

腐 蚀 与 防 护 全 书

# 腐 蚀 电 化 学

中国腐蚀与防护学会 主编

曹楚南 编著

(京)新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

腐蚀电化学/中国腐蚀与防护学会主编,曹楚南编著.

北京:化学工业出版社,1994

(腐蚀与防护全书)

ISBN 7-5025-1404-X

I. 腐… I. ①中…②曹… II. 腐蚀-电化学-基本知识  
N. TG174.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 04380 号

---

出版发行:化学工业出版社(北京市朝阳区惠新里3号)

社长:俸培宗 总编辑:蔡剑秋

经 销:新华书店北京发行所  
印 刷:北京通县京华印刷厂印刷  
装 订:北京通县京华印刷厂装订  
版 次:1994年9月第1版  
印 次:1995年7月第2次印刷  
开 本:850×1168  $\frac{1}{32}$   
印 张:5%  
字 数:154千字  
印 数:3751—8750  
定 价:10.00元

# 目 录

<b>第 1 章 腐蚀电化学热力学基础</b> .....	(1)
1. 金属腐蚀的定义 .....	(1)
2. 两类腐蚀作用 .....	(1)
2.1 物理作用 .....	(2)
2.2 化学作用 .....	(2)
3. 腐蚀反应 .....	(3)
4. 腐蚀反应的两种途径 .....	(3)
5. 腐蚀电池 .....	(10)
6. 平衡电位 .....	(14)
参考文献 .....	(19)
<b>第 2 章 电极过程动力学基础</b> .....	(20)
1. 不可逆电极反应 .....	(20)
2. 浓度极化可以忽略的不可逆电极反应的速度 .....	(23)
3. 传质过程对不可逆电极反应速度的影响 .....	(29)
4. 金属的钝化 .....	(31)
参考文献 .....	(34)
<b>第 3 章 腐蚀金属电极</b> .....	(35)
1. 腐蚀金属电极 .....	(35)
2. 均匀腐蚀时的腐蚀电位与腐蚀电流密度 .....	(37)
3. 活化状态下的腐蚀金属电极极化曲线 .....	(41)
4. 接触腐蚀效应和阴极保护效应 .....	(46)
5. 腐蚀微电池 .....	(49)
参考文献 .....	(51)
<b>第 4 章 腐蚀电化学的稳态测量方法</b> .....	(52)
1. 稳态与瞬态 .....	(52)
2. 极化电阻 .....	(55)
3. 弱极化曲线的测量 .....	(59)

4. 强极化曲线的测量 .....	(66)
参考文献 .....	(69)
<b>第5章 腐蚀电化学的瞬态测量方法 .....</b>	<b>(71)</b>
1. 瞬态测量的类型 .....	(71)
2. 简单的电极过程的线性模型 .....	(73)
3. 恒电流阶跃线性响应 .....	(75)
4. 断电流瞬态测量 .....	(78)
5. 恒电量极化瞬态响应 .....	(79)
6. 恒电位阶跃线性响应 .....	(81)
7. 钝态金属电极恒电位阶跃瞬态响应 .....	(84)
8. 多个时间常数线性体系恒电位阶跃瞬态响应 .....	(87)
参考文献 .....	(90)
<b>第6章 阻抗 .....</b>	<b>(91)</b>
1. 阻抗和导纳 .....	(91)
2. 复合元件的阻纳 .....	(95)
3. 电极系统的阻抗 .....	(99)
4. 扩散过程可以忽略时的 EIS .....	(103)
5. 混合电位下的 EIS .....	(111)
6. 扩散过程引起的阻抗 .....	(118)
7. 阻抗数据处理 .....	(122)
参考文献 .....	(126)
<b>第7章 关于缓蚀剂的腐蚀电化学 .....</b>	<b>(127)</b>
1. 缓蚀剂的定义及其分类 .....	(127)
2. 缓蚀剂的作用系数 .....	(133)
3. 有缓蚀剂时的极化行为 .....	(137)
4. 阳极脱附 .....	(140)
5. 有缓蚀剂时的电化学阻抗 .....	(144)
参考文献 .....	(149)
<b>第8章 有钝化膜覆盖的腐蚀金属电极 .....</b>	<b>(150)</b>
1. 钝态金属电极的阻抗 .....	(150)
2. 表征金属钝化性能的参数 .....	(155)
3. 孔蚀的发生过程 .....	(159)
参考文献 .....	(167)
<b>附录1 一些电极反应的标准电位 (对于标准氢电极) .....</b>	<b>(169)</b>
<b>附录2 常用参比电极在 25℃时对于标准氢电极的电位 .....</b>	<b>(176)</b>

