

高等学校教学用书

地下金属管道的 腐蚀与防护

俞蓉蓉 蔡志章 主编

5.8

石油工业出版社

高等学校教学用书

地下金属管道的腐蚀与防护

俞蓉蓉 蔡志章 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书阐述了埋地长距离油气管道腐蚀与防护的基本原理及应用技术,介绍了金属管道内、外防腐蚀技术,管道腐蚀与防护检测技术及维护管理,钢质储罐的防腐蚀。结合实用技术,还介绍了城市埋地燃气管网的腐蚀与防护,管道与储罐的涂装及修复技术等。本书可作为大专院校石油储运专业教材,也可供管道工程技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

地下金属管道的腐蚀与防护/俞蓉蓉,蔡志章主编.
北京:石油工业出版社,1998.11
高等学校教学用书
ISBN 7-5021-2433-0

I. 地…

II. ①俞…②蔡…

III. ①石油管道,地下-腐蚀-高等学校-教学参考资料

②石油管道,地下-防腐-高等学校-教学参考资料

IV. TE985.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 30493 号

石油工业出版社出版
(100011 北京安定门外安华里 2 区 1 号楼)
石油工业出版社印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 16 $\frac{3}{4}$ 印张 416 千字 印 2001—5000

1998 年 11 月北京第 1 版 2001 年 4 月北京第 2 次印刷

ISBN 7-5021-2433-0/TE·2008 (课)

定价: 26.00 元

前 言

《地下金属管道的腐蚀与防护》是石油储运专业的必修课教程之一。本教材是在《输油管道设计与管理》(石油工业出版社 1986 年版)第八章“腐蚀与防腐”的基础上,结合多年来教学积累和工程实践的经验,加以改编、充实和修订而成。

近十几年来,我国管道工程防腐蚀技术有了很大的发展,在设计、施工和管理各个领域内的技术都日趋成熟,并在科研与生产应用上取得了丰硕成果。本书在编写中,一方面力求反映近年来国内外管道工程防腐蚀技术的发展,以及我国石油管道在防腐蚀技术应用中的成就;另一方面着重突出基本原理及实用技术,对尚不成熟的或工程上较少应用的理论计算及技术只作简要介绍。

全书主要阐述了埋地长距离油气管道的腐蚀与防护原理及其应用,不包括海洋和陆上油气集输系统管道的腐蚀控制。主要内容为金属管道腐蚀的基本原理;管道内、外防腐蚀技术,管道腐蚀与防护的检测技术及维护管理,钢质储罐的防腐蚀。结合实用技术还介绍了城市燃气管网的腐蚀与防护,管道与储罐的涂装及修复技术等。

本书绪论、第一、二章及第六章第四节由俞蓉蓉编写,第三、八章由胡士信编写,第四、五章及第六章第一至第三节由李绍忠编写,第七章第一、二节及第九章由蔡志章编写,第七章第三节及第十、十一章由米琪编写。全书由俞蓉蓉、蔡志章统稿。梁翕章先生对全书进行了审阅,并提出许多宝贵意见;石油大学严大凡教授、北京科技大学吴荫顺教授亦对本书提出宝贵建议,在此表示由衷的谢意。

本书在编写过程中得到大庆石油管理局设计院、基建工程处及油田建设公司,四川石油管理局设计院及输气处,中国石油天然气管道局运销处、管道勘察设计院及管道科学研究院、东北输油管理局、华东输油管理局、中国石油天然气集团公司工程技术研究院、石油规划设计总院、北京天然气集输公司、北京市煤气公司、石油大学储运教研室及油田新材料研究中心等单位提供的大量技术资料和信息,对本书的编写工作给予极大的关心和支持,在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,有疏漏和错误之处,敬请读者批评指正。

编 者

1998.7

目 录

绪论	(1)
第一节 油气储运系统防腐蚀工作的重要性	(1)
第二节 腐蚀的定义及分类	(2)
第一章 金属腐蚀与防护基本原理	(5)
第一节 电化学腐蚀	(5)
第二节 局部腐蚀	(31)
第三节 油气管道的腐蚀控制	(47)
第二章 覆盖层	(51)
第一节 管道外部覆盖层	(51)
第二节 覆盖层的涂装技术	(62)
第三章 埋地管道的阴极保护	(82)
第一节 概述	(82)
第二节 强制电流法阴极保护	(91)
第三节 牺牲阳极法阴极保护	(106)
第四节 阴极保护参数的测量	(116)
第四章 杂散电流腐蚀与防护	(124)
第一节 概述	(124)
第二节 直流杂散电流对埋地金属管道的腐蚀	(125)
第三节 漏泄电流的分布与计算	(129)
第四节 干扰的调查与测定	(135)
第五节 直流杂散电流腐蚀的防护	(143)
第六节 交流干扰与防护	(157)
第五章 管道防腐蚀工程运行管理	(166)
第一节 防腐层的维护	(166)
第二节 电法保护的运行管理	(174)
第六章 埋地管道腐蚀与防护的综合分析与评价	(181)
第一节 概述	(181)
第二节 管体腐蚀损伤的评价	(182)
第三节 埋地管道腐蚀与防护势态综合分析与势态图	(187)
第四节 防腐蚀工程经济计算方法	(192)
第七章 钢质管道内防腐技术	(203)
第一节 概述	(203)
第二节 管道内防腐层	(203)
第三节 缓蚀剂及其应用	(208)
第八章 钢质储罐的腐蚀与防护	(213)

