

发电厂 热力设备的腐蚀

苏联A.П.玛麥特著

电力工业出版社

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

CHICAGO, ILLINOIS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

發電廠熱力設備的腐蝕

蘇聯A. П. 瑪麥特著

王一鳴 朱文煜 朱鶴鳴 張仲方譯

電力工業出版社

內 容 提 要

本書在現代金屬腐蝕概念的基礎上說明了熱力設備的腐蝕及其防護問題。第一章簡要地敘述了金屬電化學腐蝕的基本理論，其餘各章敘述了在發電廠熱力系統各個部分中金屬腐蝕損壞的特徵，各種不同因素對腐蝕的影響，以及防止腐蝕的方法。

本書專題論述了下列問題：水的加熱除氣和化學除氧處理，用酸液洗滌鍋爐以除去積垢時阻滯劑的應用，以及靜止腐蝕的問題和控制設備腐蝕的方法。

本書主要是根據蘇聯積累的、首先是全蘇熱工研究所水試驗室積累的多年研究成果，工業上的觀察和運行經驗而編寫的。

本書是供發電廠和鍋爐設備的運行工程技術人員、研究所和調整設計機構的工作人員、以及高等動力工業學校的高年級學生參考的。

A. П. МАМЕТ

КОРРОЗИЯ ТЕПЛОСИЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
ГОСЭНЕРГОИЗДАТ МОСКВА 1952

發電廠熱力設備的腐蝕

根據蘇聯國立動力出版社1952年莫斯科版翻譯

王一鳴 朱文煜 朱鶴鳴 張仲方譯

549D202

電力工業出版社出版(北京府右街26號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第082號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 14 $\frac{1}{2}$ 印張 * 325千字 * 定價(第10類)2.50元

1957年6月北京第1版

1957年6月北京第1次印刷(0001—5,400冊)

原 序

目前有着許多論述金屬腐蝕問題和防止腐蝕的方法的好書。其中首先應該指出的是 Г. В. 阿基莫夫的極有价值的著作“金屬腐蝕原理和研究方法”(Теория и методы исследования коррозии металлов) 及“金屬腐蝕和保护的基本原理”(Основы учения о коррозии и защите металлов)。还有 Ю. 艾文斯的詳尽的著作“金屬的腐蝕, 鈍态和保护”(коррозия, пассивность и защита металлов) 等也是众所週知的。在最近出版的理論著作中, 特別需要注意的是 Н. Д. 托麦曉夫的專論文章“氧去極化的金屬腐蝕”(коррозия металлов с кислородной деполяризацией), 它对許多腐蝕現象給予了新的見解。

但是在这些著作中, 由于完全可以明白的原因, 对于金屬和合金在某些工業部門中, 其中包括热力設備在內的腐蝕的特殊情况, 还没有充分地反映出来。

在 Ф. 斯畢萊尔的著作中專論鍋爐設備腐蝕概念的一章, 可能大大地把讀者引入歧途, 因为斯畢萊尔是在二十多年以前写出此書, 这些材料目前已經过时了。

在个别期刊中所載的关于热力設備腐蝕的問題不可避免地要有刪減, 因而对广大的动力工程技术人員往往是难于了解的。

因此很久就有着一个需要, 要在一本书中, 从金屬腐蝕过程的近代概念的观点上, 把热力設備腐蝕方面的試驗研究和运行观察上的最新的資料总括一下。

在讀者面前的这本书是作为在技术出版物中解决这个問題的一种尝试。

本書第一章主要是按照腐蝕問題研究者苏联学派(Г. В. 阿基莫夫, Н. Д. 托麦曉夫和他們的同事)的著作中所叙述的資料写成。書中簡略地提供了近代金屬腐蝕原理的基本概念。附帶地列举了一些热力設備运行中的实际例子。

其余各章主要是根据全苏热工研究所水試驗室对一些金屬的腐蝕的試驗研究和工業上观察的結果所写成。此外也同样引用了苏联和国外專家們的非常重要的研究資料。

热力設備腐蝕問題主要按中压和高压的固定式热力設備的运行情况来叙述。只在極小的範圍中涉及低压鍋爐設備和机車鍋爐的金屬腐蝕, 在这方面 С. Г. 范强金已有詳尽的著述。

