



船舶工人培训丛书

CHUANBO GONGREN PEIXUN CONGSHU

高级船舶除锈涂装工艺

主 编 彭 辉 王金鑫



哈尔滨工程大学出版社

高级船舶除锈涂装工艺

主 编 彭 辉 王金鑫

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高级船舶除锈涂装工艺/彭辉,王金鑫主编. — 哈尔滨:
哈尔滨工程大学出版社, 2006
ISBN 7-81073-805-4

I. 高… II. ①彭…②王… III. ①船体表面清理-基
本知识②船体涂漆-基本知识 IV. U671

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 020745 号

内 容 简 介

本书以船舶除锈涂装工艺为主线,主要包括船舶腐蚀与防护基本知识、船舶涂料、涂装前钢材表面处理质量及其评定、钢材表面处理、船舶二次除锈工艺、船舶涂装工艺、船舶涂装管理、船舶涂装安全与卫生、修船涂装工艺。

本书是船舶除锈与涂装高级工培训教材,也可作为相关人员参考。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市东大直街 124 号
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001
新华书店经销
哈尔滨工业大学印刷厂印刷

*

开本 787mm×1 092mm 1/16 印张 7.25 字数 172 千字

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—2 000 册

定价:15.00 元

前 言

船舶除锈涂装工艺在船舶建造和修理中占有重要地位,是影响修造船竞争力的主要因素之一。船舶涂装成本在整个船舶建造成本中占有很大的比重,随着国内、国际航运业和船舶工业的迅速发展,船东对船舶涂装质量与防护效果的要求越来越高,船舶除锈与涂装质量越来越受到修造船企业的重视,特别是一些运输成品油和化学品的船舶,需要采用与一般涂装不同的特殊涂装,技术含量、施工难度都大大提高,对施工操作人员的技术水平要求越来越高。目前,从事船舶除锈与涂装的高级工人队伍日益壮大,他们的专业知识和技术水平亟待提高,针对这些情况,我们编写了本教材。

本教材在编写过程中注意理论联系实际,特别是注意结合工厂实际,侧重对工艺和操作要领的讲解,同时对必要的相关知识作简要的介绍,书中内容编排力求做到由浅入深、循序渐进,以典型修造船企业的生产工艺和施工要求为例讲解,尽量采用图表形式,方便读者学习和掌握。教材中充分体现了现代造船技术的进步、造船模式的转变、涂装新技术对涂装高级工人所掌握知识和技能的要求。如船舶涂装工艺部分内容就比较详细地讲解了涂装的环境要求、施工工艺及配套要求等内容。

本教材第一、二章由渤海船舶职业学院彭辉编写;第三、五、六、七章由渤海船舶重工有限责任公司王金鑫编写;第八、九章由渤海船舶职业学院李洁编写;第四章由渤海船舶职业学院卢馨编写;彭辉、王金鑫为本书的主编。

本教材在编写过程中得到了渤海船舶重工有限责任公司、大连新船重工有限责任公司、大连造船重工有限责任公司等单位的指导和大力支持,在此表示衷心地感谢。由于编写者水平有限,错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2005 年 11 月

目 录

第一章 船舶腐蚀与防护基本知识	1
第一节 金属腐蚀概述	1
第二节 金属的化学腐蚀	3
第三节 电化学腐蚀基本知识	4
第四节 钢铁在海洋环境中的腐蚀	11
第五节 船舶腐蚀	14
第六节 船舶腐蚀的防护	18
第二章 船舶涂料	20
第一节 涂料概述	20
第二节 船舶涂料概述	25
第三节 船舶涂料的主要成膜物质	28
第四节 车间底漆	34
第五节 防锈涂料	35
第六节 防污涂料	39
第七节 水线以上面层涂料	41
第八节 液舱涂料	43
第九节 船舶涂料的发展方向	45
第三章 涂装前钢材表面处理质量及其评定	47
第一节 表面处理质量与涂膜保护性能	47
第二节 钢材表面处理质量的评定	48
第四章 钢材表面处理	57
第一节 钢材预处理流水线及主要工艺参数	57
第二节 喷丸除锈及主要工艺	59
第三节 酸洗工艺及操作要领	62
第四节 磷化工艺及操作要领	65
第五章 船舶二次除锈工艺	67
第一节 二次除锈工艺的方式方法	67
第二节 二次除锈工艺的要求及操作要领	70
第三节 二次除锈工艺的质量要求	70
第四节 涂装前表面清理及主要工艺要求	72
第六章 船舶涂装工艺	73
第一节 涂装前准备	73
第二节 涂装方式	74
第三节 涂装工艺阶段	80
第四节 涂装环境	83

第五节 涂装工具和设备	85
第七章 船舶涂装管理	89
第一节 涂层质量管理	89
第二节 膜厚管理	93
第三节 计划管理	96
第四节 材料管理	97
第五节 工时管理	98
第八章 船舶涂装安全与卫生	100
第一节 通风	100
第二节 防火	101
第三节 个体劳动保护	102
第九章 修船涂装工艺	104
第一节 修船涂装配套	104
第二节 修船涂装要领	106
参考文献	110

