

氧退極化引起的金屬腐蝕

托馬曉夫 著
陳俊明 譯

科學出版社

1959

Н. Д. Томашов

Коррозия металлов с
кислородной деполаризацией

Издательство Академии Наук СССР
1947

內 容 簡 介

本书詳尽地討論由于氧的退极化作用所引起的金属腐蝕过程，导出測定金属腐蝕速度的新公式，根据腐蝕过程图解簡明地显示复杂的腐蝕过程，并討論运用极化曲线以計算腐蝕过程的速度和特性。

• 本书有助于实际接触腐蝕問題的科学研究者和技术工作人員。根据腐蝕过程的电化学机理，了解腐蝕过程的基本规律，得以全面地解释和預測各种金属系統的腐蝕行为，从而可制出有效的防腐方法。本书可供金属腐蝕和防腐工作的技术人員和科学研究人員作参考。

氧退极化引起的金属腐蝕

托馬曉夫著
陈俊明譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业登记证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1959 年 6 月第 一 版	书号 1776 字数 113,000
1959 年 6 月第一次印刷	开本 850×1168 1/32
(京)0001—4,200	印张 17

定价: (10) 1.20 元

目 录

序.....	i
前言.....	1
第一章 金属电化学腐蚀理论	8
基本原理.....	8
正在腐蚀的表面的电化学不均一性.....	10
金属溶解的均匀电化学机理.....	13
电化学不均匀的金属表面的腐蚀机理.....	15
在实际腐蚀情形下均匀和不均匀过程速度之对比.....	17
腐蚀速度、腐蚀过程速度的分析计算方法.....	19
腐蚀速度、腐蚀过程速度的图解计算方法.....	27
腐蚀速度、控制因素.....	31
腐蚀过程图.....	34
第二章 金属由氧退极化作用而腐蚀时的阴极过程理论	39
金属腐蚀时的阴极过程.....	40
局部阴极的氧的退极化作用.....	48
阴极反应的进行速度所起的控制.....	50
将氧输送到阴极的速度所起的控制.....	55
混合控制.....	59
氧-氢退极化作用时的阴极过程.....	65
阴极过程的图解说明、理想的阴极极化曲线.....	67
图解说明、阴极极化曲线上的特性点和特性区.....	69
图解说明、腐蚀过程控制的定量特性.....	73
图解说明、阴极极化的真正曲线.....	77
第三章 各种阴极材料的实验研究	82
方法和研究的材料.....	82
铜.....	89

鐵	101
鎳	120
鉻和鉻鋼	121
不銹鉻鎳鋼	123
石墨	125
鋁和杜拉鋁	128
鎂	130
鋅	134
銅	135
鉛	137
錫	138
鈷	139
鉭	140
汞	141
銀	143
金和鉑	143
已研究过的阴极材料的普遍特征	146
第四章 阴极表面的大小、形式和配置对阴极工作效率的	
影响	156
局部电流和阴极面积的关系	156
局部电流和阴极上面的电解液层厚度的关系	166
阴极边缘和中心的不同工作效率	170
局部阴极的配置和分散性的影响	176
第五章 在金属腐蚀问题上极化曲线的应用	192
某些工业金属腐蚀时阴极过程控制特性的决定	192
多电极电化学系统的图解计算方法	197
差异效应和保护效应的图解计算方法	199
金属的电化学防护	201
阴极接触对结构腐蚀的影响	203
腐蚀速度和阴极相与阳极相之比的测定	205
結論	208
参考文献	215

前 言

电化学腐蚀理论近代发展的基本方向是在逻辑上继续发展的。1830年吉·拉·里佛(De La Rive)^[15]第一个提出的足够准确的金属电化学腐蚀经典理论和派尔玛耳(Palmaer)^[16,17]、瓦克(Walker)^[19]、怀脱南(Whytney)^[20]、克舒曼(Cushman)^[21]、梯耳登(Tilden)^[22]、椿脱奈耳史威尔(Centnerszwer)^[23-27]、赛尔(Thiel)^[29,30]等做了更为深入的研究工作。

