

金属的腐蚀与防护

赵麦群 雷阿丽 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书系统地阐述了金属腐蚀和防护的原理,并将所涉及的其它学科的知识给予恰当的阐明。考虑到材料专业学生的知识特点和将来工作的工程需要,本书参照国内外相关资料和教材,本着由浅入深,通俗易懂,理论联系实际,便于自学的原则编写而成。为体现理工科学生理论与实际结合紧密的特点,书中列举了大量的金属材料腐蚀与防护实例,以便于学生用所学知识很好地解决工程实际问题。

本书可用作高等院校材料类专业本科生及研究生的课程教材,也可作为材料防护工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

金属的腐蚀与防护/赵麦群,雷阿丽编著. —北京:国防工业出版社,2002.9

ISBN 7-118-02880-0

I. 金… II. 赵… III. ①腐蚀-高等学校-教材
②金属表面保护-高等学校-教材 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 039703 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 1092 1/16 印张 14 322 千字

2002 年 9 月第 1 版 2002 年 9 月北京第 1 次印刷

印数:1-3000 册 定价:19.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

前 言

《金属的腐蚀与防护》是材料专业学生的一门必修课,是材料成型、材料物理和材料化学专业学生的一门选修课,其目的是使学生掌握金属的腐蚀与防护原理,解决工程实际中材料的腐蚀与防护问题。

金属材料腐蚀是一个普遍的问题,存在于国民经济各个领域。它弱化金属材料的力学性能和物理化学性能,引发重大事故,是材料科学领域中的重要研究课题。但是腐蚀与防护原理比较复杂,它涉及冶金学、化学、电化学、物理化学、金属工艺学、高分子物理学和高分子化学等学科的知识,加上金属材料具体腐蚀形态及防护方法的多样性和复杂性,要掌握这门专业知识和理论,必须学习相关学科的理论 and 腐蚀与防护自身的理论。鉴于目前材料学科学生知识面宽而浅的特点,便于其它专业学生选修,我们尽可能系统地阐述金属腐蚀和防护的原理,并将所涉及的其它学科的知识给予恰当的说明,本教材参照国内外的相关资料和教材,考虑到材料专业学生的知识特点和将来工作的工程需要,本着由浅入深、通俗易懂、理论联系实际、便于自学的原则,编成此书。为了体现理工科学生理论与实际结合紧密的特点,书中列举了大量的金属材料腐蚀与防护实例,以便于学生用所学知识很好地解决工程实际问题。因此,本书既是一本金属材料腐蚀与防护方面的教科书,又是一本工程技术人员的参考资料。

本书第四章和第八章由雷阿丽同志编写,其余章节由赵麦群同志完成。在本书的编写过程中,冯拉俊同志提供了许多宝贵参考资料,并对本书的编写提供了许多建议和支持。张颢同志完成了全书的图表绘制和文字编辑工作。在此,作者对以上同志和与本书相关的同志表示衷心的感谢。

限于作者的学术水平,书中的论述远非完备,书中错误和不妥之处,还请读者指出,以便在适当的机会予以改正。

作 者

目 录

引言	1
§ 0-1 金属腐蚀防护的重要性	1
§ 0-2 金属材料腐蚀的分类	2
§ 0-3 腐蚀学科的任务、内容和研究方法	3
第一章 电化学腐蚀热力学	4
§ 1-1 电池过程	4
§ 1-2 电化学位	10
§ 1-3 电极电位	13
§ 1-4 金属电化学腐蚀倾向的判断	21
§ 1-5 电极	23
§ 1-6 $E-pH$ 图及应用	26
第二章 双电层理论	36
§ 2-1 界面与相际	36
§ 2-2 双电层的形成	37
§ 2-3 双电层结构	41
§ 2-4 特性吸附对界面参数的影响	43
第三章 电化学腐蚀动力学	46
§ 3-1 极化	46
§ 3-2 典型极化形式与表达式	52
§ 3-3 共轭体系与腐蚀电位	57
§ 3-4 活化极化控制的腐蚀体系	58
§ 3-5 实测极化曲线与理论极化曲线及其相互关系	63
§ 3-6 腐蚀极化图及应用	66
§ 3-7 金属的去极化	69
§ 3-8 析氢腐蚀	71
§ 3-9 吸氧腐蚀	73
§ 3-10 金属的钝化	79
§ 3-11 金属腐蚀速度表示	83
第四章 影响金属腐蚀的因素	88
§ 4-1 金属材料	88
§ 4-2 环境	94
第五章 金属的常见腐蚀形态及保护措施	98

