

设备腐蚀与防护

浙江工业大学过程装备与控制工程专业

2012-9-14

1



第一节 电化学腐蚀的趋势

4. 金属电化学腐蚀的热力学条件



自发过程进行的必要条件是：随着过程的进行，整个体系的自由能降低。
腐蚀过程进行的必要条件是：

$$\Delta G = G_{\text{腐蚀产物}} - (G_{\text{金属材料}} + G_{\text{介质}}) < 0 \quad G: \text{恒压下的自由能, Gibbs 能}$$

吉布斯自由能的变化 ΔG 的大小判断反应的方向和限度。

$\Delta G < 0$, 金属腐蚀自发进行

2012-9-14

2

第一节 电化学腐蚀的趋势

4.1 阳极溶解反应自发进行的条件



金属溶解的氧化反应要不断地进行，打破动态平衡，则金属的实际电位 E 必须维持在比金属的平衡电极电位 $E_{e,M}$ 更正的数值上，高能位到低能位的过程。

自发进行的条件： $E > E_{e,M}$

2012-9-14

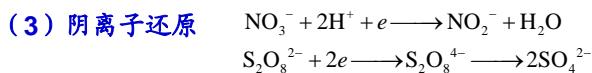
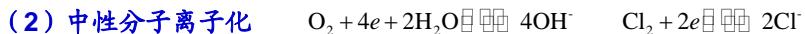
3