第一章 船舶腐蚀与防护基本知识

钢质船舶,长期航行于海洋中,会不同程度受到各种腐蚀介质的侵蚀,发生腐蚀。腐蚀会对船舶带来很大的损害,会降低船舶结构的强度。当钢质船舶腐蚀到一定程度时,船体的强度会下降到不足以抵御海洋风浪给予船体的巨大冲击,则海难事故便不可避免。当船舶的各种设备被腐蚀到一定程度时,就不能正常工作、运转,则由此会产生各种各样的事故,严重时会使船舶在海洋中失去控制,失去自救能力,酿成惨祸。因此,船舶腐蚀到一定程度,只得报废,失去使用价值。

钢质船舶在海洋中的腐蚀是不可避免的,但其腐蚀的速度则是可以控制的。如果能控制其腐蚀的速度,使原来应该发生的腐蚀速度降低,则船舶的寿命将延长,因此,船舶可以通过控制其腐蚀速度达到防护的目的。

第一节 金属腐蚀概述

一、金属腐蚀的分类

金属腐蚀一般可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。

(一)化学腐蚀

化学腐蚀是由于金属表面与介质发生化学作用而引起的,它的特点是在作用进行过程中没有电流产生。化学腐蚀可分为以下两类。

1.气体腐蚀 金属在干燥气体中(表面上没有湿气冷凝)发生的腐蚀。气体腐蚀一般是指在高温时金属的腐蚀,例如轧钢时生成的氧化皮,内燃机活塞的烧坏等。

2.在非电解质溶液中的腐蚀 金属在不导电的液体中发生的腐蚀。例如金属在有机液体(如乙醇、石油等)中的腐蚀。

(二)电化学腐蚀

电化学腐蚀是由金属表面与介质发生电化学作用而引起的腐蚀,在作用过程中有阴极区和阳极区。在金属与介质中有电流流动。电化学作用有时单独造成腐蚀,有时由机械作用、生物作用共同产生腐蚀。电化学腐蚀主要可分为以下几类。

1.大气腐蚀 金属在潮湿的空气中发生的腐蚀。

2.土壤腐蚀 埋设在地下的金属结构物(如管道、电缆等)所产生的腐蚀。

3.在电解质溶液中的腐蚀 这是极其广泛的一类腐蚀,天然水及大部分水溶液对金属结构的腐蚀(例如金属在海水或酸、碱、盐的水溶液中所发生的腐蚀)都属于这一类。

4.在熔盐中的腐蚀 金属在熔盐中发生的腐蚀。如热处理车间中,熔盐加热炉中电极和被处理金属等发生的腐蚀。

5.微生物腐蚀 某些微生物的生命活动,能够促进阳极区和阴极区的电化学反应,或能削弱金属表面膜的耐腐蚀作用,或能产生腐蚀性物质,从而加快电化学腐蚀。如硫酸盐还原菌和铁细菌对金属的腐蚀。

6. 海洋生物腐蚀 不少海洋生物(动物或植物)能够粘附在金属表面并且不断繁殖,在其新陈代谢过程中能产生有腐蚀性的物质,或由于其在金属表面覆盖不均匀而造成氧浓差电池,从而加速电化学腐蚀。

二、金属腐蚀的破坏形式

金属腐蚀的结果造成了金属的破坏。通常,金属腐蚀的破坏形式有两大类,即均匀腐蚀的破坏和局部腐蚀的破坏。

均匀腐蚀是腐蚀作用均匀地发生在整个金属表面,并将在整体上逐步地使金属腐蚀,逐步地使金属降低其各种属性,因而其危害性不太严重。

局部腐蚀是腐蚀作用主要集中在金属的局部区域。由于这些腐蚀的分布,深度和发展很不均匀,往往当金属整体还相当完好的时候,局部腐蚀已相当严重,会导致严重事故或灾害,所以危害性很大。局部腐蚀大体有以下形式。

1. 斑点腐蚀 腐蚀像斑点一样分布在金属表面上,所占面积较大,但不是很深。
2. 脓疮腐蚀 金属被腐蚀破坏的情形好像人身上长的脓疮,被损坏的部分较深,较大。
3. 孔腐蚀(又称点腐蚀) 在金属某些部分成为一些小而深的圆孔,有时候甚至发生穿孔。

4. 晶间腐蚀 这种腐蚀发生在金属晶体的边缘上。金属遭受晶间腐蚀时,它的晶粒间的结合力显著减小,内部组织变得很松弛,从而机械强度大大降低。

5. 穿晶(粒)腐蚀 是沿最大应力线发生破坏的一种局部腐蚀,其特征是腐蚀往往贯穿金属晶粒本体。应力腐蚀开裂即是其中之一。

6. 选择腐蚀 多元合金中某一组分溶解到腐蚀介质中去,从而造成另一组分富集在合金的表面上,这将改变合金的性能。这种腐蚀也称为脱离成分腐蚀。如黄铜脱锌、铝青铜脱铝、铜镍合金脱镍等此类腐蚀。

