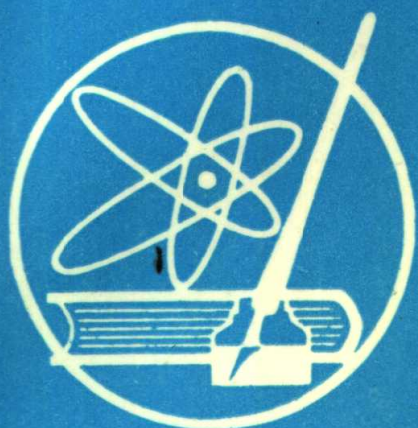




高等学校试用教材

金属腐蚀理论及应用

南京化工学院等合编

魏宝明 主编

化学工业出版社

高等学校试用教材

金属腐蚀理论及应用

南京化工学院等合编

甄宝明 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字039号

图书在版编目 (CIP) 数据

金属腐蚀理论及应用/魏宝明主编.-北京:化学工业出版社,1984.2(1996.3重印)

高等学校试用教材

ISBN 7-5025-0445-1

I.金… II.魏… III.腐蚀-理论-高等学校-教材
IV.TG171

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第03140号

出版者 化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里3号)

社长 俸培宗 **总编辑** 蔡剑秋

发 行 新华书店北京发行所

印 刷 北京市通县京华印刷厂

装 订 北京市通县京华印刷厂

版 次 1984年12月第1版

印 次 1996年3月第7次印刷

开 本 787×1092¹/₁₆

印 张 23¹/₄

字 数 563千字

印 数 22 701—27 700

定 价 18.00元

目 录

符号表

绪论

第一节	金属腐蚀与防护的重要性	1
第二节	金属的腐蚀过程	2
第三节	金属腐蚀的分类	3
第四节	金属腐蚀速度的表示法	5
第五节	金属腐蚀学科的研究内容和任务	8
第一章	金属电化学腐蚀倾向的判断	10
第一节	电极电位	10
第二节	金属电化学腐蚀倾向的判断	21
第三节	电位-pH图	26
第四节	腐蚀原电池	32
第五节	腐蚀电池的类型	36
第二章	电化学腐蚀动力学	39
第一节	腐蚀速度与极化作用	39
第二节	极化曲线	41
第三节	极化的原因及类型	41
第四节	电化学极化	44
第五节	浓度极化	52
第六节	电阻极化	58
第七节	阳极极化与阴极极化	58
第八节	共轭体系与腐蚀电位	60
第九节	腐蚀电池的作用	62
第十节	活化极化控制的腐蚀体系	65
第十一节	极化曲线的测量方法	71
第十二节	实测极化曲线与理想极化曲线	72
第十三节	腐蚀电流的计算	75
第十四节	腐蚀电池作用的图解分析	77
第十五节	电化学腐蚀过程的控制因素	78
第十六节	腐蚀极化图的应用	80
第十七节	测定腐蚀速度的电化学方法	83
第十八节	多电极反应耦合系统与多电极腐蚀电池	88
第十九节	多电极腐蚀电池的图解计算	89
第三章	氢去极化腐蚀与氧去极化腐蚀	92
第一节	电化学腐蚀的阴极过程	92

第二节	氢去极化腐蚀	93
第三节	氧去极化腐蚀	103
第四节	氢去极化腐蚀与氧去极化腐蚀的简单比较	111
第五节	不同腐蚀情况下控制因素的特征	112
第四章	金属的钝化	115
第一节	钝化作用	115
第二节	钝化理论	124
第三节	佛莱德电位及钝化曲线的有关参数	128
第四节	过钝化与钝态被破坏引起的腐蚀	132
第五节	钝化膜结构与性质的研究	136
第五章	常见的局部腐蚀	141
第一节	电偶腐蚀	141
第二节	小孔腐蚀	148
第三节	缝隙腐蚀	153
第四节	晶间腐蚀	156
第五节	应力腐蚀破裂	158
第六节	腐蚀疲劳	163
第七节	磨损腐蚀	164
第八节	选择性腐蚀	168
第九节	细菌腐蚀	170
第六章	各种环境中的腐蚀	173
第一节	金属在干燥气体中的腐蚀	173
第二节	金属在大气中的腐蚀	181
第三节	金属在海水中的腐蚀	192
第四节	金属在土壤中的腐蚀	196
第五节	金属在酸、碱、盐中的腐蚀	199
第六节	金属在卤素中的腐蚀	206
第七节	金属在有机介质中的腐蚀	207
第七章	影响金属腐蚀的因素	212
第一节	金属材料的因素	212
第二节	环境的因素	214
第八章	腐蚀控制方法	222
第一节	合理选用耐腐蚀材料	222
第二节	阴极保护	224
第三节	阳极保护	243
第四节	介质处理	259
第五节	缓蚀剂	262
第六节	金属表面覆盖层	282
第七节	金属的氧化和磷化处理	296
第九章	防腐蚀设计	300

第一节	防腐蚀结构设计的一般原则	300
第二节	机械加工的考虑	305
第三节	工艺流程的考虑	308
第十章	实验选编	313
实验一	重量法和容量法测定金属腐蚀速度	313
实验二	恒电流法测定阴极极化曲线	317
实验三	阳极极化曲线的测定	319
实验四	电偶腐蚀中电位序的测定	321
实验五	临界孔蚀电位的测定	325
实验六	极化曲线法评选缓蚀剂	328
实验七	线性极化法评定缓蚀剂	331
实验八	充电曲线法测定金属的腐蚀速度	334
实验九	电阻法测定金属的腐蚀速度	337
实验十	氢在金属中的扩散	341
实验十一	测定铝在NaOH溶液中的分支电流密度-电位曲线	343
实验附录		
附录一	腐蚀试件的准备	349
附录二	腐蚀试件的安放与封装	349
附录三	试验条件	351
附录四	腐蚀产物的清除	352
附录五	参比电极的选择和制备	354
附录六	JH2C型恒电位仪操作规程	356
附录七	HDV-7型恒电位仪操作规程	357
附录八	PZ-8型直流数字电压表操作规程	358
附录九	PHS-2型酸度计测电压时操作规程	358
附录十	AC 15/6 型检流计使用方法	359
附录十一	几种气体在水中的溶解度	360
附录十二	水的饱和蒸气压	360
附录十三	确定塔菲尔常数 (b 值) 的几种方法	360

主要参考书

绪 论

第一节 金属腐蚀与防护的重要性

“腐蚀”这个术语起源于拉丁文“Corrdere”，意即“损坏”、“腐烂”。关于腐蚀的定义许多著名的学者都有自己的表述。五十年代前腐蚀的定义只局限于金属的腐蚀。它是指金属在周围介质（最常见的是液体和气体）作用下，由于化学变化、电化学变化或物理溶解而产生的破坏。这个定义明确指出了金属腐蚀是包括金属材料和环境介质两者在内的一个具有反应作用的体系。金属要发生腐蚀必须有外部介质的作用，而且这种作用是发生在金属与介质的相界上。它不包括因单纯机械作用引起的金属磨损破坏。

随着非金属材料（特别是合成材料）的迅速发展，它的破坏引起了人们的重视。从五十年代以后，许多权威的腐蚀学者或研究机构倾向于把腐蚀的定义扩大到所有材料。有人把腐蚀定义为：“由于材料和它所处的环境发生反应而使材料和材料的性质发生恶化的现象”，也有人定义为：“腐蚀是由于物质与周围环境作用而产生的损坏”。现在已把扩大的腐蚀定义应用于塑料、混凝土及木材的损坏。但通常还是指金属的损坏。因为金属及其合金至今仍然是最重要的结构材料，所以金属腐蚀还是最引人注意的问题之一。

从热力学观点看，绝大多数金属都具有与周围介质发生作用而转入氧化（离子）状态的倾向。因此，金属发生腐蚀是一种自然的趋势，且到处可见。例如金属构件在大气中因腐蚀而生锈；埋于地下的金属管道因腐蚀发生穿孔；钢铁在轧制过程中因高温下与空气中的氧作用产生了大量的氧化皮。在化工生产中金属机械和设备常与强腐蚀性介质（如酸、碱、盐等）接触，尤其在高温、高压和高流速的工艺条件下，腐蚀问题更显得突出和严重。

由于腐蚀给金属材料造成的直接损失是巨大的。估计全世界每年因腐蚀报废的钢铁设备约相当于年产量的30%，假如其中2/3可回炉再生，仍有10%的钢铁将由于腐蚀而一去不复返了。显然，金属构件的毁坏，其价值远比金属材料的价值大得多。例如飞机、舰船、锅炉等，其造价远超过原材料的价格。至于因腐蚀所造成的间接损失，有时是难以统计的。例如发电厂的锅炉管爆裂，更换一根不过几百元，但引起许多工厂停产，其损失则是十分惊人的。英国在1969年发表了著名的“贺尔（Hoar）报告”，估计每年最少损失13.65亿英镑。据美国国家标准局（NBS）调查，1975年美国因腐蚀而损失竟高达700亿美元。我国虽然至今还没有完整的统计数字，但无数的事例清楚表明，各行业均普遍存在金属腐蚀的问题。

金属腐蚀对化工生产的影响是多方面的。例如因考虑到腐蚀需增加设备设计的裕度；腐蚀可引起输送管道穿孔而使原料和产品流失；高温高压的生产装置还会因腐蚀引起爆炸事故等。例如1965年3月美国有一输气管线因应力腐蚀破裂着火，造成17人死亡。

新技术的采用对促进生产将起很大的推动作用，但若不解决腐蚀问题，其应用会受到严重的阻碍。例如不锈钢的发明和应用大大促进了硝酸和合成氨工业的发展。采用降膜法生产固碱具有占地小，生产效率高等优点。但由于在我国还没有圆满地解决降膜管的腐蚀问题，至今这个新工艺还不能广泛地应用于生产。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，经分析研究加入0.6%NO之后才得以解决。美国著名的腐蚀学家方坦纳

(Pontani) 认为如果找不到这个解决办法, 登月计划会推迟若干年。

以上事例说明, 与腐蚀作斗争具有很大的实际和经济意义。因此, 腐蚀与防护问题已日益引起人们的兴趣和关注。

第二节 金属的腐蚀过程

在自然界中大多数金属通常是以矿石形式存在, 亦即以金属化合物的形式存在。例如铁在自然界中多为赤铁矿, 其主要成分是 Fe_2O_3 , 而铁的腐蚀产物——铁锈, 其主要成分也是 Fe_2O_3 。可见, 铁的腐蚀过程就是金属铁回复到它的自然存在状态(矿石)的过程。但若要从矿石冶炼金属, 则需要提供一定量的能量(如热能或电能)才可完成这种转变。所以金属状态的铁和矿石中的铁存在着能量上的差异, 即金属铁比它的化合物具有更高的自由能。所以, 金属铁具有放出能量而回到热力学上更稳定的自然存在形式——氧化物、硫化物、碳酸盐及其他化合物的倾向。由铁矿石转化成金属铁所需能量与腐蚀后形成同样的化合物时所放出的能量是等同的。只不过是吸收和放出能量的速度不同而已。显而易见, 能量上的差异是产生腐蚀反应的推动力, 而放出能量的过程便是腐蚀过程。伴随着腐蚀过程的进行, 将导致腐蚀体系自由能的减少, 故它是一个自发过程。

从能量的观点看, 金属腐蚀的倾向可从矿石中冶炼金属时所消耗能量的大小来判断。凡是冶炼时消耗能量大的金属较易产生腐蚀, 耗费能量小的金属则其腐蚀倾向就小。例如为获得镁、铝、锌、铁等金属, 在冶炼时需消耗较多的能量, 故它们较易产生腐蚀。黄金在自然界中可以单质的形式存在(如砂金), 因此它不易腐蚀。

金属在一定的环境介质中经过反应恢复到它的化合物状态, 这个腐蚀的过程可用一个总的反应过程表示:



它至少包括三个基本过程: (1) 通过对流和扩散作用使腐蚀介质向界面迁移。(2) 在相界面上进行反应。(3) 腐蚀产物从相界迁移到介质中去或在金属表面上形成覆盖膜。另外, 腐蚀过程还受到离解、水解、吸附和溶剂化作用等其他过程的影响。

讨论腐蚀基本过程的目的在于阐明腐蚀机理。要合理地应用一种腐蚀检测方法或有效地采用一种控制腐蚀的措施, 就必须了解有关的腐蚀机理。通常, 首先要找出整个腐蚀过程中决定腐蚀速度的那个反应步骤, 然后再确定主要参数(如腐蚀介质的浓度、温度、流速、电极电位和时间等等)间的相互关系。在一个相界面上的反应方式对于确定反应机理具有决定性作用。例如锌在硫酸中发生腐蚀时, 在相界面上金属点阵中的锌原子因氧化变成锌离子进入溶液, 同时溶液中作为氧化剂的氢离子却被还原。显然, 这种类型的相界反应属于电化学腐蚀机理。

由于腐蚀过程主要在金属与介质之间的界面上进行, 故它们具有如下两个特点:

(1) 因腐蚀造成的破坏一般先从金属表面开始, 然后伴随着腐蚀过程的进一步发展, 腐蚀破坏将扩展到金属材料内部, 并使金属性质和组成发生改变。在这种情况下金属可全部或部分地溶解(例如锌在盐酸中可较快地溶解), 或者所形成的腐蚀产物沉积于金属上(例如在潮湿的大气中, 铁腐蚀后铁锈附着在铁表面上)。有时候, 腐蚀过程的进行(例如不锈钢和铝合金的晶间腐蚀)还可导致金属和合金的物化性质改变, 以致于造成金属结构的崩溃。

(2) 金属材料的表面状态对腐蚀过程的进行有显著的影响。一般在金属的表面上具有钝化膜或防氧化覆盖层, 故金属的腐蚀过程与这一保护层的化学成分、组织结构状态以及孔

位、孔率等因素密切相关。实验结果表明,一旦表面保护层受到机械损伤或者化学侵蚀以后,金属的腐蚀过程将大大加快。

金属材料在腐蚀体系中的行为,还与其化学成分、金相结构、力学性能等因素有关。金属在介质中的腐蚀行为基本上由它的化学成分所决定。另外,金属材料的金相结构经冶炼后虽已确定,但这种结构还可以通过热处理和机械处理加以改变。而结构反过来又将决定材料的力学性能。就金属被腐蚀的形态来说,对于某一金属将出现的是一种选择性腐蚀还是缝隙腐蚀,这完全取决于材料的金相结构(如铬镍钢中有奥氏体、铁素体和马氏体)和沉淀相(碳化物和氧化物)的分布情况。又由金属的受力状态(如拉应力、多变应力、冲刷应力等)也可引伸出应力腐蚀、腐蚀疲劳及磨蚀等特殊的破坏形式。

同样,腐蚀介质对金属材料的腐蚀过程也有重大的影响。关于腐蚀介质的情况是很复杂的。它除了可分为液相、气相和固相之外,还可进一步分为单相和多相。例如含有固体物质的液体(液-固混合相)、含有气泡的液体(液-气混合相)和雾气中含有水滴(气-液混合相)等三种。多相介质通常是造成金属材料发生空泡腐蚀和磨蚀的原因。

介质的化学成分、组分及浓度等对金属腐蚀过程的影响主要表现在速度和破坏形式上。例如碳钢在稀硫酸中发生均匀腐蚀的速度大于在水中的速度,碳钢在30%稀硝酸中的腐蚀速度大于60%硝酸中的速度;18-8型不锈钢在含有高氯离子水中的点蚀倾向远大于一 般 水 溶 液 等。

一般地说,提高介质的温度可加快腐蚀过程的进行。至于液体介质流动状态对腐蚀的影响情况也是很复杂的。有一些腐蚀(如小孔腐蚀)主要出现在静止不动的液体介质中,而另一些腐蚀(空泡腐蚀)则主要出现于流动很快的溶液之中。

第三节 金属腐蚀的分类

由于金属腐蚀的现象与机理比较复杂,因此金属腐蚀的分类方法也是多样的,至今尚未统一。以下只介绍常用的分类方法。

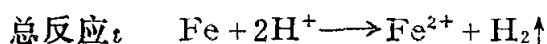
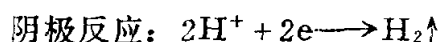
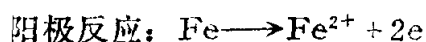
按照腐蚀环境分类,可分为化学介质腐蚀、大气腐蚀、海水腐蚀和土壤腐蚀等等。这种分类方法是不够严格的,因为土壤和大气中也都含有各种化学介质。不过这种分类方法可帮助我们大体上按照金属材料所处的周围环境去认识腐蚀的规律。

根据腐蚀过程的特点,金属的腐蚀也可以按照化学、电化学和物理腐蚀三种机理分类。具体的金属材料是按哪一机理进行腐蚀,主要决定于金属表面所接触的介质的种类(是非电解质,电解质,还是液态金属?)。

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。其反应历程的特点为在一定条件下,非电解质中的氧化剂直接与金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物,即氧化还原反应是在反应粒子相互作用的瞬间于碰撞的那一个反应点上完成的。这样,在化学腐蚀过程中,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。实际上,单纯化学腐蚀的例子是较少见到的。例如铝在四氯化碳、三氯甲烷或乙醇中;镁和钛在甲醇中;金属钠在氯化氢气体中等皆属化学腐蚀。但上述介质往往因含有少量水分而使金属的化学腐蚀转为电化学腐蚀。金属因高温氧化而引起的腐蚀,在五十年代前一直作为化学腐蚀的典型实例,但在1952年瓦格纳(C. Wagner)根据氧化膜的近代观点提出,在高温气体中金属的氧化最初虽然是通过化学反应,但后来,膜的成长过程则是属于电化学机理。这是因为此时金属表面的介质已由气相改变为既能电子导电,又能离子导电的半导体氧化膜,金属可在

阳极（金属-膜界面）离解后，通过膜把电子传递给膜表面上的氧，使其还原变成氧离子（ O^{2-} ），而氧离子和金属离子在膜中又可进行离子导电，即氧离子向阳极（金属）迁移和金属离子向阴极（膜-气相界面）迁移，或在膜中某处再进行第二次化合。所有这些均已划入电化学腐蚀机理的范畴，故现在已不再把金属的高温氧化视为单纯的化学腐蚀了。

金属的电化学腐蚀是指金属表面与离子导电的介质因发生电化学作用而产生的破坏。任何一种按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联系在一起。阳极反应是金属离子从金属转移到介质中和放出电子的过程，即阳极氧化过程。相对应的阴极反应便是介质中氧化剂组分吸收来自阳极的电子的还原过程。例如碳钢在酸中腐蚀时，在阳极区铁被氧化为 Fe^{2+} 离子，所放出的电子自阳极（Fe）流至钢中的阴极（ Fe_3C ）上被 H^+ 离子吸收而还原成氢气，即



由此可见，与化学腐蚀不同，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且可同时进行的过程。由于在被腐蚀的金属表面上一般具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，其结果必有电流产生。这种因电化学腐蚀而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。

由上所述，电化学腐蚀的机理，实际上是一个短路了的伽伐尼（Galvani）原电池的电极反应的结果，这种原电池又称为腐蚀原电池。电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀。金属在各种电解质水溶液中，在大气、海水和土壤等介质中所发生的腐蚀皆属此类。

电化学作用既可单独造成金属腐蚀，也可和机械作用、生物作用共同导致金属的腐蚀。当金属同时受到电化学作用和固定拉应力作用时，将发生应力腐蚀破裂。应力腐蚀破裂的例子很多，例如碱液蒸发器的腐蚀，奥氏体不锈钢在含氯化物水溶液的高温环境中非常容易发生应力腐蚀破裂。在高温碱水溶液、常温的硫化氢、含连多硫酸的水溶液、高温高压水、高温的硫化物纸浆制造液等介质中，奥氏体不锈钢的应力腐蚀开裂已成为工业上的问题。

金属在交变应力和电化学的共同作用下，将产生腐蚀疲劳（例如螺旋桨轴、泵轴的腐蚀）。金属的疲劳极限因此大为降低，故可过早地破裂。金属若同时受到电化学和机械磨损作用，则可发生磨损腐蚀。例如管道弯头处和热交换器管束进口端因受液体湍流的作用而发生冲击腐蚀；又如高速旋转的螺旋桨和泵的叶轮由于在高速流体的作用下产生了所谓空穴。空穴会周期性地产生和消失，当它消失时，因周期高压形成很大压力差。在靠近空穴的金属表面发生“水锤”作用，破坏了金属表面的保护膜，加快了金属的腐蚀，故称为“空穴”或“空化”腐蚀。

微生物对金属的直接破坏是很少见的，但它能为电化学腐蚀创造必要的条件，促进金属的腐蚀。例如土壤中的硫酸盐还原菌可把 SO_4^{2-} 离子还原成 H_2S ，从而大大加快了土壤中碳钢管道的腐蚀速度。

物理腐蚀是指金属由于单纯的物理溶解作用所引起的破坏。许多金属在高温熔盐、熔碱及液态金属中可发生物理腐蚀。例如用来盛放熔融锌的钢容器，由于铁被液态锌所溶解，故钢容器逐渐地变薄了。

金属被腐蚀之后的外观特征怎样？也即金属被破坏的形式如何？这是我们研究腐蚀时首先观察到的一些现象。一般根据金属被破坏的基本特征可把腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两

大类。

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。碳钢在强酸、强碱中发生的腐蚀属于均匀腐蚀。均匀腐蚀的危险性相对而言比较小，因为我们若知道了腐蚀速度和材料的使用寿命之后，便可估算出材料的腐蚀容差，并在设计时将此因素考虑在内。

2. 局部腐蚀

腐蚀主要集中于金属表面某一区域，而表面的其他部分则几乎未被破坏。局部腐蚀有很多类型，下面选择几种重要的加以介绍。

(1) 应力腐蚀破裂 它在局部腐蚀中居于首位。化工设备因应力腐蚀破裂造成的损坏尤为突出。根据腐蚀介质性质和应力状态的不同，裂纹特征会有不同，在金相显微镜下，显微裂纹呈穿晶、晶界或两者混合形式。裂纹既有主干，也有分支，形似树枝状。裂纹横断面多为线状。裂纹走向与所受拉应力的方向垂直。例如碳钢、低合金钢在熔融的 NaOH 中，含 H_2S 或 HCN 的溶液中以及在海水里均可发生应力腐蚀破裂。又如奥氏体不锈钢在热氯化物水溶液（如 NaCl、 $MgCl_2$ 、 $BaCl_2$ 溶液），含 H_2S 的水溶液及含 HF 酸的介质中也常有应力腐蚀破裂发生。铝合金、铜合金和钛合金等在适宜的介质中也可能产生应力腐蚀破裂。

(2) 小孔腐蚀 这种破坏主要集中在某些活性点上，并向金属内部深处发展。通常其腐蚀深度大于其孔径。严重时可使设备穿孔。不锈钢和铝合金在含有氯离子的溶液中常呈现这种破坏形式。

(3) 晶间腐蚀 这种腐蚀首先在晶粒边界上发生，并沿着晶界向纵深处发展。这时，虽然从金属外观看不出有明显的变化，但其机械性能确已大为降低了。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。

(4) 电偶腐蚀 凡具有不同电极电位的金属互相接触，并在一定的介质中所发生的电化学反应即属电偶腐蚀。例如热交换器的不锈钢管和碳钢花板连接处，碳钢在水中作为阳极而被加速腐蚀。

(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。例如黄铜的脱锌现象即属这类腐蚀。

(6) 氢脆 在某些介质中，因腐蚀或其他原因而产生的氢原子可渗入金属内部，使金属变脆，并在应力的作用下发生脆裂。例如含硫化氢的油、气输送管线及炼油厂设备常发生这种腐蚀。

(7) 其它局部腐蚀类型 除上述局部腐蚀类型外，缝隙腐蚀、沉积腐蚀（如垢下腐蚀）、浓差电池腐蚀、湍流腐蚀等也均属于局部腐蚀之列。

第四节 金属腐蚀速度的表示法

金属遭受腐蚀后，其重量、厚度、机械性能、组织结构及电极过程等都会发生变化。这些物理和力学性能的变化率可用来表示金属腐蚀的程度。在均匀腐蚀情况下通常采用重量指标、深度指标和电流指标，并以平均腐蚀率的形式表示之。

1. 金属腐蚀速度的重量指标

这种指标就是把金属因腐蚀而发生的重量变化，换算成相当于单位金属表面积于单位时间内的重量变化的数值。

所谓重量的变化，在失重时是指腐蚀前的重量与清除了腐蚀产物后的重量之间的差值；

在增重时系指腐蚀后带有腐蚀产物时的重量与腐蚀前的重量之间的差值。可根据腐蚀产物容易除去或完全牢固地附着在试件表面的情况来选取失重或增重表示法。

$$v^- = \frac{W_0 - W_1}{S \times t} \quad \text{克/米}^2 \cdot \text{小时}$$

式中 v^- ——失重时的腐蚀速度，克/米²·小时；

W_0 ——金属的初始重量，克；

W_1 ——清除了腐蚀产物后金属的重量，克；

S ——金属的面积，米²；

t ——腐蚀进行的时间，小时。

又

$$v^+ = \frac{W_2 - W_0}{S \times t}$$

式中 v^+ ——增重时的腐蚀速度，克/米²·小时；

W_2 ——带有腐蚀产物的金属的重量。

2. 金属腐蚀速度的深度指标

此指标就是把金属的厚度因腐蚀而减少的量，以线量单位表示，并换算成为相当于单位时间的数值。在衡量密度不同的各种金属的腐蚀程度时，此种指标极为方便。可按下列公式将腐蚀的失重指标换算为腐蚀的深度指标：

$$v_L = \frac{v^- \times 24 \times 365}{(100)^2 \times \rho} \times 10 = \frac{v^- \times 8.76}{\rho} \quad \text{毫米/年}$$

式中 v_L ——腐蚀的深度指标，毫米/年；

ρ ——金属的密度，克/厘米³。

腐蚀的重量指标和深度指标对于均匀的电化学腐蚀和化学腐蚀都可采用。除上述单位外，在腐蚀文献上尚有以 mdd (毫克/分米²·天)，ipy (英寸/年) 和 mpy (密耳/年) 作为重量指标和深度指标。这些单位之间可以相互换算。表 0-1 列出了一些常用腐蚀速度单位的换算因子。

表 0-1 常用腐蚀速度单位的换算因子

腐蚀速度采用单位	换 算 因 子				
	克/米 ² ·小时	毫克/分米 ² ·天	毫米/年	英寸/年	密耳/年
克/米 ² ·小时	1	240	$8.76/\rho$	$0.345/\rho$	$345/\rho$
毫克/分米 ² ·天	4.17×10^{-3}	1	$3.65 \times 10^{-2}/\rho$	$1.44 \times 10^{-3}/\rho$	$1.44/\rho$
毫米/年	$1.14 \times 10^{-1} \times \rho$	$274 \times \rho$	1	3.94×10^{-2}	39.4
英寸/年	$2.9 \times \rho$	$696 \times \rho$	25.4	1	10^3
密耳/年	$2.9 \times 10^{-3} \times \rho$	$0.696 \times \rho$	2.54×10^{-2}	10^{-3}	1

注：1mil (密耳) = 10^{-3} inch (英寸)；

1inch (英寸) = 25.4mm (毫米)。

根据金属年腐蚀深度的不同，可将金属的耐蚀性分为十级标准和三级标准（如表 0-2 和 0-3 所示）。

从表 0-2 和表 0-3 两个表看来，十级标准分得太细，且腐蚀深度也不都是与时间成线性关系，因此，按试验数据或用手册上查得的数据的计算结果难于精确地反映出实际情况。看来

表 0-2 均匀腐蚀的十级标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度, 毫米/年	耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度, 毫米/年
I 完全耐蚀	1	<0.001	IV 尚耐蚀	6	0.1~0.5
II 很耐蚀	2	0.001~0.005	V 欠耐蚀	7	0.5~1.0
	3	0.005~0.01		8	1.0~5.0
III 耐蚀	4	0.01~0.05	VI 不耐蚀	9	5.0~10.0
	5	0.05~0.1		10	>10.0

三级标准比较简单, 但它在一些要求严格的场合又往往过于粗略, 如一些精密部件不容许微小的尺寸变化, 腐蚀率即使小于1.0毫米/年的材料也不见得“可用”。对于高压和处理剧毒、易燃、易爆物质的设备, 对均匀腐蚀深度的要求比普通设备要严格得多, 所以在选材时应从严选用。

表 0-3 均匀腐蚀的三级标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度, 毫米/年
耐 蚀	1	<0.1
可 用	2	0.1~1.0
不可用	3	>1.0

3. 金属腐蚀速度的电流指标

此指标是以金属电化学腐蚀过程的阳极电流密度 (安培/厘米²) 的大小来衡量金属的电化学腐蚀速度的程度。可以由法拉第 (Faraday) 定律把电流指标和重量指标关联起来。

早在1833~1834年法拉第就提出, 通过电化学体系的电量和参加电化学反应的物质的数量之间存在如下两条定量的规律:

(1) 在电极上析出或溶解的物质的量与通过电化学体系的电量成正比, 亦即

$$\Delta W = \varepsilon Q = \varepsilon I t$$

式中 ΔW ——析出或溶解的物质的量, 克;

ε ——比例常数 (电化当量), 克/库仑;

Q —— t 时间内流过的电量, 库仑;

I ——电流强度, 安;

t ——通电时间, 秒。

从式中可看出, 某物质的电化当量在数值上等于通过 1 库仑电量时在电极上析出或溶解该物质的量。

(2) 在通过相同的电量条件下, 在电极上析出或溶解的不同物质的量与其化学当量成正比, 则

$$\varepsilon = \frac{1}{F} \times \frac{A}{n}$$

式中 F ——法拉第常数 ($1F = 96494 \approx 96500$ 库仑 = 26.8 安培·小时);

A ——原子量;

n ——化合价。

由上式可以看出, 析出或溶解 1 克当量 (化学当量) 的任何物质所需的电量都是 1 F, 而与物质的本性无关。

若将法拉第的两条定律联合起来考虑, 可得:

$$\Delta W = \frac{A}{F n} I t$$

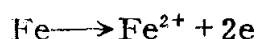
至此已把电流与物质的变化量关联起来。所以腐蚀的电流指标和重量指标之间存在如下关系:

$$v^- = \frac{A \times i_a}{n \times F} \times 10^4 = \frac{A \times i_a}{n \times 26.8} \times 10^4 \text{克/米}^2 \cdot \text{小时}$$

$$\text{或 } i_a = v^- \frac{n}{A} \times 26.8 \times 10^{-4} \text{安培/厘米}^2$$

式中 i_a ——腐蚀的电流指标, 即阳极电流密度, 安培/厘米²。

例如腐蚀过程的阳极反应为:



已知 $A = 55.84$ 克, $n = 2$, 设 $S = 10$ 厘米², 阳极过程的电流强度 $I_a = 10^{-3}$ 安培, 则

$$i_a = \frac{I_a}{S} = 10^{-4} \text{安培/厘米}^2$$

$$\text{所以 } v^- = \frac{55.84 \times 10^{-4}}{2 \times 26.8} \times 10^4 = 1.04 \text{克/米}^2 \cdot \text{小时}$$

又已知铁的密度 $\rho = 7.80$ 克/厘米³, 可得

$$v_L = \frac{1.04 \times 8.76}{7.80} = 1.17 \text{毫米/年}$$

关于金属局部腐蚀时的腐蚀速度或其耐蚀性的表示法比较复杂, 这将在以后的有关章节中介绍。

第五节 金属腐蚀学科的研究内容和任务

由于金属腐蚀是发生在金属表面与介质之间的化学、电化学和纯物理作用的多相反应, 因此, 它开始是以物理化学和金属学作为理论基础。尤其是物理化学中的化学热力学、电极过程动力学和多相反应的化学动力学等对于研究金属腐蚀机理起了极为重要的作用。英国著名的腐蚀科学家伊文思 (Evans) 早在本世纪的二十年代前后就开始了金属腐蚀理论的研究。他与其学生一起确定了腐蚀进行的电化学历程的基本规律, 并提出了金属腐蚀的极化图——伊文思极化图。这些工作奠定了腐蚀学科成为独立科学部门的基础。许多其他国家著名的科学家, 如美国的斯皮勒 (Speller)、尤利格 (Uhlig)、方坦纳, 德国的豪飞 (Hauffe)、瓦格纳, 苏联的阿基莫夫 (Акимов)、弗鲁姆金 (Фрумкин), 比利时的布拜 (Pourbaix) 以及其他研究工作者相继开展了有关腐蚀动力学、局部腐蚀、金属氧化及腐蚀热力学等方面的专门研究。他们的工作大大促进了金属腐蚀这一学科的发展。

近三十年来, 随着现代工业的迅速发展, 使原来大量使用着的高强度钢和高强度合金构件不断地出现严重的腐蚀问题, 从而促使许多新的相关学科 (如现代电化学、固体物理学、材料科学、工程学以至于微生物学等) 的学者们对腐蚀问题进行综合研究, 并形成了许多边缘腐蚀学科分支, 如腐蚀电化学、腐蚀金属学、腐蚀工程力学、生物腐蚀学和防护系统工程等。

金属腐蚀作为一门独立学科, 它的研究内容概要地说主要有如下两个方面。

1. 研究并确定金属在介质的物理化学作用下被破坏的普遍规律

例如碳钢构件在电解质溶液中和在大气或土壤中遭受腐蚀的条件虽然极不相同，但其腐蚀过程确都属于电化学反应机理。近三十年来有关腐蚀规律的研究比较集中在下列几方面。

(1) 腐蚀电化学 用理论和实验的方法定量地确定腐蚀电位、腐蚀电流和溶液、表面参数之间的依赖关系，推导出表达式。这里特别应提到斯特恩 (Stern) 和 盖里 (Geary) 的工作。他们从理论上导出由极化测量推算腐蚀率的线性极化方程。根据这一原理制作的快速测定腐蚀速度的仪器国内外均已商品出售。波拜建立的电位-pH图是用热力学观点来研究腐蚀倾向，特别是实验电位-pH图更具有实用价值。

(2) 高温氧化 许多学者继续从平衡和速度两方面对金属的高温氧化规律进行研究。尤其是在合金成分和组织结构对氧化膜的影响，氧化膜的成分、结构、附着性、剥落、抗破裂与自愈机理，传导性和扩散性对膜成长动力学影响等领域发表了许多论文和报告。

(3) 局部腐蚀 实践表明，大多数情况下严重的腐蚀往往发生在金属构件上个别的、关键性的部位。为此，有关局部腐蚀的产生和发展机理已引起人们极大的注意。近三十年来在应力腐蚀、氢损伤、晶间腐蚀、腐蚀疲劳、钝化与点蚀等方面发表了大量的研究报告，提出了众多的理论。

(4) 测试方法 除了不断完善和发展电化学的测试方法外，日益广泛地采用扫描电子显微镜、电子探针、能谱技术、椭圆术和电子计算机等现代化测试手段。

2. 研究在各种条件下使用金属构件时控制腐蚀的方法

为了使金属构件具有良好的耐蚀性和延长其使用期限，就必须研究金属的稳定性及影响金属稳定性的各种过程，控制与腐蚀过程有关的各种参数等。从五十年代以来，在新型耐蚀合金、缓蚀剂、电化学保护、表面处理、涂料及非金属材料等方面的研制、生产及使用做了极大数量的工作。它们对控制金属的腐蚀获得了显著的效果。

综上所述，金属腐蚀学科的任务就是研究金属腐蚀过程和寻找有效的控制金属腐蚀的方法。

由于金属腐蚀学科具有巨大的实际意义，所以它获得了迅速的发展。许多国家不仅成立了专门的研究机构，而且在各工业部门还设立了许多金属腐蚀的研究组织。我国在解放前对于金属腐蚀的研究工作做得非常少，但自新中国成立以来，随着社会主义建设的发展，已在许多科研单位、高等院校、工厂企业建立了众多的从事金属腐蚀研究的组织，并开展了一系列的研究工作。

第一章 金属电化学腐蚀倾向的判断

从热力学观点考虑，金属的电化学腐蚀过程是单质形式存在的金属和它的周围电解质组成的体系，从一个热力学不稳定状态过渡到热力学稳定状态的过程。其结果是生成各种化合物，同时引起金属结构的破坏。例如我们把一铁片浸到盐酸溶液中，就可见到有氢气放出，并以相同于氢放出的速率将铁溶解于溶液中，即铁发生了腐蚀。又如把一紫铜片置于无氧的纯盐酸中时，却不发生铜的溶解，也看不到有氢气析出，但是一旦在盐酸中有氧溶解进去之后，我们即可见到紫铜片不断地遭受腐蚀，可是仍然无氢气产生。这就提出如下问题，为什么不同金属在同一介质中的腐蚀情况会不一样呢？又为什么同一金属在不同介质中腐蚀也不相同呢？造成金属这种电化学腐蚀不同倾向的原因又是什么？我们应如何来判断它？所有这些都是我们在讨论腐蚀问题时至关重要的问题。为了搞清这些问题，首先必须了解电极电位、平衡电极电位和非平衡电极电位等概念，并且还要了解它们与金属发生腐蚀的倾向之间存在的关系。

第一节 电极电位

一、金属与电解质溶液界面间电位差的形成

1. 电位和电位差

根据静电学理论，某一位置的电位，就其物理意义而言，可定义为把单位正电荷自无穷远处移至该点，因反抗电场作用力所作的电功。在米-千克-秒单位制中，电位的单位为“焦耳每库仑”，1焦耳每库仑的电位称为1伏。

静电场中 a、b 两点电位之差称为该两点间的电位差，它可写成：

$$\Delta\phi_{ab} \equiv \phi_a - \phi_b \text{ 及 } \Delta\phi_{ba} \equiv \phi_b - \phi_a$$

倘若 $\Delta\phi_{ab}$ 为正值，则 $\Delta\phi_{ba}$ 必为负值。它表明 a 点的电位高于 b 点的电位，如图 1-1 所示，故外界必须作功于正电荷才能把它自 b 点移至 a 点，而将正电荷从 a 点移至 b 点时，可自电场得到功。显然，电位差的正、负值是与 a、b 的书写次序有关的。我们在下面讨论电极电位时，对于电位差的书写次序将规定从左到右的写法，即 $\Delta\phi_{I-II} \equiv \phi_I - \phi_{II}$

$$= \phi_{\text{左}} - \phi_{\text{右}}$$

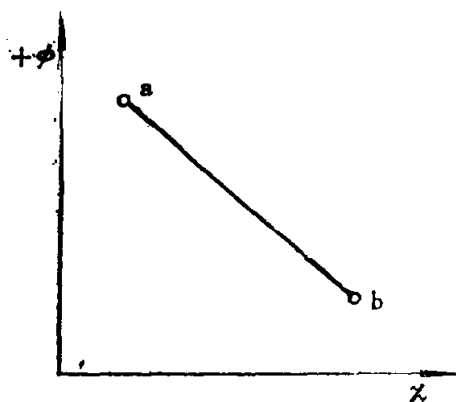


图 1-1 电位差

2. 一个物质相内的电位和电化学位

当我们把上述关于电位的概念运用于某一物质相时，这就涉及一个物质相内的电位问题。为了便于讨论，我们把考虑的电位的地点选取在某一物质相（I）的内部，并假设单位点电荷只有电荷而没有物质，因此，当把这一单位正电荷从无穷远处移至相（I）内部所作之电功，便是相（I）内所具有的电位。上述假设目的在于，当把单位正电荷从无穷远处移入相（I）时，只须克服它同相（I）的电作

用力,而无须克服它同相(I)的化学作用力。因而只会引起相(I)的电位变化,不会引起相(I)的化学能的变化。当然,实际上并不存在脱离物质的电荷。例如离子或电子便是具有一定物质的电荷。

倘若相(I)带有正电荷(图1-2),当把一单位正电荷从无穷远向相(I)移至 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 厘米处时,它就要受到相(I)的电荷所形成的电场的作用。为了克服相(I)外部电场的作用力,就需要对体系作电功(相反,如相(I)带负电,则当单位正电荷移向相(I)时,体系对外界作电功)。这个功叫做相(I)

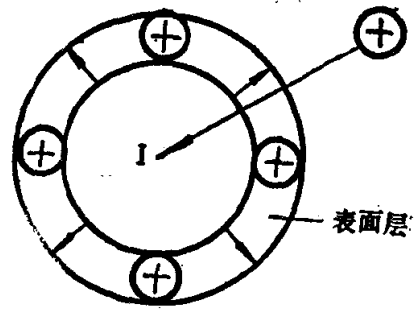


图 1-2 物质相内的电位

的外电位或伏打(Volta)电位,用 $\phi^{(I)}$ 表示。如果单位正电荷要进入相(I)内部,还需越过相(I)的表面层(图1-2)。由于相(I)的表面相当于是一定向排列的偶极子层(如金属表面上吸附了水分子之类的极性分子,在图1-2中用 $\uparrow$ 表示偶极子),所以这一单位正电荷越过表面层需作电功,我们称它为相(I)的表面电位 $\chi^{(I)}$ 。可见,将一单位正电荷从无穷远处移入相(I)内所作的总电功是这两项电功之和,则

$$\phi^{(I)} = \psi^{(I)} + \chi^{(I)} \quad (1-1)$$

$\phi^{(I)}$ 称为相(I)的内电位或伽伐尼电位。如果进入相(I)是电量为Q的正电荷,则需作电功 $Q \cdot \phi^{(I)}$ 。

正如上面指出过,并不存在脱离物质的电荷,因此,当我们将带有电荷的物质越过相(I)表面进入相(I)内部时,除了须对表面层作电功($\chi^{(I)}$)外,还必须考虑携带电荷的物质与相(I)内原有物质之间的化学作用力所作的化学功。这就是荷电物质在相(I)中的化学位 $\mu_i^{(I)}$ 。由于这一步骤涉及电学和化学的联合作用问题,我们无法区分其中有多少是电学作用,多少是化学作用,故只考虑电学作用的表面电位 $\chi^{(I)}$ 也是不能测量的。根据式(1-1),显然,相(I)的内电位 $\phi^{(I)}$ 也是不可测量的。

至此,我们可看到,假若将单位克离子 M^{n+} 从无穷远处移入相(I)内部时,它所涉及的全部能量变化就是正离子 M^{n+} 需作的化学功与电功之和。在这里,正离子 M^{n+} 所作的化学功就是 M^{n+} 在相(I)中的化学位 $\mu_{M^{n+}}^{(I)}$,所作的电功是1克离子 M^{n+} 携带的电量与相(I)的内电位 $\phi^{(I)}$ 的乘积。1克离子的 M^{n+} 共携带 nF 库仑的正电荷的电量,其相应的电功为 $+nF\phi^{(I)}$ 。所以

$$\mu_{M^{n+}}^{(I)} + nF\phi^{(I)} = \bar{\mu}_{M^{n+}}^{(I)} \quad (1-2)$$

$\bar{\mu}_i$ 在电化学中定义为电化学位,故 $\mu_{M^{n+}}^{(I)}$ 是 M^{n+} 离子在相(I)中的电化学位。它具有能量的量纲。

以上讨论的是一个物质相的电位和电化学位问题。在电化学中经常遇到的是两种或两种以上的不同物质相互接触的情况。例如把金属浸于电解质溶液,这就构成一种电极。对于两种不同物质相之间的电位差将涉及到电极和电极电位问题。

3. 电极和电极电位

所谓电极,在电化学中因不同场合有两种不同的含义:第一种含义是指电子导体(金属)和离子导体(电解质溶液或熔融盐)组成的体系称为电极。它可由一连串的“相”所组成。一般情况是一端相为金属,另一端相为电解质,以金属/溶液示之。例如 Cu/CuSO_4 称铜