

JIN SHU FU SHI
YU FANG HU YUAN LI

金属腐蚀与防护原理

黄永昌 编著

上海交通大学出版社



金属腐蚀与防护原理

黄永昌 编

上海交通大学出版社

内 容 提 要

本书主要叙述金属电化学腐蚀与金属保护等方面的基本原理,包括电化学腐蚀理论、金属局部腐蚀、自然条件下金属的腐蚀、腐蚀控制措施及腐蚀试验方法等。全书共八章。

本书可作为高等院校应用电化学专业(包括腐蚀与防护专业)的教材,也可作为材料、化工、冶金、机械等专业学生的参考书,并可供有关的工程技术人员和科研、设计工作者参考。

金属腐蚀与防护原理

出 版 上海交通大学出版社
(淮海中路1984弄19号)
发 行 新华书店上海发行所
印 刷 江苏常熟文化印刷厂
开 本 787×1092(毫米) 1/16
印 张 12
字 数 305 600
版 次 1989年5月第1版
印 次 1989年6月第1次
印 数 1—3800
科 目 198—266

ISBN 7-313-00496-6/TG·17

定价: 2.40 元

前 言

本书根据我国目前大多高等院校应用电化学专业学生缺少一本合适的“金属腐蚀与防护”教材的现实,结合作者近10年来在上海交通大学应用化学系和材料科学系对高年级学生讲授该门课程的体会,在原有讲义的基础上编写而成。

本书内容有两个特点:第一,起点较高,按应用电化学专业教学大纲要求,在学习本课程前应先修过物理化学、金属学和理论电化学;第二,实用性较强,本书不仅在理论部分的有关章节中多次讨论防腐蚀措施,而且以较大篇幅安排了“腐蚀控制方法”一章,介绍常用的防护方法。

本书在编写过程中得到许多前辈的鼓励,尤其得到国内外著名学者、上海市腐蚀学会理事长石声泰教授关心。上海冶金研究所徐乃欣副研究员对全书进行了认真的审阅,提出了许多宝贵的意见和建议。沈士芳与顾定天两同志承担了书稿的誊写和绘图,付出了大量的劳动。在此,仅向他们表示衷心的感谢。

由于作者的水平有限,书中的缺点和错误在所难免,希读者提出批评和指正。

黄永昌

1988年6月5日

目 录

| | |
|------------------------------|-----|
| 第一章 绪论 | 1 |
| § 1-1 金属腐蚀的基本概念 | 1 |
| § 1-2 研究金属腐蚀的重要性 | 1 |
| § 1-3 金属腐蚀的分类及其破坏形式 | 3 |
| § 1-4 金属腐蚀程度的表示方法 | 6 |
| 第二章 腐蚀过程热力学 | 9 |
| § 2-1 金属腐蚀的自发性 | 9 |
| § 2-2 水溶液中电化学平衡的电位-pH图 | 12 |
| § 2-3 腐蚀电池的构成与分类 | 18 |
| § 2-4 腐蚀电池的电极过程 | 25 |
| 第三章 腐蚀反应动力学 | 29 |
| § 3-1 腐蚀电位与腐蚀极化图 | 29 |
| § 3-2 腐蚀金属电极的极化曲线 | 35 |
| § 3-3 活化极化控制的腐蚀过程 | 39 |
| § 3-4 浓差极化控制的腐蚀过程 | 48 |
| 第四章 金属的钝化 | 57 |
| § 4-1 钝化现象与阳极钝化 | 57 |
| § 4-2 腐蚀金属的自钝化 | 63 |
| § 4-3 金属钝化理论 | 66 |
| § 4-4 影响金属钝化的因素 | 70 |
| 第五章 局部腐蚀 | 75 |
| § 5-1 电偶腐蚀 | 76 |
| § 5-2 点腐蚀 | 83 |
| § 5-3 缝隙腐蚀 | 90 |
| § 5-4 晶间腐蚀 | 93 |
| § 5-5 应力腐蚀开裂 | 98 |
| § 5-6 氢裂 | 108 |
| § 5-7 腐蚀疲劳 | 111 |
| § 5-8 磨损腐蚀 | 113 |
| 第六章 自然条件下金属的腐蚀 | 118 |
| § 6-1 金属在海洋环境中的腐蚀 | 118 |
| § 6-2 金属在大气中的腐蚀 | 127 |
| § 6-3 金属在土壤中的腐蚀 | 134 |
| 第七章 腐蚀控制方法 | 138 |

| | |
|------------------------------|------------|
| §7-1 正确选用金属材料和合理设计金属结构 | 138 |
| §7-2 采用保护性覆盖层 | 141 |
| §7-3 添加缓蚀剂 | 149 |
| §7-4 电化学保护 | 156 |
| 第八章 金属腐蚀试验方法 | 177 |
| §8-1 金属腐蚀试验方法分类 | 177 |
| §8-2 电化学方法测量金属腐蚀速度 | 179 |
| 主要参考书 | 186 |

