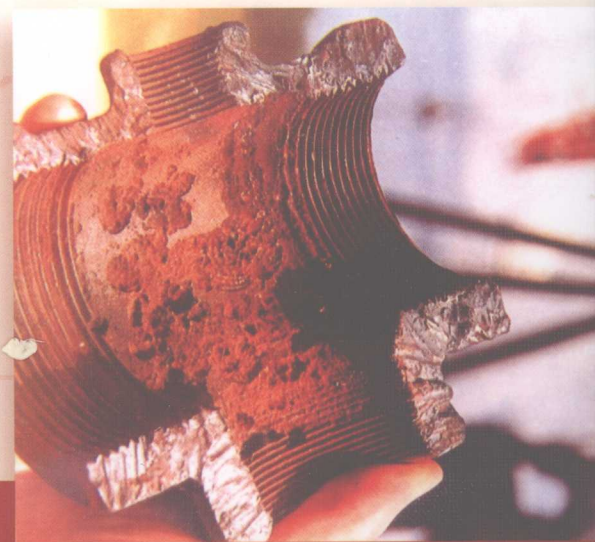
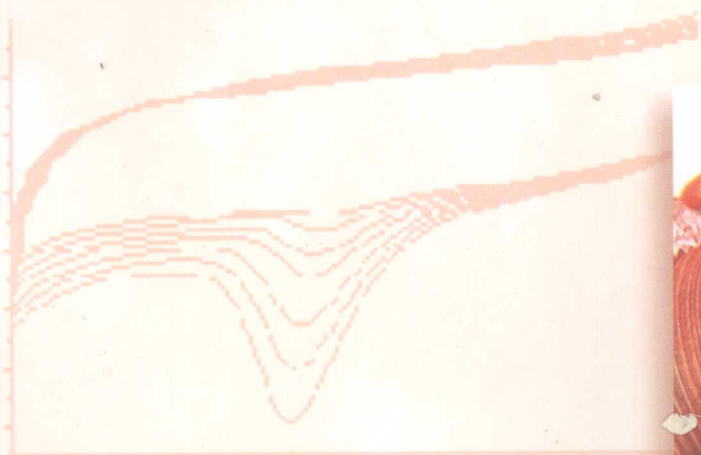


# 腐蚀电化学

## 原理、方法及应用

王凤平 康万利 敬和民 等编著



**FUSHI DIANHUAXUE**  
YUANLI FANGFA JI YINGYONG



化学工业出版社

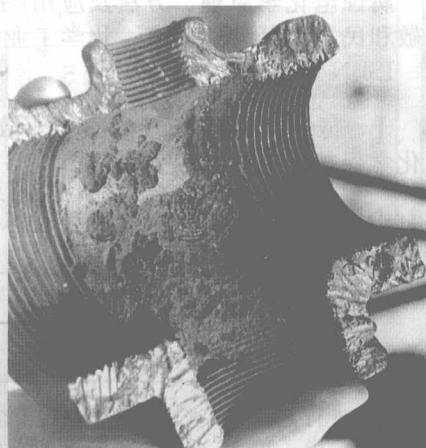
山东省泰山学者建设工程  
资助项目  
辽宁师范大学出版基金

# 腐蚀电化学 原理、方法及应用

王凤平 康万利 敬和民 等编著



**FUSHI DIANHUAXUE**  
YUANLI FANGFA JI YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以金属材料的电化学腐蚀与防护为主要内容,共分为3篇。第一篇讲述腐蚀电化学原理,内容包括金属腐蚀的基本概念、腐蚀过程热力学、电化学腐蚀动力学、电化学腐蚀的阴极过程、金属的钝化、金属的局部腐蚀、金属在自然环境中的腐蚀等;第二篇主要介绍腐蚀电化学测试方法,内容主要包括腐蚀电化学测量基本知识、稳态极化曲线测量及电化学阻抗谱方法等;第三篇为金属的电化学防护技术,即材料保护技术,主要介绍缓蚀剂的腐蚀电化学、金属的电化学保护、电镀等。

本书是在作者多年教学实践的基础上,结合本人及同事从事金属腐蚀与防护研究的经验及结果,经过不断总结、修改和创新编著而成的。全书既包括腐蚀电化学的基本原理,也包括腐蚀电化学的测试技术,同时每章后所附的“选读材料”和“科学家简介”扩大了读者的知识面而且增加了读者阅读本书的趣味性。

本书可作为高等院校应用化学专业、材料学专业等“腐蚀电化学”或“材料保护”课程的教材,也可作为高等院校化工、机械、冶金等专业开设相关课程的参考教材,还可作为有关专业研究生的教学用书及供工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

