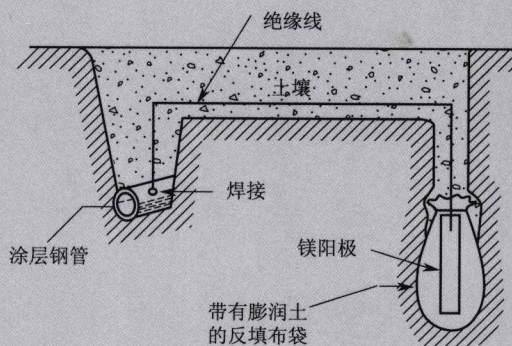
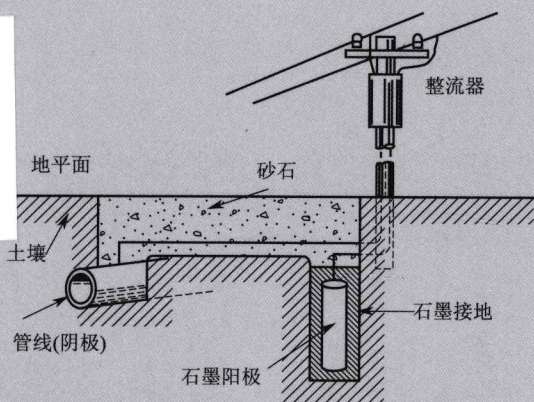
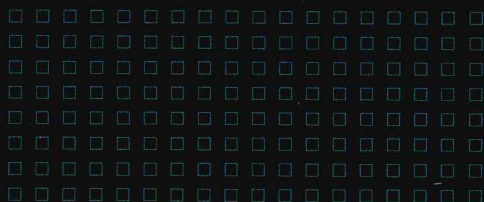
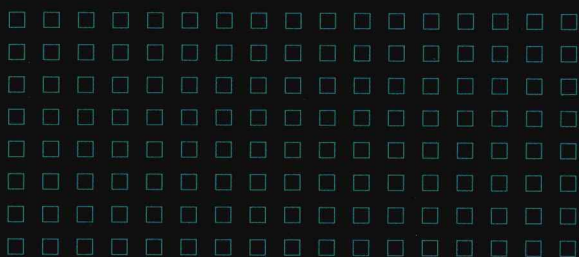


# 电化学与腐蚀科学

Electrochemistry and Corrosion Science

[美] 奈斯特·派雷滋 (Nestor Perez) 著  
朱永春 曹中秋 等译



化学工业出版社

# 电化学与腐蚀科学

Electrochemistry and Corrosion Science

[美] 奈斯特·派雷兹 (Nestor Perez) 著  
朱永春 曹中秋 等译



化学工业出版社

2010100870

本书阐述了电化学体系中热力学和动力学的模型和工程近似处理方法。主要通过图片、图形、曲线和模型图示方法简单明了地描述了腐蚀行为和金属回收原理；借助于方程推导进行了相关参数的定量化；通过实例和习题介绍了电化学概念和数学在解决复杂腐蚀问题的应用。

本书比同类书籍更具实用性，是围绕确定对电化学事件有利或不利的，先进的模拟和预测方法组织材料的。

本书可供从事腐蚀与防护的科技工作者阅读，也可供高校材料学、冶金、机械工程、化学等相关专业的研究生作为教材或教学参考书。

**图书在版编目 (CIP) 数据**

电化学与腐蚀科学/[美] 派雷滋 (Perez, N) 著;  
朱永春, 曹中秋等译. —北京: 化学工业出版社, 2012. 8

书名原文: Electrochemistry and Corrosion Science  
ISBN 978-7-122-14676-2

I. 电… II. ①派…②朱…③曹… III. 电化学腐蚀  
IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 142887 号

Electrochemistry and Corrosion Science/by N. Perez  
ISBN 1 4020 7744 0

Copyright©2004 by Springer New York as a part of Springer Science+Business Media. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Springer Science and Business Meida.

