



# 第一章 金属电化学腐蚀基本原理

2012-9-14

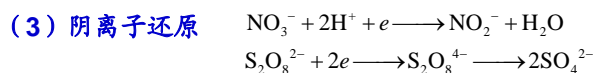
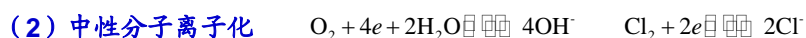
1



## 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

电化学腐蚀过程的阴极反应：吸收电子，去极化反应

途径：



其中氢离子和氧分子的还原反应是最为常见的两个阴极去极化过程。

如，铁、锌、铝等金属在酸性介质中的腐蚀，其阴极过程就是氢离子的还原反应；而铁、锌、铜等金属在大气、海水、中、碱性土壤中的腐蚀，其阴极过程都是氧分子的还原反应。

氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀，即析氢腐蚀和耗氧腐蚀。

2012-9-14

2



### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

金属处于活化状态的电化学腐蚀过程，阴极的去极化反应是腐蚀过程的控制因素

#### 1. 析氢腐蚀

溶液中的氢离子作为去极剂，在阴极上放电，促使金属阳极溶解过程持续进行而引起的金属腐蚀，称为氢去极化腐蚀，即析氢腐蚀。

##### 1.1 发生析氢腐蚀的条件

腐蚀电池中的阳极电位必须低于阴极的析氢电极电位

2012-9-14

3



### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

析氢电极电位等于一定阴极电流密度下氢的平衡电位与氢的超电压之差

$$E_H = E_{e,H} - \eta_H$$

$$E_{e,H} = E_H^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{H^+} \quad 25^\circ\text{C}, E_{e,H} = -0.059\text{pH}$$

酸性溶液中，电位不太正的金属易发生析氢腐蚀。  
电位很负的金属，在中性甚至碱性溶液中也能发生析氢腐蚀。

2012-9-14

4

### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 1.2 析氢腐蚀的阴极过程和氢的超电压

氢去极化过程由四步骤组成

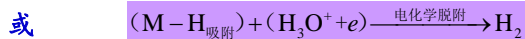
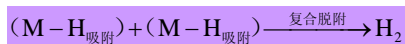
(1) 水化氢离子迁移、对流、扩散到阴极表面



(2) 水化氢离子脱水后，放电成为氢原子，被吸附在金属上



(3) 复合脱附或电化学脱附后氢原子结合成为氢分子



(4) 氢分子聚集成氢气泡析出

控制步骤

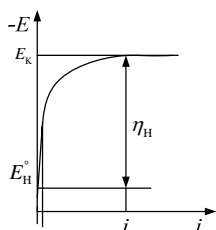
2012-9-14

5

### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 1.2 析氢腐蚀的阴极过程和氢的超电压

氢的超电压  $\eta_{\text{H}}$  与电流密度的关系：直线与对数关系



析氢过程的阴极极化曲线

电流密度  $i$  较小时  $\eta_{\text{H}} = R_{\text{F}} i$

电流密度  $i$  较大时  $\eta_{\text{H}} = a_{\text{H}} + b_{\text{H}} \lg i$

塔菲尔公式

2012-9-14

6



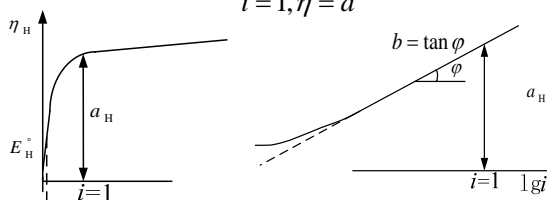
### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 1.2 析氢腐蚀的阴极过程和氢的超电压

