



涂装金属的腐蚀

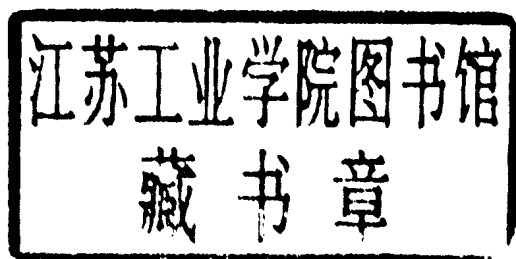
黎完模 宋玉苏 邓淑珍 编著



国防科技大学出版社

涂装金属的腐蚀

黎完模 宋玉苏 邓淑珍 编著



国防科技大学出版社

·长沙·

图书在版编目(CIP)数据

涂装金属的腐蚀/黎完模等编著. —长沙:国防科技大学出版社,2003.6

ISBN 7-81024-946-0

I. 涂… II. 黎… III. 金属表面保护—涂漆—高等学校—教材 IV. TG174.461

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 033407 号

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4572640 邮政编码:410073

E-mail: gfkdcbs@public.cs.hn.cn

责任编辑:罗 青 责任校对:肖 滨

新华书店总店北京发行所经销

国防科技大学印刷厂印装

*

开本:787×1092 1/16 印张:15.25 字数:352 千

2003 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数:1-1500 册

*

定价:22.00 元

前 言

金属腐蚀学科在过去几十年中经历了几个不同的发展阶段,每个阶段的研究重点各不相同。20世纪50年代是以极化曲线及其应用、核与核能领域有关材料为研究重点;60年代所强调的是应力腐蚀破裂和金属断裂力学;70年代则侧重于对特殊环境下腐蚀的研究;80年代以后主要是侧重于保护性涂层及涂层下腐蚀的研究。

有机涂层(又称高聚物涂层)是保护性涂层中重要的一类,被广泛地使用于建筑、船舶、飞机、车辆、桥梁、电器、军械、容器贮槽以及人类生活的许多方面,并已成为多种防止金属腐蚀措施中最重要的和使用最广泛的方法。

有机涂层下的金属腐蚀(即涂装金属的腐蚀)的历程,与裸金属腐蚀相比有着许多不同的特点,它涉及涂料的性能和基体金属的本性以及涂层/金属界面上的电化学腐蚀过程。研究涂装金属的腐蚀对金属腐蚀的防护有着特殊的意义,并为国外众多科学家和工程技术人员所重视,而国内书刊则未见有对此项专题系统性文章的发表。海军工程学院(现为海军工程大学)在20世纪80年代中期开设了“有机涂层下的金属腐蚀”课程,作为金属腐蚀与防护专业硕士研究生的学位课。本书是在该课程所使用的教材基础上集历年教学和科研的实践,进行修改、补充、整理而成。

本书主要讨论了涂装金属体系的电学和电化学特性、涂装金属腐蚀的历程和基本类型;腐蚀剂(水、氧和有关离子)被涂层吸收和在涂层中的扩散(即有机涂层的通透作用)的起因、过程和规律;对涂装金属性能具决定意义的涂层附着力以及涂层失去附着力的两种机理:水的去粘合作用和阴极剥离;最后介绍了涂装金属耐蚀性能的测试方法,重点讨论了电化学交流阻抗技术,并对近年来发展的电化学噪声技术作了简要叙述。

本书可以作为腐蚀与防护、材料科学和环境保护等专业的学生教材,为了满足从事相关专业的工程技术人员阅读需要,本书在这次编写中增加了电化学基本原理和涂料基础知识两章,作为阅读本书的理论基础,也使本书自成一较完整体系。

全书共分六章,第1,3,4,5章由黎完模编写,第2章由宋玉苏编写,第6章由邓淑珍编写。

本书在成稿编排、制图和校对等方面得到了海军工程大学化学教研室周立清同志和其他同志的大力协助,在此致以衷心的感谢!

本书的出版得到了海军工程大学学术出版经费资助,特此致谢!

由于我们的水平有限,本书中的缺点和错误在所难免,热切期望读者批评指正。

编者

2003年5月

目 录

第一章 金属腐蚀的基本原理	(1)
1.1 金属腐蚀概述	(1)
1.2 电极电位	(5)
1.3 平衡电极电位和非平衡电极电位	(12)
1.4 腐蚀原电池	(17)
1.5 腐蚀速度和极化作用	(21)
1.6 电化学习极化	(27)
1.7 浓度极化	(34)
1.8 电极体系的极化	(39)
1.9 电位 - pH 图	(42)
思考题	(48)
参考文献	(50)
第二章 涂料的基础知识	(51)
2.1 涂料的组成及作用	(51)
2.2 漆膜的形成及基本特征	(61)
2.3 涂料成膜树脂简介	(75)
2.4 防腐蚀涂料	(86)
2.5 涂装工艺介绍	(100)
思考题	(107)
参考文献	(108)
第三章 涂装金属腐蚀概述	(109)
3.1 涂装金属体系的基本特性	(109)
3.2 涂装金属腐蚀历程	(118)
3.3 涂装金属腐蚀的类型	(120)
思考题	(127)
参考文献	(128)
第四章 有机涂层的通透性	(129)
4.1 有机涂层的物理结构和形态特点	(129)
4.2 涂层对水的吸收	(130)
4.3 物质在有机涂层中的扩散	(138)

