克, 然后挂入盛有待测溶液的试管中进行腐蚀试验, 样品从磨光完毕至放入溶液, 其间均规定为 3 分钟, 试验时间为 2 小时。平行试验一般为 3 个, 在临界浓度附近达 6—8 个, 重现性相当好, 所得结果示于图 2。

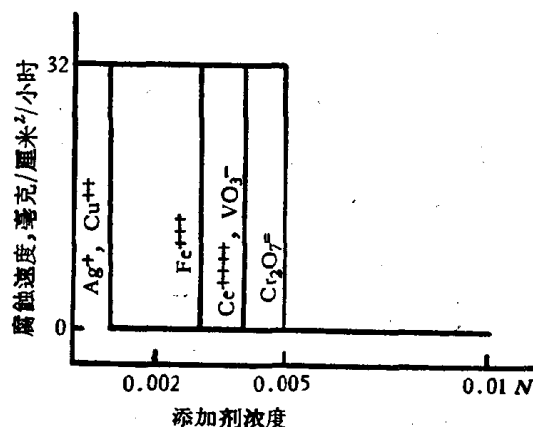


图 2 18-8 鋼在 10N 硫酸中停止腐蚀所需添加剂的最低浓度

我們又測定了 18-8 鋼鈍化所需最小電流密度, 方法如下: 將與腐蝕試驗時所用相同的樣品預先接向恆電流裝置的正端(負端接在輔助鉑電極上), 然後插入 $10N\ H_2SO_4$ 中, 這樣就使樣品一浸入溶液就有一定密度的陽極電流通過, 然後根據電位來判斷, 在這一電流密度下電極處在活化狀態還是鈍化狀態(此時鈍化電極與活化電極的電位相差達 1 伏以上)。重複試驗一般也是 3 個, 但在臨界電流密度附近時則多至十幾個, 結果的重現性也很好。試驗的結果得出, 在這種條件下鈍化所需最小電流($I_{\text{鈍化}}$)為 200~250 微安。

我們又測定了在 $10N\ H_2SO_4$ 中的不同濃度的 Ag^+ , Cu^{++} 等離子在 18-8 鋼上的最大還原電流。由於用普通的極化曲線測定法時, 電極表面離子濃度會很快地降低, 因此得到的還原電流就愈來愈小, 得不出任何結果, 如果強烈攪拌溶液, 則當陰極電流大時, 電極的鈍化狀態就被破壞而開始腐蝕, 也得出不出任何結果。因此我們採用了示波極譜法來測定。試驗時用一以 0.3 伏/秒的速度變化着的直流電壓加在 18-8 鋼電極(與上面所用的相同)以及一不極化的電極(在 Ag^+ 溶液中時為 Ag , 在 Cu^{++} 溶液中時為 Cu , 在其他離子溶液中時為一大面積的甘汞電極)上, 使 18-8 鋼陰極極化, 然後用照片記錄電流與時間的關係(亦即電流與外加電壓的關係), 所得結果示於圖 3。從圖 3 可以看出, 對於 Ag^+ , Cu^{++} ,