第一节 电化学腐蚀的趋势

4.2 阴极去极化反应自发进行的条件

阴极反应：吸收电子，去极化反应

途径：



阴极电极材料：氧化还原电极，不参与反应，只传输电子。

去极剂的氧化还原电位：动态平衡时的电位， E_k^0

2012-9-14

4

第一节 电化学腐蚀的趋势

4.2 阴极去极化反应自发进行的条件

去极剂从金属上取走电子的去极化反应要不断地进行，金属的电极电位 E 必须维持在比去极剂的氧化还原电位 E_k^0 更负的数值上， $E < E_k^0$ 。

金属电化学腐蚀的热力学条件：

$$E_{e,M} < E < E_k^0$$

溶液中含有能从金属上夺走电子的去极剂，且去极剂的氧化还原电位要比金属溶解反应的平衡电位更正。

2012-9-14

5

第一节 电化学腐蚀的趋势

表 1-6 金属的标准电极电位 E° 及其热力学稳定性

金属及其电极反应	E°/V	金属及其电极反应	E°/V			
1. 热力学上很不稳定的金属（贱金属）。甚至能在不含氧和氯化剂的中性介质中腐蚀		Li \rightleftharpoons Li ⁺ + e ⁻ K \rightleftharpoons K ⁺ + e ⁻ Ca \rightleftharpoons Ca ²⁺ + 2e ⁻ Na \rightleftharpoons Na ⁺ + e ⁻ Mg \rightleftharpoons Mg ²⁺ + 2e ⁻ Al \rightleftharpoons Al ³⁺ + 3e ⁻ Ti \rightleftharpoons Ti ²⁺ + 2e ⁻ Ti \rightleftharpoons Ti ³⁺ + 3e ⁻ Mn \rightleftharpoons Mn ²⁺ + 2e ⁻ Nb \rightleftharpoons Nb ⁵⁺ + 3e ⁻ Cr \rightleftharpoons Cr ³⁺ + 2e ⁻ Cr \rightleftharpoons Cr ²⁺ + 3e ⁻ Zn \rightleftharpoons Zn ²⁺ + 2e ⁻ Fe \rightleftharpoons Fe ²⁺ + 2e ⁻	-0.3045 -2.925 -2.87 -2.714 -2.37 -1.66 -1.63 -1.21 -1.18 -1.10 -0.913 -0.74 -0.762 -0.440	3. 热力学上中等稳定的金属（半贵金属）。当没有氯和氯化物时在酸性介质和中性介质中是稳定的	Sn \rightleftharpoons Sn ⁴⁺ + 4e ⁻ Br \rightleftharpoons Br ¹⁺ + 3e ⁻ Sb \rightleftharpoons Sb ¹⁺ + 3e ⁻ As \rightleftharpoons As ³⁺ + 3e ⁻ Cu \rightleftharpoons Cu ²⁺ + 2e ⁻ Co \rightleftharpoons Co ²⁺ + 3e ⁻ Cu \rightleftharpoons Cu ⁺ + e ⁻ Pb \rightleftharpoons Pb ⁴⁺ + 4e ⁻ Hg \rightleftharpoons Hg ¹⁺ + e ⁻ Ag \rightleftharpoons Ag ⁺ + e ⁻ Rh \rightleftharpoons Rh ¹⁺ + 3e ⁻	-0.007 +0.216 +0.24 +0.30 +0.337 +0.418 +0.521 -0.784 +0.789 +0.799 -0.30
2. 热力学上不稳定性的金属（半贵金属）。没有氯时在中性介质中是稳定的，但在酸性介质中能被腐蚀		Cd \rightleftharpoons Cd ²⁺ + 2e ⁻ Mn \rightleftharpoons Mn ⁴⁺ - 3e ⁻ Co \rightleftharpoons Co ²⁺ + 2e ⁻ Ni \rightleftharpoons Ni ²⁺ + 2e ⁻ Mo \rightleftharpoons Mo ⁶⁺ + 3e ⁻ Sn \rightleftharpoons Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ Pb \rightleftharpoons Pb ²⁺ + 2e ⁻ W \rightleftharpoons W ⁵⁺ - 3e ⁻ Fe \rightleftharpoons Fe ³⁺ + 3e ⁻	-0.402 -0.283 -0.277 -0.250 -0.2 -0.136 -0.126 -0.110 -0.037	4. 高稳定性的金属（贵金属）。在有氯的中性介质中不腐蚀，在有氯或氯化剂的酸性介质中可能腐蚀	Hg \rightleftharpoons Hg ²⁺ + 2e ⁻ Pd \rightleftharpoons Pd ²⁺ + 2e ⁻ Ir \rightleftharpoons Ir ³⁺ + 3e ⁻ Pt \rightleftharpoons Pt ⁴⁺ + 2e ⁻	+0.854 +0.987 +1.00 +1.19
			5. 完全稳定的金属。在有氯的酸性介质中是稳定的，有氯化剂时能溶解在络合剂中	Au \rightleftharpoons Au ³⁺ - 3e ⁻ Au \rightleftharpoons Au ⁺ + e ⁻	+1.50 +1.68	

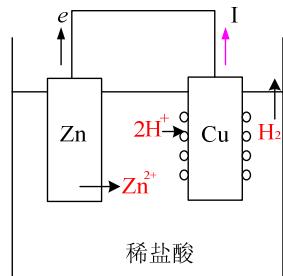
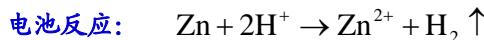
2012-9-14

6

第一节 电化学腐蚀的趋势

5. 腐蚀电池

5.1 宏观腐蚀电池



工作特点是只能导致金属材料的破坏而不能对外做有用电功的短路原电池。

2012-9-14

7

第一节 电化学腐蚀的趋势

5. 腐蚀电池

5.1 宏观腐蚀电池

异种金属接触电池

浓差电池 { 溶液浓差电池: 如金属两端浸入不同浓度的电解质溶液中

{ 氧浓差电池: 如铁桩插入土壤中, 敞口储槽液面的水线腐蚀

温差电池: 如换热器、浸式加热器及其他类似的设备

2012-9-14

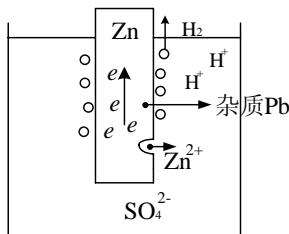
8

第一节 电化学腐蚀的趋势

5. 腐蚀电池

5.2 微电池

工业用金属或合金表面因电化学不均一性而存在大量微小的阴极和阳极，从而在电解质溶液中构成短路的微电池系统。微电池系统中电极很小，分布不均。



2012-9-14

9

第一节 电化学腐蚀的趋势

5.2 微电池

构成金属表面电化学不均一性的主要原因：

- (1) 化学成份不均一：杂质作为微电极
- (2) 组织结构不均一：各种组织结构在溶液中常具有不同的电极电位
- (3) 物理状态不均一：高应力区成为阳极
- (4) 表面膜不完整：破损处的金属相对于完整的表面成为微电池的阳极而遭受腐蚀。

