

杨道武 朱志平 李宇春 周琼花著

# 电化学与电力设备 的腐蚀与防护

Dianhuaxue yu dianlishhebei de fushi yu fanghu



中国电力出版社  
www.cepp.com.cn

# 电化学与电力设备 的腐蚀与防护

---

■ 杨道武 朱志平 李宇春 周琼花著



中国电力出版社  
[www.cepp.com.cn](http://www.cepp.com.cn)

### 内 容 提 要

本书根据电力设备的腐蚀特点和作者长期从事电力设备的腐蚀与防护的研究和实践,并结合腐蚀电化学的原理和方法,论述了热力设备的腐蚀特点、锅炉本体防腐蚀、除氧器与省煤器防腐蚀、凝汽器防腐防磨防渗、冷却水系统防腐蚀、基建阶段及锅炉启动前防腐蚀、燃煤锅炉和核电站的化学清洗、供电与输电系统防腐蚀、烟气脱硫系统防腐蚀及腐蚀监控。

本书可供发电企业的化学与热动专业人员及输变电企业运行与检修人员、电力设备生产技术人员以及从事防腐工程的技术人员阅读,也可作为高等院校应用化学专业师生的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

电化学与电力设备的腐蚀与防护/杨道武等著. —北京:中国电力出版社, 2004

ISBN 7-5083-2585-0

I. 电… II. 杨… III. ①电力系统—电气设备—腐蚀—研究②电力系统—电气设备—防腐—研究 IV. TM7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 095551 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路6号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

北京同江印刷厂印刷

各地新华书店经售

\*

2004年11月第一版 2004年11月北京第一次印刷  
787毫米×1092毫米 16开本 18.25印张 408千字  
印数 0001—3000册 定价 29.00元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题, 我社发行部负责退换)

# 前 言

本书力图将电化学理论与电力工业体系结合,重点讨论在电力设备中的腐蚀与防护问题。自1962年卡尔·瓦格纳(Carl Wagner)将电化学理论应用于生产实践,创建电化学工程以后,该领域已成为人们关注的学术焦点之一。此后,电化学与许多工业部门结合,开拓了众多新的应用领域,同时电化学学科与其他学科交叉发展,派生了许多新的边缘学科,如催化电化学、熔盐电化学、生物电化学、环境电化学、电分析化学等,这些学科中有一些已得到迅速发展,成为相对独立的、新的学科体系和工业部门。随着国民经济的蓬勃发展,电力工业作为先行工业得到迅速增长,目前我国的电力装机容量(3.5亿kW·h)和发电量(1.9万亿kW·h)均居世界第二位。腐蚀在电力设备中普遍存在,对电力设备的安全经济运行威胁巨大。同时电力设备的腐蚀既有多多样性又有特殊性。

本书是在长沙理工大学近20年对电力设备的腐蚀与防护领域所开展的科研工作的基础上完成的。书中对作者10多年来在锅炉本体防腐蚀、凝汽器防腐蚀、除氧器防腐蚀、锅炉绿色无污染清洗钝化、接地网防腐蚀、绝缘子防污闪、近年来刚刚在电力工业中兴起的脱硫设备的防腐蚀、长期不被人们重视而又十分重要的电力设施基建过程中的防腐蚀以及腐蚀监督和评价等方面的研究成果进行了总结,有些内容尚未公开发表。

本书获长沙理工大学学术出版资助,由杨道武、朱志平、李宇春、周琼花等同志共同完成。第八~十一章由杨道武执笔,第五~七章由朱志平执笔,第三、四、十二章由李宇春执笔,第一和第二章由周琼花执笔,全书由杨道武统稿。在编写过程中,引用了参考文献中的内容,在此向相关的作者表示感谢。

由于作者学识和水平所限,书中谬误和疏漏之处在所难免,恳请有关专家和读者批评指正。

作 者

2004年4月

# 目 录

## 前言

<b>第一章 电化学引论</b> .....	1
第一节 电极过程导论 .....	1
第二节 电化学等效电路 .....	4
第三节 金属材料的稳定性——腐蚀平衡论 .....	7
第四节 腐蚀电位与腐蚀电流——腐蚀速度论 .....	13
第五节 活性态与钝化态——金属的腐蚀形态 .....	18
第六节 金属的防蚀理论与方法 .....	23
<b>第二章 电化学常用测试方法</b> .....	30
第一节 控制电流法 .....	30
第二节 控制电位法 .....	33
第三节 交流阻抗技术 .....	37
<b>第三章 热力设备及其腐蚀特点</b> .....	43
第一节 热力设备的生产过程 .....	43
第二节 热力设备常用金属材料 .....	51
第三节 热力设备的腐蚀特点 .....	54
<b>第四章 汽包与水冷壁的防腐</b> .....	76
第一节 汽包与水冷壁腐蚀损坏的基本类型与特征 .....	76
第二节 改善水化学工况防止炉内腐蚀 .....	78
第三节 停备用保护方法 .....	89
<b>第五章 除氧器与省煤器的防腐</b> .....	97
第一节 除氧器（水箱）的腐蚀与防护 .....	97
第二节 省煤器的腐蚀与防护 .....	101
第三节 喷涂法防腐技术在电站锅炉炉管中的应用 .....	101
<b>第六章 凝汽器的腐蚀与防护</b> .....	109
第一节 凝汽器常用管材 .....	109

