

张明慧 杨兴全编

化工腐蚀与防护技术

化工防腐工人中级技术培训教材

HUAGONGFANGFU
GONRENZHONGJIJISHU
REIXUNJIAOCAI

成都科技大学出版社

化工防腐工人中级技术培训教材

化工腐蚀与防护技术

张明慧 杨兴全 编

成都科技大学出版社

一九八八年九月

《化工腐蚀与防护技术》内容提要

本书是化工防腐工人中级技术理论培训教材之一，是防腐工人的一门专业技术课教材。全书共两篇十一章，第一篇包括第一、二章，讲述腐蚀与防护的基础理论知识和耐腐蚀材料；第二篇包括第三章至第十一章，内容讲述防腐施工技术专业知识；对防腐设备的要求及表面处理、工程塑料及衬里、玻璃钢、橡胶衬里、涂料、砖板衬里、金属喷镀与电镀、搪衬铅、化工搪瓷设备。

读者对象：初中以上文化程度和初级技术基础的初级工以及未经系统技术培训的中级（4—6级）工人。

化工防腐工人中级技术培训教材

化工腐蚀与防护技术

张明慧 杨兴全 编

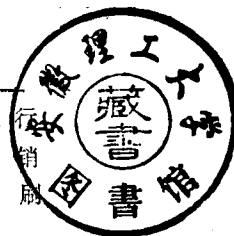
成都科技大学出版社出版、发行
四川省新华书店经销
成都市书林印刷厂印刷
开本787×1092毫米 1/16 印张：20.25

1988年9月第1版 1988年9月第1次印刷

字数：490千字 印数：1—8000

ISBN 7—5616—0145—X/TQ·23（课）

定价：6.20元



前 言

化工防腐工人中级技术理论培训教材是受全国化工技术培训教材编审委员会的委托，根据一九八七年一月化工部教育司颁发的《化工防腐工人中级技术理论培训教学计划、教学大纲》，由吉林化学工业公司组织编写的。

这套教材共六本书：包括《化学基础》、《电工基础》、《机械制图与板全展开》、《化工机械基础》、《化工企业管理及安全与环保》和《化工腐蚀与防护技术》。

《化工腐蚀与防护技术》分两篇。第一篇是腐蚀与防护的基础理论，介绍有关金属腐蚀的一些基本概念、电化学腐蚀的简单原理，以及控制腐蚀的方法。并介绍各种耐腐蚀金属材料 and 耐腐蚀非金属材料的一些基本性能。第二篇是防腐施工工艺，比较具体地介绍化工厂常用的各种防腐施工技术及其理论知识。

本书第一、二、三、五、七、九章由吉化公司化肥厂张明慧编写。第四、六、八、十一章由吉化公司染料厂杨兴全编写。第十章由吉化公司染料厂李俊奎编写。吉化公司研究院郭长荣审订。全国化工技术教材编审委员会东北、华北组的同志，吉林化学工业公司的有关领导和防腐专业技术人员参加了本书的审稿会，并对本书的编写工作提出了宝贵意见，在此谨表示衷心的感谢。

由于化工防腐技术涉及的知识面很广，新技术不断出现，有许多问题尚需进一步探讨，加之编者的水平有限，缺点错误在所难免，不当之处，敬请提出宝贵意见，以便今后修改、完善。

化工防腐工人中级技术理论培训教材编写组

一九八八年四月

目 录

第一篇 腐蚀与防腐蚀材料

第一章 腐蚀与防护的基础知识	(1)
第一节 概述.....	(1)
第二节 腐蚀程度的评定方法.....	(5)
第三节 金属腐蚀的理论知识.....	(6)
第四节 控制腐蚀的方法.....	(15)

第二章 耐腐蚀材料..... (22)

第一节 概述.....	(22)
第二节 耐腐蚀金属材料.....	(22)
第三节 耐腐蚀非金属材料.....	(30)

第二篇 防腐蚀施工工艺

第三章 对防腐蚀设备的要求及 表面处理..... (51)

第一节 概述.....	(51)
第二节 对防腐蚀设备的要求.....	(51)
第三节 表面处理.....	(54)

第四章 工程塑料及其衬里..... (65)

第一节 概述.....	(65)
第二节 聚氯乙烯塑料.....	(71)
第三节 防腐蚀施工中其它常用的热 塑性工程塑料.....	(104)
第四节 石棉酚醛塑料.....	(116)

第五章 玻璃钢..... (126)

第一节 概述.....	(126)
第二节 玻璃钢的主要原材料.....	(129)
第三节 玻璃钢的施工工艺.....	(145)

第六章 橡胶衬里..... (157)

第一节 橡胶的种类和性能.....	(157)
-------------------	---------

第二节 胶板的组成、加工、规格及 要求.....	(160)
第三节 橡胶衬里的选用和结构.....	(163)
第四节 橡胶衬里的施工.....	(167)
第五节 预硫化橡胶衬里.....	(183)
第六节 自硫化橡胶衬里.....	(186)

第七章 涂料..... (186)

第一节 概述.....	(186)
第二节 涂料的基本知识.....	(192)
第三节 涂料的施工.....	(201)
第四节 常用的防腐涂料.....	(208)

第八章 砖板衬里..... (226)

第一节 耐腐蚀砖板.....	(227)
第二节 胶泥.....	(232)
第三节 衬里结构.....	(261)
第四节 衬里施工节点选择.....	(262)
第五节 衬里施工技术.....	(268)
第六节 砖板衬里设备的使用.....	(274)

第九章 金属喷镀与电镀..... (276)

第一节 金属喷镀.....	(276)
第二节 电镀.....	(282)

第十章 搪衬铅..... (299)

第一节 铅的性质及其应用.....	(299)
第二节 铅焊工艺.....	(300)
第三节 衬铅.....	(305)
第四节 搪铅.....	(307)

第十一章 化工搪瓷设备与石墨 换热器的修补..... (310)

