



普通高等教育“十二五”规划教材

能源动力类专业

电厂设备的 腐蚀与控制

陈颖敏 主编

行业
精品



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS



普通高等教育“十二五”规划

能源动力类专业

电厂设备的 腐蚀与控制

主编 陈颖敏
编写 李志勇
主审 孙汉文 张胜寒



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书为普通高等教育“十二五”规划教材。

本书主要叙述了金属腐蚀与控制的基本理论和规律以及电厂热力设备的腐蚀及其控制方法,系统地介绍了金属腐蚀与控制的基本理论,包括金属腐蚀热力学和动力学原理、析氢腐蚀和耗氧腐蚀、金属钝化、局部腐蚀、高温腐蚀;介绍了热力设备腐蚀与控制方法,包括热力设备的氧腐蚀和酸性腐蚀、锅炉的腐蚀与控制、凝汽器的腐蚀与控制等。此外,本书还介绍了核电设备的腐蚀与控制。

本书可作为普通高等院校本科环境工程、应用化学工程、水质科学与工程专业教材,也可作为工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电厂设备的腐蚀与控制/陈颖敏主编. —北京:中国电力出版社, 2014. 2

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978 - 7 - 5123 - 5348 - 0

I. ①电… II. ①陈… III. ①电厂设备防腐—高等学校—教材 IV. ①TM62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 298873 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2014 年 2 月第一版 2014 年 2 月北京第一次印刷
787 毫米×1092 毫米 16 开本 15 印张 363 千字
定价 27.00 元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

前 言

金属的腐蚀与控制关系到能源、资源、材料、环境等一系列社会和经济问题。金属材料在使用过程中发生腐蚀是常见的,腐蚀造成了大量自然资源的浪费,给国民经济带来巨大损失。大量事实表明,尽管腐蚀不可避免,但却可以控制。所以,了解腐蚀发生的原因以及材料在不同环境中的腐蚀特性、规律和控制腐蚀的方法十分重要。随着我国电力工业的发展,热能动力设备的腐蚀及其控制越来越重要,采取合适方法控制热力设备的腐蚀,这直接关系到设备的寿命及经济安全运行。

电厂设备腐蚀与控制是华北电力大学应用化学专业的必修课程,是河北省省级精品课程。学习本课程的目的是使学生掌握金属腐蚀与控制的基本理论和规律,掌握电厂热力设备的腐蚀及其控制方法。

本书根据华北电力大学“热力设备腐蚀与防护”课程的教学大纲,通过多年教学实践,不断摸索、总结、修改而成。本书由陈颖敏统稿,并编写第一~十二章,华北电力大学李志勇编写第十三、十四章。本书实用性强,既可作为普通高等院校本科教材,也可作为工程技术人员的参考书。

本书由河北大学孙汉文教授和华北电力大学张胜寒教授审阅,审稿老师提出了许多宝贵的意见和建议,在此深表感谢!

编 者

2014年1月

目 录

前言

第一章 概述	1
第一节 腐蚀概念及术语	1
第二节 金属腐蚀的分类	3
第三节 金属腐蚀速度的评定方法	4
思考题与习题	6
第二章 金属腐蚀过程热力学	8
第一节 腐蚀电池	8
第二节 电化学腐蚀倾向判据	13
第三节 电位 - pH 图及其应用	16
思考题与习题	26
第三章 金属腐蚀过程动力学	28
第一节 极化作用	28
第二节 腐蚀极化图及其应用	33
第三节 活化极化控制的腐蚀动力学方程	38
第四节 浓差极化控制的腐蚀动力学方程	41
第五节 混合电位理论的应用	43
思考题与习题	46
第四章 析氢腐蚀和耗氧腐蚀	47
第一节 析氢腐蚀	47
第二节 耗氧腐蚀	53
思考题与习题	58
第五章 金属的钝化	60
第一节 金属的钝化现象	60
第二节 阳极钝化过程	61
第三节 钝化理论	65
第四节 金属的电化学保护	66
思考题与习题	74
第六章 金属的局部腐蚀	75
第一节 电偶腐蚀	75

