

JINSHUFANGXIUJIQISHIYANFANGFA

金属防锈及其试验方法

范树清 李荣俊 黄济群 编



北京市机械工业局技术开发研究所

前 言

本书是在三机部303所范树清同志、北京第一机床厂李荣俊同志、北京量具刃具厂黄济群同志为北京机械局举办“防锈技术训练班”编写的教材的基础上，经增补修订而成的。主要特点是比较切合工厂防锈工作实际情况；内容深入浅出，理论联系实际，具有一定深度。本书可作为普及防锈技术的参考教材，又可作为机电行业从事防锈工作的技术人员、工人及管理人员自学和工作参考书。

为适应机电行业加强防锈技术的工作需要，满足各厂开展防锈技术交流活动的要求，特此出版，供参考。

北京市机械工业局技术开发研究所

1981年元月

編 者 的 話

本书的前身是我们编写的一份讲义。经补充整理后，全书共分十二章。主要内容包括金属腐蚀基本理论、防锈材料、防锈工艺及防锈试验方法等四个部分。编写时，既注意保持教材的系统性和一定的理论深度，又力求满足从事工厂实际防锈工作的需要，从材料、工艺到试验方法尽量具体。

本书在编写过程中，参考了国内外一些著作和文献，并结合我们自己在实际工作中的体会。但是由于水平有限，书中会有不少错误，恳请读者批评指正。

由于北京市机械工业局技术开发研究所的支持，特别是贾中原、郑垠观等同志的积极组织，使本书的编辑、出版工作得以顺利进行。同时也得到机械局防锈技术协作网有关同志的热心帮助，在此一并致谢。

编者

一九八〇年十一月

目 录

第一章 金属腐蚀学导論

§ 1-1	金属腐蚀的定义及腐蚀损失	1
§ 1-2	化学腐蚀	1—2
§ 1-3	电化学腐蚀	2—9
	一、金属结构及其化学活泼性	3—4
	二、原电池和电极电位	4—7
	三、腐蚀电池的形成	7—9
§ 1-4	大气腐蚀——水膜下的电化学腐蚀	9—11
§ 1-5	常见的大气腐蚀例举	11—12
§ 1-6	影响金属大气腐蚀的主要因素	13—18
	一、金属内部的影响因素	13
	二、外界影响	14—18
§ 1-7	金属锈蚀的形态和特征	18—21
§ 1-8	防止金属大气腐蚀的途径	21—24
	一、提高金属材料本身的抗蚀性	21
	二、采用复盖层防锈	21—22
	三、化学处理的方法	22—23
	四、控制环境防锈法	23—24
	五、缓蚀剂法	24
	六、电化学保护法	24
§ 1-9	腐蚀利用	24—25

第二章 水溶性缓蚀剂及防锈水

§ 2-1	国内常用的水溶性缓蚀剂	26—28
	亚硝酸钠、无水碳酸钠、磷酸盐、铬酸盐和重铬酸盐、硅酸钠、 苯甲酸钠、三乙醇胺、六次甲基四胺、尿素、苯骈三氮唑	
§ 2-2	水溶性缓蚀剂作用机理	28—30

§ 2-3 防锈水	30—31
-----------------	-------

第三章 油溶性缓蚀剂

§ 3-1 油溶性缓蚀剂的结构特点及在油—金属界面上的吸附	32—35
§ 3-2 油溶性缓蚀剂的作用机理	35—38
一、成膜理论	35
二、吸附理论	35—37
三、基础油的作用	37—38
§ 3-3 影响油溶性缓蚀剂防锈性的主要因素	38—42
一、缓蚀剂极性基团的影响	38
二、缓蚀剂烃基的影响	38—39
三、缓蚀剂皂中金属离子的影响	39—40
四、温度对缓蚀剂吸附的影响	40
五、缓蚀剂在油中的溶解度及其胶体安定性	40—41
六、多种缓蚀剂的复合使用	42
§ 3-4 油溶性缓蚀剂的分类	43—49
一、高分子羧酸及其金属皂类	43—44
二、脂类	45
三、磺酸盐及其它含硫有机化合物	45—47
四、胺类及其它含氮化合物	47—49
五、磷酸酯、亚磷酸酯及其它含磷有机化合物	49
§ 3-5 国内常用的油溶性缓蚀剂	50—65
石油磺酸钡、二壬基萘磺酸钡、十二烷基丁二酸、硬脂酸铝、 环烷酸锌、氧化石油脂及其钡皂、羊毛脂及其皂类、山梨醇单 油酸脂、咪唑啉的衍生物、N-油酰肌氨酸、Z型防锈添加剂	
§ 3-6 辅助添加剂简介	65—72
§ 3-7 缓蚀剂的选择	73—74