现在,多数著名腐蚀学家,无论在国外[伊文思、候尔(Hoar)、白里东(Britton)、米尔斯(Mears)、斯特拉曼尼斯(Straumanis)、布朗(Brown)、白兰南尔脱(Brennert)、穆拉(W. Müller)以及其他诸人]或者在我们苏联[Г. В. 阿基莫夫和他的学生、В. О. 克兰尼格(Крениг)^[5]、Н. А. 伊斯格累肖夫(Изгарышев)^[18]、С. А. 柏罗金(Полодин)^[23]等]都或多或少严正地选采并发展着这一方向。

魏格乃尔(Wagner)^[62]和 А. Н. 弗鲁姆金^[63,64]的研究结果对电化学腐蚀理论有某些原则上的修改,这些工作可以认为是研究和解释电化学腐蚀机理的新派别的开端。

目前应该认为只有根据腐蚀过程的电化学机理,才有可能最深入并最全面地解释和预测许多实际的腐蚀情形。其它金属腐蚀理论中的任何一种理论(这些理论通常只取某一特殊情形或者次要因素来作为金属腐蚀机理的根据)就不能这样做。

实质上,近代的电化学腐蚀理论仅仅包含了原先电化学观点中的现象的主要机理:把腐蚀看作局部电池活动的结果。至于电化学理论创始过程中曾经为个别研究者所假设的许多错误和不正确的地方,现在已经可以认为在相当程度上得到了校正和解释。

这里我想概括地叙述一下按照近代金属电化学腐蚀理论所得到的主要结果和说法。

热力学和腐蚀速度

多数结构金属和合金的腐蚀速度,不是由热力学常数,例如自由能或者和它成比例的平衡的电化学电位值来决定。

实际上所有金属和合金(除了最贵金属以外)在地面上的大气条件下都是不稳定系统,都力求回到离子状态,即回到它们通常处在自然界中的那种状态。因此,对于腐蚀学家,理论方面有意义的主要课题,不是去证明腐蚀过程进行的热力学可能性,而是在于解决这样的问题:为什么在一种情况下腐蚀过程进行得很快,而在另一种情况下卻令人惊奇地缓慢并且通常丝毫不依赖于热力学上的平衡电位。

局部电池和腐蚀

并不否认如果没有局部电池原则上仍旧有可能使金属溶解,但是应该认为,阴极和阳极过程在腐蚀着的表面上如果能够空间隔开(由于金属的电子传导性和溶液的离子传导性),通常就会引起腐蚀过程活化能相当的降低,因而引起腐蚀速度的增高。

所有电化学腐蚀情形,严格地说,除了由于局部电池的工作所引起的溶解过程外,常常也进行着均匀-电化学溶解过程。但是在多数实际情况中,基本材料的腐蚀效应由局部电池的工作来决定,也就是说,由腐蚀的局部-电化学机理来决定。因此,局部电池的活动不是进行腐蚀过程的原因(原因当然是由腐蚀系统的开始和终止状态的能量比来决定),而仅仅是保证进行最大腐蚀速度的最可能的方法之一。

氧化物保护膜

自然,腐蚀过程的电化学机理和在确定腐蚀过程总速度时氧化物保护膜所起的巨大作用丝毫不相矛盾。但是按照腐蚀的电化学机理,氧化物膜的形成和它们的性质并不直接影响腐蚀过程总速度的确定,但对电化学过程的个别因素有影响。

應該分清在腐蝕過程中形成氧化物膜的兩種可能的（原則上不同的）机理：

1) 第一種發生氧化物的原因是由於空氣中的氧、或者處在溶液中的氧以及任何氧化劑在金屬表面上直接的化學作用的結果（化學机理）。

2) 第二種發生氧化物（或氫氧化物）的原因，舉例說，是由於正在腐蝕的金屬的陽離子和陰極上形成的鹼互相作用而沉澱的結果（電化學机理）。

第一種机理通常生成相當完整的鈍化膜。第二種机理生成不完整的並且與基體金屬結合得不大堅牢的膜，因此沒有足夠的保護性。

後面要詳細地說明各種氧化物膜對陰極過程的影響也可能是不同的。在一種情況下，多孔的膜起類似多孔隔板的作用，就是說，會阻礙擴散過程，增加歐姆電阻等等；在另一種情況下，若氧化物膜能傳導電子，它本身就具有自己原有的電極電位並對基體金屬起局部電極（通常是陰極）的作用；最後，氧化物膜本身可能參加到電極過程中，例如，當陰極極化時氧化物膜會被還原。

