

利用新電池來防止鐵的腐蝕

楊水平

國立彰化師範大學化學系

一、前言

鐵生銹、銀失去光澤和銅生銅綠都屬於相似的金屬腐蝕，而橋樑、船舶和汽車等鐵製物品的腐蝕可能引起極大的損害而造成莫大的危險，這些腐蝕都是自發性的氧化還原反應。

無論是金屬腐蝕所形成的腐蝕電池和為防止其腐蝕所重建的新電池，還是常用的電池，大都可利用賈法尼電池 (galvanic cell) [有時亦稱伏打電池 (voltaic cell)] 的觀點來詮釋它們之間的通性。

為方便詮釋其通性，本文就以最常見的鐵為例，並以其化學反應和圖示來說明鐵腐蝕電池的陰陽二極。以下首先簡介賈法尼電池，再詳述鐵的腐蝕及其防蝕之道，最後總結其通性。

二、賈法尼電池

電化學電池是電能與化學能互相轉換的裝置。若此裝置的化學反應屬於自發性的氧化還原反應，則產生的化學能會轉變成電能而提供給負載，這種電化學電池稱為賈法尼電池或伏打電池。它又可分為化學電池 (chemical cell) 和濃差電池 (concentration cell) ，前者是藉化學變化而產生電壓的電池，但後者却是藉濃度差異而產生電壓的電池。

在實用上賈法尼電池可分為有用電池和無用電池，前者如日常生活中可方便利用的乾電池和水銀電池，後者如鐵的腐蝕，它們都具有兩個半反應所組成的電化學電池。

三、鐵的腐蝕

金屬腐蝕係由於金屬與外界環境接觸所造成金屬的氧化反應而導致惡化的現象。影響金屬腐蝕的因素很多，如溶氧量、氫離子濃度、氫過電壓、金屬的氧化電位、金屬的

成分和含量、金屬表面的均勻性、溫度和應力。

以學理來區分金屬腐蝕的類型，大致可分為四種：(一)由濃度差異所引起的濃差腐蝕 (concentration corrosion) 或微分通氣腐蝕 (differential aeration corrosion)；(二)由金屬偶的不同氧化電位所引起的賈法尼腐蝕 (galvanic corrosion) 或伏打腐蝕 (voltaic corrosion)；(三)由溫度差異所引起的溫差腐蝕 (temperature corrosion) 和(四)由金屬的扭轉彎曲所引起的應力腐蝕 (stress corrosion)。這些腐蝕的電化學過程均具兩個半反應所組成的無用電池，其中濃差腐蝕和賈法尼腐蝕所構成的電化學電池就如同賈法尼電池中的濃差電池和化學電池。

常見鐵的腐蝕大致可分為如下三大類型：

(一) 微分通氣腐蝕

1. 不同溶氧量的情況

鐵製物品在海邊容易腐蝕即屬於微分通氣腐蝕。在鐵表面的鹽水滴外圍與空氣接觸的機會較多，使得這區域的含氧量較高。相對地，在鹽水滴的中央部位與空氣接觸的機會則較少，使得這部位的含氧量較低。如此一

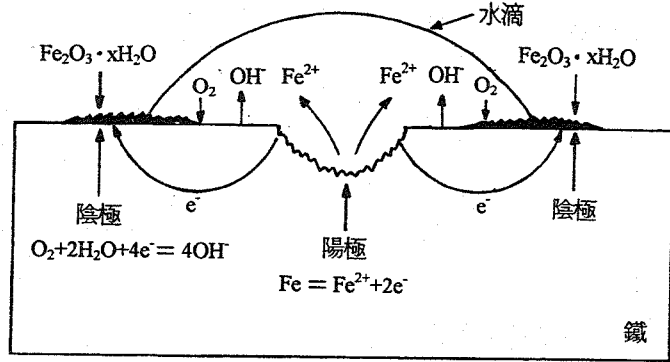
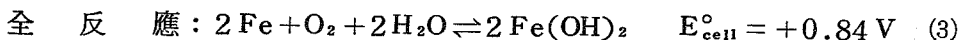
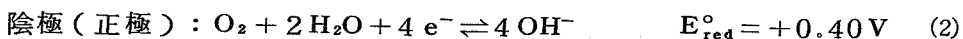


