

汽车维修行业工人技术等级培训教材



高级汽车维修漆工 培训教材

赵社教 主编



電子工業出版社

PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
[http:// www.phei.com.cn](http://www.phei.com.cn)

汽车维修行业工人技术等级培训教材

高级汽车维修漆工 培训教材



赵社教 主编

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 提 要

本书共十二章,主要包括金属腐蚀与防护,焊接与切割,电工知识,涂料知识,涂料制造技术,涂装技术及设备,涂层性能测试技术,车辆翻新与碰撞修理,修补涂装质量管理,涂装车间设计基础,涂料及涂装技术的发展,车辆技术管理等。

本书取材新颖,内容实用,条理清楚,图文并茂,可作为高级汽车维修漆工技术等级培训教材和自学用书,也可供汽车技术管理人员以及有关专业的广大师生阅读参考。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

高级汽车维修漆工培训教材/赵社教主编. —北京:电子工业出版社,2003.9

汽车维修行业工人技术等级培训教材

ISBN 7-5053-9090-2

I. 高… II. 赵… III. 汽车-喷涂-技术培训-教材 IV. U472.44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 075390 号

责任编辑:夏平飞 李 洁 特约编辑:郭茂威

印 刷:北京市天竺颖华印刷厂

出版发行:电子工业出版社 <http://www.phei.com.cn>

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

经 销:各地新华书店

开 本:787×980 1/16 印张:14 字数:310 千字

版 次:2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月第 1 次印刷

印 数:5000 册 定价:22.00 元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系。联系电话:(010)68279077

前 言

为加强职业技能鉴定工作,加快推行职业资格证书制度,促进劳动者素质的提高,2000年12月8日,劳动和社会保障部对此提出了《关于大力推进职业资格证书制度建设的若干意见》,意见内容对我们组织班子编写《汽车维修行业工人技术等级培训教材》提供了具有指导作用的出版依据。

电子工业出版社是教育部认定的“国家教材出版基地”,本着为企业完成培训计划,开展岗位培训,逐步使所有从事国家规定职业(工种)的职工达到相应职业资格要求,现根据与《交通行业工人技术等级标准》中的五个汽车维修工种相对应的《职业技能鉴定规范》的培训大纲,按各工种初、中、高三个技术等级划分,编写了一套《汽车维修行业工人技术等级培训教材》,分别是《(初级、中级、高级)汽车维修工培训教材》,《(初级、中级、高级)汽车维修电工培训教材》,《(初级、中级、高级)汽车维修漆工培训教材》,《(初级、中级、高级)汽车维修钣金工培训教材》,《(初级、中级、高级)汽车检测工培训教材》,共计15分册。

本书由赵社教主编,参加编写工作的还有崔选盟、张宪生、黄会奇、廖发良、李全利、郭建明、刘建伟、任春晖、宋晓华、周勇、孙召利等同志。

本书初稿完成后,由陕西交通职业技术学院汽车系崔选盟主任与主编进行了复核、定稿。在编写过程中得到了西安交通大学王新生教授的大力帮助,在此表示衷心的感谢。

由于我们水平有限,书中难免有疏漏之处,恳请广大读者批评指正。

编 者

《汽车维修行业工人技术等级培训教材》

编审委员会

主任：刘浩学

委员：龙凤丝 秦川 董元虎 马强骏 伍少初

王生昌 张美娟 廖学军 王库房 赵春奎

罗金佑 赵社教 陆永良

目 录

第一章 金属腐蚀与防护	1	三、电阻焊机的构成和使用	30
第一节 金属腐蚀的原因及分类	1	四、电阻点焊技术	33
一、金属腐蚀的基本原因	1	第三节 铝材焊接	36
二、金属腐蚀的分类	2	一、铝材的焊接特点	36
第二节 金属腐蚀的机理	3	二、铝及铝合金的焊接	36
一、电化学腐蚀	3	第四节 等离子切割技术	39
二、电化腐蚀	4	一、等离子切割原理	39
三、干蚀原理	8	二、等离子切割设备	41
第三节 金属腐蚀的防护	8	三、等离子切割工艺参数	42
一、钝态法	9	第五节 塑料焊接	43
二、覆膜法	9	一、塑料焊接的原理及特点	43
三、环境处理法	10	二、塑料焊接的种类	43
四、阴极保护法	10	三、塑料焊接的原则	45
第四节 汽车车身的腐蚀防护	12	四、塑料的焊接过程	45
一、汽车制造时采用的防腐方法	12	思考题	48
二、车身易产生腐蚀的部位及防腐方法	13	第三章 电工知识	49
三、防腐材料及其使用方法	15	第一节 电工学基础知识	49
思考题	17	一、电路知识	49
第二章 焊接与切割	19	二、磁与电磁	52
第一节 惰性气体保护焊	20	第二节 半导体基础	53
一、惰性气体保护焊的概念和工作原理	20	一、半导体的导电特性	53
二、惰性气体保护焊的优点	21	二、晶体二极管	54
三、气体保护焊的焊接设备	22	三、晶体三极管	55
四、二氧化碳气体保护焊的工艺参数	23	第三节 汽车电器	58
五、气体保护焊的基本操作方法	25	一、汽车电器的组成及特点	58
六、使用气体保护焊时的注意事项	27	二、电源系	59
七、气体保护焊的焊接缺陷及产生的原因	27	三、点火系	61
第二节 电阻点焊	29	四、起动系	63
一、概述	29	五、照明及仪表	63
二、压力电阻焊的三个重要参数	29	六、附属电器	64
		思考题	64

