

中等职业学校规划教材

化工腐蚀与防护

第三版

段林峰 张志宇 主编 丁丕洽 主审



化学工业出版社

中等职业学校规划教材

化工腐蚀与防护

第三版

段林峰 张志宇 主编

丁丕洽 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

元00.31 价 五

本书主要介绍化工过程中的腐蚀与防护。内容包括金属腐蚀的基本知识、金属常见的腐蚀形式及金属在自然环境中的腐蚀；工程上常用金属材料及非金属材料的耐蚀性能；常用化工防腐蚀方法、防腐蚀施工技术。本书腐蚀基础知识简明扼要，材料全面而广泛，都是目前防腐蚀工程中的主要用材；防腐蚀方法为化工过程中广泛应用的各种方法；防腐蚀施工技术则介绍了几种常用的防腐蚀施工作业过程，具有较强的可操作性。

本书可作为中等职业技术教育的专业课教材，也可作为高职高专学校化工、石油、冶金、材料方面等有关专业开设腐蚀课程的教学参考书，并可供有关的工程技术人员及防腐蚀施工人员在工作中参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

化工腐蚀与防护/段林峰, 张志宇主编. —3 版. —北京:
化学工业出版社, 2008. 5
中等职业学校规划教材
ISBN 978-7-122-02505-0

I. 化… II. ①段…②张… III. ①化工设备-腐蚀-专业学校-教材②化工设备-防腐-专业学校-教材 IV. TQ050.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 049288 号

责任编辑: 高 钰

文字编辑: 向 东

责任校对: 顾淑云

装帧设计: 尹琳琳

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: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 7 $\frac{3}{4}$ 字数 185 千字 2008 年 6 月北京第 3 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: 15.00 元

版权所有 违者必究

第三版前言

化工生产中，腐蚀是极为普遍并十分严重的破坏因素，为了减轻和控制设备及构件的腐蚀，普及化工腐蚀与防护的教育，推广应用各种行之有效的防腐蚀技术是当前促进化工腐蚀工作开展的重要内容之一。

本书是为适应当前中等职业教育的需要，在《化工腐蚀与防护》第二版的基础上修订而成，对章节内容进行了调整，并对内容做了较大的修改。

修订较大的内容有：

绪论中补充了近年来发布的有关数据和关于腐蚀破坏的报道；将原绪论中金属腐蚀速度的表示方法放在第一章中介绍。

将原第一章～第四章关于基础理论的部分合并为第一章，介绍腐蚀的基础知识，并对腐蚀理论的阐述做了较大的删减。

将原第五章金属材料的耐蚀性改为第二章，对金属材料耐腐蚀机理做了删减，增加了锌及锌铝合金的耐腐蚀性能。

将原第六章改为第三章。

将原第七章改为第四章，对部分常用的防腐蚀施工工艺做了删减，放在第五章中详细介绍。

增加了第五章防腐蚀施工技术，对在化工防腐蚀中常用的施工技术做了比较详细的介绍。

将原书中分开编写的思考题、习题合并为思考与练习。

本书经修订后，基础知识部分简明扼要、语言叙述通俗易懂；应用部分力求适应当前化工生产实际；对应用广泛的防腐蚀施工技术做了重点介绍，可操作性强。

参加本书修订的有：段林峰（绪论；第一章第一节、第三节；第五章第一、二、三、六节）；张志宇（第一章第二节；第四章；第五章第四、五节）；邱小云（第二章、第三章）。全书由段林峰、张志宇主编，丁丕洽主审。

丁丕洽老师为本书做了认真的审阅，对此我们向丁丕洽老师表示衷心的感谢。

由于时间仓促，编者水平有限，不足之处在所难免，欢迎读者和任课老师提出宝贵意见。

编者

2008年3月

目 录

绪论	1
第一节 腐蚀的定义	1
第二节 腐蚀与防护的重要性	2
第三节 腐蚀与防护学科的内容和任务	3
第四节 金属腐蚀过程的本质	4
第五节 腐蚀的类型	4
第一章 腐蚀的基本知识	6
第一节 金属电化学腐蚀的基本概念	6
一、金属腐蚀的电化学反应式	6
二、金属电化学腐蚀倾向的判断	8
三、腐蚀电池	13
四、极化与去极化作用	18
五、金属的钝化	20
第二节 金属常见的腐蚀形式	22
一、电偶腐蚀	22
二、点蚀	25
三、缝隙腐蚀	26
四、晶间腐蚀	27
五、应力腐蚀破裂	28
第三节 金属在自然环境中的腐蚀	29
一、水的腐蚀	29
二、大气腐蚀	32
三、土壤腐蚀	34
思考与练习	35
第二章 耐蚀金属材料	36
第一节 铁碳合金	36
一、合金元素对铁碳合金耐蚀性能的影响	36
二、铁碳合金的耐蚀性能	37
第二节 高硅铸铁及低合金钢	41
一、高硅铸铁	41
二、低合金钢	42