圖1 鐵的微分通氣腐蝕

來便造成在鹽水滴中不同區域的溶氧量有所差異，在富氧的外圍部位與在缺氧的中央部位分別構成腐蝕電池的陰極和陽極，如圖1所示。這種電池是短路的，以致造成腐蝕速率非常快速，此腐蝕電池的化學反應和其腐蝕電位，如(1)~(3)式所示。



全反應產生的綠色沉澱物 $Fe(OH)_2$ 可再進一步與氧氣發生反應產生紅棕色鐵銹 $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ ($x = 2 \sim 3$)。

2. 在非活化的情況

鐵製物品常會產生表面非活化 (passivation) 的微分通氣腐蝕，例如裂縫腐蝕 (crevice corrosion) 和造坑腐蝕 (pitting corrosion)。很多金屬在富氧環境中

會產生非活化的氧化物保護層，以防止金屬表面的繼續腐蝕。不過如果金屬表面一旦發生裂縫，那麼在裂縫的內部會造成缺氧而無法形成非活化的保護層，使得在裂縫內部的區域構成腐蝕電池的陽極而被腐蝕；相對地，在非活化的區域構成陰極，如此一來便造成裂縫腐蝕，如圖 2 所示。此種腐蝕電池亦是短路的，因此一旦開始發生腐蝕，那麼裂縫加深的速率將非常快速。這種腐蝕電池的化學反應和其腐蝕電位，如(1)~(3)式所示。

