

629

• 中等专业学校教学用书 •

钢丝的防腐 与 镀 层



冶金工业出版社

38

ZHONGDENG ZHUANYE
XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU

中等专业学校教学用书

钢丝的防腐与镀层

天津市冶金机电工业学校 何家麟 编

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

钢丝的防腐与镀层

天津市冶金机电工业学校 何家麟 编

•

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街重钢院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

•

787×1092 1/16 印张 12 3/4 字数 304 千字

1987年6月第一版 1987年6月第一次印刷

印数00,001~1,500册

统一书号: 15062·4577 定价1.90元

前 言

金属制品工业的主要产品是钢丝、钢丝绳、钢绞线、钉子和钢丝网等制品。这些产品应用在各种环境中,因此,为了防止工业气氛、海洋气氛、海水、土壤等介质的腐蚀,以及使一些产品具有某种工业用途,人们往往在钢丝表面上镀覆各种单一金属层或合金层、非金属层和塑料层等等。

最早的热镀锌工艺出现在150多年以前,至今它已广泛地应用在屋面钢板、钢丝、钢丝网、钢带、钢管、器皿、紧固零件等产品上。现在,钢丝热镀工艺已发展到热镀锌-铝合金、热镀铝,还有添加稀土金属的合金镀层。这些方面,近年来国内外文献都有所报道。

电镀也有100多年的历史,广泛地应用于机械部件的防止腐蚀,表面装饰,抗磨损,增加硬度,以及提供特殊的磁、电、光、热等表面特性。

本书以碳素钢丝的腐蚀和它的表面镀层为讨论对象,讲述了四个方面的内容,即包括金属的腐蚀与防护基本知识,钢丝的热镀原理和工艺,钢丝的电镀原理和工艺,还有同这些生产过程有关的环境保护措施。在介绍钢丝表面镀层实用工艺的同时,在第一、三篇中还比较系统地介绍有关电化学和电极过程的基本理论。其中,第一章系统地讨论金属腐蚀的原理;第六章中介绍电镀计算的应用公式,并且着重介绍电沉积过程的理论,以及影响镀层晶粒粗细和均匀性的因素,工艺参数的控制和它们对镀层质量的影响;在第七、八章中结合实际生产介绍了钢丝电镀工艺的设计方法和电镀设备。在第二篇中除了介绍热镀原理和工艺外,对于钢丝制品在热镀、电镀前的表面处理方法也进行了系统介绍,并且还讨论了表面处理的新方法和工艺原理;本篇还结合镀锌炉讲述了热工基本知识。第四篇中比较系统地介绍工业废气、废水的常用的处理方法,其中,重点介绍含氟废水、盐酸酸雾等治理方法和工作原理。

本书旨在使理论和生产实际密切地结合起来,既可以做为钢丝及其制品专业的教材,又可以做为金属防腐与镀层专业的技术参考书。

本书初稿是经过多次教学实践,并且结合自己从事试验和生产的经验、参考国内外有关文献写成的。本书编写中承蒙天津市五金线材公司的方锡恩高级工程师,栗葆初工程师,冶金部金属制品研究所周良工程师的指导,在此表示感谢。

由于作者缺乏经验,水平有限,书中难免出现错误和不妥之处,敬请各位专家和读者批评指教。

天津市冶金机电学校 何家麟

1986年4月20日

绪 论

随着我国工业的发展和机械化程度的不断提高,使钢丝及其制品的需求量大大增加。在国民经济各个部门,如冶金部、煤炭部、铁道部、林业部、一机部、石油部、电力部、邮电部等都离不开钢丝及其制品工业。所谓金属制品是指钢丝、钢丝绳、钢绞线、钉子等产品。据1981年有关资料表明,上述的九个部从1977年至1980年消耗金属制品,即钢丝及其制品,约占全国总消耗的54.1%,仅就1980年统计,这九个部消耗总量约34万5千5百吨。就以部分产品消耗金属制品定额为例,可以看出国民经济各部门对金属制品的需求情况,如采煤工业每万吨煤需要钢丝绳0.7~1.0吨,镀锌钢丝0.4吨;林业采伐每万米³木材需要镀锌钢丝4~4.5吨;化工生产每万套轮胎需要镀铜等钢丝12~15吨,每个轮胎需要钢丝1.3千克;邮电架空通讯线(镀锌钢丝)每公里需要1吨;渔业每万吨产量需要20吨镀锌钢丝捻制的钢丝绳等等〔1〕。

在党的领导下,随着社会主义四化建设的发展,我国金属制品工业的生产能力有了很大的提高。仅就镀层钢丝及其制品来讲,我国已初步形成一些各具特点的专业化生产企业,如鞍山钢丝厂生产钢芯铝绞线用镀锌钢丝,四平钢绳厂生产镀锌钢绞线,天津第一钢丝绳厂生产航空钢丝绳;某些产品已经达到或接近国际先进水平,如上钢二厂的镀锌钢丝绳,天津钢厂制品厂的架空通讯用镀锌丝,江阴钢丝绳厂的胶带钢丝绳等等〔2〕。

提高钢丝、钢绳的防腐蚀性能和发展多种用途镀层对金属制品工业有很大的意义。

金属腐蚀给国民经济带来的损失是非常惊人的,据统计世界上每年由于腐蚀而报废的金属材料约相当于金属年产量的三分之一。由于腐蚀而造成损失还不仅在于金属自身的价值,由于腐蚀给机械设备造成的破坏、停产、人身事故等的损失远远高于金属本身的价值。

