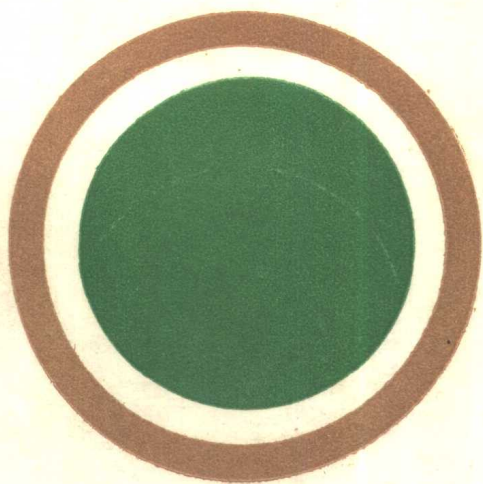


# 金属的缓蚀剂

〔苏〕 Л.И.安德罗波夫等 著

徐俊培 陈明芳 译



# 金 属 的 缓 蚀 剂

〔苏〕 Л.И.安德罗波夫等 著  
徐俊培 陈明芳 译

中 国 铁 道 出 版 社

1987年·北京

## 内 容 提 要

本书叙述了在腐蚀介质或包装材料中采用缓蚀剂的防腐经验,着重地介绍一些实用缓蚀剂的技术,如金属酸洗、油气井设备酸处理、动力设备的化学清洗及化学电源等。书中对缓蚀剂防腐包装纸的理论和实践也做了叙述,包括对缓蚀剂的技术要求和经济效益等。

本书适于化工、石油、冶金、机械、仪表等方面有关防腐工作的工程技术和科研人员阅读。

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

под общей редакцией д-ра хим наук

проф. Л. И. Антропова

киев, техника, 1981

### 金属的缓蚀剂

Л. И. 安德罗波夫等 著

徐俊培 陈明芳 译

中国铁道出版社出版

责任编辑 王黎明 封面设计 王毓平

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

北京顺义燕华营印刷厂印

开本: 787×1092 毫米  $\frac{1}{32}$  印张: 6.25 字数: 139 千

1987 年 11 月第 1 版 第 1 次印刷

印数: 0001—4.000 册 定价: 1.40 元

## 作者的话

缓蚀剂作为金属防腐用品，由于其经济、有效和通用性强的特点，在众多的防腐方法中占有独特的位置。因而，值此金属腐蚀已成为一个全球性问题的今日，缓蚀剂防腐方法引起日益增长的关注，是不足为奇的。

本书阐述了我们认为十分重要的一系列缓蚀作用的理论问题，这些问题在一般的文献资料中很少得到阐明。此外，本书着重讨论：缓蚀剂和缓蚀材料的实际应用、对它们有哪些要求以及在各个技术领域中应用时预期的效益。书中讨论了缓蚀剂的试验方法、应用技术规范、卫生技术规范以及依使用条件而异的经济效益的具体核算方法。至于钢的酸洗等一类资料，在一些专门指南及研究方法材料中均有所报导（如德涅泊尔冶金学院所提供的），本书不拟再转述这些内容。

