

O

A

L

I

U

T

U

S

H

I

J

I

S

金属涂料

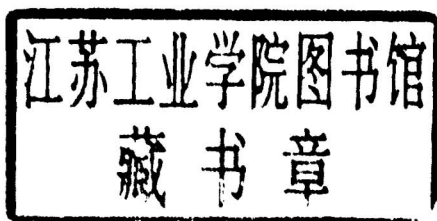
防腐蚀技术

杨晓鸿 宋光森 编著

湖北科学技术出版社

金属涂料防腐蚀技术

杨晓鸿 宋光森 编著



湖北科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

金属涂料防腐蚀技术/杨晓鸿, 宋光森编著. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2001.8
ISBN 7-5352-2699-X

I.金… II.①杨… ②宋… III.①金属-防腐-涂料 ②金属表面防护 IV.TG174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 053938 号

金属涂料防腐蚀技术

© 杨晓鸿 宋光森 编著

责任编辑: 冯友仁

封面设计: 张 浩

出版发行: 湖北科学技术出版社

电话: 86782508

地 址: 武汉市武昌黄鹂路 75 号

邮编: 430077

印 刷: 湖北科学技术出版社黄冈印刷厂

邮编: 438000

787mm × 1092mm 16 开

8.5 印张

210 千字

2001 年 8 月第 1 版

2001 年 8 月第 1 次印刷

印数: 1-2 500

ISBN 7-5352-2699-X / TG · 4

定价: 26.50 元

本书如有印装质量问题 可找承印厂更换

前 言

金属腐蚀是一种不以人的意志为转移的天然现象,世界每年因金属腐蚀造成的设备和构筑物的经济损失不计其数。人类虽然不能改变金属腐蚀这一客观规律,但可以研究腐蚀产生的原因和条件以及腐蚀的发生发展过程,从而可以发明许多技术手段、物质材料和装备来防止和限制腐蚀的发生,以延长金属设备的使用寿命,减少腐蚀带来的经济损失。

著者针对这一技术难题,带着高度的使命感从事金属防腐蚀的研究工作,希望找到更有效的材料和技术手段,减少腐蚀给我国工业造成的损失。多年的努力,虽然加深了对腐蚀的认识,然而离问题的真正解决相距甚远,大量深入细致的工作亟待开展。反复思考,认为其中最重要的、最迫切的是系统地传播腐蚀及防腐蚀的知识,为广大的专家、学者和工程技术人员做一点基础工作,提供点滴参考资料,以期为腐蚀问题的彻底解决有所益处。

本书第一章介绍金属腐蚀基本规律;第二章深入介绍防腐蚀涂料的品种和性能;第三章和第四章介绍内外防腐涂层技术;第五章介绍金属的表面处理技术;此外,还介绍了一些防腐蚀方案设计和应用方面的知识。本书力求深入浅出,通俗易懂,突出实用性。限于著者的水平,本书难免有许多错误和不足,希望广大读者批评指正。

著 者

2001年7月8日

目 录

第一章 金属腐蚀概论	(1)
第一节 金属腐蚀及定量描述	(1)
第二节 电极电位与金属电化学腐蚀发生的条件	(3)
第三节 腐蚀原电池	(7)
第四节 影响金属腐蚀的因素	(9)
第五节 大气腐蚀	(11)
第六节 土壤腐蚀	(16)
第七节 水腐蚀	(19)
第二章 防腐蚀涂料	(27)
第一节 防腐蚀涂层和涂料	(27)
第二节 环氧防腐蚀和涂料	(29)
第三节 聚氨脂防腐蚀涂料	(36)
第四节 丙烯酸防腐蚀涂料	(41)
第五节 橡胶防腐蚀涂料	(45)
第六节 乙烯防腐蚀涂料	(49)
第七节 粉末防腐蚀涂料	(53)
第八节 其他新型防腐蚀涂料	(55)
第三章 外防腐蚀涂层技术	(64)
第一节 容器和储罐外防腐涂层	(64)
第二节 管道环氧煤沥青外防腐涂层	(67)
第三节 管道环氧粉末外防腐涂层	(71)
第四节 管道三层复合外防腐涂层	(75)
第五节 潮湿及水下防腐修复涂层	(81)
第四章 内防腐涂层技术	(85)
第一节 容器和储罐内防腐涂层	(85)
第二节 管道内防腐涂层	(90)
第三节 管道环氧粉末内防腐涂层	(95)
第四节 天然气长输管道减阻内涂层	(98)
第五章 金属表面处理和涂层施工验收	(103)
第一节 金属表面锈蚀和除锈等级以及表面粗糙度	(103)
第二节 金属表面除锈技术	(107)
附 录	(115)

第一章 金属腐蚀概论

腐蚀是一种存在于日常生活、工农业生产、国防军事等方面的普遍现象。它不以人的意志转移,对许多材料都具有破坏性。特别对金属材料,腐蚀的危害性更大、更严重,而且旷日持久。因此,研究金属腐蚀的起因、过程和机理,对防止金属腐蚀和减少金属腐蚀造成的损失,具有重要的技术经济价值。本章介绍金属腐蚀的基础知识。

第一节 金属腐蚀及定量描述

一般说来,除少数贵金属外,金属都是由其氧化物、硫化物及各种盐类的自然状态的矿石,通过消耗能量的冶炼、电解等手段而获得的。因此,金属存在着一种内在的自发倾向,即金属向其更稳定的自然状态转化,并释出能量。