我国东南沿海气候潮湿,海岸线长,海洋及内河航运的发展,林、渔、农等部门都需要大量的镀层或涂层钢丝和钢丝绳。此外,如电力输送,通讯等都需要镀锌钢丝;历年来,用户申请的镀锌钢绳占钢绳总需量的30%,而实际生产的数量还不足10%。根据产品的使用条件,钢丝表面除镀锌外,还要发展多种镀层,如钢丝表面镀铝、镀锌铝合金、涂塑等。在盐雾大气中,铝的耐腐蚀性能高于锌,上铝量134克/米²的钢丝耐蚀寿命为8年〔2〕。

发展其他镀层,如在钢丝表面电镀铜、黄铜、青铜,可增加钢丝与橡胶的结合力,用于轮胎胎圈钢丝、钢帘线、高压胶管钢丝等产品。在这些方面,许多企业引进技术和设备,为提高钢丝镀层的质量和产量,进行了大量的工作。为了掌握先进技术,发展我国的金属制品工业,企业职工也非常需要钢丝防腐与镀层的专业知识。

本书内容是在学习物理化学、电化学和金属学等知识的基础上讲授的。在学习中应该与钢丝的生产实际结合起来。

目 录

绪论

第一篇 金属腐蚀与防护的基础知识	1
第一章 金属腐蚀的基本知识	1
第一节 金属腐蚀的分类	1
第二节 金属腐蚀概述及腐蚀过程的机理	2
第三节 钢丝腐蚀的特殊性	5
第四节 影响金属腐蚀的因素	6
第五节 金属腐蚀速度的表示方法	12
第六节 腐蚀的试验方法	14
第二章 金属防护方法	16
第一节 金属防护的分类	16
第二节 钢丝防腐镀层的分类和特点	17
第三节 防护新技术、新材料简介	17
第二篇 钢丝热镀原理及工艺	19
第三章 钢丝镀前的表面处理	19
第一节 钢丝表面脱脂工艺	19
第二节 酸洗工艺	22
第四章 钢丝热镀锌	28
第一节 镀锌方法概述	28
第二节 热镀锌的地位	29
第三节 热镀锌产品系列与标准	30
第四节 镀锌质量与钢丝表面的准备处理	31
第五节 热镀锌工艺原理	33
第六节 热镀锌工艺条件对钢丝机械性能的影响	36
第七节 影响锌层组织构造的因素	39
第八节 影响锌层厚度的因素	42
第九节 热镀锌工艺分析	43
第十节 镀锌锅热工的基本分析	55
第十一节 热镀锌生产定额及材料消耗	71
第十二节 热镀锌设备介绍	74
第五章 钢丝热镀铝、锡、铅的工艺概述	80
第一节 钢丝热镀铝	80
第二节 钢丝热镀锡	82
第三节 钢丝热镀铅	84
第三篇 钢丝电镀原理及工艺	86
第六章 电镀基本理论	86

第一节	法拉第电解定律的应用	86
第二节	电沉积过程	90
第三节	镀层在阴极表面的分布	97
第四节	析氢过程及影响氢过电位的因素	104
第五节	影响镀层结晶晶粒的因素	107
第六节	阳极过程	119
第七节	电极反应类型概述	121
第七章	钢丝电镀锌	125
第一节	电镀锌在金属制品工业中的应用	125
第二节	氨基乙酸—氯化铵镀液	126
第三节	碱性锌酸盐镀锌	129
第四节	硫酸盐镀锌	131
第五节	镀锌钢丝的锌层质量检验	141
第八章	钢丝电镀铜	144
第一节	钢丝电镀铜的应用和工艺类型	144
第二节	氰化物镀铜	145
第三节	焦磷酸盐镀铜工艺	146
第四节	硫酸盐镀铜	151
第五节	钢丝电镀设备概述	153
第九章	合金电镀	156
第一节	概述	156
第二节	合金电镀理论	157
第三节	电镀铜—锡合金	167
第四节	电镀铜锌合金	170
第十章	镀锌层镀后处理	172
第一节	镀锌层钝化处理	172
第二节	钝化工艺原理	172
第十一章	典型产品的工艺介绍	175
第一节	钢丝绳用圆钢丝热镀锌	175
第二节	钢丝绳用钢丝热处理—电镀锌工艺	176
第三节	轮胎钢丝电镀铜工艺	178
第四节	钢丝热扩散法镀黄铜	180
第四篇	环境保护简介	185
第十二章	环境保护的措施	185
第一节	电镀和热镀生产中有害物质的控制	185
第二节	含氰废水的处理	187
第三节	废酸液及盐酸挥发气体的控制与治理	192
第四节	电镀废水的处理方法	195
参考文献		198

第一篇 金属腐蚀与防护的 基础知识

第一章 金属腐蚀的基本知识

金属腐蚀是指金属受到周围介质的化学或电化学作用而引起的破坏。

对于金属因机械性的作用,例如磨损或水流等介质的冲击而造成的金属损坏,都不能叫做腐蚀。但机械性的破坏往往和金属腐蚀是同时发生的。例如矿山用钢丝绳,由于拉伸,弯曲,摩擦等造成的机械破坏往往同在酸性条件下造成的腐蚀是同时进行的,而后的危害更是不容忽视的。

