



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

过程装备腐蚀与防护

第二版

闫康平 陈匡民 主编

GUOCHENG
ZHUANGBEI
FUSHI
YU
FANGHU



化学工业出版社

内 容 提 要

本书按普通高等教育“十一五”国家级规划教材的要求进行编写,全书共9章。内容包括金属腐蚀电化学理论、影响局部腐蚀的结构因素、防腐方法和腐蚀监控等章节内容,重点阐明腐蚀理论的应用,分析过程装备常见的腐蚀现象并提出正确的防护途径。常用耐蚀金属结构材料和耐蚀非金属结构材料等两章内容,重点突出耐蚀共性和过程装备的选材原则,同时图文并茂介绍耐蚀非金属材料的装备结构设计特点。典型化工过程和石油工程装备的腐蚀防护等两章内容主要加强理论联系实际进行腐蚀失效分析,丰富工程实际的过程装备防腐应用。

本书主要供高等院校过程装备与控制工程及相近专业作教材用,同时可供过程装备设计、制造和使用的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

过程装备腐蚀与防护/闫康平,陈匡民主编. —2版,
北京:化学工业出版社,2009.5
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-122-05217-9

I. 过… II. ①闫…②陈… III. ①化工设备-腐
蚀-高等学校-教材②化工设备-防腐-高等学校-教材
IV. TQ050.9

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第050086号

责任编辑:程树珍
责任校对:陈 静

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张17½ 字数463千字 2009年8月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:32.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

本书二版为普通高等教育“十一五”国家级规划教材，在修订和编写的过程中，融合了学科的进展和本课程多年的教学经验。

考虑到教材的系统性，第1章增加了化学腐蚀与电化学腐蚀的差异、电位-pH图、部分电位的计算、电化学腐蚀热力学判据和极化与表征等内容，规范了原书电化学腐蚀的基本术语和概念，将极化曲线统一为电位向上为正。第2章增加了氢（致）损伤、 E_{br} 的影响因素、结构因素对电偶腐蚀影响等内容，修改了应力腐蚀防护、孔蚀防护、电偶腐蚀防护等内容。第3章的腐蚀术语采用了目前通用的提法，并着重从过程装备服役环境对腐蚀的影响进行修改，考虑到石油天然气和核电站的发展增加了微生物腐蚀、硫化氢腐蚀和辐照环境中的腐蚀，氢腐蚀影响因素、土壤腐蚀防护、海水腐蚀防护等内容。第4章按新的国家标准编写常用18-8奥氏体不锈钢，并增加了合金元素氮的内容，全面修订了结构材料选择原则。第5章从过程装备学生的知识结构和应用出发，按非金属材料性能、耐腐蚀特性和结构设计的思路顺序进行修改编写，并增加了耐腐蚀橡胶，混凝土的耐腐蚀特性；第5章第3节按照“耐腐蚀无机非金属材料”内容进行修改编写。为了学习方便和跟踪行业的发展需要，第7章增加了相关装备图和流程，第8章从石油和天然气的钻、采、输、炼的装备腐蚀进行全面修订编写。第9章对腐蚀数据库的内容进行了修改。

本书由闫康平、陈匡民教授主编，由闫康平统稿并修订编写绪论、第5、第6和第9章；王贵欣修订编写第1、第2和第3章；吉华修订编写第4、第7章；西南石油大学匡飞编写第8章和第3及第5章的第6节。

限于编者水平，书中存在的缺点和不足敬请指教。

编 者
2009.2

第一版前言

本教材是根据“全国化工高校教学指导委员会过程装备组”的安排，在原高等学校教材“化工机械材料腐蚀与防护”一书的基础上修订而成。由于原“化工机械”专业更名为“过程装备与控制工程”，为适应新专业的需要，本书内容作了较大的修改。主要内容包括金属腐蚀理论、耐蚀金属材料、非金属材料以及防护方法等。腐蚀理论部分注意突出它的应用，其深度以能够分析常见的腐蚀现象和提出正确的防护途径为限；材料部分侧重耐腐蚀的共性和选择原则，其中非金属材料除了分析耐蚀性外，还注重它们的结构设计特点。考虑到专业内涵的扩展，增加了一章腐蚀监控（第九章）；为加强理论联系实际，增加了典型生产装置的腐蚀与防护分析的章节（第七、八章），典型装置既包含了化工装置，又兼顾了炼油及石油化工设备。第二章“影响腐蚀的结构因素”中加了一节“焊接因素”，因为化工设备焊接结构特别多，焊缝腐蚀甚为普遍。第六章“防腐方法”中增加了一节“防蚀结构设计”，更加突出了本专业特点。

本书作为高等学校“过程装备与控制工程”专业的教材，亦可作为化工、机械、冶金、轻工等工科类学生的参考书，亦可供有关工程人员参考。

本书由陈匡民教授主编，并修订绪论、第一、二、三、六章及附录；闫康平修订和编写了第四、五、九章；吴旨玉编写了第七章第二、三、四节；石油大学（华东）李文戈编写了第八章及第七章第一节。全书由大连理工大学火时中教授审校；此外，大连理工大学张振邦教授对本书的修改提出了宝贵意见，并审阅了部分章节，特此致谢。

