铅锭白锈形成机理

姚维义[1],彭　可[1],唐谟堂[1],胡立新[2],杨声海[1],何　静[1]

(1 .中南大学 冶金科学与工程学院,湖南长沙,410083;
2 .株洲冶炼厂,湖南株洲,412004)

摘要:采用气体腐蚀、浸渍腐蚀、喷雾腐蚀、干湿交替腐蚀等方法,研究温度、湿度、酸度、水质和气氛等因素对铅锭腐蚀的影响;采用失重分析和 X 射线衍射等,对铅在各种腐蚀环境中产生的白锈进行研究。研究结果表明:在中性水中铅白锈主要成分为氢氧化铅;在高湿的大气中铅白锈主要成分为碱式碳酸铅;在潮湿含 SO_2 工业大气中铅白锈主要成分为 $Pb_4(CO_3)_2(SO_4)(OH)_2$,其次为 $PbSO_4$;造成铅腐蚀产生白锈的最主要因素是水,其次是高温、高湿以及大气中的 O_2。

关键词:铅锭;白锈;腐蚀
中图分类号:TF111 .14　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1672 7207(2004)01 0054 05

Corrosion mechanism of lead ingot

YAO Wei yi[1], PENG Ke[1], TANG Mo tang[1], HU Li xin[2], YANG Sheng hai[1], HE Jing[1]

(1 .College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2 .Zhuzhou Smelter, Zhuzhou 4120004, China)

Abstract: By the methods of gas corroding, water dipping , foggy spraying and intermittent dry humidity , the influences of temperature, humidity and acidity on corrosion of lead were investigated . The white rust of lead in all kind of corrosion environment was studied by means of X ray and chemical analysis . The results show that white rust of lead consists of $Pb(OH)_2$ in neutral water, $3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot H_2O$ in high humidity atmosphere, and protective membrance of $Pb_4(CO_3)_2(SO_4)(OH)_2$ and $PbSO_4$ in humidity atmosphere containing SO_2, respectively . The main effect factor on lead corrosion is water, the subsequently factors are temperature, high humidity and O_2 in atmosphere .

Key words: lead ingot; white rust; corrosion

铅锭在储存和长途运输过程中,受湿度、温度和大气成分等因素变化的影响,易受潮而引起铅锭表面腐蚀,产生大量白锈。尤其是在热天和雨季,铅锭腐蚀情况更为严重。

铅及铅合金虽为耐腐蚀金属,但还是会出现腐蚀产生白锈的现象,其原因目前还不清楚。为此,作者通过模拟铅锭在储存和运输过程中的环境,用加速腐蚀实验方法研究铅锭产生白锈的主要原因和规律。

1　原料和检测方法

原料为铅冶炼厂生产的一级铅锭,纯度为 99 99%。模拟铅厂铸锭操作条件来制备铅片[1],铅熔化后,加入适量的 NaOH 除杂,捞去浮渣,在温度为 460~ 480 ℃时铸成直径约为 30 mm 的圆形铅片,置于干燥器中待用。

腐蚀实验采用失重法,实验结束后,铅片用 5%

收稿日期:2003 - 05 - 15
基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(50234010)
作者简介:姚维义(1945 -),男,湖北武汉人,中南大学副教授,从事有色重金属冶炼及材料的研究
论文联系人:姚维义,男,副教授;电话:0731 8830470(O);E mail: WYYAO@mail .csu .edu .cn

的热醋酸铵溶液处理[2],清洗后干燥称重。X 射线衍射分析采用 Riguku X 射线衍射仪,靶材为铜,扫描速度为 4°/min,步长为 0 .02°。

2　实验与讨论

2 .1　模拟低湿热工业气体加速腐蚀实验

在铅厂工业大气中,一般含有较多的 SO_2 和 CO_2,模拟铅厂工业大气进行加速腐蚀实验。将 3 组铅样(每组 3 片)分别放入 54 ℃的无水湿热箱上部试样架上。第 1 组通入空气,第 2 组通入 90%(体积分数,下同)空气和 10% SO_2 的混合气体[3],第 3 组通入 90%空气和 10% CO_2 的混合气体。7 d 后 3 组铅片均无腐蚀现象出现。实验结果表明铅在低湿热气体中极其稳定(前后质量无变化),这与文献[4]和[5]中报道的"铅在工业大气中腐蚀速度为 0 .43~0 .68 μm/a"是一致的。