腐蚀电化学原理、方法及应用/王凤平,康万利,敬和民等编著. —北京:化学工业出版社,2008.3  
ISBN 978-7-122-02200-4

I. 腐… II. ①王…②康…③敬… III. 腐蚀-电  
化学保护-高等学校-教材 IV. TG174.41

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第023662号

责任编辑:宋林肯

文字编辑:颜克俭

责任校对:洪雅姝

装帧设计:史利平

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:北京云浩印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张20½ 彩插1 字数514千字 2008年6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: 35.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

本书是在作者多年为应用化学专业本科生及研究生讲授“腐蚀电化学”、“材料保护”等必修课教学实践的基础上, 结合自己及同事多年从事金属腐蚀与防护研究的经验及部分研究成果, 经过不断总结、修改和创新, 为从事金属腐蚀与防护以及与此有关的本科生和研究生学习腐蚀电化学理论、方法与应用而编写的。

本书具有以下特色。

## (1) 指导思想上

在选材和内容的编排上突出电化学腐蚀理论, 但任何理论的发展都与实践紧密相连, 离不开仪器的测试, 所以本书不同于将金属腐蚀与防护都涉及的《金属腐蚀学》, 而是将腐蚀电化学理论与腐蚀电化学测试紧密结合起来。本书的另一个特点是突出了与腐蚀电化学知识有关的防护技术, 旨在使读者清楚如何利用学到的腐蚀电化学知识为工农业生产服务, 培养读者理论联系实际的能力。同时在编写中力求突出物理概念, 尽量避免繁琐和不必要的数学推导。在保持全书系统和重点的前提下, 充分考虑了相关知识的衔接和知识面的拓宽, 对一些次要和不相关的内容作了大量的删节, 使本教材既可以作为应用化学专业本科生的必修课程用书, 也可以作为有关专业研究生的教学用书及相关人员的参考书。

## (2) 内容体系上

本书系统地、深入浅出地论述了腐蚀电化学的基本原理、主要研究方法以及腐蚀电化学理论在工业中的主要应用, 内容上专注于金属的电化学腐蚀与防护, 既考虑了腐蚀电化学的基础知识与腐蚀电化学研究及测试的统一, 又考虑了腐蚀电化学的理论及材料保护的统一。同时为扩大读者的知识面及增加本书的趣味性和可读性, 配合主干内容在“选读材料”部分精选了部分院士及专家学者的一些最新研究成果、科学展望、学科发展、科普常识等内容。为帮助读者树立正确的科学观和科学的社会观, 在每章的“科学家简介”中介绍本领域著名科学家的业绩, 以科学家事迹启迪人生。

## (3) 编排顺序上

全书以金属材料的电化学腐蚀与防护为主要内容, 分为3篇: 第一篇为腐蚀电化学原理, 主要讲授金属腐蚀的热力学、金属腐蚀的动力学、电化学腐蚀的阴极过程、金属的钝化、金属的局部腐蚀、金属在自然环境中的腐蚀等; 第二篇为腐蚀电化学测试方法, 包括腐蚀电化学测量基本知识、稳态极化曲线测量及电化学阻抗谱方法等; 第三篇为金属的电化学防护技术, 即材料保护技术, 主要介绍缓蚀剂的腐蚀电化学、金属的电化学保护、电镀等。

## (4) 深度和广度上

本书的主要读者对象是应用化学专业没有系统深入学习过基础电化学的本科生, 同时兼顾到腐蚀电化学专业的研究生, 因此在深度上具有阶梯式特点, 有些比较难的章节(如第10章电化学阻抗谱方法)对本科生教学可以不讲或选讲, 而对研究生应作为必学内容。同时有些内容适合有关的科研人员参考。

为便于读者深入思考所学的内容, 巩固所学的知识, 加深对知识的理解, 每章后有一定

数量的思考练习题。

本书的预备知识是化学或金属材料学的基本理论与实践，该书特别适合未系统学习过电化学或腐蚀电化学理论而还从事金属材料的腐蚀与防护工作的读者学习和参考，因此该书的主要内容均为腐蚀电化学的基础知识及研究方法。

学好腐蚀电化学基本原理离不开与此密切联系的实践活动，希望读者在学习本书的同时多参加实验室的实践活动，以对金属材料腐蚀过程的基本原理和防护技术有更深刻的理解和掌握，为从事金属材料腐蚀与防护方面的工作与研究奠定扎实的基础。《腐蚀电化学原理、方法及应用》是一门以电化学为基础，涉及材料科学、物理化学、表面科学等学科的交叉性、综合性学科，同时又是一门实践性很强的专业课。该书的姊妹篇《材料保护实验》已于2005年由化学工业出版社出版发行。