第四章 防锈油脂

§ 4-1 国外防锈油脂简介	75—86
§ 4-1 国产防锈油脂的种类、组成和性能	86—109

一、置换型防锈油	87—93
二、溶剂稀释型防锈油：〈一〉软膜防锈油〈二〉硬膜防锈油	94—100
三、防锈润滑两用油：试车油、内燃机油、液压油、仪表油等	100—104
四、防锈脂	104—107
五、水剂防锈油和气相防锈油	107—109

第五章 气相缓蚀剂

§ 5-1 气相缓蚀剂的特点	110—112
§ 5-2 气相缓蚀剂的种类	112
§ 5-3 气相缓蚀剂的应用方式	112—116
§ 5-4 气相缓蚀剂的作用机理	116—118
§ 5-5 使用气相缓蚀剂时的注意事项	118
[附一] 国外气相防锈剂(纸)技术标准	119—122
[附二] 国产气相防锈剂(纸)实验室鉴定的技术条件与技术指标(参考)	122—123

第六章 金属清洗剂

§ 6-1 石油溶剂清洗剂	124
§ 6-2 氯化碳氢溶剂清洗剂	124—125
§ 6-3 碱性清洗液	125
§ 6-4 含表面活性剂的清洗液	125—131
一、什么叫表面活性剂	126—127
二、表面活性剂的基本性质	127—128
三、表面活性剂去污原理	128—129
四、表面活性剂的分类	129
五、非离子型表面活性剂的特点	129
六、几种非离子型表面活性剂的介绍	129—131

第七章 防锈切削液

§ 7-1 防锈切削液的作用	132—134
一、润滑作用	132

二、冷却作用.....	132—133
三、洗涤作用.....	133—134
四、防锈作用.....	134
§ 7-2 防锈切削液的分类	134—137
一、防锈切削冷却水.....	134—135
二、防锈润滑切削油.....	135—136
三、金属切削乳化液.....	136—137
§ 7-3 金属切削乳化液的分类	137—139
§ 7-4 金属切削乳化液的组成	140
§ 7-5 金属切削乳化液的选用	140—141
§ 7-6 金属切削乳化液使用中的注意事项	141—142
〔附〕乳化油的技术标准	142

第八章 防锈工艺

§ 8-1 机床防锈	143—158
一、工序间防锈.....	143—145
二、零件库存防锈.....	145
三、装配过程防锈.....	145—146
四、机床成品防锈.....	146
五、部颁机床防锈标准及通用工艺规程.....	147—158
〔附一〕机床防锈技术条件—JB2554—79	147—148
〔附二〕机床防锈通用工艺规程—JB/Z134—79	145—151
〔附三〕出口机床防锈技术条件—JB1469—74	151—153
〔附四〕出口机床防锈通用工艺规程—JB/Z112—74	153—158
§ 8-2 轴承防锈	158—164
一、轴承工序间的防锈.....	158—161
二、成品轴承的清洗与防锈封存.....	161—164
§ 8-3 工量具防锈.....	164—172
一、工序间清洗.....	165
二、工序间防锈.....	165
三、热处理残盐清洗.....	165
四、中间库清洗防锈.....	165—167
五、成品包装封存防锈.....	167
〔附〕出国量具刀具防锈通用工艺规程—JB/Z132—79	167—172
§ 8-4 仪表行业的防锈	172—174

一、清洗	172—173
二、干燥	173
三、防锈	173
四、空调	173—174
§ 8-5 通用机械防锈	174—178
§ 8-6 内包装材料	178—184
一、包装纸类	178—179
二、塑料薄膜及复合塑料膜类	179—181
三、容器类	181—182
四、衬垫防震材料	182
五、干燥剂	182—184
六、其他	184