本书中文简体字版由 Springer Science and Business Meida 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分，违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号：01-2010-7059

责任编辑：成荣霞  
责任校对：陶燕华

文字编辑：刘砚哲  
装帧设计：王 晓 宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 18 字数 369 千字 2013 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：78.00 元

版权所有 违者必究

## 译者的话

国内在腐蚀电化学方面已有许多书籍出版，如曹楚南院士主编的《腐蚀电化学》、《腐蚀电化学原理》，王凤平的《腐蚀电化学原理、方法及应用》；有关电化学原理的著作有巴德的《电化学方法、原理和应用》（邵元华等译）等。而本书的主要特点是将腐蚀问题与电化学原理有机地结合起来，在内容和材料处理上保持兼顾，使电化学原理更好地服务于腐蚀科学的研究。国内外很多有关腐蚀与电化学的书籍中多侧重于概念原理的描述，鉴于篇幅的限制，省略了数学推导和证明过程的描述，不利于读者（特别是年轻读者）对获得的数学公式的理解和深层次认识，而本书弥补了这方面的不足。此外，本书中给出了许多应用电化学原理解决腐蚀中实际问题的例题，更有利于读者自学。

引进此书的目的，在于向中国读者介绍国外腐蚀电化学研究成果，加强国内读者在处理电化学和电化学腐蚀方面数学推导计算的深入理解和系统学习。促进我国电化学与腐蚀科学的健康全面发展。

本书可供需要了解腐蚀科学与腐蚀工程的专业工程师以及高校冶金和机械工程专业的硕士研究生和高年级本科生学习和阅读，也可作为机械工程专业学生的后续课程。

本书在翻译过程中得到了化学工业出版社特别是本书的责任编辑的大力支持和帮助，有赖于出版社国际合作中心同志们的不懈努力，才得以与读者见面，特此表示衷心感谢。我们希望本书的问世，对中国腐蚀电化学及电化学领域的发展起到促进作用。我们将为此而感到高兴和欣慰。

本书由朱永春负责第1、2、3、4、5、7章的翻译，曹中秋负责第6、8、9、10章的翻译。于伟、庞春妍、高鸿雁、董月、于阳阳、张媛、张彤丹等也参加了初稿的翻译。全书最后由朱永春进行统稿和定稿。

由于译者水平所限，不当之处在所难免，敬请读者批评指正。

朱永春，曹中秋  
2012年9月于沈阳

# 前 言

本书是以腐蚀科学为基础，介绍了电化学热力学和动力学的数学和工程方面的基本处理方法。每章正文中清晰地定义和解释了相关理论与概念，全面而详细地推导所涉及的公式，以便读者学习和使用。全书应用的数学知识较简单，学生在理解与复杂的腐蚀过程相关的电化学物理概念时不会有障碍。借助于各种图、表的帮助，以及公式推导对相关参数的定量化，能够使學生深入地理解和掌握金属的腐蚀行为和金属回收的原理及理论基础。此外，读者在学习过程中，能够通过物理事实从原理上推导出数学模型，并借助一些思想和概念清晰的实例以获得提高。

所列举的例题表明，应用电化学概念和数学能够较容易且成功地处理复杂的腐蚀问题。

本书也是为冶金和机械工程的硕士研究生和高年级本科生以及从事需要了解腐蚀科学与腐蚀工程的工程师编写的。本书可以满足机械工程的学生在后续课程中所要学习的腐蚀科学知识。

第1章包括不同腐蚀机理的定义，通常分为一般性腐蚀和局域腐蚀。由于本书题目的限制，不包括在此分类下的每种腐蚀机理和研究进展的全面详尽的描述，可参见相关参考文献。

第2章集中描述电化学体系的热力学概念和原理。综述了溶液相的热力学，继而描述了荷电粒子概念及其与溶液/金属界面上的电位差（伏）的关系。

第3章和第4章分别介绍电化学体系中的活化动力学和浓差极化。电化学反应的动力学是研究金属及其合金的腐蚀（溶解）速率的基础。电化学反应动力学是确定金属M或合金浸入到具有腐蚀性和破坏性溶液中发生腐蚀（或溶解）速率的基础。在腐蚀过程中，金属M或合金得到或失去电子生成带有正、负电荷的离子进入溶液中。