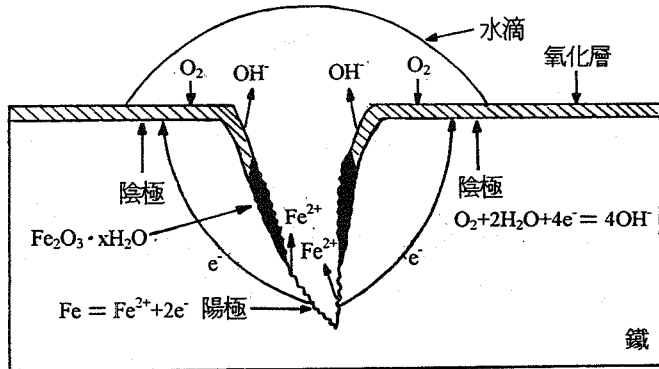


圖 2 鐵的裂縫腐蝕

造坑腐蝕是由於金屬表面的油漆被刮掉所造成的腐蝕，在被刮掉油漆處所裸露的表面中央部位含氧濃度比

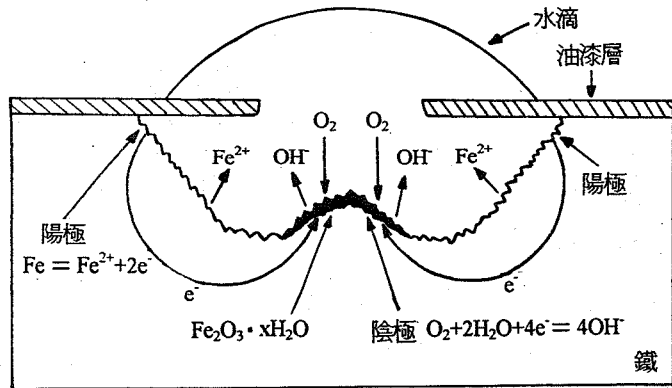


圖 3 鐵的造坑腐蝕

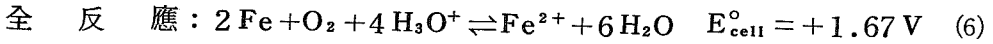
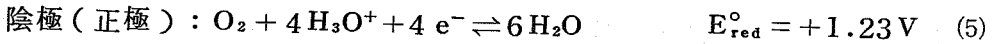
在靠油漆處的周圍為高，導致中央部位產生非活化的氧化物保護層而構成腐蝕電池的陰極；相對地，在油漆周圍的金屬較缺氧而構成陽極而被腐蝕，如此一來便引起造坑腐蝕，如圖 3 所示。此種腐蝕亦是短路的，因此一旦開始發生腐蝕，那麼表面會加速剝皮進而造成坑洞。其腐蝕電池的化學反應和其腐蝕電位，如(1)~(3)式所示。

(二) 在酸性中的腐蝕

1. 在酸雨中的情況

鐵的腐蝕並非一定在中性的環境中進行，酸性媒介中更易造成腐蝕。通常在化學工業區的附近，空氣中含有高濃度的 CO_2 、 NO_2 和 SO_2 等氣體，在下雨時此等氣體溶解在雨水中，導致氫離子濃度增加，使得腐蝕電池的陰極反應物不是 O_2 和 H_2O ，而是 O_2 和 H_3O^+ ，如此一來便增高陰極的還原電位，進而增加鐵的腐蝕速率。這種腐蝕電池的

化學反應和其腐蝕電位，如(4)~(6)式所示。



2. 在地平面下的情況

埋在地下龐大結構如鐵管等物品，在不同的土壤區域有不同的導電度的物質，如某區域土壤中有硫酸鹽類而被細菌還原成硫化氫，在水中解離成 H_3O^+ 和 S^{2-} 而造成高導電度的土壤。若不同導電度的土壤之間有很大的電阻且達到不可忽略的程度，則在較高導電度的土壤中的管線會構成腐蝕電池的陽極而被腐蝕，而構成陰極之處是在高導電度的土壤，並非

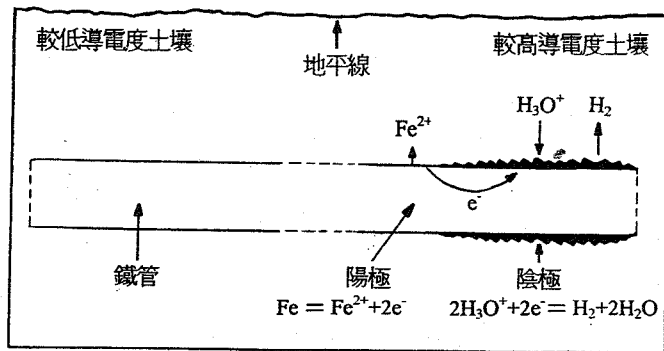
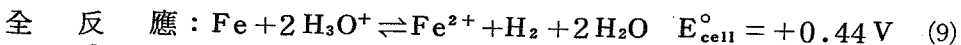
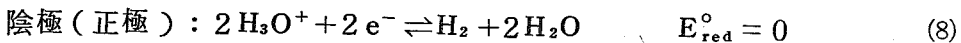


圖4. 高內電阻的地下鐵管腐蝕

如上述的微分通氣腐蝕在低導電度的土壤。這如同鐵直接插入硫酸銅或稀酸中腐蝕一樣，如圖4所示。這種腐蝕電池的化學反應和其腐蝕電位，如(7)~(9)式所示。



(三) 同相金屬偶的腐蝕

金屬腐蝕有時發生在中性溶液中的同相金屬偶，例如鍍銅鐵製門把的腐蝕。若鍍銅的部位被刮傷或被侵蝕，則鐵將被裸露在水滴中或塩水滴中，由於鐵的氧化電位比銅為高，因此鐵構成腐蝕電池的陽極而被腐蝕；相對

