

高等学校教材

材料保护实验

► 王凤平 朱再明 李杰兰 编

804-33
74



化学工业出版社

教材出版中心

高等学校教材

材料保护实验

王凤平 朱再明 李杰兰 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

材料保护实验/王凤平, 朱再明, 李杰兰编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 4

高等学校教材

ISBN 7-5025-6567-1

I. 材… II. ①王…②朱…③李… III. 工程材料-保护-实验-高等学校-教材 IV. TB304-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 027659 号

高等学校教材

材料保护实验

王凤平 朱再明 李杰兰 编

责任编辑: 宋林青 何曙霓

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64632530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 5 3/4 字数 152 千字

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6567-1/G · 1693

定 价: 11.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

《材料保护实验》是有关大学应用化学专业的一门基础课，是应用化学基础知识并结合金属腐蚀理论进行金属防护训练的一门科学。

本书是根据辽宁师范大学化学化工学院应用化学系“材料保护”课程的教学大纲，在历届教学实践的基础上，经过不断总结、修改和创新编写而成的。本书的任务是使应用化学专业的学生在学习完《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的实验课程；它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，着重培养学生的动手能力，希望学生通过系统的学习，毕业后即能在就业单位进行实际操作。

由于金属材料保护的方法极其广泛，本书主要选择最基础的实验内容，共包括 31 个实验，分为两部分：第一部分（实验一～实验十五）主要涉及金属腐蚀原理的有关实验，包括失重法测量金属的腐蚀速率、各种极化曲线的测定等；第二部分（实验十六～实验三十一）主要涉及金属防护方面的基础实验，包括电镀、化学镀、阳极氧化、金属磷化等。全部实验内容以金属防护技术为重点，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。另外，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适宜在航空、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。

本书的绪论及实验一～实验十七由王凤平教授编写，实验十八～实验二十六由朱再明教授编写，实验二十七～实验三十一由李杰兰编写，全书由王凤平担任主编并进行最后的统一整理。在编写过程中，辽宁师范大学徐桂英副教授提供了大量的有关资料，焦庆祝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；本书的出版还得到了辽宁师范大学教务处的热情支持与帮助，化学工业出版社为本书的出版进行了大量细致的工作，作者愿借此机会对他们深表谢意。

本书编者虽作了很大努力，但限于水平及编写时间仓促，书中的疏漏和不当之处，殷切地期望读者批评指正，以便再版时修正。

编者

(E-mail: wang_fp@sohu.com)

2005 年 1 月

目 录

绪论	1
第一部分: 金属腐蚀原理	9
实验一 金属腐蚀原理	9
实验二 重量法和容量法测定金属腐蚀速度	18
实验三 线性极化法测定金属腐蚀速度	26
实验四 电阻法测定金属腐蚀速度	30
实验五 充电曲线法测定金属的腐蚀速度	35
实验六 钝化金属阳极极化曲线的测定	40
实验七 恒电流法测定阴极极化曲线	51
实验八 电偶腐蚀中电位序的测定	57
实验九 缓蚀剂的评选及缓蚀效率测定	63
实验十 极化曲线法评选缓蚀剂	68
实验十一 线性极化法评定缓蚀剂	72
实验十二 氢在金属中的扩散	77
实验十三 铝在 NaOH 溶液中的分支电流密度-电位曲线 ...	81
实验十四 临界点蚀电位的测定	87
实验十五 阴极保护	91
第二部分: 材料保护	96
实验十六 金属表面预处理	96
实验十七 中性盐雾腐蚀实验	101
实验十八 钢铁的氧化处理	108
实验十九 铝及其合金的化学氧化	112
实验二十 铝及其合金的电化学氧化	118
实验二十一 无氰镀锌	124