第一章 绪 论

§ 1-1 金属腐蚀的基本概念

金属与周围环境介质之间发生化学或电化学反应而引起的变质和破坏称为金属腐蚀。

金属会发生腐蚀这一现象早在人类一开始使用金属时就已发现。古希腊历史学家希罗多德(Herodotus)和古罗马自然科学家波利尼乌斯(Plinius)在公元前已提出用锡来防止铁的腐蚀。我国在商代已出现了锡青铜。18世纪以来由于工业的迅速发展,为金属腐蚀与防护学科的建立创造了条件。

金属腐蚀现象是十分普遍的。因为,从热力学的观点出发,除了极少数贵金属(Au、Pt等)外,一般金属都有在环境介质中由元素状态逐渐转变为金属化合物的倾向。换句话说,金属发生腐蚀是一个自发破坏过程。由于金属和合金遭受腐蚀后又回复到了矿石的化合物状态,所以金属腐蚀也可以说是冶炼过程的逆过程。铜制品在大气中变色、钢质船壳和钢板桩码头在海水中的锈蚀、地下输油管道的穿孔、热力发电站中锅炉的损坏以及轧钢过程中氧化铁皮的形成等等都是金属腐蚀的例子。

50年代以来,随着非金属材料(特别是合成材料)的大量应用,非金属材料失效的现象也日益增多和严重。因此,不少腐蚀学者建议将腐蚀的研究对象扩大到所有材料。将金属腐蚀和非金属腐蚀统一在一个定义之内,可表述为,材料和材料性质,由于它与所处的环境介质之间发生反应而引起恶化的现象。目前,已把扩大的腐蚀定义应用于塑料、混凝土和木材的损坏。

本书只介绍金属腐蚀而不涉及非金属材料的腐蚀问题。

§ 1-2 研究金属腐蚀的重要性

金属腐蚀给国民经济会带来巨大的损失。腐蚀破坏事例遍及所有使用金属的场合。从日常生活、仓库储存到交通运输、建筑、机械、石油化工、冶金、国防等各方面都存在各种各样的腐蚀问题。据统计,每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料相当于金属年产量的1/3。假定其中2/3的金属尚可回炉重新熔炼,那么剩下的1/3,或者说约有十分之一的金属材料被腐蚀而无法收回。现在全世界每年的金属生产量约8亿吨,相当于每年有8千万吨金属因腐蚀而损失。我国年产钢若以6千万吨计,则每年因腐蚀要消耗掉6百万吨钢材,这刚好等于上海宝山钢铁总厂的年产量。可见腐蚀对自然资源是极大的浪费。

应该指出,腐蚀的危害不仅在于金属资源受损失,更重要的是金属结构被破坏,提前退出服役。金属结构的价格比起金属本身来说,当然要大得多。制造汽车、船舶、飞机以及精密仪器的加工费远远超过金属材料费用。

据一些工业发达国家的统计,每年由于腐蚀造成的经济损失约占国民经济生产总值的1~4%。英国工业部最早在60年代组织了何尔委员会对全国腐蚀损失进行专门调查,于

1971年公布了著名的何尔报告。该报告指出,英国每年由于金属腐蚀造成的经济损失达13.6亿英镑,占当时国民经济生产总值的3.5%。在过去几十年中,工业发达国家的腐蚀损失逐年增加。以美国为例,1949年腐蚀学者尤利格(Uhlig)估计年损失约为55亿美元,1966年美国国家标准总局估计年损失为100亿美元,而到了1975年腐蚀年损失增长到700亿美元,约相当于美国当年国民经济生产总值的4%;而美国全年由于水灾、火灾、地震和飓风等所造成的损失,据估算也不过123亿美元。这几年由于采取了积极的防护措施,才使腐蚀损失增长速度减慢下来。

1984年世界上主要工业发达国家的年腐蚀损失统计在表1.1中。

表 1.1 工业发达国家 1984 年腐蚀损失

| 国别 | 腐蚀损失 | 占国民经济生产总值% | 国别 | 腐蚀损失 | 占国民经济生产总值% |
|------|---------|------------|----|-------------|------------|
| 美 | 750 亿美元 | 4 | 英 | 100 亿英镑 | 3.5 |
| 苏 | 147 亿卢布 | 2 | 法 | 1150 亿法郎 | 1.5 |
| 联邦德国 | 300 亿马克 | 3 | 日 | 133~160 亿美元 | 1.8 |

我国的腐蚀损失究竟有多少,目前尚未作详细调查。但据化工部对下属10个化工厂的调查情况看,腐蚀轻的工厂损失占其产值1%,而腐蚀严重的工厂损失要占其产值的11%。显然,我国每年由于腐蚀所造成的损失也是相当严重的。

