

实用防腐蚀技术

PRACTICAL ANTICORROSION TECHNOLOGY

张九渊 蓝润华 袁友槐 编著

浙江大学出版社

实用防腐蚀技术

张九渊 蓝润华 袁友槐 编著

浙江~~大学~~出版社

(浙)新登字 10 号

内 容 提 要

本书简要介绍了金属腐蚀的原因和类型,然后以耐腐蚀金属材料、塑料、玻璃钢、硅酸盐耐腐蚀材料、砖板衬里、涂料等章节分别介绍各类防腐材料的品种、特性、施工和应用实例,最后介绍了工业水处理技术。本书结合了作者在教学、科研与生产上的实际经验,重点阐明在理论指导下的实用防腐应用技术。

本书可作为高等院校“腐蚀与防护”及相近专业的教材或教学参考用书,也可供化工、石油、冶金、机械、轻工等部门从事腐蚀与防护的研究、设计与生产的工程技术人员参考。

本书第一、二、五、七章由张九渊编著;第三、四章由蓝润华编著;第六章由袁友槐编著;全书由张九渊统稿。

实用防腐蚀技术

张九渊 蓝润华 袁友槐 编著

责任编辑 董德耀

*

浙江大学出版社出版发行

衢化公司印刷厂电脑排版和印刷

*

开本:850×1168 1/32 字数:250千字

1993年8月第1版 1993年8月第1次印刷

印数:0001—1000

ISBN 7—308—01236—0/TQ·013

定价:12元

目 录

第一章 金属腐蚀概论

§ 1 金属腐蚀的严重性及防护的重要性	(1)
一、金属腐蚀严重性的调查	(1)
二、金属腐蚀的研究范围	(5)
§ 2 化学腐蚀和电化学腐蚀	(5)
一、化学腐蚀	(6)
1. 形成保护性表面膜的条件	(6)
2. 表面膜的生长规律	(7)
二、电化学腐蚀	(9)
1. 腐蚀趋势和电位—pH图	(10)
2. 腐蚀速度和极化曲线图	(12)
§ 3 金属腐蚀的形态	(19)
一、均匀腐蚀	(19)
二、电偶腐蚀	(20)
三、小孔腐蚀	(23)
四、晶间腐蚀	(24)
五、应力腐蚀	(25)
六、磨损腐蚀	(26)
七、选择性腐蚀	(27)
八、杂散电流腐蚀	(28)
§ 4 影响金属腐蚀的因素	(29)
一、介质的组成和浓度对腐蚀的影响	(29)
二、温度对腐蚀的影响	(32)
三、压力对腐蚀的影响	(34)

四、溶液流速对腐蚀的影响	34
§ 5 腐蚀失效分析与腐蚀监控	35
一、腐蚀失效分析	36
1. 腐蚀失效分析的一般步骤	36
2. 腐蚀与开裂的形貌及失效分析的着眼点	37
3. 腐蚀失效的分析技术	37
4. 腐蚀诊断用的专家系统	44
二、腐蚀监控	45
1. 监控腐蚀体系的腐蚀速度或腐蚀倾向	47
2. 监控环境的组成	48
3. 监控金属本身的物理状态	49

第二章 耐腐蚀金属材料

§ 1 提高合金耐蚀性的方法	52
一、提高金属的热力学稳定性	52
二、降低合金的阴极活性	53
三、降低合金的阳极活性	53
四、生成电导率低的腐蚀产物膜	54
§ 2 碳钢、铸铁与低合金钢	55
一、碳钢	55
二、铸铁	58
三、耐蚀低合金钢	63
§ 3 不锈钢	73
一、铁素体不锈钢	73
二、马氏体不锈钢	74
三、奥氏体不锈钢	76
四、奥氏体—铁素体双相不锈钢	78
§ 4 有色金属及其合金	79
一、铝和铝合金	79

二、铜和铜合金	(101)
三、镍和镍合金	(105)
四、钛和钛合金	(107)
五、锆、钽、铌、钼	(111)