第一节 金属腐蚀的分类

按照腐蚀过程进行的机理,金属腐蚀分为两大类,化学腐蚀和电化学腐蚀。

化学腐蚀是指金属与周围介质只发生化学作用而没有电流产生的腐蚀过程。例如在干燥气体和非电解质溶液中发生的腐蚀。化学腐蚀也分为两大类,一是气体腐蚀,即金属在完全没有湿气凝结于金属表面的情况下发生的腐蚀,如钢丝在热处理时,在高温下与空气中的氧气进行化学反应生成的氧化铁,其成分包括有 FeO , Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 。二是在非电解质溶液中的腐蚀,例如某些有机物质作用于金属表面的情况下发生的腐蚀,象钢丝在含硫的石油中的腐蚀。

电化学腐蚀,是指在电解质溶液中有电流产生的腐蚀过程。一般分为五种情况:

(1) 大气腐蚀 即金属在大气中的腐蚀,以及在任何湿的气体中进行的腐蚀,因为绝大多数金属构件在大气中使用,所以这是最常见的腐蚀。

(2) 在电解质溶液中的腐蚀 它也是较普遍的腐蚀,往往是天然水或水溶液作用于金属的腐蚀。根据介质的特性又分为酸腐蚀、碱腐蚀和盐腐蚀等。

(3) 土壤腐蚀 即土壤与金属起作用,例如埋于地下的金属构件的腐蚀。

(4) 海水腐蚀 大多数是海运船舰的金属构件与海水接触发生的腐蚀,例如拖网用镀锌钢丝绳在海水中的腐蚀。

(5) 盐浴腐蚀 金属与熔融盐接触发生的腐蚀,例如盐浴炉热处理时对金属的腐蚀。

在上述各种腐蚀的情况下,腐蚀破坏的形式又可分为全面腐蚀和局部腐蚀。全面腐蚀是指腐蚀分布在金属整个表面上,这类形式可以是均匀的,也可以是不均匀的。局部腐蚀是腐蚀分布在某一定的区域表面上,而其余部分却几乎没遭受腐蚀,它包括有:

(1) 斑腐蚀 发生在表面的个别部分上,其深度不大但占有较大面积,如图1-1。

(2) 陷坑腐蚀 相当大的破坏集中在比较不大的面积上,如图1-2。

(3) 点腐蚀 腐蚀集中在面积很小的各个点上,如图1-3。



图 1-1 斑腐蚀

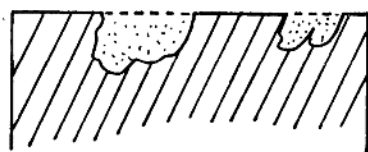


图 1-2 陷坑

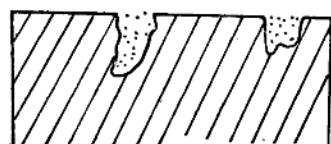


图 1-3 点腐蚀



图 1-4 晶间腐蚀

(4) 晶间腐蚀 其特征为腐蚀是沿晶粒边界发生的。这是一种很危险的腐蚀，因为在外观还没发生明显的变化下，就已经使金属的机械性能急剧降低。如不锈钢材的腐蚀多为晶间腐蚀，如图1-4。

(5) 腐蚀破裂 破坏发生在沿最大张应力线的一种局部腐蚀，它不仅可以沿晶粒边界进行，而且也可以贯穿晶粒本体，故又称为穿晶腐蚀。穿晶腐蚀有腐蚀疲劳及在一定的张应力下的腐蚀，如图1-5。

(6) 表面下腐蚀 它是从金属表面开始，又向表面下扩展，引起金属隆起或分层，如图1-6。



图 1-5 腐蚀破裂

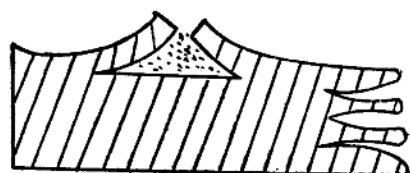


图 1-6 表面下腐蚀

(7) 选择腐蚀 常常对多元合金而言，一种组元溶解到腐蚀介质中去，其他组元逐渐在金属表面增浓，例如黄铜脱锌就是组元之一锌溶解到介质溶液中。

值得注意的是，局部腐蚀要比全面腐蚀的危害性大。在相同的腐蚀量下，局部腐蚀会使金属的机械性能大大降低。例如钢丝绳遭受全面腐蚀时在腐蚀量为10%时，其破断拉力只降低10%，但若遭到局部腐蚀，即使腐蚀量仅为万分之一，就会使钢丝绳在该处断裂。

第二节 金属腐蚀概述及腐蚀过程的机理

一、化学腐蚀

氧化是常见的化学腐蚀，其作用可以用下式描述：
$$\text{Me} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{MeO}, \text{Me代表金属。}$$

氧化能否发生要看金属氧化物的分解压力大小而定。倘若在一定条件下金属氧化物 MeO 的分解压力大于该条件下介质中氧的分压力，则不可能生成金属氧化物，即不会进行金属的氧化反应。反之，氧化反应才有可能进行。

在空气这类介质中，氧的分压约为0.2大气压，只有金属氧化物在一定温度下的分解压力小于0.2大气压，该金属才会在空气中发生氧化。往往在减少介质中氧的分压力时，例如造成无氧气氛或还原性气氛，使介质中氧的分压小于某种金属氧化物在该温度下的分解压力，则金属不发生氧化。