4.4 水汽在有机涂层中的通透速率	(139)
4.5 气体在有机涂层中的通透	(148)
4.6 离子在有机涂层中的通透	(151)
思考题.....	(159)
参考文献.....	(160)
第五章 有机涂层对金属基体的附着力.....	(161)
5.1 概述	(161)
5.2 附着力对涂装金属腐蚀的作用	(162)
5.3 附着力的类型和本性	(164)
5.4 涂层附着力的测量	(168)
5.5 水的去粘合作用	(174)
5.6 阴极剥离	(185)
思考题.....	(201)
参考文献.....	(202)
第六章 涂装金属耐蚀性能的测试方法.....	(203)
6.1 常规测试方法	(203)
6.2 涂膜电化学测试方法	(206)
6.3 电化学测试新技术	(211)
思考题.....	(229)
参考文献.....	(230)
附录.....	(231)

第一章 金属腐蚀的基本原理

1.1 金属腐蚀概述

1.1.1 金属腐蚀的定义

金属腐蚀(metallic corrosion)是指金属材料 and 它所处的环境介质(surrounding medium)之间发生化学或电化学反应而引起的变质(deterioration)和破坏(destruction),其中也包括上述作用与机械因素或生物因素的共同作用。某些物理作用,例如金属在某些液态金属中的溶解,也可归入金属腐蚀范畴。由于非金属材料(特别是有机高聚物合成材料)的迅速发展,对非金属材料在环境作用下的破坏、老化、变质的问题越来越引起人们的重视,国内外许多研究腐蚀的科学家和工程师已将腐蚀定义扩大到所有物质(包括金属和非金属)由于与环境作用而引起的破坏,即腐蚀科学应包括金属腐蚀学和非金属腐蚀学。不过,目前对非金属腐蚀,特别是对有机高分子材料的腐蚀研究尚不够全面和深入。因此,一般谈到腐蚀都是指金属材料的腐蚀。

“生锈”(rusting)或锈蚀是专指钢铁和铁基合金的腐蚀而言,它们在氧和水的作用下形成了主要由水和氧化铁组成的腐蚀产物“铁锈”。有色金属及其合金可以发生腐蚀但不“生锈”,而是生成与铁锈相似的腐蚀产物,如铜和铜合金表面的“铜绿”(patina)[$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$]以及锌和锌镀层表面的“白霜”(white frost)[$\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCO}_3$]。

1.1.2 金属腐蚀的分类

由于金属腐蚀的现象和机理比较复杂,金属腐蚀的分类方法也是多样的。

1.1.2.1 金属腐蚀按作用机理可分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理腐蚀

具体的金属材料按哪一种机理进行腐蚀,主要决定于金属表面所接触的介质种类,是非电解质、电解质,还是液态金属。

化学腐蚀(Chemical corrosion)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。其反应特点是在一定的条件下,非电解质中的氧化剂直接与金属表面的原子相互作用而形成腐蚀产物。在化学腐蚀过程中,金属与氧化剂之间的电子传递是杂乱无章地进行的,因而没有电流产生。例如石油中溶有的有机硫化物硫醇,对金属输油管路和容器就会产生化学腐蚀;镀银层在氧气或氯气等氧化剂参与下,将银氧化成银离子,再与水

中的硫化物作用生成硫化银,因而使银层变黑,这也是一种化学腐蚀。金属因高温氧化而引起的腐蚀,在 20 世纪 50 年代前一直作为化学腐蚀的典型实例,但瓦格纳(C. Wagner)在 1952 年根据氧化膜近代观点提出,在高温气体中金属的氧化最初虽然是通过化学反应形成,但随后,膜的成长过程则是属于电化学机理,这是因为金属被氧氧化以后,在金属表面的介质不再是气体而是具有半导体性质的氧化膜了。这种氧化膜既具有电子导电性,又具有离子导电性。当在金属/膜界面上的金属离解后,可以通过膜将电子传递给膜表面上的氧,使其还原成氧离子(O^{2-}),而氧离子和金属离子在膜中又可进行离子导电,在膜内迁移,或在膜中某处再进行第二次化合。这些都已属于电化学腐蚀机理范畴,所以现在已经不再把金属的高温氧化看做单纯的化学腐蚀了。

金属的电化学腐蚀(electrochemical corrosion)是指金属表面与离子导电的介质(电解质溶液)因发生电化学作用而产生的破坏。

物理腐蚀(physical corrosion)是指金属由于单纯的物理溶解作用所引起的破坏。许多金属在高温熔盐、熔碱及液态金属中可引起金属溶解或开裂,这种腐蚀不是由化学反应,而是由于物理溶解作用而发生。例如用来盛放熔融锌的钢容器,由于铁被液锌所溶解,故钢容器逐渐地变薄了。