決定腐蝕過程速度的因素

近代對腐蝕机理的看法可把電化學腐蝕的複雜過程歸結為直接依賴於三個基本的、比較簡單的並且便於觀察和研究的因素：

- 1) 陽極過程動力學；
- 2) 陰極過程動力學；
- 3) 局部電池的歐姆電阻。

這樣來討論腐蝕過程有很大方便，因為一方面能夠比較深入地來分析和解釋實際所觀察到的許多腐蝕現象，而另一方面，在安排腐蝕研究時就有了系統。為了回答許多理論問題，以及為了解決和腐蝕作鬥爭中的眾多實際課題，在腐蝕過程的類似說明中就要尽可能的廣泛利用個別電極和局部電池模型的工作規律的研究結果。

派尔瑪耳曾推測腐蝕过程只和欧姆电阻有关并且完全不考虑电极过程的作用,我們跟他的簡單看法不同,处处着重指出电极过程动力学的巨大的并且常常是主要的作用。

1928年伊文思已經指出过,甚至于在这样的情况下,即局部电池的欧姆电阻接近于零时,腐蝕过程也以最終速度进行,因为在这样的条件下局部阴极和阳极都剧烈极化,因而局部阴极电位几乎和局部阳极电位无所区别。

在許多情况下,为了簡單起見,假定欧姆电阻等于零,因此就可很方便地来計算或最簡單地解释腐蝕現象。在本书中我們多次采用这样的簡化,因为在許多情形下是完全許可的并且是合理的。

根据近代看法,有可能給出腐蝕計算公式,使它既考虑到电极过程动力学,又考虑到局部电池的欧姆电阻,因此比早先派尔瑪耳所提出的腐蝕公式,它是更完善、更有分析的定量的腐蝕速度表示式。

依据腐蝕过程的进行条件,上面所指的三种基本因素中之每一种都可能起主要作用,因此都可能成为决定腐蝕过程速度的因素。

实际腐蝕情形的分析指出,通常存在着純粹阴极控制或混合控制:阴极-阳极、阴极-欧姆或阴极-阳极-欧姆控制。因此,在大多数的实际腐蝕情形中,阴极过程会影响腐蝕总速度的确定。显然,在腐蝕現象的研究中,研究阴极过程有特別重要的意义。

上述腐蝕过程的三个基本因素同样可以区分为一系列的个别阶段。这些阶段在总的閉合腐蝕过程中部分串联部分并联地相連接着。

阴极和阳极过程的初始电位差(腐蝕过程的电动势)等于串联在腐蝕循环中的所有基本阶段电位降的总和。腐蝕过程欧姆阶段上的电位降相应于局部阴极和阳极的有效电位差。腐蝕过程其余阶段上(除了欧姆阶段外)的电位降相应于腐蝕过程中总的极化作用(阴极和阳极极化作用)。串联阶段中一个阶段上的电位降值对初始电位差(电动势)之比表征出給定阶段的腐蝕控制程度。

阴极过程中的退极化反应

阴极过程(金属中过剩电子的同化)可以由許多可能的阴极退极化反应来实行。在阴极上氧电离的退极化过程是許多实际腐蝕情形中最重要的过程。氧的电离反应有难有易地在各种金属上进行。不同阴极材料可以按照在它們上面的氧的电离超电势的增长排列成次序。

氧輸送到阴极的速度和阴极电离反应的速度之比,会对阴极上氧的退极化性質起根本的影响。在阴极电流密度不大和氧能迅速地輸送到阴极时,氧电离的阴极反应速度基本上由給定阴极材料上氧的电离超电势值来决定。反之,当氧迟缓地輸送到阴极和阴极电流密度較大时,氧扩散到阴极的速度就会对阴极过程的速度起根本的影响。

