

# 淺談“腐蝕之基礎理論”(上)

鄭俊彥譯

中華工程顧問公司港灣部副理

編者：本文是節譯自日本防鏽技術協會於1984年出版之“防鏽技術手冊”基礎，第1分冊第2科目，全文將分次刊登。

## 一、基礎電化學

### (一) 濕蝕與乾蝕

金屬因所在環境發生化學或電化學反應，引起由表面消耗之現象稱為腐蝕。此現象視其伴有水份與否，而有濕蝕(Wet corrosion)與乾蝕(Dry corrosion)之分。濕蝕指在水中、土壤中大氣中發生之腐蝕現象；乾蝕指在高溫空氣中或在具有反應性氣體中產生廣義之氧化作用，亦稱高溫氧化(High temperature oxidation)。

### (二) 電導

金屬係由帶正電荷之金屬離子構成之結晶與電子所組成，結晶格子中充滿帶負電自由移動之電子，稱為自由電子。金屬因此電子之移動發生導電現象。電解質溶液中，則賴離子之移動而生導電作用；陰離子(Anion)朝向陽極(Anode)，陽離子(Cation)則向陰極(Cathode)移動。導電之容易程度稱電導度，其逆數稱電阻。

例：某物質其斷面為 $a^{cm^2}$ 、長 $l^{cm}$ 其長方向之電阻為 $R^{ohm}$ 則

$$R = r \cdot \frac{l}{a}$$

$$\therefore r = R \cdot \frac{a}{l}$$

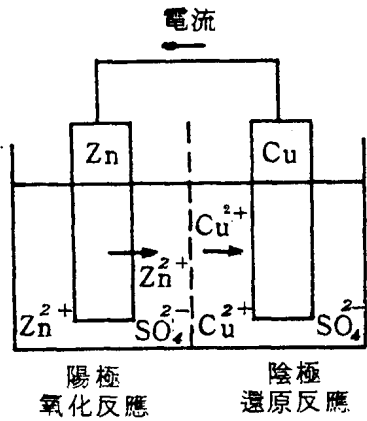
$$\left( \text{單位：} ohm \cdot \frac{cm^2}{cm} = ohm \cdot cm \right)$$

上式中 $r$ 稱電阻率(Specific resistance)或比阻抗，單位為 $\Omega \cdot cm$ ，其逆數稱導電率(Specific conductivity)。

電流有電子及離子移動之別，前者導電性遠大於後者；電解質水溶液之導電率僅為金屬導電率之百萬分之一。溫度上升時，金屬中電子之移動因受阻於該金屬之原子而使導電性減弱；電解質溶液中離子之活動隨溫度之上升而加大，故導電性增強；此為兩者主要不同之處。

### (三) 法拉第之法則(Faraday's Law)

如圖一所示A-B兩種金屬浸入電解質溶液中，並以金屬導線連結，則離子化傾向大之金屬(Zn)其表面上之鋅成鋅離子( $Zn^{2+}$ )溶解，離子化傾向小之金屬(Cu)則在其表面析出銅，電流則如圖示方向流動。如圖一之情況，電流從電極流向電解質溶液，此電極稱為陽極(Anode)，另一電極稱為陰極(cathode)。陽極表面產生氧化反應，陰極表面產生還原反應。鋅之溶解量(腐蝕量)與電量(電流之



圖一 兩種金屬連結造成之電池

強度及時間之乘積)之關係式稱為法拉第法則如次:

1. 因電流之通過而產生之反應物質之量與通過之電量成正比。
2. 同電量所被電解物質之量與其化學當量成比例。意即“同當量之任何離子，帶有同數量之電”。

某1摩爾(Mole)之離子，以其原子價數除其質量，所得之值稱該離子之1克當量，如氯離子( $Cl^-$ )之1克當量 =  $35.5 / 1 = 35.5$  g，鐵之二價離子( $Fe^{2+}$ )之1克當量 =  $55.85 / 2 = 27.929$ 。1克當量之離子其所帶之電量稱1法拉第(Farady)(1F) = 96500庫倫(coul)(1coul為1安培(A)之電流通過1秒時之電量)，法拉第法則之數學式如下：設一定電流*i*(A)通過1秒鐘，所生成之反應量為*W*(g)則

$$W(g) = K \cdot i(A) \cdot t(s)$$

式中當*i*·*t* = 1則*K*為1coul之電量所電解物質之量，稱為該物質之電化學當量(Electrochemical equivalent)，單位為g/coul或g/A·h。金屬之電化學當量在溶解

時隨該金屬離子之原子價而變。表一示金屬之電化學當量。

金屬化學當量(*Z*)與電化學當量(*K*)之關係如下， $K = Z/F$ ，此為金屬進行電化學性腐蝕時，腐蝕量與電量關係之主要法則。唯金屬發生腐蝕時，在其表面常伴有二次性反應，故真正腐蝕量與上式算得者，每有相當之差異。

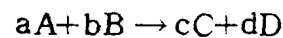
金屬成為陽極而溶解時，引起之二次反應如次：

1. 腐蝕生成物之形成而產生新腐蝕電池作用。
2. 氫氣之發生。
3. 金屬表面機械性崩壞。
4. 因高電流密度而溶解時，引起原子價之變化。
5. 生成氧化皮膜，引起金屬表面之不動態化。

#### (四)自由能量變化

化學反應進行傾向之決定因素為與反應相伴之Gibbs氏之自由能量之變化( $\Delta G$ )，金屬腐蝕之反應亦然。依據熱力學， $\Delta G$ 等於化學反應使之逆向進行所需之最大工作量。 $\Delta G$ 愈大，其進行反應之傾向愈大； $\Delta G < 0$ ，即示全體自由能量減少，自然產生之反應常向全體反應系之自由能量減少之方向進行。

設自然產生如下之化學反應



(*a, b, c, d* 為各對應物質 A, B, C, D 之 mole 數)

則此反應引起全體自由能量之減少量( $-\Delta G$ )為

$$-\Delta G = [aG_A + bG_B] - [cG_C + dG_D]$$

( $G_A$  為 A 物質 1mole 之自由能量)

表一 金屬之電化學當量

金屬名稱	原子價	電化學當量		電量為 $1^{m}\cdot A$ , 通過一年電解之量 (g)
		mg/coul	g/A·h	
銅(Cu)Copper	1	0.6585	2.371	20.8
銅(Cu)Copper	2	0.3293	1.185	10.4
鉛(Pb)Lead	2	1.0737	3.865	33.9
銻(Sb)Antimon	3	0.4206	1.514	13.3
錫(Sn)tin	2	0.6151	2.142	18.7
錫(Sn)tin	4	0.3075	1.107	9.7
鎳(Ni)Nickel	2	0.3043	1.095	9.6
鎳(Ni)Nickel	4	0.2028	0.730	6.4
鎘(Cd)Cadmium	2	0.5825	2.097	18.4
鐵(Fe)Iron	2	0.2894	1.042	9.1
鐵(Fe)Iron	3	0.1929	0.695	6.1
鉻(Cr)Chromium	3	0.1796	0.647	5.7
鋅(Zn)Zinc	2	0.3388	1.220	10.7
鋁(Al)Aluminum	3	0.0932	0.336	2.9
鎂(Mg)Magnesium	2	0.1260	0.454	4.0

若反應系參予反應各物質之自由能  
量大於生成系之自由能量時 ( $-\Delta G$   
>0), 反應按箭頭所示方向進行。  
反之,  $-\Delta G < 0$  時, 即全體自由能  
量增加時, 則不致引起自然反應。  
電池反應相伴之自由能量 1 mole 之  
變化, 等於此電池之電功量 ( $nFE$   
) , 即

$$-\Delta G = nFE$$

式中  $n$  = 參與反應之電子數  
 $F$  = 法拉第定數

$E$  = 電池起動力

(Electromotive force)