限于编者水平，不足之处敬请指教。

编者

2000年12月于四川大学

目 录

绪论	1
0.1 腐蚀的危害性与控制腐蚀的重要意义	1
0.2 设计者掌握腐蚀基本知识的必要性	1
0.3 腐蚀的定义与分类	2
第1章 金属电化学腐蚀基本原理	4
1.1 金属电化学腐蚀原理	4
1.1.1 金属的电化学腐蚀历程	4
1.1.2 金属与溶液的界面特性——双电层	6
1.1.3 电极电位	7
1.1.4 腐蚀电池	13
1.1.5 金属电化学腐蚀热力学	15
1.2 腐蚀速度	18
1.2.1 极化与超电压	18
1.2.2 极化曲线和极化图	21
1.2.3 腐蚀极化图的应用	24
1.2.4 腐蚀速度与耐蚀性评定	28
1.3 去极化作用与析氢腐蚀和耗氧腐蚀	32
1.3.1 析氢腐蚀	33
1.3.2 耗氧腐蚀	36
1.4 金属的钝性	41
1.4.1 钝化现象	41
1.4.2 钝化理论与钝化特性曲线分析	43
1.4.3 金属钝性的应用	46
第2章 影响局部腐蚀的结构因素	48
2.1 力学因素	48
2.1.1 应力腐蚀破裂	49
2.1.2 腐蚀疲劳	55
2.1.3 磨损腐蚀	56
2.1.4 氢(致)损伤	58
2.2 表面状态与几何因素	59
2.2.1 孔蚀	59
2.2.2 缝隙腐蚀	61
2.3 异种金属组合因素	64
2.3.1 电偶腐蚀原理	64
2.3.2 面积比与“有效距离”	65
2.3.3 电偶腐蚀的防护	66
2.4 焊接因素	68
2.4.1 焊接缺陷与腐蚀	68
2.4.2 晶间腐蚀	70
第3章 金属在某些环境中的腐蚀	72
3.1 高温腐蚀	72
3.1.1 金属的高温氧化与氧化膜	72
3.1.2 金属氧化的动力学规律	76
3.1.3 高温合金的抗氧化性能	79
3.1.4 氢腐蚀与硫化	81
3.1.5 耐热金属结构材料简介	85
3.2 大气腐蚀	88
3.2.1 大气腐蚀特点	89
3.2.2 大气腐蚀防护	90
3.3 土壤腐蚀	91
3.3.1 土壤中的腐蚀特点	91
3.3.2 在土壤中的腐蚀防护	92
3.4 海水腐蚀	93
3.4.1 海水腐蚀的特点	93
3.4.2 海水腐蚀的防护	95
3.5 微生物腐蚀	95
3.5.1 微生物腐蚀的特点	96
3.5.2 微生物腐蚀的防护	98
3.6 硫化氢腐蚀	99
3.6.1 腐蚀机理	99
3.6.2 腐蚀类型和影响因素	100
3.7 辐照环境中的腐蚀	103
3.7.1 辐照环境中的腐蚀特点	103
3.7.2 辐射环境中的腐蚀防护	104

第4章 金属结构材料的耐蚀性	106		
4.1 金属耐蚀合金化原理	106	4.2.2 可钝化或腐蚀产物稳定的金属	119
4.1.1 纯金属的耐蚀特性	106	4.2.3 依靠自身热力学稳定而耐蚀的金属	119
4.1.2 金属耐蚀合金化的途径	107	4.3 结构材料选择原则	120
4.1.3 单相合金的 $n/8$ 定律	108	4.3.1 使用性能原则	120
4.1.4 主要合金元素对耐蚀性的影响	110	4.3.2 加工工艺性能原则	121
4.2 常用结构材料的耐蚀性	113	4.3.3 经济性原则	122
4.2.1 依靠钝化获得耐蚀能力的金属	113		
第5章 非金属结构材料的耐蚀特性	123		
5.1 高分子材料的腐蚀特性和影响因素	123	5.4.1 碳-石墨制品的制造	139
5.1.1 渗透与溶胀、溶解	123	5.4.2 碳-石墨的性能与应用	140
5.1.2 化学腐蚀(氧化与水解)	124	5.4.3 新型碳素材料	141
5.1.3 老化	126	5.4.4 不透性石墨设备的结构设计特点	142
5.1.4 应力腐蚀开裂	126	5.5 树脂基复合材料-玻璃钢的耐蚀性	144
5.2 耐腐蚀高分子材料	127	5.5.1 化工玻璃钢常用热固性树脂的耐蚀特性	145
5.2.1 耐腐蚀塑料	127	5.5.2 玻璃钢的耐蚀特性	146
5.2.2 耐腐蚀橡胶	131	5.5.3 玻璃钢设备的结构设计特点	147
5.2.3 硬聚氯乙烯设备的结构设计特点	132	5.6 混凝土的耐蚀特性	150
5.3 耐腐蚀无机非金属材料	134	5.6.1 溶出型腐蚀	150
5.3.1 无机非金属材料的耐腐蚀特性	134	5.6.2 分解型腐蚀	150
5.3.2 耐腐蚀硅酸盐材料	136	5.6.3 膨胀型腐蚀	152
5.3.3 化工陶瓷设备的结构设计特点	137		
5.4 碳-石墨	139		
第6章 防腐方法	154		
6.1 电化学保护	154	6.3.1 涂料覆盖层	173
6.1.1 阴极保护	154	6.3.2 金属镀层	175
6.1.2 阳极保护	159	6.3.3 复合钢板	176
6.2 衬里	162	6.4 防腐蚀结构设计	177
6.2.1 碳钢设备及衬里材料的表面处理	162	6.4.1 连接	177
6.2.2 砖板衬里	163	6.4.2 设备壳体与接管	179
6.2.3 玻璃钢衬里	165	6.4.3 容器附件与管道	181
6.2.4 橡胶衬里	167	6.5 缓蚀剂	184
6.2.5 化工搪瓷	171	6.5.1 缓蚀剂的种类与缓蚀机理	184
6.3 涂层和镀层	173	6.5.2 缓蚀剂的应用	186
第7章 典型化工装置的腐蚀与防护分析	188		
7.1 氯碱生产装置	188	7.3 硫酸生产装置	200
7.1.1 介质的腐蚀特性	189	7.3.1 硫酸的腐蚀特性	200
7.1.2 典型装置腐蚀与防护	191	7.3.2 典型装置的腐蚀与防护	202
7.2 尿素生产装置	193	7.4 磷酸生产装置	206
7.2.1 介质的腐蚀特性	193	7.4.1 介质的腐蚀特性	207
7.2.2 典型装置腐蚀与防护	195	7.4.2 典型装置腐蚀与防护	208

