

金属—氧化膜的电化学研究——金属腐蚀与防护基础理论研究的突破点

Research on Electrochemistry of Metal-Oxide Film

何业东 朱日彰

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

一、问题的提出

21 世纪将是向材料性能极限挑战的世纪。金属材料的研究将逐步地由重视传统的组织结构、力学性能等方面的研究转向重视功能性能方面的研究,从而最大限度地发挥金属材料的使用价值。金属的腐蚀与防护就是其中最富于发展前景的研究方向之一。

金属材料的腐蚀主要是一个电化学过程,因此腐蚀电化学是金属腐蚀与防护学科最重要的理论基础。纵观腐蚀电化学的研究状况,可以发现,目前国内外基础研究的焦点主要集中在金属表面覆盖膜的体系,如金属的氧化膜生长、金属的钝化、金属阳极氧化膜的生成,以及与膜有关的体系,如点蚀、应力腐蚀开裂和摩擦腐蚀等。这种研究状况的产生与发展是由金属腐蚀的基本特性所决定的。众所周知,除少数贵金属外,绝大多数的金属在自然环境中在热力学上都是不稳定的,存在自发的腐蚀倾向,与此同时金属表面往往形成一层金属氧化物膜(这里的金属氧化物是广义的,可以包括金属的硫化物、氮化物、卤化物等)。金属表面氧化膜的存在从根本上改变了金属的电化学性质,使金属具有抵抗腐蚀的能力,另外,通过电化学方法人为地促进氧化膜的生成也是保护金属免于腐蚀的有效手段。金属—氧化膜的电化学还涉及半导体电化学、电解抛光、电催化和光电化学等科学技术领域。“金属—氧化膜电化学”这一术语来源于 1980 年出版的莫里森(Morrison)的专著“Electrochemistry At Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes”,表明金属—氧化膜电化学有可能发展成为电化学的一个新的独立分支。

目前,金属—氧化膜电化学的研究仍然处在百家争鸣的阶段,在一些基本问题上还没有统一的认识,提出的各种模型之间还缺乏内在的理论联系。

存在的问题可归纳为以下几个方面:

1. 金属—氧化膜体系还没有一个统一的理论模型

在研究金属—氧化膜在电解质中的电位时,文献中常常采用金属/半导体/电解质这一模型。按此模型,根据电化学原理可以导出此体系的电位为氧化膜/电解质界面氧化还原反应的电位。然而,对于 Ag/AgCl 薄膜/含 Cl^- 溶液这样的体系,电化学中称之为第二类金属电极,电极电位与溶液中的 Cl^- 的关系符合能斯特公式,这种电极体系实际上也是金属—氧化膜体系中氧化膜为离子导体的一个特殊例子。可见氧化膜为电子导体或离子导体时,其电化学性质是大不相同的。那么氧化膜如果是电子和离子的混合导体,其电化学性质又会怎样呢?从目前的理论是难以解释和预测的,因为现有的模型都是相互独立的,缺乏内在的联系。

2. 电化学的概念不能简单地用于金属—氧化膜体系

相当多的研究者认为,金属表面氧化膜的存在仅仅阻碍了离子与电子的传输过程,有的研究者则认为氧化膜的存在只是改变了金属和离子的活度,仍然套用传统的电化学理论来简单地解释金属—氧化膜体系。例如,电极电位是电化学中的一个最重要的也是最基本的概念,然而,文献中有关金属表面覆盖氧化膜后在电解质中的电位的描述却是最令人困惑不解和最易混淆的概念,大量的文献仍将此电位称为“腐蚀电位”或“混合电位”。另一典型的例子就是对于金属钝化极化曲线的分析,根据所谓“真实的金属阳极极化曲线”和氧化剂还原反应的阴极极化曲线的交叉点(即混合电位)的位置,决定金属自钝化的条件;认为由两极化曲线的叠加可产生实际的金属阳极钝化极化曲线。这里有两个主要的错误:(1)所谓“真实的金属阳极极化曲线”是根本不存在的,脱离开所研究的体系,金属自身不可能具有钝化式的阳极极化曲线;(2)混合电位在

金属表面存在钝化膜的情况下是不可能存在的,因为生成钝化膜后,阳极反应发生在金属/钝化膜界面,阴极反应发生在钝化膜/电解液界面,钝化膜中存在电位降,阳极极化曲线和阴极极化曲线不可能相交叉。由此可见,国内外有关钝化的腐蚀电化学的基本概念是错误的。事实上对金属钝化的机理仍存在很大的争议。例如,一些研究认为生成半导体的氧化膜才能叫钝化膜,但许多文献将 Al、Ti 等生成离子导体膜也称为钝化。又如,一般认为 Flade 电位是使金属阳极钝化的氧化物的平衡电位,但实际情况中测到的 Flade 电位往往比理论值正得多,还有对钝化膜的破裂电位的实质也存在多种的解释。这些都表明对金属一氧化膜体系还没有形成完善的理论,简单地套用电化学的概念已经在学术界引起了混乱。