金屬腐蝕, 若以電化學觀點言, 則  
腐蝕傾向可用  $E$  替代  $\Delta G$ ,  $E$  值大即  
示腐蝕反應傾向大。設腐蝕反應為  
 $M + A = MA$  則反應之方向有如下述:

1.  $-\Delta G > 0$ , 即  $E > 0$  時

反應由左 → 右 (有自然反應)

2.  $-\Delta G < 0$ , 即  $E < 0$  時

反應由右 → 左 (無自然反應)

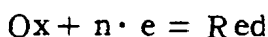
3.  $-\Delta G = 0$ , 即  $E = 0$  時反應為平衡

若以熱力學觀點言，可決定將引起何種反應，但其反應速度難以計算。

(五)電極電位：

如圖一，電池係以2種金屬（鋅與銅），以導線連接，浸於電解質溶液中構成，一般以“Zn/Zn<sup>2+</sup>//Cu<sup>2+</sup>/Cu”表示之，電極與溶液之界面以“/”表示，不同液間之界面以“//”表示。此時之“M/M<sup>n+</sup>”稱為“單極”或“半電池”。電極與電解液間產生之電位差稱為“單極電位”或“電極電位”（Electrode potential）。電池之起電力“E”相當於此兩電極電位之代數和。

單極之電極反應可以下式表示



其電位之一般式為

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

式中 R = 氣體定數 [ 8.314  
joule (Vcoul /  
K°mol) ]

T = 絕對溫度K° (273  
+ C°)

F = 法拉第定數 ( 96,500 coul/g  
當量 )

n = 離子之價數

[Ox] = 氧化體之濃度

[Red] = 還原體之濃度

ln = 自然對數

E° = 標準電極電位

化學濃度表示方法有如下三種方式：

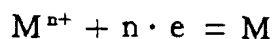
1. 摩爾分率 (mole fraction) “x”
2. 重量摩爾濃度 (molality, mol / 溶媒 1000g) “m”
3. 容量摩爾濃度 (molarity, mol / 溶液 1ℓ) “M”

mol / 溶液 1ℓ) “M”

“M”值隨溫度而變，而“m”值則否，故一般理論上採用“m”。以上式計算電位時，若氧化體及還原體之電位低，則可將化學濃度直接代入上式之〔〕內。唯高濃度時離子間將起相互作用，故以“活量 (activity)”代替。

活量 (a) 為重量mole濃度 (m) 乘以活量係數 (r)，即 a = mr。活量係數值隨溫度及濃度而異，詳見表二。

例：茲有某金屬浸在含有該金屬離子之電解質液中，其離子活量為 a，該金屬之單極電位如下：設固體物質及游離狀態之電子“活量”為 1。



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{M}^{n+}][e]^n}{[\text{M}]}$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a$$

將 R 值、F 值代入，並改為常用對數，

$$\text{則 } E = E^\circ + \frac{8.314 T}{n \times 96500}$$

$$\times 2.303 \log a$$

$$= E^\circ + \frac{0.000198 T}{n}$$

$$\times \log a$$

$$\text{當 } 25^\circ\text{C 時 } E = E^\circ + \frac{0.0952}{n}$$

$$\log a$$

上式示金屬電位與離子活量之關係，稱為Nernst公式，E°為 a = 1 時之電位，稱為標準電極電位 (Standard electrode potential)。電極電位之絕對值，甚難依理論值求得，又無法直接量測，故利用其標準之電極與之配合，量其起

電力，以相對值表示。並以“在1氣壓氫中飽和之白金，浸入氫離子之活量為1之溶液中之電極”稱為標準氫電極 ( Normal hydrogen

electrode 或 Standard hydrogen electrode ) 簡稱為NHE 或 SHE ，表三示依NHE 各金屬之標準電極電位序。列：

表二 電解質之活量係數“r”

電解質	重量摩爾濃度 (m)								
	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2
AgNO <sub>3</sub>		0.92	0.90	0.79	0.72	0.64	0.51	0.40	0.28
AlCl <sub>3</sub>				0.45	0.34	0.31	0.33	0.54	
CdCl <sub>2</sub>	0.76	0.57	0.47	0.28	0.21	0.15	0.09	0.06	
CuCl <sub>2</sub>	0.89	0.78	0.72	0.58	0.52	0.47	0.42	0.43	0.51
CuSO <sub>4</sub>	0.74	0.53	0.41	0.21	0.16	0.11	0.068	0.047	
FeCl <sub>2</sub>	0.89	0.80	0.75	0.62	0.58	0.55	0.59	0.67	
HCl	0.966	0.928	0.904	0.830	0.796	0.767	0.758	0.809	1.01
HNO <sub>3</sub>	0.965	0.927	0.902	0.823	0.785	0.748	0.715	0.720	0.763
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.830	0.639	0.544	0.340	0.265	0.209	0.154	0.130	0.124
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.719	0.651	0.606	0.576
MgCl <sub>2</sub>					0.56	0.53	0.52	0.62	1.05
NaCl	0.966	0.929	0.904	0.823	0.780	0.730	0.68	0.66	0.67
NaOH				0.82		0.73	0.69	0.68	0.70
NiCl <sub>2</sub>					0.52	0.48	0.46	0.54	
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.88	0.76	0.69	0.46	0.37	0.27	0.17	0.11	
ZnCl <sub>2</sub>	0.88	0.77	0.71	0.56	0.50	0.45	0.38	0.33	
ZnSO <sub>4</sub>	0.70	0.48	0.39		0.15	0.11	0.065	0.045	0.036

表三 標準電極電位 ( 氫電極基準 ) ( NHE 或 SHE )

金屬	電極反應	電位 [V] 25°C
金 (Gold)	$Au^{3+} + 3e = Au$	+ 1.498
白金 (Platinum)	$Pt^{2+} + 2e = Pt$	+ 1.229
銀 (Silver)	$Ag^+ + e = Ag$	+ 0.799
水銀 (Mercury)	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+ 0.788
鐵 (Iron)	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0.771
銅 (Copper)	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+ 0.337
氫 (Hydrogen)	$2H^+ + 2e = H_2$	0.000
鉛 (Lead)	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	- 0.126
錫 (Tin)	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	- 0.136
鎳 (Nickel)	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	- 0.250
鈷 (Cobalt)	$Co^{2+} + 2e = Co$	- 0.277
鎘 (Cadmium)	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	- 0.403
鐵 (Iron)	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	- 0.440
鉻 (Chromium)	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	- 0.744
鋅 (Zinc)	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0.763
鋁 (Aluminum)	$Al^{3+} + 3e = Al$	- 1.662
鎂 (Magnesium)	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	- 2.363
鈉 (Sodium)	$Na^+ + e = Na$	- 2.714
鉀 (Potassium)	$K^+ + e = K$	- 2.925

表四 海水中金屬(包括合金)之自然電位序列 (流速13ft/s, 25°C)

