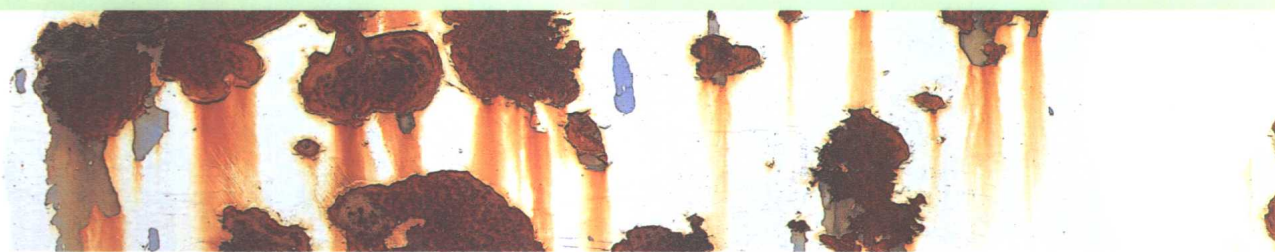




高等学校教材

过程装备 腐蚀与防护

□ 陈匡民 主编



北京)

0.9



化学工业出版社
教材出版中心

高等学校教材

过程装备腐蚀与防护

陈匡民 主编

化学工业出版社
教材出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

过程装备腐蚀与防护/陈匡民主编. —北京: 化学工业出版社, 2001.5
高等学校教材
ISBN 7-5025-3214-5

I. 过… II. 陈… III. ①化工设备-腐蚀-高等学校-教材②化工设备-防腐-高等学校-教材 IV. TQ050.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 20393 号

高等学校教材

过程装备腐蚀与防护

陈匡民 主编

责任编辑: 孙世斌

责任校对: 陈 静

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 16 字数 390 千字

2001 年 6 月第 1 版 2001 年 6 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3214-5/G · 820

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换



前 言

本教材是根据“全国化工高校教学指导委员会过程装备组”的安排，在原高校教材“化工机械材料腐蚀与防护”一书的基础上修订而成。由于原“化工机械”专业进入“过程装备与控制工程”，为适应新专业的需要，本书内容作了较大的修改。主要内容包括金属腐蚀理论、耐蚀金属材料、非金属材料以及防护方法等。腐蚀理论部分注意突出它的应用，其深度以能够分析常见的腐蚀现象和提出正确的防护途径为限；材料部分侧重耐腐蚀的共性和选择原则，其中非金属材料除了分析耐蚀性外，还注重它们的结构设计特点。考虑到专业内涵的扩展，增加了一章腐蚀监控（第九章）；为加强理论联系实际，增加了典型生产装置的腐蚀与防护分析的章节（第七、八章），典型装置既包含了化工装置，又兼顾了炼油及石油化工设备。第二章“影响腐蚀的结构因素”中加了一节“焊接因素”，因为化工设备焊接结构特别多，焊缝腐蚀甚为普遍。第六章“防腐方法”中增加了一节“防蚀结构设计”，更加突出了本专业特点。

本书作为高等学校“过程装备与控制工程”专业的教材，亦可作为化工、机械、冶金、轻工等工科类学生的参考书，亦可供有关工程人员参考。

本书由陈匡民教授主编，并修订绪论、第一、二、三、六章及附录；阎康平修订和编写了第四、五、九章；吴旨玉编写了第七章第二、三、四节；石油大学（华东）李文戈编写了第八章及第七章第一节。全书由大连理工大学火时中教授审校；此外，大连理工大学张振邦教授对本书的修改提出了宝贵意见，并审阅了部分章节，特此致谢。

限于编者水平，不足之处敬请指教。

编者

2000年12月于四川大学

内 容 提 要

本书是依据“过程装备与控制工程”专业和全国高校化工教学指导委员会机械组有关教学要求,并在“化工机械材料腐蚀与防护”一书的基础上修编而成。主要内容包括金属腐蚀基本原理,常用的耐蚀金属与非金属结构材料,典型过程装备的腐蚀与防护分析,以及腐蚀监控的基本知识。

