第一章　金属的腐蚀

一、概述

什么是金属腐蚀？简言之，在周围介质的化学或电化学作用下，并且经常是在物理因素和生物因素的综合作用下，金属由元素状态转为离子状态所引起的破坏，叫做金属腐蚀。

腐蚀是一个重大的现实问题，在日常生活中，几乎所有的金属物品都会遇到各种各样的腐蚀现象，如菜刀、铁锅放久了不用要生锈，同样，埋在地下的钢管、舰船的外壳要生锈等等。诸如此类现象遍及各行各业，成为国民经济中一个灾难性问题。

长期以来人们使用着各种办法同金属腐蚀作斗争，因而腐蚀学成为了一门迅速发展的新兴科学。腐蚀学是研究材料在环境（主要是各种介质）作用下破坏机理及相应防护技术的学科，它是一门综合了化学、固体物理、表面科学、力学、冶金学、机械工程学和生物学等各个学科的边缘科学，近几十年发展很快，逐渐形成了一套完整的理论。

二、金属电化学腐蚀机理

（一）、两个概念

1、双电层

将一片金属放入电解质溶液中时，由于金属化学活动性，金属有失去电子并把自己的正离子溶入溶液的一种倾向，金属的化学活动性越强，这种倾向越大，此称溶解压；另一方面，溶液中的金属

正离子也有一种从溶液中沉积到金属表面上的趋向，溶液浓度越大这种趋向也越大，此称渗透压。

如果溶解压大于渗透压，则金属的正离子进入溶液后把电子留在金属上，进入溶液的正离子由于受到金属上电子的负电荷吸引和由于正离子不断进入溶液，提高了溶液的浓度，因此最后达到平衡。此时正离子不是分布在整个溶液中，而是在金属同电解质溶液接触的界面上形成一个象电容器那样的双电层。如图 1.2.1(a)所示，此时金属表面与溶液间就产生电位差。

