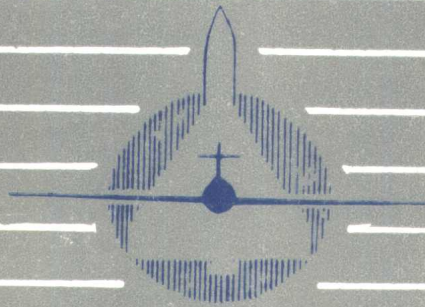


# 金属腐蚀学

蒋金勋 张佩芬 高满同 编



国防工业出版社

# 金属腐蚀学

蒋金勋 张佩芬 高满同 编

国防工业出版社

## 内 容 简 介

本书的主要内容包括金属腐蚀科学的电化学理论、金属局部腐蚀、大气腐蚀、常用航空金属材料的耐蚀性、飞机结构设计应考虑的腐蚀问题及其控制等。全书共九章。

本书可作为高等院校腐蚀与防护专业学生的教科书，也可作为化工、材料、冶金、机械方面有关专业学生的参考书，并可供从事有关腐蚀与防护的科研、设计和工程技术人员参考。

### 金 属 腐 蚀 学

蒋金勋 张佩芬 高满同 编

\*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

\*

787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张13<sup>1</sup>/<sub>4</sub> 305千字

1986年4月第一版 1986年4月第一次印刷 印数：0,001—3,300册

统一书号：15034·3088 定价：~~2.70元~~

2.90元

## 前 言

本书是根据“航空专业教材编审组”审定的“金属腐蚀学”教学大纲编写的，是按大纲的要求，结合北京航空学院金属腐蚀与防护专业二十多年来教学的实际情况，在本科生所用《金属腐蚀学》讲义的基础上编写而成。本书的主要内容包括金属腐蚀科学的电化学理论、金属局部腐蚀、大气腐蚀、常用航空金属材料的耐蚀性、飞机结构设计中应考虑的腐蚀问题及其控制等。关于金属的高温腐蚀问题，将在“金属高温腐蚀学”中介绍，本书不予重复。

本书可作为高等院校“腐蚀与防护”专业学生的教科书，也可作为化工、材料、冶金、机械方面有关专业学生的参考书，并可供从事有关腐蚀与防护的科研、设计的工程技术人员参考。

本书第一章、第八章和附录由蒋金勋同志编写，第二、三、四章由高满同同志编写，第五、六、七、九章由张佩芬同志编写。全书由蒋金勋同志主编。

本书承蒙哈尔滨船舶工程学院梁世驹同志认真审阅，并提出了宝贵的修改意见，特此表示衷心的感谢。

由于编者的水平有限，书中的缺点和错误在所难免，希读者提出批评和指正。

编 者

# 目 录

第一章 绪论	1
第一节 金属腐蚀的基本概念	1
第二节 研究金属腐蚀的意义	1
第三节 金属腐蚀的分类	2
第四节 金属电化学腐蚀的种类	3
第二章 电位-pH图在金属腐蚀中的应用	4
第一节 腐蚀过程热力学判据	4
第二节 电位-pH图对研究金属腐蚀的意义	9
第三节 理论电位-pH图在研究腐蚀过程的局限性	16
第四节 经验电位-pH图的建立方法和应用	16
第三章 电化学腐蚀原理	28
第一节 引言	28
第二节 腐蚀电池	29
第三节 金属腐蚀速度	35
第四节 极化作用	38
第五节 腐蚀电池工作的图解分析	40
第六节 共轭体系与腐蚀电位	41
第七节 腐蚀系统的电极电位	43
第八节 腐蚀金属的极化曲线	46
第九节 腐蚀极化图	48
第十节 电化学方法求金属腐蚀速度	52
第十一节 多电极腐蚀电池	59
第十二节 差异效应与阴极保护效应	62
第四章 析氢腐蚀和氧还原腐蚀	65
第一节 电化学腐蚀中的阴极过程	65
第二节 析氢腐蚀	65
第三节 氧还原腐蚀	69
第四节 析氢腐蚀与氧还原腐蚀的比较	75
第五章 金属钝化	77
第一节 钝化现象与金属电极的阳极过程	77
第二节 金属的自钝化	81
第三节 钝化理论	85
第六章 局部腐蚀	88
第一节 电偶腐蚀	88
第二节 孔蚀	93
第三节 缝隙腐蚀	98
第四节 晶间腐蚀	101

