

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛА
ТЕПЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ



热能动力设备 金属的腐蚀与保护

[苏] П. А. 阿科利津
沈祖灿 译 宋珊卿 校

水利电力出版社

内 容 提 要

本书内容反映了近年来苏联和国际上在防止不同蒸汽参数的热动力设备腐蚀方面所取得的成就。

书中介绍了防止这些设备金属腐蚀的方法,推荐了可采用的新颖耐腐蚀材料和合金、耐蚀涂料、聚合材料和防腐蚀的水化学工况,以及腐蚀抑制剂和金属钝化剂。

本书可供从事发电厂和工业锅炉房运行工作的工程技术人员,以及调试和设计人员参考使用。

П.А.Акользин

Коррозия и Защита Металла

Теплоэнергетического Оборудования

Энергоиздат 1982

热能动力设备金属的腐蚀与保护

[苏] П.А.阿科利津

沈祖灿 译 宋珊卿 校

*

水利电力出版社出版

(北京三里河路6号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力出版社印刷厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 10.75印张 238千字

1988年3月第一版 1988年3月北京第一次印刷

印数0001—4250册

ISBN 7-120-00022-5/TK·7

15143·6503 定价2.25元

译 者 的 话

防止热能动力设备的金属腐蚀，具有十分重大的意义。这不仅是因为金属腐蚀会损坏设备，更主要的是热能动力设备因腐蚀不能正常投入运行，会影响国民经济各部门对电能和热能的需求，阻碍生产发展，从而造成巨大的经济损失。因此，对热能动力设备金属的腐蚀与保护方法的研究，理所当然地受到了人们的极大关注。

在我国，曾发表过一些有关金属腐蚀方面的文献资料和专著，但是，全面而系统地论述热力设备的腐蚀及其保护的专著，无论在国内，还是在国外都很少见。电力工业出版社虽于1957年出版了《发电厂热力设备的腐蚀》（苏联玛麦特著），但距今已逾三十年。在此期间，动力机组的参数、容量、选用的材质已发生了极大的变化，特别是对金属的腐蚀理论和保护实践也取得了重大突破。因此，就近期热能动力设备的金属腐蚀理论和实际采用的保护方法作一综合性的论述，显得尤为需要。苏联学者、技术科学博士 П.А.阿科利津所著的这本《热能动力设备金属的腐蚀与保护》，不但反映了苏联和国际上学者的最新研究成果，而且紧密结合现代电厂的生产实际。因而，对电力工业中从事化学水处理和热机设计、生产、调试和科研工作的工程技术人员是一本不可多得的、颇有价值的参考书。

本书首先结合热能动力设备的特点，介绍了金属腐蚀的基本概念：介质对金属的腐蚀作用，一次和二次腐蚀现象的特征，腐蚀过程的热力学，电化学腐蚀，化学腐蚀动力学，

腐蚀因素，抑制剂和钝化剂，促进剂和活化剂以及腐蚀过程分类和防止腐蚀的方法等，使读者对设备金属的腐蚀与保护这门科学的基本理论有一个概括性的了解。接着，作者按照水汽介质在电力生产中的流程，对水处理设备、给水系统、直流锅炉、汽包锅炉、热网设备和汽轮机凝汽器的腐蚀和保护，逐一进行全面而深入的论述。最后，作者用了较大的篇幅，介绍了金属腐蚀的监督 and 腐蚀速度的计算方法。

作者在叙述各种设备的腐蚀以前，着重对设备的运行条件（介质特征、材质组成以及运行工况）进行讨论，然后再论述可能发生的腐蚀类型及其特点，防止腐蚀发生的技术措施。这样，无疑会有助于读者对各种腐蚀现象的理解。此外，本书对奥氏体钢腐蚀裂缝、焊缝腐蚀、停用腐蚀以及防止腐蚀的各种水化学工况等，都作了较为详尽的叙述。值得指出的是，作者十分强调采用综合性的措施，如设备的合理设计、材质的正确选用以及采用合理的水化学工况等，以达到最佳的防腐蚀效果，这是非常值得引起有关部门重视的。

正是本书具有上述特点，再加上生产实践的迫切需要，促使译者产生了将此书译成中文奉献给广大读者的愿望。但是，由于译者水平有限，译文中错误和不妥之处在所难免，如蒙读者指教，译者将不胜感激。

译者

前 言

(摘译)