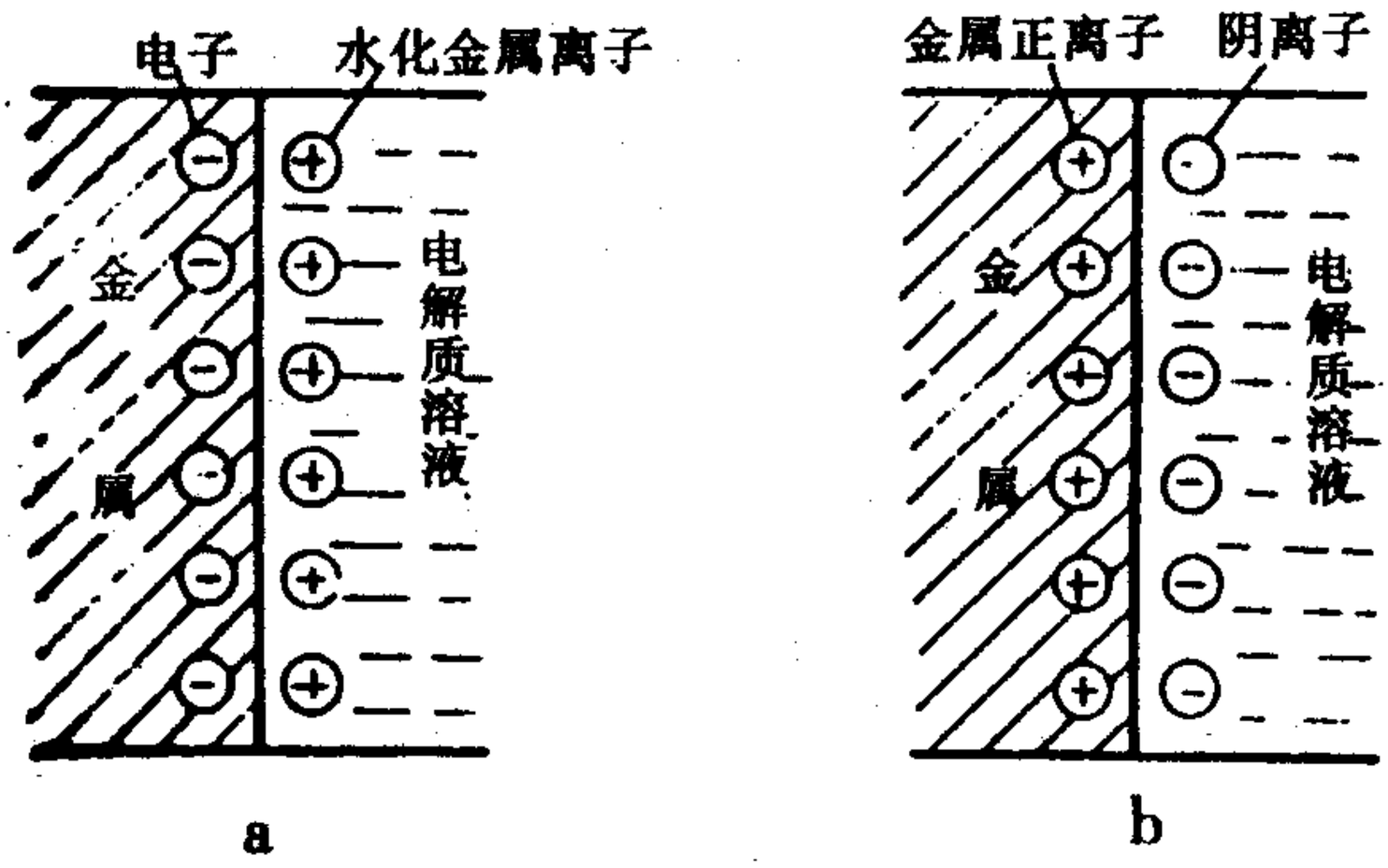


图 1.2.1　双电层示意图

如果金属片正离子溶于溶液间的速度小于溶液中正离子沉积到金属上的速度，在这个过程达到平衡时，金属靠近液面处有正电荷，此时双电层如图 1.2.1(b)所示。

例如：当一块锌板进入不含氧的中性 NaCl 溶液中时，锌表面的 Zn 原子会被水化成锌离子 Zn^{2+} 并进入溶液中(即离解)，而将电子留在锌板上。随着进入溶液中 Zn^{2+} 浓度的增加，留在锌板上的电子也就越多，这就在锌板与溶液介面间形成一个双电层。

