



普通高等学校热能动力类专业教学指导委员会推荐使用教材

高等学校教材

热力设备的腐蚀与防护

武汉水利电力大学 龚洵洁 主编



中国电力出版社

普通高等学校热能动力类专业教学指导委员会推荐使用教材

高等学校教材

热力设备的腐蚀与防护

武汉水利电力大学 龚洵洁 主编

中国电力出版社

内 容 提 要

本书主要叙述了金属腐蚀的基本知识和基础理论,如金属电化学腐蚀的热力学原理和动力学原理;介绍了电位-pH平衡图的绘制和应用,各种极化的特点和公式,以及析氢腐蚀和耗氧腐蚀、金属的钝化;阐述了热力设备氧腐蚀、酸腐蚀、应力腐蚀、介质浓缩腐蚀的产生条件、影响因素和防护措施;扼要介绍了凝汽器管、锅炉烟气管道的腐蚀和防止方法。

本书为高等学校热能动力类专业教学指导委员会推荐使用的应用化学专业教材,也可作为有关专业师生的参考书,还可以供从事腐蚀防护的工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

热力设备的腐蚀与防护/龚洵洁主编. -北京:中国电力出版社,1998

高等学校教材

ISBN 7-80125-482-1

I. 热… II. 龚… III. ①热力工程-设备-腐蚀-高等学校-教材②热力工程-设备-防腐-高等学校-教材 N. TK17

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第19148号

中国电力出版社出版

(北京三里河路6号 邮政编码100044)

三河市实验小学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1998年5月第一版 1998年5月北京第一次印刷
787毫米×1092毫米 16开本 16.75印张 364千字
印数0001—2270册 定价16.30元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换)

前 言

随着现代化电厂大容量高参数机组的投运，热力设备的腐蚀与防护问题越来越受到人们的重视，它直接关系到机组的使用寿命和运行可靠性。深入研究金属腐蚀的基本理论，掌握热力设备的腐蚀及其防护的原理和方法，是电厂化学工作者的重要课题。

本书根据高等学校热能动力类应用化学专业的教学要求，在第一版的基础上修订而成。全书系统地介绍了金属腐蚀的基本知识和基础理论，全面地叙述了热力设备腐蚀的类型、机理、影响因素及防护措施。

全书由武汉水利电力大学龚洵洁主编，武汉水利电力大学许崇武、彭珂如参编。龚洵洁编写第七、八、九、十一、十二、十四、十五章，许崇武编写第二、三、十、十三章，彭珂如编写第一、四、五、六章。全书由上海电力学院周国定教授主审。

本书在编写过程中，参阅了各兄弟院校的有关教材以及各电厂、试验研究所的资料，同时得到了武汉水利电力大学应用化学专业诸同志的支持和帮助。对以上单位及个人，编者致以衷心的感谢。

由于编者水平的限制，书中一定存在不妥之处，欢迎读者批评指正。

编 者

1997年6月

54.197.32

目 录

前 言

第一章 总论	1
第一节 腐蚀的定义	1
第二节 金属腐蚀与防护的重要性	1
第三节 金属腐蚀的分类	2
第四节 金属腐蚀速度的表示法	5
第二章 金属电化学腐蚀的热力学原理	7
第一节 腐蚀原电池	7
第二节 腐蚀过程中发生的反应类型	12
第三节 水的电位-pH平衡图	14
第四节 金属-水体系的电位-pH平衡图	17
第五节 金属-水体系电位-pH图在金属腐蚀研究中的应用	22
第六节 电位-pH平衡图的局限性和某些发展	26
第三章 金属电化学腐蚀的动力学原理	30
第一节 电化学腐蚀速度的电流密度表示法	30
第二节 极化现象与极化曲线	32
第三节 电极过程的特征和极化的类型	36
第四节 浓度极化	37
第五节 活化极化	42
第六节 复合极化	49
第七节 腐蚀电位与腐蚀电流密度	50
第八节 活化极化控制的均匀腐蚀动力学	52
第九节 阴极过程为浓度极化控制的均匀腐蚀动力学	57
第十节 金属腐蚀速度的电化学测定方法	58
第十一节 腐蚀极化图	61
第四章 析氢腐蚀和耗氧腐蚀	65
第一节 析氢腐蚀的必要条件	65
第二节 析氢腐蚀的控制过程	66
第三节 析氢过电位	68
第四节 耗氧腐蚀	71
第五节 氧过电位和阴极极化曲线	72
第六节 耗氧腐蚀的特点及影响因素	74
第五章 实验极化曲线和复杂腐蚀电极系统	78
第一节 理想极化曲线和实验极化曲线	78

