

● 高等学校教材 ●

# 金属腐蚀理论 及腐蚀控制

JINSHU FUSHI LILUN  
JI FUSHI KONGZHI

● 龚敏 主编 ● 余祖孝 陈琳 副主编



化学工业出版社

高等学校教材

# 金属腐蚀理论及腐蚀控制

龚 敏 主 编  
余祖孝 陈 琳 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书选择结构材料中应用最多的金属材料为主要对象, 重点介绍金属腐蚀的原理、规律、影响因素等。在腐蚀控制部分选择了石油化工行业中防腐蚀工程的一些典型案例和防腐蚀措施, 突出理论与实践的结合。

本书可供材料及相关专业本科及研究生教学使用, 也可作工程技术人员和施工人员的参考用书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

金属腐蚀理论及腐蚀控制/龚敏主编. —北京: 化学工业出版社, 2009.1

高等学校教材

ISBN 978-7-122-04510-2

I. 金… II. 龚… III. ①腐蚀-高等学校-教材②金属-防腐-高等学校-教材 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 004736 号

---

责任编辑: 杨 菁 金 杰

文字编辑: 李 玥

责任校对: 凌亚男

装帧设计: 周 遥

---

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 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{4}$  字数 425 千字 2009 年 3 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

随着现代工业的建立和蓬勃发展，金属作为机器设备的结构材料得到大量而广泛的应用，同时金属材料的腐蚀问题也日益突出，这就对解决设备腐蚀问题提出了迫切的要求。可以这样说，人类从开始利用金属材料制造工具和武器时起，就面临着金属腐蚀的问题，并不断地和腐蚀作斗争。经过电化学、电极过程动力学、金属学等学科科学家的辛勤努力，奠定了现代腐蚀科学的理论基础。特别是 Evans 的腐蚀电池理论、Wagner 的混合电位理论，是电化学腐蚀理论最重要的成果。20 世纪 50 年代后，Pourbaix 在发展电位-pH 平衡图中的贡献，Stern 提出的线性极化技术，以及其他腐蚀科学家的卓越工作，再加上先进的仪器设备和实验手段的大量采用，其他相关学科理论发展的推动，使腐蚀科学技术进一步得到完善、充实和提高。

在腐蚀工程方面取得的成果也是十分显著的。有些腐蚀问题在尚未从理论上彻底明了之前，在防护技术上就已经提出了许多有效的解决方法。比如不锈钢的发明以及在硝酸和尿素工业上的应用，阴极保护在舰船和输油输气管道上的应用，不锈钢晶间腐蚀问题的解决等。所以有人说，如果没有腐蚀科学技术的发展，现代交通（特别是航空、航海）、现代石油工业、现代能源工业要发展到今天这样的水平和规模是难以想象的。

腐蚀科学技术可以分为腐蚀科学和腐蚀工程学两大部分，或者称为腐蚀科学与腐蚀控制学。国内习惯称为腐蚀与防护。腐蚀科学研究金属腐蚀的普遍规律，特别是电化学腐蚀过程以及各种腐蚀形态的基本特征及其影响因素，为控制金属设备的腐蚀指明途径，为各种防腐技术提供坚实的理论基础。腐蚀工程学则涉及如何应用腐蚀理论来解决金属设备材料的实际腐蚀问题，以及控制设备腐蚀的各种途径、措施和方法。

本书同样按照该划分来安排内容。第一篇为金属腐蚀原理，首先介绍腐蚀电池基本概念和腐蚀电池的工作过程，使读者可对金属电化学腐蚀有一个初步的定性认识。然后分别从热力学角度讨论电化学腐蚀的可能性及腐蚀倾向，从动力学角度讨论电化学腐蚀的速度。在此基础上对两种最常见的腐蚀类型——析氢腐蚀和吸氧腐蚀进行了综合评述。金属的钝化是一个很重要的课题，单独列为一章。这样，水溶液中的电化学腐蚀的基本规律就全部完成。考虑到现代观点认为金属高温氧化历程也具有电化学的特征，故将这部分内容作为单独一章，放在水溶液电化学腐蚀理论之后，以便于比较。第一篇最后一章是局部腐蚀形态，局部腐蚀是非常重要的内容，各种局部腐蚀既有电化学腐蚀的普遍规律，又有各自的特征，涉及内容很多，只能择要进行介绍。

第二篇是腐蚀控制。按照全面腐蚀控制的含义，分别叙述了材料选择、结构和强度的设计、加工制造、维护管理、防护技术等腐蚀控制环节。重点是各种防护技术的原理和应用。在学习了腐蚀基本理论和腐蚀控制方法以后，再以几种自然环境（大气、海水、土壤）和工业生产环境（高温气体、工业冷却水、建筑物）下的腐蚀作为对象，将一般的腐蚀理论和腐蚀控制知识应用于这些体系，进行了具体的分析。最后一章是关于腐蚀经济学的简单介绍。

腐蚀科学技术是一门理论与实践联系很紧密的学科，本书在腐蚀控制部分提供了较多防护技术的应用案例和腐蚀控制的措施及对策，以供读者参考。同时各章附有习题、思考题以及部分例题，以便使读者在使用中加深对书本内容的理解和知识的巩固。

本书第 1~7 章由余祖孝编写，第 8~14 章由陈琳编写，全书由龚敏统稿审阅。

本书是在张远声教授编写的《金属腐蚀理论及腐蚀控制》讲义的基础上完成的，并自始至终得到了张远声教授的大力支持和指导，在此表示衷心地感谢！本书还参考了同行专家、学者的专著、研究成果及论文文献，在此一并致谢！