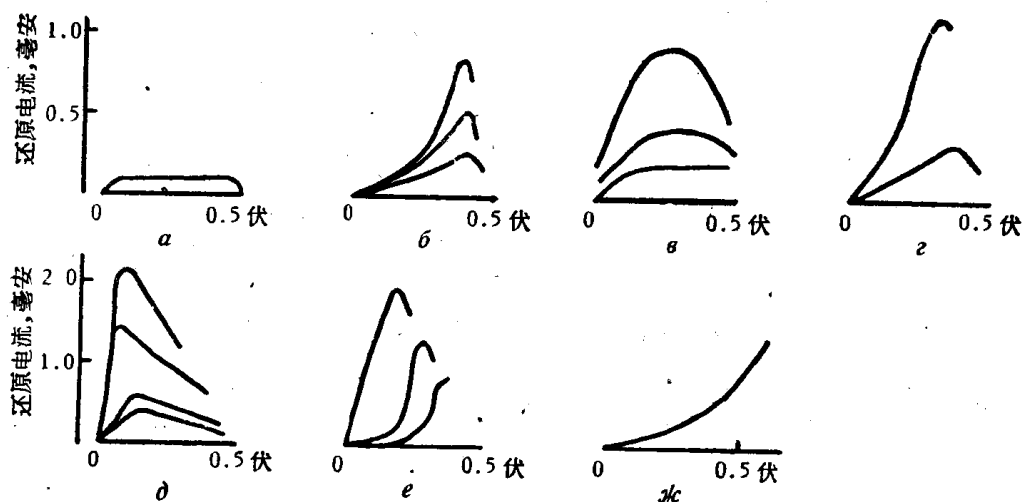


圖 3 18-8 鋼在加有不同添加劑的 $10N\ H_2SO_4$ 中的陰極還原電流與外加電壓的關係
 a) $10N\ H_2SO_4$; b) $10N\ H_2SO_4 + 0.002, 0.005, 0.01M\ Fe^{+++}$; c) $10N\ H_2SO_4 + 0.002, 0.005, 0.01M\ Ce^{++++}$; d) $10N\ H_2SO_4 + 0.001, 0.002, 0.005, 0.01M\ Ag^+$; e) $10N\ H_2SO_4 + 0.002, 0.005, 0.01M\ Cu^{++}$; f) $10N\ H_2SO_4 + 0.01N\ Cr_2O_7^{=}$.

Fe^{+++} , Ce^{++++} , VO_3^- 等說來都出現了一峯值還原電流($I_{\text{峯值}}$)——也即在这种試驗條件下靠近電極表面層中這些離子還原時所能給出的最大電流(其中也包括氧的還原)。當電極表面層中的離子消耗完以後, 繼續的還原就要靠擴散, 因此電流就降低很多。但是, 對於 $CrO_4^{=}$ 來說却得不到這一峯值還原電流。當外加電壓上升至 -1 伏時, 就開始放出氫的過程, 並且電極也活化了, 這說明 $CrO_4^{=}$ 的還原情況與其他離子是很不相同的, 它很難在鈍化的不銹鋼表面上被還原。對於 Ag^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ce^{++++} , VO_3^- 說來, 峯值電流和濃度的關係示於圖 4。

如果認為 Cu^{++} , Ag^+ 等離子的緩蝕作用是由於它們的去極化作用促進了不銹鋼的鈍化的話, 那麼可以得出, 在緩蝕劑起作用的濃度下, 這些離子的還原峯值電流應大於鈍化

所需的最小电流,即 $I_{\text{峰值}} > I_{\text{钝化}}$,而在缓蚀剂的临界浓度下则 $I_{\text{峰值}} = I_{\text{钝化}}$ 。

根据图 2 和图 4 可以看出,在临界浓度下,对于 Ag^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ce^{++++} , 和 VO_3^- 说来,其峰值电流分别为 250, 300, 300, 300, 450 微安,与钝化所需的最小电流 200—250 微安级数相同。如果考虑到峰值电流与电压变化速度的关系,以及样品插入速度的差别,