三、评定金属腐蚀速度的方法

评价金属腐蚀速度的方法很多,其主要方法有以下几种。

(一)腐蚀质量评定法

金属腐蚀的速度可以用单位时间内、单位面积的金属失去质量大小来评定:

$$K_w = \frac{W_0 - W_1}{S t}$$

式中 K_w ——腐蚀速度, $g/(m^2 \cdot h)$;

W_0 ——腐蚀前金属试片的质量, g ;

W_1 ——腐蚀后金属试片(清除掉腐蚀产物后)的质量, g ;

S ——与腐蚀介质相接触的试片表面积, m^2 ;

t ——腐蚀作用的时间, h 。

(二)腐蚀深度评定法

金属的腐蚀速度还可以用单位时间内金属腐蚀的深度来评定,它与质量评定法的 K_w 之间的关系是:

$$K = \frac{24 \times 365}{1\,000} \times \frac{K_w}{d} = 8.76 \frac{K_w}{d}$$

式中 K ——用每一年的腐蚀深度来表示的腐蚀速度, mm/a;

d ——金属的密度, g/cm³。

上述的腐蚀质量评定法和腐蚀深度评定法来评定金属的腐蚀速度时,只有在均匀腐蚀的情况下才有价值。对于局部腐蚀的腐蚀速度应该采用其他方法评定。

(三)机械性能变化评定法

由于腐蚀将导致金属的机械性能的下降,因此可对腐蚀前后的金属进行机械性能的实验,由其机械性能的变化来评定金属的腐蚀速度(或程度)。

该方法既适合于均匀腐蚀的情况,也适合于局部腐蚀的情况。评定时通常可采用强度极限的变化或延伸率的变化来表示: $K_{\sigma} = \frac{\sigma - \sigma'}{\sigma} \times 100\%$

$$\text{或 } K_{\delta} = \frac{\delta - \delta'}{\delta} \times 100\%$$

式中 K_{σ} ——强度变化的腐蚀速度, %;

K_{δ} ——延伸率变化的腐蚀速度, %;

σ ——腐蚀前金属的强度极限, Pa;

σ' ——腐蚀后金属的强度极限, Pa;

δ ——腐蚀前金属的延伸率, %;

δ' ——腐蚀后金属的延伸率, %。

第二节 金属的化学腐蚀

金属在化学腐蚀的过程中没有电流产生,金属发生化学腐蚀的难易程度是由金属本身的化学亲和力(即化学活泼性)所决定的。

在自然界,金属的化学腐蚀最常见的形式是氧化。

一、金属的氧化

金属最常见的化学腐蚀是氧化。氧化的结果在金属表面形成金属氧化物。金属氧化物以薄膜的形式覆盖于金属表面,故通常被称为金属的氧化膜。

大多数金属在常温下都会产生金属氧化膜。

金属氧化膜的厚度取决于金属的性质、表面状态、氧化温度和介质的组成。根据膜的厚度,可以把金属氧化膜分成三类。

1. 薄膜 肉眼看不见,厚度 < 40 μm。

2. 中间厚度的膜 金属表面呈氧化色,厚度 40 ~ 500 μm。

3. 厚膜 肉眼可看见,厚度 > 500 μm。

金属氧化膜覆盖于金属表面之后,能在一定程度上降低金属与介质的反应速度,甚至保护金属不遭受进一步腐蚀,这就是所谓的氧化膜的保护作用。

氧化膜要成为具有保护作用的保护层,首先必须是致密的和完整的。只有当氧化膜把金属表面全部遮盖住时,才能使金属与氧分开。因此,金属氧化物的体积应大于所消耗的金属的体积。否则,氧化物盖不住整个金属表面,就会成为多孔疏松的、没有保护作用的膜。也就是说,金属氧化物的体积与所消耗的金属体积之比(φ)大于 1 时,氧化膜才可能是完整

的。一般认为 $1 < \varphi < 2.5 \sim 3$ 的情况下,氧化膜具有较好的保护作用。 φ 过于大时,在氧化膜形成过程中会产生较大的内应力,容易引起氧化膜的破裂。

氧化膜要成为具有保护作用的保护层,除 $1 < \varphi < 3$ 是首要条件外,还必须满足以下条件。

1. 氧化膜需要有一定的强度和塑性。
2. 氧化膜与金属有相近的膨胀系数。
3. 氧化膜与金属之间有良好的黏附力。
4. 氧化膜具有稳定的化学性质。

二、钢铁的化学腐蚀

钢铁的化学腐蚀主要是气体腐蚀,常见的有以下形式。

(一)高温氧化与“脱碳”