腐蚀造成的经济损失可分为直接损失和间接损失两类。直接损失包括:更换已被腐蚀的设备装置和构件,为防止腐蚀而重复进行的例行涂漆,施加阴极保护,向环境介质中添加缓蚀剂,采用耐蚀合金代替碳钢,钢件镀锌、锡、镍等以及仓库干燥脱湿处理等的费用。直接损失的费用比较容易估算。间接损失包括:设备停车的利润损失,腐蚀泄漏引起的产品流失,腐蚀产物积累或腐蚀破损引起的设备效能降低,腐蚀产物导致产品污染等。间接损失远比直接损失为大,例如电厂锅炉的一根换热器管子只值几百元,但由于腐蚀管子穿孔可能引起爆炸、导致停电、进而使得大片工厂停工,其间接损失是极其严重而且是很难估算的。

除了腐蚀引起的严重经济损失外,腐蚀事故还常常危及人身安全。例如由于关键部件突然发生腐蚀断裂而引起飞机、火车、轮船失事以及化工设备爆炸或火灾。1970年日本大阪地下铁道的管道腐蚀折断,造成瓦斯爆炸,乘客当场死亡75人。最近几年飞机失事,机毁人亡的惨痛腐蚀事故也常有所闻。

腐蚀引起的环境污染问题日益为人们重视。由于腐蚀产生了各种各样的工业废水、废渣以及许多有害物质排放到大气中,危害人民健康,破坏生态平衡。

为了减轻金属腐蚀造成的损失,研究金属腐蚀发生的原因及其防护方法有着极其重要的意义。金属腐蚀是发生在金属表面与周围环境介质之间的化学或电化学多相反应。有时,腐蚀过程中还有机械因素或生物因素参与。因此,腐蚀与防护是一门融合了多种学科的新兴边缘学科,它的理论和实践与金属学、化学、电化学、物理学、工程力学、生物学和医学等密切相关。实验研究中需要采用多种近代表面测试技术,如透射电镜、扫描电镜、低能电子衍射、椭圆偏振技术、背散射分析、微区电化学测试、光电子能谱、俄歇能谱和穆斯堡尔谱等。近数十年来这门学科的发展与成就是相当引人注目的。

金属腐蚀与防护这一学科包括两方面的研究内容：(1)研究金属腐蚀过程的基本规律及其作用机理；(2)发展腐蚀控制技术及其实际应用。基本理论研究是学科发展的基础。但是，腐蚀科学是一门应用科学，腐蚀研究的最终目的是为腐蚀控制服务。我们面临着把现有的各种防护方法尽快地推广应用到有关工业部门中去的任务，同时还要努力发展新的腐蚀控制技术。许多有识之士认为，如果动员起来与腐蚀作斗争，运用现有的腐蚀与防护知识，采取积极的防护措施，至少有相当一部分的腐蚀损失可以避免。因此，普及腐蚀科学知识，加强技术咨询，提供必要的教材和工具书是实现腐蚀控制的一项基本而长远的措施。

§ 1-3 金属腐蚀的分类及其破坏形式

一、金属腐蚀的分类

金属腐蚀按腐蚀过程中的作用机理可分为四大类：化学腐蚀、电化学腐蚀、在机械因素作用下的腐蚀和生物腐蚀。详细分类见图 1-1。

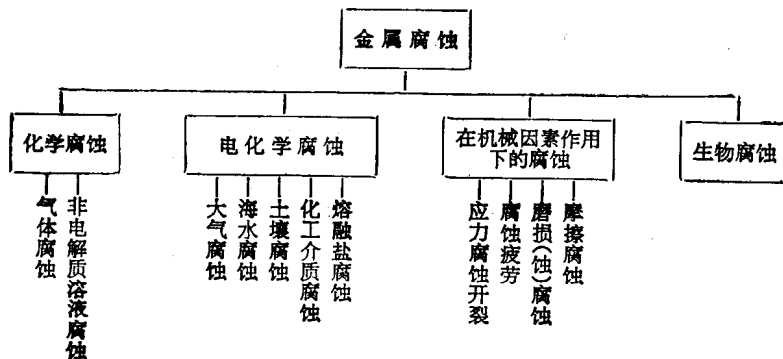


图 1-1 金属腐蚀分类图

1. 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属与腐蚀介质直接发生反应，而在反应的过程中没有电流产生。这类腐蚀过程是一种氧化还原的纯化学反应，带有价电子的金属原子直接与反应物(如氧)的分子相互作用。因此，金属转变为离子状态和介质中氧化剂组分的还原是没有时间或空间上的分离，而是在同时、同一位置发生的。

金属和不导电的液体(非电解质)或干燥的气体相互作用是化学腐蚀的例子。实际上最重要的化学腐蚀形式是气体腐蚀，也就是金属的氧化过程，或者是金属在高温下与 SO_2 、水蒸汽等的化学作用。

化学腐蚀时腐蚀产物在金属表面形成表面膜。表面膜的性质决定于化学腐蚀速度。如果膜的完整性、强度、塑性都较好，在膜膨胀系数与金属接近、膜与金属的亲着力较强等情况下，则有利于保护金属、降低腐蚀速度。

化学腐蚀可分为：

(1) 在干燥气体中的腐蚀 通常指金属在高温气体作用下的腐蚀。例如轧钢时生成厚的氧化铁皮、燃气轮机叶片在工作状态下的腐蚀。工程结构中的许多重要零件例如气轮机的叶片、喷气发动机的喷嘴、电加热元件、炉栅和炉子装备等，由于气体腐蚀而遭到严重破