第四章 涂料知识	65	三、典型乳胶漆的配方(仅介绍建筑用乳胶漆)	106
第一节 特种涂料的概述	65	思考题	107
一、特种涂料的概念	65	第六章 涂装技术及设备	108
二、特种涂料的分类	65	第一节 电泳涂装及设备	108
三、特种涂料的主要特征	69	一、概述	108
第二节 特种涂料——耐热涂料(耐热漆)	69	二、电泳涂装的机理及特点	108
一、耐热漆的作用及类型	69	三、电泳涂装设备	111
二、有机硅耐热涂料	70	四、电泳涂装工艺及参数	113
三、无机硅耐热涂料	73	五、电泳涂装中涂膜病态及解决办法	115
第三节 特种涂料——光功能涂料	74	第二节 自动静电喷涂及设备	117
一、发光涂料	74	一、高速旋杯式自动静电喷涂的特点	117
二、选波吸收涂料	75	二、自动静电喷涂设备	118
三、蓄光、荧光涂料	77	三、高转速自动旋转式静电喷枪的施工参数	121
四、道路标线涂料	79	四、自动静电喷涂机的工艺布置	122
第四节 汽车上使用的特种涂料	81	第三节 HVLP 喷涂设备及技术	123
一、电泳涂料	81	一、HVLP 喷涂技术的特点	124
二、PVC 涂料	82	二、HVLP 喷涂技术中的关键设备	124
三、防声、绝热涂料	83	第四节 美术型涂装	128
四、贴底涂料	84	一、美术型涂装的特点	128
思考题	85	二、模拟木纹	129
第五章 涂料制造技术	86	三、模拟锤纹	130
第一节 涂料的基本生产工艺及设备	86	四、模拟大理石纹	132
一、涂料生产的主要设备	87	五、模拟冰花	133
二、涂料的基本生产工艺	89	思考题	135
三、涂料产品的质量检验	91	第七章 涂层性能测试技术	136
第二节 溶剂型涂料的生产工艺	93	第一节 涂层机械性能测试	136
一、醇酸树脂涂料	94	一、测试样板的制备	136
二、聚酯汽车面漆	94	二、涂层附着力的测试	137
三、高固体分丙烯酸氨基烘漆(汽车面漆)	95	三、涂层柔韧性的测试	138
四、丙烯酸金属闪光漆	95	四、涂膜硬度的测试	139
第三节 粉末涂料的生产工艺	97	五、涂膜耐冲击性测试	141
一、粉末涂料的组分及要求	97	六、涂膜的耐磨性测试	141
二、粉末涂料的制造工艺及过程	98	第二节 涂层色泽测试(装饰性测定)	142
三、典型粉末涂料生产	99	一、涂层颜色测试	142
第四节 乳胶漆的生产工艺	102	二、涂层光泽性测试	143
一、乳胶漆的配方设计	102	三、涂膜的雾影检测	145
二、乳胶漆的制造工艺	104	四、鲜映性测试	145

第三节 涂层耐久测试	147	二、平面图说明及车间组成面积	196
一、涂膜耐物理变化性能的测定	147	三、工艺施工平面图	196
二、涂膜耐化学及耐腐蚀性测试	148	思考题	197
三、耐久性测试	149	第十一章 涂料及涂装技术的发展	198
思考题	150	第一节 涂料的生产现状及发展趋势	198
第八章 车辆翻新与碰撞修理	151	一、国内新型涂料的生产状况	198
第一节 车辆翻新	151	二、国外新型涂料的生产现状	199
一、车辆翻新概述	151	三、国内外涂料发展前景	200
二、车辆翻新的内容	151	第二节 涂装技术现状与发展趋势	200
三、车辆翻新工艺	152	一、阴极电泳涂装工艺	201
第二节 车辆碰撞后的修理	156	二、静电喷涂工艺	201
一、车辆碰撞损坏的类型	156	三、粉末静电喷涂工艺	201
二、车辆碰撞修复的主要程序	157	四、高红外快速固化技术	201
三、车身矫正	158	五、反渗透(RO)技术	202
四、车身测量	162	六、机器人喷涂技术	203
思考题	166	思考题	203
第九章 修补涂装质量管理	167	第十二章 车辆技术管理	204
第一节 涂装质量控制	167	第一节 概述	204
一、涂装三要素	167	一、车辆技术管理的意义	204
二、涂装环境	169	二、车辆技术管理的原则	204
三、影响涂装质量的因素	171	三、车辆技术管理的内容及要求	204
第二节 涂装质量标准及要求	173	第二节 车辆的基础管理	206
一、汽车涂装常用的国家检测标准	173	一、车辆的装备管理	206
二、汽车车身涂装质量评定法	174	二、车辆技术档案的建立和管理	206
三、客车车身大修后的涂层检验要求	181	三、技术状况等级的鉴定与划分	207
思考题	181	四、技术经济定额的制定和考核	208
第十章 涂装车间设计基础	183	第三节 车辆的使用管理	209
第一节 设计原则及基础资料	183	一、新车接收和使用前应做的工作	209
一、原始资料	183	二、车辆的日常维护	210
二、设计基础数据	184	三、车辆在一般情况下的使用	210
三、设计原则的确定	185	四、车辆在特殊条件下的使用	211
第二节 涂装工艺过程及设备的确定	187	第四节 车辆的维修管理	214
一、主要工艺过程及处理方式的确定	187	一、汽车检测诊断的目的和作用	214
二、设备与选择	191	二、车辆维护	214
第三节 平面布置设计	194	三、车辆修理	215
一、平面布置的初步设计	194	思考题	216