由于作者的水平有限，不当之处恳请批评指正。

**编者**

**2008 年 11 月**

# 目 录

## 第一篇 金属腐蚀原理

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1	5.2 吸氧腐蚀 .....	65
1.1 腐蚀 .....	1	思考题 .....	71
1.2 腐蚀的危害 .....	4	习题 .....	71
思考题 .....	5	<b>第 6 章 金属的钝化</b> .....	72
习题 .....	5	6.1 钝化现象 .....	72
<b>第 2 章 腐蚀电池</b> .....	6	6.2 钝化体系的极化曲线 .....	74
2.1 腐蚀电池的工作过程 .....	6	6.3 金属钝化的理论 .....	79
2.2 腐蚀电池的形成原因 .....	9	思考题 .....	84
2.3 腐蚀电池的极化 .....	11	习题 .....	85
思考题 .....	14	<b>第 7 章 金属的高温氧化</b> .....	86
习题 .....	15	7.1 高温氧化的热力学问题 .....	86
<b>第 3 章 电化学腐蚀的倾向 (腐蚀热力学问题)</b> .....	16	7.2 金属表面上的膜 .....	89
3.1 电极电位 .....	16	7.3 高温氧化理论简介 .....	94
3.2 电化学腐蚀倾向的判断 .....	22	思考题 .....	100
3.3 电位-pH 平衡图 .....	26	习题 .....	100
思考题 .....	29	<b>第 8 章 局部腐蚀</b> .....	101
习题 .....	29	8.1 概述 .....	101
<b>第 4 章 电化学腐蚀的速度 (腐蚀动力学问题)</b> .....	30	8.2 电偶腐蚀 .....	102
4.1 单一电极反应的速度 .....	30	8.3 晶间腐蚀 .....	105
4.2 均相腐蚀电极的极化 .....	37	8.4 选择性腐蚀 .....	108
4.3 复相电极和腐蚀电池 .....	48	8.5 孔蚀和缝隙腐蚀 .....	110
思考题 .....	54	8.6 应力腐蚀 .....	116
习题 .....	54	8.7 磨损腐蚀 .....	126
<b>第 5 章 析氢腐蚀和吸氧腐蚀</b> .....	56	8.8 氢损伤 .....	127
5.1 析氢腐蚀 .....	56	思考题 .....	130
		习题 .....	130

## 第二篇 腐蚀控制概论

<b>第 9 章 腐蚀控制原理</b> .....	132	10.3 应力影响和强度设计 .....	157
9.1 腐蚀控制的要求 .....	132	思考题 .....	159
9.2 腐蚀控制的途径 .....	133	<b>第 11 章 加工建造和操作运行中的腐蚀控制</b> .....	160
9.3 腐蚀控制的环节 .....	134	11.1 加工建造 .....	160
思考题 .....	135	11.2 工艺操作 .....	162
<b>第 10 章 防腐蚀设计</b> .....	137	11.3 维护管理 .....	163
10.1 耐蚀材料的选择 .....	137	思考题 .....	165
10.2 结构设计 .....	148		

<b>第 12 章 防护方法</b> .....	166	13.4 高温气体腐蚀及防护 .....	233
12.1 电化学保护 .....	166	13.5 循环冷却水的腐蚀和水质稳定 技术 .....	236
12.2 控制环境方法 .....	183	13.6 工业建筑物和构筑物的腐蚀与 保护 .....	241
12.3 覆盖层保护 .....	197	思考题 .....	246
思考题 .....	217	习题 .....	246
习题 .....	218	<b>第 14 章 腐蚀控制的经济问题</b> .....	247
<b>第 13 章 金属在某些环境中的腐蚀与   防护</b> .....	219	14.1 腐蚀损失调查 .....	247
13.1 大气腐蚀与防锈 .....	219	14.2 腐蚀控制措施的经济评价 .....	249
13.2 土壤腐蚀与地下金属管道保护 .....	226	<b>参考文献</b> .....	252
13.3 海水腐蚀与海洋设施防护 .....	231		

# 第一篇 金属腐蚀原理

## 第 1 章 绪 论

### 1.1 腐蚀

#### 1.1.1 腐蚀的定义

在近几十年中，腐蚀科学有了很大的发展，在腐蚀理论和解决实际腐蚀问题等方面都取得了许多重大的成果。同时，关于“腐蚀”这个专业术语定义的讨论也一直没有停止过。

下面引用两个定义进行说明。

• 美国全国腐蚀工程协会（NACE）在 1985 年公布的“腐蚀术语汇编”中对腐蚀的定义如下。

腐蚀：材料（通常是金属）由于和周围环境的作用而造成的破坏。

• 国际标准化组织（ISO）在 1986 年公布的“金属与合金的腐蚀——术语及定义”（ISO 8044）中对腐蚀的定义如下。

腐蚀：金属和环境之间的物理化学作用。这种作用引起金属性能的变化，常常导致金属、环境或其构成的技术体系发生功能损害。

对于腐蚀的对象，过去长期以来都局限在金属材料，人们对金属的腐蚀及其防护进行了大量的深入研究。因为金属材料一直是机器设备主要的结构材料，而非金属材料的应用仅作为对金属腐蚀的防护手段。但是，从 20 世纪 60 年代以来，随着无机材料和高分子材料的迅速发展，非金属材料的应用越来越多，不仅作为覆层材料，而且作为整体结构材料，进入结构材料的行列。非金属材料在环境作用下同样存在腐蚀问题。不少腐蚀学研究者指出，非金属材料的腐蚀与金属材料的腐蚀有着许多相同的地方，因此建议将腐蚀的定义扩大到非金属材料。NACE 的定义反映了这一个认识。当然，就目前而言，金属材料仍然是机器设备主要的结构材料，特别是钢铁，可以说没有钢铁就没有现代工业、现代农业、现代国防和现代交通运输，而且非金属材料与环境的作用和金属的腐蚀有着本质的差别，这可能就是 ISO 的定义中将腐蚀局限在金属材料的原因。

