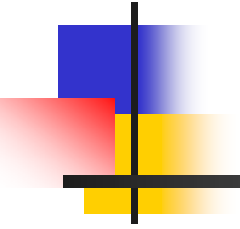


材料化学性能





材料化学性能

材料在室温或高温下，抵抗介质对它化学浸蚀的能力，称为材料的化学性能

材料的化学性能一般包括抗腐蚀性和抗氧化性等



★ 什么是腐蚀？

金属材料和周围环境发生相互作用而破坏。

定义： 工程材料和周围环境发生化学或电化学的作用而破坏。

三个基本要素

腐蚀的对象

腐蚀的后果

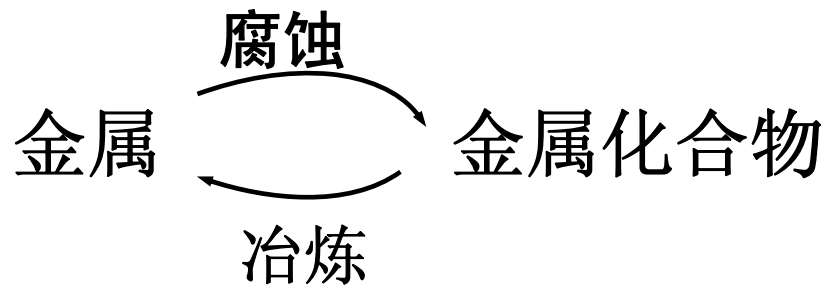
腐蚀的性质



◆ **耐蚀性** 指材料抵抗环境介质腐蚀的能力

◆ **腐蚀性** 指环境介质腐蚀材料的强弱程度

◆ **腐蚀过程的本质**



$\Delta G < 0$ 自发过程

不可逆过程



★腐蚀的危害

1. 造成巨大的经济损失
2. 造成金属资源和能源的浪费
3. 造成设备的破坏事故
4. 阻碍新技术的发展



经济损失包括直接损失和间接损失

- ◆ **直接损失：** 防护技术费用、腐蚀破坏后的维修、更换费用、劳务费用。
- ◆ **间接损失：** 腐蚀破坏造成停工、停产；物料流失；产品污染，质量下降，设备效率降低，能耗增加；钢材浪费等。



腐蚀的分类

按环境分类:

大气腐蚀 土壤腐蚀 海水腐蚀
熔融介质中的腐蚀 化工介质腐蚀

按形态分类:

全面腐蚀 局部腐蚀

按相互作用的性质:

电化学腐蚀 化学腐蚀





一、 腐蚀电池

◆ 腐蚀电池的工作过程

- 什么是腐蚀电池
- 腐蚀电池的工作环节
- 腐蚀过程的产物



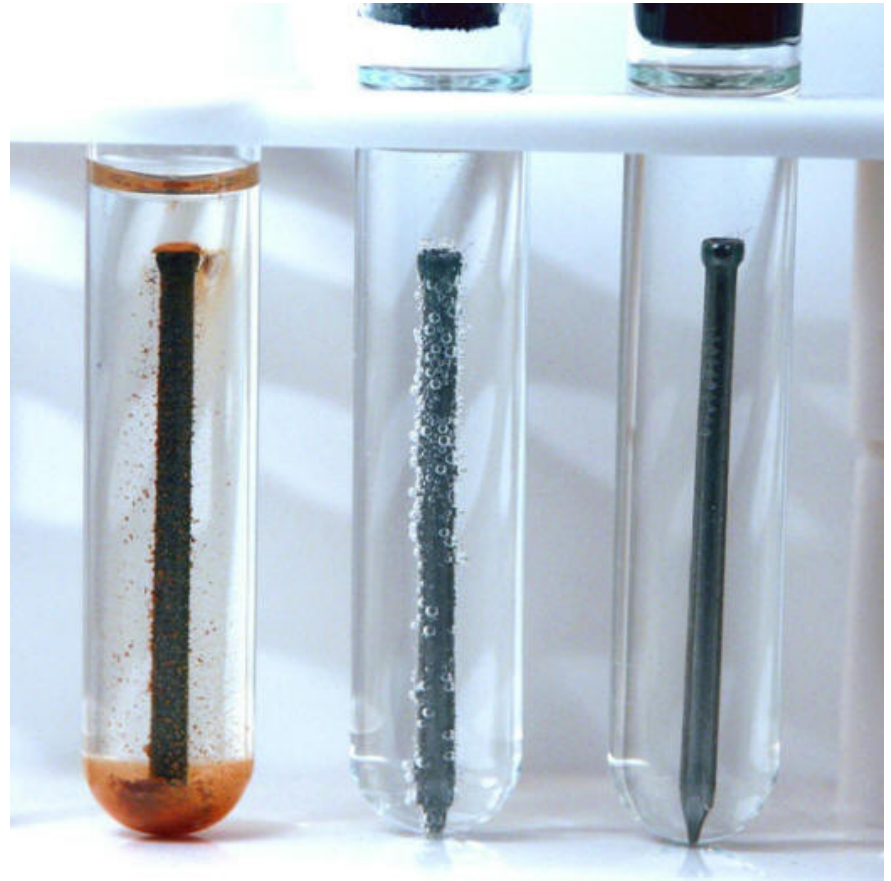
◆形成腐蚀电池的原因

- 腐蚀电池的形成原因
- 腐蚀电池的种类
- 腐蚀电池的观察



◆ 腐蚀电池的极化

- 极化现象
- 极化曲线
- Evans极化图及其应用





1. 腐蚀电池的工作过程

腐蚀电池:



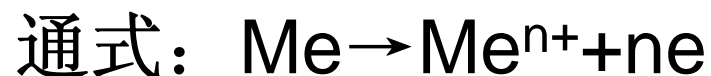
定义:

只能导致金属材料破坏而不能对外界作功的
短路原电池。



腐蚀电池的工作环节

1. 阳极反应

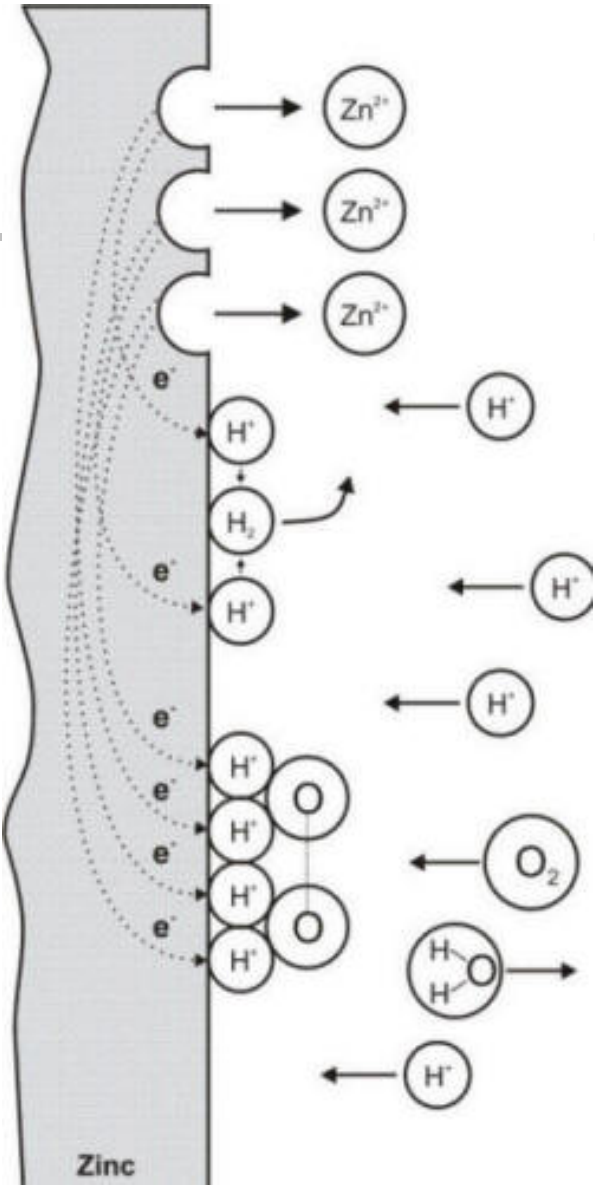


产物有二种：

可溶性离子，如 $\text{Fe} - 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}$

不溶性固体，如 $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$

腐蚀原理图





2. 阴极反应

通式： $D+me=[D.me]$

- ◆ 常见的去极化剂（氧化剂）是 H^+ 和 O_2
- ◆ $2H^++2e=H_2$ 析氢腐蚀或氢去极化腐蚀
- ◆ $O_2+4H^++4e=2H_2O$ （酸性溶液中）
- ◆ $O_2+2H_2O+4e=4OH^-$ （中性或碱性溶液中）



3. 电流回路

金属部分：电子由阳极流向阴极

溶液部分：正离子由阳极向阴极迁移

- ◆以上三个环节既相互独立，又彼此制约，其中任何一个受到抑制，都会使腐蚀电池工作强度减少。



腐蚀过程的产物

初生产物： 阳极反应和阴极反应的生成物。

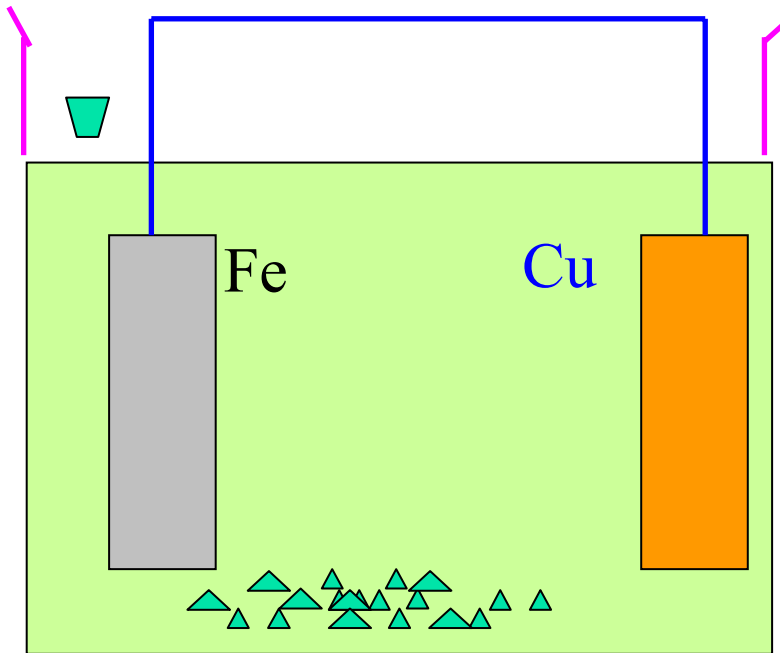
次生产物： 初生产物继续反应的产物。

初生和次生产物都有可溶和不可溶性产物。

★只有不溶性产物才能产生保护金属的作用。

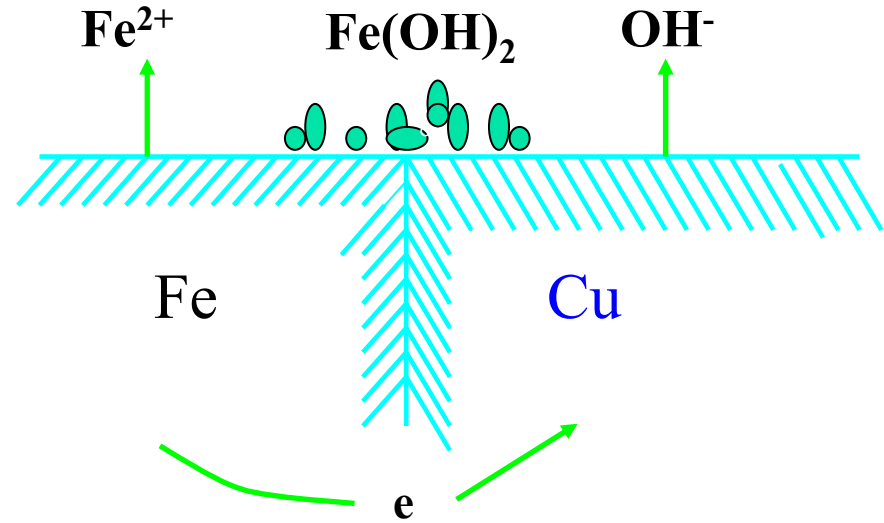
腐蚀电池的初生产物与次生产物

Fe—Cu 电偶电池



[直立电极]

NaCl溶液



水平电极

形成腐蚀电池的原因



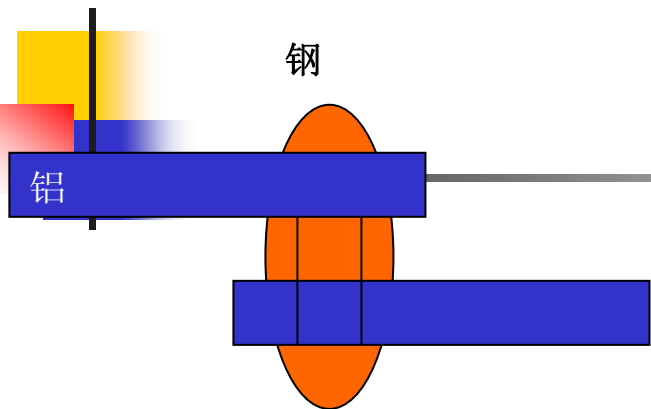
金属方面

- 成分不均匀
- 表面状态不均匀
- 组织结构不均匀
- 应力和形变不均匀

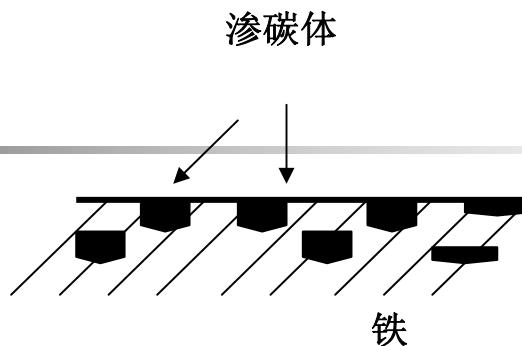
环境方面

- ◇ 金属离子浓度差异
- ◇ 氧浓度的差异
- ◇ 温度差异

腐蚀电池形成原因举例



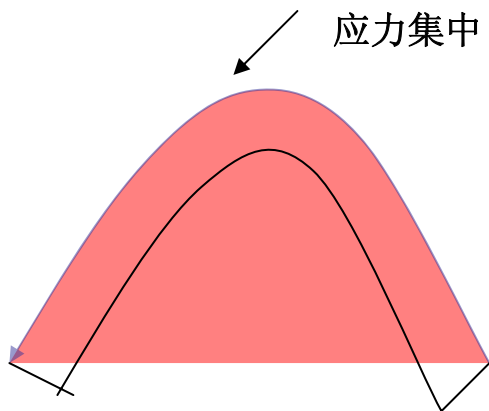
(a) 不同金属组合



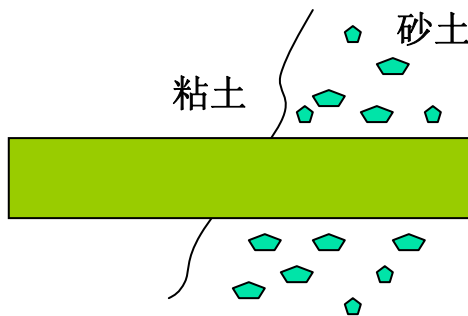
(b) 金属中含杂质



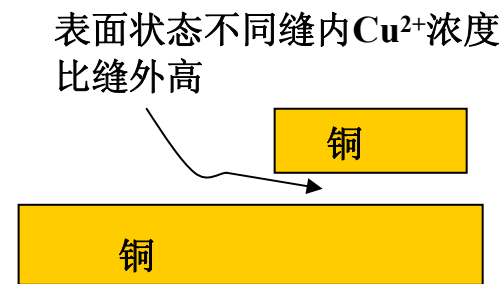
(c) 表面状态不同



(d) 应力及形变差异



(e) 氧浓度差异



(f) 金属离子浓度差异



腐蚀电池的种类

■大电池（宏观腐蚀电池）：

指阴极区和阳极区的尺寸较大，区分明显。

类型：

1. 电偶腐蚀电池
2. 氧浓差电池
3. 温差电池

★大电池的腐蚀形态是局部腐蚀，腐蚀破坏主要集中在阳极区。



■ 微电池（微观腐蚀电池）：

指阳极区和阴极区尺寸小，很难区分。

★★ 微电池的阴、阳极位置不断变化，腐蚀形态是全面腐蚀；阴、阳极位置固定不变，腐蚀形态是局部腐蚀。



腐蚀电池的极化

极化现象

电流接通后，电池电动势降低的现象叫电池的极化现象。

■ 原电池的极化

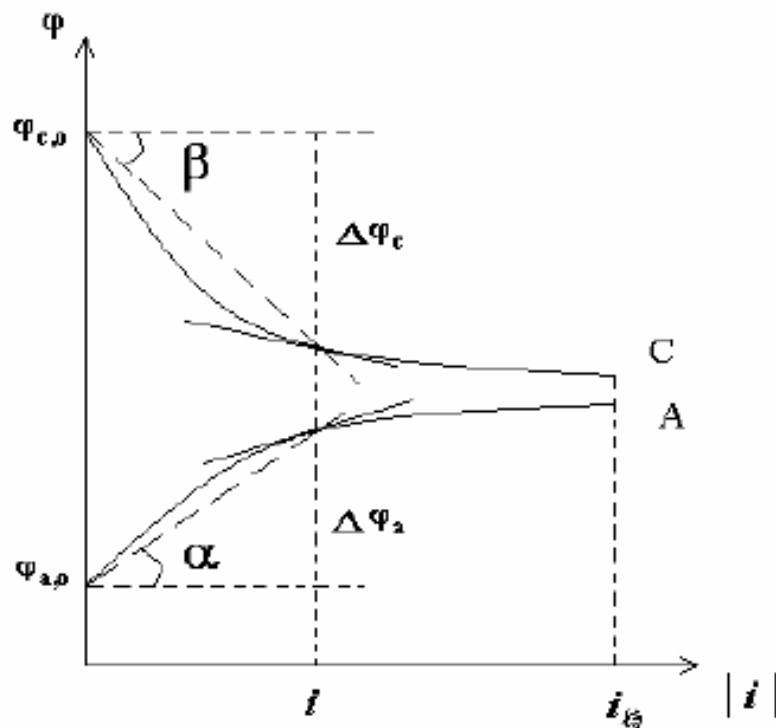
对于化学电源，极化现象是有害的，需要采取措施。

阳极极化和阴极极化

阳极极化： 电位偏离初始电位正移。

阴极极化： 电位偏离初始电位负移。

★ 腐蚀电池的极化包括阳极极化和阴极极化，不过两者的极化程度不相同。





◆极化值

极化程度的大小用极化值表示，记为 ΔE 。

$$\Delta E = E - E_0$$

过电位

$$\eta = E - E_e$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_a = E_a - E_{ea} > 0 \\ \eta_c = E_c - E_{ec} < 0 \end{array} \right.$$