第二节	从实验极化曲线求理想极化曲线	79
第三节	复杂腐蚀电极系统	80
第四节	阴极保护	83
第六章	金属的钝化	88
第一节	钝化现象	88
第二节	阳极钝化曲线	89
第三节	佛莱德电位、击穿电位和保护电位	91
第四节	金属的自钝化	93
第五节	阳极保护	95
第六节	钝化理论	98
第七章	金属的化学腐蚀	102
第一节	金属氧化的可能性	102
第二节	生成保护性氧化膜的条件	103
第三节	金属氧化的动力学	104
第四节	钢铁高温气体腐蚀的几种形式	106
第八章	热力设备腐蚀的特点	110
第一节	热力设备水汽系统的介质特点	110
第二节	热力设备金属材料的特性	112
第三节	热力设备腐蚀的类型和特点	113
第四节	防止热力设备腐蚀的必要性	115
第九章	热力设备氧腐蚀	118
第一节	热力设备运行时氧腐蚀的特征和机理	118
第二节	热力设备运行时氧腐蚀的影响因素	121
第三节	热力设备运行时氧腐蚀的防止方法	122
第四节	停用腐蚀和停用保护	131
第十章	热力设备酸性腐蚀	137
第一节	热力设备水汽系统中酸性物质的来源	137
第二节	水汽系统二氧化碳腐蚀	138
第三节	给水 pH 值的调节	141
第四节	成膜胺处理	147
第五节	汽轮机酸性腐蚀	147
第六节	锅炉酸性腐蚀	151
第十一章	热力设备应力腐蚀	153
第一节	应力腐蚀破裂的特点和机理	153
第二节	锅炉碱脆的特点及其形成条件	159
第三节	锅炉碱脆的防止方法	162
第四节	热力设备不锈钢部件的应力腐蚀破裂	166
第五节	热力设备氢脆	169
第六节	热力设备腐蚀疲劳	171
第十二章	锅炉介质浓缩腐蚀	175

第一节	锅炉介质浓缩腐蚀的特征	175
第二节	锅炉介质浓缩腐蚀的机理	176
第三节	锅炉介质浓缩腐蚀的影响因素	180
第四节	锅炉介质浓缩腐蚀的防止方法	182
第十三章	热力设备铜合金腐蚀	191
第一节	热力设备中的铜合金管	192
第二节	热力设备铜管的腐蚀形态	194
第三节	凝汽器管的选材、安装和投运	212
第四节	热力设备铜管的表面保护处理	216
第五节	凝汽器阴极保护	222
第十四章	锅炉化学清洗	224
第一节	锅炉化学清洗的必要性	224
第二节	常用清洗剂	225
第三节	化学清洗添加剂	228
第四节	化学清洗工艺条件	232
第五节	化学清洗系统	234
第六节	化学清洗步骤	237
第七节	清洗废液处理和清洗效果检查	240
第十五章	锅炉烟气侧腐蚀	243
第一节	高温腐蚀	243
第二节	低温腐蚀	246
主要参考文献	251

第一章 总 论

第一节 腐 蚀 的 定 义

腐蚀是指材料在其周围环境的作用下发生的破坏或变质现象。一些学者曾对腐蚀下过定义，例如：腐蚀是材料与环境反应而发生的损坏或变质；腐蚀是除了单纯机械破坏之外的一切破坏；腐蚀是冶金的逆过程以及腐蚀是材料与环境的有害反应等。以上的定义除了定义三之外，实际上包括了金属材料和非金属材料，即包括各种金属与合金、陶瓷、塑料、橡胶和其他非金属材料。本书只讨论金属腐蚀，不涉及非金属腐蚀。考虑到金属腐蚀的本质，通常把金属腐蚀定义为：金属与周围环境（介质）之间的化学或电化学反应所引起的破坏或变质。

金属腐蚀的过程是发生在金属与介质界面上的复杂多相反应，因此破坏总是从金属表面逐渐向内部深入。金属在发生腐蚀过程时，一般也同时发生外貌变化，如溃疡斑、小孔、表面有腐蚀产物或金属材料变薄等；金属的机械性能、组织结构也发生变化，如金属变脆，强度降低，金属中某种元素的含量发生变化或金属组织结构发生相变等。要特别指出的是，金属还没有腐蚀到破坏或严重变质的程度，已足以造成设备事故或损坏。

众所周知，金属材料在使用过程中常见的破坏形式除了腐蚀，还有断裂和磨损。断裂是指金属构件受力超过其弹性极限、塑性极限而发生的破坏。断裂使构件失效，但金属材料还可重新熔炼再用。磨损是指金属表面与其相接触的物体或与周围环境发生相对运动（摩擦）而产生的损耗或破坏。有时磨损了的零件可以修复。腐蚀与磨损经常同时存在，甚至难以区分。