严格地说,这种转化过程是金属在周围气液介质作用下发生的化学、电化学变化,这一变化会破坏金属自身,这种现象称为金属腐蚀。金属腐蚀包括了金属材料和环境介质两者在内的一个具有反应作用的体系,在此体系中金属从不稳定的状态变化到稳定状态。

根据腐蚀的化学原理,金属腐蚀可以分为化学腐蚀和电化学腐蚀两类。

根据金属破坏的基本几何特征可分为均匀腐蚀和局部腐蚀。均匀腐蚀发生在整个金属表面上,具有相对的均匀性,没有集中和定点的腐蚀现象。如碳钢在强酸中发生的腐蚀即属此例。局部腐蚀的特征表现在腐蚀主要集中在金属表面某一局部,而表面的其他部分没有或几乎未被破坏。局部腐蚀比均匀腐蚀更为常见,如发生在某些点上的孔蚀,具有不同电极电位的金属互相接触处的电偶腐蚀,在酸性环境中的氢脆,等等。

根据腐蚀环境,还可以分为化学介质腐蚀、大气腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀、等等。

下面按化学原理的分类深入介绍金属的腐蚀及其定量描述方法。

一、金属的化学腐蚀

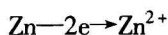
金属化学腐蚀是指金属表面与非电解质直接发生纯的化学作用。其特点是在一定条件下,非电解质中的氧化剂直接与金属表面的原子发生化学反应而形成腐蚀产物,这种腐蚀是一种没有中介的两相的直接作用,并导致金属自身的破坏。在这一腐蚀过程中,电子的传递在金属与氧化剂之间直接进行,没有电流产生。这样的化学反应过程在自然界中相对较少。

二、金属的电化学腐蚀

处于电解质溶液中的金属,在其表面发生原电池作用而产生的腐蚀,叫做电化学腐蚀。下面举例说明。

把锌和铜两个电极置于稀 H_2SO_4 溶液中,当用导线把它们联结时,导线上便有电流通过,这种装置叫做原电池。在原电池两极上分别进行如下的电极反应:

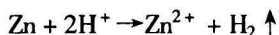
在锌电极上,电位较低,锌会失去电子被氧化:



在铜电极上,由于电位较高,酸中的氢离子会接受电子被还原,成为 H_2 逸出:



整个电池的反应为:



在图 1-1 的铜锌电池中,电流从铜板流向锌板,电子从锌板流向铜板,通常规定电位较低的电极为阳极,电位较高的电极为阴极。在上面的铜锌电池中,锌作为阳极,不断地失去电子并成为锌离子进入溶液,即锌不断地溶解;铜作为阴极,仅起传送电子的作用,使 H^+ 放电成为 H_2 ,从它的表面逸出,而铜本身无变化。

若把铜和锌两块金属直接接触在一起并浸于电解质溶液中(例如 H_2SO_4 溶液),也将发生同样的变化。在这种情况下,铜和锌仍可看成电池的两极,锌为阳极,它所失去的电子流过与之直接接触的铜并在它表面上为溶液中的 H^+ 接受,于是锌不断地变成 Zn^{2+} ,进入溶液中,锌被腐蚀。由此可见,金属在电解质溶液中的腐蚀是由于形成原电池所致。这种的电池叫做腐蚀原电池。

金属放在电解质溶液中,也会产生与上述类似的腐蚀电池。因为在金属表面上分布着很多杂质,当它与电解质溶液接触时,每一颗杂质对于金属本身来说都会成为阴极或阳极,所以在整个表面就形成了很多微小的阴极和阳极,从而形成很多微小的原电池,称为微电池。微电池与原电池具有相同的腐蚀作用。表现的电化学腐蚀过程由下列三个环节组成。

(1)在阳极,金属溶解,变成金属离子进入溶液中:

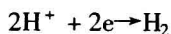


(2)电子从阳极流向阴极:

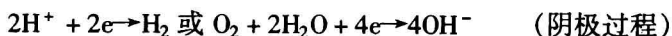
(3)在阴极,电子被溶液中能够吸收电子的物质(D)所接受:



在阴极附近能够与电子结合的物质很多,但在大多数情况下,是溶液中的 H^+ 和 O_2 , H^+ 与电子结合形成 H_2 , O_2 在溶液中与电子结合生成 OH^- :

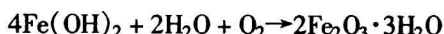


现以碳钢为例加以说明。碳钢由铁素体和渗碳体组成,放入含电解质的水中时,由于铁素体的电位低,成为阳极,渗碳体成为阴极,两者的直接接触后,就构成了许多微电池。表现出下列电化学腐蚀过程:



在溶液中: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

在水和氧作用下, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 生成水合氧化铁,即铁锈:



以上三个环节是相互联系的,缺一不可,如果其中一个环节停止进行,则整个腐蚀过程也

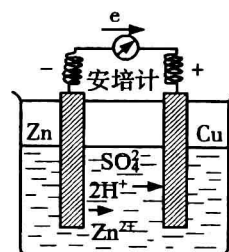


图 1-1 铜锌原电池

就停止。从上面的讨论可知,金属电化学腐蚀的产生,是由于金属内部的成分不均匀,当与电解质溶液接触时形成了腐蚀原电池所致。

三、金属腐蚀的定量描述

腐蚀使金属的质量、厚度、机械性能、组织结构、电极过程都会发生变化,这些物理性能和力学性能的变化率可用来定量描述金属腐蚀的程度。一般情况下通常采用质量指标、深度指标和电流指标来定量表示。