# 第 1 章 腐蚀电化学热力学基础

## 1. 金属腐蚀的定义

金属材料由于受到介质的作用而发生状态的变化,转变成新相,从而遭受破坏,称为金属腐蚀,或简称腐蚀。

腐蚀过程是自发的过程,可以简单地用下式表示:



式中 D 是介质或介质中某一组分,腐蚀产物即是腐蚀过程所形成的新相。

介质使金属材料腐蚀破坏的作用,称为腐蚀作用。

自发过程进行的必要条件是:随着过程的进行,整个体系的自由能降低。故 (1.1.1) 式所表示的腐蚀过程进行的必要条件是:

$$\Delta G = G_{\text{腐蚀产物}} - (G_{\text{金属材料}} + G_{\text{D}}) < 0 \quad (1.1.2)$$

式中 G 为恒压下的自由能,亦称吉卜斯 (Gibbs) 能。

金属材料与介质之间可以有各种不同的作用,其中许多作用可以导致金属材料破坏,但只有满足下列两个条件的作用,才可以称为腐蚀作用:

(1) 使金属材料发生状态变化,与介质或介质中某一组分组成新相。

(2) 在金属材料破坏过程中,包括金属材料和介质在内的整个体系的自由能降低。

例如,磨损也是由于介质的作用而导致金属材料破坏,但这种作用不满足上述两个条件,因此介质的这种作用不能称为腐蚀作用。

## 2. 两类腐蚀作用

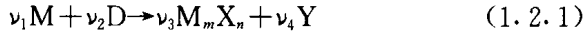
介质对金属材料的腐蚀作用分为两类。

## 2.1 物理作用

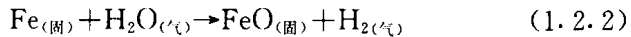
只有一种腐蚀作用是属于物理作用,即当介质是液态金属时,由于液态金属对金属材料的溶解作用而引起金属材料破坏。这是一种物理作用,但它符合上述腐蚀作用的两个条件,因此是腐蚀作用。此时形成的新相是金属材料与液态金属的合金。如果液态金属是汞,新相即为汞齐。

## 2.2 化学作用

金属材料与介质之间发生化学反应,使参与反应的金属材料的状态改变,导致金属材料破坏,这种腐蚀作用是化学作用。它一般地可以用下式表示:



式中,  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$  为化学计量系数; M 代表金属; D 代表介质中与金属材料发生化学反应的物质;  $M_m X_n$  是金属腐蚀产物; Y 是在反应中生成的不含金属 M 的产物。  $\nu_1 = m \cdot \nu_3$ 。导致金属腐蚀破坏的化学反应,称为腐蚀反应。例如,铁在高温的水蒸汽中可以进行下列腐蚀反应:



(1.2.2) 式中的 Fe、 $\text{H}_2\text{O}$ 、FeO 和  $\text{H}_2$  就分别相当于 (1.2.1) 式中的 M, D,  $M_m X_n$  和 Y。

在实践中遇到的金属腐蚀破坏绝大多数是由介质对金属材料的化学作用引起的。因此金属腐蚀的狭义的定义是指由化学作用引起的腐蚀。如 H·И·Томашов 对金属腐蚀所下的定义是:<sup>[1]</sup>

“金属腐蚀这一名词指的是由于外部介质的化学作用或电化学作用而引起的金属的破坏”。而 J. C. Scully 为腐蚀所下的定义是:<sup>[2]</sup>

“腐蚀可定义为金属材料与其周围介质之间的反应”。

因此,一般情况下所说的金属腐蚀是指狭义的金屬腐蚀,即由于外部介质对金属材料的化学作用(包括电化学作用)所引起金属

的破坏。

### 3. 腐蚀反应

腐蚀反应导致金属的状态改变，形成新相（腐蚀产物）而使金属材料破坏。所有腐蚀反应的共同特点是：在腐蚀反应中金属的价态升高：从原来的零价变为腐蚀产物中的正价。例如在腐蚀反应式(1.2.2)中，金属Fe的价数为零，经过腐蚀，转变成为腐蚀产物FeO，此时Fe的价数为+2。价态升高是因为金属在腐蚀反应中失去价电子。金属状态的这种改变叫做被氧化。同时必须有另外一个物质接受金属原子所失去的电子，这一物质接受电子后也发生状态改变：价态降低。这一物质的状态变化称为被还原。例如在腐蚀反应式(1.2.2)中，作为对金属起腐蚀作用的介质即水蒸汽的 $H_2O$ 分子中，元素氢的价态为+1。经过腐蚀反应，元素氢成为氢分子，价态为零，所以在这一反应中氢被还原。

