



设备腐蚀与防护

王维夫

浙江工业大学过程装备与控制工程专业

2009



第一章 金属电化学腐蚀基本原理

第一节 电化学腐蚀的趋势

1.1 金属的电化学腐蚀历程

1.2 金属与溶液的界面特性——双电层

1.3 电极电位

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

1. 金属的电化学腐蚀历程

金属 + 介质 → 氧化还原反应 → 金属化合物

金属腐蚀的本质

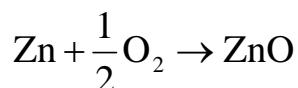
两种腐蚀历程：
1. 化学腐蚀历程
2. 电化学腐蚀历程

化学腐蚀与电化学腐蚀有哪些区别？

2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

1.1 化学腐蚀历程



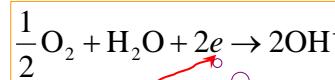
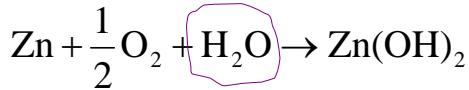
➤ 金属与接触物直接反应

➤ 无电流产生

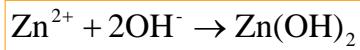
2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

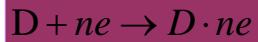
1.2 电化学腐蚀历程



阳极反应:
金属氧化



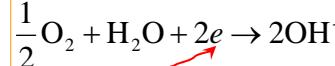
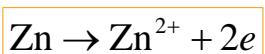
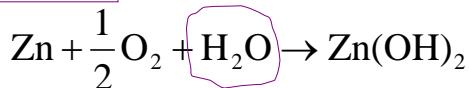
阴极反应:
还原



2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

电化学腐蚀特点:



➤ 阳极反应、阴极反应同时但又相对独立进行

➤ 有电流产生

2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

2. 金属与溶液的界面特性——双电层

金属浸入电解质溶液内，其表面的原子与溶液中的极性水分子、电解质离子相互作用，使界面的金属和溶液侧分别形成带有异性电荷的双电层。

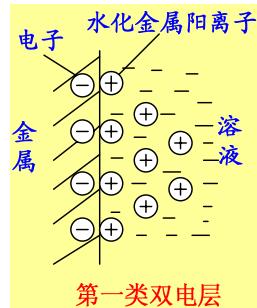
三种类型：

(1) 金属离子和极性水分子之间的水化力大于金属离子与电子之间的结合力。

金属晶格上的正离子在极性水分子吸引力作用下进入溶液成为水化离子。

金属侧带负电荷，溶液侧带正电荷的相对稳定的双电层。

如负电性较强的金属锌、镉、镁、铁等浸入水、酸、碱、盐溶液中，会形成第一类双电层。



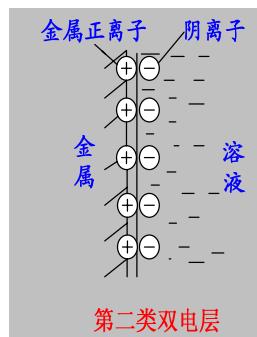
2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

(2) 金属离子和极性水分子之间的水化力小于金属离子与电子之间的结合力。

溶液中部分正离子被吸附在金属表面，成为双电层内层，由于静电作用而被吸引到金属表面的、溶液中过剩的阴离子将成为双电层的外层。

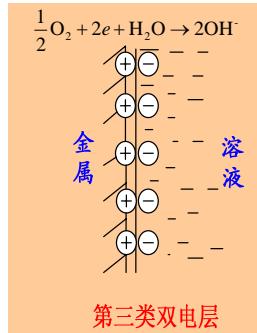
较不活泼的金属浸在含有浓度较高的正电性较强的金属离子的溶液中，将形成这类双电层，如铜在铜盐溶液中，汞在汞盐溶液中，铂在金、银或铂盐溶液中。



2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

(3) 金属不能被水化而进入溶液，溶液中的金属离子也不能沉积到金属表面。
某些正电性金属（如铂）或导电的非金属（如石墨）在电解质溶液中。
铂浸在溶有氧的中性溶液中，正电性的铂能吸附一层氧分子，氧化性的氧分子在铂上夺取电子并和水作用生成氢氧离子。
金属侧荷正电，溶液侧荷负电。（气体电极）