第五节 剥蚀 .....	107
第六节 选择性腐蚀 .....	108
第七节 应力腐蚀破裂 .....	110
第八节 氢脆 .....	122
第九节 腐蚀疲劳 .....	126
第十节 磨损腐蚀 .....	129
<b>第七章 金属在大气中的腐蚀 .....</b>	<b>132</b>
第一节 大气腐蚀类型 .....	132
第二节 大气腐蚀过程 .....	133
第三节 影响大气腐蚀的主要因素 .....	141
第四节 研究大气腐蚀的方法 .....	146
第五节 防止大气腐蚀的方法 .....	149
<b>第八章 航空工业中常用金属材料的耐蚀性 .....</b>	<b>152</b>
第一节 铁和钢的耐蚀性 .....	152
第二节 铝和铝合金的耐蚀性 .....	171
第三节 镁和镁合金的耐蚀性 .....	181
第四节 钛及钛合金的耐蚀性 .....	184
第五节 镍和镍合金的耐蚀性 .....	188
第六节 铜及铜合金的耐蚀性 .....	189
<b>第九章 飞机结构设计中的腐蚀与控制 .....</b>	<b>195</b>
第一节 飞机在使用过程中的腐蚀 .....	195
第二节 飞机结构设计应考虑的腐蚀问题及其控制 .....	196
附录 .....	202
主要参考书 .....	206

# 第一章 绪 论

## 第一节 金属腐蚀的基本概念

金属会发生腐蚀这一现象早已为人们所知，可以说在人类一开始使用金属时就发现金属会腐蚀。金属腐蚀虽是一种极其广泛和常见的现象。但是作为一门独立的科学加以认真的研究却是近百年来事。

“腐蚀”这个词起源于拉丁文“Corrodere”，其含义是“损坏”、“腐烂”。如果考虑到金属的腐蚀过程和原因，就可将金属腐蚀定义为：“金属在周围介质的作用下，由于化学反应，电化学反应或物理溶解而产生的破坏”。也就是金属腐蚀的发生必须包括金属材料和环境介质（最常见的是液体和气体）两者在内的一个具有相界面上反应的作用体系。但是它不包括单纯机械作用所引起的金属磨损而受到的破坏。

金属腐蚀科学的研究目的在于防止金属材料免遭腐蚀，延长其使用寿命。为此，就必须研究并确定金属材料与周围介质作用的普遍规律，腐蚀过程的机理和寻找在各种条件下防止金属腐蚀的方法。金属腐蚀科学是一门内容非常广泛的综合性边缘学科，它不仅以金属材料科学和物理化学为其基础，还涉及到冶金学、力学、化学工程、机械工程、生物学和电学等学科。

近世纪以来，随着非金属材料（特别是合成材料）的迅速发展和使用，所引起非金属材料的破坏现象也日益增多和严重。这些破坏同样是在使用和存放过程由于与周围介质作用而产生的。这里所指的“破坏”，当然是既包括了材料化学性质的变化，又包括了材料各种性能的恶化。因此，也可以将金属腐蚀和非金属腐蚀统一在一个定义之内，即：“材料和材料性质，由于它与所处的环境发生反应而恶化”。目前，关于非金属材料的腐蚀问题已受到越来越大的重视，对它的研究工作也正在逐步开展中。

本书只介绍金属腐蚀而未涉及非金属的腐蚀问题。

## 第二节 研究金属腐蚀的意义

金属腐蚀是对金属材料的一种“破坏”。由于这种破坏使许多设备的使用寿命大为缩短而报废。造成大量的人力物力的浪费，使国民经济受到巨大的损失。一些工业发达的国家都曾对金属腐蚀所造成的损失进行过调查，这些调查结果是非常惊人的。例如：美国 1975 年一年由于腐蚀和防腐蚀的费用高达 700 亿美元之多，单是汽车燃油系统一项的腐蚀，每年就达到 100 万美元，汽车散热器损失约 5200 万美元，其它象化工系统、石油系统由于它的环境恶劣，其损失将会更大些。英国腐蚀损失每年约 13.6 亿英镑，占国民生产总值的 3.5% 左右。我国目前虽然还缺乏全国性的统计数字。但据化工部门对十个化工厂的调查，由于腐蚀造成的经济损失为当年生产总值的 3~4%。更严重的是由于金属腐蚀造成设备跑、冒、滴、漏，因而使许多有害的物质污染了环境，危害人们的生命安全。

航空工业中飞机和发动机由于腐蚀所造成的经济损失也是非常严重的。例如：美国由于腐蚀而造成的飞机地面维持费用，每飞行一小时为5~12美元，仅洛克希德公司每年用于腐蚀与防护的科研费用就达到百万美元以上。如果由于腐蚀（特别是应力腐蚀和腐蚀疲劳）造成飞机坠毁的机毁人亡的惨案，其损失就难于估量了，而这类事故在飞机飞行史上也是层出不穷的。我国根据近年来外场发生的发动机等级事故归纳了八大故障，几乎都与腐蚀有关：（1）一级压气机不锈钢叶片发生孔蚀，（2）铝叶片发生剥蚀，（3）火焰筒产生裂纹、掉块，（4）涡轮盘槽底出现裂纹，（5）一级涡轮叶片进、排气边产生裂纹，（6）一、二级导向叶片发生烧蚀，（7）加力筒体裂纹、鼓包，（8）封严滑石涂层的老化脱落等。