对本书做出贡献的专家学者有：辽宁师范大学化学化工学院王凤平教授主要完成第一篇第2~7章；中国石油大学（华东）石油工程学院康万利教授主要完成第二篇第8~10章；安徽工业大学材料学院敬和民教授主要完成第三篇第11~13章；辽宁师范大学化学化工学院李杰兰副教授主要完成第一篇第1章及思考练习题、附录等。中国科学院金属研究所杜元龙研究员和湖南大学化学化工学院余刚教授在百忙中为本书提出了许多宝贵的意见和建议。与此同时，本书还参考了国内外大量的专著、文献以及作者本人的部分研究成果，一并列在参考文献中。研究生唐丽娜、单金环、谭旭翔、李瑞雪、李东栋、吴鹏等担任本书部分文字的输入和图表绘制，作者在此一并表示衷心的感谢。全书最后由王凤平润色和定稿。

本书由山东省泰山学者建设工程和辽宁师范大学出版基金共同资助。在化学工业出版社有关人员的辛勤工作下，本书得以高标准和高质量出版，作者对他们表示衷心的感谢。

限于编者水平，书中缺点和不当之处在所难免，如蒙指正，不胜感激。

**编著者**

2007年12月于大连

(wang\_fp123@yahoo.com.cn)

# 目 录

绪论	1
0.1 材料的分类	1
0.2 金属腐蚀与社会发展	2
0.3 腐蚀电化学科学发展简史	3
【选读材料】 金属腐蚀与化学的关系	5
【科学家简介】 2007年诺贝尔化学奖得主：格哈德·埃特尔	7

## 第一篇 腐蚀电化学原理

第1章 金属腐蚀的基本概念	10
1.1 金属腐蚀的定义	10
1.2 金属腐蚀的分类	10
1.2.1 按腐蚀机理分类	10
1.2.2 按腐蚀温度分类	12
1.2.3 按腐蚀环境分类	12
1.2.4 按腐蚀的破坏形式分类	12
1.3 金属腐蚀速度的表示法	12
1.3.1 重量法	13
1.3.2 深度法	13
1.3.3 电流密度指标	14
1.4 金属耐蚀性评定	15
【选读材料】 钢铁时代	15
【科学家简介】 杰出的腐蚀科学家——赫伯特·尤利格	17
思考练习题	18
第2章 腐蚀过程热力学	19
2.1 腐蚀原电池的概念	19
2.1.1 腐蚀电池及其工作历程	19
2.1.2 腐蚀电池的类型	20
2.1.3 电化学腐蚀的次生过程	22
2.2 平衡电极电位和非平衡电极电位	23
2.2.1 平衡电极电位	23
2.2.2 非平衡电位	23
2.3 金属电化学腐蚀倾向的判断	25

2.4 电位-pH图	26
2.4.1 H <sub>2</sub> O的电位-pH图	26
2.4.2 Fe的电位-pH图的原理	28
2.4.3 Fe-H <sub>2</sub> O体系电位-pH图的绘制	29
2.4.4 Fe-H <sub>2</sub> O体系电位-pH图在腐蚀控制中的应用	30
2.4.5 理论电位-pH图的局限性	32
【选读材料】 世界腐蚀大会	32
【科学家简介】 M. 布拜	33
思考练习题	36
<b>第3章 电化学腐蚀动力学</b>	<b>38</b>
3.1 电化学反应速度	38
3.1.1 电极过程	38
3.1.2 电极反应速度	39
3.1.3 交换电流密度	39
3.2 极化作用	41
3.2.1 腐蚀电池的极化现象	41
3.2.2 极化原因及类型	41
3.2.3 过电位	42
3.3 单电极电化学极化方程式	43
3.3.1 改变电极电位对电化学步骤活化能的影响	43
3.3.2 单电极电化学极化方程式	44
3.4 浓差极化	48
3.4.1 液相传质的三种方式	48
3.4.2 理想情况的稳态扩散过程	49
3.4.3 浓差极化公式与极化曲线	50
3.5 电化学极化和浓差极化同时存在的极化曲线	51
3.6 瓦格纳混合电位理论	52
3.6.1 共轭体系	52
3.6.2 腐蚀电位	53
3.7 活化极化控制的腐蚀体系	54
3.7.1 影响腐蚀速度的电化学参数	55
3.7.2 影响腐蚀电位的电化学参数	56
3.8 腐蚀金属电极的极化行为	56
3.8.1 外加极化电流与腐蚀金属电极的极化	56
3.8.2 腐蚀金属电极极化曲线方程式	58
3.9 极化曲线	60
3.9.1 理想极化曲线与实测极化曲线	61
3.9.2 极化曲线在腐蚀研究中的重要意义	62
3.10 测定金属腐蚀速度的电化学方法	62
3.10.1 强极化区的Tafel直线外推法	62