本书供高等学校“过程装备与控制工程”及相近专业作教材用,也可供化工、机械部门从事研究、设计和生产的工程技术人员参考。

目 录

绪论	(1)
第一章 金属电化学腐蚀基本原理	(4)
第一节 电化学腐蚀的趋势	(4)
一、金属的电化学腐蚀历程	(4)
二、金属与溶液的界面特性——双电层	(5)
三、电极电位	(6)
四、金属电化学腐蚀的热力学条件	(10)
五、腐蚀电池	(13)
第二节 腐蚀速度	(14)
一、极化与超电压	(14)
二、极化曲线和极化图	(17)
三、腐蚀极化图的应用	(19)
四、腐蚀速度计算与耐蚀性评定	(24)
第三节 析氢腐蚀和耗氧腐蚀	(26)
一、析氢腐蚀	(26)
二、耗氧腐蚀	(29)
第四节 金属的钝性	(34)
一、钝化现象	(34)
二、钝化理论与钝化特性曲线分析	(35)
三、金属钝性的应用	(38)
第二章 影响腐蚀的结构因素	(39)
第一节 力学因素	(39)
一、应力腐蚀破裂	(39)
二、腐蚀疲劳	(46)
三、磨损腐蚀	(47)
第二节 表面状态与几何因素	(49)
一、孔蚀	(49)
二、缝隙腐蚀	(50)
第三节 异种金属组合因素	(53)
一、电偶腐蚀原理	(53)
二、面积比与“有效距离”	(54)
三、防止电偶腐蚀的途径	(55)
第四节 焊接因素	(56)
一、焊接缺陷与腐蚀	(56)
二、焊缝晶间腐蚀	(58)

第三章 金属在某些环境中的腐蚀	(60)
第一节 在高温气体中的腐蚀	(60)
一、金属的高温氧化与氧化膜.....	(60)
二、金属氧化的动力学规律.....	(64)
三、高温合金的抗氧化性能.....	(67)
四、氢腐蚀与硫化.....	(69)
五、耐热金属结构材料简介.....	(72)
第二节 在大气中的腐蚀特点	(75)
第三节 在土壤中的腐蚀特点	(77)
第四节 在海水中的腐蚀特点	(78)
第四章 金属结构材料的耐蚀性	(81)
第一节 金属耐蚀合金化原理	(81)
一、纯金属的耐蚀特性.....	(81)
二、金属耐蚀合金化的途径.....	(82)
三、单相合金的 $n/8$ 定律.....	(84)
四、主要合金元素对耐蚀性的影响.....	(85)
第二节 常用结构材料的耐蚀性	(88)
一、依靠钝化获得耐蚀能力的金属.....	(88)
1. 18-8 不锈钢.....	(88)
2. 铝与铝合金.....	(89)
3. 钛与钛合金.....	(92)
4. 高硅铸铁.....	(93)
二、可钝化或腐蚀产物稳定的金属.....	(93)
1. 碳钢与铸铁.....	(93)
2. 铅与铅合金.....	(93)
三、依靠自身热力学稳定而耐蚀的金属.....	(94)
第三节 结构材料选择原则	(94)
一、根据工艺条件分析对设备材料的要求.....	(95)
二、掌握材料的基本特性.....	(96)
三、材料选择的基本要点.....	(96)
第五章 非金属结构材料的耐蚀特性	(98)
第一节 高分子材料的腐蚀特性和影响因素	(98)
一、溶胀、溶解与渗透.....	(98)
二、化学腐蚀 (氧化与水解).....	(99)
三、应力腐蚀开裂.....	(101)
四、老化.....	(101)
第二节 耐腐蚀高分子材料	(102)
一、硬聚氯乙烯塑料.....	(102)
二、硬聚氯乙烯设备结构设计特点.....	(104)
三、其他塑料.....	(106)

