

中等专业学校教学用书

化工机械的腐蚀及防腐

大连工业专科学校 编



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



化工机械的腐蚀及防腐

大连工业专科学校 編

中国工业出版社

本书基本上是根据中等专业学校化工机械专业化工机械的腐蚀及防腐课程大纲编写的。全书共分四篇，分别阐述了金属腐蚀的基本理论、金属及合金的腐蚀、耐腐蚀非金属材料 and 防止腐蚀的保护方法。

本书简明地叙述了腐蚀的基本理论，同时也较广泛地联系了生产实际和我国的防腐工作。特别是将各类防止腐蚀的保护方法汇总于第四篇做了较为详细的叙述。

本书可供中等专业学校化工机械专业做为教材之用，也可供化学工厂中的工程技术人员做为工作中的参考。

化工机械的腐蚀及防腐

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

化工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $5^{5/16}$ · 字数 136,000

1961年7月北京第一版·1961年7月北京第一次印刷

印数 0001—3033 · 定价 (9-4) 0.63 元

统一书号 15165·72(化工-2)

目 录

序 言	7
緒 論	9

第一篇 腐蝕基本理論

第一章 腐蝕的電化理論	13
第一节 金属-溶液交界上发生的电化过程	13
第二节 平衡电极电位与非平衡电极电位	14
第三节 腐蚀电池	16
第四节 极化作用和去极化作用	18
第二章 金屬的鈍性	22
第一节 鈍化現象	22
第二节 鈍性理論	23
第三章 影響腐蝕的因素	24
第一节 金属及合金的組織及状态的影响	25
第二节 腐蚀性介質的影响	28
第三节 設備結構的影响	29
第四章 化學腐蝕	31
第一节 金属表面上的保护膜	31
第二节 非電解質的腐蝕	32
第三节 气体腐蝕	32

第二篇 金属及合金的腐蝕

第五章 大气腐蝕	34
第一节 大气腐蝕的类型	34
第二节 影响大气腐蝕的因素	35
第六章 地下腐蝕	36
第一节 土壤腐蝕	36

第二节	无定电流腐蚀	33
第三节	防止地下腐蚀的措施	39
第七章	热力设备的腐蚀	40
第一节	浑水设备的腐蚀	40
第二节	蒸汽锅炉的腐蚀	41
第三节	热力设备的防腐措施	42
第八章	耐腐蚀的黑色金属及其合金	42
第一节	铸铁和碳钢的耐蚀性	42
第二节	合金铸铁	46
第三节	合金钢	50
第九章	耐腐蚀的有色金属及其合金	57
第一节	铝及其合金	57
第二节	铜及其合金	53
第三节	铅及其合金	60
第四节	镍及其合金	61

第三篇 耐腐蚀的非金属材料

第十章	非金属材料的一般特性	63
第一节	非金属材料的特点	63
第二节	非金属材料的分类及其破坏原因	63
第三节	非金属材料的特性指标	64
第十一章	天然耐酸材料	66
第一节	花岗石	66
第二节	中性长石	68
第三节	石棉	69
第十二章	耐酸陶瓷	70
第一节	陶瓷的原料及简单制造工艺	70
第二节	陶瓷的性能	71
第三节	陶瓷制化工设备	73
第四节	使用陶瓷设备的经济意义及其发展方向	74
第十三章	玻璃	75
第十四章	塑料	76