极化曲线

■极化曲线的绘制

$$S_a = S_c$$



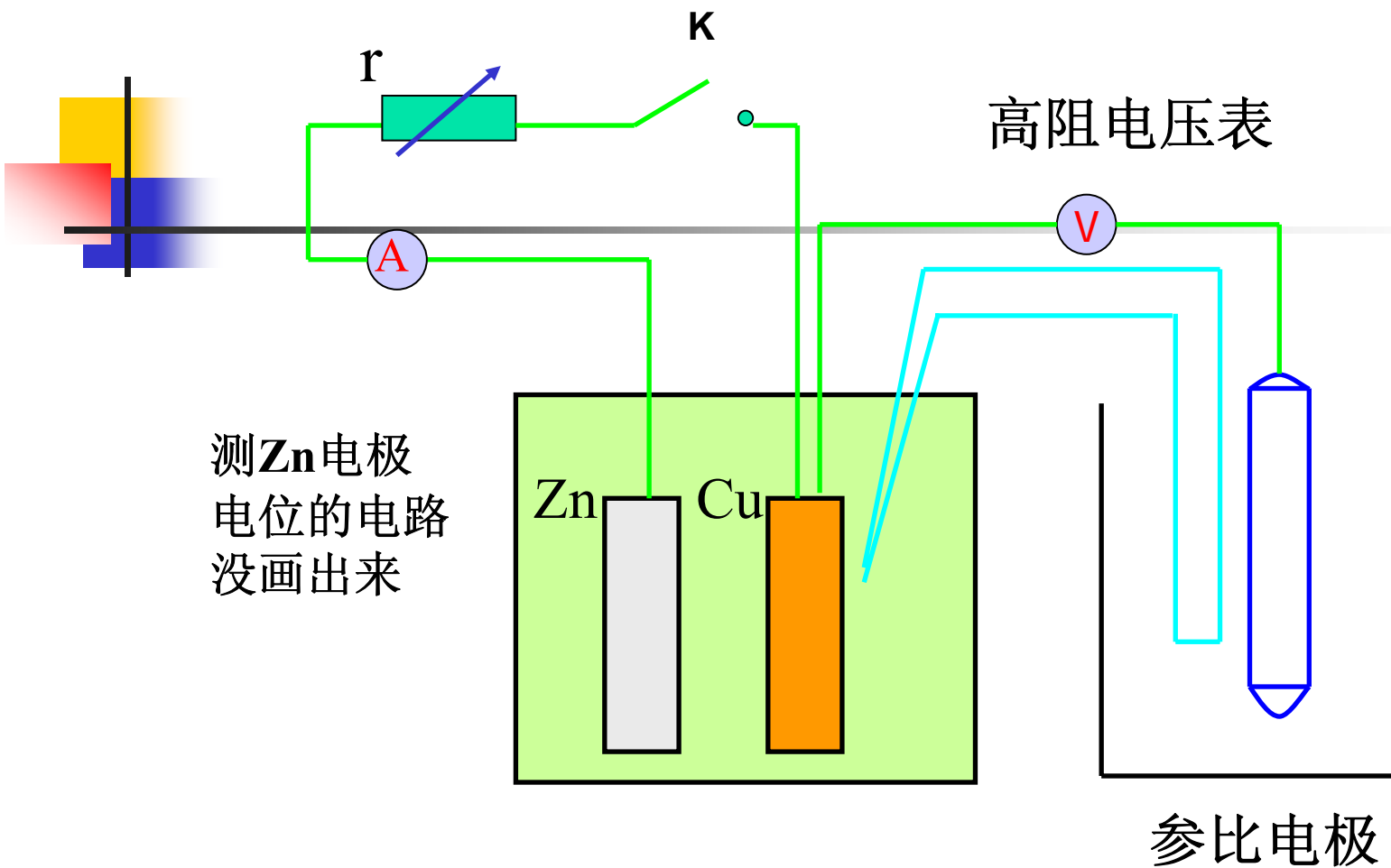
极化曲线的形状与电极面积无关，
只取决于阳极反应和阴极反应的特征。

$$S_a \neq S_c$$



极化曲线的形状与电极的面积有关，
面积改变，极化曲线的形状也改变。

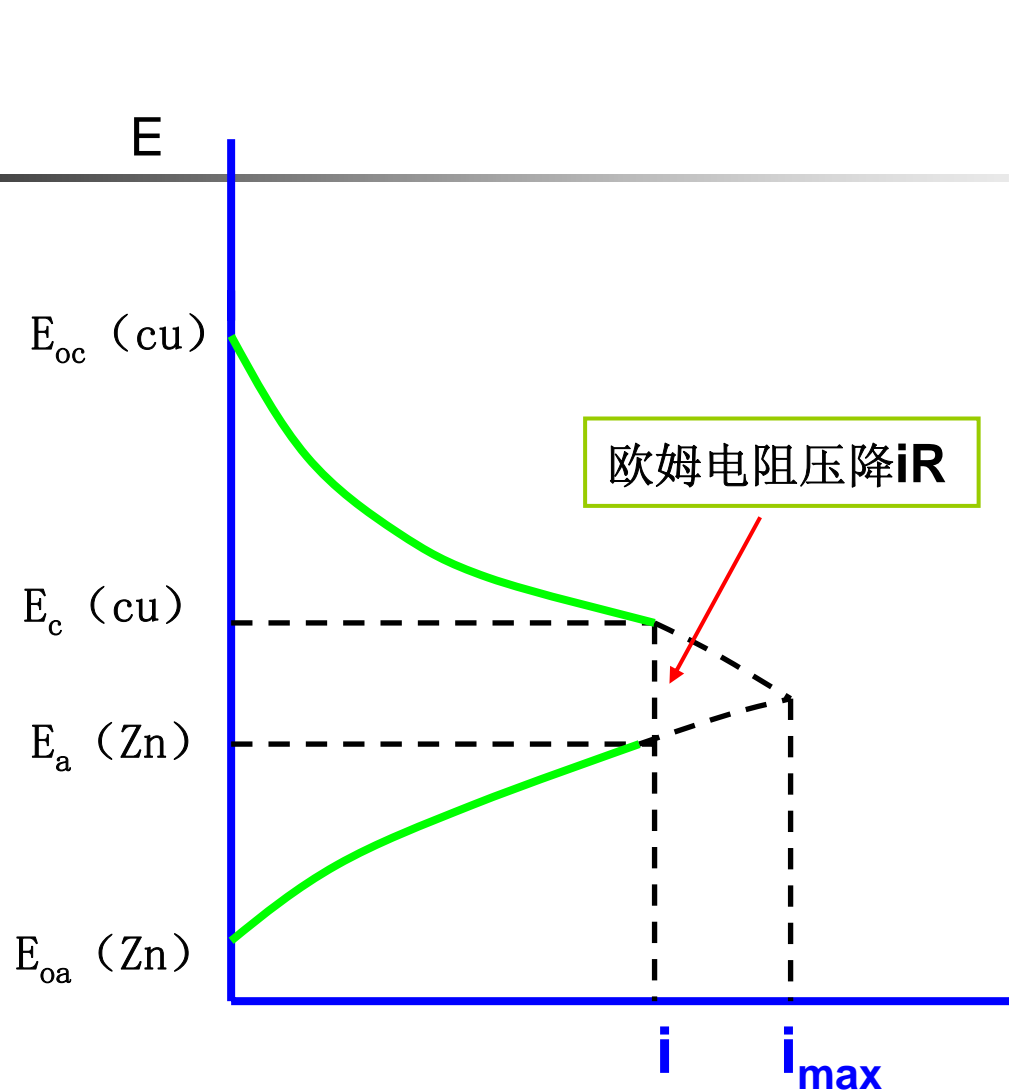
测量电偶腐蚀电池的极化曲线的装置



K 开路时, $i=0$, Cu和Zn的电位分别为静止电位 $E_{oc}(Cu), E_{oa}(Zn)$

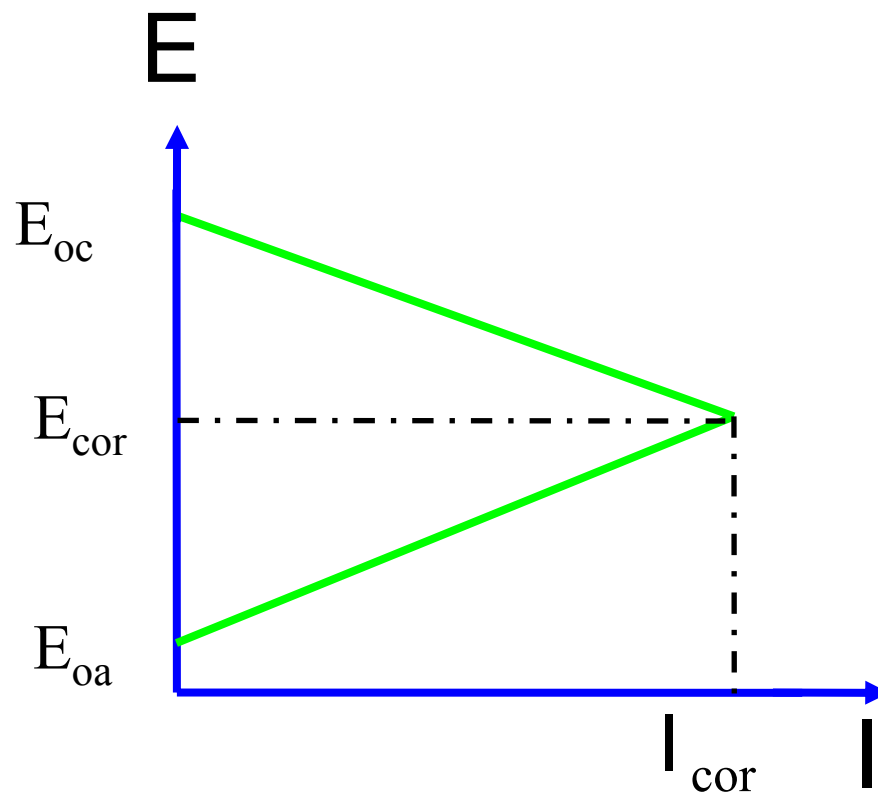
K 闭路时, 电流通, r 减小, 电路欧姆电阻 R 减小, 电流 i 增大, Zn电位正移
Cu电位负移, $E_c(Cu)-E_a(Zn)=iR, R=0, i$ 达到 i_{max}

用上图装置测量的极化曲线（Zn和Cu面积相等）



Evans极化图及其应用

■ Evans极化图





英国科学家Evans是世界最著名的腐蚀专家，大气腐蚀理论创始人，防腐包装技术的奠基者。从事金属保护及金属电化学研究工作。1923年Evans首先提出金属的大气腐蚀理论，并阐述了金属腐蚀的电化学特征，特别强调了水蒸气的影响。

Evans (1889-1962)

Evans极化图的数学表达式

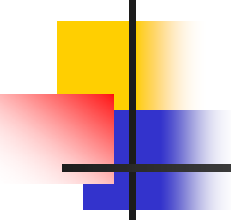
$$E_{oc} - E_{oa} = \left(\frac{E_{oc} - E_c}{I_{cor}} + \frac{E_c - E_a}{I_{cor}} + \frac{E_a - E_{oa}}{I_{cor}} \right) \times I_{cor}$$

$$\frac{E_{oc} - E_c}{I_{cor}}$$

是阴极极化曲线的斜率的绝对值，叫阴极极化率，记为**Pc**，表示阴极反应的阻力。

$$\frac{E_a - E_{oa}}{I_{cor}}$$

是阳极极化曲线的斜率，叫阳极极化率，记为**Pa**，表示阳极反应的阻力。



$$\frac{E_c - E_a}{I_{cor}}$$

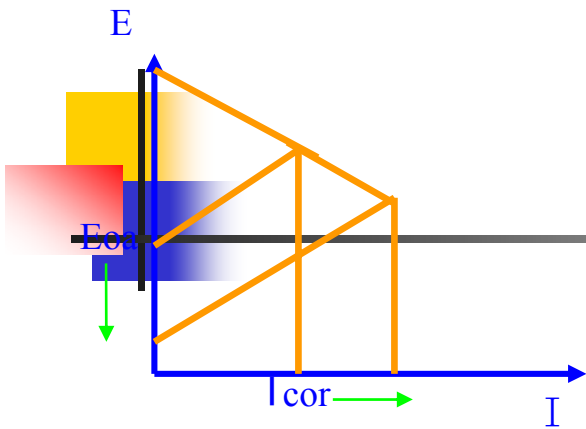
是电路的欧姆电阻**R**，在腐蚀电池中，
主要是溶液电阻**R_s**。

$$I_{cor} = \frac{E_{oc} - E_{oa}}{P_a + P_c + R}$$

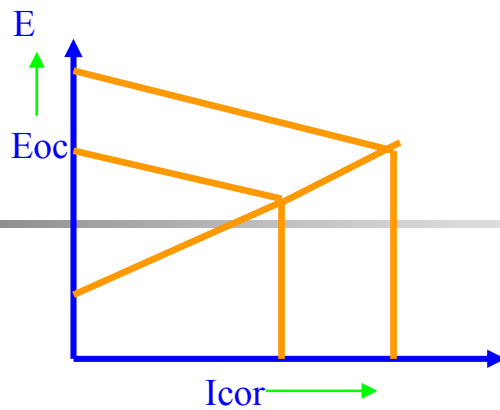
- **Evans极化图的本质特征：**

用极化曲线的斜率来表示腐蚀电池工作的阻力，
电极反应的阻力越大，极化曲线的斜率就越大。

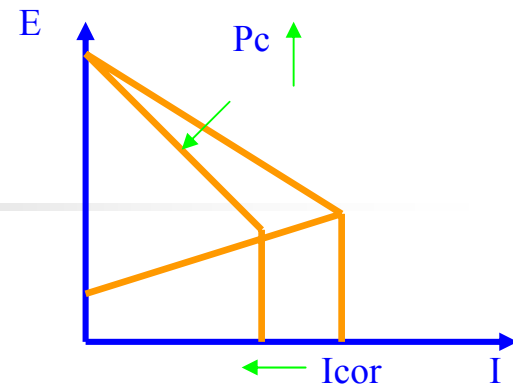
用Evans极化图表示各种因素对腐蚀电流的影响



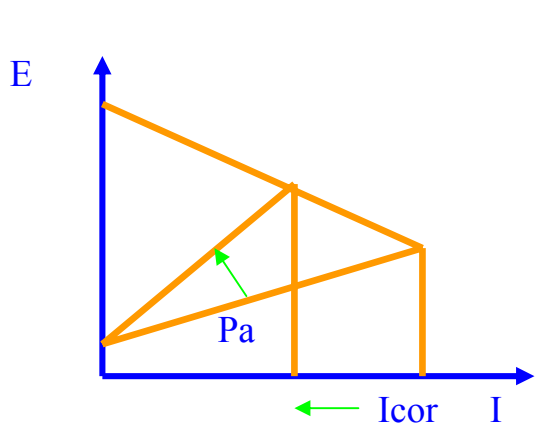
(a) 阳极初始电位负移



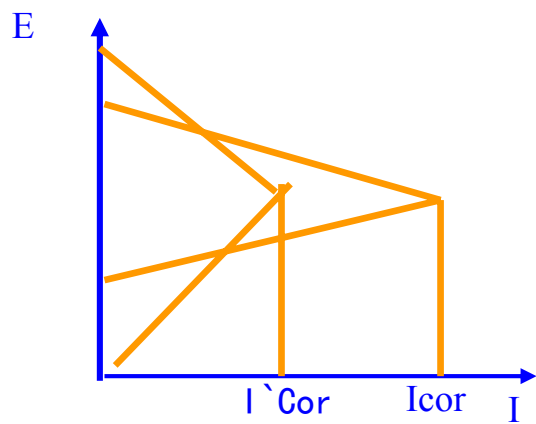
(b) 阴极初始电位正移



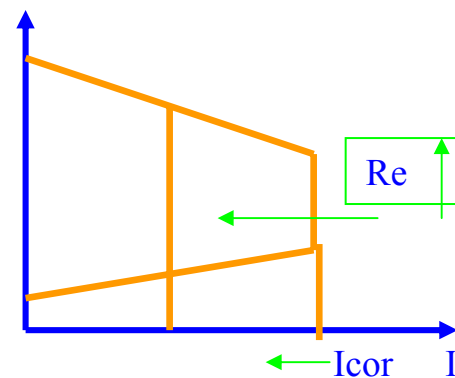
(b) 阴极极化率大



(d) 阳极极化率增大



(e) 初始电位差和阴~阳极极化率共同影响



(f) 溶液欧姆电阻大



- 用Evans极化图表示腐蚀电池的控制类型

$$C_c = \frac{P_c}{P_c + P_a + R}, C_a = \frac{P_a}{P_c + P_a + R}, C_r = \frac{R}{P_c + P_a + R}$$

