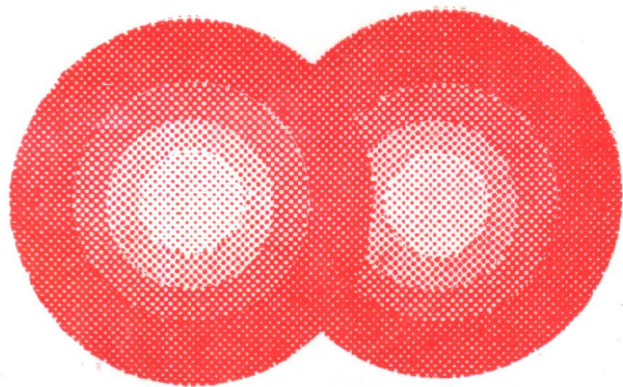


# 工业管路腐蚀 及其防护

傅健影 海中兴 编著



机械工业出版社

# 工业管路腐蚀及其防护

傅健影 海中兴 编著

池晓春 审



机械工业出版社

全书共分6章。前3章介绍了钢铁等金属材料在大气、水、酸、碱、盐和高温等腐蚀环境中的腐蚀现象、形成机理和性质；后3章在前3章的基础上，较系统地介绍了国内外最近几年发展起来的防护、检测和维护技术。其中，第5章重点介绍了作者经长期研究、并已达到了实用化的Ni-P镀层的有关技术，包括Ni-P镀原理、镀液的配制、生产设备、工艺条件及制品性能等。

本书可供从事金属防腐和管路制造、敷设、及维护的工程技术人员参考使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

工业管路腐蚀及其防护/傅健影等编著. —北京: 机械工业出版社, 1996. 10  
ISBN 7-111-05221-8

I. 工… I. 傅… III. ①工业-管道-腐蚀②管道防腐 IV. U177

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第07066号

出版人: 马九荣(北京市百万庄南街1号 邮政编码100037)  
责任编辑: 秦起佑 版式设计: 宋莉华 责任校对: 贾立萍  
封面设计: 郭景云 责任印制: 侯新民  
北京市昌平振南印刷厂印刷·新华书店北京发行所发行  
1997年5月第1版·1997年5月第1次印刷  
787mm×1092mm<sup>1/32</sup>·5<sup>1/4</sup>印张·114千字  
0 001—1000册  
定价: 9.50元

## 前 言

钢铁在自然界中的腐蚀是一种自然现象。尽管人们在生产实践中研究出多种防腐技术,但每年因腐蚀所造成的钢铁损失之巨大是难以用数字来表示的。所以,编写一部管路腐蚀及其防护的技术性专著,较为详尽地介绍工业管路腐蚀现象、机理、防护措施及检测、修复技术,为人们进一步攻克这一世界性技术难题提供参考,是十分必要的。

本书在编写过程中,考虑到读者对象和本书的特点,力求作到如下几点:

1. 本书先介绍金属在腐蚀环境下的腐蚀机理,然后,在这一基础上介绍了工业管路的防腐、检测和修复技术,这种由理论到实际的安排,使本书的内容具有较强的系统性。

2. 工业管路防腐、检测和修复技术是根据作者的工程实践和近年来发展起来的新技术编写而成,有一定的先进性和实用性。

3. Ni-P 镀层的制作系作者多年科学研究和工程实践总结,资料系统、齐全和实用,在工程上有较大的参考价值。

本书的第1章~第4章和第6章由海中兴编写,第5章由傅健影编写。本书在编写过程中,哈尔滨理工大学的丁立健、冯志辉和郭海滨等人为本书进行了计算机初步排版和绘图工作,在此表示衷心地感谢。

# 目 录

## 前言

### 第 1 章 金属的腐蚀现象

- 1.1 金属腐蚀及其环境 ..... 1
- 1.2 金属腐蚀过程 ..... 2
- 1.3 金属体中的电现象 ..... 8
- 1.4 金属表面的化学变化 ..... 28

### 第 2 章 环境的腐蚀作用

- 2.1 大气腐蚀 ..... 34
- 2.2 淡水腐蚀 ..... 36
- 2.3 酸腐蚀 ..... 37
- 2.4 碱腐蚀 ..... 41
- 2.5 盐腐蚀 ..... 43
- 2.6 熔融体腐蚀 ..... 48
- 2.7 土壤腐蚀 ..... 49
- 2.8 高温下的钢管腐蚀 ..... 57