在实际条件下,会遇到这种情形的腐蝕:或者第一种因素占优势作用;或者第二种因素占优势作用;常常会看到电离超电势值和氧扩散速度起可以較量的影响。

在腐蝕过程中,如果阴极电位比氢在給定介质中的平衡电位更負,那么与氧的电离过程无关,就开始逸出氢的平行过程,它的速度由氢在給定阴极材料上的超电势来决定。

氧到局部阴极的擴散

在实际条件下,氧到正在溶液中腐蝕的金属的局部阴极的扩散速度很少依赖于电解液层的总厚度,而主要依赖于电解液扩散层的厚度。氧扩散到阴极中心区和扩散到阴极边缘的扩散速度并不一样。因此扩散速度不仅与阴极面积有关,而且同样地与它們的分散性和外形有关。当阴极总面积相同时,增加阴极相的边界周围长度会增加氧的扩散速度,因而会提高阴极效率好几倍。

极化曲綫法

判断阴极和阳极过程动力学的最簡單方法是測量阴极和阳极

的极化性,也就是說,在于作出阴极和阳极的极化曲线图并研究这些图形。当然,这些曲线应该在近似于被考查的腐蚀过程的条件下测绘出来。

如果局部电池的欧姆电阻不大,那么根据已知极化曲线可以容易地作出一系列重要的决定:

- 1) 基本控制过程的性质;
- 2) 定量计算差异效应和保护效应;
- 3) 多电极电路系统中个别电极的电流方向和强度;
- 4) 电化学保护的最宜电流密度和电位;
- 5) 金属结构跟其他金属电化学接触时,后者对前者腐蚀的加速作用;
- 6) 局部电流的大小以及阴极相和阳极相面积之比。

往后在本书中我们力求对这些电化学腐蚀理论的基本要点加以更详细的发挥,并且尽可能在逻辑上和实验上加以论证。

理論結果的實際意义

我们在本书中所援引的公式和图表以及逐日出现在文献上的类似的理论总结究竟对于实际对象可以采用到怎样的程度呢?如果说,腐蚀基础理论的研究结果的实际应用,是指在任何实际腐蚀情况下都有可能来定量计算腐蚀速度,那么这一愿望今天还不大能实现。这里主要的困难并不在于腐蚀计算公式本身的不完善。例如,金属在酸中的溶解和某些别的最简单腐蚀情形,现在已经有可能使计算的和实验的溶解速度完全相符。但如果想利用腐蚀公式来计算比较通常,因而比较复杂的腐蚀情形时,困难就在于如何决定阳极和阴极组份之面积;阴极和阳极的极化性大小;以及欧姆电位降,特别是如何确定这些参数在腐蚀过程进行期间的变化规律。看来不一定有希望能够确定并计算复杂腐蚀过程的所有规律并且也很少有希望把它们置于简单的、可以计算的、有分析的公式中。

但是尽管类似的定量计算还存在着一些问题,可是理论上的

結論和總結對於實際仍舊有很大意義。甚至於現在，腐蝕的電化學理論已經有可能足夠正確地預測個別因素對腐蝕過程的影響。根據理論，現在我們已經能夠正確地來解釋複雜腐蝕過程的進程和基本階段；定出總腐蝕過程中每一階段之控制程度；有時甚至於可以半定量地來預測總腐蝕效應。

本書所談到的我們在腐蝕理論領域內的工作，想來對於實際的防止腐蝕也不會沒有幫助。遺憾的是，我們不能常常舉出具体例子附錄在某一理論結論後面來解答實際問題；但是對於多數在腐蝕方面有一些經驗的讀者，這些總結的重要性是足夠明顯的。自然，把這裡已討論過的理論，再對一系列實際腐蝕情形，作比較系統的討論，看來還是適宜的。作者感到在腐蝕實踐家面前很是抱歉，並希望在今後的工作中來完成自己的職責。

