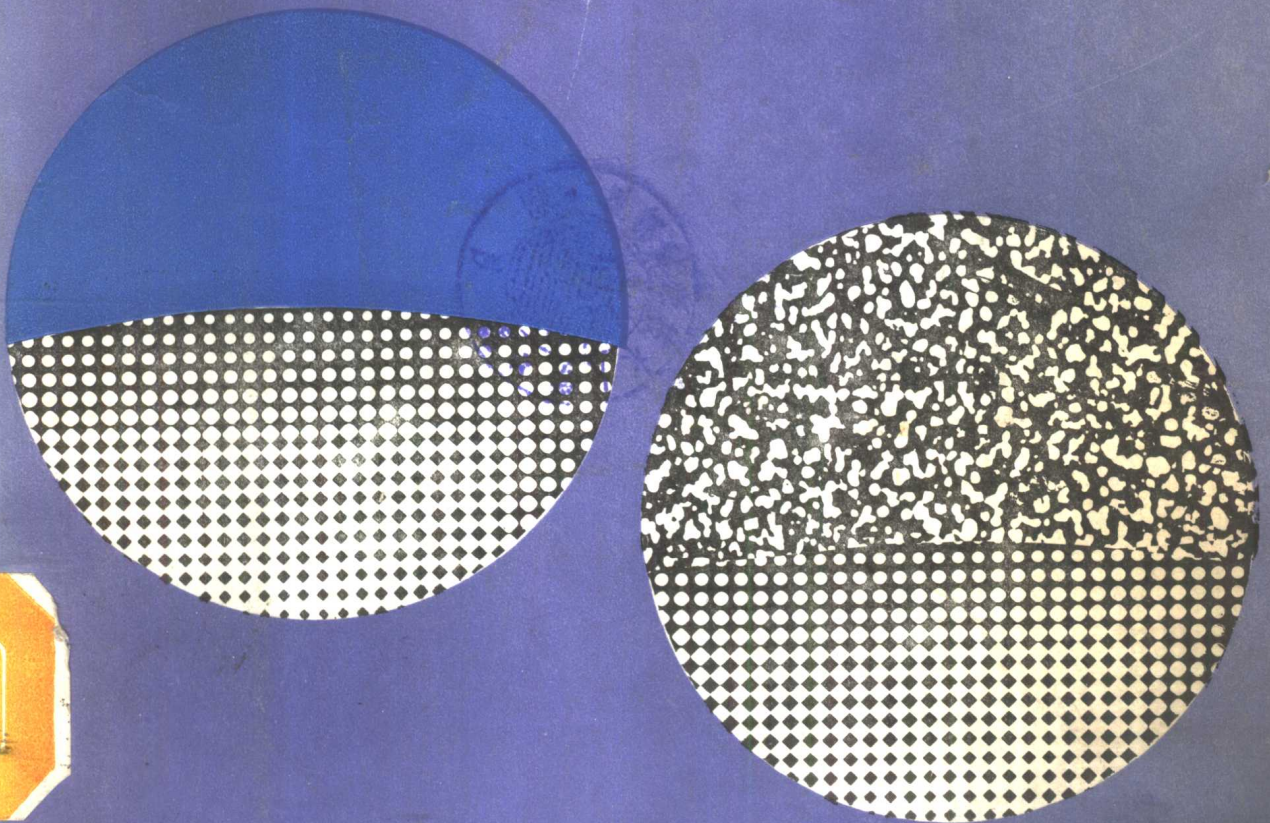


928.84

高等学校教学用书

# 腐蚀与防护工程

王增品 姜安玺 编



高等教育出版社

高等学校教学用书

# 腐蚀与防护工程

王增品 姜安奎 编

高等教育出版社

1990

## 内 容 提 要

本书较全面系统地叙述了腐蚀原理和防护工程。其内容包括腐蚀与防护的一般概况;各种材料腐蚀的基本原理;防止材料腐蚀的方法;防护工程所用各种材料的化学组成、物理化学性质以及选材原则;最后介绍了材料腐蚀与防护的试验方法和评价方法。全书内容丰富,既注重理论阐述,又充分体现工程实践的特点,并力求反映国内外该领域的最新成果。

本书可做为高等院校腐蚀与防护、复合材料、环境保护、化工等专业师生教学用书或参考书,也可供从事上述领域的科学研究人员和工矿企业的工程技术人员参考。

高等学校教学用书

### 腐 蚀 与 防 护 工 程

王增品 姜安奎 编

\*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

\*

开本 787×1092 1/16 印张 17.75 字数 400 000

1991 年 4 月第 1 版 1991 年 4 月第 1 次印刷

印数 0 001—1 275

ISBN7-04-003345-3/Z·45

定价 3.60 元

## 前 言

腐蚀与防护是一门综合性强、交叉性大、处于自身发展中的学科，在国内外均得到了广泛的重视。腐蚀是物质在环境介质的作用下引起变质或破坏的一个自发过程，它存在于国民经济的各个部门。腐蚀给人类带来了巨大的经济损失，估计全世界发达国家每年因腐蚀造成的损失价值约占这些国家国民生产总值的1—4%，钢铁的腐蚀总量约为全年总产量的20%，即1.4亿吨。美国78年腐蚀损失及防腐蚀费用为700亿美元；苏联每年钢铁腐蚀损失为全年钢总产量的1/3（4000多万吨），其中1200多万吨完全报废；我国每年因腐蚀造成的经济损失达200亿元。腐蚀的危害性是严重的，搞好防腐蚀工作是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全，发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。

本教材的内容共分为五部分。第一部分是腐蚀与防护概论，讲述腐蚀定义、腐蚀分类、腐蚀危害与防护的意义，国内外腐蚀与防护工作概况，常用防腐蚀方法介绍以及防腐蚀工作中的劳动保护；第二部分是腐蚀原理，讲述腐蚀评定方法，金属材料、非金属无机材料和有机高分子材料腐蚀的各类形态和影响因素；第三部分是防腐蚀技术，讲述各种材料的表面处理工艺、设备的各种防腐蚀衬里工艺、电化学保护法、镀层保护法、涂料保护法、缓蚀剂保护法和腐蚀设计；第四部分是耐腐蚀材料，讲述金属材料、非金属无机材料、有机高分子材料和复合材料的化学组成、性能和选材的原则；第五部分是腐蚀试验方法，讲述金属和非金属材料和方法的试验室和现场腐蚀试验方法，对腐蚀试验的目的、方法、步骤和评价方法作了系统阐述。