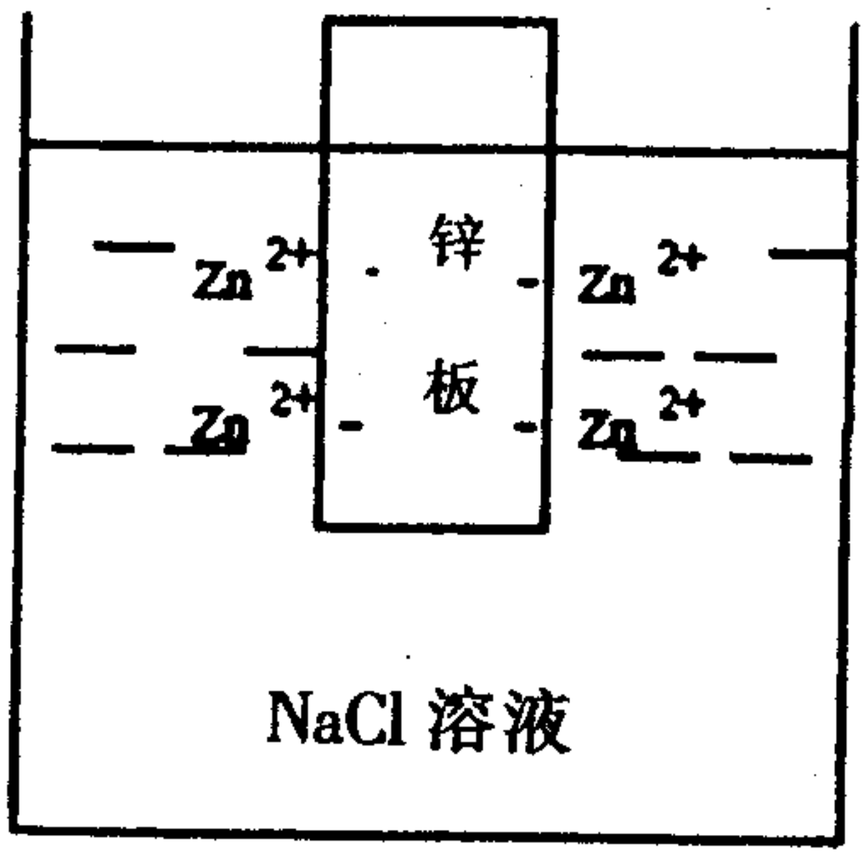


图 1.2.2　锌在 NaCl 溶液中的双层电

如图 1.2.2 所示，锌板上带负电荷，而靠近锌板的溶液介面处带正电荷 Zn^{2+}。但是，锌板上的 Zn^{2+} 不会无限制地进入溶液中，当溶液中的 Zn^{2+} 离子浓度增大时，二者之间的电位差加大，就会有一部分 Zn^{2+} 离子被拉回锌板上，在一定条件下处于动态平衡之中，可用下式表示：

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$$

此时溶液中的 Zn^{2+} 和锌板上的自由电子不再增加，形成一个较为稳定的双电层，它们排列在金属/溶液界面两侧，好象一个电容器。由于双电层之间距离非常小(约 5×10^{-8}cm)，因此两板之间的电场强度是很高的，据估计一段双电层两侧之间的电场强度为 $10^7 \sim 10^8$V/cm。对同一金属来讲，双电层的间距是不会变化的，但两侧电位差确受环境因素(如溶液浓度、温度等)的影响发生变化。

从上面的讲述，我们可以看出金属双电层有两个特点：

(1)、双电层的两层位于固体和溶液中。

(2)、当固体有多余电子或电子不足时，在一定条件下，电子可

以通过导线从金属出来或到金属中去。

2、电极电位

所谓电极就是浸在某一电解质溶液中并在界面上进行电化学反应的导体。

根据金属的双电层特性，金属表面和同它相接触的溶液层之间所产生电位差，就叫做该金属的电极电位。

在图 1.2.1(a)的情况下，双电层的电荷密度越大，则金属的电极电位越负。在图 1.2.1(b)的情况下，双电层电荷密度越大，则金属的电极电位越正。

电极电位有平衡电极电位(或称可逆电极电位)及不平衡电极电位(或称不可逆电极电位)之分。金属在含有本金属离子的溶液中产生的电位，叫平衡电极电位；金属在含有非本金属离子的溶液中产生的电位叫不平衡电极电位。通常我们在腐蚀介质中所得到的金属电极电位，一般是不平衡电极电位。

目前还没有办法直接测定金属电极电位的绝对值，只能测定相对值，即测定两个电极之间的电位差。

因此把电极电位规定为：将被测电极与基准参比电极相比较，测出被测电极与参比电极之间的相对电位差值，并称之为被测电极的电极电位。

为了测定金属的电极电位，采用标准氢电极作为参比电极(即设定它的电极电位为零)，因氢的电极电位不易变化，可视为不极化电极。把被测金属电极放在电解质溶液中，标准氢电极通过盐桥间接与电解质溶液接触，它们之间的电位差，即为被测金属的电极电位，也叫氢标准电位。但在实际应用中，常采用甘汞电极、硫