第一章

金屬电化学腐蝕理論

基本原理

固体在液相中溶解时，其結晶构造的破坏可能有两种原則上不同的机理：

- a) 化学溶解机理，
- b) 电化学溶解机理。

沒有电子传导性的固体的溶解可以作为第一种机理的例子。糖和氯化鈉在水中的溶解或者碳酸鈣在酸中的溶解都以类似方法进行。金属在非电解质中的溶解过程以同样的方式进行，例如，結果能形成金属有机化合物的金属鎂、鋅、汞的溶解，或者鈉在无水液体氨中的溶解。在所有这些例子中，物质的电中性并不因溶解而破坏。这可由下列方法达到：或者中性分子轉入溶液，如同观察到的无极性晶体(糖)的溶解；或者等量的阳离子和阴离子同时轉入溶液，例如有极性盐晶体(NaCl 、 CaCO_3)的溶解情形；或者金属的离子-原子与它們的价电子在金属晶格的化学溶解下一起轉入溶液^[31]。

电化学溶解时，則只有金属离子轉入溶液。这时正在溶解的表面的电中性破坏了。由于金属上集結了負电荷，在金属-溶液边界上就建立了双电层，因而制止了金属离子繼續轉入溶液。在这种情况下金属晶格长期溶解的可能性是与金属过剩电子的結合过程进行的可能性有关，即因为阴极过程有可能与阳极过程同时进行。

同时，按照电化学腐蝕的經典理論，假想进行阴极反应和阳极反应的区域是空間隔开的，因此为了进行腐蝕过程，必須遣送金属

中的电子(从阳极到阴极)和遣送溶液中的离子(送阳离子到阴极, 阴离子到阳极)。因此,金属电化学溶解的基本机构由三个基本腐蚀过程所构成(参阅图 1 上的图示):

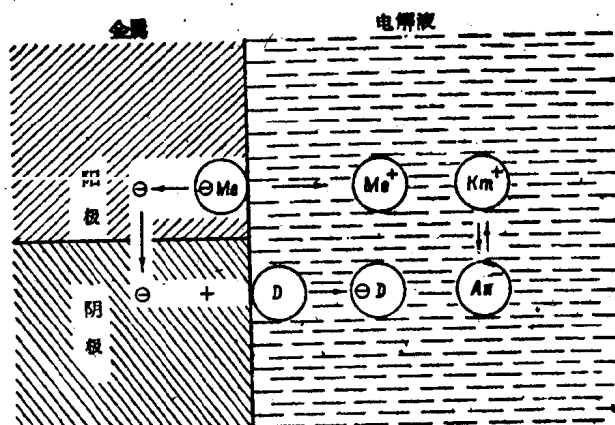
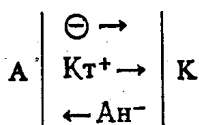


图1 金属溶解的电化学机构的原理图

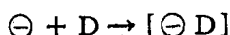
1) 阳极过程是金属离子转入溶液的过程,因而,在靠近金属的阳极区产生电子以及金属离子进入溶液。这一过程的基本形式可以写作¹⁾:



2) 电子顺着金属从阳极区流送到阴极区以及阳离子和阴离子在溶液中相应的迁移:



3) 阴极过程是电子被溶液的任何离子或分子(作为退极剂D)所同化的过程.这些离子或分子在腐蚀条件下能够在阴极上还原:



下面还要提到,这三个基本腐蚀过程也是很复杂的,并且每一

1) 按照近代看法,金属离子转入溶液主要依赖水化能来进行,因而,这一阶段更正确地应该写作这样展开的形式:



过程还包含着几个独立阶段。

在电解液中，金属纯粹按化学机理溶解的可能性虽然不能认为完全没有，但是根据许多研究，可以认为，类似过程的作用比起电化学过程来是微不足道的。

正在腐蚀的表面的电化学不均一性

为了进行腐蚀过程，按照上面所指的经典理论，金属表面¹⁾必须划分为阴极区和阳极区。如果表面各区域上的电位并不一样，那么在那样情况下，显然它有可能就这样划分。在某些腐蚀情形下(当局部电池的电阻趋向于零时)，由于表面被局部电流所极化，也可以达到表面等电位性，但是这种等电位性只能由局部电池的工作来达到并且和理想的均匀的金属表面的等电位性有原则性的不同。由此，我们认为更合理地来标志表面的电化性质，不是根据它的等电位性而是根据它的电化学不均一性。这里电化学不均一性只指给定表面上电位或电流(密度、方向)的差别，不涉及电位或电流的发生原因。