那么它们之间的这一相符程度是令人满意的。

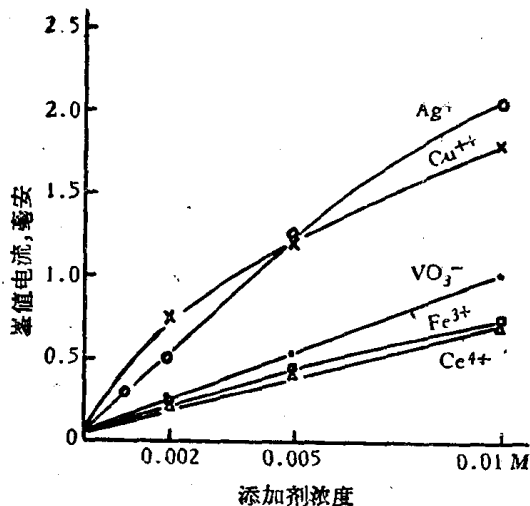


图 4 18-8 钢在加有添加剂的 10N H_2SO_4 中的阴极还原峰值电流与添加剂浓度之间的关系

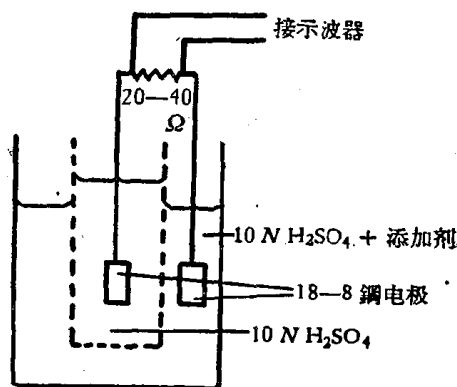


图 5 测定 18-8 钢 | 10N H_2SO_4 : 10N H_2SO_4 + 添加剂 | 18-8 钢电池短路后电流与时间的关系所用装置

为了进一步证明这些离子的缓蚀作用主要在于它们的去极化性能而与这些离子的吸附无关,我们进行了如下的实验.将加有添加剂的 10N H_2SO_4 与不加添加剂的 10N H_2SO_4 两种溶液用多孔瓷杯隔离起来,在加有添加剂的溶液中事先放入一块 18-8 钢电极,并待其钝化,一端通过一 20—40 欧姆的电阻与另一块同样大小的 18-8 钢电极(电极大小与处理方法均与前同)相连,在将后者插入 10N H_2SO_4 溶液中去的同时,立刻用示波器记录 18-8 | 10N H_2SO_4 : 10N H_2SO_4 + 添加剂 | 18-8 电池通过一电阻接通后电流与时间的关系.实验所用装置示于图 5.对于不同离子所得结果示于图 6.从图 6 可以看出,在电池刚接

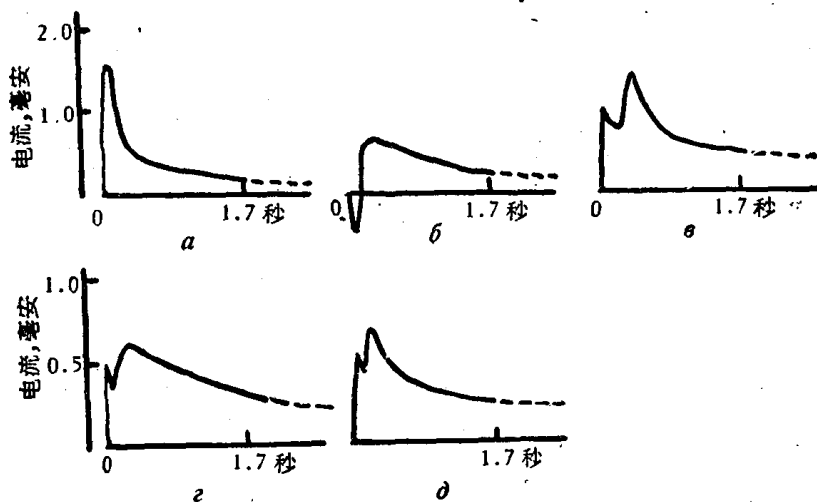


图 6 18-8 钢 | 10N H_2SO_4 : 10N H_2SO_4 + 添加剂 | 18-8 钢电池短路后电流与时间的关系

a) 0.002M Ag^+ ; b) 0.002M Cu^{++} ; c) 0.005M Ce^{++++} ;
d) 0.005M VO_3^- .