2 .2　模拟高湿海洋大气加速腐蚀实验

海洋大气含有盐分,且相对湿度较高(约 80%)。用人造海水(NaCl 28 g/L, $MgCl_2$ 2 .3 g/L, Na_2SO_4 3 .5 g/L, $CaCl_2$ 1 .2 g/L, $NaHCO_3$ 0 .2 g/L)模拟天然海水进行腐蚀实验[6-8]。将 4 组铅样(每组 3 片)分别放入温度恒定在 54 ℃的湿热箱上部试样架上,湿热箱下部装有蒸馏水,且不断地搅动使湿度高于 90%。其中,第 1~ 3 组情况与前述的相同。

第 4 组:湿热箱下部放人工海水并不断通空气搅动,腐蚀时间为 24 h。

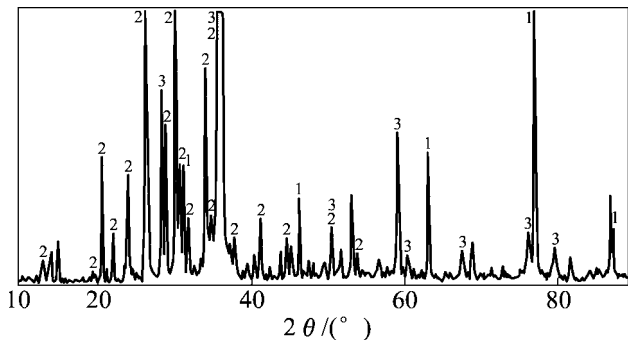
实验结束后,发现 4 组铅片表面都有潮湿水膜,干后第 1~ 3 组铅表面都有一浅层白色腐蚀膜(白锈),3 组铅片的腐蚀程度相近。第 4 组铅片干后颜色没有变化,表面完好无白锈,说明在铅片表面生成了一层保护膜。经 X 衍射测试表明第 3 组铅白锈主要成分为碱式碳酸铅 $3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot H_2O$(见图 1),其腐蚀反应为[9-12]:

$$Pb + 2H_2O = Pb(OH)_2 + H_2; \quad (1)$$

$$5Pb(OH)_2 + 3CO_2 = 3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot H_2O + 2H_2O; \quad (2)$$

$$5Pb + 5/2O_2 + 3H_2O + 3CO_2 = 3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot H_2O。 \quad (3)$$

实验结果表明:铅片在低湿热气氛中很稳定;在高湿热气氛中,含 SO_2 的工业大气不会加快铅的腐蚀。说明湿气是造成铅片腐蚀的主要原因。



1—Pb; 2—$3PbCO_3 \cdot 2Pb(OH)_2 \cdot H_2O$; 3—α-$PbO_2$

图 1　金属铅表面腐蚀膜 X 衍射图

Fig .1　XRD pattern of corrosive film on surface of lead

2 .3　不同水质腐蚀的对比实验

把铅片分别浸泡在装有人工海水、自来水、蒸馏水的烧杯中,并置于 54 ℃恒温湿热箱内进行腐蚀对比实验。取腐蚀时间为 36 h 时的数据,用数学模型进行线性回归得到公式:

$$\Delta\omega = A + Bt。$$

其中:$\Delta\omega$ 为腐蚀失重,g/m^2;t 为浸渍时间,h;A, B 为常数。体现铅片在人工海水、自来水、蒸馏水中腐蚀失重与浸渍时间的关系曲线如图 2 所示,其回归方程如下。

人工海水:

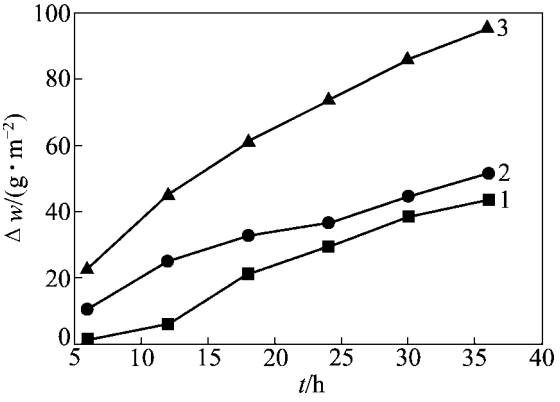
$$\Delta\omega_1 = -8 .12 + 1 .500\,95t_1,\ t \geqslant 6,\ R_1 = 0 .988\,83;$$

自来水:

$$\Delta\omega_2 = 6 .866\,67 + 1 .269\,05t_2,\ t \geqslant 6,\ R_2 = 0 .982\,86;$$

蒸馏水:

$$\Delta\omega_3 = 14 .153\,33 + 2 .365\,71t_3,\ t \geqslant 6,\ R_3 = 0 .988\,5。$$



1—人工海水; 2—自来水; 3—蒸馏水

图 2　铅片水浸渍对比腐蚀实验

Fig .2　Comparison of lead immersion corrosion tests in vary water

从图 2 可以看出:蒸馏水的腐蚀速率 v_3 最大(v_3

$>v_1>v_2$)。铅的腐蚀速率在人工海水和自来水中没有在蒸馏水中的大,这可能是人工海水和自来水中钙镁离子较多的缘故,表明铅在水中的腐蚀速度取决于水的硬度[9-13]。通过观察发现铅在蒸馏水中,很快就有白锈生成,而且白锈不断向周围水中散落,无附着和保护作用。经化学物相分析,蒸馏水中铅白锈主要成分为 $Pb(OH)_2$(水中溶解度为 1.48×10^{-2} g),仅有少量的 $PbCO_3$ 和 $PbSO_4$(见表 1)。

表 1 蒸馏水腐蚀产物铅白锈成分

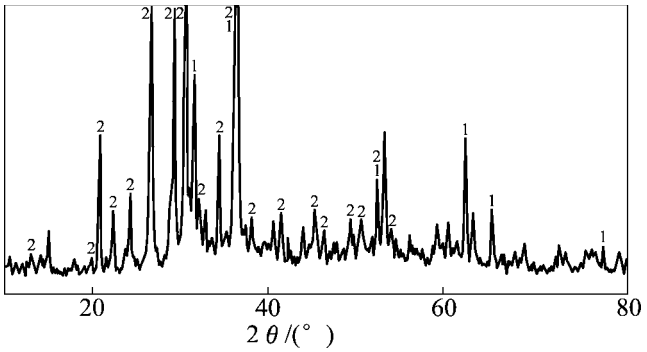
Table 1 Chemical compositions of lead white rust by distilled water *w*/%

$Pb(OH)_2$	$PbSO_4$	$PbCO_3$	其他
81.22	7.76	5.57	5.45

在海运中,铅锭常遇雨水或露水的浸蚀。加速腐蚀实验结果表明:铅在雨水和露水中腐蚀程度与在蒸馏水中的腐蚀程度相当,这可能是雨水、露水和蒸馏水同属软水的原因。

2.4 喷雾加速腐蚀实验

将铅试样放入盐雾箱内,箱内恒温 54 ℃,采用蒸馏水喷雾,并连续喷射。8 h 后取出铅片吹干,铅表面明显有一层白锈,经 X 衍射物相测试,铅白锈主要成分为:$3PbCO_3\cdot2Pb(OH)_2\cdot H_2O$(见图 3)。这是因为有连续喷射的蒸馏水喷雾使喷雾箱内保持潮湿,并不断有新空气喷入,使得生成的$Pb(OH)_2$及时与大气中 CO_2 反应生成碱式碳酸铅。