作者認為最好不按个别腐蝕因素划分成章(如經常这样分的), 而是依发电厂热力設備的各个部分(給水管道, 鍋爐等等)的金屬的腐蝕現象作綜合的观察, 因

为它們各有特殊的金屬使用条件和外界介質的成分。

在各章中一般总是先將所有关于該章的問題的資料写出，然后叙述預防腐蝕的方法。只有在水的除气以及在用阻滯剂来作酸液洗滌时的金屬保护問題上沒有采取这种写法，因为这两方面有着一般性的意义。关于設備停用时金屬的腐蝕和保护問題也有專門章节論述。

作者認識到彙編一本指导性質的書籍来叙述金屬腐蝕和保护問題，是一項困難的任务，所以本書只能作为这方面的初步嘗試，因而錯誤和缺点是不可避免的，它有待于今后修正。因此作者以万分感激的心情期望得到一切專家和实际工作者的指正，并請將它們寄至莫斯科水閘河岸街 10 号国立动力出版社 热工圖書編輯部 (Москва, шлюзовая набережная, 10, госэнергоиздат, редакция теплотехнической литературы)。

最后作者对全苏热工研究所水試驗室的全体同志，特别是金屬腐蝕組的同人——工学副博士 П. А. 阿考齐和 Д. Я. 卡岡，工程师 Т. А. 卡干耐尔和 В. В. 克罗申柯表示衷心的感謝，他們帮助作者完成了書中所涉及的各项工工作。

对工学副博士 Ю. М. 哥斯特里金和 И. А. 萊汶，工学博士 Н. Г. 柏楚考夫，В. А. 高罗勃卓夫教授及工学副博士 А. И. 克拉西尔希考夫对热力設備工作情況中一些金屬腐蝕問題提出了寶貴的意見，作者亦表示感謝。

А. 瑪麥特

目 录

原 序

第一章 金屬腐蝕的基本原理

| | |
|---------------------|----|
| 1-1 总論 | 6 |
| 1-2 化学腐蝕 | 9 |
| 1-3 电化学腐蝕 | 10 |
| 1-4 电化学腐蝕过程的热力学和动力学 | 20 |
| 1-5 腐蝕的主要因素 | 26 |

第二章 热力設備中金屬的使用及腐蝕的特征

| | |
|--------------------|----|
| 2-1 設備及介質的特征 | 36 |
| 2-2 热力設備中所采用的金屬的特性 | 39 |
| 2-3 热力設備腐蝕的特点 | 40 |
| 2-4 容許的腐蝕速度 | 42 |

第三章 水处理設備的腐蝕

| | |
|------------------|----|
| 3-1 腐蝕过程的特征 | 46 |
| 3-2 个别因素对金屬腐蝕的影响 | 50 |
| 3-3 保护方法 | 62 |

第四章 給水系統和凝結水管道的腐蝕

| | |
|--------------------|----|
| 4-1 金屬工作条件 | 72 |
| 4-2 各种因素对于金屬腐蝕的影响 | 74 |
| 4-3 省煤器及空气預热器的外部腐蝕 | 92 |
| 4-4 給水泵的腐蝕 | 94 |
| 4-5 防止腐蝕的措施 | 97 |

第五章 蒸汽鍋爐受热面及汽鼓的腐蝕

| | |
|------------|-----|
| 5-1 金屬工作条件 | 101 |
| 5-2 均匀腐蝕 | 105 |
| 5-3 潰瘍性腐蝕 | 113 |

| | |
|-----------------------|-----|
| 5-4 銅的影响 | 116 |
| 5-5 鹼性腐蝕 | 119 |
| 5-6 汽水腐蝕 | 123 |
| 5-7 介壳式腐蝕 | 126 |
| 5-8 腐蝕疲勞 | 129 |
| 5-9 不变形的裂縫(“苛性脆化”) | 130 |
| 5-10 蒸發器, 蒸汽变换器及蒸汽冷却器 | 140 |
| 5-11 爐管的外部腐蝕 | 142 |
| 5-12 保护方法 | 143 |

第六章 过热器与汽管的腐蝕

| | |
|----------|-----|
| 6-1 汽水腐蝕 | 145 |
| 6-2 鹼性腐蝕 | 153 |
| 6-3 保护方法 | 153 |

第七章 凝汽器管金屬的腐蝕

| | |
|-----------------|-----|
| 7-1 凝汽器管冷却水側的腐蝕 | 156 |
| 7-2 凝汽器管水側的保护法 | 162 |
| 7-3 凝汽器管汽側的腐蝕 | 168 |