第二节	缝隙腐蚀	78
第三节	孔蚀	80
第四节	晶间腐蚀	84
第五节	选择性腐蚀	86
第六节	应力腐蚀破裂	87
第七节	磨损腐蚀	92
第八节	氢损伤	93
	思考题与习题	95
第七章	金属的高温腐蚀	96
第一节	高温腐蚀的类型	96
第二节	金属的高温腐蚀理论	98
第三节	锅炉烟气侧的高温腐蚀	107
	思考题与习题	110
第八章	热力设备腐蚀概况与特点	112
第一节	热力设备及其接触的介质环境	112
第二节	超临界、超超临界参数机组的材质与特点	117
第三节	热力设备腐蚀的特点	120
	思考题与习题	123
第九章	热力设备的氧腐蚀和酸性腐蚀	124
第一节	热力设备的氧腐蚀	124
第二节	热力设备的酸性腐蚀	134
第三节	设备的停用腐蚀	139
	思考题与习题	143
第十章	锅炉的腐蚀与控制	144
第一节	锅炉的碱腐蚀	144
第二节	锅炉的酸性腐蚀	147
第三节	锅炉的介质浓缩腐蚀	149
第四节	锅炉腐蚀的控制	152
第五节	直流锅炉的腐蚀与控制	158
第六节	锅炉的应力腐蚀	164
	思考题与习题	170
第十一章	凝汽器的腐蚀与控制	171
第一节	凝汽器管与管板材料	171
第二节	凝汽器铜管的腐蚀形态	173
第三节	凝汽器腐蚀的控制	183

思考题与习题·····	188
第十二章 汽轮机与过热器的腐蚀与控制·····	189
第一节 汽轮机的腐蚀与控制·····	189
第二节 过热器、再热器的腐蚀·····	192
思考题与习题·····	196
第十三章 锅炉的化学清洗·····	197
第一节 锅炉化学清洗的目的·····	197
第二节 化学清洗常用药品·····	198
第三节 化学清洗方案的确定·····	203
第四节 化学清洗步骤·····	206
第五节 清洗效果检查和废液处理·····	208
思考题与习题·····	209
第十四章 核电设备的腐蚀与控制·····	210
第一节 核电设备与材料·····	210
第二节 锆合金的腐蚀与控制·····	213
第三节 镍基合金的腐蚀与控制·····	217
第四节 不锈钢的腐蚀与控制·····	219
第五节 钛及钛合金的腐蚀与控制·····	222
第六节 腐蚀产物的转移和沉积·····	224
第七节 核电设备腐蚀的控制·····	225
思考题与习题·····	231
参考文献·····	232

第一章 概 述

人类开始使用金属后不久便提出了防腐蚀问题。我国商代就已冶炼出了锡青铜。18世纪中叶以后,随着工业的迅速发展,尤其是腐蚀电化学概念的提出,法拉第(Faraday)定律、能斯特(Nernst)定律、热力学腐蚀图等的产生,电极动力学过程理论的创立,为金属腐蚀与防护科学的发展创造了条件。

金属腐蚀给国民经済会带来巨大损失。金属腐蚀遍及国民经济和国防建设的各个领域,危害很大。据统计,全世界每年因金属腐蚀造成的损失达7000亿美元,约占各国国民生产总值的2%~4.7%。钢铁的腐蚀总量约为全年总产量的20%。约10%的钢铁变为无法回收的铁锈,约有30%的设备因腐蚀而报废。在我国由于金属腐蚀造成经济损失约占国民生产总值的4%。可见,金属腐蚀所造成的直接经济损失是很可观的。因此,研究金属腐蚀规律,防止金属腐蚀破坏是国民经济建设中迫切需要解决的问题。

第一节 腐蚀概念及术语

一、腐蚀定义

金属腐蚀科学是20世纪30年代发展起来的涉及金属学、物理化学、电化学和力学等学科的一门综合性交叉学科。金属材料是广泛应用的工程材料,在其使用过程中,将会受到不同形式的直接或间接的破坏。其中主要且最常见的破坏形式是断裂、磨损和腐蚀,这三种破坏形式已发展成为三个独立的边缘性学科。金属腐蚀成为一门独立的学科,并在不断发展。

金属腐蚀是研究金属材料在其周围环境(介质)作用下发生破坏以及如何减缓或防止这种破坏的科学。根据金属腐蚀的本质,通常将金属腐蚀(corrosion)定义为:金属与周围环境(介质)之间发生化学或电化学作用而引起金属材料的破坏或变质。金属腐蚀是一个化学过程,而且是由于金属原子从金属状态转变为化合物的非金属状态所致。目前,腐蚀定义也应用于塑料、木材、陶瓷等非金属材料的变质损坏。本书只涉及金属腐蚀。