实验二十二	HEDP 镀铜	131
实验二十三	仿金电镀.....	134
实验二十四	彩色电镀.....	139
实验二十五	钢铁的磷化处理.....	142
实验二十六	钢铁的草酸盐处理.....	149
实验二十七	铝及其合金氧化膜的封闭处理.....	152
实验二十八	铝及其合金氧化膜的染色处理.....	155
实验二十九	化学镀镍.....	158
实验三十	化学镀铜.....	163
实验三十一	油田用防垢剂性能评定方法.....	167
附录		173
附录 1	甘汞电极相对标准氢电极的电极电位	173
附录 2	几种气体在水中的溶解度	173
附录 3	水的饱和蒸气压	174
附录 4	线性极化技术中 B 的文献值摘录	174
参考文献		175

绪 论

一、金属腐蚀与材料保护

当金属和周围介质接触时，由于发生化学和电化学反应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，就是说金属腐蚀是自发的、普遍存在的现象。

金属材料的腐蚀几乎存在于工业生产和生活设施的所有领域，因此，由于金属材料的腐蚀而造成的损失是巨大的。根据美国、英国等国全面的腐蚀调查报告，腐蚀的直接经济损失分别占其国民生产总值（GNP）的 3.5% 和 4.2%。1995 年美国每年金属腐蚀损失为 3000 亿美元，相当于 4%~5% GNP。美国 1998 年总的腐蚀损失为 2757 亿美元，其中直接经济损失为 1379 亿美元。

虽然中国目前没有对腐蚀的年经济损失作全面准确的统计，但是仅就国外的一些局部的统计数字，就可以推想，中国由于金属材料的腐蚀而造成的经济损失也会是巨大的。因此，金属材料的腐蚀和材料保护，是关系到国计民生和国防建设的一门重要学科。

二、材料保护的意義

材料腐蚀会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——材料保护——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以及由此造成的巨大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大发展，而且可以代替原来比较落后的生产技术，取得巨大的技术进步。

金属材料保护的方法很多，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，也是材料保护的內因，方法②、③、④与化学、表面科学有密切的关系，是材料保护的外因，也是材料保护的主要内容。

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。

(1) 金属的磷化处理 钢铁制品去油、除锈后，放入特定组成的磷酸盐溶液中浸泡，即可在金属表面形成一层不溶于水的磷酸盐薄膜，这种过程叫做磷化处理。

磷化膜呈暗灰色至黑灰色，厚度一般为 $5\sim 20\mu\text{m}$ ，在大气中有较好的耐蚀性。膜是微孔结构，对油漆等的吸附能力强，如用做油漆底层，耐腐蚀性可进一步提高。

(2) 金属的氧化处理 将钢铁制品加到 NaOH 和 NaNO_2 的混合溶液中，加热处理，其表面即可形成一层厚度约为 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 的蓝色氧化膜（主要成分为 Fe_3O_4 ），以达到钢铁防腐的目的，此过程称为发蓝处理，简称发蓝。这种氧化膜具有较大的弹性和润滑性，不影响零件的精度。故精密仪器和光学仪器的部件，弹簧钢、薄钢片、细钢丝等常用发蓝处理。

(3) 非金属涂层 用非金属物质如油漆、塑料、搪瓷、矿物性油脂等涂覆在金属表面上形成保护层，称为非金属涂层，也可达到防腐的目的。例如，船身、车厢、水桶等常涂油漆，汽车外壳常喷漆，枪炮、机器常涂矿物性油脂等。用塑料（如聚乙烯、聚氯乙烯

烯、聚氨酯等)喷涂金属表面,比喷漆效果更佳。塑料这种覆盖层致密光洁,色泽艳丽,兼具防蚀与装饰的双重功能。

搪瓷是含 SiO_2 量较高的玻璃瓷釉,有极好的耐腐蚀性能,因此作为耐腐蚀非金属涂层,广泛用于石油化工、医药、仪器等工业部门和日常生活用品中。

(4) 金属保护层 它是以一种金属镀在被保护的另一种金属制品表面上所形成的保护镀层。前一金属常称为镀层金属。金属镀层的形成,除电镀、化学镀外,还有热浸镀、热喷镀、渗镀、真空镀等方法。

