

腐蚀电化学原理

曹 楚 南 编著

化 学 工 业 出 版 社

腐蚀电化学原理

曹楚南 编著

化学工业出版社

本书结合腐蚀金属电极的特点论述金属腐蚀过程的电化学原理和有关的电化学研究和测试方法，系统地讨论了发生电化学腐蚀过程的能量条件及能量耗散，均匀腐蚀过程的速度和腐蚀电位与各种热力学和动力学参数的关系，腐蚀金属电极的极化行为，接触腐蚀效应，阴极保护效应，极化电阻及其测量，弱极化曲线的分析利用，电极系统的交流阻抗，金属的钝性和钝化过程，形成局部腐蚀的电化学条件和局部腐蚀发展过程中的自催化效应等问题。是目前仅有的一本专门论述腐蚀电化学的专著。

本书概念比较清晰，论述比较严谨，可以作为电化学专业的补充阅读材料和金属腐蚀与防护专业的科研、设计人员以及大专院校师生参考用书。

腐蚀电化学原理

曹楚南 编著

责任编辑：李志清

封面设计：任辉

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092^{1/32}印张11^{3/4}字数270千字印数1—4,870

1985年12月北京第1版1985年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3718定价2.30元

前 言

本书讨论金属腐蚀过程和研究这个过程的动力学的一些测量方法所涉及的电化学原理，目的在于沟通电化学与金属腐蚀这两门科学。

腐蚀电化学，简单说来，就是以腐蚀金属电极为研究对象的电化学。腐蚀金属电极具有一些特点，如：在没有外电流的自然电位（腐蚀电位）下，腐蚀金属电极表面上有两个或更多个电极反应同时进行，腐蚀电位是两个或多个电极反应相耦合的非平衡电位；从腐蚀金属电极测得的动力学曲线——极化曲线，是两个或多个电极反应的动力学曲线的合成曲线；在许多情况下，腐蚀金属电极实际上是一个多电极系统，而这种多电极系统的形成对于腐蚀破坏的速度和分布有着重要的影响；很多工业用的合金的耐蚀性依靠金属的钝性，钝化膜的生成和破坏对于金属的腐蚀电化学行为总是具有极大的影响；由于腐蚀金属电极的表面状况不断变化，需要发展各种快速的电化学测量方法以追踪腐蚀金属电极在各瞬间的表面状况下的电化学行为等等。腐蚀金属电极的这些特点，使得腐蚀电化学除了具有与电化学的其他领域相同的基本方面外，还有自己的特色。本书力图反映这些特色，虽然也许并不十分成功。但作者认为，作这样的努力还是需要的。显然，限于本人的学识水平，书中的论述远非完备深入。此外，腐蚀电化学本身也正在不断迅速发展，因此作者期望国内有关专家学者共同努力，今后在这一领域能有更好的论著出版。书中错误和不妥之处，请读者指

出，以便在适当的机会予以改正。

在本书的撰写过程中，得到许多同志的鼓励，有的同志并向作者提出了许多宝贵的意见和建议。在此，仅向他们表示衷心的感谢。

曹楚南

1983年11月

目 录

第一章 电极电位与平衡电位	1
1.1 电极系统和电极反应	1
1.2 电化学位	8
1.3 电极电位和平衡电位	14
1.4 奈恩斯特方程式, E_e -pH图	24
1.5 波尔贝图	30
参考文献	36
第二章 非平衡电位	37
2.1 电极反应的过电位	37
2.2 原电池中的不可逆过程, 腐蚀电池	42
2.3 电极反应的耦合, 混合电位	50
2.4 接触腐蚀, 复相电极, 多电极系统	57
参考文献	66
第三章 电极反应速度	67
3.1 电双层结构	67
3.2 电极反应速度	78
3.3 溶液中的扩散过程	90
参考文献	101
第四章 活性区的均匀腐蚀	102
4.1 影响腐蚀电位和腐蚀速度的电化学参数	102
4.2 铁的酸腐蚀	110
4.3 析氢反应	118
4.4 铁的阳极溶解反应	127
参考文献	137