第 8 章 典型石油工业装置的腐蚀与防护	214
8.1 钻井工程装置	214
8.1.1 介质的腐蚀特性	214
8.1.2 主要腐蚀形式	215
8.1.3 防腐蚀方法	217
8.2 采油和集输装置	218
8.2.1 主要腐蚀形式	218
8.2.2 防腐蚀方法	220
8.3 特殊油气田生产装置	222
8.3.1 酸性油气田的腐蚀与防护	222
8.3.2 海洋及滩涂油气田的腐蚀与防护	225
8.4 炼油装置	230
8.4.1 介质的腐蚀特性	230
8.4.2 主要腐蚀形式	231
8.4.3 防腐蚀方法	234
8.4.4 典型设备防腐蚀分析	235
第 9 章 腐蚀监控	239
9.1 工业腐蚀监测技术	239
9.1.1 现场表观检查法	239
9.1.2 挂片法	240
9.1.3 探针法	240
9.1.4 腐蚀裕量监测	243
9.1.5 无损检测技术	244
9.2 腐蚀监测方法的选择及微机应用	246
9.2.1 腐蚀监测方法的选择	246
9.2.2 腐蚀监测中的计算机应用	248
9.3 腐蚀数据库简介	251
9.3.1 腐蚀数据库的数据与功能	251
9.3.2 国内外腐蚀数据库简介	251
9.3.3 查询腐蚀数据库的网址	252
9.4 腐蚀专家系统简介	253
9.4.1 专家系统组成和功能	253
9.4.2 腐蚀专家系统简介	253
附录	254
参考文献	269

绪 论

0.1 腐蚀的危害性与控制腐蚀的重要意义

腐蚀现象几乎涉及国民经济的一切领域。例如，各种机器、设备、桥梁在大气中因腐蚀而生锈；舰船、沿海的港工设施遭受海水和海洋微生物的腐蚀；埋在地下的输油、输气管线和地下电缆因土壤和细菌的腐蚀而发生穿孔；钢材在轧制过程因高温下与空气中的氧作用而产生大量的氧化皮；人工器官材料在血液、体液中的腐蚀；与各种酸、碱、盐等强腐蚀性介质接触的化工机器与设备，腐蚀问题尤为突出，特别是处于高温、高压、高流速工况下的机械设备，往往会引起材料迅速的腐蚀损坏。

目前工业用的材料，无论是金属材料或非金属材料，几乎没有一种材料是绝对不腐蚀的。对于金属而言，在自然界大多数是以金属化合物的形态存在。例如 Fe_2O_3 、 FeS 、 Al_2O_3 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 等。冶金的过程就是外加能量将它们还原成金属元素的过程，因此金属元素比它们的化合物具有更高的自由能，必然有自发地转回到热力学上更稳定的自然形态——氧化物、硫化物、碳酸盐及其他化合物的倾向。这种自发转变的过程就是腐蚀过程，显然冶金是腐蚀的逆过程。非金属的腐蚀一般是介质与材料发生化学或物理作用，使材料的原子或分子之间的结合键断裂而破坏。

腐蚀造成的危害是十分惊人的。据估计全世界每年因腐蚀报废的钢铁约占年产量的 30%，其中除三分之二左右可以回炉外，每年生产的钢铁约 10% 完全成为废物。实际上，由于腐蚀引起工厂的停产、更新设备、产品和原料流失、能源的浪费等间接损失远比损耗的金属材料的价值大得多。各工业国家每年因腐蚀造成的经济损失约占国民生产总值的 1%~4%。英国 1969~1971 年的统计，腐蚀损失每年约 13.6 亿英镑；1975 年美国一年因腐蚀和耗于防腐的费用高达约 700 亿美元之多。我国目前尚缺乏全国性的统计数字，仅根据化工部门十个化工厂的调查，由于腐蚀造成的经济损失为当年生产总值的 3%~4%。更严重的是由于腐蚀造成设备跑、冒、滴、漏，污染环境而引起公害，甚至发生中毒、火灾、爆炸等恶性事故。

腐蚀不仅造成经济上的巨大损失，并且往往阻碍新技术、新工艺的发展。例如，硝酸工业在不锈钢问世以后才得以实现大规模的生产；合成尿素新工艺在本世纪初就已完成中间试验，但直到 20 世纪 50 年代由于解决了熔融尿素对钢材的腐蚀问题才实现了工业化生产。