§ 5-1	均匀腐蚀	98
§ 5-2	电偶腐蚀	98
§ 5-3	小孔腐蚀	102
§ 5-4	缝隙腐蚀	105
§ 5-5	晶间腐蚀	108
§ 5-6	应力腐蚀	111
§ 5-7	腐蚀疲劳	115
§ 5-8	磨损腐蚀	117
第六章	金属在各种介质中的腐蚀与防护	121
§ 6-1	金属在大气中的腐蚀与防护	121
§ 6-2	金属在海水中的腐蚀与防护	126
§ 6-3	金属在土壤中的腐蚀与防护	133
第七章	耐腐蚀金属材料	142
§ 7-1	铁基耐蚀合金	142
§ 7-2	铜基耐蚀合金	144
§ 7-3	铝基耐蚀合金	147
§ 7-4	镍基耐蚀合金	151
§ 7-5	钛基耐蚀合金	153
§ 7-6	非晶态合金的耐蚀性	155
第八章	腐蚀的防护	156
§ 8-1	概述	156
§ 8-2	合理选材和介质处理	156
§ 8-3	阴极保护	159
§ 8-4	阳极保护	178
§ 8-5	缓蚀剂防腐	185
§ 8-6	涂料防护	194
§ 8-7	玻璃钢衬里	207
§ 8-8	金属涂层防护	210

引 言

§ 0-1 金属腐蚀防护的重要性

一、腐蚀的定义

金属材料表面和环境介质发生化学和电化学作用,引起材料的退化与破坏叫做腐蚀。随着非金属材料的迅速发展,越来越多的非金属材料作为工程材料使用。从这个现实出发,许多腐蚀科学家以及世界著名的腐蚀学术机构主张把腐蚀定义扩大到所有物质(包括金属和非金属)。因此,腐蚀更广泛的定义是:腐蚀是某种物质由于环境的作用引起的破坏和变质(性能降级)。本书的学习仅限于金属的腐蚀。多数情况下,金属腐蚀后失去其金属特性,往往变成某种更稳定的化合物。例如,日常生活中常见的水管生锈,金属加热过程中的氧化等。

按照热力学的观点,腐蚀是一种自发过程,这种自发的变化过程破坏了材料的性能,使金属材料向着离子化或化合物状态变化,是自由能降低的过程。

人类开始使用金属后不久,便提出了防止金属腐蚀的问题。古希腊早在公元前就提出了用锡来防止铁的腐蚀。我国商代就已经用锡来改善铜的耐蚀性而出现了锡青铜。18世纪以来由于工业的迅速发展,为金属材料的出现创造了条件。

凯依尔(Keir)在1790年详细论述了铁在硝酸中的钝化,从此研究金属在各种介质中破坏的科学才活跃起来。哈尔(Holl)在1819年证明铁在没有氧的情况下是不会生锈的。德维(Dary)在1824年证明,当没有氧时,海水并不对钢起作用;在同年他又提出了用锌保护钢壳船的原理。

电离理论以及法拉第(Faraday)定律的出现对腐蚀的电化学理论的发展起到了重要的推动作用。德·拉·李夫(De·La·Rive)在1830年提出了腐蚀电化学的概念(即微电池理论),随后能斯特定律、热力学腐蚀图($\text{pH}-E$)等也相继产生,并创立了电极动力学过程的理论。到了20世纪初,腐蚀学科成为一门独立的科学,在科学领域中占有一定的位置。

我国的腐蚀科学发展较晚,与发达国家相比,我国腐蚀科学还有较大的差距。为了改变这种状况,我国于1978年专门成立了腐蚀科学组并组建了腐蚀学术委员会,制定了1978—1985年腐蚀学科发展规划,建立了腐蚀研究机构,同时加快了科技人才的培养,加强了国际学术交流,以促进我国腐蚀科学水平的提高。

二、金属腐蚀与防护的重要性

腐蚀科学在国民经济中占有重要的地位,因为金属腐蚀直接关系到人民的生命财产安全,关系到工农业生产和国防建设。国民经济各部门大量使用金属材料,而金属材料在

绝大多数情况下与腐蚀性环境介质接触而发生腐蚀,因此,腐蚀与防护是很重要的问题。

腐蚀往往会带来灾难性的后果。例如,1982年9月17日,一架日航DC-8喷气式客机在上海虹桥机场着陆时,突然冲出了跑道,对飞机和旅客造成了极大的伤害。事故原因是,飞机刹车系统的高压气瓶晶间应力腐蚀爆炸,导致刹车失灵。

在美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的一座桥梁,于1967年12月的一天突然坍塌,当时桥上的车辆和行人纷纷坠入河中,死亡46人。事后经专家鉴定,发现钢梁因应力腐蚀和疲劳的联合作用,产生裂缝而断裂。

在我国,1968年,威远至成都的输气管道泄漏爆炸,死亡20余人。四川气田,因阀门腐蚀破裂漏气,造成火灾,绵延22天,损失6亿元人民币。天津某纺织厂,锅炉因腐蚀而爆炸,锅炉顶盖冲破室顶,飞出数十米远,当场死亡10余人。

此外,如核电站、登月舱、火箭、船只、贮存罐及油田化工等管线,都因腐蚀破坏而多次出现事故,使人们的生命安全受到极大威胁,财产损失严重。

腐蚀破坏所造成的直接经济损失也是很可观的。据1977年美国做过的一次调查,每年的腐蚀损失约为700亿美元,相当于国民生产总值的4.2%;1974年日本调查每年腐蚀损失约为92亿美元。有人统计每年全世界腐蚀报废和损耗金属为1亿吨,占钢年产量的20~40%。还有人统计,世界上每年冶金产量的1/3将由于腐蚀而报废,其中有2/3可以再生,其余不能再生而散落在地球表面。当然,这些只是直接的经济损失,而由腐蚀引起的设备损坏,导致停产,产品质量下降,效率低,引起物资的跑、冒、滴、渗损失,对环境污染以至爆炸、火灾等的间接经济损失更是无法估量。因此研究腐蚀规律、解决腐蚀破坏,就成为国民经济中迫切需要解决的重大问题。

