# 海洋工程材料复习大纲金属电化学腐蚀原理

来源：网络 作者：梦醉花间 更新时间：2024-06-13

*第二章金属电化学腐蚀原理§2.1腐蚀的基本概念2.1.1什么是腐蚀（corrosion）？埃文斯：金属腐蚀是金属从元素态转变为化合态的化学变化及电化学变化。方坦纳：金属腐蚀是金属冶金的逆过程。尤利格：物质（或材料）的腐蚀是物质（或材料）受环...*

第二章

金属电化学腐蚀原理

§2.1

腐蚀的基本概念

2.1.1

什么是腐蚀（corrosion）？

埃文斯：金属腐蚀是金属从元素态转变为化合态的化学变化及电化学变化。

方坦纳：金属腐蚀是金属冶金的逆过程。

尤利格：物质（或材料）的腐蚀是物质（或材料）受环境介质的化学、电化学作用而被破坏的现象。

曹楚南：金属腐蚀是金属材料由于受到介质的作用而发生状态的变化，转变成新相，从而遭受破坏（的现象）。

目前一致认可的定义是：材料腐蚀是材料受其周围环境介质的化学、电化学和物理作用下引起失效破坏的现象。

金属腐蚀是金属与周围环境（介质）之间发生化学或电化学作用而引起的破坏或变质。

非金属腐蚀是非金属材料由于在环境介质的化学、机械和物理作用下，出现老化、龟裂、腐烂和破坏的现象。

2.1.2

金属腐蚀的分类

1.按腐蚀过程的历程分类：

1）化学腐蚀（chemical

corrosion）

金属表面与非电解质发生纯化学反应而引起的损坏。通常在干燥气体及非电解质溶液（如石油、苯、醇等）中进行。特点：在腐蚀过程中，电子的传递在金属与氧化剂之间进行，腐蚀不产生电流。例如，化工厂里的氯气与铁反应生成氯化亚铁。

2）物理腐蚀（physical

corrosion）

金属由于单纯的物理溶解作用所引起的损坏。在液态金属中可发生物理腐蚀。例：用来盛放熔融锌的钢容器，由于铁被液态锌所溶解而损坏。

3）电化学腐蚀（electrochemical

corrosion）

金属表面与电解质溶液发生电化学反应而产生的破坏，反应过程中有电流产生。

电化学腐蚀至少有一个阳极反应和阴极反应，并有流过金属内部的电子流和介质中的离子流构成电流回路。

阳极反应：金属的氧化过程，金属失去电子而成为离子，进入溶液；

阴极反应：氧化剂的还原过程，电子在阴极被氧化剂（氧气、H+）吸收。

电化学与力学作用共同导致破坏：应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳

2.按腐蚀的形式分类：

1）全面腐蚀（general

corrosion）

腐蚀分布在整个金属表面上，可以是均匀的，也可以是不均匀的。例：碳钢在强酸、强碱中发生的腐蚀。

2）局部腐蚀（localized

corrosion）

腐蚀作用仅局限在金属表面的某一区域，而表面的其他部分则几乎未被破坏。

（1）无应力条件下的腐蚀形态：电偶腐蚀、小孔腐蚀（点蚀、坑蚀）、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、剥蚀（层蚀）、丝状腐蚀等。

（2）有应力条件下的腐蚀形态：应力腐蚀开裂、腐蚀疲劳、磨损腐蚀、氢损伤等。

无应力条件下的腐蚀形态：

a.电偶腐蚀（galvanic

corrosion）：异种金属相互接触，在电解质介质中发生的电化学腐蚀。例：普通碳钢与铜接触，共处于海水中的腐蚀。

b.小孔腐蚀（pitting

corrosion，又称点蚀、坑蚀）：一种腐蚀集中于金属表面很小的范围内并深入到金属内部的腐蚀形态。

小孔腐蚀发生于易钝化的金属，如不锈钢、钛、铝合金等。

c.缝隙腐蚀（crevice

corrosion）：当金属表面上存在异物或结构上存在缝隙时，由于缝内溶液中有关物质迁移困难所引起缝隙内金属腐蚀的现象。

例如，金属铆接板、螺栓连接的结合部等情况下金属与金属形成的缝隙，金属同非金属（包括塑料、橡胶、玻璃等）接触形成的缝隙，以及砂粒、灰尘、脏物及附着生物等沉积在金属表面上形成的缝隙等等。含氯溶液最易引起缝隙腐蚀----缝隙腐蚀的机理？

d.晶间腐蚀（intergranular

corrosion）:

在金属晶粒未受到明显侵蚀情况下，在晶粒边界上发生腐蚀，并沿着晶界向纵深发展的现象。

晶间腐蚀的原因：晶界处存有杂质或合金偏析，如铝合金的铁偏析、黄铜的锌偏析、高铬不锈钢的碳化铬偏析等。

e.选择性腐蚀（selective

corrosion）:

由于合金组分电化学性质的差异或合金组织的不均匀，造成金属中某组分或相优先溶蚀到电解质溶液中的现象。

实例：黄铜脱锌、灰口铸铁的“石墨化”腐蚀

有应力条件下的腐蚀形态：

a.应力腐蚀开裂（stress

corrosion

cracking）:

金属在拉应力和腐蚀介质共同作用下发生的破坏。

三个基本条件：特定的合金成分、足够大的拉应力、特定的腐蚀介质

实例：奥氏体不锈钢--海水(Cl-)、低合金钢—海水(H2S)、铜合金—海水(NH4+)