本教材可作为腐蚀与防护、复合材料、环境工程和化工等专业师生的教学用书或参考书，由于本书内容广泛，理论论述通俗易懂，工程技术性强，也适于工、矿企业的工程技术人员参考应用。

在本书编写过程中，曾学习和总结了国内外有关单位的丰富生产经验和科研成果，同时参考了国内外的有关著作和资料，务使本书能反映国内外的先进水平。

本书由哈尔滨建工学院王增品主编，并编著一、三、五章，姜安玺编著二、四章；上海化工学院陆柱教授主审。

由于编著者水平有限，加之时间仓促，错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

# 目 录

<p><b>第一章 腐蚀与防护概论</b>..... 1</p> <p>  <b>第一节 腐蚀</b>..... 1</p> <p>    一、腐蚀的定义..... 1</p> <p>    二、腐蚀的分类..... 1</p> <p>    三、影响腐蚀的因素..... 6</p> <p>    四、腐蚀的普遍性和严重性..... 8</p> <p>  <b>第二节 腐蚀与防护</b>..... 9</p> <p>    一、腐蚀防护的意义..... 9</p> <p>    二、腐蚀与防护工作概况..... 9</p> <p>    三、防腐蚀方法..... 10</p> <p>  <b>第三节 防腐蚀设备的使用与保养</b>..... 11</p> <p>    一、衬里设备的使用与保养要求..... 12</p> <p>    二、非金属结构设备的使用与保养要求..... 12</p> <p>    三、管道的使用与保养要求..... 13</p> <p>  <b>第四节 防腐蚀工作中的劳动保护</b>..... 13</p> <p>    一、劳动保护的意义..... 13</p> <p>    二、有害物质侵入人体的途径..... 13</p> <p>    三、影响中毒的因素..... 14</p> <p>    四、预防中毒的措施与方法..... 14</p> <p>    五、常用有害物品对人体的危害及防护措施..... 15</p> <p><b>第二章 腐蚀原理</b>..... 18</p> <p>  <b>第一节 概述</b>..... 18</p> <p>  <b>第二节 腐蚀程度的评定方法</b>..... 18</p> <p>    一、金属材料腐蚀程度的评定方法..... 18</p> <p>    二、非金属材料腐蚀程度的评定方法..... 20</p> <p>  <b>第三节 金属材料的腐蚀原理</b>..... 22</p> <p>    一、物理腐蚀..... 23</p> <p>    二、化学腐蚀..... 24</p> <p>    三、电化学腐蚀..... 31</p> <p>    四、生物腐蚀..... 52</p> <p>    五、金属腐蚀的破坏形式..... 54</p> <p>  <b>第四节 非金属材料的腐蚀原理</b>..... 61</p> <p>    一、非金属无机材料的腐蚀原理..... 62</p> <p>    二、非金属有机材料的腐蚀原理..... 65</p> <p>    三、微生物对非金属材料的腐蚀..... 71</p> <p><b>第三章 防腐蚀技术</b>..... 72</p> <p>  <b>第一节 设备防腐蚀前处理工艺</b>..... 72</p>	<p>    一、概述..... 72</p> <p>    二、对防腐蚀设备的要求..... 72</p> <p>    三、表面处理..... 73</p> <p>  <b>第二节 玻璃钢衬里</b>..... 83</p> <p>    一、防腐蚀玻璃钢衬里的特性..... 83</p> <p>    二、影响玻璃钢衬里性能的基本因素..... 83</p> <p>    三、防腐蚀玻璃钢衬里的基本原理..... 88</p> <p>    四、衬里用原材料..... 91</p> <p>    五、玻璃钢衬里对金属基体的要求..... 98</p> <p>    六、玻璃钢衬里设备施工工艺..... 99</p> <p>    七、玻璃钢常见缺陷及防止方法..... 105</p> <p>  <b>第三节 砖板衬里</b>..... 107</p> <p>    一、概述..... 107</p> <p>    二、耐腐蚀砖板的性能与规格..... 108</p> <p>    三、胶泥配比与原材料规格..... 109</p> <p>    四、砖板衬里结构..... 117</p> <p>    五、砖板衬里施工工艺..... 120</p> <p>    六、砖板衬里设备的使用与保养..... 122</p> <p>  <b>第四节 塑料及其衬里</b>..... 123</p> <p>    一、概述..... 123</p> <p>    二、聚氯乙烯塑料..... 124</p> <p>    三、其它常用热塑性塑料..... 139</p> <p>  <b>第五节 橡胶衬里</b>..... 141</p> <p>    一、概述..... 141</p> <p>    二、衬里胶板的规格及技术要求..... 143</p> <p>    三、橡胶衬里的选用和节点结构..... 144</p> <p>    四、橡胶衬里工艺..... 147</p> <p>    五、质量标准与缺陷修复..... 154</p> <p>    六、安全规程..... 154</p> <p>  <b>第六节 电化学保护</b>..... 156</p> <p>    一、概述..... 156</p> <p>    二、阴极保护..... 157</p> <p>    三、阳极保护..... 164</p> <p>    四、阴极保护与阳极保护的比较..... 169</p> <p>    五、电化学保护与涂料联合防腐..... 170</p> <p>  <b>第七节 电镀</b>..... 171</p> <p>    一、概述..... 171</p> <p>    二、电镀的基本原理..... 171</p> <p>    三、影响镀层质量的因素..... 172</p>
---	--