因此，研究材料的腐蚀规律，弄清腐蚀发生的原因及采取有效的防止腐蚀的措施，对于延长设备寿命、降低成本、提高劳动生产率无疑具有十分重要的意义。

0.2 设计者掌握腐蚀基本知识的必要性

正确的腐蚀控制，是延长设备的使用寿命，避免事故发生的重要保证。如果在设计阶段

2 | 过程装备腐蚀与防护

就充分考虑了腐蚀控制方案，那么由于设备被腐蚀所需的大笔维修费用就可以大大节约了。

腐蚀控制通常有两种措施，一是补救性控制，即腐蚀发生后再消除它；二是预防性控制，即事先采取防止腐蚀的措施，避免或延缓腐蚀，尽量减少可能引起的其他有害影响。后者主要属于设计者的职责，因为预防性控制包括选择适当的材料，合理的结构设计，正确规定制造工艺与热处理方法，以及采用具体的防腐技术。

毫无疑问，任何一台机器、设备或零件的设计，首先必须满足功能方面的要求。例如，传热设备应尽可能提高传热效率；传质设备必须保证相间有足够的接触面积和高的质量传递速率；截止阀要求密封严密，启闭灵活等。但是仅仅考虑结构的功能性，而忽视其他因素，特别是腐蚀问题，那么即使具有最先进的功能的机器设备，往往也是不可靠的或者寿命很短。而腐蚀控制并不总是能恰如其分的适合设计工作的全部规范，当功能与防腐的要求存在矛盾的时候，就需要寻求一种合理的折中措施。因此，设计者只有在掌握了全面的设计知识，包括腐蚀的基本知识以后，才有可能合理、经济地综合调整自己的功能设计方案。

诚然，对于一个设计工程师来说，并不要求同时成为腐蚀工程师，但是相反的对腐蚀知识一点都不了解，绝不可能成为一个优秀的设计者。以往有些设计人员，在选择材料时，十分注意也很熟悉材料的力学性能，而对于材料的耐蚀性，却认为查查腐蚀手册就能解决。事实上，化工过程中如此众多的介质和工况条件，根本不可能提供完整的腐蚀资料，况且手册上的实验数据并不都能真实反映生产上的实际情况。有时溶液中存在某些极微量的活性介质，或温度仅相差几度，腐蚀速度却成倍地增加。如果缺乏对于温度、压力、浓度等影响腐蚀规律的分析判断能力，那么按照手册相近条件选定的材料，往往会造成设备的过早破坏。结构复杂的机器、设备，出于某种特定功能的需要，常常选用不同材料的组合结构，如果不注意材料之间的电化学特性的相容性，或者两种材料的结构相对尺寸比例不恰当，热处理制度不合理，都会加速设备的腐蚀。可以这样说，腐蚀的问题贯穿在整个设计过程中，因此，过程装备的设计工作者了解一些腐蚀的基本知识是十分必要的。

0.3 腐蚀的定义与分类

“腐蚀”这个词起源于拉丁文“corrodere”，意即“损坏”、“腐烂”。根据金属腐蚀的起因和过程，它是在金属材料和环境介质的相界面上反应作用的结果，因而金属腐蚀可以定义为“金属与其周围介质发生化学或电化学反应而产生的破坏”。

随着工业的发展，各种非金属材料越来越广泛地在工程领域得到应用，它们与某些介质接触同样亦会被破坏或变质，因而不少腐蚀学者认为，应将腐蚀的定义扩大到包括非金属材料在内，亦即“材料（包括金属与非金属）由于环境作用引起的破坏或变质叫腐蚀”。这里所指的环境作用不只限于化学或电化学反应，还包括化学-机械、电化学-机械、生物作用以及单纯的物理（溶解）作用等。但它不包括单纯机械作用所引起的材料断裂和磨损等破坏。不过目前习惯上所说的腐蚀，多半仍然是指金属腐蚀，这是因为从使用的数量、腐蚀损失的价值以及腐蚀学科研究的内容来说，迄今金属材料仍占主导地位。显然，随着非金属材料应用的扩大，对它们的腐蚀的研究，必将在腐蚀学科中占有越来越重要的地位。

金属腐蚀科学是研究金属材料与周围介质作用的普遍规律、腐蚀过程机理和各种防腐方法的一门综合性边缘学科，它不仅以金属材料科学和物理化学为基础，还涉及冶金、力学、化学工程、机械工程、生物学和电学等学科。由于腐蚀现象和机理很复杂，为了寻求共同规律，常常根据研究的不同侧重点，采用不同的分类方法。

按照腐蚀机理可以将金属腐蚀分为化学腐蚀与电化学腐蚀两大类。

(1) 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属与非电解质直接发生化学作用而引起的破坏。腐蚀过程是一种纯氧化和还原的纯化学反应，即腐蚀介质直接同金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物。反应进行过程中没有电流产生，其过程符合化学动力学规律。例如，铅在四氯化碳、三氯甲烷或乙醇中的腐蚀，镁或钛在甲醇中的腐蚀，以及金属在高温气体中刚形成膜的阶段都属于化学腐蚀。

(2) 电化学腐蚀

电化学腐蚀是金属与电解质溶液发生电化学作用而引起的破坏。反应过程同时有阳极失去电子、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基本规律。金属在大气、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。

按照金属破坏的特征，则可分为全面腐蚀和局部腐蚀两类。

(1) 全面腐蚀

全面腐蚀是指腐蚀作用发生在整个金属表面上，它可能是均匀的，也可能是不均匀的。碳钢在强酸、强碱中的腐蚀属于均匀腐蚀，这种腐蚀是在整个金属表面以同一腐蚀速率向金属内部蔓延，相对来说危险较小，因为事先可以预测，设计时可根据机器、设备要求的使用寿命估算腐蚀裕度。