通时,在 $10N\ H_2SO_4$ 中的电极是阳极,在有添加剂的溶液中的电极是阴极,在一瞬間綫路中有相当大的电流流过,但这一电流逐渐地随着時間降低到接近于零,在此同时,两块不銹鋼都达到鈍化状态而不腐蝕。实验証明,如果外套筒内添加剂不足的話,内外二块不銹鋼就都活化了。这一实验証明了 18-8 鋼的鈍化并不需要与 Cu^{++} , Ag^+ , Fe^{+++} 等离子直接接触,因此也就与这些离子的吸附无关,与析出的 Ag , Cu 的“堵塞”作用或是降低氢的过电位的作用也无关。在銅离子的情况下,由于刚插入 $10N\ H_2SO_4$ 中去的电极上可能吸附一层氧,电位較正,所以当电池开始接通时它是阴极,但当这层氧消耗完后又成为阳极了。

在上述这些实验中 $Cr_2O_7^-$ 的作用是比较特殊的,它很难在事前鈍化了的不銹鋼阴极上被繼續还原,因此在示波极譜图上也不出現由于 $Cr_2O_7^-$ 还原而引起的还原电流。并且,在将 $18-8|10N\ H_2SO_4|10N\ H_2SO_4 + 0.01N\ K_2Cr_2O_7|18-8$ 电池接通时,不但浸在 $10N\ H_2SO_4$ 中的 18-8 鋼不能鈍化,相反地在加有重鉻酸鉀的硫酸中的电极也由于放出氢而被活化了。这一現象說明在这种情况下 $Cr_2O_7^-$ 和 Ag^+ , Cu^{++} 等离子不一样,它在鈍态的不銹鋼电极上作为去极化剂的效率很低。因此可能它的緩蝕作用与吸附也有一定的关系。

此外,对于很多作者观察到的一个現象,即不銹鋼在加有 Cu^{++} 离子的硫酸溶液中的电位正于 $Cu-Cu^{++}$ 系統的平衡电位^[1,3,4],我們觉得可以根据上面的結果解释如下:当不銹鋼电极由于 Cu^{++} 离子的去极化作用(也包括溶解在溶液中的 O_2 的去极化作用)而被鈍化以后,电位最初移近至銅电极的电位,但是由于氧的存在,还原时析出的銅便又重新溶解,此时氧的去极化作用使不銹鋼电极的电位移向更正,最后表现为一个在一定程度上被极化了的氧电极。

結 論

1. Ag^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ce^{++++} , VO_3^- , MoO_4^- , $Cr_2O_7^-$ 等离子对于 18-8 鋼在硫酸中有着显著的緩蝕作用,但是它們的浓度必須超过某一临界浓度,否則完全不起作用。

2. 証明了 Ag^+ , Cu^{++} , Fe^{+++} , Ce^{++++} , VO_3^- 等离子緩蝕作用主要在于它們的去极化作用。当它們能給出的阴极还原电流超过鈍化所需的电流时,18-8 鋼即能鈍化而不被腐蝕。

3. 証明了 Uhlig 根据 $C/\Delta E$ 和 C 的关系来判断緩蝕剂的作用机理的方法是不可靠的。

致謝: 本工作中用示波极譜进行的試驗是在江宜进同志的协助下进行的,作者在此致以衷心的謝意。

(工作日期: 1958 年 1 月至 7 月)

参 考 文 献

- [1] Б. П. Артамонов и А. И. Шульгин, Труды 2-й Конференции по коррозии металлов, Том 2, (1943), стр. 86—103.
- [2] G. C. Kiefer and W. Renschaw, *Corrosion* **6**, No. 8, (1950).
- [3] Н. Н. Ухлиг and А. Геары, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 215 (1954).
- [4] Н. Д. Томашов и Г. П. Чернова, Проблемы коррозии и защиты металлов (1956), стр. 68—78.
- [5] U. F. Frank and K. G. Weil, *Z. Electrochem.*, **56**, 814 (1952); *Коррозия металлов*, **3**, 372 (1957).