塔菲尔公式

$$\eta_H = a_H + b_H \lg i$$

$$i=1, \eta = a$$



$a$ 的影响因素

电极材料种类、电极的表面状态、溶液组成及浓度、溶液的pH值、温度、添加剂等

2012-9-14

7

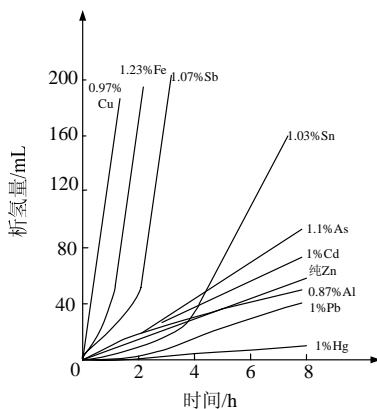


### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 1.3 析氢腐蚀的特点

从阴极控制角度出发

(1) 阴极材料的性质对腐蚀速度影响很大



不同杂质对锌在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中腐蚀速度的影响

2012-9-14

8



### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 1.3 析氢腐蚀的特点

- (2) 溶液的流动状态对腐蚀速度影响不大
- (3) 阴极面积增加，腐蚀速度加快
- (4) 氢离子浓度增高（pH下降）、温度升高，腐蚀速度加剧

根据以上特点，考虑减小析氢腐蚀的途径有哪些？

2012-9-14

9



### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 1.3 析氢腐蚀的特点

减小析氢腐蚀的途径

- 改变金属材料的成分，加入析氢过电位高的成分，如在钢中加锌等。
- 减小或清除金属中的有害杂质，特别是析氢过电位小的杂质。
- 对金属所处的环境添加缓蚀剂。
- 降低活性阳离子成分如氯离子、硫离子等。
- 设法减小阴极面积。

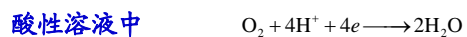
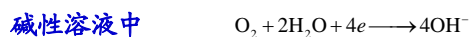
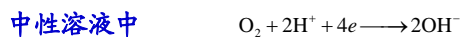
2012-9-14

