

Journal of Electrochemistry

Volume 17

Issue 3 *Special Issue of Chemo/Biosensing Technology*(Editor: Professor ZHANG Zong-rang)

2011-08-28

Brief Introduction to Metal Corrosion and Protection

Hou-Yi MA

Cong-Ying CUI

Ting CHEN

Recommended Citation

Hou-Yi MA, Cong-Ying CUI, Ting CHEN. Brief Introduction to Metal Corrosion and Protection[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(3): Article 9.

DOI: 10.61558/2993-074X.2842

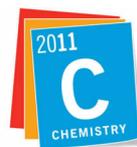
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss3/9>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

金属腐蚀与防护简谈

马厚义*, 崔聪颖, 陈婷

(山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)



国际化学年

International Year of
CHEMISTRY 2011

编者按: 本文从腐蚀电化学的基本概念和原理出发,简明地介绍了腐蚀与防腐领域研究和应用的现状及前景.并以我国西气东输重大工程中的腐蚀防腐实践为例,说明腐蚀防腐研究和应用在国民经济中的重要意义.列举相关研究在材料和环境保护等领域的新应用,以此庆祝2011国际化学年.

摘要: 本文简要阐明了为什么金属腐蚀主要以电化学腐蚀的形式出现,剖析了腐蚀过程电动力学参数的物理意义,以及金属腐蚀的防护原理、常用的腐蚀防护方法乃至腐蚀过程的一些特殊应用.

关键词: 化学腐蚀; 电化学腐蚀; 去极化剂; 腐蚀电位; 电化学保护

中图分类号: O646

文献标识码: A

金属单质及其合金是应用最为广泛和最重要的工程材料.广义的金属腐蚀是指材料与环境间发生反应而导致材料的破坏及其性能恶化,而狭义的腐蚀则指金属与环境介质间发生的物理-化学作用而使金属性能发生变化,并导致金属、环境及其构成体系的功能受到损伤的现象^[1].金属腐蚀的破坏不像地震、海啸、台风那样在短暂瞬间内造成巨大灾害,而是无时无刻不在静悄悄地吞噬金属,由此造成的年损失远远超过水灾、火灾、风灾和地震(平均值)等损失的总和.据报道,全世界每年因腐蚀而报废的金属材料约占当年金属生产量的1/10,我国每年因受腐蚀而不能回收利用的钢铁达1000多万吨.不仅如此,因腐蚀造成的间接损失诸如停工减产、物料流失、环境污染等比腐蚀本身的直接损失还要大很多.因此,研究金属材料的腐蚀规律并采取有效的防护措施,是极其重要的.那么,金属为什么会发生腐蚀?腐蚀过程的驱动力又是什么呢?

一般而言,绝大多数的金属都是经过耗能的冶炼过程,从矿石(化合物)转变为单质形态的.除了金、铂、钯、铱等极少数贵金属外,几乎所有的金属无不处于热力学不稳定状态.腐蚀过程中金属失去电子变成离子,释放出能量,返回到先前稳定的自然矿物态.例如,铁常以 Fe_2O_3 形式存在于赤铁矿的矿石中,而 Fe_2O_3 也是铁的腐蚀产物——铁锈的成分,即其冶炼前的自然状态.伴随着腐蚀过程的进行,包括金属材料和腐蚀介质在内的整个

腐蚀体系的热力学自由能都会降低,这就是腐蚀过程进行的驱动力.人们可以延缓腐蚀的进程,但没有能力完全阻止腐蚀的发生和进行.

1 为什么电化学腐蚀是金属腐蚀的主要因素

化学腐蚀是指金属表面与非导电液体或气体等介质接触时两相之间发生的氧化还原反应,其特点是金属直接将电子传递给氧化剂,没有电流产生,而且腐蚀产物常常会阻碍化学腐蚀的继续进行.例如,金属铁与干燥的高温水蒸气发生的反应是典型的化学腐蚀反应,因产物 FeO 覆盖在铁的表面,之后气态的水要穿过该覆盖层与铁继续反应就存在相当的阻碍,使得 FeO 薄膜在一定程度上能对铁基体起到保护作用.