有的资料指出，在2000K以下锌及铁氧化物的分解压力很小。因而它们在2000K以下很易氧化。锌、铁氧化物在各种温度下的分解压力见表1-1〔3〕。

表 1-1 锌、铁氧化物在各种温度下的分解压力

绝对温度 (K)	金属氧化物分解压力 (压力, atm) P/MPa	
	$2\text{ZnO} \rightleftharpoons 2\text{Zn} + \text{O}_2$	$2\text{Fe} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + \text{O}_2$
500	$(1.3 \times 10^{-69}) \quad 1.3 \times 10^{-69}$	
600	$(4.6 \times 10^{-56}) \quad 4.6 \times 10^{-57}$	$(5.1 \times 10^{-42}) \quad 5.1 \times 10^{-43}$
800	$(2.4 \times 10^{-40}) \quad 2.4 \times 10^{-41}$	$(9.1 \times 10^{-30}) \quad 9.2 \times 10^{-31}$
1000	$(7.1 \times 10^{-31}) \quad 7.1 \times 10^{-32}$	$(2.0 \times 10^{-22}) \quad 2.0 \times 10^{-23}$
1200	$(1.5 \times 10^{-24}) \quad 1.5 \times 10^{-25}$	$(5.6 \times 10^{-15}) \quad 5.7 \times 10^{-16}$
1400	$(5.4 \times 10^{-20}) \quad 5.4 \times 10^{-21}$	$(5.9 \times 10^{-14}) \quad 6.0 \times 10^{-15}$
1600	$(1.4 \times 10^{-16}) \quad 1.4 \times 10^{-17}$	$(2.8 \times 10^{-11}) \quad 2.8 \times 10^{-12}$
1800	$(6.8 \times 10^{-14}) \quad 6.8 \times 10^{-15}$	$(3.3 \times 10^{-9}) \quad 3.3 \times 10^{-10}$
2000	$(9.5 \times 10^{-12}) \quad 9.6 \times 10^{-13}$	$(1.6 \times 10^{-7}) \quad 1.6 \times 10^{-8}$

从化学腐蚀的机理进行分析，化学腐蚀是金属和介质直接进行化学反应的结果，反应方程式为 $\text{Me} + \text{X} \rightarrow \text{MeX}$ ，X为介质原子。当金属表面无油垢及其他杂物时，介质与金属表面接触，先发生吸附，随后介质分子分解为原子，并发生介质原子与金属表面原子的化学反应。

腐蚀产物若是气态或是可以挥发的物质，则不以完整的膜留在金属表面上，于是介质便无阻碍地同金属表面接触，不断地进行吸附，并且分解为原子，与金属原子化合从而发生腐蚀过程。

倘若腐蚀产物形成了膜，那么在化学反应最初阶段形成的是单分子层膜，它不能隔断介质与金属的接触，金属原子，更确切地说是金属离子与电子以及介质原子（或离子）还将通过膜相向地进行扩散，在膜中相遇进行化合反应，生成新的腐蚀产物，加厚了膜。随着膜的成长，扩散愈加困难，使腐蚀过程中产生的膜，在其增厚的过程中又产生“自行制动作用”，即反而起着阻止继续腐蚀的作用。为此，腐蚀产物的膜必须保持完整性。

皮陵和贝德渥尔斯提出生成完整的氧化膜的一个必要条件是：氧化物的体积 V_n 要大于为生成这些氧化物而消耗的金属体积 V_m ，即 $V_n > V_m$ 。并推导出下式：

$$\frac{V_n}{V_m} = \frac{M_r \rho_m}{x A_r \rho}$$

唯有当 $\frac{M_r \rho_m}{x A_r \rho} > 1$ 时，氧化膜才可能是完整的。

式中 V_n ——氧化物的分子体积；

V_m ——形成分子体积的氧化物所消耗的金属的体积；

M_r ——氧化物分子量；

ρ ——氧化物的密度；

A_r ——金属的原子量；

ρ_m ——金属的比重；

x ——在一个分子氧化物中所含金属原子数目。

上述公式仅仅说明可能得到完整的氧化膜。但是膜能否保证完整还和膜的内应力有关。形成膜的氧化物，其体积大于金属体积，随着膜的成长，膜的体积发生膨胀，于是在膜中便产生沿平行金属表面方向的压力和垂直金属表面方向的拉力，这就是使膜离开金属的内应力，见图1-7。

