

中等专业学校教学用书

化工机械腐蚀及防腐

王焕庭 编



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



化工机械腐蚀及防腐

王焕庭 編

火时中 审校

中国工业出版社

本书是根据 1963 年修訂的中等专业学校化工机械专业“化工机械腐蝕及防腐”課程大綱編写的。

本书簡明地闡述了金属腐蝕的基本理論、化工生产中常用的金属和非金属材料以及防腐方法。

本书可供中等专业学校化工机械专业作为教材之用，也可供化学工厂中的工程技术人员参考。

化工机械腐蝕及防腐

王煥庭 編 火时中 审校

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

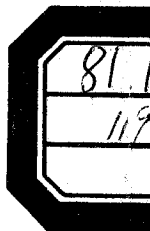
开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $6\frac{1}{8}$ · 插頁 1 · 字数 154,000

1964年12月北京第一版·1964年12月北京第一次印刷

印数0001—2,330·定价(科四) 0.80元

*

統一书号: K15165·3438(化工-306)



序 言

在化学工业中，机器和设备的腐蚀是非常严重的。腐蚀的结果，不仅缩短了它们的使用寿命，而且会影响生产和产品质量。合理地选择耐腐蚀材料或采取正确的防腐措施来解决这一问题，保证生产的正常进行是化工机械工作人员所应担负的任务。因此，“化工机械的腐蚀及防腐”是化工机械专业不可缺少的课程之一。

本书是根据化工部 1963 年修订的教学计划（试行草案）和教学大纲编写的，可供四年制中等专业学校化工机械专业做为教材。

全书共分四篇：腐蚀基本理论；常用耐腐蚀的金属材；常用耐腐蚀的非金属材料；防止腐蚀的方法。第一篇着重叙述了解决腐蚀问题所必需的基本理论；第二、三篇主要是从腐蚀观点出发，分别叙述了最常使用的金属、合金和非金属材料的性能及应用；第四篇以较大的篇幅集中讲述了化工防腐工作中常用的一些保护方法。各篇内容力求做到少而精和理论与实际相结合，同时考虑了中等专业学校学生的接受能力和已有基础，尽量避免不必要的重复。

由于防腐工作的范围非常广泛，本书难以尽述，希望各校在教学过程中，根据地区生产的特点等具体情况予以补充；还希根据科学技术的不断发展随时增加已肯定的新的技术资料。

为了便于学生课后复习和掌握各篇的要点，在各章后分别编入了适量的复习题。书后还选编了本课程需要的重要附表。

由于编写水平所限，难免有不妥和错误之处，希各校师生提出意见以便今后改进。

在编写过程中，上海市化校许世霖、杭州化校常连栋、吉林化校徐明文、上海化校孙洁常等同志在内容方面提了意见；最后，承蒙大连工学院火时中同志全面审阅本书初稿，提供了许多宝贵意见，均此致谢。

王 煥 庭

1964年2月于大连

目 录

序 言

緒 論	1
-----------	---

第一篇 腐蝕基本理論

第一章 金属腐蝕的电化学基础理論	7
第一节 电解质溶液的基本概念	7
第二节 金属-溶液交界面上发生的电化过程	9
第三节 平衡电极电位与非平衡电极电位	10
第四节 电化腐蝕的机理	14
第五节 极化作用和去极化作用	18
第一章复习題	29
第二章 金属的鈍性	30
第一节 鈍性現象	30
第二节 鈍化理論	32
第二章复习題	33
第三章 影响腐蝕的因素	34
第一节 金属及合金的組織及状态的影响	34
第二节 腐蝕性介质的影响	40
第三节 設備結構的影响	43
第三章复习題	45
第四章 化学腐蝕	45
第一节 金属表面上的保护膜	45
第二节 气体腐蝕	47
第三节 金属在非电解质溶液中的腐蝕	50
第四章复习題	50
第五章 大气腐蝕	51
第一节 大气腐蝕的类型及其机理	51
第二节 影响大气腐蝕的主要因素	52

IV

第三节 防止大气腐蚀的途径	53
第五章复习题	54
第一篇参考书	54

第二篇 常用耐腐蝕的金属材料

第六章 黑色金属及其合金的耐蝕性	55
第一节 碳鋼和普通鑄鉄	55
第二节 耐蝕鑄鉄	60
第三节 低合金鋼	64
第四节 不銹鋼	64
第五节 耐热鋼和耐热强度鋼	73
第六章复习题	74
第七章 有色金属及其合金的耐蝕性	75
第一节 鋁及鋁合金	76
第二节 銅及銅合金	79
第三节 鉛及鉛合金	83
第四节 其他有色金属与合金	86
第七章复习题	88
第二篇参考书	89