关于金属材料与环境相互作用的性质，ISO 定义中规定为物理化学作用，这包括化学作用和电化学反应。绝大多数金属腐蚀过程都是金属与环境发生化学反应或（和）电化学反应，特别是电化学反应更为普遍。后文我们会看到，金属在水溶液中（包括表面有一层水膜的情况）的腐蚀都具有电化学反应性质。不过，也有不少学者提出应将腐蚀的定义扩大到一切相互作用，比如物理溶解、辐照等。金属在液态金属、某些熔碱、熔盐中会由于发生物理溶解而减少，也应属于腐蚀作用。当然，这种性质的相互作用的实例是比较少的。

NACE 定义腐蚀的后果为“破坏”（deterioration），ISO 定义腐蚀的后果为“引起功能损害的性质改变”（changes in the properties of the metal which may often lead to the impairment of the function），说法虽不同，但含义基本一样，可能 ISO 定义的覆盖面更广泛一些。



就机器设备的实际腐蚀问题来说，其后果可分为两大类：一类是金属的“重量损失”，即腐蚀使金属的重量减少，机器设备的尺寸就会发生变化，比如管道、容器的壁厚减薄；另一类是金属材料性质劣化，如强度下降、脆性增大、失去光泽等。这些当然都会导致“功能损害”。不过，本书为行文简洁，仍然沿用“腐蚀破坏”的说法。

腐蚀破坏总是从金属与环境的接触面（暴露表面）上开始，再向金属内部深入发展，因此金属表面状态与腐蚀有密切关系。金属材料抵抗环境腐蚀的能力叫做耐蚀性，环境对金属材料腐蚀的强弱程度叫做环境的腐蚀性。必须注意，耐蚀性并非金属的固有性质，不能离开环境条件来谈论金属材料的耐蚀性，可以说没有任何一种金属材料能够在一切环境中都耐蚀。

### 1.1.2 腐蚀过程的本性

大多数情况下（发生化学反应或电化学反应的腐蚀体系），金属腐蚀以后转变为化合物，比如铁腐蚀后转变为铁的化合物（氧化物、硫化物、盐类等）；而冶金过程则是将铁的化合物（矿石）转变为金属铁。上述过程如图 1-1 所示。

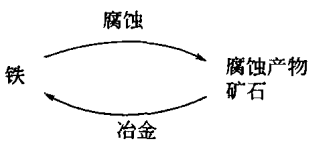


图 1-1 腐蚀与冶金的关系

自然界中大多数金属以化合物形式存在，而冶金过程需要输入能量，故金属处于化合物状态比单质状态具有较低的能量。

所以从能量观点看，金属和周围的环境组成了热力学不稳定体系，腐蚀反应使能量降低，因而是自发进行的过程（ $\Delta G < 0$ ），这就是金属腐蚀之所以十分普遍的原因。对于这个问题将在第 3 章中详细讨论。

### 1.1.3 腐蚀的分类

#### 1.1.3.1 按腐蚀环境分类

大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀、高温气体腐蚀、化工介质腐蚀（又可以分为酸腐蚀、碱腐蚀、有机介质腐蚀、工业冷水腐蚀等）。其中，前三种都属于自然环境中的腐蚀。

#### 1.1.3.2 按腐蚀破坏形态分类

(1) 全面腐蚀 腐蚀破坏发生在金属整个暴露表面上，结果主要是重量减少（失重）、壁厚减薄。如果整个暴露表面上腐蚀破坏程度是均匀的，则称为均匀腐蚀。显然，所谓均匀是相对的，即各部位腐蚀程度的差异比起整个暴露表面的平均腐蚀程度要小得多。

(2) 局部腐蚀 腐蚀的破坏集中在局部狭小区域，而大部分表面腐蚀轻微。局部腐蚀的危害比全面腐蚀大得多，特别对于具有良好耐全面腐蚀性能金属材料，局部腐蚀是主要的破坏形态。局部腐蚀种类很多，我们将在第 8 章中专门论述。

#### 1.1.3.3 按腐蚀作用的性质分类

(1) 电化学腐蚀 金属和环境的相互作用是电化学反应。金属在电解质溶液（酸、碱、盐溶液）中的腐蚀就属于电化学腐蚀。腐蚀过程通过金属暴露表面上形成腐蚀电池来进行。

(2) 化学腐蚀 金属与环境的作用是化学反应，如金属在非电解质溶液中的腐蚀。金属表面原子直接和腐蚀介质发生化学反应。

(3) 物理腐蚀 金属和环境相互作用是金属单纯的物理溶解。如金属在高温熔盐、熔碱和液态金属中的腐蚀。

在以上几种腐蚀中，电化学腐蚀最为普遍，对金属材料的危害也最严重。因此本课程主要讨论金属的电化学腐蚀。

### 1.1.4 均匀腐蚀速度的表示方法

#### 1.1.4.1 失重腐蚀速度——腐蚀速度的质量指标

$$V^- = \frac{\Delta W^-}{St} = \frac{W_0 - W_1}{St}$$

式中,  $W_0$  是腐蚀前金属试样的质量, 单位 g;  $W_1$  是腐蚀以后经除去腐蚀产物处理的试样质量, 单位 g;  $\Delta W^-$  是腐蚀造成的金属质量损失;  $S$  是试样暴露表面积, 单位  $m^2$ ;  $t$  是腐蚀的时间, 单位 h。

