

腐 蚀 基 础

E.马特松 著

黄建中

钟积礼 译

王正樵

刘嘉禾 校

内 容 提 要

著名瑞典腐蚀学者E.马特松教授新作《腐蚀基础》一书,用简短的篇幅、简洁的语言系统地论述了腐蚀学科的各方面知识。包括电化学基础、各类腐蚀类型、产生腐蚀的环境及影响因素、腐蚀的防护对策、研究腐蚀的方法以及有关腐蚀科学的国外文献资料等。此书内容广泛,取材严谨,它可作为腐蚀工作者常备手册,也可作为高校学生的参考书,还可作为一般读者的入门书。

ELEKTROKEMI OCH KORROSIONSLÄRA

Einar Mattsson

腐 蚀 基 础

E.马特松 著

黄建中

钟积礼 译

王正樵

刘嘉禾 校

责任编辑 赵公台

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 $6\frac{3}{8}$ 字数 168 千字

1990年1月第一版 1990年1月第一次印刷

印数00,001~2,040册

ISBN 7-5024-0593-3

TG·93 定价 16.35元

目 录

第一章 腐蚀及其对社会的重要性	1
第二章 基础电化学概念	5
2.1 电 化 学 反 应.....	5
2.2 法 拉 第 定 律.....	6
2.3 电 极 电 位 的 概 念.....	7
2.4 原 电 池.....	8
2.5 参 比 电 极.....	9
2.6 电 化 学 序.....	12
2.7 极 化 现 象.....	13
2.8 电 解 质 电 导.....	16
第三章 腐蚀的基本概念	20
3.1 腐 蚀 的 推 动 力.....	20
3.2 电 化 学 和 化 学 腐 蚀.....	28
3.3 腐 蚀 速 率.....	25
第四章 腐蚀的类型	29
4.1 均 匀 腐 蚀.....	29
4.2 点 腐 蚀.....	30
4.3 缝 隙 腐 蚀.....	31
4.4 沉 积 腐 蚀.....	33
4.5 选 择 腐 蚀.....	33
4.6 晶 间 腐 蚀.....	37
4.7 层 间 腐 蚀.....	37
4.8 冲 刷 腐 蚀.....	38
4.9 空 蚀.....	39
4.10 磨 振 腐 蚀.....	39
4.11 环 境 诱 发 破 裂.....	41
4.12 双 金 属 腐 蚀 或 电 偶 腐 蚀.....	48
4.13 杂 散 电 流 腐 蚀.....	52
第五章 腐蚀环境	55

5.1	水	55
5.2	土壤	63
5.3	大气	70
5.4	干燥气体	78
•	第六章 腐蚀的防护	83
6.1	阴极保护	83
6.2	阳极保护和钝化	91
6.3	腐蚀缓蚀剂	92
6.4	金属涂层	96
6.5	化学转换涂层	104
6.6	防腐蚀油漆	105
6.7	塑料或橡胶涂层	112
6.8	临时腐蚀防护	114
•	第七章 设计上的腐蚀防护	118
7.1	材料厚度	118
7.2	积水或积尘“坑”	118
7.3	缝隙中的水	120
7.4	在潮湿环境下不同金属间的接触	121
7.5	在流动液体中结构的“流线型”	123
7.6	“热桥”	124
7.7	表面处理的设计	126
•	第八章 最常用金属的腐蚀特征	127
8.1	钢及铸铁	127
8.2	不锈钢	135
8.3	铝和铝合金	150
8.4	铜和铜合金	160
•	第九章 腐蚀研究的方法学	172
9.1	腐蚀试验	172
9.2	腐蚀监控	176
9.3	电化学研究	178
9.4	物理方法	179
•	第十章 腐蚀资料	180
10.1	腐蚀数据集、手册和标准	180
10.2	期刊论文和专利	180
10.3	国际讨论会	181
10.4	数据库和专家系统	181
•	参考文献	182
•	附录1~6	183