第一章 金属腐蚀与防护

金属表面与其周围介质发生的化学或电化学反应,使金属遭到腐蚀破坏的现象称为金属腐蚀。金属遭到腐蚀的后果是非常严重的。腐蚀会使金属表面失去光泽,变得锈迹斑斑;会使仪器仪表丧失精度而报废。金属一旦发生腐蚀而不及时采取措施,会使腐蚀的程度越来越大,越来越深,使得金属构件或工件丧失机械性能而报废;同时,金属腐蚀也是一种资源浪费,其程度是非常惊人的,世界上每年因腐蚀造成的钢铁损失占钢铁产量的 $1/5 \sim 1/4$ 。

金属腐蚀给汽车使用带来的麻烦也是非常大的。由于金属腐蚀,使车身的表面涂层出现斑点缺陷,甚至产生涂层剥落;严重时车身板件腐蚀穿孔、板件松脱、车身构件强度和刚度降低等。因此,金属腐蚀给国民经济造成的损失巨大,应当做一项重大难关来攻克,力争将腐蚀降到最低程度。

第一节 金属腐蚀的原因及分类

一、金属腐蚀的基本原因

金属是以稳定状态的氧化物、硫化物、碳酸盐等存在于大自然的矿石之中,经过开采、冶炼而成的较纯金属。由于金属不是十分稳定,它会与大自然中的水、氧接触,生成多种金属氧化物或氢氧化物。而且由于金属氧化物的存在,又会加速金属的腐蚀过程。即使是金属提供较好的存放条件,如果不采取必要的防护措施,也不可避免金属腐蚀的发生,只能降低金属腐蚀的进度。所以金属腐蚀的基本原因是金属本身和金属周围的介质,即内因和外因。

1. 金属腐蚀的内部原因

(1) 金属的金相组织不均匀,给腐蚀介质提供可乘之隙,其金相组织越细密,抗腐蚀的能力就越强;同样,金属的成分越纯,其化学稳定性越好,抗腐蚀的能力也就越强。

(2) 金属表面的物理状况不均匀,加工后造成的变形、应力分布不均等,都会使金属在这些部位的金相组织产生不同程度的破坏,也是受腐蚀的部位,如棱角、边缘、弯板折弯部位、切割钻孔、焊接位置等处就是发生腐蚀的部位。

2. 金属腐蚀的外部原因

(1) 加工污染引起的腐蚀。如果工序处理不彻底,在金属表面留有酸、碱、盐等附属介质;在金属材料及其产品的加工、运输、储存等过程中,很难避免人为的与自然界接触而产生腐蚀。

(2) 大气中的污染物成分对金属的腐蚀。如工业粉尘、灰尘、农药及 CO_2 、 SO_2 等物质,它们与大气中的水分反应后使金属产生腐蚀。

(3) 化学品引起的腐蚀。金属腐蚀的基本原理就是化学反应所引起的,如果金属受到酸碱盐类化学品的浸渍,腐蚀就不可避免。

(4) 金属表面被水浸湿,或淋湿,或在潮湿的地方存放,都会产生腐蚀。水来源于雨水、水蒸气,特别是沿海地区,空气中水分含有大量的盐雾,而且温度较高,金属表面会形成露水膜而使产品腐蚀。

(5) 温度变化引起的腐蚀。由于温度变化,会使空气中的水分凝结在金属表面而形成露水而加速腐蚀。

二、金属腐蚀的分类

1. 按照腐蚀的过程分类

(1) 化学腐蚀

化学腐蚀就是金属在各种化学介质的作用下所受到的腐蚀。化学腐蚀又可分为在气体中腐蚀和在不导电溶液中的腐蚀。

金属在轧制、焊接、热处理过程中,因高温氧化而在其表面生成的氧化皮(腐蚀);经过表面处理后未及时采取防腐措施,因裸露的金属又会产生再度氧化(腐蚀);电镀过的工件在常温下放置一段时间后,其表面光泽也会变暗(腐蚀)。这些现象就是金属在气体中被腐蚀。金属在不导电溶液中也会产生腐蚀。如盛有石油产品的油箱(油桶),也会受到其中硫化物的作用而产生腐蚀。所以,焊接种类中的二氧化碳保护焊、亚弧焊,就是为了在焊接时避免金属氧化;在油箱的内壁表面也涂有耐油涂层,以保护油箱免遭腐蚀。