金属腐蚀不仅造成经济上的损失，往往还由于金属腐蚀问题不能很好解决而阻碍了新技术的发展。例如：合成尿素新工艺从1915年就已进入中间试验阶段，由于尿素熔融物对碳钢以至不锈钢的腐蚀而不能实现大规模的生产。直到1953年荷兰的斯他来卡那邦提出了往尿素合成塔内加入0.1~3%的氧（对CO<sub>2</sub>的体积比），由于氧化剂提高了Cr-Ni不锈钢在尿素熔融物中的耐蚀性才有今天年产数十万吨的尿素生产厂。

由以上事实可知，腐蚀科学和防护技术与现代科学技术的发展有着极为密切的关系，对发展国民经济有着极为重要的意义。因此，必须十分重视腐蚀科学的研究工作。一方面要研究腐蚀发生的原因，另一方面还要认真研究防止腐蚀的措施，以提高设备的使用寿命，尽量将金属腐蚀控制在最低限度。

### 第三节 金属腐蚀的分类

金属腐蚀曾有许多分类方法。一种方法是将其分为常温腐蚀和高温腐蚀。一种方法是将其分为湿腐蚀和干腐蚀。一种方法是将其分为化学腐蚀和电化学腐蚀。我们将选取第三种分类法。

#### 一、化学腐蚀

化学腐蚀是指金属与腐蚀介质直接发生反应，在反应的进行过程中没有电流产生。如在干燥气体中的腐蚀或在非电解质溶液中的腐蚀。气体腐蚀中的“气体”主要是指干燥大气或高温气体（高温燃气就是一例），如飞机发动机燃烧室内壁、火焰筒以及接触燃气的其它零部件就易产生气体腐蚀。在非电解质溶液中的腐蚀，如飞机上的液压系统中过去所用的酒精甘油会导致导管的腐蚀，铝在四氯化碳、三氯甲烷或乙醇中的腐蚀，镁或钛在甲醇中的腐蚀，金属钠在氯化氢气体中的腐蚀等都是属于化学腐蚀。这类腐蚀过程是一种氧化和还原的纯化学反应，即腐蚀介质直接同金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物。参与氧化还原反应的反应粒子是在作用的瞬间在碰撞的那个反应点上完成的，因此，在腐蚀过程中电子的传递是在金属与介质之间直接进行的，因而没有电流产生。

#### 二、电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属与电介质溶液（大多数为水溶液）发生了电化学反应，反应过程有电流产生的一种腐蚀。金属作为反应过程的阳极失去电子而成为离子状态进入溶液成为游离的水合离子，或与某些阴离子（例如OH<sup>-</sup>）结合成为腐蚀产物，或与某些离子或分子结合成为络合离子而存在于溶液中。电化学反应的阴、阳极反应可以发生在金属表面的同一点，也可以在不同区域。但阴、阳极反应必须是一共轭反应过程，阴阳极组



成的电池必须是一短路电池。

#### 第四节 金属电化学腐蚀的种类

金属在电解质溶液中的腐蚀种类按其腐蚀形态来分，可以分为均匀腐蚀（或叫全表面腐蚀）和局部腐蚀两大类。局部腐蚀又可分成以下几种类型。

##### 一、孔状腐蚀

在金属表面的极为局部的区域被腐蚀成小孔。孔蚀直径可大可小，但大多数情况下都比较小。有些蚀孔孤立地存在，有些则紧凑在一起。在蚀孔的上部往往都有腐蚀产物存留。一般来说蚀孔的直径等于或小于蚀孔的深度。严重的情况下可使板材穿通。孔蚀也叫点蚀（点状腐蚀）。

##### 二、晶间腐蚀

金属腐蚀沿着晶界进行，使晶粒之间失去结合力，金属强度大为下降，甚至丧失。这是一种危害性很大的腐蚀类型，因为产生了晶间腐蚀后，用肉眼在表面往往很不易察觉。

##### 三、剥层腐蚀

金属在腐蚀介质中腐蚀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晶粒挠起、起层或成片状从金属表面脱落。这类腐蚀一般发生在型材或板材表面。

##### 四、选择腐蚀

多元合金在腐蚀介质中较活泼的组分优先溶解的一种腐蚀类型，如黄铜脱锌等。

##### 五、缝隙腐蚀

金属在腐蚀性介质中其表面或因铆接、焊接、螺纹连接、与非金属连接，或因表面落有灰尘、砂粒等固体物质时，由于接触面间的缝隙内存在电解质溶液而产生的腐蚀现象。

##### 六、电偶腐蚀

在电介质溶液中，当两种金属或合金互相接触时，使电位较负的金属腐蚀速度较未接触另一电位较正的金属时腐蚀速度加快的一类腐蚀。

##### 七、应力腐蚀

金属（一般为高强度合金）在拉应力和腐蚀介质共同作用下，使金属材料发生腐蚀性破裂。

##### 八、腐蚀疲劳

金属材料在交变应力和腐蚀介质共同作用下的一种腐蚀。

另外，还有像冲刷腐蚀，空泡腐蚀，丝状腐蚀、磨蚀等。

## 第二章 电位-pH图在金属腐蚀中的应用

### 第一节 腐蚀过程热力学判据

金属为什么会发生腐蚀？为什么有的金属耐蚀，有的金属不耐蚀？对于某一金属的耐蚀性又是如何从热力学的观点来判断呢？对于金属腐蚀来说，主要是由于金属本身的不耐蚀性，当其在外界介质作用下，将从单质形式转变成化合物，使得金属构件遭到破坏，即从一个热力学不稳定的高能态过渡到热力学稳定状态。当然金属所处的外界条件如腐蚀介质的状况，又是金属腐蚀的重要外部原因。