第一节	概述	(213)
第二节	钢质储罐的腐蚀	(214)
第三节	钢质储罐的防蚀措施	(218)
第四节	储罐的接地	(224)
第五节	站内区域性阴极保护应用实例	(225)
第九章	旧管道与储罐修复技术	(228)
第一节	旧管道防腐层更新技术	(228)
第二节	旧管道不开挖修复技术	(229)
第三节	旧储罐修复技术	(235)
第十章	管道与储罐覆盖层质量检测	(237)
第一节	管道与储罐防腐层质量控制与质量评价指标	(237)
第二节	管道防腐层质量检测与检测手段	(243)
第三节	钢质储罐防腐层质量检测与检测仪器	(245)
第十一章	城市燃气管网的腐蚀与防护	(248)
第一节	城市埋地燃气管道的腐蚀	(248)
第二节	城市埋地燃气管道的防护	(250)
第三节	城市燃气管网的腐蚀检测	(253)
附录一	各种换算系数表	(257)
附录二	常见腐蚀介质的物化参数	(259)

绪 论

第一节 油气储运系统防腐蚀工作的重要性

金属腐蚀是金属与周围介质发生化学或电化学反应成为金属化合物而遭受破坏的一种现象。在国民经济各部门中，每年都有大量的金属构件和设备因腐蚀而报废。据发达国家调查，每年由于腐蚀造成的损失约占国民经济总产值的 2%~4%。在腐蚀作用下，世界上每年生产的钢铁中有 10% 被腐蚀消耗。

腐蚀是影响管道系统可靠性及使用寿命的关键因素。据美国国家输送安全局统计，美国 45% 管道损坏是由外壁腐蚀引起的。而在美国输气干线和集气管线的泄漏事故中，有 74% 是腐蚀造成的。1981~1987 年前苏联输气管道事故统计表明，总长约 24 万 km 的管线上曾发生事故 1210 次，其中外腐蚀 517 次，占事故的 42.7%；内腐蚀 29 次，占 2.4%；因施工质量问题的事故 280 次，占 23.2%。我国的地下油气管道投产 1~2a 后即发生腐蚀穿孔的情况已屡见不鲜。它不仅造成因穿孔而引起的油、气、水泄漏损失，以及由于维修所带来的材料和人力上的浪费，停工停产所造成的损失，而且还可能因腐蚀引起火灾。特别是天然气管道因腐蚀引起的爆炸，威胁人身安全，污染环境，后果极其严重。

油气管道问世已有百余年的历史，管道工作者为做好管道的防腐工作，从 20 年代埋设裸管到 30 年代裸管加阴极保护，40 年代开始采用覆盖层加阴极保护，迄今仍在进行管道防腐技术的不懈探索。

埋地管道是埋在地下的最大的钢铁构件，可长达几千公里，穿越各种不同类型的土壤和河流湖泊。土壤冬、夏季的冻结与融化，地下水水位变化，以及杂散电流等复杂的埋设条件是造成外腐蚀的环境。管道内输送介质的腐蚀性差异也很大。例如输送天然气时含有害物质 H_2S 和 CO_2 ，输送原油时含 S 和 H_2O ，成品油中含有 O_2 和 H_2O ，这些都将造成管内腐蚀的环境。由于管道埋于地下，很难直观地对其进行腐蚀状态的检查，构成管道防腐的难度。

鉴于埋地管道腐蚀问题的复杂性和严重性，国内外对防腐工作都很重视，广泛采用涂层、衬里、电法保护和缓蚀剂等措施。近年来不断推出新型防腐层材料、管道防腐层的复合结构及涂敷新工艺。特别是计算机应用于腐蚀科学和防腐工程，如在线测量技术、腐蚀数据库及专家系统等计算机辅助管理决策系统，对防腐设施的科学管理和监控，都起着重要的作用。从安全和环保要求出发，各国政府和管道企业都制定了有关法规及技术标准，作为企业必须遵循的准则。

由于对能源市场的需求急增，管输事业发展迅猛。全世界目前长距离输送的管道约 200 万 km 以上，全世界形成了许多洲际的、国际性的或全国性的、地区性的大型供气系统和输油管网。管道的防腐工作显示出愈来愈大的重要性。随着油田开发向沙漠、海洋、极地的延伸，以及管道向长运距、大口径、高压、高度自动化遥控发展的趋势，对防腐技术也提出了更高的要求。