近年来,苏联有许多造价极高的热能动力设备投入了运行,这些设备有的既供热又发电,有的则仅供热或仅发电。

据报导,金属设备在整个运行期内,由于腐蚀和磨损而白白损失掉的金属,约占其原有重量的8%。而热能动力工业拥有的昂贵金属设备的数量相当可观,因此不难想象,由于腐蚀而遭受的损失之大。

金属的腐蚀损伤,常导致热能动力设备的事故停用或降低出力,还常常造成对用户的限电和减少供热,同时还要增加煤耗。

动力设备的金属材质,在与其接触的介质作用下,易于发生腐蚀。这些介质指的是在不同温度和压力,直至超临界参数下的水和蒸汽,以及用于水处理的酸液、碱液和其它药剂。

热能动力设备还会因一些特殊的运行条件,而使腐蚀大为加剧:载热体可能在受热面上蒸发,从而析出固体物质和使水中腐蚀性物质浓缩,水溶液和金属化学组成,以及热负荷和金属的机械应力等都与之有关。金属在众多腐蚀因素的作用下,会发生不同形式的局部腐蚀,并以很快的速度向金属内部扩展。研究结果还表明,腐蚀的发展在极大程度上取决于复杂的电化学现象的二次过程——腐蚀产物在金属表面形成保护膜和使金属钝化。由本书某些章节所论述的各种设备发生不同形式的腐蚀可以表明,上述观点是提供防止给水

系统金属设备和锅炉腐蚀新方法的基础。经过更进一步的试验研究和总结各工厂的使用经验以后，这些防止腐蚀的新方法一定会得到广泛的采用。

由于热能动力设备的运行条件很复杂，故要解决金属腐蚀这一课题，必须研究防止腐蚀的新办法。同时也应重视选用耐腐蚀的结构材料。对于碳钢制造的设备，如能将介质中的腐蚀性物质清除掉，并使金属表面形成保护膜或钝化膜，那末碳钢在侵蚀性介质中也能较好地工作。因此有必要采用除碳器以去除水中的二氧化碳，采用联氨以除氧，采用乙二胺四醋酸处理方法以形成保护膜，以及采用中性水工况使钢铁钝化。为了防止热交换器和生产回水管道的腐蚀，采用成膜胺是值得重视的。此种防腐蚀方法对于供生产用蒸汽量大的热电厂，具有广阔的前景。

本书对抑制剂的性能，提供了大量数据，其中有许多抑制剂是防止金属在高温水溶液中腐蚀的。

采用油漆涂层和聚合材料，是降低化学净化水、除盐水和给水中腐蚀产物含量的可靠方法。

去除热交换器中的侵蚀性气体，提高水的pH值，在给水处理系统各设备的部件上涂以强度高、耐水性好的油漆，是充分降低水和蒸汽中氧化铁和氧化铜含量的有效办法。在有关章节中，指出了如何根据冷却水水质来选择管材，如何在专业工厂中改进制造工艺和如何改善火力发电厂的运行条件，以延长汽轮机凝汽器管束的使用寿命。

在本书的有关章节中，有相当的篇幅是论述热能动力设备中奥氏体部件腐蚀开裂的原因和防止方法的。这是由于动力机组过热蒸汽温度不断提高，使得解决这类问题变得格外迫切。

本书还从腐蚀角度出发，对焊缝的特性作了简要的论述。这是因为热网设备曾因焊缝腐蚀而发生过故障停用，从而引起了人们对这一问题的关注。出于同一原因，本书对地下供热管道的防腐方法也进行了研究。

为了正确采用防腐措施，书中提出了预测某些腐蚀形态的见解和监督腐蚀过程的方法。

作者力图把注意力集中在一些不但能防止各种腐蚀形态的发生，并能使载热体中腐蚀产物降低到无危害程度的防腐方法。正是由此观点出发，书中论述了对超临界参数直流锅炉、新型汽包锅炉和火力发电厂水系统和蒸汽凝结系统各类设备的防腐方法。

