

商品养护学

(下 册)



1983

前 言

本书是根据商品检验与养护专业的教学大纲编写的本科专业教材。为完成培养商品质量监督检验、商品养护专业技术人员的目的，这一套专业教材分为《商品检验学》（上、下）、《商品养护学》（上、下）、《日用工业品商品学》、《纺织品商品学》、《商品包装学》，共七册。

本书除供商品检验与养护专业本科使用外，也可供商品检验、商品养护、商品学专业培训班和各级商业部门有关业务人员学习参考。

参加本册编写的有：第四篇赵士成、第五、六篇张其锦，书稿编就后，由张其锦作了整理和部分修改。最后，经李万仁同志主审。

限于水平，本书的错误和缺点在所难免，恳请和欢迎同志们提出批评意见。

编 者

一九八三年五月

目 录

第四篇 金属锈蚀与防治	(1)
第一章 金属概述	(1)
第一节 金属的概念及其特点	(1)
第二节 金属腐蚀的种类	(4)
第二章 金属腐蚀原理	(9)
第一节 化学腐蚀原理与金属氧化物的性质	(9)
第二节 电极电位和标准电极电位	(18)
第三节 腐蚀电池与极化作用	(23)
第四节 去极化与金属表面的钝化与活化	(28)
第五节 影响电化学腐蚀速度的因素	(30)
第三章 锈蚀	(34)
第一节 锈蚀分类	(34)
第二节 金属表面形成电解液的过程	(36)
第三节 大气对锈蚀速度的影响	(40)
第四节 金属的耐锈蚀	(43)
第四章 金属表面予处理	(47)
第一节 除锈方法及工艺	(47)
第二节 清洗法分类及清洗原理	(51)
第三节 清洗液和清洗方法的选择	(57)
第四节 清洗设备的设计要求	(61)
第五章 防锈油脂防锈	(64)

第一节	防锈油的概念与种类	(64)
第二节	防锈油防锈机理	(69)
第三节	油溶性缓蚀剂的种类与性能	(73)
第四节	油溶性缓蚀剂及辅助添加剂的选择	(79)
第五节	国产防锈油酯的主要品种及恢复方法	(81)
第六章	气相缓蚀剂防锈	(86)
第一节	气相缓蚀剂的概念和种类	(86)
第二节	气相缓蚀剂的防锈机理	(89)
第三节	气相缓蚀剂的主要品种和使用方式	(94)
第七章	其它防锈方法	(99)
第一节	可剥性塑料封存	(99)
第二节	干空气和充氮封存	(109)
第三节	仓库防锈	(114)
第八章	金属腐蚀与防护的试验及研究方法	(118)
第一节	大气腐蚀试验	(118)
第二节	金属腐蚀的电化学测试方法	(124)
第三节	金属锈蚀的特征与鉴别	(130)
第五篇	商品老化与防老化	(140)
第一章	商品老化的内在因素	(142)
第一节	商品老化特征	(142)
第二节	材料种类对商品老化的影响	(144)
第三节	其它组分和杂质对商品老化的影响	(148)
第四节	成型加工条件对商品老化的影响	(152)
第二章	商品老化的环境因素	(155)
第一节	太阳光对商品老化的影响	(156)
第二节	热对商品老化的影响	(165)

第三节	氧和臭氧对商品老化的影响·····	(169)
第四节	水和相对湿度对商品老化的影响·····	(173)
第五节	其它因素对商品老化的影响·····	(174)
第三章	塑料商品的老化·····	(180)
第一节	聚氯乙烯塑料·····	(180)
第二节	聚乙烯塑料·····	(189)
第三节	聚丙烯塑料·····	(198)
第四节	聚苯乙烯塑料·····	(207)
第五节	聚甲醛塑料·····	(211)
第六节	赛璐珞商品·····	(214)
第七节	酚醛塑料·····	(216)
第八节	涂膜·····	(219)
第四章	橡胶商品的老化·····	(223)
第一节	天然橡胶·····	(223)
第二节	合成橡胶·····	(229)
第五章	合成纤维商品的老化·····	(234)
第一节	锦纶织品·····	(234)
第二节	涤纶织品·····	(237)
第三节	腈纶织品·····	(240)
第四节	维纶织品·····	(242)
第五节	丙纶织品·····	(244)
第六节	氯纶织品·····	(247)
第六章	棉麻等纤维素商品的老化·····	(249)
第一节	纤维素商品在大气条件下的脆损·····	(249)
第二节	光敏脆损·····	(253)
第三节	硫化染料脆损·····	(256)
第四节	漂白脆损·····	(257)