第5章致力于混合活化极化和浓差极化理论。全面地分析极化曲线，以确定金属在插入电解质溶液后发生氧化和还原过程中的电位变化。

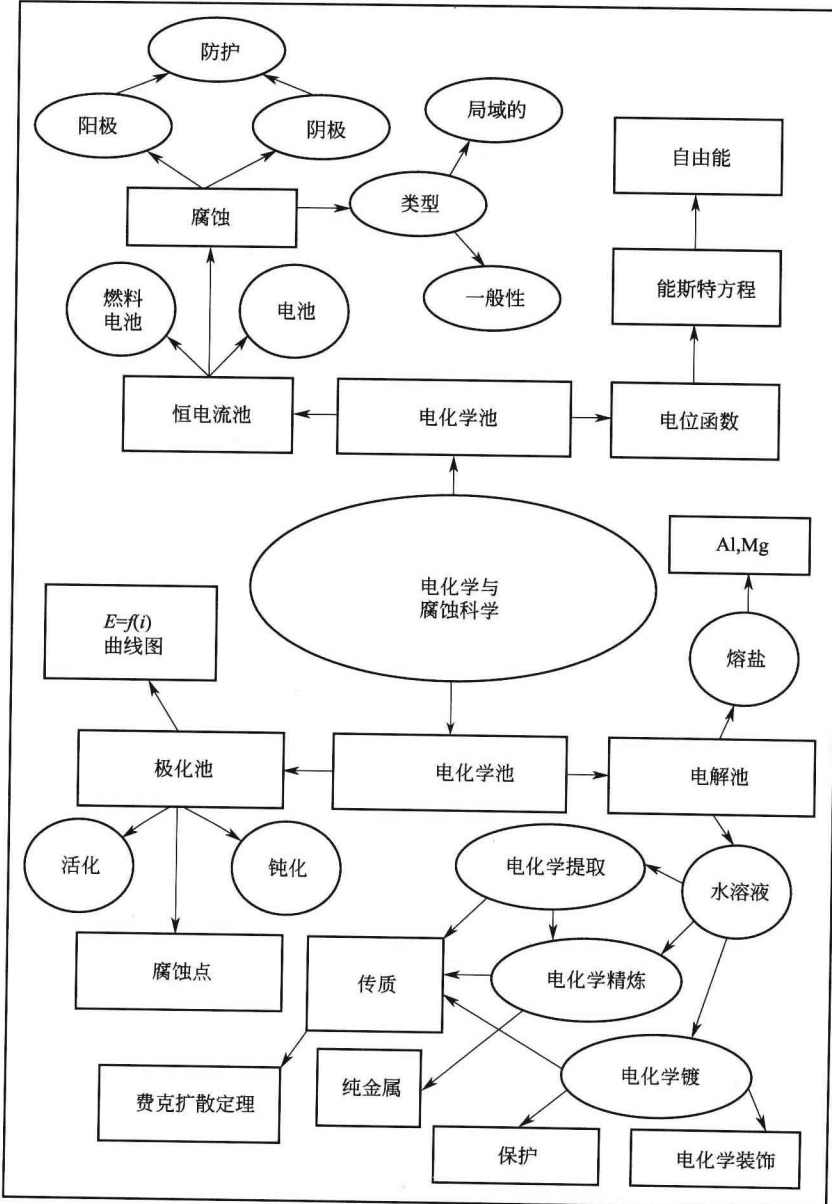
第6章处理电解质对溶解金属的腐蚀性程度，以及金属浸入到腐蚀性溶液中的钝化能力或防止进一步溶解的能力。因此，外部的或天然源电流引起的金属钝化也在本章研究之列。