为了适应迅速发展的经济，对原有管道和储罐进行修复、修理及更换，延长其使用寿命，已成为一个突出而繁重的任务。美国管道总长居世界第一位（约 70 余万公里），据美运

输部 (DOT) 1986 年公布的报告, 美 1960 年前建设的油气管道中输气管占 51%, 旧管道修复量每年为 8000~19300km。西方国家每年旧管道的修复量为新建管道的 25%~50%。前苏联输气干线约 21 万 km, 其中运行 15a 以上的约占 68% (石油沥青防腐), 现有 2 万 km 的管道因腐蚀而被迫降压运行, 每年修复量也很大。我国长距离油气管道大多已投产运行 20a 左右, 防腐层主要采用石油沥青, 大部分已出现老化、龟裂的现象。根据国内外经验, 投产 15~20a 的管道逐步进入事故高发期。为此, 有计划地开展管道防腐层的修复工作, 加强防腐蚀工程的综合治理已刻不容缓。

第二节 腐蚀的定义及分类

一、定义

工程结构的材料有金属的, 也有非金属的。从广义的角度, 材料腐蚀的定义是: “材料腐蚀是材料受环境介质的化学、电化学或物理作用的破坏的现象”^[2]。

金属及其合金的腐蚀主要是化学或电化学作用引起的破坏, 有时伴随有机械、物理或生物作用。单纯的物理作用的破坏, 如合金在液态金属中的物理溶解 (存放熔融锌的钢容器, Fe 在高温下被液态 Zn 溶解, 使容器壁变薄), 这种情况比较少。

对于非金属材料来说, 破坏一般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。常见的像混凝土的腐蚀, 建筑用的石料、玻璃等磨损、磨蚀的现象; 对于有机物质的材料 (如木材), 主要的破坏形式是由细菌、霉菌或昆虫的生命活动引起的; 而塑料、油漆、橡胶类的材料则不希望过早出现老化, 例如紫外线导致聚合物的老化, 热能导致材料分解的破坏等现象。

不包含化学变化的纯机械性破坏不属于腐蚀范畴, 例如钢索断裂、机器轴的损坏等, 这是材料本身性能的失效。

目前, 广泛被接受的材料腐蚀的定义是: “材料腐蚀是材料受环境介质的化学作用而破坏的现象”^[2]。

二、分类

腐蚀按材料的类型可分为金属腐蚀和非金属腐蚀, 按腐蚀的机理可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。地下油气管道的管材多用碳钢或低强度合金钢。低压管道 (水、气) 也有用非金属材料的, 如塑料、玻璃钢或水泥等。本书主要讲述金属管道的腐蚀。金属管道常见的腐蚀按其作用原理可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两种。

(一) 化学腐蚀

化学腐蚀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。它又可分为两种:

(1) 气体腐蚀。一般是指金属在干燥气体中发生的腐蚀。例如, 用氧气切割和焊接管道时在金属表面上产生的氧化皮。

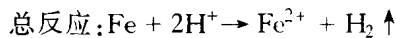
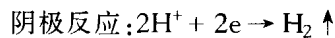
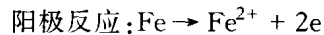
(2) 在非电解质溶液中的腐蚀。例如金属在某些有机液体 (如苯、汽油) 中的腐蚀。

化学腐蚀是在一定的条件下, 非电解质中的氧化剂直接与金属表面的原子相互作用, 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。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, 因而没有电流发生。过去, 普遍的观点认为, 金属的高温氧化属典型的化学腐蚀。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。因为此时金属表面的介质已由气相改变为既能电子导电，又能离子导电的导体氧化膜；金属可在阳极（金属/膜）界面溶解后，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。所有这些均属电化学腐蚀机理的范畴，故现在不再把高温氧化视为单纯的化学腐蚀。

（二）电化学腐蚀

电化学腐蚀指金属与电解质因发生电化学反应而产生的破坏。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，并与流过金属内部的电子流和介质中定向迁移的离子联系在一起。阳极反应是金属原子从金属转移到介质中并放出电子的过程，即氧化过程。阴极反应是介质中的氧化剂夺取电子发生还原反应的还原过程。例如，碳钢在酸中腐蚀时，在阳极区 Fe 被氧化为 Fe^{2+} ，所放出的电子自阳极（Fe）流至钢表面的阴极区（如 Fe_3C ）上，与 H^+ 作用而还原成氢气，即



由此可见，电化学腐蚀的特点是：

- （1）介质为离子导电的电解质。
- （2）金属/电解质界面反应过程是因电荷转移而引起的电化学过程，必须包括电子和离子在界面上的转移。
- （3）界面上的电化学过程可以分为两个相互独立的氧化和还原过程，金属/电解质界面上伴随电荷转移发生的化学反应称为电极反应。
- （4）电化学腐蚀过程伴随电子的流动，即电流的产生。