目 录

译者的话

前 言

第一章 动力设备金属腐蚀过程的实质	1
第一节 概述	1
第二节 介质对金属的腐蚀作用	3
第三节 一次和二次现象的特征	10
第四节 腐蚀过程热力学	21
第五节 电化学腐蚀动力学	29
第六节 化学腐蚀动力学	36
第七节 腐蚀的形态	38
第八节 腐蚀因素	40
第九节 抑制剂和钝化剂	52
第十节 促进剂和活化剂	58
第十一节 腐蚀过程分类和防止腐蚀的方法	58
第二章 水处理设备的腐蚀	62
第一节 发生腐蚀的条件特征	62
第二节 腐蚀的特点	65
第三节 局部腐蚀	66
第四节 均匀腐蚀	71
第五节 防止腐蚀的方法	72
第三章 凝结水-给水系统设备的腐蚀	93
第一节 除氧器前凝结水-给水系统设备损坏的特征	93
第二节 除氧器后凝结水-给水系统设备损坏的特征	102
第三节 凝结水-给水系统中设备的保护方法	111
第四章 直流锅炉的腐蚀	120
第一节 腐蚀的主要形态	120
第二节 腐蚀特点	128
第三节 氧腐蚀的防止	135

第四节	汽水腐蚀的防止	152
第五节	腐蚀开裂的消除	157
第五章	汽包锅炉的腐蚀	161
第一节	腐蚀的主要形态	161
第二节	腐蚀发生的条件	167
第三节	氧腐蚀的防止	171
第四节	汽水腐蚀和碱腐蚀的防止	180
第五节	沉积物下腐蚀的防止	187
第六节	防止化学清洗和水冲洗过程中的腐蚀	188
第六章	热网设备的腐蚀	193
第一节	设备构件的特性	193
第二节	发生腐蚀的主要条件特征	196
第三节	防止内部腐蚀的方法	199
第四节	防止外部腐蚀的方法	230
第七章	汽轮机凝汽器的腐蚀	237
第一节	设备和介质的特性	237
第二节	腐蚀形态和发生腐蚀的条件	239
第三节	防止腐蚀的方法	249
第八章	腐蚀的监督	266
第一节	工艺监督基础	266
第二节	氧腐蚀	268
第三节	酸腐蚀	280
第四节	碱腐蚀	282
第五节	汽水腐蚀	291
第六节	化学监督方法	295
第七节	金属状态的监督	311
第八节	腐蚀速度的计算	320
结束语		324
参考文献		329

第一章 动力设备金属腐蚀过程的实质

第一节 概 述

在苏联，有关金属腐蚀和保护学说的主要论点及今后的发展趋势，在Г.В.阿基莫夫、Н.Д.托马晓夫和Я.М.科洛蒂尔金及其同事们的著作[1~3]中，已进行了系统的论述。根据金属受介质作用的物理化学特征，腐蚀可分为电化学腐蚀和化学腐蚀。在热能动力设备的运行条件下，电化学腐蚀是由于金属受到各种水溶液（生水、化学净化水、化学除盐水、锅炉水、给水、蒸汽凝结水和蒸发器的蒸馏水，以及不同类型药物的水溶液）的作用；而化学腐蚀则是金属在饱和蒸汽和过热蒸汽的作用下发生的。电化学腐蚀在热能动力设备的腐蚀中占多数，因此，对这类腐蚀应给予高度重视。由于电化学腐蚀是发生在金属与介质的分界面处，因而它的机理与金属和介质的特性关系极大[2]。

所有固态金属和合金都具有晶体结构：所有原子各占据一个彼此相对固定的位置，组成空间晶格。大多数金属或呈体心立方晶格，或呈面心立方晶格，或呈紧密的六方晶格。在实际结晶条件下，晶格中常有一些未被填满的“空”位；结晶面畸变；在晶体的边界聚集着能促进腐蚀发生的杂质和污染物。

铁的结构为体心立方晶格（图1.1），其棱长 $\alpha_p = 0.286\text{nm}$ ，原子半径 $r = 0.124\text{nm}$ ，铜的结构呈面心立方

晶格，其棱长 $\alpha_p=0.36\text{nm}$ ，原子半径 $r=0.128\text{nm}$ 。

在晶格中，金属的离子-原子主要是靠带电粒子(原子)的静电作用力而固定的。金属物理学的近期发展，使我们能够对影响金属离子-原子进入外部介质的不同因素有所了解，如金属的潜热和熔点与晶格能 $W_{\kappa.p.}$ 有关。

根据B.B.格拉西莫夫提供的资料[4]，金属在水中，与在饱和蒸汽中的行为没有原则区别：在这两种介质中，腐蚀主要按电化学^①机理进行。介质的影响，主要是通过其温度和粘度表现出来的。随着温度的升高，离子的迁移率增加(迁移率较小的离子，比迁移率较大的离子增加得多)，部分水分子发生电离。