金属腐蚀是在金属学、物理化学、电化学、工程力学等学科基础上发展起来的融合多门学科的新兴边缘学科。金属腐蚀学科的主要研究内容是：

- (1) 研究和了解金属材料与环境介质作用的普遍规律，既要从热力学方面研究金属腐蚀进行的可能性，更要从动力学的观点研究腐蚀进行的速度和机理。
- (2) 研究在各种条件下控制或防止设备腐蚀的措施。
- (3) 研究和掌握金属腐蚀测试技术，发展腐蚀的现场监控方法等。

第二节 金属腐蚀与防护的重要性

金属腐蚀问题遍及国民经济的各个领域，它给人们带来的经济损失是巨大的。据世界上工业发达国家的调查统计，腐蚀造成的经济损失约占当年国民经济生产总值的 1.5%~4.2%。如美国 1975 年腐蚀造成的经济损失为 700 亿美元，为美国当年生产总值的 4.2%。而美国全年水灾、火灾、地震和飓风所造成的损失，据估算也不过 123 亿美元。因此，腐

蚀损失远远大于上述各项损失的总和。据报导, 1986年美国的腐蚀损失竟高达1700亿美元。我国1993年腐蚀损失达人民币1000多亿元, 平均每天损失约3亿元。损失之巨, 令人触目惊心!

腐蚀造成的经济损失可分为直接损失和间接损失。直接损失包括更换已被腐蚀的设备、为防止腐蚀所进行的阴极保护、向水中添加缓蚀剂、选用耐蚀合金代替碳钢等。间接损失包括设备停用的利润损失、腐蚀泄漏引起的产品流失、腐蚀破损引起的效率降低、腐蚀产物导致的产品污染等。间接损失远大于直接损失, 例如电厂锅炉的一根水冷壁管只值几百元, 而腐蚀引起爆管, 导致停电、甚至大批工厂停工的间接损失是十分严重而又难以估计的。

腐蚀不仅引起严重的经济损失, 而且对人民生活、生命财产也带来严重威胁。腐蚀引起的灾难性事故而导致的伤亡人数尚无完整的统计数字, 但是, 近年来腐蚀引起的灾难性事故屡见不鲜, 损失极为严重。例如, 1988年元旦, 我国某电厂由于水冷壁管腐蚀, 导致发生一人烫死、六人烫伤的重大事故。又如1985年8月12日, 日本的一架波音747客机由于应力腐蚀破裂而坠毁, 一次死亡500余人。

腐蚀还造成金属资源和能源的大量浪费。据统计每年因腐蚀要损耗10%~20%的金属。若以我国1986年年产粗钢5000万t计, 取下限10%, 则每年也要有500万t钢被腐蚀掉。这比宝山钢厂一期工程的年产钢量还要多75%。

化学、石油、农药等工业中, 腐蚀造成的设备的跑冒滴漏, 使许多有毒物质泄漏, 不仅污染环境, 同时也危害着人民的健康。

此外, 金属腐蚀问题得不到解决, 许多新技术无法实现。例如, 美国的阿波罗登月飞船贮存 N_2O_4 的高压容器曾发生应力腐蚀破裂, 若不是及时研究出加入0.6%NO解决这一腐蚀问题, 登月计划将会推迟若干年。又如, 我国的发电机组正发展为亚临界、超临界压力机组, 若不对热力设备的腐蚀问题采取对策, 机组便无法安全经济运行。因此, 金属的腐蚀与防护对现代科学技术发展有极为重要的意义。随着科学技术的发展, 金属腐蚀与防护越来越引起人们的关注。

第三节 金属腐蚀的分类

金属腐蚀是一个十分复杂的过程, 因此金属腐蚀的分类方法也是多样的, 这里只介绍几种常用的分类方法。

一、按腐蚀机理分类

1. 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的破坏。其反应历程的特点是在一定条件下, 金属表面的原子与非电解质中的氧化剂直接发生氧化还原反应, 形成腐蚀产物。腐蚀过程中, 电子的传递是在金属与氧化剂之间直接进行的, 因而没有电流产生。单纯化学腐蚀的例子是较少见到的。例如, 锅炉烟气侧温度在露点以上的腐蚀为化学腐蚀。

2. 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属表面与离子导电的介质发生电化学作用而产生的破坏。任何以电化学机理进行的腐蚀反应至少包含有一个阳极反应和一个阴极反应，并以流过金属内部的电子流和介质中的离子流形成回路。阳极反应是金属离子从金属转移到介质中并放出电子，即阳极氧化过程；阴极反应是介质中的氧化剂组分吸收来自阳极的电子的还原过程。例如，碳钢在酸液中腐蚀时，在阳极区铁被氧化为 Fe^{2+} 离子，所放出的电子由阳极 (Fe) 流至钢中的阴极 (Fe_3C) 上，被 H^+ 离子吸收而还原成氢气，即