第三篇 常用耐腐蝕的非金属材料

第八章 非金属材料的一般特性	90
第一节 非金属材料的特点	90
第二节 非金属材料的分类及其破坏原因	90
第三节 非金属材料的特性指标	92
第八章复习题	93
第九章 化工常用的有机独立結構材料	94
第一节 塑料	94
第二节 不透性石墨	109
第三节 木材	114
第九章复习题	116
第十章 化工常用的无机非金属材料	117

第一节 天然耐酸材料	117
第二节 耐酸陶瓷	120
第三节 玻璃	125
第十章复习题	126
第三篇 参考书	127

第四篇 防止腐蚀的方法

第十一章 覆盖防腐层前的金属表面清理	128
第一节 表面清理的机械方法	128
第二节 表面清理的化学方法	130
第十一章复习题	132
第十二章 金属覆盖保护层	132
第一节 基本原理	132
第二节 热敷法	133
第三节 化学镀镍	134
第四节 双金属层	137
第五节 喷镀法	137
第十二章复习题	139
第十三章 非金属覆盖保护层	139
第一节 涂料	139
第二节 耐酸搪瓷	151
第三节 无机非金属材料衬里	153
第四节 有机材料衬里	160
第五节 联合覆盖层	168
第十三章复习题	169
第十四章 电化学保护	171
第一节 阴极保护	171
第二节 阳极保护	174
第十四章复习题	175
第十五章 处理介质的保护法	176
第一节 缓蚀剂	176
第二节 介质的除气	180

VI

第十五章复习题	180
第十六章 防銹油膏和气相緩蝕剂	181
第一节 防銹油膏	181
第二节 气相緩蝕剂	183
第十六章复习题	184
第四篇参考书	184

附 录

附表1 某些重要元素的物理性质
附表2 某些非金属耐腐蝕材料的主要物理、机械性能
附表3 一些酸和盐基的 pH 值及其氢离子浓度
附表4 一些盐溶液的 pH 值
附表5 一些典型电解质在 18°C 时的比电导和当量电导

緒 論

一、防腐蝕在國民經濟中的意義

在我國加速進行社會主義建設的過程中，金屬是最重要的工業材料。但是金屬在外界環境的影響下，常遭受化學和電化學的作用引起腐蝕破壞。每年由於腐蝕破壞所造成的金屬損失，現在雖然沒有準確的統計數字，但從實際遇到的腐蝕情況和過去的統計（每年約有金屬產量的十分之一因腐蝕作廢）來看，可以說損失數字是相當大的。所以腐蝕給國民經濟帶來巨大的損失。

在化學工業中，由於強烈腐蝕性介質的作用和生產過程經常在高溫、高壓、高流速等條件下進行，所以機器和設備的腐蝕問題特別嚴重。腐蝕的結果，不僅使金屬及其合金材料每年遭受巨大的損失，而且能使裝置和成套設備失去工作能力，破壞車間和企業的正常生產，減短設備檢修周期，增加設備的修理費用；在嚴重的情況下，也能造成成品、半成品大量的滲漏流失，勞動條件惡化，甚至引起爆炸、火災等事故。材料的腐蝕，不僅能影響設備的壽命，同時也能影響產品質量，以及主反應和副反應的速度。

由於化工生產中的腐蝕的嚴重性和危害性，在現代化工廠中，已將腐蝕的研究及防腐工作提到很重要的地位。

二、化工機械專業學習本門課程的目的及要求

根據本專業培養目標的要求，作為一個化工機械工作者，能很好地擔當機器設備的維護、檢修及安裝等工作，也必須具備足夠的材料腐蝕及防腐知識。學習本課程的目的，就是掌握一定程度的腐蝕理論、常用材料的耐蝕性能及其使用，以及化工廠常用的防腐蝕方法，以期在工作中能正確選用構造材料和採取有效的

