

北京图书馆藏

22293

金属防腐蚀讲座资料

电化学保护 与涂料

(1)

上海市科学技术交流站防腐蚀队
上海化工设计院石油化工设备设计建设组

说 明

为适应当前工业生产的需要，上海市科技交流站金属防腐队在1974年上半年举办了“金属防腐蚀讲座”。并编写了教材。为普及防腐蚀知识，我们将这次讲座的内容分别编册出版，供有关工人、技术人员阅读参考。其主要内容有“金属腐蚀原理”、“电化学保护”、“涂料”等等。

上海化工学院、邮电519厂、市话局、江南造船厂、上海船舶研究所、上海化工系统防腐蚀协作组及其它一些有关单位参加了编写工作。

由于受人力和水平限制，错误难免，请读者提出批评指正。

本书出版过程中，承高桥化工厂大力支持。于此，一并致以感谢。

编 者

一九七五年四月



1017/5
A 793437

目 录

绪论	(1)
----	-------

(一) 金属腐蚀原理

第一章 化学腐蚀与防腐	(9)
-------------	-------

- 一、金属表面膜的概念 (9)
- 二、生成表面保护膜的条件 (10)
- 三、表面膜的形成过程及其成长规律 (11)
- 四、破坏表面膜的因素 (13)
- 五、利用金属的表面膜防腐 (14)
- 六、铁碳合金在高温高压下的氢腐蚀 (17)

第二章 金属的电化学腐蚀	(19)
--------------	--------

- 一、电极电位 (20)
- 二、腐蚀电池 (31)
- 三、极化作用 (36)
- 四、去极化作用 (41)
- 五、金属的钝化 (47)
- 六、影响金属电化学腐蚀的因素 (50)

第三章 极化曲线的测试方法及其在防腐工作中的应用	(54)
--------------------------	--------

- 一、极化曲线的测定方法 (54)
- 二、测试仪器和设备 (59)
- 三、极化曲线测试的操作顺序 (64)

四、极化曲线在防腐中的应用·····	(69)
第四章 金属腐蚀测试方法 ·····	(78)
一、失重法测腐蚀率·····	(80)
二、其它测试方法·····	(83)
三、金属腐蚀的电测试方法·····	(84)
(二) 电化学保护	
第一章 阳极保护的概念和应用情况 ·····	(95)
一、阳极保护的原理·····	(95)
二、实施阳极保护的主要参数·····	(98)
三、分散能力的概念·····	(100)
四、阳极保护国内外应用情况·····	(102)
第二章 阳极保护在碳化塔上的应用 ·····	(105)
一、阳极极化曲线的测定与分析·····	(105)
二、阴极材料的选取、阴极布置和安装·····	(109)
三、参比电极及其安装·····	(115)
四、直流电源与测量仪表·····	(118)
五、钝化与维持钝化·····	(120)
六、经济效果比较·····	(124)
七、联合保护·····	(127)
第三章 阴极保护的基本概念 ·····	(129)
一、阴极保护的基本原理·····	(129)
二、阴极保护的分类·····	(131)
三、阴极保护的应用范围·····	(133)
四、实施阴极保护的几个主要参数·····	(135)
第四章 阴极保护在船舶上的应用 ·····	(138)

一、金属在海水中的腐蚀	(138)
二、牺牲阳极阴极保护在船舶上的应用	(149)
三、外加电流阴极保护在船舶上的应用	(153)
四、应用实例	(171)
第五章 阴极保护在化工生产中的应用	(180)
一、概述	(180)
二、阴极保护在联碱防腐蚀上的应用	(181)
三、阴极保护在碱液蒸发锅上的应用	(193)
四、阴极保护在加压碳化副塔上的应用	(196)
第六章 阴极保护在地下通讯电缆上的应用	(202)
一、地下通讯电缆的腐蚀情况	(202)
二、地下通讯电缆腐蚀的判断	(208)
三、地下通讯电缆阴极保护的应用	(214)

(三) 金属表面处理

第一章 腐蚀的概况	(231)
一、腐蚀的原因	(231)
二、腐蚀的危害性	(231)
三、防腐蚀的方法	(232)
四、锈蚀的种类	(233)
第二章 金属的表面处理	(235)
一、手工除锈	(235)
二、风动工具除锈	(238)
三、喷灯火焰除漆	(240)
四、除锈步骤	(240)