第九章 防锈油脂试验方法

§ 9-1 概述	185—187
§ 9-2 防锈油脂防锈试验试片的制备	187—190
一、一般要求	187—188
二、制备方法	188—190
§ 9-3 锈蚀评定方法	190—193
一、锈蚀的鉴别方法	190—191
二、试片锈蚀程度的评定	191—193
§ 9-4 湿热试验	193—198
一、试验条件的选择	193—194
二、试验设备	194—196
三、防锈油脂湿热试验方法	196—197
四、快速冷凝试验	197—198
五、露点腐蚀试验	198
§ 9-5 盐雾试验	199—206
一、盐雾试验条件	199—202
二、盐液浓度和雾状特性的测定	202—203
三、盐雾试验设备	203—205
四、防锈油脂盐雾试验方法	205—206
§ 9-6 盐水浸渍试验	206—207
一、盐水静态浸渍试验	206—207
二、海水浸渍加速腐蚀试验	207

§ 9-7 工业气候试验	207—209
一、硫磺燃烧静态法	208
二、亚硫酸氢钠分解静态法	208
三、硫代硫酸钠分解静态法	208—209
§ 9-8 人工气候试验	209
§ 9-9 腐蚀试验	209—213
一、方法综述	210—211
二、防锈油脂腐蚀性试验方法—SY2752—74 标准方法	212—213
§ 9-10 中和置换性试验	213—220
一、汗液三性试验	213—218
二、水膜置换性试验	218—220
三、酸中和性试验	220
§ 9-11 静水滴试验	220—221
§ 9-12 防锈油脂重迭面防锈性试验	221—222
一、置换型防锈油重迭面防锈性测定方法	221—222
二、石油脂型防锈脂重迭面防锈性测定方法	222
§ 9-13 防锈油脂油膜的耐热性、耐寒性及 去除性试验	222—225
一、耐热性试验方法	222—223
二、耐寒性试验方法	223
三、防锈油油膜的去除性试验方法	223—225
§ 9-14 气相防锈油的试验	225—226
一、气相防锈能力试验	225
二、消耗后的气相防锈能力试验	225
三、湿热试验	225
四、浸渍腐蚀试验	226
五、中和性试验	226
六、水置换性及水中安定性试验	226
§ 9-15 大气暴露试验	226—228
一、试验的目的	226
二、试验条件和设备	226—227
三、试验方法	227—228
[附表] 乳化防锈油试验方法简表	228

第十章 气相缓蚀剂的试验方法

§ 10-1 概述	229—230
-----------------	---------

§ 10-2 快速甄别试验	230—231
一、静态纸(布)上法	230
二、静态溶液法	230
三、静态粉末法	231
§ 10-3 性能评价试验	231—235
一、初期气相防锈能力试验——凝露法	231—232
二、消耗后的气相防锈能力试验	232—233
三、纸上动态不接触试验	233—234
四、纸上动态接触试验	234—235
五、粉末动态加速评价试验	235
§ 10-4 气候条件试验	236—237
一、热带气候试验	236
二、寒带气候试验	236
三、工业性气候试验	236—237
四、海洋性气候试验	237
§ 10-5 使用条件试验	237—239
一、对非金属材料适应性试验	237—238
二、对有色金属及镀层适应性试验	238
三、与金属接触性能试验	238
四、有效距离试验	239
五、抑制汗水锈蚀试验	239
§ 10-6 持久性试验	239—240
一、实验室方法	239—240
二、室内暴露试验	240
三、暴露箱试验	240

第十一章 乳化液、金属表面洗净剂与

防锈水的试验方法

§ 11-1 乳化液试验方法	241—246
一、试验用水的选择	241—242
二、乳化液的PH值和乳化液安定性试验方法 (SY1374—77)	242—243
三、乳化液的防锈性试验方法	243—244
四、乳化液食盐允许量试验方法 (SY1374—77)	244—245
五、乳化液的腐蚀试验方法 (SY1374—77)	245

六、乳化液消泡性能试验方法(SY1374—77)	245—246
七、乳化液其它性能试验方法	246
§ 11-2 金属表面洗净剂试验方法	246—252
一、去油能力试验	246—250
二、泡沫力测定	250—251
三、表面张力的测定	251—252
四、防锈性和腐蚀性试验	252
五、表面活性剂浊点的测定	252
§ 11-3 防锈液的成份分析	253—254
一、碳酸钠—亚硝酸钠防锈液的分析	253
二、三乙醇胺—亚硝酸钠防锈液的分析	254
三、三乙醇胺—苯甲酸钠防锈液的分析	254