1—Pb; 2—$3PbCO_3\cdot2Pb(OH)_2\cdot H_2O$

图 3 金属铅表面腐蚀膜 X 衍射图

Fig. 3 XRD pattern of corrosive film on surface of lead

2.5 干湿交替加速腐蚀对比实验

将铅试样分为 4 组(每组 3 片):其中 1 组一直浸泡在蒸馏水中,另 1 组泡一段时间后拿出吹干再泡,反复交替 8 次。实验分别在 16 ℃和 54 ℃ 2 种恒定温度下进行,26 h 后铅腐蚀失重平均值结果如表 2 所示。可见,在温度相同时,铅的腐蚀速率在干湿交替时要比一直泡在水中的快。这说明铅腐蚀因素除水外还有空气。在腐蚀时间和其他干湿条件都相同时,温度从 16 ℃提高到 54 ℃时,铅的腐蚀速度增快二倍多,说明温度对铅片的腐蚀影响很大。

表 2 铅片腐蚀失重平均值 $\Delta\omega$

Table 2 Average mass loss of lead

$\Delta\omega/(g\cdot m^{-2})$

	θ/℃	
	15	54
湿润	12.36	43.16
湿交替	14.64	49.98

实验结果表明高温、高湿、充足的空气是加快铅腐蚀的 3 个重要因素。

2.6 酸度对铅片腐蚀的影响

冶炼厂铅锭冷却循环水大多因酸化而使 pH 值偏低(约 5.5~6.5),把铅片分别浸泡在 pH 值为 5、6 和 7 的蒸馏水中(用硫酸调制),在 54 ℃时恒温 36 h 进行腐蚀对比实验,腐蚀失重与浸渍时间关系如图 4 所示,采用计算机自动生成回归方程依次为:

pH = 6 时,

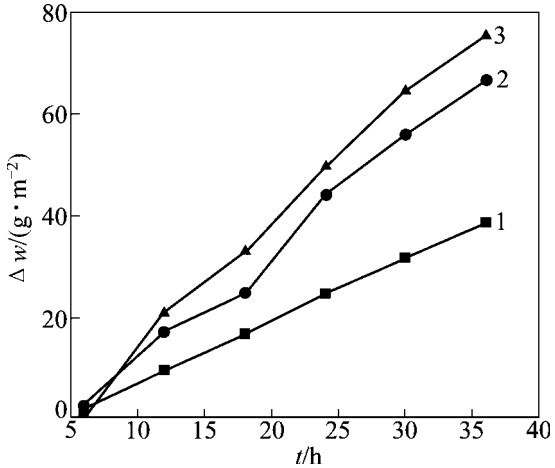
$\Delta\omega_3 = -10.91851+2.45291t$, $t\geqslant6$, $R_4=0.99698$;

pH = 7 时,

$\Delta\omega_2 = -10.08893+2.15767t$, $t\geqslant6$, $R_3=0.99552$;

pH = 5 时,

$\Delta\omega_1 = -6.74815+1.24683t$, $t\geqslant6$, $R_2=0.98209$。



1—pH = 5; 2—pH = 7; 3—pH = 6

图 4 酸度对铅腐蚀的影响

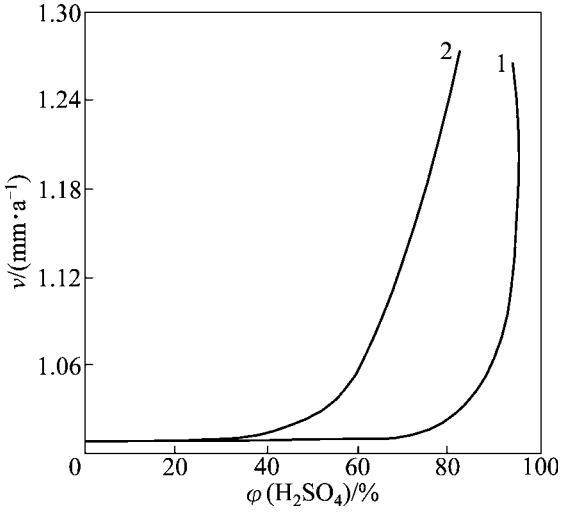
Fig. 4 Effect of acidity on lead corrosion

