

石油化工卓越工程师规划教材（试用）

# 过程装备腐蚀与防护

石油化工卓越工程师规划教材编委会 组织编写

陈 兵 主编

Process Equipment Corrosion and Protection



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

石油化工卓越工程师规划教材(试用)

# 过程装备腐蚀与防护

石油化工卓越工程师规划教材编委会 组织编写

陈 兵 主编

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书全面阐述了金属和非金属腐蚀原理、金属和非金属腐蚀的破坏形式、自然环境中的腐蚀、腐蚀防护技术、腐蚀监测技术；联系实际，介绍了典型的石油石化装备的腐蚀与控制；结合科技发展的新动态，还介绍了石油石化装备的腐蚀研究方法与发展等内容。

本书以培养石油石化行业卓越工程师为导向，可作为高等院校石油、化工、机械、材料等专业腐蚀与防护课程的教材，也可作为石油石化行业从事腐蚀与防护工作的研究人员和工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

过程装备腐蚀与防护 / 陈兵主编. —北京:中国石化出版社, 2015. 1  
ISBN 978-7-5114-3142-4

I. ①过… II. ①陈… III. ①化工过程-化工设备-腐蚀 ②化工过程-化工设备-防腐 IV. ①TQ050. 9

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 304178 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。



### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010) 84271850

读者服务部电话:(010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 13 印张 314 千字

2015 年 2 月第 1 版 2015 年 2 月第 1 次印刷

定价:32.00 元

# 《石油化工卓越工程师规划教材》(试用)

## 编委会

委员 (以姓氏笔画为序):

- 王文友 沈阳工业大学辽阳校区教授、化工装备学院院长  
王振波 中国石油大学(华东)教授、化工学院副院长  
刘伟 广东石油化工学院副教授、工业装备与控制工程系主任  
刘康林 福州大学教授、过程装备与控制工程设计研究所所长  
张琳 常州大学教授、过程装备与控制工程系主任  
张颖 东北石油大学教授、过程装备与控制工程系主任  
李伟 东北石油大学教授、机械科学与工程学院副院长  
李志安 沈阳化工大学教授  
陈兵 西安石油大学教授、机械工程学院副院长  
陈建义 中国石油大学(北京)教授  
范怡平 中国石油大学(北京)教授、过程装备与控制工程系主任  
金有海 中国石油大学(华东)教授、教育部过装专业教学指导委员会委员  
金志浩 沈阳化工大学教授、能源与动力工程学院院长  
曹建树 北京石油化工学院副教授、机械工程学院副院长  
戴光 东北石油大学教授、教育部过装专业教学指导委员会委员  
魏耀东 中国石油大学(北京)教授

# 前 言

腐蚀与防护是一门综合性技术。腐蚀问题遍及国民经济的各个领域，尤以石油石化行业为重，给国民经济带来巨大损失，且不乏灾难性事故和环境污染。如何将腐蚀危害降低到最小程度，不仅是一个极为重要的科学技术问题，而且关系资源利用、环境保护、新技术发展等重大的社会和经济问题。

近十几年来，我国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。本书以石油石化装备为主要研究对象，系统、简明扼要地介绍石油石化装备腐蚀与防护技术各主要方面以及最新成果，一方面反映国内外防腐蚀技术的发展、石油石化装备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。

全书包括金属和非金属腐蚀原理、金属和非金属腐蚀的破坏形式、自然环境中的腐蚀、腐蚀防护技术、腐蚀监测技术、石油石化装备的腐蚀与控制、石油石化装备的腐蚀研究方法与发展等内容。本书理论联系实际，收集了一些新的资料和防护经验，附有大量实例，实用性较强。

本书可作为高等院校石油、化工、机械、材料等专业腐蚀与防护课程的教材，也可作为石油石化行业从事腐蚀与防护工作的研究人员和工程技术人员的参考书。

本书绪论和第1~7章由陈兵教授编写，第8章由樊玉光教授编写，第9章由李霄副教授编写。全书由陈兵教授统稿。

本书得到了西安石油大学教材建设项目资金的资助及中国石化出版社的支持。藉此机会，向参与本书编写工作的同志们及给予支持和资助的各部门表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，书中难免存在疏漏和错误之处，敬请广大读者批评指正。

