

高等学校教学参考书

车辆钢结构腐蚀与防护

大连铁道学院 陈世和 主编

北方交通大学 朱传林 主审

中国铁道出版社

1994 年·北京

(京)新登字 063 号

内 容 简 介

本书主要介绍金属腐蚀的基本理论和基础知识。结合铁道车辆,从防腐蚀角度出发,对车辆钢结构的腐蚀情况、防腐蚀结构设计、车辆修造中的防腐蚀工艺、耐腐蚀材料在车辆上的应用和防腐蚀科学管理等方面作较全面深入的阐述。

本书是高等工科院校铁道车辆专业教学参考书,也可做教材用,还可供从事铁道车辆设计、制造、检修、运用的技术人员学习、参考。

高等学校教学参考书

车辆钢结构腐蚀与防护

大连铁道学院 陈世和 主编

*

中国铁道出版社出版、发行

(北京市东单三条 14 号)

责任编辑 吴桂萍 封面设计 东 山

中国铁道出版社印刷厂印

开本:787×1092 毫米 1/32 印张:6.75 字数:152 千

1994 年 1 月 第 1 版 第 1 次印刷

印数:1—1000 册

ISBN7-113-01610-3/U·484 定价:4.15 元

前 言

铁道车辆钢结构的腐蚀,是我国长期以来急待需要解决的问题。车辆钢结构的腐蚀不仅增加了材料的消耗,而且增加了大量的维修工作;车辆钢结构的腐蚀不仅增加了大量的维修费用,而且影响了铁路的正常运输和行车安全。因此,我国铁道车辆的科技工作者,近年来进行了大量的科研工作,采取了一系列的措施,取得了可喜的成果,使车辆的使用寿命延长了。为使车辆专业的高校学生毕业后在实际工作中发挥作用,根据铁道车辆专业教学指导委员会的意见,经铁道部教育司批准,在高等学校铁道车辆专业开设《车辆钢结构腐蚀与防护》课,供学生选修。

本书是在近年来我国铁道车辆防腐蚀工作科研的基础上、结合我国的实际情况进行编写的。从编写的体系和选材上都进行了探索,是一个新的尝试,效果如何,有待于教学实践中予以检验。

本书紧密结合铁道车辆,从防腐蚀角度出发,有选择地介绍了金属腐蚀中最基本的电化学腐蚀理论和有关知识;系统地介绍了铁道车辆钢结构防腐蚀结构设计、车辆生产中的防腐蚀工艺、耐腐蚀材料的应用,以及车辆防腐蚀管理工作等。关于涂料的基本知识在《合成材料》课程中讲述。对于这些内容,作为从事车辆产品设计、制造、检修、运用和生产管理等人

员,都应掌握。

本书由大连铁道学院陈世和主编,北方交通大学朱传林主审。参加本书编写工作的有:陈世和(绪论,第一、四、五章),铁道部工业职工大学南京分校姜道章(第二、三、六章)。

本书在编写过程中,得到铁道部工业总公司岑学良、戚墅堰机车车辆工艺研究所吴锡荣等同志帮助,并为本书编写提供资料和审阅稿件,同时,得到铁道部工业职工大学许大鹏同志的大力支持和帮助,在此表示感谢。

编 者

1992. 6.

目 录

绪 论	1
第一章 金属腐蚀的基本知识	6
第一节 电化学腐蚀的原理	6
第二节 腐蚀形态和影响因素	22
第三节 大气环境对金属的腐蚀	31
第四节 腐蚀控制的基本途径	34
第二章 车辆钢结构的腐蚀情况	39
第一节 在大气条件下影响车辆 钢结构腐蚀的因素	39
第二节 客车钢结构的腐蚀情况	42
第三节 货车腐蚀情况	53
第三章 车辆钢结构的防腐蚀结构设计	73
第一节 车辆钢结构的防腐蚀结构设计的原则	74
第二节 客车钢结构的防腐蚀结构设计	82
第三节 货车钢结构防腐蚀结构设计及措施	115
第四章 车辆钢结构的防腐蚀工艺	138
第一节 概 述	138
第二节 机械除锈工艺	142
第三节 化学除锈工艺	150
第四节 涂料施工与干燥	153
第五章 耐腐蚀材料在车辆上的应用	167
第一节 普通碳素钢与耐候钢在车辆上的应用	167
第二节 不锈钢在车辆上的应用	174
第三节 铝合金在车辆上的应用	176
第四节 复合材料及其在车辆上的应用	