第二节	凝汽器的腐蚀因素与腐蚀特点	118
第三节	凝汽器空冷区铜管的氨腐蚀与防护	125
第四节	凝汽器管材的防护技术	130
<b>第七章</b>	<b>冷却水系统的防腐</b>	134
第一节	直流式冷却系统的腐蚀与防护技术	134
第二节	敞开式循环冷却水系统的腐蚀与防护技术	136
第三节	循环冷却水中微生物腐蚀与控制	141
<b>第八章</b>	<b>基建阶段及锅炉启动前的防腐</b>	153
第一节	基建阶段防腐蚀的重要性及腐蚀特点	153
第二节	设备出厂到安装期间的防腐蚀措施	154
第三节	热力设备启动前的蒸汽加氧清洗	160
第四节	各种电厂大型钢结构和其他特殊部位的防腐	164
<b>第九章</b>	<b>化学清洗</b>	179
第一节	燃煤锅炉的化学清洗	179
第二节	核电站的清洗	197
<b>第十章</b>	<b>供电与输电系统防腐蚀</b>	213
第一节	发电机内冷水系统防腐蚀	213
第二节	接地装置的防腐蚀	218
第三节	电力电缆防腐蚀	224
第四节	绝缘子防污闪	226
<b>第十一章</b>	<b>烟气脱硫系统的防腐</b>	231
第一节	几种典型烟气脱硫工艺中的设备腐蚀	231
第二节	烟气脱硫系统的腐蚀机理分析	232
第三节	影响烟气脱硫系统的因素	234
第四节	烟气脱硫系统的防腐蚀措施	235
第五节	实例	249
第六节	结语	255
<b>第十二章</b>	<b>腐蚀监控</b>	256
第一节	工业腐蚀监测技术	256
第二节	腐蚀监测方法的选择	264

第三节	金属状态的监督及方法 .....	266
第四节	腐蚀实时监测系统 .....	270
第五节	锅炉本体的腐蚀在线监测 .....	274
<b>参考文献</b>	.....	<b>277</b>

# 第一章

# 电化学引论

## 第一节 电极过程导论

在电极、溶液界面上发生的电极过程是有电子参加的异相氧化还原反应。它的反应速度与界面面积和界面特征有关。因为有电子参加反应，所以电极电位对电极过程的速度有较大影响。其次，反应速度也与反应物和产物在电极表面液层中的传质过程有关。另外，还与反应中生成气体、晶体等新相的过程以及反应物和产物在电极表面的吸附和脱附过程有关。所以，电极过程实际上是非常复杂的过程。

从对电极过程的分析，可发现它至少包括三个必不可少的串联进行的基本步骤：

(1) 反应物粒子从溶液内部向电极表面输送的基本步骤，称为液相传质步骤。其传质的主要方式可以是对流、扩散以及带电粒子在电场力作用下的电迁移。

(2) 反应物粒子在电极表面得电子或失电子而生成产物的反应步骤，称为电荷传递步骤或电化学步骤。

(3) 产物粒子从电极表面向溶液内部扩散的基本步骤，这也是液相传质步骤或者是产物形成新相（气体或金属晶体）的过程，称为生成新相步骤。

电极过程中除这三个基本步骤外，也可能在步骤二反应物粒子得失电子之前，在电极表面上发生某些化学变化，称为前置表面转化步骤；也可能在步骤二反应物粒子得失电子后，发生某些化学变化，称为后续表面转化步骤。

由于种种原因，科学家们要对一些化学体系进行电化学测量。他们的兴趣可能是想得到反应的热力学数据，也可能是想要得到一种不稳定的中间体，诸如自由基离子等，并研究它的衰减速度或光谱特性，其目的可能是要分析溶液中微量金属离子或有机物。在这些例子中，常用到光谱法，但电化学方法也被作为研究化学体系的一种工具。另外一些研究则着重于体系自身的电化学特性，例如，设计一种新的能源或电合成某些产品。现在已经设计出许多电化学方法来进行这些研究。要想应用这些方法，就需要了解电极反应的基本原理和电极—溶液界面的电特性。

本章将介绍在描述电极反应时使用的一些术语和概念。

### 一、电化学电池及电化学反应

经常和我们发生关系的是穿过化学相之间的界面的电荷传递过程及其影响因素。通常我们感兴趣的是界面的两相之一即电解质。电解质只是一个相，电荷通过它是靠离子运动实现的，电解质可以是液体溶液也可以是熔融盐，或离子导电的固体，如 $\beta$ -氧化铝，它有可运动的钠离子。界面上的第二个相可以是另一种电解质，也可以是一个电极，它也是一个相电荷通过它是靠电子运动实现的。电极可以是金属或半导体，也可以是固体或液体。

考虑单个界面上的情况是很自然的事，但是，我们将会发现不能用实验方法来处理这样的孤立的边界。为此，必须研究称之为电化学电池的界面集合体的性质。这些体系一般





定义为两个电极被一个以上的电解质相所分隔。

通常，无论电池有无电流流过，两电极之间均具有可测量的电势差。该电势差实际上是表示电流通路上所有各项之间电势的集合差值。电势从一个导电相到另一个导电相的跃变，通常几乎全都是发生在相界面自身上。跃变之急剧性，意味着在界面上存在着一个很强的电场，可以料到它对于界面区域内电荷载体（电子或离子）的动力学行为有极大的影响。此外，界面上电势差的大小，影响着两相中载体的相对的能量，也就控制着电荷传递的方向。因此，电池电势（电池中通过所有电极的电势差）的测量和控制是实验电化学的重要概念之一。