1.1.2.2 金属腐蚀按被破坏的特征可分为全面腐蚀和局部腐蚀

全面腐蚀(general corrosion)又称均匀腐蚀(uniform corrosion),是指在金属表面上发生比较均匀的大面积腐蚀。全面腐蚀的进行可能快,也可能慢,腐蚀后的金属表面可能是清洁的,也可能留下腐蚀产物,例如浸在稀硫酸中的碳钢或锌片,腐蚀快而且均匀,并且金属表面是十分清洁的。铁和钢在大气中生锈,外观上可能是均匀的,但是将锈除去以后,通常会出现相对说来较深的坑点。全面腐蚀的危险性相对而言较小,我们只要知道了腐蚀速度和材料寿命后,就可以在设计上留出腐蚀的容许量。

局部腐蚀(localized corrosion)又称非均匀腐蚀(non-uniform corrosion),是指腐蚀主要发生在表面的一定区域,而表面的其他部分则几乎未被破坏。局部腐蚀产生的原因是金属表面物理和化学的不均匀性所引起的。机械构件和武器装备可能出现的主要局部腐蚀形态有以下几种:

(1) 电偶腐蚀(galvanic corrosion):凡两种不同金属互相接触,并在一定介质中所发生的电化学腐蚀即为电偶腐蚀(或称接触腐蚀:contact corrosion),这是一种极为普遍的腐蚀形态。

(2) 小孔腐蚀(pitting):这种破坏主要集中在某些薄弱点上,并向金属内部发展,通常情况是其腐蚀深度大于孔径,严重时可使设备穿孔。不锈钢和铝及铝合金在含有氯化物的溶液中常呈现这种破坏形式。

(3) 缝隙腐蚀(crevice corrosion):在金属与金属或金属与非金属之间存在狭缝时所产生的腐蚀称为缝隙腐蚀。如金属构件中的铆接或螺钉接头等都不可避免地存在着缝隙,暴露在腐蚀介质中的缝隙的局部范围内,就会发生严重的腐蚀。

(4) 选择性腐蚀(selective corrosion):合金中的某一组分由于腐蚀,优先地溶解到电解质溶液中去,从而造成另一组分富集在金属表面上,例如黄铜脱锌现象就是属于这类腐

蚀。

(5) 晶间腐蚀(intergranular corrosion):金属材料在适宜的腐蚀介质中沿晶粒边界发生和发展的腐蚀破坏形态即为晶间腐蚀。产生晶间腐蚀后,从表面上看金属材料仍有金属光泽,几乎看不到腐蚀产物,但晶粒间的结合力却大大地降低了,失去了原有的机械强度,其危害性很大。不锈钢和铝合金的构件会出现这种腐蚀破坏。

(6) 应力腐蚀破裂(stress corrosion cracking):应力和化学介质协同作用下引起的金属破裂现象叫做应力腐蚀破裂。应力可能是外加载荷或是残余的内应力,而腐蚀产物的体积一般较腐蚀掉的金属体积大,这种体积膨胀也可能产生应力。不锈钢、铝合金、铜合金和钛合金在适宜的介质中都可能产生应力腐蚀破裂。

(7) 氢脆(hydrogen embrittlement):在某些介质中因腐蚀或其他原因而产生的氢原子可溶入金属内部,使金属变脆,并在应力作用下发生脆裂。氢脆又称为氢致开裂(hydrogen cracking)或氢损伤(hydrogen damage)。所谓“损伤”是指材料的力学性能降低。例如含硫化氢的油、气输送管线常发生这种腐蚀。

1.1.2.3 金属腐蚀按腐蚀的环境可分为大气腐蚀、海水腐蚀、微生物腐蚀等

(1) 大气腐蚀(atmospheric corrosion):金属材料暴露在空气中,由于空气中的水蒸气和水雾等的化学或电化学反应而引起的腐蚀称为大气腐蚀。它是一种常见的腐蚀现象。

(2) 海水腐蚀(corrosion in sea water):海水是自然界数量最大且具有很强腐蚀性的天然电解质。金属在海水中会遭受严重的腐蚀。

(3) 微生物腐蚀(micro-biological corrosion):在微生物生命活动参与下所发生的腐蚀过程称为微生物腐蚀。凡是与水、土壤或湿润空气相接触的金属装备和设施都可能遭受微生物腐蚀。飞机燃料箱、海上设施等都曾发现过微生物腐蚀的危害。

1.1.3 金属腐蚀速度的表示法

金属遭受腐蚀后,其重量、厚度、机械性能、组织结构和电极行为都会发生变化。利用这些物理、力学、电学性能的变化率就可表示金属腐蚀程度。通常,金属腐蚀程度是用平均腐蚀速度(average corrosion rate)来表示的。对于均匀腐蚀来说常采用重量、深度和电流表示法。

1.1.3.1 金属腐蚀速度的重量表示法

这种表示法就是把金属因腐蚀而发生的重量变化,换算成相当于单位金属表面积在单位时间内的重量变化的数值。

所谓重量的变化,在失重(weight loss)时是指腐蚀前的重量与清除了腐蚀产物后的重量之间的差值;在增重(weight gain)时是指腐蚀后带有腐蚀产物时的重量与腐蚀前的重量之间的差值。可根据腐蚀产物容易除去或会完全牢固地附着在试样表面的情况,来选取失重或增重表示法,计算公式如下:

$$V_- = \frac{w_0 - w_1}{St} \quad (1-1-1)$$

式中, V_- 是以失重表示的腐蚀速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$), w_0 表示试样腐蚀前的重量(g), w_1 表示试样腐蚀后重量(g), S 表示试样的表面积(m^2), t 表示腐蚀时间(h)。又:

$$V_+ = \frac{w_2 - w_0}{St} \quad (1-1-2)$$

式中, V_+ 是以增重表示的腐蚀速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$), w_2 表示带有腐蚀产物的金属重量(g)。