1. 质量指标

把金属因腐蚀而发生的质量变化,换算成单位金属表面积单位时间内的质量变化的数值,可以定量表达金属腐蚀的速率。所谓质量的变化,在失重时是指腐蚀前的质量与消除了腐蚀产物后的质量之间的差值;在增重时系指腐蚀后带有腐蚀产物时的质量与腐蚀前的质量之差。可根据腐蚀产物容易去除或完全牢固地附着在试件表面的情况来选取失重或增重表示法。该指标用数学公式表达如下:

$$v = \Delta W / ST$$

式中: v 表示金属腐蚀的速率, $g/(m^2 \cdot h)$; ΔW 为腐蚀前后金属质量的变化, g ; S 为金属的表面积, m^2 ; T 为腐蚀进行的时间, h 。

2. 深度指标

深度指标定义为单位时间内金属的厚度因腐蚀而减少的量。对不同密度金属的腐蚀程度时,可以得到与质量指标的以下换算关系:

$$v_L = v \times 8.76 / \rho$$

式中: v_L 腐蚀的深度指标, mm/a ; ρ 被腐蚀金属的密度, g/cm^3 。

除上述单位以外,在不少文献中也经常用 mdd 即 $mg/(m^2 \cdot d)$, $ipy(in/a)$, $mpy(mil/a)$ 等作为重量指标和深度指标的单位。

3. 电流指标

该指标以金属电化学腐蚀过程的阳极电流密度的大小来衡量电化学腐蚀速度。根据法拉第定律可以得到电流指标和质量指标的关系:

$$i_a = v \times n \times 26.8 \times 10^{-4} / A$$

式中: i_a 腐蚀的阳极电流密度, A/cm^2 ; v 为金属腐蚀的速度, $g/(m^2 \cdot h)$; n 为阳极反应中化合价的变化值; A 为参加阳极反应的金属的原子量, g

通常情况下,上述三类指标可以满足理论和实践对腐蚀定量描述的需要,工程方面深度指标应用较多。

第二节 电极电位与金属电化学腐蚀发生的条件

如前所述,当把金属浸入电解质溶液中时,金属表面发生电化学反应。此时,我们称金属为电极,这种电极和溶液界面上进行的电化学反应称为电极反应。电极反应会使电极和溶液界面上建立起双电层电位,称为金属在溶液中的电极电位。

一、平衡电极电位与非平衡电极电位

金属电极浸入含有同种金属离子溶液中时,参与物质迁移的是同一种离子。当电极反应

达到平衡时,即: $M^{n+} \cdot ne + mH_2O \rightleftharpoons M^{n+} \cdot mH_2O + ne$

该电极有一个恒定的电位值。此时电极反应正逆过程的电荷和物质都达到了平衡,相应的电位称为平衡电极电位或可逆电位。平衡电极电位的数值主要决定于金属的本性,同时又与溶液的浓度、温度等因素有关。当参加电极反应的物质处于标准状态下,即溶液中含有该种金属离子的活度为 1,温度为 25℃,气体分压为 101 325Pa 时,金属的平衡电极电位称为标准电极电位。常用金属的标准电极电位见表 1-1。将各种金属的电极电位按大小从负到正排列,即成为金属的电动序,电动序表征了金属以离子状态投入溶液倾向的大小。

表 1-1 常用金属的标准电极电位

电极反应	$E_e^0(V)$	电极反应	$E_e^0(V)$
$Li - e \rightleftharpoons Li^+$	-3.045	$Ti - 2e \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-1.63
$K - e \rightleftharpoons K^+$	-2.925	$Ti - 3e \rightleftharpoons Ti^{3+}$	-1.21
$Ba - 2e \rightleftharpoons Ba^{2+}$	-2.90	$Mn - 2e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	-1.18
$Ca - 2e \rightleftharpoons Ca^{2+}$	-2.87	$Cr - 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}$	-0.913
$Na - e \rightleftharpoons Na^+$	-2.714	$Zn - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$	-0.762
$Mg - 2e \rightleftharpoons Mg^{2+}$	-2.37	$Cr - 3e \rightleftharpoons Cr^{3+}$	-0.74
$Mn - 3e \rightleftharpoons Mn^{3+}$	-0.283	$Fe - 2e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	-0.44
$Co - 2e \rightleftharpoons Co^{2+}$	-0.277	$Cd - 2e \rightleftharpoons Cd^{2+}$	-0.402
$Ni - 2e \rightleftharpoons Ni^{2+}$	-0.250	$Cu - 2e \rightleftharpoons Cu^{2+}$	+0.337
$Mo - 3e \rightleftharpoons Mo^{3+}$	-0.2	$Cu - e \rightleftharpoons Cu^+$	+0.521
$Sn - 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	-0.136	$Hg - 2e \rightleftharpoons Hg^{2+}$	+0.789
$Pb - 2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$	-0.126	$Ag - e \rightleftharpoons Ag^+$	+0.799
$Fe - 3e \rightleftharpoons Fe^{3+}$	-0.036	$Hg - e \rightleftharpoons Hg^+$	+0.854
$D_2 - 2e \rightleftharpoons 2D^+$	-0.0034	$Pd - 2e \rightleftharpoons Pd^{2+}$	+0.987
$H_2 - 2e \rightleftharpoons 2H^+$	0.000	$Pt - 2e \rightleftharpoons Pt^{2+}$	+1.19
$Al - 3e \rightleftharpoons Al^{3+}$	-1.66	$Au - 3e \rightleftharpoons Au^{3+}$	+1.50