在我们讨论这些操作步骤怎样完成之前，确定一个用来表示电池结构的简明符号是很有用的。例如，画在图 1-1 (a) 中的电池，可简单地写成



该符号中，斜线表示相界，同一相的两个组分用逗号分开。这里尚没有使用到双短线，它表示这样的相界，其电势在电池总的电势中认为是可忽略的。当有气相时，应写出与其邻近的相应的导电部分。例如，图 1-1 (b) 中的电池，可示意地写为

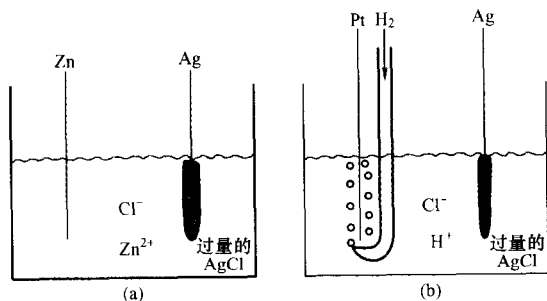
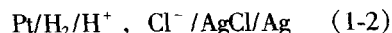


图 1-1 典型的电化学电池

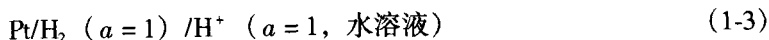
(a) 金属 Zn 和被 AgCl 覆盖的 Ag 丝浸入 ZnCl<sub>2</sub> 溶液中；

(b) H<sub>2</sub> 气流中的 Pt 丝和被 AgCl 覆盖的 Ag

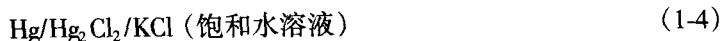
丝浸在 HCl 溶液中

电池中发生的总的化学反应，由两个独立的半反应构成，它们描述两个电极上真实的化学变化。每个半反应都与相应电极上的界面电势差相对应。大多数情况下，我们所感兴趣的仅仅是这些反应中的一个，在其上进行这个反应的电极被称为工作（或指示）电极。为了集中研究工作电极，就要做到电池的另外一半标准化，办法是使用一个具有不变组分相的电极。

国际承认的第一位的参比电极是标准氢电极（SHE），或常规氢电极（NHE），其所有组分的活度均为 1，即



电势常常用 NHE 以外的参比电极来测量和标出，NHE 从实验的观点来看并不是很方便。更通用的参比电极是饱和甘汞电极（SCE），它是



它的电势相对于 NHE 是 0.242V。

因为参比电极有固定不变的组成，所以它的电势是固定的。因此，电池中的任何变化，都归因于工作电极。观测或控制工作电极相对于参比电极的电势，也就等于观测或控制工作电极内电子的能量。使电极达到更负的电势，电子的能量就得以提高。电子最终可达到足以占有电解质中物质上空位的高的能级。这样，就发生从电极到溶液的电子的流动（还原电流），见图 1-2 (a)。同样，通过施加给电极更正的电势，可以使电子的能量降低，

到达某一点时，电解液中溶质的电子将处于比电极上更高的能级，于是溶质的电子就传递到电极上。电子从溶液到电极的流动为氧化电流，见图 1-2 (b)。发生这些过程时的临界电势与体系中特定的化学物质的标准电势  $E^0$  有关。

如图 1-2 所示，表示物质 A 的分子轨道 (MO) 是最高的满的 MO 和最低的空 MO，分别近似地对应于  $A/A^-$  和  $A^+/A$  偶的  $E^0$ 。图例体系表示在质子惰性溶剂中 (例如乙腈) 在铂电极上的芳香族烃 (例如 9, 10-二苯基蒽)。

通常，当电极电势从它的平衡 (即它的零电流) 值向较负方向移动时，首先被还原的物质 (假设所有可能的电极反应均是快速的) 是  $E^0$  具有最小负值 (或最正) 的偶中的氧化态。

例如，浸在含各为  $0.01\text{mol/LFe}^{3+}$ ， $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的  $1\text{MHCl}$  溶液中的 Pt 电极， $\text{Fe}^{3+}$  将是首先被还原的物质，因为这种偶的  $E^0$  最正 (即  $\text{Fe}^{3+}$  是最容易还原的)，见图 1-3 (a)。当电极电势从它的零电流值向更正的方向移动时，首先被氧化的物质是具有最小正值 (或最负) 的  $E^0$  的偶的还原态。因此，对于金电极，在含有各为  $0.01\text{MSn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的  $1\text{MHI}$  溶液中， $\text{Sn}^{2+}$  将首先被氧化，因为这个偶的  $E^0$  有最小的正值 (即  $\text{Sn}^{2+}$  是最容易氧化的)，见图 1-3 (b)。当然，这些判断是基于热力学的考虑，尽管根据  $E^0$  来说，在该电势区反应可以发生，但由于动力学上的原因可能阻滞反应以显著的速度来进行。例如，浸在各为  $0.01\text{MCr}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的  $1\text{MHCl}$  中的汞电极，根据判断首先还原的过程应是  $\text{H}^+$  的还原，见图 1-3 (c)。然而，这个反应在汞上是很缓慢的，所以实际观察到的第一个过程是  $\text{Cr}^{3+}$  的还原。

