

民用飞机结构腐蚀与防护

主编 陈伟民



广州民航职业技术学院机务系

前 言

腐蚀是工业和日常生活中极其普遍的现象。对于民用飞机,腐蚀也是非常普遍的。腐蚀是飞机结构损伤的主要形式之一,它不但影响飞机的利用率和使用寿命,增加飞机停放时间和使用维护成本,而且危及飞行安全,甚至酿成机毁人亡的重大事故。

近年来,在飞机的设计、制造和使用维护中,由于新材料、新工艺以及防腐蚀技术的大量使用,现代民用飞机结构的耐蚀性比早期的民用飞机好得多。但是,随着飞机机龄的增长,环境污染的加剧,尤其是近年来飞机频繁装载海鲜和活牲畜以及其它易腐蚀飞机结构的货物等,飞机结构的腐蚀问题依然严重,直接影响了飞行的安全和效益。因此,飞机结构腐蚀的防护与控制仍然是机务维修部门的重要而又艰巨的任务。

本教材是根据我院开设的飞机机电、飞机结构修理专业的《飞机结构腐蚀与防护》教学大纲编写而成的,内容共分十章。主要介绍金属电化学腐蚀的基本概念、飞机结构的腐蚀类型、腐蚀损伤检测的方法、腐蚀的修理、氢脆、镉脆与其他脆性损伤和预防性的维护工作等。重点分析常用合金材料的耐腐蚀特性、常见的腐蚀环境以及飞机结构易滋生腐蚀的部位及腐蚀成因。此外,还介绍了飞机结构的涂层系统、常用的镀层和化学覆盖层,该部分内容可作为学生学习的参考内容。

为满足民航机务维修人员在职培训的需要,本教材引入了“民用航空器维修人员执照基础部分”培训大纲的部分内容,因此,本教材也可作为“执照基础部分航空器机体、动力装置”培训班的教学参考书。

本教材汇编了飞机结构腐蚀及防护的大量图表,内容丰富,书后还附有腐蚀术语(中英文对照)、腐蚀有关杂志和会议、腐蚀研究中常用的物理方法以及在各种类型的大气中双金属腐蚀的危险等,以便于查阅。

本教材第六章由广州飞机维修工程有限公司的陈振华编写,其余各章由陈伟民编写,并由陈伟民负责统稿。

在编写过程中,得到广州民航职业技术学院机务工程系、高职部、教研科等单位领导的大力支持和指导,机务工程系张建荣高级工程师及李伟老师审阅了全稿,并提出了宝贵的修改意见和建议,编者谨此一并致以最诚挚的感谢。

由于编者水平有限,编写时间仓促,书中错漏之处在所难免,恳请使用本教材的师生和读者批评指正。

编者

1999.6

FAC2/31

目 录

绪论	1
第一节 基本概念	1
第二节 腐蚀防护的重要性	1
第三节 腐蚀与防护学科的内容和任务	2
第四节 金属腐蚀的本质及原因	2
第五节 腐蚀的类型	3
第一章 腐蚀基础知识	6
第一节 金属腐蚀的电化学反应	6
第二节 金属电化学腐蚀倾向的判断	8
第三节 腐蚀电池	12
第四节 金属电化学腐蚀的电极动力学	19
第五节 非金属材料的腐蚀	26
第二章 飞机结构的腐蚀类型	28
第一节 均匀腐蚀	28
第二节 电偶腐蚀	29
第三节 缝隙腐蚀	30
第四节 丝状腐蚀	32
第五节 点腐蚀	33
第六节 晶间腐蚀	34
第七节 应力腐蚀	36
第八节 腐蚀疲劳	39
第九节 磨损腐蚀	41
第十节 微生物腐蚀	43
第十一节 汞腐蚀	45
第十二节 气氛腐蚀	45
第三章 常用合金材料的耐腐蚀特性及腐蚀环境分析	46
第一节 常用合金材料的耐腐蚀特性	46
第二节 腐蚀环境分析	51
第四章 易滋生腐蚀的部位及腐蚀成因分析	59
第五章 腐蚀损伤的检测	65
第一节 腐蚀损伤的特征	65
第二节 例行检查	68
第三节 检测方法	69
第六章 腐蚀的修理	77
第一节 总则	77
第二节 用机械方法清除腐蚀	90
第三节 特殊的整修方法	95
第四节 用化学方法清除腐蚀	99

第五节	清除腐蚀的确认·····	101
第七章	氢脆、镉脆与其他脆性损伤·····	103
第一节	氢脆·····	103
第二节	镉脆·····	104
第三节	其他脆性损伤·····	106
第八章	预防性的维护工作·····	107
第一节	日常使用维护中的一般防腐措施·····	107
第二节	水银泼溅后的去除·····	108
第三节	强碱液泼溅后的去除·····	109
第四节	酸液泼溅后的去除·····	109
第五节	飞机着火烧伤后的处理·····	110
第六节	活牲畜的运输及相应的防腐蚀措施·····	111
第七节	鲜活鱼的运输及其防腐措施·····	111
第八节	控制结构燃油箱中微生物生长的措施·····	112
第九章	飞机结构的涂层系统·····	114
第一节	涂层材料的分类·····	114
第二节	旧漆层及腐蚀产物的去除·····	115
第三节	表面的清洗和预处理·····	117
第四节	机体内部结构的涂层系统·····	119
第五节	机体外表蒙皮的涂层系统·····	120
第十章	常用的镀层和化学覆盖层·····	125
第一节	飞机结构件使用条件的分类·····	125
第二节	金属镀层的分类·····	125
第三节	金属接触偶的选择·····	125
第四节	常用镀覆层·····	127
第五节	刷镀层·····	148
附录 1	腐蚀术语(中英文对照)·····	150
附录 2	腐蚀有关杂志和会议·····	157
附录 3	腐蚀研究中常用的物理方法·····	158
附录 4	在各种类型的大气中双金属腐蚀的危险·····	159