第一节	酚醛塑料	77
第二节	聚氯乙烯塑料	81
第三节	其他塑料	83
第十五章	不透性石墨	85
第十六章	木材	88

第四篇 防止腐蚀的保护方法

第十七章	復蓋防腐層前的金屬表面清理	90
第十八章	金屬復蓋保護法	92
第一节	基本原理	92
第二节	浸在熔融的金属中敷設复盖层(热敷法)	94
第三节	扩散渗金属法	94
第四节	电鍍	96
第五节	化学鍍線	98
第六节	噴鍍法	100
第七节	包复和复面	101
第十九章	非金屬復蓋保護層	102
第一节	塗料	102
第二节	耐酸搪瓷	112
第三节	无机非金属材料衬里	113
第四节	有机材料衬里	119
第五节	联合复盖层	127
第二十章	電化防腐	128
第一节	护屏保护	129
第二节	阴极保护	129
第二十一章	金屬表面的化學處理保護	130
第一节	黑色金属的氧化处理	131
第二节	有色金属及合金的氧化处理	131
第三节	磷酸盐处理	132
第二十二章	處理介質的保護法	133
第二十三章	防銹油膏和气相緩蝕劑	135
第一节	防銹油膏	135

第二节 气相緩蝕劑	136
-----------------	-----

复习題

附录 I 耐火材料、保温材料、密封材料

附录 I 在常用的腐蝕性介質中材料的選擇

参考书目

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。

本书是在中华人民共和国化工部的统一组织领导下，根据“化工部1959年指导性教育计划(草稿)”和教学大纲编写的，可供三、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；金属及合金的腐蚀；耐腐蚀的非金属材料；防止腐蚀的保护方法。第一篇着重地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上常用的一些保护方法。各篇内容力求做到理论与实际相结合，同时考虑了中等专业学校学生的接受能力和已学有关课程，并尽力避免不必要的重复。

虽然编写时在内容的选定上尽量做了充分的考虑，但由于防腐工作非常广泛，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新的技术资料。

为了便于学生掌握各篇的要点，在书后编入了适量的复习题，最后还选编了实用的附录。

编写时参考了苏联 K·A·波略科夫等著的“腐蚀及耐腐蚀材料”、苏联 И·Я·克林诺夫著的“化工器械的腐蚀及耐腐蚀材料”、华东化工学院编的“化学生产机器及设备上册”、本校所编“化工材料讲义”及国内外其他防腐资料。

由于編写時間仓促，沒有来得及征求各兄弟学校的意見，加之我們的政治及业务水平不高，难免有不妥和錯誤之处，希各校师生提出意見以便今后改进。

編 者

1961年4月

緒 論

一、防腐蝕在國民經濟中的意義

在我國社會主義建設的過程中，金屬仍然是最重要的工業材料。但是金屬在自然界中容易被腐蝕，這給國民經濟帶來了巨大的損害。特別是在化學工業中，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更為嚴重。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，並能破壞個別車間和企業的生產工作；也能減短設備檢修周期，增加設備的修理費用；在嚴重的情況下，也能造成大量成品、半成品的滲漏流失，勞動條件惡化，甚至於引起爆炸、火災等事故。材料的耐蝕程度，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。

由於化學工業中的腐蝕的多样性，故必須使用各樣的構造材料和有效的防腐方法，來製造和保護器械、管道和廠房，使之不受腐蝕或減少腐蝕，以保證生產正常運轉和延長設備的使用壽命，從而促進我國化學工業繼續大躍進。這就是我們學習“化工機械的腐蝕及防腐”課程的目的和任務。

二、防腐蝕工作在我國的發展

在現代化工材料中，除了具有高度耐蝕性能的構造金屬和合金外，非金屬材料也占有十分重要的地位。許多非金屬材料在某些性能方面較之金屬及合金具有更優良的耐蝕性能，這一點已是無可置疑的事實。在發展耐腐蝕金屬材料的同時，擴大耐腐蝕非金屬材料在化工生產中的應用，已成為必然的趨勢。

新的耐腐蝕材料的生產，即以合成樹脂為主體的塑料的生產，在高度迅速地發展着。塑料正在有效地代替着黑色金屬和有色金屬、陶瓷、玻璃以及其它早先製造化工設備的材料。

腐蝕理論是深入研究和解決材料腐蝕的基礎。蘇聯在這方面的研究，取得了偉大的成就，並在防腐蝕工作上做出了卓越的貢獻。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，化工設備的腐蝕和防腐蝕問題也相應地受到高度的重視。在廣大群眾及科學家們的積極努力下，吸取了蘇聯新的科學成就，十幾年來在研究腐蝕及防止腐蝕工作上，取得了顯著的成就。特別是大躍進以來，我們建立了我國自己的合金鋼體系，並廣泛地應用和發展了最現代的耐腐蝕材料與防蝕方法。