第五章 腐蚀金属电极的极化行为	139
5.1 腐蚀金属电极的极化曲线	139
5.2 接触腐蚀	147
5.3 差数效应和阴极保护效应	157
5.4 杂散电流和交流电的效应	166
参考文献	171
第六章 腐蚀过程动力学参数的测量	172
6.1 延伸到强极化区的电化学测量	172
6.2 弱极化区的电化学测量	178
6.3 线性区的电化学测量	185
参考文献	213
第七章 交流阻抗	215
7.1 电路的交流阻抗	215
7.2 电极系统的交流阻抗	232
7.3 以正弦波激励信号测量交流阻抗的方法	261
7.4 时频转换	273
参考文献	285
第八章 钝化	286
8.1 金属电极的阳极溶解曲线	286
8.2 金属的钝化过程	298
8.3 金属的自钝化过程	303
参考文献	310
第九章 金属的局部腐蚀	311
9.1 导致局部腐蚀的电化学条件	311
9.2 供氧差异腐蚀电池	316
9.3 隙缝腐蚀	323
9.4 钝性金属的小孔腐蚀	328
参考文献	344
第十章 电化学实验技术	345

10.1	电化学测量方法	345
10.2	极化电源	354
10.3	动电位扫描	364
参考文献	368

第一章 电极电位与平衡电位

1.1 电极系统和电极反应

电化学腐蚀是腐蚀电池的电极反应的结果。腐蚀电化学的主要内容就是研究同腐蚀电池的电极反应有关的问题。因此，首先对于什么叫做电极反应要有一个明确的概念。但是，在讨论电极反应的概念之前，还应先讨论一下“电极系统”这个概念。

能够导电的物体，称为导体。但从导体中形成电流的荷电粒子来看，则显然可以将导体分成两类。一类中，在电场的作用下向一定方向移动的荷电粒子是电子或电子空穴。这一类导体叫做电子导体。它既包括普通的金属导体，也包括半导体。另外还有一类导体，在这类导体中，在电场的作用下向一定方向移动的荷电粒子是离子。这一类导体叫做离子导体。例如，电解质溶液或熔融盐就是这类导体。

我们把由化学性质和物理性质一致的物质组成的、与系统的其他部分之间有界面隔开的集合，叫做“相”。如果系统由两个相组成，一个相是电子导体，叫做电子导体相，另一个相是离子导体，叫做离子导体相，且有电荷通过它们互相接触的界面上有电荷在这两个相之间转移，这个系统就叫做**电极系统**。

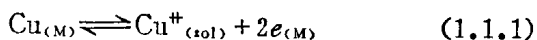
这样的系统的主要特征是：伴随着电荷在两相之间转移，不可避免地同时会在两相的界面上发生物质的变化——由一种物质变为另一种物质，即化学变化。

如果互相接触的两个相都是电子导体相，则在两相之间有电荷转移时，只不过是电子从一个相穿越界面进入另一个相，在界面上并不发生化学变化。但是如互相接触的是两种非同类的导体，则在电荷从一个相穿越界面转移到另一相中时，这个过程必然要依靠两种不同荷电粒子——电子和离子——之间互相转移电荷的过程来实现。这个过程也就是物质得到或释放外层电子的过程，而这正是化学变化的基本特征。

因此，可以这样来定义电极反应：在电极系统中伴随着两个非同类导体相之间的电荷转移而在两相界面上发生的化学反应，称为电极反应。

本书要讨论的电极系统只限于由金属同电解质溶液组成的系统。下面举四个电极反应的例子，它们代表了四种不同类型的电极反应。

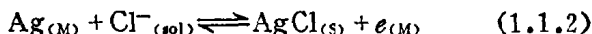
例1 一块金属铜浸在清除了氧的 CuSO_4 的水溶液中。此时，电子导体是金属 Cu ，离子导体是 CuSO_4 的水溶液，构成一个电极系统。当两相之间发生电荷转移过程时，在两相界面上，也就是在与溶液接触的 Cu 表面上，同时发生如下的物质变化：



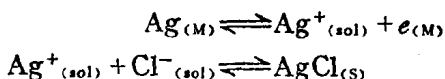
式中右下角的括号中标注的是该物质所存在的相。 e 表示电子。每一个电子带有 1.602×10^{-19} 库仑的负电荷。伴随着正电荷从电子导体相（金属相）转移到离子导体相（溶液相），在铜的表面上有 Cu 原子失去两个电子而变成了溶液中的正两价的 Cu^{2+} 离子，(1.1.1) 式自左向右进行。伴随着正电荷从离子导体相转移到电子导体相，则发生相反的过程，(1.1.1) 式自右向左进行。(1.1.1) 式所表示的，就是一个电极反应。