腐蚀电池的工作原理：阳极过程、阴极过程、电流流动三个环节缺一不可。

2012-9-14

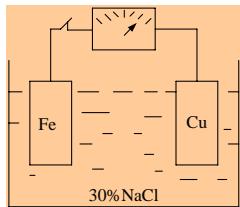
10

第二节 腐蚀速度

热力学条件只能判断腐蚀的倾向和限度以及所涉及的能量转换问题，而不能直接表明腐蚀速度的大小

1. 极化与超电压

1.1 极化现象

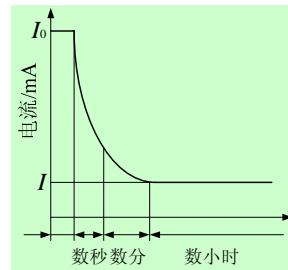


阳极 (铁) 开路电位 E_A^o

阴极 (铜) 开路电位 E_K^o

$$\text{电流 } I_0 = \frac{E_K^o - E_A^o}{R}$$

$$I_0 \rightarrow I, \quad I \ll I_0$$



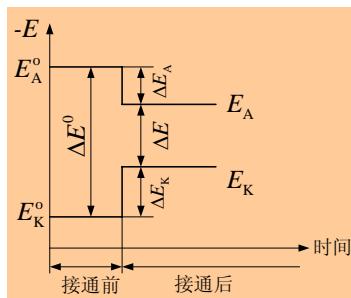
2012-9-14

11

第二节 腐蚀速度

1.1 极化现象

$$I_0 = \frac{E_K^o - E_A^o}{R} \quad I_0 \rightarrow I, \quad I \ll I_0$$



有电流流动时，
阳极和阴极电位
都改变

极化现象：电池工作过程由于电流流动而引起电极电位偏离初始值的现象。
极化可使腐蚀速度减小，反之，去极化可使腐蚀速度增加。

2012-9-14

12



第二节 腐蚀速度

1.2 阳极极化与阴极极化

阳极极化：通阳极电流后，阳极电位向正方向偏离。

阴极极化：通阴极电流后，阴极电位向负方向偏离。

从电极过程的机理考虑：反应速度与电子迁移速度存在差异

2012-9-14

13



第二节 腐蚀速度

极化作用的几种情况

(1) 电化学极化(活化极化)：由于电子得失步骤特别缓慢，电化学反应与电子迁移速度差异引起电位的降低或升高。

(2) 浓差极化：由于反应质点扩散特别缓慢，导致电极表面浓度发生改变而产生极化的现象。

(3) 膜阻极化(电阻极化)：由于电池本身有内电阻，而且电极表面常会形成氧化膜或其他膜层，电阻较大而引起极化的现象。

三种极化作用不一定同时出现，且作用程度存在差异。

2012-9-14

14

第二节 腐蚀速度

1.3 超电压 (过电位)

定义：腐蚀电池工作时，由于极化作用使阴极电位降低或阳极电位升高，其偏离初始电位的绝对值称为超电压或过电位，以 η 表示。

$$\eta_K = |E_K^\circ - E_K| \quad \eta_A = |E_A^\circ - E_A|$$

(1) 电化学超电压 η_a

电流密度 i 较小时 $\eta_a = R_F i$

电流密度 i 较大时
$$\left. \begin{array}{l} \eta_a = a + b \lg i \\ \eta_a = a + \beta \ln i \end{array} \right\}$$
 塔菲尔公式

2012-9-14

15

第二节 腐蚀速度

(2) 扩散超电压 η_d

浓差极化作用，阳极表面附近金属离子浓度 $C_M \xrightarrow{\text{升高}} C_M'$ ，阳极电位升高

阴极表面去极剂浓度 $C_D \xrightarrow{\text{降低}} C_D'$ ，阴极电位降低

$$\eta_{d(A,K)} = |E'_{A(K)} - E_{A(K)}| = \left| \frac{RT C'_{M(D)}}{nF C_{M(D)}} \right|$$