电化学腐蚀则不然,由于腐蚀介质是导电的,此时发生的氧化/还原反应可以选择在金属表面活化能最低的部位异地进行,这就远比化学腐蚀容易得多.虽然铁片在稀硫酸中的腐蚀速率较慢,但如用一根铂丝与它接触,就会观察到许多小气泡从铂丝上冒出,铁的腐蚀速率也随之加快.主要原因是氢在铂表面析出的过电位比在铁表面小得多,阴极析氢反应选择在活化能较低的铂表面进行.而阳极反应 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 失去的电子自发地转移到铂丝上, H^+ 从铂表面获得电子形成氢气析出.总而言之,一旦介质为离子导体时(包括液态水),腐蚀过程通常即按电化学腐蚀的途径进行.人们

经常看到的钢铁在大气中生锈之现象,其反应机理可看作是凝聚在金属表面水膜之中的溶解氧被还原的阴极过程,故属电化学腐蚀反应,最后形成的铁锈乃是 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的水合物。

2 金属电化学腐蚀

2.1 腐蚀原电池

电化学腐蚀的显著特征是在被腐蚀的金属表面形成了腐蚀原电池。由于这一原电池的正极(阴极)和负极(阳极)出现在同一块被腐蚀金属的表面,故实际上它是一种特殊的短路原电池,充其量只会导致金属材料的溶解、破坏,而不可能对外界作任何有用功,即腐蚀反应释放出来的化学能全部以热能的形式耗散掉^[2]。有些原电池(如铜-锌原电池)工作过程中虽然也会导致金属阳极的溶解和破坏,但由于发生的氧化-还原反应过程可以为外界提供有用功,因此不把它们划入腐蚀原电池之列。

2.2 去极化剂

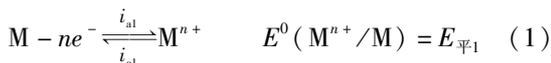
简单地讲,电化学腐蚀发生的必要条件是溶液中存在着可以将金属氧化成金属离子或化合物的氧化性物质。这种物质在腐蚀电极的阴极部位接受电子,消除了阴极极化,使金属溶解速率加快,通常称之为去极化剂。例如,水中的溶解氧(O_2)就具有去极化作用。由此引起的金属腐蚀(阴极过程)称为吸氧腐蚀。钢铁在接近中性的潮湿空气中的腐蚀即属吸氧腐蚀。而在 pH 值较低的水溶液中, H^+ 就会接受电子而还原,也充当去极化剂。由此产生的腐蚀称为析氢腐蚀。这类腐蚀通常发生在酸洗或用酸浸蚀某种较活泼金属的加工过程中。此外,对于电极电位很负的碱金属和碱土金属,其于中性和弱碱性溶液中发生的腐蚀,也都是以氢离子还原反应作为阴极过程的析氢腐蚀。

除了溶解氧和氢离子这两种主要的去极化剂外,某些氧化性离子在水溶液中也可以充当去极化剂。例如 Fe^{3+} 离子在酸性溶液中能够腐蚀铜线路板,原理是 Fe^{3+} 作为去极化剂氧化了 Cu,自身被还原为亚铁离子 Fe^{2+} 。又如,在硫酸盐还原菌存在的条件下, SO_4^{2-} 也能作为去极化剂,此时 +6 价的硫被还原为 -2 价的 S^{2-} 离子。

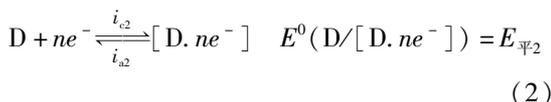
2.3 腐蚀电位与腐蚀电流

与寻常的电极反应不同,正在被腐蚀的某金属(M)表面至少存在一对氧化还原反应。假若阳极反应是金属 M 的溶解(氧化),阴极反应则是去极化剂(D)的还原,如下所示:

阳极:



阴极:



由于阴极区和阳极区短路,此时应当有净电流流经其间,阳、阴极两个反应都产生极化而偏离各自的平衡状态。当阳极反应与阴极反应以等当量的速率同时进行时,就会出现二者的耦合,耦合条件是 $E_{\text{平}2} > E_{\text{平}1}$ 。通常将相互耦合的反应称为共轭反应,整个体系称为共轭体系。腐蚀体系是一个典型的共轭体系,其特点是电极表面虽然没有新的电荷积累,但表面依然存在物质变化。

以上耦合的结果导致阴阳两极的电极电位达到一个稳定的值。此时的电位既是阳极反应的电位,也是阴极反应的电位。表观上可看作是阴、阳极反应的“混合电位”,习惯上称为“开路腐蚀电位”,简称“腐蚀电位(E_{corr})”。与其对应的阳极与阴极反应电流也完全相等,称之为“腐蚀电流(i_{corr})”。 E_{corr} 越负,金属越容易被腐蚀; i_{corr} 越大,金属腐蚀速率越快。腐蚀电位 E_{corr} 可以准确测定,但 i_{corr} 却不能直接测量,其原因是阴阳极的反应速率相等,外电流为零。 i_{corr} 只能由阴阳极塔菲尔(Tafel)直线外推得到。

根据耦合条件 $E_{\text{平}2} > E_{\text{平}1}$,可以判断金属 M 在电解质溶液中是否发生腐蚀。例如,铁在稀硫酸中可以发生电化学腐蚀,因为 $E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) \approx -0.618 \text{ V}$,小于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ (标准电极电位,下同)。与之相反,铜在除氧的稀硫酸(设 $\alpha_{\text{H}^+} = 1$)中不会发生电化学腐蚀,因为 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \approx 0.168 \text{ V}$,大于 $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ 。但是,铜在溶有氧气的稀硫酸中却能够发生腐蚀,其原因是 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) < E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ 。

3 腐蚀防护措施

金属的腐蚀的全过程包括 3 个子过程:1) 阳极过程,即金属溶解;2) 阴极过程,即去极化剂接受阳极流过来的电子;3) 电流的流动:在金属内部以电子为载体,电流由阴极流向阳极。而在与其相接触的电解质中则以带电粒子为载体,由阳极流向阴极,二者构成一个电流回路。

以上 3 个子过程中的任何一个受到抑制,腐蚀过程都将因之减缓。金属腐蚀的防护方法虽有许多种,但基本原理不外乎是依据上述 3 个过程采取抑制措施实现对金属的保护。

3.1 常用的腐蚀防护技术

1) 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,又分为外加电流的阴极保护和牺牲阳极的阴极保护。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。阴极保护法适用于能导电的、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、水库闸门、钻井平台、船舶、港湾码头设施和海上平台等金属构件的防护。

阳极保护法的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、磷酸、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) 研制易钝化的新合金材料:制备方法差别较大,但其宗旨是改变金属内部结构,提高材料本身的耐蚀性。例如,在铁基体中加入足量的铬(12%),就成为不锈钢,其于氧化环境中,表面容易生成钝化膜,有很高的耐蚀性。又如,在某些活性金属中掺入微量析氢过电位较低的钼、铂等,利用电偶腐蚀可以加速基体金属表面钝化,使合金耐蚀性增强。

3) 缓蚀剂保护:在封闭的腐蚀环境中添加少量能够降低腐蚀速率的物质(缓蚀剂)以阻止或减缓金属腐蚀。其原理是改变易被腐蚀的金属表面状态或者起负催化剂的作用,使阳极(或阴极)反应的活化能垒增高。由于使用方便、投资少、收效快,缓蚀剂防腐已广泛用于石油、化工、钢铁、机械、运输等行业,成为十分重要的腐蚀防护手段。