三、金屬耐蝕性能等級

材料腐蝕速度是以重量損失率 K_w [克/米²·小時] 或腐蝕速度 K_a [毫米/年] 表示。兩者之間的關係為：

$$K_w = \frac{K_a r}{8.76}$$

式中： r = 金屬的重度 [克/厘米³]。

按蘇聯國家標準ГОСТ5272—50(如表1所示)，金屬的耐蝕性能可按十級標準評定。材料的腐蝕速度在1[毫米/年]以下者；可認為是耐腐蝕材料，適用於化工器械。

表1. 金屬的耐蝕性分級表

耐蝕程度	耐蝕等級	腐蝕速度[毫米/年]
完全耐蝕	0	<0.001
極耐蝕	1	0.001—0.005
	2	0.005—0.01
耐蝕	3	0.01—0.05
	4	0.05—0.1
尚耐蝕	5	0.1—0.5
	6	0.5—1
欠耐蝕	7	1—5
	8	5—10
不耐蝕	9	>10.0

四、腐蝕的分類和類型

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。

腐蝕的同時有電流發生，以電化學反應為基礎的腐蝕過程是屬於第一類腐蝕。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。

金屬和介質間直接的化學作用的过程是屬於第二類的腐蝕。如高溫時鐵在空氣中的氧化即為此類腐蝕的例子。這裡應該指出的是兩類腐蝕在許多場合下，是可以互相轉變的。

研究腐蝕的情況時，不僅要定量的表明腐蝕過程的速度，而且要指出腐蝕的特徵，也就是說在被腐蝕金屬表面上腐蝕的分布情況。

腐蝕損壞的基本型式可以分成下列幾類：

1. 全面腐蝕（均勻腐蝕）；
2. 局部腐蝕（不均勻腐蝕）；
 - （1）斑腐蝕；
 - （2）小孔腐蝕；
 - （3）點腐蝕；
 - （4）晶粒間腐蝕；
 - （5）選擇性腐蝕。

在圖1中表示了腐蝕損壞的各種基本型式。

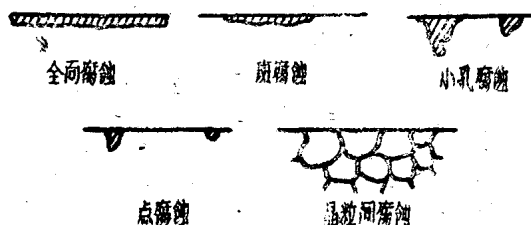


圖1 腐蝕損壞的基本型式——繪有斜綫部分為金屬腐蝕損壞處

正如我們所看到的，前三种局部腐蝕的區別仅在于腐蝕的集中程度（不均匀程度）上的不相同。

晶粒間腐蝕是一种特殊的腐蝕型式，此时主要是金属晶粒間的邊緣遭受外界介質的作用。腐蝕沿着晶粒的邊緣推进，往金属的深处进展。这一类腐蝕是最危险的，它会大大地降低金属晶間的連結和金属的机械性質，而不引起被腐蝕件外形的显著改变。

选择性腐蝕也是一种特殊的腐蝕型式。它仅发生于固溶体材料中，此时，从固溶体中仅蝕去一种合金組分。黃銅的脫鋅現象可作为这一类腐蝕的例子。由于黃銅脫鋅，使其机械性能显著降低，在制品上很易生成裂縫。