第五节	纸张的氧化脆损	(258)
第七章	商品防老化	(259)
第一节	商品老化评定	(259)
第二节	商品老化研究方法和试验方法	(266)
第三节	商品储存期和使用寿命预测	(272)
第四节	商品防老化方法	(277)
第六篇	化工危险品防护	(306)
第一章	化工危险品的性质	(307)
第一节	爆炸性物品	(307)
第二节	氧化剂	(316)
第三节	压缩气体和液化气体	(320)
第四节	自燃物品	(325)
第五节	遇水燃烧物品	(327)
第六节	易燃液体	(331)
第七节	易燃固体	(337)
第八节	毒害性物品	(340)
第九节	腐蚀性物品	(347)
第十节	放射性物品	(352)
第二章	化工危险品的仓储管理	(362)
第一节	危险品仓库的设置条件	(362)
第二节	危险品的鉴别	(371)
第三节	危险品的包装要求	(375)
第四节	危险品的运输	(380)
第五节	危险品的安全操作	(385)
第六节	危险品的安全储存措施	(387)
第七节	危险品仓库的温湿度管理	(395)

第三章 化工危险品的安全防护.....	(400)
第一节 危险品的防火与防爆.....	(400)
第二节 化学灼伤及其预防.....	(406)
第三节 中毒预防及其急救方法.....	(409)
第四节 放射线对人体的危害和防护.....	(411)

第四篇 金属锈蚀与防治

第一章 金属概述

第一节 金属的概念及其特点

自然界至今已发现 107 种元素，其中有 86 种具有特有光泽、不透明、具有良好的导电、导热和可锻性能，称为金属。如：铁、锰、铝、铜、铬、钨等。

由两种或两种以上的金属元素，或者金属与非金属元素所组成的具有金属性质的物质，称为合金，如钢是由铁和碳组成的合金、黄铜是铜和锌的合金、青铜是铜和锡的合金等，这些合金在使用中的某些性能远比组成它的金属要好，因此应用的金属绝大多数是合金，特别是钢铁应用得更为广泛。

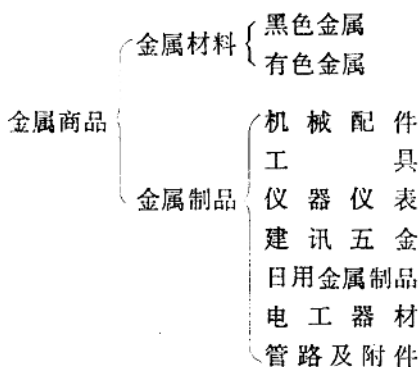
通常所说的金属包括纯金属和合金。

金属种类繁多，通常把金属分为黑色金属和有色金属两大类，黑色金属包括：铁、锰、铬及它们的合金，除铁、锰、铬以外的金属及它们的合金叫做有色金属。

商业部门经营多种金属材料，金属制品及具有金属配件的非金属制品，习惯上把金属材料称为大五金，金属制品称为小五金。为了研究和经营方便，把金属商品分类如下：

黑色金属在研究腐蚀有代表性的是生铁、碳钢、耐腐铸铁合金钢、不锈钢等。

生铁是含碳量 2 ~ 4.5% 的铁碳合金。



碳钢是含碳量小于 2 % 的铁碳合金。

合金钢除含有铁、碳和少量硅、锰、磷、硫元素外，还含有一定量的合金元素。钢中的合金元素有铬、锰、镍、硅、钼、钒、钛、铝、硼、铌等，按合金元素总含量可分为：低合金钢（一般 3—5 % 以下）、中合金钢（一般 5—10 %）和高合金钢（一般 10 % 以上）。具有特殊性能的特种合金钢，有不锈钢。