绪 论

腐蚀与防护这门学科是本世纪 30 年代随着生产发展的需要而逐渐建立和发展起来的一门新兴的边缘科学。开始仅针对金属材料的研究, 当今已趋向于包括非金属在内的整个工程材料的腐蚀问题。腐蚀与防护学科的发展对国民经济和国防建设各领域起了巨大的推动作用。

第一节 基本概念

我们经常看到的自然现象中, 例如钢铁生锈变为褐色的氧化铁皮(化学成分主要是 Fe_2O_3), 铜生锈生成铜绿(化学成分主要是 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 等一般就是所谓金属的腐蚀。

但是腐蚀并不是单纯地指金属的锈蚀, 以导致金属设备或零件损坏而报废的主要原因来看有三个, 即机械破裂、磨损和腐蚀。机械破裂, 从表面看来似乎仅是纯粹的物理变化, 但是在相当多的情况下常包括由于环境介质与应力联合作用下引起的所谓应力腐蚀破裂; 磨损中也有相当一部分是摩擦与腐蚀共同作用下造成的, 例如飞机货舱地板及周围结构常受到货物包装箱的磨擦, 同时也可能受到腐蚀。这就是说在材料的大多数破坏形式中都有腐蚀产生的作用。

随着非金属材料, 特别是其中的高分子材料的迅速发展, 它们在各种环境中的破坏也已引起人们普遍重视。因此, 许多权威的腐蚀学者或研究机构倾向于把腐蚀的定义扩大到一切材料。

腐蚀的定义为: 材料(通常是金属)与环境介质相互作用而导致的变质或破坏的现象。

关于腐蚀的定义不止这一种表达方式, 这里不一一叙述。总之, 材料腐蚀的概念应该明确指出包括材料和环境两者在内的反应体系。

目前已知的具有重要或比较重要工业意义的 50 余种金属, 都会在一定条件下受到不同程度的腐蚀。能够引起材料腐蚀的环境介质也非常广泛, 例如: 大气、水(淡水、雨水、海水)、土壤、灰尘、化学原料以及不同种类的金属等。金属材料的腐蚀主要是与上述环境介质发生化学或电化学反应而产生的, 这种作用往往还不是单一的化学作用, 常常同时存在着物理、机械、电流、生物和射线等其它方面的影响。

第二节 腐蚀防护的重要性

腐蚀给各种工程构件和产品所带来的危害是惊人的, 所造成的经济损失是巨大的, 有的还造成重大事故, 危及人身安全, 因而, 这门学科越来越受到人们的重视。

据统计, 每年因腐蚀造成的经济损失在有的国家高达国民生产总值的 4%。我国每年因腐蚀造成的经济损失就达 200 多亿元, 而美国则达 100~150 亿美元。材料的腐蚀, 其危害性还远远大于原材料的腐蚀损失。这一点在民用航空业中尤为突出, 腐蚀引起飞机结构损坏的现象大量存在, 甚至酿成机毁人亡的事故。如 1971 年一架 Vanguard 型飞

机，由于厕所污水引起的接头腐蚀损坏，造成载有 63 人的飞机坠毁；1981 年台湾一架运输海鲜的波音 737-200 型飞机，由于机身腐蚀引起结构破坏，导致飞机坠毁；1985 年日本一架波音 747 客机因应力腐蚀断裂而坠毁，死亡 500 多人。至于英国慧星式客机和美国 F-111 战斗机坠毁等事件，则是国际上著名的应力腐蚀典型事故。

因此，保证正常生产和人身安全，节省更多的材料，节约能源，延长设备的使用寿命，避免重大事故的发生，提高企业的经济效益，采用新技术、新工艺、解决材料的防腐问题已被提到重要的地位上来。

第三节 腐蚀与防护学科的内容和任务

腐蚀与防护是研究结构材料的腐蚀过程和腐蚀控制机理，采取措施延长结构材料使用寿命的一门学科。由于当前实际应用的结构材料仍以金属为主，在飞机结构中所用最多的是铝合金，所以，腐蚀与防护这门学科研究的对象当前也仍是以金属为主。它的内容着重于研究结构材料的腐蚀机理及其在各种使用条件下的防腐方法。