失重腐蚀速度表示金属单位暴露面积上在单位时间内的腐蚀失重, 国内常用单位是  $g/(m^2 \cdot h)$ 。国外文献中有的用 mdd, 即失重的单位用 mg, 面积单位用  $dm^2$ , 时间单位用 d。

在某些情况下, 不除去腐蚀产物而测量增重腐蚀速度  $V^+$  更为方便, 如在金属的高温氧化中 (见第 7 章), 其计算式为:

$$V^+ = \frac{\Delta W^+}{St} = \frac{W'_1 - W_0}{St}$$

式中,  $W'_1$  是腐蚀以后金属试样与腐蚀产物的总质量。只要知道腐蚀产物的组成,  $V^+$  和  $V^-$  很容易换算。

#### 1.1.4.2 年腐蚀深度——腐蚀速度的深度指标

$$V_p = \frac{\Delta h}{t}$$

式中,  $\Delta h$  是试样腐蚀后厚度的减少量, 单位 mm;  $t$  是腐蚀时间, 单位 a, 故  $V_p$  的单位是 mm/a, 即一年内金属因腐蚀而造成的壁厚减少量。国外文献中常用 mpy 作为单位, 意指  $mil/a$  ( $1mil = 25.4 \times 10^{-6} m = 10^{-3} in$ ); 类似地还有 ipy, 即  $in/a$  ( $1in = 0.0254m$ )。

#### 1.1.4.3 $V^-$ 与 $V_p$ 的换算

因为  $\Delta W^-$  和  $\Delta h$  有如下关系:

$$\Delta W^- = S \Delta h d$$

式中,  $d$  是金属材料的密度。可得出:

$$V^- = \frac{\Delta W^-}{St} = \frac{\Delta h d}{t} = V_p d$$

$$V_p = \frac{V^-}{d}$$

考虑到  $V^-$  和  $V_p$  的常用单位分别是  $g/(m^2 \cdot h)$ 、 $mm/a$ ;  $d$  的单位  $g/cm^3$ , 则有:

$$V_p = 8.76 \frac{V^-}{d}$$

注意: 在使用这个换算公式时,  $V^-$ 、 $V_p$  和  $d$  的单位必须符合规定。

在工程上  $V_p$  比  $V^-$  用得普遍, 因为  $V_p$  直接反映了设备壁厚的变化。在设计壁厚时, 由  $V_p$  可计算需要的腐蚀裕量:

$$\text{腐蚀裕量 (mm)} = V_p (\text{mm/a}) \times \text{设计寿命 (a)}$$

另一方面, 在实验室测量腐蚀速度时, 一般都是测量  $V^-$ , 因为由质量损失计算  $V^-$  较简便, 精度也较高, 求出  $V^-$  后很容易换算  $V_p$ 。

不论  $V^-$  还是  $V_p$  都适用于均匀腐蚀, 即腐蚀破坏在整个暴露表面上是均匀的。如果腐蚀破坏不均匀,  $V^-$  和  $V_p$  只能表示平均的破坏程度。同时, 腐蚀速度应是恒定量, 即腐蚀破坏在整个试验时间内是均匀的。如果腐蚀在时间上不均匀, 那么  $V^-$  和  $V_p$  只能表示试验

时间内的平均腐蚀速度。

## 1.2 腐蚀的危害

腐蚀造成的危害可归纳为以下 4 个方面。

### 1.2.1 腐蚀造成巨大的经济损失

材料腐蚀给国民经济带来巨大损失。以金属材料为例，每年由于腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 2%~4%。美国 1975 年因腐蚀造成的经济损失约为 700 亿美元，约占国民经济生产总值的 4.2%，1982 年高达 1260 亿美元，而 2002 年更高达 5520 亿美元；英国 1969 年腐蚀损失为 13.65 英镑，约占国民生产总值的 3.5%；德国 1974 年腐蚀损失为 60 亿美元，约占国民生产总值的 3%。据我国 1995 年统计，腐蚀损失达 1500 亿人民币，约占国民生产总值的 4%，而 2002 年高达 4979 亿人民币，占国民生产总值的 5%。以上数据表明，因腐蚀而造成的经济损失是十分惊人的。

腐蚀损失可分为直接损失和间接损失。

(1) 直接损失 包括更换已损坏设备的费用、采取防护措施（如更耐蚀的材料、电化学保护、缓蚀剂、表面覆盖层等）的费用以及腐蚀试验与研究经费。

(2) 间接损失 包括停工减少生产、产品污染、降级或报废、物料流失、设备效率降低、设计保守（腐蚀裕量取得过大，增加材料费用）等。

间接损失很难计算，但肯定比直接损失大得多。例如，1975 年美国芝加哥一个大的炼油厂一根 15cm 的不锈钢弯管破裂引起爆炸和火灾，停产 6 周，这次腐蚀事故总维修费为 50 万美元，停产造成的税收损失高达 500 万美元。

### 1.2.2 腐蚀造成金属资源和能源的大量浪费

据估计，全世界每年生产的钢铁中约 1/3 因腐蚀而被破坏，按其中的 2/3 可以重新冶炼计算，也有大约 10% 的钢铁转变成了难以回收利用的腐蚀产物（如铁锈、氧化物）。生产金属材料不仅需要消耗大量金属矿石，而且需要消耗大量能源。所以，腐蚀造成的金属资源和能源的浪费是十分巨大的。另外，设备发生腐蚀会造成效率降低，也会增加能源的消耗。