第十二章 防锈内包装材料的试验方法

§ 12-1 包装纸的试验方法	255—261
一、包装纸定量的测定	255
二、包装纸水份的测定	255
三、包装纸水抽出物反应的测定	255—256
四、包装纸水溶性氯化物的测定	256—258
五、包装纸水溶性硫酸盐的测定	258—259
六、包装纸抗水度的测定	259—260
七、包装纸腐蚀性能试验	260
八、苯甲酸钠防锈纸防锈性能试验	260—261
§ 12-2 包装塑料薄膜性能试验	261—264
一、吸水性试验	261
二、包装薄膜透湿性的测定	261—264
三、包装薄膜腐蚀性试验	264
主要参考资料	265—266

第一章 金属腐蚀学导论

§1-1 金属腐蚀的定义及腐蚀损失

金属(或合金)与周围介质相接触,相互间发生了某种反应而逐渐遭到破坏的过程叫做金属腐蚀。在大多数情况下,这种反应属于电化学反应类型,有些情况下则仅仅是单纯的化学过程或金属物理过程。

金属腐蚀的现象是十分普遍的。例如:钢铁材料及其制品在潮湿空气中很容易生锈;刚从炼钢炉里炼出的钢铁表面常生有一层氧化皮;铝制品使用后表面会出现一层白色粉末;铜器如长时期不用搁在潮湿处表面渐渐长出一层铜绿等等。所有这些都是金属腐蚀的结果。

金属腐蚀所造成的损失,不仅表现在使金属材料本身在其外型、色泽以及机械性能等方面受到破坏性影响,更表现于使各种各样的金属构件(如机器设备、仪器仪表等)的质量等级下降,精度、灵敏度受损,影响使用价值甚至报废。而金属构件的价值远远超过金属材料本身。据专门统计报导,世界上每年生产的钢铁,约有 $\frac{1}{3}$ 因腐蚀而报废,如果考虑到部分回炉再生,至少也有10%完全被腐蚀浪费掉。有资料介绍:1973年世界钢产量六亿九千五百八十万吨,其中腐蚀损失了约九千五百多万吨,占13.7%。英国1969年统计,金属腐蚀损失约占国民经济生产总值的3.5%,合13.5亿英镑。1968~1969一年中,西德腐蚀损失约190亿马克,瑞典损失10~20亿瑞典法郎。日本1974年腐蚀损失约2000亿日元,占当年国民生产总值的1.8%。我国是发展中的社会主义国家。腐蚀与防护科学技术水平比世界先进水平尚有较大差距,有关金属腐蚀的损失尚无专门的调查统计。据北京市技术交流站防锈技术交流队1978年对市机电行业重点企业的初步调查,就发现机电产品在生产工序间、中间库、成品封存包装、运输储存过程中以及原材料管理中,锈蚀现象是十分普遍而严重的,已经造成巨大的经济损失。为了同腐蚀作斗争,必须了解腐蚀发生的原因,研究影响腐蚀的因素,探寻防腐蚀技术措施,这对于国民经济的发展有着十分重要的意义。

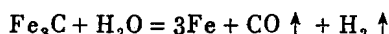
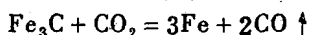
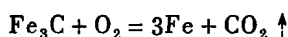
根据腐蚀过程的不同特点,可将腐蚀分成化学腐蚀和电化学腐蚀两类。然而按照不同的研究途径就有不同的分类。例如从介质方面考虑,分有大气腐蚀、化工腐蚀、海水腐蚀、细菌腐蚀等;如从腐蚀产物的特点来分类有:点蚀、斑蚀、孔蚀、晶间腐蚀等等。但是就发生腐蚀的机理而言,还是将腐蚀分为化学腐蚀和电化学腐蚀更能说明金属腐蚀的本质。

§1-2 化学腐蚀

单纯由化学作用而引起的腐蚀叫做化学腐蚀。例如,金属和干燥气体(如 O_2 、 H_2S 、 SO_2 、 Cl_2 等)相接触时,表面生成相应的化合物(如氧化物、硫化物、氯化物等),就

