

金属的电化学腐蚀及防腐

1. 金属的电化学腐蚀

从热力学的观点来看，金属元素比它们的化合物具有更高的自由能，因此除了少数贵金属(如金、铂等)外，大多数金属必然会自发地转回到热力学上更稳定的自然形态——氧化物的趋势，即发生腐蚀过程。金属的腐蚀原理有多种，其中电化学腐蚀是最为广泛的一种。当金属被放置在水溶液中或潮湿的大气中，金属表面会形成一种微电池，也称腐蚀电池。腐蚀电池的形成原因主要是由于金属表面吸附了空气中的水分，形成一层水膜，因而使空气中的 CO_2 ， SO_2 ， NO_2 等气体溶解在这层水膜中形成电解质溶液。而浸泡在这层溶液中的金属又总是不纯的，如工业用的钢铁，实际上是合金，即除铁之外，还含有石墨、渗碳体(Fe_3C)以及其它金属和杂质，它们大多数没有铁活泼。这样形成的腐蚀电池的阳极为铁，而阴极为杂质，腐蚀电池的阳极上发生氧化反应，使阳极发生溶解，阴极上发生还原反应，一般只起传递电子的作用。由于铁与杂质紧密接触，使得腐蚀不断进行。

电化学腐蚀根据其电解质溶液酸碱度的不同分为析氢腐蚀和吸氧腐蚀。

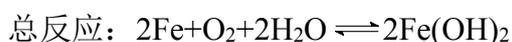
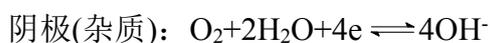
(1) 析氢腐蚀

腐蚀过程中的阴极上有氢气析出的腐蚀称为析氢腐蚀，它常发生在酸洗或用酸浸蚀某种较活泼金属的加工过程中。Fe 作为腐蚀电池的阳极，钢铁中较 Fe 不活泼的其他杂质作阴极， H^+ 在阴极上获得电子发生还原反应。电极反应方程式如下：



(2) 吸氧腐蚀

在腐蚀过程中溶解于水膜中的氧气在阴极上得到电子被还原生成 OH^- 的腐蚀称为吸氧腐蚀，它常常是在中性、碱性或弱酸性的介质中发生。大气中钢铁等金属的腐蚀主要是吸氧腐蚀。电极反应方程式如下：



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 将进一步被 O_2 氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，并部分脱水为疏松的铁锈。



2. 金属的电化学防腐蚀

金属的电化学防腐蚀主要措施有：

(1) 电化学保护

电化学保护分为阴极保护法和阳极保护法。

阴极保护法是最常用的保护方法，又分为外加电流和牺牲阳极。其原理是向被保护金属补充大量的电子，使其产生阴极极化，以消除局部的阳极溶解。该法适用于能导电的、易发生阴极极化且结构不太复杂的体系，广泛用于地下管道、港湾码头设施和海上平台等金属构件的防护。

阳极保护法是在被保护金属表面通入足够大的阳极电流，使电位变正进入钝化区、腐蚀速度大大降低的方法。其原理是利用外加阳极极化电流使金属处于稳定的钝态。阳极保护法只适用于具有活化-钝化转变的金属在氧化性介质(如硫酸、有机酸)中的腐蚀防护。在含有吸附性卤素离子的介质环境中，阳极保护法是一种危险的保护方法，容易引起点蚀。

(2) 金属表面处理

金属表面处理分为非金属保护层和金属保护层。

非金属保护层是指在金属表面涂上油漆、搪瓷、塑料、沥青、高分子材料等，使金属与腐蚀介质隔开，可达到防蚀的目的。用塑料(如聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨脂等)喷涂金属表面，覆盖层致密光洁，色泽鲜艳，兼具防蚀与装饰的双重功能，比喷漆效果更佳。

金属保护层是以一种金属镀在被保护的另一种金属制品表面上所形成的保护镀层，前一种金属称为镀层金属。常用的形成金属保护层的方法包括电镀、热镀、热喷镀、化学镀、渗镀等。电镀是用直流电从电解液中析出金属，并在物件表面沉积而获得金属覆盖层的方法。金属覆盖层多为纯金属铬、镍、金、铂、银、铜、锡、铅、钴、锌、镉等以及某些合金如锡青铜、黄铜等。热镀又称热浸镀，是将被保护金属制品浸在熔融金属中，使其表面形成一层保护性金属覆盖层，选用的金属一般是低熔点、耐蚀耐热的金属，如 Al、Zn 等。热镀锌主要用于钢管、钢板、钢带和钢丝，应用最广。热镀锡用于薄钢板和食品加工等的贮存容器。热镀铅主要用于化工防蚀和包覆电缆。热镀铝则主要用于钢铁零件的抗高温氧化等。热喷镀是利用气体燃烧、爆炸或电能做热源，将丝状或粉状

金属加热至融化或半融化状态，并以高速喷向零件表面，从而形成一层具有特殊性能的涂层，常用的材料是 Al、Zn、不锈钢等。

(3) 缓蚀剂法

在腐蚀介质中添加一种在很低的浓度下能抑制金属在腐蚀介质中破坏过程的物质（称缓蚀剂）的防蚀方法叫做缓蚀剂法。把少量的缓蚀剂（如万分之几）加到腐蚀性介质中，就可使金属腐蚀的速率显著地减慢。这种用缓蚀剂来防止金属腐蚀的方法是防腐蚀中应用得最广泛的方法之一。电化学腐蚀的速率是由阳极过程和阴极过程的极化特征所决定的。只要加入的缓蚀剂能够抑制上述过程中的一种或二种，腐蚀速率就会降低。

(4) 新的耐腐蚀材料

研制开发新的耐腐蚀材料如特种合金、新型陶瓷、复合材料等来取代易腐蚀的金属。

(5) 改善腐蚀环境

通过干燥气体封存或密封包装等手段也可改善金属腐蚀的程度。