因此，腐蚀反应实质上就是金属被氧化的氧化还原反应。不言而喻，发生腐蚀反应的必要条件是介质中有能使金属氧化的物质存在。

### 4. 腐蚀反应的两种途径

腐蚀反应可以以两种不同的方式进行。一种方式是：介质中被还原的物质的粒子在与金属表面碰撞时取得金属原子的价电子而被还原，与失去价电子的被氧化的金属“就地”形成腐蚀产物，一般情况下这种腐蚀产物往往覆盖在金属表面上。以这种途径进行的腐蚀过程，称为化学腐蚀。另外一种方式是：由于金属是电子良导体，如果介质是离子导体的话，金属的被氧化与介质中被还原的物质获得电子这两个过程，可以同时而等当地在金属表面的不同部位进行。金属被氧化后成为正价的离子（包括络合离子）进入介质或成为难溶化合物（一般是金属的氧化物或含水氧化物或金属盐）留在金属表面。这个过程是一个电极反应过程，叫做阳极反应过程。被氧化

的金属所失去的电子通过作为电子良导体的金属材料本身流向金属表面的另一部位，在那里由介质中被还原的物质所接受，使它的价态降低。这也是一个电极反应过程，叫做阴极反应过程。在金属腐蚀学中，习惯地把介质中接受金属材料中的电子而被还原的物质叫做去极化剂。阳极反应所直接形成的产物叫做阳极反应产物，阴极反应所直接形成的产物叫做阴极反应产物，两者统称为该腐蚀过程的一次产物。如果一次产物在介质中能进一步反应而形成新的相，后者就称为该腐蚀过程的二次产物。通过这种途径进行的腐蚀过程，称为电化学腐蚀。

由于电极反应只能在电子导体与离子导体接触的界面上发生，因此电化学腐蚀只有在介质是离子导体时才能发生。

反之，如果介质是离子导体，则腐蚀过程总是按电化学腐蚀的途径进行。即，在具有离子导体性质的介质中进行的腐蚀过程，总是电化学腐蚀过程。这是因为：

(1) 在化学腐蚀过程中，电子从金属原子转移到介质中被还原的物质，是在该种物质的分子与金属原子碰撞的一瞬间完成的。但并非每次碰撞都能完成这一电子转移过程，即并非每次碰撞都是有效碰撞。只有很少一部分能量特别高的分子可在碰撞中完成这一电子转移过程。在常温下，有效碰撞的概率很小。但在电化学腐蚀过程中，金属失去电子的阳极反应和介质中去极化剂得到电子的阴极反应可以同时地在金属材料表面上的不同部位进行，因此这两个电极反应可以各自在最适宜于它们进行的地方，也即，反应所需要的活化能最低的地方进行。这就比化学腐蚀反应的进行容易得多。

(2) 化学腐蚀反应只能在反应处，亦即金属材料表面上“就地”生成最终的腐蚀产物，一般是固相的金属化合物，例如反应(1.2.2)中 $\text{FeO}$ 。这些固相的金属化合物处于最稳定的状态，也即能量最低的状态时，有一定的晶体结构和晶格参数。但在金属材料表面上“就地”生成这种腐蚀产物时，受到金属材料晶体结构和晶格参数的制约，腐蚀产物不能具有它稳定状态下应有的晶体结构和晶格参数，能量状态比较高。这也使得化学腐蚀的进行比较困难。在

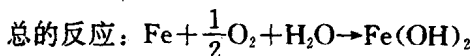
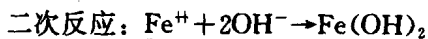
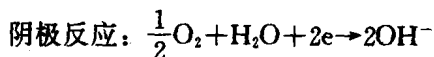
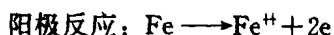


电化学腐蚀情况下，最终的固相腐蚀产物一般不是在金属表面上直接形成的一次产物，而是在介质中形成的二次产物。金属材料的晶体结构和晶格参数对此没有影响。

(3) 在化学腐蚀的情况下，当金属材料的表面布满了“就地”生成的腐蚀产物膜后，介质同金属表面不再直接接触，只有在反应物质穿过固相反应产物膜后才能继续进行腐蚀反应。这就涉及反应物质在固相反应膜中的扩散问题。在常温下，这个扩散过程很难进行。