不锈钢：具有抵抗大气、酸、碱或盐等腐蚀作用的合金钢种。一般铬含量在 12 % 以上，称为铬不锈钢。含量在 18 % 左右，镍含量在 8 % 左右的钢，称为铬镍不锈钢。由于镍比较稀缺，已发展出以锰、氮化镍的不锈钢。

耐腐蚀铁：含硅 14~17 % 的铸铁、在空气中耐蚀性很强，仅次于不锈钢，称为耐腐铸铁。

常用的有色金属，有铝及铝合金，铜及铜合金、镍及镍合金、铅、锌、锡等。

铝合金以铝为基础，加入一种或几种其它元素（铜、镁、硅、锰等）构成合金。

镁合金是以镁为基础，加入合金元素（铝、锌、锰等）构

成的合金。

黄铜：铜和锌的合金称为黄铜。

白铜：铜和镍的合金称为白铜。

青铜：黄铜和白铜以外的铜合金。如锡青铜、铝青铜、锰青铜、硅青铜等。

金属，特别是钢铁，是现代机械制造工业的基本材料。自从人类发现与使用金属材料以来，它越来越广泛被应用于制造各种生产工具，武器和生活用品。金属材料在国民经济各部门及人民日常生活中占有非常重要地位。

金属材料广泛被采用，是由于它具有优良导电性、导热性、磁性、强度、硬度、塑性、刚性、耐热性、抗腐性等物理、机械性能。

金属材料的性能，是由金属的内部组织结构决定的。在全相显微镜下观察到的金属组织，称为金属材料的显微组织。它是决定金属材料性能的重要依据。

金属的组织只停留在显微镜组织的深度，仍不能深刻揭示金属性能变化的实质，必须把金属组织的概念扩展到金属晶体结构的深度。即把金属的原子作为研究金属组织的最小单位，讨论金属晶体中原子与原子之间结合、排列的规律。实际上，金属的晶体组构与显微组织是一个统一的概念，显微镜下观察到的一个个晶体是由于千千万万个金属原子排列组成的，因此，这些原子的性质及其排列规律是决定这个晶粒性质的内在原因。

金属原子的结构特点是最外层价电子数目较少，这些电子与其原子核之间结合力也较弱，极易与原子核脱离。这种特性自然也会表现在金属原子彼此之间的结合过程中，当金属原子相互结合在一起而成为固体时，各金属原子与其价电子脱离而

变成正离子、正离子又按着一定几何形式规则地排列，每个离子在固定的位置上作高频率的振动、全部自由电子在各离子之间作高速度运动，为整个金属所共有，形成电子云（又称电子气）。在金属晶体中存在自由电子与离子之间的引力，同时这种引力与离子和离子之间、电子和电子之间的相互排斥力相平衡，金属这种结合方式称为金属键。

金属晶体，由于具有金属键的特点，使它具有一系列与非金属晶体不同的特征，如较高的强度、良好的塑性、高的导电性、导热性、易腐蚀性、金属光泽等。

在自然界，理想的几何单晶体，几乎是不存在的。尤其是对于金属来讲，自然生成的单晶体到目前还没有发现，实际上，应用的金属由于受结晶条件和许多其它因素的限制，其结构都是由许多尺寸很小的，各自结晶方位都不同的小单晶体组合在一起的多晶体。这些小晶体就是晶粒，它们之间的交界即为晶界。对于纯金属各个小晶体（晶粒）的晶体结构形式都是相同的，而各晶粒在空间彼此的结晶方位则是不同的，同一个晶体内部其结晶方位基本相同，而不同的晶粒之间其结晶方位则各不相同。