# 目 录

绪 论 .....	( 1 )
<b>第 1 章 金属电化学腐蚀原理 .....</b>	<b>( 4 )</b>
1.1 电化学反应 .....	( 4 )
1.2 电化学腐蚀热力学 .....	( 6 )
1.3 腐蚀电池类型 .....	( 13 )
1.4 电化学腐蚀动力学 .....	( 15 )
1.5 析氢腐蚀和耗氧腐蚀 .....	( 23 )
1.6 金属的钝化 .....	( 28 )
<b>第 2 章 金属化学腐蚀原理 .....</b>	<b>( 31 )</b>
2.1 金属氧化的热力学 .....	( 31 )
2.2 金属氧化膜 .....	( 32 )
2.3 金属氧化的动力学 .....	( 34 )
2.4 化学腐蚀和电化学腐蚀的区别 .....	( 36 )
<b>第 3 章 金属腐蚀的破坏形式 .....</b>	<b>( 38 )</b>
3.1 电化学腐蚀的破坏形式 .....	( 38 )
3.2 电化学-力学腐蚀的破坏形式 .....	( 48 )
3.3 化学腐蚀的破坏形式 .....	( 55 )
<b>第 4 章 非金属材料的腐蚀 .....</b>	<b>( 62 )</b>
4.1 高分子材料的腐蚀 .....	( 62 )
4.2 无机非金属材料的腐蚀 .....	( 70 )
<b>第 5 章 自然环境中的腐蚀 .....</b>	<b>( 73 )</b>
5.1 大气腐蚀 .....	( 73 )
5.2 土壤腐蚀 .....	( 75 )
5.3 海水腐蚀 .....	( 77 )
5.4 生物腐蚀 .....	( 78 )
<b>第 6 章 腐蚀防护技术 .....</b>	<b>( 81 )</b>
6.1 材料选择与结构设计 .....	( 81 )
6.2 表面技术的应用 .....	( 85 )
6.3 电化学保护 .....	( 102 )
6.4 腐蚀环境的控制 .....	( 110 )
<b>第 7 章 腐蚀监测技术 .....</b>	<b>( 116 )</b>

7.1	腐蚀监测方法 .....	(116)
7.2	腐蚀试验方法 .....	(132)
<b>第8章</b>	<b>石油石化装备的腐蚀与控制 .....</b>	<b>(139)</b>
8.1	石油钻采设备的腐蚀与防护 .....	(139)
8.2	油气储运设备的腐蚀与防护 .....	(147)
8.3	炼油设备的腐蚀与防护 .....	(157)
<b>第9章</b>	<b>石油石化装备的腐蚀研究方法与发展 .....</b>	<b>(175)</b>
9.1	腐蚀失效分析的基本方法 .....	(175)
9.2	腐蚀数据库 .....	(184)
9.3	腐蚀预测和诊断专家系统 .....	(190)
<b>附录</b>	<b>腐蚀与防护常用网址 .....</b>	<b>(198)</b>
<b>参考文献</b>	<b>.....</b>	<b>(199)</b>

# 绪 论

## 1 腐蚀的定义

腐蚀是指材料(金属和非金属材料)由于环境影响作用而引起的破坏或变质。这里所说的环境作用不只限于化学或电化学反应,还应包括化学-力学、电化学-力学、生物以及物理作用等。金属材料的腐蚀是指由于环境作用引起的损耗或破坏;非金属材料的腐蚀是指由于环境作用而出现的龟裂、氧化、水解、溶胀、溶解、强度下降或丧失强度以及重量的增减变化等。

腐蚀工程是研究腐蚀与防护的科学技术,是通过运用技术和经济方法,安全可靠地防护或控制腐蚀的危害。它涉及的领域广泛,腐蚀工程师必须熟悉腐蚀的理论和实践;生产的工艺过程及运行状况;腐蚀的环境性质;材料的化学、冶金、物理和机械性能;材料的生产、供应和加工情况、腐蚀试验、有关的设计知识。而最重要的则须有明确的技术经济观念。

## 2 腐蚀的危害性

腐蚀的危害和造成的经济损失几乎遍及所有行业。据中工联创国际装备制造研究中心统计,全世界每年因金属腐蚀造成的直接经济损失约 7000 亿~10000 亿美元。其中,英国 2013 年来因腐蚀造成的损失平均达 100 亿英镑,占 GDP 的 3.5%;德国的损失约为 450 亿德国马克,占 GDP 的 3.0%;美国年腐蚀损失达 3000 多亿美元,占 GDP 的 4.2%。

据 2002 年《中国腐蚀调查报告》统计,我国每年因腐蚀造成的损失高达 5000 亿元,约占国民生产总值的 5%。腐蚀带来灾难性事故,耗费宝贵的资源和能源,污染环境,危害地球,不仅影响国家的可持续发展,同时严重威胁人类的安全。2009 年,我国因腐蚀造成的直接经济损失达到 1 万亿元。我国 2010 年腐蚀损失约 1.2 万亿元,是同年自然灾害直接损失的 6 倍。2011 年,中国与美国的 GDP 之比为 48.4%,而锈蚀情况比却超过 50%。显然,中国的锈蚀情况更加严重。