此外，温度变化而产生膜的点阵类型变化时，以及温度变化使膜与金属的膨胀系数不同时，都会使膜产生内应力。

当内应力超过膜的机械性能——强度和塑性时，便产生裂缝。在内应力大于膜与金属间的结合力时，则发生膜的剥落。于是加速了化学腐蚀。

二、电化学腐蚀

金属在电解质溶液的介质中，产生电流的腐蚀叫电化学腐蚀。

(一) 原电池作用

电化学腐蚀的本质是氧化—还原反应，因此必定伴随着电子转移。

以铜、锌原电池为例说明如下。

把铜板和锌板放在同一种电解质溶液中，并用导线将它们联合起来；在电路中串联一个电流表，便可发现导线中有电流产生，这种装置就称为原电池，如图1-8。

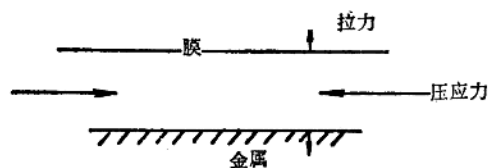


图 1-7 膜的受力示意图

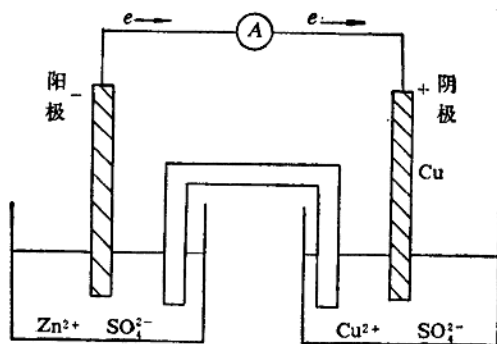


图 1-8 原电池

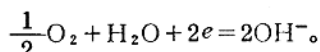
电子流动方向是从锌板经导线流向铜板，电子流出的一极叫负极，电子流入的一极叫正极。锌为负极，铜为正极。为什么会产生这一现象呢？这就是因为在金属中，锌比铜活泼，锌与铜比较，锌容易失去电子，于是负极发生反应为 $Zn - 2e = Zn^{2+}$ ， Zn^{2+} 进入溶液，锌起氧化反应，不断溶解。电子到达铜板时，将发生还原反应即溶液中 Cu^{2+} 得电子，其电极反应为 $Cu^{2+} + 2e = Cu$ 。

根据电化学规定，发生氧化反应的又叫阳极反应，发生还原反应的又叫阴极反应。

锌的溶解便称为电化学腐蚀。

若是在酸性介质中，原电池的正极还可能发生析氢反应，即 $H^+ + e = H$ ， $H + H = H_2$ 。

若是在中性电解质溶液中，例如在 Na_2SO_4 溶液中，则有可能发生吸氧反应，即在原电池正极发生如下反应：



金属的活泼性是根据实验测定各种金属的电极电位，进行初步估计而来的，对于金属内部的夹杂物，金属间化合物等，人们也已经测定了它们电极电位的大小。

金属等物质在水溶液中得失电子能力，与电极电位代数值有关，电极电位越小，越易失电子，起氧化反应，电极电位越大，越易得电子，起还原反应。

应该说明的是原电池之所以产生电流，是因为原电池中两个电极存在着电位差，这两个电极都分别有一个电位，这就是电极电位。同时应注意到，在腐蚀过程中，因为金属常常不是处在本金属离子的溶液中，即使是处于本金属离子溶液中，其浓度也不会恰恰是 1 摩尔/升，因此一般指的是不平衡电位。例如铁的标准电位为 -0.43 伏，而在 3% 氢氧化钠溶液中，其电位开始是 -0.34 伏，最终为 -0.50 伏。又如锌的标准电位是 -0.76 伏，而在 3% 氢氧化钠溶液中，开始为 -0.83 伏，最终为 -0.83 伏^[4]。

(二) 电化学腐蚀的三个进行条件

电化学腐蚀是由负极上的阳极反应，电子的流动以及正极上的阴极反应三个环节组成的。电化学腐蚀应满足的条件是：

- (1) 金属上各部分，或不同金属之间存在着电极电位差。
- (2) 各部分金属要处于相互接触，相当于用导线连接。
- (3) 具有电极电位差的各部分金属是放在互相连通的电解质溶液中。

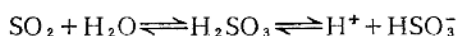
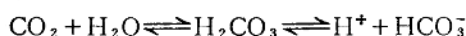
三、应力腐蚀

在生产实际情况下往往存在应力腐蚀。应力腐蚀的含义是金属材料在应力及腐蚀同时作用下所造成的破坏。应力腐蚀不同于单一机械性能破坏或仅仅受腐蚀作用破坏。它往往在上述某一种情况下，在很低的应力情况下，便会发生材料的破坏。例如钢丝冷拉产生的残余应力，又如金属在酸洗时析氢时，往往会发生突然的破坏。其危害性往往是金属内部先形成裂纹，而表面并无显著变化时，便有可能出现材料的破坏。

第三节 钢丝腐蚀的特殊性

钢丝的材质，除含铁以外，还会含有石墨或渗碳体等，这些杂质能导电，其电极电位代数值较铁大，即杂质不易失去电子。当钢丝表面暴露于潮湿的空气时，由于表面的吸附作用，使之表面上覆盖一层水膜。钢丝的铁成分与杂质成分（如 Fe_3C ）紧密接触，再加上水膜的电解质溶液，便在钢丝上形成无数微电池，这也就是原电池。

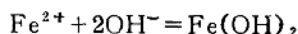
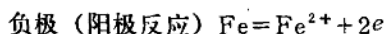
在酸性的大气环境中，水膜中溶解了二氧化碳或二氧化硫等酸性气体，导致水膜中 H^+ 浓度的增加，即存在下述反应：



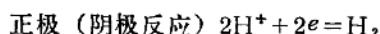
于是钢丝中的铁和杂质好象放在含 H^+ ， HCO_3^- ， HSO_3^- 等电解质溶液中一样，形成无

数原电池，铁为负极（阳极反应） $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$ 发生溶解。

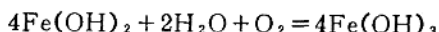
杂质为正极（阴极反应），在杂质区域的表面溶液中，发生 H^+ 得电子的反应即 $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ 。这种情况叫析氢腐蚀，最后产物是以 Fe_2O_3 为主的红褐色铁锈。总的反应如下：



（ OH^- 由水而来）

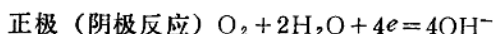
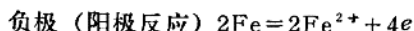


于是原电池反应为 $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ 。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 又为空气中氧气作用；生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，反应是：