金属材料专业和金属成型专业的技术人员,担负着材料成分设计、材料选用及材料保护的重要任务,能否将防护问题考虑在任何一项工程的设计中,将损失减至最低,这就要求材料研究人员和管理人员自觉地运用腐蚀与防护规律。因此,掌握腐蚀防护技术,是材料、成型专业技术人员和管理人员的一项基本要求。

§0-2 金属材料腐蚀的分类

将金属腐蚀分类,目的在于更好地掌握腐蚀规律。但由于金属腐蚀的现象和机理比较复杂,因此金属腐蚀的分类方法也是多种多样的,至今尚未统一。现在一般将腐蚀形态分为八类,分别是:

① 均匀腐蚀或全面腐蚀:腐蚀均匀分布在金属表面上。从重量上来看,均匀腐蚀代表金属的最大破坏。但从技术观点来看,这类腐蚀形态并不重要。因为如果知道了腐蚀速度,便可估算出材料的腐蚀公差,并在设计时将此因素考虑在内。

② 电偶腐蚀或双金属腐蚀:凡具有不同电极电位的金属相互接触,并在一定介质中所发生的电化学腐蚀称为电偶腐蚀或双金属腐蚀。

③ 缝隙腐蚀:浸在腐蚀介质中的金属表面,在缝隙和其它隐蔽的区域内常常发生强烈的局部腐蚀,这种腐蚀常和空穴、垫片底面、搭接缝、表面沉积物以及螺帽和铆钉下的缝隙内积存的少量静止溶液有关。

④ 小孔腐蚀(简称孔蚀):这种腐蚀的破坏主要集中在某些活性结点上,并向金属内

部深处发展。通常其腐蚀深度大于孔径,严重时可穿透设备。

⑤ 晶间腐蚀:这种腐蚀首先在晶粒边界上发生,并沿着晶界向纵深发展。虽然外观没有明显的变化,但其机械性能大为降低。

⑥ 选择性腐蚀:合金中的某一组分由于腐蚀优先地溶解到电解质溶液中,从而造成另一组分富集于金属表面上。

⑦ 磨损腐蚀:腐蚀性流体和金属表面间的相对运动,引起金属的加速磨损和破坏。一般这种运动的速度很高,同时还包括机械磨耗和磨损作用。

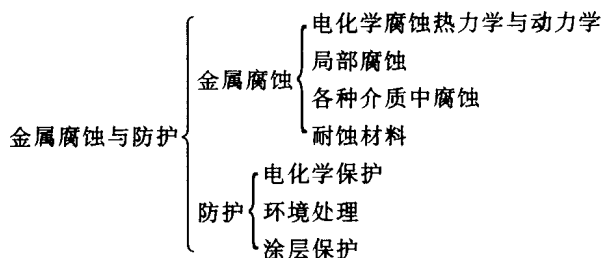
⑧ 应力腐蚀:应力腐蚀破坏是指在拉应力和一种给定腐蚀介质共存而引起的破坏。金属或合金发生应力腐蚀破坏时,大部分表面实际不遭受腐蚀,只有一些细裂纹穿透内部,破坏现象能在常用的设计应力范围内发生,因此,后果很严重。

金属腐蚀又根据其发生的部位,可分为全面金属腐蚀和局部金属腐蚀两大类。金属腐蚀还可按腐蚀环境分类,即分为化学介质腐蚀、大气介质腐蚀、海水介质腐蚀和土壤腐蚀等。也可按腐蚀过程的特点,分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀三大类。

上述腐蚀分类方法虽然不够严格,但这些分类方法可帮助我们z从腐蚀介质或腐蚀过程的特点出发去认识腐蚀规律。

§ 0-3 腐蚀学科的任务、内容和研究方法

金属腐蚀与防护学科的任务是:研究由于金属和环境介质相互作用而发生在金属表面的物理化学破坏;研究金属破坏的现象、过程、机理和规律;提出抗腐蚀的原理和在各种环境条件下抗腐蚀的方法和措施;为金属材料的合理使用提供理论依据。本书的主要内容如下:



第一章 电化学腐蚀热力学

金属材料与电解质溶液相互接触时,在界面上将发生有自由电子参加的广义氧化和还原反应,导致接触面处的金属变为离子、络离子而溶解,或者生成氢氧化物、氧化物等稳定化合物,从而破坏了金属材料的特性,这个过程称为电化学腐蚀,是以金属为阳极的腐蚀原电池过程。

本章讨论原电池过程中分子、离子、电子的活动规律及相关的腐蚀热力学。

§ 1-1 电池过程

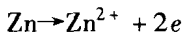
一、原电池

最简单的原电池就是我们日常生活中所用的干电池。它是由中心碳棒(正电极)、外包锌皮(负电极)及两极间的电解质(NH_4Cl)溶液所组成,如图 1-1 所示。当外电路接通时,灯泡即通电发光。