3.10.2	微极化区的线性极化法	63
3.10.3	弱极化区的三点法	64
3.11	伊文斯腐蚀极化图及应用	66
3.11.1	腐蚀极化图的概念	66
3.11.2	腐蚀极化图的应用	67
	【选读材料】 能源、材料领域的电化学研究进展	68
	【科学家简介】 国际著名电化学家：阿伦·J·巴德	69
	思考练习题	70
<b>第4章 电化学腐蚀的阴极过程</b>		<b>72</b>
4.1	阴极去极化反应的几种类型	72
4.2	析氢腐蚀	73
4.2.1	析氢腐蚀的必要条件	73
4.2.2	析氢腐蚀的基本步骤	73
4.2.3	析氢腐蚀的阴极极化曲线与析氢过电位	74
4.2.4	析氢腐蚀的控制	76
4.2.5	减小析氢腐蚀的途径	78
4.3	吸氧腐蚀	78
4.3.1	吸氧腐蚀的必要条件与特征	78
4.3.2	氧去极化过程的基本步骤	79
4.3.3	氧还原过程中阴极极化曲线	81
4.3.4	吸氧腐蚀的控制	82
4.3.5	影响吸氧腐蚀的因素	83
4.3.6	析氢腐蚀与吸氧腐蚀的简单比较	85
	【选读材料】 酸雨的危害	86
	【科学家简介】 伊文斯	87
	思考练习题	88
<b>第5章 金属的钝化</b>		<b>90</b>
5.1	金属的钝化现象	90
5.1.1	金属钝化的两种方式——化学钝化与电化学钝化	90
5.1.2	金属钝化的阳极极化曲线	92
5.1.3	金属钝态的稳定性——佛莱德电位	93
5.2	金属的自钝化	95
5.3	金属钝化理论	97
5.3.1	成相膜理论	97
5.3.2	吸附理论	98
5.4	影响金属钝化的因素	100
5.4.1	合金成分的影响	100
5.4.2	钝化介质的影响	101
5.4.3	温度的影响	102



5.5 钝化膜破坏引起的腐蚀 .....	102
5.5.1 过钝化 .....	102
5.5.2 活性离子对钝化膜的破坏 .....	103
【选读材料】 不锈钢的出现 .....	104
【科学家简介】 著名材料科学家：李薰 .....	104
思考练习题 .....	106
<b>第6章 金属的局部腐蚀</b> .....	<b>107</b>
6.1 局部腐蚀概述 .....	107
6.2 小孔腐蚀 .....	109
6.2.1 孔蚀的概念 .....	109
6.2.2 孔蚀发生的机理 .....	110
6.2.3 孔蚀的影响因素 .....	112
6.2.4 孔蚀的防护措施 .....	113
6.3 缝隙腐蚀 .....	114
6.3.1 缝隙腐蚀的概念 .....	114
6.3.2 缝隙腐蚀机理 .....	115
6.3.3 缝隙腐蚀与孔蚀的比较 .....	116
6.3.4 缝隙腐蚀的影响因素 .....	116
6.3.5 缝隙腐蚀的防护措施 .....	117
6.4 电偶腐蚀 .....	118
6.4.1 电偶腐蚀的概念 .....	118
6.4.2 电偶腐蚀的原理 .....	118
6.4.3 差数效应 .....	120
6.4.4 电偶腐蚀的影响因素 .....	120
6.4.5 控制电偶腐蚀的措施 .....	124
6.5 晶间腐蚀 .....	124
6.5.1 晶间腐蚀的形态及产生条件 .....	124
6.5.2 晶间腐蚀机理 .....	125
6.5.3 晶间腐蚀的防护措施 .....	127
【选读材料】 拯救自由女神像 .....	127
【科学家简介】 M. G. 方坦纳 .....	129
思考练习题 .....	130
<b>第7章 金属在自然环境中的腐蚀</b> .....	<b>132</b>
7.1 大气腐蚀 .....	132
7.1.1 大气腐蚀的分类及特点 .....	133
7.1.2 大气腐蚀机理 .....	134
7.1.3 大气腐蚀的主要影响因素 .....	137
7.1.4 防止大气腐蚀的措施 .....	141
7.2 海水腐蚀 .....	142

7.2.1	海水腐蚀区域的划分	143
7.2.2	海水的性质及对金属腐蚀的影响	144
7.2.3	海水腐蚀的电化学特征	146
7.2.4	海水腐蚀的防护措施	147
7.3	土壤腐蚀	149
7.3.1	土壤的组成和性质	149
7.3.2	土壤腐蚀的电化学特征	151
7.3.3	土壤腐蚀常见的几种形式	152
7.3.4	土壤腐蚀的防护技术	155
7.4	钢筋混凝土腐蚀	156
7.4.1	钢筋混凝土腐蚀机理	156
7.4.2	钢筋混凝土结构的腐蚀防护	158
【选读材料】	中国工业与自然环境腐蚀调查	159
【科学家简介】	当代金属腐蚀与防护专家：柯伟院士	162
	思考练习题	162