防腐措施，防止或減輕機器、設備、管道和厂房等的腐蝕，從而保證機器及設備的正常運轉和延長它們的使用壽命。

學習本門課程，既要重視基本理論，也要重視各種材料的性能及應用，要求把兩者密切結合起來，靈活運用。

三、防腐蝕工作在我國的發展

金屬腐蝕的研究和機器、設備的防腐蝕，現在仍然是一門年青的科學，我國在解放前，這方面是一個極其薄弱的環節，但解放後在黨的正確領導下，隨著化學工業的飛躍發展，研究化工機器及設備的腐蝕和防腐蝕工作也相應地得到高度的重視，十幾年來，由於廣大職工及科學工作者的積極努力，由於吸取了國外新的科學成就，在腐蝕及化工防腐蝕的研究方面，取得了很大的成績；研究試制成功了許多種耐腐蝕金屬及非金屬材料的設備；掌握了不少防腐蝕技術；開展了化工生產系統的防腐工作；開始進行某些腐蝕理論方面的研究工作；化工防腐蝕隊伍也正在日益成長、日益壯大；在化學工廠中，都先後設置了防腐車間或工段，加強了對防腐工作的領導，制訂了防腐蝕規劃。但是這還遠遠不能滿足化學工業發展的要求，我們相信，在黨的領導下，我國在腐蝕研究和化工防腐科學方面，必將和其它科學一樣，得到更大的發展，更好地為我國社會主義建設事業服務。

四、腐蝕的分類和腐蝕損壞的類型

材料和周圍介質之間發生電化學作用或化學作用而引起的破壞，叫做腐蝕。

從物理或化學的變化來看，腐蝕過程可以分成兩大類：

1. 電化學腐蝕；
2. 化學腐蝕。

電化學腐蝕是金屬在介質中由於電化學作用而發生的破壞，在腐蝕過程中有電流產生。如金屬在電解質溶液中、潮濕空氣中及土壤中的腐蝕都屬於此類腐蝕。

化学腐蚀是材料在介质中由于直接发生化学作用而产生的破坏，在腐蚀过程中没有电流产生。如钢在高温空气中的氧化即属于此类腐蚀。

这里应该指出的是电化学腐蚀和化学腐蚀在很多场合下，可以互相转变。

研究腐蚀情况时，既要了解腐蚀速度，同时也要了解腐蚀的特征，也就是金属腐蚀损坏的型式。

腐蚀损坏的基本型式有以下几类：

1. 全面腐蚀（均匀腐蚀）；
2. 局部腐蚀（不均匀腐蚀）：
 - 1) 斑腐蚀；
 - 2) 小孔腐蚀；
 - 3) 点腐蚀；
 - 4) 晶间腐蚀；
 - 5) 选择性腐蚀。

在图 1 中表示了腐蚀损坏的各种基本型式。

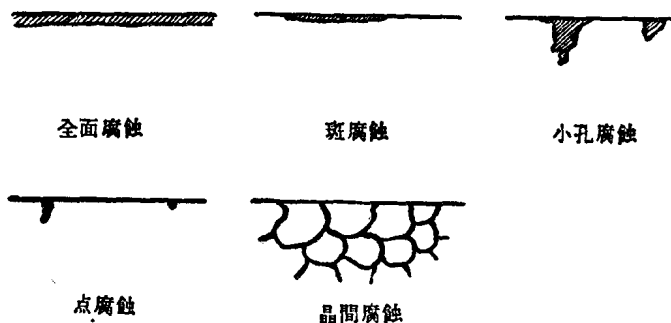


图 1 腐蚀损坏的基本型式(绘有斜线部分为金属腐蚀损坏处)

如图 1 中所示，前三种局部腐蚀的区别仅在于腐蚀的集中程度（不均匀程度）不相同。

晶间腐蚀是一种特殊的腐蚀型式，此时主要是金属晶粒的边缘遭受外界介质的作用。腐蚀破坏沿着晶粒的边缘向金属的深处

进展。这一类腐蚀是最危险的，它会大大地降低金属晶粒间的連結和金属的机械性质，而不引起被腐蚀件外形发生显著改变。不銹鋼的焊縫周围就常产生此种腐蚀。

选择性腐蚀也是一种特殊的腐蚀型式。它仅发生于固溶体材料中，此时，从固溶体中仅蚀去一种合金组分。黃銅的脫鋅現象可作为这一类腐蚀的例子。由于黃銅脫鋅，使其机械性能显著降低。

一般說来，局部腐蚀远比全面腐蚀危险，腐蚀不均匀程度愈高，危险程度就愈大。

当然，可能同时发生两种或更多种型式的腐蚀，例如全面腐蚀有时也会与晶間腐蚀同时发生。

五、金属腐蚀速度的表示方法和耐蚀性能等級

金属腐蚀速度是以重量損失率 K_w [克/米²·小时]^①或 腐蚀深度（也称渗透度） K_a [毫米/年]^②表示。两者之間的关系为：

$$K_a = \frac{24 \times 365}{1000} \times \frac{K_w}{r} = 8.76 \frac{K_w}{r} \text{ [毫米/年]}$$