1. 聚丙烯塑料	(106)
2. 氟塑料	(106)
3. 氯化聚醚塑料	(107)
4. 聚苯硫醚塑料	(107)
第三节 耐腐蚀无机非金属材料	(108)
一、陶瓷的耐蚀性和特性指标	(108)
二、陶瓷设备结构设计特点	(110)
三、其他硅酸盐材料	(112)
1. 玻璃	(112)
2. 花岗石	(112)
3. 铸石	(112)
第四节 碳-石墨	(112)
一、碳-石墨制品的制造	(113)
二、碳-石墨的性能与应用	(113)
三、新型碳素材料	(115)
1. 膨胀石墨	(115)
2. 碳纤维及其复合材料	(116)
3. 热解碳	(117)
四、不透性石墨设备结构特点	(117)
第五节 树脂基复合材料—玻璃钢的耐蚀性	(119)
一、化工玻璃钢常用树脂的耐蚀特性	(120)
1. 环氧树脂	(120)
2. 酚醛树脂	(120)
3. 呋喃树脂	(121)
4. 聚酯树脂	(121)
二、玻璃钢的耐蚀特性	(121)
三、玻璃钢设备的结构设计特点	(122)
第六章 防腐方法	(126)
第一节 电化学保护	(126)
一、阴极保护	(126)
1. 阴极保护原理	(126)
2. 阴极保护的基本参数	(127)
3. 阴极保护技术的设计要点	(127)
二、阳极保护	(131)
1. 阳极保护的主要参数	(131)
2. 阳极保护设计要点	(133)
第二节 衬里	(134)
一、碳钢设备及衬里材料的表面处理	(134)
二、砖板衬里	(136)
1. 衬里胶泥的选择	(137)

2. 衬里结构设计中应注意的问题	(138)
三、玻璃钢衬里	(139)
四、橡胶衬里	(140)
1. 衬里用橡胶的性能与适用范围	(141)
2. 橡胶衬里技术要点	(142)
3. 橡胶衬里结构	(143)
五、化工搪瓷	(144)
1. 化工搪瓷的性能与应用	(144)
2. 化工搪瓷设备结构设计特点	(145)
第三节 防蚀结构设计	(146)
一、联接	(146)
二、设备壳体与接管	(148)
三、容器附件与管道	(151)
第四节 其他防腐方法	(153)
一、涂料覆盖层	(153)
二、金属镀层	(155)
三、缓蚀剂	(156)
第七章 典型化工装置的腐蚀与防护分析	(160)
第一节 氯碱生产装置	(160)
一、介质的腐蚀特性	(160)
二、主要腐蚀形式	(163)
三、典型装置防腐方法分析	(165)
1. 金属阳极电解槽的防护	(165)
2. 盐水预热器的防护	(166)
3. 其他设备的防护	(166)
第二节 尿素生产装置	(166)
一、介质的腐蚀特性	(166)
二、尿素合成塔的腐蚀与防护	(167)
三、高压甲铵泵的腐蚀与防护	(171)
第三节 硫酸生产装置	(172)
一、介质的腐蚀特性	(172)
二、浓硫酸冷却器的腐蚀与防护	(175)
1. 铸铁排管酸冷却器	(175)
2. 管壳式酸冷却器	(176)
三、硫酸泵	(177)
1. 稀硫酸泵	(177)
2. 浓硫酸泵	(178)
第四节 磷酸生产装置	(180)
一、介质的腐蚀特性	(180)
二、磷酸萃取槽的腐蚀与防护	(182)

三、磷酸料浆泵的腐蚀与防腐·····	(186)
第八章 典型炼油及石化装置的腐蚀与防护 ·····	(188)
第一节 常减压装置 ·····	(188)
一、介质的腐蚀特性·····	(188)
二、主要腐蚀形式·····	(192)
三、典型设备防腐方法分析·····	(193)
1. 常压塔的防护·····	(193)
2. 常顶空冷器的防护·····	(194)
第二节 催化装置 ·····	(195)
一、介质的腐蚀特性·····	(195)
二、主要腐蚀形式·····	(198)
三、典型设备防腐方法分析·····	(198)
1. 波纹管膨胀节的防护·····	(198)
2. 催化分馏塔顶循环换热器的防护·····	(200)
第三节 乙烯装置 ·····	(201)
一、介质的腐蚀特性·····	(202)
二、典型设备防腐方法分析·····	(203)
1. 裂解炉·····	(203)
2. 急冷废热锅炉·····	(206)
3. 碳钢水冷器·····	(206)
4. 急冷水及工艺水系统其他设备的防护·····	(207)
第四节 甲醇装置 ·····	(208)
一、介质的腐蚀特性·····	(209)
二、主要腐蚀形式·····	(209)
三、典型设备防腐方法分析·····	(210)
1. 变换工段 CO 饱和塔及冷却塔的防护·····	(210)
2. 合成反应器·····	(211)
3. 合成气热交换器的防护·····	(212)
4. 脱碳系统的防护·····	(212)
第九章 腐蚀监控 ·····	(214)
第一节 工业腐蚀监测技术 ·····	(214)
一、现场表观检查法·····	(214)
二、挂片法·····	(215)
三、探针法·····	(216)
四、腐蚀裕量监测·····	(218)
五、无损检测技术·····	(219)
第二节 腐蚀监测方法的选择及微机应用 ·····	(221)
一、腐蚀监测方法的选择·····	(221)
二、腐蚀监测中的计算机应用·····	(223)
第三节 腐蚀数据库简介 ·····	(226)