(2) 电化学腐蚀

电化学腐蚀就是金属在与其周围电解质溶液接触时,由于电流的作用而产生的腐蚀。它的原理和原电池一样。电化学腐蚀也可分为:空气腐蚀、导电介质腐蚀及其他条件腐蚀。金属在潮湿空气中产生的腐蚀就称为空气腐蚀;金属在各种导电介质(如雨水、酸碱盐溶液等导电液体)产生的腐蚀就是导电介质腐蚀。其他条件腐蚀就是指地下铺设的管道、构件等,受到土壤中各种腐蚀介质的作用而产生的腐蚀现象。在两种金属接触的部位最容易发生电化学腐蚀。

2. 按照腐蚀的现象和原因分类

(1) 晶间腐蚀。在金属金相组织中的微小晶粒的四周发生的腐蚀现象就称为晶间腐蚀。在不锈钢或某些合金钢的焊接处、在金属缓慢加热和冷却的地方,以及所含的碳处于过饱和状态时,都易发生晶间腐蚀。另外,由于加工工艺的不合理性,使得晶界区形成阳极而一般晶粒内部为阴极,从而使金属晶间发生腐蚀。金属组织不纯或含有杂质也容易造成晶间腐蚀。

(2) 电偶腐蚀。两种金属处于电解质溶液之中,产生类似于原电池的腐蚀现象就是电偶腐蚀。电极电位较高的为阳极,阳极部分被腐蚀,若阴极的面积较大,则阳极很快被腐蚀。如车身铁蒙皮用铝铆钉铆接,经过一段时间后,铆钉与蒙皮之间就会产生松脱,原因就是在使用过程中,车身受到雨、雪及空气中有害介质的浸渍而形成电解质,使得铁蒙皮与铝铆钉

之间发生电偶腐蚀。

(3) 缝隙腐蚀。如果金属机体存在有外露的缝隙(裂缝),由于腐蚀的作用而使缝隙越来越深,缝隙的宽度也越来越大。这是由于在缝隙中容易积存水分、电解质等,在缝隙内的溶解氧与金属的接触面积大,容易与金属反应而使得缝隙内缺氧,而缝隙外的含氧量较大,这样就形成氧浓度差电池,使缝隙内形成阳极,又因面积小而腐蚀的速度快,最终使缝隙变得越来越深;另外,由于腐蚀后的产物——铁离子浓度在缝隙的内外也形成一种浓差电池,缝隙外部的金属成为阳极,从而使得缝隙越变越宽。例如,在钢铁表面生成的氧化膜就是阴极,钢铁本身作为阳极。如果氧化皮发生裂缝,就会产生电偶腐蚀,裂缝越来越深,氧化皮的面积也越来越大、越来越厚。

(4) 点蚀。出现在金属表面上的点或微孔面积上的腐蚀称为点蚀,也称孔蚀或小孔腐蚀或穴蚀。这对不锈钢、镀锌钢板的危害最大。点蚀的原因类似于缝隙腐蚀,也就是说在点蚀孔内呈局部阳极,而外部的氧化膜呈阴极,这就容易引起电化学腐蚀。如果电镀件表面的保护膜有微小破坏,加上表面被污水、铁锈或其他腐蚀介质玷污,也容易引起点蚀,而使保护膜的破坏程度越来越大,并影响表面光洁度。镀锌钢板制成的水桶是最常见的腐蚀现象。

(5) 积物腐蚀。在金属表面积存有腐蚀性的固体、液体介质所引起的腐蚀就称为积物腐蚀。积物腐蚀包括:附着物腐蚀、残留液体腐蚀、水垢腐蚀等几种形式。

积液腐蚀。由于金属表面形状及存放的场地所限,不可避免地在表面上积存有各种腐蚀介质。这些积液的数量少,其浓度容易快速升高,液体的 pH 值变化程度大,加快了电化学腐蚀的速度。如在露天存放的设备、停止运转的设备残液未清理干净、海上船舶的各个角落等,多容易发生此类腐蚀。当然,在汽车车身上也容易产生此类腐蚀。

沉积固体腐蚀物。此类腐蚀物包括:设备上黏附的灰尘、水垢及其他一些沉积物等。此时,污垢物部位呈现阳极而加速了腐蚀。水垢的裂缝则容易产生浓差电池腐蚀及缝隙腐蚀。

(6) 电蚀。电蚀也称电解腐蚀,这在日常生活中经常遇到。如为了安全,各种用电设备在地表下插有接地线,同时在土壤中又有各种用途的地下管道及其他金属设施,在接触地面的土壤中又常常存有可溶性电解质。这样就无形中成为一组范围更大的、杂乱的导体,管道及其他金属设施都成了阳极而被腐蚀。同样,如果电焊的接线错误,引起的电腐蚀就更为严重。