第一节 化工搪瓷设备的修补.....	(310)
第二节 石墨换热器的修理.....	(313)

第一篇 腐蚀与耐腐蚀材料

腐蚀与防护是一门边缘科学，涉及的知识面较广。要做好防腐蚀工作，首先需要了解产生腐蚀的原因及其影响因素。同时还要了解各种耐腐蚀材料的性能，以便采用合理的防蚀措施和耐腐蚀材料。

本篇包括腐蚀与防护的基础理论和耐腐蚀材料两章。主要介绍有关腐蚀与防护的基本概念，电化学腐蚀的基本原理及其影响因素，以及常用的各种耐腐蚀金属和非金属材料的基本性能。这些基础知识对学习防腐蚀施工工艺和制定防腐蚀方案是有帮助的。

第一章 腐蚀与防护的基础理论

第一节 概 述

钢铁生锈是我们常见的一种现象。例如，工厂里的设备、管道；交通工具如火车、轮船；日常用的刀、剪工具等等，经过一段时间后，都会生锈。钢铁生锈是一种普遍现象，而且每时每刻都在发生。它不仅影响这些设备、用具的外观和使用效果，而且还会造成严重的事故，给国家和人民造成巨大的损失。

钢铁生锈在科学技术上叫做金属的腐蚀。金属为什么会发生腐蚀？怎样才能防止金属的腐蚀？这些都是本章所要讨论的问题。

一、腐蚀的定义和分类

（一）腐蚀的定义 关于腐蚀的定义有很多种提法。上面曾提过“钢铁生锈叫做金属的腐蚀”。但这不是一个全面和确切的定义。因为钢铁的生锈只是金属腐蚀的一种现象，有些金属材料在某些特定环境中使用，虽然没有发生明显的生锈，但亦已遭到腐蚀，出现微小的裂纹，使金属丧失了强度。例如，不锈钢在硝酸介质中的晶间腐蚀和应力腐蚀破裂等。另外，在我们常用的各种材料中，除了金属材料外，还有许多非金属材料。如塑材、橡胶、混凝土等，这些非金属材料在各种环境因素的作用下，也会发生各种破坏现象。如龟裂、氧化、溶胀、溶解、丧失强度等。这些也都属于材料腐蚀的范畴。所以，要给腐蚀下一个较全面和确切的定义，应该是：“材料在环境的作用下引起的破坏或变质称为腐蚀。”显然，这里所说的材料包括金属材料和非金属材料。

对于金属材料来说，腐蚀主要是由于周围介质的化学或电化学作用而引起的，有时还伴随有机械、物理或生物的作用。所以，金属腐蚀的定义为：“金属和周围介质发生化学或电化学作用而引起的破坏，称为金属腐蚀。”

对于非金属来说,破坏一般是由于直接的化学作用或物理作用(如氧化、溶解、溶胀等)所引起。

单纯的机械磨损和破坏不属于腐蚀的范畴。

(二) 金属腐蚀的分类 金属腐蚀的分类方法很多。通常是根据腐蚀机理、腐蚀破坏的形式和腐蚀环境等几个方面来进行分类。

1、按腐蚀机理分类 从腐蚀机理的角度来考虑,金属腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。

(1) 化学腐蚀 金属的化学腐蚀是指金属和纯的非电解质直接发生纯化学作用而引起的金属破坏,在腐蚀过程中没有电流产生。例如,铝在纯四氯化碳、三氯甲烷或乙醇中的腐蚀,镁和钛在纯甲醇中的腐蚀等等,都属于化学腐蚀。实际上单纯的化学腐蚀是很少见的,因为上述腐蚀介质往往因含有少量水分而使金属的化学腐蚀转变为电化学腐蚀。

(2) 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作用而引起的金属破坏。它的主要特点是: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,并有电流产生。例如,钢铁在酸、碱、盐溶液中的腐蚀都属于电化学腐蚀。金属的电化学腐蚀是最普遍的一种腐蚀现象,由电化学腐蚀造成的破坏损失也是最严重的。

2、按腐蚀破坏的形式分类 金属腐蚀破坏的形式多种多样,但无论哪种形式,腐蚀一般总是从金属表面开始,而且随着腐蚀的进行,总会在金属表面留下一定的痕迹,即腐蚀破坏的形式。我们可以通过肉眼、放大镜或显微镜等进行观察分析。根据腐蚀破坏的形式,可将金属腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。

(1) 全面腐蚀 金属的全面腐蚀亦称均匀腐蚀。是指腐蚀作用以基本相同的速度在整个金属表面同时进行。如碳钢在强酸、强碱中发生的腐蚀一般都是全面腐蚀。由于这种腐蚀可以根据各种材料和腐蚀介质的性质、测算出它的腐蚀速度,在设计时留出一定的腐蚀裕度。所以,全面腐蚀的危害性一般比较小。

(2) 局部腐蚀 这是指腐蚀作用仅发生在金属的某一局部区域,而其它部位基本没有发生腐蚀;或者是金属某一部位的腐蚀速度比其它部位的腐蚀速度快得多,显示了局部腐蚀破坏的痕迹。由于局部腐蚀往往是在阳极面积较小,阴极面积较大的情况下进行,所以,腐蚀速度特别快,甚至会在难以预料的情况下突然发生破坏。在金属腐蚀破坏的事例中,局部腐蚀要比全面腐蚀多。最常见且危险性较大的局部腐蚀破坏形式有以下几种。

a、小孔腐蚀 亦称点腐蚀。这是指金属表面某一局部区域出现向深处发展的小孔,而其它部位不腐蚀或腐蚀很轻。它的特点是蚀孔的深度大于孔径(一般只有数十微米)。它在金属表面的分布有呈分散状态,也有呈密集状态的。蚀孔一旦形成,便具有向深处自动加速进行的作用。孔口多数有腐蚀产物复盖,少数呈开放式(无腐蚀产物复盖)。