对于自然界的物质变化来说，主要分为两类，一类是能够自发进行的过程；另一类是不能自发进行的过程，对于任何化学反应，如果伴随着能量的降低，该反应就可能自发进行，否则是不能自发进行的，而金属的腐蚀就是这样一种自发过程。如何来判断一个过程能否自发进行呢？在化学热力学中就采用了自由能的变化值  $\Delta G$  作为判据，当  $\Delta G < 0$  时，表示该过程能自发进行，而当  $\Delta G > 0$  时，表示该过程不能自发进行，能自发进行的过程在热力学上是不稳定的，反之是稳定的。表 2-1 给出了金属在恒温、恒压下转变为离子状态时的自由能变化值，并比较了一些工业上常用金属离子化反应时与其共轭的析氢反应或氧还原反应时的自由能变化值， $\Delta G < 0$  时为自由能的减少，说明该过程能自发进行； $\Delta G > 0$  时为自由能的增大，表明该过程不能自发进行，从表中可看出大多数金属在大气中都会自发地发生腐蚀，自由能降低值越大，表示金属腐蚀的自发性越大。

表2-1 金属在恒温、恒压下转变为离子状态时的自由能变化

反 应	1克原子当量金属转入离子状态时的 $\Delta G$ (kCal)	
	在析出氢的情况下 (pH = 0)	在吸收氧的情况下 (pH = 7)
$K \rightleftharpoons K^+$	- 67.4	- 86.2
$Ca \rightleftharpoons Ca^{++}$	- 63.3	- 85.1
$Mg \rightleftharpoons Mg^{++}$	- 54.6	- 73.4
$Al \rightleftharpoons Al^{3+}$	- 38.4	- 57.2
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+}$	- 27.1	- 45.9
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+}$	- 17.9	- 36.7
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+}$	- 17.1	- 35.9
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+}$	- 11.6	- 30.4
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+}$	- 9.2	- 28.0
$Co \rightleftharpoons Co^{2+}$	- 6.4	- 25.2
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+}$	- 5.7	- 24.5
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+}$	- 3.13	- 21.93
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+}$	- 2.90	- 21.7
$H^+ \rightleftharpoons H^+$	$\pm 0.00$	- 18.8
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+}$	+ 7.78	- 11.02

(续)

反 应	1 克原子当量金属转入离子状态时的 $\Delta G$ (kCal)	
	在析出氢的情况下 (pH = 0)	在吸收氧的情况下 (pH = 7)
$\text{Hg} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$	+ 16.55	- 2.25
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+ 16.75	- 2.04
$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+}$	+ 22.75	+ 3.95
$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{Ir}^{3+}$	+ 23.06	+ 4.26
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+}$	+ 27.4	+ 8.6
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+}$	+ 34.5	+ 15.7

从表中还可看出,在大气条件下只有钽、铌、铂、金是热力学稳定的金属,这几种金属在自然界一般能游离存在,故称其为贵金属;铜、汞、银等金属只有在没有氧的情况下,其离子反应时的自由能变化值才具有正值,在自然界中这三种金属元素主要以硫化物形式存在,常称其为半贵金属;表中其它的金属离子化反应时的自由能变化值皆为负值即  $\Delta G < 0$ ,故在热力学上为不稳定的金属,这类金属称为贱金属。贱金属在自然界中一般都是以矿石或盐类形式存在的,如铁、铝、镁等常用金属,通常是以氧化物或盐类等形式即矿石形式存在于自然界,

如果需要将它们制成元素态金属时,就必须经过冶炼过程,即将矿石如氧化铁在吸收大量的能量后,才可使其变为元素态铁,否则这一过程就不能进行。相反,这些金属在有氧的条件下,由于其自由能变化值  $\Delta G < 0$ ,就能

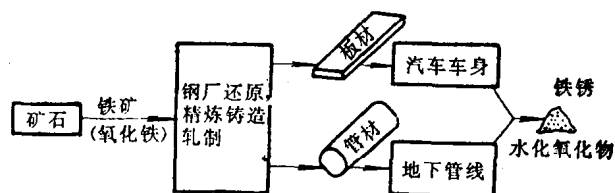
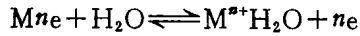