1.1.3.2 金属腐蚀速度的深度表示法

上述失重表示法没有考虑到金属的密度,当两种密度不同(假设面积相等)的金属失重相同时,其腐蚀深度是不同的。从工程角度看,用腐蚀深度的变化率来表示腐蚀速度更为合适,因为根据腐蚀深度或构件变薄的程度,可以用来预测特定部件的寿命。

对腐蚀深度的变化我国通常采用 mm/a (a——annual, 年)来表示,可按式计算

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

式中, V_L 是用腐蚀深度表示的腐蚀速度(mm/a); V_- 为用失重表示的腐蚀速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$); ρ 表示金属的密度(g/cm^3)。

在美国最常用的深度表示法为密耳/年(mil per year, 简写为 mpy)和吋/年(inch per year, 简写为 ipy), 尤以 mpy 使用最普遍, 因为实际上有用的材料的腐蚀速度大约在 1 ~ 200mpy 之间变动。这样一来, 腐蚀速度数据就可用较小的整数来表示, 使用起来比较方便(注 $1\text{in} = 1000\text{mil} = 25.4\text{mm}$)。

一般来说, 如果金属的腐蚀速度小于 $0.1\text{mm}/\text{a}$ (或小于 3 ~ 5mpy), 就可算是耐腐蚀的了。

此外, 腐蚀文献上还用毫克/分米²·天(milligram per decimeter² per day 简写为 mdd)作为腐蚀的重量表示法。这些常用腐蚀单位的换算关系如表 1-1-1 所示。

表 1-1-1 常用腐蚀速度单位的换算关系

腐蚀速度 采用单位	换算单位				
	$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	$\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$	mm/a	ipy	mpy
$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$	1	240	$8.76/\rho$	$0.345/\rho$	$345/\rho$
$\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{d}$	4.17×10^{-3}	1	$3.65 \times 10^{-2} \rho$	$1.44 \times 10^{-3}/\rho$	$1.44/\rho$
mm/a	$0.114 \times \rho$	$274 \times \rho$	1	3.94×10^{-2}	39.4
ipy	$2.9 \times \rho$	$696 \times \rho$	25.4	1	10^3
mpy	$2.9 \times 10^{-3} \times \rho$	$0.696 \times \rho$	2.54×10^{-2}	10^{-3}	1

注:表中 ρ 表示金属的密度

1.1.3.3 金属腐蚀速度的电流表示法

该方法是以金属电化学腐蚀过程的阳极电流密度 i_a (A/cm^2)的大小来表示金属的电

化学腐蚀速度,可以由法拉第定律(Faraday's law)把电流表示法和重量表示法联系起来。法拉第于 1833 ~ 1834 年提出,通过电化学体系的电量和参加电化学反应物质的数量之间存在如下两条规律:

(1) 在电极上析出或溶解的物质的量与通过电化学体系的电量成正比,即

$$\Delta w = \epsilon Q = \epsilon It \quad (1-1-4)$$

式中, Δw 表示析出或溶解的物质的量(g); ϵ 表示比例常数,称电化当量(electrochemical equivalent)(g/C); Q 表示 t 时间内流过的电量(C); I 表示电流强度(A); t 表示通电时间(s)。从式中可看出,某物质的电化当量在数值上等于通过 1 库仑电量时在电极上析出或溶解的该物质的量。

(2) 在通过相同的电量条件下,在电极上析出或溶解的不同物质的量与其化学当量成正比,则

$$\epsilon = \frac{1}{F} \times \frac{A}{n} \quad (1-1-5)$$

式中, F 表示法拉第常数($1F = 96494 \approx 96500C = 26.8A \cdot h$); A 表示原子量; n 表示金属离子的价数。

由上式可知,析出或溶解 1 克当量(化学当量)的任何物质所需电量都是 $1F$,而与物质的本性无关。

将法拉第的两条定律联系起来可得:

$$\Delta w = \frac{A}{Fn} I \cdot t \quad (1-1-6)$$

至此已把电流与物质的变化量联系起来。所以腐蚀的电流表示法和重量表示法之间有以下关系:

$$V_- = \frac{\Delta w}{st} = \left(\frac{A}{nF} It \right) / st = \frac{A}{nF} \times \frac{I}{s} = \frac{A i_a}{n \times 26.8} \times 10^4 (g/(m^2 \cdot h))$$

$$\text{或} \quad i_a = V_- \frac{n}{A} \times 26.8 \times 10^{-4} (A/cm^2) \quad (1-1-7)$$

式中, i_a 为以电流表示的腐蚀速度,即阳极电流密度(A/cm^2)。

由于金属局部腐蚀的腐蚀速度或其耐蚀性的表示方法比较复杂,这里不再讨论。

1.2 电极电位

在自然环境和许多腐蚀介质中,除个别贵金属(如 Au, Pt)外,绝大多数金属在热力学上是不稳定的,有自动发生腐蚀的倾向。在一定的外界条件下,这些金属从单质状态自发地转变为离子状态,生成相应的氧化物、硫化物或相关的盐类,同时引起金属结构的破坏。那么造成金属腐蚀的原因是什么? 金属腐蚀的倾向应如何判断? 这是讨论腐蚀时十分重要的问题。为了搞清这些问题,应首先了解电极电位、平衡电极电位和非平衡电极电位等概念,并且还要了解它们与金属腐蚀倾向之间的关系。