可以说，人类几乎在使用材料的同时，就开始了对于腐蚀与防护的研究。1965 年，湖北省发掘楚墓时出土的两柄越王勾践时期的宝剑，检验剑身发现有抗氧化防蚀的经硫化处理的无机涂层，在地下埋藏二千多年，至今光彩夺目，没有锈蚀。1974 年在陕西临潼，发掘出来的秦始皇时代的青铜宝剑和大量箭镞，经鉴定表面有一层致密的氧化铬涂层。这说明了早在二千多年前，我国就创造了与现代铬酸盐相似的钝化处理防护技术，这是中国文明史上的一大奇迹。闻名于世的中国大漆在商代已大量使用。在古代的希腊、印度等国也有不少高超的防腐技术，印度德里铁塔，至今已有一千五百多年没有生锈，就是其中的一例。

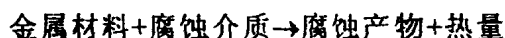
深入而系统开展腐蚀研究，并使之由经验阶段发展为一门独立的学科是从 20 世纪 30 年代开始的，因而腐蚀与防护这门学科较为年轻。二次大战后，从五十年代开始，特别是七十年代以来，随着工业生产的高速发展，出现了一系列腐蚀研究和腐蚀控制技术的新成就，反过来又促进了工业的发展。例如合成尿素工艺试验成功后，相隔了 38 年，当解决了设备材料的耐蚀性之后，直至 1953 年才得以大规模生产。美国的阿波罗登月飞船贮存 N_2O_4 的高压容器曾发生应力腐蚀破裂，经分析研究加入 0.6%NO 之后才得以解决。诸如此类的事例很多，由此说明，腐蚀与防护这门学科与现代科学技术的发展有着极为密切的关系，对国民经济和国防建设的发展意义重大。

腐蚀与防护这门学科基本上是以金属学与物理化学这两门学科为基础的，同时还与冶金学、工程力学、机械工程学和生物学等有关学科发生密切关系。因此，腐蚀与防护实际上是一门综合性很强的边缘科学，由于它涉及国民经济和国防建设的各个部门，因而也是一门实用性强的技术科学。研究腐蚀理论的最终目的是为防腐技术服务；而在腐蚀研究过程中，由于大量应用了现代实验技术，更加深刻地揭示出腐蚀的本质，又促进了防腐技术的更快发展。如新型耐蚀合金、缓蚀剂、电化学保护、表面处理技术、涂料及非金属材料等方面的研究、生产及使用。

第四节 金属腐蚀的本质及原因

在自然界中大多数金属常以矿石形式，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。例如，铁在自然界中大多为赤铁矿，其主要成分为 Fe_2O_3 ，而铁的腐蚀产物——铁锈主要成分也是 Fe_2O_3 ，可见，铁的腐蚀过程正是回复到它的自然状态——矿石的过程。由此可知，腐蚀的本质就是金属在一定的环境中经过反应回复到化合物状态。

金属化合物通过冶炼还原出金属的过程大多是吸热过程，因此需要提供大量的热能才能完成这种转变过程。在腐蚀环境中，金属变为化合物时却能释放能量，正好与冶炼过程相反。可用下式概括腐蚀过程：



这样，我们用热力学的术语来表达腐蚀过程：在一般大气条件下，单质状态的铁比它的化合态具有更高的能量。金属铁就存在着释放能量而变为能量更低的稳定状态化合物的倾向，这时能量将降低，过程自发地进行。这一个从不稳定的高能态变为稳定的低能态的腐蚀过程就象水从高处向低处流动一样，是自发进行的。

从能量观点来看，金属腐蚀的倾向也可以从矿石中冶炼金属时所消耗能量的大小来判断。冶炼时，消耗能量大的金属较易腐蚀，例如铁、铅、锌等；消耗能量小的金属，腐蚀倾向就小，象金这样的金属在自然界中以单质状态（砂金）存在。但是，也有不少金属不是如此，例如冶炼铝时需消耗大量电能，但它在大气中却比铁稳定得多。这是由于金属腐蚀回复到它的化合物状态，一般情况下仅是一种表面反应，并有很多途径使它受到阻碍。铝在大气中会形成一层致密的氧化铝保护膜覆盖在铝的表面。而氧及水汽可以渗透铁的锈层而继续腐蚀铁。

影响腐蚀的因素很多，如形成产品前材料的热处理历史状态、表面状态、加工后的应力状态以及含有杂质的情况等，这些都对金属耐蚀性有很大的影响。而许多环境条件都会引起和加速金属材料的腐蚀过程，如温度、电位差的产生、磨损、辐照、氧差、浓差、生物，甚至时间也会增加金属的腐蚀程度。腐蚀的发生及其程度是金属材料内在特性、环境条件和提供的防护措施等诸因素的函数。

目前，在飞机制造过程中，已采取了一系列有效措施来防止或延缓腐蚀的发生，如飞机结构防腐设计及防护性涂层技术的应用等。而飞机使用过程中仍然发生严重的腐蚀，其直接的原因是飞机结构处于腐蚀侵袭环境中或出现某些裂纹时，缺乏适当的防护措施和及时的修补。

表 0—1 给出了飞机从设计到维护各阶段可能产生腐蚀的各种外部原因。

第五节 腐蚀的类型

由于金属腐蚀的现象与机理较复杂，涉及的范围又十分广泛，因此腐蚀的分类方法也很多。按反应机理，可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类；当研究一些实际问题时，常按腐蚀环境分类，如大气腐蚀、土壤腐蚀等；按腐蚀的形式来分则有全面腐蚀与局部腐蚀两大类。