第六章 车辆的防腐蚀管理	196
第一节 车辆钢结构设计上的防腐蚀管理.....	197
第二节 车辆生产中的防腐蚀管理.....	198
第三节 车辆运用中的防腐蚀管理.....	205
第四节 其它方面的防腐蚀管理.....	206

绪 论

一、金属腐蚀的严重性

金属在周围介质的作用下,由于化学变化,电化学变化或物理溶解而产生的破坏,称为金属的腐蚀。金属腐蚀的现象是非常广泛和极其常见的。车辆、船舶、生产设备、厂房、地下设施等在大气、海水、土壤、化工原料等的作用下,加上各种力、辐射以及微生物的联合作用,金属每时每刻都在遭到破坏。这种腐蚀可以是全面腐蚀,也可以是局部腐蚀,还可以是突然爆裂的破坏。

金属腐蚀问题遍及国民经济建设的各个部门。腐蚀所造成的损失是相当严重,它使生产停顿,物料流失,耗损资源和能源,降低产品质量,污染环境,延误新技术的发展。据工业发达国家的统计,每年由于材料、设备的腐蚀所造成的经济损失,约占当年国民经济生产总值的1~4%,钢铁年产量约有10%因腐蚀而变成废物。

金属腐蚀所造成的损失与危害远不止是金属材料制品本身的损坏。因腐蚀而增加的设备制造、维修与保护的費用,由于设备与管道的泄漏及产品的污染,导致局部乃至全局性的停产,发生燃烧与爆炸事故等,造成的损失与危害更加巨大。例如,电厂锅炉的一根换热器管子所值有限,由于腐蚀穿孔可能引起爆炸,导致停电,进而使得大片工厂停工,其间接损失是极其严重而且是很难估计的。如果由于腐蚀引起易燃易爆气体泄漏和剧毒化学药品泄漏,往往后果也是灾难性的。腐蚀问题有时还会阻碍新技术的发展。美国阿波罗登月飞船贮存

N_2O_x 的高压容器发生应力腐蚀破裂,经分析加入 0.6%NO 之后才得以解决。如果找不到这个解决办法,登月计划将推迟若干年。

车辆钢结构的腐蚀,是我国铁道车辆长期以来存在的严重问题。据统计,我国现有客车近 3 万辆,货车近 40 万辆,还有企业自备车近 10 万辆。由于钢结构腐蚀等原因,每年仅厂修客车就有 3 千多辆,货车约 5 万辆,报废车约 5 千辆。腐蚀不仅增加材料消耗和维修工作量,因而使修车费用增加,而且还影响铁路运输和行车安全。例如,现在运行的普通碳素钢制造的 22 型客车,由于钢结构腐蚀严重,到第二个厂修期就有 50~80% 的梁件需要更换。客车使用寿命约为 20~24 年。再如货车,特别是冰保车、敞车、家畜车等腐蚀也很严重,第一个厂修期即需大量挖补地板、墙板和截换梁柱。全钢敞车平均使用寿命只有 22 年。

我国铁道车辆防腐工作近年来进展较快,主要是改进结构设计;采用耐蚀材料;研制新型涂料;完善钢结构预处理手段;改进涂料施工工艺等。从而使新造的耐候钢客车厂修期延长到 7.5 年,耐候钢货车厂修期延长到 8 年,在减少检修工作量,提高车辆使用寿命方面,取得了明显效果。