第八章 热力網、热水供应及凝結水回水管道设备的腐蝕

| | |
|-------------|-----|
| 8-1 金屬的使用条件 | 173 |
| 8-2 腐蝕损坏的形式 | 174 |
| 8-3 各种因素的影响 | 174 |
| 8-4 保护方法 | 176 |

第九章 热力设备停用时的腐蝕

| | |
|-------------|-----|
| 9-1 靜止腐蝕的性質 | 181 |
| 9-2 靜止腐蝕的形式 | 183 |
| 9-3 保护方法 | 185 |

第十章 水的加热除气

| | |
|----------------------|-----|
| 10-1 水的加热除气过程的实质 | 193 |
| 10-2 加热式除气器的構造 | 197 |
| 10-3 加热式除气器合理構造的基本要求 | 200 |
| 10-4 加热式除气器的改进 | 204 |
| 10-5 用充气法除去水中的游离二氧化碳 | 213 |

第十一章 水的化学除氧

| | |
|------------------------|-----|
| 11-1 水的化学除氧方法的分类和应用的条件 | 216 |
| 11-2 水的亚硫酸盐处理 | 217 |
| 11-3 其它的吸氧剂 | 225 |
| 11-4 过滤方式的水的化学除氧处理 | 226 |
| 11-5 水的电化学除氧处理 | 239 |

第十二章 进行酸液洗滌时对金属的保护

| | |
|------------------------|-----|
| 12-1 酸阻滯剂保护作用的实质 | 241 |
| 12-2 鋼在純粹的酸內的腐蝕速度 | 243 |
| 12-3 各种阻滯剂对酸腐蝕的效果 | 245 |
| 12-4 各种因素对酸腐蝕阻滯剂的效果的影响 | 247 |
| 12-5 酸腐蝕阻滯剂的应用 | 249 |

第十三章 腐蝕机能运行控制的方法

| | |
|-------------------------|-----|
| 13-1 腐蝕程度的描述与估价 | 254 |
| 13-2 腐蝕指示器的应用 | 255 |
| 13-3 控制管法 | 257 |
| 13-4 对运行中的容器內潰瘍性腐蝕發展的观察 | 258 |
| 13-5 对水內腐蝕产物增濃的观察 | 259 |
| 13-6 用脆化探测器确定爐水的侵蝕性 | 260 |
| 参考文献 | 261 |

第一章 金屬腐蝕的基本原理

1-1 总論

一、腐蝕过程的分类 在周圍介質的作用下，由于化学或者电化过程的结果，金屬从表面开始破坏，这种破坏称为腐蝕。

金屬表面在机械因素作用下的破坏，称为侵蝕。

金屬腐蝕或侵蝕的原因是不相同的，但它們作用的结果有时在外貌上却又彼此相像，因此受损坏的真正原因只能在分析遭受损坏的設備的工作条件之后才能确定。

受侵蝕的金屬表面一般是沒有任何結垢狀的物質。而損傷的分佈情况則与工作物質(如溶液、煙气、蒸汽等等)的流动方向吻合。

遭受腐蝕损坏的金屬表面部分，往往被或多或少坚固的薄膜或者不同厚度和密度的腐蝕产物所复盖。不过这种区别也要看情况而定，因为侵蝕损坏处在引起侵蝕作用的因素停止后，可能被填入氧化物或其他不溶解的物質。相反地，在酸性溶液中或者在杂散电流作用下發生腐蝕损坏时，腐蝕产物通常是被溶解了或者被完全帶走了。

最具有代表性的热力設備腐蝕的例子如下：在給水管或者省煤器中氧化潰瘍点的产生；蒸汽鍋爐及附屬設備在酸液洗滌时金屬的溶解；鍋爐在停用时期生銹；在过热蒸汽作用下管道的腐蝕。

省煤器表面受飞灰的磨損；輸送石灰水的泵的零件及管道的磨損；汽輪机叶片的磨損等等則可以作为侵蝕损坏的例子。

腐蝕的过程可分为化学的及电化学的。

由于和周圍介質直接起化学作用的结果使金屬破坏的过程属于第一类。而电化学腐蝕的特征是由于腐蝕作用而产生电流。

在热力設備的运行中，如过热蒸汽对鋼的汽水腐蝕、受热面外部被爐煙氧化、不含水分的液体燃料或潤滑油料对金屬的作用等等都可以作为金屬化学腐蝕的例子。

金屬在不同物質的水溶液中或者在潮湿空气中的腐蝕属于电化学腐蝕，在潮湿空气中的腐蝕是在吸附于金屬表面的一層潮气的薄膜中进行。

金屬往往分为对耐腐蝕的和不耐腐蝕的两种。这种概念完全是假定的和相对的，因为耐腐蝕性不仅决定于金屬本身的性質，而且也决定于外圍的介質的組成成分以及該設備的运行条件。