图2-1 冶金的逆过程

自发的氧化成氧化物,表明该金属已被腐蚀。所以也可以把腐蚀定义为冶金的逆过程。如图 2-1 所示冶金的逆过程。

但在热力学上不稳定的金属中,也有不少金属在适当的条件下能发生钝化而转为耐蚀,如表 2-1 中铝、镁、铬在大气中的腐蚀倾向比铁大,但实际上铁的腐蚀速度却比上述金属的腐蚀速度要快得多。因为腐蚀开始时,铝、镁、铬的表面就生成了一层保护膜,而使反应几乎停止,而铁的腐蚀产物疏松,所以能使腐蚀以较高的速度进行。特别是一些可钝化的金属当其处于氧化性介质中时由于容易发生钝化而转变为耐蚀,如钛、铝、铬、钼、镍、钴、铁等在硝酸溶液中时的情况。对于在热力学上不稳定的金属中也还会由于在腐蚀过程中生成致密的保护性能良好的腐蚀产物膜而耐蚀,如铅在硫酸溶液中、铁在磷酸溶液中、钼在盐酸溶液中、镁在氢氟酸或烧碱中、锌在大气中等。所以腐蚀虽然是自发反应,但是在不少情况下,又可以使腐蚀反应变得缓慢,甚至无害,如不锈钢表面生成很薄的氧化膜后,腐蚀会变得非常缓慢。因而腐蚀过程的真实速度不仅仅取决于腐蚀反应中自由能的变化,还应考虑到腐蚀介质的性质和腐蚀产物在该介质中的稳定性,所以我们通过计算所得到的  $\Delta G$  值只能了解到金属腐蚀倾向的大小,并不能表示出腐蚀速度的大小,只有当  $\Delta G > 0$  时,在所给定条件下,腐蚀反应才肯定是不能进行的。因此在实际工作中研究腐蚀速度要比从热力学观点去研究腐蚀的可能性就更有意义。

其次, 我们知道当金属和介质接触时, 将会发生自发腐蚀(自溶解)的倾向, 即金属将变成金属离子进入介质, 并留下相当量的电子在金属表面。金属离子化的倾向越大, 留下相当量的电子也越多。如在水溶液中当溶解与沉积速度相等时, 在界面上将建立起如下的动态平衡



由于静电引力, 于是在界面上建立了一定的电荷分布, 这样相对稳定的电荷分布即双电层形成, 由于双电层的形成, 在界面上就产生了一定的电位差, 这种金属和溶液界面的电位差就叫作金属的电极电位。不同的金属在不同的溶液中, 离子化倾向也不同。金属电极电位的正、负不仅反映了金属腐蚀的热力学趋势, 而且还反映了金属在外部因素作用下, 金属转变为离子状态进入溶液即金属遭受腐蚀的可能性。电极电位负表示容易离子化, 电极电位越负金属越不耐蚀, 如铁、锌、镁等贱金属; 电极电位正表示不容易离子化, 如金、银、铜等贵金属, 电极电位越正金属越耐蚀。因此各种金属的热力学稳定性就可以近似地用金属的标准电极电位值来评定。如表 2-2 为金属在 25°C 时标准电极电位  $E^\circ$  及其腐蚀稳定性的一般热力学特性, 表中的电位不是绝对值, 而是以氢的标准电位定为零, 其它金属的电位是和氢电位的比较值, 表 2-2 是工业上最常用的金属按照标准电极电位  $E^\circ$  负值减小(表末是按正值增加)的次序排列的, 该次序也称电动序或标准电位序, 并根据  $pH=7$  (中性溶液) 和  $pH=0$  (酸性溶液) 的平衡电位  $E_c$  (氢电极电位为  $-0.414V$  和  $0.000V$ ; 氧电极电位为  $0.815V$  和  $1.229V$ ) 表示出了金属热力学不稳定程度, 把这些金属划分为腐蚀热力学稳定性不同的五个组, 根据热力学的稳定性, 还可初步了解金属的耐蚀性。有些金属如铁、铜、汞等有几种氧化形式, 所以对不同的电极反应, 将由该金属形成价数不同的离子, 而有不同的电位, 因此根据腐蚀反应的特点, 它们有可能处于腐蚀稳定性的不同的组中。

表2-2 金属在25°C时的标准电极电位  $E^\circ$  及其腐蚀稳定性的一般热力学特性

热力学稳定性的一般特性	金属及其电极反应	$E^\circ_{H/V}$
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	-0.3045
	Rb-e	-2.925
	K-e	-2.925
	Cs-e	-2.923
	Ra-2e	-2.92
	Ba-2e	-2.90
	Sr-2e	-2.89
	Ca-2e	-2.87
	Na-e	-2.714
	La-3e	-2.52
	Ce-3e	-2.48
	Y-3e	-2.372
	Mg-2e	-2.37
	Am-3e	-2.32
	Sc-3e	-2.08
	Pu-3e	-2.07
	Th-4e	-1.90
Np-3e	-1.86	

(续)