从图 4 可以看出:pH 分别为 5,6,7 这 3 种情况下腐蚀速率都较快,且铅的腐蚀速率在微酸溶液中(pH = 6 时)比在中性水中(pH = 7)的快,但当 pH

下降到 5 时铅片腐蚀速率反而变慢($v_3 > v_2 > v_1$)。从文献[7]可知:当硫酸体积分数超过 5%时铅的腐蚀速率可达到最小值,这时,在铅表面形成稳定的膜;但硫酸体积分数超过 70%时表面膜又会被破坏,腐蚀速率急剧加快[14](见图 5)。X 衍射测试结果表明,铅片在稀硫酸水溶液中的表层膜主要成分为 $Pb_4(CO_3)_2(SO_4)(OH)_2$,其次为 $PbSO_4$(见图 6)。这层膜在水中溶解度小且与铅结合紧密,起保护作用,这与文献[15]和[16]中的结论是一致的。这就是铅在潮湿含 SO_2 工业大气中不被侵蚀的原因,其反应方程式为:

$$4Pb + H_2SO_4 + 2CO_2 + 2O_2 = Pb_4(CO_3)_2SO_4(OH)_2; \quad (4)$$

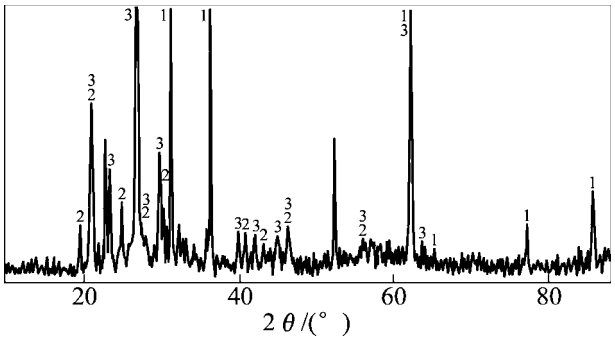
$$Pb + H_2SO_4 + 1/2O_2 = PbSO_4 + H_2O。 \quad (5)$$



1—50 ℃; 2—沸点

图 5　铅在硫酸中的腐蚀

Fig . 5　Lead corrosion in sulfuric acid of various concentration



1—Pb; 2—$Pb_4(CO_3)_2(SO_4)(OH)_2$; 3—$PbSO_4$

图 6　金属铅表面化学反应保护膜的 X 衍射图

Fig . 6　XRD pattern of chemical reaction protective film on surface of lead

3　结　论

a . 铅锭在低湿热气体中较稳定,含 SO_2 工业大气不会加快铅锭的腐蚀;水、高温、空气对铅锭腐蚀起决定作用,其中水是铅产生白锈的最主要因素。铅锭在蒸馏水、雨水和露水等软水中的腐蚀速率较大,而在自来水和海水中的腐蚀速率相对较小。

b . pH≤5 的稀硫酸水溶液能减缓铅锭的腐蚀速率,铅锭在 pH 约为 6 的酸化工业水中比在中性水中更容易腐蚀。

c . 相对湿度较大的海洋大气、雨水、昼夜温差引起的露水、酸化工业循环冷却水,以及干湿交替和热季高温的作用,是造成铅锭腐蚀产生白锈的直接原因。

参考文献:

[1] 孙　倬,张　驾,潘云从,等 . 重有色金属冶炼设计手册(铅锌铋卷)[M] . 北京:冶金工业出版,1996:137 - 139 .
ZHANG Zhuo, ZHANG Jia, PAN Yun-cong, *et al* . The design handbook of heavy nonferrous metal (section of zinc, lead and bismuth) [M] . Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 137 - 139 .

[2] 吴荫顺,方　智,曹　备 . 腐蚀试验方法与防腐蚀检测技术[M] . 北京: 化学工业出版社,1996: 21 - 22 .
WU Yin-shun, FANG Zhi, CAO Bei . The experimental methods of corrosion and determination technology of anti-corrosion [M] . Beijing: Chemical Industry Press, 1996, 21 - 22 .