特点：肉眼难以观察、没有预兆、突然破坏。危害最大的局部腐蚀。

b.腐蚀疲劳（corrosion

fatigue）:金属在交变循环应力和腐蚀介质共同作用下发生的破坏。

特点：最易发生在能产生孔蚀的环境中，蚀孔引起应力集中；对环境没有选择性，氧含量、温度、pH值、溶液成分均可影响腐蚀疲劳

实例：海水中高铬钢的疲劳强度只有正常性能的30%--40%。

c.氢损伤（hydrogen

damage）：由于氢的存在或氢与材料相互作用，导致材料易于开裂或脆断，并在应力作用下发生破坏的现象。

氢损伤的三种形式：氢鼓泡、氢脆、氢蚀。

d.磨损腐蚀（erosion

corrosion）:由于腐蚀介质和金属表面之间的相对运动引起金属的加速破坏或腐蚀。

磨损腐蚀的三种形式：摩振腐蚀、冲击腐蚀（湍流腐蚀）、空泡腐蚀。

摩振腐蚀：又称磨损氧化，发生在大气中。多发部件：引擎、机车、螺栓

冲击腐蚀：湍流对金属突出部位冲击。泵出口处、管路弯头

空泡腐蚀：水泡的水锤作用去除保护膜。螺旋桨叶片、内燃机活塞套

3.按腐蚀的环境分类：

1）自然环境腐蚀：大气腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀、微生物腐蚀

2）工业环境介质中的腐蚀：

（1）化工介质中的腐蚀：酸碱盐溶液、有机化合物、含水的有机溶剂介质等

（2）熔融介质中的腐蚀：熔融盐、高温液体金属

4.按腐蚀的温度分类：

1）常温腐蚀：2）高温腐蚀

5.按腐蚀时是否有水存在分类：

1）湿腐蚀；2）干腐蚀

§2.1

电化学腐蚀原理

金属与环境介质发生电化学作用而引起的破坏过程称为电化学腐蚀。主要是金属在电解质溶液、天然水、海水、土壤、熔盐及潮湿的大气中引起的腐蚀。它的特点是在腐蚀过程中，金属上有腐蚀电流产生，而且腐蚀反应的阳极过程和阴极过程是分区进行的。

金属的电化学腐蚀基本上是原电池作用的结果。

2.1.1

腐蚀原电池

将锌片和铜片浸入稀硫酸水溶液中，再用导线把它们连接起来组成原电池(图2-1)。这时由于锌的电位较低，铜的电位较高，它们各自在电极／溶液界面上建立的电极过程平衡遭到破坏，并在两个电极上分别进行电极反应，这时就有电流产生。电子自负极通过外导线流向正极，即从锌片流向铜片，电流则从正极流向负极，即从铜片流向锌片。

锌电极（阳极）：

Zn→Zn2＋+2e

（氧化反应）

铜电极（阴极）：

2H++2e→H2↑

（还原反应）

整个电池反应

：

Zn+2H+→Zn2++H2↑

铜锌电池作用的结果：锌溶解了，即锌在电解质溶液中受到了腐蚀。所以，电化学腐蚀是原电池作用的结果，这种原电池称为腐蚀原电池．或称腐蚀电池。

铜锌电池中锌电极，因为它是一种较活泼的金属，电位较负，容易失去电子而溶解成为正离子，就遭到腐蚀；而铜的电位较正，不易失去电子，不溶解而不腐蚀。阳极锌与阴极金属电位差愈大，锌的腐蚀速度愈快。如果我们将铜和锌直接接触，并一起浸入稀硫酸水溶液中，也将发生与上述原电池同样的反应（直接接触腐蚀）。

直接接触腐蚀与原电池的区别：锌溶解后所提供的剩余电子不是通过外电路，而是流入与它直接接触的铜，并在铜表面为溶液中的氢离子所吸收，氢气在铜表面形成并逸出。只要溶液中有氢离子存在，阴极反应就会继续进行，锌就会继续溶解。

上述铜锌腐蚀电池铜电极和锌电极尺寸较大，肉眼可见，属于宏观腐蚀电池。但是，通常我们见到的，即使是一块金属，浸入腐蚀介质中，如一块工业用锌放入硫酸溶液中，也会发生溶解。

原因：工业锌中含有铁杂质，杂质电位一般较锌的电位高，于是构成了锌为阳极，杂质为阴极的许许多多微小的腐蚀电池。这种腐蚀电池称为微观腐蚀电池。

2.1.2

腐蚀电池的电极过程

金属电化学腐蚀由下列三个过程组成：

(1)阳极过程，即金属溶解：

Mn+·ne→Mn+

+

ne

(2)电子从阳极区流入阴极区，(3)阴极过程，从阳极区来的电子被去极化剂(如酸性溶液中的氢离子或中性和碱性溶液中的溶解氧等)所吸收。

例如：氢离子的还原反应

H+

+

e→H

H+H

→H2

发生金属的电化学腐蚀必须具备三个条件：

(1)金属表面上的不同区域或不同金属在腐蚀介质中存在着电极电位差，(2)具有电极电位差的两电极处于短路状态，(3)金属两极都处于电解质溶液中。

阳极：金属离子从阳极转入溶液，在阳极－溶液界面上发生氧化反应而释放电子；

阴极：在溶液－电极界面上发生接受电子的还原反应。

这两种反应除有分子、离子外，还有电子参加反应，故叫电化学反应

2.1.3

腐蚀电池的类型

1.宏观腐蚀电池

(1)异金属电池

这是两种或两种以上不同金属相接触，在电解质溶液中构成的腐蚀电池，又称腐蚀电偶。在实际金属结构中常常有不同金属相接触，可观察到电位较负的金属(阳极)加速腐蚀，而电位较正的金属(阴极)腐蚀减慢，甚至得到保护。构成异金属电池的两种金属电极电位相差愈大，引起的局部腐蚀愈严重。这种腐蚀破坏称为电偶腐蚀。例如，舰船推进器是用青铜制的，舰船在海洋中航行时，由于青铜的电位较高，钢制船体的电位较低，由此构成腐蚀电池，钢制船体成为阳极而遭受腐蚀。