造成金属表面电化学不均一性的原因可能是各种各样的。如果电化学理论的首创者(吉·拉·里佛、派尔玛耳)把基体金属夹杂着电化学上比较正的杂质看作是电化学不均一性的基本原因的话，那么根据近代的看法，金属表面上局部电池的发生同样可能是由极多的其他原因造成。在金属表面上产生电化学不均一性的因素的可能分类列于表1(参见11页)。

只由一种一定的因素来引起电化学不均一性，这样的情形是比较少的；在形成局部电池时常常参与了很多的因素，因而只能说其中之一起优势作用。例如，当基本材料的腐蚀作用由于大电池(因不均匀充气的结果造成大电池)所引起的时候，也或多或少会因为微电池(因金属组织的不均匀性造成微电池)的工作所引起。

由于某种因素所形成的电化学不均匀性是阴极区和阳极区表

1) 这里原文为阴极表面，恐系金属表面之误，现已予以更正(译者註)。

表 1 引起金属表面电化学不均匀性的因素的分类

产生不均匀性的主要因素	产生电化学不均匀性的具体原因	该种不均匀性在决定总腐蚀速度时占重要地位之实例
I. 金相的不均匀性		
a) 表面结构的不均匀性	有金属的或某些导电的非金属的大量或微量夹杂物存在 固溶体浓度之不均匀性(金属合金的偏析) 有晶子晶粒边界存在 金属晶体的结晶易向异性	1. 与电性较正的金属接触时腐蚀之加速 2. 锌溶于酸 3. 生铁中所含石墨对生铁在酸中腐蚀时之加速影响 1. 18-8 型不锈钢经 600—700°C 退火后在碳化物析出时之腐蚀 2. Al—Zn 合金固溶体由于偏析之腐蚀 黄铜和某些铝合金之晶间腐蚀
6) 金属表面上保护膜的不均匀性	保护膜中有微孔 膜的较大的不完整 腐蚀产物分布之不均匀性	1. 个别晶体在金相薄片上之选择性腐蚀 2. Mg、Zn、Cu 单晶体的各晶面的不同溶解速度 钝性状态下的金属(如 Fe、Al、不锈钢)在浓硝酸中的缓慢溶解 不完整的氧化皮对铁腐蚀的加速作用 铁锈对铁腐蚀的加速作用
B) 金属中内应力和变形之不均匀性	金属中存在不均匀的内应力 变形的不均匀性(局部冷加工)	1. 锅炉腐蚀的许多例子 2. 海船在应力集中处的严重腐蚀 1. 铁板弯曲处之腐蚀 2. 铆钉头之腐蚀
II. 液相之不均匀性	在电解液中金属本身离子浓度之差别 在溶液中中性盐类浓度之差别 氢离子浓度(pH)之差别 氧或其他氧化剂浓度之差别	1. 铜在酸性溶液中之腐蚀(在新鲜溶液流动处损坏较剧) 2. 铜离子结合成络合物时铜腐蚀之加速 1. 化工器械的许多腐蚀情形 2. 由于河流流入海中而出现淡水层时,使海船及建筑物的腐蚀加速 化工器械腐蚀和土壤腐蚀的某些情形
III. 物理条件之不均匀性	腐蚀着的表面各区域上有温度之差别 腐蚀着的表面照度之差别 ^[87] 外加电场之不均匀	1. 由于溶液不均匀充气的腐蚀,例如沿吃水线的腐蚀(伊文思 ^[1]) 2. 由于 Fe ⁺⁺⁺ 或 Cu ⁺⁺ 离子剧烈的局部去极化作用,使采矿设备造成严重腐蚀 热交换器和冷却器的某些腐蚀情形 在土壤腐蚀中由于漏电的影响而生成阴极和阳极区