式中 r = 金属的重度 [克/厘米³]。

金属及合金的耐蚀性能可按照十級标准評定（表 1）。

表 1 金属耐蚀性能的标准

耐蚀性能的类型		腐蚀速度 [毫米/年]	等 級
I	完全耐蚀	<0.001	1
II	极耐蚀	0.001—0.005	2
		0.005—0.01	3
III	耐蚀	0.01—0.05	4
		0.05—0.1	5

① 在均匀腐蚀情况下，当腐蚀产物不能很好除去，且全附着在金属表面上时，可以在腐蚀后用测定金属重量的增加来表示腐蚀速度。

② 工厂设备大都以此表示腐蚀速度。

續表 1

耐蚀性能的类别		腐蚀速度[毫米/年]	等 級
IV	尚耐蚀	0.1—0.5	6
		0.5—1.0	7
V	欠耐蚀	1.0—5.0	8
		5.0—10.0	9
VI	不耐蚀	>10.0	10

注：1) 評定晶間腐蝕和嚴重不均勻的腐蝕不能用此表。

2) 粗略評定按类别，精確評定按等級。

3) 耐蚀性能类别的划分是相对的。一般說来，化工用金属材料其腐蝕速度在1[毫米/年]以下者为耐蚀。

表 2 重量損失和腐蝕深度之間的关系

腐蝕深度 [毫米/年]	重量損失率[克/米 ² ·小时]						耐 蝕 性 等級
	鉄 和 鉄合金	銅 和 銅合金	鎳 和 鎳合金	鉛 和 鉛合金	鋁 和 鋁合金	鎂 和 鎂合金	
0.001	0.0009	0.001	0.001	0.0012	0.0003	0.0002	1
0.001	0.0009	0.001	0.001	0.0012	0.0003	0.0002	2
0.005	0.0045	0.0051	0.005	0.0065	0.0015	0.001	3
0.005	0.0045	0.0051	0.005	0.0065	0.0015	0.001	
0.01	0.009	0.01	0.01	0.012	0.003	0.002	4
0.01	0.009	0.01	0.01	0.012	0.003	0.002	
0.05	0.045	0.051	0.05	0.065	0.015	0.01	5
0.05	0.045	0.051	0.05	0.065	0.015	0.01	
0.1	0.09	0.1	0.1	0.12	0.031	0.02	6
0.1	0.09	0.1	0.1	0.12	0.031	0.02	
0.5	0.45	0.51	0.5	0.65	0.154	0.1	7
0.5	0.45	0.51	0.5	0.65	0.154	0.1	
1	0.9	1.02	1	1.2	0.31	0.2	8
1	0.9	1.02	1	1.2	0.31	0.2	
5	4.5	5.1	5	6.5	1.54	1	9
	4.5	5.1	5	6.5	1.54	1	
10	9.1	10.2	10	12	3.1	2	10
超过10	超过9.1	超过10.2	超过10	超过12	超过3.1	超过2	

表 2 列举了重量損失率和腐蝕深度之間的关系。利用此表可以直接按重量損失率讀出耐蝕性的等級。

緒論复习題

1. 化工机器及設備的腐蝕会給化工生产带来什么后果?
2. 电化学腐蝕与化学腐蝕有何不同? 找一些日常接触的現象比比看。
3. 腐蝕破坏有哪些型式, 各有何不同?
4. 腐蝕速度的表示方法有哪几种? 它們之間怎样换算? 一般具有怎样腐蝕速度的金属才算得上耐蝕或尚耐蝕的材料?

第一篇 腐蝕基本理論

第一章 金属腐蝕的电化学基础理論

第一节 电解质溶液的基本概念

在溶解状态或融熔状态时，在电场作用下，能传导电流并在电极上有物质析出的这类物质（如酸、碱、盐）称为电解质。将电解质溶入水中或某些其他溶剂（例如酒精）中即得电解质溶液。电解质溶液是造成金属在液体介质中产生电化腐蚀的基本条件。

电解质溶液产生导电性的原因是：溶质分子全部（强电解质）或部分（弱电解质）地分解（离解）为带正电的阳离子和带负电的阴离子。酸分子离解为带正电的氢离子 H^+ 和带负电的酸根离子 R^- ；碱分子离解为金属离子 Me^+ 和氢氧离子 OH^- ；盐分子离解为金属离子 Me^+ 和酸根离子 R^- 。