(2)浓差电池（典型的例子是由氧浓差引起的船体水线腐蚀）

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。如船舷及海洋工程结构的水线区域，在水线上面钢铁表面的水膜中含氧量较高；在水线下面氧的溶解量较少，加上扩散慢，钢铁表面处含氧量较水线上要低得多。含氧量高的区域，由于氧的还原作用而成为阴极，溶氧量低的区域成为阳极而遭到腐蚀。由于溶液电阻的影响，通常严重腐蚀的部位离开水线不远，故称水线腐蚀。

(3)温差电池

浸入电解质溶液中金属各部位由于温度不同可能形成温差电池。温差电池腐蚀常发生在热交换器、锅炉等设备中，例如碳钢热交换器，高温部位的碳钢电位低，成为腐蚀电池的阳极；低温部位碳钢电位高，成为阴极，形成了温差电池。

2.微观腐蚀电池

在同一金属表面上由于电化学不均匀性而产生许多微小电极，形成微观腐蚀电池。引起金属表面电化学不均匀的原因很多，主要有以下几种：

（1）金属化学成分的不均匀性。

一般工业纯金属含有杂质，而工业用金属材料绝大部分为合金，属多相金属，如碳钢中的Fe3C，不同相的化学成分不同，电化学性质就不同，在电解质溶液中形成阴极，则加速基体金属的溶解。合金成分的偏析也会引起电化学不均匀性，形成微电池。

(2)金属组织的不均匀性。

现在工业用金属绝大部分为合金，是多晶体金属，表面存在无数的晶粒边界。晶界存在成分不均的晶体缺陷，在电解质溶液中由于晶格畸变，能量较高显得不稳定，因而先行溶解腐蚀，如不锈钢的晶间腐蚀即属此类。

(3)金属物理状态的不均匀性。

金属在加工和装配过程中常受到局部塑性变形及应力不均匀性。一般变形较大部位成为阳极，如钢板弯曲较大部位总是首先受到腐蚀。金属构件在使用中往往受力不均。经验证明，应力集中部位通常为阳极，首先遭到破坏。

(4)金属表面防护膜的不完整性。

金属表面防护膜不均匀、不完整或有孔隙，则表面膜与孔隙下的基体金属形成微观腐蚀电池。多数憎况下基体金属电位较负，成为微电池的阳极，形成孔－膜电池，常造成点蚀（构成大阴极小阳极的不利情况）。如右图铝合金表面的小孔腐蚀。

§2.2

金属的电极电位

2.2.1

双电层理论

金属在腐蚀介质中产生电化学腐蚀的基本条件之一是金属表面不同区域存在着电极电位差而形成腐蚀原电池，有腐蚀电流产生。原电池产生电流的机理可用双电层理论说明：

金属浸入电解质溶液中，其表面上的金属正离子由于受到极性水分子的吸引，发生水化作用，有进入溶液而形成离子的倾向，将电子留在金属表面。如果水化时所产生的水化能足以克服金属晶格中金属离子与电子间的引力，则金属离子脱离金属表面进入与金属表面相接触的溶液层中形成水化离子，金属晶格上的电子受水分子电子壳层同性电荷的排斥，不能进入溶液，仍然留在金属内。

类型A：金属水化离子带正电，留在金属表面的电子带负电，由于正负电荷相互吸引，于是在与溶液接触的金属表面聚集一定数量的电子，形成了负电层；在与金属接触的溶液层中聚集一定数量金属离子，形成了正电层。即在金属／溶液界面上形成了双电层。

类型B：如果金属离子的键合能超过金属离子的水化能，则金属表面可能从溶液中吸附一部分正离子，结果在金属表面带正电，与金属表面相接触的液层带负电，形成了另一种双电层。（其电位的分布恰好和A类型的双电层相反）

由于双电层的形成，在金属和溶液的界面上产生了电位差

金属电极电位的大小是由金属表面双电层的电荷密度(单位面积上的电荷数)决定的。金属表面的电荷密度与很多因素有关。首先它取决于金属的性质。此外，金属表面状态、温度以及溶液中金属离子的浓度等都对金属的电极电位有影响。它们之间的关系可用能斯特方程式来表示:

EM/Mn+—金属离子活度为α时金属的平衡电极电位；

E0M/Mn+—金属离子活度为1时金属的平衡电极电位(金属的标准电极电位)，R—气体常数；

T—绝对温度；

F—法拉第常数，n—参与反应的电子数，αMn+—溶液中的金属离子活度

金属实际腐蚀过程中，电极上可能同时存在两个或两个以上的电极过程，电极上不可能出现物质交换和电荷交换都达到平衡的情况，这种情况下的电极电位称为非平衡电极电位，或称为不可逆电极电位。这里特别指出，非平衡电极电位不服从能斯特方程式，它只能由实验来测定。在研究金属腐蚀时，非平衡电极电位具有很重要的实际意义。