酸铜电极、氯化银电极等作为测定金属电极电位的参比电极，但所测得的数值应注明所采用参比电极的名称。

一些常见金属在25℃时的标准电极电位见表1.2.1

表1.2.1　金属在25℃的标准电极电位

电极反应	标准电极电位(V)	电极反应	标准电极电位(V)
$Na \rightarrow Na^{+} + e$	-2.71	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$	-0.44
$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$	-2.34	$Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e$	-0.036
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	-1.67	$H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e$	-0.00
$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e$	-1.05	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	+0.345
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	-0.76	$Ag \rightarrow Ag^{+} + e$	+0.799

(二)、电化学腐蚀原理

1、腐蚀原理

金属在电解质溶液中由于电化学作用所发生的腐蚀称为电化学腐蚀。它是金属腐蚀中最普通的一种形式，这种形式发生在金属和电解质接触而互相作用的时候，其最明显的特征是它必然有电流的流动(电子的转移)。

金属电化学腐蚀的起因是由于金属表面产生原电池作用或是由于外界电源影响使金属表面产生电解作用所引起的。把两种电极电位不同的金属放入电解液中即成为最简单的原电池，若用导线将二种金属联接起来，则由于两电极间有电位差存在而产生电流。例如将锌板和铜板当做两极，插入装有稀硫酸溶液的同一器皿中，用导线连接，如图1.2.3所示。

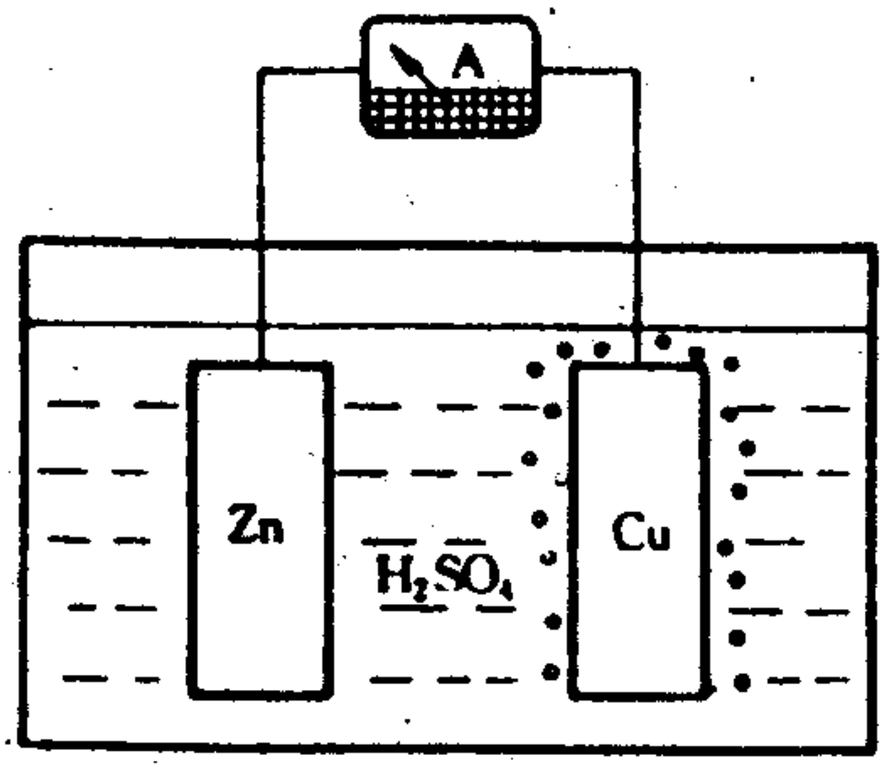


图 1.2.3　原电池示意图

由于双电层原理，Zn、Cu 各自在溶液中建立电极电位，但锌的电极电位较负，所以不断失去电子，变成 Zn^{2+} 离子溶解到电解质中，锌板上多余的电子则顺导线由锌板到铜板，铜板上不断地有来自锌板的电子和溶液中氢离子中和放电。