金屬在某些條件下的耐腐蝕性很高，但該金屬在近似的條件下，還是正常地受腐蝕作用的，這種狀態稱為鈍態。

最明顯的鈍態的例子是當硝酸的濃度達到某一個臨界值時，鋼在硝酸中突然完全停止腐蝕。

還有當外界來的電流達到某一個臨界電流密度及金屬的陽極溶解時會突然出現鈍態。但是如果金屬本身(金和白金)在該介質中具有高度的化學耐腐蝕性，那末就不能說是金屬的鈍態。

鈍態是由於氧化劑的作用或氧化的過程所引起。差不多對所有的金屬都可以找出鈍態的適當條件，但是鋼、鎳、鉻和某些其他金屬更為容易。溫度愈高，金屬就愈難轉為鈍態；要求更高的氧化劑的濃度。

二、腐蝕損壞的類型 一般可分為所謂全面性(或均勻)的腐蝕以及局部性(或不均勻)的腐蝕，在均勻的腐蝕中，金屬和侵蝕性的介質所接觸的整個表面或近乎整個表面都受到或多或少速度相等的破壞。

局部性的腐蝕則往往是潰瘍性的、點狀的、晶際的及選擇性的，有時也叫做摘出性腐蝕。所有這些腐蝕現象均描繪在圖 1-1 中。

發生潰瘍性腐蝕時，即在表面的個別的一小部分上發生腐蝕，它是往深度發展着。

點狀腐蝕與潰瘍性腐蝕的區別在於點狀腐蝕的面積更要小，直徑在 0.2—1 公厘之間。

晶際的腐蝕和其他腐蝕損壞的型式有很大的區別。侵蝕性的介質作用主要發生在金屬結晶的邊緣間。

在這種情況下結晶間的結合力的減弱了，減低了金屬的機械強度，最後引起金屬的脆化或者產生所謂結晶間的裂縫。

當外界介質的侵蝕性與交變應力的作用合在一起，因而引起的金屬腐蝕疲勞的破壞則與上述不同，此時所產生的裂紋已經具有結晶間的特性，那就是裂紋穿過了金屬結晶的本體(圖 1-2)。

當某些介質對黃銅或其他合金發生作用時可以看到選擇性或者摘出性的腐蝕。這種腐蝕的結果把合金中的某一種成分蝕掉了，而使合金的機械強度變壞。實際上很少碰到任何單獨一種形式的金屬腐蝕；通常看到的都是幾種金屬腐蝕形式合在一起的。

當金屬表面受觀察部分的單位金屬耗蝕重量相同時，金屬腐蝕的不均勻程度愈大，則結構或設備被毀壞得也愈快。

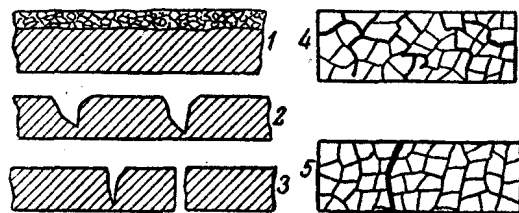
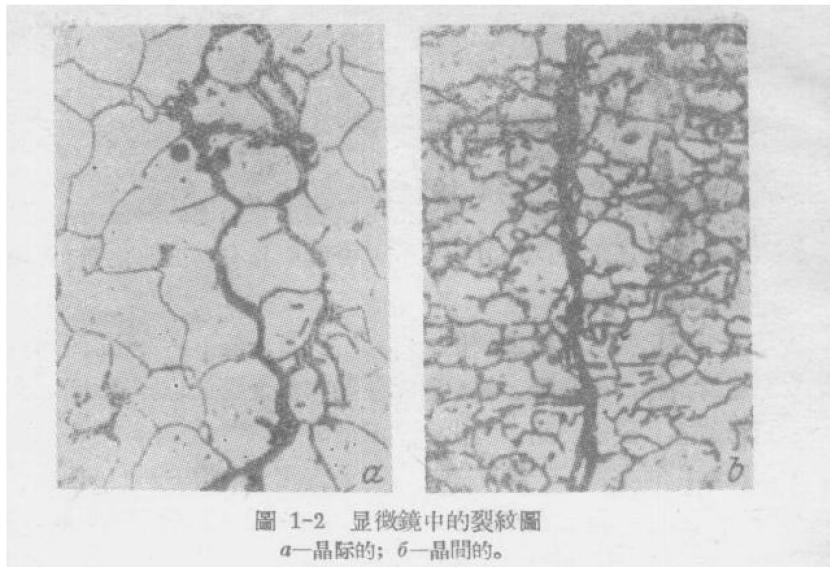