双电层特点：形成 + - 电极、过剩电荷、电位跃

2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

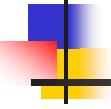
3. 电极电位

电极：浸在电解质溶液中且其界面处进行电化学反应的金属。

电极反应：电极和溶液界面上进行的电化学反应。

电极电位：由电极反应使电极和溶液界面上建立起的双电层电位跃称为金属在该溶液中的电极电位。

2009

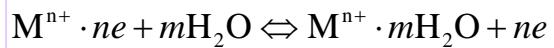


第一章 金属电化学腐蚀基本原理

3.1 平衡电极电位

金属浸入含有同种金属离子的溶液中

金属失掉电子进入溶液的阳极过程和溶液中的水化金属离子自金属或得电子的阴极过程速度相等，且两个过程可逆，则此时产生平衡电极电位。



2009



第一章 金属电化学腐蚀基本原理

标准电极电位：25℃时相对于氢标度的标准电极电位。

电动序：将各种金属的标准电极电位按大小从负到正排列。

负电性金属：电位比氢的标准电极电位负的金属。

正电性金属：电位比氢的标准电极电位正的金属。

金属的负电性越强，其转入溶液成为离子状态的趋势越大。

2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

金属的电动序

金 属	电 极 反 应	标 准 电 极 电 位 / V	金 属	电 极 反 应	标 准 电 极 电 位 / V
锂	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+$	-3.045	镉	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$	-0.40
钾	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+$	-2.92	钴	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	-0.28
钙	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$	-2.87	镍	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$	-0.25
钠	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+$	-2.71	锡	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0.136
镁	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$	-2.37	铅	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	0.126
铝	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$	-1.66	铁	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	0.036
钛	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-1.63	氢	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+$	0
	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	-1.21	锑	$\text{Sb} \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$	-0.20
锰	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	-1.18	铋	$\text{Bi} \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+}$	-0.23
铌	$\text{Nb} \rightleftharpoons \text{Nb}^{3+}$	-1.1	铜	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	-0.34
铬	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.913		$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	-0.521
锌	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$	-0.76	银	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+0.80
铬	$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$	-0.74	汞	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^+$	+0.854
铁	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-0.44	金	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+}$	+1.42

2009

第一章 金属电化学腐蚀基本原理

Nernst公式

$$E_e = E_e^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{氧化态}}}{\alpha_{\text{还原态}}}$$

E_e —— 金属在给定溶液中的平衡电极电位, V;

E_e° —— 金属的标准电极电位, V;

R —— 气体常数, $8.31\text{J}/(\text{C}\cdot\text{mol})$;

F —— 法拉第常数, 96500C/mol ; T --- 绝对温度, K;

n —— 电极反应中得失的电子数, 金属离子的价数;

$\alpha_{\text{氧化态}}$ —— 氧化态物质(金属离子)在溶液中的活度;

$\alpha_{\text{还原态}}$ —— 还原态物质(金属)在溶液中的活度。

2009



第一章 金属电化学腐蚀基本原理

3.2 非平衡电极电位

金属浸入不含有同种金属离子的溶液中。

阳极过程和阴极过程速度不相等，且两个过程不可逆，则此时电极具有的电位为非平衡电极电位。



在生产实际中，与金属接触的溶液大部分不全是金属本身离子的溶液，其具有的电位大都是非平衡电极电位。非平衡电极电位在研究腐蚀问题时有着重要的意义。非平衡电极电位不服从能斯特公式，它只能用实验的方法测得。

2009



第一章 金属电化学腐蚀基本原理

3.3 气体电极的平衡电位

气体电极的特点是作为电极的固体金属或非金属材料本身并不参与电极反应，只起导电的作用。

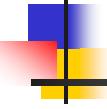
如铂浸入酸性溶液中，不断向溶液通入氢气。

氢电极

铂作为惰性电极



2009



第一章 金属电化学腐蚀基本原理

3.4 电极电位的测量

标准氢电极

参比电极：甘汞电极、氯化银电极、硫酸铜电极

2009



■ Thank you !