平衡电极电位是可逆反应建立起的电位,因此能用能斯特方程式计算:

$$E_e = E_e^0 + RT/(nF) \ln(a_0/a_1)$$

式中: E_e 金属在给定溶液中的平衡电极电位(V)

E_e^0 金属的标准电极电位(V)

R 气体常数[8.31J/(℃·mol)]

F 法拉第常数(96 500℃/mol)

T 绝对温度(K)

n 金属离子的价数

a_0 氧化态物质(金属离子)在溶液中的活度

a_1 还原态物质(金属离子)在溶液中的活度

当温度为 25℃, T 、 R 、 F 均为常数, $a_1 = 1$ 时,上式可简化为:

$$E_e = E_e^0 + 0.059/n \ln(a)$$

金属设备在大多数情况下都不是与含有自身金属离子的溶液接触,电极上同时存在两种或两种以上的不同物质参加电化学反应,正逆反应的物质始终不可能达到平衡,因而金属与溶液界面上形成的是非平衡电极电位。同样,非平衡电极电位也与金属的本性、电解液组成、温度等因数有关。由于其电极反应不可逆,不能达到动态平衡,故非平衡电极电位的数值不能用能斯特方程计算,但可以用实验方法测得。

无论是平衡电极电位还是非平衡电极电位,均无实验的或理论的方法来确定单个电极电位的绝对值。但是,可用一个电位很稳定的参比电极做基准来测量其他电极电位的相对值。将待测电极与基准电极组成原电池,其电动势即为两极间的电位差。若选用标准氢电极为参比电极,并规定标准氢电极电位为零,则测得的电位差就是待测电极的电极电位(相对于标准氢电极)。

但标准氢电极的实际制作和使用都不方便,因此实践中广泛使用甘汞电极、氯化银电极、硫酸铜电极等参比电极。这些电极可逆性好,在给定条件下与标准氢电极组成的原电池,可以得到几乎不变的电极电位,表 1-2 给出了几种常用参比电极的电位值。

表 1-2 常用参比电极的电位值

名称	结构	电极电位	一般用途
标准氢电极	$P_1[H_2]1\text{atm}^\text{①} H^+ (a_1 = 1)$	0.000	酸性介质
饱和甘汞电极	$Hg[Hg_2Cl_2] \text{饱和 KCl}$	0.244	中性介质
海水甘汞电极	$Hg[Hg_2Cl_2] \text{海水}$	0.296	海水
饱和氯化银电极	$Ag[AgCl] \text{饱和 KCl}$	0.196	中性介质
海水氯化银电极	$Ag[AgCl] \text{海水}$	0.2503	海水
饱和硫酸铜电极	$Cu[CuSO_4] \text{饱和 } CuSO_4$	0.316	土壤、中性介质
标准氧化汞电极	$Hg[HgO] OH^- (a_1 = 1)$	0.098	碱性介质
饱和硫酸亚汞电极	$Hg[Hg_2SO_4] \text{饱和 } K_2SO_4$	0.658	酸性介质

①1atm = 1.01325 × 10⁵ Pa

二、金属电化学腐蚀发生的条件

由热力学第二定律可知,如果一个体系的状态转变时,自由能的变化 ΔF 为负值,则状态的转变是自发进行的。反之,如果转变前后系统自由能的变化 ΔF 为正值,则表明在转变过程中系统获得能量,状态的转变不是自发地进行,必定有额外的能量加入体系。化学反应和电化学反应也是这样,如果反应过程自由能降低,则此反应就无需外加能量而自发地进行。

工业上常见的金属,与其周围的介质发生化学或电化学反应时,其自由能变化大多是负值,所以这些金属都有自发地由元素转化为化合物的倾向。

1. 阳极溶解反应自发进行的条件

金属的电化学腐蚀历程包含着两个同时进行而又相对独立的过程,即阳极的氧化反应和阴极的还原反应。阳极的氧化反应就是金属的溶解反应。当阳极反应达到动态平衡时,相应的金属平衡电极电位为 E_{eM} 。若使金属的电极电位偏离 E_{eM} ,动态平衡就要被破坏。如果金属的电位能够保持在等于或负于 E_{eM} ,则金属成为金属离子的溶解反应不可能发生。反之,如果

由于溶液中其它离子或溶解气体的存在,使金属的电极电位 E_A 维持在比 E_{eM} 更高的水平上,那么金属的溶解反应在热力学上就是可能发生了。所以阳极氧化反应自发进行的条件为: $E_A > E_{eM}$

2. 阴极去极化反应自发进行的条件

金属溶解的氧化反应要持续不断地进行;金属溶解时遗留在金属上的电子必须不断地移走,否则其电位就不能维持在比 E_{eM} 更正的数值上。由前述的电化学历程知道,从金属上移走电子主要依靠去极剂在阴极进行还原反应来完成。阴极上吸收电子的还原反应通常称为去极化反应。去极化反应在阴极进行时,阴极的电极材料本身不发生任何变化,只是当反应物在其表面氧化或还原时起输送或带走电子的作用,且氧化或还原的产物留在溶液中而不在电极上析出,这种电极称为氧化还原电极。当反应达到动态平衡时,其相应的平衡电位称为氧化还原电位 E_k^0 。常见的氧化还原电位见表 1-3。

表 1-3 常见的氧化还原电位

反 应	电 位(V)	反 应	电 位(V)
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.410	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{Sn}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-0.400	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{OH}^- (\text{pH} = 7)$	+0.815
$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} (\text{pH} = 0)$	+1.229
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0.160	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.330
$\text{Ti}^4 + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	+0.370	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.510
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons 2\text{OH}^- (\text{pH} = 14)$	+0.401	$\text{Pb}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+1.760
$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564	$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1.817