为了减轻因金属腐蚀带来的损失,研究腐蚀发生的原因及其防护措施,对国民经济和铁路运输事业的发展,具有十分重要的意义。许多腐蚀问题只要有关技术人员能掌握它的基本原理和方法,便可因地制宜地及时予以解决。所以,目前有的高等学校增设了腐蚀与防护专业,许多专业设置了防腐蚀课程,使未来的各类工程技术人员都能掌握一些腐蚀科学方面的知识。

《车辆钢结构腐蚀与防护》是铁道车辆专业的一门综合性课程。它根据金属腐蚀理论,结合铁道车辆,从防腐蚀角度出

发,对结构设计、修造工艺、材料选用、防腐蚀科学管理等方面作较全面深入的阐述。这对于车辆工作者,无论是从事车辆产品设计、制造、修理,还是从事研究工作,都是十分必要的。

二、金属腐蚀的分类

由于腐蚀现象和腐蚀机理比较复杂,因此有关金属腐蚀的分类方法也是多样的。有的按腐蚀过程的特点分类,有的按腐蚀环境分类,有的按腐蚀破坏的形态特征分类。

按腐蚀过程的特点,可以将金属腐蚀分为化学腐蚀,电化学腐蚀和物理腐蚀三类。具体的金属材料是按哪一类机理进行腐蚀,主要决定于金属表面所接触的介质种类——非电解质、电解质或是液态金属。

化学腐蚀是指金属表面与非电解质直接发生纯化学作用而引起的损坏。通常在一些干燥气体及非电解质溶液中进行,腐蚀时不产生电流。

电化学腐蚀是指金属在离子导电的介质中,由于发生电化学反应而引起的损坏。一般在电解质溶液中进行,在腐蚀过程中有电流产生。任何一种按电化机理进行的腐蚀反应,至少包含有一个阳极反应,并以流过金属内部的电子流和介质中的离子流联系在一起。电化学腐蚀是最普遍、常见的腐蚀。金属在大气、海水、土壤及酸碱等介质中所发生的腐蚀皆属此类。

物理腐蚀是指金属由于单纯的物理溶解作用所引起的损坏。例如因石油、化工、核能、宇航技术的发展,金属往往要与高温熔盐、熔碱以及液态金属相接触,发生物理腐蚀。

按金属腐蚀破坏的形态特征,可将腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。全面腐蚀是指腐蚀发生在整个金属表面上,局部腐蚀指腐蚀只发生在金属表面的局部区域,其余大部分

不腐蚀。

按腐蚀的环境,可以把金属的腐蚀分为大气腐蚀、土壤腐蚀、海水腐蚀、酸碱盐的腐蚀等等。

三、金属腐蚀速度的表示方法

金属腐蚀的过程,一般可以由腐蚀前、后的质量、厚度、机械性能、金相结构、电极过程的变化等来判断。在均匀腐蚀的情况下,通常采用质量指标、深度指标和电流指标,并以平均腐蚀率的形式表示。下面简单介绍两种最常用的方法。

1. 金属腐蚀速度的质量变化表示方法

此法是把金属受到均匀腐蚀后而发生的质量变化,换算成相当于单位金属表面积在单位时间内的重量变化数值。所谓质量的变化,在失重时是指腐蚀前的质量,与清除了腐蚀产物后的质量之间的差值;在增重时是指腐蚀后带有腐蚀产物时的质量,与腐蚀前的质量之间的差值。可以根据腐蚀产物容易除去或完全牢固地附着在试件表面的情况,选取失重或增重表示法。即

$$K = \frac{W_0 - W}{St}$$

式中 K ——腐蚀速度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$);

S ——试件面积(m^2);

t ——试验时间(h);

W_0 ——试验前样品的质量(g);

W ——试验后样品的质量(g)。

当金属受到均匀腐蚀后的产物容易除去时,选用失重表示法, K 为正值。在腐蚀产物完全牢固地附着在试件表面的情况,选用增重表示法, K 为负值。

2. 单位时间的腐蚀深度表示法

上述以质量变化表示腐蚀速度的方法,没有考虑金属的密度。当两种密度不同的金属,其表面积和质量变化均相同时,腐蚀深度却是不同的。因此,有时用腐蚀深度表示更为适当,通常用 mm/a 来表示。