坏,使金属在熔炼和热加工过程中造成大量损耗。

(2) 在非电解质溶液中的腐蚀 指金属在不导电的液体中发生的腐蚀。例如,铝在四氯化碳、三氯甲烷或乙醇中的腐蚀,镁和钛在甲醇中的腐蚀等。

2. 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属与电解质溶液(大多数为水溶液)发生了电化学反应,在反应过程中有电流产生。在腐蚀过程中金属与溶液中去极化剂的相互作用可分为两个独立的,但又是相互依赖的共轭反应。阳极反应是金属原子直接转移到溶液中成为离子,阴极反应是金属内的剩余电子在金属-溶液界面上被去极化剂所接受。这两个反应在时间或空间上是分开的、独立进行的,依靠导电溶液构成一个总的回路(腐蚀电池)。

电化学腐蚀机理与化学腐蚀机理有着根本的差别,但是进一步的研究表明,有时候由化学机理逐渐过渡到电化学机理是有可能的。

电化学腐蚀是最常见的腐蚀形式。自然条件下,如大气、海水、土壤、地下水以及化工、冶金生产中绝大多数介质中金属结构的腐蚀通常具有电化性质。

电化学腐蚀可分为:

(1) 大气腐蚀 指金属原材料及其制品和金属结构在生产、运输、储存和使用过程中受到大气作用发生的腐蚀。

(2) 海水腐蚀 指金属结构在海洋环境中发生的腐蚀。

(3) 土壤腐蚀 指埋在地下的金属构筑物(如石油管道、电缆)的腐蚀。

(4) 化工介质腐蚀 指金属在酸、碱、盐溶液中的腐蚀。

(5) 熔融盐腐蚀 指冶金厂熔盐电解设备和热处理车间熔盐加热炉以及其他类似设备的腐蚀。

3. 在机械因素作用下的腐蚀

在机械因素作用下的腐蚀是指金属结构在环境因素和机械因素联合作用下遭到加速的破坏。联合因素往往比单个因素分别作用后再叠加起来还要严重得多。

根据机械因素(机械力)的性质可以将这类腐蚀进一步分为:

(1) 应力腐蚀开裂 指金属构件在内外拉应力(张应力)和特定腐蚀介质的共同作用下出现的脆性开裂。

(2) 腐蚀疲劳 指暴露于腐蚀介质中的金属构件在循环应力作用下发生的开裂。

(3) 磨损腐蚀 指在金属表面上腐蚀性液体机械作用下的损坏,这些腐蚀性液体通常含有一定比例的固相粒子。

(4) 摩擦腐蚀 又称摩擦氧化。指两种金属(或一种金属同另一种非金属)相接触的界面上发生往复运动而导致某一金属的损坏。

4. 生物腐蚀

生物腐蚀指金属表面在某些微生物生命活动产物的影响下所发生的腐蚀。这类腐蚀很难单独进行,但它能为化学腐蚀、电化学腐蚀创造必要的条件,促进金属的腐蚀。

微生物进行生命代谢活动时会产生各种化学物质。如硫细菌在有氧条件下能使硫或硫化物氧化,反应最终将产生硫酸。在有些矿区,这种细菌代谢活动所产生的酸会造成水泵等机械设备的严重腐蚀。再如硫酸盐还原菌在通气性差的水和土壤中将硫酸盐还原成单质硫或将分解含硫的有机物产生硫化氢。上述过程都消耗金属表面吸附的氢而达到去

极化，从而加速金属腐蚀。还有些微生物的菌藻能紧贴在金属的局部表面，随着微生物对氧的消耗构成氧浓差电池，引起局部腐蚀。如有些铁细菌常以这种方式腐蚀水管，使水管穿孔。

生物腐蚀对埋设在地下的管线和海洋工程构筑物(包括船舶)尤为重要。

二、金属腐蚀的破坏形式

按照金属腐蚀的破坏形式，可将腐蚀分为两大类：全面腐蚀和局部腐蚀。全面腐蚀指遍布金属结构整个表面上和连成一片的腐蚀破坏。局部腐蚀仅仅发生在受腐蚀介质作用的金属表面上的个别地方，而其他大部分地方基本上不腐蚀。