金屬	電位 (V vs SCE)	金屬	電位 (V vs SCE)
(陽極側, 腐蝕側)			
鎂	- 1.50	紅銅	- 0.33
鋅	- 1.03	青銅 (Composition G)	- 0.31
鋁	- 0.94	黃銅	- 0.29
鋁 (3S-H)	- 0.79	90-10 白銅	- 0.28
鋁 (61S-T)	- 0.76	70-30 白銅 (0.06 % Fe)	- 0.27
鋁 (52S-H)	- 0.74	70-30 白銅 (0.47 % Fe)	- 0.25
錫	- 0.70	430 不銹鋼 (17 % Cr) (不動態)	- 0.22
鑄鐵	- 0.61	鎳	- 0.20
炭鋼	- 0.61	316 不銹鋼 (18 % Cr, 12 % Ni, 3 % Mo) (活性)	- 0.18
430 不銹鋼 (17 % Cr) (活性)	- 0.57	inconel (不銹鋼 + Nb)	- 0.17
尼勒特鑄鐵 (20 % Ni)	- 0.54	410 不銹鋼 (13 % Cr) (不動態)	- 0.15
304 不銹鋼 (18 % Cr, 8 % Ni) (活性)	- 0.53	鈦 (工業用)	- 0.15
410 不銹鋼 (13 % Cr) (活性)	- 0.52	銀	- 0.13
鉛	- 0.50	鈦 (高純度)	- 0.10
尼勒特鑄鐵 (30 % Ni)	- 0.49	304 不銹鋼 (18 % Cr, 8 % Ni) (不動態)	- 0.08
尼勒特鑄鐵 (20 % Ni + Cu)	- 0.46	hastelloy	- 0.08
丰田 (50 / 50)	- 0.45	monel	- 0.08
錫	- 0.42	316 不銹鋼 (18 % Cr, 12 % Ni, 3 % Mo) (不動態)	- 0.05
黃銅	- 0.40	黑鉛	+ 0.25
銅	- 0.36	鉑	+ 0.26
	- 0.36		
		(陰極側, 防蝕側)	

(六)電化學序列及自然電位序列

金屬按其標準電極電位  $E^\circ$  之大小次序排列 (如表三) 稱為電化學序列 (Electrochemical series), 可表示各金屬離子化之傾向。表中, 標準電極電位為負而其絕對值愈大者, 有成為陽極 (anodic) 之傾向, 其電位稱“卑 (less noble)”或“低”; 反之標準電極電位為正, 而其絕對值愈大者, 有成為陰極 (Cathodic) 之傾向, 其電位稱為“貴 (noble)”或“高”。電位愈卑之金屬, 其離子化傾向愈大。

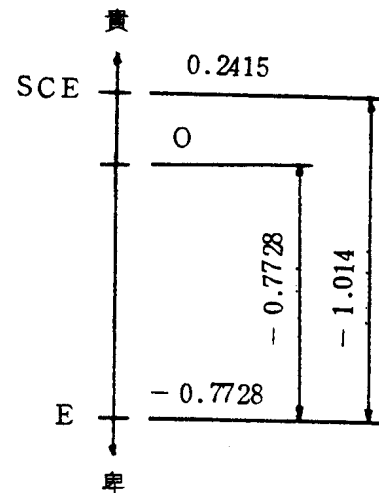
電化學序列僅表示對金屬腐蝕傾向之基礎概念, 與實際處於腐蝕環境之金屬電位不同, 故不能以標準電極電位之大小而判定其耐蝕性。處於自然環境中金屬之實際電位稱為自然電位 (Spontaneous potential 或 Corrosion potential) 各種金屬或合金按其自然電位“卑”、“貴”之順序排列者稱為自然電位序列 (Galvanic series) 如表四所示。自然電位序列中, 某合金視其在活性態或在不動態即有不同之電位。電化序列係將金屬按其平衡電位配列, 故僅有對應活性態之一種存在。自然電位序列, 視環境情況有不同之配列, 故金屬所造成錯離子以及表面生成皮膜之傾向, 均因環境有所不同。

在某特定環境中測定金屬之自然電位時, 擇一不受環境影響帶一定電位之電極為對極, 使之構成電池, 以高輸入電阻電子式電壓表測定其起電力, 標準氫電極雖可作為對極, 唯因其製作與使用不便, 實際上均採用如表五之較為穩定電位之電極, 稱為參考或比較或基準電

極 (Reference electrode)。

各種參考電極基準之電位值之換算如圖二所示:

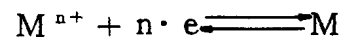
例鋅之電位  $-1.014$  (V vs SCE)  
 等於  $-0.7728$  (V vs NHE)  
 $-0.8044$  (V vs CSE)  
 $-0.9687$  (V vs SSCE)



圖二 電位相對圖

(七)分極 (Polarization)

電極表面進行反應之時, 反應之抵抗性可以下式表明之,



右向 (E) 反應速度以  $\overline{i}$  表示, 逆向 (左) 之速度以  $\overleftarrow{i}$  表示, 如兩反應平衡時, 稱為動態平衡。

$$\overline{i} = \overleftarrow{i} = i_0$$

$i_0$  稱為交換電流 (Exchange current)。若在兩極間加上電位差, 電極表面一有電流, 即示反應開始, 電位發生變化, 其變化之方向為妨碍電流通過之反向, 故稱為電極反應之阻抗。通過電極面電流產生之電位其對平衡電位之變化量稱為分極  $\eta$  (Polarization),

$$\eta = E - E_e$$

式中  $E$  為電流通過時之電位 (分極電位)

表五 各種參考電極之電位

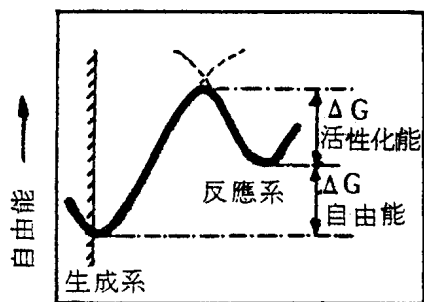
種	類	電位 ( V vs NHE )
飽和甘汞電極 ( Saturated Calomel electrode ) (SCE)		0.2415
海水甘汞電極		0.2959
飽和氯化銀電極 ( Saturated Silver chloride electrode ) (SSCE)		0.1959
海水氯化銀電極		0.2503
飽和硫酸銅電極 ( Saturated copper sulfate electrode ) (CSE)		0.3160

Ee 為平衡電位

分極有活性化、濃度及阻抗三種，茲分述如次：

1. 活性化分極 ( Activation polarization ) :

反應系與生成系能量 ( Energy ) 狀態之間，含有如圖三所示之能量障壁，在電極表面進行反應，必須給予反應必要之活性化能量，以衝破此障壁，若反應需大量活性化能量，則其反應之進行慢，故須額外之電壓，引起電位之變化。



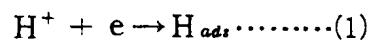
圖三 反應時能量之變化

例如： $Ag^+ + e \rightarrow Ag$

反應容易，故產生之活性化分極小；Hg 表面之  $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$  之反應甚難，故產生甚大之活性化分極。此類在電極表面上進行之反應速度甚慢而產生之分極，稱為活性化分極。活性化分極中

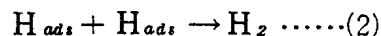
最重要之例為隨氫離子之還原反應 ( $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ ) 而產生之分極，稱氫過電壓 ( Hydrogen overvoltage )，產生氫之反應，可由如下之基礎反應構成。

(1)  $H^+$  之放電與電極面吸附之氫原子 ( $H_{ads}$ )

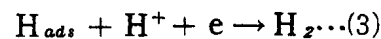


(2) 氫分子之生成

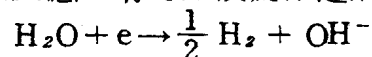
I 吸附氫原子之再結合



II  $H^+$  起還原與吸附氫原子之結合



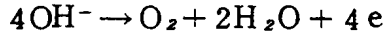
以上各基礎反應均有其特定之反應阻抗，其中阻抗最大之反應即速度最慢之反應，依其速度可決定全體系之反應速度。氫反應中之律速階段，視金屬種類、電流密度及環境之種類而異，當(1)、(2)、(3)式之某一為律速階段時，依次稱為 Slow discharge 機構、Slow combination 機構及電化學性機構；鉛及水銀為(1)式；白金為(2)式；鐵、鎳、鈷為(3)式之反應律速階段。下式示水之還原反應，有時亦成為律速階段