- (1) 阴极极化控制: $P_c \gg P_a$, R 可以忽略
- (2) 阳极极化控制: $P_a \gg P_c$, R 可以忽略
- (3) 欧姆电阻控制: $R \gg P_a, P_c$



二、 电化学腐蚀倾向

- 电极电位

- ◆ 电极系统和电极反应

- ◆ 电极电位

- ◆ 平衡电位

- ◆ 非平衡电位



● 电化学腐蚀倾向的判断

◆ 自由焓准则

◆ 电位比较准则



电极系统和电极电位

- **电极系统**

金属浸于电解质溶液中所组成的系统。

- **电极反应**

在电极系统金属和溶液界面上发生的
化学反应。

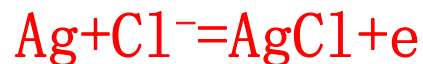


常见的电极反应类型

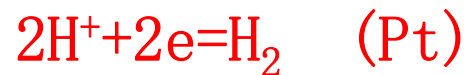
1 第一类金属的电极反应



2 第二类金属的电极反应



3 气体电极反应



4 氧化还原电极反应





金属电极反应的特点：

- 金属材料是电极反应进行的场所和参与者。
- 金属电极是腐蚀电池的阳极反应。
- 气体电极反应和氧化还原电极反应都可能作为腐蚀电池的阴极反应。
- 氢电极反应构成了最基本的参考电极：标准氢电极。



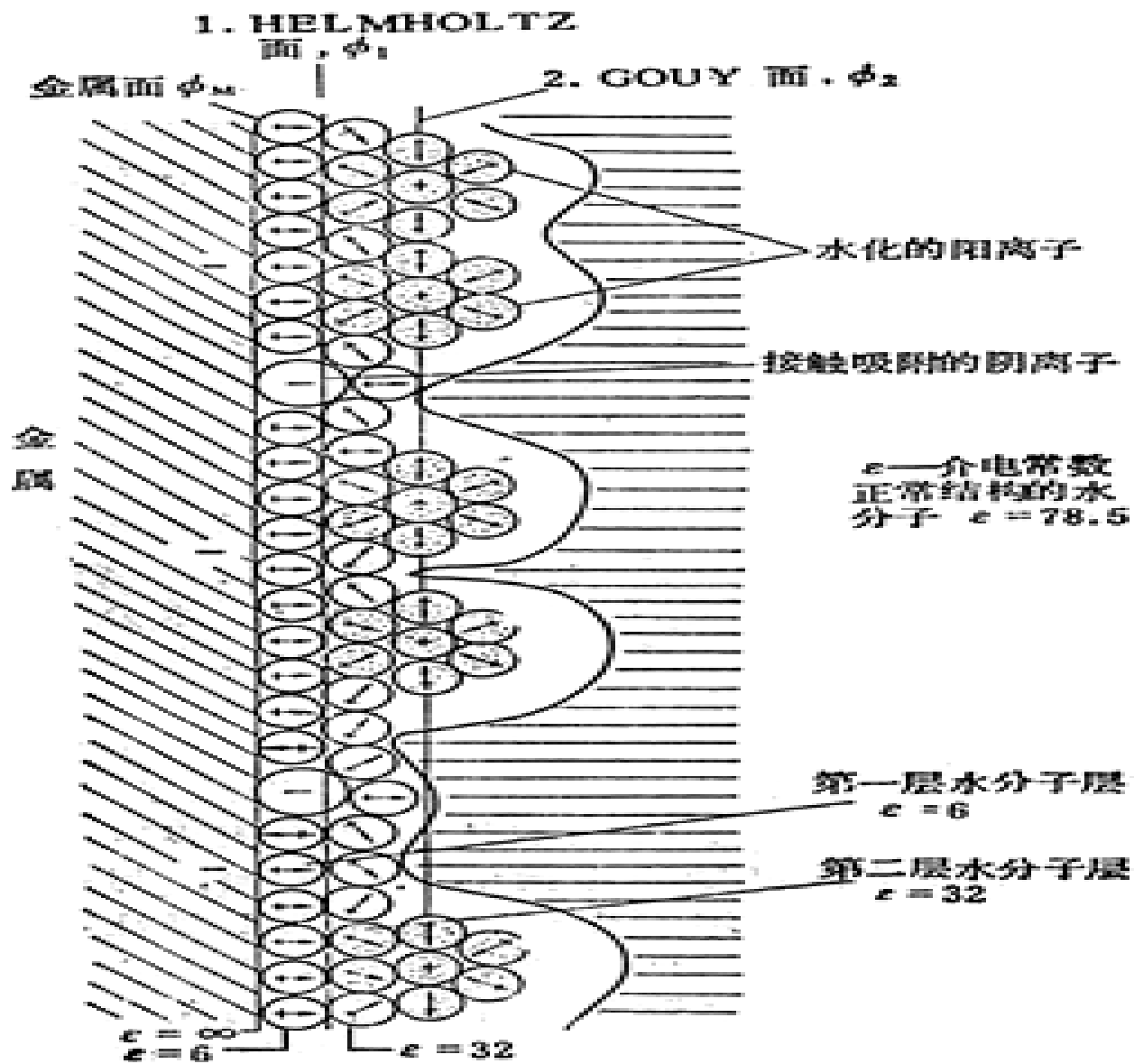
电极电位

■ 双电层

由于金属和溶液的内电位不同，在电极系统的**金属相**和**溶液相**之间存在电位差，因此，两相之间有一个相界区，叫做**双电层**。

电极系统中发生电极反应，两相之间有电荷转移，是形成双电层的一个重要原因。

例如： **Zn/Zn^{2+}** ， **Cu/Cu^{2+}**

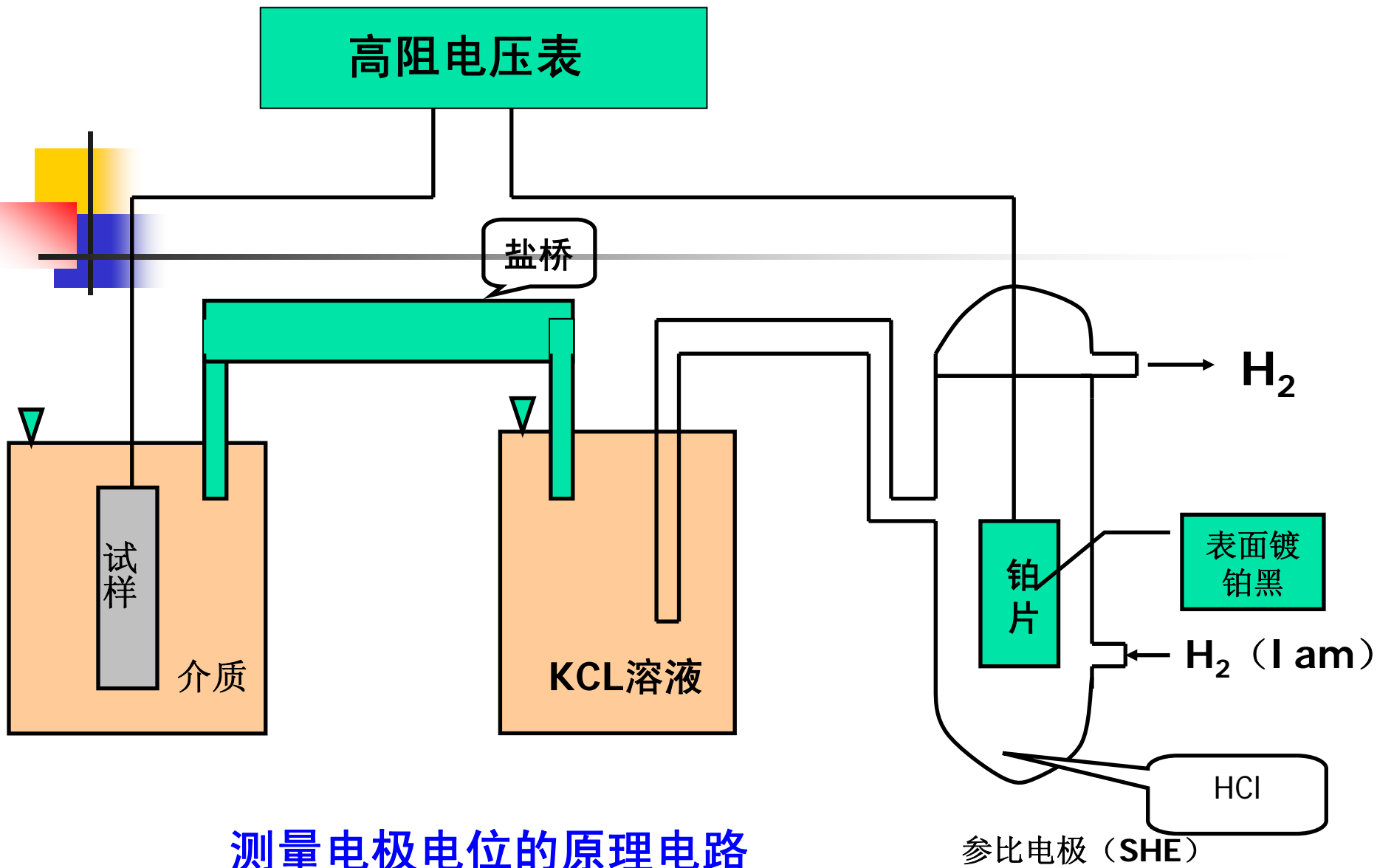


电双层结构示意图



电极电位

- 金属和溶液两相之间的电位差叫做电极系统的**绝对电极电位**，简称电位，记为 φ 。
- 电位的绝对值 φ 无法测量。
- 电极电位的相对值可以测量。
- 电极电位的相对值记为**E**。



测量电极电位的原理电路

使用高阻电压表的目的是保证测量回路中电流极小，
盐桥作用是消除液接电位差，防止溶液污染。



标准氢电极 (SHE)

电极反应



规定标准氢电极的标准电位为零。

- 国际定义是氢标电位 $E(\text{vs SHE})$. 但 SHE使用不方便.
- 实验室常用**SCE**。
- 工程常用**Cu/CuSO₄**
- ※用不同参考电极测量的电位相对值是不同的。

电极电位必须注明参考电极



平衡电位

■ 平衡电位

当电极反应达到平衡时，电极系统的电位称为平衡电位，记为 E_e

当电极系统处于平衡电位时，电极反应的正逆方向速度相等，净反应速度为零。在两相之间物质的迁移和电荷的迁移都是平衡的。



标准电位

- 电极反应的各组分活度(或分压)都为1, 温度为25°C时, 平衡电位 E_e 等于 E^0 , E^0 称为标准电位。
- 标准电位只取决于电极反应的本性, 而平衡电位还与参与电极反应各组分的活度(或分压), 以及温度有关。



电动序

将各种金属的标准电位 E^0 的数值从小到大排列起来，就得到“**电动序**”。

EFS可以清楚地表明各种金属转变为氧化状态的倾向。在氢之前的金属的 E^0 为负值，称负电性金属；在氢之后的金属的 E^0 为正值，称正电性金属。

※电动序可以用来粗略地判断金属的腐蚀倾向

金属在25度时的标准电极电位 E° (V, SHE)

电 极 反 应	E°	电 极 反 应	E°
$K=K^+ + e$	-2.925	$Ni=Ni^{2+} + 2e$	-0.250
$Na=Na^+ + e$	-2.714	$Mo=Mo^{3+} + 3e$	-0.2
$Mg=Mg^{2+} + 2e$	-2.37	$Sn=Sn^{2+} + 2e$	-0.136
$Al=Al^{3+} + 3e$	-1.66	$Pb=Pb^{2+} + 2e$	-0.126
$Ti=Ti^{2+} + 2e$	-1.63	$Fe=Fe^{3+} + 3e$	-0.036
$Mn=Mn^{2+} + 2e$	-1.18	$H_2=2H^+ + 2e$	0.000
$Cr=Cr^{2+} + 2e$	-0.913	$Cu=Cu^{2+} + 2e$	+0.337
$Zn=Zn^{2+} + 2e$	-0.762	$Cu=Cu^+ + e$	+0.521
$Cr=Cr^{3+} + 3e$	-0.74	$2Hg=Hg_2^{2+} + 2e$	+0.189
$Fe=Fe^{2+} + 2e$	-0.440	$Ag=Ag^+ + e$	+0.799
$Cd=Cd^{2+} + 2e$	-0.402	$Hg=Hg^{2+} + 2e$	+0.854
$Mn=Mn^{3+} + 3e$	-0.283	$Pt=Pt^{2+} + 2e$	+1.19
$Co=Co^{2+} + 2e$	-0.277	$Au=Au^{3+} + 3e$	+1.50

腐
蚀
热
力
学



非平衡电位

当电极反应不处于平衡状态，电极系统的电位称为**非平衡电位**。

偏离平衡的原因：

- (1) 有**外电流**流入或流出，使平衡状态被打破。
- (2) 电极表面**不只一个电极反应**，它们的电位都将偏离平衡电位。

※金属腐蚀的电极反应必然偏离平衡，故非平衡电位的讨论十分重要。



电化学腐蚀倾向的判断

- 自由焓准则

当 $\Delta G < 0$ ，则腐蚀反应能自发进行。

$|\Delta G|$ 愈大，则腐蚀倾向愈大。

当 $\Delta G = 0$ ，腐蚀反应达到平衡。

当 $\Delta G > 0$ ，腐蚀反应不能自发进行。



小结：

- 金属在电解质水溶液中发生电化学腐蚀的原因：**热力学不稳定，自由焓减小。**
- 自由焓的变化不仅与**金属**有关，还与溶液中参与反应的各组分的**活度** (或分压) 及**溶液温度**有关。