金属腐蚀发生在金属与介质之间的相界面上。由于金属与介质之间发生化学或电化学多相反应,使金属原子变成氧化态。显然,金属及其环境所构成的腐蚀体系以及该体系中发生的化学或电化学反应就是金属腐蚀所研究的主要对象。

金属在发生腐蚀时,同时也会发生外貌变化,如金属表面出现小孔、溃疡斑等,金属的机械性能、组织结构也发生变化。特别是当金属还未腐蚀到破坏或严重变质的程度,已足以造成设备事故或损坏。

学习和研究金属设备腐蚀与控制科学的主要目的和内容在于:

- (1) 研究和了解金属设备与环境介质作用的普遍规律。不仅从热力学角度研究金属腐蚀的可能性,而且主要是从动力学角度研究腐蚀速度和腐蚀机理。
- (2) 研究和了解金属设备在不同条件下发生腐蚀的原因及防止金属腐蚀的措施。
- (3) 研究和掌握金属腐蚀速度的测试方法、腐蚀评定方法及腐蚀监控技术等。

二、腐蚀术语

与腐蚀有关的科技术语较多，在此只列举一些常用术语。

工作电极 (working electrode)：在化学电池中的试验电极或试样电极。

开路电位 (open circuit potential)：在未通电流时所测得的电极的电位。

平衡电位 (equilibrium potential)：按能斯特方程式确定的处于标准平衡态的电极电位。

腐蚀电位 (corrosion potential)：在特定的浓度、时间、温度、充气、流速等条件下，正在腐蚀的金属所显示出的电位，也称为静止电位或稳态电位。

电动序 (electromotive force series)：根据元素的标准电极电位排列出的顺序（相对于 SHE）。

电偶序 (galvanic series)：根据金属在某些特定介质（如海水）中的相对腐蚀电位而排列出的顺序。

电偶腐蚀或双金属腐蚀 (galvanic corrosion or bimetallic corrosion)：由于不同金属接触形成电偶电池产生的电流使腐蚀加速。