在直流电场的作用下，阳离子和阴离子分别往异号的电极移动：阳离子向阴极、阴离子向阳极移动，并在电极上放电而形成电流。

由于一切电解质均可传导电流，所以有电解质存在时，金属就可能进行电化腐蚀过程。

但在这里必须指出，电解质溶液和金属的导电机理是不同的。在电解质溶液导电过程中，有显著的物质迁移现象。

离子浓度愈大和它们在溶液中的移动速度愈快，则溶液的导电性愈大。

电化腐蚀过程的强度不仅与电解质溶液的导电性（强电解质溶液还是弱电解质溶液）有关，而且在很大程度上还和溶液的

酸碱性有关。溶液的酸碱性常以氢离子指数 pH 的大小来决定。如化学中所述：

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}$$

式中 C_{H^+} ——氢离子浓度。

溶液或介质的酸碱性用 pH 值表示时，如表 1—1 所示：

表 1—1 溶液的酸碱性与 C_{H^+} 及 pH 的关系

C_{H^+} [克当量/升]	1×10^{-1}	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}	1×10^{-7}	1×10^{-8}	1×10^{-9}	1×10^{-10}	1×10^{-11}	1×10^{-12}	1×10^{-13}	1×10^{-14}
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
溶液的酸碱性	← 酸性增强 中 性 碱性增强 →													

即 $\text{pH} = 7$ 的溶液是中性溶液； $\text{pH} > 7$ 的溶液是碱性溶液； $\text{pH} < 7$ 的溶液是酸性溶液。同时由 pH 值的大小，也可以知道溶液或介质的酸碱强度。

严格地讲，溶液的某些性质（酸碱性等），用氢离子浓度来表示是不够精确的，而是依离子活度为转移。不过在金属腐蚀问题上有相当程度的近似性，因此，可以用氢离子浓度代替离子活度。

在金属腐蚀过程中，水溶液是最常遇到的介质，因此不能不

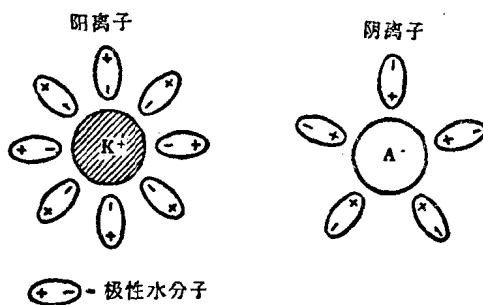


图 1—1 水化离子的图形

考虑水化作用。

水化作用如图 1—1 所示，由于水的分子是偶极，在离子的电场中，离子与水分子之间会发生静电引力，结果离子就被一层水的分子包围起来。

水化作用在腐蚀过程中起着重大的作用，因为金属离子之转入水溶液中，系与它们的水化作用有关；此外，离子在电场中的移动速度也与它们的水化作用有关，从而影响到腐蚀过程。

第二节 金属-溶液交界面上发生的电化过程

由于电化学腐蚀是在金属和与其接触的电解质溶液交界面上发生的，所以了解金属-溶液交界面上所发生的现象是非常必要的。

如前节所述，当金属和电解质溶液接触时，由于极性水分子的水化作用，必然会引起金属离子-原子^①和电解质离子也参加这一电化过程。这一电化过程可能有下列三种情况：

1) 当金属与电解质溶液作用时，如金属的离子-原子与水分子的水化作用力大于金属离子-原子与电子的结合力，则一部分的离子-原子将从金属表面上进入溶液而成为水化离子^②。因此，如图 1—2 所示，邻近金属表面的液体层带有正电，遗留在金属上的过剩电子使金属表面带有负电。结果便在金属与溶液接触的交界面上形成双电层。形成双电层后，由于静电引力，便使新的离子-原子愈来愈不容易进入溶液，最后以至于使离子-原子停止向溶

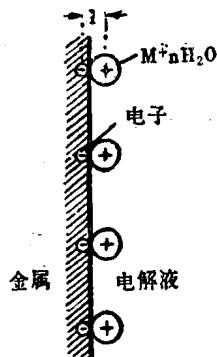


图 1—2 当金属离子从金属转入溶液时的双电层

① 由于金属原子经常失掉价电子，所以实际上并不是中性原子，这种原子称为“离子-原子”。

② 这种部分金属离子向溶液中溶解的能力也称为电溶压。