10

### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2. 耗氧腐蚀

溶液中的中性氧分子在腐蚀电池的阴极上进行离子化反应，称为**吸氧反应**或**耗氧反应**。



阴极上耗氧反应的进行，促使阳极金属不断溶解，这样引起的金属腐蚀称为**氧去极化腐蚀**或**耗氧腐蚀**。

2012-9-14

11

### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2.1 发生耗氧腐蚀的条件

腐蚀电池中的金属阳极的初始电位必须低于该溶液中氧的平衡电位

$$E_{\text{M}}^{\circ} < E_{\text{e},\text{O}_2}$$

在相同条件下， $E_{\text{e},\text{O}_2} \gg E_{\text{e},\text{H}}$  耗氧腐蚀比析氢腐蚀更容易发生。

中性、碱性或较稀的酸性溶液以及大气、土壤、水中，几乎都会发生耗氧腐蚀。

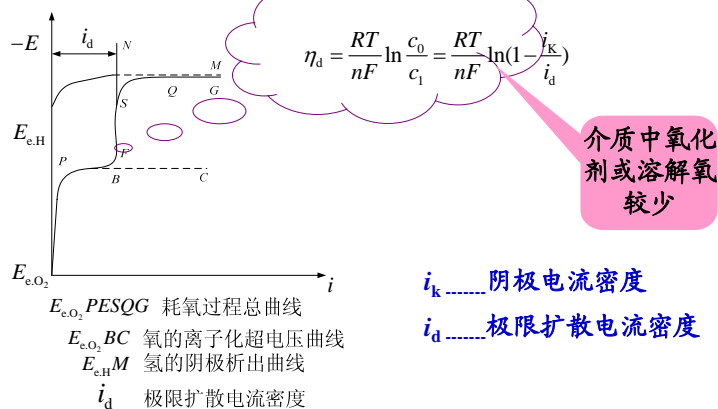
2012-9-14

12



### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2.2 耗氧腐蚀的阴极过程和氧的超电压



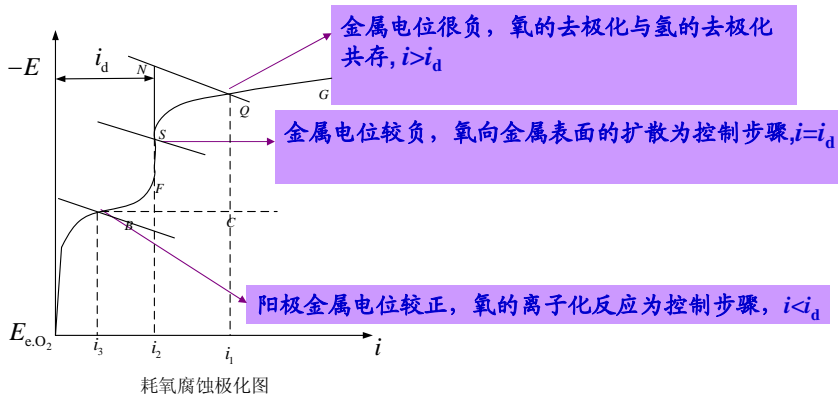
2012-9-14

15

### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2.3 耗氧腐蚀的特点

(1) 腐蚀过程的控制步骤随金属在溶液中的腐蚀电位而异



2012-9-14

16

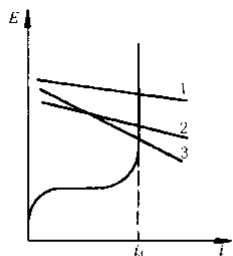




### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2.3 耗氧腐蚀的特点

(2) 在氧的扩散控制情况下，腐蚀速度与金属本身的性质关系不大



$$i_{\text{corr}} = \frac{E_K - E_A}{R} = i_d = \text{常数}$$

图 1-32 不同金属发生扩散控制的耗氧腐蚀时，  
其腐蚀速度相同  $i_{\text{corr}} = i_d$

2012-9-14

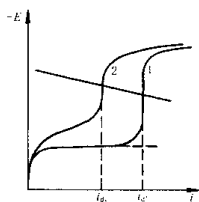
17



### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2.3 耗氧腐蚀的特点

(3) 溶液的含氧量对腐蚀速度影响很大



氧的极限扩散电流密度  $i_d$  随溶解氧的浓度增大而增大，也即耗氧腐蚀速度增大。

图 1-33 含氧量对扩散控制耗氧腐蚀的影响  
1—高含氧量；2—低含氧量

2012-9-14

18



### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2.3 耗氧腐蚀的特点

##### (3) 溶液的含氧量对腐蚀速度影响很大

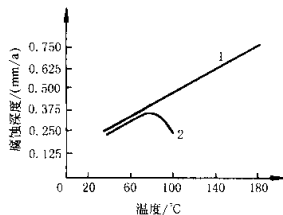


图 1-34 铁在水中耗氧腐蚀时，腐蚀速度与温度的关系

1—封闭系统；2—敞气系统

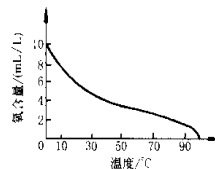


图 1-35 氧在水中的溶解度与温度的关系曲线

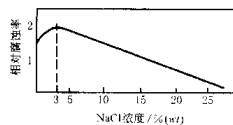


图 1-36 NaCl 浓度对铁的耗氧腐蚀的影响

注意封闭系统和敞开系统的差异

2012-9-14

19



### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2.3 耗氧腐蚀的特点

##### (4) 阴极面积对腐蚀速度影响视腐蚀电池类型而异

宏观腐蚀电池：阴极面积增加，腐蚀电流加大

微观腐蚀电池：阴极面积对腐蚀速度无明显影响

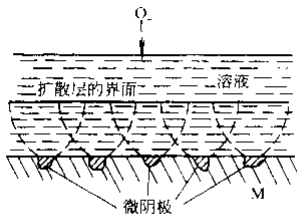


图 1-37 滞流层中氧向微阴极扩散的途径

2012-9-14

20

### 第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀

#### 2.3 耗氧腐蚀的特点

根据以上特点，考虑减小耗氧腐蚀的途径有哪些？

(5) 溶液的流动状态对腐蚀速度影响很大  
流速增加，腐蚀速度加剧

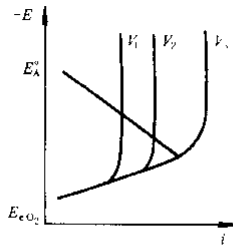


图 1-38 耗氧腐蚀时，溶液流速对腐蚀速度的影响  
(流速  $V_1 < V_{\text{临}} < V_2 < V_3$ )

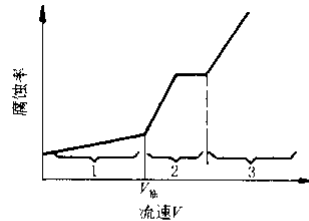


图 1-39 流速对腐蚀速度和腐蚀类型的影响  
1 一层流区全面腐蚀；2 湍流区湍流腐蚀；  
3 高速区空泡腐蚀

2012-9-14

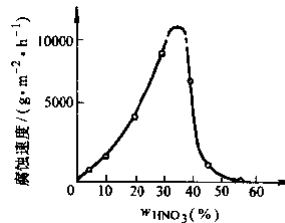
21

### 第四节 金属的钝性

#### 1. 钝化现象

金属表面从活性溶解状态变为非常耐蚀状态，这种表面状态的突变过程称为钝化。

金属钝化后所处的状态称为“钝态”。  
处于钝态下的金属性质称为“钝性”。  
能使金属钝化的物质称为“钝化剂”。



铁的溶解速度与硝酸含量的关系

2012-9-14

22



## 第四节 金属的钝性

### 1. 钝化现象

能发生钝化的金属：铁、铝、铬、镍、钴、钼、钽、铌、钨、钛等。  
钝化剂有：浓硝酸、硝酸钾、重铬酸钾、高锰酸钾、硝酸银、氯酸钾、大气和溶液中的氧、某些非氧化剂（如镁在氢氟酸中、钼和铌在盐酸中）等。