### 1.2.3 腐蚀造成设备破坏事故和环境污染问题

在化工类型工厂中腐蚀造成的设备破坏事故在总的设备破坏中占很大的比例，由于设备穿孔、断裂等突发性事故带来的失火、爆炸、毒气弥散，往往导致灾难性后果。至于飞机、舰船、桥梁等因腐蚀而发生坠毁、沉没、倒塌，其损失更不是单用金钱就可以计算的。

设备腐蚀引起物料流失，跑冒滴漏，有毒物料逸散，污染大气、土壤、水源。腐蚀是造成环境污染的一个重要原因。

有人说腐蚀问题首先是一个经济问题。不过现在人们日益认识到，地球上的金属资源和能源是有限的，生态环境对人类的生存和发展是至关重要的，可持续发展的观念正在不断深入人心。这个方面的共识已经并将继续为腐蚀科学技术的发展提供巨大的推动力。

### 1.2.4 腐蚀阻碍新技术的发展

新工艺、新技术必须要有新的设备材料才能实现工业化生产，如果设备的腐蚀问题不能解决，就会成为巨大的障碍。从另一方面看，新的耐蚀材料的开发、新的防腐蚀技术的采用，又会大力推动工业生产的发展。比如不锈钢的发明对硝酸工业和尿素工业的作用，阴极保护技术在解决石油天然气输送管道腐蚀中的作用就是突出的例子。不仅工业生产是这样，

科学研究、国防建设、交通运输也是这样。

所以，腐蚀对国民经济和社会发展的影响是巨大的，腐蚀科学技术的重要性是不言而喻的。

### 思考题

1. 举例说明腐蚀的定义，腐蚀定义中的三个基本要素是什么，耐蚀性与腐蚀性概念的区别。
2. 金属腐蚀的本质是什么，均匀腐蚀速度的表示方法有哪些？

### 习题

1. 根据表 1-1 中所列数据分别计算碳钢和铝两种材料在试验介质中的失重腐蚀速度  $V^-$  和年腐蚀深度  $V_p$ ，并进行比较，说明两种腐蚀速度表示方法的差别。

表 1-1 碳钢和铝在硝酸中的腐蚀试验数据

试验介质	30% HNO <sub>3</sub> (25℃)	
	碳钢	铝
试样材料		
矩形薄板试样尺寸/mm	20×40×3	30×40×5
腐蚀前质量 $M_0/g$	18.7153	16.1820
浸泡时间 $t/h$	45	45
腐蚀后质量 $W_1/g$	18.6739	16.1347

2. 奥氏体不锈钢和铝是硝酸工业中使用较多的材料。根据表 1-2 中的数据，分别计算不锈钢和铝在两种硝酸溶液中的腐蚀速度  $V_p$ ，并分析所得结果，比较两种材料的耐蚀性能。

表 1-2 不锈钢和铝在硝酸中的腐蚀试验数据

试验介质	20% HNO <sub>3</sub> (25℃)		98% HNO <sub>3</sub> (85℃)	
	不锈钢	铝	不锈钢	铝
试样材料				
圆形薄板试样尺寸/mm	φ30×4	φ40×5	φ30×4	φ40×5
腐蚀前质量 $W_0/g$	22.3367	16.9646	22.3367	16.9646
浸泡时间 $t/h$	400	20	2	40
腐蚀后质量 $W_1/g$	22.2743	16.9151	22.2906	16.9250

3. 镁在 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中浸泡 100h，共放出氢气 330cm<sup>3</sup>。试验温度 25℃，压力 760mmHg (760mmHg=1atm=101325Pa)；试样尺寸为 20mm×20mm×0.5mm 的薄板。计算镁试样的失重腐蚀速度  $V_p$ 。(在 25℃ 时水的饱和蒸汽压为 23.8mmHg)

4. 表面积 4cm<sup>2</sup> 的铁试样，浸泡在 5% 盐酸溶液中，测出腐蚀电流  $I_{cor}$  为 0.55mA。计算铁试样的腐蚀速度  $V^-$  和  $V_p$ 。

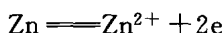
## 第 2 章 腐蚀电池

### 2.1 腐蚀电池的工作过程

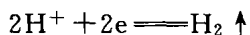
#### 2.1.1 什么是腐蚀电池

金属材料在电解质溶液中发生的腐蚀属于电化学腐蚀，这种腐蚀是通过在金属暴露表面上形成的原电池来进行的，这种原电池叫做腐蚀电池。腐蚀电池的阳极上发生金属的氧化反应，从而导致金属的破坏；腐蚀电池的阴极上发生某些物质的还原反应。

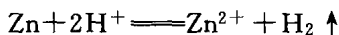
例如，将含杂质铜的锌块浸于盐酸溶液中，锌发生溶解而减少，同时有氢气析出。按腐蚀的定义，锌发生了腐蚀，锌表面上形成原电池，锌作为原电池的阳极，发生金属的氧化反应：



生成的  $\text{Zn}^{2+}$  进入溶液。铜作为原电池的阴极，其表面上发生  $\text{H}^+$  的还原反应，析出氢气：



因为锌的电位比铜的电位低，阳极锌氧化反应中放出的电子通过金属内部跑到阴极铜上，为  $\text{H}^+$  还原反应消耗。总的腐蚀反应为：



在电化学腐蚀中，发生氧化反应的电极叫做阳极，氧化反应又叫阳极反应；发生还原反应的电极叫做阴极，还原反应又叫阴极反应。在腐蚀电池中，阳极电位比阴极电位低，故在金属中电流是从阴极流向阳极。