目前,腐蚀问题是制约石油工业安全、稳定、高效化生产和储运的主要问题。我国石油与石化行业由于腐蚀造成的损失约占石油工业产值的 6%左右,因腐蚀导致的原油、天然气泄漏将严重污染环境,大规模泄漏甚至将导致灾难性后果。

2004 年 4 月 15 日,重庆市天原化工总厂 2 号氯冷凝器腐蚀穿孔,导致物料泄漏,并引发爆炸。事故造成 9 人死亡,10 多万人被迫疏散。

2005 年 3 月 21 日,平阴鲁西化工第三化肥厂有限公司发生尿素合成塔爆炸事故,共造成 4 人死亡,32 人受伤,直接经济损失约 780 万元,经调查,事故原因是该合成塔的检漏管产生严重的应力腐蚀开裂,内部介质严重泄漏,最终导致爆炸。

2006 年 8 月 6 日,英国石油公司(BP)由于输油管出现了阻塞和漏油现象,被迫关闭了美国最大的油田—阿拉斯加普拉德霍湾油田。这一举措造成公司将为此更换 16 英里长的输



油管，原油日产量减少 40 万桶（相当于美国原油日产量的 8%，美国原油日需求量的 2.6%），同时也造成 8 月 7 日国际原油价格剧烈波动，每桶暴涨 2 美元。究其原因，BP 公司 70% 的输油管都已腐蚀老化，且腐蚀导致管道内严重淤积，有的地方淤积高度达到 30cm，几乎占到直径 75cm 的输油管的一半。

2013 年 11 月 22 日，山东青岛东黄输油管道与排水暗渠交回处管道腐蚀减薄，管道破裂，原油泄漏。事故造成 62 人死亡、136 人受伤，直接经济损失 7.5 亿元。

.....

腐蚀不仅可以造成上述种种危害，有时还会阻碍生产发展和科学技术进步，同时也会影响技术的正常开发。如法国的拉克气田 1951 年因  $H_2S$  应力腐蚀开裂问题得不到解决，直到 1957 年才全面开发，硝酸工业在不锈钢问世以后才得以实现大规模的生产。美国的阿波罗空间计划中，氧化剂  $N_2O_4$  的储罐使用高强度钛合金制造的，这是通过应力腐蚀试验选出的。但在运行前的模拟试压（压力为规定值的 1.5 倍）中很快发生破裂，原因是试验中使用的  $N_2O_4$  是不纯的，含有 NO，而模拟实际使用的  $N_2O_4$  纯度高，不含 NO。经分析研究加入 0.6% 的 NO 之后才得以解决。美国著名的腐蚀学专家方坦纳认为，如果找不到这个解决办法，登月计划会推迟若干年。

地球上只有一层薄薄的外壳储藏着可用的矿藏，金属矿的储量是有限的，腐蚀使金属变成了无用的、无法回收的散碎的氧化物等。例如每年花费大量资源和能源生产的钢铁，有 40% 左右被腐蚀，而腐蚀后完全变成铁锈不能再利用的约为 10%。按此计算，我国每年腐蚀掉的不能回收利用的钢铁达 1000 多万吨，大致相当于宝山钢铁厂一年的产量。因腐蚀而会加速自然资源的损耗，这是不可逆转的。

可以设想，如果没有腐蚀，我们的经济就会急剧改变。例如汽车、船舶、地下管线等就不需要涂层，不锈钢工业就会从根本上消失，铜就仅用于电气工业。

正因为如此，防腐工作日益受到重视，世界各国都有专门机构对它进行研究。英国政府采取了一系列措施：1972 年 4 月在曼彻斯特理工学院成立了腐蚀与防护中心，1973 年建立了英国腐蚀科学与技术学会，1995 年又成立了国家腐蚀服务部。我国腐蚀与防护技术水平与世界先进水平相比尚有一定的差距，但也日益受到重视。

### 3 腐蚀与防护学的研究内容

腐蚀与防护学涉及材料科学、化学、电化学、物理化学、力学、表面科学等学科，研究内容主要包括三个方面：

- a. 研究材料在腐蚀介质作用下或腐蚀介质和力学因素共同作用下所发生的腐蚀现象；研究这些现象发生的原因和发展的规律，即研究腐蚀的机理。
- b. 结合腐蚀监测技术、腐蚀预测和专家系统，研究在腐蚀环境下工作的结构或设备寿命估算的方法。
- c. 研究在各种环境下防止结构或设备腐蚀失效的方法，腐蚀防护技术。

### 4 腐蚀的分类

腐蚀的分类方法很多，通常是根据腐蚀的机理、腐蚀环境和腐蚀的破坏形式等来分类。

腐蚀一般可按下列方法分类:

### (1) 按腐蚀机理分类

按照腐蚀机理可分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀。

#### ① 化学腐蚀

材料和介质直接发生化学作用而引起的破坏叫做化学腐蚀。金属在化学腐蚀过程中非电解质溶液直接同金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物,没有电流产生,符合化学动力学规律。例如镁在甲醇中的腐蚀,金属在干燥的高温气体中的腐蚀。非金属材料在电解质中或非电解质中均可发生化学腐蚀。

#### ② 电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属与电解质溶液发生电化学作用而引起的破坏。反应过程中同时有阳极失去电子和阴极获得电子以及电子的流动(电流),其历程服从电化学动力学的规律。金属在海水、工业用水、各种酸、碱、盐溶液中发生的腐蚀都属于电化学腐蚀。非金属材料一般不会发生电化学腐蚀。

金属的电化学腐蚀是一种很普遍的腐蚀现象,其危害比化学腐蚀严重得多。

#### ③ 物理腐蚀

非金属材料常发生物理腐蚀。有机高分子材料由于腐蚀介质经渗透扩散作用进入其内部,导致材料的溶胀和溶解,使材料的性能下降。无机非金属材料由于孔隙的存在,孔隙中的腐蚀介质或腐蚀产物可能发生结晶、产生积聚和聚合,会引起内应力,造成物理破坏。金属材料很少发生物理腐蚀。

### (2) 按破坏形式分类

金属腐蚀按破坏形式分类,有全面腐蚀和局部腐蚀两类。

#### ① 全面腐蚀(均匀腐蚀)

金属在腐蚀介质的作用下,腐蚀分布在整个表面上。全面腐蚀可以是均匀的,也可以是不均匀的。碳钢在强酸、强碱中的腐蚀属于均匀腐蚀。均匀的全面腐蚀是危害性较小的一类腐蚀,可以事先预测,在设计时可以根据机器、设备要求的使用寿命估算腐蚀裕度。

#### ② 局部腐蚀

局部腐蚀是指腐蚀作用仅发生在金属的某一局部区域,而其他部分几乎没有腐蚀或腐蚀很轻微。局部腐蚀速度往往较快,有时会发生突发性破坏,因而危害较大,其破坏形式有点蚀(小孔腐蚀)、晶间腐蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、选择性腐蚀、氢损伤、应力腐蚀、腐蚀疲劳、磨损腐蚀等。

### (3) 按腐蚀环境分类

按腐蚀环境分为自然环境下的腐蚀(如大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀)和特定工业环境下的腐蚀(如高温气体腐蚀)等类型。

也可以按腐蚀环境要素分为:碱腐蚀、酸腐蚀、钒腐蚀、氧腐蚀、盐腐蚀、环烷酸腐蚀、氢腐蚀、硫化氢腐蚀、连多硫酸腐蚀、海水腐蚀、硫化氢-二氧化碳-水型腐蚀、硫化氢-氢型腐蚀、硫化氢-氰化物-水型腐蚀……等。

# 第 1 章 金属电化学腐蚀原理

金属的腐蚀抗力依赖于许多因素，对其全面了解需要具有几个学科领域的知识(如图 1-1 所示)。

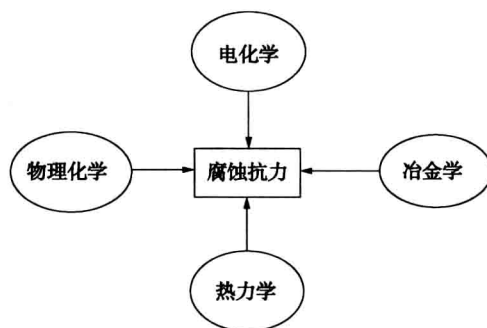


图 1-1 影响金属腐蚀抗力的因素

热力学和电化学对了解和控制腐蚀具有非常重要的意义，热力学的研究和计算指出了—个反应的自发方向。在腐蚀条件下，热力学计算可以从理论上确定腐蚀是否可能发生。电化学及其相关领域——电极动力学将在本章作简要介绍。冶金因素往往对腐蚀抗力具有显著影响，在许多情况下可通过控制合金的成分、组织以达到减轻腐蚀的目的。物理化学及其相关学科对研究腐蚀反应机理很有用。