具有自钝化能力的金属材料,如不锈钢、铝及其合金、钛及其合金等,在含有氯离子的介质中,最容易发生小孔腐蚀。

b、应力腐蚀破裂 这是指金属材料在固定拉应力和特定介质的共同作用下引起的腐蚀破裂。简称应力腐蚀(英文缩写SCC)。

产生应力腐蚀破裂的必要条件,一个是作用在材料上的固定拉伸应力(包括加工过程中产生的内应力和使用过程中的外加应力)。另一个是能引起一定材料发生应力腐蚀的特定介

质（不是任意介质）。亦即构成一个应力腐蚀体系需要一定的材料与一定的介质的组合。例如，在固定的拉伸应力作用下，奥氏体不锈钢在氯化物溶液中容易产生应力腐蚀，而在含氨蒸气中则不会产生。但黄铜在含氨蒸气中容易产生应力腐蚀，而在氯化物溶液中则不会产生。熬碱锅的“碱脆”就是一个典型的应力腐蚀例子。

应力腐蚀的特点主要是在金属的局部地区出现从表及里的腐蚀裂纹。裂纹的形式有穿晶型、晶界型和混合型三种。一般是主干裂纹和拉伸应力互相垂直，而且在主干裂纹延伸的同时，还有若干分支同时发展。当裂纹发展到严重阶段，便从断面开裂，破裂断口呈现出脆性断裂的特征。

c、晶间腐蚀 这是指仅发生在金属晶粒边界或它的邻近区域的一种腐蚀现象。晶粒本身基本没有腐蚀。晶间腐蚀的结果使晶粒间的结合力大大削弱，严重时可使金属的机械强度完全丧失，使设备发生突然破坏，危险性较大。

晶间腐蚀的特点是金属表面无明显变化，但强度已经降低，甚至完全丧失，而且失去金属音响。可以通过敲击金属材料的方法来检查是否存在晶间腐蚀，如果无金属音响和容易碎裂，则表示可能存在晶间腐蚀。

不锈钢、镍基合金、铝合金、镁合金等都是晶间腐蚀敏感性较高的材料。不同的材料在不同的介质中产生晶间腐蚀的机理也不一样。最常见的是奥氏体不锈钢在氧化性或弱氧化性介质中发生的晶间腐蚀。

d、缝隙腐蚀 这是指在金属与金属，或金属与非金属之间形成特别小的缝隙（其宽度一般为0.025~0.1毫米）内发生的金属腐蚀。是一种很普遍的腐蚀现象，几乎所有的金属材料都会发生缝隙腐蚀。例如法兰连接面、螺母紧压面、搭界面、焊缝气孔、锈层，以及沉积在金属表面的砂泥、积垢、杂屑等等，都会形成缝隙而使金属发生缝隙腐蚀。

e、电偶腐蚀 亦称接触腐蚀。这是指在同一介质中，两种不同腐蚀电位的金属互相接触而引起电位较低的金属在接触部位发生的局部腐蚀。这也是常见的腐蚀现象。例如，碳钢和黄铜在海水中互相接触，由于这两种金属在海水中的腐蚀电位不同，它们之间会形成一个宏观的电偶腐蚀电池，其中腐蚀电位较低的碳钢成为腐蚀电池的阳极而被腐蚀，腐蚀电位较高的黄铜成为腐蚀电池的阴极而不会被腐蚀。如图1—1所示。

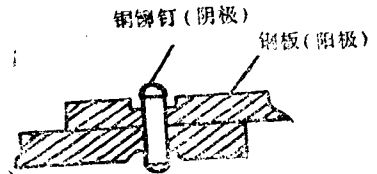


图1—1 电偶腐蚀示意图

f、氢腐蚀 这是指在生产过程中，由于各种化学或电化学反应（包括腐蚀反应）所产生的原子态氢，扩散到金属内部而引起的各种破坏。主要有以下三种形态。

(a) 氢鼓泡 这是由于原子态的氢扩散到金属内部的一些空穴，并结合为氢分子。由于氢分子不能扩散，就会在空穴内积累而形成巨大的内压，有可能达到340MPa，引起金属表面鼓泡，甚至破裂。在产生氢鼓泡的腐蚀环境中，通常都是含有硫化物、砷化物和氰化物等有害杂质。

(b) 氢脆 这是氢原子进入金属内部后，使金属晶格产生高度变形，因而降低了韧性和延性，引起金属脆化的一种破坏形式。

(c) 氢蚀 高温高压下的氢原子进入金属内部，与金属中的一种组分或元素产生化学

反应而引起金属的破坏,称为氢蚀。例如,在氨合成塔内(温度约500°C,压力为30MP.左右),氢原子与金属中的碳化物反应,生成甲烷,引起脱碳。由于甲烷在金属内部的积累,产生很大的内应力,使晶界变形,并发展成为网状裂纹或鼓泡,使金属脆化,丧失了强度。

g、其它的局部腐蚀形式还有很多。例如,选择性腐蚀,空泡腐蚀,腐蚀疲劳等等。

3、按腐蚀环境分类 因为金属在各种环境中都可能发生腐蚀。所以,金属腐蚀又可按腐蚀环境来进行分类。如化学介质腐蚀、大气腐蚀、高温腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀等等。当然,这种分类方法不十分严密,因为大气和土壤中都可能含有各种化学介质,而海水本身就是一种化学介质。不过这种分类方法可以帮助我们从宏观的环境因素去分析和认识腐蚀的规律。

二、腐蚀的危害性与防腐蚀工作的重要性

(一) 腐蚀的危害性 腐蚀给人类的生产和生活带来的危害很大,从以下几方面可以说明:

1 造成金属材料的损失 由于金属材料在各种环境中都可能会发生腐蚀,使大量钢铁变成铁锈,使许多设备过早损坏报废。所以,腐蚀会给金属材料造成巨大的损失。据统计,全世界每年由于腐蚀而报废的钢铁达一亿吨以上,约占世界钢铁年产量的三分之一,其中又有三分之一即三千多万吨不能回收。美国每年有四千万吨钢铁因腐蚀而报废,约占其年产量的百分之四十。我国每年也有一千万吨左右的钢铁因腐蚀而报废。据调查,国内年产三十万吨合成氨的中型化肥厂,每年因腐蚀报废的钢铁达1350~2100吨,平均吨氨耗钢4.5~7公斤。一个大型染料厂,每年因腐蚀而报废的钢材也达2000多吨。