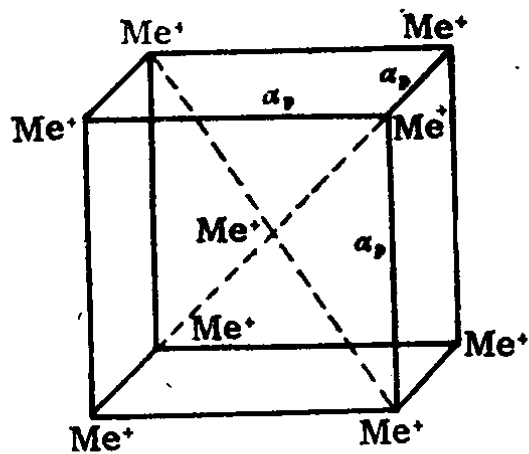


图 1.1 铁晶体的简化模型

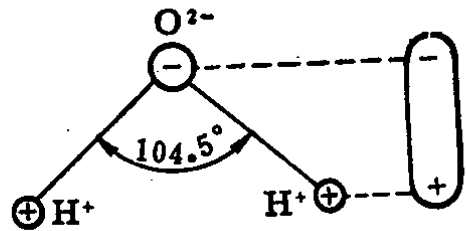


图 1.2 水分子中氧离子和氢离子的分布示意

未电离的水分子为非对称布置，连接正电荷(氢离子)和负电荷(氧离子)的直线之间的夹角为 104.5° (图1.2)。因此，它们是偶极子，即具有两个电性相反的电荷，它们的中心不重合：分子的组成部分在空间呈如下分布，在一端

① 原文为电工学，恐有误。——译者

(氢端)或一极集中有正电荷,而在另一极(氧极)集中有负电荷。分子的这种构造,就有可能使分子间形成氢键,使液态的水或汽形成复杂的结构。极性的水分子与水中的离子产生静电作用,这叫做水化(合)作用,它使得离子的周围形成了由水分子组成的壳层,其示意图如图1.3。因此,离子在水中并不是处于游离状态(它们被水化了)。

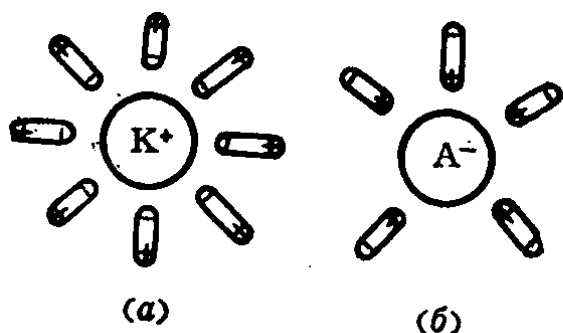
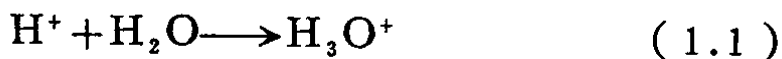


图 1.3 阳离子(a)和阴离子(b)的水化示意图

H^+ 离子-质子的水化具有特殊的意义,它能使溶剂分子的电子壳层发生严重变形,甚至能进入壳层的内部。显然,质子与水分子相互作用,形成了水化氢离子



为了简化起见,以后对离子的表示,不再指明被水化的水分子,但应正确理解事物的实际情况。

水化时会释放出大量的热——水化能 W_r 。离子半径越小, W_r 值越大。 $W_{k.p.}$ 和 W_r 的数值决定着介质对金属腐蚀作用的特性。

第二节 介质对金属的腐蚀作用

双电层的形成 在溶解过程中,金属表面的原子会脱离

晶格。但是，只有在热振动过程中所具有的能量较结合能大0.25倍的原子才能脱离晶格。脱离晶格而进入腐蚀介质的原子，仅在其离子化后，才能发生水化作用。离子化后发生水化作用，并且只有在这种情况下，离子才不会立即返回到晶格上去。在两个水分子和两价离子相结合的水化过程中，离子的能量降低330kJ (80kcal)。