阳极反应：
$$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$$

阴极反应：
$$2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$$

总反应：
$$\text{Fe} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$$

由此可见，电化学腐蚀的特点在于，它的腐蚀历程可分为两个相对独立并可同时进行的过程。在被腐蚀的金属表面上一般存在有隔离的阳极区和阴极区，腐蚀反应过程中电子的传递可通过金属从阳极区流向阴极区，因而有电流产生。这种电化学腐蚀所产生的电流与反应物质的转移，可通过法拉第定律定量地联系起来。

金属的电化学腐蚀实质上是短路的原电池作用的结果，这种原电池称为腐蚀电池。电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀，如锅炉在水侧的腐蚀即属电化学腐蚀。

二、按腐蚀形态分类

1. 全面腐蚀或均匀腐蚀

金属表面几乎全面和均匀地遭受腐蚀的称为全面腐蚀或均匀腐蚀。

2. 局部腐蚀

金属表面只有一部分遭受腐蚀而其他部分基本上不腐蚀的称为局部腐蚀。局部腐蚀又可分为：

(1) 电偶腐蚀 电偶腐蚀是由两种腐蚀电位不同的金属在同一介质中相互接触而产生的一种腐蚀。腐蚀电位较正的金属为阴极，较负的为阳极。阳极金属的溶解速度较其原来的腐蚀速度有所增加，阴极金属则有所降低。这种腐蚀是由不同金属组成阴、阳极，因此称电偶腐蚀，又称双金属腐蚀；又因其在两金属接触处发生，所以又称接触腐蚀。它是由宏观电池引起的局部腐蚀。如凝汽器的铜管及其花板、不同材质管道连接处都可能发生这种腐蚀。

(2) 点蚀 点蚀又称小孔腐蚀，是一种极端的局部腐蚀形态。蚀点从金属表面发生后，向纵深发展的速度大于或等于横向发展的速度，腐蚀的结果是在金属上形成蚀点或小孔，而大部分金属则未受腐蚀或仅是轻微腐蚀，这种腐蚀形态称为点蚀或小孔腐蚀。它常发生在金属表面钝化膜不完整或受损的部位。

(3) 缝隙腐蚀 金属在介质中，在有缝隙的地方或被他物覆盖的表面上发生较为严重的局部腐蚀，这种腐蚀称为缝隙腐蚀，有时也称沉积腐蚀或垫衬腐蚀。这类腐蚀与金属表面上有少量积滞溶液有关。金属重叠或金属表面有沉积物或垫衬时，或金属上有孔隙时，都可以造成少量溶液的积滞。

(4) 晶间腐蚀 在金属晶界上或其邻近区发生剧烈腐蚀，而晶粒的腐蚀则相对很小，这

种腐蚀称为晶间腐蚀。腐蚀的结果使合金的强度和塑性下降或晶粒脱落，金属碎裂，设备过早损坏。晶间腐蚀是由于晶界区有新的相形成，金属中某一合金元素增多或减少，晶界变得非常活泼而发生的。这种腐蚀不易检查，设备会突然损坏，造成较大的危害。工程技术上用的许多合金都会发生晶间腐蚀，如铁基合金，特别是各种不锈钢（Fe-Cr、Fe-Ni-Cr、Fe-Mn-Ni-Cr 等）、镍基合金（Ni-Mo、Ni-Cr-Mo）以及铝基合金（Al-Cu、Al-Mg-Si）等。

(5) 选择性腐蚀 合金中的某一组分由于腐蚀优先地溶解到电解质溶液中去，从而造成另一组分富集于金属表面上，这种腐蚀称为选择性腐蚀。例如，黄铜的脱锌、铝黄铜在酸中脱铝都属这类腐蚀。

(6) 磨损腐蚀 磨损腐蚀是腐蚀性流体和金属表面的相对运动引起的金属快速腐蚀。这种相对运动的速度很快，所以金属的损坏还包括机械磨损。金属腐蚀后，或以离子态离开金属表面，或生成固态的腐蚀产物受流体的机械冲刷离开金属表面。

磨损腐蚀的外表特征呈槽、沟、波纹、圆孔和小谷形，还常常显示方向性。

(7) 应力腐蚀 应力腐蚀包括应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳。

应力腐蚀破裂常称 SCC (stress corrosion cracking)，是由应力和特定的腐蚀介质共同引起的金属破裂。这种破裂开始只有一些微小的裂纹，然后发展为宏观裂纹。裂纹穿透金属或合金，其他大部分表面实际不受腐蚀。裂纹因受许多因素的综合影响而有不同的形态，微裂纹有穿晶、晶界和混合型三种。穿晶裂纹穿越晶粒延伸，晶界裂纹沿晶界延伸，混合型裂纹穿晶和晶界两种延伸同时存在。主干裂纹之外，还有许多分支同时存在。