关于铬酸盐对于钢铁的缓蚀作用

華保定 嚴鉄城* 嚴志平*

在各种钝化性缓蚀剂中,铬酸盐是用得最广泛的一种,因此它的作用原理也得到了特别多的探讨与研究。但是到现在为止,铬酸盐的缓蚀作用的原因还没有完全弄清楚。例如, U. R. Evans 和 T. P. Hoar^[1] 曾分析过钢在铬酸盐中处理后所形成的保护膜,并且证明其中含有 0.04—0.07 微克/厘米² 的 Cr。因此他们认为铬酸盐起缓蚀作用的原因在于铬酸盐使微阳极附近的 Fe^{++} 氧化而生成 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 的混合物,从而保证了氧化物膜的完整性所致。Mayne 和 Pryor^[2] 曾用电子衍射法研究用酸除去氧化物膜后的铁浸在铬酸钾溶液中时形成的表面膜,他们认为 CrO_4^{--} 的缓蚀作用在于使铁氧化成一层有保护性能的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在 Evans 以后的工作中,也认为 CrO_4^{--} 的作用主要在于使铁氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 并且对他以前三价铬起保护作用的假说表示不肯定^[8]。不少其他学者也基本上同意这种氧化物膜理论^[3]。

但是, N. Hackerman^[4] 和 H. H. Uhlig^[5] 却持有一完全不同的见解。Uhlig 根据缓蚀剂浓度与缓蚀剂所引起的电位变化之间的关系认为, CrO_4^{--} 等的作用在于吸附。但是 Uhlig 的推导是不严格的,结论也是不可靠的。Hackerman 从他的实验得出,钢铁在铬酸盐中处理后表面上铬的量仅 5.2×10^{15} 原子/厘米²,相当于一单分子吸附层;另外,他认为表面铬量与 pH 之间的关系也表征着铬酸离子、 OH^- 等之间的竞争吸附。因此他认为铬酸盐的保护作用的原因主要在于吸附。倾向于吸附理论的还有 Robertson^[6], Розенфельд^[7] 等。

但是,无论是 Evans, Hackerman 和 Uhlig 都没有能直接证明,保护膜中的铬是以三价或六价的状态存在的,原因在于铬量太少,化学分析无能为力,而放射性同位素也不能区别这二种状态。

在我们以前的工作(未发表)中曾测定过钢铁在铬酸盐溶液中的阳极电量-电位曲线,在 0.25—0.45 伏(对于饱和甘汞电极)的电位区内出现一个折扭;我们认为这一折扭可能是由于表面上的三价铬氧化成六价铬所引起的。

这一工作的目的是利用阳极电量-电位曲线的测定来判断钢铁表面在用铬酸盐溶液处理后表面上三价铬的量与铬酸盐溶液 pH 和表面预处理的关系;并结合腐蚀试验来估计三价铬和吸附的六价铬以及空气中形成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的保护作用。

实 验 部 分

(一) 实验方法 试验时电解槽与甘汞电极都浸在 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温水槽内。所用微安培表的精密密度为 $\pm 1\%$, 所用电位差计为 ЛП-5 型 pH 计,误差约为 ± 3 毫伏。样

* 复旦大学在应用化学研究所做毕业论文(1958年)的同学。

品为低炭鋼絲,其成分如下:

C 0.12%, S 0.035%, P 0.030%, Mn 0.55%, Si 0.045%.

所用試剂均为分析純或化学純的,所有溶液都用二次蒸餾水配制.

在一般情况下(特別注明者例外),样品在試驗前分別用 2/0, 3/0, 4/0 砂紙磨光(每种砂紙磨 300 下),然后用硅藻土泥浆去油,用两次蒸餾水洗淨,然后浸入鉻酸盐溶液中处理 30 分钟(从砂紙打磨完毕到放入溶液的时间为 3 分钟). 在处理时为了避免鋼样与容器的接触点产生局部电池*并提高实验的重复性,样品不与容器接触. 样品的不用部分用生漆(在 160℃ 下烤干)絕緣,以免发生水綫效应.

