

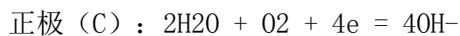
不锈钢为什么不生锈

要回答这个问题，首先得从铁生锈的原因说起。生锈是一种化学反应，当铁放的时间长了就会生锈。铁容易生锈，除了由于它的化学性质活泼以外，同时与外界条件也有很大关系。水和氧气是使铁生锈的主要物质。当空气中的氧气溶解在水里时，氧在有水的环境中与铁反应，生成氧化铁，这就是铁锈。铁锈是一种棕红色的物质，它不像铁那么坚硬，很容易脱落，一块铁完全生锈后，体积可胀大8倍。如果铁锈不除去，这海绵状的铁锈特别容易吸收水分，铁也就腐蚀得更快了。



从更专业一点的角度讲，生锈其实是一个原电池反应。先说说原电池吧。它是将化学能转变成电能的装置。组成原电池的基本条件是：将两种活泼性不同的金属(或石墨)用导线连接后插入电解质溶液中。电流的产生是由于氧化反应和还原反应分别在两个电极上进行的。原电池中，较活泼的金属做负极，较不活泼的金属做正极。负极本身易失电子发生氧化反应，电子沿导线流向正极，正极上一般为电解质溶液中的阳离子得电子发生还原反应。在原电池中，外电路为电子导电，电解质溶液中为离子导电。

而日常生活中的铁生锈是钢铁在接近中性的潮湿的空气中腐蚀属于吸氧腐蚀，其电极反应如下：



析出的 Fe(OH)_2 在空气中被氧化成 Fe(OH)_3 ，后失去一部分结晶水形成疏松的铁锈。由于钢材的广泛应用和锈蚀的无处不在，人们想了许多办法来提高钢耐蚀性，比如表面涂一层耐蚀金属、涂敷非金属层、电化学保护和改变腐蚀环境介质等。但是利用合金化方法生产不锈钢，提高材料本身的耐蚀性是最有效的防止腐蚀破坏的措施之一，其方法如下：

(1) 加入合金元素，提高钢基体的电极电势，从而提高钢的抗电化学腐蚀能力。而一般钢中加入 Cr、Ni、Si 多元素均能提高其电极电位，但由于 Ni 较缺，Si 的大量加入会使钢变脆，因此，只有 Cr 才是显著提高钢基体电极电位常用的元素。Cr 能提高钢的电极电位，但不是呈线性关系。实验证明钢的电极电位随合金元素的增加，存在着一个量变到质变的关系，遵循 1/8 规律。当 Cr 含量达到一定值时即 1/8 原子 (1/8、2/8、3/8……) 时，电极电位将有一个突变。因此，几乎所有的不锈钢中，Cr 含量均在 12.5% (原子) 以上，即 11.7% (质量) 以上。

(2) 加入合金元素使钢的表面形成一层稳定的、完整的与钢的基体结合牢固的钝化膜。从而提高钢的耐化学腐蚀能力。如在钢中加入 Cr、Si、Al 等合金元素，使钢的表层形成致密的 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等氧化膜，就可提高钢的耐蚀性。

在铬的添加量达到 10.5% 时，钢的耐大气腐蚀性能显著增加，但铬含量更高时，尽管仍可提高耐腐蚀性，但不明显。原因是用铬对钢进行合金化处理时，把表面氧化物的类型改变成了类似于纯铬金属上形成的表面氧化物。这种紧密粘附的富铬氧化物保护表面，防止进一步地氧化。这种氧化层极薄，透过它可以看到钢表面的自然光泽，使不锈钢具有独特的表面。而且，如果损坏了表层，所暴露出的钢表面会和大气反应进行自我修理，重新形成这种“钝化膜”，继续起保护作用。

(3) 加入合金元素使钢在常温时能以单相状态存在，减少微电池数目从而提高钢的耐蚀性。如加入足够数量的 Cr 或 Cr-Ni, 使钢在室温下获得单相铁素体或单相奥氏体。

(4) 加入 Mo、Cu 等元素，提高抗腐蚀的能力。

(5) 加入 Ti, Nb 等元素，消除 Cr 的晶间偏析，从而减轻了晶间腐蚀倾向。

(6) 加入 Mn、N 等元素，代替部分 Ni 获得单相奥氏体组织，同时能大大提高铬不锈钢在有机酸中的耐蚀性

综上，不锈钢抗腐蚀的原理可以概括为单相、低电位差和钝化。

其中我们可以看到一个很熟悉的词：钝化。

钝化是化学生活中一种很常见的现象。它是指一种活性金属或合金，其中化学活性大大降低，而成为贵金属状态的现象。金属由于介质的作用生成的腐蚀产物如果具有致密的结构，形成了一层薄膜（往往是看不见的），紧密覆盖在金属的表面，则改变了金属的表面状态，使金属的电极电位大大向正方向跃变，而成为耐蚀的钝态。如 $Fe \rightarrow Fe^{++}$ 时标准电位为 $-0.44V$ ，钝化后跃变到 $+0.5 \sim 1V$ ，而显示出耐腐蚀的贵金属性能，这层薄膜就叫钝化膜。

实验证明钝化现象是一种界面现象。它是在一定条件下，金属与介质相互接触的界面上发生变化的。

金属表面的钝化膜是什么结构？是独立相膜还是吸附性膜呢？目前主要有两种学说，即成相膜理论和吸附理论。

成相膜理论认为，当金属溶解时，处在钝化条件下，在表面生成紧密的、复盖性良好的固态物质，这种物质形成独立的相，称为钝化膜或称成相膜，此膜将金属表面和溶液机械地隔离开，使金属的溶解速度大大降低，而呈钝态。实验证据是在某些钝化的金属表面上，可看到成相膜的存在，并能测其厚度和组成。如采用某种能够溶解金属而与氧化膜不起作用的试剂，小心地溶解除去膜下的金属，就可分离出能看见的钝化膜，钝化膜是怎样形成的？当金属阳极溶解时，其周围附近的溶液层成分发生了变化。一方面，溶解下来的金属离子因扩散速度不够快（溶解速度快）而有所积累。另一方面，界面层中的氢离子也要向阴极迁移，溶液中的负离子（包括 OH^- ）向阳极迁移。结果，阳极附近有 OH^- 离子和其他负离子富集。随着电解反应的延续，处于紧邻阳极界面的溶液层中，电解质浓度有可能发展到饱和或过饱和状态。于是，溶度积较小的金属氢氧化物或某种盐类就要沉积在金属表面并形成一层不溶性膜，这膜往往很疏松，它还不足以直接导致金属的钝化，而只能阻碍金属的溶解，但电极表面被它覆盖了，溶液和金属的接触面积大为缩小。于是，就要增大电极的电流密度，电极的电位会变得更正。这就有可能引起 OH^- 离子在电极上放电，其产物（如 OH ）又和电极表面上的金属原子反应而生成钝化膜。分析得知大多数钝化膜由金属氧化物组成（如铁之 Fe_2O_3 ），但少数也有由氢氧化物、铬酸盐、磷酸盐、硅酸盐及难溶硫酸盐和氯化物等组成。

吸附理论认为，金属表面并不需要形成固态产物膜才钝化，而只要表面或部分表面形成一层氧或含氧粒子（如 O_2^- 或 OH^- ）的吸附层也就足以引起钝化了。这吸附层虽只有单分子层厚薄，但由于氧在金属表面上的吸附，改变了金属与溶液的界面结构，使电极反应的活化能升高，金属表面反应能力下降而钝化。此理论主要实验依据是测量界面电容和使某些金属钝化所需电量。实验结果表明，不需形成成相膜也可使一些金属钝化。

目前两种钝化理论都能较好地解释部分实验事实，但又都有成功和不足之处。金属钝化膜确具有成相膜结构，但同时也存在着单分子层的吸附性膜。两种理论相互结合还缺乏直接的实验证据，因而钝化理论还有待深入地研究。

上文中提到的单相主要是指不锈钢基体组织中的铁素体和奥氏体。这两个一个为体心立方一个为面心立方。其中铁素体不锈钢含铬 12%~30%。其耐蚀性、韧性和可焊性随含铬量的增加而提高，耐氯化物应力腐蚀性能优于其他种类不锈钢；而奥氏体不锈钢含铬大于 18%，还含有 8%左右的镍及少量钼、钛、氮 等元素。综合性能好，能耐多种介质腐蚀。现在还有一种双相不锈钢，兼有以上 两种不锈钢的优点，且具有超塑性。

说了那么多不锈钢的好处，难道它真的完美无缺了？其实不然。不锈钢实也是会生锈的。前文所述，不锈钢表面能形成致密的 Cr 氧化膜，被破坏后还能自发的修复，似乎是很无解的样子。但是，如果在某种条件下，这 种薄膜被不断的破坏，氧原子不断渗入，铁原子不断析出，形成疏松的氧化铁，金属表面就会产生锈蚀。日常生活中就有很多这样的情况。比如不锈钢表面粘上 金属粉尘，潮湿后形成微电池，不断腐蚀；或者表面粘上有机酸，无机酸碱盐类 物质；抑或是在污染的空气中，受潮产生各种酸斑，产生化学腐蚀等等。所以我们要经常清洁不锈钢用具，才能延长其使用寿命。

元杉工业技术部提供