碳钢在空气中加热时,氧化得很缓慢,但当加热到 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氧化速度显著加快。这是由于其表面氧化膜受到破坏,失去保护作用的缘故。

碳钢在高温氧化时所形成的氧化膜的结构较为复杂,是由 FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 组成的。通常表面的氧化物含氧量较高而内部则含氧量较低。氧化膜中各成分没有固定的比例,各成分的多寡与氧化温度、氧化时间、大气成分及铁碳合金本身的组成有关。

碳钢在高温氧化时会产生碳原子向外扩散而被氧化,引起氧化膜下面一定厚度内渗碳体减少,通常将此现象称为“脱碳”。当高温气体中还含有水和 H_2 、 CO_2 等气体时,脱碳反应则更容易进行。

由于脱碳时有气体反应物生成,使表面氧化膜的完整性受到破坏,降低了氧化膜的保护作用。此外,钢铁脱碳的结果还将引起其机械性能的变化,特别是降低了钢铁的强度、表面硬度和疲劳极限。

(二)氢脆与氢腐蚀

在一些与氢接触的钢铁材料中,往往其外形没有什么改变,而机械强度、塑韧性都下降了,这种现象称为钢铁的“氢脆”。

氢脆的产生是由于氢气被吸附在钢铁表面后分解为氢原子,氢原子沿晶粒边缘扩散渗透到钢材内部,也有理论认为氢原子在钢铁内部的空穴、缺陷或晶界处结合成氢分子,体积增大,产生内压力,是氢脆产生的原因。

在常温、常压下引起的氢脆可以消除,只需将钢铁加温到 $150\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$,其内部的氢气大部分可以逸出。加温到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,则氢气可以全部逸出。

在高温、高压下引起的氢脆不能消除,这称为氢腐蚀。这是由于氢气(或含氢的气体)与钢铁发生了反应。

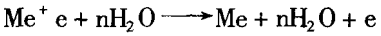
第三节 电化学腐蚀基本知识

在多数情况下,金属的腐蚀发生于电解质溶液之中,这种腐蚀伴随有电流产生,属于电化学过程,故称为电化学腐蚀。

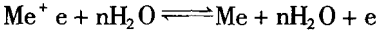
一、电极电位

(一)金属的电极电位

金属在固体状态时,一般均为晶体。金属晶格由整齐排列着的金属阳离子及在其间自由运动着的电子所组成。如果将某一金属浸入电解质溶液中,由于水的极性分子的作用,金属表面的金属离子将发生水化。如果水化时所产生的水化能足以克服金属晶格中金属离子与电子之间的引力,则一些金属离子即将脱离下来,进入与金属表面相接触的液层中形成水化离子。金属晶格上的电子,不能被转入溶液中水化,仍然留在金属上。这一过程可简单表示如下:



于是金属表面带负电荷,与金属表面相接触的溶液带正电荷。随着金属离子水化转入溶液的同时,遗留在金属上的电子不断在金属表面积累,促使进入溶液中的金属离子又回到金属表面上与电子结合。当这两种正逆过程之速度达到相等时,便建立起一种动态平衡:



此时金属水化离子就聚集在带负电荷的金属表面的溶液层中,这样就在金属-溶液界面上形成了所谓“双电层”(见图 1-1(a))。许多负电性的金属(如 Zn、Cu、Mg、Fe 等)浸入水中或酸、碱、盐的溶液中,就形成这种双电层。

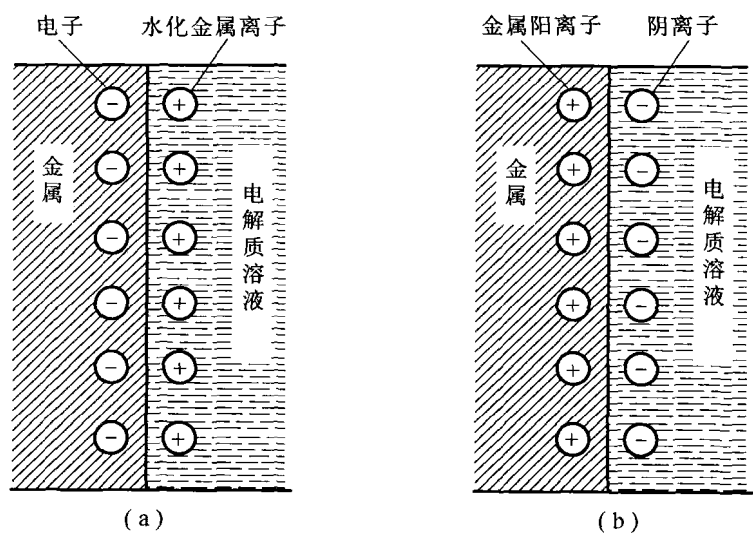


图 1-1 双电层示意图

如果金属离子的水化能力不足以克服金属晶格中金属离子与电子之间的引力,即晶格上的键能超过离子水化能时,金属表面又可以从溶液中吸附一部分阳离子。此时金属表面带正电荷,而与金属表面相接触的溶液层,由于阴离子过剩,则带负电荷。这样也可以建立起一个“双电层”,但这种双电层的电荷情况,恰与上述双电层相反,即金属带正电荷,溶液带负电荷(见图 1-1(b))。将正电性金属浸入含有较大浓度的正电性金属阳离子的溶液中时,在金属与溶液间即建立起这种双电层。例如 Cu 浸在含有铜盐的溶液中。