五、铁丸除锈	(241)
六、化学酸洗除锈	(244)
七、船底电动除锈机	(246)
八、YZ-1 型遥控除锈机	(247)
九、钢板运输、除锈、防腐联动线	(249)

绪 论

一、金属防腐蚀的重要意义

金属材料具有良好的机械物理性能，因而被广泛地应用于国民经济的各个部门。随着我国社会主义建设的飞跃发展，对金属材料，特别是钢铁的需要量越来越大。为此除了依靠冶金部门的广大职工努力增产、扩大品种外，还需要各个部门十分珍惜金属材料的使用，注意节约，尽可能延长使用寿命，做到物尽其用。

但是，用金属制成的机器、化工设备、桥梁、管道等，有的处于高温气体作用下，有的暴露在大气中，有的管道则埋设在地下，有的接触酸、碱、盐和海水等腐蚀性很强的介质。金属在这些介质的作用下往往会遭到破坏。金属与周围介质接触所引起的破坏，称为金属的腐蚀。腐蚀给国民经济造成的损失是相当可观的，它不仅使许多金属材料白白地浪费，而且使机器设备破坏，仪表失灵，腐蚀引起的设备穿孔，使介质“跑、冒、滴、漏”，造成检修频繁，产量下降，成本增加，污染环境，恶化劳动条件，危害人体健康。毛主席指出：“任何地方必须十分爱惜人力物力，决不可只顾一时，滥用浪费。”为了保障工人的健康和操作安全，保证生产的正常进行和节约金属材料，我们必须努力解决金属的腐蚀问题。

二、金属防腐蚀方法简介

劳动人民在日常工作中在金属防腐蚀方面积累了许多丰富的经验，防腐蚀技术就是随着生产的发展而逐步形成的一门科学技术。近几十年来防腐技术发展较快。由于腐蚀介质的多样性，操作条件的不同（温度、压力等），以致防腐方法也不同，必须根据具体情况制定防腐措施。金属防腐蚀方法大致可分为以下几个方面：

1.合理选择耐腐蚀材料：耐腐蚀材料包括耐腐蚀金属材料及其合金和非金属材料。在许多情况下，尤其在温度和压力不太高的场合下，非金属材料具有良好的耐腐蚀性能，是用之有效的一种耐腐蚀材料。选用金属材料时，应该尽可能立足国内，自力更生，尽量减少进口。选用材料时应根据材料的性质、介质的特点和操作条件来决定。例如碳钢能耐浓硫酸和浓碱，但不耐稀硫酸和热浓碱，因而碳钢可制作浓碱、浓硫酸贮槽，而不宜做稀酸或蒸发浓碱用的加热管。又如硬聚氯乙烯能耐中等浓度硝酸，使用温度一般在 60°C 以下，可制作硝酸吸收塔，但对于浓硝酸及温度超过 60°C 时使用情况就不理想。

2.复盖层保护法：利用耐腐蚀的材料将基体金属与介质隔离开来，从而达到防腐的目的，工业上普遍应用的复盖层有金属、非金属、氧化膜复盖层等。

金属复盖层可通过金属的渗镀、喷镀、电镀等工艺来实现。非金属复盖层也很普遍，在金属表面刷涂料、喷搪瓷以及塑料、衬玻璃钢、橡胶、磁板、石墨砖等，都属于非金属复盖层保护法。氧化膜保护法是指用化学处理方法在金属表面形成耐腐蚀的氧化膜。

3.电化学保护法：是根据金属电化学腐蚀原理而采取的

防腐蚀方法，可分为阴极保护和阳极保护。（详细原理及应用将在后面作专门介绍）。

4.处理介质保护法：主要是设法改善介质条件；如在精密仪器中放置硅胶作为干燥剂，防止仪器表面形成水膜。也可在一些腐蚀性介质中添加少量能抑制腐蚀速度的物质——缓蚀剂。