其电极反应：在锌板上锌原子失去电子，即被氧化，

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$$

在铜板上酸中的 H^+ 离子接受电子还原成为氢气放出，

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$$

整个电池反应为：

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow$$

在原电池外部，电子 e 由锌板到铜板，而电流方向则从 Cu 板到 Zn 板。在原电池内部电流方向是从锌板流入溶液，再由溶液流入铜板。电极电位比较负的锌板称为阳极，电极电位比较正的铜板

称为阴极。

因此可以把腐蚀电池理解为金属的腐蚀表面是短路的多电极原电池。

在电解质溶液中，金属表面上各部分的电位是不完全相同的，电位较高的部分称为阴极区，电位较低的部分称为阳极区，这便形成了局部腐蚀电池。

2、电化学腐蚀过程

由上面的例子可知，金属的电化学腐蚀基本上是由下列三个过程组成：

(1)、阳极反应过程

阳极金属和电解液接触后，表面上的金属正离子进入电解液中，而在阳极金属上遗留下剩余的电子，其反应如下：

$$M^+ \cdot e \rightarrow M^+ + e$$

式中：$M^+ \cdot e$——金属原子

M^+——金属正离子

e——电子

阳极反应过程就是阳极不断溶解的过程，它是失去电子的过程，也叫氧化过程。

(2)、电子转移过程

电子从金属的阳极区转移到金属的阴极区。与此同时，电解液中的阳离子和阴离子分别向阴极和阳极作相应的转移。

(3)、阴极反应过程

从阳极流来的电子被溶液中能吸收电子的物质所接受，其反应如下：

$$D + e \rightarrow (D \cdot e)$$

式中：　　D——能够吸收电子的物质

e——电子

(D·e)——阴极反应产物

在阴极附近能够与电子结合的物质是很多的，在大多数情况下，是溶液中的 H^+ 离子和 O_2。H^+ 离子与电子结合生成 H_2 气，O_2 在溶液中与电子结合生成 OH^- 离子，所以是一个还原过程。