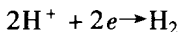
电极过程如下:

阳极(锌皮)上发生氧化反应,使锌

原子离子化,即:



阴极(碳棒)上发生消耗电子还原反应:



随着反应的不进行,锌不断地被离子化,释放电子,在外电路中形成电流。锌离子化的结果,是使锌被腐蚀。

在进一步讨论原电池反应之前,先讨论一下电极系统的概念。

我们把能够导电的物体称为导体。但从导体中形成电流的荷电粒子来看,一般将导体分为两类。一类是,在电场作用下沿一定方向运动的荷电粒子是电子或电子空穴,这类导体叫做电子导体,它包括金属导体和半导体。另外还有一类导体,在电场的作用下沿一定方向运动的荷电粒子是离子,这类导体叫做离子导体,例如电解质溶液就属于这类导体。

如果系统由两个相组成,一个是电子导体,叫做电子导体相,另一个是离子导体,叫做离子导体相,且当有电荷通过它们互相接触的界面时,有电荷在两个相间转移,我们把把这个系统就叫做电极系统。

这种电极系统的主要特征是:伴随着电荷在两相之间的转移,不可避免地同时会在两

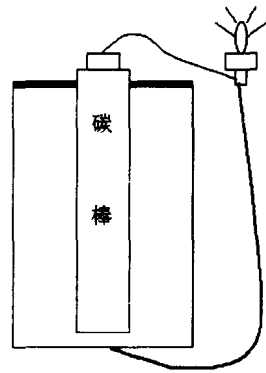


图 1-1 干电池示意图

相的界面上发生物质的变化——由一种物质变为另一种物质,即化学变化。

如果相接触的两个相都是电子导体相,则在两相之间有电荷转移时,只不过是电子从一个相穿越界面进入另一个相,在界面上并不发生化学变化。但是如果相接触的是两种不同类的导体时,则在电荷从一个相穿越界面转移到另一个相中时,这一过程必然要依靠两种不同的荷电粒子(电子和离子)之间互相转移电荷来实现。这个过程也就是物质得到或释放外层电子的过程,而这正是电化学变化的基本特征。

因此,电极反应可定义为:在电极系统中,伴随着两个非同类导体相之间的电荷转移,两相界面上所发生的电化学反应。

例 1:将一块金属铜浸入无氧的 CuSO_4 的水溶液中,此时,电子导体相是铜,离子导体相是 CuSO_4 的水溶液,构成了一个电极系统。当两相之间发生电荷转移过程时,在两相界面上,即在与溶液接触的铜表面上,同时发生如下的物质变化:



伴随着正电荷从电子导体相(金属相)转移到离子导体相(溶液相),在铜的表面上 Cu 原子失去两个电子变成 Cu^{2+} 进入溶液,式(1-1)向着正反应方向进行;随着正电荷从离子导体相转移到电子导体相,相应地发生还原反应,即式(1-1)朝着逆反应方向进行。该反应过程,就是一个电极反应。

例 2:将一块铂片浸在氢气气氛下的 HCl 溶液中,此时构成电子系统的是电子导体相 Pt 和离子导体相 HCl 的水溶液。在两相界面上有电子转移时发生的物质变化是:



例 3:将一块铂片浸在含有铁离子(Fe_{3+})和亚铁离子(Fe_{2+})的水溶液中,构成的电极系统所发生的电极反应是:



因此,电极系统与电极反应的区别是明显的,但对电极含意还不清楚。实际上,电极具有两个不同的含意:

1. 在多数情况下,电极仅指组成电极系统的电子导体相或电子导体材料。例如,铝电极、汞电极、石墨电极等。

2. 在少数场合当谈到电极时,指的是电极反应或整个电极系统,而不是仅指电极材料。例如“氢电极”表示在某种金属(例如,铂)表面上进行的氢与氢离子互相转化的电极反应。又如常说的“参比电极”,是某一物质的电极系统及相应的电极反应,而不是仅指电子导体材料。

原电池的电化学过程是由阳极的氧化过程、阴极的还原过程以及电子和离子的运输过程组成。电子和离子的运动就构成了电回路。

二、腐蚀原电池

腐蚀原电池实质上是一个短路原电池,即电子回路短接,电流不对外做功(如发光等),而自耗于腐蚀电池内阴极的还原反应中。如图 1-2 所示,将锌与铜接触并置于盐酸的水溶液中,就构成了以锌为阳极,铜为阴极的原电池。阳极锌失去的电子流向与锌接触的阴极铜,并与阴极铜表面上溶液中的氢离子结合,形成氢原子并聚合成氢气逸出。腐蚀

介质中氢离子(H^+)的不断消耗,是借助于阳极(锌)离子化提供的电子。这种短路电池就是腐蚀原电池。

或者将一块金属置于电解质溶液中,也会发生同样的氧化、还原反应,组成腐蚀原电池,只不过这种电池的阳极、阴极很难用肉眼去分开而已。

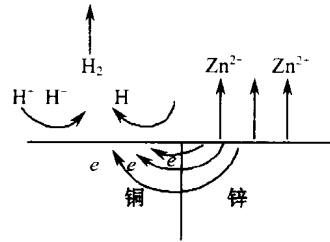


图 1-2 腐蚀原电池示意图

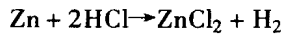
三、腐蚀原电池的化学反应及理论

不论是何种类型的腐蚀电池,它必须包括:阳极,阴极,电解质溶液和电路等四个不可分割的组成部分,缺一不可。这四个组成部分就构成了腐蚀原电池工作的基本过程,即:

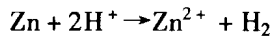
- (1) 阳极过程:金属溶解,以离子形式进入溶液,并把等量电子留在金属上;
- (2) 电子转移过程:电子通过电路从阳极转移到阴极;
- (3) 阴极过程:溶液中的氧化剂接受从阳极流过来的电子后本身被还原。

由此可见,一个遭受腐蚀的金属的表面上至少要同时进行两个电极反应,其中一个金属阳极溶解的氧化反应,另一个是氧化剂的还原反应。

如果将锌片放入盐酸溶液中,立即就会发现气体逸出,锌溶解并形成氯化锌,化学反应方程式为:

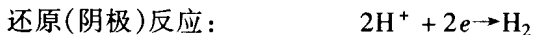


离子方程式为:



即锌被氧化成锌离子(Zn^{2+}),而氢离子被还原成氢气。

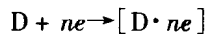
也可以将此反应写成两个局部反应:



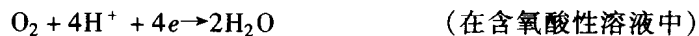
两个反应在金属锌表面上同时发生,且速度相同,保持着电荷守恒。凡能分成两个或更多个氧化、还原分反应的腐蚀过程,都可叫做电化学反应。钢铁、铝等在酸中的腐蚀反应均属于电化学反应。如腐蚀电池的阳极反应可写成通式:



每个反应中单个原子产生的电子数(n)等于元素的价数。腐蚀原电池的阴极反应可写成通式:



其中 D 为能吸收电子的物质。除 H^+ 外,能吸收电子的阴极反应还有:



总之,阴极反应是消耗电子的还原反应。

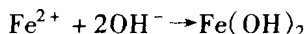
在金属和合金的实际腐蚀中,是可以发生一个以上的氧化反应。例如当合金中有几

个组元时,他们的离子可分别进入溶液中。当腐蚀发生时,也可产生一个以上的还原反应。

如工业盐酸中常见杂质是 FeCl_3 , 腐蚀过程中的三价铁离子比氢离子更易消耗电子, 因此在工业盐酸中, 同时有 Fe^{3+} 离子和 H^+ 消耗电子的反应。

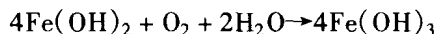
四、腐蚀的次生过程

在腐蚀过程中, 靠近阴极区的溶液里, 还原产物的离子(例如在中性和碱性溶液中的 OH^- 离子)浓度增加(即溶液的 pH 值将升高)。将铁与铜电极短接之后放入 3% 氯化钠溶液中, 阳极区即产生大量 Fe^{2+} 离子, 阴极区产生大量 OH^- 离子, 由于扩散作用, 亚铁离子(Fe^{2+})与氢氧根离子在溶液中可能相遇而发生如下反应:



这种反应产物称作次生过程产物。所以当溶液呈碱性时, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 就会以沉淀的形式析出。如果阴极、阳极直接接触, 该次生物就沉淀在电极表面上, 形成氢氧化物膜, 即腐蚀产物膜。若这层膜比较致密, 可起保护作用。

铁在中性介质中生成的腐蚀产物氢氧化亚铁若进一步被氧化, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。反应方程式如下:



氢氧化铁部分脱水而成为铁锈。一般用 FeOOH 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $x\text{FeO} \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 表示铁锈。它质地疏松起不到保护作用。

五、宏观电池与微观电池

金属的腐蚀是由氧化和还原反应组成的电极反应过程实现的。可根据氧化与还原电极的尺寸以及肉眼的可分辨性, 将原电池分为宏观电池与微观电池两种。

(一) 宏观电池

这种腐蚀电池通常是由肉眼可以分辨的宏观电极构成的电池。常见的有以下两种:

1. 两种不同金属构成的电偶电池

当两种具有不同电极电位的金属或合金相互接触(或用导线连接起来), 并处于电解质溶液中时, 电位较负的金属遭受腐蚀, 而电位较正的金属却得到了保护。这种腐蚀电池称为电偶电池。例如锌—铜相连浸入稀硫酸中, 船舶中的钢壳与其铜合金推进器等均构成这类腐蚀电池。此外, 化工设备中金属的组合件(如螺钉、螺帽、焊接材料等和主体设备连接)也形成电偶腐蚀。

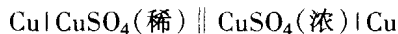
形成电偶腐蚀的主要原因是异类金属的电位差。这两种金属的电极电位相差愈大, 电偶腐蚀愈严重。除此, 电池中阴极、阳极的面积比和电解质的导电性及温度等对腐蚀均有一定的影响。

2. 浓差电池和温差电池

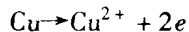
同类金属浸于同一种电解质溶液中, 由于溶液的浓度、温度或介质与电极表面的相对速度不同, 可构成浓差或温差电池。