第三节 不锈钢	43
一、不锈钢的类型	43
二、主要合金元素对不锈钢耐蚀性的影响	43
三、不锈钢的耐蚀性	45
四、不锈钢的发展方向	47
第四节 有色金属及其合金	48
一、锌、铝及锌铝合金	48
二、铜及铜合金	49
三、镍及镍合金	50
四、钛及钛合金	51
思考与练习	52
第三章 耐蚀非金属材料	54
第一节 非金属材料的一般特性	54
第二节 防腐蚀涂料	55
一、涂料的种类和组成	55
二、常用的防腐蚀涂料	55
第三节 塑料	58
一、塑料的定义及特性	58
二、塑料的组成及分类	59
三、聚氯乙烯塑料	60
四、聚乙烯塑料	61
五、聚丙烯塑料	62
六、氟塑料	62
第四节 玻璃钢	63
一、合成树脂	64
二、玻璃纤维及其制品	66
三、玻璃钢的耐蚀性能	66
四、玻璃钢的应用	66
第五节 橡胶	67
一、天然橡胶	67
二、合成橡胶	67
第六节 硅酸盐材料	68
一、化工陶瓷	68
二、玻璃	69
三、化工搪瓷	69
四、辉绿岩铸石	69
五、天然耐酸材料	70
六、水玻璃耐酸胶凝材料	70
第七节 不透性石墨	70

一、石墨的性能	70
二、不透性石墨的种类及性能	71
三、不透性石墨的应用	72
思考与练习	72
第四章 常用化工防腐蚀方法	73
第一节 表面覆盖层	73
一、表面清理	73
二、金属覆盖层	73
三、非金属覆盖层	76
第二节 电化学保护	78
一、阴极保护	78
二、阳极保护	79
第三节 缓蚀剂	80
一、缓蚀剂的分类	80
二、缓蚀剂的应用	80
思考与练习	82
第五章 防腐蚀施工技术	84
第一节 基体表面清理	84
一、表面清理标准	84
二、除油方法	85
三、除锈方法	86
第二节 防腐蚀涂层施工技术	87
一、涂料调配	87
二、涂料施工	88
三、后处理	89
四、涂层缺陷与处理	90
第三节 砖板衬里施工技术	91
一、胶泥配制	91
二、加工砖板	96
三、衬里施工	97
四、后处理	100
五、砖板衬里设备的损坏与修复	101
第四节 金属喷涂施工技术	102
一、金属喷涂基本知识	102
二、金属喷涂施工	104
三、封闭处理	106
四、金属喷涂层的缺陷与修复	106
第五节 其他常用施工技术	108

一、玻璃钢衬里..... 108

二、橡胶衬里..... 109

三、防腐蚀施工技术的发展..... 110

第六节 施工管理与质量检验..... 110

一、施工组织与管理..... 110

二、质量检查与交工验收..... 112

思考与练习..... 113

本书符号表 114

参考文献 115

绪 论

日常生活中，人们常看到这样的现象：早晨打开水龙头时，水管里流出黄色的锈水；经加工后白亮的钢铁放在大气中生锈后变为褐色的氧化铁等，这些就是我们通常所说的生锈，生锈是人们最直观的一种腐蚀现象，它专指铁或铁合金的腐蚀。其他材料也会腐蚀，如铜质奖牌放久以后产生的绿色斑点，我们称为铜绿；银首饰放置时间久了发黑等。腐蚀不仅仅金属材料会有，非金属材料也一样会产生腐蚀，比如涂料、塑料等在自然条件下的老化失效等。

生产装置也常因腐蚀频发事故，导致停产甚至人员伤亡，这些都给我们带来了严重的影响，研究腐蚀及控制腐蚀对国民经济各领域及人们正常的生活都有着重要的意义。

第一节 腐蚀的定义

由于在工业生产中，金属作为主要的结构材料，因此在早期对腐蚀的研究中，主要是研究金属材料的腐蚀现象。随着非金属材料的迅猛发展，非金属材料在工程中的应用越来越广，往往具有独特的耐蚀性能，因此对非金属材料的耐蚀性能研究引起了人们的重视。

我们把腐蚀定义为：材料（通常是金属）或材料的性质由于与它所处环境的反应而恶化变质。

定义包含了三个方面的研究内容，即材料、环境和反应的种类及过程。

1. 材料

材料包括金属材料、非金属材料。材料是腐蚀发生的内因。如在稀硫酸中，铅很耐蚀，而钢铁腐蚀剧烈，说明不同材料间的腐蚀行为差异是很大的。金属材料通常指纯金属及其合金，工程结构材料中纯金属是很少用的，绝大多数为合金。非金属材料又可分为有机非金属材料与无机非金属材料，种类繁多，性能各异，但它们大多都具有良好的耐腐蚀性能，甚至有独特的耐蚀性，非金属材料在防腐蚀中起着相当重要的作用，我们当然要加以研究和利用。