本章将系统地介绍电化学腐蚀的基本概念理论。

## 1.1 电化学反应

腐蚀的电化学本质可以由盐酸对锌的腐蚀来说明，当把锌片放入稀盐酸时就会发生剧烈反应，释放出氢气，锌片溶解，形成氯化锌，其反应可表示为：

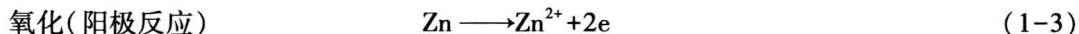


在此反应中氯离子没有参与反应，该方程可简写为：



从以上反应方程式中可以看出，锌被氧化为锌离子，氢离子被还原为氢。

反应式(1-2)可分解为两个反应，即锌的氧化和氢离子的还原：



上述锌在盐酸中的腐蚀是一个电化学过程。任何能分解成两个或多个氧化和还原分反应的反应就叫做电化学反应。

把腐蚀或者其他电化学反应分解是为了易于理解。铁和铝象锌一样，放在盐酸中也会迅速腐蚀。在每个盐酸的腐蚀过程中阴极反应都按式(1-4)释放出氢气，阳极反应都是金属氧化成离子。例如：



这也适用于其他酸的腐蚀,像硫酸、磷酸、氢氟酸以及水溶性有机酸如甲酸和醋酸等。在每种情况下,氢离子被还原,其他离子如硫酸根、磷酸根、醋酸根都不参加电化学反应。

从阳极和阴极分解反应来看,所有腐蚀都可以用几个通式来表示。阳极反应的通式为:



反应中产生的电子数等于离子的价数。

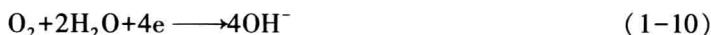
在金属腐蚀中常常遇到的几种阴极反应如下:



耗氧反应(在酸性溶液中)



耗氧反应(在中性或碱性溶液中)



金属离子还原



金属沉积



析氢反应是一种常见的阴极反应,因为酸及酸性介质是经常遇到的。耗氧反应则更为普遍,因为与空气接触的水溶液都会发生这种反应。金属离子的还原和金属沉积比较少见。消耗电子是上述反应的共同特点。这些在电解质溶液中能够接受电子的物质称为阴极去极化剂。

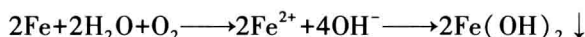
当铁浸入与大气接触的水中或海水中时(如汽车挡泥板,船舶等),就会发生耗氧腐蚀。阳极反应为:



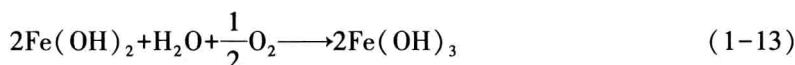
由于介质与大气接触,含有溶解氧,而水或海水是接近中性的,因此,阴极反应为:



总反应式为:



氢氧化亚铁在含氧溶液中不稳定,被氧化为氢氧化铁:



最后产物即是大家所熟悉的铁锈的主要成分。

下面用经典的置换反应的例子(锌在硫酸铜中的反应)来说明金属的沉积:



上式可分解成以下两式:



起先在锌表面镀上铜,最后产物是疏松多孔的铜和硫酸锌溶液。

腐蚀过程中可能会发生多于一种氧化和一种还原反应的情况。当一种合金受到腐蚀时,组成该合金的金属组分就以相应的离子进入溶液。更主要的是在腐蚀过程中可能不只发生一

种还原反应。锌在充气盐酸中的腐蚀就有两种可能的阴极反应，氢的析出和氧的还原(图 1-2)，这样在锌的表面存在两种消耗电子的反应。由于氧化的速度和还原的速度必须相等，增加总的还原速度也就等于增加了锌的溶解。因此含有溶解氧的酸性溶液的腐蚀要比不含氧的大。如果酸性溶液中存在别的氧化剂，也会观察到同样的效应。工业盐酸中常存在杂质铁离子，以三氯化铁形式存在于盐酸中，由于存在着两种阴极反应，氢的析出式(1-4)和铁的还原：