腐蚀疲劳是指金属在腐蚀介质和交变应力同时作用下产生的破坏。汽轮机处于湿蒸汽区的叶片可能产生腐蚀疲劳。

(8) 氢损伤 金属中存在氢或与氢反应引起的机械破坏，统称氢损伤。氢损伤有氢鼓泡、氢脆和氢腐蚀。

原子氢(H)是唯一能扩散至钢和其他金属的物质，分子态的氢(H₂)就不能扩散渗入金属，因此只有原子态的氢才能引起氢损伤。

氢鼓泡是腐蚀反应或阴极保护产生的氢原子引起的氢原子大部分复合成氢分子逸出，有一部分扩散到金属内部，当扩散到金属内部某一空穴内，氢原子复合成氢分子，氢分子不能扩散，就在空穴内积聚，在金属内部产生巨大压力，导致金属材料破坏。

氢脆是氢扩散到金属内部使金属产生脆性断裂的现象。

氢腐蚀是由于氢与金属中第二相（例如合金添加剂）交互作用生成高压气体，引起金属材料的脆性破裂。

三、按腐蚀环境分类

1. 干腐蚀

干腐蚀可以分为失泽和高温氧化两种。

失泽指金属在露点以上的常温干燥气体中腐蚀（氧化），生成很薄的表面腐蚀产物，使金属失去光泽，为化学腐蚀机理。

2. 湿腐蚀

湿腐蚀可以分为：大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀、微生物腐蚀、电解质溶液中的腐

蚀、非电解质溶液中的腐蚀。

本书的重点是介绍金属在水溶液中的腐蚀，也就是说以介绍电化学腐蚀为主。

第四节 金属腐蚀速度的表示法

金属受到腐蚀后，金属的外形、厚度、质量、机械性能、金相组织都会发生变化。这些性能的变化率都可用来表示金属腐蚀的程度。对于均匀腐蚀速度，常用单位时间内单位表面耗损金属的质量和耗损金属的厚度来表示腐蚀的速度，简述如下：

(1) 以质量表示腐蚀速度 这种表示方法是把腐蚀耗损的金属质量计算成单位时间内单位金属表面质量的变化值。失重的差值是腐蚀前的质量与清除腐蚀产物后质量间的差值；增重的差值则指腐蚀后带有腐蚀产物时的质量与腐蚀前质量间的差值。一般均用失重表示腐蚀速度，但如产物不易消除或牢固附着在试件表面时，亦有用增重表示的。

$$v^- = \frac{m_0 - m_1}{At}$$

式中 v^- ——腐蚀速度（失重法表示）， $g/(m^2 \cdot h)$ ；

m_0 ——金属试件初始质量， g ；

m_1 ——消除腐蚀产物后的金属试件质量， g ；

A ——金属试件表面积， m^2 ；

t ——腐蚀进行的时间， h 。

或

$$v^+ = \frac{m_2 - m_0}{At}$$

v^+ ——腐蚀速度（以增重法表示）， $g/(m^2 \cdot h)$ ；

m_2 ——带有腐蚀产物的金属试件经腐蚀后的质量， g 。

(2) 以厚度表示腐蚀速度 将金属耗损的质量，换算成厚度。

$$v_t = \frac{v^- \times 365 \times 24}{(100)^2 \times \rho} \times 10 = \frac{v^- \times 8.76}{\rho}$$

v_t ——腐蚀速度以厚度表示， mm/a ；

ρ ——金属的密度， g/cm^3 。

对于均匀腐蚀用厚度表示其速度时，可粗略分为三级以评定金属材料在某介质中的耐蚀性，见表 1-1。注意，它绝不能用于评定局部腐蚀。

表 1-1 金属材料均匀腐蚀的等级

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀厚度 (mm/a)
耐 蚀	1	<0.1
一般 (可采用)	2	0.1~1.0
不耐蚀 (不可采用)	3	>1.0

习 题

1. 何谓金属腐蚀？举例说明研究金属腐蚀与防护的重要意义。
2. 什么是化学腐蚀和电化学腐蚀？它们有何区别？
3. 金属腐蚀时，按腐蚀形态可分为哪些类型？
4. 何谓电偶腐蚀、点蚀、选择性腐蚀？并举热力设备腐蚀的实例说明。
5. 导出腐蚀速度单位 mm/a 与 $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ 间的一般关系式。

第二章 金属电化学腐蚀的热力学原理

第一节 腐蚀原电池

在第一章总论中介绍了金属在介质中的腐蚀过程。从腐蚀历程来看，可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。金属在水溶液中的腐蚀是按电化学反应历程进行的，属于电化学腐蚀。

如果将一碳钢片放入不含氧的稀盐酸中，可以看到溶液中发生剧烈反应，铁不断地被溶解并生成氯化亚铁溶液，同时在碳钢片的表面上有氢气析出（图 2-1）。若将参加电极反应的物质间的反应写成离子反应式，则为