材料的性质也是我们要研究的，有许多种腐蚀的结果，不是整体材料被腐蚀了，而是使材料的性质发生了变化，如使原来塑性很好的材料变脆了（如金属发生应力腐蚀后）或使原来弹塑性很好的材料变脆、变硬（如橡胶的老化等）。腐蚀的结果是材料的质量变化不大或并无明显的外观变化特征，而性质发生了恶化、变质。

2. 环境

环境是腐蚀的外部条件，任何材料在使用过程中总是处于特定的环境中。对腐蚀起作用的环境因素如下。

（1）介质 介质的成分、浓度对腐蚀有很大影响，有时介质中有很多物质，我们要找出对腐蚀起作用的成分（常见的如 H^+ 、 OH^- 、溶解氧、 Cl^- 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等）以及这些成分的浓度。这些物质中随着浓度的变化，其腐蚀行为有可能发生相当

大的改变,或加剧腐蚀或使腐蚀速率下降。

(2) 温度 对腐蚀而言,温度是一个非常重要的因素,随着温度的增加,反应的活化能增加,多数情况下温度的增加会加速腐蚀。工程材料都有一个极限使用温度,许多材料的极限使用温度大大地低于它的蠕变温度,就是根据腐蚀制定的。

(3) 流速 合适的流速对防腐是有好处的,对某些软的材料(如铅),流速过高易引起冲刷腐蚀;对易钝化材料,较高流速可加速氧的输送,使管道或设备处于钝化状态,但过高的流速也可能导致钝化膜因冲刷而破坏。

(4) 压力 压力产生应力。许多金属材料在特定介质中,在应力高于某个值时就会产生应力腐蚀破裂。若设备在制造安装过程中就存有应力,则会使发生应力腐蚀所允许的操作压力下降,化工装备过程中的设备压力就是应力的主要来源,控制压力在允许的范围内可以有效地控制应力腐蚀的发生。

3. 反应的种类及过程

腐蚀是材料与环境发生反应的结果。金属材料与环境通常发生化学或电化学反应,非金属材料与环境则会发生溶胀、溶解、老化等反应。

第二节 腐蚀与防护的重要性

腐蚀危害到国民经济的各个部门,腐蚀不但造成巨大的经济损失,而且严重地阻碍科学技术的发展,同时对人的生命、国家财产及环境构成极大威胁,对能源资源造成巨大浪费。

1. 腐蚀对国民经济的影响

世界上不管是发达国家还是发展中国家都遭受腐蚀之苦,只是程度不同而已。

世界上每年被腐蚀的钢铁占到当年钢产量的 1/3,其中 2/3 可以通过回炉再生,而另 1/3 则被完全腐蚀,即每年被完全腐蚀的钢铁约占当年钢产量的 10%。就我国而言,以 2003 年钢材产量超过 2 亿吨为例,一年被完全腐蚀掉的钢铁就达 2000 多万吨。

据《中国工业与自然环境腐蚀问题调查与对策》报告,我国 2000 年腐蚀造成的损失按 Hoar 方法计算的直接损失为 2288 亿元人民币,我国控制腐蚀的水平不如美国、日本等经济发达国家。如我国间接损失是直接损失的 1.5 倍,可推算我国当年总腐蚀损失约为 5000 亿人民币(相当于 600 多亿美元),占我国国民生产总值(GDP)的 6%,美国 1998 年的腐蚀损失为 2757 亿美元,占美国当年 GDP 的 2.76%。从这里也可以看出,我国和美国防腐技术存在着非常大的差距。

2. 严重阻碍科学技术的发展

新工艺总是受到企业的欢迎,它可以提升产品质量、降低能耗、减少污染以及极大地提高劳动生产力。但许多新工艺研制出来后,因为设备腐蚀问题得不到解决而迟迟不能大规模工业化生产,如由氨与二氧化碳合成尿素工艺早在 1916 年就试验成功,一直未能工业化生产,直到 1953 年,在发明了设备的耐蚀材料(316L 不锈钢)后,才得以大规模生产。

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,直到科学家们找到了解决的办法——在 N_2O_4 中加入 0.6%NO 之后才得以解决。

3. 对生命、设备及环境的危害

腐蚀的发生是在悄悄地进行的,一刻也不会停止,即使灾害即将发生往往也毫无征兆。多数石油化工设备是在高温高压下运行,里面的介质易燃、易爆、有毒,一旦腐蚀产生穿

孔、开裂,常常引发火灾、爆炸、人员伤亡及环境污染,这些损失比起设备的价值通常要大得多,有时无法统计清楚。例如,一个热力发电厂由于锅炉管子腐蚀爆裂,更换一根管子价格不会太高,但因停电引起大片工厂停产其损失是十分严重的。

由腐蚀带来的灾难例子也有很多,1967年12月,位于美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的俄亥俄桥突然塌入河中,死亡46人。事后检查,是由于钢梁因为应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳而产生裂缝所致。

1970年,日本大阪地下铁道的瓦斯管道因腐蚀破坏而折断,造成瓦斯爆炸,导致75人死亡。

1971年5月和1972年1月,四川省某天然气输送管线因发生硫化氢应力腐蚀而两次爆炸,引起特大火灾,仅其中一次就死亡24人。

1985年8月12日,日本一架波音747客机由于发生应力腐蚀破裂而坠毁,造成500多人死亡。

1997年6月27日,北京某化工厂18个乙烯原料贮罐因硫化物腐蚀发生火灾,直接经济损失达2亿多元。

4. 腐蚀与防护理论对基础设施建设的指导意义

腐蚀与防护的研究对重要基础设施的建设有着重要的作用,如我国的三峡水利工程和西气东输工程,腐蚀与防护的问题是工程是否能顺利进行的重要因素,经过我国腐蚀与防护工程技术人员的研究,结合国外先进的防腐蚀技术应用才使这些重要的基础设施建设得以顺利完成。

由上可见,腐蚀与防护工作对国民经济及人民生活有着十分重要的意义。

第三节 腐蚀与防护学科的内容和任务

1. 腐蚀与防护学科的内容

腐蚀学科是一门边缘科学,它既古老又年轻。

说它古老,可从大量考古发掘中得到验证。1965年,湖北省在一次考古发掘中,从一座楚墓中出土了两柄越王剑,埋在地下两千多年依然光彩夺目,后经检验发现此剑经过防腐的硫化无机涂层处理,这种技术在今天来说仍非常先进。1974年在陕西临潼,发掘出来的秦始皇时代的青铜宝剑和大量箭镞,经鉴定表面有一层致密的氧化铬涂层。这说明了早在二千多年前我国就创造了与现代铬酸盐相似的钝化处理防护技术,这是中国文明史上的一大奇迹。闻名于世的中国大漆在商代已大量使用。在古代的希腊、印度等国也有不少高超的防腐技术,印度德里铁塔建造至今已有一千五百多年没有生锈,也是其中的一例。

说它年轻,是因为腐蚀发展成为一门独立的学科是从20世纪30年代才开始的。特别是70年代以来,随着工业生产高速发展的需要,腐蚀控制新技术大量涌现,促进了现代工业的迅猛发展。然而直到今天,仍有大量的腐蚀机理还未搞清,许多腐蚀问题未得到很好解决,这都需要当代腐蚀科技工作者为之奋斗的。

腐蚀与防护这门学科是以金属学与物理化学这两门学科为基础,同时还与冶金学、工程力学、机械工程学和生物学等有关学科发生密切关系。近年来,腐蚀与防护科学领域不断扩大,与许多学科交叉渗透,形成一个“大学科”领域。只有多学科协同攻关才能收到显著的效果。由此可见,腐蚀与防护实质上是一门综合性很强的边缘科学。

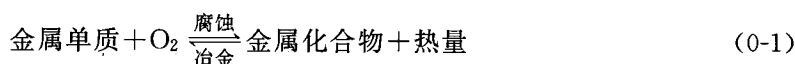
2. 腐蚀与防护学科的任务

腐蚀与防护学科的任务简单地讲就是：研究结构材料的腐蚀过程和腐蚀控制机理，采取适当措施延长结构材料的使用寿命的一门学科。正确地选用材料及采取适当防腐措施是其中的重要课题，这对于提高企业经济效益及对社会经济影响有着十分重要的意义。

第四节 金属腐蚀过程的本质

在自然界中大多数金属常以矿石形式即金属化合物的形式存在，而腐蚀则是一种使金属回复到自然状态的过程。例如，铁在自然界中大多为赤铁矿（主要成分为 Fe_2O_3 ），而铁的腐蚀产物——铁锈主要成分也是 Fe_2O_3 ，可见，铁的腐蚀过程正是回复到它的自然状态——矿石的过程。

金属化合物通过冶炼还原出金属的过程大多是吸热过程，因此需要提供大量热能才能完成这种转变过程；而当在腐蚀环境中，金属变为化合物时却能释放能量，其释放的热量正好与冶炼过程中吸收的热量相等。可用下式概括金属腐蚀过程和冶金过程，从式(0-1)可看出，腐蚀是冶金的逆过程。



铁为什么会腐蚀呢，因为单质状态的铁比它的化合状态具有更高的能量。在自然条件下，金属铁自发地转变为能量更低的化合物状态，从不稳定的高能态变为稳定的低能态。腐蚀过程就像水从高处向低处流动一样，是自发进行的。