金属电极电位的绝对值，无论是平衡的还是非平衡的，都无法用实验来测定。但是它的相对值则可用比较的方法准确地测定。为此，规定标淮氢电极的电极电位为零。在测定金属电极电位时，将待测电极与标准氢电极组成原电池，此原电池的电动势就是待测电极的电位值。

2.2.2

金属的标准电动序

当金属浸入含有自身离子的电解质溶液中，且离子活度等于1时所测定的电极电位称为该金属的标准电极电位。

金属-金属离子平衡

（单位活度）

电极电位（相对于标准氢电极25

oC，V）

金属-金属离子平衡

（单位活度）

电极电位（相对于标准氢电极25

oC，V）

­

钝

性

金

属

或

阴

极

Au-Au3+

+1.498

­

钝

性

金

属

或

阴

极

Co-Co2+

–0.277

Pt-Pt2+

+1.2

Cd-Cd2+

–0.403

Pd-Pd2+

+0.987

Fe-Fe2+

–0.440

Ag-Ag+

+0.799

Cr-Cr3+

–0.744

Hg-Hg2+

+0.788

Zn-Zn2+

–0.763

Cu-Cu2+

+0.337

Al-Al3+

–1.662

H2-2H+

0.000

Mg-Mg2+

–2.363

Pb-Pb2+

–0.126

Na-Na+

–2.714

Sn-Sn2+

–0.136

K-K+

–2.925

Ni-Ni2+

–0.250

表2-1

金属的标准电动序

氢电极实际制作和携带使用都很不方便，在实际使用中广泛使用表2-2所列的参比电极。

电极

电位（相对于标准氢电极25

oC，V）

电极

电位（相对于标准氢电极25

oC，V）

铜/硫酸铜

+0.32

甘汞（当量KCl）

+0.28

银/氯化银/饱和KCl

+0.20

甘汞（饱和KCl）

+0.25

银/氯化银/海水

+0.25

锌/海水

–0.78

表2-2

常用参比电极及其电位（25oC）

§2.3

电极的极化作用

前面介绍了金属发生电化学腐蚀的原因是由于形成了腐蚀原电池。而任一个腐蚀原电池的反应包活两个电极过程及一个液相传质过程。电极过程涉及电极/溶液之间电荷的传递，即在界面上必然发生电极反应。电极反应速度决定于金属溶解的快慢和腐蚀电流的大小。因而我们要弄清影响电极反应速度亦即金属电化学腐蚀速度的各种因素和变化规律，从而提出控制反应速度的有效措施。金属电化学腐蚀过程中所发生的极化作用和去极化作用是影响金属腐蚀速度的主要因素。

2.3.1

电极的极化

一块孤立的金属上同时进行两个电极反应时，能得到某一个稳定的电位。它的数值既不等于阳极反应的平衡电位，也不等于阴极反应的平衡电位，而是介于两者之间。这个现象就是由于电极的极化作用引起的结果。

电池的极化--由于电流流过而引起腐蚀电池两电极间电位差减小的现象，阳极电位向正的方向移动的现象称为阳极极化，阴极电位向负的方向移动的现象称为阴极极化。腐蚀电池极化可使腐蚀电流强度减少，从而降低了金属的腐蚀速度。如果没有极化现象发生，电化学的腐蚀速度要比实际观察到的快几十倍甚至几百倍。所以从电化学保护的观点看，极化作用是非常有利的，探讨产生极化作用的原因及其影响因素，对研究金属腐蚀与防护具有十分重要的意义。

2.3.2

产生极化的原因

腐蚀电池在未接通前，两个电极上都达到电荷平衡，没有电流流过，电路一旦接通，两个电极上的平衡即遭破坏，发生了电子从阳极向阴极转移的过程，随着电子的转移，电极电位发生相应的变化——极化。

1.阳极极化的原因

阳极过程是金属失去电子，金属离子从晶体转移到溶液中形成水化离子的过程：

只要该过程受到阻滞，就会产生阳极极化，影响上述阳极过程的因素有三：

(1)活化极化(由于溶解后金属离子从电极表面迁移出去的过程受阻所致)

在腐蚀电池中，金属失去的电子通过金属(或导线)可非常迅速地从阳极流到阴极，但金属离子溶解的速度却很慢，这样就引起阳极双电层上负电荷减少，过多的正电荷积累，结果使阳极电位向正的方向移动，产生阳极极化。由于这一原因引起阳极过程阻滞产生的极化称为活化极化，又称电化学极化。

(2)浓差极化(由于水合金属离子的浓度增加而阻滞金属的继续溶解所致)

阳极过程中产生的水化金属离子首先进入阳极表面附近的溶液中，若水化金属离子向外扩散得很慢，就会使阳极附近的液层中金属离子的浓度逐渐增加，阻碍了金属的继续溶解，引起阳极过程阻滞，必然使阳极电位往正的方向移动，产生阳极极化，由此引起的极化称为浓差极化。

(3)电阻极化(电极电阻值的增加阻碍了电子向阴极转移的过程)

某些金属在一定条件下有阳极电流流过时易在表面生成致密的保护膜，使得金属的溶解速度显著降低，电极过程受到阻滞，阳极电位剧烈地向正的方向移动。由于保护膜的形成，使电池系统的电阻也随着增加，故由此引起的极化称为电阻极化。