2、造成巨大的经济损失 由于腐蚀而使设备过早报废,造成事故而被迫停产、减产等等,都会给国民经济造成巨大损失。在许多工业发达的国家中,这种因腐蚀而造成的经济损失约占国民生产总值的1~4%。例如,据美国国家标准局1977年的统计,美国每年因腐蚀造成的经济损失约为700亿美元,超过了当年因火灾、水灾、风灾和地震等自然灾害造成的经济损失的总和。所以,从某种意义上说,腐蚀也可称为一大灾害。目前,我国对于腐蚀造成的经济损失尚无完整的统计。如果按国外的最低数值——占国民生产总值的1.25%估算,每年约有70亿元人民币以上的损失。据化工部1980年对10个化工企业的统计,腐蚀损失约占生产总值的3.97%。一个大型染料厂,每年用于设备防腐维修和更新的费用高达1600万元。

3、损害社会效益 由于腐蚀引起机器设备和厂房建筑的破坏,酿成事故,可能造成人员的伤亡。特别是化工生产部门,腐蚀性强,有的在高温高压下进行生产,腐蚀问题比较严重,经常会引起滴、漏、跑、冒、污染环境,甚至引起着火、爆炸,威胁人员的身体健康和生命安全。所以,腐蚀问题也是一个重大的不安全因素,它会给社会效益造成严重的损害。

4、影响新技术、新工艺的开发 腐蚀问题往往会直接影响许多新技术、新工艺的实施。如硝酸工业和尿素生产的发展很大程度上都是依赖于不锈钢的发展。所以,解决腐蚀问题已成为许多工业部门采用新技术、新工艺的关键问题。化学工业尤其如此。

(二) 防腐蚀工作的重要性 从上述腐蚀的危害性中不难看出,搞好防腐蚀工作非常重要。搞好防腐蚀工作,不但可以节省大量金属材料,避免巨大的经济损失,而且还可以防止许多恶性事故的发生,同时对促进新技术、新工艺的发展也是必不可少的。

如果我们能合理地应用已有的防腐蚀技术,就可以解决大量的腐蚀问题,从而大大减少

由于腐蚀造成的损失。例如，美国国家标准局的统计报告指出，利用现有的防腐蚀技术可以避免700亿美元腐蚀损失中的100亿美元。还有的研究工作者估计有25%的腐蚀损失可以利用现有的防腐蚀技术来解决。由此可见，充分利用现有的防腐蚀技术，努力搞好防腐蚀工作，是一项增收节支、改造挖潜的有力措施。我们作为一名防腐蚀工作者，应该充分认识到自己责任的重大，任务的光荣。要努力学习有关腐蚀与防护的基础知识，掌握先进的防腐蚀技术，以高度的主人翁责任感，认真做好防腐蚀工作，为祖国四化建设作出应有的贡献。

第二节 腐蚀程度的评定方法

一、金属腐蚀程度的评定方法

金属遭受腐蚀后，其外观形态、重量、外形尺寸、机械强度、组织结构等都会发生变化。我们可以根据这些物理和机械性能的变化来评定金属腐蚀的程度。由于腐蚀破坏的形式多种多样，所以，评定腐蚀程度的方法也很多。我们要选用能够比较真实和直观地反映腐蚀程度的物理和机械性能指标来进行评定。

(一) 全面腐蚀的评定 通常是用腐蚀前后金属重量或厚度的变化来表示其平均腐蚀率。

1、根据重量的变化来评定 在腐蚀过程中，由于金属的溶解或腐蚀产物在其表面的积存，会使腐蚀后的金属减重或增重。根据这种重量的变化，以被腐蚀金属的单位面积（平方米）在单位时间（小时）内由于腐蚀而引起的重量（克）变化来评定其腐蚀程度，可用下面公式计算其腐蚀速度：

$$K_{\text{重量}} = \frac{g_0 - g_1}{S_0 \cdot t}$$

式中 $K_{\text{重量}}$ ——腐蚀速度，克/米²·小时；

g_0 ——腐蚀前重量，克；

g_1 ——腐蚀后重量，克；

S_0 ——被腐蚀面积，米²；

t ——腐蚀时间，小时。

2 根据厚度变化来评定 金属腐蚀后，外形尺寸会发生变化，一般都是减薄。我们可以根据单位时间（年）内金属因腐蚀而减薄的尺寸（腐蚀深度，毫米）来评定其腐蚀程度。这种评定方法能更直观地反映出全面腐蚀的严重程度，具有更大的实用意义。因为由它可以直接估算出设备的使用寿命，同时对不同密度的金属腐蚀程度可以进行直接比较。其腐蚀速度可用下面公式计算。

$$K_{\text{厚度}} = \frac{K_{\text{重量}}}{d_{\text{金属}}} \times \frac{24 \times 365}{1000} = 8.76 \frac{K_{\text{重量}}}{d_{\text{金属}}}$$

式中 $K_{\text{厚度}}$ ——腐蚀速度，毫米/年；

$K_{\text{重量}}$ ——腐蚀速度，克/米²·小时；

$d_{\text{金属}}$ ——金属的密度，克/厘米³。

为了比较各种金属材料的耐腐蚀性能和选材的方便，根据金属材料腐蚀速度（ $K_{\text{厚度}}$ ）

的大小, 可将金属材料的耐蚀性分为四个等级, 如表1—1所列。

表1—1 金属耐蚀性的四级标准

级 别	腐蚀率, 毫米/年	评 价
一	<0.05	优良
二	$0.05\sim0.5$	良好
三	$0.5\sim1.5$	可用, 但腐蚀较重
四	>1.5	不适用, 腐蚀严重