显然,与阳极反应同样的道理,当电极实际电位 E_k 偏离 E_k^0 时,反应的平衡遭到破坏。如果 $E_k > E_k^0$,反应朝氧化方向(向左)进行,而 $E_k < E_k^0$ 时,反应朝还原方向(向右)进行。因此阴极去极化反应自发进行的条件为: $E_k < E_k^0$

3. 金属电化学腐蚀的热力学条件

从上述讨论中可以得出两个结论:①金属溶解的氧化反应要不断地进行,金属的实际电位正必须维持在比金属的平衡电极电位正的数值上, $E_A > E_{eM}$ 。②去极剂从金属上取走电子的去极化反应要持续不断地进行,金属的电极电位必须维持在比去极剂的氧化还原反应更负的数值上,即 $E_k < E_k^0$

金属电化学腐蚀历程包括金属溶解和去极化两个共轭的电极反应,电化学腐蚀要持续地进行,以上两个条件必须同时满足,也就是说金属的电位必须维持在既比 E_{eM} 正而又比 E_k^0 负的数值上,即 $E_{eM} < E < E_k^0$ 。换句话说,金属自发地产生电化学腐蚀的条件必须是溶液中含有能从金属夺走电子的去极剂,并且去极剂的氧化还原反应要比金属溶解反应的平衡电位更正。

从表 1-1 和 1-3 可以看出,常见的去极剂 H^+ 和 O_2 的氧化还原电位并不太高,因此,平衡电极电位很正的金属,如金、银、铂等显然不容易发生电化学腐蚀,也就是说它们具有较高的热力学稳定性。反之,锌、镁、铁等平衡电位较负的金属,从热力学上说发生电化学腐蚀的倾向就较大。通常用金属的标准电极电位可以近似地判断它们的热力学稳定性,例如钾(K)、锂

(Li)、钙(Ca)、钠(Na)、镁(Mg)、铝(Al)、钛(Ti)、锰(Mn)、铌(Nb)、铬(Cr)、锌(Zn)、铁(Fe)等金属,其标准电极电位均在 -0.440V 以下,在热力学上很不稳定,甚至能在不含氧和氧化剂的中性介质中腐蚀;镉(Cd)、钴(Co)、镍(Ni)、钼(Mo)、锡(Sn)、铅(Pb)、钨(W)等其标准氧化还原电位介于 -0.40V 至 0.0V 之间,在中性介质中没有氧时是稳定的,但在酸性介质中能被腐蚀;铋(Bi)、锑(Sb)、砷(As)、铜(Cu)、汞(Hg)、银(Ag)等金属,标准氧化还原电位介于 0 与 $+0.80\text{V}$ 之间,在没有氧和氧化物时的酸性介质和中性介质中可以稳定存在;而铂(Pt)、铱(Ir)等贵金属,在有氧或氧化剂的酸性介质中可能腐蚀,而金(Au)是完全稳定的金属,在有氧的酸性介质中是稳定的,在有氧化剂存在时能溶解在络合剂中。

第三节 腐蚀原电池

如前所述,金属发生电化学腐蚀的原因是由于溶液中存在着能使金属氧化的物质,它和金属构成热力学不稳定体系,并形成了腐蚀电池。腐蚀电池的存在加快金属的腐蚀速度。腐蚀电池工作必须包括阳极过程、阴极过程和电流流动过程,这三个过程相互独立,又密切联系,只要其中一个过程受阻,其他两个过程就不能进行,腐蚀过程也就随之停止。

根据组成腐蚀电池电极的大小,并考虑到促使形成腐蚀电池的上述影响因素及金属的破坏的形式,可以把腐蚀电池分为两大类:宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池。

一、宏观腐蚀电池

这类腐蚀电池通常是指肉眼可见的电极所构成的大电池,常见以下几种:

1. 异种金属接触电池

当两种具有不同电极电位的金属相互接触,并处于电解质溶液之中时,便可看到电位较负的金属不断遭受腐蚀,而电位较正的金属却得到了保护。这种腐蚀电池称为腐蚀电偶。例如化工设备中不同的金属组合件(如螺钉、泵帽、焊接材料等和主体设备连接)等常出现这类接触腐蚀。这里促使形成接触电池的最主要因素是异种金属。异种金属的电极电位相差越大,电偶腐蚀就越严重。电池中阴、阳极的面积比和电介质的导电率等因素对腐蚀有一定的影响。

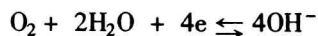
2. 浓差电池

浓差电池的形成是由于同一金属的不同部位所接触的介质的浓度不同。最常见的浓差电池有两种:

(1) 盐浓差电池:例如一根铜棒的一端与稀的硫酸铜溶液接触,另一端和浓的硫酸铜溶液接触,那么与较稀溶液接触的一端因其电极电位较负,作为电池的阳极将受到腐蚀。但在较浓溶液的另一端,由于其电极电位较正作为电池的阴极,故溶液中的铜离子将在这一端析出。

(2) 氧浓差电池:由于金属与不同含氧量的溶液相接触而形成的,又称充气不均匀电池。这种电池是造成金属局部腐蚀的重要因素之一。它是一种普遍存在的危害较大的一种腐蚀破坏形式。

金属浸于含有氧的中性溶液里会形成氧电极,并发生如下的电极反应:



氧电极的电极电位与氧的分压有关,氧的分压越大,氧电极的电极电位就越高。因此,如

果介质中氧的含量不同,就会因氧浓度的差别产生电位差。金属在氧浓度较低的区域相对氧浓度较高的区域来说,因其电极电位较正成为阳极,在这一区域的金属将受到腐蚀。例如部件多用铆、焊、铆钉等方法连接的,在连接区就有可能出现缝隙。由于在缝隙深处补充氧特别困难,因此便容易形成氧浓差电池,导致了缝隙处的严重腐蚀。埋在不同密度或深度的土壤中的金属管道及设备也因为土壤氧的充气不均匀而造成氧浓差电池的腐蚀。

3. 温差电池

这类电池往往由于浸入电解液的金属因处于不同温度的情况下形成。它常常发生在换热器、蒸煮器、浸式加热器及其他类似的设备中。例如,在检修碳钢换热器时发现其高温端比低温端腐蚀严重,这是由于在介质中,高温部位的铁是腐蚀电池的阳极,低温部位则是电池的阴极。但对于温差而形成的腐蚀电池,因其两极的电极电位是非平衡电位,故其极性不能简单地套用能斯特方程来解释。

二、微观腐蚀电池

在金属表面由于存在许多极微小的电极而形成的电池称为微电池。微电池由金属表面的电化学不均匀性所引起的,不均匀性的原因是多方面的。主要有以下几类:

1. 金属化学成分的不均匀性

工业上使用的金属常常含有各种杂质,因此,当金属与电解质溶液接触时,这些杂质则以微电极的形式与基体金属构成了许许多多短路的微电池系统。倘若杂质作为微阴极存在,它将加速基体金属的腐蚀;反之,若杂质是微阳极的话,则基体金属会受到保护而减缓腐蚀。例如,Cu、Fe、Sb等对锌在硫酸溶液中的腐蚀会起强烈的加速作用,而Sn和As所起的加速作用则较小;Al、Pb、Hg等杂质起了减缓锌在硫酸溶液中腐蚀的作用。

碳钢和铸铁是制造工业设备最常用的材料,由于它们含有杂质 Fe_3C 和石墨,在它们与电解质溶液接触时,这些杂质的电位比铁正,成为无数个微阴极,从而加速了基体金属铁的腐蚀。

2. 组织结构的不均匀性

组织结构指组成合金的粒子种类、份量和它们的排列方式。在同一金属内部一般存在着不同组织结构区域,因而有不同的电极电位值。例如金属中的晶界是原子排列较为疏松而紊乱的区域,在这个区域容易富集杂质原子,产生所谓晶界吸附和晶界沉淀。这种化学不均匀一般会导致晶界比晶粒内更为活泼,具有更负的电极电位值。

实验表明,工业纯铝晶粒内的电位为0.585V,晶界的电位却为0.494V,晶界成为微电池的阳极,腐蚀先从晶界开始。

3. 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变形和受应力作用的不均匀性。一般的情况是变形较大和应力集中的部位成为阳极。例如,在铁板弯曲处及铆钉头的地方发生腐蚀即属于这个原因。

4. 金属表面膜的不完整性

初生的表面膜如果不完整,有孔隙或破损,则孔隙下或破损处的金属相对表面来说,具有较负的电极电位,成为微电池的阳极,故腐蚀将从这里开始。

采用显示指示剂可以定性地说明微电池的存在。如在中性溶液中,加入酚酞显红色的是阴极区,对于铁阳极可用铁氰化钾的水溶液证明。

在实际生产中,要想使整个金属表面上的物理和化学性质,以及金属各部位所接触的介质

的物理和化学性质完全相同,使金属表面各点的电极电位完全相等是不可能的。由于种种因素使得金属表面的物理和化学因素存在差别,使金属表面各部位的电位不相等,统称为电化不均匀性,它是形成腐蚀电池的基本原因。

综上所述,腐蚀原电池的结构和作用机理与一般原电池并无本质的区别。但腐蚀原电池又有自己的特征,即它是一种短路的电池。当它工作时虽然产生电流,但其电能不能被利用,而是以热的形式散失了,所以其工作的直接结果只是加速金属的腐蚀。

第四节 影响金属腐蚀的因素

金属腐蚀是金属与周围环境作用而引起的破坏。影响金属腐蚀的因素很多,它既与金属自身有关,又与腐蚀环境相连。了解这些因素,可以帮助我们解决生产中的腐蚀问题,弄清影响腐蚀的主要因素,从而有效地采取防护措施。

一、金属材料的影响

1. 金属的化学稳定性

金属耐腐蚀性的好坏,首先与其本身有关。各种金属的热力学稳定性可近似地用其标准平衡电位来表达。电位越正,金属的稳定性越高,金属越耐腐蚀。反之,金属离子化倾向越高,金属就越易腐蚀。但是也有些金属如 Al 等,虽然活性大,但由于其表面易生成保护膜,所以具有良好的耐蚀性能。

一般来说,金属的电极电位和其耐腐蚀性只在一定程度上近似地相关,并不存在严格的规律。

2. 金属成分的影响

由于纯金属的各种性能不能满足工业需要,在实际中多采用它们的合金。合金又分单相合金和多相合金。

①单相合金:单相固溶体合金,由于组织均一,具有较高的化学稳定性,耐腐蚀性较高,如不锈钢等。②两相或多相合金:由于各相的化学稳定性不同,在与电解质溶液接触时,在合金表面上形成许多腐蚀微电池,所以比单相合金容易遭受腐蚀。