在鹼性 (Alkali) 溶液中，與電流密度無關，此反應成爲律速階段，又溶液中溶有硫化物、砷、磷或銻等化合物時，則(2)或(3)式之反應速度將降下，

在陽極，OH<sup>-</sup> 離子放電，發生氧之化應亦爲活性化分極



金屬離子之溶解或析出時，出現活性化分極，倘屬過渡金屬如鐵、鈷、鎳等，則其值大，惟律速階段不甚明顯，若存在於金屬離子之水和或脫水

過程中，任何活性化分極與電流密度間，成如下之Tafel式關係：

$$\eta_a = \beta \log \frac{i}{i_0} \quad \text{通常以}$$

$\eta_a = a + b \log i$  表示之  
式中  $\eta_a =$  活性化分極

$i =$  電流密度

$i_0 =$  交換電流密度

$\beta, a, b =$  定數

## 2. 濃度分極 (Concentration Polarization)

濃度分極爲反應物對電極表面之補充，或反應生成物從

表六 各金屬對氫發生反應之 $\beta$ 及 $i_0$ 值

金 屬	$\beta$ (V)	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	金 屬	$\beta$ (V)	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )
Pt	0.03	10 <sup>-3</sup>	Sn	0.15	10 <sup>-8</sup>
Pd	0.03	10 <sup>-4</sup>	Al	0.10	10 <sup>-10</sup>
Fe	0.10	10 <sup>-7</sup>	Zn	0.12	10 <sup>-11</sup>
Ni	0.10	10 <sup>-7</sup>	Pb	0.12	10 <sup>-13</sup>
Cu	0.12	10 <sup>-8</sup>			

電極表面逸散緩慢所產生，反應物從溶液內部擴散之電極表面之速度，若小於電極表面消耗之速度，將引起下述之濃度分極。設A離子在溶液內濃度爲 $C_b$ ，電極表面未有電流時之電位 $E_1$ 爲

$$E_1 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_b$$

電極表面有電流時，電極表面之離子濃度變爲 $C_s$ ，則其電位 $E_2$ 爲

$$E_2 = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_s$$

故濃度分極  $\eta_c = E_2 - E_1$

$$= \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_b}$$

因濃度分極使電極表面產生與溶液內部濃度不同之薄層稱爲擴散層，約厚0.1mm。

A離子擴散所生電流 $i$ 與 $(C_b - C_s)$ 成正比，與擴散層之厚度成反比

$$i = \frac{nFD}{x} (C_b - C_s)$$

(式中D爲擴散定數)

當 $C_s \rightarrow 0$ 時 $i$ 達限界值 $i_L$

$$i_L = \frac{nFD}{x} C_b$$

稱限界電流密度 (Limiting current density)

$$\text{因 } C_s/C_b = 1 - \frac{i}{i_L}$$

$$\therefore \eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

### 3. 電阻分極 (Resistance polarization)

電阻分極 ( $\eta_r$ ) 為電極表面形成抵抗性皮膜所生。

$$\eta_r = i \cdot R$$

式中  $i$  = 電流密度

$R$  = 皮膜電阻

#### (八) 例題

問題 1.  $Fe^{2+}$  之標準自由能量為  $-20.3 \text{ kcal/mole}$  試求  $Fe/Fe^{2+}$  對應之  $E^\circ$  值

解:  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ V} \cdot \text{coul}$

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-20.3 \times 4.183 \times 1,000}{2 \times 96,500} = -0.44 \text{ V}$$

問題 2. 濃度  $0.001 \text{ mole}$  之  $ZnSO_4$  水溶液 ( $25^\circ C$ ) 中, 求  $Zn$  之單極電位 (飽和甘汞基準)

解: 由表三,  $Zn$  之標準電極電位為  $-0.763 \text{ V}$ , 又由表二,  $0.001 \text{ mole}$   $ZnSO_4$  之活量系數 =  $0.7$

$$E = E^\circ + \frac{R}{nF} \ln a = -0.763 + \frac{0.0592}{2} \log (0.001 \times 0.7) = -0.856 \text{ V vs NHE} = -(0.856 + 0.241) = -1.097 \text{ V vs SCE}$$

問題 3. 求下述之電池之起動力, 並述該電池將起如何反應 ( $25^\circ C$ )

$Zn/ZnSO_4$  ( $a = 5 \times 10^{-3} \text{ mole}$ ) //  $CuSO_4$  ( $a = 2 \times 10^{-2} \text{ mole}$ ) /  $Cu$

解: 提示 (按下列步驟解析):

- 求各半電池之電位
- 卑者寫在左邊, 貴者寫在右方
- 電池之起電力  $E$ , 為  $E(\text{右}) - E(\text{左})$ , 如為  $E$  值則反應由左向右, 即電流在電池內由左 → 右, 左邊之半電池起陽極反應, 右邊半電池起陰極反應

計算:  $Zn^{2+} + 2e = Zn$

$$E_{zn} = -0.763 + \frac{0.0592}{2} \log (5 \times 10^{-3}) = -0.831 \text{ V} \dots \dots \text{卑}$$

$Cu^{2+} + 2e = Cu$

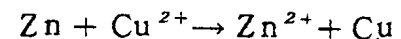
$$E_{cu} = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log (2 \times 10^{-2}) = 0.289 \text{ V} \dots \dots \text{貴}$$

$$E = 0.289 - (-0.831) = 1.12 \text{ V}$$

故此電池之起電力 =  $1.120 \text{ V}$  ..... 因為  $E$  值

左極  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$   
起陽極反應  
右極  $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$   
起陰極反應

兩者相加, 全反應為



問題 4. 對鐵之溶解反應, Tafel 係數  $\beta = 0.06 \text{ V/decade}$  交換電流密度  $i_0 = 10^{-8} \text{ A/cm}^2$

$Fe^{2+}$  之活量為 1 之溶液中當鐵之電位為  $-0.32 \text{ V vs}$

NHE時，試算陽極之電流

解：陽極分極  $\eta = 0.44 - 0.32 = 0.12 \text{ V}$  故

$$\text{由 } \eta = \beta \log \frac{i}{i_0}$$

$$\therefore 0.12 = 0.06 \log$$

$$\frac{i}{10^{-6}}$$

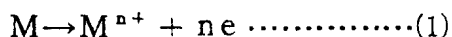
$$\text{求得 } i = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$$

## 二金屬之腐蝕行爲

### (一)腐蝕之電化學行爲

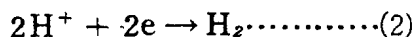
#### 1.第一階段之腐蝕反應

水中金屬腐蝕，乃基於電池作用所生之電化學反應，腐蝕進行過程，結晶格子所含金屬原子(M)將失掉其結合力，成爲金屬離子，進入腐蝕環境中。

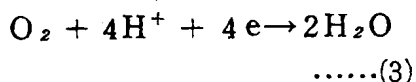


上式爲放出電子之氧化反應(陽極反應)。在此氧化反應體系內，必須伴以還原反應，以下爲最常見之還原反應。

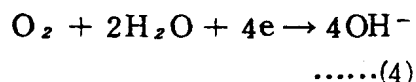
a 產生氫氣(在酸性溶液中)