圖 1-1 腐蝕損害的類型
1—均勻性的；2—潰瘍性的；3—點狀的；
4—晶際的；5—晶間的。



从这个观点上来看,使金属破坏的最危险的方式是晶间腐蚀及腐蚀疲劳的裂纹,因为只要蚀掉非常细微的一点金属重量这种裂纹就可使结构丧失机械强度。其次是溃疡性腐蚀。这种形式的腐蚀,当总的金属的损失重量达2—5%前就能使管道失效。在热力设备情况中,危险性最少的是均匀腐蚀。在均匀腐蚀中可以容许相当数量的金属损失,如果金属的腐蚀产物不能溶解于冲刷金属的介质中,则不致显著地缩短设备的使用期限。否则,对锅炉结垢而言,即使速度极为缓慢的均匀性腐蚀也是危险的。

如果对各种腐蚀损坏的危险性的比较并不是从单位面积每小时的金属损耗量着手,而是着重于腐蚀在金属中渗入的速度(称为腐蚀的直透速度),那末这些损坏形式的评价就不同了。

在某一种相同的腐蚀的直透速度下,金属的均匀腐蚀当然会加快管子的失效,因为在这种情况下金属管壁的厚度只要降低到相当于机械强度的安全范围时,就足以使管子失效。而当管子受到溃疡性腐蚀即局部性腐蚀时,一般要管子蚀穿后才使管子失效,即腐蚀要进行到所有金属管壁的厚度。因此,假设所采用的安全范围相当于三分之一的管壁厚度,则在相同的使用期中,溃疡性腐蚀的穿透速度就容许比均匀性腐蚀快两倍。

实际上在热力设备的情况中,溃疡性腐蚀速度要比均匀性腐蚀速度快15—30倍。因此在这种情况下,穿透性腐蚀速度应当比管壁均匀减薄30—35%的速度要快5—10倍。所以溃疡性腐蚀在大多数情况中要比金属的均匀腐蚀危险得多。

三、腐蚀速度的测量单位 腐蚀速度可以由被破坏的金属的重量来表示,或者由在金属的厚度上破坏的渗入深度,即所谓渗入度来表示。

在均匀腐蚀中,这种速度的指标可由下列公式表示:

$$\Pi = \frac{k}{\gamma} \times 8.76.$$

式中 Π ——滲入度，公厘/年；
 k ——重量損失，克/公尺²，小时；
 γ ——金屬密度，克/公分³。

黑色金屬 $\gamma=7.8$ ，因之 $\Pi=1.12k$ 。由这个公式所算出的局部腐蝕的平均滲入度比实际小得多。

在这种情况下往往加入一个所謂不均匀系数，等于潰瘍性腐蝕的最大深度除以平均滲入值的商。金屬腐蝕愈是局部性，不均匀系数就愈大。

在實驗室的研究中，腐蝕速度有时采用电化学單位来表示——單位時間內單位面积上金屬的克当量。

1-2 化学腐蝕

在过热蒸汽及高热爐煙作用下的金屬損坏是属于热力設備的純化学性的腐蝕。

在化学腐蝕中，外界介質对金屬作用的产物通常以薄膜状态剩留于金屬表面上。薄膜的性質由腐蝕过程的速度来决定。在腐蝕过程中所形成的薄膜愈厚，就愈能阻滯金屬原子或腐蝕剂的分子穿过薄膜的扩散作用，而扩散作用在繼續进行化学反应时是必需的。