4) 金属表面处理:于金属接触环境使用之前先经表面预处理,用以提高材料的耐腐蚀能力。例如,钢铁部件先用钝化剂或成膜剂(铬酸盐、磷酸盐等)处理后,其表面生成了稳定、致密的钝化膜,抗蚀性能因而显著增加,这在往后的使用环境中就不必另外再加入缓蚀剂防护。钢铁部件表面发蓝是一个广为应用的实例。又如,将易钝化的合金成分如铬、钼、硅掺入钢铁表面,形成表面合金,该材料表层的抗高温氧化性能和某些耐蚀性能就明显优于底层钢。

5) 金属表面覆盖层:包括非金属涂层和金属保护层,其目的是将金属基体与腐蚀介质隔离开,阻止去极化剂氧化金属的作用,达到防腐效果。常见的非金属涂层有油漆、塑料、搪瓷、矿物性油脂等等。例如,汽车外壳的喷漆,枪炮、机器涂覆矿物性油脂等。搪瓷涂层因有极好的耐腐蚀性能而广泛用于石油化工、医药、仪器等工业部门和日常生活用品中。

金属保护层是将一种金属镀在被保护的另一种金属制品表面形成的保护镀层。除传统的电镀、化学镀外,还有热浸镀、热喷镀、渗镀、真空镀等方法。热镀锡常用于薄钢板和食品密封包装等常见的贮存容器,热镀铝则主要用于钢铁零件的抗高温氧化。

3.2 腐蚀防护实例

金属腐蚀与防护是一个历史悠久但又充满生机活力的研究领域。随着我国工业化进程的加快,腐蚀防护已成为关联国计民生、经济建设持续发展的重要技术之一。就我国而言,西气东输、青藏铁路、高速铁路、核电站、海洋采油等重大工程之建设都给腐蚀防护带来新的课题与新的挑战。以西气东输管线防腐为例,该管线既要穿过较强的腐蚀区(如沼泽区、盐渍土区),又要通过高电阻率地方(砂石区、石方区),还要经过大城市、工业基地等土壤腐蚀环境差别巨大的区域。另外,输气管线有多处要穿越河流、公路,这些特殊的环境对腐蚀保护都有专门的要求。由于管输介质先前已经作过处理,其腐蚀性不强,因此可在管道内壁喷涂防腐涂层(如环氧树脂)防止内腐蚀,同时减少输送时的摩擦阻力。管道外壁的防护是重点,主要采用外涂防腐涂层与阴极保护相结合的联合保护方式,并根据不同的区域环境因地制宜地设计不同的保护方案。其中,防腐涂层包括单层结构的环氧粉末涂层和三层结构的聚乙烯防腐层(底层为熔结环氧粉末、中间层为胶粘剂、外层为聚乙烯)。环氧粉末主要用于环境腐蚀性相对较弱、非石方区等地域,三层结构防腐层主要用于环境腐蚀性强的沼泽、水塘、盐油区以及机械破坏严重的石方区和安全性要求高的人口稠密区等。阴极保护方案根据环境及选择的防腐层,采取外加电流的阴极保护方式,预计全线大约要建 50 余座阴极保护站,同时在阴极保护电源的选用中注重与遥测系统之相匹配。

4 腐蚀过程的特殊利用

4.1 纳米结构材料之制备

金属腐蚀固然危害巨大,但某些腐蚀过程却也被巧妙地予以利用。早在 1924 年,美国工程师雷尼就根据选择性腐蚀原理成功地从镍-铝合金中除去铝制备了雷尼镍催化剂^[3]。近年来研究者已经将选择性腐蚀法发展成为一种制备纳米多孔材料的独特手段——去合金化方法,并相继制备出结构均匀、孔径可调的纳米多孔金、多孔铂和多孔钯等多孔金属材料^[4-6]。