在一个晶粒内部结晶方位都是一致的，并在每个晶格结点上都为原子所填满，这仍然是一种理想晶体。实际上，金属由于结晶及其加工等条件影响，而使得晶粒内部存在着大量的缺陷，更不要说晶界了，这些缺陷的存在对金属的性能都发生显著的影响。腐蚀倾向于在晶体缺陷部位开始。

第二节 金属腐蚀的种类

金属（或合金）与周围介质发生化学，电化学或者物理溶

解的作用而引起的破坏通称为腐蚀。

习惯上把金属（或合金）在大气中由于氧、水及其他物质的作用而引起的变色和各种各样的腐蚀称为生锈或锈蚀，其腐蚀产物称为锈。

在空气或含氧的气氛中受热时，金属表面部分将转变成氧化物，通常称为氧化。这也是腐蚀的一种类型。金属在强腐蚀性介质（如酸碱）中引起的腐蚀，有时称为浸蚀。

金属在受机械磨损，又受电化学和化学腐蚀的联合作用下产生的破坏，称为磨蚀。这也是腐蚀的一种类型，危害性更大。应当指出，如果金属只受到纯机械磨损，则不应称为“磨蚀”，也不是腐蚀。

在机械载荷与腐蚀同时作用下产生破坏现象，多采用复合的术语，如应力腐蚀，腐蚀疲劳等。

金属的腐蚀，按腐蚀的作用机理可分为化学腐蚀和电化学腐蚀；按周围介质和环境条件可分为高温气体腐蚀和常温气体腐蚀、电解液和非电解液中的腐蚀、熔盐腐蚀、土壤中的腐蚀、杂散电流腐蚀、电偶腐蚀、应力腐蚀、液体金属中的腐蚀、生物的腐蚀、放射条件下的腐蚀以及其它各种特殊环境中的腐蚀等；按破坏形式可分为全面腐蚀和局部腐蚀。

在全面腐蚀过程中，进行金属溶解反应和物质还原反应的特点（阳极区和阴极区）都是非常微小的，甚至是超微极的，在腐蚀过程中、阴极区和阳极区域位置是不固定的，是随机变化的，结果腐蚀分布的相对均匀，危害性相对小些，而在局部腐蚀过程中，阴极区和阳极区是截然分开的，通常阴极区面积相对地大，阳极区面积相对很小，腐蚀高度集中在局部位置上，腐蚀强度较大，危害严重。

局部腐蚀一般包括：晶间腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀、丝状腐

蚀、电偶腐蚀，成分选择腐蚀等，此外还有力的作用的局部腐蚀：应力腐蚀破裂、氢脆、腐蚀疲劳、冲刷腐蚀、湍流腐蚀、空蚀等，下边简单说明几种局部腐蚀：

晶间腐蚀：沿着合金的晶界区发生的腐蚀叫做晶间腐蚀。这种局部腐蚀常在不锈钢、镍合金和铝合金上发生，如铝合金中主要是 Al—Cu 合金，Al—Cu—Mg 合金，Al—Zn—Mg 合金及含 Mg 大于 3 % 的 Al—Mg 合金，经过不适当的热处理，在工业大气、海洋大气中产生晶间腐蚀。晶间腐蚀可使合金在其表面几乎看不出任何变化的情况下丧失强度，造成结构或设备的严重破坏。

晶间腐蚀，就其电化学本质而言，可以认为是在腐蚀电位下合金晶界区与晶粒本体之间存在不等速的溶解所致。

点蚀：金属表面上局限在点或孔穴这样小面积上的腐蚀，叫做点蚀，（或称孔蚀）。这样的定义是从腐蚀的形态出发的，而不顾其腐蚀机理如何，例如：黄铜脱锌。缝隙腐蚀和湍流腐蚀都造成点蚀。许多金属，特别是那些依赖钝化而耐腐的金属（包括不锈钢），在含有特定阴离子（氯离子、溴离子、次氯酸盐离子或硫代硫酸盐离子）的溶液中，只要腐蚀电位（或阳极极化的外加电位）超过点蚀电位 E_b （即点蚀临界电位，又称击穿电位或破裂电位），就产生点蚀。例如：碳钢表面上，如果暴露出硫化物或遗留有不完整的氧化皮，在含氧的水中，就会产生点蚀，铝在含 Cl^- 的水中会产生点蚀，铜在硬水中会产生点蚀。