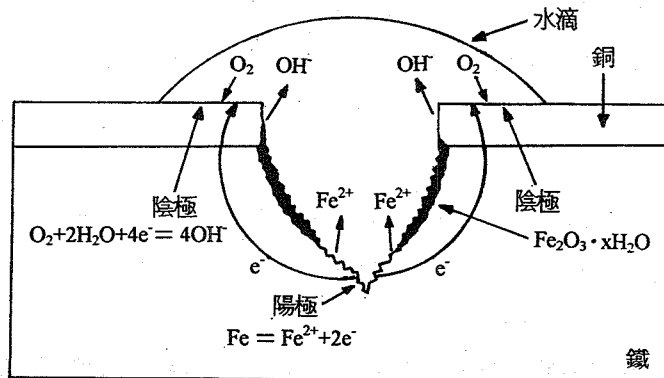


圖5 同相金屬偶的鐵腐蝕

地，銅則構成陰極。然而由於銅金屬和鈉離子的還原電位均比含氧的水為低，即銅金屬和鈉離子不易獲得電子而形成帶負電的銅離子和鈉金屬，因此在銅處的陰極還原反應為 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ ，如圖5所示。這種腐蝕電池的化學反應和其腐蝕電位，如(1)~(3)式所示。

四、利用新電池來防蝕

金屬腐蝕既然會產生腐蝕電位，那麼是否可透過降低或改變腐蝕電位的方法而達到防蝕的目的？答案當然是肯定的，而且有很多種方法。以下即是建立新電池的方法達到防蝕的妙招。

(一) 鍍鋅鐵皮的防蝕法

鍍鋅鐵皮的防蝕法係利用鋅的氧化電位比鐵為高的事實，在鋅層構成新電池的陽極而被腐蝕；相對地，鐵則構成陰極而受到保護。未被鍍鋅的鐵皮在腐蝕環境中本來是陽極，但是鍍鋅後陰陽二極便易位而重建新的腐蝕電池，如圖6所示。這個新的腐蝕電池之化學反應和其腐蝕電位，如(10)~(12)式所示。

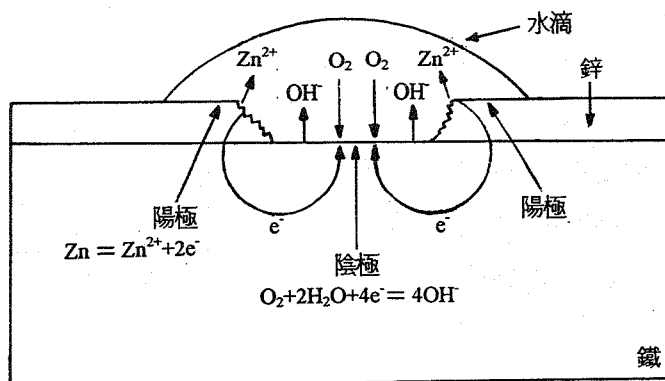
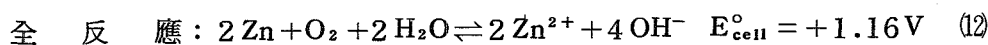
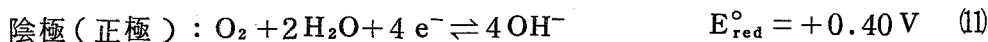


圖6 利用鋅防護鐵皮

這個新的腐蝕電池之化學反應和其腐蝕電位，如(10)~(12)式所示。



由(3)式與(12)式比較得知，全反應(12)的 E_{cell}° (+1.16V) 大於全反應(3)的 E_{cell}° (+0.84V)，清楚地顯示重建新的(腐蝕)電池是可以達到防蝕的目的。