合金的腐蚀速率与以下几点有关:当合金各组分存在较大电位差时,合金就易腐蚀;若合金中阳极以夹杂物形式存在且面积较小时,阳极首先溶解,使合金成为单相,对腐蚀不产生明显的影响;若合金阴极相以夹杂物形式存在,阳极作为合金的基底将遭受腐蚀,阴极杂物分散性越大,腐蚀就越强烈。

3. 金属表面状态的影响

表面光滑的金属材料表面易极化,形成保护膜。而加工粗糙不光滑的金属表面容易腐蚀,如金属的擦伤、缝隙等部位都是天然的腐蚀源。粗糙的表面易凝聚水滴,造成大气腐蚀,而深处则易造成氧浓差电池而受腐蚀。总之,加工平滑的金属工件耐腐蚀性更好。

4. 金相组织与热处理的影响

金属的耐腐蚀性能取决于金属及合金的化学组分,而金相组织与金属的化学组份密切相关。当合金的成分恒定时,随加热和冷却能进行物理转变的合金,其金相组织就与热处理有密切关系,它将随温度变化产生不同的金相组织,而后者的变化又影响了金属的耐腐蚀性。

5. 变形及应力的影响

金属在加工过程中变形,产生很大的内应力,其中拉应力能引起晶格扭曲而降低金属电位,使腐蚀过程加速,而压应力则可降低腐蚀破裂的倾向。

二、环境的影响

1. 介质酸碱性对腐蚀的影响

介质的 pH 值对腐蚀速率的影响是多方面的。因为氢离子是有效的阴极去极剂,所以当 pH 值变小时,将有利于腐蚀的进行。另外 pH 值的变化对金属表面膜的溶解也有影响,因而也影响到金属的腐蚀速率。

介质酸碱性对腐蚀速度的影响有以下三类:①标准电极电位较正,稳定性高的金属,如金、银、铂等,腐蚀速度较小,pH 值的影响就小。②两性金属如锌、铝、铅等,表面膜在酸性和碱性溶液中均可溶,只有在中性溶液中才具有较小的腐蚀速率。③一般金属,如铁、镁等,其保护膜只溶于酸而不溶于碱。

2. 介质的成分及浓度的影响

不同成分及浓度的介质对金属腐蚀不同。在非氧化性酸中(如盐酸),金属随介质浓度的增加,腐蚀速度加大。而在氧化性酸中,当浓度增加到一定数值时,表面即生成钝化膜,腐蚀就出现一个峰值,即使再增加浓度,腐蚀速率也不会增大。如碳钢、不锈钢等在浓度为 50%左右的硫酸中腐蚀最严重,而当浓度增加到 60%以上时,腐蚀反而急剧下降。在稀碱液中,铁能生成不易溶解的氢氧化物,使腐蚀速率减小,但当碱液的浓度增加时,则会使其溶解,使铁的腐蚀速度增大。

不同盐类溶液的性质对腐蚀也有较大的影响。非氧化性酸性盐类能引起金属的强烈腐蚀。中性及碱性盐类对金属的腐蚀,主要是氧的去极化作用,腐蚀比前者要小。氧化性盐类有钝化作用,如使用浓度得当,可用作缓蚀剂。

溶液中有无氧,在多数情况下对腐蚀起决定作用。氧是一种去极化剂,能加速金属的腐蚀过程,而有的时候它则能促进生成保护膜,保护金属不受腐蚀。

3. 介质的温度、压力对腐蚀的影响

腐蚀是化学反应,通常随温度升高,腐蚀加剧。温度升高,扩散速度增大,电解液电阻下降,阴极过程和阳极过程均被加速。温度对钝化膜也有影响,往往在一个温度生成的膜在另一温度便会溶解,高温使钝化变得困难,腐蚀就加剧。但在有些情况下,腐蚀速度与温度的关系较复杂。随温度增加,氧分子溶解度减小,氧浓度下降,腐蚀速率亦下降。

压力的增加,可使溶液中溶解氧的浓度增大,而加速腐蚀。如在高压锅炉内,只要有少量氧存在,便可引起剧烈的反应。

4. 介质的流动速度对腐蚀的影响

流动对腐蚀的影响是复杂的,这主要取决于金属和介质的特性。在多数情况流速越高,腐蚀越大。因为溶液较快流动时,可带来更多的活性物质(如氧),加速阴极去极化过程,从而加速腐蚀进行,而当流速继续加大时,氧化能使金属达到钝化,腐蚀反而会下降。

有些金属如铝在稀硫酸中,可在表面生成厚的保护膜,但加大流速可使膜遭到破坏,结果使金属在高流速状态的介质中腐蚀加剧。流速的增加可使金属表面各部分溶液成分均一,避免形成浓差电池而产生孔蚀。

总之流速过大是有害的,它会破坏金属表面而引起严重的冲击腐蚀,有时甚至引起空泡腐

蚀。

5. 电偶的影响

在实际生产中,不同的金属合金与腐蚀介质三者接触时将产生电偶效应,电位较负的金属在电偶中成为阳极,被强烈腐蚀。电偶腐蚀的动力是两金属间的电位差,电位差越大,阳极腐蚀就越严重。对于电偶腐蚀还应特别注意距离效应和面积效应。在电偶中,当阳极面积较大时,腐蚀并不显著,如阳极面积过小,阳极的电流密度过大,就易发生严重的孔蚀。根据金属的电偶效应,在涂装时,如果其中之一要涂漆,必须把较贵重金属涂漆。