图 2-1 可以帮助我们理解腐蚀电池的概念。图 2-1(a) 是一般的化学原电池构型，Zn 是阳极，Cu 是阴极。当电键 K 闭合后，阳极上发生 Zn 的氧化反应，阴极上发生  $\text{H}^+$  的还原反应。电流从阴极经导线流向阳极，此电流可使电流表 A 的指针偏转（对外做功）。

图 2-1(b) 和 (a) 的差别仅在于 Zn 和 Cu 直接接触，即阳极 Zn 和阴极 Cu 是短路的。因此电流不是通过负载，而是在金属内部从阴极流向阳极。这样，电流就不能对外做功。

将 Cu 作为杂质分布在 Zn 表面就得到图 2-1(c) 的构型，这就是一般金属材料在电解质

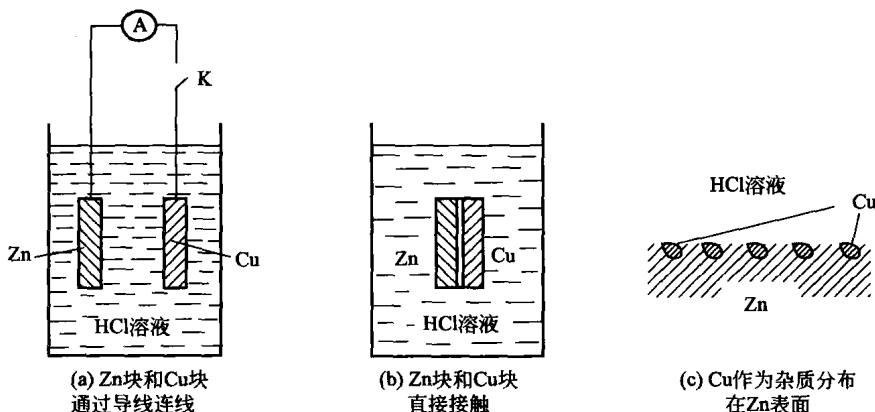


图 2-1 腐蚀电池的构成

阳极 Zn:  $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$ ; 阴极 Cu:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$

溶液中发生电化学腐蚀的典型情况，显然，图 2-1(c) 和 (b) 比较，仅阴极和阳极配置不同，电池工作过程应是相同的。

图 2-1(b) 和 (c) 都是腐蚀电池，与作为化学电源的原电池相比，腐蚀电池有以下特点：

① 腐蚀电池的阳极反应是金属的氧化反应（也可能还有其他物质的氧化反应，但金属氧化反应是必不可少的），结果造成金属材料的破坏；

② 腐蚀电池的阳极和阴极是短路的，电池工作中产生的电流完全消耗在电池内部，转变为热，不能对外做功。

③ 腐蚀电池中的反应是以最大限度的不可逆方式进行。

### 2.1.2 腐蚀电池的工作环节

任何工作着的腐蚀电池，都包括以下三个必不可少的环节。

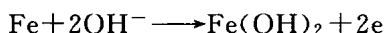
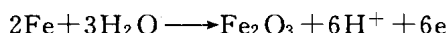
(1) 阳极反应 金属的氧化反应。当氧化反应产物是可溶性离子时，一般形式可以写成：



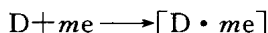
在水溶液中， $\text{Me}^{n+}$  以水合离子  $\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  的形式存在。可溶性离子也可能是金属的酸根离子，如 Fe 氧化生成  $\text{HFeO}_2^-$ ：



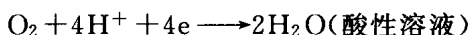
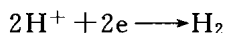
氧化反应产物也可以是不溶性固体，如金属的氧化物、氢氧化物等，对 Fe，有如下反应：



(2) 阴极反应 溶液中某些物质 D 的还原反应，一般形式可写为：



D 称为去极化剂。去极化剂种类很多，包括离子（如  $\text{H}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  等）、气体分子（如  $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等）、固体物质（如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等）、有机物质。水溶液中最常见的极化剂是  $\text{H}^+$  和  $\text{O}_2$ ，其还原反应分别为：



或



前者造成的腐蚀称为析氢腐蚀（或氢去极化腐蚀），后者造成的腐蚀称为吸氧腐蚀（或氧去极化剂腐蚀、耗氧腐蚀）。

(3) 电流回路

金属部分：电子的定向运动（电子由阳极流到阴极）。

溶液部分：离子的定向运动（阳离子由阳极向阴极迁移，阴离子由阴极向阳极迁移）。

在金属内部电流从阴极到阳极，在溶液内部电流从阳极到阴极，形成闭合回路。

以上三个环节中任何一个受到抑制，都会使腐蚀电池的工作强度减小。

### 2.1.3 腐蚀电流-腐蚀速度的指标

法拉第定律确定了电化学反应中转移的电量和变化的物质的量之间的关系。在腐蚀电池中，如果阳极反应仅仅是金属的氧化反应，造成金属的腐蚀破坏，那么阳极反应产生的电流（阳极电流） $I_a$  也就是金属的腐蚀电流，即：

$$I_{\text{cor}} = I_a$$

由法拉第定律可以得出腐蚀电流密度  $i_{cor} = \frac{I_{cor}}{S}$  与失重腐蚀速度  $V^-$  的关系式。

设在时间  $t$  内从阳极区转移出的电量为  $Q$ ，金属腐蚀失重为  $\Delta W^-$ ，对阳极反应  $Me \longrightarrow Me^{n+} + ne$ ，有 1mol 金属发生氧化反应而损失，转移的电量为  $nF$ ，由此得：

$$Q = \frac{\Delta W^-}{A} nF$$

式中， $A$  为金属原子量，所以：

$$i_{cor} = i_a = \frac{\Delta W^-}{St} \times \frac{nF}{A} = \frac{nF}{A} V^- \quad (2-1)$$