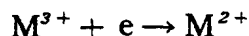
b 氧氣之還原(在酸性溶液中， $\text{pH} < 4 \sim 5$ )



c 氧氣之還原(在鹼性溶液中  $\text{pH} > 4 \sim 5$ )



d 金屬離子還原



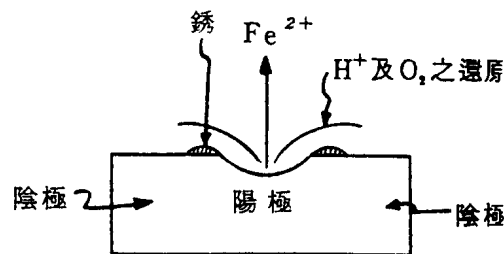
式(2)稱爲“產生氫氣型腐蝕”，式(3)及(4)稱爲氧氣消耗型腐蝕，金屬腐蝕時陽極與陰極反應在金屬表面以等速度進行，

故腐蝕反應爲上述兩反應之全體系之反應。陽極反應與陰極反應，有時在金屬表面同一點進行，惟因金屬本身與電解質溶液有如下之不均一性，多不在同一點發生。發生不均一性之原因如次：

a 金屬方面：化學組成、組織結晶方位、殘留應力、表面溫度、氧化皮膜、附着物、表面狀態等。

b 溶液方面：各種離子濃度、溶存氣體( $O_2, H_2, CO_2$ 等)、溫度、流速等。

金屬表面形成之局部性電池稱爲腐蝕電池(Corrosion cell)或(Local cell)，以上腐蝕電池，若將之模型化，可如圖四。

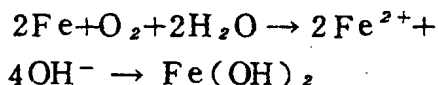


圖四 腐蝕電池作用之模型圖

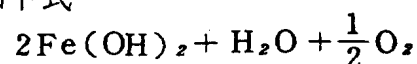
#### 2.第二階段之腐蝕反應：

第一階段反應後，溶液中離子相互結合，產生腐蝕生成物，稱爲第二階段腐蝕反應。

在中性溶液中，以鐵之腐蝕現象爲例，其腐蝕全體系之反應爲(1)式及(4)式之和，得下式：



$Fe(OH)_2$ 在鐵表面析出，再受溶存氧之氧化，而成 $Fe(OH)_3$ ，如下式

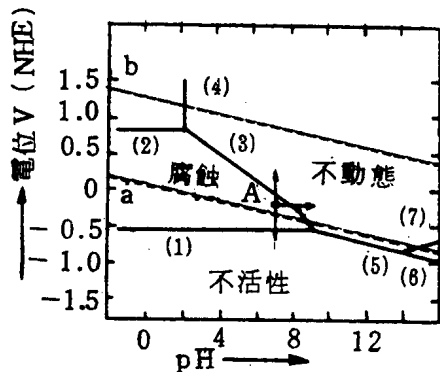




Fe(OH)<sub>3</sub>失去水份成爲FeOOH或Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O(紅銹),若氧氣不足,則變爲Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O(黑銹)

(二) 電位—pH 圖

金屬與水之反應,即所謂電化學反應,其反應平衡關係,視電位、pH及反應物質之活量而定。利用Nernst公式與各種金屬化合物之溶解度,繪製金屬離子及腐蝕生成物之穩定領域,稱爲電位—pH圖,圖五爲Fe-H<sub>2</sub>O系之電位—pH圖,圖中實線示線兩側可物質在熱力學上之平衡條件,虛線a及b分別示氫電極及氧電極之平衡電位,a線以下區域產生氫氣,b線以上區域則產生氧氣。



- 註：(1)  $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$   
 (2)  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$   
 (3)  $Fe^{2+} + 3HO^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e$   
 (4)  $Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+$   
 (5)  $Fe + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e$   
 (6)  $Fe + 2H_2O \rightleftharpoons FeO_2H^- + 3H^+ + 2e$   
 (7)  $FeO_2H^- + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e$

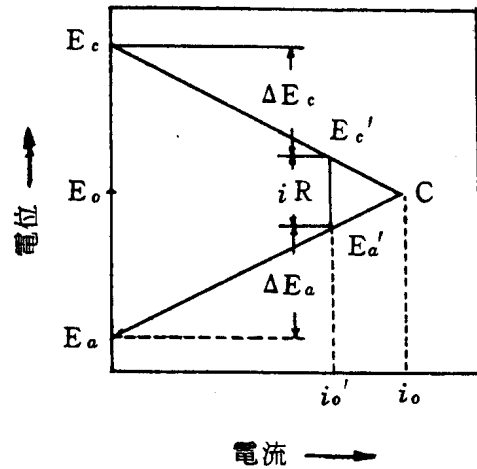
圖五 鐵之電位—pH 圖

依熱力學可區分爲不起腐蝕區

域(不活性域)、腐蝕進行區域(腐蝕域)及保護皮膜區域(不動態域),由圖五可知,鐵在a線以下之腐蝕區域中,將產生氫發生型腐蝕反應;在虛線a、b之間之腐蝕區域中,可能產生氧消費型腐蝕反應,pH值大於9.5以上,則不發生腐蝕。又鐵在中性溶液中,設如圖五之A點所示,如將其向貴(上)(不動態化)或向卑(下)(陰極防蝕)或向右(pH值增加)移動,均可達到防蝕之目的。

(三) 腐蝕反應之電位—電流關係

電位—pH平衡圖,可供爲腐蝕傾向參考。金屬表面腐蝕行爲即陽極與陰極之反應,示如圖六。



圖六 腐蝕電池之分極圖

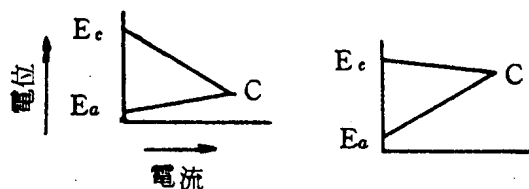
圖中Ec、Ea分別示陰極及陽極反應之平衡電位(開路電位),Eo示自然電位或腐蝕電位(Corrosion potential),io示腐蝕電流(Corrosion current),當開始反應,隨電流之增加,兩極電位漸向E.C、Ea.C方向移動,ΔEa(=Ea'-Ea)、ΔEc(=Ec'-Ec)各示兩極之分極。R示電解液電阻,iR示液間之電壓下降。由於金屬表面之腐蝕反應係爲陰極及陽極兩

反應之組合，當液之導電率大，R 接近于零， $iR$  可略而不計，則實測金屬電位將為兩極之平衡電位，即  $E_0$ ，金屬在電化學腐蝕時，單位時間之腐蝕量 ( $W/t$ )，按法拉第法則，與腐蝕電流 " $i$ " 成比例。 $W/t = Ki$  故腐蝕速度可以以電流密度表示之。

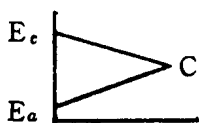
#### (四)分極對腐蝕之影響

腐蝕為等速度之陽極、陰極之組合反應。

1. 由兩極之分極性言，腐蝕之進行樣式，如圖七所示，可分如下三類：



①陰極控制反應 ②陽極控制反應



③混合型反應

圖七 腐蝕反應進行樣式

a 陰極控制反應 (Cathodic control)

如 a 圖所示陰極分極大於陽極分極者稱之，天然水中鐵之腐蝕即屬此類反應。

b 陽極控制反應 (Anodic control)