表 0-1: 腐蚀的起因

领域	原始设计	制造及工艺过程	运行环境	涂层	机内环境	意外污染	维护
起因	不相容的金属	缺乏培训	沿海地区	碎屑	冷凝	水银溢溅	疏忽
	高应力水平	不正确的工艺程序	高湿气候	划伤	动物运输	化学品溢出	不适当的修理
	不适当的防护	不适当的装配	工业污染	紧固件裂纹	海洋食品运输	厨房溢漫物	粗劣的清洁操作
	缺乏润滑装置	缺乏质量控制	有砂砾跑道	磨损	微生物生长	洗手间溢漫物	低劣的训练
	排污系统低劣		除冰雪化学剂	沉积		火灾及灭火剂残留物	不适当的材料
	可接近性差			侵蚀			不合适的腐蚀控制方法或不去执行
	不适当的材料选择			老化			
	不适当的工艺选择						

一、按照腐蚀反应的机理分类

(一) 化学腐蚀: 指金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的破坏。其反应特点是氧化—还原反应进行特别迅速, 电子的传递是直接的, 因而没有电流产生。腐蚀产物直接产生并覆盖在腐蚀发生的地方, 如果腐蚀产物 (即所生成的膜) 很紧密的话, 将阻挡介质与金属进一步作用, 腐蚀会减慢下来; 如果产生松散的膜则无阻挡作用, 腐蚀不会减缓, 将会继续下去。

化学腐蚀往往在高温的气体介质中发生。例如, 喷气式发动机涡轮叶片高温氧化即属此类腐蚀。

(二) 电化学腐蚀: 指金属与电解质溶液因发生电化学反应而产生的破坏。它包括阳极反应和阴极反应两个过程, 在金属与介质间有电流流动, 实际上是一个短路了的原电池反应。

电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀, 有时单独造成腐蚀, 有时和机械作用, 生物作用共同产生腐蚀。当金属同时受到电化学反应和固定拉应力作用时, 将发生应力腐蚀

破裂：金属在交变应力和电化学的共同作用下，将产生腐蚀疲劳；金属若同时受到电化学和机械磨损作用，则可发生磨损腐蚀。

电化学腐蚀远较化学腐蚀复杂，飞机结构件和其他零部件所出现的腐蚀现象，大多属于电化学腐蚀。

二、按照腐蚀的环境分类

可分大气腐蚀、水和蒸汽腐蚀、土壤腐蚀、化学介质（酸、碱、盐）腐蚀等。这种分类方法对系统地研究不同环境的腐蚀问题较为方便，但有它不够严格的一面，这是由于在各种环境中的腐蚀问题必然包括不同的腐蚀形式和不同的腐蚀机理。

三、按照腐蚀的外观特征分类

（一）全面腐蚀：腐蚀分布在金属表面上，它可以是均匀的，也可以是不均匀的，但总的来说，腐蚀分布相对地较均匀。碳钢在强酸中发生的腐蚀就属于此类腐蚀。这是一种重量损失较大而危险性较小的腐蚀。可按腐蚀前后重量变化或腐蚀深度变化来计算年腐蚀率，并可在设计时将此因素考虑在内（即腐蚀含量）。

（二）局部腐蚀：腐蚀主要集中在金属表面某一区域，由于这种腐蚀的分布、深度和发展很不均匀，常在整个结构或设备较好的情况下，发生局部穿孔或破裂而引起严重事故，所以危险性很大。常见的局部腐蚀包括应力腐蚀、点蚀、晶间腐蚀、电偶腐蚀、

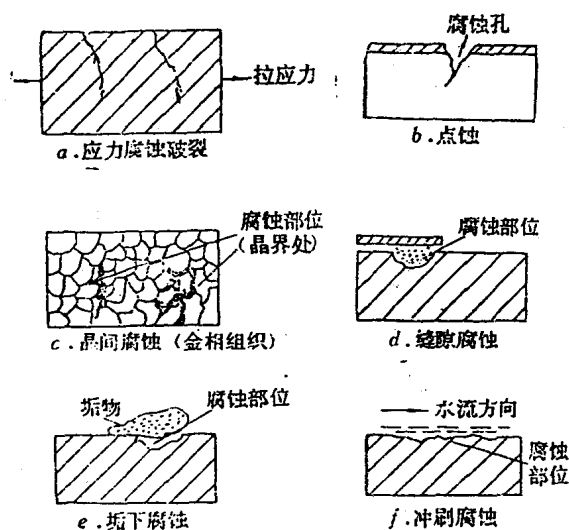


图 0-1 局部腐蚀破坏的几种形式

缝隙腐蚀、垢下（沉积物）腐蚀和冲刷腐蚀等（图 0-1 所示）。

如果把各种各样的腐蚀加在一起，大概有 57 种。目前对于分类方法还没有统一的意见，根据具体情况，为了掌握腐蚀与防护各方面的基本概念，我们将不局限于某一种分类方法，而从各个方面进行讨论。