第四节 腐蚀专家系统简介.....	(227)
附录.....	(229)
实验选编.....	(229)
实验一 演示实验.....	(229)
一、盐水滴试验.....	(229)
二、碳钢在硝酸中的腐蚀行为——钝化现象观察.....	(230)
三、影响腐蚀速度的外在因素.....	(232)
实验二 极化曲线和极化图的测定.....	(233)
实验三 阳极保护特征参数的测定.....	(234)
实验四 线性极化法测定金属腐蚀速度.....	(235)
实验五 缓蚀剂的评选.....	(238)
实验六 不锈钢孔蚀击穿电位的测定.....	(240)
实验七 电偶腐蚀速度的测定.....	(241)
主要参考书.....	(244)

绪 论

一、腐蚀的危害性与控制腐蚀的重要意义

腐蚀现象几乎涉及国民经济的一切领域。例如，各种机器、设备、桥梁在大气中因腐蚀而生锈；舰船、沿海的港工设施遭受海水和海洋微生物的腐蚀；埋在地下的输油、输气管线和地下电缆因土壤和细菌的腐蚀而发生穿孔；钢材在轧制过程因高温下与空气中的氧作用而产生大量的氧化皮；人工器官材料在血液、体液中的腐蚀；与各种酸、碱、盐等强腐蚀性介质接触的化工机器与设备，腐蚀问题尤为突出，特别是处于高温、高压、高流速工况下的机械设备，往往会引起材料迅速的腐蚀损坏。

目前工业用的材料，无论是金属材料或非金属材料，几乎没有一种材料是绝对不腐蚀的。对于金属而言，在自然界大多数是以金属化合物的形态存在。例如 Fe_2O_3 、 FeS 、 Al_2O_3 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等等。冶金的过程就是外加能量将它们还原成金属元素的过程，因此金属元素比它们的化合物具有更高的自由能，必然有自发地转回到热力学上更稳定的自然形态——氧化物、硫化物、碳酸盐及其他化合物的倾向。这种自发转变的过程就是腐蚀过程，显然冶金是腐蚀的逆过程。非金属的腐蚀一般是介质与材料发生化学或物理作用，使材料的原子或分子之间的结合键断裂而破坏。

腐蚀造成的危害是十分惊人的。据估计全世界每年因腐蚀报废的钢铁约占年产量的 30%，其中除三分之二左右可以回炉外，每年生产的钢铁约 10% 完全成为废物。实际上，由于腐蚀引起工厂的停产、更新设备、产品和原料流失、能源的浪费等间接损失远比损耗的金属材料的价值大得多。各工业国家每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 1%~4%。英国 1969~1971 年的统计，腐蚀损失每年约 13.6 亿英镑；1975 年美国一年因腐蚀和耗于防腐蚀的费用高达约 700 亿美元之多。我国目前尚缺乏全国性的统计数字，仅根据化工部门十个化工厂的调查，由于腐蚀造成的经济损失为当年生产总值的 3%~4%。更严重的是由于腐蚀造成设备跑、冒、滴、漏，污染环境而引起公害，甚至发生中毒、火灾、爆炸等恶性事故。

腐蚀不仅造成经济上的巨大损失，并且往往阻碍新技术、新工艺的发展。例如，硝酸工业在不锈钢问世以后才得以实现大规模的生产；合成尿素新工艺在本世纪初就已完成中间试验，但直到 20 世纪 50 年代由于解决了熔融尿素对钢材的腐蚀问题才实现了工业化生产。