四、电镀的基本工艺过程	174	四、玻璃	235
第八节 化学镀与塑料电镀	178	五、工业搪瓷	236
一、化学镀	178	六、混凝土	237
二、塑料电镀	181	七、石墨	239
第九节 涂料保护	184	八、木材	239
一、概述	184	第四节 有机高分子材料	240
二、涂料的组成、作用、分类及命名	187	一、高分子材料的性能和结构	240
三、涂层施工工艺	190	二、塑料	242
四、常用耐腐蚀涂料	199	三、橡胶	249
第十节 缓蚀剂	208	第五节 复合材料	251
一、概述	208	一、复合材料的分类	252
二、缓蚀剂的缓蚀机理	209	二、玻璃纤维增强复合材料	252
三、影响缓蚀作用的因素	210	第五章 腐蚀试验方法	255
四、缓蚀剂的评选	211	第一节 概述	255
五、缓蚀剂的应用	212	一、腐蚀试验的目的	255
第十一节 腐蚀设计	213	二、腐蚀试验的方法	255
一、腐蚀设计的前提条件	213	三、腐蚀试验的步骤	255
二、腐蚀中的结构设计	214	第二节 实验室腐蚀试验	256
三、防腐蚀设备的加工与装配	217	一、金属的一般腐蚀试验法	256
第四章 耐腐蚀材料	219	二、非金属的一般腐蚀试验法	262
第一节 概述	219	三、试验结果的评定	267
一、耐腐蚀材料的分类	219	第三节 现场腐蚀试验	268
二、耐腐蚀材料的性能	220	一、现场挂片试验	268
三、选择耐腐蚀性材料的基本原则	221	二、现场模拟试验	270
第二节 耐腐蚀的金属材料	223	三、现场实物试验	270
一、金属材料的通性	223	第四节 天然条件下的腐蚀试验	271
二、钢铁	224	一、大气腐蚀试验	271
三、耐腐蚀的低合金钢	227	二、海水腐蚀试验	272
四、不锈钢	228	三、土壤腐蚀试验	272
五、铝及铝合金	229	第五节 其它腐蚀试验	274
六、铜及铜合金	230	一、高温高压腐蚀试验	274
七、钛及钛合金	231	二、点腐蚀试验	274
第三节 耐腐蚀的非金属无机材料	232	三、电偶腐蚀试验	274
一、硅酸盐材料的通性	232	四、室内人工加速腐蚀试验	275
二、铸石	234	参考文献	277
三、陶瓷	235		

# 第一章 腐蚀与防护概论

## 第一节 腐 蚀

### 一、腐蚀的定义

各种材料、设备和构筑物在外界的大气、水分、土壤、阳光、高温和应力作用下,在酸、碱、盐和有机溶剂的物理、化学和电化学因素作用下,以及在生物化学因素作用下引起的变质和破坏现象统称为腐蚀。简言之,物质在环境介质的作用下引起的变质或破坏称为腐蚀。

金属材料的腐蚀主要是由于环境因素的化学和电化学作用引起的损耗或破坏。非金属材料在环境的化学、机械和物理因素作用下,出现的龟裂、氧化、溶胀、溶解、强度下降或丧失强度以及重量的增减变化等叫做非金属材料的腐蚀。各种材料的机械损耗称为磨蚀、擦伤或磨损。金属材料在化学、电化学和机械的诸因素同时作用下产生的损耗一般称为腐蚀性磨蚀、磨损腐蚀或磨擦腐蚀。

各种材料的耐腐蚀性是相对的,绝对耐腐蚀的材料是不存在的,所以,一定的材料只适用于一定的环境条件,例如材料所接触的介质种类、浓度、温度、作用时间、压力和材料在该介质条件下的受力状态等。

金属材料的耐腐蚀性,对于全面腐蚀而言通常用腐蚀速度(mm/a)来表示;而局部腐蚀因其破坏形式很多,不能简单地用外形尺寸变化来表示,而要根据具体的腐蚀形式,采用相应的、能真实反映其物理机械性能变化的指标来表示。例如,对于小孔腐蚀可用计测蚀孔密度和最大蚀孔深度等方法来表示;对于晶间腐蚀和应力腐蚀,可用测试金属腐蚀前后的机械强度变化来表示。

非金属材料的腐蚀性,通常采用视觉观察、重量(或体积)变化、物理力学性能变化来评定。

### 二、腐蚀的分类

#### (一) 金属腐蚀的分类

金属腐蚀的分类方法很多,通常是根据腐蚀的机理、腐蚀环境和腐蚀的破坏形式等来分类。从腐蚀机理的角度来考虑,金属腐蚀可分为化学腐蚀、电化学腐蚀和生物化学腐蚀。

#### 化学腐蚀

金属的化学腐蚀是指金属和非电解质直接发生的化学作用而引起的破坏,例如铝在纯乙醇中的腐蚀,镁在纯甲醇中的腐蚀和金属在干燥的高温气体中的腐蚀。实际上,单纯的化学腐蚀是很少见的。

## 电化学腐蚀

金属的电化学腐蚀是指金属和电解质发生电化学反应而发生的腐蚀。其特点是：在腐蚀过程中同时存在两个相对独立的反应过程——阳极反应和阴极反应并伴随有电流产生。例如金属在酸、碱、盐溶液中的腐蚀就是电化学腐蚀。

一般说来，电化学腐蚀比化学腐蚀强烈得多，金属的电化学腐蚀是普遍的腐蚀现象，它所造成的危害和损失也是极为严重的。

## 生物化学腐蚀

生物化学腐蚀是指金属在栖息于土壤内或水内的好气细菌和厌氧细菌作用下通过生物化学反应过程而导致的破坏。

按腐蚀环境分类，有大气腐蚀、水腐蚀、土壤腐蚀和化学介质腐蚀四种。

## 大气腐蚀

是指金属在大气中受大气中湿气的的作用，在其表面形成一薄层水膜，在水膜存在下所发生的电化学腐蚀。不同的地区，大气腐蚀情况也不同。例如，工业地区的大气受  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}_2$  等有害气体的污染较严重，所以其腐蚀作用就大。