缝隙腐蚀：金属表面上，由于存在异物或结构的原因而形成缝隙，使缝隙内溶液中与腐蚀有关的物质迁移困难所引起的缝隙内金属的腐蚀，总称为缝隙腐蚀。例如：金属铆接极、螺栓连接的接合部、螺纹接头等情况下金属与金属间形成的缝

隙，金属同非金属（包括塑料橡胶、玻璃等）接触形成的缝隙，以及砂粒、灰尘、脏物等沉积在金属表面上所形成的缝隙等，都会形成金属缝隙腐蚀。后一种情况又叫沉积腐蚀。几乎所有金属都会产生缝隙腐蚀；几乎所有腐蚀性介质（包括淡水），都能引起金属缝隙腐蚀。为使缝隙内溶液之间的物质迁移发生困难，缝隙的宽度要足够窄小，但应以溶液进入缝隙内为限。这就是说，缝隙腐蚀要求有一定宽度的缝隙存在。实验证明，这个宽度一般在0.025~0.1毫米的范围内。

丝状腐蚀：缝隙腐蚀的一种，涂有透明清漆或油漆膜的金属，在潮湿大气中暴露后，金属表面由于漆膜能渗透水分和空气而发生腐蚀，腐蚀产物呈丝状纤维网的样子，这种腐蚀称为丝状腐蚀。丝状腐蚀在钢、锌、铝、镁上都曾看到过，甚至不透明的油漆膜下或裸露的金属表面下也有发生这种腐蚀的。

腐蚀疲劳在交变应力和腐蚀介质同时作用下，金属的疲劳强度或疲劳寿命较无腐蚀作用时有所降低，这种现象叫做腐蚀疲劳。通常腐蚀疲劳是指在除空气以外的腐蚀介质中的疲劳行为，这里所谓无腐蚀作用，一般是指在空气中和疲劳极限相比较而言。实际上，空气对疲劳极限有时也有影响。例如：有的有色金属在不完全真空中的疲劳强度就比在空气中高25%，铜和铝在空气中的疲劳强度也比在氩中有所降低，只有低碳钢的疲劳极限在空气中与在真空中相同。

冲刷腐蚀：主要是由较高的流速引起的，当溶液中含有能起研磨作用的固体颗粒（如不溶性盐类、砂粒或泥浆）时，容易产生这种破坏。不断去除金属表面保护膜，从而使膜被除掉的地方发生腐蚀。此外，高流速也能迅速地运来阴极反应物，例如溶氧，从而减轻阴极极化，加速腐蚀。

湍流腐蚀：这种腐蚀又称冲击腐蚀，它的特点是由于金属

器件或管道的几何形状突然变化，较高速的溶液冲击金属表面产生湍流，湍流击穿了紧贴金属表面的，几乎是静态的边界水层，造成保护膜连续破坏，并带走腐蚀下来的金属离子，减少了阳极极化，而金属表面受流水冲击处周围的导体膜则被迅速带来的溶氧还原提供了大面积的有效阴极，于是造成了迅速的腐蚀。

空蚀：当金属与液态介质之间作高速相对时（例如高速海轮的螺旋桨或高速水轮机叶片的工作情况，金属表面遭到的严重破坏，呈蜂窝状，这种破坏叫空蚀。空蚀破坏的性质，机械冲击作用所占的比重要比电化学腐蚀作用大。