(二) 局部腐蚀的评定 由于金属的局部腐蚀破坏形式很多, 其反映在物理和机械性能方面的变化也很不相同。例如, 小孔腐蚀仅在小孔部位反映出腐蚀深度的变化很大, 但在其它部位则基本无变化。又如晶间腐蚀, 虽然金属的重量和外形尺寸都没有明显的变化, 但其机械强度却变化很大。所以, 对于局部腐蚀就不能采用上述简单的重量变化或外形尺寸变化来进行评定, 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评定。例如, 对于小孔腐蚀可用计测蚀孔密度和平均孔蚀深度等方法来评定。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评定。

二、非金属材料腐蚀程度的评定方法

非金属材料的腐蚀与金属的腐蚀是有本质差别的。它主要是环境介质向材料内部渗透、扩散, 引起化学反应、溶胀、溶解, 以及应力开裂等形式的破坏。

对于非金属材料的腐蚀程度, 目前还没有很好的评定方法。它不能象金属材料那样用腐蚀率作标准来评定其耐蚀性。通常是以材料的失强(%)、增减重(%)和外形破坏的描述等作为综合考察的指标。一般采用下列三级标准来评定非金属材料(除石墨、玻璃、陶瓷外)的耐蚀性。

一级: 良好, 有轻微腐蚀或基本无腐蚀。

二级: 可用, 有较明显的腐蚀, 如轻度变形、变色、失强或增减重等。

三级: 不适用, 有严重的变形破坏或失强。

上述三级标准主要是根据生产实践经验划分的, 有相当的可靠性。但在实际运用时, 也要根据具体情况灵活运用。

对于一些高分子材料(如塑料、橡胶、玻璃钢和粘合剂等), 可参考下列标准来确定是否可用。

1、抗弯强度下降 $<25\%$;

2、重量或尺寸变化 $<\pm 5\%$;

3、硬度(洛氏M)变化 $<30\%$ 。

凡满足上述条件的, 就可认为这种材料在试验期限或更长一些时间内是可用的。

对于石墨、玻璃、陶瓷和混凝土等非金属材料, 则可参照金属材料的四级标准来评定其耐蚀性。混凝土还可根据腐蚀前后抗压强度的变化来评定其耐蚀性。

第三节 金属腐蚀的理论知识

尽管金属腐蚀破坏的形式多种多样, 但就其腐蚀过程的反应来说, 绝大部分都是属于电化学腐蚀的范畴, 都可以用电化学反应过程来解释。所以, 这一节主要是介绍一些有关电化学

腐蚀的理论知识。

一、电化学腐蚀的基本理论

由于金属的电化学腐蚀是金属和电解质溶液互相作用的过程，金属和电解质溶液的性质与腐蚀过程有着密切的关系。所以，想要了解电化学腐蚀的机理，首先需要了解金属和电解质溶液的一些电化学性质，以及金属和电解质溶液界面上的特性。

(一) 金属和电解质溶液的性质 1、金属的电化学性质 大家知道，金属原子是由原子核和核外电子组成。当金属的不同部位存在电位差时，其中的自由电子就会在电位差的作用下，由电位较低的部位流向电位较高的部位，形成电流。所以，金属的最大特性之一是它的导电性。金属的另一个特性是：当金属与电解质溶液接触时，金属表面上带正电荷的金属阳离子在溶液中的水极性分子的吸引下，会以水化金属阳离子的形式进入溶液中，而在金属表面留下相应的带负电荷的电子。如图1—2所示。这就是金属表面的离子水化过程。通常将金属与溶液接触时发生的溶解现象称为金属的自动溶解。金属在电解质溶液中的自动溶解性能，是金属发生电化学腐蚀的基本原因之一。

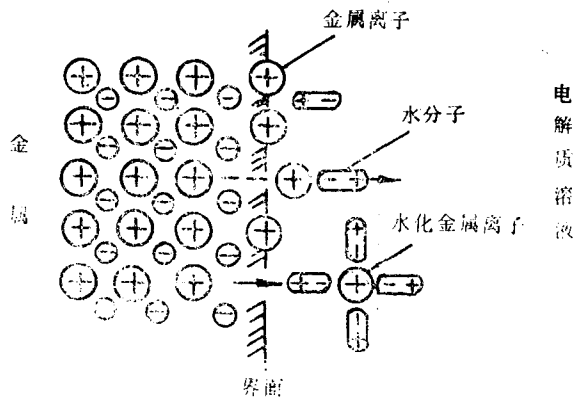
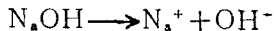
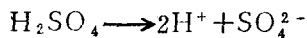
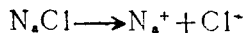


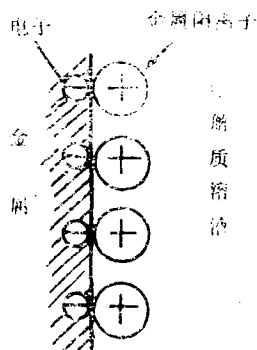
图1—2 金属表面的离子水化过程

2、电解质溶液的电化学性质 所谓电解质是指在溶解或熔融状态下能导电的物质。如各种酸、碱、盐等。将电解质溶解于水中即成为电解质溶液。电解质溶液也是一种导体，能导电，这也是它的特性之一。但电解质溶液的导电原理与金属不同。这是因为电解质一般都是离子化合物，当它们溶解于水中时，就会部分或全部离解成带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子。例如：

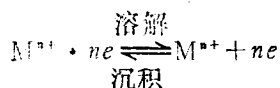


这些带着不同电荷的离子在直流电场的作用下发生定向移动。带正电荷的阳离子移向阴极，并在阴极上获得电子；带负电荷的阴离子移向阳极，并在阳极上放出电子，因而形成了电流。所以，电解质溶液的导电是依靠溶液中阴阳离子的定向移动，并在电极上放电而实现的。电解质的导电性，也是引起金属发生电化学腐蚀的重要原因之一。