热力学稳定性的一般特性	金属及其电极反应	$E^{\circ}_{H^+V}$
	Be-2 e U-3 e Hf-4 e Al-3 e Ti-2 e Zr-4 e U-4 e Ti-3 e V-2 e Mn-2 e Nb-3 e Cr-2 e V-3 e Ta-Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn-2 e Cr-3 e Ga-3 e Fe-2 e	-1.85 -1.80 -1.70 -1.66 -1.63 -1.53 -1.50 -1.21 -1.18 -1.18 -1.10 -0.913 -0.876 -0.81 -0.764 -0.74 -0.53 -0.440
2. 热力学上不稳定的金属 (半贱金属)。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-2 e In-3 e Tl-e Mn-3 e Co-2 e Ni-2 e Mo-3 e Ge-4 e Sn-2 e Pb-2 e W-3 e Fe-3 e	-0.402 -0.342 -0.336 -0.283 -0.277 -0.250 -0.2 -0.15 -0.136 -0.126 -0.11 -0.037
3. 热力学上中等稳定的金属 (半贵金属)。当没有氧和氧化物时在酸性介质和中性介质中是稳定的。	Sn-4 e Bi-3 e Sb-3 e Re-3 e As-3 e Cu-2 e Tc-2 e Co-3 e Cu-e Rh-2 e Tl-3 e Pb-4 e Hg-e Ag-e Rh-3 e	+0.007 +0.216 +0.24 +0.30 +0.30 +0.337 +0.40 +0.418 +0.521 +0.60 +0.723 +0.784 +0.789 +0.789 +0.80

热力学稳定性的一般特性	金属及其电极反应	$E^*_H V$
4. 高稳定性的金属(贵金属)。在有氧的中性介质中不腐蚀, 在有氧或氧化剂的酸性介质中可能腐蚀。	Hg-2e	+0.854
	Pb-2e	+0.987
	Ir-3e	+1.00
	Pt-2e	+1.19
5. 完全稳定的金属。在有氧的酸性介质中是稳定的, 有氧化剂时能够溶解在络合剂中。	Au-3e	+1.50
	Au-e	+1.68

由表 2-2 中可以看出, 在自然条件下, 只有很少数的金属如第四组和第五组的贵金属, 可以认为是完全稳定的, 在中性水溶液的介质中, 甚至没有氧存在, 绝大多数的金属即第一、第二组, 从热力学看, 认为是能起反应的。由于热力学的稳定性, 还取决于腐蚀介质的性质, 如热力学很稳定的金属(即第四组), 在含有氧或有强氧化剂的酸性介质中, 从热力学的观点来看, 应算作不稳定的。在含有氧的酸性介质中, 只有金可以认为属于热力学稳定的金属, 但是在含有络合剂的氧化性溶液中, 由于该电极电位变负, 金也就变成了热力学不稳定的金属了。但是如果在不含潮气和氧的液态饱和烃中, 也就是在惰性介质中, 甚至连最活泼的金属都将成为完全稳定的。

电动序中金属的电极电位是在标准状态下测得的, 而平衡电位  $E_e$  将随离子的浓度和温度而变化, 这时可通过能斯特(Nernst)公式计算得到

$$E_e = E^* + \frac{RT}{nF} \ln a$$

- 式中  $a$ ——金属离子的浓度(活度);  
 $E_e$ ——活度为  $a$  时的金属电位(V);  
 $E^*$ ——金属的标准电极电位;  
 $F$ ——法拉第常数即 96500 C;  
 $n$ ——平衡电极反应中金属的离子价数;  
 $R$ ——气体常数 J/mol·k;  
 $T$ ——绝对温度。

电动序对于预测金属在一定环境中是否将产生腐蚀是有用的, 表 2-2 中并对金属腐蚀稳定性的一般热力学特性也作了简单说明, 如排在表中后面的金属即电位较正的金属和排在表中前面的金属即电位较负的金属, 当在介质中相互接触时, 就会组成腐蚀电池, 使电位较负的金属加速腐蚀。

标准电极电位表示在标准状态下即 25°C 时金属在其离子浓度为 1N 的溶液中的平衡电位。当外界条件改变时, 金属的电极电位就将发生变化。如在金属的标准电极电位序中铝的电极电位为 -1.66 V, 锌的电极电位为 -0.76 V, 铝比锌就容易遭受腐蚀, 这同热力学稳定性是一致的, 但是在 3% 的氯化钠溶液中铝的电极电位为 -0.63 V, 锌的电极电位为 -0.83 V, 可以看出锌反而比铝容易被腐蚀了, 这也说明在大气中为什么铝比锌耐蚀的原因。不同的金属, 在不同的介质中具有不同的电位, 该电位是可以实验方法测到的, 叫作稳定电位, 在腐蚀学中称为腐蚀电位或自腐电位。在金属腐蚀领域常可

应用腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  的大小来判断某一金属被腐蚀的可能性。因此在实际环境中可以分别测定不同金属的腐蚀电位，重新确定它们的实际电位序，也就是在本教材中所提到的电偶序。