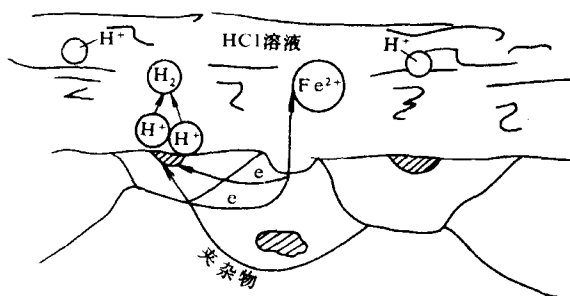
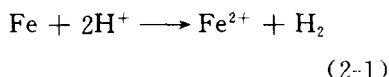
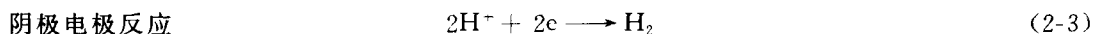
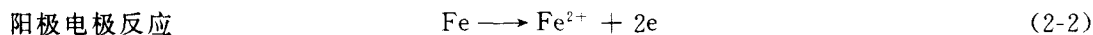


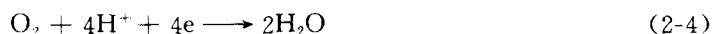
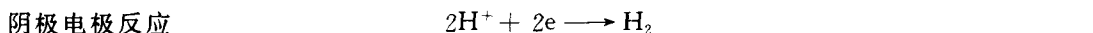
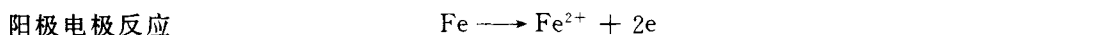
图 2-1 碳钢在不含氧的稀盐酸中的腐蚀

由此反应式可以清楚地看出，浸入不含氧的稀酸中的钢片上，同时进行着两个电极反应：铁氧化为铁离子和氢离子还原为氢气。于是可以把总的腐蚀反应式（2-1）看成是由两个彼此独立进行的，但又通过电荷的传递相互联系在一起的分电极反应所组成：



金属在没有外界施加影响的情况下自发溶解时，其表面上同时进行的式（2-2）和式（2-3）两个分反应的速度必定相等。如果不是这样的话，则金属会自发地带电，这显然是不可能的。所以金属腐蚀时，氧化过程的速度总是等于还原过程的速度。

如果水溶液中除了氢离子外，还有其他可使金属离子化的氧化性物质，如水中的溶解氧分子以及像 Fe^{3+} 离子和 Cu^{2+} 离子这样的金属高价态离子时，就可能有一个以上的阴极反应。例如浸在含氧的稀盐酸中的碳钢片的自腐蚀过程（图 2-2），其阳极反应过程为铁的溶解，阴极反应过程除了氢离子的还原外，还存在有溶解氧的还原：



如果是一种合金，如黄铜（由铜和锌组成的合金）遭受腐蚀时，则合金的各组分都可能因氧化而溶解，这时就有不止一个阳极反应在进行。当然，不管有几个阳极反应或阴极反应在进行，腐蚀时其总的氧化速度总是等于总的还原速度。

由此我们可以清楚地了解到，电化学腐蚀过程是由于介质中存在着平衡电极电位高于

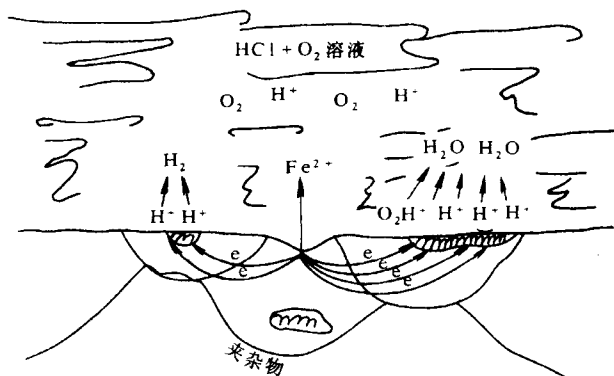


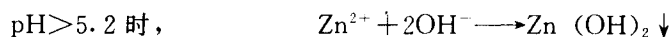
图 2-2 碳钢在含氧的稀盐酸中的腐蚀

金属的平衡电极电位的氧化性物质而引起的。这种氧化性物质的电极反应和金属的电极反应构成了原电池中的阴极反应和阳极反应，氧化性物质发生还原反应，金属发生氧化反应，因此在阴极和阳极间有电流流动。然而，腐蚀过程中形成的这种原电池作用，其阴极和阳极间是短路连接的，所以这种电池不能对外界作有用功，腐蚀反应过程中所放出的化学能都转变为无法利用

的热能散失在环境中。因而，从热力学的角度看，腐蚀过程中进行的电化学反应，其方式是最不可逆的。我们把这种只是导致金属材料破坏而不能对外界作有用功的短路原电池称为腐蚀原电池，或称腐蚀电池。一个腐蚀原电池必须包括阴极、阳极、电解质溶液和外电路四个部分。金属发生腐蚀时，腐蚀电池的工作主要是由金属阳极溶解过程，即金属离子化过程，如 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ；溶液中的氧化性物质的阴极还原过程，如 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ， $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ；以及电子和离子的定向流动等过程所组成。从这种电化学腐蚀的历程可知，金属的腐蚀破坏集中在金属的阳极区域，在金属的阴极区域不会有可以察觉的腐蚀损失。同时，由于腐蚀电池工作时，上述三个过程是彼此独立进行的，但又是串联在一起的，因而只要其中某个过程的进行受到阻滞，则会使整个腐蚀过程受阻滞，金属的腐蚀速度就减缓。如能弄清一个过程的进行会受到阻滞的原因，就可以设法采取某些措施来防止或减缓金属的腐蚀。

在金属腐蚀中，除了了解腐蚀电池阳极过程的反应和阴极过程的反应外，尚需考虑其阳极和阴极反应的产物在电解质溶液中进一步发生的变化，就是所谓电化学腐蚀的次生过程。这是因为这种次生过程可能生成难溶化合物，若它们沉积在金属表面上对金属的腐蚀过程的进行会产生影响。

在腐蚀电池工作时，靠近阳极的电解质溶液中，由于金属的阳极溶解使金属离子的浓度比溶液本体的浓度高；阴极附近的溶液中则 pH 值升高，这是由于 H^+ 离子在阴极上还原使其浓度减少，或是溶解氧分子的阴极还原使 OH^- 离子浓度增大而造成的。于是在电解质溶液中就出现了金属离子的浓度和溶液的 pH 值不同的区域。这种带电粒子的浓度差异和极性关系将引起粒子的扩散和迁移。金属离子将离开浓度高的阳极附近区域，向阴极方向移动；而阴极区的 OH^- 离子则向相反方向移动，这样在阳极区和阴极区之间的中间部位有可能生成难溶的金属氢氧化物，如：



与此同时，由于极性关系，溶液中的其他阳离子也会向阴极区迁移，其他阴离子向阳极区

迁移。

在某些情况下，腐蚀的次生过程更为复杂。若金属的腐蚀产物有更高价态时，则产物可能被水溶液中的溶解氧进一步氧化。例如，铁腐蚀时的次生过程产物氢氧化亚铁可被溶解氧氧化为氢氧化铁或锈：

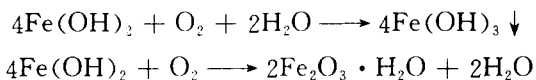


图 2-3 示意地表示了铁的腐蚀和它的次生过程。

由以上所述的腐蚀电池的工作历程可知，腐蚀的次生过程所生成的难溶化合物，一般情况下，并不直接生成在金属表面遭受腐蚀的阳极区，而是在从阳极区迁移过来的金属离子和从阴极区迁移过来的氢氧离子相遇处的溶液中生成。因此如果金属表面上阴极区和阳极区相距甚远，则产生的沉积物对金属的腐蚀速度的影响是不大的。如果阴、阳极相距较近，或直接接触，那末难溶的氢氧化物就可以直接在金属表面上形成比较紧密、有一定保护性能的粘附性沉淀膜。这种膜对腐蚀过程有一定的阻滞作用，对金属起了保护作用。自然，这种保护作用与膜的性能有很大关系。在电化学腐蚀中，次生过程产物在金属表面上生成沉淀膜所产生的保护作用，比氧在金属表面上通过直接化学反应生成的初生膜的保护作用要差得多。

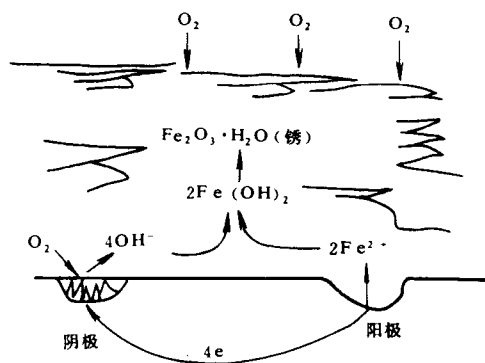


图 2-3 铁在含氧水溶液中的腐蚀及其次生过程

一般根据腐蚀过程中形成的腐蚀原电池的电极尺寸大小，以及在该腐蚀原电池作用下被破坏的金属的表观形态，把原电池腐蚀分为三种类型：超微电池腐蚀、微电池腐蚀和宏电池腐蚀。

如果腐蚀电池的阴极、阳极面积极小，并由金属表面上存在的超微观的（原子大小的）电化学不均一性引起，这样的阴、阳极的有效作用区域很小，它们之间的欧姆电阻可忽略不计，因而阴、阳极间的电位差很小，可以认为阴、阳极是等电位的。所以，整个腐蚀金属表面都可看作是阳极或阴极，也就是说，阴极、阳极区的分布是不定的，随时间而急剧变化着的。这种超微电池作用导致的是金属材料的全面的均匀腐蚀。