## 二、法拉第过程和非法拉第过程

电极上发生的有两种类型的反应过程。一类是刚刚讨论过的电荷 (例如电子) 经过金属—溶液界面进行的传递过程。这种电子的传递引起氧化反应或还原反应的发生。因为这些反应由法拉第定律 (即由电流流过所引起的化学反应的量与通过的电量成正比) 所支配，故称为法拉第过程。发生法拉第过程的电极有时叫电荷传递电极。在某种条件下，一个给定的电极—溶液界面，将会显现出这样的电势范围，在此范围内不发生电荷传递反应，因为这样的反应无论从热力学还是从动力学上看都是不利的。然而，像吸附和脱附这样一类过程则可能发生，而且电极—溶液界面的结构可以借改变电势或溶液组成而改变，这些过程称为非法拉第过程。尽管在这些情况下电荷不通过界面，但是当电势、电极面积

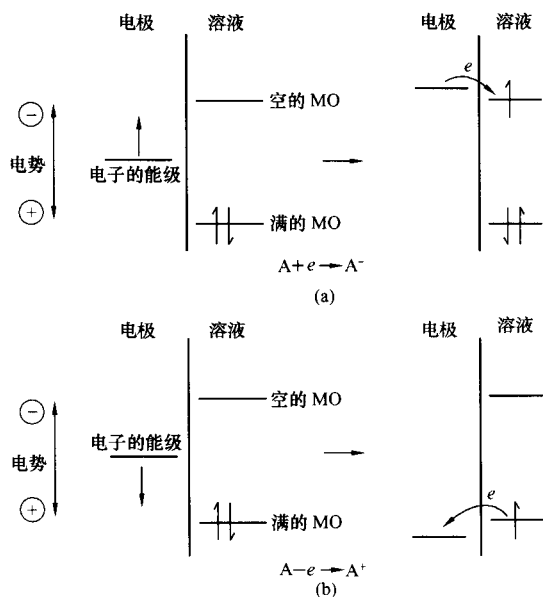


图 1-2 溶液中物质 A 的还原过程和氧化过程的表示法

(a) 还原过程; (b) 氧化过程

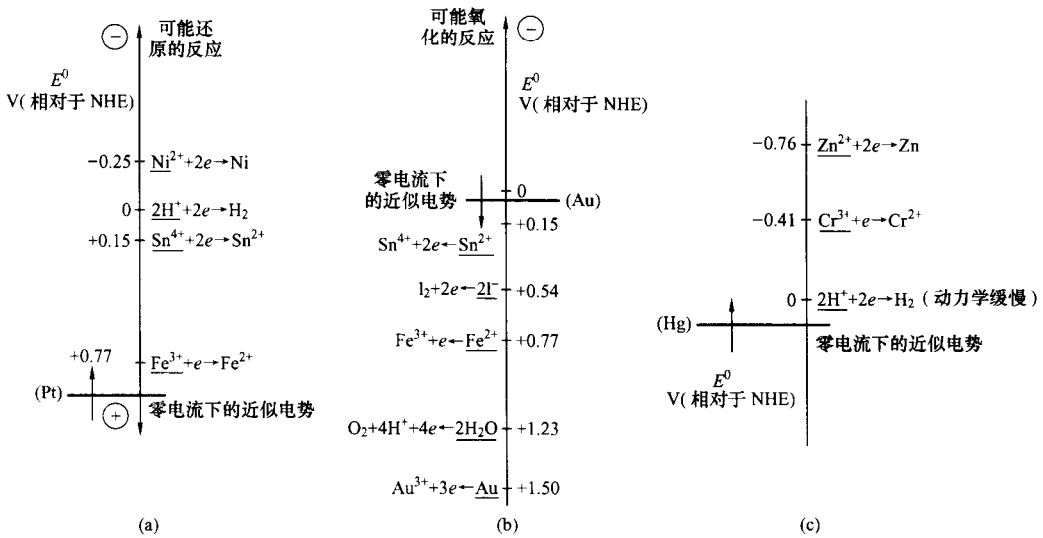


图 1-3 不同电极上各电偶的  $E^{\circ}$  值

- (a) 在含  $0.01\text{mol/LFe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的  $1\text{mol/LHCl}$  溶液中, 初始约为  $1\text{V}$  (相对 NHE) 的铂电极上它们可能还原的电势; (b) 在含  $0.01\text{mol/LSn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的  $1\text{mol/LHI}$  溶液中, 初始约为  $0.1\text{V}$  (相对 NHE) 的金电极上可能的氧化反应的电势; (c) 在含  $0.01\text{mol/LCr}^{3+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的  $1\text{mol/LHCl}$  中汞电极上它们可能还原的电势

或溶液组成改变时, 仍有外电流流过 (至少是瞬间)。当发生电极反应时, 法拉第和非法拉第两种过程都存在。通常在电极反应的研究中, 首先感兴趣的是法拉第过程 (对电极—溶液界面本身结构的研究除外), 即使如此, 当用电化学数据获得关于电荷传递及其相关反应的信息方面, 也必须考虑非法拉第过程的影响。