因此，研究材料的腐蚀规律，弄清腐蚀发生的原因及采取有效的防止腐蚀的措施，对于延长设备寿命、降低成本、提高劳动生产率无疑具有十分重要的意义。

二、设计者掌握腐蚀基本知识的必要性

正确的腐蚀控制，是延长设备的使用寿命，避免事故发生的重要保证。如果在设计阶段就充分考虑了腐蚀控制方案，那么由于设备被腐蚀所需的大笔维修费用就可以大大节约了。

腐蚀控制通常有两种措施，一是补救性控制，即腐蚀发生后再消除它；二是预防性控制，即事先采取防止腐蚀的措施，避免或延缓腐蚀，尽量减少可能引起的其他有害影响。后者主

要属于设计者的职责，因为预防性控制包括选择适当的材料，合理的结构设计，正确规定制造工艺与热处理方法，以及采用具体的防腐技术。

毫无疑问，任何一台机器、设备或零件的设计，首先必须满足功能方面的要求。例如，传热设备应尽可能提高传热效率；传质设备必须保证相间有足够的接触面积和高的质量传递速率；截止阀要求密封严密，启闭灵活等等。但是仅仅考虑结构的功能性，而忽视其他因素，特别是腐蚀问题，那么即使具有最先进的功能的机器设备，往往也是不可靠的或者寿命很短。而腐蚀控制并不总是能恰如其分的适合设计工作的全部规范，当功能与防腐的要求存在矛盾的时候，就需要寻求一种合理的折衷措施。因此，设计者只有在掌握了全面的设计知识，包括腐蚀的基本知识以后，才有可能合理、经济地综合调整自己的功能设计方案。

诚然，对于一个设计工程师来说，并不要求同时成为腐蚀工程师，但是相反地对腐蚀知识一点都不了解，决不可能成为一个优秀的设计者。以往有些设计人员，在选择材料时，十分注意也很熟悉材料的力学性能，而对于材料的耐蚀性，却认为查查腐蚀手册就能解决。事实上，化工过程中如此众多的介质和工况条件，根本不可能提供完整的腐蚀资料，况且手册上的实验数据并不都能真实反映生产上的实际情况。有时溶液中存在某些极微量的活性介质，或温度仅相差几度，腐蚀速度却成倍地增加。如果缺乏对于温度、压力、浓度等影响腐蚀规律的分析判断能力，那么按照手册相近条件选定的材料，往往会造成设备的过早破坏。结构复杂的机器、设备，出于某种特定功能的需要，常常选用不同材料的组合结构，如果不注意材料之间的电化学特性的相容性，或者两种材料的结构相对尺寸比例不恰当，热处理制度不合理，都会加速设备的腐蚀。可以这样说，腐蚀的问题贯穿在整个设计过程中，因此，过程装备的设计工作者了解一些腐蚀的基本知识是十分必要的。

三、腐蚀的定义与分类

“腐蚀”这个词起源于拉丁文“Corrodere”，意即“损坏”、“腐烂”。根据金属腐蚀的起因和过程，它是在金属材料和环境介质的相界面上反应作用的结果，因而金属腐蚀可以定义为“金属与其周围介质发生化学或电化学反应而产生的破坏”。

随着工业的发展，各种非金属材料越来越广泛地在工程领域得到应用，它们与某些介质接触同样亦会被破坏或变质，因而不少腐蚀学者认为，应将腐蚀的定义扩大到包括非金属材料在内，亦即“材料（包括金属与非金属）由于环境作用引起的破坏或变质，叫腐蚀”。这里所指的环境作用不只限于化学或电化学反应，还包括化学-机械、电化学-机械、生物作用以及单纯的物理（溶解）作用等。但它不包括单纯机械作用所引起的材料断裂和磨损等破坏。不过目前习惯上所说的腐蚀，多半仍然是指金属腐蚀，这是因为从使用的数量、腐蚀损失的价值以及腐蚀学科研究的内容来说，迄今金属材料仍占主导地位。显然，随着非金属材料应用的扩大，对它们的腐蚀的研究，必将在腐蚀学科中占有越来越重要的地位。

金属腐蚀科学是研究金属材料与周围介质作用的普遍规律、腐蚀过程机理和各种防腐方法的一门综合性边缘学科，它不仅以金属材料科学和物理化学为基础，还涉及到冶金、力学、化学工程、机械工程学、生物学和电学等学科。由于腐蚀现象和机理很复杂，为了寻求共同规律，常常根据研究的不同侧重点，采用不同的分类方法。

按照腐蚀机理可以将金属腐蚀分为化学腐蚀与电化学腐蚀两大类。

(1) 化学腐蚀是指金属与非电解质直接发生化学作用而引起的破坏。腐蚀过程是一种纯氧化和还原的纯化学反应，即腐蚀介质直接同金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物。反