第一章 腐蚀基础知识

电化学腐蚀是金属最常见、最普遍的腐蚀形式，本章重点介绍金属电化学腐蚀的基本概念。

第一节 金属腐蚀的电化学反应

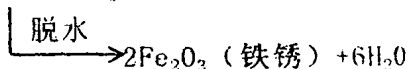
一、金属腐蚀的电化学反应式

腐蚀虽然是一个复杂的过程，但金属在电解质溶液中发生的电化学腐蚀通常可以简单地看作是一个氧化还原反应过程。所以也可用化学反应式来表示。

金属在酸中的腐蚀。锌、铝等活泼金属在稀盐酸或稀硫酸中会被腐蚀并放出氢气，其化学反应式如下：



金属在中性或碱性溶液中的腐蚀。铁、铜等在水中或潮湿的大气中的生锈，其反应式如下：



金属在盐溶液中的腐蚀。锌、铁等 在三氯化铁及硫酸铜溶液中均会被腐蚀，其反应式如下：



上述反应式虽然表示了金属的腐蚀反应，但未能反映其电化学反应的特征。因此需要用电化学反应式来描述金属电化学腐蚀的实质。如锌在盐酸中的腐蚀，由于盐酸、氯化锌均是强电解质，所以式(1-1)可写成离子形式。



式(1-8)表明，锌在盐酸中腐蚀，实际上是锌与氢离子发生的反应。其实质是，锌失去电子被氧化成锌离子，同时在腐蚀过程中，氢离子得到电子，还原成氢气。所以式(1-8)就可分为独立的氧化反应和独立的还原反应。



式(1-9)和(1-10)两式共同构成了锌在盐酸中发生电化学腐蚀的电化学反应式。显然该式比式(1-1)更能揭示锌在盐酸中腐蚀的实质。

在腐蚀术语中，把氧化反应即放出电子的反应通称为阳极反应，所还原反应即接受电子的反应通称为阴极反应。因此，金属腐蚀是由至少一个阳极反应和一个阴极反应构成的电化学反应。

二、腐蚀电化学反应的实质

图 1-1 为锌在盐酸中腐蚀时的电化学反应过程示意图①。

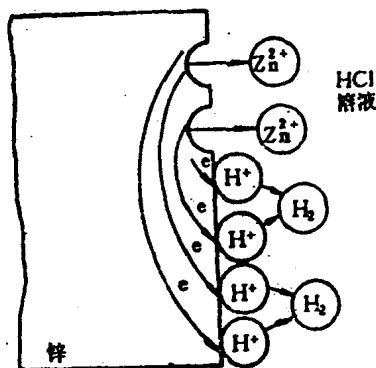
图中表明，浸在盐酸中的锌表面的某一区域被氧化成锌离子进入溶液并放出电子，通过金属传递到锌表面的另一区域被氢离子所接受，并还原成氢气。锌溶液的这一区域称为阳极，遭受腐蚀。而产生氢气的这一区域称为阴极。因此，腐蚀电化学反应实质上是一个发生在金属和溶液界面上的多相界面反应。从阳极传递电子到阴极，再由阴极进入电解质溶液。这样一个通过电子传递的电极过程就是电化学腐蚀过程。

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。可用下列通式表示



式中 M — 被腐蚀的金属；
 M^{n+} — 被腐蚀金属的离子；
 n — 金属放出的自由电子数。

图 1-1 锌在无空气的盐酸中腐蚀时发生的电化学反应



式 (1-11) 适用于所有金属的腐蚀反应的阳极过程。

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（称为去极剂或氧化剂）移去从阳极流来的电子。可用下列通式表示



式中 D — 去极剂；
 $[D \cdot ne]$ — 去极剂接受电子后生成的物质；
 n — 去极剂消耗的电子数，等于阳极放出的电子数。

常见的去极剂有三类。

第一类去极剂是氢离子，还原生成氢气，所以这种反应又称为析氢反应



第二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，在酸性条件下生成水。这种反应常称为吸氧反应或耗氧反应。



第三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。这类反应一般有二种情况，一种是金属离子直接还原成金

①图 1-1 只是一张示意图，实际上金属离子并不只是在一个点上溶解，氢离子也不限于在表面的一个区域还原。在一般腐蚀中，这些过程的发生是不规则的。

属，称为沉积反应

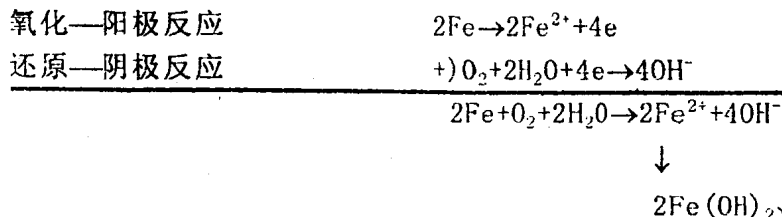


另一种是还原成较低价态的金属离子



上述三类去极剂的五种还原反应为最常见的阴极反应，在这些反应中有一些共同的特点，就是它们都消耗电子。

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。如上述铁在水中或潮湿的大气中的生锈，就是由式(1-11)与式(1-13)的综合。