面差异的原因。同时,按照經典电化学理論,电位較負的区域是阳极,在它們上面只进行阳极过程,电位較正的区域是阴极,在它們上面只进行阴极过程。这样看法和电化学理論經典說法中的另一种說法相仿,即表面絕對电化学均匀的金属不應該溶解。許多著名腐蝕学家,例如派尔瑪耳^[12,16,17]、椿脫奈耳史威尔^[23-27]、賽尔^[28-30]、謀拉^[47],都有近于这一类的見解。

不可能直接驗證这一原理,因为实际上不可能得到理想的均一的表面,尤其不可能使它在溶液中能繼續維持这样情况。而且,关于这种理想表面絕對不能溶解的見解,實質上显然是不正确的,因为它和所有基本热力学概念相抵触。

因此,沒有任何根据认为完全电化学均匀的金属在电解液中不会溶解。

虽然,原則上允許均匀金属能够电化学溶解,但是这并不減弱局部电池在腐蝕过程进行中的巨大作用,因为多半正是这一途径来决定总腐蝕速度。

在金属腐蝕的許多实际情形中(如果考虑有氧存在,那么几乎在所有腐蝕情形中),金属的离子状态是热力学稳定状态。

因此研究金属腐蝕的主要意义不在于研究过程的热力学,而在于研究过程的动力学,也就是說要弄清这样的問題:尽管过程大致上有同样的热力学可能性(減少系統的自由能),为什么有时在一种情况下腐蝕过程进行得快,而在另一情况下腐蝕过程进行得令人惊异地慢。

應該把局部电池看成不是发生腐蝕过程的首要原因,而仅仅是为了系統从热力学不稳定状态轉到热力学稳定状态的可能途径之一(实际上常常是主要途径)。

因此,局部电池在腐蝕着的金属表面上的工作,應該看作在相当程度上能够降低系統活化能并且从而对腐蝕过程起剧烈加速影响的因素。許多純金属极慢地溶解以及阴极杂质有力的加速腐蝕作用是类似这类过程的例子。

下面将会指出,局部电化学腐蝕机理和均匀电化学腐蝕机理

并不是彼此矛盾^[66, 27]而是彼此相互补充的。

金屬溶解的均匀电化机理

虽然个别作者^[7, 13, 46, 71, 82, 114]早已说过, 完全没有必要把阴极过程和阳极过程空间划分开来, 但是只有在魏格乃尔和泰劳特(Traud)的工作中^[62]才相当地肯定了这种说法, 并且由于 A. H. 弗鲁姆金的研究使这一说法更清楚和逻辑上更合理^[63, 64]。

按照这些观点; 阳极过程(金属离子转入溶液)和阴极过程(例如, 氢离子放电)可以同时金属表面的同一区域上进行。

按照弗鲁姆金的见解, 腐蚀过程的这样描述是由于它的不平衡(稳定)电位理论的结果。按照这一理论, 在金属电极上有稳定的、可以量度的电位的跳跃, 是由离子自金属转入溶液以及相反过程(交换电流)间的某些动力学平衡来决定。正电荷从金属任意地转入溶液或者负电荷转向相反的方向, 即交换电流的阳极方向, 可以由下列各电极过程来实行:

- 1) 金属离子由电极转入溶液,
- 2) 氢离子由电极转入溶液,
- 3) 氧或羟基阴离子从溶液转到电极。

如果所指的过程通向相反方向, 即正电荷从溶液转到金属或者负电荷从金属转入溶液, 就会决定交换电流的阴极方向。

阳极过程在电极上占优势的进行, 使金属上集结了过剩的没有补偿的电子, 也就是说使电极电位移向负方向。相反地, 阴极过程占优势的进行(电极表面电子的结合), 应该使电极电位移向正方向。

在电位确立的条件下, 交换电流的阳极方向恰恰等于交换电流的阴极方向。

依据确立起来的电位性质, 交换电流可以各种电极过程来实行。如果指的是金属的平衡电位, 那么交换电流由给定金属离子的直接(由金属到溶液)和相反(由溶液到金属)转移来实行。

在溶解的电极的稳定电位下, 除这两过程外, 至少还有一个阴