2012-9-14

16

第二节 腐蚀速度

(3)膜阻扩散超电压 η_r

$$\eta_r = R_e i \quad R_e \text{ 保护膜的电阻值}$$

电极过程的速度受最慢步骤的控制，
超电压取决于极化步骤中速度最慢的步骤。

2012-9-14

17

第二节 腐蚀速度

1.4 去极化作用

定义：减弱或消除极化过程的作用。

加速阴极去极化方法：

- ✓ 增加去极剂 (H^+ 、 O_2 等) 浓度
- ✓ 升温
- ✓ 搅拌

加速阳极去极化方法：

- ✓ 升温
- ✓ 搅拌
- ✓ 加入络合剂或沉淀剂
- ✓ 加入活性阴离子

控制腐蚀：增强极化作用，降低腐蚀速度

2012-9-14

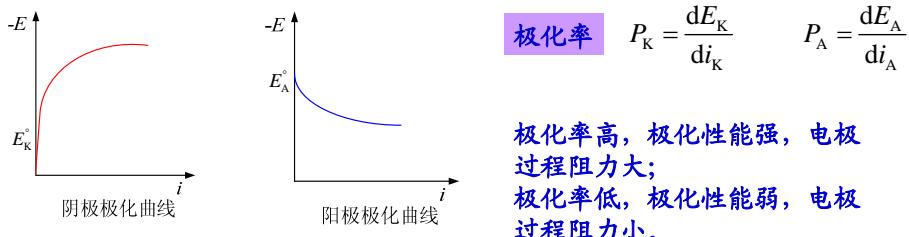
18

第二节 腐蚀速度

2. 极化曲线和极化图

2.1 极化曲线

表示极化电位与极化电流或极化电流密度之间关系的曲线，称为极化曲线。



2012-9-14

19

第二节 腐蚀速度

2.1 极化曲线

极化性能与材料和介质均有关

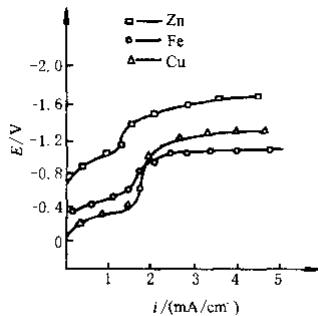


图 1-11 锌、铁、铜在氧气氛下
0.5mol/L NaCl 溶液中的阴极极化曲线

2012-9-14

20

第二节 腐蚀速度

2.1 极化曲线

极化曲线的测量

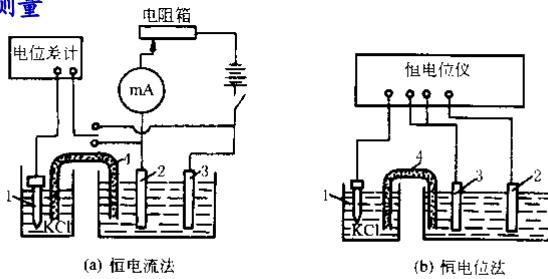


图 1-12 极化曲线测定装置示意图

1—参比电极；2—试验电极；3—试验电极；4—盐桥

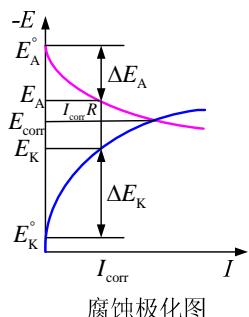
表观极化曲线、理论极化曲线

2012-9-14

21

第二节 腐蚀速度

2.2 腐蚀极化图



$$E_K^o - E_A^o = \Delta E_K + \Delta E_A + I_{corr} \cdot R$$

I_{corr} 工作达到稳定状态时的腐蚀电流

R 欧姆电阻（溶液内阻+线路内阻）

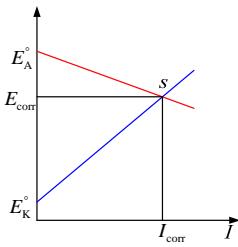
腐蚀极化图

2012-9-14

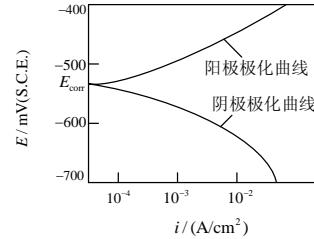
22

第二节 腐蚀速度

2.3 腐蚀电位



Evans极化图



铁在0.5mol/L H₂SO₄中的实测
阴、阳极极化曲线

E_{corr} (1) 系统的腐蚀电位

(2) 对单一的一种金属，自腐蚀电位

(3) 外加电流时，电流为零时的起始电位

2012-9-14

23

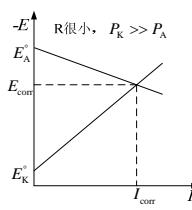
第二节 腐蚀速度

3. 腐蚀极化图的应用

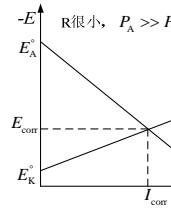
3.1 判断腐蚀过程的控制因素

$$\Delta E^\circ = E_K^\circ - E_A^\circ = \Delta E_K + \Delta E_A + IR \quad E_K^\circ - E_A^\circ = IP_K + IP_A + IR$$