“路线是个纲，纲举目张”。搞好防腐蚀工作的关键在于路线正确。文化大革命前，刘少奇一伙在防腐蚀战线上散布“腐蚀难免”、“防腐神秘”、“不锈钢万能”等谬论，扼杀工人群众的社会主义积极性，依靠少数“专家”“权威”搞防腐，结果使防腐工作冷冷清清，一些设备的腐蚀问题长期得不到解决。通过轰轰烈烈的无产阶级文化大革命，广大防腐战线的工人狠批刘少奇、林彪等一伙的反革命修正主义办企业路线，坚持“独立自主、自力更生”的方针，大搞群众运动，使防腐工作的面目焕然一新，新技术、新材料不断得到推广和应用。尤其在批林批孔运动的推动下，防腐战线的形势越来越好。

三、腐蚀的分类

金属制品所接触的介质是多种多样的，根据介质的特性可归纳为两大类：

1.化学腐蚀：金属表面与介质发生化学作用而引起的破坏，叫化学腐蚀，其特点是在作用过程中没有电流产生。

这类腐蚀包括金属在干燥气体和非电解质溶液（如石油、酒精等）中的腐蚀，前者是主要的，如合成氨生产中的氨合成塔处在高温（450—550°C）、高压（200—300大气压）操作，塔内构件受到氮气、氢气的腐蚀。

2. 电化学腐蚀：金属与电解质溶液相接触所产生电化作用而引起的破坏，称电化学腐蚀，反应过程中有电流产生。

电化学腐蚀是最普遍的一种腐蚀，如金属与潮湿大气、土壤、淡水、海水、酸、碱、盐溶液中的腐蚀，均属于电化学腐蚀。

金属的腐蚀往往从表面开始，逐渐向内部蔓延，在大多数的情况下，腐蚀过程中伴随着有外形的破坏。根据腐蚀后的特征又可分为均匀腐蚀和局部腐蚀。

(1) 均匀腐蚀：金属在介质作用下，整个表面发生均匀腐蚀。见图a。当金属表面不能形成保护膜或金属由均匀微粒组成阴阳极时，都会引起均匀腐蚀。铜在硝酸中，铁在盐酸中以及铝在苛性碱中，都会产生均匀腐蚀。

(2) 不均匀腐蚀（局部腐蚀）：金属表面各部位受到的腐蚀程度不同，有的部位受到严重腐蚀，有的只有轻微腐蚀甚至不腐蚀。不均匀腐蚀又可分为六种：

① 斑点腐蚀：腐蚀象斑点一样，分布在金属表面上，所占面积不大，很浅。见图b。

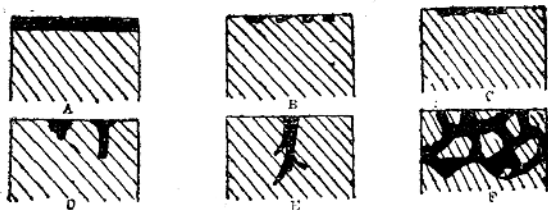
② 脓疮腐蚀：好似人身上长脓疮一样，一般面积较宽，深度不太大（深/宽 < 1 ）见图c。

③ 穿孔腐蚀：某些部分被腐蚀成为一些小而深的圆孔对机械的破坏性很大。见图d。

④ 裂缝腐蚀：某些部分被腐蚀成裂缝，它是由于受周期性的交变载荷或在一定应力作用下产生的。见图e。

⑤ 晶间腐蚀：腐蚀发生在晶界上。见图f。

⑥ 选择腐蚀：对于不均匀的材料，在某种环境中，它的



腐蚀破坏形式示意图

一种或几种组分被腐蚀掉，剩下部分组分，强度完全丧失，如黄铜脱锌、铜镍合金脱镍等。

不均匀腐蚀的危害性远比均匀腐蚀大，一根铁管如果均匀地慢慢腐蚀，可使用相当长时间，但如局部腐蚀而烂穿，就很快报废。另外象晶间腐蚀会使外表看起来很好的设备，在受到应力时突然发生破坏，因此我们要特别注意金属的局部腐蚀。

(一) 金属腐蚀原理

第一章 化学腐蚀与防腐

化学腐蚀是金属与周围介质发生纯化学作用引起的。金属与干燥气体或非电解质溶液接触时相互作用引起的破坏属于化学腐蚀的类型。我们将着重介绍氧化性气氛和还原性气氛的腐蚀与防腐。