全面腐蚀与各种局部腐蚀破坏形式示于图 1-2。

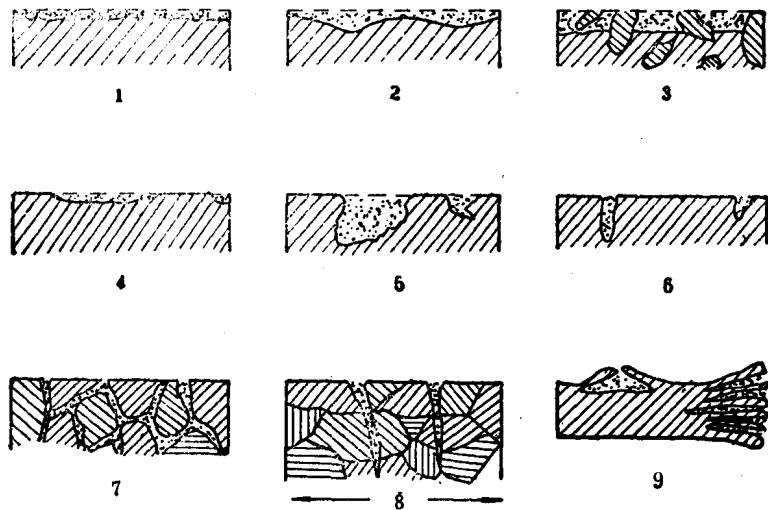


图 1-2 金属腐蚀破坏形式

1—均匀腐蚀 2—不均匀腐蚀 3—选择性腐蚀 4—斑状腐蚀 5—溃疡腐蚀
6—点腐蚀 7—晶间腐蚀 8—穿晶腐蚀 9—表层下腐蚀

全面腐蚀又有均匀腐蚀与不均匀腐蚀之分。均匀腐蚀是腐蚀作用均匀地发生在整个金属表面上，金属表面上各部分的腐蚀速度基本相同。例如钢铁材料在大气中的锈蚀和银的变色、金属的高温氧化等都属于这一类腐蚀。均匀腐蚀的危险性最小，设计金属结构时也较易控制。因为，知道了某种材料在给定介质中的均匀腐蚀速度就可以算出相应的使用年限和该材料的设计安全系数。但是，在实际生活中更多的是不均匀腐蚀和局部腐蚀，不均匀腐蚀虽然同样发生在整个金属表面上，但各部分的腐蚀速度相差甚大。海船航行 4~5 年后，在船体水下部分的整个表面上会观察到不均匀腐蚀。不均匀腐蚀又可分为：

(1) 斑状腐蚀 腐蚀象斑点一样分布于金属表面上，所占面积较大，但不很深。

(2) 溃疡腐蚀 又称脓疮腐蚀。在有限的金属表面积上集中了比较又深又大的损坏部分，有人形象地把这种腐蚀形态比做人身上长的脓疮。

以上两种腐蚀形态开始发生在涂料保护有缺陷或被机械损坏的金属表面较小区域。随着时间的延长，腐蚀破坏大面积扩展，最终联成一片，形成不均匀腐蚀。

局部腐蚀的破坏形态较多,对金属结构的危害性也比全面腐蚀大得多。主要有以下几种类型:

(1) 点蚀 又称孔蚀。在金属表面上极为个别的区域被腐蚀成一些小而深的圆孔,而且蚀孔的深度一般大于蚀孔的直径,严重的可以将设备蚀穿。蚀孔的分布情况是不一样的,有些孤立地存在,有一些则紧凑在一起。在蚀孔的上部往往都有腐蚀产物覆盖。点蚀是不锈钢和铝合金在海水中的破坏特征。

(2) 缝隙腐蚀 金属构件一般都采用铆接、焊接或螺钉连接等方式进行装配,在连接部位就可能出现缝隙。缝隙中的金属在腐蚀介质中发生强烈的选择性破坏,使金属结构过早地损坏。缝隙腐蚀在各类电解质溶液中都会发生。钝化金属如不锈钢、铝合金、钛等对缝隙腐蚀的敏感性最大。

(3) 选择性腐蚀 多元合金在腐蚀介质中某一组分优先溶解,从而造成另一组分富集在合金表面上。黄铜脱锌便是这类腐蚀典型的例子。由于锌优先腐蚀,合金表面上富集铜而呈红色。

(4) 晶间腐蚀 腐蚀破坏沿着金属晶粒的边界发展,使晶粒之间失去结合力,金属在外形上变化不大时即严重丧失其机械性能。

(5) 穿晶腐蚀 腐蚀破坏沿着最大张应力线发展,可以贯穿晶粒本体,使金属开裂。

晶间腐蚀和穿晶腐蚀是局部腐蚀中危害最大的,因为它们发生后用肉眼在金属表面很不易觉察,一般也没有预兆,具有突然破坏的性质。晶间腐蚀和穿晶腐蚀是奥氏体不锈钢、某些铝合金和铜合金的破坏特征。

(6) 表面下腐蚀 又称剥层腐蚀。这类腐蚀开始发生在表面的个别点上,以后在表面下进一步扩展,沿着与表面平行的晶界进行。由于腐蚀产物的体积大于原金属体积而使金属鼓胀或者分层剥落。某些铝合金、不锈钢的型材或板材表面和用贱金属涂层保护的金属表面可能发生这类腐蚀。