金属腐蚀的本质就是金属由能量高的单质状态自发地向能量低的化合物状态转变的过程。

从能量观点来看，金属腐蚀的倾向也可以从矿石中冶炼金属时所消耗能量的大小来判断。冶炼时，消耗能量大的金属较易腐蚀，例如铁、铅、锌等；消耗能量小的金属，腐蚀倾向就小，像金这样的金属在自然界中以单质状态（砂金）存在，它就不易被腐蚀。

第五节 腐蚀的类型

由于金属腐蚀的现象与机理较复杂，涉及的范围又广，因此腐蚀的分类方法较多。

1. 按照腐蚀反应的机理分类

(1) 化学腐蚀 指金属与非电解质发生化学作用而引起的破坏，反应特点是只有氧化-还原反应，无电流产生。化学腐蚀通常为干腐蚀，腐蚀速率相对较小。如铁在干燥的大气中、铝在无水乙醇中的腐蚀，实际上单纯化学腐蚀是很少的，上述介质常因含有水分而使金属的腐蚀由化学腐蚀转变为电化学腐蚀。

(2) 电化学腐蚀 指金属与电解质溶液因发生电化学作用而产生的破坏。反应过程中均包括阳极反应和阴极反应两个过程，在腐蚀过程中有电流流动（电子和离子的运动）。

电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀，有时单独造成腐蚀，有时和力、生物共同作用产生腐蚀。当某种金属在特定的电解质溶液中同时又受到拉应力作用时，将可能发生应力腐蚀破裂，例如奥氏体不锈钢在含氯化物水溶液的高温环境中会发生这种类型的腐蚀；金属在交变应力和电解质的共同作用下会产生腐蚀疲劳，例如酸泵泵轴的腐蚀；金属若同时受到电解

质和机械磨损的共同作用,则可发生磨蚀,例如管道弯头处和热交换器管束进口端因受液体湍流作用而发生冲击腐蚀;高速旋转的泵的叶轮由于在高速流体作用下产生空泡腐蚀等。

微生物的存在能促进金属的电化学腐蚀。例如土壤中的硫酸盐还原菌可把 SO_4^{2-} 还原成 H_2S ,从而大大加快了土壤中碳钢管道的腐蚀速度。

2. 按照腐蚀的环境分类

可分为大气腐蚀、水和蒸汽腐蚀、土壤腐蚀、化学介质(酸、碱、盐)腐蚀等。

3. 按照腐蚀的形态分类

(1) 全面腐蚀 腐蚀分布在金属表面上,它可以是均匀的,也可以是不均匀的,但总的来说,腐蚀的分布和深度相对较均匀。碳钢在强酸中发生的腐蚀就属于均匀腐蚀,这是一种重量损失较大而危险性相对较小的腐蚀,可按腐蚀前后重量变化或腐蚀深度变化来计算腐蚀率,并可在设计时将此因素考虑在内(即腐蚀余量)。

(2) 局部腐蚀 腐蚀主要集中在金属表面某些极其小的区域,由于这种腐蚀的分布、深度很不均匀,常在整个设备较好的情况下,发生局部穿孔或破裂而引起严重事故,所以危险性很大。常见的局部腐蚀有如图 0-1 所示的形式。

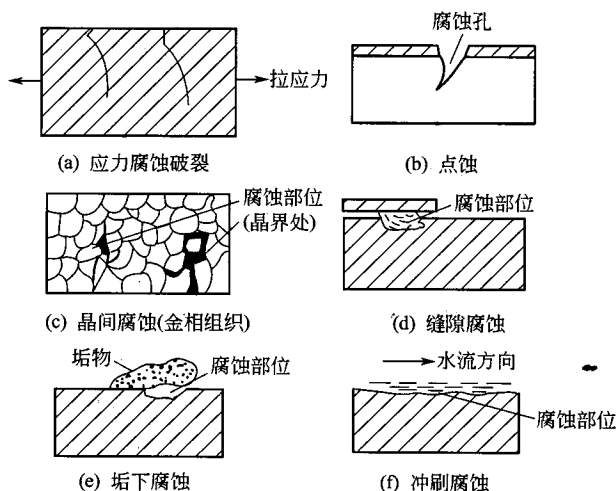


图 0-1 局部腐蚀破坏的几种形式

① 应力腐蚀破裂 在局部腐蚀中出现得最多,造成的损失也最大。例如,碳钢、低合金钢处在熔碱、硫化氢或海水中,奥氏体不锈钢(18-8 型)在热氯化物水溶液(NaCl 、 MgCl_2 等溶液)中会发生此种破坏。裂纹特征在显微镜下观察呈树枝状,断口呈脆性断裂,见图 0-1(a)。

② 点蚀(小孔腐蚀) 破坏主要集中在某些活性点上并向金属内部深处发展,通常腐蚀深度大于孔径,严重的可使设备穿孔。不锈钢和铝合金在含 Cl^- 的水溶液中常发生此种破坏形式,见图 0-1(b)。