在化学腐蚀过程中，腐蚀产物可以在金属表面形成不同厚度的膜，这种表面膜对金属的腐蚀速度影响很大，所以研究表面膜的性质及其产生规律，对防止金属腐蚀是非常重要的。

一、金属表面膜的概念

加热过的钢板由于受热不均匀，表面往往呈现黄、橙红、绛红、紫兰等几种颜色，这是因为在钢板上产生了厚度不同的氧化膜，发生不同程度的光干扰所致。

我们日常生活用的铝锅，使用时间稍长后，金属光泽逐渐减弱，产生一种银灰色的氧化膜（ Al_2O_3 ），它能起保护作用，使铝不再被空气或其它介质腐蚀。我们作这样一个试验：在有氧化膜（ Al_2O_3 ）和擦去氧化膜（ Al_2O_3 ）的地方各滴一点 $HgCl_2$ ，不久就可看到在擦去 Al_2O_3 的地方很快长出了大量白色絮状物，有 Al_2O_3 的地方则很少，说明 Al_2O_3 这层膜起了保护金属的作用。象这种由于金属与介质相互作用

用，在金属表面生成一层旧腐蚀产物组成，能把金属表面遮盖起来，从而降低金属腐蚀速度的薄膜，称为表面保护膜。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。

二、生成表面保护膜的条件

金属表面膜要起保护作用，首先必须是致密、完整，能把金属表面全部遮盖住。氧化膜的完整性决定于这样一个必要条件，即氧化物的体积要大于金属被腐蚀部分的体积，才能盖没整个金属表面。

即： $V_{\text{氧化膜}} > V_{\text{金属}}$

式中： $V_{\text{氧化膜}}$ ——氧化膜的体积；

$V_{\text{金属}}$ ——金属腐蚀部分的体积；

当 $\frac{V_{\text{氧化膜}}}{V_{\text{金属}}} > 1$ 时，膜才可能是完整的，

$\frac{V_{\text{氧化膜}}}{V_{\text{金属}}} < 1$ 时，膜不完整。

表1—1列出了一些金属的 $V_{\text{氧化膜}}/V_{\text{金属}}$ 的比值，一般认为 $1 < V_{\text{氧化膜}}/V_{\text{金属}} < 2.5 \sim 3$ 时，表面膜有较好的保护性，由表1—1可以看出，碱金属、碱土金属的 $V_{\text{氧化膜}}/V_{\text{金属}} < 1$ ，表面膜不完整，所以这些金属被强烈氧化，钨的 $V_{\text{氧化膜}}/V_{\text{金属}} = 3.59$ ， WO_3 膜较脆，容易遭受重力腐蚀破坏，所以保护性能不好。

一般说来，硫化物膜的保护性能不及氧化物膜，主要因为 $V_{\text{硫化物}}/V_{\text{金属}}$ 的比值过大，但对 MgS 而言， $V_{MgS}/$

表 1—1 V氧化膜/V金属 比值

金属	氧化场	V氧化膜/V金属	金属	氧化场	V氧化膜/V金属
K	K ₂ O	0.45	Cd	CdO	1.21
Na	Na ₂ O	0.55	Al	Al ₂ O ₃	1.28
Ca	CaO	0.64	Pb	PbO	1.29
Ba	BaO	0.67	Sn	SnO ₂	1.34
Mg	MgO	0.81	Zn	ZnO	1.57
			Ni	NiO	1.60
			Be	BeO	1.70
			Cu	Cu ₂ O	1.70
			Cr	Cr ₂ O ₃	2.07
			Fe	Fe ₂ O ₃	2.14

$V_{Mg} = 1.4$, 具有良好的保护性, 所以在铸造镁与镁合金时, 常常撒些硫磺粉, 使表面生长MgS膜, 以防止镁的燃烧。

$V_{氧化膜/V金属} > 1$, 这只是表面膜具有保护性的必要条件但并不是唯一条件, 表面膜要起良好的保护作用, 还应具备以下条件:

1. 膜在介质中是稳定的;
2. 膜与金属的结合力要强;
3. 膜与金属有相近的热膨胀系数。

三、表面膜的形成过程及其成长规律

金属表面与气体介质接触时, 金属中的自由电子与氧分子起作用, 生成氧离子: $O_2 + 4e \rightarrow 2O^-$, 金属失去电子成为金属离子, 与氧离子相互作用生成氧化膜: $Me^{++} + O^- \rightarrow$