石墨化腐蚀 (graphitization)：灰口铸铁中金属成分被选择性腐蚀，余下网状的、完整无损的石墨。

点腐蚀或孔蚀 (pitting)：点数很少但穿透深的高度局部化的腐蚀。

沉积物腐蚀 (deposit attack or deposit corrosion)：由于在金属表面上的沉积物引起浓差电池而导致的点蚀。

丝状腐蚀 (filiform corrosion)：在膜下呈紊乱发丝状分布的腐蚀。

晶间腐蚀 (intergranular corrosion)：在金属及合金的晶界上优先发生的腐蚀。

磨损腐蚀 (erosion corrosion)：由于运动介质的摩擦作用使腐蚀加速。

缝隙腐蚀 (crevice corrosion)：在金属与非金属或两种金属之间的缝隙中由于形成浓差电池所引起的腐蚀。

空泡腐蚀 (cavitation)：在流体中于固 - 液界面处由于气泡的崩溃而引起的材料损伤。

腐蚀疲劳 (corrosion fatigue)：腐蚀性介质与交变应力联合作用而引起的金属断裂。

腐蚀疲劳极限 (corrosion fatigue limit)：在指定腐蚀介质中于特定的循环周期次数内，金属不发生断裂的最大交变应力值。

应力腐蚀破裂 (stress corrosion cracking)：由于表面拉应力和腐蚀介质共同作用使金属提前破裂。

结瘤腐蚀 (tuberculation)：在表面上分散产生瘤状突起的局部腐蚀。

碱脆 (caustic embrittlement)：碳钢在碱性溶液中产生的应力腐蚀破裂的一种形式。

脆性 (embrittlement)：金属或合金严重地失去了塑性。

氢脆 (hydrogen embrittlement)：由于氢的作用而使金属变脆。

氢鼓泡 (hydrogen blistering)：在塑性较好的金属表面上由于内部氢的压力而形成的凸起鼓泡。

冲蚀 (impingement attack)：由于湍流或冲击液流的作用在某些部位产生的局部磨损腐蚀。

剥蚀 (exfoliation)：形成一层厚厚的层状松散腐蚀产物。

氧化皮 (scaling)：高温下金属表面上形成的一层腐蚀产物。

活化态 (active): 金属趋向于腐蚀的状态。

钝态 (passive): 某种金属所处的状态比它在电动序中的位置所表现的更不活泼, 即其行为更耐蚀, 这是一种表面现象。

钝性 (passivity): 活化态金属变为钝态的性质。

第二节 金属腐蚀的分类

由于腐蚀环境、腐蚀材料、腐蚀机理多种多样, 金属腐蚀有不同的分类方法, 常见的几种分类方法如下。

一、按腐蚀机理分类

根据腐蚀机理可分为化学腐蚀 (chemical corrosion) 和电化学腐蚀 (electrochemical corrosion)。

化学腐蚀是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。其反应特点是金属表面的原子与非电解质中的氧化剂直接发生氧化还原反应形成腐蚀产物, 腐蚀过程中无电流产生。纯化学腐蚀的情况不多, 主要为金属在干燥气体中的腐蚀和在无水的有机液体或气体中的腐蚀。金属的高温氧化并非单纯的化学腐蚀。

电化学腐蚀是指金属表面与电解质发生电化学反应而引起的破坏。它的腐蚀反应分为两个相对独立并可同时进行的过程, 即阳极氧化过程和阴极还原过程。由于在被腐蚀的金属表面上存在着在空间或时间上分开的阳极区和阴极区, 腐蚀反应过程中电子的传递可通过金属从阳极区流向阴极区, 其结果必有电流产生。电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀。电化作用既可单独引起金属腐蚀, 又可与机械、生物作用共同导致金属腐蚀。金属的电化学腐蚀是本书的重点。

二、按腐蚀形态分类

根据腐蚀形态不同, 腐蚀可分为全面腐蚀 (general corrosion) 和局部腐蚀 (localized corrosion)。

全面腐蚀是指金属表面几乎全面遭受腐蚀的情况。全面腐蚀又有均匀腐蚀与不均匀腐蚀之别。均匀腐蚀整个金属表面上各部分的腐蚀速度相同。均匀腐蚀的危害性最小, 设计金属结构时较易控制。不均匀腐蚀虽然同样发生在整个金属表面上, 但各部分的腐蚀速度相差较大。如腐蚀像斑点一样分布于金属表面的斑状腐蚀和溃疡腐蚀 (又称脓疱腐蚀)。

局部腐蚀是指只有一部分金属遭受腐蚀的情况, 其危害性比全面腐蚀大得多。局部腐蚀类型主要有点 (孔) 蚀、晶间腐蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀、剥蚀、应力作用下的腐蚀等, 如图 1-1 所示。

三、按腐蚀环境分类

根据腐蚀环境不同, 腐蚀可分为干腐蚀 (dry corrosion) 和湿腐蚀 (wet corrosion)。

金属在露点以上常温干燥气体中氧化, 生成很薄的表面腐蚀产物, 使金属失去光泽, 称之为失泽, 为化学腐蚀机理。金属在高温气体中氧化 (腐蚀), 生成氧化皮, 在热应力和机械应力下可使氧化皮剥落, 为高温腐蚀。二者均属于干腐蚀。

湿腐蚀是指金属在潮湿环境和含水介质中的腐蚀。大部分常温湿腐蚀属于此类, 如大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀、高温高压水中的腐蚀等, 为电化学腐蚀机理。

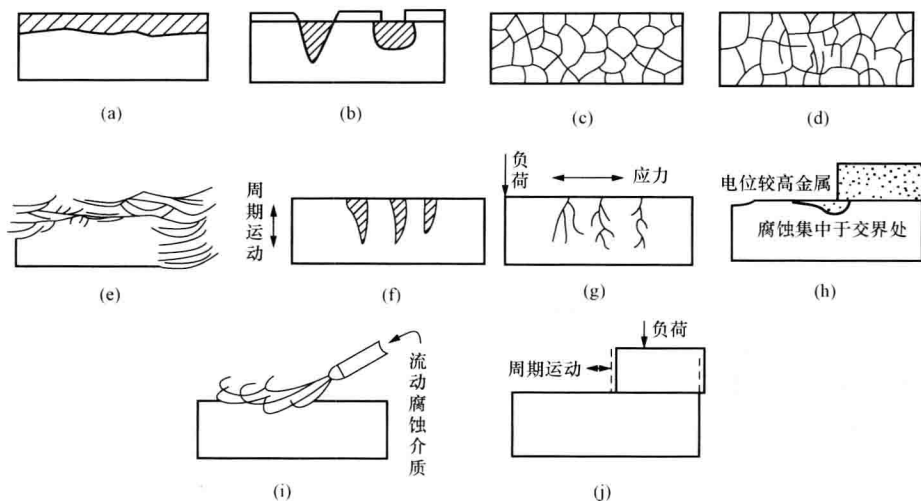


图 1-1 几种不同类型的局部腐蚀示意

(a) 全面腐蚀；(b) 孔蚀；(c) 晶间腐蚀；(d) 穿晶腐蚀；(e) 剥蚀
(f) 腐蚀疲劳；(g) 应力腐蚀破裂；(h) 电偶腐蚀；(i) 冲蚀；(j) 磨损腐蚀