第三章 耐腐蚀塑料设备

§ 1 概述	(114)
一、塑料	(114)
二、耐腐蚀塑料	(115)
三、全塑化工设备的选材依据	(120)
§ 2 塑料设备在防腐蚀工作中的意义与特点	(123)
一、应用塑料设备的意义	(123)
二、塑料设备的特点	(124)
§ 3 塑料的种类与特性	(126)
一、热固性塑料	(127)
二、热塑性塑料	(127)
§ 4 塑料组分对塑料使用性能的影响	(128)
一、合成树脂	(128)
二、增塑剂	(129)
三、稳定剂	(130)
四、填充剂	(131)
五、润滑剂	(131)
§ 5 聚氯乙烯塑料与聚丙烯塑料的性能	(132)
一、聚氯乙烯塑料(PVC)的性能	(132)
二、聚丙烯塑料(PP)的性能	(136)
§ 6 塑料设备基本类型及其结构要求	(139)
一、塑料设备的基本类型	(140)
二、塑料设备的结构要求	(140)
§ 7 塑料设备的强度计算	(148)

一、立式园筒形设备的强度计算	(149)
二、卧式园筒形设备的强度计算	(152)
三、球形容器的强度计算	(154)
四、负压设备的强度计算	(155)
§ 3 塑料设备的制作、运输与安装的基本要求	(155)
一、塑料设备制作的基本要求	(155)
二、塑料设备的运输与安装的基本要求	(158)

第四章 耐腐蚀玻璃钢设备

§ 1 概述	(160)
一、纤维增强塑料	(160)
二、玻璃钢—纤维增强塑料中的主项材料	(161)
三、耐腐蚀玻璃钢及其基本性质	(161)
四、耐腐蚀玻璃钢的发展与应用	(163)
§ 2 耐腐蚀玻璃钢的基料	(164)
一、概述	(164)
二、环氧树脂	(165)
三、不饱和聚酯树脂	(174)
四、酚醛树脂	(184)
五、环氧、聚酯与酚醛树脂的基本性能比较	(186)
§ 3 耐腐蚀玻璃钢的骨料	(186)
一、概述	(187)
二、玻璃纤维及其制品	(189)
三、有机纤维及其制品	(198)
§ 4 玻璃钢的助剂或添加剂	(201)
一、概述	(201)
二、溶剂或稀释剂	(202)
三、改性剂	(204)
四、阻燃剂及其它	(205)

§ 5 玻璃钢设备的基本构造	(208)
一、概述	(208)
二、园筒形玻璃钢设备的筒体构造	(208)
三、直立式玻璃钢设备的底部构造	(210)
四、玻璃钢设备的连接构造	(212)
§ 6 玻璃钢设备的强度计算	(214)
一、直立式园柱形容器壁的强度计算	(217)
二、卧式园筒形容器壁的强度计算	(225)
三、球形玻璃钢容器的强度计算	(232)
§ 7 玻璃钢设备的制作工艺	(235)
一、手工成型工艺	(237)
二、纤维缠绕成型工艺	(238)
三、混合法成型工艺	(238)

第五章 硅酸盐耐腐蚀材料及砖板衬里

§ 1 硅酸盐材料的组成、结构和性能	(240)
一、硅和二氧化硅	(240)
二、硅酸盐的组成和结构	(241)
三、硅酸盐材料的性质	(243)
§ 2 花岗岩及其它耐酸石材	(249)
一、花岗岩	(249)
二、石英岩	(251)
三、安山岩	(251)
四、文石	(252)
五、对天然石材的要求及石材设备的结构	(252)
§ 3 化工陶瓷	(253)
一、化工陶瓷的性能	(254)
二、化工陶瓷设备的制造	(256)
三、化工陶瓷设备的结构和安装使用上的特点	(258)