• 电位比较准则

$$\Delta G = -nFE = -nF (E_{ec} - E_{ea})$$

腐蚀反应 $\Delta G < 0$

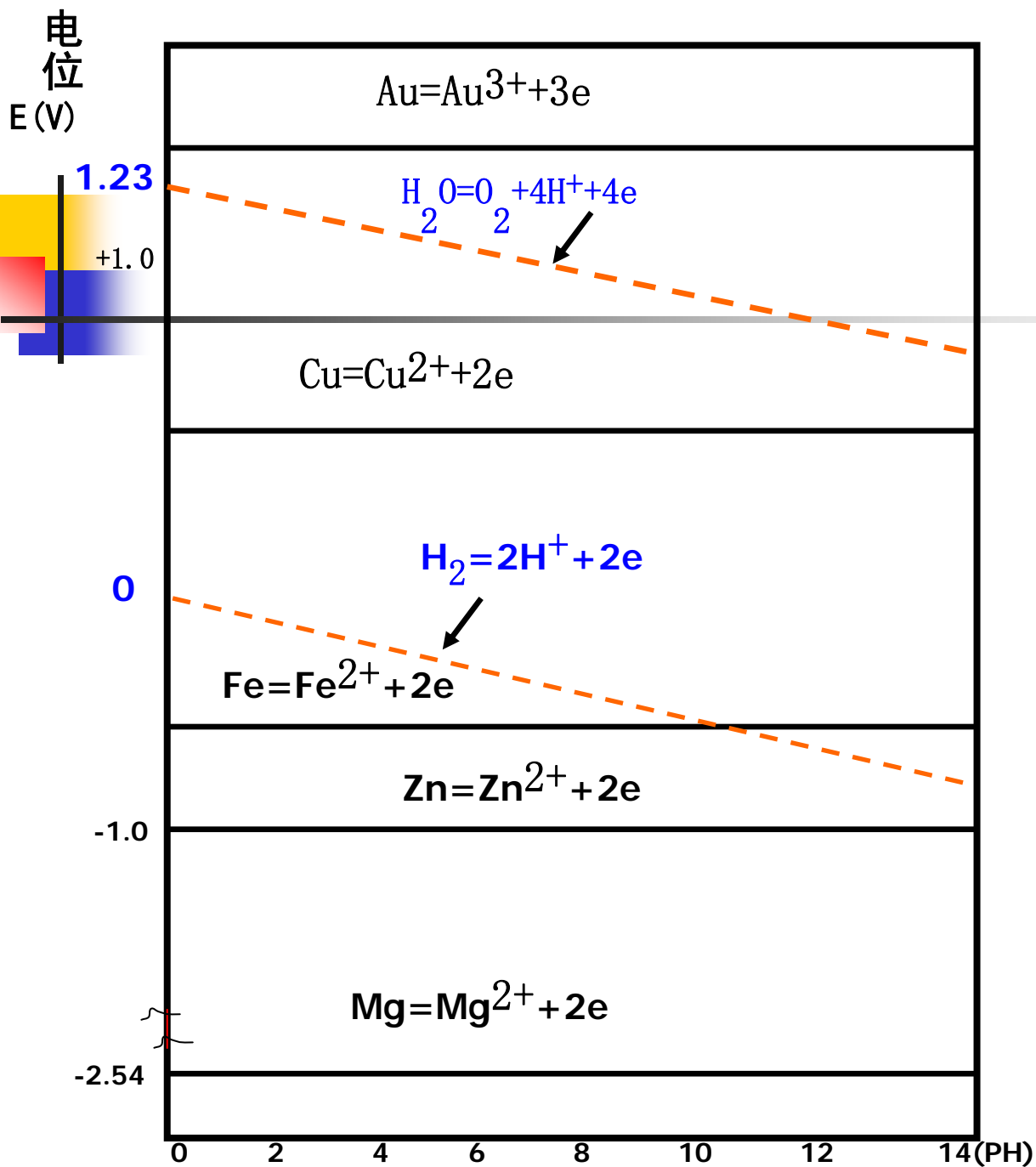
$$E_{ec} > E_{ea}$$

判断电化腐蚀倾向的**电位比较准则**：

如果 $E_{ea} < E_{ec}$ ，则电化腐蚀能够发生。

差值 $(E_{ec} - E_{ea})$ 愈大，腐蚀的倾向愈大。

由电位比较判断电化学腐蚀的可能性和倾向



返回



电位—pH平衡图

- 什么是电位—pH平衡图
- 电位—pH平衡图的绘制

以Fe-H₂O体系为例，说明电位—pH平衡图的绘制方法。

腐蚀热力学

常见电化学腐蚀的电极反应的

标准电位 E^0 (25°C)

电极反应	$E^0(V)$
$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e$	-0.876
$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e$	-0.809
$H_2 = 2H^+ + 2e$	0.000
$Ag + Cl^- = AgCl + e$	+0.224
$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e$	+0.27
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$	+0.771
$HNO_2 + H_2O = NO_3^- + 3H^+ + 2e$	+0.94
$4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e$	+0.401
$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$	+1.229

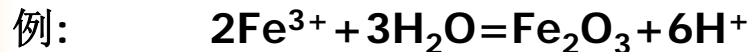
Fe-H₂O体系的

标准化学位 μ^0 (25°C)

	组分	$\mu^0(KT/mol)$
离子	OH^-	-157.354
	Fe^{2+}	-84.966
	Fe^{3+}	-10.590
	$FeOH^{2+}$	-234.01
	$HFeO_2^-$	-379.32
	FeO_4^{2-}	-467.46
	H_2O	-237.276
固态物质	$Fe(OH)_2$	-483.718
	$Fe(OH)_3$	-694.790
	Fe_3O_4	-1014.565
	Fe_2O_3	-741.25
H ⁺ , Fe, H ₂ , O ₂ 的 μ^0 为 0		

Fe-H₂O系的三类平衡关系式

(1) 化学反应(反应式中无电子参加)

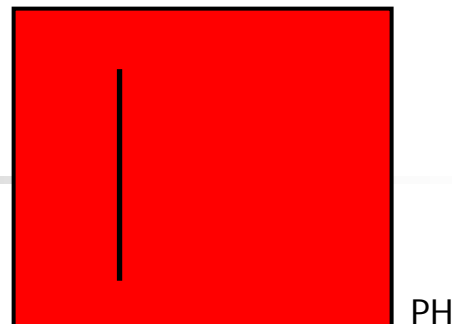


由 $\Delta G = \Delta G^\circ + 6RT \ln a_{\text{H}^+} - 2RT \ln a_{\text{Fe}^{3+}} = 0$

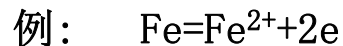
得 $\lg a_{\text{Fe}^{3+}} = \Delta G^\circ / (+6RT) - 3\text{PH} = 0.723 - 3\text{PH}$

对取定的 $a_{\text{Fe}^{3+}}$, 是一条垂直线

E



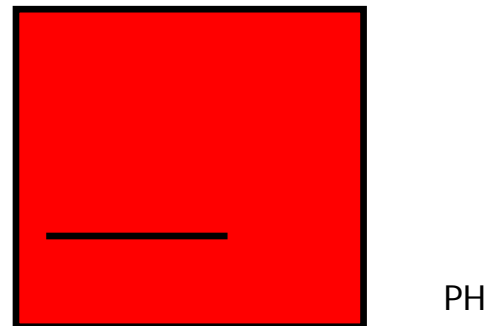
(2) 无H⁺参与的电极反应



$E_e = E^\circ + RT/2F \ln a_{\text{Fe}^{2+}} = -0.44 + 0.02951 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$

对取定的 $a_{\text{Fe}^{2+}}$, 是一条水平线

E



(3) 有H⁺参与的电极反应

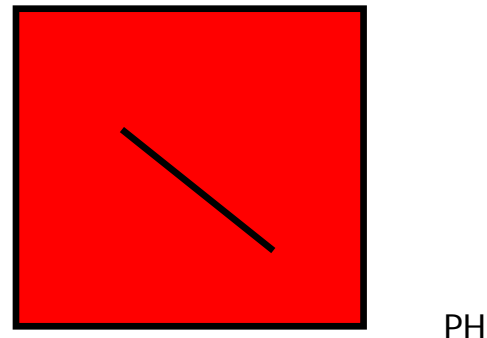


$E_e = E^\circ + 3RT/F \ln a_{\text{H}^+} - R5/F \ln a_{\text{Fe}^{2+}}$

$= 0.728 - 0.1773\text{PH} - 0.05911 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$

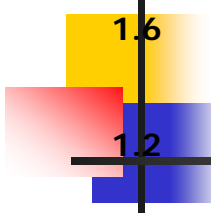
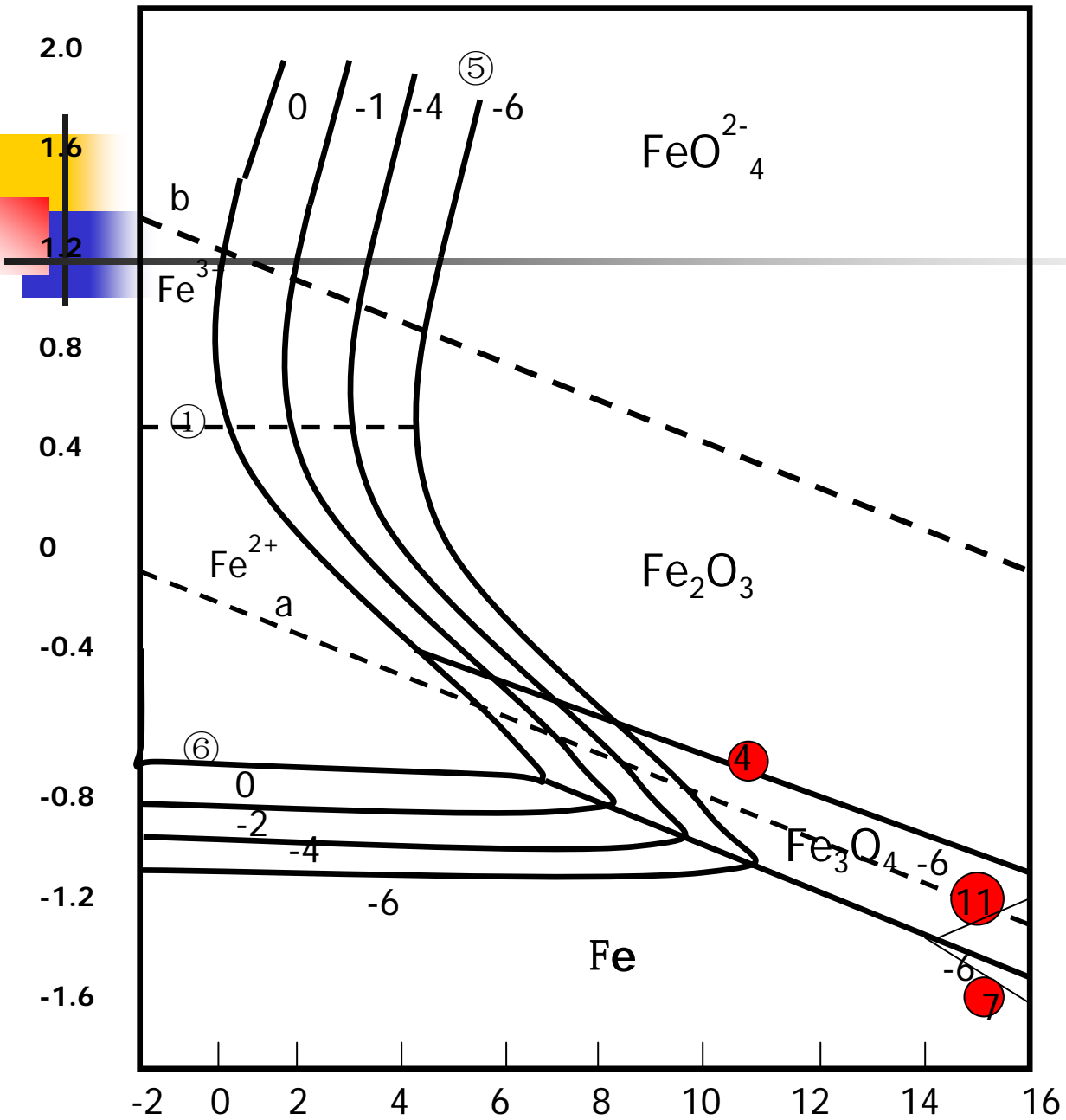
对取定的 $a_{\text{Fe}^{2+}}$, 是一条斜线, 斜率为 -0.1773

E



铁水体系的电位—pH平衡图 (25度)

平衡图相为 Fe 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4





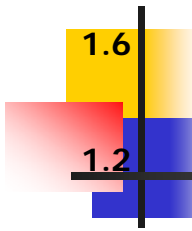
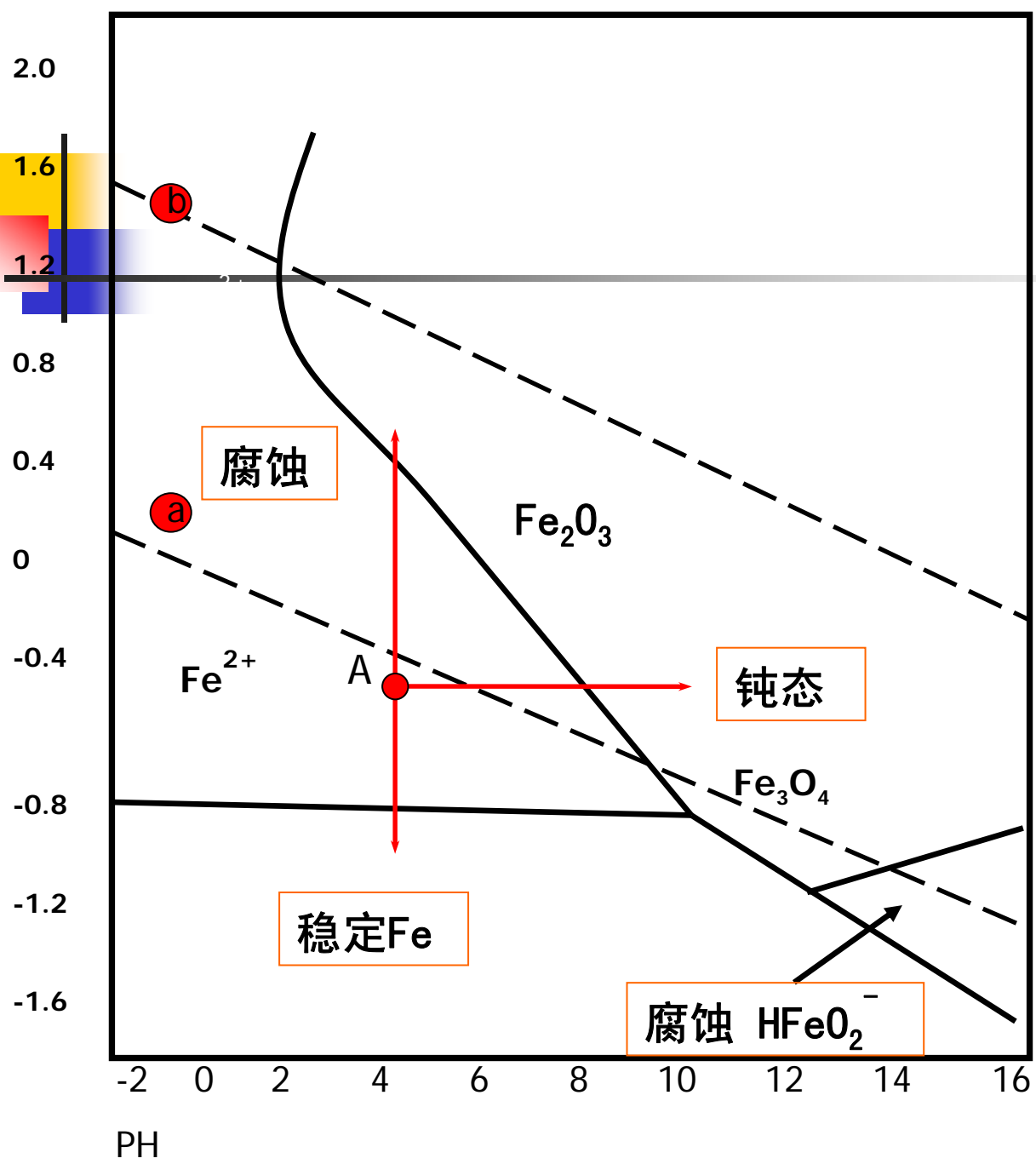
■ 电位—pH图上的区域

以离子活度等于 10^{-6} mol/L (作为金属发生腐蚀的界限)的平衡线为边界线, 电位—pH平衡图被划分为三种区域。

- (1) 稳定区(免蚀区)
- (2) 腐蚀区
- (3) 钝化区

铁—水体系在25度的电位—PH平衡图

三种区域的划分





• 电位—pH平衡图的应用

(1) 预测腐蚀的可能性及其类型

(2) 指示腐蚀控制的途径



电位—pH平衡图的局限和发展

- 只能分析腐蚀倾向，不能指示腐蚀速度。
- 仅适用于分析金属—水简单体系在室温下的腐蚀行为。
- 只涉及纯金属，而工程上多使用合金。
- pH值是指处于平衡状态的溶液pH值，而金属表面附近溶液的pH值与主体溶液pH值是有差别的。