## 水腐蚀

金属在水中的腐蚀实际上主要是电化学腐蚀。例如，化工生产中的冷却、冷凝和输送设备，港口构筑物等均处于水腐蚀的环境中。

## 土壤腐蚀

土壤腐蚀是指埋设在地下的设备和管道，受土壤中盐类、物质溶液和微生物的作用而引起的破坏。土壤腐蚀主要是电化学腐蚀，有时也伴随有生物化学腐蚀。土壤内有生物化学腐蚀存在时，会加速电化学腐蚀过程。

## 化学介质腐蚀

化学介质腐蚀是最通常、最广泛的一种电化学腐蚀，化学介质中的酸、碱、盐和有机溶剂的浓度在实际生产中是经常变动的或交替变化的，所以化学介质的腐蚀性最大。

按金属腐蚀破坏的形式分类，有全面腐蚀、局部腐蚀和氢侵蚀等。

## 全面腐蚀

金属在腐蚀介质的作用下，腐蚀分布在整个表面上。全面腐蚀可以是均匀的和不均匀的，均匀的全面腐蚀是危害性最小的一类腐蚀。

## 局部腐蚀

局部腐蚀是指腐蚀作用仅发生在金属的某一局部区域。局部腐蚀常常在阳极面积较小、阴极面积较大的情况下发生，腐蚀速度很快，有时会产生突发性的破坏。局部腐蚀的危害性最大。其破坏形式有斑点腐蚀、孔穴腐蚀、缝隙腐蚀、表面下腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、磨损腐蚀、应力腐蚀和腐蚀疲劳等。

## 氢侵蚀

腐蚀反应或加工过程中放出的氢，渗透到金属内部引起的金属破坏称为氢侵蚀，又称氢



损伤。

如果在常温下,钢、铜或合金等金属内渗入氢原子后,金属的塑性降低,而氢原子在金属内的缺陷处合成为分子氢时形成巨大压力,导致金属的分层,鼓泡和开裂,这种现象称为氢脆(化)。

如果在高温下(温度高于 $260^{\circ}\text{C}$ ),渗入金属内的氢原子夺取碳化物中的碳结合成甲烷( $\text{CH}_4$ )气,引起金属的脱碳化,而甲烷气不能从金属内扩散出时,就积聚在金属内的空隙或晶粒边界形成很高的局部应力导致金属的鼓泡开裂,这种现象称为氢腐蚀。

氢脆是机械脆化,而氢腐蚀是氢对金属的高温化学腐蚀。

按金属材料所处介质的干、湿状态分类有湿腐蚀和干腐蚀。

有液体存在时的腐蚀为湿腐蚀;环境中没有液相或在零点以上时发生的腐蚀为干腐蚀。

## (二) 非金属材料的腐蚀

非金属材料的腐蚀主要是在环境的物理、化学、生物化学和应力作用下在材料的表面产生变色、龟裂、松软或脆化,使腐蚀介质进一步向材料内部渗透、扩散,引起溶胀溶解和应力开裂等而导致结构的破坏。现对非金属材料的腐蚀过程简述如下。

### 1. 银纹与裂纹

高分子材料处于环境介质之中时,介质就会首先从表面开始逐步向材料内部进行渗透,介质的渗入首先使材料表面部分被增塑,从而使其屈服极限有所降低。于是,在应力的作用下,在材料的表面就会引起塑性变形和大分子的高度取向,结果就形成了银纹。

银纹是具有纤维状空穴并具有一定质量的物质组成的。在更大的应力作用下,材料内一部分大分子与另一部分大分子完全割断联系,便形成了完全由孔隙组成的裂纹。

银纹的生成和生长,使得在材料表面形成了大量的空穴,加剧了介质的渗透,并成为应力集中点,所以银纹的生成是玻璃态聚合物发生脆性断裂的前提条件,而裂纹的产生则是脆性断裂已经开始进行的表现。所以它们的出现给介质向材料内部渗透和扩散创造了有利的条件。

### 2. 渗透与扩散

处于液相或气相介质中的高分子材料,渗透作用表现在两个方面:一方面介质通过高分子材料表面向内部渗入;另一方面高分子材料中的可溶组分及腐蚀产物向外渗出进入介质中。这是根据扩散运动规律,由浓度差引起的物质从高浓度区向低浓度区进行迁移的扩散运动过程。高分子材料的腐蚀性显然与介质在材料中的渗透与扩散运动速度大小有关。介质在材料中扩散运动速度与介质分子的大小、形状、极性和介质的浓度、温度等因素有关,与材料的结晶度、结构紧密性和内部缺陷有关;还与材料中各种添加剂的种类、数量和分布状况有关。此外,高分子材料的加工成型过程一般都会降低其抗渗透性能。

### 3. 溶胀与溶解

高分子材料的溶解过程比小分子化合物的溶解过程复杂得多,一般分为溶胀和溶解两个阶段,而且这两个阶段与高分子是线型结构还是交联后形成的网状结构有关,也与高分子材料的聚集状态结构是非晶态结构还是晶态结构密切相关。

对于非晶态的高分子材料,总有相当数量的溶剂分子渗入高分子内部并发生溶剂化作用,它

能引起高分子材料在宏观上体积增大或重量增加,这就是所谓高聚物的溶胀。对大多数高分子材料来说,在溶剂作用下都会发生程度不同的溶胀。当高分子材料在溶剂作用下发生溶胀之后,是否发生溶解,取决于其分子结构。若高分子材料是线型结构,则溶胀度继续变大,直到高分子充分溶剂化;也可缓慢从材料表面开始逐渐向溶剂中扩散,最终完成溶解过程。如果高分子材料是经交联后形成的网状结构,则溶胀只能使交联键伸直,很难使其断裂,因此,此类材料只能溶胀不能溶解,且随交联度的增加,其溶解度下降。

对于结晶态的高分子材料,溶剂分子很难渗入并与其发生溶剂化作用,因此,这类高分子材料很难发生溶胀和溶解。

溶胀与溶解与温度的关系极为密切,特别是线型非晶态高分子材料的溶胀与溶解,受温度的影响更大。因为在不同的温度下,线型非晶态高分子材料可以呈现玻璃态、高弹态和粘流态等。在玻璃态下,基本上没有分子链段的热运动;在高弹态下,分子链段可以比较自由地进行热运动;而在粘流态下,分子链段甚至整个大分子都在进行热运动。从这个意义上说,与分子链段运动相关的溶胀和溶解过程必然受温度的影响。