例2 一块表面上附有 AgCl 晶体层的银片浸在 NaCl 的水

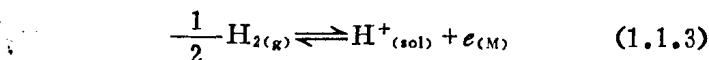
溶液中。在电子导体相Ag与离子导体相NaCl的水溶液这两相之间有电荷转移时，发生如下的电极反应：



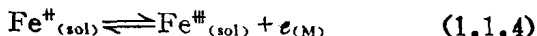
这个电极反应同上一个电极反应的差别仅仅在于电极反应的产物是处于两相界面上的固体，因为(1.1.2)式实际上是由下面两个反应所组成：



例3 一块铂片浸在H₂气氛下的HCl溶液中。此时构成电极系统的是电子导体相Pt和离子导体相HCl的水溶液。两相界面上在有电荷转移时发生的物质变化是：



例4 由一块铂片浸在含有正铁离子(Fe^{III})和亚铁离子(Fe^{II})的水溶液中构成的电极系统所发生的电极反应是：



因此，关于电极系统和电极反应这两个术语的意义是明确的。但是在电化学文献中经常用到的术语“电极”，含意却并不很肯定。实际上，在电化学文献中视场合之不同，术语“电极”具有两个不同的含意：

1. 在多数场合下，仅指组成电极系统的电子导体相或电子导体材料。例如，我们常常遇到的“铂电极”、“汞电极”、“石墨电极”等等提法就是这个含意。通常把电极系统中电子导体相与同它接触的离子导体相之间的界面称为“电极表面”，也来源这个含意。又如：有时把上述例1中的Cu称为铜电极，当反应式(1.1.1)自左向右进行时，我们说铜离子离开电极进入溶液。当电极反应式(1.1.4)自右向左进行时，我们说正铁

离子从电极得到电子而变成亚铁离子。凡此等等，都是属于这个含意。

2. 但在少数场合下，当我们说到某种电极时，指的是电极反应或整个电极系统而不只是指电子导体材料。例如，我们往往把上述例3称为“氢电极”以表示在某种金属（铂）表面上进行的氢与氢离子互相转化的电极反应。又如在电化学中常常使用的术语“参考电极”，指的也是某一特定的电极系统及相应的电极反应，而不是仅指电子导体材料。

在本书中，也将随情况之不同，按上述两种不同的含意使用术语“电极”。

现在，我们围绕上述四个例子，讨论电极反应的一些主要特点。

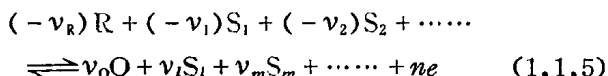
1. 既然所有的电极反应都是化学反应，因此所有关于化学反应的一些基本定律如当量定律、质量作用定律等等，也都适用于电极反应。但是电极反应又有不同于一般的化学反应的特点。最重要的特点是，电极反应是伴随着两类导体相之间的电荷转移过程发生的，因此在它的反应式中就包含有 $e_{(电极)}$ 作为反应物（其它反应物从电极取得电子并与之结合）或反应产物（其他反应物释放电子给予电极）。也就是，在电极反应进行时，电极材料必须放出电子或吸收电子。所以，电极反应除了像一般的化学反应遵循质量作用定律外，还受到两个导体相之间的界面层的电学状态的影响。关于这个问题，在第三章还要讨论。另外一个值得注意的特点是，由于电极材料中的电子参与电极反应，由极反应就必须发生在电极表面上。因此电极反应具有表面反应的特点，电极表面的状况对于电极反应的进行有很大影响。例如，在上述例3中，反应式两侧的物质， H_2 处于气相， H^+ 处于液相，但由于反应物之一是 $e_{(金属)}$ ，所以这个