## 第二节 电位-pH图对研究金属腐蚀的意义

对于更多的常见、常用的腐蚀过程中的电极反应由于它含有  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$ ，因此这类电极的平衡电位不仅决定于电极反应的氧化态及还原态的活度，还依赖溶液中  $\text{H}^+$  的活度即溶液的 pH 值。电极电位与溶液的浓度和酸度存在着一定的函数关系，因此在研究电化学平衡体系问题时，引入了许多表示电极电位与其它一些变量间的函数关系的热力学状态图，如研究电化学水溶液平衡体系的一种热力学工具 电位-pH 图。电位-pH 图首先为比利时学者布拜 (Pourbaix) 所提出，所以也称“布拜图”它是建立在化学热力学原理的一种电化学平衡图，该图涉及到有温度、压力、成份、控制电极反应的电位以及影响溶液中的溶解、解离反应的 pH 值。电位-pH 图是以电极电位 (相对于 SCE) 为纵坐标，以 pH 值为横坐标。最简单的电位-pH 图仅涉及某一元素与水构成的体系。电位-pH 图明确表示出在某一电位和 pH 值的条件下体系的稳定状态或平衡状态，因此运用电位-pH 图即可了解某一金属化学反应中各组生成物的条件以及各组生成物稳定存在的电位、pH 范围。布拜和他的同事已作出 90 种元素与水构成的电位-pH 图，称之为电化学平衡图谱也称为理论电位-pH 图。如通过热力学数据平衡常数、标准化学位和溶度积的计算，可以作出 Fe-H<sub>2</sub>O 腐蚀体系在 25°C 时的电位-pH 关系图，如图 2-2 所示。

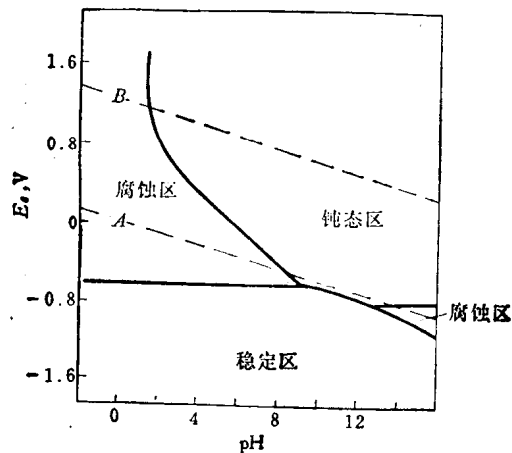


图2-2 铁-水体系腐蚀图

图中 A 线为 25°C、 $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$  时氢电极反应的电位-pH 直线，B 线为 25°C、 $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  时氧电极反应的电位-pH 直线。因为金属在水溶液中的电化学腐蚀过程中，除了金属的离子化反应外，还将同时产生氢的析出反应或氧还原反应，所以这两条虚线在电位-pH 图中具有重要的意义，分别表示为基准线。金属在水溶液中可能有三种类型的反应：氧化还原反应即有电子转移；有  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  参加的反应；既有氧化还原反应又有  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  参加的反应。而且在平衡计算中还人为规定了有关离子的浓度都取  $10^{-6} \text{ M}$

作基准, 认为在该条件下的金属、金属氧化物或金属氢氧化物都是稳定的, 从而得到简化的电位-pH图。并将该图划分为三个区, 图中每条线代表固相与液相之间的平衡。金属在水中的溶解度达到或超过  $10^{-6}\text{M}$  的区域称作腐蚀区, 在腐蚀区内处于稳定状态的是可溶性的离子如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{FeO}_2^-$  和  $\text{HFeO}_2^-$  等, 对金属铁来说如处于不稳定状态就可能发生腐蚀; 当金属在水中的溶解度达不到  $10^{-6}\text{M}$  时, 从热力学上考虑则认为是完全稳定的, 在该区域内金属不可能发生腐蚀, 称为金属的稳定区, 如果溶液中的金属与溶液发生作用生成的金属氧化物、氢氧化物等固相物质, 这些固相物质又能牢固地覆盖在金属表面上且在热力学上是稳定的, 这时金属也不发生腐蚀, 这个区域称为钝化区, 但是只有在覆盖金属表面上的固相膜层是无孔时, 才能认为该膜层已将金属和溶液完全隔离, 此时金属将得到完全保护。

由于在电位-pH图中的直线, 都是用热力学数据和热力学原理计算得到的, 并表示了不同金属和它的化合物在水溶液条件下的热力学稳定性, 因此可以利用电位-pH图来研究在不同电位和 pH 值下对金属腐蚀的影响, 并从理论上预测金属的腐蚀倾向以及选择到控制腐蚀的途径。

我们已经知道了, 可以初步应用标准电极电位  $E^\circ$  来判断一个腐蚀过程的热力学可能性, 但是对于实际问题中的反应来说, 应用电极电位来分析问题就更合理些。

在电位-pH图中, 集中表示了不同金属和它的化合物在水溶液中平衡的数据, 因此在很多情况下, 理论的电位-pH图能很好的表示了金属腐蚀的性质, 也表示了钝化区的范围, 从电位-pH图中就可以知道反应中各组分生成的条件及各组分稳定存在的电位-pH范围, 所以使电位-pH图在元素的分离、湿法冶金、以及研究金属腐蚀过程的热力学条件、金属电沉积等方面得到了广泛的应用。以下就电位-pH图在腐蚀与防护学科中的应用, 作一简要地介绍。