综上所述，电化学腐蚀实际上是一个短路的原电池电极反应的结果，这种原电池又称为腐蚀原电池。油气管道和储罐在潮湿的大气中、海水中、土壤中以及油气田的污水、注水系统等环境中的腐蚀均属此类。腐蚀原电池与一般原电池的差别仅在于原电池是把化学能转变为电能（如干电池），作有用功，而腐蚀原电池则只能导致材料的破坏，不对外界作有用功。当管、罐金属表面受到外界的交、直流杂散电流的干扰，产生电解池的作用时，腐蚀

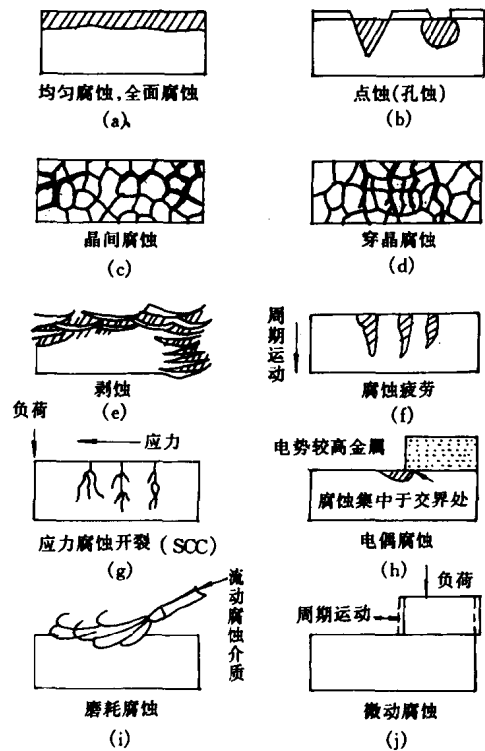


图 0-1 腐蚀形态示意图

金属电极的阳极溶解，即发生所谓的“杂散电流腐蚀”（详见第四章）。电解池的正极进行阳极反应，负极进行阴极反应，其电极的正、负极性正好与腐蚀原电池相反。故电化学反应是借助于原电池或电解池进行的。

就腐蚀破坏的形态分类，可分为全面腐蚀和局部腐蚀。全面腐蚀是一种常见的腐蚀形态，包括均匀的全面腐蚀和不均匀的全面腐蚀。局部腐蚀又可分为点腐蚀（孔蚀）、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳等。图 0-1 所示为不同类型的腐蚀形态图。本书着重介绍油气管道常见的电化学反应及局部腐蚀的基本原理与特征，结合工程实际介绍油气管道防护的实用技术。

参 考 文 献

- [1] 严大凡主编．输油管道设计与管理．石油工业出版社，1986
- [2] 肖纪美编著．中国腐蚀与防护学会主编．腐蚀总论．化学工业出版社，1994
- [3] 杨文治编著．电化学基础．北京大学出版社，1982

第一章 金属腐蚀与防护基本原理

第一节 电化学腐蚀

依靠腐蚀原电池的作用而进行的腐蚀过程叫做电化学腐蚀。电化学腐蚀是腐蚀原电池电极反应的结果。为此，我们必须深入研究同腐蚀原电池电极反应有关的问题，研究腐蚀原电池的两极电位差是怎么产生的，对电化学腐蚀过程有何影响。

一、电极电位

(一) 电极与电极电位

一般认为，电子导体（金属等）与离子导体（液、固体电解质）接触，并有电荷在两相之间迁移而发生氧化还原反应的体系，称为电极。例如，锌铜原电池中，铜与锌分别插入硫酸铜与硫酸锌电解质溶液中，就构成了铜电极与锌电极，如图 1-1 所示。

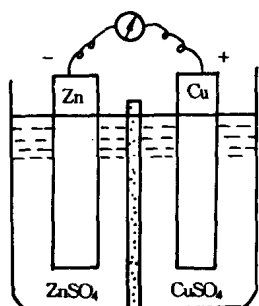


图 1-1 锌铜原电池

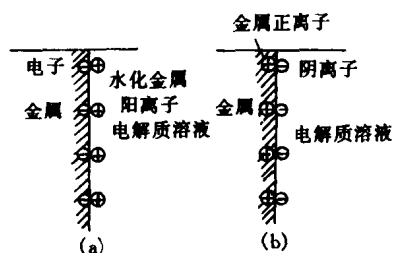
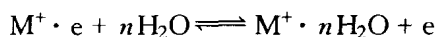


图 1-2 离子双电层示意图

在电极和溶液界面上进行的电化学反应称为电极反应。电极反应可以导致在电极和溶液的界面上建立起离子双电层，还有偶极双电层和吸附双电层。这种双电层两侧的电位差，即金属与溶液之间产生的电位差称为电极电位。