§ 1-4 金属腐蚀程度的表示方法

一、金属腐蚀率的表示方法

金属腐蚀程度的评定根据腐蚀破坏的形式有各种不同的方法。一般对全面腐蚀可采用平均腐蚀速度表示。

1. 由质量的变化来评定

金属腐蚀程度大小可以由样品在腐蚀前后质量变化(增加或减少)进行评定。如果根据质量的减少来测定,可以用下式表示其腐蚀速度:

$$K = \frac{g_0 - g_1}{S_0 \cdot t}$$

式中: K ——腐蚀速度, $g/m^2 \cdot h$

g_0 ——样品腐蚀前的质量, g

g_1 ——样品腐蚀后的质量, g

S_0 ——样品表面积, m^2

t ——腐蚀的时间, h

显然, 此法只能在均匀腐蚀并能很好地清除金属表面的腐蚀产物时才可采用。在某些情况下, 如果金属表面的腐蚀产物全部附在上面或者脱落下来但能完整地收集起来时, 则腐蚀速度可根据样品增重进行计算。此时可用下式表示其腐蚀速度:

$$K^+ = \frac{g_2 - g_0}{S_0 \cdot t}$$

式中 K^+ ——腐蚀速度, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

g_2 ——带有腐蚀产物的样品质量, g_0 (注: 应将腐蚀产物根据其成分换算成金属的质量)

按质量表示腐蚀速度的单位还有 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$ (英文缩写为 mdd), $\text{g}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$, $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 等。

2. 由腐蚀深度来评定

用质量变化表示腐蚀率的方法有一个共同的严重缺点——没有将腐蚀深度在腐蚀率中表达出来。从工程应用的观点来看, 腐蚀深度或构件变薄的程度将直接影响待测部件的寿命, 因此更具有实用意义。

将构件的质量损失换算成腐蚀深度的公式为:

$$\pi = \frac{K^-}{d} \times \frac{24 \times 365}{1000} = 8.76 \times \frac{K^-}{d}$$

式中: π ——用腐蚀深度表示的腐蚀率, mm/y

K^- ——用质量损失表示的腐蚀率, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

d ——金属密度, g/cm^3

按深度表示腐蚀速度的单位国际上曾经普遍采用英制密耳/年(英文缩写 mpy)(1密耳 = 1/1000 英寸), 因为实际上耐蚀性合用的材料的腐蚀率在 1~200 mpy 之间。用这种方式表达腐蚀数据就可以采用整数, 避免用小数。我国目前以国际单位制作为法定计量单位, 因此腐蚀率采用 mm/y 表示。碳钢及铁基材料的年腐蚀率约为 0.1~1.0 mm/y , 而耐蚀合金的年腐蚀率小于 0.0025 mm/y 。

必须指出, 金属的腐蚀速度一般随时间而变化。例如对于遭到海水作用的碳钢来说, 由于腐蚀产物在表面形成后的保护作用, 其腐蚀速度随时间有一些降低, 当评价碳钢结构在海水中的使用期限时, 要注意到这个特点。在腐蚀试验时, 应该确定腐蚀速度与时间的关系, 尽可能考虑获得稳定的腐蚀速度值来选择进行试验的总时间。

局部腐蚀不能采用全面腐蚀这套方法表示腐蚀速度。点蚀速度有人用点蚀因子表示, 它是蚀孔最深处与平均腐蚀深度的比值。局部腐蚀结果必然产生金属结构有效断面的减小和应力集中, 使金属机械性能下降。因此, 可通过拉伸、扭转等力学性能试验来间接评定腐蚀破坏的程度。

二、金属和合金耐蚀性评价指标

金属和合金的全面腐蚀的耐蚀性通常按照表 1.2 中列出的十级标准进行评定, 也有按表 1.3 列出的三级标准进行评价的。

表 1.2 金属耐蚀性通用标准

| 耐 蚀 性 分 类 | | 耐 蚀 性 等 级 | 腐 蚀 速 度 mm/y |
|-----------|---------|-----------|--------------|
| I | 完 全 耐 蚀 | 1 | <0.001 |
| II | 很 耐 蚀 | 2 | 0.001~0.005 |
| | | 3 | 0.005~0.01 |
| III | 耐 蚀 | 4 | 0.01~0.05 |
| | | 5 | 0.05~0.1 |
| IV | 尚 耐 蚀 | 6 | 0.1~0.5 |
| | | 7 | 0.5~1.0 |
| V | 稍 耐 蚀 | 8 | 1.0~5.0 |
| | | 9 | 5.0~10.0 |
| VI | 不 耐 蚀 | 10 | >10.0 |

表 1.3 金属耐蚀性的三级标准

| 耐 蚀 性 分 类 | 腐 蚀 速 度 mm/y | 耐 蚀 性 等 级 |
|-----------|--------------|-----------|
| 耐 蚀 | <0.15 | 1 |
| 可 用 | 0.15~1.5 | 2 |
| 不 可 用 | >1.5 | 3 |

第二章 腐蚀过程热力学

§ 2-1 金属腐蚀的自发性

众所周知,在大气和许多腐蚀介质中除了个别贵金属(Au, Pt等)外,绝大多数金属在热力学上是不稳定的。因此它们有自发腐蚀破坏的倾向。在一定的外界条件下,这些金属从金属状态转变为离子状态,生成相应的氧化物、硫化物或有关的盐类。换句话说,金属腐蚀是冶金的逆过程。