是一种化学腐蚀。

温度对化学腐蚀的影响很大。以钢铁为例，在常温和干燥的空气中，一般认为并不腐蚀，但在高温(500~1000°C)下就容易被空气中的氧气氧化而受到浸蚀，结果在表面生成了一层氧化皮，同时还会发生脱碳现象。这是由于钢铁中的渗碳体(Fe_3C)和气体介质相互作用所产生的结果。例如：



反应所生成的气体产物(CO_2 、 CO 、 H_2 等)离开金属表面而逸出，而碳便从邻近的、尚未反应的金属的内部逐渐扩散到这一反应区，于是相当厚的金属层中的碳元素逐渐减少，形成了脱碳层(图1-1)。由于脱碳使钢铁表层硬度减低和疲劳极限下降，从而降低了钢材利用率。这种在高温干燥气体中所发生的腐蚀是化学腐蚀中较为严重的一类。而在常温干燥气体中，一般认为钢铁不会生锈。其实不然，即使在常温下，空气中的氧气也能和钢铁表面发生作用，不过所生成的氧化铁膜很薄很薄，肉眼观察不到罢了。例如在干燥洁净的空气中，铁表面所生成的薄膜其极限厚度约为 $30 \sim 40 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ Cm}$)，这样薄的膜层对材料质量的影响很小，以至可忽略不计，并且由于这层薄膜比较完整而致密，氧气就不易再透过膜层而继续浸蚀金属，腐蚀过程很快趋向停止。一部分轻金属由于腐蚀所生成的氧化物薄膜不致密，不能阻缓空气中腐蚀介质的浸蚀而起不到保护作用。假如空气中还有其它杂质气体如 H_2S 等存在时，则氧化物膜就可能增长到相当大的厚度，当达到 $400 \text{ \AA}$ 以上，从表面即可用肉眼看出轻微发暗现象，这时对材料质量及某些性能可能有所影响。例如常见一些干燥清洁的镀银或镀镍件表面失去光泽而发暗，就是典型的例子。此时腐蚀过程就是由于空气中多种腐蚀性气体介质与金属表面发生化学作用的结果。

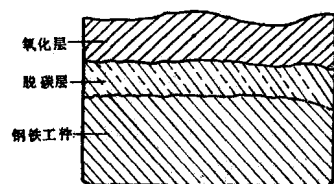


图1-1 钢铁工件表面
氧化脱碳层

以上各种化学腐蚀的过程都是在干燥空气中发生的，而在实际生产中“干燥”的条件遇见的并不多，因此这类化学腐蚀所见也少。有的文献上把它称为“干的大气腐蚀”。此外，在石油原油等非电解质液体中，含有多种形式的有机硫化物，它们对金属输油管及容器也会产生化学腐蚀。但是如果金属不是处于干燥气体环境中或所接触的液体是电解质溶液，例如水溶液，由于其溶质通常是电解质，金属和这样的水溶液相接触时，腐蚀过程就不是单纯的化学作用，而是更为复杂的电化学过程，即电化学腐蚀。

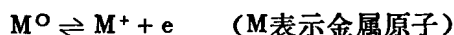
§1-3 电化学腐蚀

当金属和周围的电解质溶液相接触时，由于电化学作用而引起的腐蚀叫做电化学腐蚀。所谓电化学作用，即在化学反应过程中产生了电流的作用。这种由于产生电流而发生的腐蚀即电化学腐蚀。它要比化学腐蚀更普遍。一般讲，金属的电化学腐蚀原理和金属原电池原理是相同的。因此要了解电化学腐蚀，必须首先学习原电池理论以及有关的

知识。

一、金属结构及其化学活泼性

从现代原子结构理论可知,由于金属原子最外层电子数较少(1e、2e、3e),并且随着原子半径的增大,这些最外层电子很容易失去。当电子从金属原子上脱落下来,金属原子就变成了金属阳离子,而当电子与金属阳离子结合时,又变成了中性金属原子。