在实际腐蚀过程中，往往会同时发生一种以上的阳极反应和一种以上的阴极反应，如铁-铬合金腐蚀时，铬和铁二者都被氧化，它们以各自的离子形式进入溶液。同样地，在金属表面也可以发生一种以上的阴极反应，如含有溶解氧的酸性溶液，既有析氢的阴极反应，又有吸氧的阴极反应： $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ； $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ 。因此含有溶解氧的酸溶液一般来说比不含溶解氧的酸腐蚀性要强。其它的去极剂如三价铁离子也有这样的效应。工业盐酸中常含有杂质 $FeCl_3$ ，在这样的酸中，因为有两个阴极反应，即析氢反应 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 和三价铁离子的还原反应 $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ ，所以金属的腐蚀也严重得多。

第二节 金属电化学腐蚀倾向的判断

金属的电化学腐蚀，从本质上来说是由金属本身固有的性质与环境介质条件决定的。而金属的电极电位是金属本身最重要的性质，根据金属电极电位的正、负及其正、负的程度，可以进行金属电化学腐蚀倾向性的热力学判断。

一、电极电位

(一) 双电层结构与电极电位

金属浸入溶液中，在金属和溶液界面可能发生带电粒子的转移，电荷从一相通过界面进入另一相内，结果在两相中都会出现剩余电荷，并或多或少地集中在界面两侧，形成一边带正电一边带负电的“双电层”。例如，金属 M 浸在含有自身离子 M^{n+} 的溶液中，金属表面的金属离子 M^{n+} 有向溶液迁移的倾向；溶液中的金属离子 M^{n+} 也有从金属表面获得电子而沉积在金属表面的倾向。若金属表面的金属离子向溶液迁移的倾向大于溶液中金属离子向金属表面沉积的倾向，则金属表面的金属离子能够进入溶液。本来金属是电中性的，现由于金属离子进入溶液而把电子留在金属上，所以这时金属带负电；然而，在金属离子进入溶液时也破坏了溶液的电中性，使溶液带正电。由于静电引力，溶液中过剩的金属离子紧靠金属表面，形成了金属表面带负电，金属

表面附近的溶液带正电的离子双电层（图 1-2a）。锌、铁等较活泼的金属在其自身盐的溶液中可建立这种类型的双电层。相反，若溶液中的金属离子向金属表面沉积的倾向大于金属表面的金属离子向溶液迁移的倾向。则溶液中的金属离子将沉积在金属表面上，使金属表面带正电，而溶液带负电，建立了另一种离子双电子层（图 1-2b）。铜、铂等不活泼的金属在其自身盐的溶液中可建立这种类型的双电层。

以上两种离子双电层的形成都是由于作为带电粒子的金属离子在两相界面迁移所引的。而由于某些离子，极性分子或原子在金属表面上的吸附还可形成另一种类型的双电层，称为吸附双电层。如金属在含有 Cl^- 离子的介质中，由于 Cl^- 离子吸附在表面后，因静电作用又吸引了溶液中的等量的正电荷从而建立了如图（1-2c）所示的双电层。极性分子吸附在界面上作定向排列，也能形成吸附双电层如图（1-2d）。

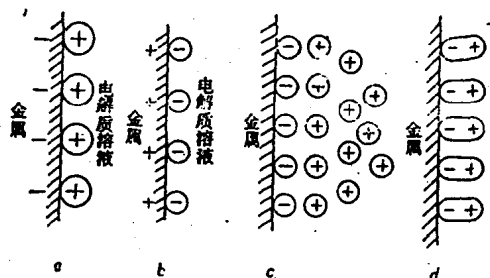


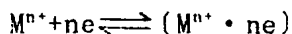
图 1-2 金属/溶液界面的双电层

a、b-离子双电层；c、d-吸附双电层

无论哪一类型双电层的建立，都将使金属与溶液之间产生电位差。我们称这样一个金属/电解质溶液体系为电极，而将该体系中金属与溶液之间的电位差称为该电极的电极电位。

（二）平衡电极电位与能斯特（Nernst）方程式

由上述可知，当金属电极浸入含有自身离子的盐溶液中，由于金属离子在两相间的迁移，将导致金属/电解质溶液界面上双电层的建立。对应的电极过程为



溶液中的	金属晶格中
金属离子	的金属离子

当这一电极过程达到平衡时，电荷从金属向溶液迁移的速度和从溶液向金属迁移的速度相等。同时，物质从金属向溶液迁移的速度和从溶液向金属迁移的速度也相等。即不但电荷是平衡的，而且物质也是平衡的。此时，在金属和溶液界面建立一个稳定的双电层，亦即不随时间变化的电极电位，称为金属的平衡电极电位，也可称为可逆电位。

如果上述平衡是建立在标准状态（纯金属、纯气体、 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 、 25°C 、单位活度）下，则得到的是该电极的标准电极电位。

由于电极电位绝对值至今无法直接测出，因此只能用相比较的方法测出相对的电极电位，而实际应用中只要知道电极电位的相对值就够了。比较测定法就象我们测定地势高度用海平面的高度作为比较标准一样，目前测定电极电位采用标准氢电极作为比较标准。