3. 氧化膜中的传输过程的研究是一个非常薄弱的环节

现在有关金属一氧化膜中的传输过程的研究和分析基本上都是以莫特(Mott)等人提出的金属薄氧化膜的生成机理为基础进行的。莫特等人认为,金属生成薄氧化膜时,氧分子吸附在氧化膜表面形成吸附氧原子,使氧化膜表面的电子的费米能级低于金属中电子的费米能级,产生电位差,在薄氧化膜中产生高强电场,其方向由金属指向氧化膜表面,在此高强电场的作用下可以驱动离子的迁移。但是根据电化学理论,金属在气相中的氧化过程是一个电化学过程,金属/氧化膜界面为阳极,氧化膜/气相界面为阴极,氧化膜内的电场方向由氧化膜/气相界面指向金属/氧化膜界面,与莫特理论正好相反,另外在电化学体系中驱动离子迁移的不是电场,而应当是电学位,可见莫特等人的理论是不正确的。

氧化膜中电子与离子的具体传输机构更是非常不清楚的,特别是在薄氧化膜情况下,人们通常采用能级模型来描述电子在氧化膜中的传输,但是实际情况是除氧化硅少数氧化物外,还不能定量地描述氧化物的能带结构,而离子在氧化膜中的传输则更为复杂。

4. 金属腐蚀与氧化膜物理化学性质的关系仍不很清楚

金属腐蚀与氧化膜物理化学性质的关系仍然处于探索阶段。Vijh 于 1986 年在“Modern Aspects of Electrochemistry, No. 17”中发表的“Perspectives in Electrochemical Physics”总结了世界在这方面的研究结果,但到目前为止金属腐蚀与氧化膜物理化学性质没有明确的理论关系。

5. 研究方法对机理的解释不存在唯一性

近年来电化学测试方法研究发展很快,例如,交流阻抗等技术,但是这些研究方法对电化学过程

机理的解释并不存在唯一性。虽然对于金属一氧化膜体系已做了大量的测试研究,但得到的结论未必都是正确的。一种完善理论的建立需要通过多种研究方法来证实。

综上所述,金属一氧化膜电化学研究在一些基本概念和基本理论上仍然是混淆不清的,远没有形成一个系统的完整的理论体系。这种状况制约着金属腐蚀与防护学科一些重要研究方向的发展,如金属的氧化、金属的钝化、金属的阳极氧化以及与氧化膜相关的腐蚀与防护问题:点蚀、应力腐蚀开裂、疲劳腐蚀和摩擦腐蚀等。虽然我国在此领域已开展了大量的研究工作,形成了一定的研究特色,但是从学术思想上看,基本上是跟着国际流行的学术观点在进行工作。因此,我们认为把金属一氧化膜电化学研究做为金属腐蚀与防护学科基础理论研究的突破点,其关键在于提出新的正确的研究思想。如果我们能够在研究思想上和基本概念上实现突破,通过扎扎实实的研究工作有可能使我国在此领域处于国际领先地位。

二、金属一氧化膜电化学研究的基本构思

我们认为目前金属一氧化膜电化学的研究仍处于个性发展阶段,即研究特殊体系并建立相应的模型,但是各体系之间缺乏内在的联系,即没有共性。因此确定金属一氧化膜体系的共性是决定此项研究能否有质的突变的关键。

根据我们已有的研究工作,我们提出金属一氧化膜电化学的共性就是金属/氧化膜/介质这一体系是一个电化学电池,介质包括气体、液体,甚至固体。金属/氧化膜界面为阳极,发生金属的氧化反应;氧化膜/介质界面为阴极,发生氧化剂的还原反应;氧化膜同时为电子和离子的导体。那么在进行电化学测试时,金属/氧化膜/介质/参比电极,或金属/氧化膜/介质/辅助电极构成了多电极系统,由此多电极系统可构成金属一氧化膜电化学的统一模型。在此多电极系统中存在若干反应和传输步骤,当多电极系统受到不同步骤控制时,将产生不同的电化学行为和特性,即产生不同的个性。

例如,我们以金属/氧化膜/介质/参比电极这一多电极体系研究了金属一氧化膜电极在电解液中的电位问题。认为在此测量系统中存在三个电池,即金属氧化膜/电解液构成的金属氧化电池;金属/氧化膜界面与参比电极和氧化膜/电解液与参比电极之间构成的电池,分析了三电池之间的关系,导出了金属表面生成氧化膜在电解液中的电位公式(发表在 Corrosion Science, 35, (1993)1133.)