因此，在介质为离子导体，腐蚀过程可以按电化学腐蚀途径进行的情况下，就发生电化学腐蚀而不发生化学腐蚀。

通常遇到的具有离子导体性质的腐蚀介质有两类：一类是水溶液。即使是纯水，在液相情况下，也具有离子导体的性质。但若纯水处于气相状态形成所谓“干”蒸汽，就不是离子导体。故铁与  $\text{H}_2\text{O}$  (气相) 的反应 (1.2.2) 是化学腐蚀。但若水蒸汽凝聚于金属表面，在金属表面就可以发生电化学腐蚀。在水溶液中的腐蚀，最常见的去极化剂是溶于水中的氧 ( $\text{O}_2$ ) 和水中的氢离子 ( $\text{H}^+$ )。例如在常温下，如在中性溶液中，钢铁的腐蚀一般是以氧为去极化剂进行的：



式中  $\text{e}$  表示电子，腐蚀产物  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  是二次产物。如果氧供应充分的话， $\text{Fe}(\text{OH})_2$  还会逐步被氧化成含水的四氧化三铁  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  和含水的三氧化二铁  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。钢铁在大气中生锈，就是一个以  $\text{O}_2$  为去极化剂的电化学腐蚀过程，直接与金属表面接触的离子导体介质是凝聚在金属表面上的水膜，而最后形成的铁锈是成分很复杂的铁的含水氧化物，有时还有一些含水的铁盐。一般铁锈最外层氧最容易到达，铁锈中的铁是 3 价；铁锈最里层，铁是 2 价；中间层有可能是含水的四氧化三铁。

如果在大气中金属表面上没有凝聚水膜，就不存在离子导体的

介质，这时的腐蚀过程只能按化学腐蚀的途径进行。这要比按电化学腐蚀的途径进行困难得多，以致在常温下觉察不到这一腐蚀过程而误认为金属“不腐蚀”。随着大气中相对湿度升高到某一临界值，在金属表面上形成凝聚水膜，电化学腐蚀过程得以进行，金属腐蚀速度就突然增大。这个临界相对湿度的大小同大气的污染情况、金属材料种类、金属的表面状态等因素有关。如果不考虑其它因素的影响，当然应该在空气的相对湿度达到 100% 时，水才会凝聚成液相。但由于金属表面的物理吸附作用，一般在不到 100% 相对湿度时就可能在金属表面上形成水膜。如果金属表面上有盐类化合物存在，则由于与盐类的饱和溶液平衡的水蒸汽压力远低于与纯水平衡的水蒸汽的压力，故在空气中的相对湿度远低于 100% 时即可在金属表面上形成水膜。当空气中含有  $\text{SO}_2$  时，它可因铁的催化作用而被空气中的  $\text{O}_2$  氧化成为  $\text{SO}_3$ ，后者与水分子结合成为硫酸，与之平衡的水蒸汽压力也就大为降低，使得空气中相对湿度远低于 100% 时就在钢铁表面形成酸性水膜。此外，如果金属表面上已有锈层，或甚至当金属表面上沾附化学上不活泼的固体粒子时，由于孔或隙缝的毛细管凝聚作用，也会使得在低于饱和蒸汽压的情况下形成凝聚水膜。正是由于这一原因，粗糙的金属表面要比光滑的金属表面上容易形成水膜。表 1.41 是文献中测量 Cu 和 Fe 在大气中腐蚀速度突然升高的临界相对湿度。一般地，可以认为钢铁大气腐蚀的临界相对湿度为 60~70%。

另一类是熔盐。氧也往往是金属在一些熔盐中腐蚀的去极化剂。

在水溶液中电化学腐蚀过程的另一个重要的去极化剂是  $\text{H}^+$  离子。在常温下，对于铁来说，在酸性溶液中可以以  $\text{H}^+$  离子为去极化剂而腐蚀。事实上，在水溶液中  $\text{H}^+$  离子是以与  $\text{H}_2\text{O}$  分子相结合的形式存在的，故在许多文献中用  $\text{H}_3\text{O}^+$  来表示。但在本书中，为简单起见，仍以  $\text{H}^+$  表示。此时的腐蚀过程是：