(二) 双电层结构

如图 1-2 所示，双电层一侧是金属电极相，另一侧是溶液相，它是具有一定厚度的相界面，电极反应在相界区内进行。当金属浸入电解质溶液中，金属表面上的金属离子由极性水分子的作用，将发生水化。如果水化时所产生的水化能足以克服金属晶格中金属离子与电子间的引力，则金属离子将脱离金属表面，进入与金属表面接触的液层中形成水化离子。金属晶格上的电子，由于被水分子电子壳层的同性电荷排斥，不能进行水化转入溶液，仍然留在金属上。图 1-3 示意地表明了表面金属离子的水化，该过程可简单表示如下：



此时，金属水化离子就在荷负电的金属表面的液层中聚集，在金属/溶液界面上形成了双电层，如图 1-2 (a)。如果金属离子的键能超过金属离子水化能时，则金属表面可能从溶液

中吸附一部分离子，结果形成了金属表面荷正电，而与金属表面相接触的液层荷负电的另一种离子双电层，如图 1-2 (b)。由于双电层的形成，在金属/溶液界面的两侧便产生了电位差。

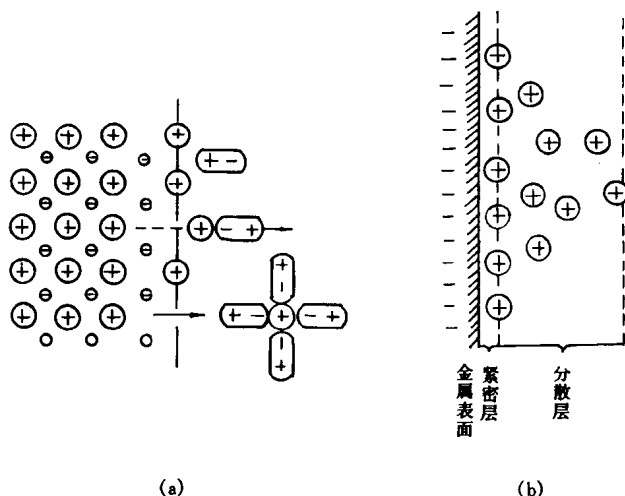


图 1-3 金属离子形成水化离子示意图

由于界面上吸附了某种离子、极性分子或原子，可能形成吸附双电层，从而建立起吸附电位差。

1897 年赫姆霍兹 (Helmholtz) 提出“平板电容器”的双电层结构模型 (或称紧密双电层模型)，如图 1-2 所示。他把双电层比喻为平行板电容器，金属表面以及被金属电极静电吸附的离子层可看做是电容器的两块“极板”，两“极板”间的距离为一个水化离子半径。这种简化的模型只适用于溶液离子浓度很大或者电极表面电荷密度较大的情况。古伊和奇普曼根据离子热运动原理，扩展了赫姆霍兹的双电层模型，提出了双电层不是紧密层结构，而是扩散层结构，形成所谓电荷的“分散层”。斯特恩于 1924 年把古伊—奇普曼模型与赫姆霍兹模型结合起来，认为双电层是由“紧密层”和“分散层”两部分组成 [图 1-3 (b)]。这一论点获得了广泛的承认。

相界区的厚度“紧密层”约为 1 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)，“分散层”为 $10 \sim 100 \text{ \AA}$ ，该区至多为 $100 \sim 1000 \text{ \AA}$ 。相界区金属与溶液之间的电位差一般从几毫伏至 1 V 左右。若 1 V 的电位差作用于双电层荷电层之间距离为 1 \AA ，产生的电场强度可达 $10^{10} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 。由此说明，电化学双电层能导致一个很强的电场，因而对电荷产生一个非常大的加速力。电极电位微小的变化都会直接影响并支配着相界区电荷传递的反应和反应速度。

(三) 平衡电位

当金属电极上只有一个确定的电极反应，并且该反应处于动态平衡，即金属的溶解速度等于金属离子的沉积速度时，动态平衡的表达式为



在此平衡态电极过程中，电极获得一个不变的电位值，该电位值通常称为平衡电极电位。平

衡电极电位是可逆电极电位，即该过程的物质交换和电荷交换都是可逆的。

金属电极电位的大小是由双电层上金属表面的电荷密度（单位面积上的电荷数）决定的。金属表面的电荷密度与许多因素有关。它首先取决于金属的性质。此外，金属的晶体结构、表面状态、温度以及溶液中金属离子的浓度等都对电极电位有影响。它们之间的关系可用能斯特方程式来表示

$$E_{M/M^{n+}} = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (1-1)$$

式中 $E_{M/M^{n+}}$ ——金属离子活度为 $a_{M^{n+}}$ 时金属的平衡电极电位；

$E_{M/M^{n+}}^0$ ——金属离子活度为 1 时金属的电极电位（金属的标准电极电位）；

R ——气体常数，等于 $8.31\text{J}/\text{C}$ ；

T ——绝对温度，K；

F ——法拉第常数，等于 96500；

n ——参与反应的电子数；

$a_{M^{n+}}$ ——金属离子的活度。

电极电位的测量方法都是将待测金属电极相对某一个参比电极（它是一个电位很稳定的不极化电极）测出该原电池的电动势，为相对的电极电位值。表 1-1 列出金属在 25°C 时的标准电极电位。表中 SHE 为标准氢电极英文的缩写，表示电位值是相对标准氢电极而言。在表中位于氢前面的金属，例如金属 Na、Mg 等，电位值很负，在热力学上极不稳定，腐蚀倾向很大。位于氢后面的金属，例如金属 Pt、Au 等，电位值很正，在热力学上很稳定，腐蚀倾向很小。该表称为电动序。

表 1-1 金属在 25°C 时标准电极电位^[15]

电极	$E^0, \text{V (SHE)}$	电极	$E^0, \text{V (SHE)}$
Na/Na ⁺	-2.714	Ni/Ni ²⁺	-0.250
Mg/Mg ²⁺	-2.37	Sn/Sn ²⁺	-0.136
Be/Be ²⁺	-1.85	Pb/Pb ²⁺	-0.126
Al/Al ³⁺	-1.66	Fe/Fe ³⁺	-0.036
Ti/Ti ²⁺	-1.63	H ₂ /H ⁺	0.0
Zr/Zr ⁴⁺	-1.53	Cu/Cu ²⁺	+0.337
Mn/Mn ²⁺	-1.18	Cu/Cu ⁺	+0.521
Zn/Zn ²⁺	-0.763	Hg/Hg ²⁺	+0.789
Cr/Cr ³⁺	-0.74	Ag/Ag ⁺	+0.7991
Fe/Fe ²⁺	-0.440	Pd/Pd ²⁺	+0.987
Cd/Cd ²⁺	-0.403	Pt/Pt ⁺	+1.2
In/In ³⁺	-0.342	Au/Au ³⁺	+1.50
Co/Co ²⁺	-0.277	Au/Au ⁺	+1.7

(四) 非平衡电位

实际金属腐蚀时，电极上可能同时存在两个或两个以上不同物质参与的电化学反应，电极上不可能出现物质交换与电荷交换均达到平衡的情况，这种情况下的电极电位称为非平衡电位或不可逆电极电位。非平衡电位可以是稳定的，也可以是不稳定的。例如，铁在氯化钠溶液中，失去电子是靠 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ ，而得到电子是靠 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ ，建立起来

的电位并不表示哪个反应达到平衡。在实际电极体系中，一般不可能实现物质平衡，但可能实现相对的电荷平衡，此时的电极电位为稳定电极电位。非平衡电位一般是用实测的方法得到。表 1-2 列出某些金属及合金在海水中实测的稳定电极电位，按电位大小排序，该表称为电偶序。表中 SCE 为饱和甘汞电极的英文缩写。

表 1-2 金属在充气的流动海水中的电极电位^[11]

金属	E, V (SCE)	金属	E, V (SCE)
镁	-1.5	铝黄铜	-0.27
锌	-1.03	炮铜	-0.26
铝	-0.79	铜镍合金 90/10	-0.26
镉	-0.7	铜镍合金 80/20	-0.25
钢	-0.61	铜镍合金 70/30	-0.25
铅	-0.5	镍	-0.14
焊料 (50/50)	-0.45	银	-0.13
锡	-0.42	钛	-0.10
海军黄铜	-0.30	不锈钢 18/8 (钝态)	-0.08
铜	-0.28	不锈钢 18/8 (钝态)	-0.53

测定金属的电极电位，一般不用氢电极，而采用其他参比电极，例如甘汞电极、银—氯化银电极、铜—饱和硫酸铜电极等。它们相对氢电极的电极电位示于表 1-3 中。

表 1-3 参比电极的电位^[11]

电极种类	电极的组成	E_{25}^0 , V (SHE)	dE/dt
饱和甘汞电极	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , 饱和 KCl 溶液	0.242	-0.76×10^{-3}
海水甘汞电极	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , 人工海水	0.296	-0.28×10^{-3}
饱和氯化银电极	Ag/AgCl, 饱和 KCl 溶液	0.196	-1.10×10^{-3}
海水氯化银电极	Ag/AgCl, 人工海水	0.250	-0.62×10^{-3}
饱和硫酸铜电极	Cu/CuSO ₄ , 饱和 CuSO ₄ 溶液	0.316	$+0.90 \times 10^{-3}$

注：电极电位 $E = E_{25}^0 + (t - 25) dE/dt$ ， t 为溶液温度 (°C)，计算值为相对标准氢电极 (SHE) 的电位值。

用其他参比电极测得的电极电位可由式 (1-2) 换算为相对 SHE 的电位值

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{参}} + E_{\text{测}} \quad (1-2)$$

