

金属腐蚀机理与腐蚀形态

吕 群
(化学系)

金属腐蚀的危害非常巨大,据统计,发达国家金属腐蚀直接损失占国民经济总产值的4—5%,其间接损失则更大。因此,进一步探讨金属腐蚀问题,以便采取有效防腐措施,意义十分重大。本文综述金属腐蚀机理与腐蚀形态,以利防腐研究工作。

1 金属腐蚀机理

金属腐蚀指在环境中发生化学或电化反应,金属由单质变为化合物的过程,这一过程能否进行是腐蚀的热力学问题,进行的速度如何是腐蚀的动力学问题,以下从金属腐蚀的热力学和动力学两方面加以综述。

1.1 腐蚀热力学

1.1.1 自由能

金属单质变为相应腐蚀产物的自由能变化值 ΔG 可用于判断腐蚀反应的可能性。例如,部分金属在含氧的大气中是否发生腐蚀反应,可用下表 ΔG 数据判断:

金属	腐蚀产物	自由能变 ΔG (千卡/克百量)
Mg	$Mg(OH)_2$	-66.9
Al	$Al(OH)_3$	-58.4
Zn	$Zn(OH)_2$	-45.2
Cr	Cr^{3+}	-40.6
Fe	Fe^{2+}	-39.2
Cu	Cu^{2+}	-19.8
Ag	Ag^+	-9.2
Pt	Pt^{2+}	+2.7
Au	Au^{3+}	+3.2

金和铂 $\Delta G > 0$,在大气中不发生腐蚀反应,其它金属 $\Delta G < 0$,在大气中被腐蚀。其它条件下腐蚀的可能性可由相应的 ΔG 判断。

值得注意的是,表中 ΔG 负值愈大表示腐蚀反应的倾向性愈大,但并不表示反应速度大,例如,Al在大气中腐蚀倾向性比Fe大,但Al的腐蚀速度却比Fe慢得多,这是因为Al表面生成一层保护膜,铁锈无保护作用,或者说Al腐蚀反应的活化能比Fe大得多。

1.1.2 电位序

金属腐蚀大多为电化腐蚀,电化腐蚀能否发生,同样可由其自由能变化值 ΔG 来判断, $\Delta G < 0$ 则发生腐蚀,因为: $\Delta G = -nFE$, $E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}}$,所以,金属是否会产生腐蚀,也可用金属电极电位的次序(简称电位序)来判断,部分金属的标准电位序列于下表:

电极反应	电位(伏)
$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	-2.363
$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	-1.662
$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	-0.763
$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	-0.440
$\text{H} = 2\text{H}^{+} + 2\text{e}$	0.000
$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	+0.337
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}$	+0.401
$\text{Ag} = \text{Ag}^{+} + \text{e}$	+0.799
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$	+1.2

在标准状况下,凡是排在表中下面的金属和排在上面的金属在溶液中互相接触就会构成一个电池,使电位低的金属加速腐蚀。由电位序也可预测金属是否被酸或被氧腐蚀,如铜不被酸腐蚀,但酸中含氧,则铜将被腐蚀。

应注意:①实际环境复杂,电位偏离标准值,须计算或测定以重新确定电位序,然后才能用于判断腐蚀可能性;②电位序与 ΔG 一样,只能预测腐蚀反应的可能性,不能预测反应速度。因为电位:

$$\psi = \psi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]}$$

所以对有 H^{+} 参与的反应(即[氧化态]或[还原态]中含有 H^{+} 时),电位与PH值有关,由PH值与电位数据可作得电位—PH图。腐蚀体系的电位—PH图广泛用于电化腐蚀分析。例如,铁/水25℃下的电位—PH图如下:

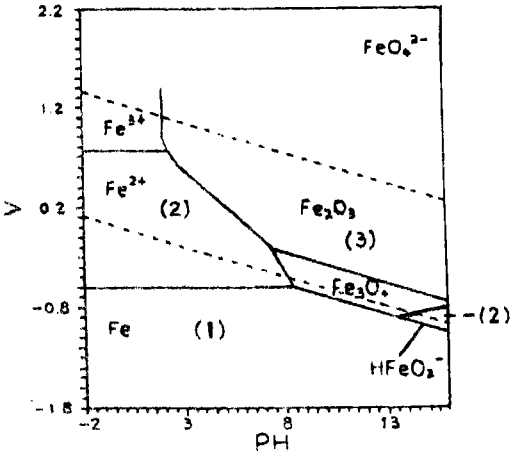


图 1 铁/水的电位(V) - PH图
(1) - 免蚀区 (2) 腐蚀区 (3) - 钝化区

图中斜线表示有 H^{+} 参与的反应,水平线表示没有 H^{+} 参与,由图可知,电位低至一定值,铁进入免蚀区而不被腐蚀,这是阴极保护的理论依据;PH = 9~13 时,升高电位铁进入钝化区,这是阳极保护理论依据;强碱性时,铁易生成 HFeO_4^{-} 而被腐蚀,等等。

其它金属的电位—PH图与此图类似,其实用价值在于:①预测金属在某种条件下腐蚀能否发生;②预测腐蚀产物的组成;③预测减缓腐蚀的条件。

这类图的不足点在于:①它们由热力学数据作得,只能预测反应能否进行,不能预测反应

速度;②不能预测腐蚀产物的具体情况,如膜的生成位置,附着情况,保护效果,等等。除此以外,实用时还要注意实际情况比较复杂,电位—PH图会产生偏移。

1.2 腐蚀动力学

热力学只能指明反应的可能性,不能说明反应速度,而动力学用于解决反应速度,即能说明腐蚀速度。

1.2.1 腐蚀电池

两种不同金属在溶液中互相接触,由于它们的电位不同将构成一个原电池。即使在同一金属表面,由于各部分性质不均一(如含杂质,膜破口)以及溶液各部分不均一(如浓度,温度不同),而存在电位差,构成原电池。电位较低部分构成阳极,其反应为金属的离子化: $M = M^{n+} - ne$ 。由于它与阴极接通,所以就有电子流到阴极,如果阴极没有吸收电子的作用,电子流动会中止,阳极金属的腐蚀(离子化)将实际停止,但是溶液中经常存在几种吸收电子的作用:如溶有氧,含 H^+ ,或含其它氧化剂(如 Fe^{3+} 、 Ag^+ 等),当阴极电子被吸收后,电子就源源不断地从阳极流往阴极,结果阳极金属不断被腐蚀。

显然,腐蚀速度与上述电子流动速度有关,设 $\varphi_{阴}$ 和 $\varphi_{阳}$ 分别为阴极和阳极的有效电位, R 为电池总电阻(金属电阻和溶液电阻之和)则腐蚀电流为:
$$I = \frac{\varphi_{阴} - \varphi_{阳}}{R}$$

t 秒时间内金属被腐蚀的克数 W 为:
$$W = \frac{tM}{nF} I$$

上两式说明,金属的腐蚀速度决定于有效电位与电阻。“有效电位”比较复杂,它的大小不仅与金属性质,电解质浓度,温度等有关。而且受到极化和钝化的影响,此外实际情况下多为复合电极的电位,加之金属表面外的不均匀性,因此,计算预测有效电位的大小变得困难,实践中常需通过实验测定有效电位和腐蚀速度。

1.2.2 极化

当电流通过电极时,阳极电位升高,阴极电位下降,使两极间电位差变小,因此,腐蚀电流也相应变小,这种现象叫“极化”。极化的产生有两个主要原因:

(a)活化极化:由于电极反应本身存在活化能的障碍使整个反应变慢。

(b)浓差极化:由于溶液中参与反应物质扩散困难引起。

1.2.3 钝化

有一些金属在大气中腐蚀倾向很大(ΔG 负值大),在溶液中本来电位很低,但由于在腐蚀最初阶段,表面生成一层坚牢的薄膜,使其后的腐蚀几乎停止,这时若测它的有效电位,已升高到与铂、金等贵金属的电位差不多,这种现象叫钝化。许多重要的金属和合金(如铝、铁、不锈钢)都是由于这种原因而具有良好的耐蚀性能。钝化使腐蚀速度大为减小的根本原因是因为钝化使阳极有效电位($\varphi_{阳}$)大大升高,从而使腐蚀电池的电动势($\varphi_{阴} - \varphi_{阳}$)大大降低。