按照下列公式,可将腐蚀的失重换算为腐蚀深度:

$$K_c = \frac{K \times 24 \times 365}{(100)^2 \times d} \times 10 = 8.76 \frac{K}{d}$$

式中 K_c ——用腐蚀深度表示的腐蚀速度(mm/a);

d ——金属的密度(g/cm³)。

四、控制腐蚀的措施

为了有效地控制腐蚀,除了运用和研究防腐技术来防止腐蚀外,还必须对腐蚀进行全面控制。控制腐蚀的措施,主要包括两大部分:运用专门防腐技术及在设计、生产中施行全面控制腐蚀。

专门防腐技术主要有:选用耐蚀的金属材料和非金属材料;使用金属与介质隔离的覆盖层保护;采用处理介质的缓蚀剂保护;按照电化学理论进行的电化学保护。

设计、生产过程中的腐蚀控制主要是:设计过程的腐蚀控制,包括合理选材、正确设计结构以及对制造、维修、保养等提出防腐技术要求;制造过程的腐蚀控制,如投料前严格检查材质,按设计要求确保制造质量;维修保养时的腐蚀控制;运行中的腐蚀控制等。

运用专门防腐技术和实行全面的腐蚀控制,涉及的范围很广,它既是科学技术问题,也是科学管理问题。只有考虑技术上的可行性,经济上的合理性和管理上的有效性,从设计、制造、维修保养、运用等方面入手,对腐蚀进行全面控制,才能经济而有效地防止或控制腐蚀危害。

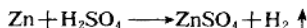
第一章 金属腐蚀的基本知识

金属的腐蚀主要由于金属与环境介质发生了化学反应和电化学反应,即发生了化学腐蚀和电化学腐蚀。金属的电化学腐蚀比化学腐蚀要普遍、强烈,危害也更大。铁道车辆钢结构的腐蚀,主要也是电化学腐蚀。本章着重叙述电化学腐蚀的机理、可能性和阻滞腐蚀的基本原理与途径。这对于学习本课程和研究腐蚀问题,都是重要的基础。

第一节 电化学腐蚀的原理

一、电化学腐蚀的过程

金属在某些电解质溶液中,为什么会发生腐蚀,而且比化学腐蚀速度快,这需从发生电化学腐蚀的过程来考虑。例如将一片纯净的金属锌浸入稀硫酸溶液中,就可以发现锌不断溶解,同时有氢气析出。总的反应式可表达为:



再如将一片锌和一片铜铆接在一起,放入稀硫酸溶液中,则与纯锌相比,与铜连接的锌片的溶解速度要快得多,在铜片上析出的氢气数量也较多。

对于这些金属电化学腐蚀现象的解释,人们提出了“腐蚀原电池模型”,也称“局部电池理论”。按此理论,锌在稀硫酸中的腐蚀,可认为是一块均相的锌电极上同时进行着两个电极反应,类似于两块锌片组成的一个短路原电池装置。该电池的正极是平衡电极电位比锌电极电位高的氢电极(在锌片上的

析氢反应),其电极反应按还原反应的方向进行(即 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$)。电池的负极是锌电极,它的电极反应按氧化的方向进行(即 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$)。这两个电极反应既相互独立,又通过电子的传递紧密相联,而且进行的速度相等。显然,由这两个电极反应组成的电池总反应是一个氧化还原反应($\text{Zn} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 \uparrow$)。反应的推动力来自两个电极反应的平衡电极电位之差。

当锌片与铜片接触时,也就类似于锌片和铜片在稀硫酸中组成了一个原电池。

在上述的两个腐蚀实例中,因为所形成的电池是短路的原电池,这个原电池反应释放出来的化学能,全部以热能的方式散失,只能导致金属材料的破坏而不能对外界作有用功,所以称之为腐蚀原电池。若铜作为杂质而分散地分布在锌中,就会形成许多微小的腐蚀原电池,这称为腐蚀微电池。