作者不想对涉及到的一切问题作全面的阐述，而只是把本书看作是有关金属缓蚀剂及其在国民经济各部门中的应用特性的第一本小册子。

对书中未及阐明或阐明得不充分的一些问题，读者可在书后列举的文献资料中找到解答。

绪论、第一——四章和第六章由Л.И.安德罗波夫撰写，第七——十章由Е.М.马库欣撰写，第五章由В.Ф.潘纳申柯撰写。

对同事们和Е.П.米兹吉列甫同志在准备本书手稿中所给予的帮助，作者在此谨表谢忱。

# 目 录

|                                          |        |
|------------------------------------------|--------|
| 结 论 .....                                | ( 1 )  |
| 电化学腐蚀理论基础 .....                          | ( 5 )  |
| 第一部分 缓蚀机理 .....                          | ( 14 ) |
| 第一章 吸附型缓蚀剂 ( 小覆盖度与中等覆盖度<br>范围 ) .....    | ( 16 ) |
| 金属表面缓蚀剂的分布特征 .....                       | ( 16 ) |
| 缓蚀剂影响腐蚀过程的途径、有效缓蚀系数和分<br>缓蚀系数 .....      | ( 19 ) |
| 分缓蚀系数在有效缓蚀系数中所占份额的评定、<br>计算缓蚀系数的公式 ..... | ( 22 ) |
| 确定金属表面缓蚀剂覆盖度的若干方法 .....                  | ( 25 ) |
| 缓蚀系数的计算及其与试验结果的比较 .....                  | ( 30 ) |
| 第二章 吸附型缓蚀剂 ( 大覆盖度与极限覆盖度<br>范围 ) .....    | ( 38 ) |
| 第三章 吸附型缓蚀剂对金属机械性能的<br>影响 .....           | ( 43 ) |
| 第四章 钝化型缓蚀剂 .....                         | ( 51 ) |
| 第二部分 缓蚀剂在水介质中防止金属腐蚀的<br>应用 .....         | ( 59 ) |
| 第五章 金属酸性腐蚀缓蚀剂 .....                      | ( 61 ) |
| 酸洗过程 .....                               | ( 61 ) |
| 用于酸洗的缓蚀剂 ( 酸洗添加剂 ) 的特性 .....             | ( 65 ) |
| 适于工业用的酸性腐蚀缓蚀剂 .....                      | ( 71 ) |

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| 酸洗中应用缓蚀剂的实践 .....          | ( 76 )  |
| 酸性腐蚀缓蚀剂在热力工业中的应用 .....     | ( 79 )  |
| 缓蚀剂在油、气井酸化处理中的应用 .....     | ( 86 )  |
| 第六章 缓蚀剂在化学电源中的应用 .....     | ( 91 )  |
| <b>第三部分 缓蚀剂在防止金属大气腐蚀中的</b> |         |
| <b>应用</b> .....            | ( 100 ) |
| 第七章 用于金属制品的纸基包装材料 .....    | ( 103 ) |
| 第八章 加有缓蚀剂的防腐纸种类及其          |         |
| 应用范围 .....                 | ( 114 ) |
| 防止黑色金属大气腐蚀的防腐包装纸 .....     | ( 114 ) |
| 用于黑色金属和有色金属制成品的防止大气腐       |         |
| 蚀防腐包装纸 .....               | ( 137 ) |
| 在国民经济中应用防腐纸的经济效益 .....     | ( 143 ) |
| 防腐包装纸作业的安全技术 .....         | ( 148 ) |
| 纸基防腐材料中金属大气腐蚀缓蚀剂和保护覆       |         |
| 盖层含量的测定 .....              | ( 150 ) |
| 第九章 影响防腐包装纸性质的生产特点 .....   | ( 160 ) |
| 第十章 防腐包装纸使用期限的预测 .....     | ( 177 ) |
| 未用包装材料保护的金属制品表面大气腐蚀缓       |         |
| 蚀剂的挥发 .....                | ( 178 ) |
| 用包装材料保护的金属制品表面大气腐蚀缓蚀       |         |
| 剂的挥发 .....                 | ( 180 ) |
| 防腐纸中金属大气腐蚀缓蚀剂的挥发 .....     | ( 185 ) |

## 绪 论

人类早在刚进入铁器时代起,就接触到了金属腐蚀问题。但只是到了今天,金属腐蚀才成为一个全球性的问题。这一问题的重要性及其顺利解决的必然性,在1978年7月12日苏联部长会议《关于组织国内防腐工作》的决议中得到了反映,该决议规定了金属防腐领域里全国性政策的基本方向。