式中 E_{SHE} ——相对 SHE 的电位；

$E_{\text{参}}$ ——参比电极的电位；

$E_{\text{测}}$ ——相对参比电极实测的电位。

二、电位—pH 图

(一) 电位—pH 图的建立

电位—pH 图是一种电化学平衡图，在金属 (M)—水 (H₂O) 的体系中，可以在电位—pH 坐标系中表示涉及金属、氧和氢的反应及反应热力学数据，并且划分为“不腐蚀”、“钝化”和“腐蚀”三个区。该图在研究金属腐蚀与防护方面，已得到很广泛的应用，它可以用来判断金属在水溶液中的腐蚀倾向和估计腐蚀产物。该图是比利时学者波尔贝

(M. Pourbaix) 等人长期工作的结果。图 1-4~图 1-6 分别示出 Zn、Cu 及 Fe 的电位—pH 图，图 1-7 则可以看出 Cl^- 对 Fe— H_2O 系的电位—pH 图的影响。

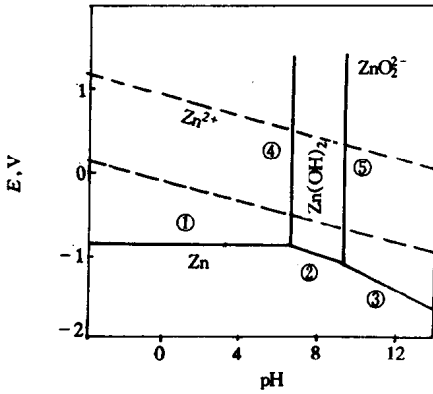


图 1-4 Zn— H_2O 系电位—pH 图

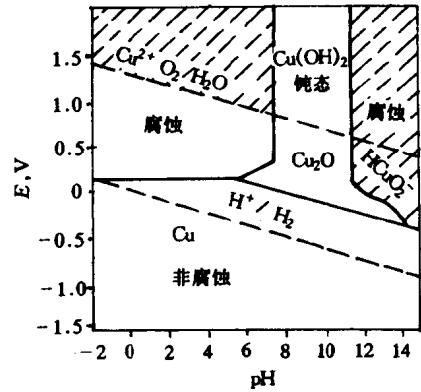


图 1-5 Cu— H_2O 系电位—pH 图

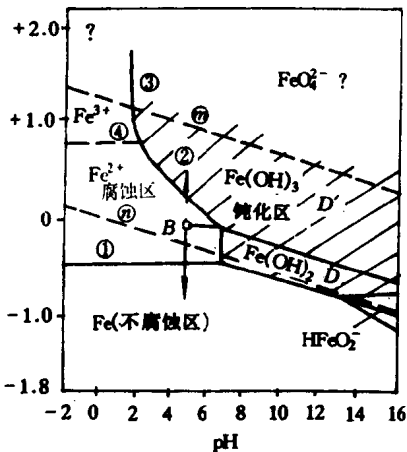


图 1-6 25°C 时 Fe— H_2O 系电位—pH 图

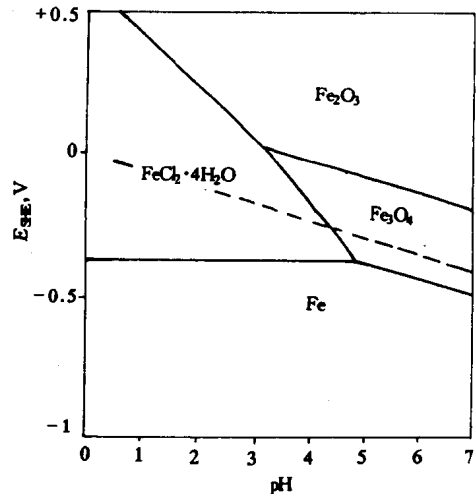


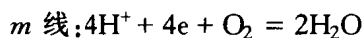
图 1-7 25°C 时 Cl^- 对 Fe— H_2O 系的电位—pH 图的影响

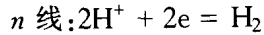
(二) Fe— H_2O 系的电位—pH 图

图 1-6 是以金属的平衡电极电位 E 做纵坐标，溶液的 pH 值为横坐标，就金属与水的电化学反应或化学反应的平衡值而作出的平衡图。波尔贝在制作图时假设金属离子活度的临界条件为 10^{-6}mol/L ，低于此值腐蚀可忽略不计。将已知 $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6} \text{mol/L}$ 代入能斯特方程算出 Fe 的平衡电位 $E = -0.62 \text{V}$ ，并以此值为界限划分腐蚀区与非腐蚀区，把生成难溶的腐蚀产物的区域称为钝化区。图中的每一条线相当于一个平衡反应。

Fe— H_2O 系除了金属离子化反应外，往往同时涉及两个重要的反应：氧的还原和氢的逸出。因此在同一个图上把这两个反应的平衡值也表示出来，即图中两条倾斜的虚线 m 和 n 。

25°C 酸性溶液中存在以下两个电极反应





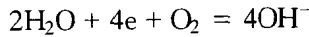
这两个反应的平衡电位值可通过能斯特方程计算，析氧反应的平衡电位为

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot P_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\ &= 1.229 - 0.0591\text{pH} + 0.0148\lg P_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (1-3a)$$