钝化情况与溶液的氧化能力有关,对易钝化的金属来说,当溶液氧化能力达到使其钝化的范围时,腐蚀速度大为降低。以腐蚀率对溶液的能力作图,可得如下类似图形(图略)。

曲线表明,在氧化能力(电位)较低阶段,腐蚀率随氧化能力的增大也逐渐增加,称为活化区。氧化能力达到一定值开始钝化,腐蚀率立即下降,几乎降低一万倍,这一段称为钝化区。氧化能力(电位)上升超过钝化区,腐蚀又猛烈上升,称为过钝化区。

使金属电位保持在钝化区有三种典型的方法:①阳极保护;②控制一定的氧化剂浓度;③

加铬、铝、硅、镍等元素。

1.2.4 复合电极电位

所谓复合电极是指同时存在两个或更多的氧化—还原体系的电极。一切在水溶液中被腐蚀的金属都是一个复合电极,例如,锌在盐酸中,在锌表面测得的有效电位既不是锌的电位,也不是氢的电位,而是另外的电位,这个电位称为复合电位。

2 金属腐蚀形态

金属腐蚀机理相同,但在不同的实际环境条件下,其腐蚀形态不同。金属腐蚀可分为若干基本腐蚀形态,实际腐蚀比较复杂,可能同时包括几种基本形态,现选几种主要基本形态概述如下(形态图表略)。

2.1 全面腐蚀

腐蚀在金属的全部或大部分面积上进行,称为全面腐蚀,特点是金属被均匀腐蚀。若腐蚀产物不生成膜,称为无膜全面腐蚀,如铁在盐酸中的腐蚀,这种腐蚀速度相当快。若腐蚀产物生成膜,则称为成膜全面腐蚀,其中有的膜缺乏保护性,有的具有保护性。不锈钢、铝、钛等在氧化环境中产生的氧化膜,具有优良的保护性,使腐蚀变得相当缓慢,甚至几乎停止。

2.2 孔蚀

腐蚀在金属孔内进行,是一种高度集中局部腐蚀形态,其破坏性比全面腐蚀大得多。为什么腐蚀不在大面积上缓慢地进行,而在蚀孔(局部面积)内快速进行呢?这是因为金属表面存在缺陷,如钝化膜在局部被破坏,微小破口处的金属电位低而成为阳极,由于破口处面积小,腐蚀电流高度集中,因此腐蚀迅速向内发展而形成蚀孔。蚀孔形成后,孔内氧消耗,孔内进一步成为氧浓差电池的阳极,加速孔内腐蚀。另外,邻接蚀孔的表面由于产生阴极还原反应(获得阴极保护)而不受腐蚀,因此腐蚀在孔内发展,而不在大面积上均匀进行。

小而深的孔可能使金属板穿孔,引起物料流失、火灾、爆炸等事故,它是破坏性和隐患最大的腐蚀形态之一。

2.3 缝隙腐蚀

腐蚀发生在缝隙内称为缝隙腐蚀,它的发生和发展的机理与孔蚀类似,存在缝隙是表面缺陷,缝隙内是缺氧区,成为阳极而迅速被腐蚀。防止缝隙腐蚀最有效的方法是消除缝隙。

2.4 晶间腐蚀

腐蚀从表面沿晶界深入内部,外表看不出腐蚀迹象,但用金相显微镜可看出其呈网状腐蚀,金属严重失去强度。

晶间腐蚀的是晶界沉积了杂质或元素分配不均,以致形成腐蚀电池。以奥氏体不锈钢为例,当它被加热到 $400\sim 910^{\circ}\text{C}$ 时,晶界的铬和碳化合为 Cr_{23}C_6 从大溶体中沉淀出来,使得晶界处形成贫铬区(抗蚀性差),在适当的溶液中形成“碳化铬(阴极)—铬区(阳极)”电池,使晶界处的贫铬区产生腐蚀,即发生了晶间腐蚀。