虽然今日合成材料工业有了广阔的发展,但金属依然是工农业一系列极重要领域中不可或缺的、主要的结构材料。不仅如此,金属的产量还一直在增长,同样,全世界的金属总量也一直在增长。近半个世纪来,苏联钢铁的产量增长了29倍以上,国家金属总量超过了10亿吨(主要是黑色金属)。随着金属使用量的增长,腐蚀造成的金属损失量也随之增长;而且,统计资料表明,此种损失量的增长远比金属总量的增长要快。首先,这可以从金属总量结构本身的变化得到解释。以前,大部分金属都是用在运输业方面(钢轨、桥梁和铁路车辆等)。现在,诸如化学、石油化学、造纸、石油及天然气开采、有色及黑色冶金以及核动力工程等工业部门,金属的用量与年俱增,而在这些部门,与运输业相比,金属的使用条件要苛刻得多。在这里,金属要在高温高压下,或在液流中工作,或与腐蚀性介质相接触。此外,由于能促进腐蚀的工业废料对空气和水的污染,在土壤和大气中的金属腐蚀也日益严重。目前已获得广泛应用的、在受应力的状态下使用的高强度金属结构材料(主要为铁合金),其最常见的腐蚀形式为局部腐蚀——腐蚀裂开、针孔腐蚀、晶间腐蚀、刀线

腐蚀等，在这种情况下，金属的损耗量虽不太大，但其机械强度却大大降低，从而使设备迅速损坏。

最近由卡尔波夫物理化学科学研究所进行的统计表明，目前，我国由于腐蚀造成的直接损失（腐蚀掉的金属价值、被更换的金属零件的价值、维修费用、防腐费用，后者包括训练防腐专门人才的费用）每年约为140亿卢布。包括直接损失与间接损失（设备的关停、工艺过程的破坏、事故，由于混入其它物质和产品逸入环境而造成的产品质量的降低和产品的损失以及对环境的毒害等等）在内的腐蚀总损失，自然大大地超过直接损失。依据上述统计，在工业发达国家中，由于腐蚀造成的损失约占国民收入的十分之一。美国——金属总量与苏联相近，按国家标准局的资料，目前每年由于腐蚀造成的总损失在700亿美元以上。而1955年由腐蚀造成的直接损失不超过60亿美元，总损失约为120亿美元。而从1955年到1975年，美国的钢产量从1.062亿吨增至1.2亿吨，即增长不到20%。英国、德意志联邦共和国、日本及其他许多工业发达国家，也有类似的情况。由此可以得出结论：为力求损失最少地、合理地利用金属，防腐用品生产增长的速度应超过金属本身生产增长的速度。

因此，深入研究防止金属腐蚀的有效措施，对于缩减非生产性费用来说是十分必要的。从经济角度来看，腐蚀问题的意义就在于此，但尽管这一点意义重大，却还不是腐蚀问题重要意义的全部。

大家都知道，许多很有前途的新的工艺过程，往往会由于缺少制造相应结构、装置所需的耐蚀材料而难于采用，或长期搁置下来，或甚至根本无法采用。例如长期以来，由于火箭的某些部件不耐火箭燃料的腐蚀性燃烧产物的腐蚀，发展火箭技术、开发宇宙就受到了限制。只有在制取了有效的缓

蚀剂以后，才大大地推动了这一技术领域的加速发展。又如，有了研制成的抗腐蚀、抗辐射的特种合金以后，核动力工业才得以顺利发展。要不是找到了管道内外壁防止腐蚀的方法，用地下管道输送石油和天然气在经济上就不上算，也根本无法输送含硫化氢和二氧化碳的气体。耐腐蚀、操作方便的钛基钉（高价）阳极（“OPTA”阳极）的采用，引起了电解氯化物溶液的氯碱工业的变革。电解过程中由于采用了“OPTA”阳极，单位设备的平均电流负荷增长了1~2倍，从而电解槽的能力也增长了同样的倍数。

从科技观点看，腐蚀问题就在于深入研究防止金属腐蚀的有效措施，以保证工业的进步。

我们周围空间的污染也与腐蚀有关：不但腐蚀的直接产物或因腐蚀而废弃的机器设备会污染环境（如汽车、机床等的“坟场”），而且因腐蚀造成工业设备的损坏从而排出有害的、甚或有毒的物质，它们进入大气、土壤及水体，也造成环境的污染。防止金属构筑物的腐蚀，可以延长其使用寿命，从而有助于保持环境的洁净。这就是腐蚀问题的生态学意义。

