

新技术普及丛书



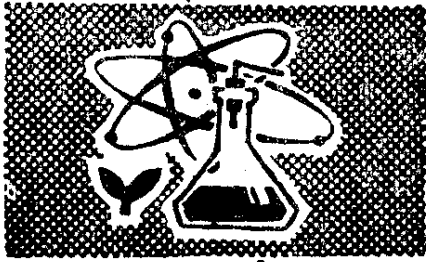
金属电化学和 缓蚀剂保护技术

郑家荣

上海科学技术出版社

74.4

新技术普及丛书



金属电化学和 缓蚀剂保护技术

郑 家 榮

上海科学技术出版社

新技术普及丛书
金属电化学和缓蚀剂保护技术

郑 家 荣

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 6 字数 128,000

1984 年 7 月第 1 版 1984 年 7 月第 1 次印刷

印数: 1—8,000

统一书号: 15119·2318 定价: 0.56 元

写在前面

金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设的许多部门,给国民经济带来巨大的损失,有时还会造成严重事故,危害人身安全……因此,金属腐蚀与防护已成为当前科学研究和工程技术发展的重要课题之一。目前金属腐蚀与防护学科已经溶合了化学、金属学、生物学、表面科学、物理、力学、航空和机械工程学等学科的有关部分,成为一门重要的边缘学科。

本书是一本有关金属防护技术的知识性、实用性书籍,将向读者讲述金属腐蚀的发生、腐蚀特征、电化学保护技术原理和方法,以及缓蚀剂保护金属的机理、方法等实用知识。书中介绍了我国一些厂矿应用电化学保护技术和缓蚀剂技术的成功经验,内容力求通俗具体,以供从事金属腐蚀与保护的工程技术人员、干部、工人和中学化学老师参考。

参加本书部分初稿编写的有许立铭、周井炎、丁诗健、蒋学灏和杨梅英老师。在编写这本小册子过程中,得到叶康民教授的帮助和有关油田工作同志的热情支持。本书插图由袁栋樑同志绘制。在此一并表示感谢。

目 录

写在前面

绪论	1
一、金属“疾病”——腐蚀的种种表象	7
(一)腐蚀的温床	7
(二)腐蚀的表象	9
(三)腐蚀的分类	20
二、金属的电子与离子“分家”——腐蚀的机理	24
(一)金属的结构和性质	24
(二)原电池	27
(三)电极电位	31
(四)钢铁是怎样腐蚀的——腐蚀电池	41
(五)揭开金属的电子与离子“分家”的秘密	45
三、电化学保护的原理	51
(一)阴极保护的种类和原理	53
(二)阴极保护的两个主要参数	57
(三)应用阴极保护的基本条件	61
(四)阴极保护用的阳极材料	64
(五)阴极保护的设计及安装	69
四、广泛的应用,显著的效果	73
(一)电化学保护在造船工业上的应用	73
(二)电化学保护在石油工业上的应用	83
(三)电化学保护在邮电水电工业上的应用	105
(四)阳极保护及其在化学工业上的应用	111

五、含量虽小神通大——缓蚀剂保护技术	119
(一)缓蚀剂的来由和分类	120
(二)“神通”的秘密	124
(三)缓蚀作用的影响因素	129
(四)缓蚀剂的评选及使用方法	133
(五)缓蚀剂的应用	139
六、研究和控制腐蚀的新仪器	171
(一)恒电位仪	171
(二) DHZ-1 型电化学综合测试仪	173
(三)腐蚀快速测试仪	174
七、展望未来	178
(一)彻底揭开金属腐蚀之谜	178
(二)腐蚀科学在发展	179

绪 论

什么叫电化学保护技术和缓蚀剂保护技术？它有哪些用途？它在实现四个现代化的宏图中能起到怎样的作用？为了弄清楚这些问题，首先，我们要从人们经常接触和使用的材料——金属谈起。