第一章 腐蚀及其对社会的重要性

“腐蚀”一词来自拉丁语“corrodere”，意指“腐蚀掉”。最常见的腐蚀形式是铁和钢的生锈。同样过程也在其它金属，以至非金属材料如塑料、混凝土和陶瓷中出现。按定义，“腐蚀”一词代表一个过程，它通过材料同其所处环境间的物理化学反应产生并导致材料性能的变化。其结果是某种“腐蚀效应”，它通



图 1 一辆受环境因素“破坏”而被遗弃的旧汽车

常是有害的，但有时也有用。实用材料的腐蚀破坏，腐蚀产物对环境的污染，蒸汽动力设备系统的功能下降就是有害腐蚀效应的实例。弃置在乡村的空锡罐和报废汽车等废物的解体则是有用腐蚀效应的实例，如图1所示。

金属腐蚀给我们社会带来大量的破坏：

（1）损害构件工作的可靠性。例如，腐蚀可造成地下水总管中断供水。如图2所示。



图 2 由于主管管的腐蚀破损，造成约一万户的家庭断水

又如，在电子设备中，腐蚀可影响其主要控制功能，在苛刻腐蚀条件下工作的海洋采油平台及在核电站，腐蚀可造成代价高昂的生产中断，这在某些场合从安全考虑是完全不允许的。由于使用构件的复杂化，腐蚀造成的生产中断势必引起公众的更大关注。

(2) 消耗自然资源。腐蚀最终导致能源损失，即损失由矿物原料制成金属所消耗的能量，甚至失掉金属本身，因为腐蚀产物被水和风四处散布，即使提供能量也无法从中回收金属。

(3) 污染环境。例如，把下油罐穿孔是对地下水的一大威胁，如图3所示。



图 3 埋在地下六年后的一油罐的点蚀情况

曾作过多种尝试来估算腐蚀给社会带来的花费。这些花费包括防腐蚀措施，更换蚀损部件或腐蚀造成的各种后果，如生产中断，事故引起的伤亡或财产损失。某些测算表明工业化国家年腐蚀总花费约占国民经济总产值的4%。费用中有一部分是不可避免的，采取各种必要的防范措施完全消除腐蚀损害在经济上是不合算的。但只要充分利用现有的知识，便肯定可以大大减轻损失，有人估计这部分不可避免的损失约占腐蚀花费的15%。

鉴于腐蚀对社会的重要性，让每个工程师在受教育期间就了解腐蚀，并将现有知识集中起来，使之易于检索和便于使用，乃是当务之急。

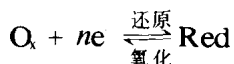
然而，技术进步不断带来新的腐蚀问题：许多新型材料被开发出来，一些知名材料被用于新型构件，出现了许多新的腐蚀环境。凡此种种，使现有知识水平相形见绌。在腐蚀领域需要进一步研究和开发，以满足技术进步的要求。

第二章 基础电化学概念

腐蚀过程大都具有电化学性质。在深入了解腐蚀的本质之前，有必要对电化学一些基础概念加以概叙。

2.1 电化学反应

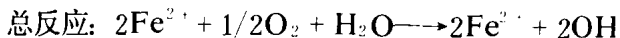
电化学反应的特点是其反应伴随失掉或获得电子。这类反应可用下式表示



式中“Red”代表还原剂（电子授予者），“ O_x ”代表氧化剂（电子接受者），“ n ”是参与反应的电子（ e^- ）数。伴有电子释放的反应，即从右向左，被称之为氧化。反之，伴有电子接受时，即从左向右，被称之为还原。式中的还原剂和氧化剂通常被称为氧化还原对，其反应被称为氧化还原反应。