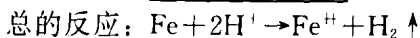
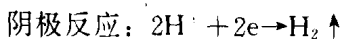
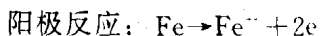
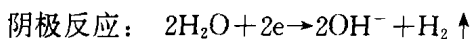
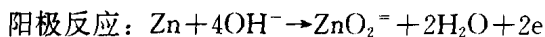


表 1.4.1 Cu 和 Fe 在大气中腐蚀速度突然升高时的临界相对湿度<sup>[1]</sup>

金属	空气情况和表面状态	临界相对湿度, %
Cu	在洁净大气中预先小量腐蚀后	87
	预先在 SO <sub>2</sub> 气体中处理过的表面	80
	在含有 I <sub>2</sub> 蒸气的气氛中	30~40
Fe	洁净的铁表面在洁净的空气中	接近 100
	洁净的铁表面在加有 0.01%SO <sub>2</sub> 的空气中	70
	试样预先在 H <sub>2</sub> O 中轻微地腐蚀过	65
	试样预先在 3%NaCl 溶液中腐蚀过	55

符号“↑”表示 H<sub>2</sub> 以气体的形式离开溶液。故此时腐蚀反应的产物是氢气和留在溶液中的 2 价铁离子。事实上把阳极反应产物 2 价铁离子写成 Fe<sup>2+</sup>也是简单化了的, 因为实际上 Fe<sup>2+</sup>离子在水溶液中是以水化的离子形式存在的, 在许多情况下还同一些阴离子形成络合离子。

常温下两性金属在碱性溶液中也可以发生释放 H<sub>2</sub> 气体的电化学腐蚀, 此时价态为零的 H<sub>2</sub> 是 H<sub>2</sub>O 中价态为 +1 的氢还原生成的。例如锌在碱溶液中能进行如下的电化学腐蚀:

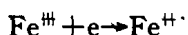


在高温的浓碱溶液中, 铁也会进行类似的以 H<sub>2</sub>O 为去极化剂的电化学腐蚀, 但所生成的 FeO<sub>2</sub><sup>-</sup>离子不很稳定, 会析出固相的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 与此同时, 又重新生成 OH<sup>-</sup>离子。这个反应是锅炉发生碱裂的主要原因。

到目前为止, 我们讨论的电化学腐蚀过程中阳极反应的一次产物都是进入溶液的可溶性的物质, 一些固相产物是二次产物。但是在一些情况下, 阳极反应的一次产物可以是覆盖在金属表面上的固相膜, 通常是含有一定量 H<sub>2</sub>O 的金属氧化物膜。这种金属氧化物膜有两类: 一类是电子绝缘膜, 除了在很薄的情况下, 例如膜的厚度

在几十个Å的情况下，电子可以依靠所谓“隧道效应”通过这层膜外，它对电子是绝缘的。当这种绝缘膜形成后，介质中的去极化剂不能再从金属表面得到电子，电化学腐蚀过程也就不能继续进行下去。如果要使这种膜变厚，只有依靠外加阳极电流，迫使阳极反应继续进行。例如铝在中性或弱酸性溶液中表面上就会生成绝缘膜。正是由于这一原因，尽管铝是很活泼的金属，但在空气中的腐蚀速度却很小，几乎是“不腐蚀”。另一类由阳极反应形成的金属氧化物膜是半导体膜，它们可以是n型的，也可以是p型的。电子电流可以依靠相应的机构在导带内流动，因此，去极化剂的还原所需要的电子可以在膜的表面取得，控制腐蚀过程速度的是阳极过程，为了阳极过程继续进行，需要有离子穿过这层表面膜。这种膜叫做钝化膜。为完整钝化膜所覆盖的金属表面状态，称为钝化状态或简称为钝态。

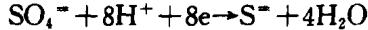
除了氧和氢离子这两种主要的去极化剂外，在水溶液中往往还有由其它物质作为去极化剂引起的电化学腐蚀。例如，在酸性溶液中有+3价的 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 离子时，它可以作为电化学腐蚀过程的去极化剂而还原成为+2价的亚铁离子 $\text{Fe}^{\text{II}}$ ：