这种薄膜保护作用的有效程度与薄膜的可滲入的程度有关；如果腐蝕产物的膜層完全成为絕緣能足够使金屬与外界介質隔开，則腐蝕作用就停止了。

經過薄膜的物質的相互扩散作用愈厉害，金屬損坏过程的速度就愈快，即温度愈高及濃度差別愈大时，速度愈快。

薄膜的性質，即它的厚度及滲入性也是决定化学性腐蝕速度的因素。

如果金屬腐蝕产物的分子的大小比金屬的原子小，保护膜一般是無法产生的。反之就可以产生紧密的保护層，虽然在实际情况中它的紧密性可能受到破坏。

化学腐蝕产物的膜所能达到的最大厚度是它的保护性及温度的函数。

在大多数金屬上，保护層达到相当厚度后就裂开，使化学腐蝕作用进一步發展。

保护層的稳定性与它在成長过程中所产生的内部应力有关，与保护層和金屬表面的附着力，保护層的密度及彈性有关，也与由于温度的突变或在制造过程中所产生的机械应力所附帶引起的内部应力数值有关。

薄而坚固的薄膜具有最大的保护性。这种薄膜产生在光滑的金屬表面上，对金屬有良好的附着力，并与金屬的热膨脹系数相接近。这种薄膜必須具有某一个适当的厚度使能在足够的程度上阻止腐蝕剂的分子和金屬原子的相互扩散。

热力設備在液体介質中發生的化学腐蝕，可能是由于液体燃料对金屬的作用而引起的，液体燃料內有腐蝕性的雜質是溶解在它里面的硫化物，它的腐蝕作用可因極少量的水的存在而增强。对于鋼、銅和它的合金，最有腐蝕性的是硫化氫。

在气体作用下，尤其是过热蒸汽作用下，金屬和合金的破坏也属于化学腐蝕。

鋁、鋼、銅和鎳上会产生保护性薄膜，因此对这些金屬的气体腐蝕的速度在經過一个时期后就緩慢下来。

气体的成分和温度对这一类金屬的气体腐蝕速度有重大意义。譬如鋼在700°C时，在水蒸汽中腐蝕得最快。在二氧化碳中比較慢，在氧气中更慢，在二氧化硫中最慢。在900°C时，最有侵蝕性的介質是二氧化硫，其次是氧气，二氧化碳及水蒸汽。

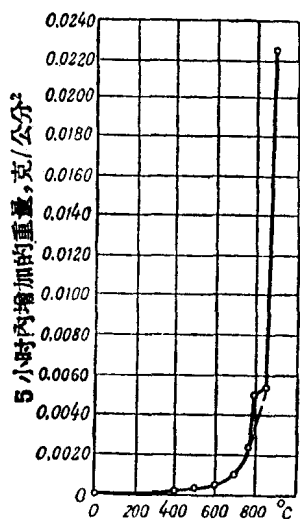


圖 1-3 鋼(0.6%C)在空气中的腐蝕与温度的关系圖
(根据阿基莫夫的資料)

在空气中加入水蒸汽及二氧化硫就会大大地增加鋼的气体腐蝕。例如在800°C时，鋼(0.6%碳)在含有水蒸汽的空气中的腐蝕，經過25小时后比在干燥空气中快2倍。温度超过1000°C时，在硫化物气体中，鋼产生晶际性的气体腐蝕。

按照阿基莫夫的資料，在400—500°C时碳素鋼的气体腐蝕速度开始升高，而在700—750°C(圖1-3)时显著地增加。

当鋼里加入鉻、鋁和硅时，鋼的耐热性大大提高。在氧化的环境中，鉻、鋁及硅能促使产生紧密的保护層。温度愈高，則要产生同样的耐热性的鋼的合金成分就愈大。在700—800°C时，8%的鉻鋼差不多是完全稳定的。在900—1200°C时，22%的鉻鋼才能具有同样的耐热力。

1-3 电化学腐蝕

一、电化学腐蝕的过程 几个常用符号:

E ——电極势位。

I_d ——电流密度。

E_A^0 ——陽極初势位。

$I_{最大}$ ——理論最大电流。

E_A ——陽極势位。

$I'_{最大}$ ——实际可能的最大电流。

E_K^0 ——陰極初势位。

P_K ——陰極極化值。

E_K ——陰極势位。

P_A ——陽極極化值。

E_H ——氫电極势位。

F_A ——陽極面积。

E_{O_2} ——氧电極势位。

F_K ——陰極面积。

η ——超电势。

η_{H_2} ——氢超电势。

η_{O_2} ——氧超电势。

ω ——欧姆电阻。

I ——电流。

θ ——电子。

H_3O^+ ——氢的水化离子($H^+ \cdot H_2O$)。

$\frac{dk}{dt}$ ——腐蚀速度。

k ——腐蚀。

根据近代物理资料，金属是由构成结晶栅的离子——原子团所组成，由具有相当活动性的半游离电子相互分隔。离子——原子团与原子的分别在于前者缺少一个或数个价电子，它与普通离子的区别在于离子——原子团只能与金属的半游离电子同时存在。