(2) 局部腐蚀

局部腐蚀是指腐蚀集中在金属的局部地区，而其他部分几乎没有腐蚀或腐蚀很轻微，局部腐蚀的类型很多，主要有以下几种。

① 应力腐蚀破裂 在拉应力和腐蚀介质联合作用下，以显著的速率发生和扩展的一种开裂破坏。

② 腐蚀疲劳 金属在腐蚀介质和交变应力或脉动应力作用下产生的腐蚀。

③ 磨损腐蚀 金属在高速流动的或含固体颗粒的腐蚀介质中，以及摩擦副在腐蚀性介质中发生的腐蚀损坏。

④ 小孔腐蚀 腐蚀破坏主要集中在某些活性点上，蚀孔的直径等于或小于蚀孔的深度，严重时可导致设备穿孔。

⑤ 晶间腐蚀 腐蚀沿晶间进行，使晶粒间失去结合力，金属机械强度急剧降低。破坏前金属外观往往无明显变化。

⑥ 缝隙腐蚀 发生在铆接、螺纹连接、焊接接头、密封垫片等缝隙处的腐蚀。

⑦ 电偶腐蚀 在电解质溶液中，异种金属接触时，电位较正的金属促使电位较负的金属加速腐蚀的类型。

其他如氢脆、选择性腐蚀、空泡腐蚀、丝状腐蚀等都属于局部腐蚀。

此外，还可以按照腐蚀环境将金属腐蚀分为：大气腐蚀、土壤腐蚀、电解质溶液腐蚀、熔融盐中的腐蚀以及高温气体腐蚀等。

第 1 章 金属电化学腐蚀基本理论

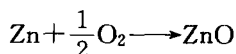
金属与电解质溶液发生电化学作用而遭受的破坏称为电化学腐蚀。在自然环境和各种生产领域内金属所发生的腐蚀，就其机理而言大多数属于电化学腐蚀。例如碳钢、铸铁、低合金钢、各类不锈钢、铜、铝、铅及其合金等工业上常用的金属，在各种酸、碱、盐溶液；大气、土壤；工业用水、海水等中的腐蚀都属于电化学腐蚀，而金属的孔蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀破裂等局部腐蚀则是电化学腐蚀的特殊形态。

1.1 金属电化学腐蚀原理

1.1.1 金属的电化学腐蚀历程

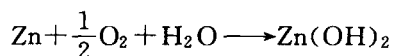
金属的腐蚀是金属与周围介质作用转变成金属化合物的过程，实际上就是金属和介质之间发生了氧化还原反应。化合价为零的金属受到介质中氧化剂作用而被氧化成正价离子转移到腐蚀产物中去，与此同时，介质中的氧化剂被还原。考察实际发生的腐蚀过程发现，这种氧化还原反应根据条件不同，将分别按以下两种不同的历程进行。

一种历程是氧化剂直接与金属表面的原子碰撞，化合而形成腐蚀产物，即氧化还原在反应粒子相碰撞的瞬间直接于相碰撞的反应点上完成。例如金属锌在高温的含氧气氛中的腐蚀：

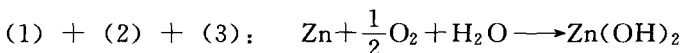
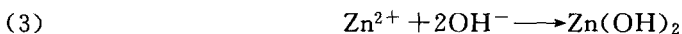
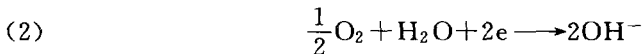


这种腐蚀历程所引起的金属破坏称为**化学腐蚀**（chemical corrosion）。

另一种历程是金属腐蚀的氧化还原反应有着两个同时进行却又相对独立的过程，例如金属锌在含氧的中性水溶液中的腐蚀：



虽然也是一个氧化还原反应，即锌被氧化而氧被还原，但是反应产物 Zn(OH)_2 不是通过氧分子与锌原子直接碰撞结合形成的，而是通过了以下步骤：



其中反应（1）和反应（2）是同时但又相对独立地进行，即反应（1）中的锌原子并没有同反应（2）中的氧分子直接碰撞。锌原子被氧化成锌离子而进入溶液，它释放出的电子从发生反应（1）的表面部位通过金属锌本身传递到发生反应（2）的表面部位，再同氧分子结合而使氧还原。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**。这两种离子在水溶液中扩散相遇，进而按反应（3）生成白色腐蚀产物 Zn(OH)_2 ，通常称后者

为二次产物。

这种通过失去电子的氧化过程（金属被氧化）和得到电子的还原过程（氧化剂被还原），相对独立而又同时完成的腐蚀历程（图 1-1）称为**电化学腐蚀**（electrochemical corrosion）。由于金属的电化学腐蚀是通过电极反应实现的，这就需要先弄清楚与电极有关的一些概念。能够导电的物体称为**导体**，在电场的作用下通过电子或带正电荷的电子空穴的定向移动形成电流的导体称为**电子导体**，而在电场的作用下通过带正电荷或带负电荷的离子的定向移动形成电流的导体称为**离子导体**。腐蚀学科中，通常将电子导体和离子导体构成的体系称为**电极**（electrode），如浸在电解质溶液中且其界面处进行电化学反应的金属、标准状态（溶液中该种物质的离子活度为 1、温度为 298 K、气体分压为 101325 Pa）下的氢电极（标准氢电极，standard hydrogen electrode, SHE）等，电极既是电子的传递介质（电子通过电极和外电路传递），又为电极反应提供场所（氧化反应和还原反应分别在阳极和阴极上发生）；单电极和电解质系统称为**半电池**（half cell）；电极表面附近薄层电解质层中进行的过程和电极表面上发生的过程统称为**电极过程**（electrode process）；电极和溶液界面上发生的电化学反应称为**电极反应**（electrode reaction），把金属氧化的反应（即金属失去电子成为阳离子的反应）通称为**阳极反应**（anode reaction），而把还原反应（即接受电子的反应）通称为**阴极反应**（kathode reaction）；把失去电子发生氧化反应的电极称为**阳极**（anode，简称为 A），把得到电子发生还原反应的电极称为**阴极**（kathode 或 cathode，本书中简称为 K）；金属上发生阳极反应的表面部位称为**阳极区**（anode region），发生阴极反应的表面部位称为**阴极区**（kathode region）。