2．阴极极化的原因

阴极过程是溶液中吸收电子的物质D，亦即去极化剂〔如溶液中的氢离子和溶解氧,又叫做阴极去极化剂)，在阴极吸收电子的过程：

D

+

e→[D·e]

影响该过程的因素有两个：

(1)活化极化(接收电子的反应慢)

若由阳极来的电子过多，去极化剂吸收电子的反应慢，则在阴极积累剩余电子，电子密度增加，使阴极电位越来越负，即产生了阴极极化。这种极化亦称为电化学极化。

(2)浓差极化(接收电子的物质,即去极化剂向阴极扩散的速度慢)

溶液中的去极化剂向阴极表面扩散较慢．或阴极反应产物向外扩散较慢，都会引起阴极电位向负的方向移动，引起阴极极化。

2.3.3

极化曲线图

如图2-9所示，用控制电流的方法就可测出不同电流下的电极电位。当可变电阻很大时，外电路流过很小的电流，然后减小可变电阻，外电路电流逐渐增大，这时观察到伏特表上电压的读数减小。当外电路电阻降至最小值，接近电池短路状态时，通过的电流量大，伏特表上的电压最小，这说明通过两个电极的电流愈大，它们的极化愈严重，于是两极间的电位差愈小。

为了单独研究阴极与阳极的极化，可以在上述试验的同时，分别测定它们的电位变化，可得到阴极和阳极的电位随电流增大而变化的曲线，如图2-10所示。此图称为极化曲线图。

2.3.4

腐蚀体系的控制因素

阴极控制的腐蚀过程

金属腐蚀时，电极极化作用主要发生在阴极上，而阳极极化作用较小，如图2-13所示。金属腐蚀速度主要由阴极反应决定。所以，这种条件下可通过改变阴极极化曲线斜率来控制腐蚀速度。例如金属Fe、Cu等在中性或碱性电解液中的腐蚀都与溶解氧在阴极的还原反应有关。采取脱氧的方法，降低溶液中氧的浓度以增加阴极极化阻力，可达到明显的缓蚀效果。

阳极控制的腐蚀过程

金属腐蚀时，电极极化作用主要发生在阳极上，而阴极极化作用较小，如图2-14所示。金属腐蚀速度主要由阳极反应决定。所以任何影响阴极反应的因素都不会使金属的腐蚀速度发生明显变化，而任何能增大阳极极化率极化率的概念是…………………………………………………..待补充的因素都能使腐蚀速度减小。例如能在溶液中形成钝态的金属或合金，能急剧地降低腐蚀速度(这样可以提高阳极的电位值)。

§2.4

电极的去极化作用

凡是能消除或减少极化作用的电极过程叫做去极化显然去极化会加速腐蚀的进行,与极化对腐蚀速率的影响对比理解。

。阳极发生的去极化作用称为阳极去极化；阴极发生的去极化作用称为阴极去极化。能阻止极化过程进行的物质称为去极化剂海水中常见的去极化剂是O2和H+

（能够吸收电子）。

很显然，去极化的电极过程将大大加快金属的腐蚀速度。所以从防止或减少金属电化学腐蚀的角度出发，不希望有去极化的电极过程产生。为了控制这一过程的进行，需要研究产生去极化作用的原因，以便采取相应的控制措施。

2.4.1

产生去极化作用的原因

1.阳极去极化的原因

(1)由于阳极保护膜遭到破坏，如不锈钢在硝酸中生成一层氧化物保护膜，从而发生阳极极化。若在溶液中加入氧离子，就会破坏这层保护膜，使不锈钢的腐蚀速度大为增加。

(2)溶解的金属离子加速离开阳极表面，如铜在氨水或铵盐溶液中能生成铜铵络离子[Cu(NH3)4]2+，使阳极表面附近的液层中铜离子浓度降低，金属的腐蚀加快。

2.阴极去极化的原因

(1)去极化剂容易到达阴极表面，或阴极表面的反应产物向外扩散速度快，就会发生阴极去极化作用，如搅拌溶液可加快阴极反应的进行。

(2)所有能在阴极获得电子的过程都可以产生阴极去极化作用。其中以氢离子的去极化作用和氧去极化作用最为重要。

2.4.2

析氢腐蚀与吸氧腐蚀

1.析氢腐蚀

金属在酸性溶液中的腐蚀，因溶液中有氢离子存在，常常是氢的去极化作用引起的。氢离子在阴极进行还原反应生成氢气逸出。这时阴极表面被氢气所覆盖，可以将阴极看成是气体氢电极。金属电极与氢电极组成腐蚀电池，当金属的电极电位比氢电极的电位更负其结果是阳极金属被腐蚀,电子从阳极流向阴极。从低电势向高电势移动。

时，两电极就存在电位差，阳极就不断溶解，阴极就不断的析出氢气。这种腐蚀称为析氢腐蚀。

氢在阴极上的去极化过程是复杂的，通常分为以下几个连续的分步骤：

(1)水化氢离子H＋·nH2O扩散到阴极表面，(2)水化氢离子脱水：H＋·nH2O→H＋

+nH2O

(3)氢离子放电成原子态氢：H＋

+

e

→H

(4)氢原子结合成氢分子：H

+

H→H2

(5)氢分子形成气泡从阴极表面逸出。

2.吸氧腐蚀

当溶液中含有氧，在阴极上将进行氧的去极化反应：

由于阴极上氧去极化反应的进行，促使阳极金属不断腐蚀。这种现象称为氧去极化腐蚀或吸氧腐蚀(因电极反应不断消耗溶解氧)。

许多金属在中性和碱性溶液中，如在海水pH值约等于8,属于弱碱性。、潮湿的大气和潮湿的土壤中都会产生氧去极化腐蚀。与析氢腐蚀比较，氧去极化腐蚀更为普遍更为重要根据腐蚀电化学过程，发生氧去极化腐蚀的阳极临界电位比轻去极化的电位高。这样绝大部分金属基本上都可以发生这样的腐蚀。