金属-溶液界面上双电层的建立,使得金属与溶液间产生电位差,这种电位差称为金属的电极电位。

金属的电极电位大小,是由双电层上金属表面的电荷密度(单位面积上的电荷数)决定的,它与以下因素有关。

- 1.金属本身的化学性质(即金属失去电子成为离子的难易程度)。
- 2.金属晶格的结构和金属离子水化倾向的大小。
- 3.溶液中金属离子的浓度。
- 4.金属和溶液的温度。

金属的电极过程达到平衡后,就有一个不变的电位值,故该电位通常又被称为金属的平衡电位。

如果在双电层中金属上的过剩电子被溶液中的金属离子用来进行别的反应,则电极过程的平衡受到破坏,其结果是金属不断地被溶解(腐蚀)。

(二)标准电极电位

金属与溶液界面的电位差,即金属电极电位的绝对值,现在还没有足够可靠的实验方法来进行测定,但其相对值可以用比较的方法准确地测定出来。电极电位绝对值不能测定,对于研究金属腐蚀和电化学问题没有什么不便之处,因为在实际中只有电极电位的相对值对我们才有意义。

测定电极电位的相对值时,通常采用标准氢电极作为基准,把待测的电极电位和标准氢电极的电极电位加以比较。

一些常见金属在 25 ℃时的标准电极电位见表 1-1。

表 1-1 金属在 25 ℃时的标准电极电位

电极反应	标准电极电位/V	电极反应	标准电极电位/V
$\text{Li} \longrightarrow \text{Li}^+ + \text{e}$	-3.02	$\text{In} \longrightarrow \text{In}^{3+} + 3\text{e}$	-0.334
$\text{Cs} \longrightarrow \text{Cs}^+ + \text{e}$	-3.02	$\text{Tl} \longrightarrow \text{Tl}^+ + \text{e}$	-0.336
$\text{Rb} \longrightarrow \text{Rb}^+ + \text{e}$	-2.99	$\text{Co} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$	-0.227
$\text{K} \longrightarrow \text{K}^+ + \text{e}$	-2.92	$\text{Ni} \longrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	-0.25
$\text{Sr} \longrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{e}$	-2.89	$\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{e}$	-0.136
$\text{Ca} \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}$	-2.87	$\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{e}$	-0.126
$\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}$	-2.71	$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}$	-0.036
$\text{La} \longrightarrow \text{La}^{3+} + 3\text{e}$	-2.37	$\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	-0.000
$\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	-2.34	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$	+0.345
$\text{Ti} \longrightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}$	-1.75	$\text{Cu} \longrightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}$	+0.522
$\text{Be} \longrightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{e}$	-1.702	$2\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}$	+0.798
$\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	-1.670	$\text{Ag} \longrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$	+0.799
$\text{Mn} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$	-1.05	$\text{Pd} \longrightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}$	+0.83
$\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	-0.762	$\text{Hg} \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}$	+0.854
$\text{Cr} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}$	-0.71	$\text{Pt} \longrightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}$	+1.2
$\text{Ga} \longrightarrow \text{Ga}^{3+} + 3\text{e}$	-0.52	$\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}$	+1.42
$\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	-0.44	$\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^+ + \text{e}$	+1.68
$\text{Cd} \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}$	-0.40		

二、腐蚀电池

(一)原电池

经过人们的一系列研究,已经确定金属在电解质溶液里所发生的腐蚀,是由于金属表面发生原电池作用所引起的。因此,这一类腐蚀,通常叫做电化学腐蚀。

当两种不同的金属放在电解质溶液内,并以导线连接之,我们可以发现导线上有电流通过。这种装置我们称为原电池。例如伏特电池(如图 1-2)。

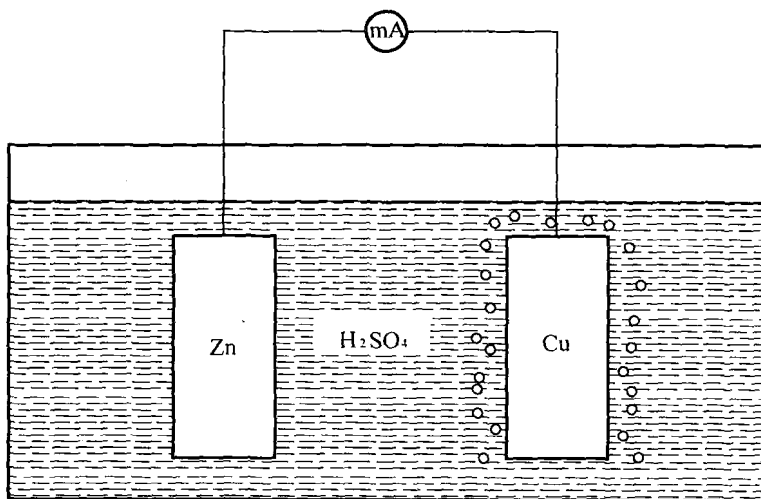
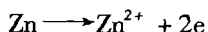