电极反应仍发生在电极表面上，电极表面状况对于反应的进行有很大影响。

2. 在电极反应式一侧的反应物中，至少有一种物质失去电子，将电子给予电极；而在反应式另一侧的反应物中，至少有一种物质从电极上得到电子。我们知道，一种物质失去电子，它就被氧化了；一种物质得到电子，它就被还原了。所以电极反应毫无例外都是氧化还原反应。它同普通的化学反应中的氧化还原反应不同之处是：普通的化学反应中的氧化还原反应进行时，在氧化剂与还原剂之间转移电子——还原剂将电子给予氧化剂。一者失去电子，一者得到电子，得、失电子的过程同时进行。所以整个氧化还原反应中既有氧化反应，又有还原反应，两者是同时而等当地进行的。但是一个电极反应则只有整个氧化还原反应中的一半：或是氧化反应，或是还原反应。例如上述(1.1.1)式至(1.1.4)式，当反应自左向右进行时，是氧化反应——反应物被氧化；当反应自右向左进行时，是还原反应——反应物被还原。所以，一个电极反应中只有被氧化的或被还原的物质，这些物质既不像整个氧化还原反应中的还原剂那样，在其本身被氧化的同时还使其它物质还原，也不像氧化剂那样，在其本身被还原的同时还使其它物质氧化。故氧化剂和还原剂的概念不能应用于单个电极反应。只有当由两个电极反应组成一个原电池时，才能应用氧化剂和还原剂的概念。

一种物质，在失去电子后，跟原来的状态相比，是处于氧化状态。我们把处于氧化状态的物质叫做**氧化体**。一种物质在得到电子后，跟原来的状态相比，是处于还原状态。我们把处于还原状态的物质叫做**还原体**。一个电极反应就是氧化体与还原体互相转化的反应。我们用O代表氧化体，R代表还原体，S

代表在电极反应中氧化状态没有发生变化的物质，并在本书中约定，在写一个可逆的（既表示自左向右进行、也表示反方向地自右向左进行的）电极反应式时，将还原体写在反应式的左方，氧化体写在反应式的右方^①。并约定，左方的化学计量系数用带负号的符号表示，右方的化学计量系数用带正号的符号表示。一个电极反应就可以表示为



式中 ν_j 是第 j 种物质的化学计量系数； n 是电极反应中电子 e 的化学计量系数。为简便起见，式中省略了注明各种参与反应的物质和电子所存在的相的符号。例如：

在(1.1.1)式中， $\nu_R = -1$ ， $\nu_O = 1$ ， $n = 2$ ；

在(1.1.2)式中， $\nu_R = -1$ ， $\nu_1 = -1$ ， $\nu_O = 1$ ， $n = 1$ ；

在(1.1.3)式中， $\nu_R = -\frac{1}{2}$ ， $\nu_O = 1$ ， $n = 1$ ；

在(1.1.4)式中， $\nu_R = -1$ ， $\nu_O = 1$ ， $n = 1$ 。

由于电极反应总是伴随着电荷的转移过程进行的，所以在电极反应式中总是在氧化体的一侧出现电子 e 这一项。在电荷转移量与反应物质的变化量之间存在着当量关系。表达这种当量关系的就是著名的法拉第定律：在电极反应中，当一个克当量的氧化体转化成为还原体时，前者需要从电极取得一个法拉第常数的电量的电子；当一个克当量的还原体转化成为氧化体时，电极从还原体得到一个法拉第常数的电量的电子。一个法拉第常数的电量约为96494库仑，通常按96500库仑计算。本书

① 对于不可逆地进行的电极反应，即对于逆反应可以忽略的电极反应，则在写反应式时，一律将反应物写在反应式的左方，反应产物写在反应式的右方。

用符号 F 表示法拉第常数。

我们还约定，当电极反应进行的方向是从还原体的体系向氧化体的体系转化时，也即，当电极反应是从 (1.1.5) 式的左侧向右侧进行时，我们称这个电极反应是按**阳极反应**的方向进行，或称这个电极反应是阳极反应。相反，当电极反应进行的方向是由氧化体与电子结合而成为还原体时，也即，当电极反应是从 (1.1.5) 式的右侧向左侧进行时，我们称这个电极反应是按**阴极反应**的方向进行，或称这个电极反应是阴极反应。

3. 上述四个电极反应的例子，可以分成两种不同的类型：例 3 和例 4 是一种类型，在这一类型中，电极材料本身并不参加电极反应。在这种情况下，电极材料所起的作用有二：一是提供电子给氧化体或是接受来自还原体的电子；二是，它的表面是进行电极反应的场所。因此，电极材料表面对有关物质的吸附作用、在电极表面上形成的表面中间产物的情况等等，会影响到电极反应的进行。