在溶液中自由电子不能以明显的浓度存在，因而氧化反应释放的电子必须由共存的还原反应所接受。

一种可能的方式是，反应通过溶液中氧化剂和还原剂间的接触进行，如



另一种方式是，反应在电化学电池中进行，如图4所示。

普通电化学电池是由电解质连通的两个电极组成的。电极由金属等电子导体制成，电解质通常是具有导电能力的水溶液。通

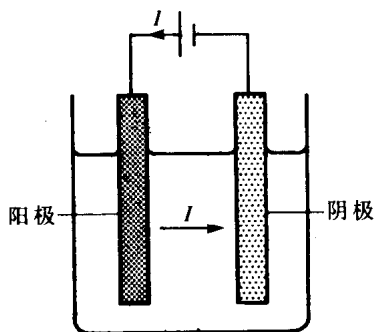


图 4 电化学电池：箭头表示电流 (I) 的方向

过电解质的电流是由离子传输的。正电流流入电解质的电极被称为阳极，另一电极被称为阴极，电流通过它离开电解质。

当电流沿一个方向或相反方向通过电极表面时，便产生某种电化学反应，该反应被称为电极反应。在阳极发生的电极反应，即阳极反应，恒为氧化反应，反之，阴极反应恒为还原反应。

靠外接电源供给电流的电化学电池被称为电解电池，本身能产生电流的电化学电池被称为原电池。

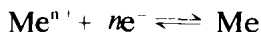
2.2 法拉第定律

由于进入和离开电解质的电流始终与电极反应相联系，因而电极反应过程的量变与通过电极表面的电流成正比。这一关系以法拉第定律表示。根据该定律，一克当量物质的转化需要 96500 库仑（安培·秒）或 26.8 安时（安培·小时）。

某电极反应的电流效率表示通过电极表面为该反应所利用的电流份额。剩余的电流则为电极表面同时发生的其它电极反应所耗用。

2.3 电极电位的概念

将一片金属Me置于含该金属离子 Me^{n+} 的水溶液中，则金属表面将发生电极反应，直至达到平衡：



反应通常导致界面区出现双电层，如图5所示。

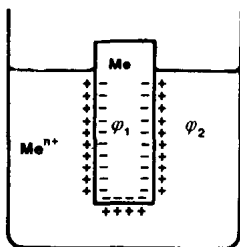


图5 金属 (Me) 在含有金属离子 (Me^{n+}) 的液体溶液中
已形成双电层

双电层的存在说明该金属具有不同于溶液的电位，即所谓伽伐尼电位 φ_1 ，而溶液的电位为 φ_2 。

伽伐尼电位差 $\varphi_1 - \varphi_2$ 通常无法直接测定，但通过与某个参比电极的伽伐尼电位差比较可测出其相对值（参见2.5节）。该可测的相对值被称为电极电位，记为 E 。

在平衡条件下，电极电位（平衡电位）和溶液中金属离子的活度，即金属离子的有效浓度间存在一定关系。该关系即所谓能斯特方程：

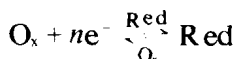
$$E = E^\circ + \frac{0.0001983T}{n} \log a_{\text{Me}^{n+}}$$

式中 E° = 标准电极电位，对于电极反应是个常数；

T = 绝对温度；

$a_{\text{Me}^{n+}}$ = 金属离子活度，常可近似地代之以金属离子浓度。

当某个隋性（不能反应的）金属浸泡在具有某种氧化还原的溶液中，反应将按下式发生直到达到平衡



反应导致隋性金属和溶液接触的表面区形成一双电层（见图5）。此时的电极电位被称为溶液的氧化还原电位。高氧化还原电位表示溶液具有强氧化性。

类似于金属与含同种金属离子溶液接触的情形，在氧化还原电位同氧化剂和还原剂活度间存在一定关系。该关系用能斯脱方程表示为

$$E = E^\circ + \frac{0.0001983 T}{n} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

事实上 Me/Me^{n+} 的能斯脱方程可视为上述方程的一个特例，即 $a_{\text{Red}} = a_{\text{Me}} = 1$

2.4 原 电 池

在2.1节中曾提到，所谓原电池是一种自身能产生电流的电化学电池，如图6所示。

若将原电池的两个电极用一个外部金属导体连通，则电流①会从一个电极（正极）流向另一个电极（负极）。但在电解液中电流流向相反（见图6）。因而正极为阴极，负极为阳极。

电极间的电位差被称为端电压，可用电压表等测量。原电池无电流输出时则得的端电压被称为电动势或emf。电极用金属接通时，电动势表示电池中发生的化学反应的驱动力。电动势（ ΔE ）可由组成电池两电极的电极电位（ E_1 和 E_2 ）计算。