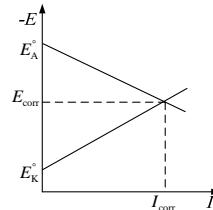
$$I_{corr} = \frac{E_K^\circ - E_A^\circ}{P_K + P_A + R}$$



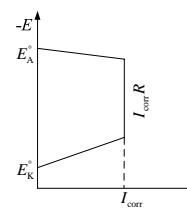
阴极控制



阳极控制



混合控制



欧姆控制

2012-9-14

24

第二节 腐蚀速度

3.1 判断腐蚀过程的控制因素

定量描述各步骤的控制程度

阳极控制程度 $C_A = \frac{P_A}{P_K + P_A + R} = \frac{\Delta E_A^\circ}{\Delta E^\circ} \cdot 100\%$

阴极控制程度 $C_K = \frac{P_K}{P_K + P_A + R} = \frac{\Delta E_K^\circ}{\Delta E^\circ} \cdot 100\%$

欧姆电阻控制程度 $C_R = \frac{R}{P_K + P_A + R} = \frac{IR}{\Delta E^\circ} \cdot 100\%$

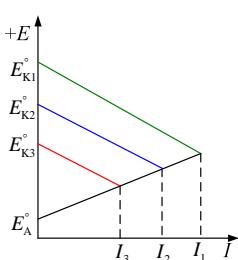
2012-9-14

25

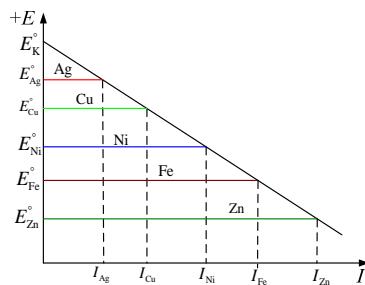
第二节 腐蚀速度

3.1 判断腐蚀过程的控制因素

初始电位差对腐蚀电流的影响



一种阳极材料与极化率相同的
各种阴极构成腐蚀电池的极化图



一种阴极材料与极化率相同的
各种阳极构成腐蚀电池的极化图

初始电位差越大，腐蚀电流越大

2012-9-14

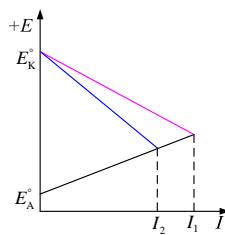
26

第二节 腐蚀速度

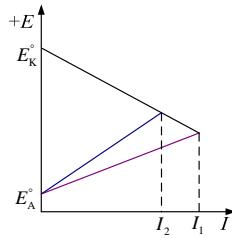
3.1 判断腐蚀过程的控制因素

极化性能对腐蚀电流的影响

具有相同初始电位的腐蚀系统，
电极材料的极化性能越大，腐蚀电流越小



阴极极化性能对腐蚀电流的影响



阳极极化性能对腐蚀电流的影响

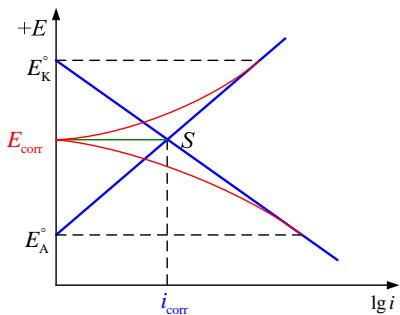
2012-9-14

27

第二节 腐蚀速度

3.2 确定金属的腐蚀速度

半对数坐标中，外延法求自腐蚀电流密度（活化极化控制的腐蚀过程）



塔菲尔直线段

沿阴、阳极极化曲线的塔菲尔直线段反推，所得交点 S ，对应的电位为金属的腐蚀电位。

2012-9-14

28

第二节 腐蚀速度

3.3 多电极系统图解分析

实用金属或工件多为多电极系统

(1) 极性的确定:

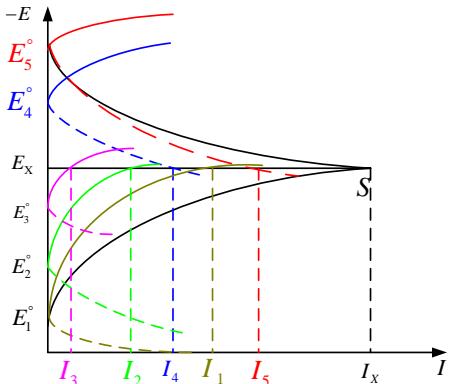
电位最正的为阴极, 最负的为阳极

(2) 腐蚀电流的确定

$$I_X = I_1 + I_2 + I_3 = I_4 + I_5$$

(3) 多电极系统的工作特性

护屏保护 (添加阳极性更强的电极)