### 第 3 章 钢铁的腐蚀性质

- 3.1 钢铁在大气及水溶液中的腐蚀性质 ..... 58
- 3.2 钢铁在酸、碱、盐中的腐蚀性质 ..... 63
- 3.3 钢铁组分对腐蚀的影响 ..... 67

### 第 4 章 管路防腐技术

- 4.1 阴极保护 ..... 71
- 4.2 电偶效应的抑制 ..... 88

4.3	水质处理.....	90
4.4	管路表面的防护.....	95

### 第5章 Ni-P 镀层

5.1	非电解镀理论简介 .....	100
5.2	Ni-P 合金化学镀机理 .....	107
5.3	Ni-P 合金化学镀设备 .....	114
5.4	Ni-P 合金化学镀工艺 .....	123
5.5	非电解 Ni-P 镀层特性 .....	139

### 第6章 管路检查诊断及修复技术

6.1	管路的检查诊断 .....	148
6.2	管路修复技术 .....	153
	参考文献.....	161

# 第 1 章 金属的腐蚀现象

## 1.1 金属腐蚀及其环境

由金属元素的原子所组成的固体称为金属体。当金属体与周围的物质发生化学反应时，金属表面变质、形状改变、材料损耗的现象称为金属腐蚀。

在自然界中，大多数金属是以金属化合物形式存在的，如制铁用的铁矿石的主要成分就是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。当这种铁矿石经过冶炼，从外界获得热能或电能之后，才变成金属铁的，尽管其主要成分仍然是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，但其自由能有较大增加。当这种金属铁长期放置在腐蚀环境中时，因冶炼所获得的能量就要逐渐放出，直至金属的自由能减少到冶炼前的水平为止，此时，其主要成分虽然还是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，但它存在的形态，既不是铁矿石，也不是金属铁，而是一种特殊的形态——红锈。这就是金属铁腐蚀的主要原因。

从工程实践中还发现：镁、铝、锌和铁一类的金属，冶炼时需要消耗较大的能量，所以，易腐蚀；黄金在自然界中可以单质形式存在，所以，不易腐蚀。这更进一步证实了金属中能量向环境中释放是其腐蚀的主要原因。

根据金属体表面是否有水的存在，可将金属腐蚀分成湿蚀和干蚀两大类。

湿蚀是金属体表面在水的作用下所形成的一种腐蚀。常温下的金属腐蚀多属于湿蚀。

湿蚀过程中，在金属体表面生成了一层不溶或难溶于水的

化合物，这就是锈。对铁来说生成红锈，对铜来说生成绿锈。在湿蚀过程中，金属表面除了能生成不溶或难溶于水的化合物外，还能生成可溶于水的化合物。这样，在金属表面就不能留下化合物层，材料的损耗要比前者快，一般将这种现象称为溶解。

干蚀是在不存在水的环境中的一种金属腐蚀。这种腐蚀在温度为  $200^{\circ}\text{C}$  以上时发生，在温度为  $200^{\circ}\text{C}$  以下时，金属一般不发生腐蚀，即使表面产生化合物层，但由于这种化合物层性能稳定，其厚度不发生变化，所以既看不到金属体表面的变化，也不产生材料的损耗。高温下金属体的氧化、硫化 and 氟化所造成的金属损耗，是典型的干蚀例子。在干燥水蒸气中铁的氧化也是一种干蚀现象。

金属体腐蚀与环境中的物质及其形态有关，按其于金属表面的接触条件，可将产生腐蚀的环境分为以下几类：

- 1) 大气腐蚀。
- 2) 水中腐蚀 又可分为淡水中腐蚀；海水中腐蚀。
- 3) 化学药品腐蚀 又可分为酸溶液腐蚀；碱溶液腐蚀；盐溶液腐蚀；气体或蒸汽腐蚀；熔融体腐蚀。
- 4) 高温氧化腐蚀。
- 5) 土壤中腐蚀 又可分为自然腐蚀；杂散电流腐蚀。