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及其脱水产物为 Fe_2O_3 。上述是在酸性环境下产生的电化学腐蚀。

若是在弱酸性或中性介质下，钢丝表面水膜含有中性电解质溶液，例如 NaCl 、 Na_2SO_4 等中性盐存在时，便会发生吸氧的电化学腐蚀。反应如下：



总反应为 $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。随之，在空气中 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 又氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，部分脱水成为 Fe_2O_3 ，形成铁锈。

钢丝腐蚀见示意图1-9。

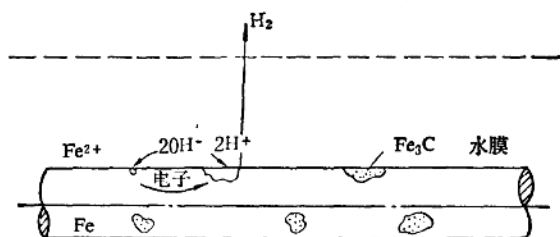


图 1-9 钢丝腐蚀示意图

第四节 影响金属腐蚀的因素

影响金属腐蚀有内在因素和外在因素。内在因素有金属元素的化学性质，固溶体的成分，合金的组织，应力与形变，疲劳等；外在因素有溶液 pH 值，溶液的成分和浓度，环境的温度，腐蚀介质的运动速度等。

一、内在因素的影响

（一）金属元素的化学性质

在同样条件下不同的金属，它们的腐蚀程度不同。目前我们还不能根据元素在周期表中的位置来得出在一切情况下都可以运用的金属腐蚀性的普遍规律，因为还有其他因素影响金属的腐蚀速度。如果仅仅从金属本身的性质来讨论的话，只能粗略地发现近似的规律。

不同的金属有不同的电极电位，因此，它们的耐腐蚀性也各不相同。此外，容易形成保护膜，即易产生钝化的金属，其耐蚀性与保护膜的性质有关。最容易钝化的金属是指其

表面能够氧化成在电解质中稳定的氧化物。例如铝和铬的电位虽然都比铁较负，但是铝和铬在大气中的耐蚀性却比铁好得多，这主要是因为铝和铬在大气中能够生成具有良好保护性能的氧化膜而使金属钝化。

(二) 固溶体成分的影响

由两个组元组成的单相合金，如果其中一个组元在一定的介质中是完全耐蚀的，即在该介质中化学性质极其稳定，或者该组元由于钝化，而另一种组元在该介质中是完全不耐蚀的，那么单相合金中不耐蚀的组元比耐蚀的组元在介质中以更快的速度溶解。例如黄铜在许多溶液中容易脱锌，出现脱锌反应。

(三) 合金复相的影响

一般说来，单相合金比多相合金耐腐蚀。与单相合金（固溶体）比较，多相合金中有阴极相存在时，一般都加速腐蚀。例如钢丝在盐酸或稀硫酸中的腐蚀，铁素体为阳极，发生溶解，而碳化物或石墨是阴极，不溶解。又如硬铝中 CuAl_2 等就会引起腐蚀的加速。当由于阴极相的存在而加速腐蚀的情况下，阴极相越多，其弥散程度越大，则腐蚀速度越大。

但是，在氧去极化腐蚀中，当腐蚀过程中被氧的扩散速度所控制时，则阴极相的存在不影响腐蚀速度。此外在氧的浓差电池腐蚀下，腐蚀速度也与阴极相无关。

为什么会出现上述两种情况呢？首先分析氧去极化腐蚀的过程，它常常发生在中性的电解质溶液中，在有氧存在的弱酸性溶液中以及在潮湿空气中。这类情况与钢丝及其制品使用的环境相似。若在多相合金中阳极相电位为 φ_A （如钢丝中铁素体），在发生腐蚀时阳极相溶解，在阴极相（如钢丝中碳化物 Fe_3C 或石墨）则发生 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$ 的

反应，这种腐蚀的条件是 $\varphi_A < \varphi_{\text{O}_2} - \eta_{\text{O}_2}$ 。其中 φ_A 为阳极电位； φ_{O_2} 为阴极反应 $\frac{1}{2}\text{O}_2 +$

$\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{OH}^-$ 的平衡电位，根据电化学中奈斯特方程， $\varphi_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2}^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{OH}^-]^2}$ 。

η_{O_2} 为氧的离子化超电位。对于一定的合金相，其阴极相的 η_{O_2} 为定值，当电解质溶液经过强烈搅拌，大量地通入空气时，腐蚀速度主要被氧的离子化超电位 η_{O_2} 所决定。但是，大多数情况是金属置于平静的或轻微搅动的电解质溶液中，金属表面的薄层溶液厚度一般为1毫米或1毫米以上，在搅拌时薄层溶液仍然存在，大约有0.02~0.1毫米厚。于是氧不能靠对流通过它，只能依靠扩散通过薄层溶液到达金属表面。金属能否发生腐蚀，要取决于 $\varphi_A < \varphi_{\text{O}_2} - \eta_{\text{O}_2}$ ，其中 φ_{O_2} 决定于氧的浓度 $[\text{O}_2]$ ，因此腐蚀速度决定于氧的扩散速度。合金中微观阴极相的数量并不影响腐蚀速度，因为微观阴极相极小然而量却很多，使得通过薄液层而扩散的路径全已用尽，即使有更多阴极相，也不能再增加扩散到阴极相的氧的总量，因而腐蚀速度不变。例如不同含碳量的钢在水中或中性水溶液中，腐蚀速度几乎相同。

其次，分析一下氧的浓差电池腐蚀情况。对于因为金属各部分所接触的电解质溶液中含氧的浓度不同而发生的腐蚀，称为氧的浓差电池腐蚀。根据电极过程，即 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$+ 2e = 2\text{OH}^-$ 的电极反应，并由公式 $\varphi_{\text{O}_2} = \varphi_{\text{O}_2}^\circ + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{OH}^-]^2}$ 可知当金属构件插入

中性溶液中时, 靠近液面溶入的 O_2 较多, 其 φ_{O_2} 较大, 在溶液深处溶入的 O_2 较少, 其 φ_{O_2} 较小, 于是液面处电极电位 φ_{O_2} 较大, 作为阴极; 而溶液深处电极电位较小, 作为阳极, 因此发生腐蚀。这个腐蚀过程也称作吸氧腐蚀, 或称差异充气腐蚀。当这种腐蚀过程被氧的扩散速度所控制时, 正如前面所讲的氧去极化腐蚀一样, 微观的阴极相小而多, 金属表面的薄液层中的扩散途径都已用尽, 虽然微观阴极相再增加, 但扩散到微观阴极上的氧的总量不能再增加了, 因而腐蚀速度不会改变。

现在讨论合金中的阳极相, 它大致有下面五种情况:

(1) 如果合金中的阳极相可以钝化, 那么阴极相的存在反而会有利于阳极钝化, 腐蚀会因此而迅速减慢, 例如灰口铁在硝酸中比铁具有明显的耐蚀性。

(2) 在合金腐蚀时, 如果能形成与金属牢固结合的保护膜, 那么阴极相越多, 且弥散度越大, 越有利于保护膜的形成, 因而腐蚀速度越低。

(3) 一般的情况, 阳极相越多, 腐蚀速度越大, 这是由于微电池数目增多的缘故。但对于受氧的扩散速度控制的氧去极化腐蚀除外。

(4) 在阳极相很小时, 例如Al-Mg-Si合金中的 Mg_2Si 相在腐蚀开始后就会很快地被溶解掉, 合金表面几乎由均一的组织——固溶体所组成, 因而由于阳极相存在所造成的组织不均匀性对腐蚀速度无显著影响。

(5) 当阳极相很小时, 阳极相的存在对腐蚀速度的影响也不大。因为在阳极相面积很小时, 腐蚀电流密度将很大, 在阳极能够产生极化作用时, 则阳极区域的极化作用可能很大, 腐蚀速度会减少很多。

(四) 应力与变形的影响

金属内部产生应力时, 腐蚀加速。一般是沿应力线进行腐蚀, 大多数情况是贯穿晶粒, 但是也有由于应力造成晶间腐蚀的情况。应力腐蚀出现在冷加工变形后未进行退火的金属制品上。因此需要退火以消除应力。

(五) 腐蚀疲劳

受交变应力的金属制品在腐蚀介质中发生的腐蚀叫做腐蚀疲劳。由于腐蚀与疲劳发生了互相助长的作用, 因此它比单纯腐蚀或单纯疲劳的破坏要严重得多。它的机理, 是在开始时可能由于腐蚀作用在金属表面上一点发生小的腐蚀坑, 它相当于在金属表面划痕, 此处应力集中而且坑的底部应力最大, 电极电位最低, 成为阳极区域, 这就使该处的腐蚀加深, 因之, 反过来又造成应力在该点更加集中, 腐蚀更易在该处发展, 最终导致严重的破坏。消除或减弱腐蚀疲劳的方法主要是减小腐蚀作用的因素的影响。

(六) 其他内在因素的影响

(1) 固溶体因腐蚀而溶解在电解质溶液中后, 若其中电位较高的组元能从溶液中重新析出在金属表面, 则往往因此加速腐蚀。例黄铜镀层在酸性溶液中腐蚀溶解时, 其中铜又析出于黄铜层表面上, 加速黄铜的腐蚀。

(2) 金属表面的光洁度影响。表面愈光滑, 耐蚀性愈高。这种情况在大气腐蚀情况下更为明显。

(3) 金属晶粒大小, 一般对腐蚀无显著影响, 只有在增大晶粒时造成晶界增厚和晶界上杂质增多的情况下, 才有影响, 出现晶间腐蚀。在某种条件下发生晶间腐蚀(如不锈钢), 往往是晶粒越大, 晶间腐蚀越甚。

二、外在因素对电化学腐蚀的影响

(一) 大气中的因素对金属腐蚀的影响

主要有以下几个因素影响金属的腐蚀。

1. 相对湿度及温度的影响

相对湿度是在某一温度时空气中水蒸气的实际含量与同一温度下空气中饱和水蒸气含量的比值。温度降低到一定程度，相对湿度达到100%，就开始凝露，该温度就是含有此水气量的空气的露点。使金属生锈的因素是相对湿度，因为水膜的生成与相对湿度有关。

相对湿度增加到一定限度时，金属的锈蚀速度突然上升，这个相对湿度称为临界相对湿度。钢的临界相对湿度约为70%，当然在空气中有污染或金属表面不洁时，临界相对湿度值还要降低。几种金属的临界相对湿度为铁约65%，铝约65%，锌约70%。