2012-9-14

29

第二节 腐蚀速度

4. 腐蚀速度计算与耐蚀性评定

4.1 腐蚀速度计算

以腐蚀电流表征的腐蚀速度

电化学腐蚀遵循电当量关系

金属溶解的数量与电量的关系遵循法拉第定律

已知腐蚀电流或腐蚀电流密度即可计算所溶解 (或析出) 物质的数量

$$W = \frac{Q \cdot A}{F \cdot n} = \frac{I \cdot t \cdot A}{F \cdot n} = \frac{I \cdot t}{F} N$$

W — 在时间 t 内被腐蚀的金属量, g

Q — 在时间 t 内从阳极上流过的电量, C

t — 金属遭受腐蚀的时间, s

I — 电流强度, A

A — 金属的克原子量, g

n — 金属的原子价, N=A/n摩尔数

F — 法拉第常数, 96500C/mol

2012-9-14

30

第二节 腐蚀速度

4.1 腐蚀速度计算

单位时间单位面积上的腐蚀量（即腐蚀速度）为：

$$K = \frac{3600 I \cdot A}{FnS} = 3600 \frac{i_a \cdot A}{Fn}$$

K —— 腐蚀速度, g / (m²·h)

S —— 阳极区面积, m²

i_a —— 阳极区电流密度, A/m²

2012-9-14

31

第二节 腐蚀速度

4.2 耐蚀性能的评定

全面均匀腐蚀, 耐蚀性以腐蚀速度评定

(1) 重量法：以腐蚀前后金属的质量的变化来表示

失重法
$$K_{失重} = \frac{W_0 - W_1}{St}$$

增量法
$$K_{增重} = \frac{W_1 - W_0}{St}$$

K —— 腐蚀速度, g / (m²·h)

W_0 —— 腐蚀前金属的质量, g

W_1 —— 腐蚀后金属的质量, g

t —— 腐蚀作用的时间, h

S —— 金属与腐蚀介质接触的面积, m²

2012-9-14

32

第二节 腐蚀速度

4.2 耐蚀性能的评定

(2) 深度法：单位时间内的腐蚀深度，mm/a，工程上常用。

$$D = \frac{24 \times 365 K}{1000 \gamma} = 8.76 \frac{K}{\gamma} \text{ mm/a}$$

D —— 腐蚀深度，mm/a

γ —— 金属的密度，g/cm³

2012-9-14

33

第二节 腐蚀速度

4.2 耐蚀性能的评定

(3) 其他表示方法

$$K_V = \frac{V_0}{St} \text{ cm}^3 / (\text{cm}^3 \cdot \text{h})$$

$$K_\sigma = \frac{\sigma_b^0 - \sigma_b^1}{\sigma_b^0} \cdot 100\%$$

$$K_R = \frac{R_i - R_0}{R_0} \cdot 100\%$$

V_0 —— 换算为0℃和1大气压时的气体体积，cm³

σ_b^0, σ_b^1 —— 腐蚀前后强度极限

R_0, R_i —— 腐蚀前后电阻

2012-9-14

34

第二节 腐蚀速度

均匀腐蚀耐蚀性评定标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀速率 (mm/a)	耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀速率 (mm/a)
耐 蚀	1	<0.05	可 用	3	0.5~1.5
较耐蚀	2	0.05~0.5	不 可 用	4	<1.5

2012-9-14

35

第二节 腐蚀速度

均匀腐蚀耐蚀性评定标准 (十级)

耐蚀性评 定	耐蚀等级	腐蚀深度 (mm/a)	耐蚀性评 定	耐蚀等级	腐蚀深度 (mm/a)
完全耐蚀	1	<0.001	尚耐蚀	6	0.1 ~ 0.5
	2	0.001 ~ 0.005		7	0.5 ~ 1.0
	3	0.005 ~ 0.01	欠耐蚀	8	1.0 ~ 5.0
耐 蚀	4	0.01 ~ 0.05		9	5.0 ~ 10.0
	5	0.05 ~ 0.1	不耐蚀	10	>10.0

2012-9-14

36



2012-9-14

37