若将上述锌与铜的铆接改装成如图 1—1 所示,即锌片与铜片用导线通过毫安表连接起来后,一端放在稀硫酸溶液中,则由指针的偏转可以看出,在外线中有电流从铜片流向锌片(电子流向为锌片流向铜片)。这就是锌铜腐蚀电池,又称丹聂耳电池。

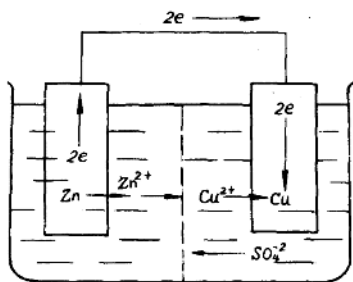


图 1—1 Zn—Cu 腐蚀电池

讨论电化学腐蚀时,通常规定凡是进行氧化反应的电极称为阳极,进行还原反应的电极称为阴极。上例中,锌是阳极,铜是阴极。由此可知,一个腐蚀电池必须包括阴极、阳极、电解

质溶液和电路四个不可分割的部分。金属在进行电化学腐蚀时,其腐蚀原电池工作的基本过程主要由下列三个基本过程组成:

1. 阳极过程

金属溶解,以离子形式进入溶液,同时把当量的电子留在金属上($M \longrightarrow M^{n+} + ne$)。如果系统中不发生任何其它的电极过程,则阳极过程很快停止。因为在金属中积累起来的电子和溶解中积累起来的阳离子,使金属的电极电位移向负值方向,从而使金属表面与金属离子的静电引力增加,阻碍阳极过程的继续进行。

2. 阴极过程

从阳极流过来的电子被溶液中的氧化性物质如氢离子或氧分子所接受。在与阴极接受电子的还原过程平行地进行的情况下,阳极过程可不断地继续下去,金属便不断地受到腐蚀。在腐蚀过程中,氧和氢离子在阴极上的还原是最重要而又常见的阴极过程。例如,在酸性溶液中,阳极是金属的溶解,而阴极则往往是氢离子的还原($2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$);在中性或碱性介质中,是氧的还原($O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$)。

3. 电流的流动

由于金属表面的不均匀性,阳极区和阴极区是分开的。阳极过程在电位较负的阳极区进行,阴极过程在电位较正的阴极区进行。电流的流动,在金属中靠电子从阳极流到阴极,在溶液中则靠离子的迁移即阳离子从阳极移向阴极而阴离子从阴极移到阳极。这样就把阳极、阴极、电解质溶液和电路所组成的腐蚀电池构成一条通路。

腐蚀原电池工作的三个环节既是相互独立,又是互相依存的。只要其中一个环节受阻而停止工作,则整个过程也将停止。金属电化学腐蚀过程当然也停止了。这里需要强调的是,

腐蚀电池的存在仅可加快金属腐蚀的速度,金属发生电化学腐蚀的唯一原因是溶液中存在着可以使金属氧化的物质(氧化剂)。这些氧化性物质的还原反应能与金属阳极溶解反应耦合发生。如果溶液中没有合适的氧化性物质存在,即使金属中因有杂质而构成腐蚀电池,其电化学过程也不可能发生。但是阴、阳极反应在空间上的分隔,在能量上是有利的,这样的阴、阳极反应可以分别在它们比较容易进行的那些局部地区进行。因此,腐蚀电池的存在能影响金属电化学腐蚀的速度和腐蚀破坏的分布状况。

二、电化学腐蚀的类型

根据组成腐蚀电池的电极大小,并考虑到促使形成腐蚀电池的影响因素及金属破坏的表现形式,可把腐蚀电池分为两大类:宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池。

1. 宏观腐蚀电池

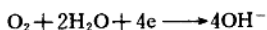
通常将肉眼可以看到阳极和阴极的腐蚀电池称为宏观腐蚀电池或大电池。常见的有以下三种:

(1)不同金属的接触电池 两种不同的金属材料在同一个电解质溶液中相互接触(或用导线连接起来)时,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。这种腐蚀称为接触腐蚀或电偶腐蚀。这两种金属的电极电位相差愈大,电偶腐蚀愈严重。电池中阴极和阳极的面积比以及电介质的导电率等因素也对电偶腐蚀有一定影响。

(2)浓差电池 由于同一金属的不同部位所接触到的介质浓度不同,造成了不同部位的金属的电位不等而形成的腐蚀电池。最常见的浓差电池是氧浓差电池或称充气不匀电池。

氧浓差电池是由于金属与含氧量不同的溶液接触而形成的。当金属浸入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大小有关,当氧的分压越大,即溶液中溶解氧的浓度愈大,氧电极的电极电位愈高。因此,如果介质中氧的含量不同,在氧浓度小的区域,金属的电极电位较低,成为阳极,发生腐蚀;在氧的浓度较大的区域,金属电极电位较高,成为腐蚀大电池的阴极。金属的缝隙往往会形成氧浓差电池,腐蚀发生在缝隙内部。

(3)温差电池 它是由于浸入电解质溶液中的金属处于不同的温度区域内而形成的。高温区是阳极,低温区是阴极。

2. 微观腐蚀电池

在金属表面上由于存在不能用肉眼分辨出来的许多极微小电极而形成的电池称为微观腐蚀电池(以下简称微电池)。微电池是由于金属表面的电化不均匀性引起的。即各部位的电极电位不相等,存在着极多的微阴极和微阳极,构成许许多多微电池,使金属遭受腐蚀。

造成微电池的原因很多,较重要的有:金属化学成分的不均匀性,例如工业上使用的金属常含有各种杂质,当杂质作为微阴极存在时,将加速基体金属的腐蚀,反之,若杂质是微阳极,则基体金属受到保护而减缓其腐蚀;组织结构的不均匀性,在同一金属或合金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,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,成为微电池的阳极,腐蚀首先从晶界开始;物理状态的不均匀性,例如,由于金属各部分变形和应力的不均匀性,一般变形较大和应力集中的部位成为阳极;金属表面膜的不完整性,在孔隙下或破损处的金属,相对于表面来说,具有较负的电极电位,成为微电池的阳极,腐蚀将从这

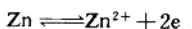
里开始。总之,由于种种因素使得金属表面的物理和化学性质存在差别,使金属表面各部位的电位不相等,统称为电化学不均匀性,这是形成腐蚀微电池的基本原因。

三、电极电位与腐蚀倾向

本章所指的电极是电子导体(金属)和离子导体(电解质溶液或熔融盐)组成的体系。一般情况下是一端相为金属,另一端相为电解质,以金属—溶液表示。例如 Cu—CuSO_4 称为铜电极。

当把一块金属浸到电解质溶液中时,在金属和电解质接触的界面上,形成一个象电容器那样的双电层,双电层的一侧带有一种电荷,而另一侧带有电量与之相等而符号相反的另一电荷。例如,当一块锌浸入不含氧的中性 NaCl 溶液时,由于金属锌的晶体是带正电荷的金属正离子 Zn^{2+} 和带负电荷的电子所组成,所以 NaCl 溶液中的水分子是一种极性分子。锌表面上的 Zn^{2+} 由于受到水分子极性的静电作用而脱离锌片,进入溶液中,而将电子留在金属上。由于正负电荷的相互吸引,锌片上的过剩电子与溶液中的过剩正电荷,都相对集中到两相界面的两侧,形成由电子层和正离子层所组成的双电层。如图 1—2(a)所示。

但是,锌片上的锌原子不能无止地变成 Zn^{2+} 离子进入溶液。因为锌片上过剩的电子和溶液中过剩的 Zn^{2+} 离子愈来愈多,则双电层间的电位差越来越大,有一部分锌离子又将重新与锌片上多余的电子结合而成锌原子。因此,溶液中的 Zn^{2+} 离子积累到一定程度后,下列反应的正向和逆向速度相等:



此时,尽管锌的溶解与沉积还在继续,但是溶液中的锌离子数