图 1-2 伏特电池

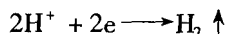
伏特电池的两个电极——锌板和铜板,在硫酸(H_2SO_4)溶液中具有不同的电极电位,因它们之间存在一定的电位差。该电位差导致了电流的产生。

在伏特电池的两极上,分别进行着如下的电极反应:

锌电极上,锌电位较低,失去电子,氧化成为离子进入溶液;



铜电极上,酸中的氢离子接受电子,还原成为氢气逸出。



在伏特电池中可以看到,电极电位较低的锌作为阳极不断失去电子,成为离子进入溶液(即不断受到腐蚀),而电极电位较高的铜,则作为阴极仅起着传递电子的作用,使 H 离子放电被还原为 H_2 逸出,而铜本身没有发生变化。

因此,金属在电解质溶液里,只有当其构成了电池中的阳极时,才会不断受到腐蚀。

(二)宏电池

宏电池是一类肉眼可以看到电极的腐蚀电池。宏电池有以下几种类型。

1. 电偶电池 由两种不同电极电位的金属或合金在同一电解溶液中相互接触而构成。如伏特电池、钢质船体和铜质螺旋桨在海水中构成的腐蚀电池、钢质船体和它上面安装的锌合金阳极(牺牲阳极)在海水中构成的腐蚀电池等。

在电偶电池中,总是电位较低的金属成为阳极而受到腐蚀。两种金属的电极电位差距愈大,则电位低的金属的腐蚀速度就愈快。

2.浓差电池 同一种金属与相同的电解质溶液相接触,如果电解质溶液的浓度不同,将形成所谓的浓差电池。

金属的电极电位与金属的离子浓度有关,如果电解质溶液是含有金属本身离子的溶液,那么溶液愈稀,金属的电位愈低;溶液愈浓,电位愈高。因而金属处于浓度低的部位将成为阳极受到腐蚀。

在浓差电池腐蚀中,最有实际意义的是氧浓差电池(也称为充气不均匀电池)。

氧浓差电池是由金属与含氧量不同的溶液相接触而形成的。

溶液中 O_2 的浓度愈大,氧电极电位愈高。因此,如果溶液中的各部分的含氧量不同,在氧浓度较小的地方,金属的电位较低,成为阳极,这里的金属常常遭受腐蚀。

在实际中常常碰到这类腐蚀,如静止在水中的铁桩,往往是水面以下的部位腐蚀比较严重,这是因为这里有含氧量低于水面与大气交界处的含氧量,成为氧浓差电池中的阳极区。船舶的水线区域特别容易受到腐蚀,其中原因之一也是形成如同上例的氧浓差电池的缘故。

(三)微电池

从理论上讲,单一金属在电解质溶液里只能形成双电层,不会产生腐蚀。而实际上,除金、铂等极少数惰性金属外,几乎所有的金属单独置于电解质溶液里都会发生电化学腐蚀。这是因为金属表面的电化学性不均匀,从而产生了许多极微小的阴极和阳极,构成了无数的微电池。金属表面的电化学性不均匀的原因有很多。

1.金属化学成分的不均匀性 一般金属均含有或多或少的杂质或其他化学成分。如锌中含有铁杂质以 $FeZn_7$ 的形式存在,碳钢中含有碳以 Fe_3C 的形式存在,铸铁中含有石墨等等。杂质或其他化学成分的电极电位与金属不一致,杂质往往因其电位高而成为阴极;则金属本身就成为无数的微阳极而遭到腐蚀。

2.金属组织的不均匀性 在金属或合金中,金属的晶粒与晶界的电位往往不相同,如工业纯铝,晶粒与晶界的平均电位差约 0.091 V,其中晶粒电位高是阴极,晶界电位低成为阳极而发生腐蚀。

合金在从液态转化为固态时常有偏析现象。合金的偏析亦造成了金属组织的不均匀性。如黄铜结晶时,先结晶的部分含铜较多,电位较高,成为阴极;后结晶的部分含铜较少,电位较低,成为阳极,而发生腐蚀。

3.金属物理状态的不均匀性 金属在机械加工过程中常常造成金属各部分形变的不均匀性及内应力的不均匀性。一般情况是变形较大的部位和应力较大的部位常常成阳极,容易受到腐蚀。

4.金属表面膜的不完整性 金属在熔炼、加工后,其表面常形成一层表面膜(氧化膜)。该表面膜经常不完整(具有空隙或裂缝),往往是表面膜的电位较高成为阴极,而表面膜未覆盖部分的金属电位较低成为阳极而受到腐蚀。