应进行过程中没有电流产生，其过程符合化学动力学规律。例如，铅在四氯化碳、三氯甲烷或乙醇中的腐蚀，镁或钛在甲醇中的腐蚀，以及金属在高温气体中刚形成膜的阶段都属于化学腐蚀。

(2) 电化学腐蚀是金属与电解质溶液发生电化学作用而引起的破坏。反应过程同时有阳极失去电子、阴极获得电子以及电子的流动（电流），其历程服从电化学动力学的基本规律。金属在大气、海水、工业用水、各种酸、碱、盐溶液中发生的腐蚀都属于电化学腐蚀。

按照金属破坏的特征，则可分为全面腐蚀和局部腐蚀两类。

(1) 全面腐蚀是指腐蚀作用发生在整个金属表面上，它可能是均匀的，也可能是不均匀的。碳钢在强酸、强碱中的腐蚀属于均匀腐蚀，这种腐蚀是在整个金属表面以同一腐蚀速率向金属内部蔓延，相对来说危险较小，因为事先可以预测，设计时可根据机器、设备要求的使用寿命估算腐蚀裕度。

(2) 局部腐蚀是指腐蚀集中在金属的局部地区，而其他部分几乎没有腐蚀或腐蚀很轻微，局部腐蚀的类型很多，主要有：

应力腐蚀破裂 在拉应力和腐蚀介质联合作用下，以显著的速率发生和扩展的一种开裂破坏；

腐蚀疲劳 金属在腐蚀介质和交变应力或脉动应力作用下产生的腐蚀；

磨损腐蚀 金属在高速流动的或含固体颗粒的腐蚀介质中，以及摩擦副在腐蚀性介质中发生的腐蚀损坏。

小孔腐蚀 腐蚀破坏主要集中在某些活性点上，蚀孔的直径等于或小于蚀孔的深度，严重时可导致设备穿孔。

晶间腐蚀 腐蚀沿晶间进行，使晶粒间失去结合力，金属机械强度急剧降低。破坏前金属外观往往无明显变化。

缝隙腐蚀 发生在铆接、螺纹连接、焊接接头、密封垫片等缝隙处的腐蚀。

电偶腐蚀 在电解质溶液中，异种金属接触时，电位较正的金属促使电位较负的金属加速腐蚀的类型。

其他如氢脆、选择性腐蚀、空泡腐蚀、丝状腐蚀等都属于局部腐蚀。

此外，还可以按照腐蚀环境将金属腐蚀分为：大气腐蚀、土壤腐蚀、电解质溶液腐蚀、熔融盐中的腐蚀以及高温气体腐蚀等等。

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

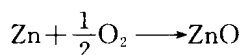
金属与电解质溶液发生电化学反应而遭受的破坏称为电化学腐蚀。金属在自然环境和各生产领域内所发生的腐蚀,就其机理而言大多数属于电化学腐蚀。例如碳钢、铸铁、低合金钢、各类不锈钢、铜、铝、铅及其合金等工业上常用的金属,在各种酸、碱、盐溶液;大气、土壤;工业用水、海水……中的腐蚀都是电化学腐蚀,而金属的孔蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀破裂等局部腐蚀则是电化学腐蚀的特殊形态。

第一节 电化学腐蚀的趋势

一、金属的电化学腐蚀历程

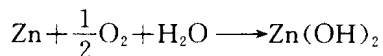
金属的腐蚀是金属和周围介质作用转变成金属化合物的过程,实际上就是金属和介质之间发生了氧化还原反应。氧化数为零的金属受到介质中氧化剂作用而被氧化成正价离子结合到腐蚀产物中去,与此同时,介质中的氧化剂则被还原。考察实际发生的腐蚀过程发现,这种氧化还原反应根据条件不同,将分别按以下两种不同的历程进行。

一种历程是氧化剂直接与金属表面的原子碰撞、化合而形成腐蚀产物,即氧化还原在反应粒子相碰撞的瞬间直接于相碰撞的反应点上完成。例如金属锌在高温的含氧气氛中的腐蚀

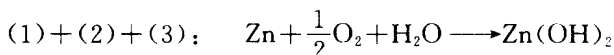
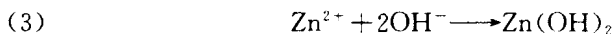
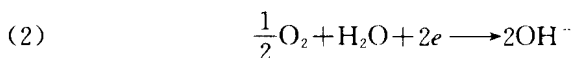