③ 晶间腐蚀 腐蚀发生在晶界上,并沿晶界向纵深处发展,见图 0-1(c),从金属外观看不出明显变化,而被腐蚀的区域强度丧失。通常晶间腐蚀出现于奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢和铝合金的构件中。

④ 电偶腐蚀 不同金属在同一电解质中互相接触所发生的腐蚀。例如,热交换器的不锈钢管和碳钢管板连接处,碳钢腐蚀将被加速。

⑤ 缝隙腐蚀 在电解质溶液中,腐蚀发生在具有一定宽度的缝隙内,如法兰连接面、焊缝等处。多数金属材料会发生此种腐蚀,见图 0-1(d)。如发生在沉积物下面,则为垢下(沉积物)腐蚀,见图 0-1(e)。

其他局部腐蚀还有冲刷腐蚀[见图 0-1(f)]、选择性腐蚀(例如黄铜脱锌)、氢脆、空泡腐蚀等。

第一章 腐蚀的基本知识

现代工程结构材料主要还是以金属为主。

在化工过程中，金属设备和构件通常在酸、碱、盐及湿的大气条件下使用，这些湿环境多为电解质溶液，所以金属经常发生的腐蚀为电化学腐蚀。本章主要介绍电化学腐蚀的基本概念，金属常见的一些局部腐蚀形式以及金属在自然环境中的腐蚀与控制。

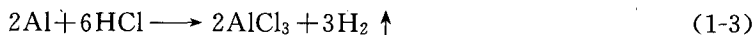
第一节 金属电化学腐蚀的基本概念

金属在电解质溶液中发生的腐蚀称为电化学腐蚀。这里所说的电解质溶液，简单地讲就是能导电的溶液，它是金属产生电化学腐蚀的基本条件。几乎所有的水溶液，包括雨水、淡水、海水以及酸、碱、盐的水溶液，甚至从空气中冷凝的水蒸气都可以成为构成腐蚀环境的电解质溶液。电化学腐蚀是金属最常见、最普遍的腐蚀形式。

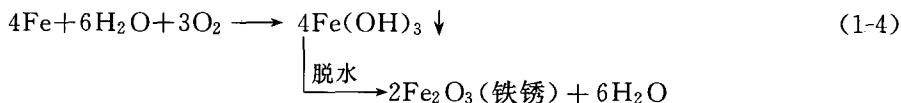
一、金属腐蚀的电化学反应式

→腐蚀虽然是一个复杂的过程，但金属在电解质溶液中发生的电化学腐蚀通常可以简单地看作是一个氧化还原反应过程，可用化学反应式表示。

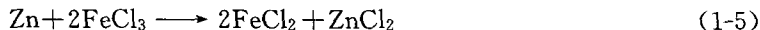
金属在酸中的腐蚀：如锌、铝等活泼金属在稀盐酸或稀硫酸中会被腐蚀并放出氢气，其化学反应式如下



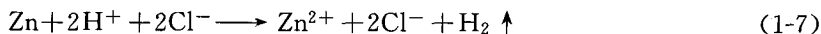
金属在中性或碱性溶液中的腐蚀：如铁在水中或潮湿的大气中的生锈，其反应式如下



金属在盐溶液中的腐蚀：如锌、铁等在三氯化铁及硫酸铜溶液中均会被腐蚀，其反应式如下



上述化学反应式虽然表示了金属的腐蚀反应，但未能反映其电化学反应的特征。因此需要用电化学反应式来描述金属电化学腐蚀的实质。如锌在盐酸中的腐蚀，由于盐酸、氯化锌均是强电解质，所以式(1-1)可写成离子形式。

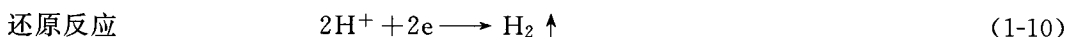
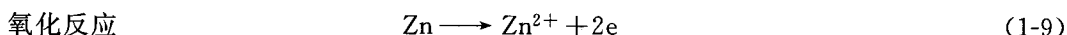


在这里， Cl^- 反应前后化合价没有发生变化，实际上没有参加反应，因此式(1-7)可简

化为



式(1-8)表明, 锌在盐酸中发生的腐蚀, 实际上是锌与氢离子发生的反应。锌失去电子被氧化成锌离子, 同时在腐蚀过程中, 氢离子得到电子, 还原成氢气。所以式(1-8)就可分为独立的氧化反应和独立的还原反应。



式(1-8)清晰地描述了锌在盐酸中发生电化学腐蚀的电化学反应。显然该式比式(1-1)更能揭示锌在盐酸中腐蚀的实质。

在腐蚀术语中, 通常把氧化反应即放出电子的反应通称为阳极反应(如式 1-9), 把还原反应即接受电子的反应通称为阴极反应(如式 1-10)。因此, 金属电化学腐蚀是由至少一个阳极反应和一个阴极反应构成的电化学反应。