例 1 和例 2 是另一种类型，其特点是：电极材料本身参加电极反应。在这一类电极反应中，还原体是电极材料本身，氧化体是它的离子或化合物。我们把这一类电极反应简称为**金属电极反应**。

但每一种类型中的两个例子也不一样。在前一个类型的电极反应中，例 3 的特点是：参与电极反应的物质分别处于溶液和气体两个相。我们把参与反应的物质中出现气体的电极反应称为**气体电极反应**。例 4 中的氧化体和还原体则都处于同一溶液相中，我们把这种电极反应称为**氧化-还原电极反应**。

在金属电极反应的两个例子中，例 1 的特点是：电极反应乃是构成电极材料的金属同溶液中的金属离子互相转化的反应，整个电极系统只有金属材料 and 溶液两个相。我们把这一种金属

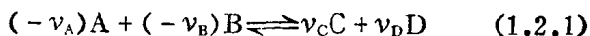
电极叫做第一类金属电极。例 2 的情况则是：电极反应乃是构成电极材料的金属在溶液中的阴离子的参与下同金属的难溶盐互相转化的反应。除了金属电极材料与溶液两个相以外，还出现金属难溶盐（或在某些情况下是金属的难溶氧化物）这种第三相。我们将这类金属电极称为第二类金属电极。

构成电化学腐蚀过程的阳极反应都是金属电极反应，构成电化学腐蚀过程的阴极反应则在绝大多数情况下是前一种类型的电极反应，即，气体电极反应和氧化-还原电极反应，尤以涉及氢或氧的气体电极反应为多。在比较少数 的情况下，也有由第一类金属电极反应作为电化学腐蚀过程的阴极反应的情况。

1.2 电 化 学 位

现在我们来讨论电极反应达到平衡的条件。

从化学热力学中知道，对于一个化学反应



当反应式左边体系的化学能高于右边体系的化学能时，反应就自发地自左向右进行。相反，当反应式右边体系的化学能高于左边体系的化学能时，反应就自发地自右向左进行。正像水从位能高的地方自动地向位能低的地方流动的情况一样，一个体系也总是从能量高的状态自动地向能量低的状态转变，在转变过程中放出能量或对外界作功。当反应式两边体系的化学能相等时，这个化学反应达到平衡。此时反应自左向右与自右向左两个方向以相等的速度进行，从宏观上看起来，好像反应已不再进行。

对于反应 (1.2.1) 来说，反应式两边体系的化学能相等，也即反应达到平衡的条件，可以表示为：

$$(-\nu_A)\mu_A + (-\nu_B)\mu_B = \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D$$

或

$$\nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D + \nu_A\mu_A + \nu_B\mu_B = 0 \quad (1.2.2)$$

式中化学计量系数 ν_i 的符号已在上节作过解释。 μ_A, μ_B, \dots 是相应物质在给定体系中的化学位。

现在我们来简单解释一下什么叫做一个物质在给定体系中的化学位。

如果有一个均匀的相 P (图1.2.1)。当我们将一种物质 M 加到相 P 中去时, 我们必须作功来克服添加进去的物质 M 同相 P 中原有物质之间的作用力。这样, 就使得 P 这个相的自由能增高了。显然, 如果往相 P 中添加物质 M 的量愈多, 相 P 的自由能的增量就愈大。在保持相 P 的温度

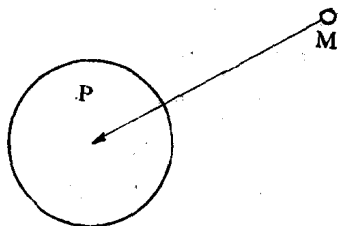


图 1.2.1 物质 M 加入到相 P 中

和压力不变的条件下每添加单位克分子物质 M 于相 P 中所引起的相 P 的自由焓 (吉卜能) 的变化量, 就是物质 M 在相 P 中的化学位。若以 ΔG 表示相 P 的自由焓的变化量, m_M 表示相 P 中物质 M 的克分子数, m_i 表示相 P 中除物质 M 以外其它物质的克分子数, 那末物质 M 在相 P 中的化学位就可以表示为:

$$\mu_{M(P)} = \left(\frac{\partial G}{\partial m_M} \right)_{m_i, T, P} \quad (1.2.3)$$

T 和 P 分别代表相 P 的绝对温度和压力。

为了简省起见, 除了在必要的情况下, 通常像在(1.2.2)