标准氢电极是把镀有一层铂黑的铂片放在氢离子为单位活度的盐酸溶液中，在

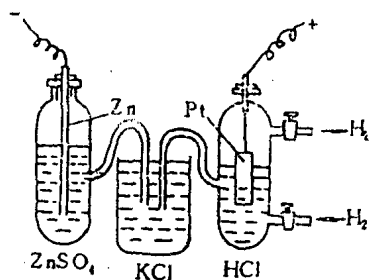
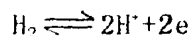


图 1-3 测定电极电位的装置

25°C 时不断通入压力为 $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 的氢气，氢气被铂片吸附，并与盐酸中的氢离子建立平衡：



这时，吸附氢气达到饱和的铂和氢离子为单位活度的盐酸溶液间所产生的电位差称为标准氢电极的电极电位。我们规定标准氢电极的电极

电位为零，即 $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.000\text{V}$ 。在这里，铂

是惰性电极，只起导电作用，本身不参加反应。

测定电极电位可采用图 1-3 所示装置。将被测电极与标准氢电极组成原电池，用电位差计测出该电池的电动势，即可求得该金属电极的电极电位。

如测定标准锌电极的电极电位是将纯锌浸入锌离子为单位活度的溶液中，与标准氢电极组成原电池，测得该电池的电动势为 0.763V，因为相对于氢电极而言，锌为负极，而标准氢电极的电位为零，所以标准锌电极的电极电位为 -0.763V。

表 1-1 列出了一些电极的标准电极电位值。此表是按照电极电位值由小到大的顺序排列的，所以叫标准电极电位序或称电动顺序表，简称电动序。

表 1-1 金属在 25°C 时标准电极电位 (V)

电极反应式	电位值		电极反应式	电位值
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{e}^-$	-2.92		$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000 (参比用)
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2.71		$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.38		$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.34
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.66		$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.763		$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.71		$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	0.798
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.44		$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	0.799
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.402		$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.83
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.27		$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.23		$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	1.2
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.140		$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	1.42
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126			

标准氢电极在实际的测定中往往由于条件的限制，不便直接采用，而用别的电极作为参比电极，如银-氯化银电极，铜-硫酸铜电极等。用这些参比电极测得的电位值要进行换算，即用待测电极相对这一参比电极的电位，加上这一参比相对于标准氢电极的电位，即可得到待测电极相对于标准氢电极的电位值。表 1-2 列出了一些常用参比电极相对于标准氢电极的电极电位值。

例如某电极相对于饱和甘汞电极的电位为+0.5V, 换算成相对于标准氢电极的电位则应为+0.5+0.2415=+0.7415V。

表 1-2 几种参比电极的电极电位

参比电极	电极电位 (V)
饱和甘汞电极	+0.2415
1 mol/L 甘汞电极	+0.2820
0.01mol/L 甘汞电极	+0.3337
Ag/AgCl 电极	+0.2222
Cu/CuSO ₄ 电极	+0.3160

当一个电极体系的平衡不是建立在标准状态下, 要确定该电极的平衡电位可以利用能斯特 (Nernst) 方程式,

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}}$$

式中 E_e — 平衡电极电位 (V);

E^0 — 标准电极电位 (V);

F — 法拉第常数, 96500c/mol;

R — 气体常数, 8.314J/mol·K;

T — 绝对温度 (K);

n — 参加电极反应的电子数;

$a_{\text{氧化态}}$ — 氧化态物质的平均活度;

$a_{\text{还原态}}$ — 还原态物质的平均活度。

对于金属固体来说, $a_{\text{还原态}} = 1$, 因此, 能斯特方程可简化为

$$E_e = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$

式中 $a_{M^{n+}}$ — 氧化态物质即金属离子的平均活度。

表 1-3 一些金属在三种介质中的非平衡电极电位 (V)

金属	3%NaCl 溶液	0.05mol/L Na ₂ SO ₄	0.05mol/L Na ₂ SO ₄ +H ₂ S	金属	3%NaCl 溶液	0.05mol/L Na ₂ SO ₄	0.05mol/L Na ₂ SO ₄ +H ₂ S
镁	-1.6	-1.36	-1.65	镍	-0.02	+0.035	-0.21
铝	-0.6	-0.47	-0.23	铅	-0.26	-0.26	-0.29
锰	-0.91	—	—	锡	-0.25	-0.17	-0.14
锌	-0.83	0.81	-0.84	铋	-0.09	—	—
铬	+0.23	—	—	铟	-0.18	—	—
铁	-0.50	-0.50	-0.05	铜	+0.05	+0.24	-0.51
镉	-0.52	—	—	银	+0.20	+0.31	-0.27
钴	-0.45	—	—				

这里需要指出的是, 在实际腐蚀问题中, 经常遇到的是非平衡电位, 电极上同时存在两个或两个以上不同物质参加的电化学反应。电极上不可能出现物质与电荷都达到平衡的情况。非平衡电位可能是稳定的, 也可能是不稳定的, 电荷的平衡是形成稳定电位的必要条件。

如锌在盐酸中的腐蚀, 至少包含下列两个不同的电极反应。

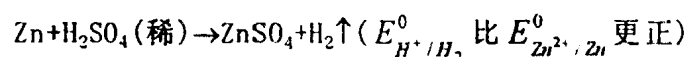
阳极反应 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$