这种腐蚀历程所引起的金属破坏称为化学腐蚀。

另一种历程是金属腐蚀的氧化还原反应有着两个同时进行却又相对独立的过程。例如金属锌在含氧的中性水溶液中的腐蚀



也是一个氧化还原反应,即锌被氧化而氧被还原。但是反应产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 不是由氧分子与锌原子直接碰撞结合形成的,而是通过了下列步骤



其中反应(1)和反应(2)是同时但又相对独立地进行的,即反应(1)中的锌原子并没有同反应(2)中的氧分子直接碰撞。锌原子被氧化成锌离子而进入溶液,它释放出的电子从发生反应(1)的表面部位通过金属锌本身传导到发生反应(2)的表面部位,再同氧分子结合而使氧还原。直接生成的腐蚀产物从金属表面进入溶液的 Zn^{2+} 和 OH^- 称为一次产物。这两种离子在水溶液中扩散相遇,进而按反应(3)生成白色腐蚀产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,通常称后者为二次产物。

这种通过一个放出电子的氧化反应(金属原子被氧化)和一个吸收电子的还原反应(氧

化剂被还原), 相对独立而又同时完成的腐蚀历程(图 1-1) 称之为电化学腐蚀。在腐蚀学科中, 把金属氧化的反应即金属放出自由电子成为阳离子的反应通称为阳极反应, 而把还原反应即接受电子的反应通称为阴极反应; 金属上发生阳极反应的表面部位称为阳极区, 发生阴极反应的表面部位称为阴极区。

电化学腐蚀过程的阳极反应是一个使金属氧化数增高的氧化反应, 其通式为



M 表示金属原子; M^{n+} 为金属离子, n 表示放出的自由电子数也就是金属的原子价。

阴极反应是溶液中能够吸收电子的物质即去极剂 (以 D 表示) 在阴极区获得来自阳极的自由电子所发生的还原反应, 其通式为

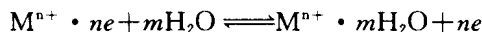


二、金属与溶液的界面特性——双电层

电化学腐蚀是在金属与电解质溶液接触的界面上发生的, 因此为了弄清金属的电化学腐蚀机理, 有必要首先了解金属与溶液的界面特性。

金属浸入电解质溶液内, 其表面的原子与溶液中的极性水分子、电解质离子相互作用, 使界面的金属和溶液侧分别形成带有异性电荷的双电层。双电层的模式随金属、电解质溶液的性质而异, 一般有以下三种类型。

(1) 金属离子和极性水分子之间的水化力大于金属离子与电子之间的结合力, 即离子的水化能超过了晶格上的键能。此时金属晶格上的正离子将在极性水分子吸引力的作用下进入溶液成为水化离子, 而将电子遗留在金属上。由于静电引力作用, 进入溶液的金属离子只能在金属表面附近活动, 并可能随时发生被拉回金属表面的逆过程。当达到动态平衡时, 即



界面上就会形成一个金属侧荷负电、溶液侧荷正电的相对稳定的双电层, 见图 1-2 (a)。许多负电性比较强的金属如锌、镉、镁、铁等浸入水、酸、碱、盐溶液中, 将形成这类双电层。

(2) 金属离子和极性水分子之间的水化力小于金属离子与电子的结合力, 即离子的水化能小于金属上晶格的键能。这种情况下将形成另一种类型的双电层, 溶液中的部分正离子被吸附在金属的表面, 成为双电层的内层, 由于静电作用而被吸引到金属表面的、溶液中过剩的阴离子将成为双电层的外层, 如图 1-2 (b) 所示。通常比较不活泼的金属浸在含有浓度较高的正电性较强的金属离子的溶液中, 将形成这类双电层, 例如铂浸在铂盐溶液中、铜浸在铜盐溶液中等等。

(3) 金属离子不能进入溶液, 溶液中的金属离子也不能沉积到金属表面。此时可能出现另一种双电层, 例如依靠吸附溶解在溶液中的气体而形成双电层。铂浸在溶有氧的中性溶液中, 氧分子被吸附在铂表面, 并离解为原子, 再夺得铂表面的电子而成为荷负电的负离子, 即 $O_2 \longrightarrow 2O$; $2O + 4e \longrightarrow 2O^{2-}$, 从而形成金属侧荷正电、溶液侧荷负电的双电层, 如图 1-2 (c) 所示。