## 第二篇 腐蚀电化学测试方法

<b>第8章</b>	<b>腐蚀电化学测量基本知识</b>	166
8.1	腐蚀电化学测量概述	166
8.1.1	腐蚀电化学测量的特点	166
8.1.2	腐蚀电化学研究方法的类型	167
8.1.3	腐蚀电化学研究方法发展	167
8.2	电极电位的测量	168
8.2.1	电位测量技术	168
8.2.2	腐蚀电化学测量系统的组成	169
8.3	电极系统	170
8.3.1	研究电极及其制备	170
8.3.2	辅助电极及其作用	172
8.3.3	参比电极	172
8.3.4	Ag/AgCl 微参比电极	174
8.4	电解池及其应用	175
8.4.1	电解池材料	175
8.4.2	电解池的设计与应用	176
8.4.3	几种常用的电解池	178
8.5	电化学测量仪器	179
8.5.1	恒电位仪工作原理	179
8.5.2	恒电位仪的电路组成	180
8.5.3	恒电位仪使用方法	182
8.5.4	计算机控制的恒电位仪/恒电流仪	183
8.6	电化学实验前的准备	185

8.6.1	二次蒸馏水的制备 .....	185
8.6.2	氢气和氮气的净化 .....	185
8.6.3	镀铂黑的方法 .....	186
	【选读材料】 石英晶体微天平及其在大气腐蚀研究中的应用 .....	187
	【科学家简介】 中国最年轻的中科院院士：卢柯院士 .....	190
	思考练习题 .....	191
<b>第9章 稳态极化曲线测量</b> .....		192
9.1	稳态 .....	192
9.1.1	稳态的概念 .....	192
9.1.2	稳态测量方法的特点 .....	193
9.2	稳态极化曲线测量 .....	193
9.2.1	控制电位法 .....	194
9.2.2	控制电流法 .....	194
9.2.3	控制电流法和控制电位法的选择 .....	194
9.2.4	自变量的给定方式 .....	195
9.3	慢扫描法测定稳态极化曲线 .....	196
9.3.1	动电位扫描法 .....	197
9.3.2	线性电流扫描法 .....	197
9.4	稳态极化测量在腐蚀电化学研究中的应用 .....	198
9.4.1	金属腐蚀机理的研究 .....	198
9.4.2	金属腐蚀速度的极化测量 .....	198
9.4.3	金属局部腐蚀的研究——动电位法测定孔蚀特征电位 .....	202
9.4.4	金属钝态及其影响因素的研究 .....	204
	【选读材料】 电化学极化过程实验数据处理分析的研究 .....	204
	【科学家简介】 燃料电池专家：衣宝廉院士 .....	208
	思考练习题 .....	210
<b>第10章 电化学阻抗谱方法</b> .....		211
10.1	电化学阻抗谱的基本知识 .....	211
10.1.1	阻抗的概念 .....	211
10.1.2	交流阻抗的复数表示 .....	212
10.1.3	电化学阻抗谱的种类 .....	214
10.1.4	电化学系统的等效电路 .....	214
10.1.5	电化学交流阻抗法的特点 .....	216
10.2	电化学控制引起的阻抗 .....	217
10.2.1	电化学极化下交流阻抗法测定 $R_1$ 、 $R_{ct}$ 和 $C_d$ .....	217
10.2.2	电荷传递控制的腐蚀体系 .....	220
10.3	扩散控制引起的阻抗 .....	220
10.3.1	交流电极化引起的表面浓度的波动 .....	220
10.3.2	浓差极化时可逆电极反应的法拉第阻抗 .....	221

10.3.3 浓差极化时腐蚀电极反应的法拉第阻抗	223
10.4 电化学阻抗数据的测量技术	223
10.4.1 电化学阻抗测试的特点	223
10.4.2 频率域的测量技术	224
10.4.3 时间域的测量技术	225
10.5 电化学阻抗谱的数据处理与解析	226
【选读材料】 我国电化学“十一五”发展规划	228
【科学家简介】 腐蚀电化学家：曹楚南院士	229
思考练习题	231