腐蚀速度的表示方法

失重腐蚀速度 V^-

$$V^- = \frac{\Delta w^-}{s \cdot t}$$

单位: $g / m^2 \cdot h$

年腐蚀深度 V_p

$$V_p = \frac{\Delta h}{t}$$

单位: mm/y

V^- 与 V_p 之间的换算

$$V_p = 8.76 \frac{V^-}{\rho}$$



三、 金属的钝化

钝化现象

- 研究钝化现象的意义
- 钝化现象的实验规律
- 金属钝化的定义



钝化现象

- **研究钝化现象的意义**

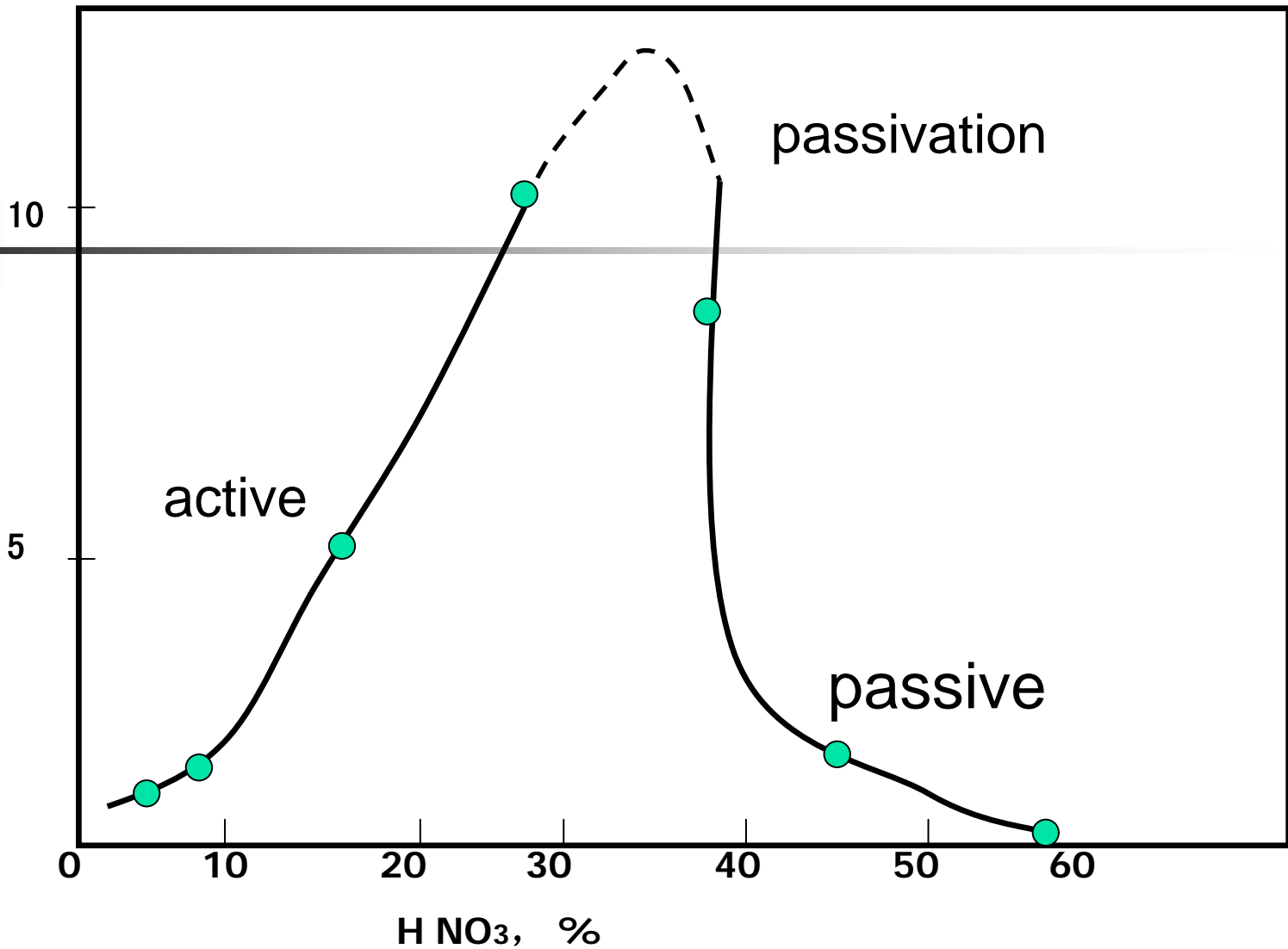
金属从**活态**向**钝态**的转变叫做钝化。

提高金属材料的钝化性能

促使金属材料在使用环境中钝化，是腐蚀控制的最有效途径之一。

腐蚀速度

($\times 10^3 \text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$)



Fe (Armco) 的腐蚀速度与硝酸浓度的关系 (25°C)

返回



• 钝化现象的实验规律

钝态的特征

- (1) 腐蚀速度大幅度下降。
- (2) 电位强烈正移。
- (3) 钝化膜的稳定性。
- (4) 钝化只是金属表面性质的改变。



•影响钝化的因素

(1) 金属材料

各种金属钝化的难易程度有很大不同。

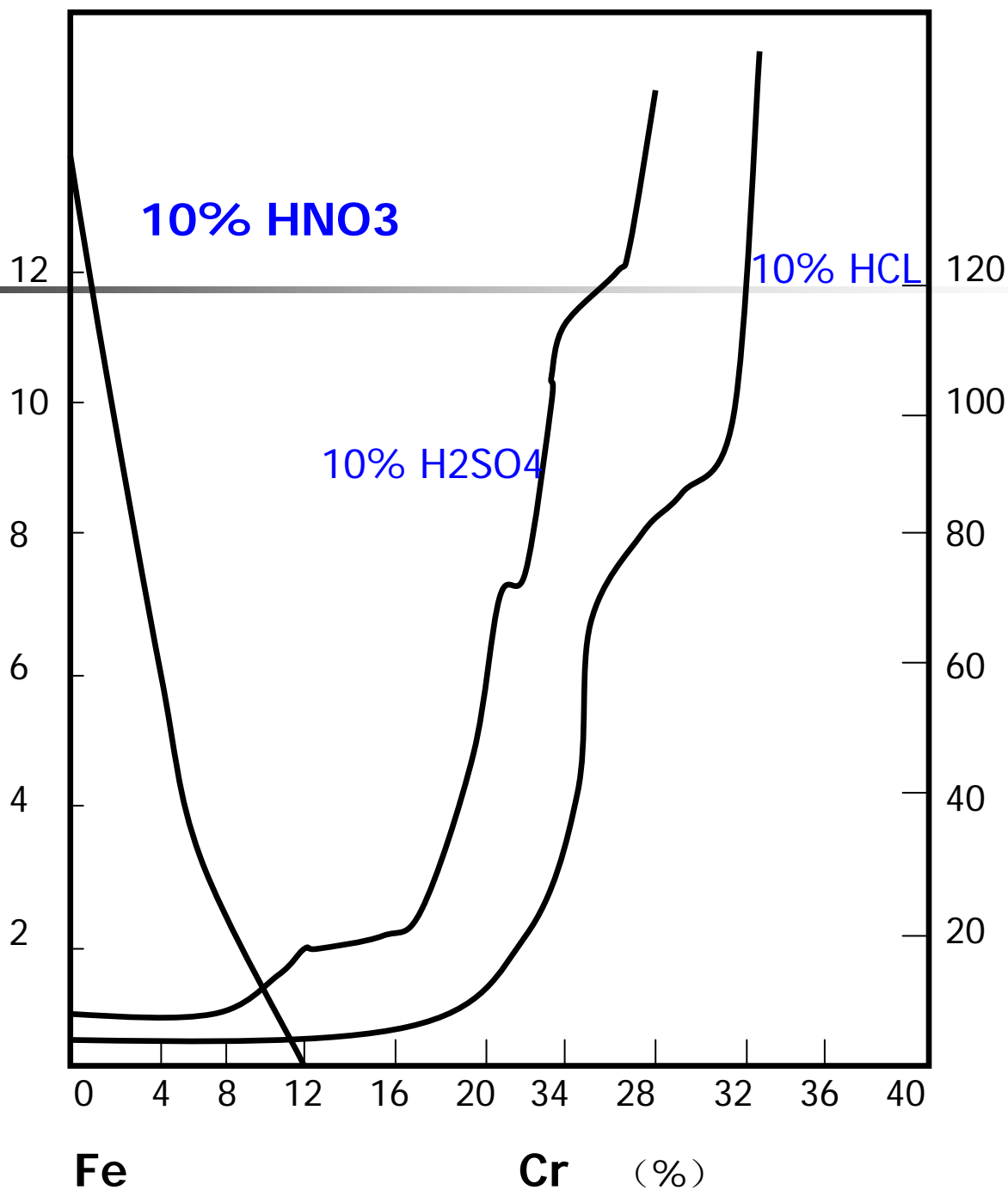
易钝化金属：如钛、铬、钼、镍、铁等，

自钝化金属：如钛、铬、铝。

将钝化性能很强的金属(如铬)加入到钝化性能较弱的金属(如铁)中，组成固溶体合金，加入量对合金钝化性能的影响符合**Tamman定律**（ **$n/8$ 定律**），铁铬合金的钝化能力能大大提高。

铁铬合金的腐蚀速度与铬含量的关系(25度)

腐蚀速度
(毫克/厘米²·小时)





(2) 环境

能使金属钝化的介质称为钝化剂。多数钝化剂都是氧化性物质，如氧化性酸（硝酸，浓硫酸，铬酸），氧化性酸的盐（硝酸盐，亚硝酸盐，铬酸盐，重铬酸盐等），氧也是一种较强钝化剂。

(3) 温度

降低温度有利于钝化的发生，反之亦然。



(4) 金属表面在空气中形成的氧化物膜对钝化有利。

(5) 有许多因素能够破坏金属的钝态，使金属活化。

这些因素包括：活性离子(特别是氯离子)和还原性气体(如氢)，非氧化性酸(如盐酸)，碱溶液(能破坏两性金属如铝的钝态)，阴极极化，机械磨损。

返回



阳极钝化

某些腐蚀体系在自然腐蚀状态不能钝化，但通入外加阳极极化电流时能够使金属钝化(电位强烈正移，腐蚀速度大降低)。这称为**阳极钝化，或电化学钝化**。

金属在介质中依靠自身的作用实现的钝化则叫做**化学钝化**。

★阳极钝化和化学钝化的**实质**是一样的。



• 金属钝化的定义

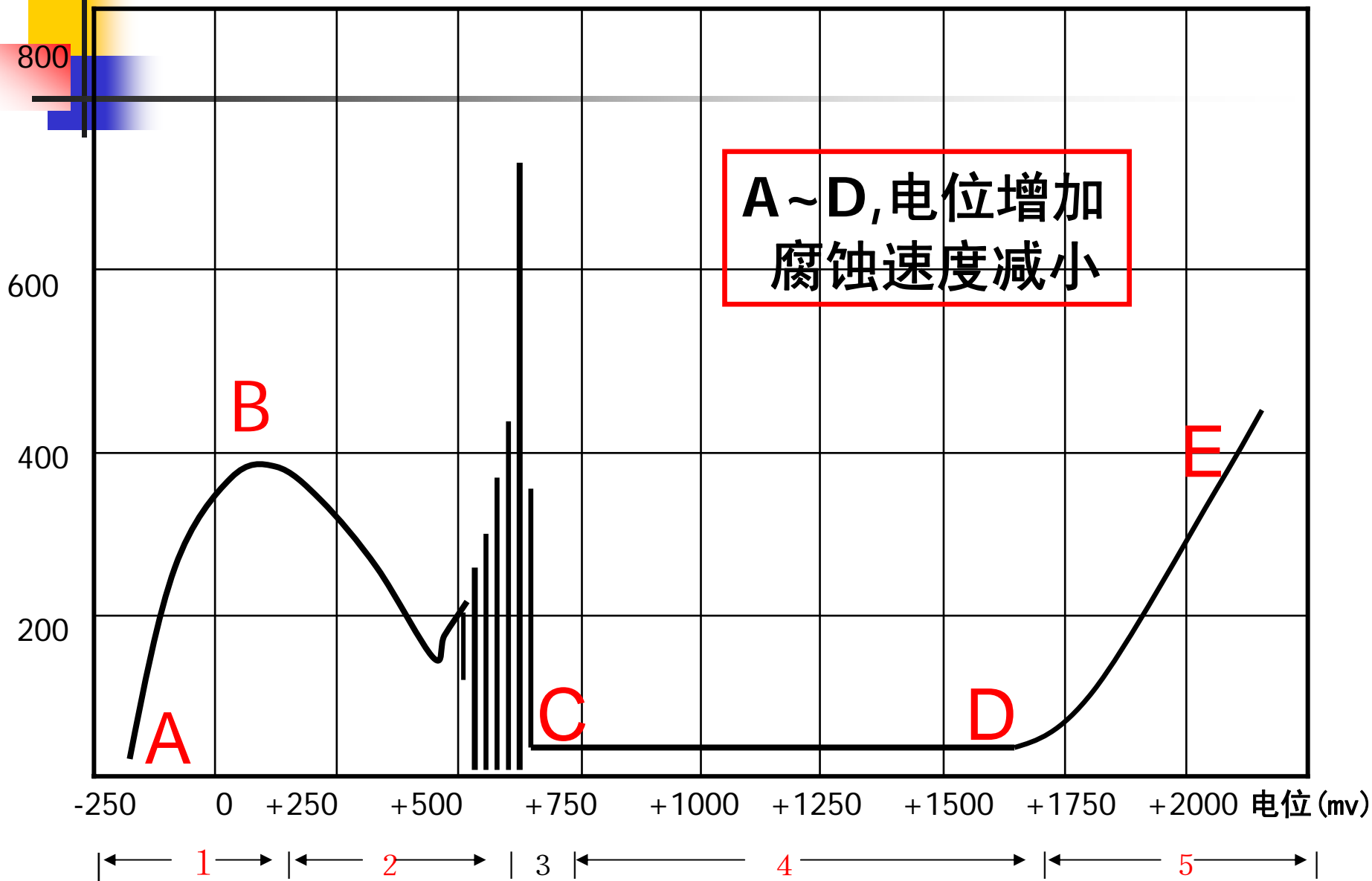
在一定条件下，当金属的**电位**由于外加阳极电流或局部阳极电流而**移向正**方向时，原来活泼溶解的金属表面状态会发生突变。金属的**溶解速度**则急速下降。这种表面状态的突变过程叫做**钝化**。

****腐蚀速度大幅度下降和电位强烈正移是金属钝化的两个必要标志，二者缺一不可。**

钝化体系的阳极极化曲线

(Fe在10% H₂SO₄中)

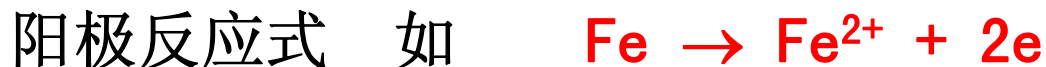
电流密度*i*(mA/cm²)