用X—射线对金属结构的研究结果证实:一切金属都具有晶体结构,在金属晶体的晶格结点上排列着金属原子和金属阳离子。而在这些原子与离子之间存在着从原子上脱落下来的电子,这些电子不是固定于某一金属晶格的结点附近,而是在整个晶格间作不断的自由运动,故称自由电子。由于自由电子的运动产生了金属键,借助于金属键,使金属原子和阳离子紧密地联结在一起而形成了金属晶体。由于金属内部具有上述结构特点,特别是自由电子的存在与运动,使金属产生了一些共通的性质。如导电、传热、具有延展性等等。表现在化学性质上,金属原子极易失去其价电子而变成阳离子。因此金属是还原剂。金属愈容易失去电子,化学性质就愈活泼。

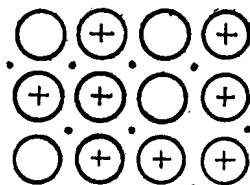
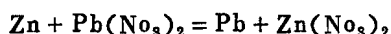
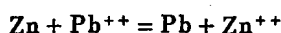


图 1-2 金属晶格结构示意图

譬如我们把一小块锌放到任何一种铅盐溶液中,可以看到锌开始溶解,而铅从溶液中析出。例如:



写成离子方程式:



显然,这是一个典型的氧化—还原反应。反应的本质是锌原子将自己最外层的电子给予 Pb^{++} 离子,本身变成了 Zn^{++} 离子进入溶液;而 Pb^{++} 离子则和电子结合变成了金属铅从溶液中析出。如果作相反的实验,即把一小块铅放到锌盐溶液中,结果并不发生任何反应。这就说明锌原子比铅原子容易失去电子,而锌离子则比铅离子难以结合电子。也就是说锌比铅活泼。

若用同样的方法来比较铅和铜的活泼性时,发现铅比铜活泼,即铅能把铜从其盐溶液中取代出来,而铜却不能把铅从其盐溶液中置换出来。

由此可知,上述三种金属——锌、铅和铜当中,锌最活泼,最易失去电子,铅次之,铜最不活泼。根据上述实验,可以确定金属在溶液中相互取代能力的大小,即金属活泼性大小,并排成下面著名的顺序表:

金属活泼性顺序表

K, Na, Ba, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

金属在溶液中失去电子的能力(金属的活泼性、还原性)渐弱 →

从此顺序表中,我们可以总结出金属化学性质的以下几点:

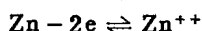
1. 在金属活泼顺序表中每一种金属(包括氢)可以把位于它后面的金属从其盐溶液中置换出来。

2. 位于氢前面的金属可以从稀酸中把氢置换出来，而位于氢后面的金属则不能。
3. 在顺序表中，愈在前的金属愈活泼，其原子愈容易失去电子，其离子也愈难结合电子而被还原成金属。

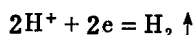
二、原电池和电极电位

当物质发生化学反应时，往往能放出能量，我们把这种能量叫做化学能。化学能一般表现为放出热量。另外，某些反应还能将化学能转变为电能。

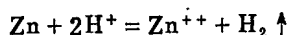
在盛有稀硫酸的烧杯里，插入锌片和铜片各一片。开始，锌片上有氢气放出，铜片上没有什么变化。然后用导线将锌片和铜片连接起来，并在电路上接上检流计，则铜片上有大量氢气放出，检流计指针会发生摆动，指示出导线上有电流通过，电子流动的方向是由锌到铜。图 1-3 就是原电池的简单装置。这里由于锌比铜活泼，锌失去电子而变成锌离子(Zn^{++})进入溶液，即锌片不断溶解，因而被腐蚀。锌片上发生的这种反应是氧化反应。反应式为：



锌片不断被溶解(即被腐蚀)，其附近的锌离子浓度逐渐增大，阻止溶液中的氢离子(H^+)移向锌片，锌片上的电子无法被氢离子夺去，故氢气便不能从锌片上逸出。这时锌片上的电子沿导线流向铜片，故导线上产生了电流，当电子到达铜片后，溶液中的氢离子被吸引至铜片并夺得电子而形成氢原子，两个氢原子再结合成氢分子，从铜片上逸出。铜片上发生的这种反应就是还原反应。反应式为：