第7章介绍生产金属的电化学冶金。具体包括在酸性溶液中从金属氧化物（矿石）中回收金属和贵金属（金、银和铂）的电化学原理。

第8章和第9章分别给出了阴极和阳极保护的设计方案，包括以电流和涂层（酚类）方法保护大型工程结构设施的步骤。

第10章处理高温腐蚀，涉及了金属氧化的动力学和热力学，介绍了与保护性或

非保护性金属氧化物膜形成程度相关的叠放-平铺比率和瓦格纳的等温速率常数理论。  
 本书内容也可总结成下面的流程图：



在本书出版社的支持下，相关教师或教学手册也已经出版。

献给

我的妻子尼达

我的女儿珍妮弗和罗克榭

我的儿子克里斯托弗

# 目 录

<b>第 1 章 腐蚀形式</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 腐蚀分类 .....	2
1.2.1 一般性腐蚀 .....	2
1.2.2 局域性腐蚀 .....	2
1.3 大气腐蚀 .....	3
1.4 电流腐蚀 .....	5
1.4.1 微观结构效应 .....	9
1.5 坑斑腐蚀.....	12
1.6 裂痕腐蚀.....	14
1.7 破损诱导腐蚀.....	14
1.8 应力破碎腐蚀.....	15
1.9 非金属材料 .....	18
1.10 总结 .....	19
参考文献 .....	19
<b>第 2 章 电化学</b> .....	21
2.1 介绍.....	21
2.2 电.....	21
2.3 电化学电解池.....	24
2.3.1 开路条件.....	30
2.3.2 闭路条件.....	30
2.3.3 原电池的应用.....	31
2.4 热力学.....	32
2.5 标准电势.....	41
2.6 甫尔拜 (电位-pH) 图 .....	43
2.6.1 水和氧的图.....	43
2.6.2 金属 M 的甫尔拜图 .....	45
2.7 双电层.....	47
2.8 离解度.....	49
2.9 总结.....	51
2.10 习题 .....	51



参考文献 .....	53
<b>第3章 活化极化作用的动力学</b> .....	54
3.1 引言 .....	54
3.2 能量分布 .....	54
3.3 极化 .....	60
3.4 活化极化 .....	62
3.5 极化方法 .....	63
3.5.1 线性极化 .....	63
3.5.2 塔菲尔外推法 .....	65
3.6 腐蚀速率 .....	68
3.7 阻抗谱学 .....	73
3.8 电解质的表征 .....	79
3.9 电解质电导率 .....	82
3.10 总结 .....	84
3.11 习题 .....	85
参考文献 .....	89
<b>第4章 浓差极化动力学</b> .....	91
4.1 引言 .....	91
4.2 传质模型 .....	91
4.3 摩尔迁移通量 .....	93
4.4 菲克扩散定律 .....	94
4.4.1 在矩形单元中的扩散 .....	95
4.4.2 在圆柱形单元中的扩散 .....	96
4.4.3 解菲克第二定律方程 .....	97
4.4.4 固定边界 .....	104
4.5 扩散和迁移 .....	105
4.6 可逆浓差电池 .....	106
4.7 极限电流密度 .....	107
4.8 电流极化 .....	111
4.9 交流极化 .....	111
4.10 总结 .....	112
4.11 习题 .....	112
参考文献 .....	115
<b>第5章 混合电势理论</b> .....	117
5.1 引言 .....	117
5.2 混合电极电势 .....	117
5.3 极化的解释 .....	120



5.4	预测腐蚀速率 .....	121
5.5	原电池的极化 .....	123
5.6	表面积的影响 .....	123
5.7	总结 .....	124
	参考文献 .....	124
<b>第6章</b>	<b>腐蚀和钝化</b> .....	<b>126</b>
6.1	引言 .....	126
6.2	仪器 .....	126
6.2.1	三电极系统 .....	128
6.3	极化曲线 .....	129
6.4	循环极化曲线 .....	134
6.5	钝化氧化膜 .....	134
6.6	钝化动力学 .....	135
6.7	钝化机理 .....	139
6.8	总结 .....	140
6.9	习题 .....	140
	参考文献 .....	141
<b>第7章</b>	<b>电化学冶金</b> .....	<b>143</b>
7.1	引言 .....	143
7.2	电提取 .....	145
7.3	电提取的数学 .....	149
7.3.1	法拉第电解定律 .....	150
7.3.2	产率 .....	151
7.3.3	经济效益 .....	154
7.3.4	锌的电解沉积 .....	155
7.4	电精炼 .....	156
7.5	电镀 .....	157
7.6	熔融盐电解 .....	159
7.6.1	电流效率模型 .....	160
7.6.2	磁流体动力学流 .....	162
7.7	移动的扩散边界 .....	165
7.8	扩散和迁移 .....	167
7.9	对流引起的质量传递 .....	168
7.9.1	稳定的平面电极 .....	168
7.9.2	旋转-圆盘电极 .....	174
7.10	极限电流密度 .....	176
7.11	总结 .....	179