在处理完毕后,取出样品并用二次蒸餾水洗淨,浸入含 0.005M 碳酸鈉和碳酸氫鈉以及 0.02M 磷酸氫二鈉的緩冲溶液中 10 分钟并在恒电流下进行阳极极化,測定电量-电位曲綫. 溶液中加入 0.005M 碳酸鈉和碳酸氫鈉是为了使溶液的 pH 值保持一定(10.0),加入磷酸氫二鈉的目的是保証在測定时金属不遭受腐蝕. 所有的电量-电位曲綫,都在这种溶液中(以下簡称溶液 1)測定.

阳极极化时所用电流密度都是 2 微安/厘米². 每一試驗重复三次.

实验結果与討論

我們把鋼样在不同 pH 的 0.01M 鉻酸盐溶液中处理 30 分钟,然后在溶液 1 中測定阳极电量-电位曲綫,所得的結果示于图 1. 为了使曲綫不致重迭,每一曲綫向右移一定

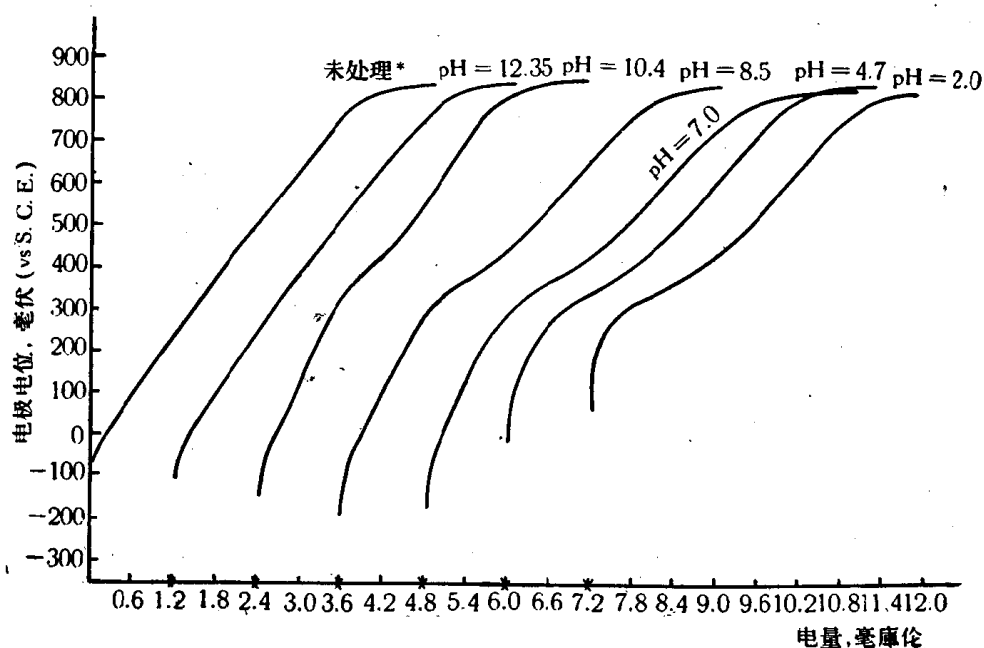


图 1 鋼样在不同 pH 值的鉻酸盐溶液中处理后的电量-电位曲綫
电流密度 2 微安/厘米²; 溫度 25℃.

* 未用鉻酸盐处理,直接在溶液 1 (0.02M Na_2HPO_4 + 0.005M Na_2CO_3 + 0.005M NaHCO_3 , pH = 9.7)中測定. 其余为在該 pH 的 0.01M K_2CrO_4 溶液中处理 30 分钟,用水冲洗后在溶液 1 中測定.

* 当样品与容器接触时三价鉻量会有所增加.