在用酸清洗掉钢铁上的锈层，即所谓“酸洗”时，钢铁表面的锈层溶解于酸中，形成一定量的 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 离子和 $\text{Fe}^{\text{II}}$ 离子。 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 离子就可以作为去极化剂使钢铁腐蚀。如果酸液上面有空气， $\text{Fe}^{\text{II}}$ 离子可以在液面附近被空气中的 $\text{O}_2$ 氧化成 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 离子，成为去极化剂。这样，就形成如下的循环过程： $\text{Fe}^{\text{III}}$ 离子在钢铁表面作为去极化剂还原成 $\text{Fe}^{\text{II}}$ ，再到液面附近被 $\text{O}_2$ 氧化成 $\text{Fe}^{\text{III}}$ 离子，继续作为去极化剂使钢铁腐蚀，起着“氧的运输者”的作用。虽然溶解在溶液中的 $\text{O}_2$ 本身就是有效的去极化剂，但由于在常温常压下 $\text{O}_2$ 在水溶液中的溶解度很小，所以如果没有这种“氧的运输者”存在，由溶液中 $\text{O}_2$ 去极化而引起的腐蚀速度是不大的。有了这种“氧的运输者”存在时，腐蚀速度就会大大增加。

硫酸根 $\text{SO}_4^{2-}$ 中的硫是+6价，在一般情况下硫酸根是很稳定

的。但假如介质中有一种叫“硫酸盐还原菌”的微生物和氢化酶存在，由于微生物的作用， $\text{SO}_4^{2-}$ 也可以作为去极化剂，+6价的硫被还原成为-2价的 $\text{S}^{2-}$ ：



阳极反应生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 可与 $\text{S}^{2-}$ 形成黑色腐蚀产物 $\text{FeS}$ 。因此在腐蚀产物中如有显著量的 $\text{FeS}$ ，很可能是这种腐蚀过程。硫酸盐还原菌是一种厌氧菌，存在于缺氧的环境中。因此在一些粘性的土壤中，如果有足够的可溶性硫酸盐，特别是在酸性粘土中，容易发生由硫酸盐还原菌引起的腐蚀。由于这一腐蚀与细菌的活动有关，所以常将其称为“细菌腐蚀”或“微生物腐蚀”。实际上腐蚀过程仍是电化学腐蚀，不过微生物的活动使本来不能成为去极化剂的物质起了去极化剂的作用。

此外，实践中还会遇到由其它物质作为去极化剂的腐蚀过程。

在电化学腐蚀的情况下，直接造成金属材料破坏的是阳极反应，即，金属的价态从零价变为正价的反应。在自然腐蚀的情况下，必须有一个速度与之等当的阴极反应同时进行。阳极反应和阴极反应统称为电极反应。习惯上，把电子导电相（在我们这里是指金属）叫做电极。电极反应的特点是：有带电荷的粒子穿过电子导体相和离子导体相之间的界面层，这里也就是电极反应的反应区。如果在电极表面附近的反应区中，电极反应的反应物能及时充分地得到补充，电极反应的产物能及时离开电极表面，那么电极反应的速度将按一定的规律随电位变化。因此假如用一个外电源来使金属的电位改变，金属从零价变为正价的阳极反应速度也会随之改变，也即，金属破坏或“腐蚀”的速度会随金属的电位改变而改变。这里将腐蚀两字打上引号是因为通常我们所说的腐蚀，是金属上阳极反应和阴极反应两者的速度等当时的“自然腐蚀”。一旦用外电源使金属的电位偏离了自然腐蚀时的电位，金属上阳极反应速度和阴极反应速度就不再等当。但习惯上仍将这种情况下金属材料由于阳极反应而遭受的破坏，称为腐蚀。金属在离子导体介质中的腐蚀速度可以通过改变金属的电位来改变，这可以看作是金属在离子导体介质中的腐蚀是

按电化学腐蚀的途径而不是按化学腐蚀的途径进行的最重要的证据。在金属表面处于钝化的状态下，在某一个电位区间内，阳极反应的速度主要由阳极反应的产物离开金属表面的速度，亦即钝化膜的溶解速度所控制。很多情况下在这一电位区间内阳极反应的速度随金属电位的变化很小或基本上不随电位变化。但不可因此否定金属在该种介质中的腐蚀过程是电化学腐蚀过程。因为只要金属的电位超出这一电位区间，金属的腐蚀速度就明显地随电位变化。