2.5 应力腐蚀

腐蚀和拉应力同时作用下使金属产生破裂,称为应力腐蚀。大致过程为:金属表面生成的保护膜在拉应力的作用下产生局部破裂,产生孔蚀或缝隙腐蚀,孔蚀或缝隙腐蚀一方面向纵深发展,一方面由于拉应力的作用使缝隙两端的膜反复破裂,腐蚀沿着与拉应力垂直的方向前进,造成裂缝,严重时发生断裂。

2.6 选择性腐蚀

金属材料常含有不同的成分,在一定的条件下,其中一部分元素被腐蚀浸出,只剩下其余组分构成的海绵状物质,强度和延性丧失,这种破坏形态称为选择性腐蚀,例如,黄铜在腐蚀介质中锌被浸出,铸铁脱铁等。

2.7 磨损腐蚀

流体对金属表面同时产生磨损和腐蚀的破坏形态称为磨损腐蚀。一般是在高速流体的冲击下,使金属表面的保护膜破损,破口处的金属加速腐蚀。磨损腐蚀外表特征是:局部的沟槽、波纹、圆孔,通常显示流体流动的方向性。如果流体中含有固体粒子或气泡,磨损腐蚀就相当严重。

2.8 气泡腐蚀

又称气蚀或空蚀,是磨损腐蚀的一种特殊形态,它发生于有高速流体并有压力变化环境下运转的设备。如离心泵的叶轮,由于流体入口压力下降形成气泡,泡内含少量蒸汽,当气泡随流体进入高压区时,气泡破灭产生的冲击波压力高达 4000 大气压,使金属保护膜破坏,甚至将金属粒子撕裂,膜破口处的金属遭受腐蚀,随即重新生膜,在同一点上又有新的气泡破灭,这个过程反复进行,结果产生分布紧密的深蚀孔,表面变得粗糙。

2.9 氢腐蚀

在腐蚀反应、阴极保护和电解过程中都能产生氢,如果氢原子不能迅速结合为氢分子排出,则部分氢原子可能扩散到金属内部,引起各种破坏。氢腐蚀的主要形态有:

①氢鼓泡:氢原子扩散到金属内部,一般会通过壁面在另一端结合为氢分子逸出,但如果金属内有空穴或非金属,则氢原子在此处结合为氢分子,由于氢分子不能扩散,就会积累形成巨大内压,引起钢材表面鼓泡,甚至破裂。

②氢脆:氢原子进入金属后使晶格变形,因而降低韧性及延性,引起脆化。氢脆与钢内的空穴无关。

③氢蚀:高温高压下氢进入金属内与某组分发生化学反应,使金属破坏,称为氢蚀。例如高温时氢进入低碳钢内,与碳化物反应生成甲烷或与氧化物反应生成水汽,生成物占有较大的体积,因而产生小裂缝或空穴,使钢变脆,受力则破裂。

3 结束语

金属腐蚀机理是研究金属防腐的理论基础,常用的许多防腐方法的发展都与腐蚀机理的研究分不开。例如:阴极保护的理论依据,是使金属的电位下降到“电位—PH”图中“免蚀区”而控制腐蚀;阳极保护是使金属到达钝化曲线中的钝化区,让金属表面钝化而降低腐蚀速度;缓蚀剂控制腐蚀的机理是由于促进了电池的极化;涂料防腐是形成的薄层使金属与腐蚀介质隔离,等等。因此,探讨金属腐蚀机理对改进防腐方法,提高防腐效果具有重要意义。

参 考 文 献

- 1 杨熙珍.金属腐蚀电化学热力学.化学工业出版社,1991
- 2 周本省.全面磨蚀控制.1994年第六卷第三期
- 3 魏宝明.全面腐蚀控制.1991年第三卷第三期
- 4 左景伊.腐蚀数据手册.化学工业出版社,1993