最后，金属腐蚀可使工艺制度、生产节奏遭到破坏，并导致事故的发生，因而威胁人们的健康和生命，引起工人和技术人员的疑惧。不言而喻，这必然影响到他们的身心状态，影响他们的工作质量和工作效率。此外，植入人体的骨骼和器官等金属代用品的腐蚀，可导致锈裂，对人体健康会造成严重后果。因此，防止金属腐蚀和保护金属，从社会观点来看也是十分重要的。

在设计金属结构时，如能合理地选择结构材料并合理地组合，则可以预防腐蚀及其有害影响。此外，在金属的使用过程中，如能制定并保持合理的工艺制度，使之不但能最

好地确保金属结构物的主要用途，而且能具有最高的耐腐蚀性，也可以减小腐蚀造成的损失。但即使这些都做到了，腐蚀还会发生，还会导致整个金属结构物的损坏或某些最易受腐蚀的部件的损坏。因此，金属结构物的合理使用就要求经常采取某些防腐措施。

在各种特定情况下一些具体防腐措施的选定，取决于其工艺和经济上的合理性。这些防腐措施中之一就是应用缓蚀剂<sup>①</sup>。在腐蚀性介质中，在包装用品及临时性防护覆盖层（润滑油、油漆、聚合物及其它非金属薄膜）中加入少量某种物质后，即可降低腐蚀速度，从而减轻其有害影响，则所加的这种物质即为缓蚀剂。缓蚀剂的保护作用既与被保护金属表面状态的变化有关，又与腐蚀过程局部反应的动力学的变化有关。缓蚀剂的加入量甚微，因此它与中和剂、除气剂、沉淀剂及其它的介质性质调节剂均不同，实际上它对介质没有什么影响。但有的缓蚀剂（如胺）能改变介质的pH值，因此也可看作是介质性质调节剂。某些介质性质调节剂（如氨溶液），由于能改变pH值从而抑制阴极反应，故显示出缓蚀性能，但这仅是个例外。

采用缓蚀剂是一种经济、有效且通用性强的金属防腐方法。采用这种方法不会破坏原来的工艺制度，且几乎不需要什么附加设备。实际上，可卓有成效地把缓蚀剂用于工业的一切部门和农业部门，几乎可用于任意的介质和条件下，如在各种无机盐-水溶液（河水和海水、循环水、冷却用盐水）中，在无机和有机的酸碱溶液中，在非水溶液中，在烃/水型多相体系中，在大气环境中和在土壤里，既可在金属制品使用时应用，也可在金属制品的工序间储存时应用。

---

① 译注：缓蚀剂即腐蚀抑制剂。本书书名亦可译为《金属腐蚀抑制剂》。

缓蚀剂作为降低腐蚀速度的试剂，其效率的定量指标可用缓蚀系数表示：

$$\gamma = i/i' \quad (1)$$

也可用缓蚀率：

$$Z = \frac{i-i'}{i} = 1 - \frac{1}{\gamma} \quad (2)$$

或用(%)表示：

$$Z = \frac{i-i'}{i} \cdot 100 = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) 100 \quad (3)$$

式中  $i$ 、 $i'$ ——分别表示加入缓蚀剂前、后的腐蚀速度。

这些指标的大小并不能完全说明缓蚀剂的缓蚀效果，尤其是在涉及防止如腐蚀裂开那样的局部腐蚀的情况下，更是如此。因为金属的损耗在这里是第二位的因素，而首要的是机械强度的降低。所以理应取机械强度降低的速度作为缓蚀剂效率指标的基础。不过在金属强度性质发生变化的同时，常伴有质量的损失。

添加缓蚀剂，实际上可使腐蚀速度降低至希望的任意程度，缓蚀率几可达100%。缓蚀剂的效果既决定于其本身的性质，又决定于腐蚀金属的性质。此外，缓蚀效果还主要取决于腐蚀的条件——腐蚀介质的组成、性质及温度等。

大多数的腐蚀过程，按其本质来说，均属于电化学过程。为了更好地理解缓蚀作用的机理，我们必须援引电化学腐蚀理论方面的一些知识。

## 电化学腐蚀理论基础

电化学腐蚀进行的必要条件是：腐蚀介质中有在该条件下能在金属表面发生还原反应的微粒，亦即能夺取金属的电子从而使金属氧化的微粒\*；或由外部电源向金属提供电能①。例如铁与硫酸溶液接触时，氢离子就是这种能氧化金属