当水溶液——电解质——对金属表面发生作用时，金属的离子——原子团能够以水解离子的形式转至溶液中。

电子不能水解和转移至溶液中的，它们存留在金属中，使金属带有负电荷。

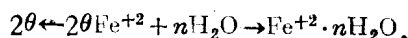
金属中电子的集聚以及在溶液中金属离子的正电荷，在金属及溶液交界处形成两重电荷层，阻止了腐蚀进一步的发展。

按照阿基莫夫书中所提供的资料，有1%的在金属表面上的离子——原子团转移到溶液中，由于分子间距离的短促，就足以使静电势达到每公分十万分之一伏。

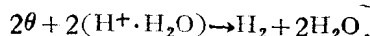
金属的进一步溶解，被所形成的两重电荷层所阻，它只能在金属上除去多余的电子的情况下才能发生。离子——原子团转变成水解离子的氧化过程称为阳极过程。失去多余电子的还原过程称为阴极过程。

在水溶液中，阴极过程可以由氢离子与电子结合产生自由的气体氢的方法来促成。也可以由电子被溶解于水的氧气集聚，产生羟离子的方法来促成。

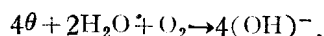
钢腐蚀时，阳极过程可由下式表示：



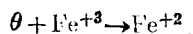
有氢离子参加的阴极过程，即带有所谓氢的去极化过程：



有氧离子参加的阴极过程，即带有氧去极化的阴极过程：



在阴极过程中，代替氧的还可能有其他氧化剂参加，例如三价铁离子



使腐蚀过程能够进行的第一个条件，按照阿基莫夫的著作，“离子——原子团与半游离电子间结合的破坏能量和金属离子水化作用的能量的代数和，必须比溶液的阳离子去水作用的能量及建立这些阳离子和电子间的结合的能量代数和”。

这样，过程本身必须具有热力学上的可能性，也就是必须进行得使系统中的

自由能量減少。換句話說，金屬氧化过程的电化势位——由金屬轉換成离子，即電極的势位必須比与还原过程偶联的电化势位有更大的負电荷。

第二个条件是离子——原子团轉入溶液的过程——陽極过程，及电子的結合——陰極过程，必須發生在金屬表面的不同部分。在陽極部分必須进行金屬的溶解，而在陰極部分——溶解于水的氧或陽离子与过剩的电子結合。

陽極和陰極的腐蝕过程由金屬中电子从陽極到陰極的移动，以及相当的陰离子和陽离子在溶液中的轉換来完成。

圖 1-4 表示最普通形式的腐蝕过程的圖解。这里在陰極上由电子集聚而生成的物質由 Δ (деполяризатор——去極物) 来表示。

因此，腐蝕过程进行的第二个主要条件就是需要在金屬表面上存在电化学的不同类性(不勻性)，它的特征是金屬表面各部分電極势位的不同。

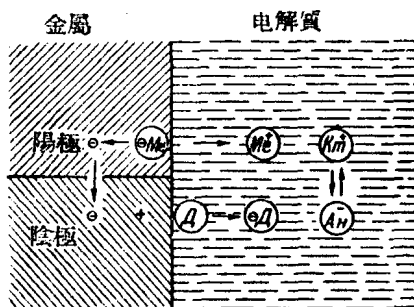


圖 1-4 电化学腐蝕过程圖
(根据托麦曉夫的資料)

这种不勻性的原因可能是：陽極和陰極部分化学成分的不同；机械变形或者金屬表面个别部分保护層特性的不同；电解液的成分或温度有差别；金屬的物理状态不同(晶粒及晶粒的边界)等等。

腐蝕电池可以适当地按電極的大小分为粗电池或粗电偶，微电池或微电偶及次微电池。粗电池的電極可以由肉眼来分别；第二类的電極尺寸極微，次微电池的

電極甚至在高度放大时也不能發現。粗电偶和微电偶可以按照電極的化学成分或物理状态的差别以及电解液成分的差别分类。

二、極化 陽極和陰極的作用完全是相对应的。由于这一点，腐蝕速度可以由金屬离子在陽極轉至溶液中的量来确定，或者以陰極上陽离子的釋放量来决定，也可以由电子从陽極到陰極的轉換量来决定。