(7) 露点腐蚀。因空气温度降低而使水蒸气凝结成液态露附着在金属表面上所发生的腐蚀就是露点腐蚀。如果在金属表面还存有灰尘或其他的固体腐蚀物,如盐类、碱类、酸类等,可使腐蚀加剧。

第二节 金属腐蚀的机理

一、电化学腐蚀

电化学腐蚀就是在腐蚀的同时有电流产生,其机理如同原电池一样。由于金属表面状

态的不均匀,如金属的化学成分不均匀、表面凹凸不平、表面成分不均匀(表面黏、存物)等。造成水膜下面的金属表面区域不同,电位也不同,使各区域间形成电位差。水膜作为电解质将两个相邻的不同电位的区域连接起来,金属作为传电导体,即就形成了短路电池。在金属表面就形成了许许多多这样的微型电池,金属表面就被这样的微型电池腐蚀。

二、电化腐蚀

电化腐蚀就是金属受到液体浸渍时发生的腐蚀现象,其反应机理可用以下的实验解释。

若将铁的试样浸渍在水中,特别是在电解质溶液中,由于铁的表面总会有少量的铁原子溶解在水中而成为铁离子,并发生如下所示的可逆反应,直至达到化学平衡为止。



将此式推广到一般金属(M),则有:



正反应是铁或金属放出电子e而溶解为离子的反应,是氧化反应,电化学中称其为阳极反应。此时,铁或金属就被腐蚀。逆反应是铁离子接受到电子而重新还原为金属铁的反应。电子所带的负电荷使铁与溶液之间形成电位差,或称电极电位。如果没有其他因素影响,当电极电位达到一定值时,正逆反应速度相等而达到平衡状态。按理,此时铁的腐蚀就自然停止了,但水中总是有或多或少的氢离子存在。



纯水中的氢离子浓度约为 10^{-7}g/L ,通常用 pH 值表示,即

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$$

在酸性溶液中,pH 值小于 7;在碱性溶液中,pH 值大于 7。因此,水中的氢离子就会与电子结合而生成氢气排出,而铁则被腐蚀。



所以,铁与溶液之间始终存有电位差,也就不能达到平衡状态,腐蚀也就继续进行。由于酸性溶液中的氢离子含量高,则铁的腐蚀速度就越快。如果 pH 值较高(10~12 之间),说明溶液中的氢离子少,铁就很难被腐蚀。若 pH 值很高(大于 14)时,则浓度高的氢氧根离子(OH)对铁也有一定的腐蚀作用,对铝的腐蚀性更大。

另外,在阴极(溶液中)还有第二个反应,即在含有水分的空气中,含有溶解氧的溶液中,多会发生此类反应:



溶液中的氧在得到电子而成为氢氧根离子的同时,铁也就不断地释放电子,从而使大量的电子在金属内部形成电流,破坏了阳极的化学平衡,加快了铁的阳极腐蚀速度。

由于式(1-4)消耗了大量的氢离子,而将氢氧根离子留在溶液中,加上式(1-5)所生成的氢氧根离子,就与溶液中的铁离子反应而生成氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$,并沉积在阴极上,这就是阴极上的第三个反应:



氢氧化铁容易脱水而生成常见的铁锈,即三氧化二铁(Fe_2O_3)。同样,单一金属由于其组织不是很纯,存在有杂质或合金成分,如碳素钢中有渗碳体、铸铁中有石墨,它们的电极电位比铁高,只要存在电解质,金属就容易被腐蚀。

通过以上的分析可知,介质中的 H^+ 、水中的氧都会引起电化腐蚀。因此,只要具备了腐蚀电池的三个基本条件,即电位差存在、有电解质溶液、金属之间相互接触,就会产生腐蚀。防止电化腐蚀的措施也就从这三个方面着手。

1. 电极电位与金属腐蚀

电极电位是形成电位差的根本,它是金属的本身属性。不同金属的电极电位高低不同。只要测出金属在电解质中的电极电位(用电位差计测量),就可知道该金属的活泼程度,即其被腐蚀的难易程度。金属的电极电位越低,其化学性质越活泼,也就越容易被溶入电解质而腐蚀。反之,金属的电极电位越高,则其化学性质越稳定。如果金属的电极电位为正值,此金属就呈惰性,遭受的腐蚀的可能性就越小。表 1-1 为部分金属在 25°C 水中的标准电极电位。

表 1-1 在 25°C 的水中部分金属的标准电极电位(E°)