(1) 盐浓差电池

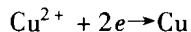
例如将一长铜棒的一端与稀的硫酸铜溶液接触,另一端与浓的硫酸铜溶液接触,那么与较稀溶液接触的一端因其电极电位较负,作为电池的阳极将遭到腐蚀。而在较浓溶液的另一端,由于其电极电位较正,作为电池的阴极, Cu^{2+} 离子将在这一端的铜表面上析出。



在稀 CuSO_4 溶液中, Cu 电极为阳极,其反应方程式为:



在浓 CuSO_4 溶液中, Cu 电极为阴极,其反应方程式为:



被还原的铜沉积于电极表面上。

(2) 氧浓差电池

这是由于金属与含氧量不同的溶液相接触而形成的。位于高氧浓度区域的金属为阴极,位于低浓度区域的金属为阳极,阳极金属将被溶液腐蚀。例如工程部件多用铆、焊、螺纹等方法连接,连接处理不当,就会产生缝隙,由于在缝隙深处氧气补充较困难,形成浓差电池,导致了缝隙处的严重腐蚀。埋在不同密度或深度的土壤中的金属管道及设备也因为土壤中氧的充气不均匀而形成氧浓差电池腐蚀。海船的水线腐蚀等也属于氧浓差电池腐蚀。

(3) 温差电池

这类电池往往是由于浸入电解质溶液的金属处于不同温度的情况下形成的。它常常发生在换热器、蒸煮器、浸入式加热器及其它类似的设备中。 Cu 在硫酸盐的水溶液中,高温端为阴极,低温端为阳极。组成温差电池后,使低温端的阳极端溶解,高温端得到保护。而铁在盐溶液中却是热端为阳极,冷端为阴极,热端被腐蚀。例如检修不锈钢换热器时,可发现其高温端比低温端腐蚀更严重,这就是温差电池造成的。

(二) 微观电池

微观电池是用肉眼难以分辨出电极的极性,但确实存在着氧化和还原反应过程的原电池。微观电池是因金属表面电化学的不均匀性引起的,不均匀性的原因是多方面的,这里重点介绍几种:

1. 化学成分不均匀形成的微观电池

众所周知,工业上使用的金属常含有各种各样的杂质,当金属与电解质溶液接触时,这些杂质则以微电极的形式与基体金属构成了许多短路微电池。倘若杂质作为微阴极,它将加速基体金属的腐蚀;反之,若杂质是微阳极的话,则基体金属就会受到保护而减缓其腐蚀。如 Cu 、 Fe 、 Sb 等金属可加速锌在硫酸中的腐蚀作用, Fe 、 Cu 等杂质大大加速了铝在盐酸溶液中的腐蚀速度。

钢和铸铁是制造工业设备最常用的材料,由于其成分不均匀性,存在着第二相碳化物和石墨,在它们与电解质溶液接触时,这些第二相的电位比铁正,成为无数个微阴极,从而加速了基体金属铁的腐蚀。

2. 组织结构的不均匀性形成的微观电池

金属和合金的晶粒与晶界的电位不完全相同,往往以晶粒为阴极,晶界是缺陷、杂质、合金元素富集的地方,导致它比晶内更为活泼,具有更负的电极电位值,成为阳极,构成微

观电池,发生沿晶腐蚀。单相固溶体结晶时,由于成分偏析,形成贵金属富集区和贱金属富集区,则贵金属富集区成为阴极,贱金属富集区成为阳极,构成微观电池加剧腐蚀。除此以外,合金存在第二相时,多数情况下第二相充当阴极加速了基体腐蚀。

3. 物理状态的不均匀性形成的微观电池

金属在加工或使用过程中往往产生部分变形或受力不均匀性,以及在热加工冷却过程中引起的热应力和相变产生的组织应力等,都会形成微观电池。一般情况下,应力大的部位成为阳极,如在铁板弯曲处和铆接处容易发生腐蚀就是这个原因。另外,温差、光照的不均匀性也会引起微观电池的形成。

4. 金属表面膜不完整形成的微观电池

金属的表面一般都存在一层初生膜。如果这种膜不完整、有孔隙或破损,则孔隙或破损处的金属相对于表面膜来说,电极电位较负,成为微电池的阳极,故腐蚀将从这里开始。这是导致小孔腐蚀和应力腐蚀的主要原因。

在生产实践中,要想使整个金属的物理和化学性质、金属各部位所接触的介质的物理和化学性质完全相同,使金属表面各点的电极电位完全相同是不可能的。由于种种因素使得金属表面的物理和化学性能存在着差异,使金属表面上各部位的电位不相等,我们把这些情况统称为电化学不均匀性,它是形成腐蚀电池的基本原因。

综上所述,腐蚀原电池的原理与一般原电池的原理一样,它只不过是外电路短路的电池。腐蚀原电池工作时也产生电流,只是其电能不能被利用,而是以热的形式散失掉了,其工作的直接结果只是加速了金属的腐蚀。