式中， $i_{cor}$  和  $i_a$  的单位  $A/m^2$ ； $V^-$  的单位  $g/(m^2 \cdot h)$ ； $F$  为法拉第常数， $1F = 96500C = 26.8A \cdot h$ ； $A$  的单位  $g$ 。

只要测出腐蚀电流密度  $i_{cor}$ （这个问题由电化学腐蚀试验技术解决），就可以计算出失重腐蚀速度  $V^-$ ：

$$V^- = \frac{A}{nF} i_{cor} \quad (2-2)$$

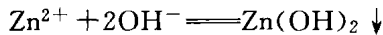
对于一定的腐蚀反应， $A$  和  $n$  是定数，故可以用腐蚀电流密度  $i_{cor}$  来表示金属的腐蚀速度。

如果腐蚀电池的阳极反应中除造成金属损失的金属氧化反应外，还有其他物质的氧化反应，那么阳极电流密度  $i_a$  大于腐蚀电流密度  $i_{cor}$ 。在用  $i_a$  计算失重腐蚀速度必须注意这个问题。

### 2.1.4 腐蚀过程的产物

腐蚀过程的产物即腐蚀产物可分为初生产物和次生产物。初生产物指阳极反应和阴极反应的生成物。在水溶液中阳极反应产物是金属离子或不溶性固体，阴极反应产物一般是  $H_2$ （析氢反应）或  $OH^-$ （氧分子还原反应），也可以是其他物质。次生产物指初生产物迁移相遇发生反应形成的产物。

锌在中性含氧溶液中发生吸氧腐蚀，阳极反应的初生产物为  $Zn^{2+}$ ，阴极反应初生产物为  $OH^-$ 。阳极表面附近  $Zn^{2+}$  浓度增大，阴极表面附近  $OH^-$  浓度增大，pH 值升高。 $Zn^{2+}$  和  $OH^-$  向溶液内部迁移，相遇发生反应：



生成氢氧化锌沉淀。

在直立电极情况，沉淀主要落于容器底部。在直接接触的水平电极情况（图 2-2），氢氧化锌在阳极和阴极的结合处形成沉积物。如果铜以杂质形式分布于锌的表面，构成腐蚀电池 [图 2-1(c)]，则氢氧化锌沉积物可将整个金属暴露表面覆盖起来。

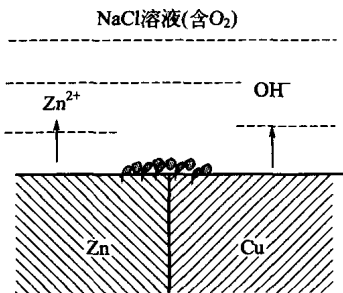


图 2-2 腐蚀电池的初生产物和次生产物

其他一些金属在中性范围的溶液中也能生成氢氧化物，对于铁来说，生成的氢氧化亚铁可以进一步氧化成氢氧化铁，最终生成复杂的铁锈。

腐蚀产物的性质对金属的腐蚀过程有极为重要的影响，当腐蚀产物是可溶物质时，腐蚀将持续进行，速度一般也比较大。当腐蚀产物是不溶性固体时，随腐蚀产物膜的性质、结构和覆盖程度，既可能加速金属的腐蚀破坏，或造成膜下局部腐蚀；也可能抑制腐蚀的继续进行，对金属产生保

护作用。显然，这要求腐蚀产物膜致密无孔，而且覆盖完全。后文可知，当阳极反应的初生产物是金属氧化物或氢氧化物时，保护作用可以很大，使金属腐蚀速度降至很低。

## 2.2 腐蚀电池的形成原因

### 2.2.1 腐蚀电池的形成原因

当金属设备和电解质溶液接触时，为什么金属设备表面会形成腐蚀电池？这是因为金属方面和溶液方面存在着电化学不均一性，从而导致金属和溶液界面不同部位出现电位差异。

#### 2.2.1.1 金属方面的不均一性

(1) 金属材料的成分不均匀 如异种金属部件的接触，金属材料中含有杂质，图 2-1(b) 是异金属接触的示意，图 2-1(c) 表示锌中含有杂质铜形成腐蚀电池。另外，如铸铁中的石墨，碳钢中的碳化物、硫化物，由于具有电子导电性，也能成为腐蚀电池的阴极。

(2) 金属表面状态不均匀 如无膜和有膜的表面，膜表面的电位一般高于裸金属表面，有膜表面成为阴极，裸金属表面成为阳极，组成腐蚀电池。同样，膜的孔隙和损伤、腐蚀产物分布不均匀，也会形成腐蚀电池。

(3) 金属组织结构不均匀 如晶粒和晶界。在许多情况下，晶界的电位比晶粒的电位低，因而晶界成为腐蚀电池的阳极，发生腐蚀破坏。其他如金属材料中的不同相、合金偏析等也是。

(4) 应力和形变的不均匀 在设备制造过程中，不同部位受到不同的加工（如拉伸、弯曲、焊接等），不同部件受到不同的热处理，或设备承受不均匀的载荷，都会产生不均匀的形变和应力。形变大和应力集中部位往往成为腐蚀电池的阳极。