1. 金属世界

人类社会经历了漫长的石器时代的发展，后来又经过铜器时代和铁器时代的历史阶段，进入到了近代的金属世界的时代。当今世界，人们每天每时每刻都在接触金属，使用金属。从生活到生产，从农业到工业，从民用到国防，从一般科学到尖端科学技术等，都要与金属打交道。我国每年用于农业机械的钢材有数百万吨之多。工业部门使用的金属材料就更多了，更普遍了。以石油工业来说，从钻井、采油、运输和炼制过程的设备，几乎全是由金属制成。钻探一口三千米深的油气井，单是放在井下的油、套管的钢材，重量约有 100 吨，一座海洋钻井平台所需钢材千吨以上。建造一座大型炼油厂需要各种金属数千吨，缺少了金属，石油工业的发展不可想象。铁路、海运、交通运输和机械工业是以钢铁为基础发展起来的。因此，人们常称钢铁是工业的基础，或称工业的粮食。我们再看看国防工业，一架 B52D 型轰炸机，要用 2 吨钛合金；一架四引擎喷气机要用 1 吨镍；一架可容一人的宇宙飞船，要用 1.11 吨高熔点金属和 3 吨以上其他合金；美国“阿波罗 11 号”

用的金属材料有75%铝材、5%钛材、5%特种钢材以及15%其他有色金属材料。由此可见,没有足够的各种金属材料,国防现代化将是一句空话。再看尖端科学,建设一座高能粒子加速器所需的金属种类之广、数量之多,是难以计算的;核电站、核潜舰、氢弹、导弹、六千米深的海底资源开发工程等所用的金属更是不计其数。