## 第二节 电化学等效电路

### 一、电化学稳态与暂态

稳态和暂态是相对时间而言的, 在指定的时间范围内, 电化学系统的参量 (如电极电位、电流、反应物及产物的浓度分布、电极表面状态等) 变化甚微, 基本上不随时间变化, 这种状态称为电化学稳态。

电极未达到稳态以前的阶段称为暂态。稳态与暂态是相对而言的, 从暂态到稳态是逐渐过渡的, 绝对的稳态是不存在的。介于暂态与稳态之间尚有准稳态之称。稳态、准稳态、暂态是由于测试技术的不同而引入的概念。一般情况下, 电极界面处反应物的浓度变化或表面状态的变化都会引起电流  $i$  和电极电位  $E$  的变化, 因此只要根据实验条件, 在一定时间内  $i$ 、 $E$  相对稳定就认为达到了稳态。

流向电极/溶液界面的电流可以分成两部分:

- (1) 在界面参加电化学反应。这部分电流服从法拉第定律, 称为法拉第电流。



(2) 用来改变电极/溶液的界面构造,也就是改变双电层的电荷。这部分电流不符合法拉第定律,称为非法拉第电流,是双电层的充电电流。

稳态过程的特点:稳态时,电极/溶液界面的电位差和界面结构都不发生变化,故双电层的充电电流为零。稳态时流过电极的电流全部由电化学反应所产生。

暂态过程的特点:暂态时,流过电极表面的电流,一部分用于双层充电( $i_c$ ),一部分用于进行电化学反应( $i_R$ ),总的电流 $i = i_c + i_R$ 。在过渡过程初期,极化很小,因此用于电化学反应的法拉第电流很小( $i_R \approx 0$ ),流过电极的电流主要用于双电层充电( $i \approx i_c$ )。以后极化逐渐增大, $i_c$ 减小, $i_R$ 增大。接近稳态时,电极大化不再随时间变化,双电层充电结束。流过界面的电流全部用于电化学反应。因此暂态过程可以用来研究双电层结构。此外,由于暂态过程过渡时间短,浓差极化影响大大削弱,故可研究电化学动力学参数。

## 二、电极过程的等效电路

用某些电工元件组成的电路来模拟等效发生在电极/溶液界面上的现象,称为电化学等效电路。这是电化学测量中的一种研究手段。它的优点是,可以用一个物理上正确的等效电路直观地预测或解释电化学系统对于外加电流或电压的暂态响应,但它并不能完全如实地描述实际的电化学过程。电化学等效电路由各种 RC 网络组成。

前面已谈到暂态过程总的电流由多种电流组成,在等效电路中可表示成几个并联的支路。图 1-4 是电极过程等效电路示意,BC 之间表示电极和溶液的界面,C 相当于研究电极(A),A 相当于参比电极(R)。

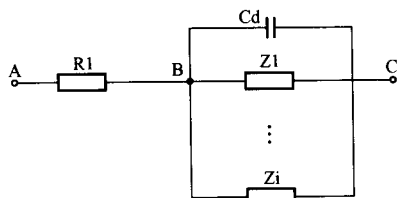


图 1-4 电极过程等效电路示意

电极过程的等效电路由以下各部分组成:

(1)  $R_1$  表示参比电极与研究电极之间的溶液电阻,相当于溶液中离子电迁移过程的阻力。由于离子电迁移发生在电极界面以外,因此在等效电路中  $R_1$  应与界面的等效电路相串联。 $R_1$  基本上是服从欧姆定律的纯电阻,其阻值可由溶液电阻率以及电极间的距离等参数计算或估计,也可以由实验测定。

(2)  $C_d$  表示电极/溶液界面的双电层电容。双电层是电极与溶液两相界面上正负电荷集聚造成的。界面上电位差的改变会引起双电层上积聚电荷的变化,这与电容的充放电过程相似。因此在等效电路中,电极界面上的双电层用一个跨接于界面的电容  $C_d$  来表示。应当注意,双层电容是与界面上进行的电极过程紧密地联系在一起的,当界面的电位差发生变化时,双层结构也发生变化, $C_d$  也改变。

(3)  $Z_F$  表示电极上进行某个独立的电化学反应的法拉第阻抗,由于它通常不是纯电阻或电容,因此用阻抗  $Z$  来表示。一个腐蚀体系,电极表面上存在着两个以上独立的电化学反应,故最少有两个并联的阻抗  $Z_1$ 、 $Z_2$ 。讨论每一个  $Z_F$  的组成。在比较简单的情况下, $Z_F$  又可分为活化极化电阻  $R_r$  和浓差极化阻抗  $Z_c$ ,两者相互串联,如图 1-5 所示。

活化极化电阻  $R_r$  用来等效电化学反应过程,故也称电化学反应电阻。对于单一电化



图 1-5 电化学反应  
阻抗 Z 的组成

学反应,  $R_r$  表示法拉第电流对活化极化过电位  $\eta$  的关系。

$$R_r = \frac{d\eta}{dI} \quad (1-5)$$

当过电位  $\eta$  很小时, 也就是在平衡电位  $E_e$  附近, 极化曲线呈线性关系。

$$I = \frac{nF}{RT} i_0 \eta$$

因此

$$R_r = \frac{d\eta}{dI} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_0} \quad (1-6)$$