此外,金属置换反应也被用来制备特殊形状的贵金属纳米材料^[5,7]。金属置换反应本质上是一种电化学腐蚀。电极电位较高的贵金属离子充当了去极化剂,反应过程中原有的金属相消失,取而代之的是新的贵金属相形成。

4.2 环境污染物的处理

利用零价铁特别是纳米级铁粉处理环境污染物已成为国内外的研究热点。许多氧化性环境污

染物,如氯代有机物、硝基苯等,都可以充当去极化剂加剧铁的腐蚀,而其自身也同时发生电化学降解,生成低毒甚至无毒的有机物.因此,利用零价铁能有效地处理许多难降解的有机氯代物、重金属和硝酸盐等污染物,甚至可应用于地下水的原位修复^[8].如将铁与电极电位更高的金属如钯、铜做成复合电极,便可进一步提高污染物的降解效率.这类腐蚀原电池在环境电化学中有个专有名称——催化铁内电解法^[9],其本质就是电偶腐蚀.

5 总 结

腐蚀给国民经济和社会生活造成严重的危害,它使人们辛苦冶炼和加工制作的金属材料变为无用的、不能回收的散碎废物.深入研究金属腐蚀机理,推广应用腐蚀防护技术可以将腐蚀造成的损失挽回30%~40%.腐蚀并非一无是处,也有它可资利用的一面.比如在纳米结构材料的制备以及环境保护方面,腐蚀也有着许多可资的应用价值.随着人们对腐蚀过程认识的深入,在开发新腐蚀防护技术的同时,也可以利用金属腐蚀的原理为生产服务,发展基于腐蚀的加工技术.

参考文献 (References):

[1] Cao Chu-Nan (曹楚南), Corrosion electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994:2.

- [2] Cao Chu-Nan(曹楚南), Principles of corrosion electrochemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:41.
- [3] Raney M. Method of producing finely divided nickel: US,1628190[P]. 1927-05-10.
- [4] Ding Y, Kim Y J, Erlebacher J. Nanoporous gold leaf: "Ancient technology"/advanced material[J]. Adv Mater, 2004, 16:1897-1900.
- [5] Li W J, Ma H Y, Huang L H, et al. Well-defined nanoporous palladium for electrochemical reductive dechlorination[J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13:5565-5568.
- [6] Erlebacher J, Aziz M J, Karma A, et al. Evolution of nanoporosity in dealloying[J]. Nature, 2001, 410:450-453.
- [7] Xing Y C, Cai Y, Vukmirovic M B, et al. Enhancing oxygen reduction reaction activity via Pd-Au alloy sublayer mediation of Pt monolayer electrocatalysts [J]. J Phys Chem Lett, 2010, 1:3238-3242.
- [8] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, et al. Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of Pd/Fe bimetallic system[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29:2898-2900.
- [9] Zhou Rong-Feng(周荣丰), Liu Jian-Ping(刘剑平), Gao Ting-Yao(高廷耀). Reductive decolorization mechanism of Acid Red 73 by Fe-Cu internal electrolysis[J]. J Tongji Univ (Nat Sci)(同济大学学报(自然科学版)), 2005, 33:1069-1072.

Brief Introduction to Metal Corrosion and Protection

MA Hou-yi*, CUI Cong-ying, CHEN Ting

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: In celebration of the International Year of Chemistry in 2011, this paper explains why corrosion processes are usually electrochemical in nature, describes the significance of electrochemical kinetic parameters in corrosion processes, and briefly introduces the principles of corrosion protection. The most commonly used corrosion protection methods and some special applications in corrosion processes are highlighted. The important engineering application of corrosion and corrosion protection in gasoline transportation from western to eastern in China is illustrated to demonstrate the key achievements in development of national economics.

Key words: chemical corrosion; electrochemical corrosion; depolarizing agent; corrosion potential; electrochemical protection