六、化学腐蚀与电化学腐蚀的比较

化学腐蚀和电化学腐蚀一样,都会引起金属失效。在化学腐蚀中,电子传递是在金属与氧化剂之间直接进行,没有电流产生。而在电化学腐蚀中,电子传递是在金属和溶液之间进行,对外显示电流。这两种腐蚀过程的区别归纳在表 1-1 中。

表 1-1 化学腐蚀与电化学腐蚀的比较

比较项目	腐 蚀 类 型	
	化学腐蚀	电化学腐蚀
介质	干燥气体或非电解质溶液	电解质溶液
反应式	$\sum ri \cdot Mi = 0$ (ri - 系数; Mi - 反应物质)	$\sum ri Mi \pm ne = 0$ (n - 离子价数; e - 电子; ri - 系数; Mi - 反应物质)
腐蚀过程驱动力	化学位不同	电位不同的导体间的电位差
腐蚀过程规律	化学反应动力学	电极过程动力学
能量转换	化学能与机械能和热能	化学能和电能
电子传递	反应物直接传递,测不出电流	电子在导体、阴、阳极上流动,可测出电流
反应区	碰撞点上,瞬时完成	在相互独立的阴、阳极区域独立完成
产物	在碰撞点上直接生成产物	一次产物在电极表面;二次产物在一次产物相遇处
温度	高温条件下为主	低温条件下为主

§ 1-2 电 化 学 位

一、化学位

化学位是物理化学中的一个重要概念,应用这个概念可以导出化学变化的一些重要关系式,因此,有必要介绍一下化学位的概念。而化学位是自由焓的偏克分子量,因此,首先介绍偏克分子量的概念。

设有一个由组分 1、2、3、……、 i 所组成的多元体系,体系的任一容量性质为 x ,则

$$\left(\frac{\partial x}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \equiv \bar{x}_i \quad (1-2)$$

在等温等压下,有

$$dx = \bar{x}_1 dn_1 + \bar{x}_2 dn_2 + \cdots = \sum \bar{x}_i dn_i \quad (1-3)$$

式(1-2)即为偏克分子量的定义式, \bar{x}_i 为 i 物质某种性质的偏克分子量,其中 n_j 为除 i 以外的其它组分的摩尔数。 \bar{x}_i 的物理意义是在等温等压条件下,在大量的体系中,除了组分 i 以外,保持其它组分的数量不变,加入 1 克分子量 i 物质时所引起的体系容量性质 x 的改变。或者是在有限的体系中加入 dn_i 摩尔 i 物质后,体系容量性质改变为 dx , dx 与 dn_i 的比值就是 \bar{x}_i 。

应强调的是,只有在等温等压条件下,体系容量性质随某组分摩尔数的变化率,才被称为该性质的偏克分子量。在一定温度、压力和浓度下的体系偏克分子量是一个恒定的数值。

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \Sigma n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \Sigma n_i} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \\ &\because \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, \Sigma n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \\ &\quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, \Sigma n_i} dP = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \\ &\therefore dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^k \bar{G}_i dn_i \end{aligned} \quad (1-4)$$

等温等压时, $dT = 0, dP = 0$, 所以式(1-4)为

$$dG = \sum_{i=1}^k \bar{G}_i dn_i \quad (1-5)$$

式中 \bar{G} 称为偏克分子自由焓,又称为化学位 μ_i , 即

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} \quad (1-6)$$

它的物理意义是当体系的量为无限大,温度和压力保持不变时,仅组分 i 增加 1 mol 所引起的自由焓的变化。

等温等压时,式(1-5)可以写成

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (1-7)$$

根据平衡条件, $dG = 0$, 也就是

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (1-8)$$

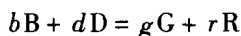
又根据 $dG < 0$ 是自发过程的条件, 同样

$$\sum \mu_i dn_i < 0 \quad (1-9)$$

也就是自发过程的条件。因此化学位 μ_i 是过程自发或平衡的判据。

二、化学平衡的条件

根据化学位的基本方程, 讨论一下等温等压条件下化学反应的方向和平衡条件。设有下述化学反应:



式中 b, d, g, r 表示反应物与生成物的摩尔数。

反应过程中如 B 物质消耗了 dn 摩尔, 即 $-dn_B$, 则 D 相应为 $-dn_D$, 生成物相应增加 dn_G, dn_R , 其比值为

$$\begin{aligned} -dn_B : -dn_D : dn_G : dn_R &= b : d : g : r \\ \frac{-dn_B}{b} = \frac{-dn_D}{d} = \frac{dn_G}{g} = \frac{dn_R}{r} &= d\alpha \end{aligned}$$

常数 α 称为反应度, 当 $d\alpha = 1$ 时, 表示体系内 b 摩尔 B 和 d 摩尔 D 反应后消失, 而生成 g 摩尔 G, r 摩尔 R。当反应为无限小时, 则体系各组分的浓度及化学位均可视为不变, 因此, 在等温等压的过程中有

$$(dG)_{P,T} = \sum \mu_i dn_i = \mu_R dn_R + \mu_G dn_G + \mu_B dn_B + \mu_D dn_D \quad (1-10)$$