第三节 金属腐蚀速度的评定方法

定量研究金属的腐蚀破坏很重要。腐蚀破坏形式不同，金属腐蚀破坏程度的评定方法也不同。一般分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。全面腐蚀通常用平均腐蚀速度来衡量，可以根据金属腐蚀前后质量的变化或电流密度来表示腐蚀速度。

一、重量法

根据金属腐蚀前后质量的变化评定金属腐蚀程度的方法称为重量法。该法把金属因腐蚀而发生的质量变化换算成相当于单位金属表面积 (m^2)、单位时间 (h) 内的质量变化的数值，具体可用失重法和增重法表示。在增加部分质量时，是指试样经腐蚀后带有全部腐蚀产物的质量与腐蚀前的质量之间的差值。因此，可根据腐蚀产物容易除去与否来选用失重法或增重法表示。

1. 失重法

这种方法适于腐蚀产物易脱落或易清除的情况。失去部分质量是指金属腐蚀前的质量与清除腐蚀产物后的质量之间的差值。用单位面积单位时间内金属失去的质量表示腐蚀速度，即

$$v_{-} = \frac{m_0 - m_1}{St} \quad (1-1)$$

式中 v_{-} ——腐蚀速度 (以失重表示)， $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ；

m_0 ——试样腐蚀前的质量，g；

m_1 ——试样清除腐蚀产物后的质量，g；

S ——试样金属表面积， m^2 ；

t ——腐蚀时间，h。

2. 增重法

当腐蚀产物完全牢固地附着在试样表面时,可用增重法表示腐蚀速度。用单位面积单位时间内金属增加的质量表示腐蚀速度,即

$$v_+ = \frac{m_2 - m_0}{St} \quad (1-2)$$

式中 v_+ ——腐蚀速度(以增重表示), $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

m_2 ——带有全部腐蚀产物的试样质量, g 。

以质量变化表示的腐蚀速度的单位还有 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 、 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 等。

二、深度法

工程上,金属腐蚀的深度或构件变薄的程度直接影响使用寿命,因此,采用深度法评定金属腐蚀速度更具有实际意义。该法是把金属腐蚀的质量换算成相当于单位时间内腐蚀掉的厚度。将 v_- 换算为腐蚀深度,即

$$v_t = \frac{v_-}{\rho} \times \frac{24 \times 365}{1000} = 8.76 \times \frac{v_-}{\rho} \quad (1-3)$$

式中 v_t ——腐蚀深度, mm/a ;

ρ ——金属密度, g/cm^3 ;

v_- ——失重腐蚀速度, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

8.76——单位换算系数。

表 1-1 为常用腐蚀速度单位的换算系数, $A = B \times K$ 。

表 1-1 常用腐蚀速度单位的换算系数 K

$\begin{matrix} A \\ \backslash \\ B \end{matrix}$	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	$\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$	mm/a	in/a	mil/a
$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	1	240	$8.76/\rho$	$0.3449/\rho$	$344.9/\rho$
$\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$	0.004167	1	$0.0365/\rho$	$0.001437/\rho$	$1.437/\rho$
mm/a	0.1142ρ	27.4ρ	1	0.0394	39.4
in/a	2.899ρ	696ρ	25.4	1	1000
mil/a	0.002899ρ	0.696ρ	0.0254	0.001	1

对于均匀腐蚀,根据每年腐蚀深度的不同,可将金属的耐蚀性按十级标准和三级标准分类。但各国制定的评定标准尚未统一,我国金属耐蚀性三级标准见表 1-2。

表 1-2 金属耐蚀性的三级标准

耐蚀性分类	耐蚀性等级	腐蚀速度 (mm/a)
耐用	1	<0.1
可用	2	$0.1 \sim 1.0$
不可用	3	>1.0

三、容量法

发生析氢腐蚀时,如果氢气析出量与金属的腐蚀量成正比,则可用单位时间内单位试样表面积析出的氢气体表示金属的腐蚀速度。

$$v_V = \frac{v_0}{St} \quad (1-4)$$

式中 v_V ——氢气容积表示的腐蚀速度, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$;

v_0 ——换算成 0°C 、 760mmHg 柱时的氢气体积, cm^3 。

四、以电流密度表示腐蚀速度

电化学腐蚀过程中, 被腐蚀金属作为阳极, 发生氧化反应而不断溶解, 同时释放出电子。根据法拉第定律, 阳极每溶解 1mol 金属, 通过的电量为 $1F$, 即 96500C 。据此可求出阳极溶解的金属量, 即

$$\Delta m = \frac{AIt}{nF} \quad (1-5)$$

式中 Δm ——阳极溶解的金属量, g ;