金属电极	电极反应	电极电位 (V)			金属电极	电极反应	电极电位 (V)		
锂 Li/Li ⁺	Li = Li ⁺ + e	-3.01	阳极 ↑	活性 ↑	镉 Cd/Cd ²⁺	Cd = Cd ²⁺ + 2e	-0.402	阳极 ↑	活性 ↑
铷 Rb/Rb ⁺	Rb = Rb ⁺ + e	-2.98			铊 Tl/Tl ⁺	Tl = Tl ⁺ + e	-0.335		
钾 K/K ⁺	K = K ⁺ + e	-2.92			钴 Co/Co ²⁺	Co = Co ²⁺ + 2e	-0.27		
钡 Ba/Ba ²⁺	Ba = Ba ²⁺ + e	-2.92			镍 Ni/Ni ²⁺	Ni = Ni ²⁺ + 2e	-0.23		
锶 Sr/Sr ²⁺	Sr = Sr ²⁺ + 2e	-2.89			锡 Sn/Sn ²⁺	Sn = Sn ²⁺ + 2e	-0.140		
钙 Ca/Ca ²⁺	Ca = Ca ²⁺ + 2e	-2.84			铅 Pb/Pb ²⁺	Pb = Pb ²⁺ + 2e	-0.126		
钠 Na/Na ⁺	Na = Na ⁺ + e	-2.713			氢 PtH ₂ /H ⁺	H ₂ = 2H ⁺ + 2e	-0		
镁 Mg/Mg ²⁺	Mg = Mg ²⁺ + 2e	-2.38			铜 Cu/Cu ²⁺	Cu = Cu ²⁺ + 2e	+0.36		
铍 Be/Be ²⁺	Be = Be ²⁺ + 2e	-1.70			铜 Cu/Cu ⁺	Cu = Cu ⁺ + e	+0.52		
铝 Al/Al ³⁺	Al = Al ³⁺ + 3e	-1.66			汞 Hg/Hg ²⁺	Hg = Hg ²⁺ + 2e	+0.70		
锰 Mn/Mn ²⁺	Mn = Mn ²⁺ + 2e	-1.05			汞 Hg/Hg ⁺	Hg = Hg ²⁺ + 2e	+0.798		
锌 Zn/Zn ²⁺	Zn = Zn ²⁺ + 2e	-0.763			银 Ag/Ag ⁺	Ag = Ag ⁺ + e	+0.799		
铬 Cr/Cr ²⁺	Cr = Cr ²⁺ + 2e	-0.71			铂 Pt/Pt ²⁺	Pt = Pt ²⁺ + 2e	+0.86		
铬 Cr/Cr ³⁺	Cr = Cr ³⁺ + 3e	-0.56			金 Au/Au ⁺	Au = Au ⁺ + e	+1.7		
铁 Fe/Fe ²⁺	Fe = Fe ²⁺ + 2e	-0.44						阴极 ↓	惰性 ↓

从表中可以看出,上部金属的电极电位越来越低,而下部金属的电极电位越来越高,因而,根据电化腐蚀的原理,上部活泼金属总能置换下部惰性金属,如:



Zn 成阳极失去电子而被氧化腐蚀,而 Fe 成阴极得到电子,被还原、保护。所以,在铁板上镀锌可保护铁板不被腐蚀,同时能增强板面的光洁度。

同理可知,采用铝铆钉铆接铁皮,在使用过程中容易出现铆接松动。其原因就是在水分的作用下,由于铝的电极电位低于铁的电极电位 ($-1.66/-0.44$),保护了铁皮而腐蚀了铝铆钉所致。

以上的分析是在断路情况下的电极电位。但在实际中,金属表面上的阴极与阳极之间通常存有导通的电路。由于有电位差,因而也就有电流通过,同样也就有腐蚀的产生。因腐蚀而使电位差越来越小,并趋于接近,此时的状态就称为腐蚀电位,用 E_{cor} 表示。此时对应的电流就是腐蚀电流,用 I_{cor} 表示。它们之间的比值就是极化电阻 R_p 。如果极化电阻越小、腐蚀电位越高,则腐蚀电流就越大;相反,腐蚀电流就越小。如在金属表面涂上一层防锈涂层,或生成一层电阻较大的钝化膜,就可增大极化电阻,降低腐蚀。

2. 金属腐蚀速度的测定

在上述分析中,由于铁等金属都是良好的导体,电阻很小,电子可在金属内部迅速运动,即放电速度极快。而金属表面上,由于各种阻力的存在而使得金属离子的运动速度总是低于电子的运动速度。如金属表面上存在的氧化膜、涂层等。此时所引起的过电压 E 与外部电流 I 的关系就称为塔费尔方程:

$$E = \alpha + \beta \lg I$$

α 、 β 均为常数, β 为塔费尔曲线的斜率, α 为塔费尔常数。假定:阴极区的塔费尔常数为 β_a ,阳极区为 β_c ,极化电阻为 R_p ,则腐蚀电流为:

$$I_{\text{cor}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2303(\beta_a + \beta_c) R_p} = \frac{B}{R_p}$$

此方程称为线性极化方程。根据法拉第定律,因直流电通过而发生电解时,在电极上释放出的物质的量正比于它所通过的电荷量(电荷量=电流×时间),也就是说腐蚀速度与电流成正比。因此,根据线性方程可以很简单地测定或计算出金属的腐蚀速度。若以经验常数取代线性方程中的 B ,则腐蚀速度为:

$$C = \frac{B'}{R_p} \quad [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$$

式中 R_p ——极化电阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)。

对于铁而言,开始试验时,腐蚀速度高, B' 值为 310,此后,随着铁锈的生成,极化电阻也随着增大, B' 也降到 20~30,腐蚀速度降低。因此,利用此方程和曲线就可用电化法来测定各种金属在各种环境下的腐蚀速度;同样用此法也可测定涂层、缓蚀剂等的防腐效果。