当 $P_{\text{O}_2} = 101.3\text{kPa}$ 时，

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 - 0.0591\text{pH} \quad (1-3b)$$

25°C 碱性溶液中的氧电极反应为



同理

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\ &= 0.401 + 0.0148\lg P_{\text{O}_2} - 0.0591\lg a_{\text{OH}^-} \end{aligned}$$

25°C 水溶液中 a_{OH^-} 与溶液 pH 值的关系为 $\lg a_{\text{OH}^-} = \text{pH} - 14$ 。代入上式，当 $P_{\text{O}_2} = 101.3\text{kPa}$ 时，

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1.229 - 0.0591\text{pH} \quad (1-3c)$$

析氢反应的平衡电位值为

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \\ &= -0.0591\text{pH} - 0.0295\lg P_{\text{H}_2} \end{aligned} \quad (1-4a)$$

当 $P_{\text{H}_2} = 101.3\text{kPa}$ 时，

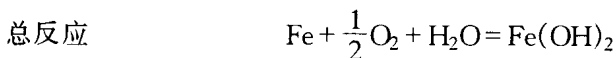
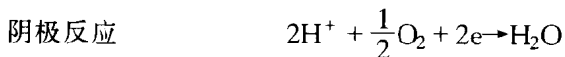
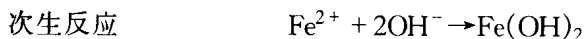
$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.0591\text{pH} \quad (1-4b)$$

比较式 (1-4b)、式 (1-3b) 和式 (1-3c) 可看出，氧电极和氢电极的电位线在图上的截距相差 1.299V，每当 pH 升高一个单位值，两者电位都减小 0.059V，所以图中的两条虚线是向下倾斜的平行线。 m 、 n 两线之间是水稳定区； n 线之下有 H_2 析出，是 H_2 稳定区；高于 m 线则有 O_2 析出，是 O_2 稳定区。

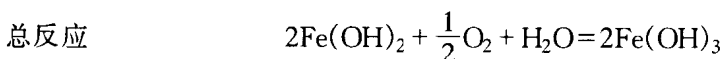
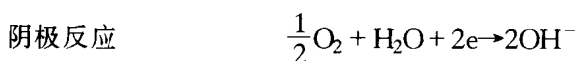
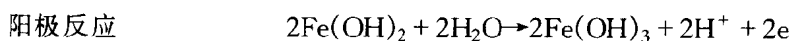
下面分析图 1-6 中 Fe 位于 D 点处生成铁锈的腐蚀过程。

在该区域内 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 H_2O 是稳定的，因此在 $\text{pH} = 9.6 \sim 12.5$ 的范围内能形成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 钝化膜。腐蚀体系中的电极反应为

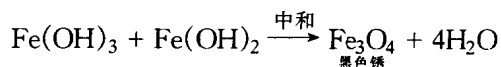




当体系的电位升高至 D 点以上，在图的右上方 D' 时，随着电位上升，氧的平衡分压增加， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 将进一步氧化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ：



在含氧低的环境中，上述反应不能迅速完成，只能产生一部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和尚未氧化的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的酸性强于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，故发生中和反应，生成盐和水：



在生成黑色锈之前，形成的是一种绿锈。绿锈是一种亚稳定的氢氧化物，产生在 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 向 Fe_3O_4 转变过程中且贫氧的状况下，此时氧化速度缓慢。当氧的分压大、电位高时， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可迅速地生成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 稳定的氧化物。由于供氧不足，氧化缓慢而形成的氧化物是亚稳定的过渡性氧化物。它与基体 Fe 表面具有较强的附着力，有良好的保护作用。这些现象都是我们在金属管道的腐蚀中常见到的。

由 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 系的电位— pH 图中还可看出，氢的析出反应的平衡线 n 在整个 pH 值范围内都位于非腐蚀区的上面。这意味着 Fe 在水溶液中于所有的 pH 值范围内都可发生溶解，并有 H_2 析出。欲使图 1-6 中的 B 点位置移出腐蚀区，可能采用的控制腐蚀措施有：

(1) 降低电极电位至非腐蚀区，即通常采用的阴极保护方法。

(2) 把 Fe 的电位升高至钝化区，即采用阳极保护，或在溶液中注入缓蚀剂，使金属表面形成钝化膜。

(3) 调整溶液的 pH 值，例如在 $\text{pH} = 9.4 \sim 12.5$ 范围内可使金属表面生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的钝化膜。

综上所述，当金属处于腐蚀区时，减少 pH 值腐蚀向活化转化；当降低电位及增加 pH 值时，腐蚀向稳定区或钝化区转化；增大 pH 值至碱性范围有利于形成钝化膜。

(三) 电位— pH 图的局限性

应用电位— pH 图来研究腐蚀与防护的问题，虽然可以清晰地了解金属表面所处的状态和相应的反应产物，但由于该图的制作是以热力学的数据为基础的，而实际的腐蚀体系可能