[3] 孙志华,李金桂,李牧铮 . 金属材料大气腐蚀加速试验研究的发展趋势[J] . 材料工程,1995(12):41 - 43 .
SUN Zhi-hua , LI Jin-gui, LI Mu-zheng . The development trend of research on experiment of atmospheric acceleration corrosion of metal materials [J] . Materials Engineering, 1995(12): 41 - 43 .

[4] 朱祖芳 . 有色金属的耐腐蚀性及其应用[M] . 北京: 化学工业出版社,1995:198 - 205 .
ZHU Zu-fang . Anticorrodibility of nonferrous metals and its application [M] . Beijing: Chemical Industry Press, 1995: 198 - 205 .

[5] 张文奇,石声泰,肖纪美 . 金属腐蚀手册[M] . 上海:上海科学技术出版社,1987 .
ZHANG Wen-qi, SHI Sheng-tai, XIAO Ji-mei . The handbook of metal corrosion [M] . Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987 .

[6] 严川伟,何　刚,夏　原 . 热浸镀铝层耐人造海水腐蚀性的电化学

研究[J].材料保护, 2001(1):20－21.
YAN Chuan-wei, HE Gang, XIA Yuan. Electrochemical study on simulated sea water corrosion of aluminum hot dipped coating[J]. Materials Protection, 2001(1):20－21.

[7] 张承忠.金属的腐蚀与防护[M].北京:冶金工业出版社, 1994:122－122.
ZHANG Cheng-zhong. Corrosion and protection of metals [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994:122－122.

[8] 吴荫顺.金属腐蚀研究方法[M].北京: 冶金工业出版社, 1993:174－175.
WU Yin-shun. Methods of study on metal corrosion[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 174－175.

[9] 鲁永奎.固态铅、锡及其合金表面腐蚀动力学[J].北京科技大学学报, 1991, 13(5):493－497.
LU Yong-kui. Surface corrosion kinetics of solid lead, tin and their alloys[J]. Journal of Beijing University of Science and Technology, 1991, 13(5):493－497.

[10] 赵麦群,雷阿丽.金属的腐蚀与防护[M].北京:国防工业出版社,2002.
ZHAO Mai-qun, LEI A-li. Corrosion and protection of metals [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.

[11] 张怀天.地下铅皮电缆受腐蚀的原因[J].电信技术, 1994(4):30.
AHANG Huai-tian, Corrosion reasons of underground lead cable[J]. Telecommunications Technology, 1994(4):30.

[12] 王永红,文 杰,唐中晖.土壤中阴离子对铅,铝腐蚀的加速试验研究[J].现代有线传输, 2000, (2):28－30.
WANG Yong-hong, WEN Jie, TANG Zhong-hui. Research on acceleration corrosion of lead and aluminium by anions in soil[J]. Modern Conduction by Wires, 2000 (2):28－30.

[13] 鲁永奎.固态铅、锡及其合金表面腐蚀热力学[J].北京科技大学学报, 1989, 11(2):167－172.
LU Yong-kui. Surface corrosion thermodynamics of solid lead, tin and their alloys[J]. Journal of Beijing University of Science and Technology, 1989, 11(2):167－172.

[14] 杨德钧,沈卓身.金属腐蚀学[M].北京: 冶金工业出版社, 1999:344－345.
YANG De-jun, SHEN Zhuo-shen. Metal corrosion[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999:344－345.

[15] 柳厚田,王群洲,周伟舫.硫酸溶液中铅阳极膜研究的几个问题(三)[J].电化学, 1997(1):1－5.
LIU Hou-tian, WANG Qun-zhou, ZHOU Wei-fang. Problems of lead anode membrane in sulphate solution (Ⅲ)[J]. Electrochemistry, 1997(1):1－5.

[16] 殷津煜.镀铬衬铅槽被腐蚀原因及防腐措施[J].航天工艺, 1989(4):45－48.
YIN Jin-yu. Corrosion reasons and protection measures of chromium-plating cell lined with lead[J]. Aerospace Technology, 1989 (4):45－48.