(5) “亚微观”不均一性 除了上述宏观和微观的不均匀性外，还有所谓“亚微观”不均一性，如金属结晶点阵中位错的存在、金属中原子能量状态不同、原子分布差别等。

#### 2.2.1.2 环境方面的不均一性

(1) 金属离子浓度差异 当溶液各部分存在盐浓度差异时，由于金属离子浓度不同，与这些溶液部位接触的金属表面的电位亦不相同。

(2) 溶解氧浓度差异 水溶液中一般都有溶解氧，而溶解氧的浓度则随溶液深度的增加而减小，也随溶液浓度及其他一些因素而变化。缝隙、凹坑内由于氧消耗后难以补充，往往成为贫氧区。

(3) 温度差异 温度差异在有传热设备（如换热器、冷却器、反应器等）中是普遍存在的。

### 2.2.2 腐蚀电池的种类

根据阳极区和阴极区的分布及相对大小，可以将腐蚀电池分为两大类。

#### 2.2.2.1 大电池（宏观腐蚀电池）

阳极区和阴极区尺寸较大，区分明显，重要的有以下几类。

(1) 电偶腐蚀电池 由于异种金属部件组合所形成的腐蚀电池，叫做电偶腐蚀电池。在化工设备中，异金属部件组合是很多的，如石墨冷却器管束和碳钢壳体、不锈钢叶轮和铸铁泵壳等。

(2) 氧浓差电池 由于溶解氧浓度差异形成的腐蚀电池，叫做氧浓差电池，又叫供氧差异电池。化工容器的水线腐蚀就是一种典型的氧浓差电池腐蚀。通过黏土地段和砂土地段的地下钢管，由于氧浓差电池的形成而造成黏土地段的埋地管道发生腐蚀破坏。



(3) 活态-钝态腐蚀电池 由于金属大部分表面处于钝态，局部表面处于活态而形成的腐蚀电池，叫做活态-钝态腐蚀电池。其结果是造成严重的局部腐蚀，如孔蚀、缝隙腐蚀（关于“钝态”见第6章）。

大电池腐蚀的破坏形态是局部腐蚀。腐蚀破坏主要发生在阳极区，阳极区面积越小，破坏越严重。

### 2.2.2.2 微电池（微观腐蚀电池）

阳极区和阴极区的尺寸很小，很难区分（称为微阳极和微阴极）。如金属材料中的杂质，组织结构差异所形成的腐蚀电池就属于微电池。显然，亚微观不均匀性形成的腐蚀电池也是微电池。

如果微阳极的位置是固定的，则腐蚀形态是局部腐蚀，微阳极区发生腐蚀破坏，如晶间腐蚀的情况，腐蚀破坏发生在晶界。如果微阳极区和微阴极区位置不断变化，比如金属材料中含有弥散分布的阴极性杂质微粒，当杂质微粒脱落后阴极位置就改变了。在这种情况下腐蚀形态是全面腐蚀。需要说明的是，晶间腐蚀这种微观不均匀性造成的局部腐蚀，在宏观上仍可归于全面腐蚀范畴。当微观不均匀性在整个金属暴露表面上“均匀”分布（即微阳极区和微阴极区均匀分布），则腐蚀破坏在宏观上是均匀的。

由于金属材料表面总是存在微观不均匀性，大电池和微电池往往同时存在。

### 2.2.3 腐蚀电池的观察

使用电极反应产物指示剂进行观察，可以证明腐蚀电池的存在及其工作过程。盐水滴试验是一个著名的简单而有效的例子。

在磨光、洗净的铁板表面上滴一滴加入了指示剂铁氰化钾和酚酞的 NaCl 或 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，观察液滴下的铁表面会看到图 2-3 所示的蓝色区和红色区分布图形。蓝色区表明有 Fe<sup>2+</sup> 产生，因为铁氰化钾是 Fe<sup>2+</sup> 指示剂，其反应为：

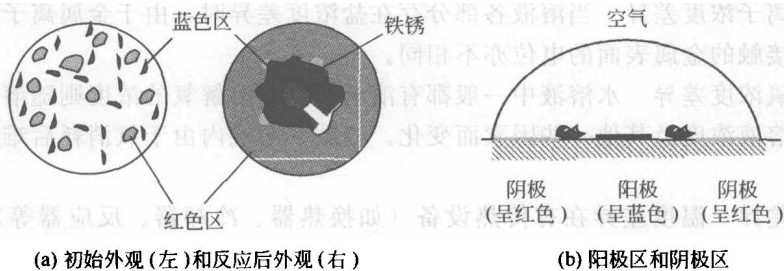
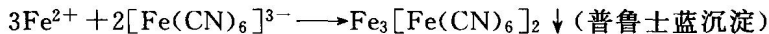


图 2-3 盐水滴实验

红色区表明有 OH<sup>-</sup> 生成，使溶液呈碱性，酚酞显红色。

所以，蓝色区和红色区分别对应于腐蚀电池的阳极区和阴极区。在开始阶段，液滴中的氧分布均匀，而铁板表面却存在不均匀性，研磨时产生的划痕就是重要的一种。所以，液滴下的铁表面的初始外观（一次分布）是阳极区和阴极区的混乱分布，但阳极区主要沿划痕。经过一段时间以后，液滴中的氧被消耗，需要气相中的氧进入液滴进行补充。液滴中心氧的补充困难，边缘补充容易，因此中心成为贫氧区，边缘成为富氧区，构成氧浓差腐蚀电池，并占了主要地位，使液滴下铁表面的图形变为中心呈蓝色，边缘呈红色状。说明贫氧区是阳极，生成 Fe<sup>2+</sup>；边缘富氧区是阴极，生成 OH<sup>-</sup>。时间稍长，在红色和蓝色区之间出现棕色环，表明 Fe<sup>2+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 相遇反应生成次生产物，进一步转变为铁锈。