腐蚀具有两个特点：

1. 总是从金属表面开始向内部蔓延。

2. 腐蚀的同时，金属表面的形态常发生变化、出现凹洞、斑点、溃疡等，被破坏的金属转变为化合物（通常是氧化物或氢氧化物）腐蚀产物附在金属表面上。

金属腐蚀问题遍及国民经济和国防建设的各部门，据国外统计每年由于腐蚀而报废的金属设备和材料，约等于金属年产量的20~40%，全世界每年因腐蚀而损耗的金属达1亿吨以上。金属腐蚀直接和间接地造成巨大的经济损失，据有关国家统计，每年由于腐蚀而造成的经济损失：英国为13.65英磅，占国民经济总产值的3.5%，（1969年）；美国为150亿美元（1972~1973年度）；日本为92亿美元（1974年）；我国因腐蚀造成的经济损失虽没有完整的统计数字，但估计也是非常惊人的，虽然这些数字并不是很精确的，但说明腐蚀问题很严重。

腐蚀造成的间接损失，如：停电、停产、爆炸等重大事故。这些损失比起金属本身的价值要大得多。

锈蚀非常普遍而且特别严重，据统计在总的金属腐蚀中，锈蚀占一半左右。

金属在储运，使用过程中，由于锈蚀造成的经济损失，没有完整的统计数字，估计占锈蚀的绝大多数。

为了减轻金属腐蚀带来的损失，研究腐蚀发生的原因及其防护的方法，具有十分重要的意义。

金属腐蚀及防护这门科学在实中已经形成一门新兴的边缘科学，它不仅与金属学和物化学有关，而且还与冶金学、工程力学、机械工程学和生物学等有关部门发生密切关系。近年来，许多国家先后组织了专门机构对金属腐蚀大力开展研究并进行了国际性的协作和学术交流活动，全世界出版的有关腐蚀与防护方面的专业性刊物，已有几十种。

锈蚀与防锈做为腐蚀与防护一门分支，已经成为商品变质与养护的一个重要组成部分，主要内容如下：

金属腐蚀原理，金属锈蚀的特征，过程及影响因素，锈蚀程度表示法，防锈油、气相缓蚀剂等防锈方法，除锈与表面清洗法，锈蚀与防护试验及研究方法。通过这部分学习使学生掌握上述基本内容。

第二章 金属腐蚀原理

第一节 化学腐蚀原理与 金属氧化物的性质

一、化学腐蚀原理

化学腐蚀是指金属在完全干燥或无电解质存在的环境下，

受氧化物的直接作用引起的破坏。在腐蚀过程中没有电流产生，腐蚀产物直接在金属表面形成，这种腐蚀服从于多相反应纯化学动力学的基本规律，金属在高温下氧化或在常温干燥环境中受气体，如氧、二氧化硫、硫化氢、氯、氯化氢、二氧化碳、氢等的作用，都属于化学腐蚀。研究**化学腐蚀原理**，不仅要研究热力学的可能性，金属和介质反应的动力学，而且要研究生成完整氧化膜的必要条件，及介质通过薄膜进行扩散的能力，只有这样才能全面了解化学腐蚀原理。

就腐蚀热力学的可能性而言，第一组金属汞、银、钯、铂、金的氧化物的分压，在通常情况下大于空气中氧的分压，因此基本属于不氧化的金属，其余都是可能氧化的金属。

就腐蚀动力学而言，可以分为五类情况：

第一，不形成保护膜的化学腐蚀。如形成挥发性产物，这种情况，腐蚀速度只决定化学反应的速度，即氧化物的升华速度。化学腐蚀动力学可用下式表示：

$$Y = K\tau$$

式中 Y ——单位面积的金属表面上腐蚀金属重量；

τ ——时间

K ——常数

此式说明腐蚀量与时间成直线关系，属于这种情况的金属有：铝、铍、钪、钇—第二组金属。

第二，在金属表面上形成不完整的膜，如膜中有许多裂缝或较大的气孔，这种膜不具有保护作用，腐蚀量与时间也是直线关系。

$$Y = K\tau$$

属于这种情况的金属有：钾、钠、钙、镁。

第三，在金属表面形成完整的膜，腐蚀速度决定扩散速度