的微粒，它能夺取铁的电子：



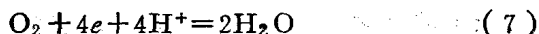
而铁成水合离子转入溶液：



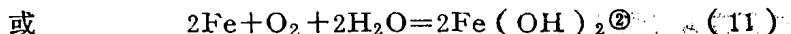
要反应(4)和(5)按上述方向进行，铁的平衡电位一定要比氢电极的平衡电位负，亦即必须服从条件：

$${}_M E_r - E_{rH} < 0 \quad (6)$$

氢去极化腐蚀按(4)、(5)方程式进行。如果氧化剂为溶解氧，则腐蚀按氧去极化方式进行：



在微酸性介质中：



氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀是电化学腐蚀的两种最普遍的形式。通常这两种过程往往同时发生，被称作混合腐蚀或氢-氧去极化腐蚀。

除了氢离子及溶解在腐蚀介质中的分子氧而外，任何一种氧化剂，包括腐蚀金属的高价离子，均可作为去极化剂，例如：



或较该金属正电性更强的其他金属离子：

\*对能产生两种或多种不同价数离子的金属来说，最高价的金属离子也可作为这种微粒。

① 译注：此处指电解时金属的阳极溶解。

② 译注：原书此处误为  $2\text{Fe} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 4e$ 。



(12) 和 (13) 式属于氧化剂去极化腐蚀过程, 而(14) 和 (15) 式则属于金属去极化腐蚀过程, 后者常称为接触取代或接触置换。在任何情况下, 腐蚀进行的热力学条件是:

$${}_M E_r - {}_{Ox} E_r < 0 \quad (16)$$

或

$${}_M E_r - {}_D E_r < 0 \quad (17)$$

式中下角号  $_{Ox}$ ——氧化剂;

$_D$ ——去极化剂。

(16) 和 (17) 式就是判断能否进行电化学腐蚀的热力学准据。

上述无论哪一种情况, 在电极上均同时有两个不同的反应, 因此电极的电位(腐蚀金属的电位)与腐蚀金属的平衡电位及氧化剂的平衡电位均不相等。当达到稳定状态时, 腐蚀金属的电位——腐蚀电位或洽合电位  $E_{cor}$ ——具有某一几乎不随时间变化的值。腐蚀电位的恒定, 说明达到了电荷平衡, 即电荷通过金属/介质界面向两个相反方向迁移的速度相等。如果电荷的迁移是由同一种微粒的氧化还原来实现的(例如第一类电极/电极金属的离子(原子)), 亦即相应于同一反应的正向反应



和逆向反应



则电荷平衡时的电位也就是平衡电位  $E_r$ 。

在建立起稳定的腐蚀电位时, 至少有两种不同的微粒①

① 译注: 原书此处误为“相同的微粒”。

参加电荷平衡的建立,更严密些说,向两个相反方向进行的是不同的电极反应。如果向两个方向迁移的电荷强度是按单位界面面积和单位时间计的话,则可用电流密度来表示它。当 $E=E_r$ 处于平衡状态时:

$$\overset{\rightarrow}{i_M} = \overset{\leftarrow}{i_M} = i_M \quad (20)$$

当 $E=E_{cor}$ 发生腐蚀时:

$$\overset{\rightarrow}{i_M} + \overset{\rightarrow}{i_{ox}} = \overset{\leftarrow}{i_M} + \overset{\leftarrow}{i_{ox}} \quad (21)$$

以电流密度表示的腐蚀速度 $i_{cor}$ 与金属的逆向和正向的电流密度之差(即金属的阳极反应速度和阴极反应速度之差)相符,同时,也与氧化剂的正、逆向的电流密度之差(即氧化剂的阴极反应和阳极反应的速度之差)相符:

$$\overset{\leftarrow}{i_M} - \overset{\rightarrow}{i_M} = \overset{\leftarrow}{i_{ox}} - \overset{\rightarrow}{i_{ox}} = i_{cor} \quad (22)$$