再者是距离效应,电偶效应引起的加速腐蚀,一般在连接处最大,距离越远,腐蚀越小,距离的影响还取决于溶液的导电率。电偶影响并不是都有害,阴极保护就是利用电偶腐蚀的原理。

第五节 大气腐蚀

金属材料在自然环境条件下,由于大气中的水、氧、二氧化碳等物质的作用而引起的腐蚀,称为大气腐蚀。钢铁在大气自然环境条件下生锈,就是一种最常见的大气腐蚀现象。许多工业管线、设备、容器等,大都在大气环境条件下使用,均会遭受大气腐蚀。因此,了解大气腐蚀的现象和规律,有针对性地采取防止大气腐蚀的有效措施,是防腐工作的一项重要任务。

一、大气腐蚀的特征

1. 大气的成分

大气是指地表面自然状态的空气。虽然大气是组分复杂的混合物,但大气的主要成分是稳定的(见表1-4),只是水蒸气含量随着地域、时间、温度等条件的不同而变化。

表1-4 大气的主要成分

成分	密度	重量(%)
空气	1 172(mg/m ³)	100
氮(N ₂)	879(mg/m ³)	75
氧(O ₂)	269(mg/m ³)	23
氩(Ar)	15(mg/m ³)	1.26
水蒸气(H ₂ O)	8(mg/m ³)	0.70
二氧化碳(CO ₂)	0.5(mg/m ³)	0.04
氖(Ne)	14(mg/m ³)	12 × 10 ⁻⁴
氪(Kr)	4(mg/m ³)	3 × 10 ⁻⁴
氦(He)	0.8(mg/m ³)	0.7 × 10 ⁻⁴
氙(Xe)	0.5(mg/m ³)	0.4 × 10 ⁻⁴
氢(H ₂)	0.05(mg/m ³)	0.04 × 10 ⁻⁴

①10℃,100kPa,不包括杂质。

在大气中,普遍存在的腐蚀成分有氧、水蒸气、二氧化碳。氧的含量基本是恒定的,而且量

大。氧能直接和金属作用使金属氧化,但在常温常压下金属的氧化过程极为缓慢,氧此时主要是参与电化学腐蚀过程。大气中的氧易溶于金属表面的薄液层中,作为阴极去极化剂而起作用。

金属表面的液层,主要由大气中的水蒸气所形成。水蒸气的含量随不同地区、不同温度而变化。在大气腐蚀中常用“相对湿度”来表示大气中的水蒸气含量,即:大气中水蒸气的含量与相同温度下大气中饱和水蒸气量的比值的百分数。当相对湿度达到 100%时,大气中的水蒸气会凝结成水滴,降落或凝聚在金属表面,形成肉眼可见的水膜。即使相对湿度小于 100%,由于毛细管凝聚、吸附凝聚等作用,水蒸气也可以在金属表面形成肉眼看不见的水膜。水膜的生成,对金属在大气中的腐蚀起着决定性的作用。腐蚀速率通常随湿度增加而增加,对于多数金属都存在一个临界湿度,在临界湿度以上,腐蚀速率迅速增大。临界湿度与金属和腐蚀产物的性质有关。例如铜的腐蚀产物,其临界湿度接近 100%,某些锌的腐蚀产物,其临界湿度约为 85%,而铁的临界湿度约为 65%。

如果在金属表面形成液膜的成分是纯净的水,则腐蚀速率应是很缓慢的。而实际上大气腐蚀速率要大得多。这是因为大气中还含有许多种杂质,如表 1-5 所示。这些杂质溶解在金属表面的水膜中,构成了具有一定腐蚀性的电解质溶液。

表 1-5 大气中的杂质

项 目	成 分
固体	灰尘、砂粒、CaCO ₃ 、ZnO、金属粉、氧化物粉、NaCl
气体	硫化物:SO ₂ 、SO ₃ 、H ₂ S 氮化物:NO、NO ₂ 、NH ₃ 、HNO ₃ 碳化物:CO、CO ₂ 其 他:CO ₂ 、HCO 有机化合物

二氧化碳不是大量存在的,其含量可随气候的变化而变化。二氧化碳虽然能生成腐蚀产物碳酸盐,但它在大气腐蚀中的作用是很小的。

2. 大气腐蚀的分类

大气腐蚀速率随着腐蚀条件的变化而变化。金属表面的潮湿程度通常是决定大气腐蚀速率的主要因素。所以,按照金属表面的潮湿程度,也就是按照金属表面电解质液膜的存在和状态的不同,可以把大气腐蚀分成下列三种类型:

(1)干的大气腐蚀:在这种情况下,大气中基本没有水蒸气,金属表面上完全没有水膜层时的大气腐蚀。在清洁的大气中,所有普通的金属在室温下都可以产生不可见氧化物薄膜。一般情况下,如果大气的湿度没有超过临界湿度,钢铁的表面将保持光泽。

(2)潮的大气腐蚀:金属在肉看不见的薄液膜层下所发生的腐蚀,称为潮的大气腐蚀。这类大气腐蚀需要有水蒸气存在,它的湿度必须超过临界湿度,在相对湿度低于 100%时,金属表面有很薄的一层水膜存在。铁在没有被雨、雪淋时发生的锈蚀,即属于此例。

(3)湿的大气腐蚀:当空气中的相对湿度为 100%左右或当雨水直接落在金属表面上时就发生此类腐蚀。在这种情况下,水在金属表面上已成液态凝聚,金属表面上存在肉眼看得见的水膜。

实际上,金属在大气中的腐蚀,用这三种形式完全区分清楚是相当困难的。它既可以