如果金属表面由于存在许多微小的阴极和阳极区域而形成腐蚀电池作用，导致金属腐蚀，称为微电池腐蚀。这种微小的阴极区和阳极区的形成原因是多种多样的，例如：

(1) 金属的化学成分不均一性。碳钢中的渗碳体 (Fe_3C) 和铸铁中的石墨，在电解质溶液中，它们的电极电位比铁要高，因而成为腐蚀电池中的微阴极，与作为阳极的铁构成短路微电池，加快了基体金属铁的腐蚀。

(2) 金属组织结构的不均一性。金属或合金内部不同的金相组织结构区域的电极电位一般不相同。如晶界区易富集杂质原子造成化学不均匀性，使晶界的电位比晶粒的电位要低，因而晶界区显得更活泼，在电解质溶液中，晶粒是阴极而晶界成为阳极，发生腐蚀。金

属的不同晶面在电解质溶液中具有不同的电位，它们的腐蚀速度也不相同。

(3) 金属的变形和内应力的不均一性。在金属制造和机械加工过程中，常使金属的不同部位产生不同程度的变形和应力。变形和应力会增加材料的腐蚀速度。与退火的材料相比，变形的金属和残余内应力较大的金属均显得更加活泼，应力与变形较大的区域成为阳极。例如，凝汽器黄铜管的腐蚀破裂等都是与应力和变形有关的。

(4) 金属表面膜的不完整。如果表面膜不能完整地覆盖金属材料的表面，则金属裸露的区域将是阳极。如果表面膜不致密而有孔隙，则孔隙下的金属的电位将较负，比较活泼，成为阳极。

以上这些原因形成的微电池用肉眼是难于观察到的，因为阴极区、阳极区尺寸非常细小，阴、阳极间的欧姆电阻可忽略不计。金属的许多局部腐蚀，如点腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀破裂等都是由这种微观腐蚀电池的作用引发的。

如果金属腐蚀时的腐蚀电池电极尺寸较大，通常可用肉眼明显地区分出阴极区和阳极区，这样构成的原电池腐蚀称为宏电池腐蚀。形成比较大的、界线分明的阴极区和阳极区的原因主要有下面的几种情况：

(1) 金属的材质不同。在腐蚀介质中，不同金属直接接触或用金属导线相连接时，可看到在腐蚀介质中电位较低的金属腐蚀加速，而电位较高的金属腐蚀却减小，得到了保护。例如，管板为碳钢板、凝汽器管为黄铜管的凝汽器，在冷却水中电位较低的碳钢管板成为宏观腐蚀电池的阳极而腐蚀加剧，与碳钢管板接触的黄铜管腐蚀减小。这实质上是由两种不同的金属或合金电极构成的宏观原电池的腐蚀，即电偶腐蚀（或双金属腐蚀）。不同金属在腐蚀介质中的电位差愈大，则它们接触时产生的电偶腐蚀也愈严重。

表 2-1 一些金属和合金在清洁海水中的电偶序

电位正 (阴极性金属或合金)	铂
	金
	石墨
	钛
	银
	18-8 型不锈钢 (钝态)
	因科奈尔合金 (80Ni、13Gr、7Fe) (钝态), 镍 (钝态)
	蒙乃尔合金 (70Ni、30Cu), 铜镍合金 (60~90Cu、40~10Ni) 铜, 黄铜
	因科奈尔合金 (活化态), 镍 (活化态)
	锡
	铅
	18-8 型不锈钢 (活化态)
	13%Cr 型不锈钢 (活化态)
铸铁、碳钢	
电位负 (阳极性金属或合金)	铝
	锌
	镁及镁合金

必须注意的是，这里所说的确定阴、阳极的电极电位并非金属电极的平衡电位，而是在实际腐蚀体系中实验测定的电极电位。因为大多数电偶腐蚀是腐蚀介质中两种腐蚀金属的电偶合，并非是处于平衡状态的金属间的电耦合。按金属或合金在特定的腐蚀介质中实测的电位值的高低排列成的表称为电偶序。表 2-1 列出了一些金属和合金在清洁海水中的电偶序。从表 2-1 中可看到，虽然钛的标准平衡电位很低，但它在清洁海水中的电位较正，耐蚀性相当好，因而可使用钛材作凝汽器管材，但同时更应选择合适的管板材料。电偶腐蚀与阴、阳极面积的相对大小以及腐蚀介质的电导率有很大关系。阳极面积愈小、阴极面积愈大，则形成的电偶腐蚀

愈为危险。因此，用于连接金属构件的螺钉及焊接材料等应选用更稳定耐蚀的材料制成。

(2) 介质的浓度不同。腐蚀介质中，腐蚀金属的不同部位所接触的金属离子或溶解氧