### 一、预言金属的腐蚀行为

电位-pH图的一个很重要应用, 就是它可以向人们提供出在某种特定条件下, 该金属的腐蚀行为, 也就是说, 可以预先估计出金属是否具有腐蚀的可能性, 是否能够免蚀或钝化, 即能预测反应的自发方向。从图 2-3 (a)~(d) 中 43 种元素的电位-pH图来看, 可以相对的比较出某种金属的贵金属性的强、弱。具体反映在电位-pH图上, 在不含氧及氧化剂的溶液中, 如果其免蚀区有一部分在  $\text{H}_2/\text{H}^+$  平衡线 (即 A 线) 以上时, 处于这种 pH 值和电位条件的情况下, 该金属将绝对不发生腐蚀。因此, 某一种金属在其电位-pH图上的免蚀区越高, 则该金属的贵金属性就越强, 排列顺序如表 2-3 中的 A 栏所示, 表中 B 栏是把金属的免蚀区与钝化区综合在一起考虑时的顺序。虽然有些金属的贵金属性不强, 有的称为贱金属或活泼金属如铝等, 但由于它们表面具有一层致密的氧化膜即处于钝态时, 它们也具有很好的抗蚀性。由于上述原因, 把免蚀区与钝化区结合在一起作为理论上评定贵金属性是具有一定实际价值的。从表 2-3 中 A 栏与 B 栏相比较就可以看出它们之间是有很大的差别的。

### 二、预言某种给定金属的腐蚀行为

从电位-pH图上, 原则上能给出在不同电位、pH 值下, 该金属可能的腐蚀行为, 并能估计出腐蚀产物的成分, 尽管有时与实际条件还会有一定的差异, 但这种预言, 对于工程技术的设计与施工, 以及腐蚀科学研究都将会带来很大的方便, 并可以避免不必



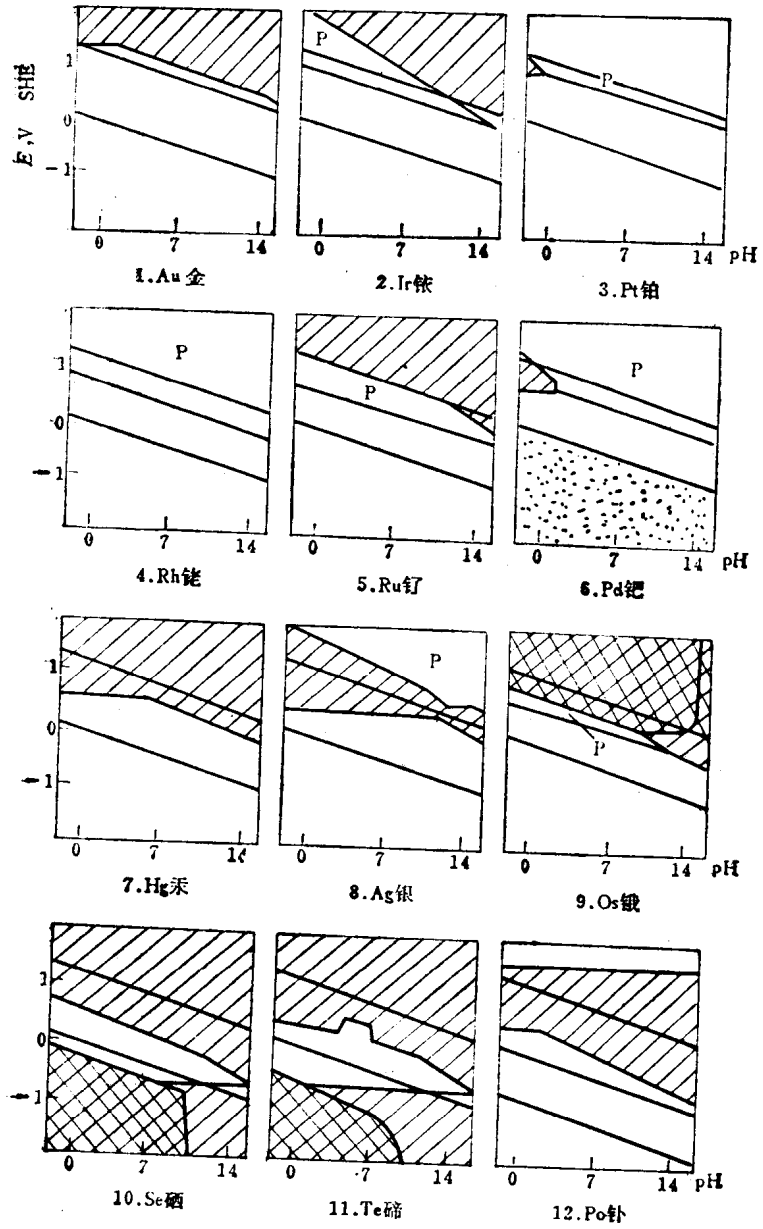


图2-3(a) 43种元素的电位-pH图