对大多数工程中极为重要的金属来说，离子返回晶格所消耗的能量为300~400kJ (70~100kcal)。这样，已与两个水分子发生水化作用的离子，就不可能再返回到晶格上去了。计算表明，铁的溶解活化能为20.1 kJ/g-原子。根据Я.М.科洛蒂尔金提出的概念[3]，在原子自晶格转入介质的过程中，羟基离子起着积极的作用。因而随着羟基离子浓度的增加，从原则上说，金属转入溶液的速度必将加快。但是这种规律在溶液 $\text{pH} \geq 4.0$ 时，就不再成立了，因为此时金属的溶解受到了限制。

对于Fe、Zn、Al、Sn、Pb和其他非贵金属， $W_{\text{к.р.}} < W_{\text{r}}$ ，因此水分子可从金属表面获取部分离子-原子而形成水合层 $\text{Me}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。在液体中这些直接紧靠金属表面的金属离子，形成了正电层(图1.4a)。由于静电作用的缘故，在金属内也有相应数量的电子聚集在表面上，形成了负电层。

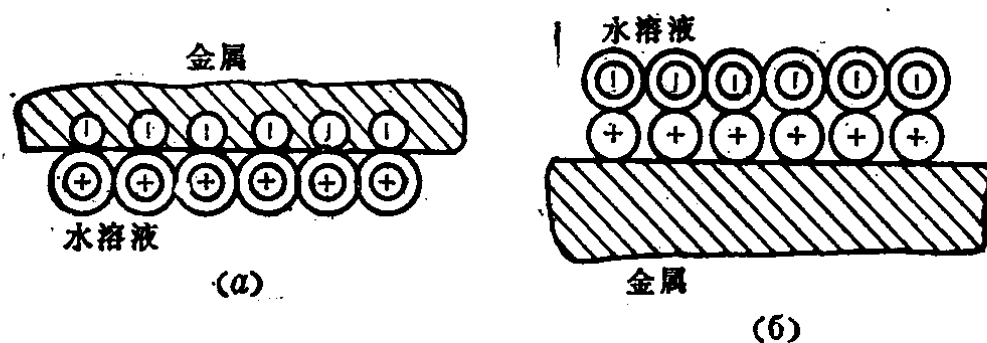


图 1.4 在非贵金属(a)和贵金属(б)表面形成双电层的说明图

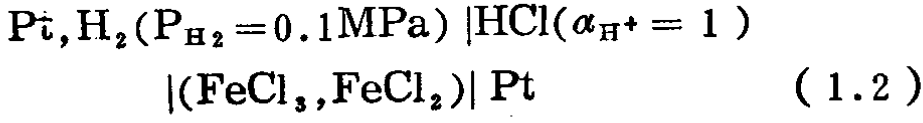
这些过剩的电子在金属（电极）上造成了负电位。这样，上述金属与介质之间相互作用的结果，形成了类似电容器的双电层。进入此双电层，且在水溶液中的金属的离子-原子，不可能离开金属表面而进入金属内部，因为它们受到电子层的静电作用而被牢牢地固定着——双电层的电位梯度约为 10^8 V/cm 。

在Au、Ag、Cu及其他贵金属的表面上，由于它们的 $W_{\text{к.р.}} > W_{\text{r}}$ ，形成的双电层具有另一种结构。据H.П.茹克提供的资料[5]，此双电层的形成是阳离子 $\text{K}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 选择吸附的结果。此种双电层是由于金属的水化离子-原子层对溶液的静电作用而形成的（此两个层都在液体中）。此时，金属（电极）的电位带正电荷。至此，金属和介质的相互作用实际上停止了。

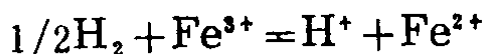
电位的种类 电解液中气体吸附在电极上而形成双电层的情况相当普遍。铂在含有溶解氧或氢的电解液中的行为就是例子。这些气体被金属表面吸附后，形成了氧电极或氢电极。钢铁在含氧的中性或碱性水中发生腐蚀时，阴极通常是氧电极；在酸性介质中则为氢电极。

对于理解热能动力设备的腐蚀过程以及对其采取防腐蚀保护措施来说，氧化-还原电位有极重要的意义。

氧化-还原电极是在含有氧化形态和还原形态的某种物质（阳离子、阴离子、分子中氧原子数和氢原子数不同的中性分子）的溶液中的惰性电极。最常采用作惰性电极的是铂。原电池可作为氧化-还原体系的一个例子。