由經驗証明，像以腐蝕电池的模様来测量的金屬真正的腐蝕速度，要比以溶液的初势位及电阻为基础并根据欧姆及法拉第定律所算出的数值要小好几倍。如測量所指出的，这情形可以这样解釋：在腐蝕作用一开始后，势位急剧降低，而系統的欧姆电阻停留不变。

与电偶作用有关的電極势位的接近称为極化。工作中的腐蝕电偶的陰極势位的降低和陽極势位的增高分别称为陰極或陽極的極化。使腐蝕电偶電極化降低的因素称为去極化剂，而促成極化降低的过程本身称为陽極及陰極的去極化。

腐蝕过程与氢及氧去極化不同：第一种情况中在陰極上析离出氢的分子，而在第二种情况中發生溶解氧成为羟离子的还原作用(見上)。

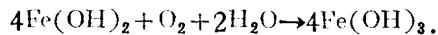
三、二次过程 腐蝕时陽極及陰極部分的溶液成分在改变着。在陽極部分，

溶液被腐蝕的金屬離子所增濃，而在陰極則溶液的 pH 值增高了。因為發生氫去極化時， H^+ 離子是在消耗着，而發生氧去極化時，產生了新的羥離子。

此時由於擴散的結果可能產生金屬氫氧化物的沉淀。

如果這種沉淀在溶液的深處產生，那末就產生疏松的金屬氫氧化物沉淀，不能阻止腐蝕過程進一步的進行。如果沉淀發生在非常靠近具有巨大吸附力的金屬腐蝕表面，那末沉淀物可能是緊密的，牢牢地吸附在金屬腐蝕面上，因而具有保護性。這種薄膜均勻時，腐蝕過程可以大大地被阻止，或者甚至全部停止。

如果被腐蝕的金屬有幾個價時，一般總是低價的離子轉換到溶液中。像鋼腐蝕時，最初產生 Fe^{+2} ，然後氧化成 Fe^{+3} 或鐵的氫氧化物



依照氧的濃度、溫度、pH 值以及其他因素，可能產生更複雜的鐵的氧化物。

由於腐蝕過程的結果而在金屬上所得到的氧化(或其他)膜稱為二次過程的膜，以便與主要過程的氧化膜相區別。主要過程是金屬表面和空氣中氧的反應而溶入電解液的作用的結果。

四、電極勢位 金屬表面各部分電極勢位的不同所表示的金屬表面的電化不均勻性在腐蝕過程中起着很大的作用。

但是最初電極勢位僅僅對劃分金屬表面為陽極及陰極部分有意義。它們和腐蝕電池長期有效的勢位差的數值僅有間接的關係。

不能只用所謂電極勢位的可逆性來解釋腐蝕過程，也就是不能只用金屬與它的離子的正常溶液之間的勢位平衡來解釋。

在腐蝕過程的進行中，金屬(銅、鋼及其他)大多是處於食鹽、硫酸鈉或硫酸鉀、酸性、鹼性等等“外來”離子的溶液中。金屬電極勢位在這種溶液中稱為不可逆的電極勢位；它們根據電解液的陽離子或陰離子的性質及濃度而改變。

勢位降與金屬分隔面上兩重電荷層的電解質的存在有關。按照金屬的性質可能存在三種不同型式的兩重電荷層。

如果金屬的離子——原子團的水化能量大於和金屬(電極)結合的能量，那末有一部分離子——原子團以水化離子的形式從金屬表面走向溶液，造成金屬與溶液之間不同的電荷，靜電的作用力在金屬表面附近拉住了這些水化離子，因而由這些離子所造成的兩重電荷層的外側帶有正電荷，而其內側(即金屬表面)由於過剩的半游離電子就帶負電荷。勢位降產生了，它的相對值可能按照外部的情况直接測量。

如果水化作用不能破壞離子——原子團和電極間的結合，那末在金屬表面上可能吸附了一定數量的溶液的陽離子，使它產生陽電荷。在這種情况中，溶液中過剩的陰離子起着外圍的作用，它們將被靜電的力量拉向金屬表面。

第一種兩重電荷層的型式是當帶陰電荷的金屬像鋼、鋅、鎂等等浸沒於鹽、