一般講来，局部腐蝕远比全面腐蝕危险，腐蝕不均匀程度愈高，危险程度就愈大。

当然，可以同时遇到两种或更多种型式的腐蝕，例如全面腐蝕有时也会与晶粒間腐蝕同时发生。

第一篇 腐蝕基本理論

第一章 腐蝕的电化理論

第一节 金属-溶液交界上发生的电化过程

假如金属板放入水或电解质溶液中(图2)则排列在金属表面上的阳离子与带有极性的水分子間开始了相互作用,并部分地进入溶液。因此,邻近金属板的液体层带有正电;遺留在金属上过剩的电子使金属表面带有負电。这样就在金属与溶液接触的边界上形成双电层,也就是所謂“电位降落”,鋅电极在水中或銅电极在水中都是这样。

这样在金属与液体接触面上由于形成双电层而出現的表面的电位差异,称为电极电位。



图2 在溶液中金属表面的溶解

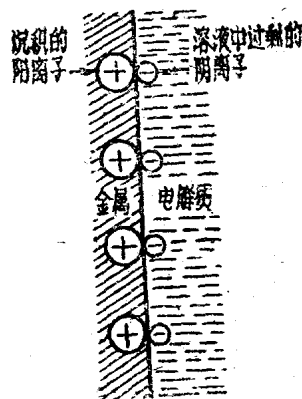


图3 金属离子从溶液中向金属表面沉积

上面所談到的仅是金属在电解质溶液中,部分金属离子向溶液中溶解的作用,这种部分溶解的能力称它为“金属的电溶压”。

相反地，有些金属当浸于电解质溶液时，产生的不是金属本身部分溶解，而是溶液中的金属阳离子向金属表面沉积，这种能力称它为“溶液中金属阳离子的渗透压”。在这种作用下也会形成双电层，但此时在金属表面上带有正电，邻近金属板的溶液层带有负电(图3)。

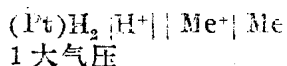
当将金属浸入含有该金属的阳离子电解质溶液中时，电势与渗透压是同时存在的，根据两者作用能力的大小不同而分别产生三种情况：即(1)部分阳离子从金属进入溶液；(2)阳离子将由溶液中部分的沉积于金属表面；(3)金属既不向溶液遣入阳离子，而也不从溶液中取得它们。

当生成双电层时两个作用的速度相等了，进一步的作用就停止了。

第二节 平衡电极电位与非平衡电极电位

在同种金属离子溶液中形成双电层时的电极电位称为平衡电极电位。它在一定的条件下具有一定的数值。

为了测定金属电极电位的大小，可组成一极为氢电极(标准氢电极的电位定为零)，另一极为要测定的金属电极的电池，即



测定其电动势，既然电池的电动势等于两者的电位差，而标准氢电极的电位已定为零，显然此电池的电动势在数值上就等于该金属的电位大小。

按照已采用的符号，凡金属的电位比标准氢电极的电位小者，应冠以负号，这种金属称为负电性的金属；凡金属的电位比标准氢电极的电位大者，应冠以正号，这种金属称为正电性的金属。