热浸镀是将金属制件浸入熔融的金属中以获得金属涂层的方法,作为浸涂层的金属是低熔点金属,如 Zn 、 Sn 、 Pb 和 Al 等,热镀锌主要用于钢管、钢板、钢带和钢丝,应用最广。热镀锡用于薄钢板和食品加工等的储存容器;热镀铅主要用于化工防蚀和包覆电缆;热镀铝则主要用于钢铁零件的抗高温氧化等。

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(称缓蚀剂)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。

(1) 牺牲阳极保护法 牺牲阳极保护法是用电极电势比被保护金属更低的金属或合金做阳极,固定在被保护金属上,形成腐蚀电池,被保护金属作为阴极而得到保护。

牺牲阳极一般常用的材料有铝、锌及其合金。此法常用于保护海轮外壳,海水中的各种金属设备、构件和防止巨型设备(如储油罐)以及石油管路的腐蚀。

(2) 外加电流法 外加电流法是将被保护金属与另一附加电极作为电解池的两个极,使被保护的金属作为阴极,在外加直流电的

作用下使阴极得到保护。此法主要用于防止土壤、海水及河水中金属设备的腐蚀。

金属的腐蚀虽然给生产带来很大危害，但也可以利用腐蚀的原理为生产服务，发展为腐蚀加工技术。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如下



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。

三、材料保护简史

1. 远古时代的材料保护

差不多从有目的地利用金属时起，人类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，中国早在殷商时代，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，虽然距今约有近五千年的历史，但仍完好无损。其制作之精美、纹饰之繁复、工艺之精湛，无不使人叹为观止。

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簇，有的至今毫无锈蚀。分析鉴定的结果表明，青铜箭簇的表面有一层黑色的致密的氧化物保护层。有的表面保护层的铬含量竟高达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）钝化处理相似的材料保护技术。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达到多么高超的技术水平。在这个阶段，他们积累了非常丰富的实际经验。

2. 材料保护研究在中国的发展

材料保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、原化学工业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，在中国科学院的有关研究所、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。为了加强腐蚀科学与材料保护的力量，更好地解决国民经济中的重大腐蚀与保护问题，国家科委于 1960 年确认材料腐蚀与防护科学是一门独立的学科，并成立了学科组。1978 年 12 月国家科学技术委员会重新恢复了腐蚀科学学科组的工作。1979 年 12 月正式成立了中国腐蚀与防护学会。从此，中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，国家科委批准在中国科学院应用化学研究所和中国科学院金属研究所有关研究室的基础上，成立中国科学院金属腐蚀与防护研究所。而后，国家科委和国家计委又相继批准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。随着中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》、《材料保护》、《腐蚀与防护》、《全面腐蚀控制》、《石油化工腐蚀与防护》和《化工设备与防腐蚀》等与材料保护有关的科技期刊。

近年来，原冶金部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，成立了国防科工委的重点实验室。所有这些充分说明，金属的腐蚀与材料的保护技术在国内得到了迅速发展。

四、材料保护实验的诞生及目的

前已述及，材料保护科学是人类社会为创造和保持物质文明而

发展起来的一门跨学科的技术科学。中国十分重视材料保护的研究,也十分重视材料保护人才的培养。在中国许多大学与化学有关的院系都开设了与材料保护有关的课程,《材料保护实验》就是在这样的背景下诞生并逐步成熟的。

材料保护实验是在学员完成无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验之后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材料保护的研究方法,掌握材料保护的基础实验技术和技能,学会重要的材料性能的测定,熟悉材料保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。通过材料保护实验课培养学员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。

材料保护实验课程由下列三个科学环节组成。

① 完成 12~16 个材料保护实验的实际操作训练。这些实验应包括金属腐蚀原理及材料保护等方面有代表性的实验,同时又要求将材料保护实验的重要实验方法和技术分散到各个实验中去,力求使学生能得到全面的基础训练。

② 对材料保护实验方法和实验技术进行较系统的讲授,可安排 10~12 次讲座,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实验基本要求,同时还应较系统地介绍材料保护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 课程结束进行一次材料保护实验考核,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,通过它可以熟悉各种物理化学现象,初步掌握一些腐蚀电化学测量和实验方法,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，并做好实验的各种准备工作，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给教员签名，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，则该实验必须重做。