(二) 金属与电解质溶液界面上的特性 1、双电层 如上所述，当金属与电解质溶液接



触时，金属表面的部分离子会以水化金属离子的状态进入电解质溶液中，并在金属表面留下相应数量带负电荷的电子。由于异电相吸的作用，进入溶液中的金属阳离子被金属表面带负电荷的电子吸引在金属与溶液的界面上，并有一部分金属离子重新沉积在金属表面上，这种金属的沉积与溶解过程是可逆的，并建立起如下的动态平衡：



由此而使金属与溶液界面上形成了带相反电荷的所谓“双电层”。

图1—3 双电层示意图 如图1—3所示。

2、电极电位 由于金属与电解质溶液的界面上建立起双电层，从而使金属和溶液之间产生了电位差。这种电位差称为金属的电极电位。不同的金属放在不同的电解质溶液中所形成的双电层，其电极电位也是不同的。而且电极电位的高低是随着溶液的浓度、温度和PH值等变化而变化的。它的绝对值也无法测量，只能在相同条件下与标准氢电极相比较测得其相对的电极电位值，称为金属的标准电极电位。常见的金属标准电极电位列于表1—2。这个表又称为金属的电动次序表。表中的氢标准电极电位为零。在氢以上的金属标准电极电位为负值，称为负电性金属；在氢以下的金属标准电极电位为正值，称为正电性金属。

表1—2 金属在25°C时的标准电极电位

金属	电极过程	电 位 (伏)	金属	电极过程	电 位 (伏)	金属	电极过程	电 位 (伏)
钾	$K \rightleftharpoons K^+ + e$	-2.92	铁	$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0.44	镉	$Sb \rightleftharpoons Sb^{3+} + 3e$	+0.02
钠	$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2.71	镍	$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e$	-0.25	铜	$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0.34
镁	$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2.37	锡	$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2e$	-0.14	银	$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0.80
铝	$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1.66	铅	$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0.13	汞	$Hg \rightleftharpoons Hg^+ + e$	+0.85
锌	$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0.76	铁	$Fe \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3e$	-0.036	金	$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+1.50
铬	$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0.74	氢	$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0.00	金	$Au \rightleftharpoons Au^+ + e$	+1.68

这个表对于我们研究金属的腐蚀问题是很有用的。我们可以很方便地根据表中金属的标准电极电位来粗略判断金属的腐蚀倾向。一般的规律是：金属的标准电极电位越低，越容易被腐蚀；当两种金属互相接触时，电位较低金属被腐蚀。例如，从表中查得锌的标准电极电位为-0.76伏，铜的标准电极电位为+0.34伏，锌的电位比铜低得多。由此我们可以判断在相同条件下，锌容易被腐蚀。当它们互相接触时，也是锌被腐蚀。但是，应当指出，利用表1—2来判断金属的腐蚀倾向是很粗略的，并有一定的局限性，要特别注意金属所处的条件和状态。例如，从表中查得铝的标准电极电位比锌低，按理铝比锌更容易被腐蚀。但实际上在很多情况下（如在大气条件下），铝比锌更耐腐蚀。我们日常所用的铝锅、饭盒等能使用十几年而不坏，就是一个很好的例子。这是因为铝是一种很活泼的金属，它在大气中能生成一层致密的、具有保护作用的氧化膜，所以它在大气中不容易被腐蚀。

(三) 电化学腐蚀的机理 1、原电池原理, 为了说明电化学腐蚀的机理, 我们可以做一个这样的实验, 将两块不同的金属浸入电解质溶液中, 并用导线把它们连接起来, 中间连接一个电流表, 结果会发现电流表的指针摆动, 表明有电流通过。这种装置称为原电池。例如, 我们把铜片和锌片浸入稀硫酸中, 并用导线将它们连接起来, 便构成一个铜—锌原电池, 又称伏特电池。如图1—4所示。

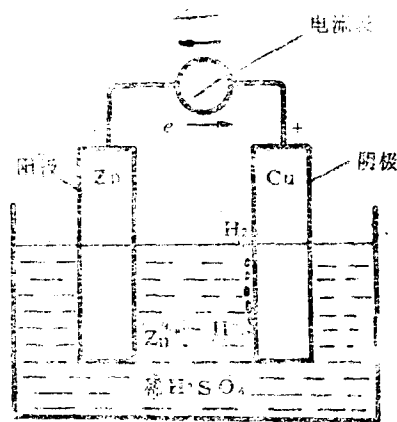
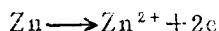


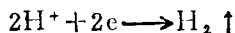
图1—4 铜—锌原电池示意图

为什么原电池会产生电流呢? 这是因为两种不同的金属(如铜和锌)在电解质溶液(如稀硫酸)中的电极电位不同。铜的电极电位比锌高, 它们之间存在一定的电位差, 当用导线将它们连接起来时, 电位较低的锌板上的电子在电位差的作用下便通过导线流向电位较高的铜板, 因而产生了电流。通常我们把电位较低的锌板称为电池的阳极, 电位较高的铜板称为阴极。由于电子的流动, 使锌板和铜板在溶液中形成的双电层的平衡状态被破坏, 导致锌板上的锌以离子的形式不断转入溶液中, 而流至铜板上的电子则与溶液中的氢离子结合生成氢气析出。这一过程不断进行下去, 锌就不断溶解, 铜板上就不断有氢气析出, 导线上就不断有电流通过, 直至锌板被完全溶解。在这一过程中, 两个电极上分别进行如下的电极反应:

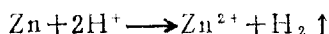
阳极反应, 锌失去电子, 进行氧化反应。其反应式为



阴极反应, 溶液中的氢离子在铜板上获得电子, 进行还原反应。其反应式为



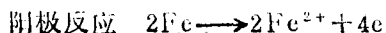
总反应式为



我们应该注意到, 在物理学上规定电位高的一端为正极, 电位低的一端为负极, 电流是从电位高的正极流向电位低的负极。但在研究腐蚀问题时, 规定电位高的为阴极, 电位低的阳极, 电子是从电位低的阳极流向电位高的阴极, 正好与物理学上规定的阴、阳极相反。