上述三个过程是互相联系的，三者不可缺一，如果其中一个过程受到阻滞或停止，则整个腐蚀过程就受到阻滞或停止。

象这种通过一个放出电子的氧化反应(金属原子被氧化)和一个吸收电子的还原反应(氧化剂被还原)相对独立地进行，并且又是同时完成的腐蚀过程，我们称之为电化学腐蚀过程。

3、金属电化学腐蚀等效电路

金属电化学腐蚀的等效电路是 1932 年由英国的腐蚀科学家霍尔完成的，如图 1.2.4。

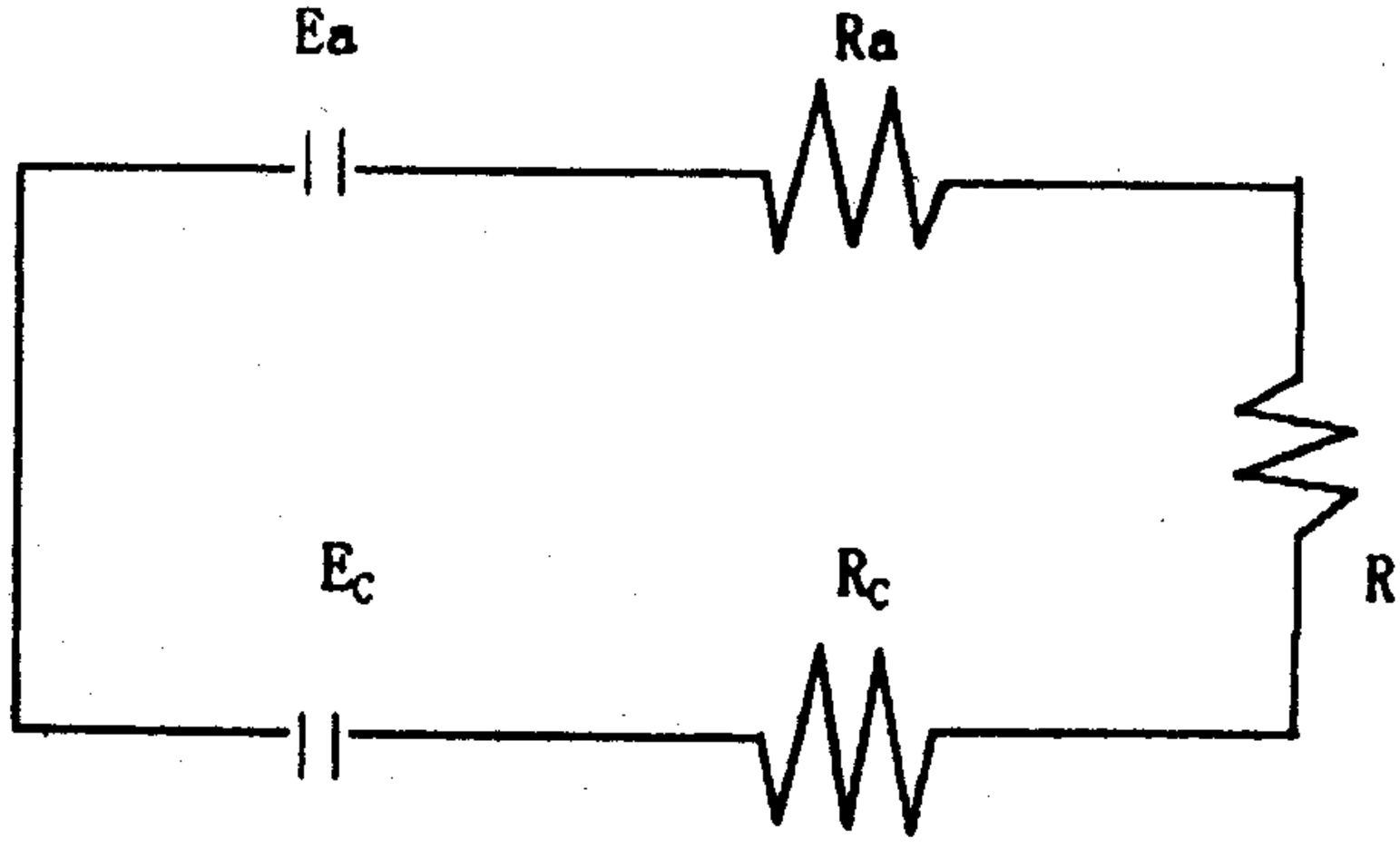


图 1.2.4　霍尔金属电化学腐蚀等效电路

金属电化学腐蚀等效电路中的腐蚀电流 $I_{腐}$ 可近似用下式表示：

$$I_{腐} = (Ea + Ec)/(Ra + Rc + R)$$

式中：$I_{腐}$——腐蚀电流

Ea——腐蚀电池中的阳极电位

Ec——腐蚀电池中的阴极电位

Ra——阳极极化电阻

Rc——阴极极化电阻

R——电解质溶液电阻

由上式可知，要阻止金属腐蚀，就要设法使用 $I_{腐} = 0$。采用涂层的办法就是增大 Ra、Rc，使 Ra + Rc + R 增大至接近无限大，使 $I_{腐} \to 0$ 而阻止腐蚀；采用阴极保护就是对被保护体施加负的阴极电位，使 Ea + Ec = 0 而阻止腐蚀。

三、地下金属管道腐蚀

(一)、腐蚀原因

长距离输油(气)管道都埋入地下，常因所处的土壤环境复杂而导致电化学腐蚀，发生局部穿孔。油(气)管道由于输送介质对国民经济的重要性而具有特殊意义，一旦管道破损，除油(气)漏失、引起火灾等直接损失外，还会因停油停气造成更大的间接损失。因此，长期以来，如何防止地下金属管道的腐蚀损坏，是防腐工作的重要内容。

埋地金属管道按其腐蚀部位的不同，可分为内壁腐蚀和外壁腐蚀两种情况。内壁腐蚀是由于输送介质中的水在内壁生成水膜而形成原电池腐蚀条件所发生的电化学腐蚀。此外，天然气中有