金属在这样的酸中，腐蚀要快得多。

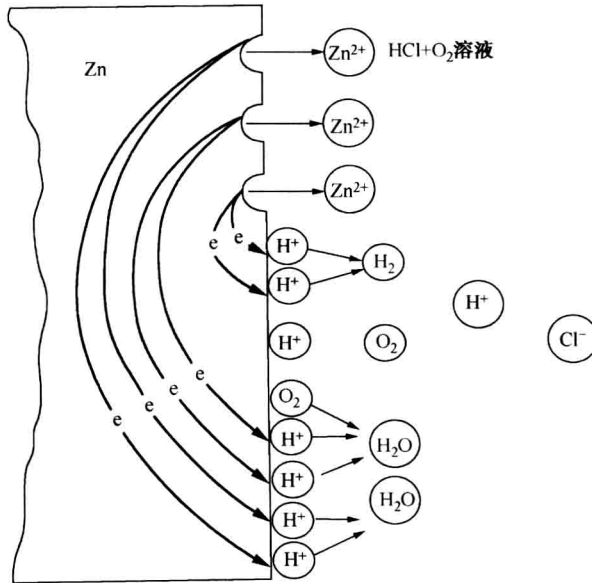


图 1-2 锌在充气盐酸中腐蚀时发生的电化学反应

## 1.2 电化学腐蚀热力学

自然界中的自发过程都有方向性。例如，热从高温物体传向低温物体，直到两物体的温度相等；水从高处自动流向低处，直到水位相等。金属的电化学腐蚀过程，从热力学观点看是从一个热力学不稳定状态到热力学稳定状态的过程。但是，这一过程的可能性和难易程度却受诸多因素的影响。例如，不同的金属在同一介质中有不同的电化学腐蚀倾向，负电性(活泼)金属在电解质溶液中就容易腐蚀，而正电性(不活泼)金属则不容易腐蚀；同一金属在不同的电解质溶液中腐蚀也不相同，像铜，置于无氧的纯盐酸中，不发生溶解，而氧溶解到盐酸中以后，铜就会不断地腐蚀。这些现象的差别是由金属本身在环境作用下所体现的电化学性能差异决定的，衡量这种电化学腐蚀倾向的基础是电极电位的高低，电极电位又与电极与溶液之间的双电层有关。

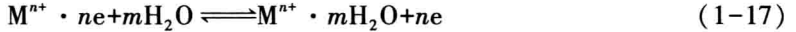
### 1.2.1 双电层

当金属与电解质溶液接触时，金属表面的原子与溶液中的极性水分子、电解质离子相互

作用,使界面的金属侧和溶液侧分别形成带有异性电荷的双电层。双电层的结构与金属和电解质的性质有关。下面介绍两种最简单的过剩电荷型双电层。

### ① 金属表面电子过剩型

金属浸入水溶液中,表面上的金属离子由于受到极性水分子的作用,将发生水化并产生水化能。一些金属离子的水化能足以克服金属晶格的键能,金属离子将脱离晶格进入与金属表面相接触的液层中,形成水化阳离子。水化反应产生的电子遗留在金属表面上成为过剩电荷。由于静电引力的作用,进入溶液的金属离子只能在金属表面附近活动,且随时会发生被拉回金属表面的逆过程。当达到平衡时,即:



界面上就形成金属侧呈负电、溶液侧呈正电的相对稳定的双电层[图 1-3(a)]。许多负电性金属如锌、镉、镁、铁等浸入水和酸、碱、盐溶液中,就形成这种双电层。

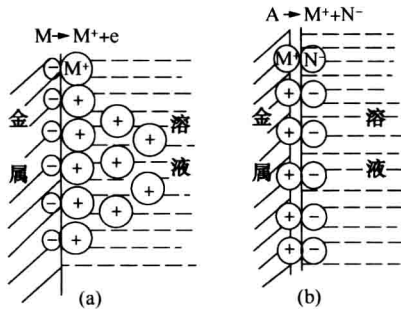


图 1-3 双电层

### ② 金属表面带正电荷型

如果金属离子水化能不足以克服金属晶格中金属离子与电子的作用力,即晶格上的键能大于离子水化能时,金属浸入溶液后,表面可能从溶液中吸附一部分正离子。此时金属表面带正电。由于静电作用,溶液中的过剩阴离子被吸引到与金属相接触的液层,使液层带负电。这样也建立起了双电层[图 1-3(b)]。通常比较不活泼的金属如铜、银、汞、铂等浸在含有浓度较高、正电性较强的金属离子的溶液中,将形成这类双电层。

由于电化学体系的复杂性,在两相界面上除了过剩电荷型双电层外,还有其他性质的双电层存在。如溶剂极性分子(如水)在相界面竞争吸附的双电层,溶液中无机阴离子(如  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $CN^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等)特性吸附双电层以及溶液中表面活性有机分子特性吸附双电层等。

研究表明,只需极少量的过剩电荷就能使双电层的机能发生大的变化。电化学的双电层能导致在金属表面和与之相接触的电解液之间产生一个很强的电场,因而对电荷产生一个非常大的加速力。例如,双电层上过剩电荷量一般是  $0.1C \cdot m^{-2}$ ,即表示  $10^{-6}mol$  电子。计算表明,它可使反应速率变化  $10^5$  倍。因此,电化学的双电层能产生一个强电场,双电层的电位差通常可达约几毫伏到  $1V$ 。如果电位差为  $1V$ ,作用于双电层之间的距离为  $10^{-10}m$ ,产生的场强达  $10^{10}V \cdot m$  左右。