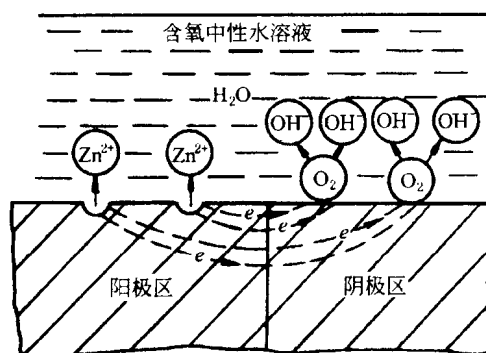


图 1-1 腐蚀的电化学历程

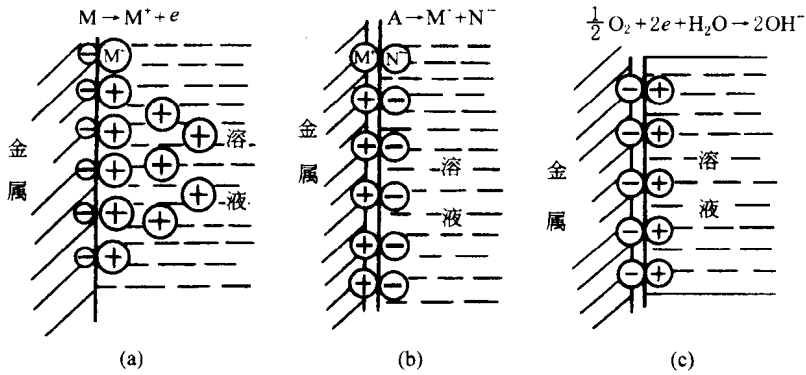


图 1-2 双电层

(a) 第一类双电层；(b) 第二类双电层；(c) 第三类双电层

上述各类双电层都具有以下特点：

- (1) 双电层两层“极板”分处于不同的两相——金属相（电子导体相）和电解质溶液（离子导体相）中；
- (2) 双电层的内层有过剩的电子或阳离子，当系统形成回路时，电子即可沿导线流入或流出电极；

(3) 双电层犹如平板电容器。由于两侧之间的距离非常小（一般约为 $5 \times 10^{-8} \text{cm}$ 左右），这个“电容器”中的电场强度高得异乎寻常，据估计其电场强度达 $10^7 \sim 10^8 \text{V/cm}$ 。

双电层的形成必然在界面引起电位跃，如图 1-3。双电层总电位跃 $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ ， φ_1 为紧密层电位跃， φ_2 为分散层电位跃。当金属侧带负电时，双电层电位跃为负值；金属侧带正电时电位跃为正值。

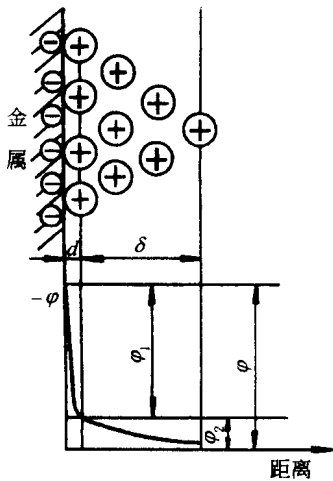


图 1-3 双电层电位跃

三、电极电位

通常把浸在电解质溶液中且其界面处进行电化学反应的金属称为电极，电极和溶液界面上进行的电化学反应称为电极反应，而由电极反应使电极和溶液界面上建立起来的双电层电位跃称为金属在该溶液中的电极电位。

1. 平衡电极电位

金属浸入含有同种金属离子的溶液中的电极反应，参与物质迁移的是同一种金属离子。当金属成为阳离子进入溶液以及溶液中的金属离子沉积到金属表面的速度相等时，反应达到动态平衡，亦即正逆过程的物质迁移和电荷运送速度都相同，即



则该电极上具有一个恒定的电位值。由于此时电极反应正逆过程的电荷和物质都达到了平衡，所以将这种电位称为平衡电极电位或可逆电位。

平衡电极电位的数值主要决定于金属的本性，同时又与溶液的浓度、温度等因素有关。当