由于溶胀和溶解对于高分子材料的力学性能和机械性能有很强的破坏作用,所以在防腐蚀技术领域中使用,为了避免高分子材料因溶胀和溶解而受到溶剂(介质)的腐蚀,就要针对具体的溶剂(介质)选用耐溶剂的高分子材料,一般高分子材料的耐溶剂性服从极性相似原则和溶解度参数相近原则(详见第二章第四节)。

#### 4. 氧化与水解

空气中的氧和液相介质中的水分子,具有很高的渗透性和反应活性,因此,氧化与水解是高分子材料受到腐蚀破坏的两种最主要的化学反应。

当高分子材料的大分子链上存在着易被氧化的薄弱环节(如叔碳原子、双键和支链等)时,象天然橡胶、聚丁二烯、聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯等聚烯烃类高聚物,在辐射或紫外线等外界因素作用下,能与氧发生作用,使高分子被氧化。氧化性介质如浓硝酸和浓硫酸等,也会使高分子发生氧化。

高分子材料键能的强弱对抗氧化能力有很大影响,键能越强,即高分子材料的结晶度越大或密度越大,就不容易氧化;反之,键能越弱,即密度低或具有不饱和键等,就易于氧化。在大分子上引入卤素之后可提高抗氧化性,如聚氯乙烯比聚乙烯有更好的抗氧化性,聚四氟乙烯具有极好的抗氧化性能等。高分子材料具有杂链比其只有碳链抗氧化性好,例如含有苯环的酚醛树脂就具有较好的抗氧化性。

在制造成品时,往往添加抗氧化剂,以增强高分子材料的抗氧化能力。

当高分子材料的大分子链上除含有C原子以外还含有O, N, Si等杂原子从而构成杂链时,这些杂原子与C原子之间构成了极性键,如醚键、酯键、酰胺键、亚胺键等,水与这些键发生作用从而使高分子发生降解的过程就称为水解。 $H^+$ 和 $OH^-$ 是水解反应的催化剂,即酸和碱易使上述类型极性键的高分子材料受到腐蚀。

高分子材料的耐水解性能主要取决于水解活化能和高聚物的结构及聚集态。水解活化能越

大,则耐水解性越好;上述极性基团若能引入一些基团,从而受其空间屏蔽效应保护,则耐水解能力增强;结晶态的高聚物比非晶态的高聚物耐水解能力强。例如氯化聚醚因其主链两侧的氯甲基( $\text{CH}_2\text{Cl}$ )基团的空间屏蔽效应,水解反应难以进行,且因其结晶性好,它比同样具有醚键的环氧树脂更具有耐腐蚀性。

#### 5. 应力开裂

高分子材料在介质和应力(外加应力和残余应力)的共同作用下,在低于材料正常断裂应力下所发生的开裂叫应力开裂。

材料在不同的介质中发生不同的作用时,会引起不同类型的应力开裂,包括环境应力开裂、溶剂开裂和氧化应力开裂。

(1) 环境应力开裂 当材料与表面活性物质(醇类和非离子型表面活性剂)接触时,并不产生很大的溶胀,而是通过介质在表面局部的渗入产生增塑作用,从而使其在较低的应力作用下产生较多的银纹,造成应力集中,既而又促进银纹的成长。这样,就构成了银纹的形成、生长、扩大与汇合直到发生脆性断裂。这是一种典型的环境应力开裂。

(2) 溶剂开裂 当材料的溶解度参数与溶剂型介质的溶解度参数相近时,此类介质对材料有较强的溶胀作用,进入大分子间就引起增塑作用,从而使大分子链段之间易于进行相对的滑移,使材料强度降低,在较低的应力作用下便发生应力开裂,这种开裂一般称为溶剂开裂或溶剂龟裂。

(3) 氧化应力开裂 当材料与强氧化性介质(如浓硫酸和浓硝酸等)发生接触时,大分子链发生氧化裂解,在应力作用下就会在少数薄弱环节处产生银纹;银纹中的空隙又会进一步加快介质的渗入,继续发生氧化裂解,最后在银纹尖端应力集中比较大的地方使大分子断链,造成裂纹,发生开裂,这种开裂可称为氧化应力开裂。

若材料没有与介质发生上述几种作用,则认为该介质属于可以安全使用的介质。

应力开裂除与介质类型有关外,还与高分子材料本身的性质有关。不同材料与各种介质发生作用的能力不同,应力开裂的敏感性也不同。同一种材料由于分子量、结晶度、存在的残余应力等不同对应力开裂也有着不同的影响。一般来讲,分子量小的发生开裂的时间短,而分子量大的开裂所需时间长;结晶度高的容易产生应力集中,而且在晶区和非晶区的过渡交界处,容易受到介质的作用,因此易产生应力开裂;如果由于内部存在杂质、缺陷或由于加工而形成变形不均匀和微裂纹等应力集中因素,都会增加材料对应力开裂的敏感性。

#### 6. 微生物腐蚀

所谓微生物腐蚀,是指在真菌、霉菌及细菌作用下,材料特别是高分子材料所发生的腐蚀现象。

微生物种类繁多。据资料报导,仅在东南亚某地区就已从电气绝缘材料中分离出 670 多种不同的霉菌,通常可以找到并在试验中采用较多的有黑曲霉、黄曲霉,杂色曲霉、球毛壳菌及绳状青霉菌等。

微生物生活和繁殖的条件是适宜的温度、水分及养料。在温热地带或湿热环境下,温度和水

分这两个基本条件都已经具备,只要有养料源源供应,微生物就可以生活和繁殖。许多非金属材料中都会有微生物所需要的养分,例如棉花、皮革、木材、亚麻布、纸张、天然橡胶、纤维素以及大部分含有增塑剂的热固性塑料和热塑性塑料中,均含有微生物生活与繁殖所需养分,微生物在这些材料上生活与繁殖,必然会使这些材料遭到腐蚀,使用这些材料制成的设备出现故障或受到损坏。

常用的高分子材料如天然橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、丁基橡胶、酚醛塑料、三聚氰氨甲醛、醇酸清漆、醋酸纤维素和聚醋酸乙烯酯等,它们的抗菌能力都比较差;而许多不加增塑剂的塑料、玻璃及陶瓷都具有较好的抗菌能力,但光学材料涂层乃至光学玻璃,都会被微生物所腐蚀。

为了防止微生物腐蚀,必须控制工作环境。如降低潮湿度,可以降低微生物对材料的腐蚀危害;保持材料或设备表面清洁,防止其表面存在尘埃等污染物,也有助于防止微生物腐蚀。在非金属材料的制造过程中添加能够杀死或除掉各种微生物、对材料或零件的性能无损、对人体无毒害并在各种环境下能保持较长时间杀菌效果的杀菌剂,是最好的防止微生物腐蚀的方法。常用的杀菌剂有水杨酸、水杨酰苯胺、8-羟基喹啉铜胍和非绕喹等,杀菌剂的使用应根据材料、霉菌种类和要求杀菌期限等各种条件选择使用。

综上所述,如果腐蚀是在外加应力、介质流动速度和温差等动态条件下进行的,则还会加速高分子材料的腐蚀作用。非金属材料的腐蚀比金属材料的腐蚀复杂,无机非金属材料 and 有机非金属材料腐蚀过程也不尽相同。例如,大多数有机高分子材料一般说来在酸、碱、盐溶液中的耐腐蚀性优于金属材料,但在有机溶剂中的耐腐蚀性则不如金属材料。根据极性相似原则和溶解度参数相近原则,可以判断高分子材料的耐溶剂性能。有机溶剂向高分子材料内部渗透扩散的同时,高分子材料中的增塑剂和稳定剂等则从材料内部向外扩散迁移溶解于溶剂之中,这种向内和向外的扩散过程就成为研究腐蚀过程的关键环节。

目前非金属材料作为防腐材料已广泛应用,非金属材料的耐腐蚀性能的研究工作也日趋深入,而其腐蚀机理的研究工作与金属材料相比差距很大,非金属材料的变色、变形、增减重和强度变化一直作为评定其腐蚀程度的判据,没有更进一步的发展。因此,深入研究试验非金属材料的腐蚀机理及过程是当前推广应用非金属材料的重大课题。必须对非金属材料腐蚀的物理、化学和生物化学作用机理深入的进行研究。使非金属材料的腐蚀和防腐研究工作象金属材料那样形成一个完整的科学体系,以更好地推进非金属材料在国民经济中的应用。

### 三、影响腐蚀的因素

#### (一) 内在因素

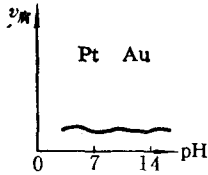
影响腐蚀的内部因素与材料的性质、组成、结构和表面状态以及有无内部缺陷、变形和应力存在有关。例如,金属与合金的耐腐蚀性同金属元素的化学性质、合金的成分和组织,以及受到的应力和变形情况等有关。金属元素的化学性质,特别是它们的化学稳定性与其在元素周期表中的位置有关,愈是活泼的金属,就是失去电子趋势愈大的金属,其标准电极电位就愈低,所以,当两种金属相连接放入电解质溶液中时,就组成原电池(腐蚀电池),发生电化学腐蚀,较活泼的

一个(阳极)被腐蚀。

(二) 外在因素

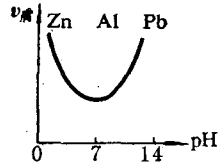
1. 介质的 pH 值影响

在没有其它因素影响的前提下,随着  $H^+$  浓度的增加(即 pH 值降低),一般加速金属的腐蚀。各种金属腐蚀速度与 pH 的关系如图 1-1 所示:



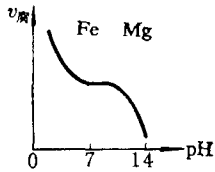
贵金属在酸碱中稳定,  $v_{腐}$  与 pH 无关

(a)



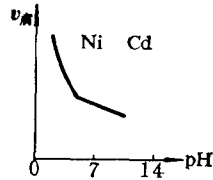
Zn、Al、Pb 的氧化物溶于酸碱中,在酸碱液中均不稳定

(b)



Fe、Mg 氧化物不溶于碱液中所以耐碱

(c)



Ni、Cd 在碱中稳定

(d)

图 1-1 金属腐蚀速度与 pH 关系

2. 溶液组成的影响

中性盐溶液中, 腐蚀速度与很多因素有关: (1) 腐蚀产物的溶解度, 溶解度小则腐蚀速度减慢。如在冷却水系统中加入磷酸盐做缓蚀剂, 则在钢铁设备内表面生成不溶性的磷酸铁薄膜, 牢牢地贴附在钢铁表面形成保护膜, 阻止了钢铁设备的进一步腐蚀; (2) 中性盐溶液中阴离子的特性不同, 即不同的阴离子, 对金属有不同的腐蚀速度。如氟、氯、溴、碘的钾盐溶液中, 金属在氟化物和氯化物中的腐蚀速度大(如图 1-2 所示); (3) 多数金属的腐蚀速度与溶液中盐的浓度有

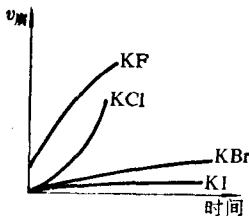


图 1-2 卤化物对金属  $v_{腐}$  的影响

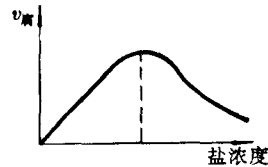


图 1-3 金属在盐液中的  $v_{腐}$  与盐浓度关系曲线

关,最初随盐浓度增加,达到最高点后又逐渐降低(如图 1-3 所示)。其原因是随盐浓度的增高,电解质溶液的导电度增加,促进了阳极化过程,因而腐蚀速度增加。达到最高点后,盐浓度再增加,则氧溶解度减小,导致腐蚀速度下降。