金属的微电池腐蚀是一种十分普遍的现象。金属的阴极保护主要是为了克服微电池腐蚀。

三、极化作用

由锌板、铜板和硫酸溶液构成的伏特电池中,锌为阳极,铜为阴极。根据实验测定,可知

锌的非平衡电位 $E_{Zn} = -1.0V$, 铜的非平衡电位 $E_{Cu} = 0.1V$, 系统的电阻 $R = 0.1\ \Omega$ 。根据欧姆定律, 电池通过的电流应为:

$$I = \frac{E_{Cu} - E_{Zn}}{R} = \frac{0.1 - (-1.0)}{0.1} = 11\ A$$

实际情况是, 当电池的两极在接通的一瞬间, 电流能接近这个值, 而接通后很快电流值就不断下降, 最后达到一个稳定值, 该稳定值往往只有上述理论计算获得的值的 $1/50 \sim 1/20$ 。

电流为什么会大幅度下降呢? 很显然, 系统的电阻是不会有太大的变化的。唯一的原因只能是电池通电后阳极和阴极的电位发生了变化, 造成它们之间的电位的减小。通过实验测定, 这一分析是完全正确的。

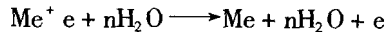
原电池通电后, 电池两极的电位差发生减小, 进而引起电流强度降低的现象, 我们称为电池的极化作用。

极化作用大大降低了金属的腐蚀速度, 因此探讨极化作用的原因及其影响因素, 对于金属腐蚀问题的研究具有重要的意义。

(一) 阳极极化

原电池中的阳极电位, 在通过电流之后, 向正的方向移动的现象, 称为阳极极化。产生阳极极化的原因如下所述。

1. 阳极过程的进行比失去电子的过程慢。阳极过程是金属离子从晶格转移到溶液中并形成水化离子的过程。



如果金属离子进入溶液的速度, 小于电子由阳极出来进入外面导线的速度, 则在阳极上就会有过多的正电荷积累, 这样就会引起电极双电层上的负电荷减少, 于是阳极电位就向正的方向移动。

2. 溶解了的金属离子扩散得不够快。在阳极过程中产生的金属离子, 首先进入阳极表面附近的溶液中, 如果这些金属离子向外扩散得很慢, 结果就会使阳极附近的金属离子浓度逐渐增加, 引起所谓的浓差极化。随着金属离子浓度增加, 电极电位必然朝正的方向移动。

3. 金属表面形成了钝化膜。某些金属在一定的条件下(例如在溶液中有氧化剂时)会形成保护性的膜, 使金属钝化。此时, 金属变成离子的过程就受保护膜所阻碍, 则阳极电位将强烈地向正的方向移动。又因为金属表面膜的产生, 使电池系统的电阻增加引起了极化, 所以这种极化又称为电阻极化。

(二) 阴极极化

原电池中的阴极电位, 在通过电流之后, 向负的方向移动的现象, 称为阴极极化。

产生阴极极化的原因是: 从阳极移向阴极的电子一时过多, 而阴极附近能接受电子的物质, 由于某种原因, 与电子相结合的反应慢了些, 这样就使阴极上有负电荷积累, 结果使阴极电位变得更负。

四、去极化作用

能够消除或削弱极化现象的作用, 称为去极化作用。阳极去极化, 应设法把阳极产物不断地从阳极表面除掉。因此, 搅拌溶液、使阳极产物形成沉淀可以加速阳极去极化过程。

阴极去极化, 可以通过溶液中的阳离子还原、阴离子还原或中性分子还原等方式实现。其中最常见而且最重要的阴极去极化过程有氢去极化和氧去极化两种。

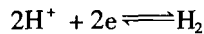
无论是阳极去极化还是阴极去极化,都将加速金属腐蚀速度。因此,对于防止金属腐蚀来说,应该设法促进阳极极化或阴极极化。而对于需要利用其化学能转变成电能的化学电源来说,去极化作用才具有重要意义。

(一)氢去极化腐蚀

一般负电性金属(如 Fe、Zn 等)在酸中受腐蚀及强电性金属(如 Na、K、Ca、Mg 等)在中性电解质溶液中受腐蚀时,都会有氢气产生。这是因为氢离子在阴极接受电子成为氢原子、进而形成氢分子的缘故。

由于氢离子吸收了阴极上的电子,消除了阴极极化,因此上述类型的腐蚀称为氢去极化腐蚀或析氢腐蚀。

当阴极产生氢气逸出时,可以把阴极看成是氢电极。在氢电极上,氢及其离子建立起如下平衡:



当电极电位比氢的平衡电位稍负一点时,上式的平衡即由左向右移动,即发生 H^+ 离子放电、逸出氢气;相反的,如果电极电位比氢的平衡电位稍正一点时,则平衡向左移动, H_2 转变为氢离子。