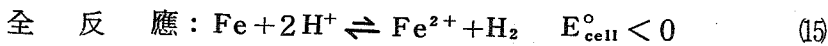
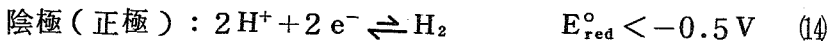
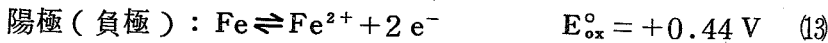
(二) 馬口鐵的防蝕法

馬口鐵即是鍍錫鐵皮，通常由馬口鐵製成的鐵罐之防蝕法可分兩類。

1. 馬口鐵與無機酸接觸

若單純以錫的還原電位比鐵為高的觀點來看，則錫塗膜應構成腐蝕電池的陰極，而鐵應構成陽極而被腐蝕才是，此觀點就如同前述鍍銅鐵製門把的腐蝕一樣根本無法防蝕。然而事實上並非如此，馬口鐵的錫塗膜上平均每平方公厘約有25個孔隙。若罐頭內裝

滿含無機酸的物質，便造成缺氧的條件而可防蝕；再者，馬口鐵在無機酸的媒介中所放出的氫氣並非持續不斷，有些氫氣被吸附於錫塗膜上或其孔隙中，因此不會繼續腐蝕反而可防蝕，其原因是在密閉系統中氫氣不易放出而造成陰極的還原電位降低，而且引起氫過電壓（hydrogen overvoltage）高於 0.5 V，此現象不利於陰極的還原反應。此種不利腐蝕的化學反應和其電位如(13)~(15)式所示。



2. 馬口鐵與有機酸接觸

若罐頭內裝酸性水果，則水果內的有機酸會與錫形成穩定的錯離子，促使錫變成錫離子而加速進行，導致錫的氧化電位由原來的 +0.14 V 升高到比鐵的 +0.44 V 還要高，如此錫便構成新的腐蝕電池的陽極而被腐蝕；相對地，鐵反而構成陰極而受到保護。

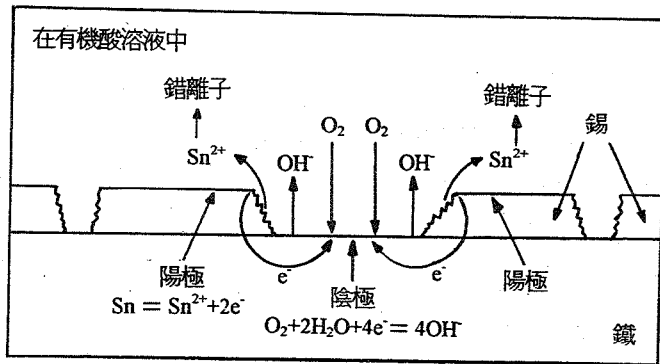
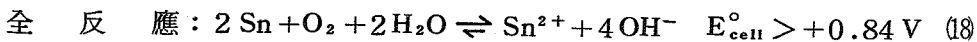
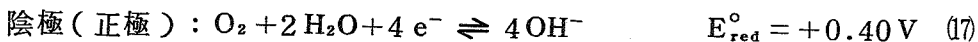


圖7 馬口鐵在有機酸中利用錫防護鐵

由於 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 比 Fe 或 H^+ 更易得到電子，因此陰極的還原反應是含氧的水，如圖 7 所示。這個新的腐蝕電池的化學反應和腐蝕電位如(16)~(18)式所示。

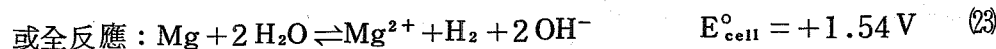
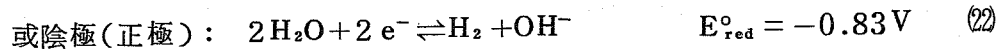
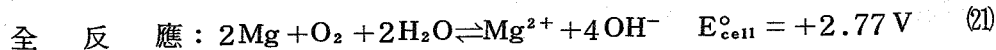
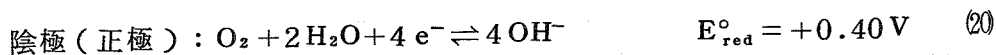