## 1.2 金属腐蚀过程

一般情况下，金属在腐蚀环境中所产生的腐蚀都是从金属表面，也就是金属与腐蚀介质间的界面开始，逐渐延伸至金属内部，最后导致金属结构的破坏和物理、化学性能的丧失。

### 1.2.1 金属表面的腐蚀

金属表面的腐蚀有两类：一类是全面腐蚀；另一类是局部腐蚀。



随着时间的增加，金属体的厚度和大小均匀减少的现象称全面腐蚀。只有在环境条件相同、材质均匀的情况下，才能产生全面腐蚀。

局部腐蚀的产生主要是由金属表面局部区域构成短路电池引起的。如两种不同金属相接触并放置在电解液中，则活性大的金属成为阳极，并发生腐蚀，这种电池称为短路电池。（图 1-1）。再如金属材质不均匀，当其与环境相接触时，由于

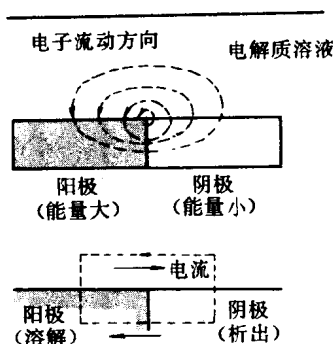


图 1-1 短路电池

与环境状态的差别，也可构成局部电池，在这种电池的阳极部分发生腐蚀。有的产生深孔，有的产生沟痕。前者称为孔腐蚀，后者称为沟腐蚀。孔腐蚀所形成的孔洞为直径不等的凹坑，小孔直径为 0.1cm 左右，大孔直径为数厘米，孔径很小时可呈点状，将这种状态的腐蚀称为点蚀。如果孔蚀散布到整个金属表面，使其外观凸凹不平，则将这种腐蚀称为凹凸腐蚀。沟腐蚀可看成是点腐蚀在一个方向连续延伸形成的。

图 1-2 中示出了孔腐蚀和沟腐蚀的形成过程。

局部电池腐蚀有如下特点：

1) 局部腐蚀集中在金属表面的个别部分，一般形成快，腐蚀速率也难以预测。

2) 如果阳极相对阴极的面积小，则局部腐蚀速率加快，这种腐蚀只在阳极发生，而在阴极受到抑制。

3) 在淡水中，由于能量不易传递，所以，不能形成电池。但是，由于金属和水反应，一旦生成氢氧化物，能量传递就变得容

易,形成了电池,腐蚀速率加快。铁在水中如果生锈,这种锈就会越来越多。这是因为氢氧化铁多少有一些能溶于水中,锈和铁之

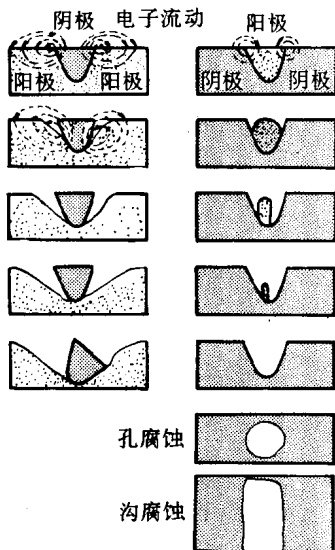


图 1-2 孔腐蚀与沟腐蚀的形成

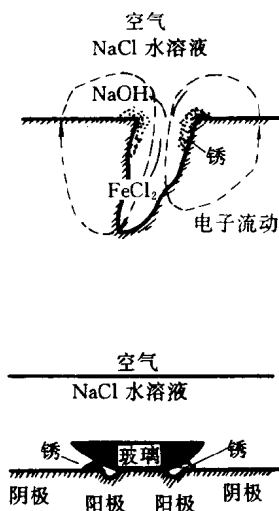


图 1-3 间隙腐蚀

间构成了电池,在锈层下部的铁变成了阳极,从而加速腐蚀。

在海水中,由于电解质水溶液含有盐分,所以,当铁在海水中时,如图 1-3 所示,局部电池阳极反应生成物为  $\text{FeCl}_2$ , 阴极反应生成物为  $\text{Na}$  和氢气。 $\text{Na}$  与水反应,生成  $\text{NaOH}$ , 由于阳极和阴极距离短,  $\text{NaOH}$  和  $\text{FeCl}_2$  进一步反应,生成碱式盐,加速了腐蚀,(具体的化学反应详见 2.5.2)。当把非金属玻璃盖在所形成的裂纹上时,由于通气不充分,而形成了阳极,在该处腐蚀进一步加速。

### 1.2.2 金属内的腐蚀

腐蚀并不局限在金属表面,而常常是向金属体内浸入,使

材质的结构产生局部变化，如生成裂纹等。一般，腐蚀向内部浸入有两种形式：一种是晶间腐蚀；另一种是合金成分的选择性腐蚀。

在金属内部，如存在杂质或内部应力过大，虽然晶粒本身不易腐蚀，但由于晶粒间相互连接的力减弱，沿晶粒界面形成腐蚀。在焊接不锈钢的过程中，由于材料处于 650℃ 下的高温，所以在晶粒界面析出碳，使晶间腐蚀加剧。有的金属虽不易腐蚀，但是，如果把这种金属放在腐蚀环境中，并施加一定机械力，就容易产生晶间腐蚀。

当把合金放在某种溶液中时，由于合金中的一种成分易于溶解，而另一种成分不易溶解，结果使金属体内部变成了海绵结构。一般把这种现象称为合金成分选择性腐蚀。黄铜的脱锌、铜铝合金中的脱铝及高温气体中碳素钢的脱碳均属此例。

### 1.2.3 机械腐蚀

在机械应力作用下，在一定的环境中，金属有可能产生机械腐蚀，其具体形式有以下几种：

#### 1. 气蚀

水，特别是含有微量电解质的水，在高速流动下，由于金属表面的流速差，造成了能差，结果形成了局部电池，在阳极产生激烈的腐蚀。一般将这种现象称为气蚀。如果水中含有一定量的强腐蚀性电解质，将使金属全部溶解，产生非常明显的腐蚀效应。船舶的螺旋桨及水轮机中的转轮都有这种腐蚀现象产生。由于在这种腐蚀过程中，水中的气泡是主要因素，因此，一般把它称为气蚀。如果水中含有砂粒或其他固体粒子将使腐蚀加速。

在螺旋桨和水轮机叶片表面由于流速的不同，在靠近叶片表面的局部区域产生气泡，在水的流速减慢处，气泡急速地被压

缩,产生巨大的压缩力,所以,即使是非金属,也要被破坏,受到损伤。图 1-4 示出了在叶片表面构成电池的阳极所产生的气蚀情况。一般利用电气防腐可以去除叶片或螺旋桨表面的气蚀。

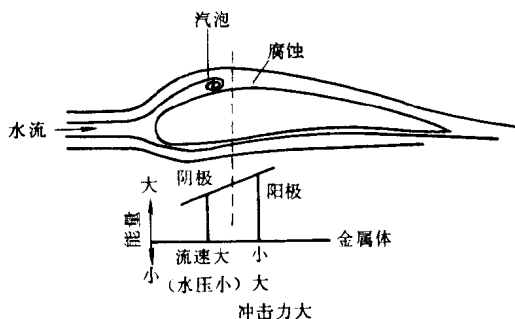


图 1-4 气蚀机理

## 2. 疲劳腐蚀

机械在重复交变应力的状态下,当其与腐蚀介质接触,例如与电解质水溶液相接触时,形成电池的阳极,产生早期腐蚀破坏现象,称为疲劳腐蚀。

为防止疲劳腐蚀,最好的措施是合理选材,并采用表面处理工艺,提高抗疲劳腐蚀性能,例如采用喷砂工艺。实验表明,齿轮或轴经过这种工艺处理,其寿命得到延长。

## 3. 应力腐蚀

不锈钢浸在水溶液中由于钝化有较好的耐蚀性,但是,在应力状态下,由于在晶粒的界面或沿晶粒内的滑移面产生裂纹,这种现象称为应力腐蚀。

在碱性溶液中,铁虽然不腐蚀,但在高温、高压下,在产生应力部分有可能出现穿透晶粒的裂纹,这称为碱性脆化,也

是应力腐蚀的一种。

金属体磨损也可以产生腐蚀。由于保护膜比金属脆，反复摩擦会使保护膜加速损耗。为此，在工程上加一定量的润滑剂，不仅可以提高耐磨性，也可以提高耐蚀性。

#### 1.2.4 金属腐蚀速率的表示

由 1.2.1 和 1.2.2 可知，金属从表面开始腐蚀，直到理化性能丧失，是需要一定时间的。表示金属腐蚀速率的方法很多，如质量指标、深度指标和阳极电流密度指标等。此处只介绍质量指标。

所谓质量指标系指单位时间 (h)、单位金属面积 ( $m^2$ ) 因腐蚀所发生的质量变化 (g)。所谓质量变化，在减质时是指腐蚀前的质量与清除了腐蚀产物后的质量的差值；在增质时，系指腐蚀后带有腐蚀产物时的质量与腐蚀前的质量差值，根据这一定义可知，其单位为  $g/(m^2 \cdot h)$ 。