金属的热力学不稳定性的程度既与金属性质有关,也与腐蚀介质的特性和外界条件有关,它可以用发生相应的腐蚀反应时自由焓的变化来表征。

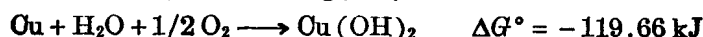
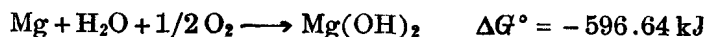
化学热力学指出,任何一个化学反应在恒温恒压条件下达到热力学平衡时,反应自由焓变化等于零,即

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \cdot \mu_i = 0$$

式中, ν_i ——化学反应式中各物质的系数,规定反应物系数取负值,生成物系数取正值。

μ_i ——相应物质在给定体系中的化学位。

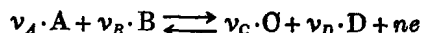
可以根据腐蚀反应自由焓变化的大小去判断该反应进行的方向。如果某反应自由焓变化是负值,就表明腐蚀的热力学过程是可能的,自由焓变化值愈负,该腐蚀反应进行的可能性愈大。当自由焓变化是正值时,腐蚀过程不可能发生,而有可能进行相反的反应——由化合物还原为金属。下面以Mg、Cu和Au三种金属在潮湿大气中的反应自由焓变化数值来比较它们的腐蚀倾向。



根据上面三个反应的 ΔG° , Mg的腐蚀趋势最大, Cu次之,而Au在上述环境介质中不发生腐蚀。当然,反应自由焓变化的大小与金属腐蚀速度之间没有必然的联系。金属腐蚀的快慢主要取决于腐蚀反应的动力学因素,下一节将进一步讨论。

大部分的金属腐蚀现象是由于电化学原因所引起的,这一点通过大量的研究工作已为人们所接受。电化学腐蚀遍及金属在海水、大气、土壤以及化工介质中的各种破坏过程,它与金属在干燥气体或非电解质溶液中的化学腐蚀现象有着本质的区别。电化学腐蚀反应中除了化学物质外还有电子参加。因此,上述化学热力学规律往往不能完美地解释腐蚀现象,而要用电化学热力学来进行讨论。

设电化学反应通式为:



反应式的左边是还原态,右边是氧化态。电化学反应总是伴随着电荷的转移过程进行的,在反应式中总是在氧化态一侧出现电子项。在电荷转移与反应物质的变化量之间有着严格的等当关系,服从法拉第定律。

电化学反应的平衡条件可表达为:

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = 0$$

式中 $\bar{\mu}_i$ 是溶液中 i 组分的电化学位。电化学位与化学位之间存在以下关系:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + n_i F \cdot \phi_i$$

若 i 组分荷正电,则在等式右边第二项前取正号;若 i 组分荷负电,则在等式右边第二项前取负号。右边第二项中 F 为法拉第常数, ϕ_i 为 i 组分内电位。

根据电化学反应平衡式可知,当电极反应是阳极反应时, $\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i < 0$; 当电极反应是阴极反应时, $\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i > 0$ 。

设 E_0 为电化学反应的平衡电位,电化学反应的平衡条件还可进一步表示为:

$$\sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i - nFE_0 = 0$$

从化学热力学中知道,溶液组分的化学位与它的活度之间关系为:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

式中 μ_i° 为标准化学位,其数值等于给定温度、压力下单位活度时的化学位。

将此关系式代入电化学反应平衡条件式,可找出平衡电位与参加电化学反应各组分活度的关系。

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \sum_i \nu_i RT \ln a_i - nFE_0 &= 0 \\ E_0 &= \frac{1}{nF} \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln a_i \end{aligned}$$

$$\text{设 } \frac{1}{nF} \sum_i \nu_i \mu_i^\circ = E_0^\circ$$

E_0° 为标准电极电位,即所有参与反应的物质都处于标准状态下(例如,溶质为 1 摩尔,气体为 1 大气压)的电极电位。将 E_0° 代入上式,得到:

$$E_0 = E_0^\circ + \frac{RT}{nF} \sum_i \nu_i \ln a_i$$

这就是著名的能斯特方程式。如将 $R = 8.36 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96500 \text{ C}$, $T = 298 \text{ K}$ 这些数值代入上式,再将自然对数改为以 10 为底的对数,就得到简化的能斯特方程式:

$$E_0 = E_0^\circ + \frac{0.05915}{n} \sum_i \nu_i \lg a_i$$

联系到发生电化学腐蚀时,在金属与溶液界面上建立起来的实际电极电位为 E 。将 E 与 E_0 进行比较,可判断该电化学腐蚀过程能否自发进行。一共有以下三种情况:

$$(1) E > E_0 \quad \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i - nFE < 0$$

电化学腐蚀反应能自动进行;

$$(2) E < E_0 \quad \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i - nFE > 0$$