### 3. 介质中水分的影响

如无水的  $\text{HCl}$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{HF}$  对金属不腐蚀,而有水分存在时则腐蚀且腐蚀加剧。

### 4. 介质溶液相态的影响

如气柜的腐蚀,相界面上腐蚀速度大。

### 5. 介质中温度和压力的影响

一般而言,腐蚀速度随温度和压力的升高而加剧。但是在敞口钢制盛水容器中,温度小于  $70-80^\circ\text{C}$  时,随温度升高腐蚀速度增大,当温度大于  $70-80^\circ\text{C}$  以后,随温度升高腐蚀速度下降,这是因为水中溶解氧逐渐逸散所致。

### 6. 介质运动速度的影响

介质运动速度愈大,腐蚀速度也愈大。

### 7. 其它因素影响

如应力和杂散电流等。一般而言,在腐蚀介质的作用下,处于应力状态的金属和混凝土等设备比其在无应力状态下的腐蚀速度大。敷设在电气铁路和发电厂附近的管道;在矿区采用单根架空线的电气牵引系统;电镀车间里的沟管和辅助设备等等,只要是采用直流电而又未采取恰当的防范措施时,就都可能产生杂散电流腐蚀。

## 四、腐蚀的普遍性和严重性

随着国民经济的发展,各工业部门中,组成生产工艺过程的主要设备(管、罐、槽、阀、泵、塔及釜等)、厂房建筑、道路和桥梁等,在酸、碱、盐、有机溶剂及大气和水等综合或几种因素作用下,腐蚀极为严重,给人类带来了巨大损失,估计全世界发达国家每年因腐蚀造成的损失价值约占这些国家国民生产总值的  $1-4\%$ ,钢铁的腐蚀总量约为全年总产量的  $20\%$  即 1.4 亿吨。约  $10\%$  的钢铁变为无用的铁锈。约有  $30\%$  的设备因腐蚀而报废。每年腐蚀损失及防腐蚀费用是:美国(1978 年美国国家标准局调查)为 700 亿美元,英国 13.65 亿英镑,日本 25509 亿日元,联邦德国 15—20 亿马克,加拿大 10 亿美元,瑞典 20 亿克朗。苏联每年钢铁腐蚀损失为全年钢总产量的  $1/3$ (4000 多万吨),其中有 1200 多万吨完全报废。我国每年因腐蚀造成的经济损失达 200 亿元。

腐蚀的严重性还具体表现在如下几方面:

停车检修频繁,影响生产;产品遭受污染,降低其质量和合格率;新工艺不能顺利投产,影响科研、生产的进一步发展;有害介质跑、冒、滴、漏污染环境,恶化生产条件;浪费大量人力、物力、财力和动力;危害生产厂房地坪和建筑物基础;造成各种恶性事故,甚至使生产瘫痪并危及到人身安全。

## 第二节 腐蚀与防护

### 一、腐蚀防护的意义

腐蚀防护工作是发展生产的重要一环。各类工厂中,因为腐蚀问题解决得不好,使得新产品不能顺利投产。例如有的产品实验室试制成功,但扩大生产上不去;有的小型生产成功,但工业化生产上不去;问题的关键在于设备的防腐蚀材质和防腐蚀技术不过关。

腐蚀防护工作是杜绝跑冒滴漏、保证设备连续运转和安全生产的重要手段之一。如一个日产  $\text{NH}_3$  300 吨的工厂相应生产硫酸  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  700 吨,如使用这些化肥可增产粮食 2.45 万吨,但若一年因检修停车 15 天,则少产粮食 36.75 万吨。又如一个日产硫酸 400 吨的化工厂,年检修停车 10 天,少产硫酸 4000 吨,如将这些硫酸用于轧钢生产,可多轧钢 3.2 万吨。可见杜绝跑冒滴漏,减少停车检修时间,是稳产高产的重要手段。

加强腐蚀防护工作是减少三废引起公害的重要措施之一。

综上所述,腐蚀的危害是严重的,防腐蚀工作是十分重要和有意义的。所以,搞好防腐蚀工作是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。

### 二、腐蚀与防护工作概况

腐蚀及其防护是一门综合性强、交叉性大、处于自身发展中的学科,在国内外均得到了应有的重视。

在国外,自 1961 年开始,每三年召开一次国际金属腐蚀会议。各国都有从事腐蚀工作的组织机构和期刊、杂志,每年都各自举行防腐蚀工作会议。如在英国,组织机构有腐蚀工艺学会,腐蚀科学技术学会,金属学会等。出版的腐蚀与防护方面的主要刊物有腐蚀科学(Corrosion Science),英国腐蚀杂志(British Corrosion Journal),腐蚀的防止与控制(Corrosion Prevention and Control)和防腐蚀(Anti-Corrosion)等。在美国,组织机构有全国腐蚀工程师协会(NACE)。出版的主要刊物有腐蚀(Corrosion)、材料性能(Materials Performance),腐蚀文摘(Corrosion Abstracts),美国电化学学会会志(Journal of the Electrochemical Society)和金属氧化(Oxidation of Metals)等。在日本,组织机构有日本学术振兴会的第 97 委员会,日本腐蚀防蚀协会(JSCE)和防锈技术协会(JACC)。出版的主要刊物有防蚀技术和防蚀管理等。欧州共同体十二国的组织机构是欧洲腐蚀同盟。它们十二国或几国之间常结合起来出版刊物,象腐蚀科学(Corrosion Science)就是英国腐蚀科学技术学会与比利时腐蚀中心(CEBELCOR)合办的国际腐蚀界所公认的学术水平最高的一本刊物(月刊)。此外,澳大利亚的防腐蚀组织机构是澳大利亚腐蚀协会。

经互会各成员国(苏、捷、保、罗、匈、波和古巴)自1971年以来,每三年召开一次金属腐蚀会议;在苏联每年经常召开各种腐蚀专业座谈会和举办专业研究班,出版刊物有金属保护(ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ)。