有时也用与质量指标相关的量——平均侵蚀度来表征金属腐蚀的速率。所谓平均侵蚀度就是单位面积 ( $cm^2$ ) 的金属损耗量 (g) 与材料密度 ( $g/cm^3$ ) 的比值，它的单位为 cm。在确定平均侵蚀度时，应取金属在环境中充分裸露部位的多点平均值，然后再用这一指标来判断腐蚀程度。

由上可知，金属腐蚀速率同金属表面腐蚀和金属内部腐蚀的形成时间有关，而金属表面腐蚀又与金属表面的变化有关，所以，金属腐蚀速率主要取决于金属表面变化。一般，金属表面变化有以下四种情况：

- 1) 金属体在环境中为钝化态，即表面生成一层对光的吸收和反射无影响的稳定的化合物薄层，无腐蚀，具有完全耐蚀性。

- 2) 表面形成致密的、厚度不变的化合物层。由于这种化合物层的存在，腐蚀难以进行。所以，将这种化合物层称为保护

层。对在高温下生成的这种保护层也称氧化层，与锈不同。

3) 在金属表面生成粗糙的化合物，一般将这种化合物称为锈。由于在潮湿的环境下这种化合物不能阻止水的浸入，所以，当水浸入这种化合物层时，就要在金属表面形成阴极，而覆盖在下面的金属为阳极，构成了电池，结果使腐蚀不断进行。

4) 不在表面生成化合物层，而是消耗在环境之中。例如，金属体与电解质溶液相接触。所生成的化合物溶解在水中，使金属不断地消耗。还有高温下，金属与气体生成气态化合物，从金属表面逸出，使金属消耗。在这种情况下，金属腐蚀很快。

图 1-5 中所示的平均侵蚀度随时间的变化可进一步定性说明

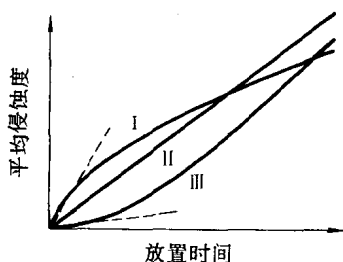


图 1-5 金属平均侵蚀度  
随时间的变化

金属表面变化对金属腐蚀速率的影响。曲线 I 表示经过一段时间后，腐蚀速度比起始阶段变缓，这种金属表面的变化相当于情况 2)，这是由于在表面生成了保护层，才使腐蚀速度变慢的。如果金属在环境中很快钝化，则曲线 I 几乎与横轴相一致。曲线 I 表示腐蚀恒定的情况，这种情况下，金属表面变化属于情况 3)。

曲线 II 表示初期腐蚀缓慢，经过一段时间后，腐蚀加速，之所以产生这种情况，主要是由于金属表面的保护层被破坏，金属裸露在腐蚀介质中而造成的。

## 1.3 金属体中的电现象

### 1.3.1 元素原子的能量序列

元素原子是由质子、中子和电子组成的。可以认为，构成

所有元素原子的最基本单位是氢原子。如从氢原子质量中减去电子质量，则所剩的就是质子质量，由物质结构学可知，氢原子的质量  $M_p = 1.00813$ ，中子的质量等于氢原子质量加  $0.00082$ ，即  $M_n = M_p + 0.00082 = 1.00895$ 。

元素原子的质量称相对原子质量。它与质量数  $A$  和原子序数  $Z$  有关。原子核由  $Z$  个质子和  $(A-Z)$  个中子所组成。在原子核周围有  $Z$  个电子，这样，如果一个电子的质量为  $m$ ，则原子序数为  $Z$ 、质量数为  $A$  的元素相对原子质量：

$$M = Z (M_p - m) + (A - Z) M_n + Z \times m$$

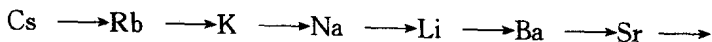
质	子	中	子	电	子

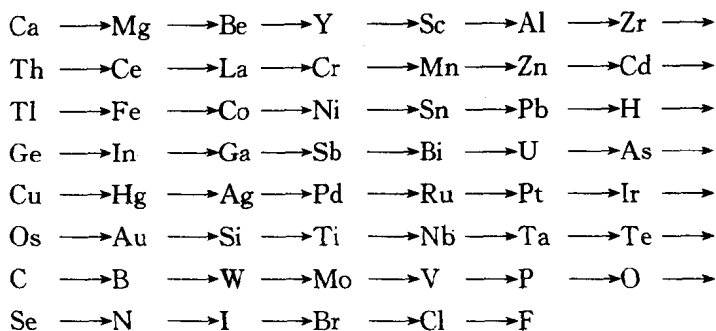
上式可简化为

$$\begin{aligned}
 M &= Z \times M_p - Z \times m + A \times M_n - Z \times M_n + Z \times m \\
 &= Z \times M_p + A (M_p + 0.00082) - Z (M_p + 0.00082) \\
 &= Z \times M_p + A \times M_p + 0.00082A - Z \times M_p - 0.00082Z \\
 &= A \times M_p + 0.00082 (A - Z)
 \end{aligned}$$

这样，在求相对原子质量时，就没有必要分别求质子、中子和电子的质量，而只要根据上式进行计算即可。

正如爱因斯坦所指出的那样，质量是能量的集中表现。所以，组成物质的粒子可从它存在的周围环境吸收能量或放出能量，这正如一块海绵或一张吸纸，吸收了水分就被濡湿，放出了水分就被干燥一样。如果将组成物质的原子在正常状态下按所含的能量粒子的多少进行排列，则可得到如下的序列：





这个序列被称为能量序列，也称化学亲和能序列。在这个序列中，位置在前的元素表示具有较多能量的粒子，即能量大；位置在后的元素表示具有较少能量的粒子，即能量小。当能量大的元素与能量小的元素相结合时，能量大的原子中的电子就要向能量小的原子中流动。所以，可以说，元素原子的能量序列表示两种元素相结合时能量交换的倾向。

一般金属元素的原子所含能量大，非金属元素原子所含能量小。元素间的化合反应是由原子间的能量差引起的，一经产生化合反应，这个能量差就要减小。因此，当两种能量差大的物质相接触就要产生强烈的化合反应。

表示元素原子所含能量大小的参数是原子价。氢原子的原子价是1，氧原子的原子价是2。原子价高的元素所含的能量小。金属元素一般能够生成化合价低的化合物，但非金属元素能生成化合价高的化合物，表1-1示出了一些氧化物中金属元素的化合价。

在化学反应中，低价氧化物具有碱性，高价氧化物具有酸性，金属在化合反应中也能生成高价氧化物，所以也具有酸性。

金属元素的原子能量大，可产生电子转移。非金属元素的原子能量小，不能产生电子转移。这正如在后面所介绍的电解



表 1-1 氧化物中金属元素的化合价

氧化物	元素 M 的化合价	能 量	
$M_2O$ : $Na_2O$ 、 $K_2O$	1	} 碱性	低价氧化物
$MO$ : $MgO$ 、 $FeO$ 、 $CuO$	2		
$M_2O_3$ : $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$	3	} 中性	↑
$MO_2$ : $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $CO_2$	4		
$M_2O_5$ : $N_2O_5$ 、 $V_2O_5$ 、 $P_2O_5$	5	} 酸性	↓
$MO_3$ : $SO_3$ 、 $CrO_3$	6		
$M_2O_7$ : $Mn_2O_7$	7		
			高价氧化物
			大
			小

液分解中，由于电解质分子中的金属原子产生了由阳极向阴极的电子转移，使与其化合的非金属原子分开。

### 1.3.2 电解质与电解

物质分成两大类：一类是电解质；另一类是非电解质。电解质是在不均匀状态中具有金属原子的分子被电解的物质。非电解质只是由非金属元素的原子所组成的物质。元素氢在分子中成非平衡状态存在时，具有金属元素的性质，氢分子是电解质。但是，如果以均衡状态在分子中存在时，就具有非金属性质。在  $HOH$  中的氢具有金属性质，在电解时从阴极析出  $H^+$ 。

电解质和非电解质溶解在水中时，都是以离子或分子状态相隔一定距离排列的。在稀溶液中相互间距离远，在浓溶液中相互距离近。由于非电解质溶液与金属体间的能量差可自行调解，所以，与金属体不反应，而电解质溶液却不同，可以与比其能量大的金属或氢进行置换反应。

使电流通过电解质溶液（或熔融液）而引起氧化还原反应的过程称作电解。能够产生电解的装置叫作电解池或电解液槽。图 1-6 示出了电解装置的原理图。图中的两根插入电解液中的金属棒通过滑线电阻和直流电源相接。与电源负极相联的金属