四、陶瓷的增强和修补	(260)
§ 4 玻璃与化工搪瓷	(260)
一、玻璃的结构与性能	(261)
二、玻璃管道的连接	(263)
三、玻璃的增强	(265)
四、化工搪瓷	(265)
§ 5 铸石	(266)
一、铸石的结构和性能	(268)
二、铸石的生产	(270)
三、铸石制品在化学工业上的应用	(271)
四、铸石的主要品种和规格	(271)
§ 6 水玻璃耐酸胶泥	(271)
一、水玻璃胶泥的主要组分	(271)
二、水玻璃胶泥的固化和酸化	(273)
三、水玻璃胶泥的配制	(274)
四、水玻璃胶泥施工时的注意事项	(275)
五、水玻璃胶泥性能的改进	(275)
§ 7 砖板衬里	(278)
一、砖板的选择	(278)
二、胶合剂的选择	(279)
三、砖板衬里层的结构	(280)
四、砖板衬里的施工程序	(282)

第六章 防腐蚀涂料

§ 1 涂料产品的分类、命名和型号	(287)
一、分类	(287)
二、命名	(288)
三、型号	(289)
§ 2 涂料的组分及作用	(290)

一、主要成膜物质	(290)
二、次要成膜物质	(290)
三、辅助成膜物质	(291)
四、溶剂和稀释剂	(292)
§ 3 常用的防腐蚀涂料	(294)
一、油基防锈涂料	(294)
二、底漆	(294)
三、沥青防腐涂料	(297)
四、酚醛树脂防腐涂料	(297)
五、环氧树脂防腐涂料	(298)
六、聚氨酯防腐涂料	(300)
七、呋喃树脂防腐涂料	(301)
八、乙烯树脂防腐涂料	(301)
九、橡胶型防腐涂料	(302)
十、大漆和漆酚改性防腐涂料	(303)
十一、塑料防腐蚀涂料	(304)
十二、耐油抗静电防腐涂料	(305)
十三 有机硅耐热防腐涂料	(309)
§ 4 涂料施工技术	(310)
一、金属及水泥面层的表面处理	(310)
二、涂料施工	(312)
三、质量检查	(313)
§ 5 涂料涂装的缺陷	(314)
一、涂料在贮存期出现的问题	(314)
二、涂装过程中出现的缺陷	(315)
三、涂料成膜后出现的问题	(319)
§ 6 涂装作业中的安全技术要求	(320)
一、材料的保管	(320)
二、涂装作业的安全	(320)

三、劳动保护	(323)
--------------	-------

第七章 工业水处理技术

§ 1 工业水中的杂质和污垢	(325)
一、水中的溶解气体	(325)
二、总溶固含量	(327)
三、水中的阳离子	(328)
四、水中的阴离子	(329)
五、水中的悬浮物、微生物和有机物	(330)
§ 2 冷却水系统概况	(331)
一、冷却塔	(332)
二、敞开式循环冷却水系统的操作参数	(333)
三、敞开式循环冷却水的水质特点	(335)
§ 3 冷却水的腐蚀及控制	(336)
一、影响淡水腐蚀的因素	(336)
二、腐蚀控制与缓蚀剂	(348)
§ 4 冷却水的水垢和沉积控制	(356)
一、水垢的类别与性质	(356)
二、循环冷却水的结垢趋势	(357)
三、水垢的控制和除去	(360)
§ 5 冷却水中的微生物及其控制	(369)
一、水中微生物概况	(369)
二、冷却水系统中微生物的控制	(372)
§ 6 水处理工艺	(376)
一、清洗	(376)
二、预膜	(379)
三、正常处理	(380)
四、水处理实例	(382)

第一章 金属腐蚀概论

§ 1 金属腐蚀的严重性及防护的重要性

金属材料由于周围介质的化学作用或电化学作用而引起的破坏叫金属腐蚀,腐蚀后使其性能变坏,以至失去作为材料的使用价值,因此需要防护。

金属腐蚀的严重性及防护的重要性是从两个不同角度来理解的同一个问题,由于腐蚀的严重性,就必然要采取措施来防止腐蚀,这就说明了防护的重要性和必要性,因此就有必要研究金属的腐蚀与防护。

一、金属腐蚀严重性的调查

为了从数量上明确金属腐蚀的严重情况,国外先进的工业国家都进行了一系列腐蚀损失的调查。调查结果用确切的数据反映了金属腐蚀的惊人严重性,但同时也指出了采用防腐蚀措施后就能大大地减轻腐蚀。对腐蚀严重性的认识推动了防腐工作的开展,调查后,腐蚀教育、专业活动、学术交流、科学研究等都有了很大的进展。