式 (1-6) 表明, 平衡电位附近  $R_r$  是一常数。故对于单一电化学反应, 测定  $E_e$  时的  $R_r$ , 可以计算出重要的电化学参数交换电流密度  $i_0$ 。

当过电位  $\eta$  较大时, 极化曲线符合 Tafel 关系:

强阳极极化区:

$$\eta_a = -b_a \log i_0 + b_a \log I_a$$

则

$$R_r = \frac{d\eta_a}{dI} = \frac{b_a}{2.303} \frac{1}{I_a} \quad (1-7)$$

同理可得出强阴极极化区:

$$R_r = \frac{d\eta_c}{dI} = \frac{b_c}{2.303} \frac{1}{I_c} \quad (1-7')$$

式 (1-7) 说明强极化区  $R_r$  是非线性电阻, 随电流的改变而变化。

对于一个腐蚀体系, 存在着至少两个电化学反应, 相当于至少有两个并联的  $R_r$ 。当极化很小时 (腐蚀电位附近), 电化学反应电阻  $R_r$  的值近似等于极化电阻  $R_p$  的值。

$$R_p = \frac{dE}{dI} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{I_{\text{corr}}} \quad (1-8)$$

式中的  $R_p$  是常数, 测定了  $R_p$  可以计算  $i_{\text{corr}}$ 。

浓差极化阻抗  $Z_c$  是与物质传递过程, 即扩散过程相对应的, 浓差极化阻抗也称 Warburg 阻抗 (1899 年由 Warburg 提出)。它反应了浓差和扩散对电化学反应的影响, 有着复数的形式。 $Z_c$  不是纯电阻, 不同过程  $Z_c$  不同, 稳定扩散与非稳定扩散也不相同, 又包括产物、反应物的扩散阻力, 是不同组合的 RC 网络。我们目前的腐蚀测试中常通过实验条件的控制等方法来消除或减小浓差极化, 以简化等效电路。

上述  $R_r$ 、 $Z_c$ 、 $R_1$ 、 $C_d$  四者正好代表四种基本的电极过程:  $R_r$ , 表示电化学反应过程;  $Z_c$ , 表示反应物和产物的传质过程;  $C_d$ , 表示电极界面双电层的充放电过程;  $R_1$ , 表示溶液中离子的电迁移过程。

除此以外, 电极过程还可能包括吸脱附过程、结晶生长过程以及伴随电化学反应而发生的一般化学反应等, 我们暂不考虑。

### 三、腐蚀电极的电化学等效电路

一个腐蚀金属电极上电极过程的等效电路可表示成图 1-6 形式。当浓差极化可省略

时，等效电路简化成图 1-7 形式。当极化  $\Delta E$  很小时（腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  附近），又可简化成图 1-8 形式。

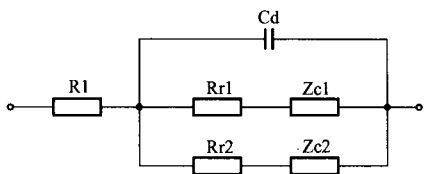


图 1-6 腐蚀电极上电极过程等效电路

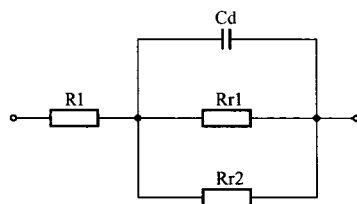


图 1-7 浓差极化忽略时腐蚀体系的等效电路

当腐蚀体系处于稳态时，双层电容  $C_d$  不再充放电，相当于电容的容抗趋于无限大。此时上述等效电路又可进一步简化为图 1-9 的形式。

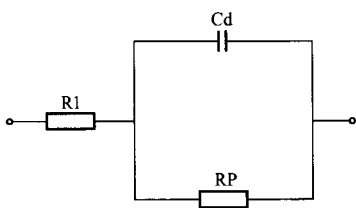


图 1-8 腐蚀电位附近的等效电路

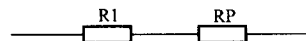


图 1-9 稳态时腐蚀体系简化的等效电路

### 第三节 金属材料的稳定性——腐蚀平衡论

在自然界中大多数金属通常以矿石形式存在，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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，而铁的腐蚀产物——铁锈，其主要成分也是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。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。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。因此，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。可简单地用式 (1-9) 表示，即



式中 D——介质或介质中某一组分；

腐蚀产物——腐蚀过程所形成的新相。

金属腐蚀现象在日常生活中是司空见惯的。例如：难以修理的汽车、自行车、洗衣机



产生的红锈；海边钢结构建筑物的破坏；用铝锅装盐会穿孔；夏日旅行归来，自来水管里流出红水等。金属被腐蚀后显著影响了它的使用性能，其危害还不仅仅是金属本身受损失，更严重的是金属结构遭破坏。有时，金属结构的价值比起金属本身来说要大得多，例如汽车、飞机及精密仪器等，制造费用远远超过金属的价格。据估计，全世界每年因腐蚀而不能使用的金属制品的重量约相当于金属年产量的  $1/4 \sim 1/3$ 。我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达 200 亿元。而在这些损失中，如能充分利用腐蚀与防腐知识加以保护的话，有近  $1/4$  是完全可以避免的。此外，由于金属设备受腐蚀而引起的停工减产，产品质量下降，爆炸以及大量有用物质（例如地下管道输送的油、水、气等）的渗漏等造成的损失也是非常惊人的。因此，搞好腐蚀的防护工作，不仅仅是技术问题，而且是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。