## 5. 腐 蚀 电 池

从整个腐蚀反应来说，无论是化学腐蚀或是电化学腐蚀都是金属的价态升高而介质中某一物质中的元素的价态降低的反应，也即，都是氧化还原反应。不过在电化学腐蚀过程中，这种氧化还原反应是通过阳极反应（氧化反应）和阴极反应（还原反应）同时而分别地进行的。这种情况酷似将化学能直接转变为电能的原电池。在原电池中进行的总的反应也是氧化还原反应，氧化反应在阳极（在原电池的输出端称为负极）上进行；还原反应在阴极（在原电池的输出端称为正极）上进行。电化学腐蚀的情况与此类似，但金属本身起着将原电池的负极和正极短路的作用。因此一个电化学腐蚀体系（金属和腐蚀介质）可以看作是一个短路的原电池。这一短路原电池的阳极反应使金属材料破坏，但由于金属本身已起着短路作用，不能输出电能，腐蚀体系中进行的氧化还原反应的化学能全部以热能的形式散失。<sup>[4]</sup>我们把这种导致金属材料破坏的短路原电池称为腐蚀电池。

在电化学腐蚀过程中，阳极反应和阴极反应各自都在金属表面上最适宜于的部位进行。如果把金属表面上主要进行阳极反应的部位称为腐蚀电池的阳极，主要进行阴极反应的部位称为腐蚀电池的阴极，则在实践中会遇到下列类型的腐蚀电池：

(1) 阳极和阴极的空间距离很小，小到可以以金属材料的原子之间的距离计，而且随着腐蚀过程的进行，数目异常多的微小的阳极和阴极不断地随机地变换位置，以致经过腐蚀以后的金属表面上，

无法分辨出什么地方是腐蚀电池的“阳极区”，什么地方是腐蚀电池的“阴极区”。在腐蚀破坏形态的分类上，这种腐蚀叫做均匀腐蚀。据统计分析，在均匀腐蚀的金属表面上各处进行阳极反应（因而，还有进行阴极反应）的次数接近于相等，所以腐蚀掉的金属材料的量或腐蚀深度，各处接近于一样。故在宏观的时间长度内，可以近似地认为金属表面各处进行阳极反应和进行阴极反应的平均速度一样。在电极反应式中不是有电子  $e$  作为反应产物（阳极反应），就是有电子  $e$  作为反应物（阴极反应）。每个电子携带  $1.602 \times 10^{-19} \text{Coul}$ （Coul 有时也简单地写作 C，中文是“库仑”，是电量的单位）。每一个克当量的物质被氧化时，失去  $6.022 \times 10^{23}$  个电子， $6.022 \times 10^{23}$  这个数值也称为 Avogadro（阿佛伽德罗）数，同样，每一个克当量的物质被还原时，需要这样多的电子。 $1.602 \times 10^{19} \times 6.022 \times 10^{23} \approx 9.65 \times 10^4 \text{Coul}$ 。故每进行一个克当量物质变化的电极反应，就会同时有  $9.65 \times 10^4 \text{Coul}$  的电荷转移。 $9.65 \times 10^4 \text{Coul}$  或有时更为粗略地写作  $10^5 \text{Coul}$ ，称为 1 个 Faraday（法拉第）常数。单位时间内流过的电量称为电流。电流是有方向的。阳极电流是被氧化的物质将电子给予金属，我们取正值。阴极电流是被还原的物质从金属上取得电子，我们取负值。单位金属表面上流过的电流称为电流密度。由于电流的单位是 A（安培），因此我们通常用  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  表示电流密度，如果电流密度较小或很小，也用  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  或  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  来表示电流密度。 $1\text{mA} = 10^{-3}\text{A}$ ，称毫安， $1\mu\text{A} = 10^{-6}\text{A}$ ，称微安。对于均匀腐蚀的金属表面来说，可以近似地认为金属表面上各处阳极反应的电流密度与阴极反应的电流密度的绝对值相等。

(2) 在金属表面一些部位，阳极反应速度大于阴极反应速度或甚至只能进行阳极反应而不能进行阴极反应，从而成为“阳极区”，而在金属表面的其余部位，阴极反应速度大于阳极反应的速度，从而成为“阴极区”。从整个金属表面来说，总的阳极反应电流与总的阴极反应电流的绝对值是相等的，但阳极电流密度和阴极电流密度在表面上的分布则是不均匀的。而且这些“阳极区”和“阴极区”的位置在腐蚀过程中基本上不变或变化很慢，即在腐蚀过程中，可能