钝化体系的极化曲线

■ 阳极钝化的阳极极化曲线

(1) **AB段**，称为**活性溶解区**



(2) **BC段**，称为**钝化过渡区**



(3) **CD段**，称为**稳定钝化区**，简称**钝化区**

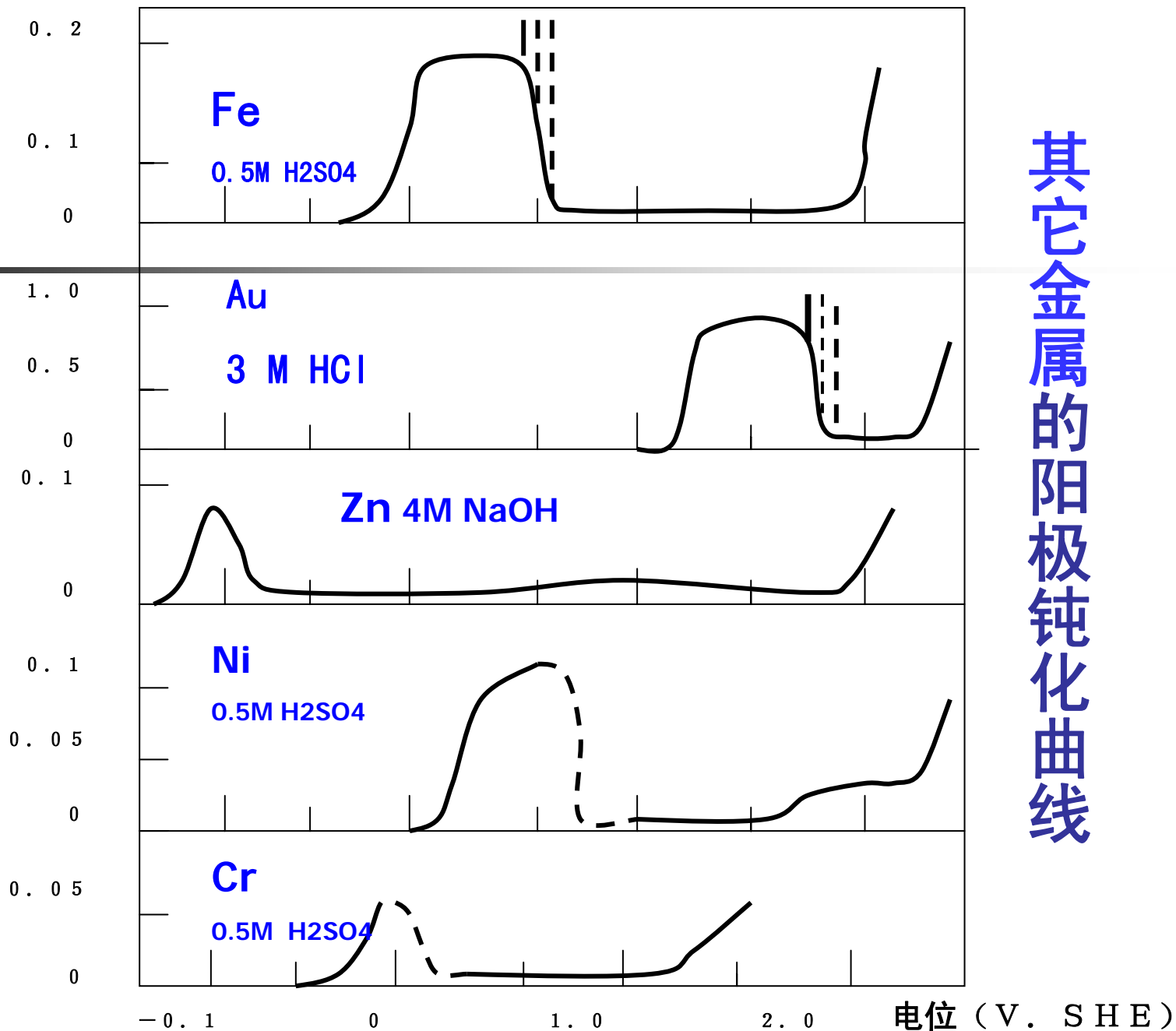


(4) **DE段**，称为**过钝化区**



电流密度 (mA/cm²)

其它金属的阳极钝化曲线



钝化参数

(1) 致钝电流密度, $i_{致}$

$i_{致}$ 表示腐蚀体系钝化的难易程度。

(2) 致钝化电位, E_p

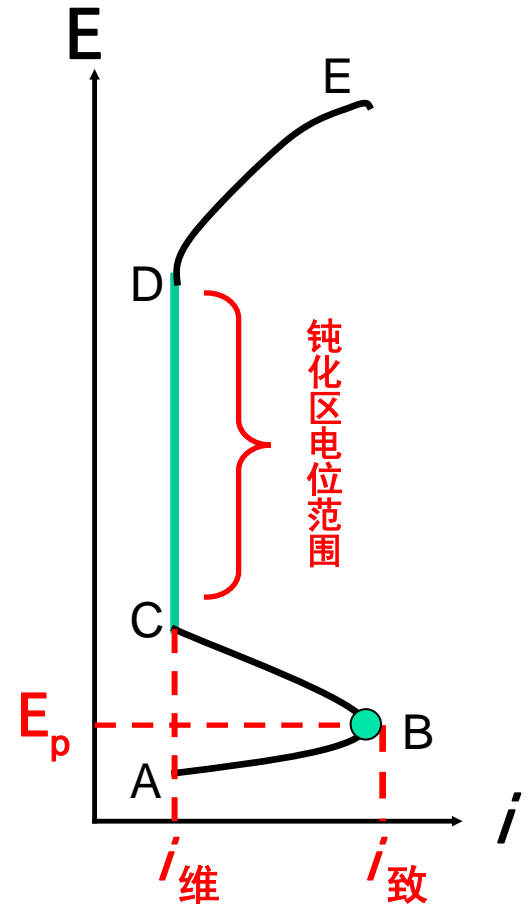
阳极极化的极化电位超过 E_p 才能使金属钝化。

(3) 维钝电流密度, $i_{维}$

$i_{维}$ 对应于金属钝化后的腐蚀速度。

(4) 钝化区电位范围

钝化区电位范围愈宽, 表明金属钝态愈稳定。





阳极保护

用阳极钝化方法达到减小金属腐蚀的目的，这种防护技术叫做**阳极保护**。

阳极保护的适用条件是：

- (1) 具有活态—钝态转变。
- (2) 阳极极化时必须使金属的电位正移到稳定钝化区内。

★**阳极保护是危险性保护**



四、局部腐蚀

概述

- ◆ 定义
- ◆ 主要类型
- ◆ 危害性
- ◆ 发生局部腐蚀的条件



概述

- 定义

局部腐蚀是指金属表面局部区域的腐蚀破坏比其余表面大得多，从而形成坑洼、沟槽、分层、穿孔、破裂等破坏形态。



主要类型

- (1) 晶间腐蚀、缝隙腐蚀
- (2) 电偶腐蚀、氢损伤、细菌腐蚀、杂散电流腐蚀
- (3) 小孔腐蚀、选择性腐蚀
- (4) 应力腐蚀、磨损腐蚀



危害性

局部腐蚀破坏有如下**特征**：

- 复杂性
- 集中性
- 突发性



发生局部腐蚀的条件

- (1) 金属方面或溶液方面存在较大的电化学生不均一性。
- (2) 阳极区和阴极区的电化学生条件差异在腐蚀过程中一直保持下去。



电偶腐蚀

- ◆发生电偶腐蚀的几种情况
- ◆电偶腐蚀的影响因素



电偶腐蚀



More
Noble

Less
Noble

- 发生电偶腐蚀的几种情况

(1) 异金属部件的组合。

(2) 金属镀层。

(3) 金属表面的导电性非金属膜。

(4) 气流或液流带来的异金属沉积。



电偶腐蚀

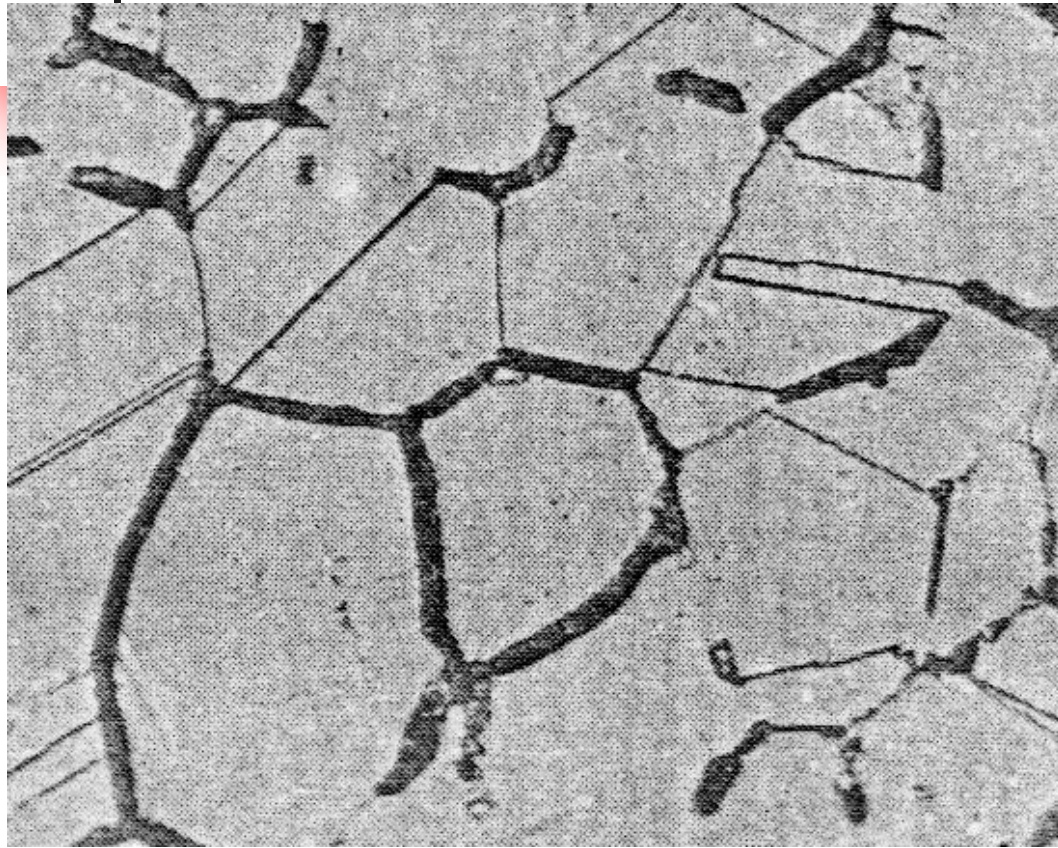
晶间腐蚀



晶间腐蚀指腐蚀主要发生在金属材料晶粒的晶粒间界区，沿着晶界发展，即晶界区溶解速度远大于晶粒溶解速度。

■ 发生晶间腐蚀的电化学条件

- (1) 晶粒和晶界区的组织不同，因而电化学性质存在显著差异。 ——内因
- (2) 晶粒和晶界的差异要在适当的环境下才能显露出来。 ——外因



晶间腐蚀



选择性腐蚀

◆黄铜脱锌

◆灰铸铁石墨化

选择性腐蚀



选择性腐蚀包括成分选择性腐蚀和组织选择性腐蚀。

- 黄铜脱锌
 - 破坏形式

脱锌破坏形式主要有层状和栓状两类。



●影响因素

- (1) 锌含量高的黄铜容易发生脱锌。
- (2) 黄铜中加入锡、砷、锑可以抑制脱锌。
- (3) 溶液的停滞状态，含氯离子，黄铜表面存在多孔水垢或沉积物(易形成缝隙)，都能促进脱锌。
- (4) 溶液的pH值可以影响脱锌的类型。



• 灰铸铁石墨化

灰铸铁中含有网状石墨，发生腐蚀时石墨为腐蚀电池阴极，铁素体组织为阳极。铁发生选择性溶解，留下石墨残体骨架。从外形看并无多大的改变，但机械强度严重下降，极易破损。灰铸铁构件、管道在水中和土壤中极易发生这种腐蚀破坏。

孔蚀和缝隙腐蚀



孔蚀

孔蚀即小孔腐蚀，亦称点蚀。腐蚀破坏形态是金属表面局部位置形成蚀孔或蚀坑，一般孔深大于孔径。

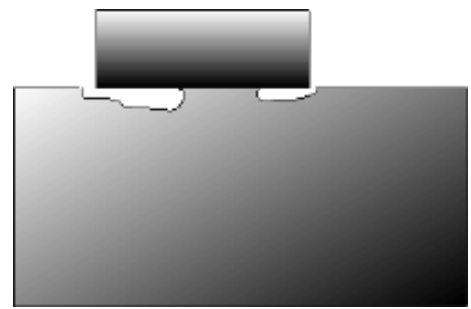


■ 腐蚀的破坏特征

- (1) 破坏高度集中
- (2) 蚀孔的分布不均匀
- (3) 蚀孔通常沿重力方向发展
- (4) 蚀孔口很小，而且往往覆盖有固体沉积物，因此不易发现。
- (5) 孔蚀发生有或长或短的孕育期(或诱导期)。



縫隙腐蝕



縫隙腐蝕是指腐蝕破壞發生在金屬表面上的縫隙部位，在縫隙內區域，腐蝕破壞形態可以是蝕孔，蝕坑，也可能是全面腐蝕。



● 縫隙种类

- ◆ 机器和设备上的**结构**縫隙
- ◆ 固体**沉积**(泥沙、腐蚀产物等)形成的縫隙。
- ◆ 金属表面的**保护模** (如瓷漆、清漆、磷化层、金属涂层)与金属基体之间形成的縫隙。



• 縫隙尺寸

造成縫隙腐蝕的縫隙是狹縫，一般認為其尺寸在**0.025 ~ 0.1毫米**範圍。寬度太小則溶液不能進入，不會造成縫內腐蝕；寬度太大則不會造成物質遷移困難，縫內腐蝕和縫外腐蝕無大的差別。



• 影响因素

(1) 金属材料

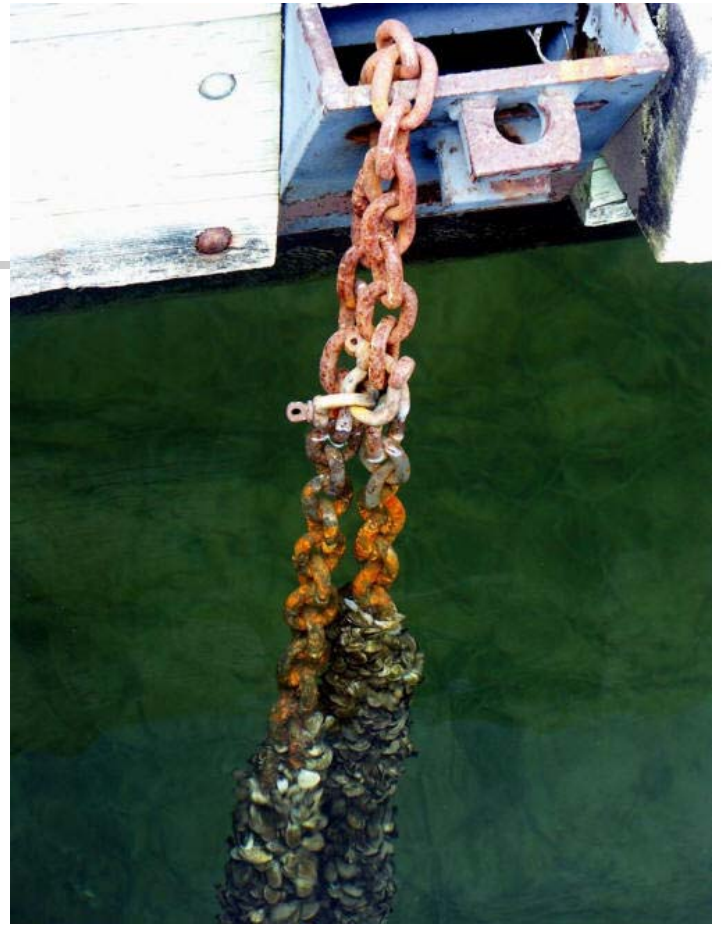
几乎所有的金属材料都会发生缝隙腐蚀，钝态的金属对缝隙腐蚀最为敏感。

(2) 环境

几乎所有溶液中都能发生缝隙腐蚀，以含溶解氧的中性氯化物溶液最常见。



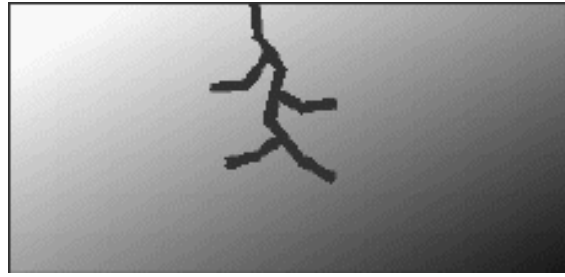
孔蚀



縫隙腐蝕



应力腐蚀



应力腐蚀是应力和环境腐蚀的联合作用造成的金属破坏。在固定(静止)应力情况,称为**应力腐蚀破裂(或应力腐蚀开裂)**,记为**SCC**;在循环应力情况,称为**腐蚀疲劳**,记为**CF**。

产生应力腐蚀破裂的材料-介质组合

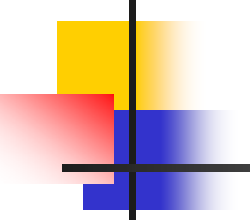
(局部腐蚀)