A ——金属的原子量;

I ——电流强度, A ;

t ——通电时间 (反应时间), s ;

n ——电子转移数;

F ——法拉第常数, $1F=96500\text{C/mol}$ 。

对于均匀腐蚀, 整个金属表面的面积 S 可看作阳极面积, 所以腐蚀电流密度 i_{corr} 为 I/S 。腐蚀速度 v_- 与 i_{corr} 间的关系为

$$v_- = \frac{\Delta m}{St} = \frac{A}{nF} i_{\text{corr}} \quad (1-6)$$

显然, $v_- \propto i_{\text{corr}}$ 。所以可用 i_{corr} 表示金属的电化学腐蚀速度。以腐蚀深度表示的腐蚀速度与腐蚀电流密度 i_{corr} 的关系为

$$v_t = \frac{\Delta m}{\rho St} = \frac{A}{nF\rho} i_{\text{corr}} \quad (1-7)$$

若 i_{corr} 的单位为 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 金属密度 ρ 的单位为 g/cm^3 , 则以不同单位表示的腐蚀速度为

$$v_- = 3.73 \times 10^{-4} \times \frac{A}{n} i_{\text{corr}} \quad \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \quad (1-8)$$

$$v_t = 3.27 \times 10^{-3} \times \frac{A}{n\rho} i_{\text{corr}} \quad (\text{mm/a}) \quad (1-9)$$

必须指出, 上述方法仅适用于均匀腐蚀速度的评定, 而局部腐蚀速度及其耐蚀性的评定较复杂, 一般不能用上述方法表示腐蚀速度。例如点蚀速度可用点蚀因子表示, 它是蚀孔最深处与平均腐蚀深度的比值。局部腐蚀结果必然产生金属结构有效断面的减小和应力集中, 使金属机械性能下降。因此, 可通过拉伸、扭转等力学性能试验来间接评定腐蚀破坏的程度。



思考题与习题

1. 何谓腐蚀? 举例说明研究金属腐蚀的重要意义。
2. 金属腐蚀分类的根据是什么? 可分为几大类?

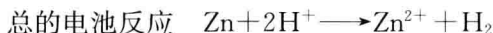
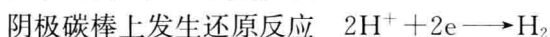
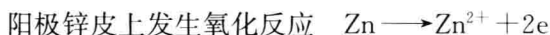
3. 表示均匀腐蚀速度的方法有哪些? 它们之间有何联系?
4. 金属的均匀腐蚀和局部腐蚀在腐蚀程度表示方法和耐蚀性评定上有何不同?
5. 已知铁在一定介质中的腐蚀电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 求其腐蚀速度 v_- 和 v_+ 。铁在此介质中是否发生腐蚀? (铁的密度 $\rho=7.87\text{g}/\text{cm}^3$)
6. 表面积为 20cm^2 的铜试样, 试验前称重为 41.533 g , 放入一定介质中 2h (生成 Cu_2O), 取出去膜以后, 称其质量为 41.533 g , 试用耐蚀性三级标准评定铜的耐蚀性。

第二章 金属腐蚀过程热力学

第一节 腐 蚀 电 池

一、原电池

最常见的原电池是由中心碳棒（正极）、外围锌皮（负极）及两极间的电解质溶液组成。在外电路接一小灯泡，当外电路接通时，灯泡会通电发亮。两电极与电解质之间的电化学反应为



伴随着反应，电池的锌皮不断被离子化，失去的电子在外电路中形成电流。金属锌离子化的结果就是腐蚀破坏。电池中离子的迁移和电子流动的动力是两电极之间的电位差——电池电动势。金属电化学腐蚀的难易，在热力学上取决于腐蚀电池的电位差大小。