1.2.1 电位和电位差

根据静电学理论,真空中某一点的电位(electrical potential)是指把单位正电荷自无穷远处移至该点,因反抗电场作用力所作的电功。在 $m - kg - sec$ 单位制中,电位的单位为焦耳每库仑(joule per coulomb),1 J/C 的电位为 1 伏特(V),

静电场中 a, b 两点电位之差称为该两点间的电位差(electrical potential difference),可写成

$$\Delta\phi_{ab} \equiv \phi_a - \phi_b \text{ 和 } \Delta\phi_{ba} \equiv \phi_b - \phi_a$$

倘若 $\Delta\phi_{ab}$ 为正值,则 $\Delta\phi_{ba}$ 必为负值,它表明 a 点的电位高于 b 点的电位。

当把上述关于电位的概念运用于某一物质相时,这就涉及一个物质相内的电位问题。我们把考虑的电位的地点选取在某一物质相 I 的内部,并假设单位点电荷只有电荷而没有物质,因此,当把这一单位正电荷自无穷远处移至相 I 内部所作的电功,便是相 I 内所具有的电位。这一假设的目的在于,当把单位正电荷从无穷远处移入相 I 时,只须克服它同相 I 的电作用力,而无须克服它同相 I 的化学作用力。因而只会引起相 I 的电能变化,不会引起相 I 的化学能变化。

若相 I 带正电荷(如图 1-2-1 所示),当把一单位正电荷从无穷远处向相 I 移至 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}$ 处时,它就要受相 I 的电荷所形成的电场作用。为了克服相 I 外部电场的的作用力,需要对体系作电功。这个功叫做相 I 的外电位(external electrical potential)或伏特电位(Volta potential),用 $\psi^{(I)}$ 表示。如果单位正电荷要进入相 I 内部,还需要越过相 I 的表面层(surface layer)。由于相 I 的表面相当于一个定向排列的偶极子层(dipole layer)(例如金属表面上吸附了水分子之类的极性分子(polar molecules),在图 1-2-1 中用 $\uparrow$ 表示偶极子),故此单位正电荷越过表面时需作的电功,称为相 I 的表面电位(surface electrical potential of phase I)用 $\chi^{(I)}$ 表示。因此将 1 单位正电荷从无穷远处移入相 I 内所作总功是这两项电功之和,

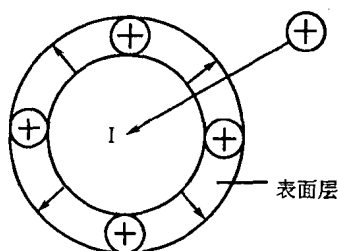


图 1-2-1 物质相内的电位

即

$$\phi^{(I)} = \psi^{(I)} + \chi^{(I)}$$

$\phi^{(I)}$ 称为相 I 的内电位(internal electrical potential of phase I)或伽伐尼电位(Galvani potential)。如果进入相 I 的电量为 Q 的正电荷,则需作电功 $Q \cdot \phi^{(I)}$ 。

由于点电荷的假设是一种假想情况,实际上并不存在脱离物质的纯电荷(例如离子或电子便是具有一定物质的电荷),因此,当将带有电荷的物质越过相 I 表面进入相 I 内部时,除了必须对表面层作电功 $\chi^{(I)}$ 外,还必须考虑携带电荷的物质与相内原有物质之间的化学作用力所作的化学功。这就是荷电物质在相 I 中的化学位(chemical potential) $\mu_i^{(I)}$ 。因为此两种功难以区分开,故表面电位和内电位是不可测的。

虽然,把带有电荷的物质从无限远处移入实物相内部所作的功,其电学部分和化学部分难以分开来测量,但两者之和则是一个可测的量,这个量是电化学位(electrochemical potential),用 $\bar{\mu}_i$ 来表示。它定义为:将电荷为 ne 的 1mol 的 i 离子从真空无限远处移入内电位为 ϕ 的相 I 内部所作的功(包括化学功和电功两部分)就是 i 离子在该相的电化学位。

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + nF\phi$$

式中, n 表示 i 离子电荷数, F 为法拉第常数(Faraday's constant)。

电位与电化学位之间的联系和区别如图 1-2-2 所示。

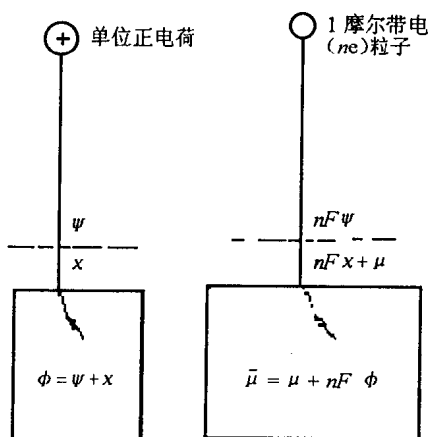


图 1-2-2 电位和电化学位

以上讨论的是一个物质相的电位和电化学位的问题。在电化学中经常遇到的是两种或两种以上的不同物质相互接触的情况,例如把金属浸于电解液中,就构成了一种电极(electrode)。对于两种不同物质相之间的电位差涉及到电极和电极电位(electrode potential)问题。