$$\Delta E = E_1 - E_2$$

原电池可分为三类：

（1）双金属电池，过去称作原电池，电极由不同材料组

① 有时用电子流表示，其方向相反。

成。

(2) 浓差电池, 两电极的材料相同, 但各电极处参加反应物的浓度(活度)不同。

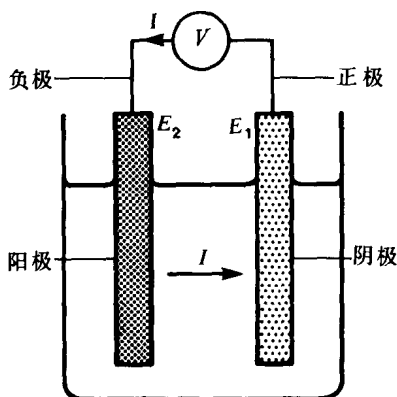


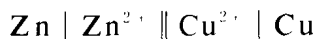
图 6 带有伏特计 (V) 的原电池

(3) 热原电池, 两电极的材料相同, 电池中电解质成分亦一样, 只是各电极的温度不同。

单个电极连同周围的电解液被称为半电池。如上所述, 两个半电池的电解液既可相同, 也可不同。在后一场合, 电解液可借助薄膜隔开, 这类薄膜具有离子交换(即通过电流)的能力。有时两个半电池可用一液体接头连通, 如图 7 所示。

液体接头装有加增稠剂的电解质, 增稠剂可以是琼脂等。

具有液体接头的原电池按国际惯例用点例表示如下:



正极写在右方。

2.5 参比电极

如 2.3 节所述, 电极的电极电位都有绝对值。将待测电极电

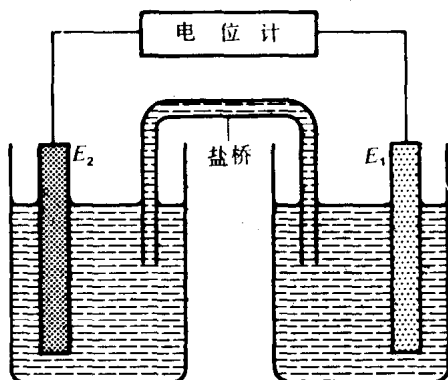


图 7 由液体连结的半电池

位的试验电极通过电解质（液体接头）同所谓的参比电极连接，如图 8 所示。参比电极是一个半电池，其特点是具有恒定而可重现的电极电位。

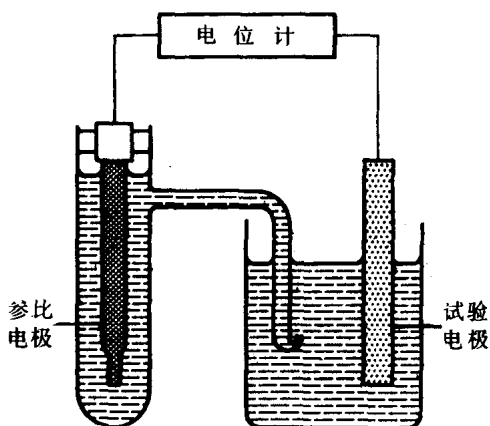


图 8 借助参比电极测定电极电位

如此组合的电化学电池的电动势(ΔE) 可借助电位计测定。测量时电流应尽可能低, 这样

$$\Delta E = E_{\text{试验}} - E_{\text{参比}}$$

$$E_{\text{试验}} = \Delta E + E_{\text{参比}}$$

因而试验电极的电极电位绝对值为实测电重力势 ΔE 与恒定参比电极电位值之和。由于后者很难测定, 如前所述只能给出工作电极相对于参比电极的电位, 即测量值 ΔE 。给出 ΔE 值时需指明所用的参比电极。

常用的参比电极有:

(1) 标准氢电极, 由电解镀铂的铂丝浸在 H^+ 活度等于 1 的溶液和 10^5 Pa 氢压气氛中构成。

(2) 甘汞电极, 由汞和氯化亚汞 (甘汞) 及一定浓度 (如 0.1 mol/L , 1 mol/L 或饱和) 的氯化钾溶液构成。

(3) 铜/硫酸铜电极, 由铜浸在饱和硫酸铜溶液中构成。通常规定标准氢电极的电位为零。同该零点比较给出的电极电位被称为氢标电位, 记为 E_{H^+} 。表 1 列举若干最常用参比电极的氢标电极电位值。在技术和试验工作中很少使用标准氢电极测量。若已知所用参比电极的氢标电位, 则实测电极电位很容易换算至氢标电位。相对于饱和甘汞电极的电极电位记为 E_{SCE} 。

表 1 一些常用参比电极的电极电位 (对氢标度, 25°C)

种 类	表 示 符 号	电位 E_{H^+}, V
标准氢电极	$H_2 (1 \text{ atm}) / H^+ (a=1)$	0
汞电极 (饱和)	$Hg / Hg_2Cl_2, KCl (饱和)$	+ 0.211
汞电极 (1 mol/L)	$Hg / Hg_2Cl_2, KCl (1 \text{ mol/L})$	+ 0.283
汞电极 (0.1 mol/L)	$Hg / Hg_2Cl_2, KCl (0.1 \text{ mol/L})$	+ 0.336
银 氯化银 电极 (0.1 mol/L)	$Ag / AgCl, KCl (0.1 \text{ mol/L})$	+ 0.288
铜 硫酸铜电极 (饱和)	$Cu / CuSO_4 (饱和)$	+ 0.318

2.6 电 化 学 序

每个电极反应均有其标准电位（参见2.3节），即当所有参加电极反应物质的活度等于1时的电极电位。电极反应按标准电位值的高低排列即可得电化学序，如表2所示。具有较高标准电位的金属如铜，被称为贵金属。反之具有较低标准电位的金属，

表 2 在25℃电化学序

电 极 反 应	标准电极电位 E_0 , V
$\text{Au}^3 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+ 1.42
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.36
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}$	+ 1.36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0.80
$\text{Cu}^2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0.52
$\text{Cu}^2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0.34
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	0.13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0.14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0.23
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	0.28
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0.40
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0.41
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0.74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0.76
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	1.03
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	1.63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1.71
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2.38
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2.71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2.76
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	2.92
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3.05

例如镁或钠，则被称为贱金属。

应当指出电化序适用于无氧化物的金属表面及标准电位有效的活度（浓度）范围。实际使用时金属表面常有氧化物覆盖，此外活度可能与 1 相差甚远，特别是当金属离子同其他组分结合形成所谓络离子时。这些情况可能导致实测电位具有完全不同于电化序的排列。若将金属置于特定的电解液如海水中，按实测电极电位的高低排列，则可得到一个电位序，但该序列仅适用于所试验的电解液。表 3 给出一些纯金属和合金在 20℃ 海水中的电位序。

2.7 极化现象

当一金属置于含该金属离子的水溶液中时，在金属表面将同时发生金属原子氧化为金属离子及金属离子还原为金属原子，其反应如下：



由于发生电子交换，两反应的速率可用电流密度（即单位面积的电流活度） $\vec{i}$ 和 $\overleftarrow{i}$ 表示。若电极表面无其他电极反应发生，则平衡时 $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$ ， i_0 被称为交换电流密度。电极电位（即所谓平衡电位）可按能斯特方程（参见 2.3 节）计算。

表面加外电流 i 意味着 $\vec{i} \neq \overleftarrow{i}$ ，事实上外电流密度即 $\vec{i}$ 和 $\overleftarrow{i}$ 之差。当电流加至电极表面时，电极电位即起变化，其值变为 E_i ，这时称电极被极化。电极电位的变化被称为极化，通常用希腊字母 η 表示，即

$$\eta = E_i - E_0$$

极化（经测量误差修正）可分为两部分：

（1）浓差极化，由紧靠电极表面的电解液膜与整体电解液间的浓度差别所引起。

（2）活化极化，由电极反应的阻抑所引起。

阳极的极化恒为正值，阴极的极化恒为负值，如图 9 所示。

当原电池的电流强度增加时，极化使电池的端电压降低。当