由此可见，整个原电池的电化学过程是由阳极的氧化过程、阴极的还原过程及电子和离子的流动过程组成，且整个电池体系形成一个回路。

二、腐蚀电池

金属在电解质溶液中的腐蚀现象是电化学腐蚀，是腐蚀电池作用的结果。腐蚀电池实际上是一个短路原电池。

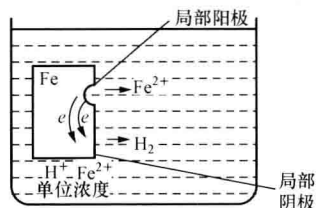


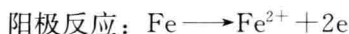
图 2-1 铁在无氧酸中的电化学腐蚀

自然界中大多数腐蚀现象是在电解质溶液中发生的。例如，金属在水溶液中的腐蚀、金属在潮湿大气中的腐蚀、金属在土壤中的腐蚀等，都属于电化学腐蚀。其实质就是浸在电解质溶液中的金属表面上，形成以金属阳极溶解、腐蚀剂发生阴极还原的腐蚀电池。绝大多数情况下，这种腐蚀电池是短路原电池。

例如：将一片碳钢浸入不含氧的稀盐酸中，可发现铁被腐蚀溶解，同时有氢气析出，如图 2-1 所示，其离子反应式为



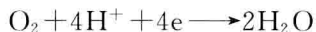
可见，在浸入不含氧的稀盐酸中的碳钢片上，同时进行着两个电极反应，即铁氧化为铁离子和 H^+ 还原为 H_2 。



金属在没有其他外界影响的情况下自发溶解时，阳极反应的速度与阴极反应的速度相等，否则，金属会自发地带电，显然，这是不可能的。不管有几个阳极反应或阴极反应在进行，腐蚀时总的氧化速度总是等于总的还原速度。例如，浸在含氧稀盐酸中碳钢片的自腐蚀过程，其阳极过程和阴极过程为

阳极反应： $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$

阴极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$



将锌与铜相接触并浸入稀盐酸中，如图 2-2 所示。可以看出锌加速腐蚀，同时在铜片上有大量氢气气泡逸出。阳极锌失去的电子流向阴极铜，与阴极铜表面上溶液中的 H^+ 结合形成氢原子并且聚合成氢气逸出。腐蚀介质中 H^+ 不断消耗，吸收了阳极锌离子化所提供的电子。

由此可知，电化学腐蚀过程是由于介质中存在着电极电位高于金属的电极电位的氧化性物质所致。这种氧化性物质的电极反应和金属的电极反应构成了原电池中的阴极反应和阳极反应，氧化性物质发生还原反应，金属发生氧化反应，因此在两极间有电流流动。但是，腐蚀过程中形成的这种原电池作用，其阳极和阴极间是短路连接的，即电子回路短接，这种电池对外不能做有用功，只能导致金属材料破坏，腐蚀过程中所放出的化学能全部转变为无法利用的热能散失在环境中。把这种只能导致金属材料破坏而不能对外界做有用功的短路原电池称为腐蚀原电池，简称为腐蚀电池。

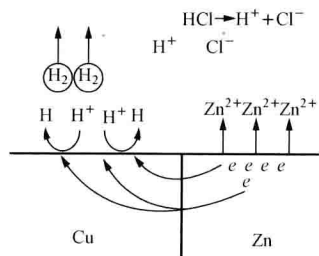


图 2-2 与铜接触的锌在稀盐酸中溶解示意

因此，腐蚀过程中形成的这种原电池作用，其阳极和阴极间是短路连接的，即电子回路短接，这种电池对外不能做有用功，只能导致金属材料破坏，腐蚀过程中所放出的化学能全部转变为无法利用的热能散失在环境中。把这种只能导致金属材料破坏而不能对外界做有用功的短路原电池称为腐蚀原电池，简称为腐蚀电池。

三、腐蚀电池的电化学历程

以上讨论了腐蚀电池的形成。可以看出，这类电池与作为电源用的干电池或蓄电池有明显区别。腐蚀电池多为短路原电池，对外不能做有用功，只能导致金属材料破坏，但其电化学历程是类似的。

一个腐蚀电池必须包括阴极、阳极、电解质溶液和外电路四个不可分割的部分。由电化学可知，凡是发生氧化反应的电极为阳极，凡是发生还原反应的电极为阴极。可见，金属发生腐蚀时，腐蚀电池的工作历程主要由以下三个基本过程组成。