图 1-1 为锌在无空气的盐酸中腐蚀时的电化学反应过程示意图。

图中表明, 浸在盐酸中的锌表面的某一区域被氧化成锌离子进入溶液并放出电子, 通过金属传递到锌表面的另一区域被氢离子所接受, 并还原成氢气。锌溶解的这一区域称为阳极, 遭受腐蚀。而产生氢气的这一区域称为阴极。因此, 腐蚀电化学反应实质上是一个发生在金属和溶液界面上的多相界面反应。从阳极传递电子到阴极, 再由阴极进入电解质溶液。这样一个通过电子传递的电极过程就是电化学腐蚀过程。

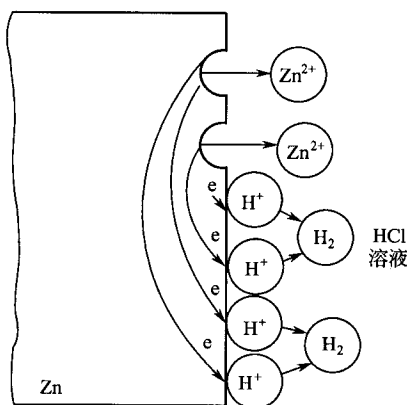


图 1-1 锌在无空气的盐酸中腐蚀时发生的电化学反应

电化学腐蚀反应过程中的阳极反应和阴极反应是同时发生的, 但不在同一地点进行, 这是电化学腐蚀与化学腐蚀的主要区别之一。电化学腐蚀过程中的任意一个反应停止了, 另一个反应(或整个反应)也跟着停止。

电化学腐蚀过程中的阳极反应, 总是金属被氧化成金属离子并放出电子。可用下列通式表示:



式中 M——被腐蚀的金属;

M^{n+} ——被腐蚀金属的离子;

n ——金属放出的自由电子数。

式(1-11)适用于所有金属腐蚀反应的阳极过程。

电化学腐蚀过程中的阴极反应, 总是由溶液中能够接受电子的物质(称为去极剂或氧化剂)吸收从阳极流来的电子。可用下列通式表示:



式中 D——去极剂(或氧化剂);

$[\text{D} \cdot n\text{e}]$ ——去极剂接受电子后生成的物质;

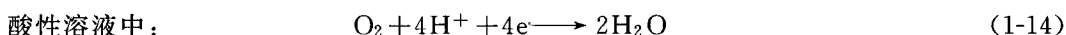
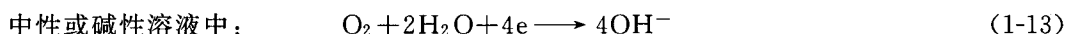
n ——去极剂吸收的电子数。

在腐蚀过程中, 去极剂所进行的反应均为阴极反应。常见的去极剂有三类。

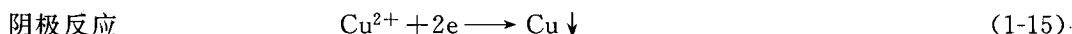
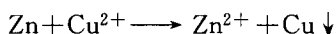
第一类去极剂是氢离子，其被还原生成氢气，所以这种反应又称为析氢反应。



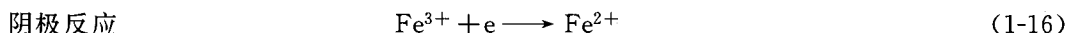
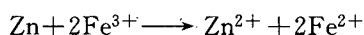
第二类去极剂是溶解在溶液中的氧，在中性或碱性条件下还原生成 OH^- ，在酸性条件下生成水，这种反应常称为吸氧反应或耗氧反应。



第三类去极剂是氧化性的金属离子，这类反应往往产生于局部区域，虽然较少见，但能引起严重的局部腐蚀。这类反应一般有两种情况，一种是金属离子直接还原成金属，称为沉积反应，如锌在硫酸铜中的反应

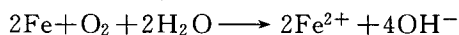
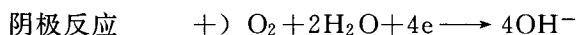


另一种是还原成较低价态的金属离子，如锌在三氯化铁溶液中的反应



上述三类去极剂的五种还原反应见式(1-10)、式(1-13)~式(1-16)为最常见的阴极反应，在这些反应中有一个共同的特点，就是它们都消耗电子。

所有电化学腐蚀反应都是一个或几个阳极反应与一个或几个阴极反应的综合反应。如上述铁在水中或潮湿的大气中的生锈，就是由式(1-11)与式(1-13)的综合，列式为：



在实际腐蚀过程中，往往会同时发生一种以上的阳极反应和一种以上的阴极反应，如铁-铬合金腐蚀时，铬和铁二者都被氧化，并以各自的离子形式进入溶液。同样地，在金属表面也可以发生一种以上的阴极反应，如含有溶解氧的酸性溶液，既有析氢的阴极反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$ ，又有吸氧的阴极反应 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ 。因此含有溶解氧的酸溶液比不含溶解氧的酸的腐蚀性要强得多。三价铁离子也有这样的效应，工业盐酸中常含有杂质 FeCl_3 ，在这样的酸中，因为有两个阴极反应，即析氢反应 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$ 和三价铁离子的还原反应 $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ，所以金属的腐蚀也严重得多。