2、电化学腐蚀的基本过程 金属的电化学腐蚀过程实质上就是上述原电池的工作过程。如果上述铜—锌原电池中的铜板不是用导线与锌板连接起来, 而是以杂质的形式分散在锌板中, 将锌板浸入稀硫酸后, 就会形成许多微小的铜—锌原电池。电位较低的锌也会溶解(被腐蚀), 锌上的电子直接流向杂质铜, 并在铜上与溶液中的氢离子结合生成氢气析出。如图1—5所示。

又如, 普通碳钢浸入水中也会构成许多微小的原电池。这是因为普通碳钢是由铁素体和渗碳体组成的, 这两者的电极电位也不相同。铁素体的电位较低, 成为原电池的阳极; 而电位较高的渗碳体成为阴极。阳极上的铁以铁离子的形式溶解进入水中, 电子由阳极流向阴极, 并在阴极上与水中的氧和水作用生成氢氧根。在水中, 铁离子和氢氧根互相作用生成氢氧化亚铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 。如图1—6所示。其电极反应如下:



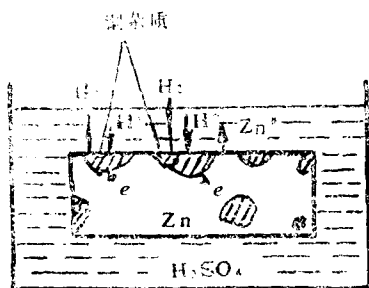
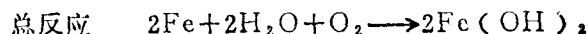
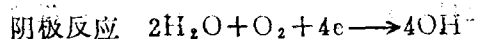


图1—5 含有铜杂质的锌板在硫酸中的腐蚀

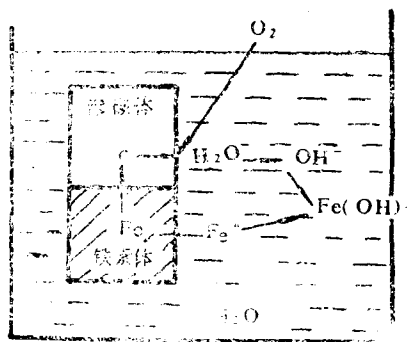


图1—6 碳钢在水中腐蚀示意图

从上述例子可以看出，在金属电化学腐蚀过程中，有的阴极反应是氢离子还原，有氢气析出；有的阴极反应是氧的还原，生成氢氧根。通常把金属在酸性介质中发生氢离子还原而引起的腐蚀称为氢去极化腐蚀（亦称析氢腐蚀）。如钢铁在强酸中的腐蚀。金属在中性和碱性（或弱酸性）溶液中，由于氢离子的浓度小，阴极上的析氢反应较困难，一般都是溶解在溶液中的氧被还原。由此而引起的腐蚀称为氧去极化腐蚀（亦称吸氧腐蚀）。如钢铁在中性和碱性溶液、海水、大气、土壤、弱酸等介质中的腐蚀。这是最普通也是破坏损失最大的一种腐蚀现象。

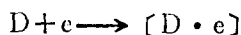
综上所述，我们可以得出一个简单的结论：金属电化学腐蚀的机理就是一个原电池原理。当金属与电解质接触时，由于金属表面各部位的电极电位不尽相同，两个不同电位的相邻部位很自然构成一个微小的原电池。电位较低的部位成为阳极，容易失去电子而被腐蚀；电位较高的部位成为阴极，仅起到传递电子的作用，一般不被腐蚀。这种电化学腐蚀包括三个基本过程。

（1）在阳极上，金属（Me）失去电子（e），以离子（Me⁺）的形式溶解进入溶液中，称为氧化过程。其反应式为：



（2）阳极上的电子流向阴极，这是产生电流的过程。

（3）在阴极上，从阳极流来的电子与溶液中能够吸收电子的物质（D）结合，称为还原过程。其反应式为：



在阴极附近，能够与电子结合的物质是很多的，但通常大部分是溶液中的氢离子或氧。溶液中的阳离子和阴离子由于运动相遇而结合，便生成腐蚀产物。

上述三个过程是互相联系并同时进行的，如果其中某一个过程受阻或停止进行，那么整个腐蚀过程就会减缓或完全停止。金属在电解质溶液中发生电化学腐蚀的必要条件是：溶液中存在着能使金属氧化成离子或化合物的氧化性物质，并能在阴极上接收电子。这些氧化性物质最常见的是溶液中的氧和氢离子。通常将电化学腐蚀过程的原电池称为腐蚀电池。

二、腐蚀电池的类型

腐蚀电池的类型很多，也很复杂。通常是根据组成腐蚀电池的电极大小，将其分为宏观腐蚀电池和微观腐蚀电池两大类。

(一) 宏观腐蚀电池 宏观腐蚀电池通常是指由肉眼可见的电极构成的“大电池”。常见的有以下三种：

1、**异金属接触电池** 当两种不同电极电位的金属互相接触，并处于同一种电解质溶液中时，就会构成一个大的腐蚀电池。电位较低的金属成为阳极被腐蚀，而电位较高的金属成为阴极得到保护。在实际生产中，一些设备采用不同金属的组合件，可能会发生这种接触腐蚀。通常把这种由异金属接触构成的腐蚀电池称为腐蚀电偶，由此引起的腐蚀称为电偶腐蚀。在这类腐蚀中，两种金属的电极电位相差愈大，腐蚀愈严重。如果阳极的面积远小于阴极面积，则腐蚀会加速进行；反之，则腐蚀速度较小，危险性也较小。