电化学腐蚀反应不能自动进行;

$$(3) E = E_0 \quad \sum_i \nu_i \bar{\mu}_i = \sum_i \nu_i \mu_i - nFE = 0$$

电化学腐蚀反应处于平衡状态。

上述电化学反应的平衡电位 E_0 可以通过能斯特方程式进行计算,而反应的实际电极电位只能依靠电极电位测量获得。因此,为了确定某个金属在给定介质中的腐蚀倾向,必须实

际测量它的电极电位。

由上面电化学热力学讨论可知,电极电位负值表示金属容易转变为离子状态进入溶液,电极电位愈负金属愈不耐蚀。电极电位正值表示不容易离子化,电极电位愈正金属愈耐蚀。因此, H. D. 托马晓夫提出,利用标准电极电位数据来近似地判断金属电化学腐蚀的可能性。表 2.1 为常用金属在 25°C 时的标准电极电位及其热力学稳定性的一般特性。表中金属按照其标准电极电位负值减少的次序排列。根据 pH 值等于 7 和 pH 值等于零时氢电极和氧电极的平衡电位值(氢电极电位值为 -0.414V 和 0.00V; 氧电极电位为 +0.815V 和 +1.23V)把这些金属划分为腐蚀热力学稳定性不同的五个组。

表 2.1 金属在 25°C 的标准电极电位 E_0° 及其热力学稳定性的一般特性

电极反应 $Me \rightleftharpoons Me^{n+} + ne$, 在表中用 $Me-ne$ 符号表示。

| 热力学稳定性的一般特性 | 金属及其电极反应 | E_0°, V | 热力学稳定性的一般特性 | 金属及其电极反应 | E_0°, V | |
|---|----------|--|--|---|------------------|--------|
| 1. 热力学上很不稳定的金属(贱金属)。甚至能在不含氧和氧化剂的中性介质中腐蚀 | Li-e | -3.045 | 2. 热力学上不稳定的金属(贱金属)。没有氧时,在中性介质中是稳定的。但在酸性介质中能被腐蚀 | Cd-2e | -0.402 | |
| | Re-e | -2.925 | | In-3e | -0.342 | |
| | K-e | -2.925 | | Tl-e | -0.336 | |
| | Cs-e | -2.923 | | Mn-3e | -0.283 | |
| | Ra-2e | -2.916 | | Co-2e | -0.277 | |
| | Ba-2e | -2.906 | | Ni-2e | -0.25 | |
| | Sr-2e | -2.890 | | Mo-3e | -0.200 | |
| | Ca-2e | -2.866 | | Ge-4e | -0.150 | |
| | Na-2e | -2.714 | | Sn-2e | -0.136 | |
| | La-3e | -2.522 | | Pb-2e | -0.126 | |
| | Ce-3e | -2.480 | | W-3e | -0.110 | |
| | Y-3e | -2.372 | | Fe-3e | -0.037 | |
| | Mg-2e | -2.363 | | 3. 热力学上中等稳定的金属(半贵金属)。当没有氧时在酸性介质和中性介质中是稳定的 | Sn-4e | +0.007 |
| | Am-3e | -2.320 | | | Ge-2e | +0.010 |
| | Sc-3e | -2.080 | | | Bi-3e | +0.216 |
| | Pu-3e | -2.070 | | | Sb-3e | +0.240 |
| | Th-4e | -1.900 | | | Re-3e | +0.300 |
| | Np-3e | -1.860 | | | As-3e | +0.300 |
| | Bc-2e | -1.847 | | | Cu-2e | +0.337 |
| | U-3e | -1.800 | | | Tc-2e | +0.400 |
| Hf-4e | -1.700 | Co-3e | +0.418 | | | |
| Al-3e | -1.662 | Cu-e | +0.521 | | | |
| Ti-2e | -1.628 | Rh-2e | +0.600 | | | |
| Zr-4e | -1.529 | Tl-3e | +0.723 | | | |
| U-4e | -1.500 | Pb-4e | +0.784 | | | |
| Ti-3e | -1.210 | Hg-e | +0.789 | | | |
| V-2e | -1.186 | Ag-e | +0.799 | | | |
| Mn-2e | -1.180 | Rh-3e | +0.800 | | | |
| Nb-3e | -1.100 | 4. 高稳定性的金属(贵金属)在有氧的中性介质不腐蚀,在有氧或氧化剂的酸性介质中可能腐蚀 | Hg-2e | +0.854 | | |
| Cr-2e | -0.913 | | Pb-2e | +0.987 | | |
| V-3e | -0.876 | | Ir-3e | +1.000 | | |
| Ta-5e | -0.810 | | Pt-2e | +1.190 | | |
| Zr-2e | -0.763 | 5. 完全稳定的金属。在有氧的酸性介质中是稳定的。有氧化剂时能溶解在络合剂中 | Au-3e | +1.498 | | |
| Cr-3e | -0.744 | | Au-e | +1.691 | | |
| Ga-3e | -0.529 | | | | | |
| Te-2e | -0.510 | | | | | |
| Fe-2e | -0.440 | | | | | |