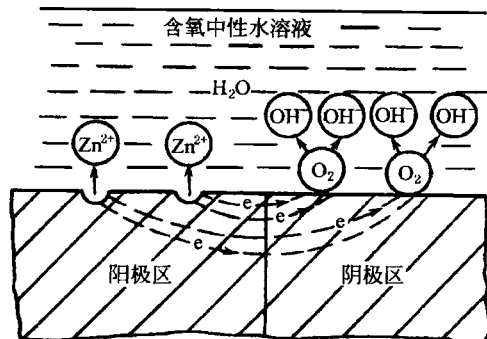
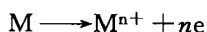


图 1-1 腐蚀的电化学历程

电化学腐蚀过程的阳极反应是一个使金属化合价增高的氧化反应，其通式为

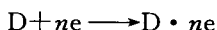


式中 M——金属原子；

M^{n+} ——金属离子；

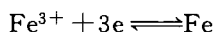
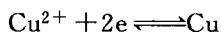
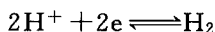
n ——金属转移的自由电子数（等于金属的化合价变化数）。

阴极反应是能够吸收电子的物质 [即去极（化）剂，以 D 表示] 在阴极区吸收来自阳极的自由电子所发生的还原反应，通常称为去极化反应，其通式为

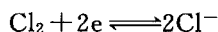
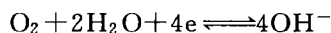


工业上常见的去极化反应有以下几种。

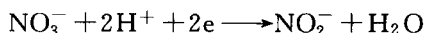
i. 阳离子还原：

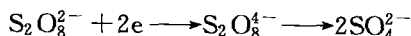


ii. 中性分子离子化：



iii. 阴离子还原：





上述各种去极化反应在阴极进行时，阴极的电极材料本身不发生任何变化，只是当反应物在其表面氧化或还原时起带走或输送电子的作用，且氧化或还原的产物留在溶液中而不在电极上析出，这种电极称为氧化还原电极。

因此，化学腐蚀与电化学腐蚀是两种不同类型的腐蚀，它们的区别归纳在表 1-1 中。

表 1-1 化学腐蚀与电化学腐蚀的区别

项目	化学腐蚀	电化学腐蚀
介质	干燥气体或非电解质溶液	电解质溶液
温度	主要在高温条件下	常温和高温条件下，常温条件下为主
反应区	在碰撞点上瞬时完成	在相对独立的阴、阳区同时独立完成
反应式	$\sum_i \nu_i M_i = 0$ (ν_i ——反应系数; M_i ——反应物质)	$\sum_i \nu_i M_i^{n+} \pm ne = 0$ (ν_i ——反应系数; M_i ——反应物质; n ——转移电子数)
过程规律	化学反应动力学	电极过程动力学
推动力	化学位不同，主要依靠外加能量	电位差，通过自身能量也可以完成
能量转换	化学能与机械能和热能	化学能与电能
电子传递	直接传递，不具备方向性，测不出电流	间接传递，有一定的方向性，能测出电流
产物	在碰撞点上直接形成	一次产物在电极上形成，二次产物在一次产物相遇处形成

1.1.2 金属与溶液的界面特性——双电层

电化学腐蚀是在金属与电解质溶液接触的界面上发生的，因此为了弄清金属的电化学腐蚀机理，有必要首先了解金属与溶液的界面特性。

金属浸入电解质溶液内，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，使界面的金属和溶液侧分别形成带有异性电荷的双电层。双电层的模式随金属、电解质溶液的性质而异，一般有以下三种类型。

① 金属离子和极性水分子之间的水化力大于金属离子与电子之间的结合力 即离子的水化能超过了晶格上的键能。此时金属晶格上的正离子将在极性水分子吸引力的作用下进入溶液成为水化离子，而将电子遗留在金属上。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，并可能随时发生被拉回金属表面的逆过程。当达到动态平衡时，即



界面上就会形成一个金属侧荷负电、溶液侧荷正电的相对稳定的双电层，见图 1-2(a)。许多负电性比较强的金属如锌、镉、镁、铁等浸入水、酸、碱、盐溶液中，将形成这类双电层。

② 金属离子和极性水分子之间的水化力小于金属离子与电子的结合力 即离子的水化能小于金属上晶格的键能。这种情况下将形成另一种类型的双电层，溶液中的部分正离子被吸附在金属的表面，成为双电层的内层，由于静电作用而被吸引到金属表面的、溶液中过剩的阴离子将成为双电层的外层，如图 1-2(b)所示。通常比较不活泼的金属浸在含有浓度较高的正电性较强的金属离子的溶液中，将形成这类双电层，例如铂浸在铂盐溶液中、铜浸在铜盐溶液中等。

③ 金属离子不能进入溶液，溶液中的金属离子也不能沉积到金属表面 此时可能出现另一种双电层，例如依靠吸附溶解在溶液中的气体而形成双电层。铂浸在溶有氧的中性溶液中，氧分子被吸附在铂表面，并离解为原子，再夺得铂表面的电子而成为荷负电的负离子，即 $\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{O}$; $2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 2\text{O}^{2-}$ ，从而形成金属侧荷正电、溶液侧荷负电的双电层，如图 1-2(c)所示。