2、**浓差电池** 同一金属的不同部位，由于接触介质的浓度不同，也会形成一个大的腐蚀电池，称为浓差电池。常见的有氧浓差电池和盐浓差电池。一般是浓度较低的部位电位较低，是电池的阳极，容易受到腐蚀。浓度较高的部位电位较高，是电池的阴极，不会腐蚀，如前面介绍过的缝隙腐蚀。

3、**温差电池** 同一金属在同一种电解质溶液中，由于各部位的温度不同，也会构成一个大的腐蚀电池，称为温差电池。例如，在一些热交换器、蒸发器、加热管等换热设备中，经常看到高温部位比低温部位腐蚀严重。这除了温度对腐蚀起加速作用外，一般地说，温度较高的部位金属电位较低，是腐蚀电池的阳极，容易被腐蚀。

(二) 微观腐蚀电池 微观电池是指金属表面存在许多肉眼难以看见的极微小的电极构成的腐蚀电池。这是由于金属表面存在电化学不均一性所造成的。常见的金属表面不均一性有如下几方面：

1、**化学成分的不均一性** 生产上使用的各种金属材料绝大多数不是纯金属，往往都含有各种杂质，这就是金属化学成分的不均一性。由于这些杂质的电极电位与基体金属的电极电位不一样，当金属与电解质溶液接触时，这些杂质就以微电极的形式与基体金属构成了许多短路的微电池系统，从而引起金属的腐蚀。

2、**组织结构的不均一性** 这里所说的组织结构是指组成金属的粒子种类和它们的排列方式等。在同一金属的内部一般都存在着不同组织结构的区域。例如，金属的晶界是原子排列较疏松而紊乱的区域，这个区域容易富集杂质原子，一般地说，导致晶界的电极电位比晶粒低，容易遭到腐蚀。

3、**物理状态的不均一性** 金属在加工制造过程中，由于各部位的受力和变形情况不一样，这就是物理状态的不均一性。它也会使各部位的电极电位不一样。通常是变形较大和应力集中的部位电位较低，容易被腐蚀。例如，钢板在弯曲部位和铆钉头的地方容易发生腐蚀就是这个原因。

4、**表面膜的不均一性** 一般金属在空气中都会生成一层表面膜（氧化膜），而且这种表面膜的电极电位一般都比本体金属的电极电位高。所以，当金属的表面膜不完整，存在孔隙或破损时，在孔隙和破损的部位就容易被腐蚀。

在实际生产中,要想使整个金属表面上的物理和化学性质完全一样,金属各部位所接触的介质的物理和化学性质完全相同,从而使金属表面各点的电极电位完全相等,这是不可能的。由于各种因素的影响,使得金属表面的物理和化学性质存在差别,因而使金属表面各部位的电极电位不相等,这些统称为金属电化学的不均一性。它是形成腐蚀电池的基本原因,也是引起金属电化学腐蚀的基本原因之一。

综上所述,腐蚀原电池的结构和工作原理与一般的原电池并无本质的差别,但腐蚀原电池又有自己的特性,即它是一种短路了的原电池,当它工作时,虽然也有电流产生,但其电能不能被利用,而是以热的形式散失掉,其工作的直接结果是造成金属的腐蚀。

三、腐蚀速度与极化作用

根据上述金属发生电化学腐蚀的原因,可以说几乎所有的金属都会发生电化学腐蚀,而且只要腐蚀电池正常工作,腐蚀就会不断进行下去,金属也就很快被腐蚀掉,我们的铝锅使用几天就会烂掉。但实际情况并不完全是这样,在很多情况下,金属的腐蚀速度并不是很快的,有的是开始较快,后来就变慢了,这是什么原因呢?主要是因为腐蚀电池出了“故障”。

由于各种因素的影响,使腐蚀电池三个基本过程中的某一过程受到阻碍,因而使腐蚀电池的电位差减小。这种现象称为腐蚀电池的极化。例如,由于介质浓度的变化,金属表面形成钝化膜、介质中的氢离子或氧含量的减少等等,都会使腐蚀电池产生极化作用。其结果是使腐蚀电流减小,从而大大降低了腐蚀速度。与此相反,某些介质成分会减弱或消除腐蚀电池的极化作用,使腐蚀速度加快。这种现象称为去极化作用,能减弱或消除极化作用的物质称为去极化剂。例如,在酸性介质中,氢离子会减弱极化作用,使腐蚀加速,这种现象称为氢的去极化作用,氢离子称为去极化剂。在中性介质中,氧的存在也会减弱极化作用而使腐蚀加速,这就是氧的去极化作用,氧也是去极化剂。

由此可见,极化作用对于减缓金属的电化学腐蚀速度是非常重要和有益的。如果没有极化作用,金属的电化学腐蚀速度将会比实际大得多,金属设备材料的腐蚀破坏也会比目前所见到的严重得多,以至大部分金属材料都不能使用。我们可以采用人工的方法使腐蚀电池产生极化作用,从而减小腐蚀速度,使金属设备得到保护。这就是电化学保护方法。

四、腐蚀的影响因素

前面讲到原电池原理,只是讲述金属发生电化学腐蚀的根本原因,即必然性。但在实际生产中,我们不仅需要了解金属发生腐蚀的原因和倾向,而且更需要了解金属设备材料的腐蚀速度,并想办法降低腐蚀速度。所以,还必须了解影响腐蚀速度的各种因素。

影响金属腐蚀的因素很多。主要有金属本身的内在因素和环境介质的外在因素。

(一)影响金属腐蚀的内在因素 1、金属的性质 金属是否容易被腐蚀,首先决定于金属本身的化学稳定性。所谓化学稳定性是指金属与周围介质发生化学反应的难易程度。它可以近似地用金属的标准电极电位值(见表1—2)来评定。通常是电位越高,化学稳定性也越高,金属越不容易被腐蚀。例如,银、金、铂等金属的电位很高,它们的化学稳定性也很高,在许多介质中都具有优良的耐腐蚀性能。铝、镁、锌、铁等金属的电位较低,它们的化学稳定性也较差,在许多介质中都容易被腐蚀。