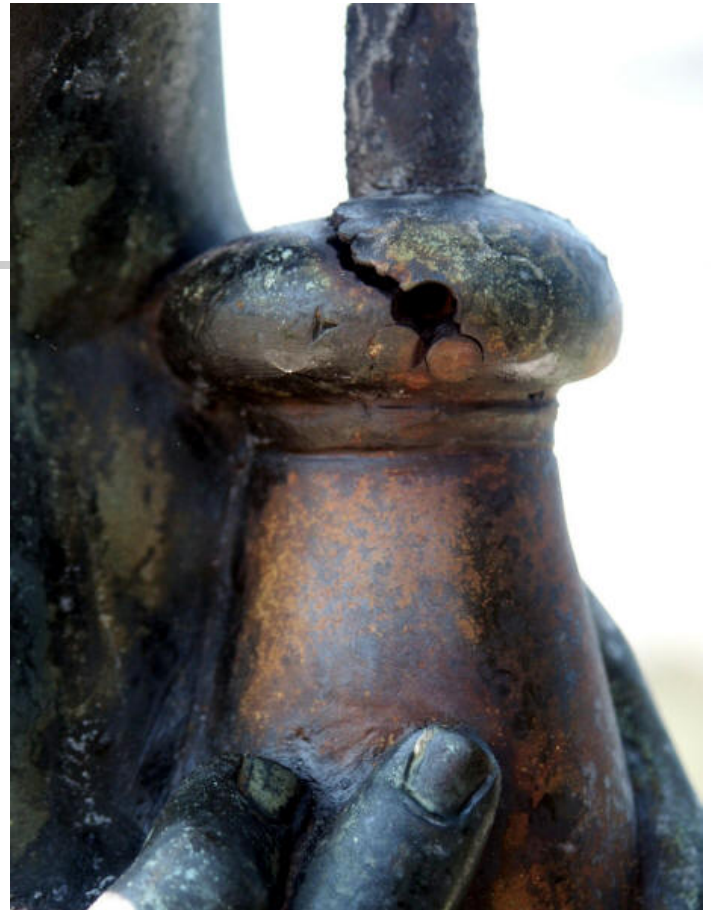
金属或合金	腐 蚀 介 质
软钢	NaOH, 硝酸盐溶液, (硅酸钠+硝酸钙)溶液
碳钢和低合金钢	42% MgCl ₂ 溶液, HCN
奥氏体不锈钢	NaClO溶液, 海水, H ₂ S水溶液
铜和铜合金	氯化物溶液, 高温高压蒸馏水
镍和镍合金	氨蒸气, 汞盐溶液, 含SO ₂ 大气
蒙乃尔合金	NaOH水溶液,
铝合金	HF酸, 氟硅酸溶液
铅	熔融NaCl, NaCl水溶液, 海水, 水蒸气, 含SO ₂ 大气Pb (AC) ₂ 溶液
镁	海洋大气, 蒸馏水, KCl-KCrO ₄ 溶液



■ 特征

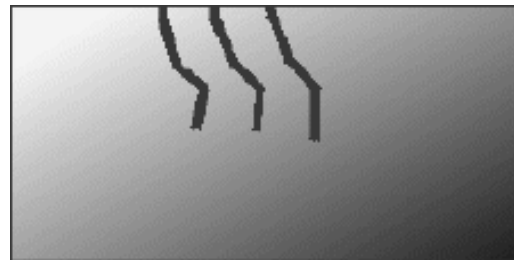
- (1) 主要是**合金**发生SCC，纯金属极少发生。
- (2) 对环境的选择性形成了所谓“**SCC的材料—环境组合**”。
- (3) 只有**拉应力**才引起SCC，压应力反而会阻止或延缓SCC的发生。

- 
-
- (4) **裂缝方向**宏观上和拉力垂直，其形态有晶间型，穿晶型，混合型。
 - (5) **SCC**有**孕育期**，因此**SCC**的破断时间 t_f 可分为孕育期，发展期和快断期三部分。
 - (6) 发生**SCC**的合金表面往往存在钝化膜或其他保护膜，在大多数情况下合金发生**SCC**时均匀腐蚀速度很小，因此**金属失重甚微**。



应力腐蚀

腐蚀疲劳



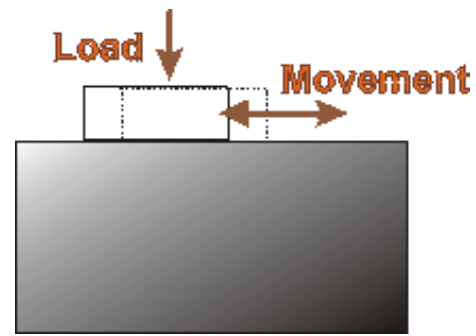
在**循环应力(交变应力)**和腐蚀环境的联合作用下金属材料发生的严重腐蚀破坏叫做**腐蚀疲劳(简记为CF)**。



腐蚀疲劳的特征

- (1) 任何金属在任何介质中都能发生腐蚀疲劳，即不要求特定的材料—环境组合。
- (2) 环境条件对材料的腐蚀疲劳行为都有显著影响。
- (3) 纯疲劳性能与循环频率无关，腐蚀疲劳性能与频率有关。
- (4) 腐蚀疲劳裂纹主要为穿晶型。
- (5) 对金属材料进行阴极极化，可使裂纹扩展速度明显降低。

磨损腐蚀



■ 定义

高速流动的腐蚀介质(气体或液体)对金属材料造成的腐蚀破坏叫做**磨损腐蚀** (erosion Corrosion), 简称**磨蚀**, 也叫做**冲刷腐蚀**。



■ 影响因素

- (1) 耐磨损腐蚀性能与它的**耐蚀性和耐磨性**都有关系。
- (2) 表面膜的保护性能和损坏后的**修复能力**，对材料耐磨损腐蚀性能有决定性的作用。
- (3) **流速**对金属材料腐蚀的影响是复杂的。只有当流速和流动状态影响到金属表面膜的形成、破坏和修复时，才会发生磨损腐蚀。
- (4) 液体中含有**悬浮固体颗粒** (如泥浆、料浆) **或气泡**，气体中含有**微液滴**，都使磨损腐蚀破坏加重。



磨损腐蚀的两种重要形式

• 湍流腐蚀和冲击腐蚀

高速流体或流动截面突然变化形成了湍流或冲击，对金属材料表面施加切应力，使表面膜破坏。湍流形成的切应力使表面膜破坏，不规则的表面使流动方向更为紊乱，产生更强的切应力，在磨损和腐蚀的协同作用下形成腐蚀坑。



磨损腐蚀



防护方法

- 电化学保护
- 控制环境方法
- 覆盖层保护



阴极保护

■ 阴极保护效应

金属—电解质溶解腐蚀体系受到阴极极化时，电位负移，金属阳极氧化反应过电位 η_a 减小，反应速度减小，这种金属腐蚀速度减小的现象，称为**阴极保护效应**。

■ 阴极保护

利用阴极保护效应减轻金属设备腐蚀的防护方法叫做**阴极保护**。



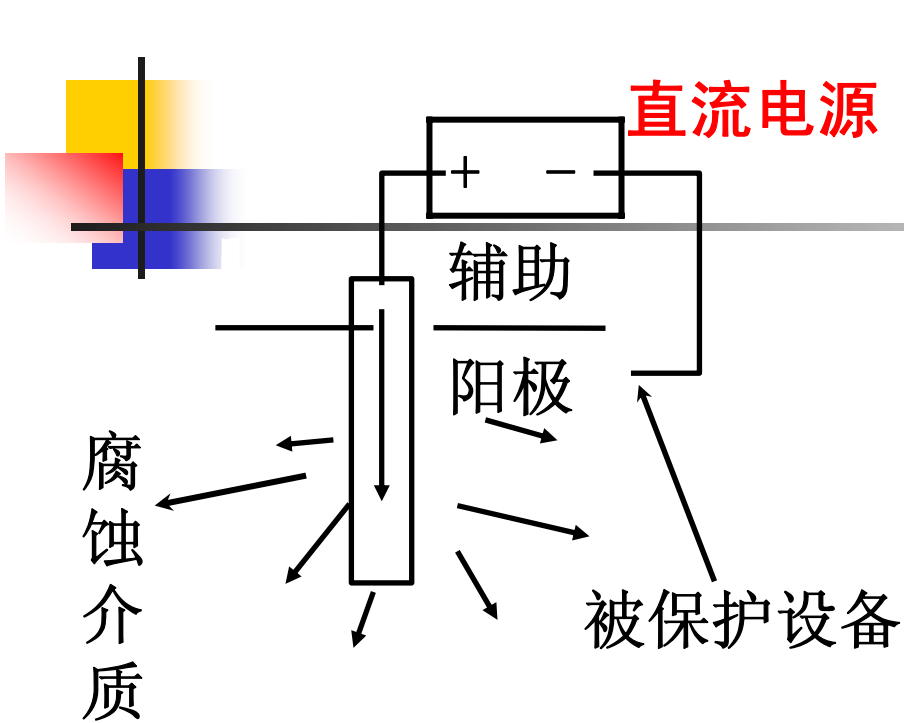
阴极保护

■两种阴极保护法

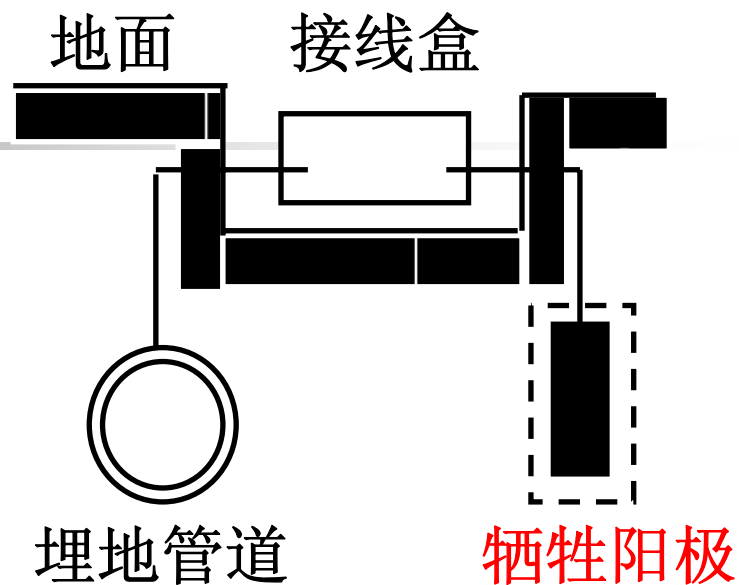
外加电流阴极保护：所需保护电流是由直流电源(如蓄电池、直流发电机、整流器等)提供的；

牺牲阳极保护：所需保护电流是由牺牲阳极的溶解所提供的。

(牺牲阳极材料都是活泼的有色金属如**锌、铝、镁**。牺牲阳极的电位要足够负，阳极极化率要小，特别是表面不能生成保护性的腐蚀产物膜，阳极溶解要均匀。)



外加电流保护法
箭头表示电流方向



牺牲阳极保护法

两种阴极保护示意图



阴极保护

■ 两种阴极保护的比较

牺牲阳极保护法安装简单，不需要直流电源，对周围设备的干扰小。但牺牲阳极消耗大，难以调节在最佳保护电位，且提供的电流较小。

外加电流阴极保护法不消耗有色金属，提供较大的保护电流，易于监测和控制，但需要直流电源，经常对保护系统进行检查和管理，由于电流流过的范围宽，对周围其它金属设备产生杂散电流腐蚀。

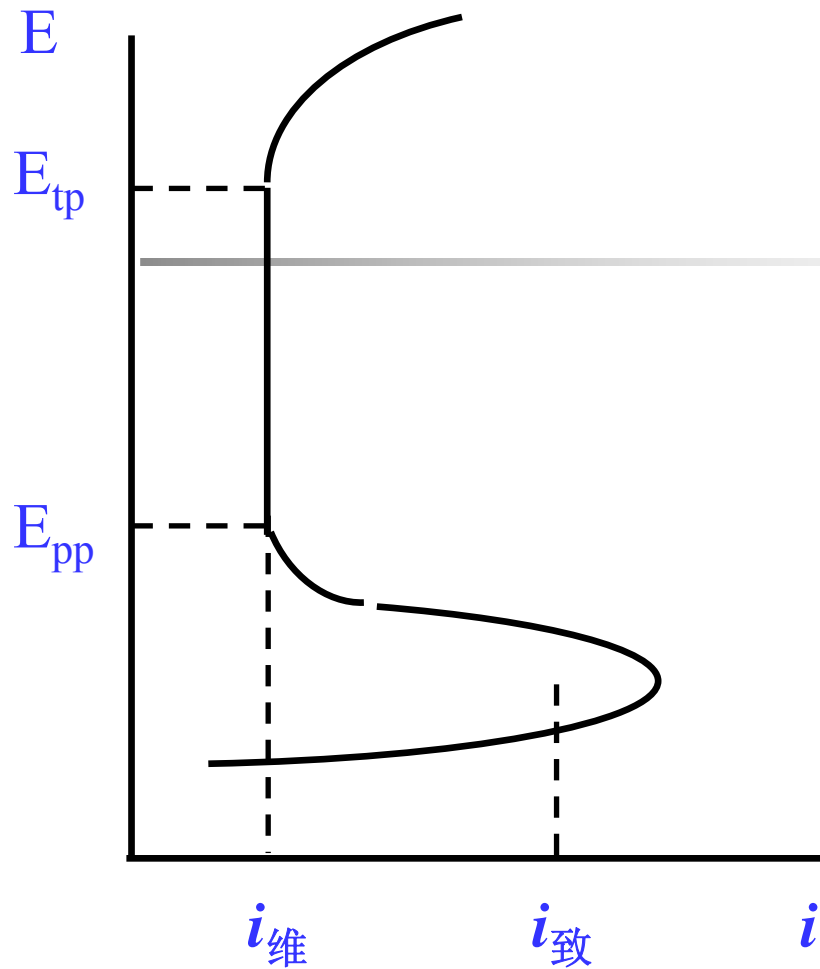
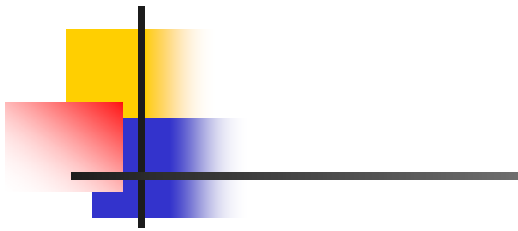
阳极保护

■ 阳极保护原理

阳极保护：对具有**活态—钝态转变**而不能自钝化的腐蚀体系，通过外加阳极极化电流，使金属的**电位正移到稳定钝化区**内，金属的腐蚀速度就会大幅度降低，这种防护方法称为阳极保护。

阳极保护的实现必须具备两个条件：

- 第一、腐蚀体系的阳极极化曲线上存在钝化区。
- 第二、阳极极化时金属的电位要正移到钝化区内，
否则金属的腐蚀速度反而会增大。



阳极保护的腐蚀体系的
阳极极化曲线及**保护参数**



辅助电极系统

■ 辅助电极材料

外加电流阴极保护和阳极保护需要有辅助电极构成电流回路。辅助电极的作用是通电，故**辅助电极材料必须导电良好**，能通过较大的极化电流密度，有足够的耐蚀性、机械性能，加工性能和经济性能。



牺牲阳极法阴极保护

■ 牺牲阳极的性能

- (1) 电位要足够负
- (2) 阳极溶解性能好
- (3) 理论发生电量大
- (4) 实际发生电量和电流效率

(实际发生电量总是小于理论发生电量，所占百分比称为电流效)

三类牺牲阳极的电化学性能 (环境: 海水)

阳极材料	开路电位(v,scE)	工作电位(v,scE)	实际电量(A.h/kg)	电流效率(%)	溶解性能
Zn-Al-Cd	-1.05~ -1.09	-1.00~ -1.05	≥780	≥95	腐蚀产物容易脱落 表面溶解均匀
Al-Zn-In	-1.18~ -1.10	-1.02~ -1.05	≥2400	≥85	同上
Mg-6Al-3Zn	-1.48	0.65v (对 Fe)	1220	55	

Zn-Al-Cd 化学成分(1): Al:0.3~0.6%、Cd:0.05~0.12%;

Zn-Al-Cd 化学成分(2): Zn:2.5~4.5%、In:0.018~0.050%、Cd: 0.005~0.02%;

Mg-6Al-3Zn 化学成分(3): Al:5.3~6.7%、Zn:2.5~3.5%;

(1)GB 4950-85 “锌—铝—镉合金牺牲阳极”

(2) Gb 4948-85 “铝—锌—铟合金牺牲阳极”

(3)是日本学术振兴会编《金属防蚀技术更览》

BACK



控制环境方法

■ 除去环境中的腐蚀性物质

除去环境中造成金属腐蚀而与生产工艺过程无关的物质，可以使金属的腐蚀速度大大降低，设备得到有效的保护。例如：

- 锅炉用水除氧（常用热力法，化学法）；
- 调节介质pH值；
- 降低空气湿度；



控制环境方法

■ 缓蚀剂

在腐蚀环境中以适当浓度和形式(一般是很少的量)添加某种物质,能使金属的腐蚀速度大大降低,这种物质就叫**缓蚀剂**(即腐蚀抑制剂)。

缓蚀剂可以是单组分物质,或者多组分。特点是:使用方便,投资少,保护效果好。

缓蚀剂

■ 缓蚀剂的性能

缓蚀剂的保护效果用缓蚀(效)率表示。**缓蚀率 η** 是加入缓蚀剂后金属腐蚀速度减小的百分数。

$$\eta = \frac{V - V'}{V} \times 100\% = \left(1 - \frac{V'}{V}\right) \times 100\%$$