第一个进行腐蚀调查的国家是美国,早在 1949 年麻省理工学院教授 Uhlig 和 Vernon 就在美国罗姆召开的联合国保护自然资源会议上提出美国每年的腐蚀损失为 55 亿美元,引起了国内外的震惊。到六十年代,美国的腐蚀损失又上升为每年 150~200 亿美元。这时期,美国对其他自然灾害也作了统计,美国每年的火灾损失为 110 亿美元、水灾 4.3 亿美元(15 年平均)、风灾 7 亿美元、地震 4 亿美元(50 年平均),而腐蚀的损失为 150 亿美元,比它们的总和还要高。由于腐蚀损失严重,引起了美国政府的重视,国会决定,指令国家标准局继续进行腐蚀调查。国家标准局接受任务后,与 Battelle—Columbus 实验室签订了合同并开展了工作。统计的范围只考虑金属材料;只包括金属材料的化学破坏,而

不包括机械因素影响的破坏。1975年发表的统计数为700亿美元,相当于美国1975年国民经济生产总值的4.2%。根据这一数字,腐蚀已成为美国国民经济中的第二号灾难,其实它比美国国民经济中的第一号灾难汽车事故的经济损失还要大(美国50万条公路上每年发生的汽车事故造成的经济损失为300亿美元)。在这700亿美元的腐蚀损失中,约有100亿美元可用现有的防腐知识和技术来避免。到1982年,美国的腐蚀损失进一步增加到1260亿美元。到1984年时已达1460亿美元。

由于受美国的影响,1969年英国工业部专门设立了腐蚀防护委员会,由Hoar博士任委员长,由工厂、大学、学术团体和政府机关选取20名委员,进行年腐蚀损失的调查,并于1971年发表了有名的Hoar调查报告,根据Hoar报告,英国1970年的腐蚀损失为13.65亿英镑,达到英国国民经济总值的3.5%。其中石油化工的腐蚀损失相当严重,每年损失1.8亿英镑,占全部损失的13.19%。如能有效地利用已知的防腐知识,就能节约3.10亿英镑。到1977年,英国的腐蚀损失已达到每年43.50亿英镑,其中约有10亿英镑可用今天的防腐知识和技术所挽回,约占国民经济总值的0.8%。

日本在1976年,在商业部的资助下,由日本防锈技术协会和腐蚀防锈协会正式成立了腐蚀损失调查委员会,由冈本刚任委员长,研究了腐蚀损失的意义及讨论了实施的计划。调查结果,用Uhlig方法(从生产和制造部门统计)算出的腐蚀损失为25509.3亿日元,用Hoar方法(由使用部门统计)算出的腐蚀损失为10433.7亿日元,都相当于1974年日本国民经济总值的1~2%。日本每年因腐蚀而损失的钢铁约400万吨。化学工业的腐蚀损失额为1542亿日元,约占总腐蚀损失的15%,机械工业(包括化工机械)的腐蚀损失额约为4280亿日元,约占41%。据统计整个化学工业1974年的总产值为72000亿日元,化工设备的总维修费约1395亿日元,其中用于防腐蚀费用约为360亿日元,占总维修费的25.8%。

其他如德国、瑞典、澳大利亚、加拿大等国也都进行了腐蚀损失调

查。根据各国腐蚀调查的数据,发现有如下情况。

①各国的腐蚀损失都逐年大幅度增长,这是因为金属的产量和使用量的逐年增大、工业污染的加重、防腐措施不力等原因造成的。

②调查数字只表示由腐蚀引起的直接损失,而腐蚀事故所造成的间接损失常常大大地超过这直接损失额。如年产 30 万吨的合成氨厂,只要停车一天就要损失投资的 3/1000。因此实际的损失值大大超过统计值。