## 1.2.2 金属的电极电位

### (1) 电极电位

通常把电子导体(如金属)与离子导体(如液、固电解质)相互接触并有电子在两相之间

迁移而发生氧化还原反应的体系称为电极。电极反应使金属—溶液界面上建立双电层，金属与溶液界面上就会产生电位差，这种电位就称为电极电位，简称电位。这个电位差  $E$  由紧密层电位差  $E_1$  和分散层电位差  $E_2$  组成，即  $E = E_1 + E_2$ ，如图 1-4 所示。当金属侧带负电时，双电层电位差为负值，当金属侧带正电时，电位差为正值。

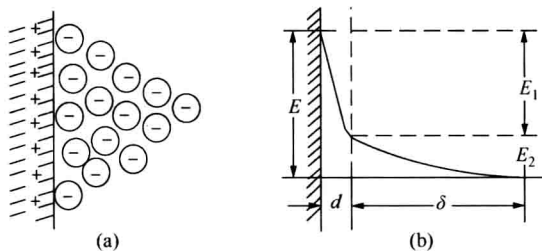
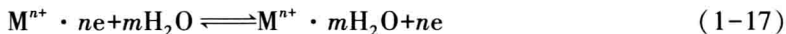


图 1-4 正电性双电层及其所形成的电位差

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，此外，它还与很多因素有关。首先取决于金属的化学性质，金属晶格的结构、金属表面状态、温度以及溶液中金属离子的浓度都能影响电极电位。

(2) 平衡电极电位

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。则



在此平衡状态，电极获得了一个不变的电位值，该电位值通常称为平衡电极电位或可逆电极电位。

(3) 标准电极电位和电动序

金属电极电位的绝对值，无论是平衡的还是非平衡的，现在都无法用实验来测量。但其相对值可以用比较的方法准确的测量。为此，通常规定标准氢电极(在溶液中氢离子活度  $a_{H^+} = 1$ ，气相中的氢分压  $p_{H_2} = 1 \text{atm}$ )的电极电位为零。以标准氢电极为参考电极，在 25℃ 下测得金属在其离子活度为 1mol/L 时的平衡电极电位称为该金属的标准电极电位。对一定的金属，标准电极电位是一个特定值。

将金属的标准电极电位按递增(或递减)的顺序排列起来，就构成了金属的电动序，表 1-1 列出了金属在 25℃ 时的标准电极电位。

表 1-1 金属在 25℃ 时的标准电极电位

电极反应	E/V	电极反应	E/V
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e$	-3.045	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2.714
$Rb \rightleftharpoons Rb^+ + e$	-2.925	$La \rightleftharpoons La^{3+} + 3e$	-2.52
$K \rightleftharpoons K^+ + e$	-2.925	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2.37
$Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e$	-2.923	$Am \rightleftharpoons Am^{3+} + 3e$	-2.32
$Ra \rightleftharpoons Ra^{2+} + 2e$	-2.92	$Pu \rightleftharpoons Pu^{3+} + 3e$	-2.07
$Ba \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2e$	-2.9	$Th \rightleftharpoons Th^{4+} + 4e$	-1.9
$Sr \rightleftharpoons Sr^{2+} + 2e$	-2.89	$Np \rightleftharpoons Np^{3+} + 3e$	-1.86
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2e$	-2.87	$Be \rightleftharpoons Be^{2+} + 2e$	-1.85

续表

电极反应	$E/V$	电极反应	$E/V$
$U \rightleftharpoons U^{3+} + 3e$	-1.8	$Mn \rightleftharpoons Mn^{3+} + 3e$	-0.283
$Hf \rightleftharpoons Hf^{4+} + 4e$	-1.7	$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e$	-0.277
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1.66	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e$	-0.25
$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2e$	-1.63	$Mo \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3e$	-0.2
$Zr \rightleftharpoons Zr^{4+} + 4e$	-1.53	$Ge \rightleftharpoons Ge^{4+} + 4e$	-0.15
$U \rightleftharpoons U^{4+} + 4e$	-1.5	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e$	-0.136
$Np \rightleftharpoons Np^{4+} + 4e$	-1.354	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0.126
$Pu \rightleftharpoons Pu^{4+} + 4e$	-1.28	$Fe \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3e$	-0.036
$Ti \rightleftharpoons Ti^{3+} + 3e$	-1.21	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0
$V \rightleftharpoons V^{2+} + 2e$	-1.18	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0.337
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2e$	-1.18	$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e$	+0.521
$Nb \rightleftharpoons Nb^{3+} + 3e$	-1.1	$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e$	+0.789
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0.913	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0.799
$V \rightleftharpoons V^{3+} + 3e$	-0.876	$Rh \rightleftharpoons Rh^{2+} + 2e$	+0.8
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0.762	$Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e$	+0.854
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0.74	$Pd \rightleftharpoons Pd^{2+} + 2e$	+0.987
$Ga \rightleftharpoons Ga^{3+} + 3e$	-0.53	$Ir \rightleftharpoons Ir^{3+} + 3e$	+1
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0.44	$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e$	+1.19
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$	-0.402	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+1.5
$In \rightleftharpoons In^{3+} + 3e$	-0.342	$Au \rightleftharpoons Au^+ + e$	+1.68
$Tl \rightleftharpoons Tl^+ + e$	-0.336		