。船舶及海洋工程结构在海洋环境下的腐蚀为典型的氧去极化腐蚀过程。

氧的去极化腐蚀可分为两个基本过程：氧的传输过程和氧分子在阴极上的还原反应过程。

氧的传输过程包括：

(1)空气中的氧穿过溶液界面进入溶液，(2)溶解氧通过对流、扩散均匀分布于液相中，(3)由于扩散作用氧穿过紧靠阴极表面的扩散层到达电极表面，形成吸附氧。

氧还原过程，在酸性溶液和中性或碱性溶液中反应机制是不一样的。海洋环境中的腐蚀是中性的海水，其还原反应为

此反应可分两步：

§2.5

金属的钝化

金属的钝化在近代金属腐蚀科学中占有很重要的地位，它不仅具有很重要的理论意义，而且对如何提高金属合金耐蚀性的实际问题，有着独特的现实意义。本来是不耐蚀的材料，在特定的条件下变成耐腐蚀、稳定的金属材料，这种现象称为钝化。

2.5.1

金属钝化的因素

引起金属钝化的因素有两种：化学因素及电化学因素。

化学因素引起的钝化，一般是强氧化剂引起的，如硝酸、硝酸银、氯酸、氯酸钾、重铬酸钾、高锰酸钾以及氧等，也称它们为钝化剂。铁在硝酸中的氧化作用很强，不仅使溶解的Fe2+离子和置换出来的H原子发生氧化，甚至能和铁的表面直接发生作用。

钝化还可能由电化学因素引起。金属变成钝态时出现的普通现象是金属的电极电位向贵金属的方向移动，铁的电位从-0.5－+0.2V升到＋0.5－+1.0V，铬的电位从-0.6－+0.4V升到+0.8－+1.0V钝化后电位正移，几乎接近贵金属的正电位值。如果能够维持已提高的正电位，即可实现钝化，提高耐蚀性。用外加电流使金属阳极极化即可达到此目的。

2.5.2

金属的钝化理论

金属由活化状态变为钝态是一个很复杂的过程，至今尚未形成一个完整的理论。目前比较能让大家所接受的是成相膜理论和吸附膜理论。

成相膜理论认为，金属在溶解过程中，表面上生成一种致密的、覆盖性良好的固体产物膜。这些反应产物可视为独立的相(成相膜)，它把金属表面和溶液机械地隔离开，使金属的溶解速度降低，即转变成为不溶解的钝态。大量的事实证明，成相膜必须是电极反应形成的固体产物，不能形成固体产物的碱金属氧化物是不会导致钝化的。液相反应产生的沉淀并不具备产生钝态的可能，因为它是疏松的。在金属表面只有生成稳定而致密的固相产物膜才能导致钝化。这些固相产物大多是金属氧化物。这种保护膜的厚度在2—10nm之间。

吸附膜理论认为，要使金属钝化．并不需要形成固态产物膜，而只要在金属表面或部分表面上形成氧或含氧粒子的吸附层就可以使表面钝化，这些粒子在金属表面吸附后，改变了金属／溶液界面的结构，使金属电极反应的活化能显著升高，金属表面本身的反应能力降低，而不是膜的隔离作用。能使金属表面吸附而钝化的粒子有氧原子或OH-。

事实上金属在钝化过程中，在不同的条件下，吸附膜与成相膜可以分别起主要作用。可以认为，钝化的难易主要取决于吸附膜，而钝化状态的维持主要取决于成相膜。

§2.6

金属腐蚀图(E-pH图)

大多数金属腐蚀的过程是电化学过程，其实质是发生了氧化还原反应。氧化还原反应与电解质溶液的酸碱性有关，而很多电极反应的电极电位又是随着pH值而变化的，这就存在着一种可能性，即根据腐蚀介质〔电解质溶液〕的pH值、离子浓度(严格说是活度)与电极反应的电极电位值的相互关系来判断电极反应的方向和反应的产物。

E—pH图，即以电极电位为纵坐标，以介质的pH值为横坐标，就所研究体系的各种化学反应或电化学反应的平衡值而作出曲线图。E一pH图反映了在腐蚀体系中所发生的化学反应与电化学反应处于平衡状态时的电位、pH值和离子浓度的相互关系。

§2.7

影响金属电化学腐蚀的因素

金属的电化学腐蚀速度与一系列的因素有关，总的可分为两大类：内在因素和外在因素的影响。

2.7.1

内在因素的影响

1.金属元素的化学性质

不同金属的化学活泼性不同，腐蚀速度也不同。—般来说，化学活泼性低的金属，如贵金属Pt、Ag、Au等因化学稳定性好，具有良好的耐腐蚀能力。而化学活泼性高的金属，如Li、Na、K等耐腐蚀性极差。但也有一些金属，如Al，化学活泼性虽高，但因表面容易生成—层致密的氧化物保护膜，所以亦有良好的耐腐蚀性能。总的说来。容易生成保护膜的金属，耐蚀性与保护膜的性质有关；不易生成保护膜的金属，耐蚀性与本身的热力学稳定性，即标准电极电位有关。