③如充分利用现有的腐蚀与防护知识,腐蚀损失能大大降低。如能抓紧开展科研工作,就更能大幅度地降低腐蚀损耗。

④美国的统计,因为吸收了经济学家参加,因此比较准确,其误差约为±10%。

⑤调查后,普遍地引起对腐蚀和防护的重视。美国认为,在传播现有的防腐知识方面,过去做得不够,忽视了这一工作是极大的罪过,因此要求普遍地加强腐蚀教育。并且设立了腐蚀专业机构,如美国俄亥俄州立大学设立了 Fontana 腐蚀中心,国际镍公司也建立了拉奎海洋腐蚀研究中心。英国在发表了 Hoar 报告后,英国政府直接参与做了大量工作,使英国的腐蚀与防护工作得到推动和发展。1972 年在曼彻斯特理工学院成立了腐蚀与防护中心,1973 年建立英国腐蚀科学和技术学会,目前它实际上已成为英国腐蚀科学方面的业务领导机构,1975 年又成立国家腐蚀服务部,承担全国腐蚀咨询服务工作。日本腐蚀损失调查委员会调查后建议日本政府,①设立腐蚀防蚀研究中心;②在中学、大学实施资源保护、环境保护的教育,编写防腐蚀技术教材;③进行各种防腐蚀测试仪器的研制及编写使用手册。

我国还未进行过完整的腐蚀调查,据估算,我国每年因腐蚀而损失的钢有 300 万吨,大致相当于武钢和包钢两大钢厂的年产量。仅化工系统而言,一年用于设备维修消耗的钢材就达几十万吨,其中不锈钢达几万吨。

1980 年国家科委腐蚀科学学科组第三分组进行了腐蚀损失调查的试点,对化工、石油、冶金、纺织、轻工、二机、建材等七个部门的有关

单位进行了调查,其简况如下:

化工部门:据十个典型厂(燕山石化总厂、吉林化学工业公司、安庆石化总厂化肥厂、泸州天然气化工厂、北京化工二厂、广州氮肥厂、大连化工厂、四川化工厂、沈阳化工厂、兴平化肥厂)的统计,它们1979年的总产值为45.86亿元,总的腐蚀损失为7972.9万元,各厂腐蚀损失占本厂总产值的1~10%,平均值为3.97%。调查中发现,引进的大化肥厂也普遍地出现腐蚀问题,如尿素装置的合成塔、高压洗涤塔、高压甲胺冷凝器、汽提塔等高压设备,由于腐蚀有的已准备更换,其损失达数千万元。据13个引进化肥厂的统计,由于水的腐蚀,在用的1500余台换热器中,已损坏了94台,损失达几千万元。

石油部门:据13个炼油厂统计,其总产值为97亿元,每年的腐蚀损失的为750万元,腐蚀损失约占总产值的0.08%。每年因腐蚀消耗钢材7287吨,其中碳钢6610吨,有色金属181吨,不锈钢4960吨。

纺织部门:上海石油化工总厂维纶厂1979年的腐蚀损失为474万元,约占大中小维修费用的66.4%,每吨纤维产品的腐蚀费用为150元,该厂因腐蚀而损失的钢材为445吨,平均每吨产品因腐蚀而耗用的钢材为14公斤。

冶金部门:鞍山钢铁公司1979年的腐蚀损失为1亿多元,相当于全公司利润的7%。根据公司内21个厂统计,1979年用于防腐蚀的直接费用为5712万元,钢材的烧蚀损失达16.2万吨,相当于鞍钢全年钢产量的2.6%,经济损失达4757万元。

总之,金属的腐蚀不仅造成材料和能源的大量损失,而且经常会引起设备破坏事故,据日本统计,化工厂因腐蚀引起的破坏事故占整个设备事故的50%以上,其中高温化工设备的腐蚀破坏事故所占的比例最高,有的高达78%。设备事故常常会造成严重的生产事故。如1978年11月山东齐鲁石化总公司第二化肥厂,合成车间给水加热器因腐蚀发生爆炸事故,造成四人死亡,直接损失达27.6万元。又如1979年5月北京化工二厂氧氯化法氯乙烯装置加氢反应器入口三通钛管氢脆事故,当场死亡一人。而且腐蚀的存在常常会阻碍新技术、新工艺的发展