二、金属电化学腐蚀倾向的判断

金属的电化学腐蚀，从本质上来说是由金属本身固有的性质与环境介质条件决定的。而金属的电极电位是金属本身最重要的性质，根据金属电极电位的正、负及其正负的程度，可以进行金属电化学腐蚀倾向性的判断。

1. 电极和电极电位

(1) 电极和电极电位的概念 在电化学中，我们把金属与电解质溶液构成的体系称为电极体系，简称电极。电极体系中金属与溶液之间的电位差称为该电极的电极电位，即 $E = E_{\text{金属}} - E_{\text{溶液}}$ 。

(2) 电极电位的形成——双电层结构 金属浸入溶液中,在金属和溶液界面可能发生带电粒子的转移,电荷从一相通过界面进入另一相内,会导致在两相中都会出现剩余电荷,并或多或少地集中在界面两侧,形成一边带正电一边带负电的“双电层”。例如,金属 M 浸在含有自身离子 M^{n+} 的溶液中,金属表面的金属离子 M^{n+} 有向溶液迁移的倾向;溶液中的金属离子 M^{n+} 也有从金属表面获得电子而沉积在金属表面的倾向。若金属表面的金属离子向溶液迁移的倾向大于溶液中金属离子向金属表面沉积的倾向,则金属表面的金属离子能够进入溶液(活泼金属构成的电极多数如此)。本来金属是电中性的,现由于金属离子进入溶液而把电子留在金属上,所以这时金属带负电;然而,在金属离子进入溶液时也破坏了溶液的电中性,使溶液带正电。由于静电引力,溶液中过剩的金属离子紧靠金属表面,形成了金属表面带负电,金属表面附近的溶液带正电的离子双电层,见图 1-2(a)。锌、铁等较活泼的金属在其自身盐的溶液中可建立这种类型的双电层。相反,若溶液中的金属离子向金属表面沉积的倾向大于金属表面的金属离子向溶液迁移的倾向,则溶液中的金属离子将沉积在金属表面上,使金属表面带正电,而溶液带负电,建立了另一种离子双电子层,见图 1-2(b)。铜、铂等不活泼的金属在其自身盐的溶液中可建立这种类型的双电层。

以上两种离子双电层的形成都是由于作为带电粒子的金属离子在两相界面迁移所引起的。而由于某些离子、极性分子或原子金属表面上的吸附还可形成另一种类型的双电层,称为吸附双电层。如金属在含有 Cl^- 的介质中,由于 Cl^- 吸附在表面后,因静电作用又吸引了溶液中的等量的正电荷从而建立了如图 1-2(c) 所示的双电层。极性分子吸附在界面上作定向排列,也能形成如图 1-2(d) 所示的吸附双电层。

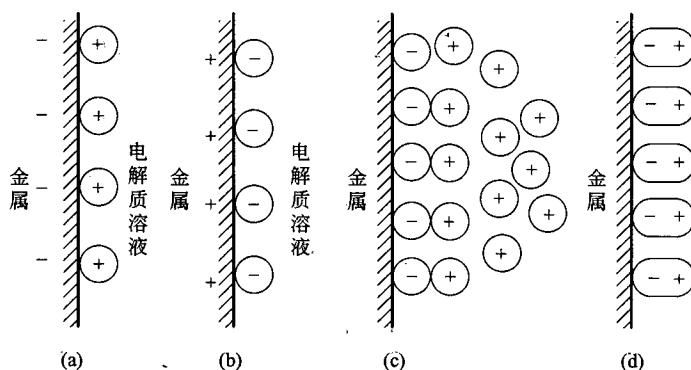
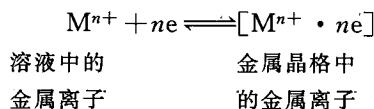


图 1-2 金属/溶液界面的双电层
(a), (b) 离子双电层; (c), (d) 吸附双电层

无论哪一类型双电层的建立,都将使金属导体与溶液之间产生电位差,即形成电极电位。

(3) 平衡电极电位与能斯特(Nernst)方程式 当金属电极浸入含有自身离子的盐溶液中,由于金属离子在两相间的迁移,将导致金属/电解质溶液界面上双电层的建立。对应的电极过程为



当这一电极过程达到平衡时,电荷从金属向溶液迁移的速度和从溶液向金属迁移的速度