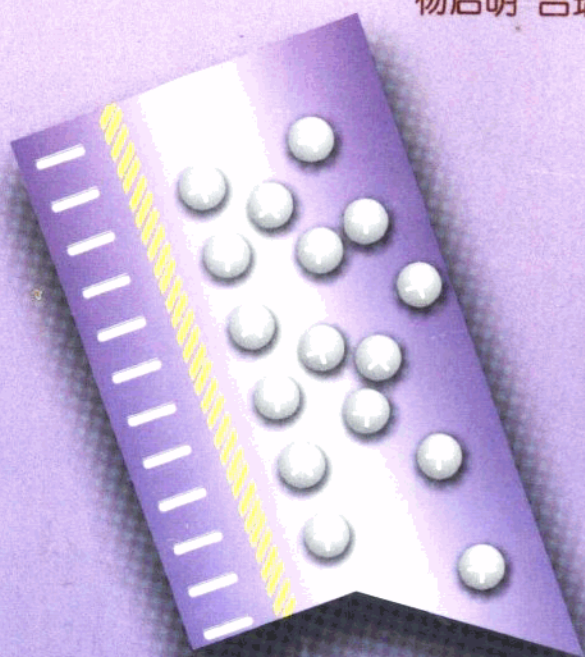


THE INDUSTRIAL EQUIPMENTS' CORROSION
PROVENTION & CONTROL

工业设备 腐蚀与防护

杨启明 吕瑞典 编著



石油工业出版社

工业设备腐蚀与防护

杨启明 吕瑞典 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是根据高等学校机械学科“过程装备与控制”专业新编教学大纲的要求进行编写的。主要包括金属腐蚀与防护的基本知识,并对防腐蚀设计及相应的措施和非金属材料的腐蚀与防护进行了介绍。同时兼顾了储运专业对石油天然气工业中腐蚀与控制的特殊需要。

本书供高等学校机械学科“过程装备与控制”专业和其它相关专业教学使用,也可供从事有关方面研究、设计和生产的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工业设备腐蚀与防护/杨启明等编著.

北京:石油工业出版社,2001.9

ISBN 7-5021-3441-7

I.工…

II.杨…

III.①工业-设备-腐蚀②工业-设备-保护

IV.TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 043392 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

西南石油学院印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 11印张 280千字 印1—500

2001年9月北京第1版 2001年9月四川第1次印刷

ISBN 7-5021-3441-7/IV·2560

定价:17.00元

前 言

腐蚀科学是研究材料在环境作用下的破坏机理及防护的一门学科。它涉及的领域很广,与之交叉的学科较多,是一门正在不断发展的科学。

作者在编写本书的过程中,收集了大量的资料,书中包括本学科发展的现状及新技术、新工艺在本学科中的应用,同时结合近期教学和科研的成果,进一步充实与完善了相关内容。

根据高等学校机械学科“过程装备与控制”专业新编教学大纲的要求,本书重点介绍了有关金属腐蚀与防护的基本知识,对近年来迅速发展的非金属材料腐蚀与防护作了简要的叙述,同时兼顾了储运专业对石油天然气工业中腐蚀与防护的特殊需要。针对机械学科中“过程装备与控制”专业和其它相关专业的要求,在腐蚀理论部分,注意了理论与实践的联系,重点突出了在工程实际中的应用,同时介绍了常见设备结构设计中应注意的防腐蚀问题,以达到能够分析常见的腐蚀现象和提出正确防护措施的基本要求。由于篇幅的限制,对某些具体的腐蚀问题没有作进一步深入详尽的论述,对耐腐蚀材料和腐蚀的试验方法也没有编入。

本书作为机电工程学院各专业本科生的选修课程(参考 40 学时)用书,也可作为其它专业学生和工程技术人员自学用书和工作参考。

本书的第一、二、三、四、五章由杨启明编写,第六、七、八、九、十章由吕瑞典编写,并由杨启明任主编。

本书的编写工作得到了教务处和机电工程学院的亲切关怀与帮助,周锡容教授在本书的编写过程中提出了不少宝贵的意见与建议,并在完稿后全面细致地审查了本书,在此谨致以诚挚的谢意。

由于编者的水平有限,书中谬误在所难免,热切希望读者批评指正。

编 者

2001 年 1 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 腐蚀与防护的任务及研究内容	(1)
第二节 腐蚀的定义及分类	(1)
一、腐蚀的定义	(1)
二、腐蚀的分类	(2)
第二章 金属电化学腐蚀的基本原理	(4)
第一节 金属电化学腐蚀的趋势	(4)
一、金属的电化学腐蚀过程	(4)
二、双电层	(5)
三、电极电位	(6)
第二节 金属电化学腐蚀的热力学过程	(8)
一、热力学过程的实质	(8)
二、常用的判断方法	(8)
三、金属电化学腐蚀的热力学条件	(10)
四、电位—pH图	(11)
第三节 金属电化学腐蚀的动力学作用	(13)
一、腐蚀电池和电极反应	(13)
二、腐蚀速度与极化作用	(15)
第四节 腐蚀极化图及应用	(20)
一、极化曲线	(20)
二、腐蚀极化图	(20)
三、腐蚀极化图的应用	(20)
第五节 金属的钝化	(22)
一、金属的钝化现象	(22)
二、金属钝化理论	(23)
第三章 金属腐蚀的主要类型	(25)
第一节 全面腐蚀	(25)
一、无膜腐蚀	(25)
二、成膜腐蚀	(25)
三、表示均匀腐蚀速度的方法	(25)
四、均匀腐蚀的危害及控制措施	(26)

第二节 常见的局部腐蚀	(26)
一、电偶腐蚀	(27)
二、小孔腐蚀	(32)
三、缝隙腐蚀	(35)
四、晶间腐蚀	(37)
五、端晶腐蚀	(39)
六、脱层腐蚀	(39)
七、应力腐蚀	(39)
八、选择性腐蚀	(42)
九、腐蚀磨损	(43)
十、空泡腐蚀	(43)
十一、摩振腐蚀	(44)
第四章 氢腐蚀与氧腐蚀	(45)
第一节 电化学腐蚀的阴极过程	(45)
第二节 氢腐蚀	(46)
一、氢腐蚀的基本原理和特点	(46)
二、氢损伤与硫化氢腐蚀	(47)
第三节 氧腐蚀	(59)
一、氧腐蚀发生的条件	(60)
二、氧腐蚀的机理	(60)
三、氧腐蚀的影响因素	(62)
四、氢腐蚀与氧腐蚀的控制因素特征及比较	(64)
第五章 电化学保护及应用	(66)
第一节 概述	(66)
一、电化学保护的特点	(66)
二、主要腐蚀参数的测定	(67)
第二节 阴极保护	(67)
一、阴极保护的基本原理	(68)
二、阴极保护的主要参数	(68)
三、牺牲阳极和外加电流阴极保护系统	(70)
四、阴极保护的操作步骤	(72)
五、对阴极保护系统的监控	(72)
第三节 阴极保护的应用实例	(73)
一、各种地下管道的阴极保护	(73)

二、地下输水管网的阴极保护	(73)
三、冷却器的联合保护	(75)
四、浮头列管式冷却器的牺牲阳极保护	(78)
第四节 阳极保护	(80)
一、阳极保护的基本原理	(80)
二、阳极保护的主要参数	(81)
三、阳极保护系统	(82)
四、阳极保护的注意事项	(83)
五、阳极保护的优点及费用	(83)
六、阳极保护与阴极保护的比较	(84)
第五节 阳极保护的应用实例	(84)
一、硫酸储槽的阳极保护	(84)
二、不锈钢设备在硝酸、磷酸中的防腐蚀	(85)
三、碳化塔的阳极保护	(85)
第六章 金属在不同环境下的腐蚀	(87)
第一节 自然环境下的腐蚀	(87)
一、大气腐蚀	(87)
二、自然水腐蚀	(91)
三、土壤腐蚀	(95)
四、微生物腐蚀	(98)
第二节 金属在干燥气体中的腐蚀	(100)
一、高温气体腐蚀	(100)
二、钢铁的高温氧化	(103)
三、碳钢的脱碳	(104)
四、铸铁的“肿胀”	(104)
五、钢在高温高压下的氢腐蚀	(104)
第三节 其它环境因素引起的腐蚀简介	(108)
一、金属在酸中的腐蚀	(108)
二、金属在碱中的腐蚀	(111)
三、金属在盐中的腐蚀	(111)
四、金属在卤素中的腐蚀	(112)
五、金属在有机介质中的腐蚀	(112)
第七章 非金属材料腐蚀	(113)
第一节 非金属材料腐蚀的分类	(113)

第二节 非金属材料腐蚀的一般特征	(113)
一、高分子材料腐蚀破坏的基本过程	(113)
二、高分子材料腐蚀破坏的主要形式	(114)
三、常用无机材料的腐蚀类型及特征	(114)
第三节 环境因素对非金属材料腐蚀的影响	(115)
一、潮湿程度的影响	(115)
二、温度的影响	(115)
三、压力和应力作用的影响	(116)
四、氧和臭氧的影响	(116)
五、微生物的影响	(116)
六、紫外线和红外线照射的影响	(116)
第八章 工业水的腐蚀与防护	(117)
第一节 工业用水	(117)
一、生产用水	(117)
二、工业废水	(117)
三、石油工业废水的来源	(118)
第二节 金属材料在工业水中的腐蚀破坏形式	(119)
一、孔蚀	(119)
二、缝隙腐蚀	(119)
三、电偶腐蚀	(119)
四、冲刷腐蚀	(119)
五、应力腐蚀破裂	(120)
第三节 工业水对碳钢的腐蚀及防护	(120)
一、工业水对碳钢腐蚀的影响因素	(120)
二、防止碳钢腐蚀的常用措施	(121)
第四节 工业水对铝、铜及其合金的腐蚀与防护	(122)
一、工业水对铝及其合金的腐蚀与防护	(122)
二、工业水对铜及其合金的腐蚀与防护	(122)
第五节 工业水对不锈钢的局部腐蚀与防护	(124)
一、冷却水对不锈钢换热器的腐蚀	(124)
二、不锈钢在工业水中的孔蚀	(125)
三、不锈钢在工业水中的应力腐蚀破裂	(125)
四、防止不锈钢在水中局部腐蚀破坏的途径	(128)
第六节 其它设备中的腐蚀与控制简介	(128)

一、直流冷却水的腐蚀控制	(128)
二、封闭循环水系统的腐蚀控制	(128)
三、敞开式循环水系统的腐蚀控制	(129)
四、常用缓蚀剂及水质稳定剂	(129)
第九章 设备的防腐蚀设计及工艺	(131)
第一节 合理选用耐腐蚀材料	(131)
一、工作条件对选材提出的要求	(131)
二、耐腐蚀材料的选用原则	(131)
第二节 设备的防腐蚀设计	(132)
第三节 制造加工工艺及工艺流程的影响	(136)
一、焊接加工工艺的影响	(136)
二、铸造、冷热加工成型及表面处理的影响	(136)
第四节 化工生产中不同工艺流程的影响	(137)
一、除去化工生产气体中所含水分影响的工艺措施	(137)
二、用升温法减少气体中水分含量达到降低腐蚀的目的	(138)
第十章 金属腐蚀与防护在储运工程中的应用	(139)
第一节 地下油气管道的腐蚀与防护	(139)
一、地下油气管道的腐蚀特点	(139)
二、常用防护措施	(139)
第二节 金属油罐的腐蚀与防护	(157)
一、金属油罐腐蚀原因分析	(158)
二、金属油罐的防护	(159)
参考文献	(165)

第一章 绪 论

第一节 腐蚀与防护的任务及研究内容

腐蚀是国民经济的大敌。它使宝贵的材料变为废物,使生产和生活设施过早地报废,造成生产的停顿,产品或生产的流体如石油、天然气等的流失与泄漏,污染环境,引起火灾,甚至发生爆炸,造成人员伤残或死亡,给国民经济造成巨大损失,给个人和家庭带来巨大的悲痛,同时,也将影响新技术的发展。据英国 1970 年统计,每年由于腐蚀所带来的损失高达国民生产总值的 3.5% 左右,而其中约三分之一(当时价值约为 13.5 亿英镑)可以通过运用现代先进的防腐蚀的科技手段加以克服。美国 1975 年因腐蚀而造成的损失为 700 亿美元,占其当年国民生产总值的 4.2%。在我国,每年由于腐蚀造成的损失也很大,高达数百亿元。随着工业的发展,如不采取必要的措施,腐蚀所带来的损失将越来越严重。据统计,工业发达国家每年由于金属的腐蚀所造成的直接损失就占其全年国民生产总值的 4% 左右,间接损失(如停工减产或对环境的污染等)则更大。所以,减轻腐蚀所带来的危害是国民经济各部门和工矿企业所共同关心的问题。特别是石油天然气工业,这一问题的影响尤为严重。可以说,材料的腐蚀遍及经济与生活的各个领域。努力克服腐蚀造成的危害是广大工程技术人员所面临的紧迫任务。

在腐蚀的防护中,对腐蚀的监测是控制腐蚀发展的一项有效而可靠的方法,采用腐蚀监测技术,不仅能提高经济效益,还可获得其它的潜在收益。随着生产现代化的日益进步,生产装置越来越趋向于向一体化的方向发展,一个简单的设备甚至零件发生意外损坏,都可能给生产甚至企业带来巨大的经济损失。随着人们市场经济观念的逐渐树立,经济观点的意识日益增强,加之对人身安全的关注和对环境问题的认识不断深化与提高,对腐蚀进行监测以减轻其危害已受到各方面的日益关注。

与此同时,有关防腐蚀的设计工作也随之发展起来,对材料的腐蚀预防与防护都起到了良好的作用。

第二节 腐蚀的定义及分类

一、腐蚀的定义

所谓腐蚀,是指材料在环境的作用下引起的破坏或变质的现象。它包括化学腐蚀和电化学腐蚀两类。

化学腐蚀是指材料表面(常指金属表面)与非导电液体或气体等介质接触时,两者间发生相互作用,但不伴随电流产生。

电化学腐蚀是指材料表面(常指金属表面)与电解质溶液(酸、碱、盐的水溶液)接触时,两者的相互作用,此时发生氧化或还原反应,部分金属溶解的同时有电流产生。

金属和合金的腐蚀主要是由化学或电化学作用所引起的。其破坏有时还伴随着机械、物理或生物的作用。单纯物理的作用所造成的破坏,如合金在液态金属中的物理溶解,仅是少数的例外。

对于非金属而言,破坏往往是由于直接的化学作用或物理作用(如氧化、溶解、溶胀等)引起的。

单纯的机械破坏并不属于腐蚀的范畴。

本书重点分析金属的腐蚀与防护,对常见的非金属腐蚀与防护也进行了介绍。

二、腐蚀的分类

根据被腐蚀材料的差别,通常将腐蚀分为金属腐蚀与非金属腐蚀两大类。

1. 金属腐蚀的分类

根据金属腐蚀的形态,可将金属的腐蚀分为两大类:均匀腐蚀与局部腐蚀。据此又可划分为若干小的类型,如表 1-1 所示。

表 1-1 金属腐蚀的分类

均匀(全面)		局部									
成膜腐蚀	无膜腐蚀	孔蚀	缝隙腐蚀	脱层腐蚀	晶间腐蚀	应力腐蚀	腐蚀疲劳	选择性腐蚀	空泡腐蚀	磨损腐蚀	氢脆
											氢鼓泡

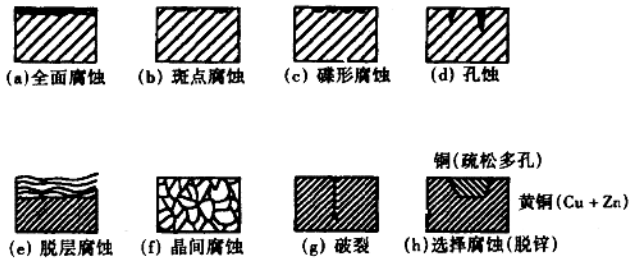


图 1-1 腐蚀的不同形态

金属的腐蚀是相互联系、互相影响的,实际的腐蚀可能是多种形态的综合作用。从危害性的观点看,局部腐蚀的影响较全面腐蚀大得多。据调查,在化工设备的腐蚀破坏中,局部腐蚀约占 70% 左右,而且相当部分的局部腐蚀是突发性的或灾难性的,可能引发各种事故,甚至造成人身伤害或环境污染,因此必须特别注意这一类腐蚀。各类腐蚀

的形态如图 1-1 所示。

2. 非金属材料腐蚀的分类

非金属材料的种类很多,按其性质划分,可分为有机材料与无机材料两大类。按使用方法分,又可以分为结构材料、衬里材料、胶凝材料、涂料和浸渍材料等。由于工程中所用的材料常常是由多种材料的成分混合制成,例如玻璃钢等,因此上述分类的方法不是绝对的。

(1) 高分子材料腐蚀的分类:

高分子材料的腐蚀通常称为化学老化。一般可将高分子材料的腐蚀分为:溶胀和溶解、化学裂解、应力腐蚀、渗透与扩散等。

(2) 非金属无机材料的腐蚀:

非金属无机材料很多,常见的有陶瓷、搪玻璃、玻璃钢、碳—石墨(如碳纤维及其复合材料、

膨胀石墨)材料等。各种材料的性能根据工作环境的不同而有所不同,这些材料一般都具有较好的耐腐蚀性。

非金属无机材料的腐蚀类型受多种因素影响,可有溶解、胀裂、渗透后腐蚀基体金属等。由于非金属的腐蚀与环境的物理作用紧密相联,且条件不同,其表现形式也有区别。

有关各种金属腐蚀的类型、机理、主要影响因素和常用的防护措施,将在第三章加以分析;对非金属腐蚀的分析将在第七章中加以简要介绍。

第二章 金属电化学腐蚀的基本原理

第一节 金属电化学腐蚀的趋势

引起金属腐蚀的基本原理是多种多样的,其基础是电化学原理,它包括金属腐蚀的热力学过程和动力学的作用机理等,这些原理都属于金属电化学腐蚀的范畴。部分内容已在《工程化学》中作了介绍,本书仅通过对电化学腐蚀原理的介绍,分析其热力学过程和动力学的作用机理。

研究金属腐蚀的热力学过程和动力学的作用机理,其实质是研究金属的氧化。金属的氧化是金属腐蚀的一种重要形式。

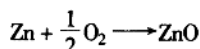
众所周知,除金等少数材料之外,自然界的金属在室温下的空气中都有自发生成氧化物的倾向,这种倾向属于热力学过程所研究的问题;而氧化物的生成速度、发展及其规律等则是动力学的作用机理研究的范畴。这是两个不同的概念,不能混淆。

要了解金属的电化学腐蚀趋势,必须了解其腐蚀过程、双电层和标准电极电位的内容。

一、金属的电化学腐蚀过程

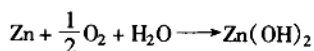
金属的腐蚀是金属和周围介质作用变成金属化合物的过程。其实质就是金属和介质发生了氧化还原反应。根据条件的不同,这种氧化还原反应可分为两种不同的过程进行:

一种过程是氧化剂直接与金属表面的原子接触、化合,形成腐蚀产物,即氧化还原在反应粒子接触的瞬間直接在反应点上完成。如金属锌在高温含氧气氛中的腐蚀:

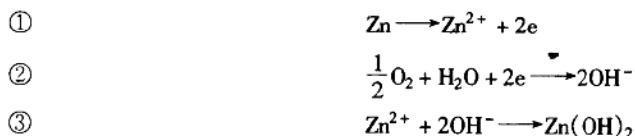


这种腐蚀所引起的金属破坏称为化学腐蚀。

另一种过程则是金属腐蚀的氧化还原反应存在于两个同时进行却又相对独立的过程。如锌在含氧的中性水溶液中的腐蚀:



这也是一个氧化还原过程,即锌被氧化,而氧被还原。但是反应产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 不是由氧分子与锌原子直接接触,结合形成,而是通过如下过程:



其中①和②的反应既是同时发生,但又是相对独立进行的,即反应①中的锌原子并没有同反应②中的氧分子直接接触。如反应方程式所示:首先锌原子被氧化成离子进入溶液,所释放出的电子与氧分子结合使氧还原,这是直接生成的腐蚀产物,从金属表面进入溶液的 Zn^{2+} 和 OH^- 称为一次产物;接着这两种离子在溶液中扩散、相遇,通过反应③生成的白色腐蚀

产物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 称为二次产物。

这种通过放出电子的氧化反应(金属原子被氧化)和吸收电子的还原反应(氧化剂被还原)的相对独立而又同时完成的腐蚀过程就叫做电化学腐蚀过程,如图 2-1 所示。在腐蚀科学中,将金属放出自由电子成为阳离子的反应称为阳极反应;而把接受电子的还原反应称为阴极反应。金属上发生阳极反应的表面部位称为阳极区,发生阴极反应的表面部位称为阴极区。

腐蚀过程中阳极反应的通式为



式中 M 表示金属原子, M^{n+} 为金属离子, n 表示放出的自由电子数,就是金属的原子价。氧化反应使金属的氧化数增高。

阴极反应表示的是溶液中能吸收电子的去极剂(以 D 表示)——可以减小极化的物质叫去极剂(氧和其它物质),在阴极区获得来自阳极的自由电子所发生的还原反应,其通式为



上述通式就可以简要说明金属发生腐蚀的过程。

二、双电层

金属浸入电解质溶液中,其表面的原子与溶液中的极性水分子、电解质离子相互作用,就使金属与溶液接触的界面两侧和溶液的接触处分别形成了带异性电荷的双电层,如图 2-2 (a)所示。

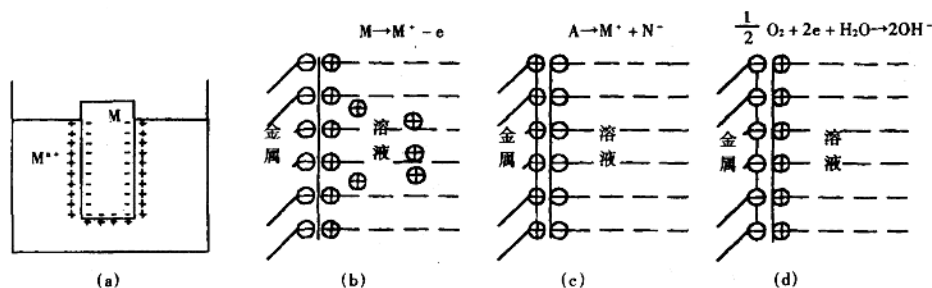


图 2-2 金属在含有金属离子的溶液中形成的双电层

双电层的模式随金属、电解质溶液的性质不同而异,一般有三种类型:

1. 相对稳定的双电层

如图 2-2(b),当金属离子和极性分子间的水化力大于金属离子与电子间的结合力,即离子的水化能超过晶格上的化学键能时,金属晶格上的正离子在极性水分子的吸引下进入溶液,成为水化离子,而将电子留在金属上。由于静电引力作用,进入溶液的金属离子只能在金属表面附近活动,并可能随时发生返回金属表面的逆过程,当达到动态平衡时,界面上就会形成金属一侧带负电荷,溶液一侧带正电荷的相对稳定的双电层。



常见的金属如锌、镉、镁、铁等在水、酸、碱、盐溶液中,就将形成这种双电层。

2. 具有内外层的双电层

当金属离子和极性分子间的水化力小于金属离子与电子间的结合力时,将形成如图 2-2 (c)的双电层。此时,溶液中的部分正离子被吸附到金属的表面,成为双电层的内层,由于静电作用而被吸引到金属表面溶液中的过剩阴离子,则成为双电层的外层,从而形成具有内外层的双电层。

通常较不活泼金属浸在含有浓度较高、正电性较强的金属离子的溶液中,将形成这类双电层。如铂浸在铂盐溶液中、铜浸在铜盐溶液中等。

3. 吸附溶解于溶液中的气体形成的双电层

当金属中的离子不能进入溶液,溶液中的金属离子也不能沉积在金属表面时,就可能形成依靠吸附溶解于溶液中的气体来形成的双电层。如铂浸在溶有氧的中性溶液中,就形成如图 2-2(d)所示的双电层。此时,氧分子吸附于铂表面,离解成原子,再夺取铂表面的电子成为带负电荷的负离子,其过程为: $O_2 \longrightarrow 2O$, $2O + 4e \longrightarrow 2O^{2-}$ 。

双电层具有如下一些特征:

(1)双电层的两层分别处于不同的两相——金属相(电子导体相)和电解质溶液(离子导体相);

(2)双电层的内层有过剩的电子或阳离子,当系统形成回路时,电子即可沿导线流入或流出回路;

(3)这个像电容器的双电层中的电场强度非常高,估计达到 $10^7 \sim 10^8 \text{ V/cm}$ 。

双电层的形成必将在界面上引起电位的跃迁,通常称为电位跃。如图 2-3 所示,设双电层总的电位跃为 φ , $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$, φ_1 为紧密层电位跃, φ_2 为分散层电位跃,当金属侧带负电时,双电层电位跃为负值;当金属侧带正电时,电位跃为正值。

三、电极电位

通常把浸在电解质溶液中,且在其界面处进行电化学反应的金属称为电极,电极和溶液界面上进行的电化学反应称为电极反应,而由

于电极反应使电极和溶液界面上建立起的双电层跃则称为金属在该溶液中的电极电位。电极电位可分为平衡电位与非平衡电位两类。

1. 平衡电位

当金属浸在同种金属离子的溶液中进行电极反应,且当电极反应达到动态平衡时,就将这种电位称为平衡电位或可逆电位。平衡电位的值主要取决于金属的性质,同时又与溶液的温度、浓度等因素有关。在标准状态下:当该金属离子活度为 1,温度为 298K,气体分压为 1atm (101325Pa)时,金属的平衡电位称为该金属的标准电极电位。

将各种金属的标准电极电位按从小到大依序排列成表,即为金属的电位序,如表 2-1 所示。电位序表征了金属以离子态进入溶液的倾向。电位序的值是在标准状态下测定的。平衡电位随离子浓度和温度变化,可用能斯特公式计算如下:

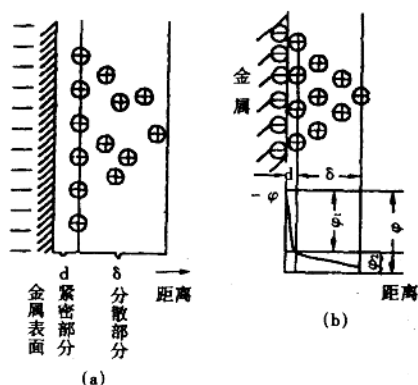


图 2-3 双电层的电位跃

(a)双电层结构;(b)双电层电位跃

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (2-3)$$

式中 C ——金属离子的浓度(活度);
 E ——浓度为 C 时的金属电位, V;
 E_0 ——金属的标准电位, V;
 F ——法拉第常数(9.65×10^4 C)
 n ——平衡电极反应中金属的离子价
 R ——气体常数[$8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{克分子})$];
 T ——绝对温度。

表 2-1 金属的电位序(25℃时的标准电极电位)及热力学的稳定性

	金属及其电极反应	E_0, V		金属及其电极反应	E_0, V
1. 热力学上很不稳定的金属。甚至能在不含氧和氧化剂的中性介质中腐蚀	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e$	-0.3045	3. 热力学上中等稳定的金属(半贵金属)。当没有氧和氧化物时在酸性介质和中性介质中是稳定的	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 4e$	+0.007
	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e$	-2.925		$\text{Bi} \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3e$	+0.216
	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2e$	-2.87		$\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+} + 3e$	+0.24
	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e$	-2.714		$\text{As} \rightleftharpoons \text{As}^{3+} + 3e$	+0.30
	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2.37		$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$	+0.337
	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e$	-1.66		$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 3e$	+0.418
	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e$	-1.63		$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + e$	+0.521
	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2e$	-1.21		$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{4+} + 4e$	+0.784
	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + 3e$	-1.18		$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2e$	+0.789
	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e$	-1.10		$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$	+0.799
	$\text{Nb} \rightleftharpoons \text{Nb}^{3+} + 3e$	-0.913		$\text{Rh} \rightleftharpoons \text{Rh}^{3+} + 3e$	+0.80
	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3e$	-0.74	4. 高稳定性的金属(贵金属)。在有氧的中性介质中不腐蚀,在有氧或氧化剂的酸性介质中可能腐蚀	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2e$	+0.854
	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0.762		$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2e$	+0.987
	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0.440		$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{Ir}^{3+} + 3e$	+1.00
				$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2e$	+1.19
2. 热力学上不稳定的金属。没有氧时在中性介质中是稳定的,但在酸性介质中能被腐蚀	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e$	-0.402	5. 完全稳定的金属。在有氧的酸性介质中是稳定的,有氧化剂时能溶解在络合剂中	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3e$	+1.50
	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 3e$	-0.283		$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + e$	+1.68
	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e$	-0.277			
	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0.250			
	$\text{Mo} \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 3e$	-0.2			
	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0.136			
	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0.126			
	$\text{W} \rightleftharpoons \text{W}^{3+} + 3e$	-0.110			
	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3e$	-0.037			

电位序在预测金属是否会产生腐蚀时是很有用的。表 2-1 中排在下面的金属(+ 电位)与排在上面的金属(- 电位)在溶液中相接触就会构成一个电池,负极的金属将被氧化,而正极则被还原,使电位低的金属加速腐蚀。表中列出了氢和氧的电极电位。当金属和酸相接触时,可能产生两个主要反应:金属的氧化—还原反应和氢的氧化—还原反应。要预测金属是否会被酸腐蚀,只要查表中的电位序。如锌与酸相接触,由于锌的电位为负,氢的电位为正,因此锌在酸中将被腐蚀,同时氢将被还原放出。而铜在某些还原性酸中,由于铜的电位高于氢电位,因此铜不会发生腐蚀。若酸中含氧,由于氧的(+)电位较铜高,就可能进行氧的还原和铜的氧化反应,因此铜将被腐蚀。

2. 非平衡电位

平衡电位表明金属/溶液界面上已建立起了可逆的平衡状态。但是,如果在电极上失去电子靠某一电极过程,而得到电子又靠另一电极过程,则电极电位的建立并不表征反应在电极上已达到平衡状态,这种表征不可逆电极反应的电极电位叫非平衡电位。在化工生产中,与金属接触的溶液大部分不是金属本身离子的溶液,因而所涉及到的电位大都是非平衡电极电位。在研究腐蚀问题时,非平衡电位具有重要意义。表 2-2 列出一些金属在三种介质中的非平衡电位值。

表 2-2 一些金属在三种介质中的非平衡电位(V)

金属	3% NaCl 溶液	0.05mol/L Na ₂ SO ₄	0.05mol/L Na ₂ SO ₄ + H ₂ S	金属	3% NaCl 溶液	0.05mol/L Na ₂ SO ₄	0.05mol/L Na ₂ SO ₄ + H ₂ S
镁	-1.6	-1.36	-1.65	镍	-0.02	+0.035	-0.21
铝	-0.6	-0.47	-0.23	铅	-0.26	-0.26	-0.29
锰	-0.91	-	-	锡	-0.25	-0.17	-0.14
锌	-0.83	-0.81	-0.84	铋	-0.09	-	-
铬	+0.23	-	-	铌	-0.18	-	-
铁	-0.50	-0.50	-0.50	铜	+0.05	+0.24	-0.51
镉	-0.52	-	-	银	+0.20	+0.31	-0.27
钴	-0.45	-	-				

实际环境中的浓度和温度都不在标准状态下,因此电位值也是非标准的。与此同时,同种金属上还存在着微电池,所以,我们测出的不是平衡电位,而是复合电位(腐蚀电位)。尽管如此,电位序仍然有用,因为在实际环境中,许多金属的电位序并没有发生变化。此外,还可以重新测定金属的电位序。

第二节 金属电化学腐蚀的热力学过程

从热力学的观点出发,金属的电化学腐蚀过程是建立在单质形式存在的金属和它周围的电解质组成的体系中,从热力学不稳定状态过渡到热力学稳定状态的过程,其结果生成各种化合物,同时造成金属结构的破坏。为什么不同金属在同一介质中的腐蚀情况不同?为什么同一金属在不同介质中腐蚀也不相同?造成金属这种电化学腐蚀不同倾向的原因是什么?这些问题在研究腐蚀问题中是至关重要的。为此必须了解有关热力学过程机理方面的知识。

一、热力学过程的实质

金属氧化的热力学过程研究的是其氧化的热力学可能性问题,其实质就是研究金属氧化的过程是否可以自发进行和过程的难易程度。对于不同的金属,其腐蚀(氧化)的热力学可能性是不同的。

二、常用的判断方法

本书简单介绍几种常用的从热力学过程机理判断腐蚀发生可能性的方法。

1. 自由能变化

自由能是物理化学中规定的有关能量函数关系的一个概念,它与热力学中的熵有关。

化学反应中只要有能量的降低,即通常所说的自由能的降低,就可能自发地发生反应。其