应用,而防护技术的提高却能有力地促进生产的发展,如硝酸工业的发展只能在不锈钢生产以后。尿素合成塔的腐蚀也有很长时间没有得到解决,先是衬铅,但是不耐温,后用衬银,又有 H_2S 腐蚀,最后荷兰提出用含 Mo 不锈钢加 O_2 ,才得到了解决,使尿素生产得到很大发展。

二、金属腐蚀的研究范围

金属腐蚀的研究主要有两个方面,一是研究金属腐蚀的原因,二是寻求防止金属腐蚀的方法,前者是分析和探讨腐蚀的机理,后者为掌握有效的防腐措施。

腐蚀机理的研究可用热力学方法来判断腐蚀的趋势,也可用动力学方法来研究腐蚀的速度,我们将以化学腐蚀和电化学腐蚀两种形式来分别加以讨论。防止腐蚀的方法主要有以下四个方面:

1. 选用耐蚀材料

根据环境条件可以选用耐腐蚀的金属或合金;也可以选用耐腐蚀的非金属材料,如塑料、玻璃钢、橡胶、硅酸盐材料等。

2. 界面保护

可以在金属与腐蚀性环境之间设置隔离层,如在金属表面用镀、浸、渗、喷、复合等方法形成耐蚀金属复盖层;或者用衬胶、搪瓷、砖板衬里和涂料等方法形成非金属的衬里或涂层。

电化学保护从本质上来讲也是一种界面保护,它是用控制金属和电解质之间的界面电位来防止金属腐蚀的。

3. 腐蚀环境的控制

如控制溶液的 pH 值;控制溶液的氧化性;腐蚀性物质的除去;缓蚀剂的使用;以及控制温度与流速等等。

4. 注意设备结构的设计

避免液体的残留和停滞;消除缝隙;避免不同金属的接触;避免局部加热、局部浓缩;通气、脱气要均匀;注意流速和温度的均匀性;避免应力的发生和集中;避免振动和往返应力等。

§ 2 化学腐蚀和电化学腐蚀

腐蚀总是从金属与环境接触的界面开始,因此,金属表面层的组成、结构和缺陷情况,以及腐蚀介质在界面层的特性,都能强烈地影响腐蚀进行的形式和速度。

金属腐蚀按腐蚀机理来分可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类;化学腐蚀是金属表面与周围介质直接发生化学反应而引起的腐蚀,电子是在金属与氧化剂之间直接交换的,如金属的高温氧化以及非电解质溶液中的腐蚀。电化学腐蚀是在电解质溶液中进行的腐蚀,金属的表面上存在着阴、阳极,在腐蚀过程中有电流产生,如金属在大气、海水、土壤或酸、碱、盐溶液中的腐蚀。

一、化学腐蚀

化学腐蚀的特征是腐蚀反应产物直接生成于发生反应之表面区域,如果此产物是气体或熔融液,则不影响继续腐蚀,如果是固体,就要看表面膜的性质,因为单分子膜一旦形成后,继续腐蚀就要靠膜中的扩散速度,因此化学腐蚀的速度与膜的性质有很大的关系。

1. 形成保护性表面膜的条件

①表面膜必须是完整而连续的,即能把金属完全复盖起来而没有孔隙、裂纹和脱落。只有当生成的氧化物的体积大于被消耗的金属原子的体积时,生成的表面膜才可能是完整的。如果金属的 mol 原子量为 m ,密度为 d ;氧化物的 mol 量为 M ,密度为 D 。假定一分子氧化物中含有 Z 个金属原子,则金属的克原子体积为 m/d ,而氧化物(含一克原子金属)的体积为 $M/(ZD)$ 。因此,要使金属氧化物的体积大于氧化消耗的金属的体积,必须是

$$\frac{M}{ZD} > \frac{m}{d}$$

即
$$\frac{Md}{ZmD} > 1 \quad (1-1)$$

比值 Md/ZmD 通常称为 Pilling—Bedworth 比,常以 ψ 来表示。碱金属、碱土金属的 ψ 值小于 1,不能形成完整的膜,如 K_2O 的 $\psi=0.41$ 、 Na_2O 的 $\psi=0.57$ 、 CaO 的 $\psi=0.64$ 、 MgO 的 $\psi=0.79$,所以这些金属都会剧烈