表2引出最重要的金属的标准电极电位。所说的标准电极电位是一定条件下的平衡电极电位值，即当金属浸于含有该金属离子浓度为1克离子/公升的溶液时的平衡电极电位。

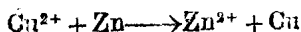
表 2 金属在25°C时的标准电极电位

金 属	电 位 [伏特]	金 属	电 位 [伏特]
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$	-3.02	$\text{In} \rightarrow \text{In}^{+++} + 3e$	-0.346
$\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}^+ + e$	-3.02	$\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+ + e$	-0.336
$\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + e$	-2.99	$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{++} + 2e$	-0.277
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e$	-2.92	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{++} + 2e$	-0.250
$\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{++} + 2e$	-2.89	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{++} + 2e$	-0.136
$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{++} + 2e$	-2.87	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{++} + 2e$	-0.126
$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$	-2.71	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$	-0.036
$\text{La} \rightarrow \text{La}^{+++} + 3e$	-2.37	$\text{D}_2 \text{①} \rightarrow 2\text{D}^+ + 2e$	-0.0034
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{++} + 2e$	-2.34	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e$	0
$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{++} + 2e$	-1.75	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{++} + 2e$	+0.345
$\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{++} + 2e$	-1.70	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e$	+0.522
$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+++} + 3e$	-1.67	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2e$	+0.798
$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{++} + 2e$	-1.05	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$	+0.7995
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++} + 2e$	-0.762	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{++} + 2e$	+0.83
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{+++} + 3e$	-0.71	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{++} + 2e$	+0.854
$\text{Ga} \rightarrow \text{Ga}^{+++} + 3e$	-0.52	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{++} + 2e$	+1.2
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2e$	-0.440	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{+++} + 3e$	+1.42
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{++} + 2e$	-0.402	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + e$	+1.68

① D——氘，即重氢。

金属的负电性愈强，其转入离子状态的可能性愈大。如果将一金属放到另一种具有较弱的正电位的金属的盐溶液中，则放入的金属将转入溶液中，而将较贵的金属离子置换出溶液，此金属就沉积在放入的金属上面。

例如：将锌浸于 CuSO_4 的溶液中，它将被金属铜所复盖，同时有相当量的锌转入溶液中



因为置换氢离子和置换金属离子在原理上并无差别，所以负电性较强的金属在许多场合下能将氢自水中置换出来。

当金属浸于含有其他金属离子的溶液中时，就发生非平衡电极电位。在这种场合下，金属上进行的反应（即失去或取得电子）是以不同的方式实现的，故电位并不能表明电极上任何一种反应

已达到平衡。非平衡电位只好用实验方法来测定。

在表 3 中列出金属在三种介质中的非平衡电极电位的值。

表 3 幾种金属的非平衡电极电位〔伏特〕

金属	3%NaCl 溶 液	0.05M Na ₂ SO ₄	0.05M Na ₂ SO ₄ + H ₂ S	金属	3%NaCl 溶 液	0.05M Na ₂ SO ₄	0.05M Na ₂ SO ₄ + H ₂ S
镁	-1.6	-1.36	-1.65	銀	-0.02	+0.035	-0.21
鋁	-0.60	-0.47	-0.23	鉛	-0.26	-0.26	-0.29
錳	-0.91	—	—	錫	-0.23	-0.17	-0.14
鋅	-0.83	-0.81	-0.84	銻	-0.09	—	—
鉻	+0.23	—	—	鉍	-0.18	—	—
鉄	-0.50	-0.50	-0.50	銅	+0.05	+0.24	-0.51
鎳	-0.52	—	—	汞	+0.20	+0.31	-0.27
鈷	-0.45	—	—				

从表 3 中可見,金属的电极电位是依电解質的种类为轉移的。

第三节 腐蝕電池

电化腐蝕的作用,實質上是由于构成了原電池而产生的。只是这种腐蝕電池系統是局部的微電池而已。在腐蝕電池中,电位較低、放出电子和金属溶解的表面区域称为阳极。电位較高、接受电子并与“去极剂”結合而放电的区域称为阴极。由不同的金属在不同的电解質溶液中所构成的電池,在实际的腐蝕情况中是較少見的。較多的情况是下列二种。

1. 兩種金属在同一電解質溶液中構成的電池

例 1 鋅浸于硫酸溶液中构成的電池。即使是极純的鋅,其中也難免含有极少量的雜質 (Fe、Cu、Sn 等)。由于鋅与雜質的电位不同,所以在硫酸溶液中,鋅是一个电极,而雜質是另一个电极。这样便产生了電池作用,两电极的导綫为金属本体。

設雜質为鉄,如图 4 所示,由于鋅的負电性較鉄为强,鋅較易轉化为 Zn^{++} 离子而放出电子。电子通过金属鋅的本体向鉄移动至鉄的表面,与 H^+ 离子結合而放出 H_2 。以方程式表示如下: