



高等学校化学化工专业系列教材

GAODENG XUOXIAO HUAXUE HUAGONG ZHUANYE XILIE JIAOCAI

金属腐蚀与防护实验

王凤平 主编

李杰兰 丁言伟 副主编

JINSHU FUSHI
YU FANGHU SHIYAN



化学工业出版社



高等学校化学化工专业系列教材
GAODENG XUOXIAO HUAXUE HUAGONG ZHUANYE XILIE JIAOCAI

金属腐蚀与防护实验

王凤平 主编

李杰兰 丁言伟 副主编

JINSHU FUSHI
YU FANGHU SHIYAN



化学工业出版社

· 北 京 ·

全书分为三部分：绪论、原理实验、综合与设计实验。原理实验部分包括 28 个实验，以金属腐蚀与防护理论为主线选择实验内容。通过这些实验，使学生在金属腐蚀与防护方面的基本实验原理与实验操作等方面得到初步训练。综合与设计实验包括 4 个实验，选择具有代表性的实验内容，综合与设计实验集综合性、科学性、主动性和兴趣于一体，提高学生的创新能力、动手能力及学习主动性，这也是本书的特色之一。

本书可作为高等学校应用化学专业、金属材料工程专业等金属腐蚀与防护实验课程的教材，也可作为高等学校化工、机械、冶金方面等相关课程的参考书，并可供有关专业的研究生和工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

金属腐蚀与防护实验/王凤平主编. —北京：化学工业出版社，2014.9

高等学校化学化工专业系列教材

ISBN 978-7-122-21344-0

I. ①金… II. ①王… III. ①腐蚀实验-高等学校-教材 IV. ①TG174.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 161071 号

责任编辑：杜进祥 刘 丹

装帧设计：韩 飞

责任校对：吴 静

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 8¼ 字数 208 千字 2015 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：29.00 元

版权所有 违者必究

“高等学校化学化工专业系列教材” 编委会

主 任：于世钧

副主任：冯春梁 杨 梅

委 员：（按姓名汉语拼音排序）

安 悦	迟玉贤	丁言伟	冯春梁	高 峰	郝春香
金 晶	李杰兰	李金祥	李晓辉	吕成伟	孙 琪
孙 越	王凤平	王长生	翁前锋	吴 晶	邢 娜
闫 杰	杨 梅	由忠录	于世钧	玉占君	张吉才
张澜萃	张 琳	张文伟	张志广		

>>> 前言

《金属腐蚀与防护实验》是高校应用化学、金属材料工程等专业的实验教材，是应用化学、金属学等基础知识结合金属腐蚀与防护理论进行金属防护训练的重要组成部分。

本书根据辽宁师范大学化学化工学院应用化学系“金属腐蚀与防护”课程的教学大纲，在历届教学实践基础上，经过不断总结、修改和创新编写而成。本书的任务是使应用化学专业的学生在学习无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验、物理化学实验等课程的基础上，进一步培养学生应用所学基础知识，提高分析问题和解决问题能力的一门独立实验课程，同时又与其他基础化学学科及金属腐蚀与防护学科有着密切的联系。金属腐蚀与防护实验着重培养学生的动手能力，学生通过系统的学习与实践后，毕业后能立刻从事国家经济建设的相关工作，在较短的时间内成为国家经济建设的高级人才。

全部实验内容以金属腐蚀与防护技术为重点，大部分实验内容具有很强的应用性，学生可通过实验活动达到理论联系实际的目的，同时培养学生进行创造性地学习，提高学生的实验技能及分析问题和解决问题的能力。由于金属腐蚀与防护的方法极其广泛，本书主要选择最基础的实验内容，共包括 32 个实验。整体分为 3 章：第 1 章绪论；第 2 章为原理实验，包含 28 个实验，主要目的是培养学生的基本实验方法及技能；第 3 章为综合与设计实验，包含 4 个实验，主要是由教师提出实验目的、实验要求和实验仪器等，由学生根据实验原理自行去选择实验方法及数据处理，最后得出实验结论；综合与设计实验既有综合性，又具有设计实验特点，是在学生掌握了金属腐蚀与防护实验基本操作技能的基础上，开设的难度较大的实验。通过综合性、设计性实验的学习，全面提高学生的综合实验能力，培养学生综合运用所学知识解决工业中的实际问题；培养学生理论联系实际、分析问题和解决问题的能力；培养学生良好的科学素养、严谨的学风和创新能力。为学生完成毕业论文，培养化学或材料专业人才打下坚实的基础。这也是本书的主要特色。

另外，实验中选择的金属材料既包括黑色金属，也包括有色金属，目的是使学生毕业后能在航空、航天、机械、船舶、石油化工、电子工业、冶金、建筑材料、仪器仪表、医疗器械、日用五金、轻纺工业等领域内广泛就业。

本书由辽宁师范大学化学化工学院应用化学系王凤平教授担任主编，并负责绪论、实验一至实验二十一及实验二十九至实验三十二的编写，参加编写的还有教学团队的李杰兰博士（实验二十二至实验二十五）及丁言伟老师（实验二十六至实验二十八及附录），研究生蒋新瑜担任本书的部分文字输入。全书由王凤平教授进行最后的统一整理。在本书的编写过程中，辽宁师范大学化学化工学院化学实验教学中心主任冯春梁教授在百忙中仔细审阅了全书并提出许多宝贵意见和建议。同时，本书的出版还得到了辽宁师范大学化学化工学院化学实验教学中心的资助，化学工业出版社的编辑进行了大量细致的工作，编者愿借此机会，对他们深致谢意。

本书编者虽作了很大努力，但限于水平及编写时间仓促，难免有疏漏之处，殷切期望读者批评指正，以便再版时修正。

编者

2014 年 7 月于大连

目 录

第1章 绪 论

1

1.1 金属腐蚀与防护的意义与性质	1
1.2 金属防腐蚀简史	3
1.3 金属腐蚀与防护实验的目的	4

第2章 原理 实验

6

实验一 研究电极的制备	6
实验二 金属腐蚀原理	10
实验三 量气法测定金属腐蚀速率	13
实验四 塔菲尔直线外推法测定金属的腐蚀速率	17
实验五 动电位扫描法测定钝化金属的阳极极化曲线	22
实验六 电位-pH图的应用	25
实验七 电偶腐蚀速率的测定	28
实验八 电阻法测定金属腐蚀速率	30
实验九 线性极化法评价缓蚀剂	33
实验十 电偶腐蚀中电位序的测定	38
实验十一 失重法测定缓蚀剂的缓蚀效率	42
实验十二 阴极过程量气法测量氢在金属中的扩散	44
实验十三 铝在 NaOH 溶液中的分支电流密度-电位曲线	47
实验十四 临界孔蚀电位的测定	51
实验十五 外加电流阴极保护	53
实验十六 金属表面预处理	56
实验十七 中性盐雾腐蚀实验	59
实验十八 钢铁的氧化处理	63
实验十九 铝及其合金的化学氧化	66
实验二十 无氰镀锌	69
实验二十一 HEDP 镀铜	73
实验二十二 仿金电镀	77
实验二十三 彩色电镀	80
实验二十四 钢铁的草酸盐处理	83

实验二十五	铝及其合金氧化膜的封闭处理	85
实验二十六	铝及其合金氧化膜的染色与着色	88
实验二十七	化学镀镍	91
实验二十八	化学镀铜	94

第 3 章 综合与设计实验

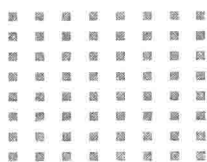
98

3.1	概述	98
3.2	设计性实验基本步骤	99
实验二十九	钢铁磷化处理及磷化膜分析	100
实验三十	验证金属微观腐蚀电池	107
实验三十一	缓蚀剂的筛选与评价	110
实验三十二	铝合金彩色书签的设计与制作	112

附 录

119

附录 1	甘汞电极相对标准氢电极的电极电位	119
附录 2	几种气体在水中的溶解度(cm^3 气体/ cm^3 水)	119
附录 3	水的饱和蒸气压	119
附录 4	线性极化技术中 B 的文献值摘录	120
附录 5	常用酸碱溶液相对密度及组成	120
附录 6	水在不同温度下的饱和蒸气压	123
参考文献		124



第1章 绪论

1.1 金属腐蚀与防护的意义与性质

1.1.1 金属腐蚀与防护的意义

当金属和周围介质接触时，由于发生化学和电化学作用而引起的破坏叫做金属的腐蚀。从热力学观点看，除少数贵金属（如 Au、Pt）外，各种金属都有转变成离子的趋势，即金属腐蚀是自发的、普遍存在的现象。

金属材料的腐蚀广泛存在于工业生产和生活设施的几乎所有领域，因此，由于金属材料的腐蚀而造成的损失是巨大的。根据美、英等国全面的腐蚀调查报告，腐蚀的直接经济损失分别占国民总产值的 3.5% 和 4.2%。美国国家标准局 1975 年公布的统计结果表明，美国当年腐蚀的直接经济损失为 700 亿美元，按这一结果估计，1989 年为 2000 亿美元。它比火灾、水灾（15 年平均值）、风灾和地震（50 年平均值）等自然灾害年损失的总和（1975 年为 125.3 亿美元）还要大得多。据美国及前苏联估计，世界上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 20%~40%，其中 10% 则因腐蚀散失掉无法回收，而腐蚀所造成的间接损失则数倍于直接损失。

虽然我国目前没有对腐蚀的年经济损失作全面准确的统计，但仅就国外一些局部统计数字就可以想见我国由于金属材料的腐蚀造成的经济损失也是巨大的。因此，金属材料的腐蚀和防护是关系国计民生和国防建设的一门重要学科。

尽管材料腐蚀造成巨大的经济损失，但是，只要采取正确的防护措施，其中 1/3 的损失是可以避免的，因此，对金属材料进行正确的防护在实际生产中具有特别重要的意义。它能保证国民经济和国防建设各部门的正常生产，避免金属材料的腐蚀破坏引起突发的恶性事故，由此造成巨大的经济损失和严重的社会后果。金属材料的保护，不仅能使某些本来难以实现的工业生产过程变得可能，使经济得到前所未有的发展，而且可以代替原来比较落后的生产技术，得到巨大的技术进步。

金属腐蚀与防护的方法很多，主要有：①改善金属的本质，增加金属的耐蚀性；②对金属进行表面处理，把被保护金属与腐蚀介质隔开；③改善腐蚀环境；④采取电化学保护等。在上述几种方法中，方法①与材料科学有密切的关系，也是金属腐蚀与防护的内因，方法②、③、④与化学、表面科学有密切的关系，这是金属腐蚀与防护的外因，也是金属腐蚀与



防护的主要内容。

(1) 改善金属的本质 根据不同的用途选择不同的材料组成耐蚀合金,或在金属中添加合金元素,提高其耐蚀性,可以防止或减缓金属的腐蚀。例如,在钢中加入铬、镍制成不锈钢可以增强防腐能力。

(2) 形成保护层 在金属表面覆盖各种保护层,把被保护金属与腐蚀性介质隔开是防止金属腐蚀的有效方法。工业上普遍使用的保护层有非金属保护层和金属保护层两大类,它们是用化学方法、物理方法和电化学方法实现的。主要方法有:金属的磷化处理、金属的氧化处理、非金属涂层、金属保护层等。

(3) 改善腐蚀环境 改善环境对减少和防止腐蚀有重要意义。例如,减少腐蚀介质的浓度,除去介质中的氧,控制环境温度、湿度等都可以减少和防止金属腐蚀。也可以采用在腐蚀介质中添加能降低腐蚀速率的物质(缓蚀剂)来减少和防止金属腐蚀。

(4) 电化学保护法 电化学保护法是根据电化学原理在金属设备上采取措施,使之成为腐蚀电池中的阴极,从而防止或减轻金属腐蚀的方法。主要方法有阴极保护(牺牲阳极保护法或外加电流法)和阳极保护。

金属的腐蚀虽然对生产带来很大危害,但也可以利用腐蚀的原理为生产服务,即腐蚀加工技术。例如,在电子工业上,广泛采用印刷电路。其制作方法及原理是用照相复印的方法将线路印在铜箔上,然后将图形以外不受感光胶保护的铜用三氯化铁溶液腐蚀,就可以得到线条清晰的印刷电路板,三氯化铁腐蚀铜的反应为: $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = 2\text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$ 。

此外,还有电化学刻蚀、等离子体刻蚀新技术,比用三氯化铁腐蚀铜的湿化学刻蚀的方法更好,分辨率更高。

1.1.2 金属腐蚀与防护的性质

从学科分类来看,《学科分类与代码》(GB/T 13745—2009)将金属腐蚀与防护归属于以下两类。一、一级学科:材料科学(学科代码:430),二级学科:材料失效与保护(学科代码:43020);二、一级学科:化学工程(学科代码:530),二级学科:电化学工程(学科代码:53041),三级学科:腐蚀与防腐化学(学科代码:5304140)。

从金属腐蚀的定义来看,金属腐蚀定义为金属与其所处的环境发生化学反应或电化学反应而引起的金属材料的变质。金属腐蚀学就是研究金属材料是如何发生腐蚀的以及如何防止金属发生腐蚀的科学。

从以上两点不难看出,金属腐蚀学是一门跨学科交叉科学,主要是材料科学和化学工程的交叉。金属的腐蚀与防护既是材料科学的问题,更与化学或化学工程有着密不可分的联系。

金属发生腐蚀的本质是一种化学过程。根据金属腐蚀机理可将金属腐蚀分为化学腐蚀和电化学腐蚀。化学腐蚀是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。电化学腐蚀是指金属表面与电解质溶液发生电化学多相反应而引起的破坏。电化学腐蚀是一种最普遍、最常见的腐蚀。金属在大气、海水、土壤和各种电解质溶液中的腐蚀都属此类。不论是化学腐蚀还是电化学腐蚀,其腐蚀的本质是一样的,都是在腐蚀过程中发生了氧化还原反应,所以化学的基本原理是我们认识金属发生腐蚀的基础。

从能量变化的观点看,既然炼铁是吸收能量的过程,那么根据能量守恒定律,生锈必然是放出能量的过程。金属在遭到腐蚀之后,把存在于金属内部的化学能转变成热能放出,结果金属的能量降低了。显而易见,能量上的差异是产生腐蚀反应的推动力,而放出能量的过程便是腐蚀过程。伴随着腐蚀过程的进行,将导致腐蚀体系自由能的减少。因此,金属腐蚀是一种自然趋势,这种趋势可以用热力学第二定律及反应的吉布斯自由能变化来定量地表

达，这是物理化学的知识体系。

既然金属腐蚀是体系（材料与制品）与环境之间发生的化学、电化学多相反应，那么金属腐蚀过程不仅受到化学、冶金因素的影响，而且与金属所处的环境有密切的联系。金属本身的性质包括金属的种类、纯度、金相组织、电化学不均匀性、表面状态（表面能）等，环境因素有温度、压力或腐蚀性介质等。一个最明显的例子就是，不锈钢在不含卤素离子的水中是很耐腐蚀的，而普通的碳钢在相同的环境中则很快就生锈。所以影响金属腐蚀的内因是冶金因素，外因除了介质的种类外，还包括结构因素、力学因素及生物因素等。金属腐蚀科学的形成建立在化学、金属学、表面科学、力学、机械学和生物学等相关学科的基础上，同时，相关科学技术与腐蚀科学的相互渗透，又在很大程度上影响着金属腐蚀科学的发展。就腐蚀科学的特点而言，金属腐蚀学是一门跨学科的，应用性极强的交叉学科。

尽管金属的腐蚀与防护是一门涉及较广的交叉学科，但从金属腐蚀的本质看，金属腐蚀与化学、电化学变化有着密切的关系。对金属腐蚀规律和机理的研究必然以化学理论为出发点，更确切地说，物理化学中的电化学理论是金属腐蚀与防护科学的理论基础，电化学和金属腐蚀与防护学科有着最密切的联系。

就金属腐蚀和防护技术这门学科的发展趋势而言，更突出反映了它的学科交叉特性和极强的应用性。它的发展不仅取决于生产发展的需要，还在很大程度上得益于众多相关技术取得的成果。

尽管金属腐蚀与防护科学是一门交叉学科，然而并不要求从事腐蚀科学的研究人员都要精通上述提及的所有学科，事实上这也是办不到的。

1.2 金属防腐蚀简史

1.2.1 中国古代的金属防腐技术

差不多从人类有目的的利用金属时起，就开始了金属防护技术的研究。因此，就这门学科的发展历史而论，它可以追溯到久远的古代。考古资料表明，我国早在殷商时代，就已经成功地掌握了具有良好抗大气腐蚀性能的青铜器冶炼与制作的工艺技术。例如，反映古蜀文化精髓的三星堆青铜尊、铜罍和铜壶，虽然距今有近五千年的历史，但仍完好无损。其制作之精美，纹饰之繁复，工艺之精湛，无不令人叹为观止。

在春秋战国年代，不仅青铜武器与制品的生产和利用已经得到充分的发展，而且表面防腐蚀技术也达到了惊人的高水平。秦始皇时代的青铜箭和箭镞，有的至今毫无锈蚀。分析鉴定的结果表明，青铜箭镞的表面有一层黑色、致密的氧化物保护层。有的表面保护层的含铬量竟高达2%，但金属的基体中并不含铬。很可能该表面保护层是用铬的氧化物人工氧化并经高温扩散处理得到的。由此可见，早在两千多年以前，中国就创造了与现代铬酸盐（或重铬酸盐）钝化处理相似的金属腐蚀与防护技术。这层保护性能优异的表面保护层，以及早在三千多年前的商代就已得到广泛应用的保护性能超群的大漆，反映了我们的祖先在表面防腐蚀方面已经达到多么高的技术水平。在这个阶段，积累了非常丰富的实际经验。

1.2.2 中国金属腐蚀与防护研究近况

金属腐蚀与防护工作在新中国成立之后得到了迅速发展。早在20世纪50年代初，中国



科学院应用化学研究所、原化工部沈阳化工研究院和第六研究院第六研究所就开展了腐蚀与防护的研究工作。而后，在中国科学院的相关研究所、各工业部门的研究院所和大专院所，相继开展了腐蚀防护的研究和专业教育。为了加强腐蚀科学和金属腐蚀与防护的力量，更好地解决国民经济中的重大腐蚀与保护问题，材料腐蚀与防护科学于 1960 年被确认为一门独立的学科，并成立了学科组。1979 年 12 月正式成立了中国腐蚀与防护学会。从此，我国的金属腐蚀与保护科学工作走上了历史发展的新历程。

1982 年，在中国科学院应用化学研究所和中国科学院金属研究所相关研究室的基础上，成立了中国科学院金属腐蚀与防护研究所（现合并为中国科学院金属研究所）。而后，又相继成立了金属腐蚀与防护国家重点实验室和国家金属腐蚀控制工程技术研究中心。随着我国现代化建设的发展，腐蚀科学与防护技术、研究机构和相关的学术刊物与学术活动也同步地迅速发展，出版了《中国腐蚀与防护学报》、《腐蚀科学与防护技术》、《金属腐蚀与防护》、《腐蚀与防护》、《全面腐蚀控制》、《石油化工腐蚀与防护》、《表面技术》和《化工设备与防腐》等与金属腐蚀与防护有关的科技期刊。

近年来，在原钢铁研究总院青岛海洋用钢试验站的基础上，成立了钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所；船舶工业总公司在船舶材料研究所原青岛分部的基础上，成立了重点实验室。所有这些充分说明，金属的腐蚀与材料的保护技术在我国得到了迅速发展。

1.3 金属腐蚀与防护实验的目的

金属腐蚀科学的基础理论框架是在 20 世纪前半叶确立的。英国剑桥大学著名的电化学家伊文思 (Evans) 在 1929 年建立了金属腐蚀理论的金属极化图；1933 年著名的德国腐蚀学家瓦格纳 (C. Wagner) 建立了氧化扩散理论，并在 1938 年正式提出了混合电位理论，对于孤立金属电极的腐蚀现象进行了较完善的解释；1938 年比利时电化学家布拜 (M. Pourbaix) 在他的博士论文中提出了著名的电位-pH 图；1928 年，美国“阴极保护之父”库恩 (Rohen J. Kuhn) 在新奥尔良一条长输天然气管线上安装了第一台阴极保护整流器，由此开创了管道阴极保护的实际应用。20 世纪中叶，著名电化学家、前苏联科学院院士 A. H. Frumkin (弗鲁姆金)、前苏联科学院通讯院士阿基莫夫 (G. V. Akimov) 及其继承人、前苏联科学院物理化学研究所所长托马晓夫 (N. D. Tomashov) 等分别从金属溶解的电化学历程与金属组织结构和腐蚀的关系方面提出了许多新见解，进一步发展和充实了金属腐蚀科学的基本理论。从金属腐蚀科学的发展可见，最早从事金属腐蚀与防护的科学家多为化学家。这些著名化学家提出的金属腐蚀理论既奠定了金属腐蚀科学成为一门独立学科的基础，也说明了金属腐蚀科学理论的发展离不开化学，特别是电化学理论的发展。化学理论和实践的进步为金属腐蚀与防护科学的建立奠定了强大的基础，由此诞生了这门跨学科的技术科学——金属腐蚀与防护。

我国十分重视金属腐蚀与防护的研究，也十分重视金属腐蚀与防护人才的培养。我国许多大学的化学院系或与化学相关的院系都开设了与金属腐蚀与防护有关的课程，《金属腐蚀与防护实验》就是在这样的背景下诞生并逐步成熟的。

金属腐蚀与防护实验是在学生完成无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验的基础上开设的一门实验课程，其主要目的是使学生初步了解金属腐蚀与防护的研究方法，掌握金属腐蚀与防护的基础实验技术和技能，学会重要的材料性能的

测定,熟悉金属腐蚀与防护实验现象的观测和记录,实验条件的判断和选择,实验数据的测量和处理,实验结果的分析和归纳等一套严谨的实验方法。通过金属腐蚀与防护实验课培养学生实事求是的科学态度、严谨细致的实验作风、熟练正确的实验技能、分析问题和解决问题的能力。

金属腐蚀与防护实验课程由下列三个环节组成。

(1) 完成 12~16 个金属腐蚀与防护实验的实际操作训练。这些实验应包括 10~12 个原理实验及 2~4 个综合与设计实验。原理实验通常保证每名学生 1 套仪器,独立完成实验内容。综合与设计实验一般由 2 名学生组成一个实验小组,通过协商、讨论一起完成实验内容。

(2) 对金属腐蚀与防护实验方法和实验技术进行较系统的讲授,可安排 2~3 次专题讲座,每次 2 学时,讲座内容既包括本实验的基本原理、实验设计思想、安全防护、数据处理、文献查阅和报告书写等基本要求,同时还应较系统地介绍金属腐蚀与防护的实验方法和实验技术,如失重法、电化学技术、仪器的使用及注意事项等。

(3) 课程结束时进行一次金属腐蚀与防护实验考核,考核形式可以是口试、笔试或单元操作等方式。

12~16 个实验的操作训练,是本课程的中心环节,通过它可以初步掌握许多腐蚀与防护测量和实验方法,学会基本的实验技能,并对实验结果进行分析和归纳,得到真正的结论。因此,在进行每一个具体实验时,要求做到以下几点。

(1) 实验前的预习 学生应事先认真仔细阅读实验内容,了解实验目的要求,并写出预习提纲(包括实验测量所依据的扼要原理和实验技术,实验操作的计划,做好实验的注意点,数据记录的格式,以及预习中产生的疑难问题等)。教员应检查学生的预习情况,进行必要的提问,并解答疑难问题。学生达到预习要求后才能进行实验。

(2) 实验操作 学生进实验室后应检查测量仪器和试剂是否符合实验要求,并做好实验的各项准备工作,记录实验条件。具体实验操作时,要求仔细观察实验现象,详细记录原始数据,严格控制实验条件。整个实验过程要有严谨的科学态度,做到清洁整齐,有条有理,一丝不苟;还要积极思维,善于发现和解决实验中出现的問題。

(3) 实验报告 实验后学生必须将原始记录交教员签名,然后正确处理数据,写出实验报告。实验报告应包括:实验目的要求、简明原理、实验仪器和实验条件、具体操作方法、数据处理、结果讨论及参考资料等。其中结果讨论是实验报告的重要部分,主要指实验时的心得体会,做好实验的关键、实验结果的可靠程度、实验现象的分析和解释,并对该实验提出进一步的工作和改进意见。

教员对每一个实验,应根据实验所用的仪器、试剂及具体操作条件,提出实验结果或数据的要求范围,学生如达不到此要求,则必须重做该实验。

金属腐蚀与防护实验考核是本课程不可缺少的环节,它包括平时每个实验的考核和课程结束后的阶段考核。平时实验考核侧重实验基本技能的训练和实验素质的培养,阶段考核则注重实验综合能力的考查。

总之,通过一定时间系统的训练,要求学员达到如下的基本能力。

- ① 掌握腐蚀与防护的基本研究方法、试验技术和计算机应用的基本技能;
- ② 具有合理选择耐蚀材料和采取防护措施的能力;
- ③ 具有进行防腐工程设计的初步能力;
- ④ 具有腐蚀与防护工程经济分析和生产的组织管理能力;
- ⑤ 具有耐蚀新材料,防腐新工艺、新技术的初步研究开发的能力。



第 2 章

原理实验

实验一 研究电极的制备

实验目的

1. 了解金属腐蚀研究的基本方法。
2. 学会树脂镶制法制备常用电化学测试用研究电极。

实验原理

金属腐蚀与防护的研究离不开腐蚀试验，腐蚀试验的目的是多方面的，如腐蚀规律和腐蚀机理的研究，金属材料的筛选和材质检查，使用寿命的估算和设计参数，腐蚀事故原因的分析和防蚀效果的验证等。金属腐蚀的研究方法很多，有传统的失重法，有电化学法，这两种方法各有优缺点。失重法简单、准确，但试验时间长；电化学法快速、应用广泛，但误差略大。尽管如此，电化学方法仍是研究金属腐蚀规律及行为的一种重要的方法，这是因为绝大多数的金属腐蚀过程是电化学过程，需用电化学方法研究。与一般的电化学测试方法相同，腐蚀电化学测试方法主要测定的参数之一是电极电位，它表明金属-电解液界面结构和特性；之二是表明金属表面单位面积电化学反应速率的参量——电流密度。大部分电化学测试都属于极化测量范畴，即测定电极电位与外加电流之间的关系。

腐蚀电化学测量往往要使用三电极体系，即由研究电极、参比电极和辅助电极（也叫对电极）组成的电极体系。

研究电极是指所研究的反应在该电极上发生。在电化学测量中，有许多种类的研究电极，如汞电极、常规固体电极、超微电极以及单晶电极等。常规固体电极包括金属电极、碳电极等。但在腐蚀电化学测量中，经常使用的是金属电极，研究金属电极表面上所发生的电化学反应及测定金属的腐蚀速率等。至于选用何种金属做研究电极要由研究目的及性质所决定。如果研究钢铁的电化学腐蚀，就要选择钢铁材料做研究电极。

金属材料种类、绝缘封装方法、电极表面状态等对于电极上发生的腐蚀电化学反应及测量的重现性影响很大。对研究电极的基本要求如下。

(1) 有确定的暴露表面积，以便于准确计算电流密度 为了使研究电极表面具有确定的暴露表面积，并且为了使试片的非工作表面与电解质溶液隔离，要进行封样。除研究电极的

规定暴露面积外，不允许有其他任何金属暴露于电解质溶液中。常用的封样方法有涂料封闭试片、热塑性或热固性塑料镶嵌（或浇筑）试片、环氧树脂封样等。究竟电极采用哪种绝缘封装技术，主要取决于电极材料及所进行研究的实质。对于一般的对比实验或不太复杂的实验研究用清漆、纯石蜡或树脂进行涂封是可以的，当要求高精度、高重现性的阳极极化测量时，则须用压缩封装方法。

封样操作应避免产生缝隙，否则将严重干扰实验结果。例如，金属电极封样时经常使用环氧树脂加固剂，由于凝固后的环氧树脂脆性较大，树脂和电极试片之间容易出现肉眼难以觉察的微缝隙，在浸入溶液中后，尤其在阳极极化后，会发生缝隙腐蚀，使缝隙变宽，从而带来实验误差。这时可以将金属试片压入内径略小于试片外径的聚四氟乙烯（PTFE）套管中，加热使聚四氟乙烯管收缩，紧紧裹住电极试片，如图 2-1(a) 所示。这样封装的试片不易发生缝隙腐蚀，但电极工作面较难与辅助电极平行。

举例如下：将金属材料加工成 $\phi 10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 圆柱体，再在背面焊上有绝缘层的铜丝作导线，非工作表面用环氧树脂绝缘 [图 2-1(b)]。那种不加绝缘只把金属试片用电线悬挂在溶液中的办法是不行的。因为这样不能保证电流在整个电极上均匀分布。且电极的性质和面积都不好确定，甚至有引起双金属腐蚀的可能性。因此，非工作面，包括引出导线都要绝缘好。用清漆等涂料保护时，其中的可溶性组分可能引起电解液的污染，并可能吸附在电极表面上，覆盖了电极表面。当保护膜高出金属表面时，特别是在气体析出的过程中常发生边缘效应。有时电解液会渗到保护层下面，使“被保护的”表面上也发生反应，这时电极面积就不准了。

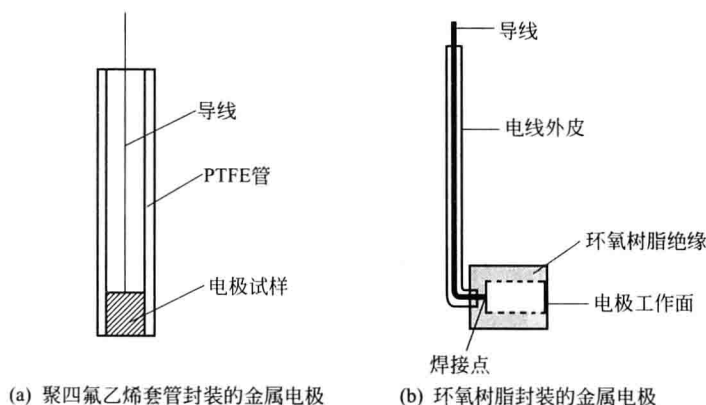


图 2-1 腐蚀电化学测量中常用的金属电极

(2) 为保证实验结果的重现性和可比性，研究电极的工作表面应光洁，无污垢，无氧化膜，最好无棱角。为使平行实验的试片处理和表面状态均匀一致，腐蚀电化学实验前要在金相试样预磨机上，使用耐水砂纸按照由粗到细依次对封装好的金属电极进行打磨至所要求的粗糙度。然后放入纯水中进行超声波清洗，以清除电极表面的有机、无机吸附物质，用冷风吹干，得到清洁、新鲜的金属表面。

易钝化的金属试片在空气中放置也会生成氧化膜，对电化学测量也有影响。这种膜可只在电化学测量之前用阴极还原法除去，即将电极阴极极化到刚有氢气析出，持续几分钟或更长的时间即可除去氧化膜。对较软的金属如铝、镁、铅、锡等金属，在打磨时要防止磨料的颗粒嵌入金属表面上。磨光后的电极还要进行除油和清洗才能进行实验。

(3) 研究电极的形状及在电解池中的配置，应使电极表面电力线分布均匀。

(4) 便于与支架连接，并与外导线有良好的接触。

(5) 电极安装时确保无机械应力和热应力。

研究电极的形状可以各种各样，图 2-1 示出了两种简单的固体金属电极。无论电极形状如何，制备电极时，应保证电极具有确定的易于计算的工作面积，普通极化测量的工作电极的工作面积通常是 1cm^2 。

仪器与材料

金相试样预磨机	1 台共用	游标卡尺	1 只
万用电表	1 只共用	纸杯	1 个
电吹风	1 只	镊子	1 只
托盘天平	1 台共用	玻璃板 ($100\text{mm} \times 100\text{mm}$)	1 块
316 不锈钢试样 ($\phi 5.6\text{mm} \times 15\text{mm}$)	1 只	玻璃棒	1 只
带绝缘层铜导线 (长 $10 \sim 15\text{cm}$)	1 根	丙酮	AR
PVC 塑料管 ($\phi 10\text{mm} \times 25\text{mm}$)	1 个	邻苯二甲酸二甲酯	AR
耐水砂纸 (400#、800#)	各 1 张	乙二胺	AR
电烙铁	1 只	环氧树脂	CR
焊油		无水乙醇脱脂棉	
焊锡丝			

实验步骤

1. 将 15mm 长的 PVC 塑料管两端在预磨机上用 400# 耐水砂纸打磨平滑，待用。
2. 将 100mm 左右长的铜导线两端分别剪掉一段长为 $10 \sim 20\text{mm}$ 的绝缘表皮，使该部分裸露。裸露部分也用砂纸打磨，去除金属导线外层氧化膜。
3. 使用游标卡尺测量 316 不锈钢柱的直径及长度，计算其横截面。
4. 电极的焊接
 - a. 将 316 不锈钢柱所有金属面都用砂纸打磨光亮，用水冲洗干净后待用。焊接时，将焊锡丝铺满打磨过的钢柱面上后，将金属导线裸露端蘸点焊锡膏，然后插入处于融化状态的焊锡丝中。
 - b. 当焊锡丝与金属导线很好地焊接在一起后，拿开电烙铁，吹干即可。焊接时，电烙铁的加热前端应该始终在不锈钢柱上，保证焊锡丝处于融化状态，同时，金属导线插入时，电烙铁的加热前端也应该接触金属导线使其受热更快，能保证更好地焊接成功。
5. 使用万用电表检测电极是否导通。
6. 电极封装前 PVC 管的密封

将上述打磨平滑的 PVC 管底端用透明胶带密封住，使用双面胶将密封好的 PVC 管直立固定在试管架上，将焊接好导线的金属电极处于 PVC 管中心位置，等待环氧树脂封装电极。
7. 环氧树脂的配制

封装电极用的配方有两种，第一种：环氧树脂：邻苯二甲酸二甲酯：乙二胺 = $10 : 2 : 0.8$ (质量比)。第二种：环氧树脂：二乙烯三胺 = $9 : 1$ (质量比)。用一次性纸杯和电子天平依次适量称取环氧树脂、邻苯二甲酸二甲酯和乙二胺或二乙烯三胺。

封装液配制好后，用玻璃棒搅拌片刻，至封装液处于较易流动状态且混合均匀后停止，静止放置几分钟，以排掉封装液中的空气。
8. 环氧树脂的密封

将配制好的封装液倒入上述已固定好的电极 PVC 管之间,当环氧树脂刚好要满溢为止。灌满所有的电极后,将其静置 24h 待干。

注:在环氧树脂配制和密封阶段至完全干燥前,不要使其接触水,密封时,若封装液中还有气泡,用金属丝将其引出刺破即可。

9. 电极的打磨

将已经干燥的工作电极依次采用 400#、800# 耐水砂纸在预磨机上打磨,使碳钢片露出。打磨时,电极底部可能有气泡,磨掉即可。若气泡不与碳钢片相连,则不会影响使用。

10. 将打磨好的工作电极再次使用万用电表测试其是否导通,确认导通后将电极表面用无水乙醇脱脂棉及丙酮脱脂棉擦拭除油,用滤纸包好,写上姓名,置于干燥器中,后续实验待用。

数据记录与结果处理

1. 详细记录实验过程中的测量数据以及电极制备过程中的实验现象。
2. 计算电极的工作面积 (cm^2)。

思考与讨论

1. 电极制作过程中为什么要对电极进行封装处理?
2. 如果制备的电极密封边缘有气泡或出现微小缝隙会对电化学测量产生什么影响?

附录 金相试样预磨机使用方法及注意事项

1. 概述

金相试样预磨机是金属腐蚀与防护研究的重要仪器设备,如图 2-2 所示。其工作原理是:先由清水通过水管不断地流入在旋转的磨盘中,这时浮在水面的砂纸在旋转磨盘离心力的作用下,将砂纸下的水甩出盘外,形成真空,大气压便将砂纸紧紧地压在盘面上,即可进行预磨工作,当磨盘旋转停止后即失去这种作用,此时砂纸便可自由取下。

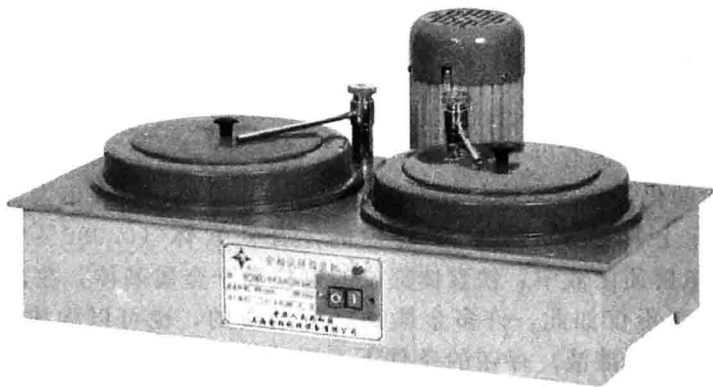


图 2-2 YM-2 型金相试样预磨机

2. 主要参数

砂纸直径: 230mm

磨盘直径: 双盘 250mm

转速: 400r/min, 500r/min

电动机: YS7146, 0.55kW, 380V, 50Hz