金属的腐蚀与防护往往是涉及广泛领域的复杂问题，那么为什么在电化学中要讨论金属腐蚀问题呢？主要是因为大部分的金属腐蚀现象是由于电化学的原因引起的。例如锅炉壁和管道受锅炉水的腐蚀，船壳或码头台架在海水中的腐蚀；桥梁钢架在潮湿大气中的腐蚀，地下管道在土壤中的腐蚀；金属在熔盐中的腐蚀等。这些腐蚀现象都是由于金属与一种电解质（水溶液或熔盐）接触，因此有可能在金属/电解质界面发生阳极溶解过程（氧化）。这时如果界面上有相应的阴极还原过程配合，则电解质起离子导体的作用，金属本身则为电子导体，因此就构成了一种自发电池，使金属的阳极溶解持续进行，产生腐蚀现象。这就是金属的电化学腐蚀过程。本章利用电化学知识来分析各种腐蚀现象，了解发生的机理，从而拟定合适的防腐蚀措施。

## 一、电位 - pH 图

由于大多数金属腐蚀过程的本质是电化学的氧化还原反应，所以它不仅与溶液中离子的浓度有关，而且还与溶液的 pH 值有关。因此，电极电位与溶液的浓度和酸度存在着一定的函数关系。如果用这些变数来作图，就可以清楚地看出腐蚀体系各种化学平衡和电化学平衡的一个总轮廓。为简化起见，往往将浓度变数指定一个数值，则电位 - pH 图中的各条直线代表一系列的等温、等浓度的电位 - pH 线。

电位 - pH 图首先是比利时学者布拜提出的。它是基于化学热力学原理建立起来的一种电化学的平衡图。布拜最早用它来研究金属腐蚀和防护的问题，以后在无机化学、分析化学、湿法冶金和地质等领域也得到广泛地应用。

这里以  $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$  体系的电位 ( $\varphi$ ) - pH 图为例介绍其构成及其应用。

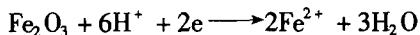
绘制  $\varphi - \text{pH}$  图通常包括下列步骤：

- (1) 确定体系中可能发生的各类反应，列出各反应（或主要反应）的平衡方程式。
- (2) 根据参与反应的各组分的热力学数据计算出各反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ，从而求出反应的  $\varphi^\ominus$  和  $K_a$  值。
- (3) 导出体系中各反应的  $\varphi$  及 pH 的计算式，再根据指定的离子活度（或气体分压）、温度等算出各个反应的  $\varphi$  及 pH 值。

(4) 将每个反应的计算结果表示在以  $\varphi$  为纵坐标、pH 值为横坐标的  $\varphi$ -pH 图上。

$\varphi$ -pH 的对应关系归纳起来有 3 种类型的直线，以 Fe-H<sub>2</sub>O 体系 298K 的  $\varphi$ -pH 图 (见图 1-10) 为例。

(1) 有 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 参加的氧化还原反应，这类反应的平衡电势与 pH 有关，例如



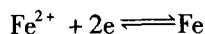
$$\varphi = (0.728 - 0.1773\text{pH} - 0.05916\lg\alpha_{\text{Fe}^{2+}}) \text{ V}$$

指定  $\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$  时

$$\varphi = (1.083 - 0.1773\text{pH}) \text{ V}$$

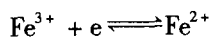
在图中为 (D) 线，这是一条倾斜的线，在 (D) 线的左下方 Fe<sup>2+</sup> 占优势，右上方 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占优势。

(2) 没有 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 参加的氧化还原反应，这类反应的平衡电势与 pH 无关，因此是平行于横轴 (pH 轴) 的直线，例如



$$\varphi = (-0.440 + 0.02951\lg\alpha_{\text{Fe}^{2+}}) \text{ V}$$

即图中 C 线。在 C 线之上氧化态 Fe<sup>2+</sup> 占优势，在 C 线之下还原态 Fe 占优势。对于氧化还原反应



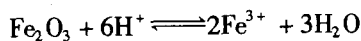
$$\varphi = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} - 0.05916\lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} = 0.771 - 0.05916\lg \frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (\text{V})$$

设  $\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = \alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6}$ ，则

$$\varphi = 0.771 - 0.0592 = 0.712 \quad (\text{V})$$

此即图 1-10 中平行于 pH 轴的 B 线。在 B 线以上，氧化态 Fe<sup>3+</sup> 应占优势，在 B 线以下，还原态 Fe<sup>2+</sup> 占优势。

(3) 有 H<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 参加的非氧化还原反应，这类反应只与反应物的浓度及 pH 值有关，而不受电势的影响，故是平行于纵坐标的直线。例如



平衡常数

$$K_a = a_{\text{Fe}^{3+}}^2 / a_{\text{H}^+}^6$$

$$\lg K_a = 2\lg a_{\text{Fe}^{3+}} + 6\text{pH}$$

该反应的  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  可由热力学数据求得

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = 2\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}) + 3\Delta_f G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G_m^{\ominus}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$= 2 \times (-10.59) + 3 \times (-273.2) - 741 = 8.22 \text{ (kJ/mol)}$$