2.合金的成分和组织的影响

合金的耐蚀性受合金元素含量的直接影响。单相固溶体合金的耐蚀性与合金元素的含量之间有一种特殊的关系。固溶体如由两种元索组成，一种组分对某种溶液稳定，另一种组分不稳定，则合金的耐蚀性随稳定组分达一定含量时有含阶式的增加，并不是随稳定金属组分的含量增加而逐渐增加。

在两相或多相合金中，因不同的相有不同的电位，当合金与电解质溶液作用时，合金表面形成腐蚀电池，所以通常比单相合金容易腐蚀，各组织之间的电位差愈大，腐蚀的可能性愈大。

3.金属变形和应力的影响

金属结构在制造和安装过程中，金属由于受到冷热加工而变形，伴随有内应力产生，在使用中同时承受外载荷。在应力集中处和变形处不仅腐蚀过程加速，而且在许多场合下还可能产生晶间腐蚀或应力腐蚀破坏。

4.金属表面状态的影响

在大多数的情况下，表面粗加工零件的腐蚀速度比精加工的零件大，这是因为：

(1)粗糙金属表面深沟部分氧的到达比较困难，结果成为阳极，表面部位成为阴极，形成氧的浓差腐蚀电池。

(2)精加工表面的保护膜比粗加工表面的膜致密均匀，故有较大的保护作用。

2.7.2

外界因素的影响

1.电解质溶液pH值的影响

电解质溶液中的pH值对金属腐蚀的电极过程有较大影响。不管金属发生氢去极化腐蚀或氧去极化腐蚀，溶液中的pH值降低，将会使氢电极和氧电极的电位变正，这样必然会使腐蚀电池的阴极过程更容易进行，引起腐蚀的速度加快。

pH值对金属腐蚀的影响有以下几种情况：

a

腐蚀速度与pH值无关(如图a）

b

溶液酸性或碱性增加腐蚀速度均增大

（如图b）

c

碱性增加腐蚀速度降低（如图c，d）

2.溶液的成分及浓度的影响

在中性盐溶液中，腐蚀速度与腐蚀产物的溶解度有关。在金属表面的阳极或阴极部分如生成不溶性物质，就会大大降低腐蚀速度，如Na和K的碳酸盐、磷酸盐溶液中，铁的阳极部分能生成难溶性碳酸铁、磷酸铁薄膜，增大了阳极的极化率。硫酸锌溶液能在铁表面阴极部分生成不溶性的氢氧化锌。所以铁与这些盐溶液接触，都会大大降低腐蚀速度。

腐蚀速度还与溶液中的盐浓度有关。多数金属的腐蚀速度随着盐浓度的增加而加快。当浓度进一步增加时，腐蚀速度又逐渐减小，这是因为电解质溶液中氧的溶解度随盐浓度的增加而逐渐降低，去极化作用减小，所以腐蚀速度减慢。

3.溶液温度的影响

大多数金属的腐蚀速度随温度的升高而加大，这是因为温度升高，溶液中的离子迁移速度加快，加速了阴极过程的进行。但在吸氧腐蚀过程中，氧在80℃以上溶解度急剧减少，腐蚀速度可能减慢。

4.腐蚀介质流速的影响

在含有空气但不含大量活性离子的稀溶液中(如中性天然水)，溶液运动速度对金属腐蚀速度的影响如图所示。起初当流速不高时，随着流速的增加，腐蚀速度显著增加，这是由于溶解氧到达阴极表面的数量增加；当流速相当大时出现了腐蚀速度的降低，这是由于有足够的氧使金属表面钝化形成了保护膜；流速很大时，强烈地冲击作用破坏了保护膜又使腐蚀速度加快。

5.外力作用对腐蚀过程的影响

许多金属结构和零部件是在遭受腐蚀介质浸蚀的情况下，同时承受外载荷的机械作用，因而使金属的腐蚀破坏行为复杂化。船舶及海洋工程结构物正是在这样的条件下服役的。研究应力与环境共同作用下的腐蚀破坏很有意义。在这种条件下员常见的破坏形式是“应力腐蚀开裂”和“腐蚀菠劳”。