在氢去极化腐蚀的特定场合, (21) 和 (22) 式可改写为:

$$\overset{\rightarrow}{i_M} + \overset{\rightarrow}{i_H} = \overset{\leftarrow}{i_M} + \overset{\leftarrow}{i_H} \quad (23)$$

$$\overset{\leftarrow}{i_M} - \overset{\rightarrow}{i_M} = \overset{\leftarrow}{i_H} - \overset{\rightarrow}{i_H} = i_{cor} \quad (24)$$

在此种情况下,稳定的腐蚀电位 $E_{cor}$ 位于 ${}_ME_r$ 与 ${}_{ox}E_r$ 两平衡电位之间(对于氢去极化腐蚀,则 $E_{cor}$ 位于 ${}_ME_r$ 与 ${}_{H_2}E_r$ 之间),且总是比 ${}_ME_r$ 更正,而比 ${}_{ox}E_r$ (或 ${}_{H_2}E_r$ )更负。如 ${}_ME_r$ 与 ${}_{ox}E_r$ 的差别相当大,则可忽略金属反应的阴极过程(金属离子的放电),即可略去 $\overset{\rightarrow}{i_M}$ 值,同时可忽略去极化剂(氢)反应的阳极过程(氢的离子化),即可略去 $\overset{\leftarrow}{i_{ox}}$ ( $\overset{\leftarrow}{i_H}$ )值。那末(22)式可改写为:

$$\overset{\leftarrow}{i_M} \approx \overset{\rightarrow}{i_{ox}} \approx i_{cor} \quad (25)$$

或在氢去极化的特定场合, (24) 式可改写为:

$$\overset{\leftarrow}{i_M} \approx \overset{\rightarrow}{i_H} \approx i_{cor} \quad (26)$$

对照(20)式与(25)或(26)式,显然可见,前者电荷平衡也就意味着物质平衡,因为向两个相反方向传递电

荷的是同一种离子；而后者电荷平衡，是由于金属离子由金属向溶液迁移时传递电荷的速度正好与去极化剂（氢）离子由溶液向金属迁移时传递电荷的速度相等。此时，互相接触的两个相内的物质并没有达到平衡。主要是金属溶解进入腐蚀介质，而去极化剂则发生阴极还原作用，故去极化剂在腐蚀介质中的含量逐渐降低。

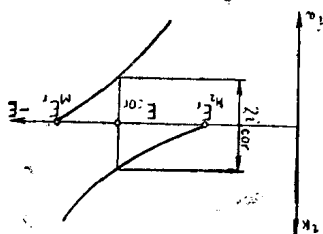


图1 氢去极化的电化学腐蚀极化曲线图

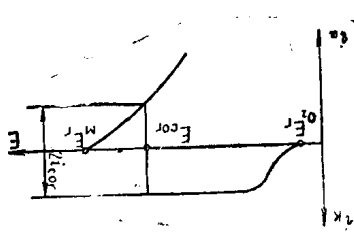


图2 氧去极化的电化学腐蚀极化曲线图（阳极反应受动力学控制，阴极反应受扩散控制）

当金属以氢去极化腐蚀时，氢的局部反应的速度和金属的溶解速度纯粹受动力学的控制，在绝大多数情况下，受到电荷传递迟缓，即电化学过电位的控制。此时观察到的规律性可用腐蚀曲线图来说明。在图1电流——电位坐标中，表示出纯粹受动力学控制的阴极（析出氢）和阳极（金属离子化）的极化曲线。按（6）式，为使曲线图形与腐蚀过程相符，在图中，把给定条件下金属的平衡电位 $M.E.$ ，安排在横坐标轴的右边（电位为负值的区域），把在同样条件下氢的平衡电位 $H_2.E.$ ，安排在横坐标轴的左边（在电位值更正的区域）。在发生稳定的腐蚀过程时，腐蚀电位 $E_{cor}$ 的值应保证电荷达到平衡或阴极电流和阳极电流相等，故按（26）式，其腐蚀速度 $i_{cor}$ 保持不变。

当发生氧去极化腐蚀时，在两个局部反应中，溶解氧的还原反应通常受扩散作用的控制，在极限电流下进行，极限

电流值与电位无关:

$$i_{O_2} = i_{O_2} i_l = D O_2 \frac{C_{O_2}}{\delta} \quad (27)$$

式中  $D$ ——氧在溶液中的扩散系数;