由此可求  $K_a = 0.0362$ ，故得

$$\lg a_{\text{Fe}^{3+}} = -0.7203 - 3\text{pH}$$

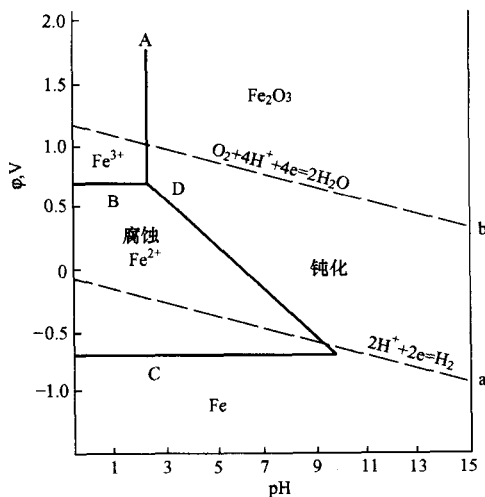


图 1-10 Fe-H<sub>2</sub>O 体系的部分  $\varphi$ -pH (298K)

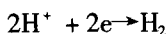




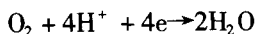
此式与  $\varphi$  无关, 当  $a_{\text{Fe}^{3+}}$  有定值时, pH 也有定值, 故在  $\varphi - \text{pH}$  图中是一条垂直的直线。

设  $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6}$ , 则代入上式后得  $\text{pH} = 1.76$ , 即图 1-10 中垂直线 A; 在垂直线的左方  $\text{pH} < 1.76$  为酸性溶液。根据反应式知,  $\text{Fe}^{3+}$  占优势; 在垂直线右方为  $\text{pH} > 1.76$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  占优势。

因为很多情况下是水为溶剂的体系,  $\text{H}_2\text{O}$  分子和  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  离子总是存在并可能参加反应, 因此  $\varphi - \text{pH}$  图上总要绘出水的  $\varphi - \text{pH}$  图, 即同时得出下列两个反应的平衡关系:



$$\varphi = -0.05916\text{pH} - 0.02951\lg p_{\text{H}_2}$$



$$\varphi = 1.23 - 0.0591\text{pH} + 0.01481\lg p_{\text{O}_2}$$

在图 1-10 中分别用虚线 a 和 b 表示。

当电势低于 a 线时, 有利于  $\text{H}_2$  (g) 的存在, 是  $\text{H}_2$  (g) 的稳定区。 $\text{H}^+$  或  $\text{H}_2\text{O}$  将被还原成  $\text{H}_2$ , a 线的上方有利于  $\text{H}^+$  离子的存在, 是  $\text{H}^+$  离子的稳定区。原因是: 如果反应体系的  $\varphi$  离开上述平衡关系而降低时, 从

$$\varphi = 0 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

可看出, 为了达到新的平衡,  $a_{\text{H}^+}$  要减小, 而  $p_{\text{H}_2}$  要增大, 故线 a 的下方有利于  $\text{H}_2$  存在, 称  $\text{H}_2$  稳定区。反之, a 线的上方有利于  $\text{H}^+$  的存在, 称  $\text{H}^+$  的稳定区。故在  $\varphi - \text{pH}$  图上, 在曲线的上方是氧化态的稳定区, 下方是还原态的稳定区。

当电势高于 b 线,  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  将被氧化成  $\text{O}_2$ , 因此, b 线以上是  $\text{O}_2$  (氧化态) 的稳定区, b 线以下为水 (还原态) 的稳定区, 多余的氧还原而生成水。

曲线 a 和 b 将整个水的  $\varphi - \text{pH}$  图划分成三个区域, 上部为氧的热力学稳定区, 下部为氢的热力学稳定区, 中间是水的热力学稳定区。

## 二、Fe - $\text{H}_2\text{O}$ 体系的 $\varphi - \text{pH}$ 图在金属防护上的应用

Fe -  $\text{H}_2\text{O}$  体系是  $\varphi - \text{pH}$  图中常见的一种类型。下面着重来讨论铁的腐蚀。前已指出, 金属在外界氧化剂的作用下放出电子转变成离子的过程 ( $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}$ ), 称为金属的腐蚀。当与金属或其覆盖物平衡着的可溶性离子浓度总和小于  $10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 认为没有腐蚀, 而当可溶性离子总和大于  $10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 则认为被腐蚀。这样的规定, 以图 1-10 为基础, 图 1-11 对应于  $10^{-6} \text{ mol/L}$  的曲线, 把  $\varphi - \text{pH}$  图分成下面几个区域。

腐蚀区: 在该区域内, 稳定的是可溶性的  $\text{Fe}^{2+}$  离子、 $\text{Fe}^{3+}$  离子或  $\text{HFeO}_2^-$  离子, 所以这个区域对铁而言是热力学不稳定的、可被腐蚀的。

稳定区 (免蚀区): 该区域内铁处于热力学稳定状态, 不被腐蚀。

钝化区: 在该区域内, 处于热力学稳定状态的是把金属和介质隔开的氧化物 (如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 或氢氧化物的保护膜。