金属腐蚀速度也与水膜厚度有关，图1-10为金属腐蚀速度与水膜厚度的关系曲线。

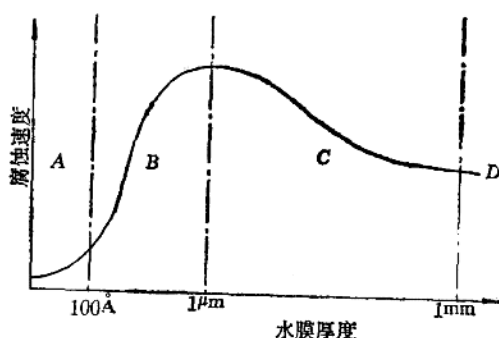


图 1-10 腐蚀速度与水膜厚度关系

从图上分析，在区域A水膜极薄，腐蚀速度很小。区域D相当于金属全浸在水中。只有在B、C之间时腐蚀速度最大，此时水膜厚度约1微米左右，氧气透过水膜到金属表面较为容易，氧的阴极去极化作用不受阻碍，因而腐蚀速度很大。但水膜超过一定厚度时，氧透过水膜到达金属表面就较缓慢，腐蚀速度因此变低，这相当于图中C、D之间的区域。

如果综合考虑温度和相对湿度对金属腐蚀的影响，一般的情况是：当相对湿度低于临界相对湿度，或相对湿度低于65%时，无论是在什么温度，金属几乎不腐蚀。当相对湿度在临界相对湿度以上金属发生锈蚀时，温度每升高10°C，腐蚀速度提高约2倍。尤其注意的是：温度的影响主要表现在其有较大的变化时，即当温度下降的很多，引起金属表面凝露则会加速腐蚀。周期地发生凝露，生锈最为严重。

2. 氧气的作用

金属在大气中的锈蚀，水分与氧的存在是其主要因素，缺少其中之一因素时金属不会生锈。例如据有关资料^[5]报导，在脱气的海水中，由于氧已去掉，铁钉在其中浸泡十年仍保持光泽。

但是在大气中，由于氧占空气体积的1/5，在大气中金属表面的水膜层又是很薄，氧气很容易溶解并渗透到金属表面，这就使得氧的去极化过程进行得相当顺利，氧的存在成为大气腐蚀的主要因素。此外，还会经常看到金属的接触面上，距边缘很近的部位有严重腐蚀的现象，这是因为氧的不均匀充气所引起的，通常就是氧的浓差腐蚀。

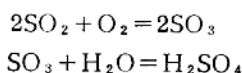
3. 大气中其他因素的影响

大气腐蚀的主要因素是水分和氧的存在。但是，不能忽视环境中各种污染因素的影响。这里包括海洋附近的盐雾，工业区的 SO_2 ， H_2S ， Cl_2 以及工业烟尘。

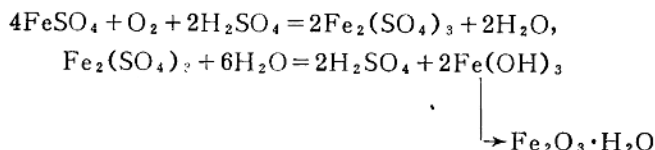
乡间大气比较清洁，其大气腐蚀的速度远比工业大气的腐蚀速度为小，相差甚至可达数十倍。

海水形成的盐雾，工业气氛中的氯气，都会进入大气中，其中形成的氯离子 (Cl^-) 半径很小，很容易透过金属表面的水膜及钝化膜，排挤钝化膜层的氧离子，成为可溶性的氯化物，引起金属阳极溶解过程的加速。

工业气氛中的 SO_2 使腐蚀加剧， SO_2 在电解质水溶液中的溶解度要比氧的大1300倍。当大气中含 SO_2 为0.015%时，电解质溶液中 SO_2 的浓度已等于氧的浓度^[3]。二氧化硫极易在铁表面氧化而溶于水分中成为硫酸，即发生下列反应：



从而发生腐蚀反应为 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$ ，硫酸亚铁 (FeSO_4) 进而在氧的作用下生成硫酸铁 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)，硫酸铁又水解生成硫酸，不断地促进腐蚀，即发生



一个分子的硫酸至少要腐蚀100个原子的铁。这表明 SO_2 对金属的大气腐蚀的影响是相当严重的。

大气中的尘埃，落在金属表面上，成为水分进行凝聚的中心，同时还有屏蔽作用，使其下面缺氧而形成阳极，促进了氧的浓差电池腐蚀作用。若是灰尘本身是活性的，即它溶于水膜后，提高了水膜的电导率或水膜的酸度，则更会加速腐蚀。

表1-2中列举了金属在不同大气中的腐蚀速度。

表 1-2 腐蚀速度 (微米/年)

地 区	Fe	Zn
工 业 区	200~250	5~8
海 洋 区	100~150	3~5
乡 村	50~60	0.5~1

(二) 溶液pH值的影响

溶液pH值的改变可以改变腐蚀过程的性质，即是氢去极化腐蚀还是氧去极化腐蚀。

pH值的影响大体可以分为四种类型。第一类金、铂那样的化学性质稳定的金属，其腐蚀速度不随pH值而变；第二类象铝、锌那种两性金属，在酸和碱中均会腐蚀，这是因为它们表面上的氧化物在酸或碱中都能溶解，不能形成保护膜，例如在酸中 ZnO 变成锌盐 (Zn^{2+} 生成)，而在碱中 ZnO 变成锌酸盐 (ZnO_2^{2-})，它们都会溶解的。第三类如铁、镁在碱性溶液中的腐蚀速度要比在酸性或中性溶液中小，其原因是它们的氢氧化物在碱性溶