如 b 圖陽極分極大於陰極分極者稱之，酸性溶液中鐵之腐蝕或硫酸中鉛之腐蝕均屬此類反應。

c 混合型反應

如 c 圖，兩分極一樣大時稱之

2. 腐蝕反應由其速度控制，可分如下兩類：

a 活性化控制 (Activation control)：分極僅為活性化時稱之，如酸之腐蝕以氫離子之放電為控制。

b 擴散控制 (Diffusion control)：濃度分極大時為擴散控制腐蝕，如天然水中鐵之腐蝕，受溶氧之擴散控制。

一般分極為活性化與濃度分極之和

$$\eta = \eta_a + \eta_c$$

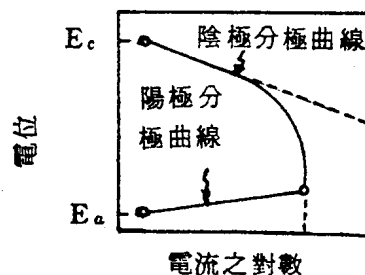
陽極分極在本質上為金屬特有之性質，除產生不動態化情形以外，在陽極反應中，濃度分極並非為重要因子，陽極分極可以以下式表示之。

$$\eta_a = \beta \ln \frac{i}{i_0}$$

氫發生或溶氧還原之陰極反應中，若還原速度近於限界電流密度時，濃度分極變大，陰極分極變為如下式

$$\eta_c = \beta \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L}\right)$$

此時之分極曲線示如圖八



圖八 活性化分極與濃度分極控制之陰極分極曲線

### 三、金屬之不動態

(一)不動態之定義及分類

鐵在稀硝酸中急速腐蝕，但在 65% 以上濃硝酸中，幾不起腐蝕；又將鐵片浸入濃硝酸後再浸入稀

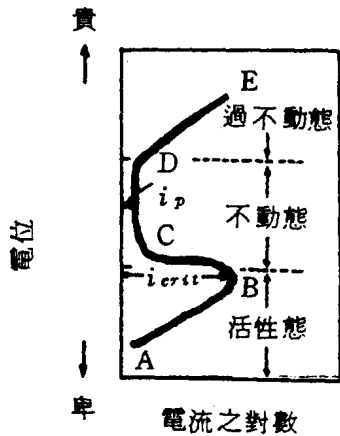
硝酸中，則可保持若干時不起腐蝕，是稱為化學性不動態。

鐵片在硫酸溶液中，設法使其電位向貴方向改變，則鐵之溶解速度隨此電位之上升而增大，但到達某電位後，幾成爲不溶解狀態，此稱爲電化學性不動態。凡在電化學序列中，位卑之金屬失去本來之活性之行爲稱爲該金屬起不動態化 (Passivation)，其狀態稱爲不動態 (Passivity)。

不動態化現象多見于 Fe、Ni、Co、Cr、Al、Ti、Zr、不銹鋼、Monel (70 Ni-30Cu) 等結構用材料。

### (二) 電化學不動態

置鐵於脫氧之 1N 濃度硫酸水溶液中，以白金爲對極，測定其在各種電位時之對應電流量，繪如圖九。



圖九 不動態金屬之陽極分極曲線

圖中 A→B 爲  $M \rightarrow M^{n+} + ne$  之陽極溶解反應進行範圍，此可以 Tafel 式示其電流與電位之關係，即電流隨電位上升而增大，稱爲“活性態域”。

圖中 B→C 電位微增，電流急劇減至  $\mu A/cm^2$  之程度，B 點電流達極大值，稱不動態化臨界電流密度 (Critical current

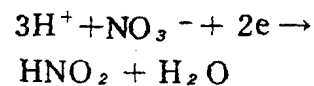
density)，其電位稱不動態電位 (Passivation potential)。

圖中 C→D 稱不動態域，在此領域金屬幾不溶解，電流約爲  $\mu A/cm^2$ ，稱不動態保持電流密度。

圖中 D→E 稱過不動態域 (Transpassivity)，在此範圍，氧化皮膜變爲可溶性，且起氧發生反應，例如不銹鋼產生“ $Cr_2O_7^{2-}$ ”或“ $Fe^{3+}$ ”等而溶解。鐵在硫酸中不溶解，但起氧發生反應，即  $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 2e$ ；鐵在鹼性溶液中，產生  $FeO_4^{2-}$  而溶解，另 Ta、Ni、Ti、Zr、Al 等金屬，則無過不動態，而產生皮膜或氧發生等爲主反應。

### (三) 化學性不動態

除陽極分極外，金屬浸入含濃硝酸或鉻酸等酸性溶液中，可發生不動態化政策，茲以鐵置硝酸中爲例，如圖十所示說明之：金屬之腐蝕狀態爲金屬之陽極反應分極曲線與氧化劑還原反應分極曲線之組合而決定。因硝酸引起之不動態化時之氧化劑爲產生亞硝酸 ( $HNO_2$ )，故產生不動態之先決條件爲產生如下式足夠量之  $HNO_2$ 。



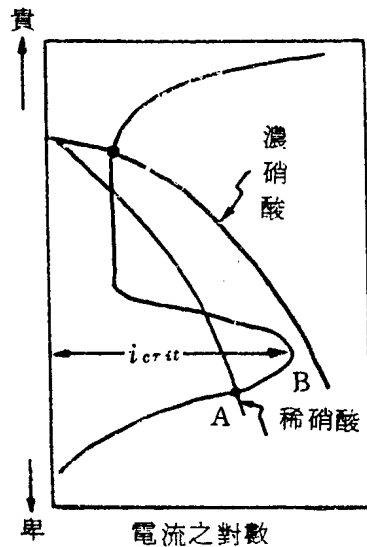
稀硝酸時，因硝酸中之亞硝酸之濃度低，故其還原電流甚低，是爲擴散限界電流，與陽極分極曲線交於 A 點，因 A 點在活性態域，故腐蝕反應進行。

濃硝酸時，陰極還原電流大於  $i_{crit}$ ，故陽極反應超過 B 點而分極，急速產生不動態皮膜在安定之 C 點與陰極反應配合，因電流甚小，故金屬被不動態化。

表七 pH = 0 時各金屬之 Flade 電位  $E_F^\circ$  (V vs NHE)

金屬	$E_F^\circ$	金屬	$E_F^\circ$
Au	1.36	Ni	0.36
Pt	0.87	Cr	-0.22
Fe	0.58	Ti	-0.24
Ag	0.40		

硫酸中，Fe-Cr 合金之臨界電流密度與 Flade 電位之關係如表八。



圖十 硝酸溶液中鐵之不動態化

表八 10% 硫酸中，Fe - Cr 合金之臨界電流密度與 Flade 電位之關係

(四) 不動態之特性

產生不動態金屬之特性為

1. 不動態化電位  $E_P$  及弗拉第 (Flade) 電位  $E_F$

$E_P$  為活性態與不動態界面電位，隨溶液 pH 值及金屬類別而異，其值可為不動態穩定性之指標。如圖八所示之  $E_P$ ，因含有最初生成之皮膜引起之  $iR$  下降及濃度分極，故非真正之界面電位。Flade 氏所提倡之 Flade 電位  $E_F$  (Flade potential) 為因陽極分極致被不動態化之金屬在電流切斷瞬間，不動態將消失時之電位。因其稍小於  $E_P$ ，通常視為相等。

$$E_F (V \text{ vs NHE}) = E_F^\circ - 0.059 \text{ pH}$$

式中  $E_F^\circ$  為 pH = 0 時之 Flade 電位

2. 不動態化臨界電流密度 ( $i_{crit}$ )

$i_{crit}$  相當於在活性態陽極之溶解達臨界值時之電流密度。溶液中 pH 值、添加離子及攪拌時，均可使  $i_{crit}$  值激增。 $i_{crit}$  值愈小之金屬愈易被不動態化。

組成 (wt % Cr)	$i_{crit}$ (mA / cm <sup>2</sup> )	$E_F$ (V vs NHE)
0	1,000	0.58
2.8	360	0.58
6.7	340	0.35
9.5	27	0.15
12	27	0.01
14	19	-0.03
16	12	-0.02
18	11	+0.10
18Cr + 8Ni	2	-0.10

3. 不動態保持電流密度 ( $i_p$ )

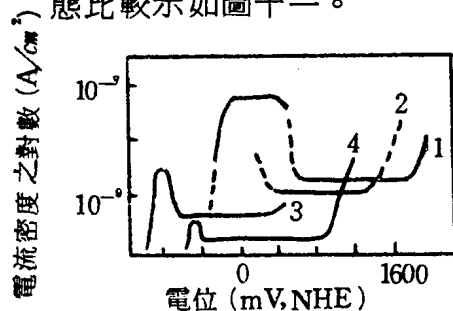
表面形成皮膜時之電流稱為不動態保持電流密度。該皮膜溶解速度愈小，愈耐腐蝕。

4. 過不動態化電位 ( $E_t$ )

不動態皮膜變為氧化度高之可溶性氧化物時之電位稱為  $E_t$ ，意即不動態域之最終境界電位，相當於溶液分解而產生氣體時之發生電位。

5. 總結：綜上特性，可得如下結論，以判斷金屬之耐蝕性。

- a  $i_{crit}$  小之金屬，易起不動態化。
- b 在不動態域中之金屬，其耐蝕性以  $E_P - E_i$  範圍愈大， $i_P$  愈小為愈佳。
- c 以金屬之耐蝕性言， $E_P$  愈卑，對酸性環境愈佳； $E_P$  愈貴，對強酸性環境愈好。
- d pH 值不同溶液中，鐵之不動態比較示如圖十一。



- 註：1. 1NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 °C  
 2. phthalic acid 溶液, pH = 4, 25 °C  
 3. 硼酸溶液 pH = 9.3, 50 °C  
 4. 10N NaOH, 50 °C

圖十一 不同 pH 值溶液中，Fe 之分極曲線

#### (五) 不動態理論

所謂不動態化，即金屬表面生有一層薄膜，稱不動態皮膜，皮膜之本質，有如下二種學說。

##### 1. 氧化皮膜說

金屬表面產生水與氧化物或其他反應生成物所構成 20 Å ~ 60 Å 厚皮膜，使與環境隔離，降低腐蝕速度。皮膜之組成，迄今尚不甚明瞭，惟以電子折射法分析鐵之皮膜，似為 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/r - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 r - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O 之二層結構。

##### 2. 吸附說

氧或氧化性離子，取代吸附在鐵表面之水份吸附在金屬之單分子或其以下之層（化學性吸附

）故金屬之溶出速度降低。過渡金屬較易不動態化，乃為原子之 d 軌道上帶有“不對電子”，與帶有“不對電子”之氧成“共有結合”，亦即強結合之故。

(六) 增強金屬耐蝕性之對策——合金化  
 提高金屬材料耐蝕性之方法有

1. 合金化
3. 精鍊以變更其組成
3. 熱處理以恢復其組織之變化或除去其殘留應力

增高耐蝕性為目的之合金化，可分為陽極反應抑制及陰極反應抑制兩種如次：

##### 1. 陽極反應抑制

(1) 促進不動態化：如

- a. Fe 中添加 Cr (> 12% 以上)、Ni、Mo 等，（不銹鋼，耐酸鋼）。
- b. 不銹鋼中添加 Ti、Nb、Ta 等，（防止粒界 Cr 炭化合物之析出）。

(2) 導入陰極成份，使之不動態化

- a. Cr-Ni 鋼中添加 Pt、Pd、Ag、Cu 等。
- b. Ti 中添加 Pd、Pt。

(3) 減少陽極面積

- a. 以回火等處理方式以減少粒界析出物。
- b. 除去殘留應力。

##### 2. 陰極反應之抑制

(1) 增加陰極之分極

- a. 不純之 Zn 中添加 Cd。
- b. 鋼中添加 As、Sb。

(2) 陰極面積之減少

- a. Zn、Al、Mg、Fe 等之高純度化（提高耐酸性）。
- b. 強力鋁合金（Duralmin）、炭鋼等之融溶處理（陰極介在物及析出物之固溶）。



### 3. 添加形成保護皮膜成份

- (1) Cu 中添加 Al、Zn。
- (2) 炭鋼中添加 Cu、P (耐侯性鋼)
- (3) 鋼中添加 Cr、Al、Si (耐熱鋼)

目前市面上實用中之耐蝕合金有下列數種：

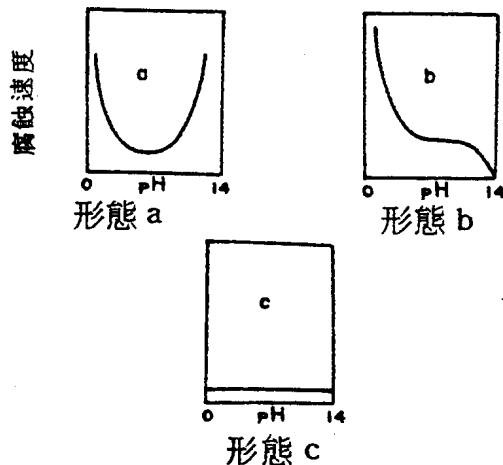
- 鐵合金：不銹鋼、高鉻鋼、高矽鋼、耐侯性低合金鋼。
- 銅合金：黃銅、Cupronikle、鋁青銅、磷青銅。
- 鎳合金：Hastelloy (20 Mo、20 Fe、3 Mn) Monel (30 Cu)
- 其他：耐蝕鋁合金、鈦合金、鉍合金、銻合金。

不銹鋼為含有12%以上鉻或鉻鎳之鋼，是為最具代表性之耐蝕合金，不銹鋼在酸性環境中成為不動態而富耐蝕性，惟若在不適當之環境下使用時易起局部腐蝕（界腐蝕孔蝕、間隙腐蝕）或應力開裂腐蝕。

#### (七) 影響腐蝕速度之環境因子

##### 1. 酸鹼度 (pH 值) 之影響

金屬腐蝕生成物之溶解度與保護皮膜之形成與 pH 值有關，有如下之三種形態，如圖十二。



圖十二 腐蝕速度與酸鹼度之關係

- (1) 形態 a：金屬氧化物能溶於酸

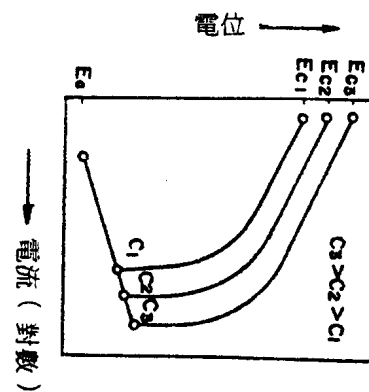
及鹼基者，如 Zn、Al、Pb、Sn 等。在酸性溶液中成離子，在鹼基性溶液中成錯離子（如  $ZnO_2^{2-}$ ）而溶解。

- (2) 形態 b：金屬氧化物可溶於酸而不溶於鹼基者，如 Fe、Ni、Co、Cu、Cr、Mn、Cd、Mg 等。鐵在高溫高濃度之鹼基性溶液中成  $Na_2FeO_2$  而溶解，此為例外。