会有一些“阳极区”或“阴极区”消失，也可能会随着腐蚀过程的进行，不断地新出现一些“阳极区”和“阴极区”，但这种变化不是瞬时的，而是比较慢的。在溶液中，有电流从“阳极区”流向“阴极区”。因此，倘若溶液的电阻不是很小，在靠近金属表面的溶液层中，从“阳极区”到“阴极区”有一个欧姆电位降。如果两种区域的面积差别很大，例如金属表面上只有很少几处是“阳极区”或“阴极区”，它们的面积只有其余金属表面的千分之一或更小，在一些情况下用适当的测量金属表面电位分布的仪器，如微区电位扫描仪，可以测得金属表面上电位有异常高或异常低的区域。有时也可以在介质中添加能与阳极反应的产物或与阴极反应的产物形成有色物质的试剂，证明金属表面上有这种“阳极区”和“阴极区”存在。如果“阳极区”的面积很小而且在腐蚀过程中能长期存在，则腐蚀以后的金属表面会明显地呈现“局部腐蚀”或“不均匀腐蚀”的形貌。但如果“阴极区”的面积很小，例如金属中含有少量阴极性夹杂物，腐蚀后的金属表面就不一定会呈现明显的不均匀腐蚀形貌。

造成这种“阳极区”和“阴极区”分隔的原因是金属表面或紧靠金属的溶液层的不均匀性。

多种原因可以造成金属表面的不均匀性，例如相组织的不同，夹杂物，构件上受力变形（如冷却水系统中管口因扩口而变形，冷弯构件弯曲处两侧受力方向不同），焊接件焊口及其热影响区等等。甚至合金的晶界区与晶粒本身之间的差异也会导致不均匀的腐蚀。

靠近金属表面的溶液层的不均匀性也会导致金属表面上有“阳极区”和“阴极区”，这种不均匀性是由溶液中的传质过程引起的。例如，如果钢铁试样垂直插入中性的氯化钠溶液中，上部露出液面，则氧很容易到达液面处，成为“阴极区”，水线下面成为“阳极区”，紧靠着“阴极区”的表面部分，即紧靠着水线处的部分，阳极电流密度最大，腐蚀最严重。如果金属构件有缝隙等传质比较困难的闭塞区域，由于氧不容易到达，就会成为“阳极区”。液体流动是溶液中传质的一种方式。故若金属表面各部分所接触的溶液流动速度不同，也会使金属表面的一部分成为“阴极区”，另一部分成为“阳极



区”。

金属表面上这种“阳极区”和“阴极区”的分割，形式上很像化学电池中的阳极和阴极。所不同的是，在很多情况下“阳极区”上不仅进行阳极反应，也还进行阴极反应，只是前者比后者大得多。“阴极区”上也可能进行阳极反应，只是它的反应速度比阳极反应小得多。由于金属表面上这种“阳极区”与“阴极区”是通过金属短路的，它们在溶液中的作用距离很短，最严重的腐蚀总是发生在“阳极区”上紧靠着“阴极区”的部分，所以一般用“腐蚀微电池”这一名词来描述金属/介质界面上的这种不均匀性。

不管腐蚀电池的阳极反应和阴极反应是随机地均匀分布在整个金属表面上进行，还是不均匀地分布在“阳极区”和“阴极区”上进行，阳极反应都是金属从零价被氧化到正价的氧化反应，阴极反应都是去极化剂被还原的反应。只有这两个电极反应能同时等当地进行，整个腐蚀反应才能进行。(1.1.2)式所表达的腐蚀反应进行的热力学条件，电化学腐蚀过程也必须遵守。也就是，腐蚀电池的形成，必须是整个腐蚀反应满足(1.1.2)式。若腐蚀反应的吉布斯能变化为 $\Delta G$ ，腐蚀电池中阳极反应的平衡电位为 $E_{e,a}$ ，阴极反应的平衡电位为 $E_{e,c}$ ， $n$ 表示每个金属原子在腐蚀反应中失去的电子数，也即腐蚀反应产物中金属的价数， $F$ 表示法拉第常数，则当1mol的金属由于腐蚀电池的作用而成为腐蚀产物时吉布斯能的变化可用(1.5.1)式表示：

$$\Delta G = -nF(E_{e,c} - E_{e,a}) \quad (1.5.1)$$

由于腐蚀反应必须在 $\Delta G < 0$ 时才能自发地进行，因此形成腐蚀电池的必要条件是：

$$E_{e,c} - E_{e,a} > 0 \quad (1.5.2)$$

因此，如果将金属和与它接触的离子导体看成一个体系，要知道这个体系能否成为腐蚀体系，即，要知道在这个体系中能否进行电化学腐蚀，只要求出腐蚀电池中可能进行的阳极反应的平衡电位和这一体系中可能进行的去极化剂还原的阴极反应的平衡电位，看看能否找到符合(1.5.2)式的阳极反应和阴极反应。如果有，就会形成