2012-9-14

23



## 第四节 金属的钝性

### 金属钝化现象的特征

(1) 金属钝化的难易程度与钝化剂、金属本性和温度有关

- 钝化剂通常为氧化剂，氧化性越强，金属钝化趋势越大；
- 不同金属具有不同钝化趋势；自钝化金属；
- 温度降低，促进钝化。

2012-9-14

24



## 第四节 金属的钝性

### 金属钝化现象的特征

- (2) 金属钝化后电位向正方向急剧上升
- (3) 金属钝态与活态之间的转换往往具有一定程度的不可逆性
- (4) 一定条件下，利用外加阳极电流或局部阳极电流可使金属转变为钝态

2012-9-14

25



## 第四节 金属的钝性

### 2. 钝化理论与钝化特征曲线分析

#### 2.1 成相膜理论（薄膜理论）

钝化是由于金属溶解时，在金属表面生成了致密的、覆盖性良好的固体产物保护膜，这层保护膜作为一个独立的相存在，它或者使金属与电解质溶液完全隔开，或者强烈地阻滞了阳极过程的进行，结果使金属的溶解速度大大降低，使金属转变为钝态。

多数钝化膜由金属氧化物组成。

2012-9-14

26



## 第四节 金属的钝性

### 2.1 成相膜理论（薄膜理论）

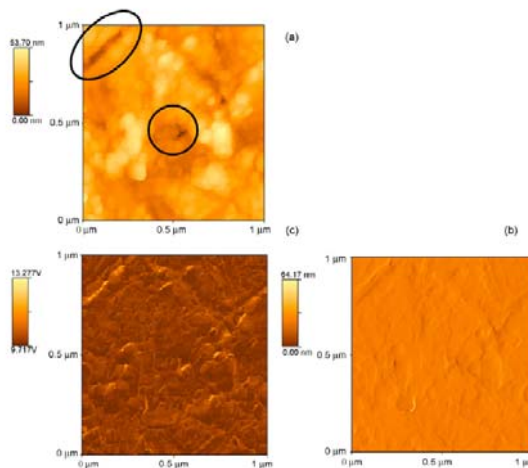


Fig. 8. AFM images (tapping mode) of the film formed at  $-0.2$  V vs. SCE in  $0.1$  M NaOH +  $0.1$  M KOH for  $1$  h. (a) topographical image (under layer regions are marked). (b) Phase image. (c) Amplitude image.

2012-9-14

27



## 第四节 金属的钝性

### 2.1 成相膜理论（薄膜理论）

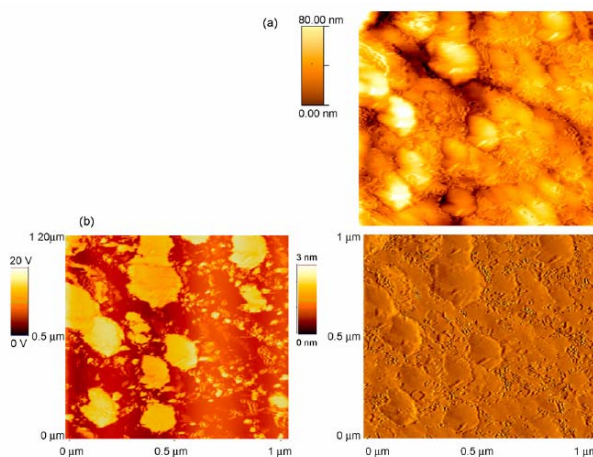


Fig. 9. AFM images (tapping mode) of the film formed at  $+0.2$  V vs. SCE in  $0.1$  M NaOH +  $0.1$  M KOH for  $1$  h. (a) Topographical image. (b) Phase image. (c) Amplitude image.

2012-9-14

28



## 第四节 金属的钝性

### 2.2 吸附理论

金属钝化不需要形成固态产物膜，只需要在金属表面或部分表面上生成氧或含氧粒子的吸附层（吸附膜）就足以使金属钝化。粒子在金属表面吸附后，改变了金属-溶液界面结构，使阳极反应的活化能显著升高，因而金属本身的反应能力降低了，呈现钝态。

2012-9-14

29



## 第四节 金属的钝性

两种理论都可解释部分实验事实。

共同点：认为在金属表面生成了一层很薄的膜（固体膜、吸附膜），从而阻碍了金属的溶解。

不同点：对膜生成的理论解释。

金属在钝化过程中，在不同的条件下，吸附膜和成相膜可分别起主导作用。

2012-9-14

30

## 第四节 金属的钝性

### 2.3 钝化特性曲线分析

根据成相膜理论分析可钝化金属的阳极极化曲线

#### (1) 曲线AB段

$E_A^\circ$   
金属初始电极电位

$E_{CP}$   
金属钝化电位  
(临界电位)