7.12 习题	180
参考文献	183
<b>第 8 章 阴极保护</b>	187
8.1 引言	187
8.2 电化学原理	187
8.3 阴极保护准则	190
8.4 外加电流技术	193
8.5 杂散电流技术	196
8.6 电势衰减	198
8.7 等效电路	204
8.8 缝隙中的传质	205
8.9 缝隙增长率	207
8.10 设计公式	208
8.11 设计压力容器	213
8.12 总结	217
8.13 习题	217
参考文献	219
<b>第 9 章 阳极保护</b>	221
9.1 引言	221
9.2 设计准则	221
9.3 相关数据	223
9.4 总结	224
参考文献	225
<b>第 10 章 高温腐蚀</b>	226
10.1 引言	226
10.2 氧化物的热力学	226
10.3 氧化物的点缺陷	234
10.4 气体中的腐蚀动力学	236
10.4.1 Pilling-Bedworth 比率	237
10.4.2 氧化中的数学	239
10.5 离子电导率	242
10.6 Wangner 氧化理论	245
10.7 实验数据	249
10.8 总结	253
10.9 习题	253
参考文献	254
<b>附录</b>	256

A. 菲克第二定律解析 .....	256
B. 晶体结构 .....	258
C. 换算表 .....	260
D. 名词解释 .....	263
E. 专业词汇英汉对照表 .....	266

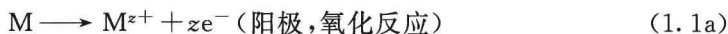
# 第1章 腐蚀形式

## 1.1 引言

在此引言部分包括有与正向和反向化学和电化学反应的基本定义。腐蚀一词代表材料或金属在侵蚀环境下的损坏或表面损坏。腐蚀是一个化学或电化学反应过程。在此过程中，金属将电子传递给环境并经历了化合价由零到正值的转变。

环境可以是液体、气体或固-液混合。自身具有导电性的这些物质称为电解质。

电解质是一类导电性溶液，由带有正负电荷的阴离子和阳离子组成。离子是原子失去或获得一个或多个外层电子而带有电荷的粒子。因此，腐蚀是一个自然界中的化学过程或电化学中电流流过的过程，在一个特定的腐蚀环境里至少需要两个反应发生。例如浸在硫酸溶液中的金属 M，这些反应分别分类为阳极反应和阴极反应如下所示，金属通过一个阳极反应被氧化，而通过一个阴极反应被还原。



式中，M 为金属； $M^{z+}$  为金属阳离子； $z$  为化合价或氧化态。

上述反应可以解释为：阳极反应等价于氧化反应，金属失去  $z$  个电子，阴极反应为接受或获得  $z$  个电子形成相应的还原性离子。于是，阳极和阴极反应偶合于腐蚀过程中。将反应式(1.1a)和(1.1b)相加得到(1.1c)。这样，氧化还原结果获得反应式(1.1c)，表示总反应达到平衡，即阳极和阴极反应速度相等。观察到的阳极反应对应于失去  $z$  个电子的反应也称为氧化反应，电子可由阴极反应获得，并生成硫酸，这样阴极反应等价于还原反应。进而，反应式(1.1)也给出了反应方向，表明为不可逆反应。另外，可逆反应以等号代表。这样，金属反应向右进行为氧化过程，向左进行为还原过程，如式(1.2)所示。



此式表示反应在给定的特别化学或电化学环境下从左向右或从右向左进行。金

属氧化和金属还原或电沉积概念如图 1.1 所示。金属电极上的黑宽线代表金属还原结果即沉积。金属的氧化如电极的右侧所示。

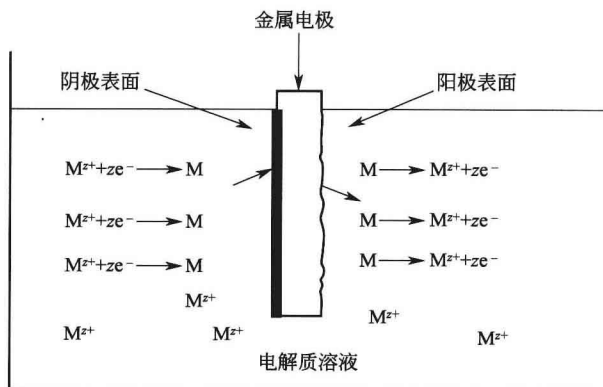


图 1.1 电解池示意图

## 1.2 腐蚀分类

腐蚀没有唯一的分类方法，本书中采用下列分类。

### 1.2.1 一般性腐蚀

当金属或合金表面暴露在液体电解质（化学溶液，液体金属），气体电解质（空气等）或者混杂电解质（固体和水，生物质等）环境中时的完全的腐蚀情况。一般性腐蚀的一些类型及其描述如下<sup>[8]</sup>。

- ① 大气腐蚀 发生在钢罐、钢容器、部件、铝板等上面的腐蚀。
- ② 电流腐蚀 发生在不相似金属/合金或微结构相间的腐蚀（珍珠钢，铜合金，铅合金）。
- ③ 高温腐蚀 在渗碳钢表面上的腐蚀形成几种铁氧化物相的多孔层。
- ④ 液体-金属腐蚀 在暴露于 NaCl 盐水环境中的不锈钢表面上的腐蚀。
- ⑤ 熔盐腐蚀 在熔融氟化物等熔盐中不锈钢表面的腐蚀。
- ⑥ 生物腐蚀 在海水中不锈钢、合金表面上的腐蚀。
- ⑦ 弥散性腐蚀 在铁路附近管道上的腐蚀。

### 1.2.2 局域性腐蚀

指在适当的电解质溶液中，暴露表面上特殊部位的腐蚀。与一般性腐蚀相比，此类腐蚀很难控制。局域性腐蚀可按照文献<sup>[9]</sup>进行分类。

- ① 裂痕腐蚀 此类腐蚀与不流动的电解质如灰尘、腐蚀产物、砂等相关。它发生在金属/合金表面孔洞上、垫片下部、螺丝球下的环状接触部、铆钉头的下部。

② 丝状腐蚀 此类基本上属于一种发生在保护层下的裂痕腐蚀。通常发生在暴露在大气中的食品或饮料罐上。

③ 斑坑腐蚀 为一种破坏性坑斑引起的特别的局域腐蚀。

④ 口腔腐蚀 暴露于唾液中的牙合金上发生的腐蚀。

⑤ 生物腐蚀 在海洋环境中, 由于微生物不均匀性附着在钢的表面上引起的腐蚀。

⑥ 选择性淋出腐蚀 在合金本体中一种金属选择性排除过程引起的腐蚀, 如在 Cu-Zn 合金中脱锌 (Zn 被剔除) 和在铸铁中的石墨化脱铁 (Fe 被剔除)。

### 1.3 大气腐蚀

这是一种金属表面较均匀的一般性的腐蚀, 即暴露在腐蚀性环境中的整个金属表面转化成为其氧化物。

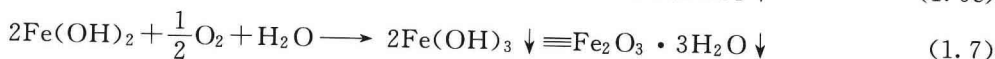
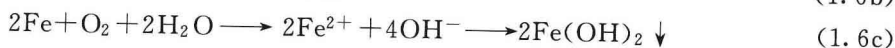
铁在硫酸溶液中和锌在稀硫酸溶液中的行为为水溶液中的均匀腐蚀, 因为铁和锌能够以均匀的速度溶解 (氧化), 并分别遵循如下的阳极和阴极反应:



阴极反应为氢气逸出过程。事实上, 溶液浸蚀引起的金属氧化, 可以通过加水而改变, 水是两性化合物, 它可以作为酸或碱, 并按照下列反应解离:

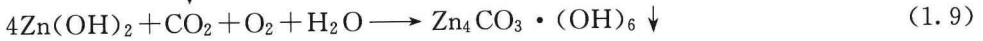


钢件的两性腐蚀也是均匀腐蚀的常见例子, 在暴露的钢表面产生棕色腐蚀层。该层是铁的氢氧化物, 称为铁锈, 棕色铁锈按照下列反应形成:

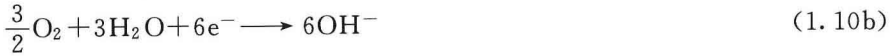


此外, Zn 可均匀腐蚀, 按照下列反应形成白色锈<sup>[1~3,12]</sup>:





事实上,  $\text{Zn}_4\text{CO}_3 \cdot (\text{OH})_6$  或  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  化合物是锌的碳酸盐或白锈, 或称为湿性锈斑(多孔)。铝的大气腐蚀, 形成钝化的氧化物膜而不是多孔层。这种灰-黑色膜按照下列反应形成:



一般地, 氧化过程可由甫尔拜克斯图推导(如图 1.2 所示)。该图是在  $25^\circ\text{C}$  下金属的电位作为水溶液 pH 值的函数作图获得<sup>[4]</sup>。

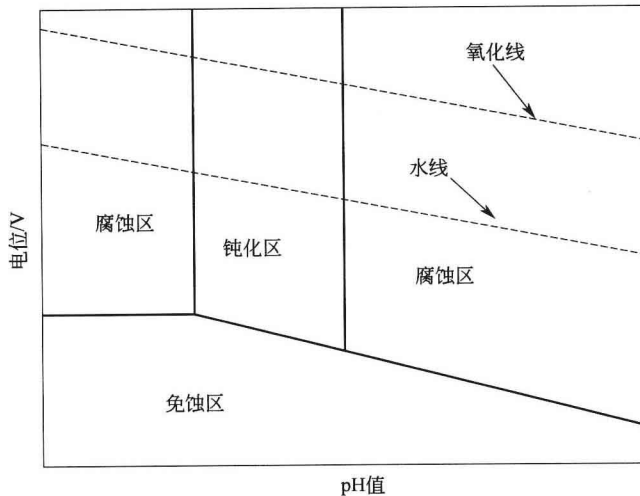


图 1.2 理想金属的甫尔拜克斯示意图

如果电化学体系的电位和 pH 值已知或能够估计出来, 则发生在金属电极表面上的过程可由甫尔拜克斯图表示出来。在事实上, 腐蚀速率不能由甫尔拜克斯图确定。甫尔拜克斯图包含的腐蚀区为金属氧化区, 钝化区为金属受到附着在金属表面上的稳定的氧化物薄膜保护, 免蚀区为腐蚀或钝化都被抑制的区域。

进而, 防止均匀腐蚀可通过选择一个①具有均匀微结构的合适材料, ②借助于涂层或刷漆, ③推迟或抑制腐蚀的抑制剂来实现。这些材料可以分为: 吸附型, 氢逸出毒化型, 清道夫型, 氧化剂, 以及蒸汽相<sup>[5]</sup>, ④阴极保护, 属于在大型钢件上的抑制腐蚀的电化学过程。图 1.3 和图 1.4 给出了典型构件的大气均匀腐蚀的事例。钢桥和管道都是暴露在靠近海洋的大气中。请注意钢件是如何遭受到化学反应的侵蚀的, 此过程是在暴露的金属表面上均匀进行的。



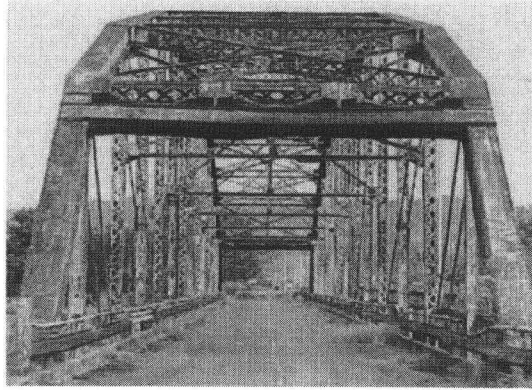


图 1.3 钢桥的均匀腐蚀（空气接触）

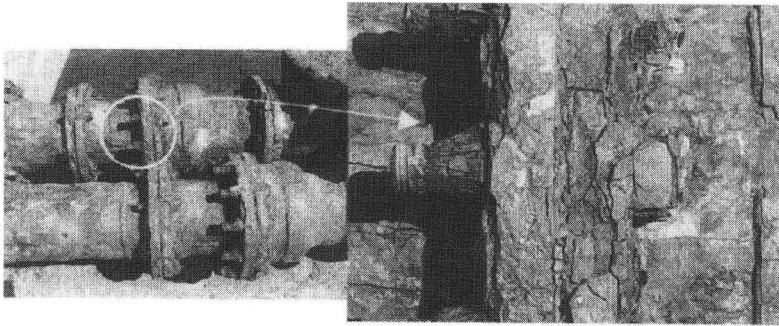


图 1.4 海水上方水泥墩上管道的均匀腐蚀（空气接触）

## 1.4 电流腐蚀

电流腐蚀可以是化学腐蚀或电化学腐蚀。后者是由于两个不同金属产生的电位差相互接触构成电回路引起的，电流从较活泼的金属（电位较负）流向较惰性的金属（电位较正）。

电流偶合形成一个电流池，其阳极与阴极相比是不易腐蚀的金属。图 1.5 给出的是涂层电控制箱上的钢质螺杆/螺母的大气电流腐蚀，该箱固定在刷漆的钢质电柱上。腐蚀的钢质螺杆/螺和钢箱为具有很小表面积阳极，而具有较大表面积的涂层钢板和钢柱为阴极。腐蚀速率可由电流密度  $i$  ( $=I/A$ ) 确定。于是，表面积  $A$  越小，电流密度  $i$  越大。这就是电流偶合中的面积效应。这样，腐蚀或电流流动的驱动力是阳极和阴极间的电位差  $E$ 。

之后，可应用欧姆定律  $E=IR=iAR$ ，其中  $R$  为电流池的电阻。

此外，电流腐蚀能够通过电动力 (electromotive force, EMF) 或金属还原的标准电位表 (表 2.1) 进行预测。表中的这些反应是可逆反应。金属的标准电位是

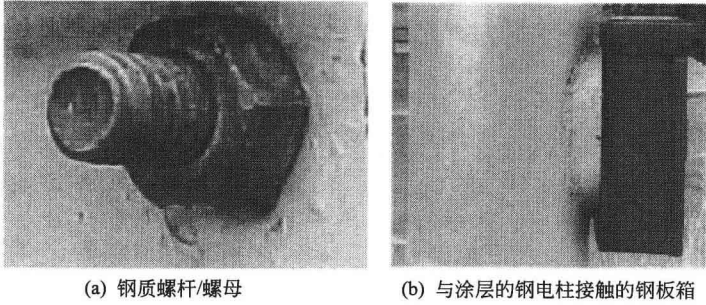


图 1.5 (空气接触) 电流腐蚀

相对于标准氢电极测定的 (standard hydrogen electrode, SHE), 标准氢电极的标准电位设定为 0.0V。有关参考电极的详细内容将在第 2 章中介绍。

为组成一个电流偶合, 选择两种金属或合金, 为了减少腐蚀电流两种金属应具有相近的电极电位, 或两者在电极电位表中相互接近。例如, Fe-Cr 或 Cu-Sn (青铜)。由于两者相互靠近, 产生的偶合电位差很小。表 2.2 中给出的数据与防止纯金属的电流腐蚀设计一致。两种金属的标准电位越接近, 电流腐蚀效应越弱, 相反则电流腐蚀效应将增强。

如此, 电流偶合能够应用于阴极保护。在事实上, 在两种不同金属偶合中, 具有较低标准电极电位的金属作为阳极, 其标准电极电位的符号发生改变。图 1.6 给出了两种电流偶合情况, 其中的铜和锌可以是箔或电镀层。如前所述铁 (Fe) 是钢的基础金属, 因此, Fe 是被保护防止腐蚀的金属。于是, Fe 对应于 Cu 作为偶合的阴极。在后一种情况下, Zn 成为牺牲阳极, 从原理上说属于钢箔或钢管的电流偶合。另外, 如果 Cu 涂层被破坏, 钢暴露在电解质溶液中并成为阳极, 因此被氧化。这两种情况都如图 1.6 所示。电流池的详细分析将在第 2 章中介绍。

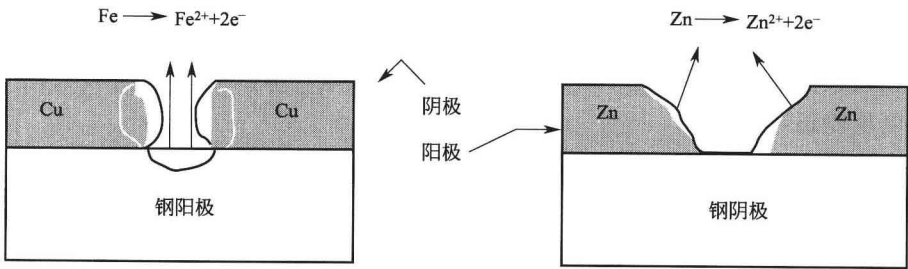


图 1.6 电流偶合示意图<sup>[5]</sup>

其他类型的电流偶合为电池和燃料电池。两者都是通过控制氧化还原电化学反应将化学能转化为电能<sup>[6]</sup>。因此, 这些电学装置代表了电流腐蚀的有益应用。在电池中发生的电化学反应中, 希望有高的氢逸出。参考文献 [6] 中给出了几种类型的电池和燃料电池的详细内容, 简单地描述如下。