缓蚀率，与缓蚀剂的种类、加入量和使用条件相关。当缓蚀剂停加以后，缓蚀率随时间逐渐下降。这段时间称为缓蚀剂的后效时间，表示缓蚀剂保护作用的持久性。



缓蚀剂

■ 缓蚀剂的分类

按化学组成：分为无机缓蚀剂，有机缓蚀剂；

按保护金属：分为钢铁缓蚀剂，铝及铝合金缓蚀剂等；

按溶解性能：分为油溶性缓蚀剂，水溶性缓蚀剂等；




按溶液pH值：分为中性介质缓蚀剂，酸性介质缓蚀剂等。

按照电化学理论：分为阳极型、阴极型、混合型；

按照保护膜：分为氧化膜型、沉淀膜型、吸附膜型。

缓蚀剂

三种缓蚀剂保护膜

缓蚀剂类型	保护膜示意图	膜的保护性能
氧化膜型		薄而至密，与金属结合牢固，保护效果好
沉淀膜型		厚而多孔，与金属结合较差，保护效果不好，造成结垢问题
吸附膜型		在酸性介质中保护效果好，要求金属表面洁净



缓蚀剂

■常用缓蚀剂

(1) 钝化剂

钝化剂属于阳极型缓蚀剂，能促使金属表面转变为钝态，生成保护性的氧化物膜，使金属腐蚀速度大大降低。钝化剂本身就具有氧化性，如铬酸盐、亚硝酸盐，氧也是一种钝化剂。

钝化剂的缓蚀率很高，但用量必须足够。否则，导致腐蚀加速或发生孔蚀。评价钝化剂性能的重要指标是“临界致钝浓度”。临界致钝浓度愈小，钝化剂性能愈好。



缓蚀剂

(2) 阴极型缓蚀剂

阴极型缓蚀剂的作用在于增大腐蚀电池的阴极极化，使阴极反应速度降低，从而减小金属的腐蚀。

有的阴极型缓蚀剂能减小氢离子还原反应的交换电流密度，使析氢反应变得困难。如硫化物、砷化物等。这类化合物可能导致金属的氢损伤(氢鼓泡、氢脆等)。

有些阴极型缓蚀剂能够在腐蚀电池的阴极区形成沉淀膜，使阴极区面积减小，阴极极化增强。如 $\text{Zn}^{2+}(\text{ZnSO}_4)$ 。



缓蚀剂

(3) 沉淀型缓蚀剂

沉淀型缓蚀剂是指通过金属表面形成沉淀膜来发挥作用的一类缓蚀剂。

聚磷酸盐是重要的一类。目前应用较多的三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)、六偏磷酸钠($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$)。沉淀型缓蚀剂常称为“安全缓蚀剂”，用量不足不会增加金属的腐蚀。

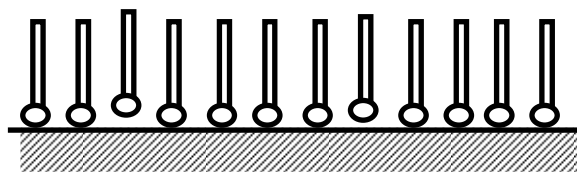
沉淀型缓蚀剂的保护效果一般不如钝化剂。另外，有可能造成热交换器表面结垢，影响传热。

缓蚀剂

(4) 有机缓蚀剂

有机缓蚀剂的缓蚀作用大多是通过在金属表面形成吸附膜来实现。有机缓蚀剂大多含氮或硫，或者二者都有如硫醇、硫醚、胺类和有机胺的盐类、硫脲及其衍生物等。

疏水基
亲水基



移动障碍
能量障碍

吸附型缓蚀剂在金属表面形成的**吸附膜模型**



缓蚀剂

(5) 气相缓蚀剂(VPI)

气相缓蚀剂主要用于减轻金属设备和部件的大气腐蚀。其作用机理是汽化以后，和空气中的湿气一起凝结在金属表面，形成液膜。

为了使气相缓蚀剂能有效发挥作用，使用空间应当是封闭的，如包装箱、仓库。气相缓蚀剂应当有比较大的蒸汽压，容易挥发充满金属设备所在空间。



缓蚀剂

■ 缓蚀剂的协同效应

几种物质分别单独加入介质中时效果不大，而将它们按某种配方复合加入，则可能产生很高的缓蚀效率。这种现象称为**缓蚀剂的协同效应(或协同作用)**。相反，复合加入时缓蚀效果反而降低，称为**负协同效应**。协同效应不是简单的加和，而是相互促进。

利用缓蚀剂的协同效应已经开发出许多高效的复合缓蚀剂，今后仍然是缓蚀剂发展的方向之一。



覆盖层保护

■ 覆盖层保护的特点

(1) **基底材料和覆层材料组成复合材料**，可以充分发挥基底材料和覆层材料的优点，满足耐蚀性，物理、机械和加工性能，以及经济指标多方面的需要。

(2) **覆盖层的保护效果和使用寿命取决于：**

● 覆层材料的耐蚀性、强度、塑性和耐磨性。



覆盖层保护

- 覆层的均匀性、孔隙和缺陷；
- 覆层与基体金属的结合力。

复层材料的耐蚀性不难通过合理选材来解决。使复盖层保护达不到要求保护效果的主要原因是覆盖层不连续，缺陷多，以及与基体结合差。

覆盖层保护

■ 复盖层主要种类

金属覆盖层

金属镀层

金属衬里

双金属复合板

电 镀

喷 涂

渗 镀

热 浸

化学镀



化学转化膜

阳极氧化

化学氧化

磷酸盐处理, 草酸盐处理

铬酸盐处理

非金属覆盖层

油漆涂料

塑料涂覆

搪瓷

钢衬玻璃

非金属材料衬里

暂时性防锈层



覆盖层保护

■选择覆盖层时应当考虑:

(1) 覆层材料

在使用环境中是否有良好耐蚀性;

和基底材料是否相容;

能否使设备的功能不受影响(如传热、导电等需要能否保持)。

(2) 覆盖层种类的选择

(3) 经济上是否合理



金属覆盖层

■ 阳极性覆层

在使用环境中，**覆层材料的电位比基体金属的电位负，比如铁表面上用锌作覆层。**在覆层缺陷处形成的腐蚀电池中，覆层是阳极，能够对基体金属起到阴极保护作用。阳极性覆层常用作防护性覆层。



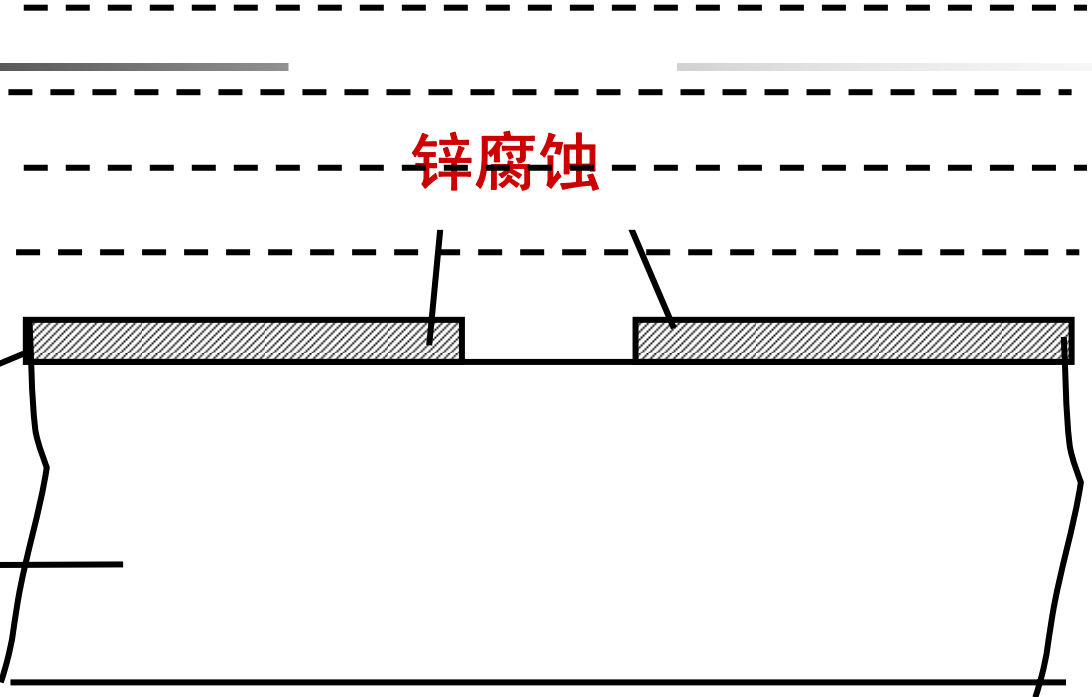
电解质溶液

锌腐蚀

锌

钢

阳极性覆盖层



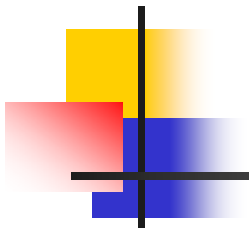


金属覆盖层

■ 阴极性覆层

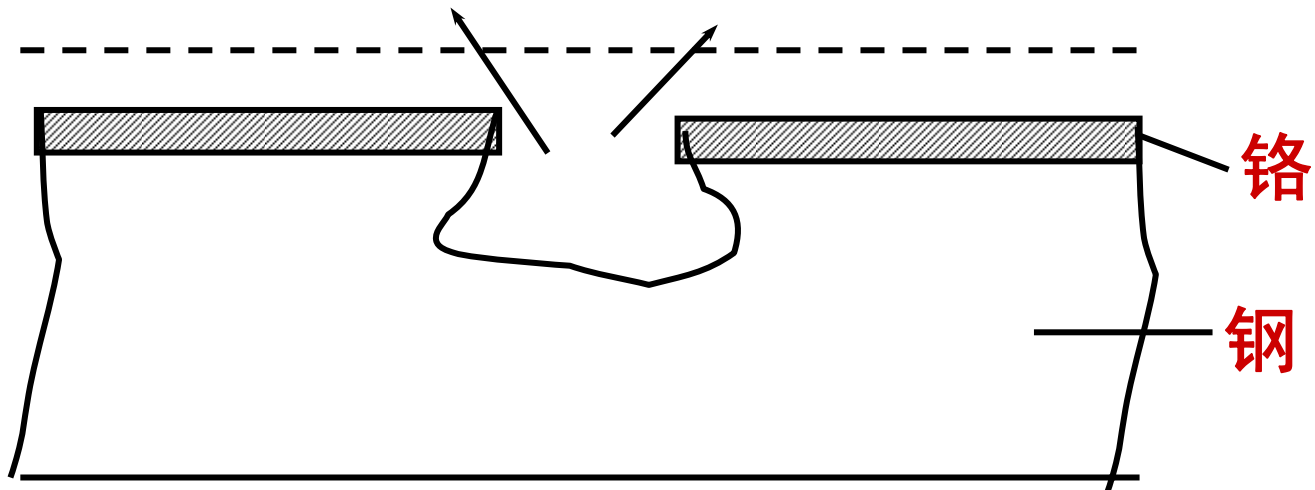
在使用环境中，**覆层材料的电位比基体金属的电位正，如铁表面上覆盖铬、镍。**

如果覆盖层存在缺陷，将加速基体金属的腐蚀。因此阴极性覆层必须足够完整、无孔隙，才能起机械隔离作用。



电解质溶液

钢腐蚀



阴极性覆盖层

非金属覆盖层

■ 非金属覆盖层分类

非金属覆盖层

油漆涂料

塑料涂覆

搪瓷

钢衬玻璃

非金属材料衬里

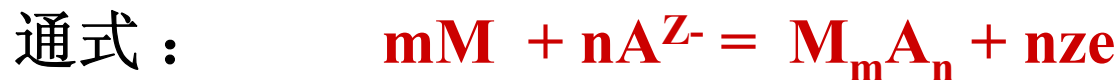
暂时性防锈层

BACK

化学转化膜

■ 化学转化膜

将金属部件置于选定的介质条件中，使表层金属和介质中的阴离子反应，生成附着牢固的稳定化合物。这样得到的保护性覆盖层叫做化学转化膜。



■ 形成化学转化膜的方法

电化学方法，称为阳极氧化或阳极化；**化学方法**，包括化学氧化、磷酸盐处理、铬酸盐处理、草酸盐处理等。

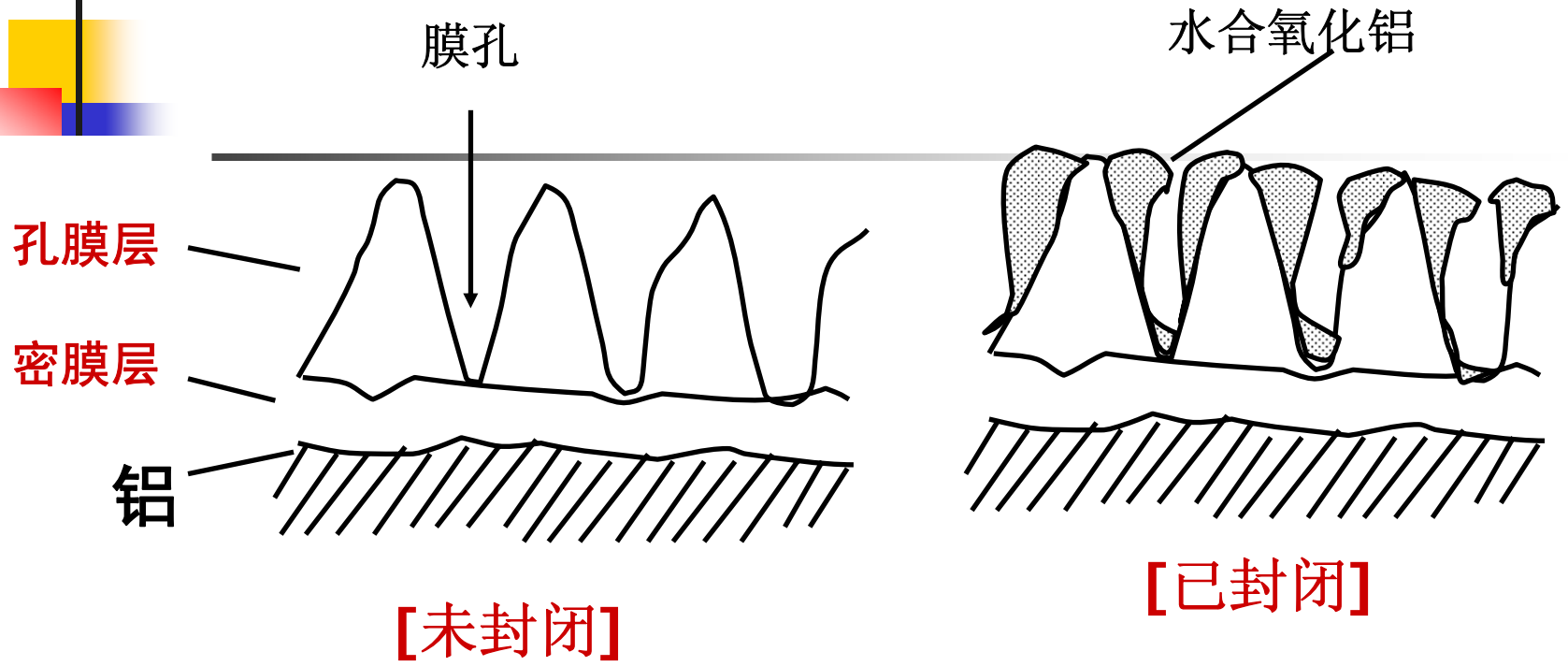


化学转化膜

■ 铝的阳极(氧)化

铝是易钝化金属，但天然氧化物膜只有0.02~0.14微米厚，经阳极化处理可使氧化膜增厚至20~30微米，这层氧化膜与基体金属结合十分牢固，具有很好的保护性能。

铝阳极化生成的氧化膜包括密膜层和孔膜层。密膜层(阻挡层)厚度很小，孔膜层存在大量孔隙，因此可着色处理，获得装饰性外观。着色方法：染料着色和电解着色。



铝的阳极化膜结构示意图



化学转化膜

■ 封闭处理

着色或不着色的阳极化膜都需要进行封闭，使孔闭合以提高膜的保护性能和保持着色效果。

封闭方法：蒸汽封闭、热水封闭(90~100°C)，镍盐和钴盐溶液封闭、重铬酸盐溶液封闭等。



小结

- 材料腐蚀原理
- 电化学腐蚀理论
- 材料腐蚀形态