以 γ_i 表示反应式中物质 i 的计量系数, 将生成物的系数规定为正, 反应物的系数规定为负。因 $\alpha > 0$, 所以 $(dG)_{P,T}$ 的符号 $\sum \gamma_i \mu_i$ 是一致的。根据自由焓判据

$$(dG)_{T,P} \begin{cases} < 0 & \text{(自发过程)} \\ = 0 & \text{(平衡状态)} \\ > 0 & \text{(非自发过程)} \end{cases} \quad (1-11)$$

与用 $\sum \gamma_i \mu_i$ 判据是一致的, 即

$$\sum \gamma_i \mu_i \begin{cases} < 0 & \text{(自发过程)} \\ = 0 & \text{(平衡状态)} \\ > 0 & \text{(非自发过程)} \end{cases} \quad (1-12)$$

例如在反应 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ 中, 当 $(\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}) > 2\mu_{NH_3}$, 即 $\sum \gamma_i \mu_i = 2\mu_{NH_3} - (\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}) < 0$, N_2 与 H_2 能自发的化合成 NH_3 ; 当 $\sum \gamma_i \mu_i = 0$, 化学反应达到平衡; 当 $\sum \gamma_i \mu_i > 0$, 反应不可能自发进行。所以, $\sum \gamma_i \mu_i$ 可用来判断化学反应的方向和限度, 可视为化学反应的推动力。

三、电化学位

既然一个化学反应的平衡条件可以用式(1-12)表示, 那么一个电极反应的平衡条件应怎样来表示呢?

电极反应是一个化学反应, 但与一般的化学反应不同。在电极反应中, 除了物质变化外, 还有电荷在两相之间的转移, 故在电极反应过程中, 除了化学能的变化外, 还有电能的

变化。因此,在电极反应平衡的能量条件下,除了考虑化学能之外,还要考虑荷电粒子的电能。

如果将单位克离子的(阳离子) M^{n+} 加入大体系中,需作的化学功就是 M^{n+} 在系统中的化学位 $\mu_{M^{n+}}$,要做的电功是单位克离子 M^{n+} 所带的电量与系统内电位 ϕ 的乘积。1 克离子的 M^{n+} 只携带 nF 库仑的正电荷的电量,相应的电功为 $+nF\phi$ 。因此,将单位克离子的 M^{n+} 移入溶液时,系统的自由焓变化为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M_{M^{n+}}}\right)_{T,P,M_j} = \mu_{M^{n+}} + nF\phi = \bar{\mu}_{M^{n+}} \quad (1-13)$$

$\bar{\mu}_{M^{n+}}$ 就是离子 M^{n+} 在上述系统中的电化学位。

式(1-13)所定义的电化学位可看做是包括了化学位在内的更广泛的定义。对于纯化学反应, $n=0$,从式(1-13)就得出化学位的定义式(1-12)。

如果是负离子(阴离子) A^{n-} ,则 1 克离子所带电量为 nF 库仑的负电荷,应在 nF 中前取负号。

定义了电化学位以后,就像可以按式(1-12)表达一个化学反应式的平衡条件一样,一个电极反应式的平衡条件也可表示为

$$\sum_j \gamma_j \bar{\mu}_j = 0 \quad (1-14)$$

这就是说,一个电极反应若从反应式一侧的体系向另一侧的体系转化时,自由焓的变化为零,这个反应处在平衡状态。如果上述条件不满足,这个电极反应就会自发向某个方向进行。下面举几个电极反应的例子,具体了解电极反应的平衡条件。

例 1



$\bar{\mu}_{Cu} = \mu_{Cu}$ (Cu 为原子, $n=0$)

$\bar{\mu}_{Cu^{2+}} = \mu_{Cu^{2+}} + 2F\phi_{sol}$ (Cu^{2+} 为阳离子, $n=2$,存在于溶液中)

$\bar{\mu}_{e(M)} = \mu_{e(M)} - F\phi_{(M)}$ (每一电子带单位电荷, $n=1$)

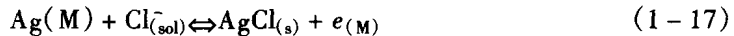
故式(1-15)的平衡条件为

$$\bar{\mu}_{Cu^{2+}} + 2\bar{\mu}_{e(M)} - \bar{\mu}_{Cu} = 0$$

将上列各物质的电化学位带入上式,经过整理,就得到电极反应的平衡条件为

$$\phi_{(M)} - \phi_{sol} = \frac{\mu_{Cu^{2+}} - \mu_{Cu}}{2F} + \frac{\mu_{e(M)}}{F} \quad (1-16)$$

例 2



这一反应平衡条件为

$$\bar{\mu}_{AgCl} + \bar{\mu}_{e(M)} - \bar{\mu}_{Ag} - \bar{\mu}_{Cl^-} = 0$$

式中 $\bar{\mu}_{AgCl} = \mu_{AgCl}$ ($n=0$)

$\bar{\mu}_{e(M)} = \mu_{e(M)} - F\phi_{(M)}$ ($n=-1$)

$\bar{\mu}_{Ag} = \mu_{Ag}$

$\bar{\mu}_{Cl^- (sol)} = \mu_{Cl^-} - F\phi_{(sol)}$ ($n=-1$)

将各物质的电化学位代入上式,经整理后得到式(1-17)的平衡条件为