

超声对金属腐蚀的影响

王运新 周若珍 张进修

(物理系)

关于超声对电化学过程,特别是对原电池电极过程的影响有过不少工作[1]。利用这些结果来分析超声对电化学腐蚀过程的影响是有用的。但是超声对金属腐蚀影响的直接试验研究还不多。Yamauchi, S.[2]曾以超声对胶状悬浮体作用的理论来解释铝、锌、镁和铁在氯化钠溶液中的腐蚀因超声作用而减慢的现象。A. M. Гинбур[3]为了加速电铸生产过程,研究过在超声作用下铝在酸与硷溶液中的溶解。上述工作以及其他著者关于超声对钝化现象的影响的研究[4][5]都表明在腐蚀介质中引入超声后,可能表现为加速作用,也可能表现为减速作用。无论那种现象都可以积极地被利用。我们针对几种材料进行试验,也发现加速腐蚀与减慢腐蚀的现象,我们的试验结果表明:酸的氧化力不同,超声对金属腐蚀表现出不同的影响。

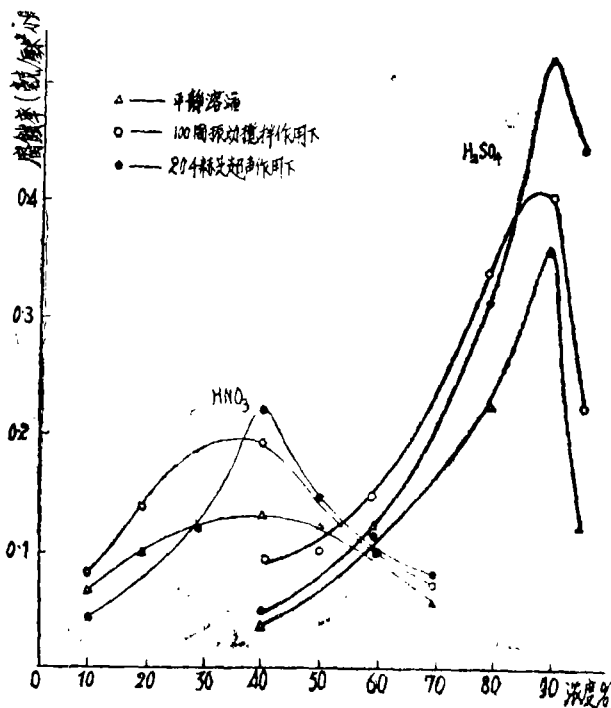
I 实验及结果

用作试件之铝为工业纯铝。样品尺寸为 $20 \times 50 \times 0.5\text{mm}$,预先经过再结晶退火(在 500°C 下,保温30分钟)获得无形变的晶粒结构。试验前样品在相同条件下经过酸洗以去除退火过程中所形成的较厚的氧化膜。

用作试件之钢为直径20mm厚5mm之圆板状(化学成分:碳0.12%、磷0.026%、硫0.057%)。

用来作为腐蚀介质的是不同浓度的硫酸和硝酸。

铝的腐蚀试验共分三组:第一组试验是在平静溶液中进行,试验历时24小时,温度控制在 30°C 左右。以重量损失作为腐蚀指标。计算同样条件的三个样品的平均失重,得出腐蚀速度与介质浓度的关系。第二组试验是在100周的振动搅拌作用下进行的,其他条件与上一样。第三组



(图1)

試驗則引入超聲波。實驗中所應用的超聲源是輸出聲功率為80瓦的磁致伸縮型發生器。

超聲頻率為20千周，直接由儀器刻度盤讀出。超聲波經過水，耦合到裝有腐蝕介質的玻璃燒杯中，除去反射損失，估計進入腐蝕介質之聲強約1—2瓦/厘米²。同樣也作出腐蝕速度與介質濃度的關係曲線。

實驗結果表示在圖一中

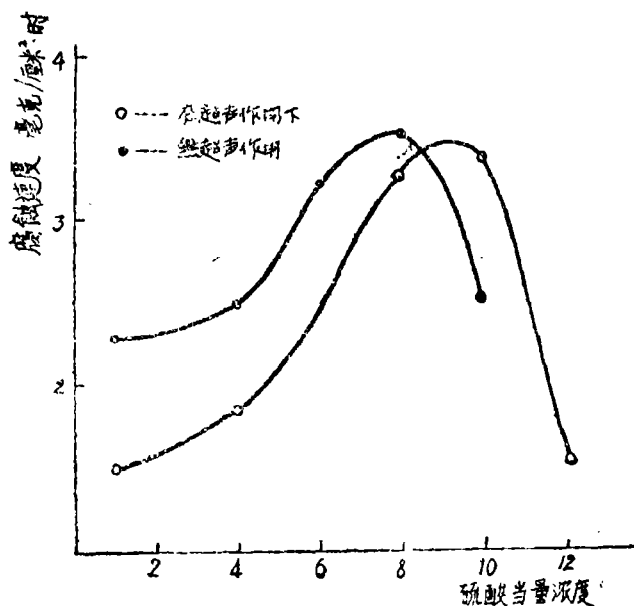
鋼在平靜硫酸溶液中及在超聲作用下的腐蝕情況（腐蝕速度與硫酸濃度的關係）表示在圖二中

由圖一及圖二可以看出超聲的作用不改變腐蝕速度——濃度曲線的基本形狀。與在平靜的溶液中的情形一樣，腐蝕

速度隨着濃度的增加而增加，達到一極大值後重新減慢。鋁在硫酸中腐蝕的極大值所對應的硫酸濃度，無論是超聲作用或是振動攪拌，都與平靜溶液中一樣，約在85—90%之間。而鋁在硝酸中與鋼在硫酸中，超聲都使腐蝕的最大速度往高濃度方向移動。