(1) 阳极过程：金属氧化成离子而进入溶液，并将当量的电子留在金属上，即



(2) 阴极过程：溶液中的氧化性物质在阴极还原，即从阳极流过来的电子被阴极表面溶液中能够接受电子的物质吸收，即



阳极还原反应中能够得电子的氧化性物质 D，在腐蚀学上通常称之为去极化剂 (depolariser)。因为若没有去极化剂，阴极区将由于电子的积累而发生阴极极化阻碍腐蚀的进行。自然界中最常见的阴极去极化剂是溶液中的 O_2 和 H^+ 离子。除析氢反应外， O_2 的还原反应为



(3) 电流的流动：电流的流动在金属中是靠电子从阳极流向阴极；在溶液中是靠离子的迁移，即阳离子从阳极区移向阴极区，阴离子从阴极区移向阳极区。在界面上通过氧化还原反应实现电子的传递。这样，整个电池体系便形成一个回路。

图 2-3 所示为腐蚀电池的工作示意。根据这种电化学腐蚀历程，金属的腐蚀破坏主要集中在阳极区，在阴极区不发生可觉察的金属损失，它只起了传递电子的作用。此外，其他

电子导体如石墨、过渡元素的碳化物和氮化物，某些硫化物（如 PbS、CuS、FeS），都可以在腐蚀电池中成为阴极。特别是灰口铸铁中的石墨、碳钢中的碳化物和渗碳体，钢中的硫化物等。

腐蚀电池工作时上述三个过程既是相互独立的，又是彼此联系的，只要其中一个过程受到阻滞，则整个腐蚀过程会受阻滞，金属的腐蚀速度就会减缓。如果能弄清一个过程进行时受到阻滞的原因，就可以设法采取措施来防止或减缓金属腐蚀。

化学腐蚀时，被氧化的金属与介质中被还原的物质之间的电子交换是直接进行的，氧化与还原是不可分割的，如图 2-4 所示。电化学腐蚀过程中，金属的氧化与介质中物质的还原过程是在不同部位相对独立进行的，电子的传递是间接的。化学腐蚀与电化学腐蚀都起到破坏金属的作用。然而二者是有区别的，见表 2-1。

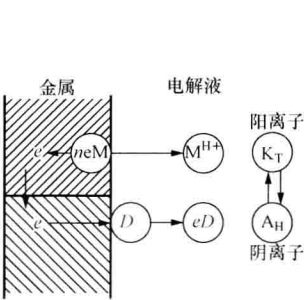


图 2-3 腐蚀电池工作示意

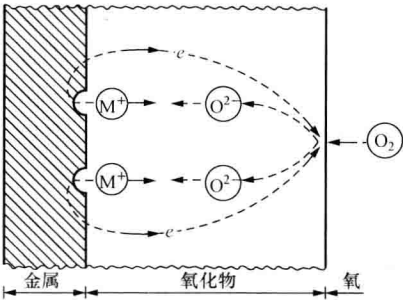


图 2-4 金属的化学氧化过程示意

表 2-1 化学腐蚀与电化学腐蚀的比较

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
反应式	$\sum v_i M_i = 0$ (v_i 为系数, M_i 为反应物质)	$\sum v_i M_i \pm ne = 0$ (n 为电子转移数)
过程推动力	化学位不同	电池电动势
过程规律	化学反应动力学	电极过程动力学
能量转换	化学能与机械能和热	化学能与电功
电子传递	反应物直接碰撞传递, 测不出电流	通过电子在导体阴、阳极上得失, 可测出电流
反应区	碰撞点上瞬时完成	在相互独立的阴、阳极区同时完成
产物	在碰撞点上直接形成产物	一次产物在电极表面, 二次产物在一次产物相遇处
温度	高温条件下为主	低温条件下为主

电化学腐蚀的总反应之所以能分成阳、阴极两个过程，是因为金属中靠电子导电，溶液中靠离子导电，从而使两种载流子间电荷的转移可在不同区域进行，即阳极区失去电子发生氧化反应，阴极区得到电子发生还原反应。尽管这并非电化学腐蚀的必要条件，有时阴、阳极过程也可在同一表面上随时间交替进行，但是阴、阳极反应在空间上分开，从能量上是有利的。所以在多数情况下，电化学腐蚀是以阴、阳极过程在不同区域局部进行为特征的，这是区分电化学腐蚀与化学腐蚀的一个重要标志。

四、电化学腐蚀的次生过程

在金属腐蚀过程中，还应考虑阳极和阴极反应产物在电解质溶液中进一步发生的变化，