依据电动序可粗略地判断金属的腐蚀倾向，一般的规律是：

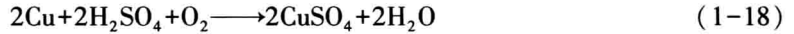
a. 金属的标准电极电位愈低，愈容易被腐蚀。

如在电解质溶液中，当两种金属相接触时，电位较低的金属易被腐蚀。如锌的标准电极电位是-0.762V，铜的为+0.337V，在上述条件下，锌容易被腐蚀。

b. 一般来说，凡金属的标准电极电位比氢负的，在酸性溶液中该金属会被腐蚀；比氢正的，在不含氧化剂的酸性溶液中不会被腐蚀。

但是，应特别注意以下三种情况：第一，表面膜的影响。从电动序上可看出，铝的电极电位比锌负，按理铝应比锌更容易被腐蚀，但是在许多实际情况下(如大气条件下)，铝比锌更耐腐蚀。这是因为在大气中铝表面能够形成一层致密的具有保护作用的氧化膜。第二，是否有其他离子参与阳极反应。金属的标准电极电位是在溶液中只有同种金属离子参与电极反应时建立的，参与物质迁移的是同种金属离子。在实际工程中这类腐蚀体系是很少见的。工程上使用的金属多是合金，对于含有两种或两种以上组分的合金来说，要建立它的平衡电极电位是不可能的。第三，注意可能发生的阴极反应，如铜和银的标准电极电位比氢正，所以在酸性溶液中不会发生析氢腐蚀。但是如果在酸性溶液中有氧溶解，就可能发生耗氧腐蚀：





这是因为  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的电极电位(1.23V)比  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ 更正。

#### (4) 能斯特(Nerst)方程

金属电极电位是由双电层上金属表面的电荷密度决定的,电荷密度与金属的性质、晶体结构、表面状态、温度以及溶液中金属离子的浓度等许多因素有关,它们之间的关系可用能斯特方程来表示:

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (1-19)$$

式中  $E_e$ ——溶液中金属离子活度为  $a_{\text{氧化态}}$  时金属的平衡电极电位, V;

$E_e^0$ ——金属的标准电极电位, V;

$R$ ——气体常数, 其值为  $8.317\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ;

$T$ ——绝对温度, K;

$n$ ——参与反应的电子数;

$F$ ——法拉第常数, 其值为  $96500\text{C}/\text{mol}$ ;

$a_{\text{氧化态}}$ ——氧化态物质(金属离子)在溶液中的活度;

$a_{\text{还原态}}$ ——还原态物质(金属)在溶液中的活度。

对于电极反应,  $a_{\text{还原态}} = 1$ , 上式可简写为:

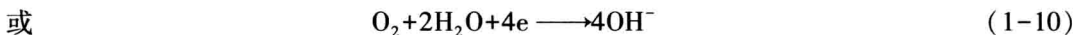
$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{氧化态}} \quad (1-20)$$

当温度为  $25^\circ\text{C}$  时,  $T$ 、 $R$ 、 $F$  均为常数, 上式可以简化为常用对数表示的方程式:

$$E_e = E_e^0 + \frac{0.059}{n} \ln a_{\text{氧化态}} \quad (1-21)$$

#### (5) 非平衡电极电位

当金属所在的溶液中存在比该金属离子更容易夺得电子的其他离子或分子时, 那么它们将得到电子而金属原子将失去电子。如果同时存在氢离子和氧, 电极上就会同时存在两个以上的电极过程:



显然, 这时的电极反应是不可逆的。表征不可逆电极反应的电位叫做非平衡电极电位或不可逆电极电位。非平衡电极电位可以是稳定的, 也可以是不稳定的。当两个不同的电极反应得失电子的速度相等即电极上的电荷达到平衡时, 电极上双电层两侧所带电荷稳定, 此时的非平衡电极电位称为非平衡稳定电极电位。当两个不同的电极反应得失电子的速度不相等时的非平衡电极电位称为非平衡不稳定电极电位。非平衡电极电位不能用能斯特方程进行计算。

### 1.2.3 电极类型

在实际测量中, 用标准氢电极作参考电极很不方便, 常常使用第二级参比电极, 如甘汞电极、硫酸铜电极等。下面介绍一些常见的电极类型。