- (3) 形態 c：在酸及鹼基性溶液中，保持穩定，如貴金屬等，其腐蝕速度與 pH 值無關。

##### 2. 溶氧及氧化劑濃度之影響

溶氧及氧化劑對不發生不動態化金屬之腐蝕系中扮演陰極反應之復極劑之角色而促進腐蝕。例如鐵在中性溶液中，其腐蝕反應受溶氧在鐵表面擴散速度之影響，如圖十三。

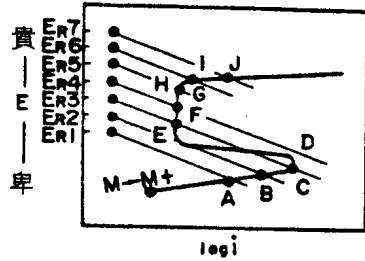


圖十三 溶氧濃度對腐蝕速度之影響

隨溶氧濃度之增加 ( $C_1 < C_2 < C_3$ )，引起氧擴散速度之變化，腐蝕速度亦按比例增大。

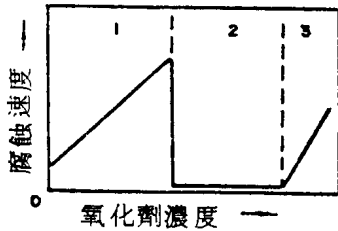
對“活性—不動態”變化金

屬之腐蝕系而言，氧化劑對腐蝕速度之影響如圖十四。氧化劑濃度由“1”增至“3”腐蝕速度由“A”增至“C”，濃度達“4”時，金屬起不動態化；“4”~“5”時，腐蝕速度減低，“6”~“7”時，金屬變為過不動態，而腐蝕增大。



圖十四 氧化劑濃度對活性-不動態系金屬之影響

氧及氧化劑對腐蝕速度之影響，如圖十五。



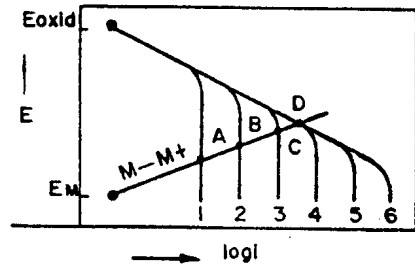
- 1：浸在  $\text{HCl} + \text{O}_2$  中之 Monel
- 浸在  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$  中之 Cu
- 浸在  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  中之 Fe
- 1~2：浸在  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+}$  中之 18Cr-8Ni
- 浸在  $\text{HCl} + \text{Cu}^{2+}$  中之 Ti
- 2：浸在  $\text{HNO}_3$  中之 18Cr-8Ni
- 浸在  $\text{FeCl}_3$  中之 Hastelloy C
- 2~3：浸在  $\text{HNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  中之 18Cr-8Ni
- 1~2~3：浸在高溫之  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HNO}_3$  溶液中之 18Cr-8Ni

圖十五 氧及氧化劑對腐蝕速度之影響

在“1”範圍，腐蝕將隨溶氧及氧化劑濃度之增加而增大，此為浸在水中之鐵或銅之特徵；不動態化之不銹鋼浸在硝酸溶液中，雖提高氧化劑之濃度，對其腐蝕速度無甚影響，但若為鉻酸等強力氧化劑，則其行為在“2”~“3”之範圍內。

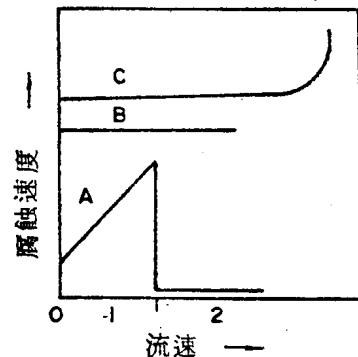
### 3. 流速之影響

流速助長金屬表面反應物質之擴散，故對擴散控制腐蝕系言，將增大其腐蝕速度；但對活化控制腐蝕系言，則幾無影響，如圖十六。



圖十六 流速對擴散控制金屬腐蝕之影響

如圖中“3”以下之低流速時，陰、陽兩極之分極曲線相交於“A”“B”及“C”點，腐蝕速度與限界擴散電流約略成正比。“4”以上之高流速時，腐蝕反應為活性化控制，腐蝕速度與流速無關。流速之影響可歸納如圖十七。



曲線A : 1 : 浸在  $H_2O + O_2$  中之 Fe  
 浸在  $H_2O + O_2$  中之 Cu  
 1~2 : 浸在  $H_2SO_4 + Fe^{3+}$  中之 18Cr-8Ni  
 浸在  $HCl + Cu^{2+}$  中之 Ti

曲線B : 浸在稀 HCl 中之 Fe  
 浸在  $H_2SO_4$  中之 18Cr-8Ni

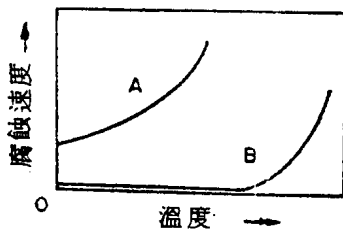
曲線C : 浸在稀  $H_2SO_4$  中之 Pb  
 浸在濃  $H_2SO_4$  中之 Fe

圖十七 流速對腐蝕速度之影響

活性化控制之腐蝕系，如十七圖 B 曲線所示，流速與腐蝕速度成比例增大；不銹鋼及鈦，則如 A 曲線之“1”及“2”範圍，硫酸溶液中之鉛或鐵等產生厚皮膜以防銹；若在高流速中，則如 C 曲線所示，因厚膜之剝離，而致腐蝕增大，此種現象稱磨耗腐蝕 (Erosion corrosion)

#### 4. 溫度之影響

一般腐蝕速度隨溫度之上升而增大，如圖十八。



曲線A : 浸在  $H_2SO_4$  中之 18Cr-8Ni  
 浸在 HCl 中之 Ni  
 浸在 HF 中之 Fe

曲線B : 浸在  $HNO_3$  中之 18Cr-8Ni  
 浸在 HF 中之 Monel

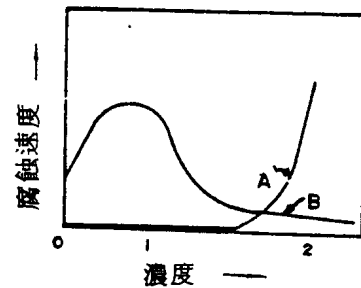
圖十八 溫度對腐蝕速度之影響

A 曲線為溫度上升與腐蝕速度成對數比增大。

B 曲線為高溫時腐蝕速度增加。不銹鋼在中溫硝酸中當為不動態，隨溫度之再升高，引起其表面皮膜之形狀及環境之變化，故溫度對腐蝕速度之影響相當複雜。

#### 5. 腐蝕性物質濃度之影響

腐蝕性物質濃度對腐蝕速度有兩種傾向如圖十九所示。



曲線A : 1 : 浸在 NaOH 中之 Ni

浸在  $HNO_3$  中之 18Cr-8Ni  
 浸在 HCl 中之 Hastelloy B

1~2 : 浸在 HCl 中之 Monel

浸在  $H_2SO_4$  中之 Pb

曲線B : 浸在醋酸及  $HNO_3$  中之 Al

浸在  $H_2SO_4$  中之 18Cr-8Ni  
 浸在  $H_2SO_4$  中之 Fe

圖十九 腐蝕性物質濃度對腐蝕速度之影響

易起不動態化金屬如 A 曲線

“ 1 ” 範圍所示，不受溶存物質變化之影響；鉛在低濃度硫酸中，將產生保護性皮膜，但在高濃度硫酸中，成爲可溶性，如A曲

線之“ 1 ”～“ 2 ” 範圍。又如硫酸、醋酸、塩酸等在低溫高濃度時，其解離度減少，而減低其腐蝕作用。（待續）