### 第三篇 金属的电化学防护技术

<b>第 11 章 缓蚀剂</b>	234
11.1 概述	234
11.1.1 缓蚀剂的定义	234
11.1.2 缓蚀剂分子的结构特征	234
11.1.3 缓蚀剂的技术特性	235
11.2 缓蚀剂的分类	236
11.2.1 按化学成分分类	236
11.2.2 按作用机理分类	236
11.2.3 按缓蚀剂所形成的保护膜特征分类	236
11.2.4 按物理状态分类	237
11.2.5 按用途分类	238
11.3 缓蚀剂的作用机理	238
11.3.1 缓蚀剂的电化学机理	238
11.3.2 缓蚀剂的物理化学机理	240
11.3.3 缓蚀剂的协同作用	243
11.4 缓蚀作用的影响因素	244
11.4.1 介质流速的影响	244
11.4.2 温度的影响	244
11.4.3 缓蚀剂浓度的影响	245
11.5 缓蚀剂的测试评定及研究方法	245
11.5.1 实验室中缓蚀剂性能测试	245
11.5.2 现场条件下缓蚀剂性能测试	248
11.6 缓蚀剂的应用	250
11.6.1 在石油与化学工业中的应用	250
11.6.2 在化学清洗中的应用	251
11.6.3 在冷却水系统中的应用	253
11.6.4 在大气腐蚀中的应用	253
【选读材料】 自组装膜技术在金属防腐蚀中的应用	254
【科学家简介】 弗朗西斯·L·拉克	256

思考练习题	258
<b>第 12 章 电化学保护法</b>	259
12.1 阴极保护法	259
12.1.1 阴极保护的基本原理	259
12.1.2 阴极保护的基本控制参数	261
12.1.3 外加电流阴极保护法	263
12.1.4 牺牲阳极保护法	269
12.1.5 阴极保护的应用范围	271
12.2 阳极保护法	271
12.2.1 阳极保护的基本原理	272
12.2.2 阳极保护的主要参数	273
12.2.3 阳极保护参数的测定	278
12.2.4 阳极保护应用及实例	278
【选读材料】 阴极保护也有一段奇特的历史	279
【科学家简介】 哈维汉克	281
思考练习题	282
<b>第 13 章 电镀</b>	283
13.1 电镀概述	283
13.1.1 电镀的定义	283
13.1.2 电镀的目的	283
13.1.3 镀层的分类	283
13.1.4 合格镀层的条件	284
13.1.5 电镀液的组成及功能	284
13.2 电镀的基本原理	285
13.2.1 电镀的阴极过程——电沉积过程	285
13.2.2 电镀的阳极过程	287
13.2.3 电流效率	288
13.3 影响电镀质量的因素	289
13.3.1 电镀溶液的影响	289
13.3.2 工艺因素的影响	290
13.4 电镀液的性能	291
13.4.1 镀液的均镀能力和深镀能力	291
13.4.2 电镀时阴极上电流的分布	292
13.4.3 最佳电流密度及均镀能力的测定方法	294
13.4.4 提高镀液均镀能力的机械措施	295
13.5 常用镀层举例	296
13.5.1 电镀锌	296
13.5.2 电镀铜	298
13.6 电镀工艺过程中的镀前预处理和镀后处理	301

【选读材料】 鲜花电镀技术·····	302
【科学家简介】 电化学专家：屠振密教授·····	304
思考练习题·····	305
<b>附录</b> ·····	306
附录 1 一些物理化学常数·····	306
附录 2 几种气体在水中的溶解度·····	306
附录 3 甘汞电极相对标准氢电极的电极电位·····	306
附录 4 线性极化技术中 $B$ 的文献值·····	307
附录 5 水的饱和蒸气压·····	307
附录 6 酸性溶液中的标准电极电位 $E^\ominus$ (298K)·····	308
附录 7 碱性溶液中的标准电极电位 $E^\ominus$ (298K)·····	310
附录 8 清除各种金属腐蚀产物的化学方法·····	311
<b>参考文献</b> ·····	312
<b>主题索引</b> ·····	313

元素周期表

# 绪 论

金属腐蚀与防护的研究对象是材料，具体地说是金属材料，之所以要研究金属材料（尤其是钢铁材料）的腐蚀与防护，不仅因为金属材料在工农业生产中用量巨大，而且还因为大多数金属材料在一定条件下很容易遭到腐蚀破坏，而这种腐蚀破坏很大部分都是电化学腐蚀。《腐蚀电化学原理、方法及应用》的主要目的是应用电化学基本理论来研究金属材料发生的电化学腐蚀规律与行为、如何进行金属腐蚀研究以及如何防止金属材料腐蚀的一门科学。所以，腐蚀电化学与金属材料有密切的联系。

## 0.1 材料的分类

一般来说，材料按其状态可分为三大类：气态、液态、固态。工程技术中最普遍使用的是固态材料。

按特性可将材料分为三大类：金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料。

无机非金属材料主要是硅酸盐材料，包括陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四类（均为广义名称）。它们的主要原料是天然的硅酸盐矿物和人工合成的氧化物及其他少数化合物。它们的生产过程与传统的陶瓷生产过程相同，需经过原料处理-成型-煅烧三个阶段。在这四类材料中，陶瓷是最早使用的无机材料，因此无机非金属材料又常常被统称为陶瓷材料或硅酸盐材料。