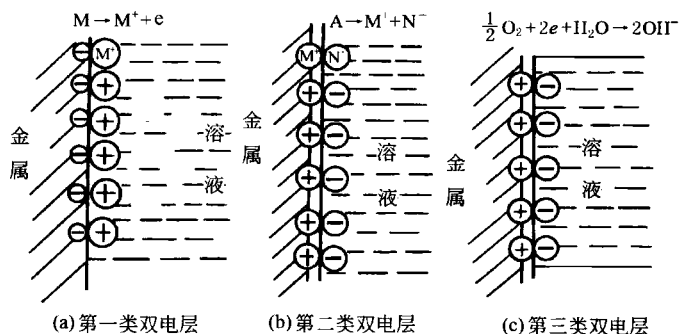


图 1-2 双电层

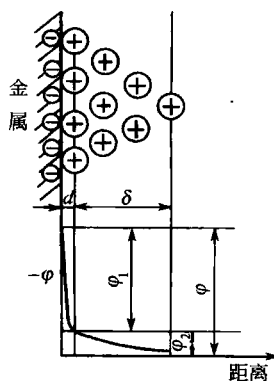


图 1-3 双电层电位跃

上述各类双电层都具有以下特点：

i. 双电层两层“极板”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）中；

ii. 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电极；

iii. 双电层犹如平板电容器，由于两侧之间的距离非常小（一般约为 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ），这个“电容器”中的电场强度高，据估计其电场强度达 $10^7 \sim 10^8 \text{ V/cm}$ 。

双电层的形成必然在界面引起电位跃，如图 1-3 所示。双电层总电位跃 $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ ， φ_1 为紧密层电位跃， φ_2 为分散层电位跃。电位跃是矢量，当金属侧带负电时，双电层电位跃为负值；金属侧带正电时，双电层电位跃为正值。

1.1.3 电极电位

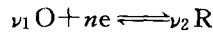
习惯上通常把由电极反应使电极和溶液界面上建立起来的双电层电位跃称为**电极电位**（也称为**电极电势**，electrode potential，简称电位），是一个矢量，其数值由电极本身、电解液浓度、温度等因素决定，包括平衡电极电位和非平衡电极电位。绝对的电极电位无法测得，可以通过测量电池电动势的方法测出一个电极相对于某一电极的相对电极电位。常见的电极电位是半电池反应“ $\text{O} + e \rightleftharpoons \text{R}$ ”相对于标准氢电极（SHE）而言的，是“氧化态/还原态（O/R）”电位，有正负之分。

1.1.3.1 平衡电极电位

当电极反应正逆过程的电荷运送速度和物质迁移速度相等时，反应达到动态平衡状态。当电极反应正逆过程的电荷和物质都处于平衡状态时的电极电位称为**平衡电极电位**或**可逆电位**，用 E_e 表示，没有特殊说明时一般将“ E_e ”简写为“ E ”，是由可逆反应建立起来的电位。特别地，当参加电极反应的物质处于标准状态下，即溶液中该种物质的离子活度为 1、温度为 298K、气体分压为 101325Pa (1atm) 时，电极的平衡电极电位称为电极的**标准电极电位** (standard electrode potential)，用 E^\ominus 表示。国际上规定标准氢电极电位为零，在没有特殊说明条件下，其他电极的电极电位都是以标准氢电极为基准。

虽然电极电位是基于半电池反应“ $\text{O} + e \rightleftharpoons \text{R}$ ”，但是为了讨论和书写方便，将电极反应与氧化还原反应的书写格式一致，本书仍采用习惯的“反应物在反应方程式的左边，生成物在反应方程式的右边，整个反应中电子前面的符号为正”的原则，因此，对于阳极反应，失去电子发生氧化反应的物质写在电极反应左边，电子写在电极反应右边；而对于阴极反应，得到电子发生还原反应的物质写在电极反应左边，电子也写在电极反应左边。

可逆氧化还原反应的电极电位可以由能斯特方程(Nernst equation) 进行计算。对于一般的可逆氧化还原电极反应



其电极电位 $E_{\text{O/R}}$ 为

$$E_{\text{O/R}} = E_{\text{O/R}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}^{\nu_1}}{a_{\text{R}}^{\nu_2}} \quad (1-1)$$

式中 $E_{\text{O/R}}$ ——电极在给定条件下的平衡电极电位, V;

$E_{\text{O/R}}^{\circ}$ ——电极的标准电极电位, V;

O——氧化态物质;

R——还原态物质;

ν_1, ν_2 ——氧化态物质和还原态物质的反应系数;

R——气体常数, 8.314J/(K·mol);

F——法拉第常数, 96500C/mol;

T——绝对温度, K;

n——电极反应中转移的电子数, 等于金属化合价的变化数;

a_{O} ——氧化态物质的活度;

a_{R} ——还原态物质的活度。

需要指出的是: 与常见氧化还原方程式一样, 电极反应中氧化态物质和还原态物质的反应系数不一定相同。在利用 Nernst 方程进行计算时, 当电极反应中氧化态物质和还原态物质的反应系数相同时, 不用考虑系数的影响; 但是, 当电极反应中氧化态物质和还原态物质的反应系数不同时, 必须考虑反应系数对电极反应的影响, 而且有 H^+ 参与时也应考虑 H^+ 活度的影响, 如电极反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 的 Nernst 方程为

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{RT}{6F} \ln \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}$$