在此原电池中发生以下反应：



根据热力学原理，表示此电池电动势的公式为：

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1.3)$$

其通式为：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{OK}}}{\alpha_{\text{BOC}}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{OK}}}{c_{\text{BOC}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{OK}}}{\gamma_{\text{BOC}}} \quad (1.4)$$

式中 α_{OK} 和 α_{BOC} 、 c_{OK} 和 c_{BOC} ——物质氧化态和还原态的活度和浓度； γ_{OK} 和 γ_{BOC} ——活度系数； n ——物质（铁）的价数； E^0 ——标准电极电位； R ——气体常数； T ——温度，K； F ——法拉第常数。

对稀溶液

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{OK}}}{c_{\text{BOC}}} - \frac{2.3RT}{nF} \times A \sqrt{n_{\text{OK}}^2 - n_{\text{BOC}}^2} \quad (1.5)$$

对非常稀的溶液

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{OK}}}{c_{\text{BOC}}} \quad (1.6)$$

公式（1.4）和（1.5）称为氧化-还原电位的能斯特公式。

热能动力设备运行时，影响氧化-还原电位的氧化-还原体系，通常是：二价铁离子—三价铁离子；联氨—氧；一价铜离子—二价铜离子等。氧化-还原电位与水的腐蚀侵蚀性之间有着复杂的关系：在同样的氧化-还原电位下，钢铁可能遭到腐蚀，也可能有较高的耐腐蚀稳定性。如果能使钢铁处于钝化状态，或使氧化剂的含量维持在相当低的水平（例如含氧量小于 $10\mu\text{g/kg}$ ），那末此金属在中性和碱性介质中的

腐蚀速度可能很低，而氧化-还原电位值可在很大的范围内变化。显然，随着运行数据的积累，有可能在给定的热能动力设备运行条件下，确定氧化-还原电位与钢铁腐蚀速度之间的相应关系。

金属相对于溶液，具有一定的电位，其绝对值是无法测定的，但试验金属与其他电极之间的电位差是可测的。如果第二个电极的电位固定不变，即如果是第二个电极作为参比电极，则此电位差的变化，可视为试验金属电极的电位变化。根据理论和实用目的，照例是采用相对于标准氢电极的电位作为标准电位的。此氢电极的电位假定等于零。

当溶液中电极离子的活度等于1时，处于此溶液中的电极可逆平衡电位称为其标准电极电位 E^0 。

以下是25℃时的一些标准电极电位：

平衡式	相对于标准氢电极的 E^0 , V
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3e$	+1.5
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e$	+0.7991
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e$	+0.337
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e$	0.000
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0.126
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0.136
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0.250
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0.440
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0.763
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e$	-1.66 (计算值)

电极的可逆电位，不仅可以测量，也可按能斯特公式计算[2]：

$$E_M = E_M^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_M^{n+} \quad (1.7)$$

式中 E_M° ——金属的标准电位； n ——金属离子的价数； α_M^{n+} ——溶液中离子的活度。氢电极的标准电位规定等于零。这时，公式(1.4)对电极具有以下形式：

氧电极

$$E_{O_2} = 1.229 - 0.059\text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln p_{O_2} \quad (1.7a)$$

式中 p_{O_2} ——氧的分压力。

氢电极

$$E_{H_2} = -0.58\text{pH} \quad (1.7b)$$

铁电极

$$E_{Fe^{2+}} = -0.440 + 0.029 \alpha_{Fe^{2+}} \quad (1.7B)$$

当金属表面不带电荷，并因此而使双电层消失时的电位，称为零电荷电位，以 E_0 表示。当金属表面不带电荷时，金属的许多表面特性都通过极限点：例如，表面张力、分子有机物的吸附、硬度达到最大值，而湿润性、双电层容积等达到最小值。

Л.И. 安脱罗波夫[6]推荐了所谓电位的合理标尺，此标尺涉及给定条件下的电位 E 和该金属零点的电位 E_N 的差，即 $E - E_N$ 。 E_N 值是与金属和溶剂本性有关的电位。这些电位值可用外推法求得。从安脱罗波夫标尺（参见以下数据）上可以看出，电位 E_0 的数值和符号，对双电层的构造、吸附和腐蚀过程的动力学，有显著的影响：

金属	溶液	E_0, V
Pt	1N(0.05mol/L)Na ₂ SO ₄ ,	+0.11~+0.27
	0.01N(0.005mol/L)H ₂ SO ₄	
Ni	0.001NH ₂ SO ₄	-0.06