$C_{O_2}$ ——溶液中氧的浓度;

$\delta$ ——扩散层厚度 (在该层中存在着明显的浓度梯度)。

腐蚀速度  $i_{cor}$  可由下式确定:

$$\overset{\rightarrow}{i_{O_2}} = \overset{\leftarrow}{i_M} = i_{cor} \quad (28)$$

如果金属的平衡电位与氧的平衡电位很接近, 极化曲线相交于氧的还原反应受动力学控制的区域, 则不用 (28) 式而改用下式:

$$\overset{\rightarrow}{i_{O_2}} = \overset{\leftarrow}{i_M} = i_{cor} \quad (29)$$

与 (28) 式相应的氧去极化腐蚀的极化曲线图见图2。

极限扩散电流值决定于腐蚀体系的大小和形状以及液体的运动 (搅拌) 速度。因之对于薄片腐蚀来说, 如液体以  $v$  速度流向薄片, 则氧的还原作用的极限电流, 亦即腐蚀速度可用下式表示:

$$i_{O_2} i_l = i_{cor} = 4 F D O_2^{1/3} v^{-1/6} x^{-1/6} v_o^{1/2} C_{O_2} \quad (30)$$

式中  $v$ ——运动粘度 (液体粘度与其密度的比值);

$x$ ——离液体侵及薄片处的距离。

对于旋转的圆片:

$$i_{O_2} i_l = i_{cor} = 0.62 \cdot 4 F D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2} C_{O_2} \quad (31)$$

式中  $\omega$ ——旋转的角速度。

阴极过程几乎总是氧的还原作用。如果金属的平衡电位不仅比氧电极的平衡电位负, 而且比氢电极的平衡电位还要负的话, 则出现如图3的情况。金属由于进行两种阴极过程 (氧的还原和氢的析出) 而腐蚀, 即发生氢-氧去极化 (即

混合去极化) 腐蚀。腐蚀电流可由下式确定:

$$\overrightarrow{i_H} + \overrightarrow{i_{O_2}} = \overleftarrow{i_M} \equiv i_{cor} \quad (32)$$

当腐蚀介质(腐蚀性液体)运动速度增大时, 按(30)式及(31)式,  $\alpha_2 i_i$  值将增大。这就使腐蚀加剧, 并使其中氧去极化的成分提高, 因为受电荷传递步骤所控制的氢的析出速度几乎与液体的运动速度无关。

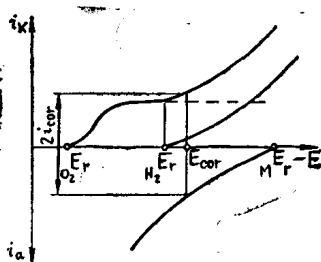


图3 氢-氧去极化的电化学腐蚀极化曲线图(阳极反应受动力学控制, 阴极过程受混合控制)

可以推测, 在氢去极化腐蚀时, 局部电流  $\overleftarrow{i_M}$  及  $\overrightarrow{i_H}$  仅决定于电荷传递步骤的阻滞, 阳极电流(金属溶解)为:

$$\overleftarrow{i_M} = \overrightarrow{i_a} = nF \exp \left( \frac{n\alpha_M - z_M}{RT} F\psi_1 \right) \overleftarrow{k_M} \overleftarrow{f_M} \exp \left( \frac{\beta_M}{RT} nF E_{cor} \right) \quad (33)$$

阴极电流(氢的析出)为:

$$\overrightarrow{i_H} = \overrightarrow{i_K} = F \exp \left( \frac{\alpha_H - z_H}{RT} F\psi_1 \right) \overrightarrow{k_H} \overrightarrow{f_H} \exp \left( -\frac{\alpha_H}{RT} F E_{cor} \right) \quad (34)$$

式中  $n$ ——参加电极反应的电子总数;

$F$ ——法拉第常数;

$\alpha_M$ 、 $\beta_M$ ——金属沉积(溶解)的正(阴极)过程和逆(阳