综上所述,在我们的生活周围存在着一个“金属世界王国”,它对我们的生活和生产有着重大的影响。

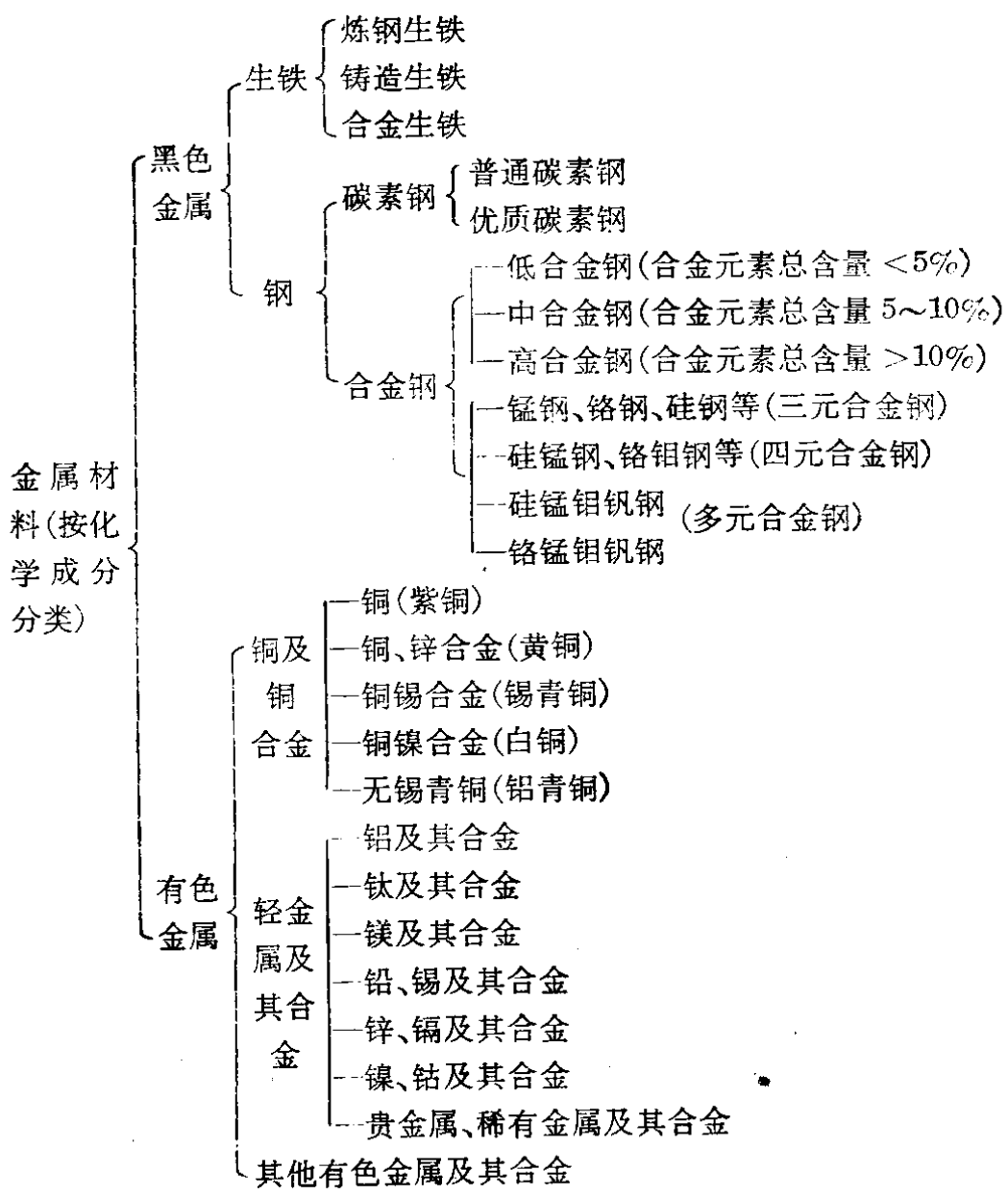
2. 庞大的金属家族

直到目前为止,在周期表中已有107个元素,金属元素约占85个,这85个金属元素除汞(水银)不写“金”字旁外,其余的金属元素都写上金字旁,以表示金属元素与非金属元素之区别。

在85个金属元素的大家族中,形成了几个分族。如按周期表上分类,有轻金属元素、脆性重金属元素、展性重金属元素、低熔点重金属元素、镧系和锕系金属元素六种。如按应用上分类,有黑色金属、有色金属和放射性金属元素三种。铁、锰、铬三元素称为黑色金属元素,钋、镭和锕系元素属于放射性元素,其余都归于有色金属元素。金属是由金属元素组成的物质单质。例如,黄金和白银就是由金元素和银元素组成的物质。但是我们使用的金属材料大多数都不是由一种金属元素组成的,而是由两种或两种以上的金属元素和非金属元素组成的。凡是由两种以上元素组成的金属,我们称它为合金。大家熟悉的钢铁,就是由铁元素和碳元素等组成的铁合金。青铜是由铜、锡元素为主组成的铜合金。不锈钢是由铁、铬、镍和碳元素等组成铁铬合金钢。人们根据生产实践和科学实验,研制出千百万种合金材料,以满足生活和生产的需要,表

0-1 和 0-2 是根据金属化学成分和用途进行分类的、常见的两种分类法。从表 0-1 和 0-2 中可看出庞大家族的分族和成员。

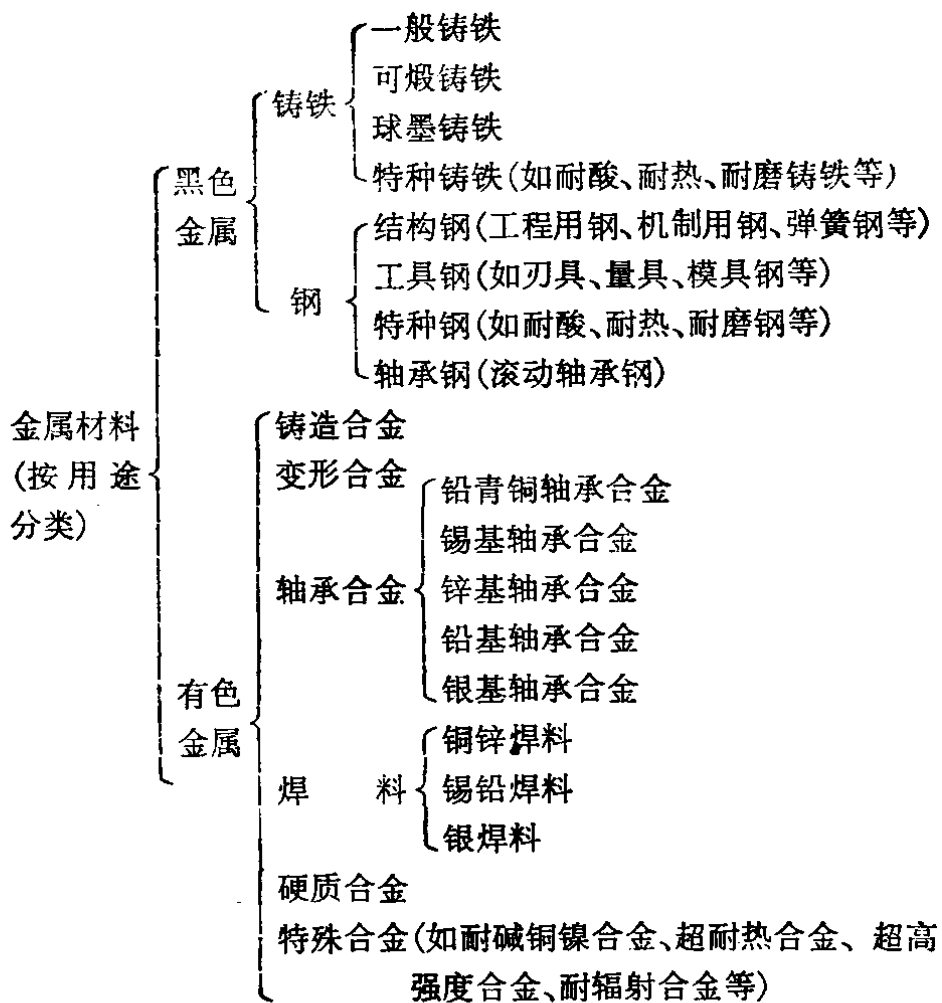
表 0-1



3. 严重的腐蚀, 惊人的损失

在上面的叙述中, 我们知道了金属在国民经济中的地位和作用, 金属是人类的宝贵财富。 一个国家的金属生产量高低, 标志着这个国家工业化程度及科学技术水平高低。但是,

表 0-2



金属也象人一样,在恶劣的环境条件下会发生“疾病”,在科学上把金属“生病”称为金属腐蚀。关于金属“疾病”的种类、起因和防治的方法,人们不见得都知道或了解。如钢铁在潮湿的空气、土壤或海水中会很快生锈腐烂,铜会产生铜绿,这些现象便是金属发生“疾病”——腐蚀的特征。现在世界上每年生产金属材料有七亿吨以上,人们有效使用的仅仅是 $\frac{2}{3}$,而有 $\frac{1}{3}$ 的金属因遭到腐蚀破坏而不能使用。这是一个多么惊人的数字!据国外报道,美国和苏联每年因腐蚀破坏致使设备报废而损失的钢铁,达到四千多万吨。据 1979 年资料,美国每年由于腐蚀引起的经济损失为 150~200 亿美元,苏联为

50~100 亿卢布, 日本为 90 多亿美元, 西德为 90 亿美元, 英国为 13.6 亿英镑。据我国原燃化部统计, 我国一个年产 1 万吨化肥厂, 每年因腐蚀而损失的钢铁材料达到 50~100 吨, 大型企业中尤其是氯碱、酸碱工厂更是严重。某化肥厂基本投资为 200 万元, 由于没有很好的防腐措施, 开工后每年因腐蚀造成的经济损失高达 100 万元, 投产仅三年, 大部分设备和厂房就因腐蚀严重而需要重建。1971 年燃化部供应部属的石油化工企业维修用钢材达到 40 万吨, 这些钢材足够制造万吨轮船 70 艘, 或铺设京沪铁路三条, 生产两吨载重汽车 24 万辆, 生产步枪 3200 万支, 生产大炮 5.6 万门。用来生产自行车和缝纫机那就更多了, 这是多么大的数字, 腐蚀造成的损失是多么惊人! 这里仅举出一个工业部门, 全国的损失就更惊人了!

腐蚀造成间接损失也是巨大的。一个工厂某个零部件或管线因腐蚀损坏了, 价值可能是几百元, 但引起停工停产, 每小时损失就可能上万元。电厂锅炉管爆炸, 换一、二根管子不超过千元, 但引起大片工厂停产, 其损失就惊人了。由于腐蚀还会引起原料和产品的流失。如某油田由于埋在地下的管线穿孔, 大量原油流失, 这类损失是无法计算的。

腐蚀带来生产中的跑、冒、滴、漏使有毒气体、液体不断放出, 污染环境, 危害人民健康。大量流失的可燃流体会引起爆炸和火灾, 造成人身事故。腐蚀使武器性能下降, 影响战备。金属腐蚀是严重的、普遍的, 损失是惊人的。

4. 四化与防腐

我国四化建设, 需要千百万吨各种金属。但是目前我国金属生产量是满足不了建设速度需要, 每年用大量外汇进口金属材料。因此, 在现今条件下, 研究防止金属腐蚀, 延长设

备使用寿命,节约金属,对四化建设有着极重要的意义。控制腐蚀不仅节约大量金属(也包括非金属)资源,同时也节约了生产材料和设备的能源及人力,并且可以减少污染,美化环境,给人类生活健康带来益处。

在国外,对腐蚀与防腐科学是很重视的,各国相应成立腐蚀研究机构。如美国的“腐蚀工程师协会”、“欧洲腐蚀学联盟”、“腐蚀与防护委员会”等等,对腐蚀与防腐的研究起着积极作用。美国一著名学者指出,如果不是及时牢靠地解决了盛装四氧化二氮的钛合金容器的应力腐蚀破裂问题,阿波罗登月计划会推迟许多年。法国的克拉高含硫油气田早就被发现了,但因耐硫化氢腐蚀新钢材及防护方法没有研制出来,推迟了很久才得以开发。1974年美国发表的“材料与人类需要”的材料政策报告中,明确提出了一些为解决材料需求问题而优先进行的项目,腐蚀研究被列为首位。

解放后,党和政府十分重视腐蚀与防护科学研究,1956年制订我国科学发展规划草案时,把腐蚀学科列入发展规划,1978年国家科委把腐蚀学科列入“1978~1985年科学技术发展规划纲要”里,成立了全国腐蚀与防护委员会机构。建国以来,我国在金属腐蚀和保护方面做了大量工作,取得了可喜的成绩,促进了生产发展,某些研究项目达到了国际先进水平。

电化学和缓蚀剂保护技术是一种新的金属防护技术,是一种重要的防腐蚀方法。电化学保护我国在五十年代开始研究试用,六十年代某些工程投产使用,七十年代很多工业普遍使用。1978年12月在福建省召开了全国首次电化学保护技术经验交流大会,会上介绍了很多成功经验,本书中某些例子是取材于这次会上的资料。

一、金属“疾病”——腐蚀的种种表象

我们在上面已讲到金属在恶劣的环境条件下会发生“疾病”，现在具体谈谈什么是恶劣环境、常见的金属“疾病”——腐蚀有哪几种。

(一) 腐蚀的温床

空气、水、盐、酸碱是人们生活的重要物质，人们一时一刻也离不了它们。可是，水、空气、酸碱盐却是金属的大敌。它们会在不知不觉之中毁掉巨大的金属物质和设备，下面我们来看几个有趣的实验。

图 1-1 玻璃缸里存放的是 1964 年浸泡在机油中的十几对滚珠轴承和钢球，这些轴承和钢球经过长达 15 年之久的浸泡，1979 年夏天我们把它取出观看，轴承和钢球光亮如初，而那些放在空气中的轴承和钢球，早已锈蚀腐烂了，连残骸也找不到了。为什么轴承钢球在机油中不锈蚀？我们再看图 1-2 实验。在二个玻璃罩中分别放入同样光亮的钢刀，左边玻璃罩内

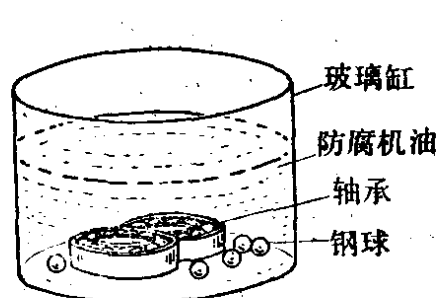


图 1-1 轴承在机油中浸泡

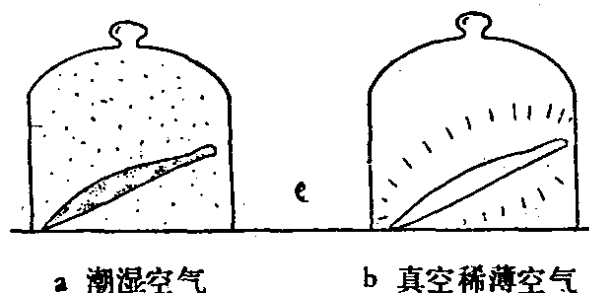


图 1-2 钢刀在玻璃罩中的腐蚀情况

含有潮湿空气,右边罩内是真空的。经过一段时间后,左边罩内钢刀光泽逐渐变暗,有些地方出现红色锈蚀斑点,再延长时间,斑点更多,刀逐渐锈蚀腐烂,可是右边真空罩内的钢刀仍保持着闪闪光泽,光亮如初。这种奇异现象给人们很大启发。

为什么金属(钢铁)在机油中和在真空中不易发生锈蚀,而在潮湿空气中容易锈蚀?人们经过多次反复实验和总结,认识到金属腐蚀与周围介质有关。什么叫金属的周围介质?和金属接触的物质,如水份、空气、土壤或酸碱盐溶液、有机液体(如上面实验用的机油)等,均可称为金属周围的介质。我们的祖先早在二千多年前便知道防腐知识。如最近陕西省出土的秦代(公元前 221 年)兵马俑的金属器械弓、箭、剑,还保持有

金属光泽。研究结果,证明这些器械上有防腐层(铬酸盐物质)以及长期与空气、水份隔绝有密切关系。

为了进一步了解介质对金属腐蚀破坏作用的影响,我们再来介绍另一种颇有趣味的实验。在一排玻璃干燥器的隔板上面放置着金、银、铜、铁、

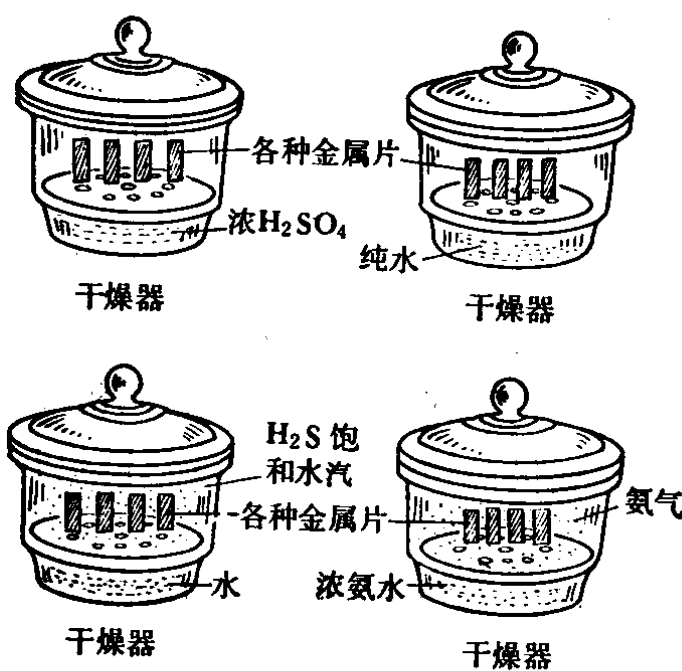


图 1-3 金属的腐蚀试验

锡、锌、铝、铅、镍和钢等试片。干燥器隔板下面盛的液体分别是:浓硫酸,纯水,含 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 的饱和水溶液,浓盐酸和浓氨水溶液等,如图 1-3 所示。经过一些时间以后,我们发现放在浓硫酸上面的各种金属片都保持着光亮的金属光泽,没

有腐蚀。放在纯水上面的金属片,有一些金属(锌、铜、铅)光泽稍稍变暗了,金、银、锡、铝和 α -黄铜仍保持光亮的金属光泽,钢和铁则出现棕红色锈斑点。放在饱和 CO_2 水溶液中的金属片和纯水中所产生的结果差不多,但是腐蚀发生得似乎更快一些。放在饱和 H_2S 水溶液上的金属片会很快地发生变化。铜在几分钟以内就会失去金属光泽,一天后,就变为黑色了。银也逐渐变为暗色,钢铁在两周内就会生成一层非常薄的、比较疏松的深棕色锈斑。铅一刻变暗,只有金、锡和铝保持金属光泽。在饱和 SO_2 水溶液上的金属片变化较快,钢和铁在几小时内变暗,一天后全部变黑了。锌、镍、铜、铅也发生颜色改变。金、银、铝仍有金属光泽。在浓盐酸溶液上的金属片,锌的腐蚀最快,钢、铁和铝次之,铜、镍、锡、铅也有腐蚀现象,只有金、银颜色不变化。浓氨水上的结果与上面的酸溶液的情况形成了鲜明的对照。铜很快就“患病”——受到了严重的腐蚀,但钢铁不发生变化,银的颜色虽有些改变,金仍保持着金属光泽。

上述这些实验,给我们很大启示,不同金属在同一种介质中腐蚀不同,同一种金属在不同介质中腐蚀不同。我们发现金属在干燥气体中(浓硫酸的干燥器)几乎不发生腐蚀,在潮湿空气尤其是含有 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 HCl 、 NH_3 的空气中,金属容易腐蚀。这些介质和自然界中的大气、海水、土壤一样,是金属腐蚀的温床。这就是为什么我们家里用过的菜刀必须擦干净,否则第二天菜刀便会生锈的原因。这也是为什么靠近海边的自行车比内地容易生锈的原因。

(二) 腐蚀的表象

金属的“疾病”有多种多样,即腐蚀的表象众多,下面介绍

几种特殊的金属“疾病”，以便人们认识和防治。

1. 金属长“肿瘤”

什么是金属长“肿瘤”病呢？它有哪些特征和表象？人们长“肿瘤”有两种，一种在体外，一种在体内。金属长“肿瘤”也有两种。如某些金属(钢铁)在含硫化物或酸碱盐中使用，常常发现其表面产生“肿瘤”(鼓泡)，有时发现“肿瘤”长在金属内部。在腐蚀学科中把金属表面长的“肿瘤”称为氢鼓泡，把金属内部长的“肿瘤”称为“氢脆”，统称为氢腐蚀。金属发生氢腐蚀后，机械性能下降，尤其是发生“氢脆”时，由于这种破坏往往没有先兆而不易被人们事先觉察，危险性特别大，一旦发生，常常会造成灾难性事故。如含硫高的气井的油管和输气管道突然断裂与爆炸；化肥厂的高压加氢塔及水煤气罐的突然炸裂，多数是由于 H_2S 产生的氢腐蚀造成的。在工业上有很多生产工艺操作涉及到有氢产生的过程，都有可能发生氢腐蚀。如锅炉的酸洗、油、气井的酸化压裂、炼油厂的加氢装置、电解和电镀、水冷式反应堆的高温运行等设备，都容易发生氢腐蚀。氢腐蚀的特征和表象是金属肿大和机械强度大大降低，而金属外表则观察不到腐蚀痕迹。

“氢脆”是怎样发生的？研究指出，是由于金属与酸或碱溶液作用，尤其是在含有硫化物条件下，在金属表面上产生的原子氢容易钻入金属内部晶格中，富集在晶间碳化物上。如果晶体上有小的缺陷存在，这些原子氢可能在那里又重新结合成为分子氢，在金属中产生很大的内压力，这种内压力有时高达几千个大气压，大大地降低了金属机械强度，使金属的性质变脆(氢脆的名称便是由此而来)。如果发生了“氢脆”的金属又受到超过临界值的拉应力作用，金属就会断裂。“氢脆”问题，世界各国都比较重视，研究众多，各种解释“氢脆”的机

理纷繁,也未统一。但是,在工业上防止和抑制金属“氢脆”的产生的研究则取得了较大的成绩,由氢脆腐蚀引起的事故大为减少。

2. 金属出“天花”

人得了天花,治疗不当,就要留下麻点。金属患了“天花”病,也要出现麻点。金属有麻点在腐蚀科学上称为点蚀或孔蚀。什么是金属的点、孔蚀呢?金属在腐蚀介质(如氯化物)中受到的腐蚀,而腐蚀集中在个别小点上,并且腐蚀深度较大,这类腐蚀称为点蚀。点蚀带来的后果不仅是消耗金属,危险的是孔蚀会引起物料流失,油、气管或罐漏失,会引起爆炸火灾。据统计,化工设备约有15~20%的腐蚀破坏是由于孔蚀发生的,生产中的跑、冒、滴、漏主要是由孔蚀引起的。

孔蚀是怎么产生的呢?研究指出,金属(如钢铁)在含有氯化物或卤化物的介质中,由于氯离子(Cl^-)体积小,活性较大,穿透钢铁表面膜能力强,容易破坏金属表面的氧化膜,被破坏的膜的点再向深处扩展腐蚀,便成为小点或小孔,孔蚀便发生了。图1-4是18Cr8Ni不锈钢在氯化物溶液中发生点蚀的图示。图1-5是1X₁₈H₉不锈钢在溴化钠和氯化钠溶液中发生点蚀情况的照片。从照片可以看出,氯化钠溶液中的

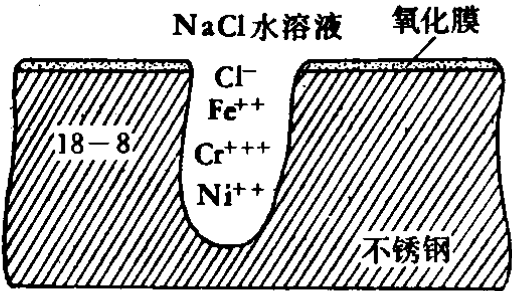


图 1-4 18Cr8Ni 不锈钢
在 NaCl 液中的点蚀

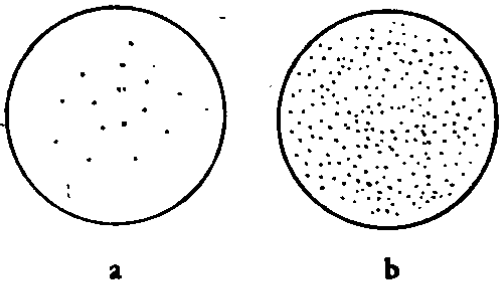


图 1-5 1X₁₈H₉ 不锈钢在
0.5 N NaBr(a)及 0.5 N NaCl
+ 0.001 N HCl(b)点蚀