在分析鐵的腐蝕速度與硫酸濃度的關係時，應該得出腐蝕速度最大值所對應的硫酸濃度與氫離子活性濃度極大值對應的硫酸濃度相等。然而實際上前者比後者高，這是在腐蝕過程進行時，接近金屬表面區域的酸由於腐蝕過程本身的消耗，其濃度實際上比整個溶液的平均濃度為低之故〔6〕。如果按照一般的見解來解釋超聲的影響〔1〕，即超聲的作用使金屬表面附近氫離子濃度梯度降低而引起去極化作用，導致腐蝕的加速，那麼，在我們的情形中，由於引入超聲，應該使腐蝕速度最大值所對應的濃度往左移動。也就是說，使其與氫離子活度最大值所對應的濃度更接近。可是我們卻得到相反的結果。這種結果直接表明超聲對酸中氫離子的活性濃度發生了影響，使活度最大值所對應的濃度往右移動。這種解釋與我們的實驗結果是相適應的。

圖一與圖二的結果還表明，當硫酸濃度較低時，超聲使腐蝕速度減慢；而當濃度較高時則加速了腐蝕。鋁在硝酸溶液中同樣也有上述結果。可以認為超聲的影響主要通過兩種因素，一種是超聲的機械作用，另一種是超聲化學作用。機械作用表現為對溶液的攪拌、對腐蝕表面的清洗和對保護性氧化膜（鈍化膜）的破壞。化學作用表現為氧化，以致使氧去極化加速和使鈍化狀態更容易達到。這些因素的綜合作用將表現為對腐蝕的加速或減慢。當酸的濃度較低時，其氧化性低，腐蝕過程完全為氧去極化過程控制。這時陰極雜質對腐蝕的速度起着決定性的作用。隨着腐蝕過程的進行，陰極雜質和腐蝕產物在腐蝕表面上不斷的積聚，這些雜質能夠劇烈地加速腐蝕反應的進行。因而超聲清洗作



(圖2)

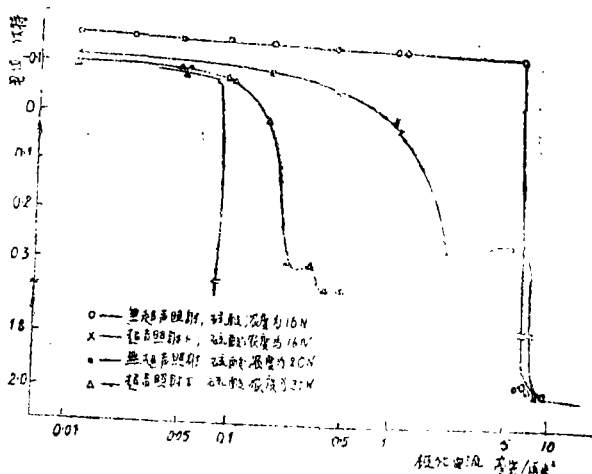
用大大减少阴极面积使腐蚀速度显著减慢,这种作用掩盖了其他的加速腐蚀的因素,这样一来,总的效果表现为腐蚀速度的减慢。在比较高的浓度区域。我們曾經得出,超声具有氧化作用使到钝化状态更容易出现。同时也发现超声对钝化膜的破坏作用。这些结果是通过阳极极化曲线研究得到的。铜在硫酸中的阳极极化曲线表示在图三中。由图三可以看出,在沒有超声作用时,阳极极化曲线开始很平坦,当极化电流密度达到某一临界值时,电位急剧地往正方向移动,金属进入钝态。在超声作用下看不出明显的临界钝化电流。这可能是因为钝化膜不断遭到破坏与不断生成的结果。同时在钝化过程中时而出现电位朝负方向回升的现象(参看图三、虚线表示部分),显然这是由于钝化膜遭到明显的破坏所致。虽然在16N的硫酸溶液中超声的氧化作用使钝化开始出现的临界电流有减小的趋势,但是由于膜的破坏,钝化电流最终还是略微超过静止溶液中的钝化电流。在20N的硫酸溶液中超声使钝化膜遭到破坏表现得更明显,不仅不能得到最终的正电位,而且表现为临界钝化电流有所增加。因此在高浓度区域,超声对腐蚀的加速是通过钝化膜的破坏起作用的。

II 結 論

1. 铝在硫酸与硝酸中的腐蚀,铁在硫酸中的腐蚀,其腐蚀速度与介质浓度关系曲线的基本形状不因超声的作用而产生重大变化。

2. 在氢去极化腐蚀的情形中,超声对于阴极杂质与腐蚀产物的清洗,使阴极面积减小,可能导致腐蚀过程的减慢。

3. 在氧化性酸中,当金属能进入钝态时,超声对腐蚀的加速主要是因为钝化膜遭到超声的破坏所引起的。



(图 3)

参 考 文 献

- (1) Л. Бергман Ультразвук и его применение в науке и технике (1956)
- (2) Yamauchi S. J. Appl phys 23, (1952), 1057
- (3) А. М. Гинбург. Ж. прикл. химии 1959. 32. 3. 563—565
- (4) Ф. И. Куков и М. Ф. Скалозубов. Ж. прикл. химии 1960. 33. № 1. 177—181
- (5) M. Jacques Guitton: C. r. Acad. Sci 1958. 246 № 5. 766—769
- (6) Н. Д. Томашов. Теория коррозии и защиты металлов Моск., 1959.