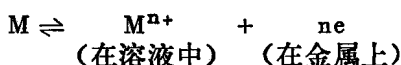
将以上氧化还原反应用一个总的反应式表示如下：



当金属和另一种金属(或其它能导电的材料)在电解质溶液中接触时，就构成了原电池。在原电池中电子流出的一极定为负极，电子流入的一极定为正极。所以，活泼性较大的金属是负极，而活泼性较弱的金属(或其它电极材料如石墨等)为正极。

这种利用氧化—还原反应产生电流的装置叫做原电池。

关于原电池产生电流的机理，可以用能斯特(W·Nernst)理论说明，并由此引出电极电位的概念。能斯特理论认为：当金属浸入它的盐溶液中时，金属表面上的金属阳离子由于受到溶液中极性水分子的吸引，有进入溶液的趁势，金属愈活泼，溶液浓度愈稀，这种趁势愈大；同时，溶液中的金属阳离子由于不断碰撞金属，则有从金属表面获得自由电子而沉积到金属表面上去的趁势，溶液中该种金属离子的浓度愈大，这种趁势也愈大。可用下式表示：



当这两种相反的趋势达到动态平衡时，那么，在金属和溶液界面间便形成了双电层，

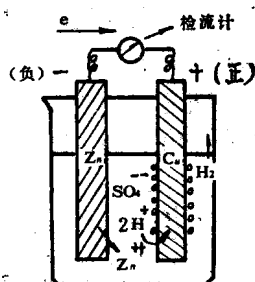
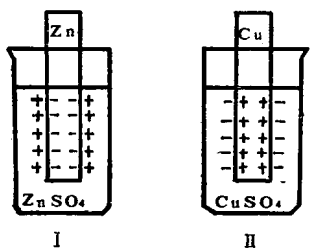


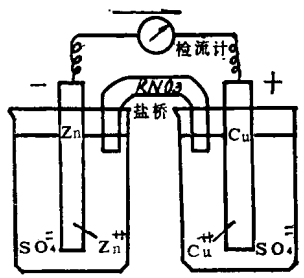
图 1-3 铜锌原电池

产生了一个电位差。如果前一种趋势大于后一种趋势，例如 Zn 浸入 ZnSO_4 溶液中（常用符号 Zn^{++}/Zn 表示），随着 Zn 的溶解，金属表面便积累了过剩的电子，结果金属带负电而溶液带正电，并且由于异电相吸，就在金属表面的周围聚集了较多的金属阳离子，形成了如图 1—4（I）所示的双电层，产生了电位差，这种情况下金属的电位为负值，反之，当前一种趋势小于后一种趋势时，例如 Cu 浸入 CuSO_4 溶液中（常用符号 Cu^{++}/Cu 表示），则金属带正电而溶液带负电，此时形成了如图 1—5（II）所示的双电层，也产生了电位差，不过电位值为正值。当我们用根导线将这两个金属电极联接起来并安上电桥时，便产生了电流，形成如图 1—5 所示铜锌原电池。由此看来，原电池之所以产生电流，就是由于两极上的电位差不同，并通过同时分别发生于两极上的氧化—还原反应而实现的。原电池的电动势就是两个电极之间的电位差。



Zn^{++}/Zn Cu^{++}/Cu

图1-4 双电层示意图



$(-)\text{Zn} | \text{Zn} | \text{ZnSO}_4 || \text{CuSO}_4 | \text{Cu} | (+)$

图1-5 铜锌原电池

总之，由于金属/溶液界面间形成了双电层，在此界面上便产生了一个电位差，这就是电极电位产生的原因。由此可知，金属电极电位的大小反映了金属溶入溶液中趋势的大小。电极电位越负，说明该金属溶入溶液中的趋势也越大，该金属就越容易腐蚀。反之，电极电位越正，说明该金属溶入溶液中趋势越小，越不容易锈蚀。因此电极电位的概念，对于判断金属是不是容易腐蚀就十分有用了。

通常所说的电极电位是通过测定某一电极与标准氢电极所组成的原电池的电动势得到的，而不是直接测定单个电极和盐溶液之间的电位差。并且人为地规定标准氢电极的电位为零。金属的电极电位可用电位差计测得。在 25°C 时，溶液中该金属离子活度为 1 摩尔/升测得的电极电位，叫做该金属的标准电极电位。它的数值大小直接反映了金属的本性。按照标准电极电位大小由负到正依次排列起来，就得到金属电动序。不难发现它和金属活泼顺序基本上是一致的。由于人为规定标准氢电极电位为零，故氢以前的金属，电位值为负值，氢之后的金属电位值为正值。表 1—1 列出一些主要金属的标准电极电位，即电动序。