1.2.2 电极和电极电位

在电化学中对不同场合下的电极有两种不同的含义:一种是指电子导体(金属)和离子导体(电解质溶液或熔盐)组成的体系,它可由一连串的“相”所组成。一般情况是一端相为金属,另一端相为电解质,这种电极以金属/溶液表示。例如 Cu/CuSO_4 称铜电极, Zn/ZnSO_4 称锌电极。二是指电子导体,如铜电极是指金属铜,锌电极是指金属锌。此外,还常遇到铂电极、汞电极和石墨电极等。

若按第一种含义讨论两种不同物质相之间的电位差,则金属(相 I)和溶液(相 II)的内电位分别为

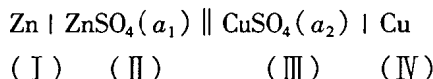
$$\begin{aligned}\phi^{(\text{I})} &= \psi^{(\text{I})} + \chi^{(\text{I})} \\ \phi^{(\text{II})} &= \psi^{(\text{II})} + \chi^{(\text{II})}\end{aligned}$$

两相间的电位差为

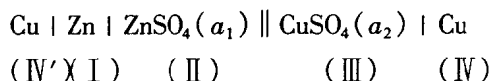
$$\Delta\phi^{(I-II)} = \phi^{(I)} - \phi^{(II)} = \psi^{(I)} - \psi^{(II)} + \chi^{(I)} - \chi^{(II)}$$

已知 $\chi^{(I)}$ 和 $\chi^{(II)}$ 是不可测的,故相间电位差($\Delta\phi^{(I-II)}$)也是不可测的。但 I / II 相的外电位差因不涉及化学功只有电功,故是可测的。当 I、II 两相的化学成份相同时,由于不存在化学作用,仅有电学作用,故它们相间电位差($\Delta\phi^{(I-II)}$)便成为可以测量的了。我们之所以能测量到电池的电动势值,是因为电池的两个电极的端相都是化学成份相同的铜导线,因而它们的相间电位差是可测的。

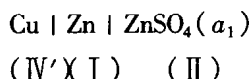
根据电极可以由一连串的相所组成的定义。我们规定把一端是金属相,另一端是电解质溶液相的两个端相的电位差($\phi^{(M)} - \phi^{(sol)}$)定义为该电极的绝对电极电位(absolute electrode potential)($\phi^{(M)}$),它应是组成电极的各个相间电位差的总和。现以丹尼尔电池(Daniel cell)为例说明绝对电极电位的意义。丹尼尔电池通常写成:



其中单竖线“|”表示一个相,中间双竖线“||”表示 II / III 的相间电位差已用盐桥消除。丹尼尔电池包括锌、铜两个电极。铜电极由金属铜和硫酸铜溶液组成,锌电极则不能说是由金属锌和硫酸锌溶液组成。因为在测量这个电池的电动势时,是将锌和铜分别用铜导线与电位差计连接,即



由此,测得的电动势是两端铜导线(IV' 和 IV)间的电位差($\phi^{(IV')} - \phi^{(IV)}$),而不是锌、铜两极之间的电位差($\phi^{(I)} - \phi^{(IV)}$),故锌电极应由三个串联的相组成:



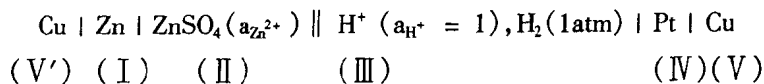
而锌电极的绝对电极电位 $\Delta\phi_{\text{Zn}}$ 应为 IV' / I 的相间电位差($\phi^{(IV')} - \phi^{(I)}$)与 I / II 的相间电位差($\phi^{(I)} - \phi^{(II)}$)之和,亦即

$$\begin{aligned} \Delta\phi_{\text{Zn}} &= (\phi^{(IV')} - \phi^{(I)}) + (\phi^{(I)} - \phi^{(II)}) \\ &= \phi^{(IV')} - \phi^{(II)} \end{aligned}$$

上式表示的绝对电极电位除金属-溶液电位差外,还包括电路中不同金属间接触电位差。其中各相间电位差是不可测量的,故称 $\Delta\phi_{\text{Zn}}$ 为锌电极的绝对电极电位。

1.2.3 电极电位的氢标度

绝对电极电位虽然无法测得,但可通过人为设定一个标准,如一般设定氢电极在标准状态下,其电位值为零,其他电极的电极电位则通过与标准氢电极组成一个原电池,测量该原电池的电动势,利用电动势与正、负电极的电极电位的关系,从而推出相应电极的电极电位,这种标准电极称为参比电极(reference electrode)。参比电极通常是使用标准氢电极(normal hydrogen electrode,或 standard hydrogen electrode),标准氢电极的构成是[Pt(镀铂黑)|H₂(1atm),H⁺(a_{H⁺} = 1)],与待测锌电极组成一原电池,可写成:



其装置如图 1-2-3 所示。若测得其电动势为 E , 则它可表示为:

$$E = \phi^{(V')} - \phi^{(V)} = (\phi^{(V')} - \phi^{(I)}) + (\phi^{(I)} - \phi^{(II)}) + (\phi^{(II)} - \phi^{(III)}) + (\phi^{(III)} - \phi^{(IV)}) + (\phi^{(IV)} - \phi^{(V)}) = (\phi^{(V')} - \phi^{(III)}) + (\phi^{(III)} - \phi^{(III)}) + (\phi^{(III)} - \phi^{(V)})$$

等式右侧的第一、三括号分别为锌电极和标准氢电极的电极电位。第二括号为液体界面处的电位差, 它是一种扩散电位(diffusion potential)。它的产生是由于不同溶液直接接触时, 其中离子有可能迁越相界, 并相互扩散。一般来说, 不同的正、负离子的扩散速率不同, 会产生液接电位(liquid junction potential)(约 10 毫伏)。这种扩散电位可采用盐桥将之消除。

因此, 在消除液接电位差后, 所得电动势应为:

$$E = (\phi^{(V')} - \phi^{(II)}) - (\phi^{(V)} - \phi^{(III)}) = \Delta\phi_{\text{Zn}} - \Delta\phi_{\text{H}} = \varphi_{\text{Zn}} - \varphi_{\text{H}}$$

国际上规定在任何温度下, 标准氢电极的相对电极电位都等于零。因此

$$E = \varphi_{\text{Zn}}$$

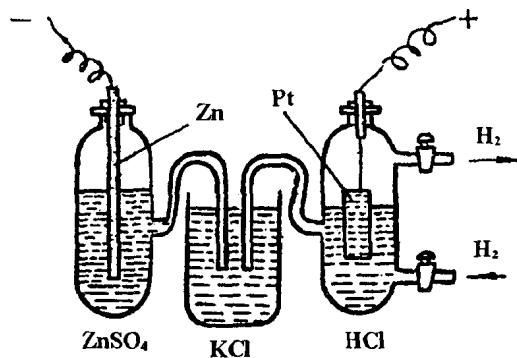


图 1-2-3 测定电极电位的装置

由此可见, 该电池的电动势值相当于待测锌电极相对于标准氢参比电极的电极电位, 称为锌电极电位的氢标度(hydrogen scale)或简称氢标电位。

如被测电极为金属, 将该金属浸在其离子活度为 1 的溶液组成电极体系, 它相对于标准氢电极的电极电位, 则称为该金属的标准电极电位。表 1-2-1 列出了一些金属在 25℃ 时的标准电极电位值。

1.2.4 相间电位差的形成

电极电位是电极的每个相间电位差之和。产生相间电位差的原因很多, 较常遇到的原因之一是电荷的交换。当两种不同的相互相接触的瞬间, 在相界上可能发生带电粒子的转移。

表 1-2-1 金属在 25℃时的标准电极电位

电极反应	φ_e^0, V	电极反应	φ_e^0, V
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e$	-3.045	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1.66
$Rb \rightleftharpoons Rb^+ + e$	-2.925	$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2e$	-1.63
$K \rightleftharpoons K^+ + e$	-2.925	$Zr \rightleftharpoons Zr^{4+} + 4e$	-1.53
$Cs \rightleftharpoons Cs^+ + e$	-2.923	$U \rightleftharpoons U^{4+} + 4e$	-1.50
$Ra \rightleftharpoons Ra^{2+} + 2e$	-2.92	$Np \rightleftharpoons Np^{4+} + 4e$	-1.354
$Ba \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2e$	-2.90	$Pu \rightleftharpoons Pu^{4+} + 4e$	-1.28
$Sr \rightleftharpoons Sr^{2+} + 2e$	-2.89	$Ti \rightleftharpoons Ti^{3+} + 3e$	-1.21
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2e$	-2.87	$V \rightleftharpoons V^{2+} + 2e$	-1.18
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2.714	$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2e$	-1.18
$La \rightleftharpoons La^{3+} + 3e$	-2.52	$Nb \rightleftharpoons Nb^{3+} + 3e$	-1.1
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2.37	$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0.913
$Am \rightleftharpoons Am^{3+} + 3e$	-2.32	$V \rightleftharpoons V^{3+} + 3e$	-0.876
$Pu \rightleftharpoons Pu^{3+} + 3e$	-2.07	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0.762
$Th \rightleftharpoons Th^{4+} + 4e$	-1.90	$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0.74
$Np \rightleftharpoons Np^{3+} + 3e$	-1.86	$Ga \rightleftharpoons Ga^{3+} + 3e$	-0.53
$Be \rightleftharpoons Be^{2+} + 2e$	-1.85	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0.440
$U \rightleftharpoons U^{3+} + 3e$	-1.80	$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$	-0.402
$Hf \rightleftharpoons Hf^{4+} + 4e$	-1.70	$In \rightleftharpoons In^{3+} + 3e$	-0.342
$Tl \rightleftharpoons Tl^+ + e$	-0.336	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0.337
$Mn \rightleftharpoons Mn^{3+} + 3e$	-0.283	$Cu \rightleftharpoons Cu^+ + e$	+0.521
$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2e$	-0.277	$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e$	+0.789
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e$	-0.250	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0.799
$Mo \rightleftharpoons Mo^{3+} + 3e$	-0.2	$Rh \rightleftharpoons Rh^{2+} + 2e$	+0.80
$Ge \rightleftharpoons Ge^{4+} + 4e$	-0.15	$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2e$	+0.854
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e$	-0.136	$Pd \rightleftharpoons Pd^{2+} + 2e$	+0.987
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0.126	$Ir \rightleftharpoons Ir^{3+} + 3e$	+1.000
$Fe \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3e$	-0.036	$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e$	+1.19
$D_2 \rightleftharpoons 2D^+ + 2e$	-0.0034	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+1.50
$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0.0000	$Au \rightleftharpoons Au^+ + e$	+1.68