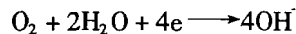
假如金属阳极与作为阴极的氢电极组成一腐蚀电池,则当金属的电位比氢电极平衡电位更负时,腐蚀电池即开始工作,电子不断地由阳极送到阴极,氢气不断从阴极表面逸出,发生氢去极化腐蚀。

实际上氢的析出过程比较复杂,析氢的电位要比理论计算的要更负一些,因为在析氢的过程中,有一步电化学过程进行太缓慢,需要较多的能量,也就是需要阴极上积累有更多的电子才能实现。这一实际析氢电位与氢的平衡电位之差,称为氢的超电位(或称为过电位)。

金属上发生氢超电位的现象对于金属腐蚀具有很重要的实际意义。在阴极上氢超电位愈大,氢去极化过程就愈难进行,因而腐蚀速度也愈小。

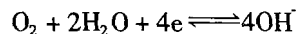
(二)氧去极化腐蚀

许多金属在大气、土壤及中性电解质溶液中腐蚀时,依靠氧来吸收阴极电子,消除阴极极化:



这一类腐蚀,叫做氧去极化腐蚀或吸氧腐蚀。

在阴极上进行上述氧的离子化过程时,可以把阴极看成是氧电极。因为在氧电极上,氧及其离子建立的是如下的平衡:



当 OH^- 离子浓度为 1 mol/L , O_2 的压力为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,氧电极的电位叫做氧电极的标准电极电位,等于 $+0.401 \text{ V}$ 。根据有关公式可以计算出在 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 气压空气中(氧在空气中含量约为 21%)的中性溶液($\text{pH} = 7$)中,氧平衡电位为 $+0.805 \text{ V}$ 。

在溶液中有氧溶解的情况下,某种金属的电位如小于 0.805 V ,就可能发生氧去极化腐蚀。

如果把氧去极化腐蚀和氢去极化腐蚀的条件进行比较的话,就可以看出前者比后者的可能性大得多。这是因为氧的平衡电位较氢的平衡电位更正,因此金属在有氧存在的溶液中首先是发生氧去极化的腐蚀。

第四节 钢铁在海洋环境中的腐蚀

钢铁在不同的腐蚀环境中会受到不同程度的腐蚀。占地球表面积 71% 的海洋就是一个极为严酷的腐蚀环境,以钢铁为主要结构材料的船舶,时时处处都面临着腐蚀的危害。

一、大气中的腐蚀

钢铁在潮湿的空气中,表面会形成一层薄水膜,这层水膜的存在,导致钢铁表面产生电化学腐蚀。钢铁腐蚀的产物,是疏松的铁的氧化物的水合物(铁锈),其不能隔绝钢铁与氧和水的继续接触,因此,在潮湿空气中,腐蚀将不断地继续发展。

钢铁表面形成引起腐蚀的水膜与空气的相对湿度有关,当空气的相对湿度达到 100% 或者钢铁表面湿度低于露点时,潮气就会在钢铁表面结露。但当钢铁表面存在着疏松的铁锈或有易吸湿的固体粒子时,即使不满足上述条件,只要空气的相对湿度超过某一临界值,钢铁的腐蚀也会得到加速。表 1-2 列出了在不同条件下引起铁的腐蚀速度剧增的临界相对湿度。

表 1-2 引起铁的腐蚀速度剧增的临界相对湿度

表面状态	临界湿度/%
干净表面在干净的空气中	接近 100
干净表面在含 0.01% 二氧化硫的空气中	70
在水中预先轻微腐蚀的表面	65
在 3% 氯化钠溶液中预先腐蚀的表面	55

海洋大气中相对湿度较大,同时由于海水尘沫中含有氯化钠粒子,所以对于船舶和海洋钢结构来说,无论是在甲板结构上,还是在舱内结构上,空气的相对湿度都高于它的临界值。因此,在钢铁表面很容易形成有腐蚀性的水膜。

薄水膜对钢铁作用发生大气腐蚀的过程,符合电解质中电化学腐蚀的规律。这个过程的特点是氧特别容易到达钢铁表面,钢铁腐蚀速度受到氧去极化过程控制。

空气中所含杂质对大气腐蚀速度影响很大。海洋大气中含有大量的海盐粒子;在工业区,空气被二氧化硫所污染;在某些化工区域,空气中甚至含有强腐蚀性的酸性介质。这样,空气中的杂质溶于钢铁表面的水膜中,使这层水膜变为腐蚀性很强的电解质,加速了钢铁的腐蚀。例如,与干净大气的冷凝水膜相比,被 0.1% 的二氧化硫所污染的空气能使钢的腐蚀速度增加 5 倍;而被海雾周期饱和的空气能使钢的腐蚀速度增加 8 倍。

不同大气条件下,钢铁腐蚀速度相差很大。英国钢铁学会提供的数据表明,低碳钢在热带海洋气候条件下,腐蚀速度最快(见表 1-3)。