(1)应力腐蚀开裂

金属结构在拉应力或残余应力和特定腐蚀介质联合作用下发生的脆性破坏称为应力腐蚀开裂。

(2)腐蚀疲劳

金属受到交变循环应力和腐蚀介质的联合作用时发生的脆性断裂称为腐蚀疲劳。船舶螺旋桨、尾轴、透平叶片、化工泵的泵轴等都可能发生腐蚀疲劳断裂。

§2.8

海水腐蚀电化学特征

2.8.1

海水的物理化学性质

海水与金属腐蚀有关的物理化学性质主要有盐度、氯度、电导、pH值、溶解氧、温度、流速及海生物等。

盐度：指海水中全部溶解固体与海水重量之比，通常以每1000克海水中所含的克数表示。大洋的盐度一般为33

‰

-37‰。，平均为34.6‰。

氯度：每1000克海水中所含氯的克数。标准海水的氯度为19.381‰。

盐度与氯度之间的大致关系为：

盐度＝0.03＋1.805×氯度

除此之外，海水的相对密度、电导率、溶解氧、海生物等都与盐度有关。

盐度受降水、蒸发、入海径流的影响而发生变化。若以Ｐ代表降水量，Ｅ代表蒸发量，则可根据下列经验公式计算一地的海面盐度：

盐度＝34.6＋0.0175（E-P）

盐度受降水、蒸发、入海径流的影响而发生变化。

1）高纬区域、雨量特别充沛的区域和有大河流入的沿海区域，盐度一般低于33‰；

2）蒸发量很大的红海，盐度可达到或超过40‰。

3）深层和底层海水盐度变幅很小，一般为34.6-35‰。

海水密度约为1.022-1.028g/mL。

海水密度是温度、盐度和压力的函数。温度升高时密度减小，盐度增加时，密度增大。

海水温度因地理位置、海洋深度、季节、昼夜不同在0-35oC变化。

两极、赤道变化幅度：10oC。温带变化幅度：>20oC

青岛：2.7-24.3oC，平均13.6oC。榆林：20.0-32.2oC，平均27oC

海水pH一般在7.5-8.6，呈弱碱性。表层和近表层海水的pH略高，为8.1-8.3。大洋海水的pH略高。

2.8.2

海水腐蚀电化学特征

海水是一种含有多种盐类近中性电解质溶液，并溶有一定量的氧，这就决定了大多数的金属在海水中腐蚀的电化学特征。除电极电化很负的镁及其合金外，所有金属工程材料在海水中都属氧去极化腐蚀，即氧是海水腐蚀的去极化剂。这种腐蚀称吸氧腐蚀或耗氧腐蚀。镁在海水中既有吸氧腐蚀又有析氢腐蚀。

一种金属在海水中，由于金属及合金表面层物理化学性质的微观不均匀性，如成分不均匀性、相分布的不均匀性、表面应力应变的不均匀性、以及界面处海水物理化学性质们微观不均匀性，导致金属–海水界面上电极电位分布的微观不均匀性。这就形成了无数腐蚀微电池。

海水是典型的电解质溶液，金属的海水腐蚀是典型的电化学腐蚀．其主要特点有：

(1)由于海水氯离子含量很高，因此大多数金属如钢、铸铁、锌、镉等，在海水中是不能建立钝态的。海水腐蚀过程中，阳极的阻滞(阳极极化率)很小，因而腐蚀速度相当高。在海水中用提高阳极阻滞的方法提高钢的耐蚀性是很有限的。普通不锈钢，在海水中钝化膜也是不稳定的，不锈钢中添加钼，可降低氯离子对钝化膜的破坏作用。只有以钛、锆、钽、铌为基的少数合金在海水中才能建立稳定的钝态。

(2)除镁以外的绝大多数金属在海水中的腐蚀是依靠氧去极化反应进行的。尽管表层海水被氧所饱和，但氧通过扩散层到达金属表层的速度却是有限的，它小于氧还原的阴极反应速度。在静止状态或海水以不大的速度运动时，阴极过程一般受氧到达金属表面的速度所控制。所以钢、铸铁等在海水中的腐蚀几乎完全决定于阴极阻滞。由于扩散层中氧的扩散通道已经占满，通过合金化或热处理来改变钢中阴极相的数量和分布对腐蚀速度影响并不大。一切有利于供氧的条件，如海浪、飞溅、增加流速，都会促进氧的阴极去极化反应，促进钢的腐蚀。对普通碳钢、低合金钢、铸铁来说，海水环境因素对腐蚀速度的影响远大于钢本身成分和组织的影响

(3)由于海水电导率很大，海水腐蚀的电阻性阻滞很小。所以海水腐蚀中不仅腐蚀微观电池的活性大，腐蚀宏观电池的活性也很大。海水中不同金属接触时很容易发生电偶腐蚀。即使两种金属相距数十米，只要存在电位差并实现电联结，就可能发生电偶腐蚀。

金属在海水中的腐蚀行为按腐蚀速度受控制情况可分为两大类：

第一类金属的腐蚀速度受阴极过程控制。这类金属在海水中不发生钝化，阳极极化率很小，腐蚀速度受氧的扩散控制，增加含氧量，加速氧的扩散会增加腐蚀速度。碳钢、低合金钢、铸铁、锌和铺等属于这一类。

第二类金属的腐蚀速度受表面钝化膜的控制。这类材料有钛、镍基合金、不锈钢及铝合金等。这是一些在海水中能自钝化的金属，其腐蚀速度主要决定于钝化膜的稳定性。钛及其合金的钝化膜在海水中十分稳定，因此基本不腐蚀。普通不锈钢和铝合金钝化膜在海水中不稳定，当供氧不足时，钝化膜很容易破坏而发生点蚀等局部腐蚀。

§2.9

防止海水腐蚀的措施

根据耐腐蚀性能和结构使用性能要求合理选材：合理选材的要求是既能保证结构的承载能力，又能保证在使用期内金属不发生腐蚀破坏，同时还要兼顾经济效益。

阴极保护：采用阴极保护是海水全浸条件下防止金属腐蚀的有效方法。采用牺牲阳极或外加电流对金属构件实施电化学保护，投资少，保护周期长，与涂层联合保护效果更佳。

表面覆盖层保护：海洋工程结构中大量使用低碳钢和低合金钢，这类钢材在海洋环境中不

耐蚀，采用防腐有机涂层是最普遍的防蚀方法，除应用防腐涂料外，有时还采用防污剂防止生物沾污。

1)金属发生电化学腐蚀必须具备的三个条件?

2)微观腐蚀电池的类型?

3)双电层理论简述

4)产生电极极化的原因?

5)腐蚀体系的控制因素?

本文档由站牛网zhann.net收集整理，更多优质范文文档请移步zhann.net站内查找