开始时电荷主要从一个相越过界面迁入另一个相内,结果在两相中都会出现剩余电荷(符号相反),而且它们或多或少集中在界面两侧,形成了“双电层”(electrical double layer),从而产生相间电位差。后者又将影响电荷交换速度,最后使带电粒子在两个方向转移速度趋于一致。正、负离子和电子都可能包含在两相间的电荷交换之中。这些粒子中哪一些从一相转到另一相,并由此引起相间电位差的出现,取决于接触相的性质。金属和真空之间或两种不同金属之间的界面通常是电子起着这样的作用。对于金属和它的盐溶液之间的界面是金属阳离子参与交换。

当把金属放入它的盐溶液中时,处在金属表面上的金属离子只在一面受着内部金属离子和电子的作用,而与溶液相邻的一面受到溶液中极性水分子的作用发生水化(hydration),有生成水化离子进入溶液的倾向。金属越活泼,溶液浓度越小,这种倾向就越大,同时溶液中的金属离子有从溶液中沉积到金属表面上的趋向,金属越不活泼,溶液越浓,这种趋向越大。当这两种以相反方向进行的过程最后达到动态平衡时,如果前一种趋向大于后一种趋向,则金属表面上聚集有相当数量的自由电子而带负电荷,溶液则带正电荷。

由于异电相吸,金属的周围聚集有较多的金属离子,在金属和溶液两相界面上形成双电层而产生电位差。

如果前一种趋向小于后一种趋向,则溶液中的金属离子将沉积在金属上,从而使金属表面带正电荷,溶液带负电荷,此时形成双电层,也产生电位差。

上述两种双电层都是由于作为带电粒子的金属离子在相界面迁移所引起的。界面上正、负电荷之间的作用是静电引力,它的作用范围在 10^{-4}cm 之内,这两种双电层的产生是导致金属/溶液界面上建立平衡电极电位的主要原因。

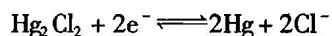
1.2.5 常用的参比电极

在测量金属的电极电位时,需要使用标准氢电极作为比较的标准。由于氢电极是气体电极,需要使用纯氢,设备较复杂,操作较困难,因此在一般测量中常用一些结构简单、电位稳定和使用方便的参比电极。常用的参比电极有:

(1) 甘汞电极

甘汞电极 (calomel electrode) 是由汞及其难溶盐甘汞 (Hg_2Cl_2 , 调成糊状物) 和难溶盐的阴离子 (Cl^- , 由 KCl 提供) 组成的电极体系 ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$)。其结构由图 1-2-4 所示。

它的反应为:



甘汞电极中氯化钾溶液的浓度有三种,即 $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, $1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ 和饱和溶液。它们的电极电位可以用标准氢电极测量。甘汞电极在不同温度下的电极电位值见表 1-2-2。

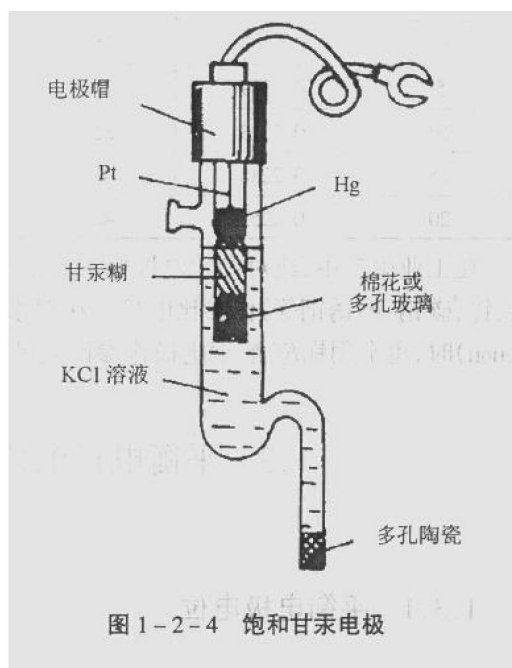


图 1-2-4 饱和甘汞电极

表 1-2-2 甘汞电极相对于标准氢电极的电极电位值 (V)

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$0.1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{KCl}$	$1.0\text{mol}/\text{dm}^3 \text{KCl}$	饱和 KCl
0	0.3380	0.2888	0.2601
10	0.3374	0.2864	0.2536
20	0.3368	0.2840	0.2471
25	0.3365	0.2828	0.2438
30	0.3362	0.2816	0.2405
40	0.3355	0.2797	0.2353
50	0.3350	0.2768	0.2275