我国设有中国腐蚀与防护协会,各省(市)都设有象腐蚀科学技术学会、腐蚀与防护学会(或协会)等组织,有关厂矿设有防腐设备厂、防腐车间或班组,有关院校设有防腐蚀专业和复合材料专业。

我国自1968年在兰州召开第一次全国防腐蚀会议后,每两年召开一次全国防腐蚀会议。1977年在南京化学工业公司召开了全国防腐蚀规划会议。各地区的展览会、经验交流会、专业短训班也广泛开展起来,已在我国形成了设备防腐和材质革新相结合、设备防腐和设备维修相结合、群众性防腐和专业队伍防腐相结合的新局面。我国目前出版的腐蚀与防护方面的刊物有:中国腐蚀与防护学报(全国)、腐蚀与防护(上海)、材料保护(武汉)、机械制造文摘——材料保护手册(武汉)、化工腐蚀与防护(四川)、防护包装(四川)、化工防腐咨询服务(兰州)和全面腐蚀控制等。

国外防腐蚀技术的发展方向是防腐蚀金属材料的使用大于非金属材料,塑料在防腐蚀中的使用逐年上升;对腐蚀不太强的介质(冷却水、土壤、大气等)广泛使用涂料、阴极保护、缓蚀剂或耐腐蚀低合金钢;对石油化工等强腐蚀介质,采用不锈钢、塑料、玻璃钢、石墨、铸石和硅酸盐材料等;对高温高压强腐蚀介质,采用镍基合金、钛制设备;在某些场合也采用氟塑料、石墨等。

我国以耐腐蚀非金属结构材料代替金属结构材料,以玻璃钢、塑料代替钢和不锈钢;正体玻璃钢和全塑结构的设备已广泛应用;混合结构复合材料层出不穷。

### 三、防腐蚀方法

#### (一) 衬里保护

衬里是在金属或混凝土等设备内部(壁)用胶粘剂(或胶粘剂与机械固定相结合)或机械固定的方法,衬上一层或两层以上的耐腐蚀非金属材料或金属材料,将腐蚀介质同基体设备隔离开来,从而起到防腐蚀作用。

按衬里材料不同一般分为:砖板衬里(陶瓷、石墨及铸石砖板等)、玻璃衬里、橡胶衬里、搪瓷衬里、玻璃钢衬里、PVC衬里、PE衬里、聚丙烯衬里和金属衬里(铅、锌、不锈钢等)。

#### (二) 涂料保护

涂料保护是在金属或混凝土设备的内壁(或外壁)通过手工刷涂或机械喷涂的方法,形成二层或几层耐腐蚀涂料保护层,将腐蚀介质同基体隔离开来,从而起到防腐蚀作用。

常用涂料有:天然树脂涂料(各种漆)、橡胶改性涂料、合成树脂涂料。

在冲击、冲刷等严重磨损和强腐蚀介质的场合不适合选用涂料防腐。

随着喷涂技术的发展,喷涂尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛和氯化聚醚的应用,成功地解决了耐高温和耐磨损设备的防腐问题。

金属喷涂的应用,特别是金属喷涂和耐腐蚀合成树脂涂层相结合,成功地解决了石化工业和



化肥工业生产中的防腐问题。

重防腐涂料和超重防腐涂料的诞生与发展,进一步扩大了涂料的应用范围。

### (三) 镀层保护

镀层就是在设备基体的内(外)壁,通过电镀、渗镀和化学镀等方法形成金属保护层,将腐蚀介质同基体设备隔离而起到防腐作用。

### (四) 电化学保护

电化学保护是根据金属电化学腐蚀机理发展起来的防腐方法,分阴极保护和阳极保护两种,是各种防腐方法中比较经济而有效的防腐技术之一。

目前阴极保护已得到广泛应用,主要用来保护船舶壳体,石油、天然气及水的地下输送管道,地下储罐,地下电缆,以及石化工业中的冷却、蒸发、浓缩和结晶设备。阳极保护只能用来保护那些阳极化后容易钝化的合金和金属,如碳钢和不锈钢,不能用来保护锌、镁、镉、银、铜及铜基合金,也不能保护接触盐酸和酸性氯化物溶液的金属设备。在我国,碳化塔的阳极保护已得到成功的应用。电化学保护和树脂涂层相结合的方法进行防腐是一成功的经验,很值得推广应用。

### (五) 缓蚀剂保护

在腐蚀介质中加入少量某种物质,可减缓腐蚀介质对金属设备的腐蚀。这种被加入的物质就叫缓蚀剂,这种防腐方法叫缓蚀剂保护法。

缓蚀剂必须具备如下条件:

用量少(千分之几到百分之几);防腐效果好;不改变介质的化学性质。

### (六) 合理设计及革新工艺

合理设计、改进设备结构往往也是减轻腐蚀的一种有效措施,设备上结构不合理会使腐蚀发生或加剧。例如,某电化厂氯丹脱氯采用列管式加热器,在管板接管焊缝处经常腐蚀渗漏,后来改为盘管加热器的结构,效果较好。再如,合成氨生产中的三段水冷器,经改进设备结构,采用先进的卧式U型三段冷却器,不仅解决了设备原来存在的防腐问题,也延长了使用寿命,提高冷却效率且节省大量钢材。在塔器中,喷头采用涂料防腐,往往受气流冲击,漆膜损坏而腐蚀金属,若从结构上加以改进,使气体均匀进入塔内,即可减轻腐蚀。

革新工艺包括改变工艺流程、改变工艺操作条件、改变传质及传热方式、增减设备等,具体问题应做具体分析,以解决设备的严重腐蚀问题。如在合成氨生产中应尽量减少混合气体中的水沫夹带,提高除沫效率;加强管道保温,防止冷凝水的生成;严格水处理工艺,减少水中杂质含量,均可减轻腐蚀。

## 第三节 防腐设备的使用与保养

一般来说,防腐设备基本上分为三类:静止设备、反应设备和流体输送设备。静止设备包括贮槽、计量槽和各种储罐,这类设备的特点是容积大、介质静止并处于常温常压的外界环境条