材料保护实验讲座是本实验课程的必要环节。它包括材料保护实验的基本要求和材料保护实验方法及技术两部分内容。材料保护实验的学习方法、安全防护、数据处理、文献查阅、报告书写以及实验设计思想等基本要求。较系统讲授材料保护实验方法及技术，可以使学员在具体实验训练的基础上，对材料保护研究方法有较全面的概括性的了解。

材料保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。

学员在学习材料保护实验课程之前，除应具备化学方面的基础

知识外，还应具有一定的材料学、应用电化学、金属腐蚀与防护方面的基础理论知识。通过一定时间系统的材料保护实验的训练，要求学员达到以下的基本能力。

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、新技术的研究开发的初步能力。

如果材料保护实验达到了如上的目的和要求，编者便感到很欣慰了。

第一部分：金属腐蚀原理

实验一 金属腐蚀原理

一、实验目的

通过腐蚀微电池、原电池、极化与去极化、金属的钝化及阴极超电压对腐蚀速度的影响等四个定性实验，使学生对金属的电化学腐蚀原理获得初步的感性认识，从而加深对金属腐蚀基础理论的理解。

二、实验原理

1. 腐蚀微电池

产生腐蚀微电池的原因有以下几种。

(1) 金属表面的化学成分不均匀性而引起的腐蚀微电池。以碳钢为例，在外表看起来没区别的金属实际上化学成分是不均匀的，有铁素体 (0.006% C)，有渗碳体 Fe_3C (6.67% C) 等。在电解质溶液中，铁素体部位的电位高于金属基体，在金属表面上形成许多微阴极和微阳极；不仅如此，许多金属是含有杂质的，也可以构成微阴极和微阳极。

(2) 金属组织的不均匀性而构成的腐蚀微电池。研究表明，金属及合金的晶粒与晶界之间、各种不同的相之间的电位是有差异的，由此在电解溶液中也可能形成微电池而产生局部腐蚀。不锈钢的晶间腐蚀就是一个很好的例子。此时，晶粒是阴极，而晶界是阳极。此外，金属及合金凝固时产生的偏析引起组织上的不均匀性，也能形成腐蚀微电池。

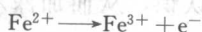
(3) 金属表面的物理状态不均匀性而构成的腐蚀微电池。例

如，当金属在机械加工过程中，由于金属各部形变的不均匀性，或应力的不均匀性，都可引起局部微电池而产生腐蚀。变形较大的部分或受力较大的部分为阳极，易遭受腐蚀。

(4) 金属表面覆膜不完整，表面镀层有孔隙等缺陷，由此也易于构成腐蚀微电池。此时孔隙下裸露的金属部分电位较低，是腐蚀微电池的阳极。

综上所述，在研究电化学腐蚀时，腐蚀微电池是十分重要的，是研讨各种腐蚀类型和腐蚀破坏形态的基础。

例如，由于钢板表面上的不均匀性，在电解质溶液（如 NaCl 溶液）存在的条件下，形成了腐蚀微电池，阳极发生氧化反应，阴极发生还原反应。



2. 腐蚀原电池

金属腐蚀的原因之一，是当金属中存在杂质时，两种金属构成了原电池，引起了电化学腐蚀。形成腐蚀原电池的原因主要有两种。

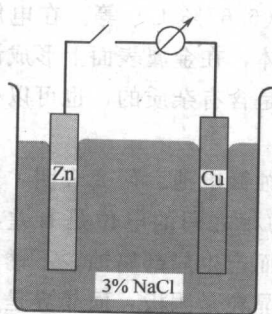


图 1-1 腐蚀电池形成示意

(1) 不同的金属放入相同或不同的电解质溶液中。如丹尼尔电池是不同的金属浸入不同的电解质溶液中的例子。又如钢铁部件用铜铆钉进行组接，并一起放入电解质溶液中，就属于不同金属浸入相同的电解质溶液中的例子。

(2) 浓差电池。同一种金属浸入同一种电解质溶液中，若局部的浓度不同，即可形成腐蚀电池，如氧浓差电池。

3. 极化与去极化