$i_{CP}$   
钝化电流密度

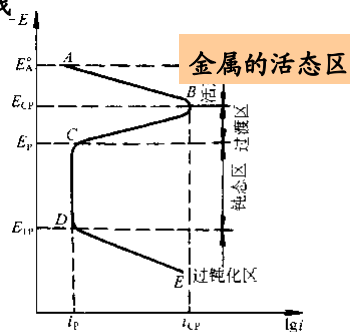


图 1-41 可钝化金属的阳极极化曲线

2012-9-14

31

## 第四节 金属的钝性

### 2.3 钝化特性曲线分析

#### (2) 曲线BC段

$E_{CP}$   
金属钝化电位  
(临界电位)

$E_P$

阳极电流密度急剧下降，钝化膜形成，金属开始转变为钝态

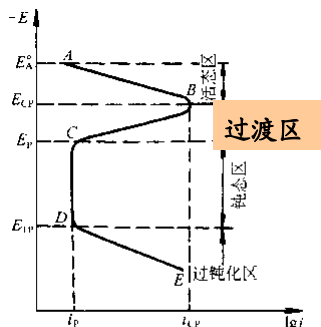


图 1-41 可钝化金属的阳极极化曲线

2012-9-14

32





## 第四节 金属的钝性

### 2.3 钝化特性曲线分析

#### (3) 曲线CD段

$E_P$   $\longrightarrow$   $E_{TP}$   
 金属过钝电位  
 $i_P$   
 钝态电流密度

稳定的钝化膜形成，金属稳定的钝态

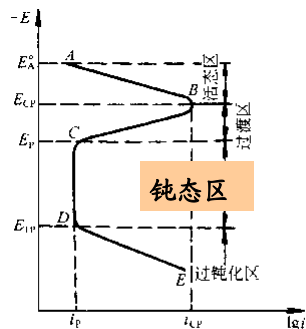


图 1-41 可钝化金属的阳极极化曲线

2012-9-14

33



## 第四节 金属的钝性

### 2.3 钝化特性曲线分析

#### (4) 曲线DE段

电位  $> E_{TP}$   
 钝态  $\longrightarrow$  活态 (过钝化现象)  
 电流密度再次增大

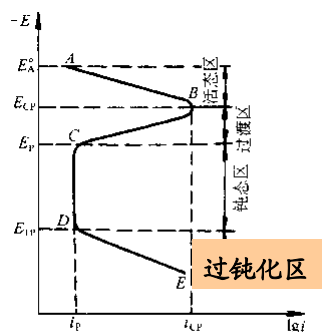


图 1-41 可钝化金属的阳极极化曲线

2012-9-14

34

## 第四节 金属的钝性

### 阴极过程 钝化特性曲线分析

(1) 阴极曲线 $K_1$ 与阳极曲线交于 $a$ 点。金属的腐蚀电位落在活化区，表示金属将发生活性溶解。

(2) 阴极曲线 $K_2$ 与阳极曲线有三个交点 $b$ 、 $c$ 、 $d$ ，它们的腐蚀电位分别落在活态区、过渡区和钝态区，金属处于不稳定的钝化状态。

(3) 阴极曲线 $K_3$ 与阳极曲线交于 $e$ 点，腐蚀电位落在钝化区，金属处于稳定的钝态。自钝化体系。

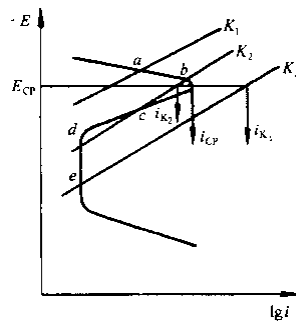


图 1-42 阴极过程对金属钝化的影响

2012-9-14

35

## 第四节 金属的钝性

### 3. 金属钝性的应用

#### 3.1 阳极保护（电化学钝化）

使阳极电位维持在稳定钝态区

#### 3.2 化学钝化提高金属耐蚀性

在腐蚀介质中加入适量的钝化剂

金属的预氧化处理、铬酸盐、磷酸盐处理

#### 3.3 添加易钝化合金元素，提高合金的耐蚀性

#### 3.4 添加活性阴极元素，提高可钝化金属或合金的耐蚀性

2012-9-14

36



**Thank you!**