金属在电介质溶液中的电极电位不仅决定于金属本性，而且与温度、溶液的成份、浓度、PH 值、金属的纯度和表面状态等因素有关。如铝的标准电位为 -1.706 伏，但在 3% NaCl 溶液中却相对地变正了 (-0.63 伏) ，在 3% $\text{NaCl} + 0.1\% \text{H}_2\text{O}_2$ (氧化剂) 溶液中电位就更正了 (-0.52 伏) (见表 1—2)。这是因为铝表面生成一层致密氧化膜的缘故。因而，在大气条件下，铝不易生锈。但是，在实际使用电极电位时，还要根据具体情况具体分析。

表 1—1

金属标准电极电位 (电动序)

电对 (氧化态/还原态)		电极反应(氧化态 + ne = 还原态)	电极电位 (伏)
锂	Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e $\rightleftharpoons$ Li	-3.045
钾	K ⁺ /K	K ⁺ + e $\rightleftharpoons$ K	-2.925
钠	Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e $\rightleftharpoons$ Na	-2.714
镁	Mg ⁺⁺ /Mg	Mg ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Mg	-2.375
铝	Al ⁺⁺⁺ /Al	Al ⁺⁺⁺ + 3e $\rightleftharpoons$ Al	-1.706
锰	Mn ⁺⁺ /Mn	Mn ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Mn	-1.029
锌	Zn ⁺⁺ /Zn	Zn ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Zn	-0.7628
铬	Cr ⁺⁺⁺ /Cr	Cr ⁺⁺⁺ + 3e $\rightleftharpoons$ Cr	-0.74
铁	Fe ⁺⁺ /Fe	Fe ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Fe	-0.409
镉	Cd ⁺⁺ /Cd	Cd ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Cd	-0.4026
钴	Co ⁺⁺ /Co	Co ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Co	-0.28
镍	Ni ⁺⁺ /Ni	Ni ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Ni	-0.23
锡	Sn ⁺⁺ /Sn	Sn ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Sn	-0.1364
铅	Pb ⁺⁺ /Pb	Pb ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Pb	-0.1263
氢	H ⁺ /H ₂	H ⁺ + e $\rightleftharpoons$ 1/2 H ₂	0
铜	Cu ⁺⁺ /Cu	Cu ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Cu	+0.3402
氧	O ₂ /OH ⁻	1/2 O ₂ + H ₂ O + 2e $\rightleftharpoons$ 2OH ⁻	+0.40
汞	Hg ⁺⁺ /Hg	Hg ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Hg	+0.851
银	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e $\rightleftharpoons$ Ag	+0.7996
铂	Pt ⁺⁺ /Pt	Pt ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Pt	+1.2
金	Au ⁺⁺ /Au	Au ⁺⁺ + 2e $\rightleftharpoons$ Au	+1.42

表 1—2

金属在 NaCl 溶液中的电极电位

金 属	在 3%NaCl 溶液中金属的 电 极 电 位 (伏)		在 3 %NaCl + 0.1% H ₂ O ₂ 溶 液中金属的电极电位(伏)		金属的标准 电极电位(伏)
	起 始 值	稳 定 值	起 始 值	稳 定 值	
镁 Mg	-1.45	—	-1.4	—	-2.375
铝 Al	-0.63	-0.63	-0.52	-0.52	-1.706
锌 Zn	-0.83	-0.83	-0.77	-0.77	-0.7628
铬 Cr	-0.02	+0.23	+0.40	+0.60	-0.74
铁 Fe	-0.34	-0.50	-0.25	-0.50	-0.400
镉 Cd	-0.58	-0.52	+0.50	-0.50	-0.4026
镍 Ni	-0.13	-0.02	+0.2	+0.05	-0.23
锡 Sn	-0.25	-0.25	-0.05	+0.01	-0.1364
铅 Pb	-0.39	-0.26	-0.35	-0.24	-0.1263
铜 Cu	+0.02	+0.05	+0.20	+0.05	+0.3402
银 Ag	+0.24	+0.20	+0.23	+0.23	+0.7996