只有当氧化态和还原态的反应系数相等时, 即 $\nu_1 = \nu_2$, Nernst 方程(1-1) 才可以简化为

$$E_{\text{O/R}} = E_{\text{O/R}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (1-2)$$

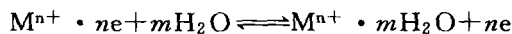
为了计算方便, 往往将自然对数前面乘以 2.3 而转化为常用对数, 由于 R、F 为常数, 这样 25℃时的 Nernst 方程(1-2) 又可简化为

$$E_{\text{O/R}} = E_{\text{O/R}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (1-3)$$

当电极反应中还原态活度为 1 时, 即 $a_{\text{R}} = 1$, 则 Nernst 方程(1-3) 可以进一步简化为

$$E_{\text{O/R}} = E_{\text{O/R}}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg a_{\text{O}} \quad (1-4)$$

特殊的, 对于金属作还原态的电极反应, 如果金属浸入含有同种金属离子的溶液中, 那么参与物质迁移的是同一种金属离子。当金属失去电子成为阳离子进入溶液与溶液中的金属离子沉积到金属表面的速度相等时, 反应达到动态平衡, 也就是正逆过程的物质迁移和电荷运送速度都相同, 即



此时, 该电极上具有一个恒定的平衡电极电位或可逆电位, 其数值主要取决于金属的本性, 同时又与溶液的浓度、温度等因素有关。由于该电极反应的氧化态和还原态的系数相等, 金属在给定溶液中的平衡电极电位 E 可以由金属的标准电极电位 E° 通过 Nernst 方程

(1-2) 进行计算。

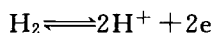
将各种金属的标准电极电位按大小从低到高依次排列成表, 得到金属的电动序 (electrochemical series) 或标准电位序 (standard potential series), 见表 1-2。金属的电动序表明了金属以离子状态进入溶液的倾向大小, 值越小, 金属越容易失去电子, 以离子状态进入溶液的趋势越大。以规定为零的标准氢电极电位为分界线, 电位比氢的标准电极电位负 (低) 的金属称为负电性金属, 电位比氢的标准电极电位正 (高) 的金属称为正电性金属。

表 1-2 部分金属的电动序 (对于 $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne$ 电极反应的标准电极电位)

金属	电极反应	标准电极电位 E°/V	金属	电极反应	标准电极电位 E°/V
锂	$Li \rightleftharpoons Li^+ + e$	-3.045	镉	$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$	-0.40
铯	$Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e$	-3.02	铟	$In \rightleftharpoons In^{3+} + 3e$	-0.34
铷	$Rb \rightleftharpoons Rb^+ + e$	-2.99	铊	$Tl \rightleftharpoons Tl^+ + e$	-0.338
钾	$K \rightleftharpoons K^+ + e$	-2.92	钴	$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e$	-0.277
钡	$Ba \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2e$	-2.90	镍	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e$	-0.25
钙	$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2e$	-2.87	锡	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e$	-0.136
钠	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2.71	铅	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0.126
镁	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2.37	铁	$Fe \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3e$	-0.036
铝	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1.66	氢	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0
钛	$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2e$	-1.63	锑	$Sb \rightleftharpoons Sb^{3+} + 3e$	+0.20
	$Ti \rightleftharpoons Ti^{3+} + 3e$	-1.21	铋	$Bi \rightleftharpoons Bi^{3+} + 3e$	+0.23
钒	$V \rightleftharpoons V^{2+} + 2e$	-1.18	铜	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0.345
锰	$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2e$	-1.18		$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e$	+0.521
铌	$Nb \rightleftharpoons Nb^{3+} + 3e$	-1.1	银	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0.799
铬	$Cr \rightleftharpoons Cr^{2+} + 2e$	-0.913	铑	$Rh \rightleftharpoons Rh^{3+} + 3e$	+0.80
锌	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0.762	汞	$Hg \rightleftharpoons Hg^+ + e$	+0.854
铈	$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0.71	钯	$Pd \rightleftharpoons Pd^{2+} + 2e$	+0.987
镓	$Ga \rightleftharpoons Ga^{3+} + 3e$	-0.52	铂	$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e$	+1.2
铁	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0.44	金	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+1.42

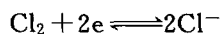
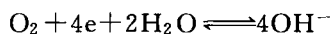
1.1.3.2 气体电极的平衡电位

将金属铂浸入酸性溶液中, 不断地向溶液内通入氢气, 于是铂的表面上会吸附一些氢气。这些吸附的氢与溶液中的氢离子之间就会发生 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ 和 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 的反应。反应中放出或吸收的电子均由金属铂存储或供给。当反应达到动态平衡时, 即



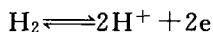
铂与溶液界面上形成稳定的双电层并有一个相应的稳定电位。由于参加电极反应的是吸附在铂表面的氢而不是金属铂本身, 因此这个电位实质上是氢电极的平衡电极电位, 而金属铂只是起氢电极的载体作用, 或者说是一个惰性电极。

不仅金属铂能够吸附氢形成氢电极, 其他许多金属或能导电的非金属材料也能吸附氢形成氢电极。此外, 被吸附的气体除了氢外, 还可以是氧、氯等并形成相应的氧电极、氯电极等。同样, 在达到动态平衡时



将建立起氧或氯的平衡电极电位。

由于气体电极的平衡电位是由气体可逆吸附得到的, 故也可以用 Nernst 方程计算, 例如氢电极



氢的平衡电位 E_H 可以由其标准电极电位 E_H° 通过 Nernst 方程(1-1) 按照下式进行计算