由全反應(3)和(18)式比較得知，清楚地顯示重建新的腐蝕電池是可達到防蝕的目的。

(三) 以鎂保護鐵的防蝕法

鐵船在海中或鐵管在地下會發生腐蝕。若利用氧化電位比鐵為高的金屬如鎂、鋁和鋅，再與導線與它們相互連接，則亦可達到防蝕的目的。此乃鎂等金屬在腐蝕環境中構成新的腐蝕電池的陽極而被腐蝕；相對地，鐵則構成陰極而受到保護。如圖 8 和圖 9 所示。這種新的腐蝕電池的化學反應和其腐蝕電位如(19)~(23)式所示。





由全反應(3)和(21)、(23)式比較得知，清楚地顯示重建新的腐蝕電池可達到防蝕的目的。

五、結語

雖然鐵的腐蝕類型多樣複雜而且其防蝕方法也不一而足，但是可綜合性地以電池的觀點來詮釋其通性。吾人可視鐵的腐蝕為無用的電池，只是未能將其所產生的化學能轉變成電能善加利用罷了。吾人亦可重建新的電池來防止鐵的腐蝕。

無論是鐵腐蝕的無用電池或是防蝕所重建新的電池，其陽極的化學反應均是金屬腐蝕的氧化反應，而陰極則是提供腐蝕環境的物質而產生的還原反應，這些物質如 O_2 和 H_2O ， O_2 和 H_3O^+ ，或只有 H_3O^+ 。

如乾電池之類的有用電池，以不同角度視之，可視為不同類型的金屬腐蝕，只是設計成可善加利用的電池而已，因此金屬腐蝕與有用電池實為一體的兩面。如何化腐朽為神奇，將自發性的金屬腐蝕所產生的化學能有效地轉換成電能而善加利用，值得吾人深思。

(下轉第 73 頁)

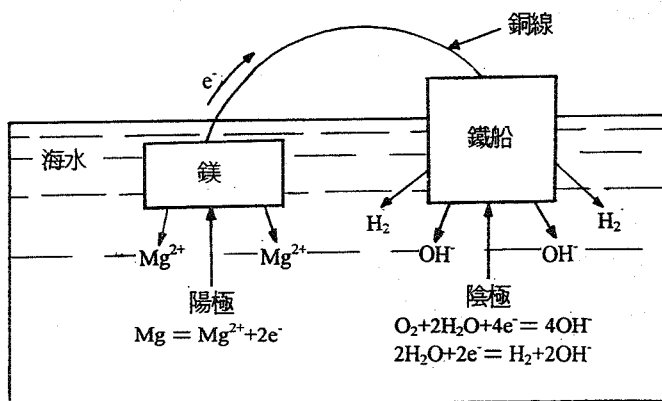


圖8 在海水中利用鎂防護鐵船

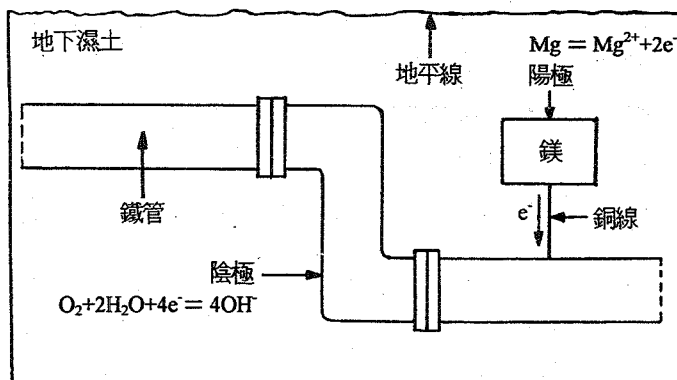


圖9 在地下濕土中利用鎂防護鐵管