高分子材料是以 C、H、N、O 等元素为基础，由许多结构相同的小单位重复连接组成的，含有成千上万个原子，分子量很大。目前高分子材料的分类方法很多，根据来源可分为天然和人工合成两类；根据使用性质可分为塑料、橡胶、纤维、胶黏剂、涂料等。

金属材料通常分为黑色金属材料和有色金属材料两类。黑色金属材料包括铁、锰、铬及其合金。有色金属材料指除铁、锰、铬以外的其他金属及其合金。有色金属大约有 80 余种，分为轻金属（Mg，密度  $1.74\text{g/cm}^3$ ，Al，密度  $2.78\text{g/cm}^3$ ，Be，密度  $1.85\text{g/cm}^3$ ，Ti，密度  $4.52\text{g/cm}^3$ ，等），重金属（Pb、Hg、Cu、Zn 等），贵金属（Au、Ag、Pt、Pd），类金属（Si、As、Te、Se、B 等）和稀有金属（铂系元素）五类。

按性能划分，可将材料分为结构材料和功能材料。

**结构材料**（structural materials）是指用于承载目的的，能承受外加载荷而保持其形状和结构稳定的材料，在物件中起着“力能”的作用，如强度、硬度等，结构材料须具有优良的力学性能，这类材料主要用来制造结构件。

**功能材料**（functional materials）是指用于非承载目的的，具有一种或几种特定功能的材料，要求具有优良的物理、化学和生物功能，在物件中起着“功能”的作用，如材料的物理功能（热、声、光、电、磁），化学功能（感光、催化、含能、降解），生物功能（生物医药、生物模拟、仿生）等。这类材料主要用来制造具有某种特殊用途的器件，例如，用来制

造导线的纯铜就是利用了纯铜的电阻率很小的特性。

按使用领域划分可将材料分为航天材料、建筑材料、电子材料、医用材料、仪表材料、能源材料等。

## 0.2 金属腐蚀与社会发展

在上述各种材料中，金属材料是最易遭受破坏的材料。众所周知，钢铁材料在使用过程中很容易生锈，钢铁生锈是金属腐蚀的一种形式，如果不采取适当的措施，钢铁很快就不能起到它应有的作用，严重的甚至发生意外事故。

当金属和周围介质接触时，由于发生化学或电化学反应而引起的破坏称为金属的腐蚀。从热力学观点看，除少数贵金属（如 Au、Pt）外，各种金属都有转变成离子的趋势，即金属腐蚀是自发的、普遍存在的现象。

金属材料的腐蚀广泛存在于工业生产和生活设施的几乎所有领域中，由于金属材料的腐蚀而造成的损失是巨大的。根据美国、英国两国全面的腐蚀调查报告，腐蚀的直接经济损失分别占其国民总产值的 3.5% 和 4.2%。据美国及前苏联估计，世界上每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料相当于金属年产量的 20%~40%，而 10% 则因腐蚀散失掉无法回收。

虽然我国目前没有对腐蚀的年经济损失作全面准确的统计，但是仅就国外的一些局部的统计数字，以及 1999 年我国工业与自然环境腐蚀调查的初步统计，就可以想象我国由于金属材料的腐蚀造成的经济损失也是巨大的。因此，金属材料的腐蚀和保护，是关系国计民生和国防建设的一个重要问题。

金属腐蚀问题几乎涉及人类生活的方方面面。其中金属腐蚀最严重的几个领域有：石油化工、航空航天、船舶制造、核能等现代工业。下面的几个例子足以说明腐蚀的危害。

### (1) 石油化工系统的腐蚀

图 0.1 是某含硫天然气油田油管使用了仅 1 年半后取出的油管实物照片。井下油管不仅被腐蚀得形若筛孔，而且油管断裂跌落到井底，破坏了油气田的正常生产。重新更换报废的油管必须用泥浆压井。即使更换了油管，泥浆压井的残留物对油气采出通道的堵塞会使油气井大大减产。这些都会造成巨大的经济损失。

又如某海洋采油平台，仅使用 10 年就因严重腐蚀而不得不封井报废。图 0.2 示出了这一平台关键部位——管节点——腐蚀穿孔和腐蚀裂开的照片。即使下海才使用 4~5 年的新的海洋采油平台，在阴极保护条件下，平台的管节点普遍发生明显的小孔腐蚀和腐蚀裂开。这些腐蚀破坏的失稳扩展会造成巨大的经济损失和严重的社会后果。

随着我国沿海地区从中东以及西北地区从中亚进口含硫原油数量的大幅度增加，还有我国含硫油田的开发，进口原油量及加工原油平均含硫量逐年增高。炼油厂在炼制高硫原油时，因腐蚀裂开造成爆炸和人身伤亡的恶性破坏事故会产生严重的社会后果。某中外合资的石油化工厂，在炼制从中东进口的高硫原油时，在高温高压加氢反应器的前部，从国外进口的 321 不锈钢进料阀和同种材料的后部出料管仅使用 2 年就因发生硫化物腐蚀裂开，阀体上产生长约 500mm 的穿透性腐蚀裂纹，360℃、14MPa 的高温高压氢气、硫化氢和热油流突然从裂口喷出。所幸附近没有火星，否则，由此造成的后果将不堪设想。含硫原油炼制过程中硫和硫化物引起的设备腐蚀长期困扰着炼油工业生产，为确保我国炼油工业的发展和生产的长周期运行，开展含硫原油炼制过程中活性硫腐蚀的系统研究具有深远的意义。



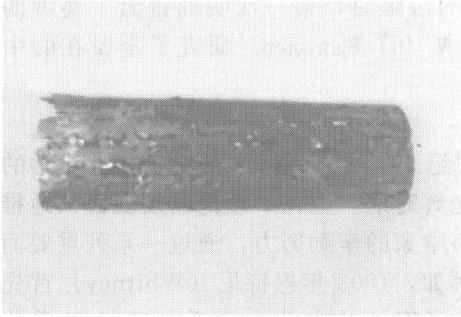


图 0.1 某油田油管使用了 1 年半  
后取出的实物照片

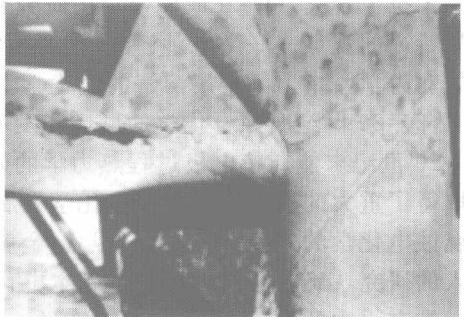


图 0.2 海洋采油平台管节点的腐蚀裂开

### (2) 军事装备方面的腐蚀

各军兵种的军用电子装备在一定环境中普遍受到程度不同的腐蚀，破坏了它们的可靠性，电子装备早期失效直接影响乃至丧失它们的作战能力。例如，1990 年美国空军的电子装备因腐蚀而失效者占其失效总数的 20%。同年，全世界用于与腐蚀有关的电子装备的维修费达 50 亿美元。另有报道称，因为海洋环境具有更强的腐蚀性，海军舰载电子装备的可靠性在更大程度上受到腐蚀的影响。

武器装备在平时防锈封存的质量直接关系到其在战时的作战性能。20 世纪 80 年代中期，世界范围内枪械的防锈封存有效期曾远低于计划要求的期限。经过改进防锈技术与工艺，才使防锈封存有效期达到了战备的要求。

不仅常规武器存在因腐蚀而影响战备的记录，核武器也有因腐蚀而影响战备的案例。例如，有报道表明，战术核武器中的核裂变材料，在  $\alpha$  射线和高温的腐蚀性大气环境条件下储存时发生的大气腐蚀已经影响到核武器的作战性能。

### (3) 粮食存储系统的腐蚀

原设计使用寿命为 30 年的某粮库的现代化钢板仓大型仓储设备，由于地处海洋大气环境，因设计选材不当，使用不到 2 年镀锌钢板仓顶就发生严重腐蚀。加上其后错误的防腐蚀施工和维修保养不当，致使这个储备粮库的 24 座钢板仓大型仓储设备无法使用。

由此可见，金属腐蚀破坏严重阻碍了工农业生产、国防建设、环境保护等人类社会物质文明的建设，上述这些腐蚀均为金属的电化学腐蚀。

## 0.3 腐蚀电化学科学发展简史

### (1) 19 世纪腐蚀电化学的萌芽时期

18 世纪中期到 19 世纪中期，英国开始的工业革命给人类社会带来了极为重要的影响，近代工业和交通运输业的发展，促进了金属腐蚀和防护技术的发展，也推动了电化学和腐蚀电化学的发展。早在 1790 年，凯依尔 (Keir) 就描述了铁在硝酸中的钝化现象。1824 年戴维提出阴极保护原理，将锌阳极用于保护英国军舰，以防止舰身外壳铜包皮在海水中的腐蚀。1830~1840 年间，法拉第 (Faraday) 首先确定了金属的阳极溶解量和通过电量之间的定量关系，即法拉第定律，这对腐蚀电化学理论的进一步发展具有重要的意义。法拉第还提出了在铁上形成钝化膜的历程及金属溶解过程的电化学本质的假设。几乎在同一时期，1830