3. 金属腐蚀与 pH 值的关系

根据以上的分析,电位差是金属腐蚀的驱动力,而溶液中的氢离子浓度,即 pH 值是腐蚀的决定因素,它们之间的关系见图 1-1。图中的纵坐标为腐蚀电位,

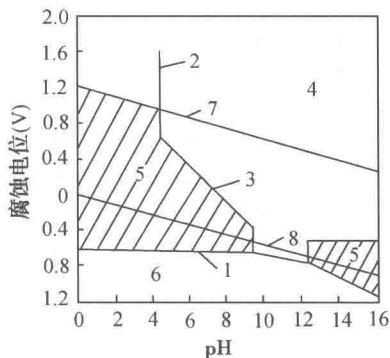
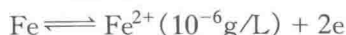


图 1-1 Fe—H₂O 系统的电位—pH 状态图

1、2、3—三种边界状态;4—钝态区;5—腐蚀区;6—不活性区(稳定区);7—反应式为: $4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$;8—反应式为: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$

pH 值为横坐标,此图为金属电位与 pH 值的平衡状态图。

若铁离子浓度在 10^{-6}g/L 以下,说明铁被溶解为离子的数量极少,此时即可认为铁没有被腐蚀,因而铁在水中的初始化反应为:



若此反应向右进行,即可认为腐蚀的驱动力为正值,在图中以腐蚀区域 5 表示;相反,若此反应向左进行,则腐蚀驱动力为负值,用图中的不活性区 6 表示,也就是金属离子浓度在 10^{-6}g/L 以下。图的上部,表示金属表面存在的金属氧化保护膜的区域 4 称为钝化区。

根据此图,可采用三种办法来解决实际金属的腐蚀问题。

(1) 阳极防蚀法。设法使水中金属的电极电位降低到非腐蚀区域,使铁离子的含量降到 10^{-6}g/L 以下,从而使腐蚀降低到可忽略不计的程度。此法包括电化防蚀,如镀锌、镀铬等。

(2) 钝化法。钝化法就是使金属表面的电极电位升高到钝化区以内或在金属表面形成一层钝化保护膜,如进行铬酸处理、铝的阳极氧化处理等。

(3) 碱性防蚀法。从图 1-1 中可以看出,当 pH 值在 10~12 范围时,对钢铁来说即为安全范围,这就是通过调整溶液的碱性值来防腐的。

4. 电化腐蚀中的金属局部腐蚀

金属在腐蚀时总是存有腐蚀电池,如金属浸渍在水溶液中或暴露在潮湿的大气中,由于金属材料本身的不均匀性,或所处环境的不均匀性等,都可能形成电位差,从而使金属表面形成局部的阳极区或阴极区。这种局部电池的腐蚀作用,就会在阳极区域发生腐蚀。表 1-2 为常见金属腐蚀的局部电池。

表 1-2 常见金属腐蚀的局部电池

	阳 极	阴 极	腐蚀类型的名称
锌和铁	锌 (Zn)	铁 (Fe)	电偶腐蚀
铁与氢	铁 (Fe)	氢 (H_2)	氢腐蚀
珠光体铸铁	α -铁	FeC_3	电偶腐蚀
黄铜	锌 (Zn)	铜 (Cu)	合金选择腐蚀
高能部分(阳极)		低能部分(阴极)	
金属晶体	晶粒边界	晶粒内部	晶间腐蚀
晶粒大小	细晶粒	粗晶粒	
热应力	受热部分	非受热部分	热应力腐蚀
温度差	高温部分	低温部分	温差腐蚀
应力	高应力部分	低应力部分	应力腐蚀开裂
低含量(阳极)		高含量(阴极)	

三、干蚀原理

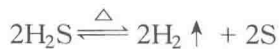
前面分析的电化腐蚀是金属在常温或低温和有水分的情况下发生的腐蚀现象。所谓干蚀就是金属在无水的条件下发生的腐蚀。如钢铁在干燥空气中也容易发生腐蚀,只是腐蚀的速度较慢而已。在 200℃ 以上时,金属会与气体直接反应而使金属发生氧化腐蚀。对金属产生干蚀的气体有:氧气、硫化氢、碳化氢、氯气、氟气、二氧化硫等。

在高温情况下,金属容易被氧化成氧化物,同样在高温情况下氧化物也可能分解出氧气,还原出金属。即氧气与金属在高温情况下存在着可逆反应:



显然,正反应就是金属被氧化(腐蚀),而逆反应为金属被还原。从而可知,只要逆反应大于正反应即可使金属受到保护。金属是否能被保护,这主要取决于两个因素:即空气中的氧的分压和金属氧化物分解还原时的离解压力。在标准大气压下,只有当金属氧化物的离解压力大于空气中氧的分压时,才能使逆反应大于正反应,从而保护金属。如贵金属氧化物的离解压力高,如果不是在高温情况下,其离解压力总是大于空气中氧的分压,即在低温(干燥)时不会产生氧化腐蚀。银在 150℃ 以上时才会被氧化腐蚀;铂在 790℃ 以上时才会被氧化腐蚀。而铁之类的普通金属,在空气中其氧化物的离解压力低,在加热时,其氧化物不会离解,只有被氧化腐蚀。加上有些金属氧化物的组织疏松、多孔、附着力差,且与金属机体的热膨胀系数差别较大等,容易使形成的氧化保护膜裂开、脱落而使金属被进一步氧化腐蚀。而且,金属在高温下不仅局限于表面氧化腐蚀,氧也会沿着金属的晶界发生扩散,使晶界发生氧化腐蚀,温度越高,氧的扩散速度越快、越深,晶界氧化腐蚀越严重。

同样,没有水的硫化氢、氯化氢、二氧化硫、氟气等,也会对金属产生腐蚀。如硫蒸气可使金属的晶界发生硫化作用,生成与金属的结晶物,该结晶物呈现出疏松、多片状,比氧化物更易脆裂,同时,由于硫化结晶物的熔点低,在高温时金属容易瓦解。因此,硫容易引起金属高温时的晶间腐蚀。氯化氢比二氧化硫对金属的腐蚀性更严重,更危险。因为,硫化氢在高温情况下的反应式如下:



从式中可以看出,硫化氢在高温情况下同时存在三种腐蚀形式:即氢腐蚀、硫腐蚀和硫化氢腐蚀,可见其在高温情况下的危险程度。

第三节 金属腐蚀的防护

为了防止金属腐蚀,首先必须搞清楚产生腐蚀的原因,以便确定防腐措施。通过前面的分析,金属产生腐蚀的主要原因是金属组织本身的不均匀和金属与其周围介质所发生的化学或电化学反应。本节将从改善金属表面组织或条件,即从金属产生腐蚀的外因方面讲述金属的防腐方法。

尽管金属腐蚀的形式有多种,但都与因化学或电化学反应的原因有关。防止金属腐蚀也就是从这两个大的方面考虑。如防止化学腐蚀,可用合金或覆盖耐腐蚀的金属层来保护金属机体,使其不受腐蚀气体的损害。常用的方法是,采用合金材料来提高金属表面的抗氧化性,也可采用电镀、刷镀、喷涂等方法,在金属表面形成一层保护膜。但对于因电化反应所引起的腐蚀,需采用相应的电化学防腐方法。如采用钝态的不锈钢抗蚀材料、阴极防腐法处理金属表面的腐蚀因子等。

一、钝态法

对金属表面进行物理的、化学的以及金相学的处理,使金属表面的电极电位移向贵金属,这种状态就称为钝态。如用浓硝酸处理铁板表面后,能形成一层质地细密的氧化膜,阻止内部金属进一步氧化。此外,若以金属为阳极,采用大电流密度处理,也能使金属表面的电极电位升高而呈现钝态。

金属表面的钝态有两种情况:一是在金属表面生产一层可见的氧化膜,称为机械的钝态;二是在金属表面看不见有膜层存在,称为化学的钝态。例如,白金的不溶性可认为其表面处于钝态,但它的成因尚不清楚,是气体吸附?还是金属电子结构的改变?一般认为是不存在固体膜。而机械地推断,通过实验证明,金属表面存在有氧化膜。总之,钝态是指金属比普通状态下更耐腐蚀的状态。

二、覆膜法

覆膜法就是在金属表面用其他金属或非金属材料覆盖,以保护基体金属不被腐蚀的方法。根据腐蚀的原因不同,采用的覆盖膜也不同。

1. 金属镀膜

在被保护金属的表面镀上一层相对贱的金属镀层,使保护金属与镀膜金属形成防腐电池,即保护金属为阴极(电极电位高),镀膜金属为阳极(电极电位低),只要镀膜金属存在,被保护金属就不会被腐蚀。如镀锌板就是在铁板上覆盖了一层比铁贱的锌,由铁、锌构成局部电池,图 1-2 为镀锌铁板与不镀锌铁板的腐蚀状态对比。

从图中可以看出,如果镀锌铁板的表面涂层被破坏,锌被腐蚀,即牺牲锌而保护了铁。而未镀锌的铁板表面如果涂层破坏,先是铁锈填充孔隙,继而逐渐扩散,最后形成腐蚀穿孔。

相反,马口铁是在铁板表面覆盖一层比铁贵的金属锡(锡的电极电位高于铁),如果在镀锡膜表面有细纹、裂纹,铁就暴露出来,铁锡之间就构成了局部腐蚀电池。即铁作为阳极被腐蚀。因此,如果是镀锌铁板,只要镀锌膜不被破坏,铁就被完全覆盖而被保护。这就是为什么镀锌板比镀锡板耐用的原因。

2. 金属氧化膜

在金属表面生成耐腐蚀的金属氧化膜或其他金属氧化膜,将被保护金属完全覆盖,也能达到防止金属腐蚀的目的。如对铝及铝合金的阳极氧化、钢铁的发蓝处理、磷化处理等。