$$E = E_o^0 + t_o E_{Mo}^0 = E_c^0 - t_c E_{Mo}^0$$

式中, E_o^0 为金属/氧化膜界面的电位, E_c^0 为氧化膜/

电解液界面的电位, E_{Mo}^0 为金属/氧化膜/电解液电池的电动势, t_e 和 t_i 是电子和离子在氧化膜中的迁移数。此公式是在假设氧化膜中的电子与离子的传输符合欧姆定律的前提下导出的, 虽然有一定的局限性, 但是此公式首次将金属表面生成氧化膜在电解液中的电位与金属的氧化反应的电化学特性 (E_c^0)、氧化剂的还原反应的电化学特性 (E_o^0)、氧化膜的电化学特性 (E_{Mo}^0)、氧化膜中的传输性质 (t_e 和 t_i) 建立了定量的关系。在极端情况下, 如氧化膜为纯电子导体 ($t_e=1, t_i=0$), 则电位公式可简化为

$$E = E_c^0 + E_{Mo}^0 = E_o^0$$

等于氧化剂的还原反应的电位; 如氧化膜是纯离子导体 ($t_e=0, t_i=1$), 则电位公式可简化为

$$E = E_o^0 = E_c^0 - E_{Mo}^0$$

等于金属氧化反应的电位。这两种极端情况正是前面所提到的情况。这表明通过金属—氧化膜体系共性的研究可以建立统一的理论模型, 再由个性的研究可以由统一理论中得出特殊体系的特有的规律。

我们认为采用以上研究思想, 可以建立金属—氧化膜电化学的统一理论模型和研究在不同控制步骤下的动力学规律。

三、建议研究内容和目标

研究内容:

1. 金属在气相中的氧化理论, 如基本构思所述, 金属在气相中的氧化理论将是本研究的基础, 拟研究以下几方面的问题: (1) 金属氧化的电化学模型; (2) 氧化膜的能带结构及隧道效应; (3) 氧化膜中的晶格缺陷与离子迁移; (4) 金属/氧化膜与氧

化膜/气相的界面结构; (5) 氧化膜导电性质的转变现象; (6) 多层氧化膜结构与分解传输; (7) 外加电场对氧化的影响。

2. 建立金属—氧化膜在电解液中电位的普适公式, 引入电荷传输过电位的概念, 利用测电位时构成的多电极体系, 建立普适的电位公式, 即电迁移不一定遵从欧姆定律, 以及在各种控制步骤下的电位公式。此公式将成为金属—氧化膜电化学理论的核心。

3. 根据金属/氧化膜/电解液/辅助电极构成的多电极体系研究金属—氧化膜电极在电解液中的基本极化动力学并给出定量的数学描述。

4. 研究金属在水介质中的自钝化和阳极钝化机理。

5. 研究金属阳极氧化的基本电极特征。

6. 研究金属—氧化膜体系在高温熔盐中的电化学特性, 发展金属热腐蚀机理。

7. 研究金属的点蚀机理。

8. 研究金属—氧化膜体系与力学的交互作用: (1) 金属的应力腐蚀与疲劳腐蚀; (2) 摩擦电化学。

研究目标:

1. 在金属—氧化膜电化学的基本概念、基本理论上有所突破, 建立完整的理论体系。

2. 以上述理论体系为指导, 使金属的钝化、阳极氧化膜的生长、金属热腐蚀机理、金属的点蚀、金属的应力腐蚀与腐蚀疲劳、摩擦电化学等方面的研究获得重大进展。

3. 通过本研究为我国培养一批高水平跨世纪的科技人才。

(责任编辑 刘先曙)

(上接第 41 页) 文章借用韩国现代集团创始人郑周永的话认为, 这样做, 即使百分之百国产化了, 也只是某种外国过时车型的装配厂。而现代公司一开始就摒弃 CKD 方式, 走自主开发之路, 经过几十年不懈的努力, 终于使现代车成为国际汽车市场上强有力的竞争者, 公司也发展成为集研究开发和生产为一体的巨型跨国企业。文章问: “什么时候我们也走出独立开发轿车的第一步呢?”。像这种市场导向性极强的产业技术, 各国都是依靠汽车公司自身的研究开发力量, 与产品开发和市场变化紧密结合进

行开发的。如果我国的汽车工业不联合建立起强大的开发力量, 很难想象能摆脱爬行。

由此看出, 我国在目前阶段, 科技, 尤其是高科技真正“长”入经济, 还多半是个“人工”嫁接的而非自然的过程。如果就科技而强调科技, 就更是“空手道”。正确认识产业界进行自主研究与开发的重要性, 通过各种手段帮助产业界建立强有力的科研力量, 是解决上述问题的一条必经之路。科技决策部门对此应给予足够的支持。

(责任编辑 蔡德诚)