阴极反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

在这种反应中，失电子是一个电极过程完成的，而获得电子靠的是另一个电极过程。当阴、阳极反应以相同的速度进行时，电荷达到平衡。这时所获得的电位称为稳定电位。非平衡电位不服从能斯特方程式，只能用实测的方法获得。表 1-3 列出了一些金属在三种介质中的非平衡电极电位。

二、腐蚀倾向的判断

在任何电化学反应中，电位较负的电极进行氧化反应，电位较正的电极则进行还原反应。对照表 1—1 应用这一规则可以初步预测金属的腐蚀倾向。凡金属的电极电位比氢更负时，它在酸溶液中会腐蚀，如锌和铁在酸中均会遭受腐蚀。



铜和银的电位比氢正，所以在酸溶液中不腐蚀，但当酸中有溶解氧存在时，就可能产生氧化还原反应，铜和银将自发腐蚀。

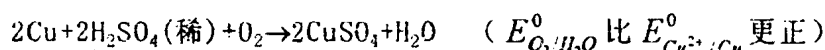


表 (1—1) 中最下端的金属如金和铂是非常不活泼的，除非有极强的氧化剂存在，否则它们不会腐蚀。



运用电动顺序表只能预测标准状态下腐蚀体系的反应方向，对于非标准状态下的平衡体系，在预测腐蚀倾向前必须先按能斯特方程式进行计算。

必须强调的是，在实际的腐蚀体系中，遇到平衡电极体系的例子是极少的，大多数的腐蚀是在非平衡的电极体系中进行的，这样就不能用金属的标准电极电位而应采用金属在该介质中的实际电位作为判断的依据。另外，金属的标准电极电位是在金属表面的裸露的状态下测得的，如果金属表面有覆盖膜存在则不能运用电动顺序表预测其腐蚀倾向。

虽然标准电极电位表在预测金属腐蚀倾向方面存在以上的限制，但用这张表来作为粗略地判断金属的腐蚀倾向是相当方便和有用的。

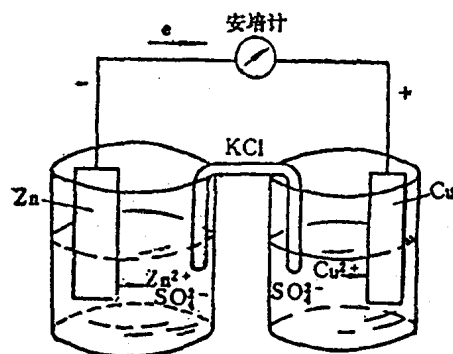


图 1-4 铜锌原电池装置示意图

第三节 腐蚀电池

一、产生腐蚀电池的必要条件

我们知道，如果将两个不同的电极组合起来就可以构成原电池。例如把锌和硫酸锌水溶液、铜和硫酸铜水溶液这两个电极通过一个充满电解质溶液（通常用含有琼胶的 KCl 饱和溶液）的倒置 U 形管，即盐桥联系起来，就可成为铜锌原电池（丹尼尔电池）如图 1-4 所示。在此电池中，若 ZnSO_4 水溶液中 Zn^{2+} 活度 $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ ， CuSO_4 水溶液中 Cu^{2+} 活度 $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ 时，则根据表 1-1 数据可计算该原电池的电动势为：

$$E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0.337 - (-0.763) = 1.100\text{V}.$$

在这一原电池的反应过程中，锌溶解到硫酸锌溶液中而被腐蚀，电子通过外部导线流向铜而产生电流，同时铜离子在铜上析出。在水溶液外部，电流的方向是从铜极到锌极，而电子流动的方向正好与此相反。因此铜极是正极，而锌极是负极。

原电池可用下面的形式表达：(-) $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(+)$

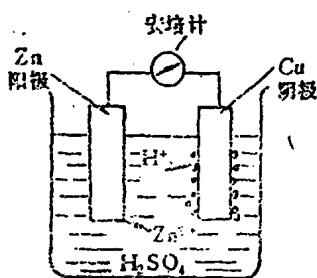


图 1-5 腐蚀原电池示意图

正极上的反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow$ （还原反应）

原电池的总反应： $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\uparrow$

原电池可表示为下面的形式，

(-) $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}(+)$

同样地，在这一电化学反应过程中锌溶解于硫酸中而遭受腐蚀，而铜则不受腐蚀（在不产生二次反应的情况下）。由此可见，金属的电化学腐蚀正是由于不同电极电位的金属在电解溶液中构成了原电池而产生的，通常称为腐蚀原电池或腐蚀电池。必须注意的是在腐蚀电池中规定使用阴极和阳极的概念，而不用正极和负极。在上述腐蚀电池中，Zn 为阳极，Cu 为阴极；阳极发生氧化反应而被腐蚀，在阴极上发生还原反应但本身不腐蚀。

由以上剖析，可得出形成腐蚀电池必须具备以下条件。

(1) 存在电位差，即要有阴、阳极存在，其中阴极电位总比阳极电位为正，阴、阳极之间产生电位差，电位差是腐蚀原电池的推动力。电位差的大小反映出金属电化学腐蚀的倾向。