

石油化工装置 设备腐蚀与防护手册

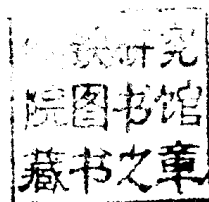
中国石油化工设备管理协会 编著
设备防腐专业组

中国石化出版社

石油化工装置 设备腐蚀与防护手册

中国石油化工设备管理协会
设备防腐专业组编著

25/10/11



中国石化出版社

2004.11.18

内 容 提 要

本书介绍有关石油炼制、石油化工、化纤生产、化肥生产的 50 余套装置的工艺流程及主要设备。重点讲述了这些主要设备的腐蚀部位、腐蚀形态及防护措施和选材要点。

本书适用于从事石油加工的工程技术人员学习与参考。

石油化工装置设备腐蚀与防护手册

中国石油化工设备管理协会

设备防腐专业组编著

*

中国石化出版社出版发行

(北京朝阳区太阳宫路甲 1 号 邮政编码: 100029)

京华照排中心排版

北京通县曙光印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 48.5 印张 1 插页 1100 千字 印 1—3000

1996 年 3 月北京第 1 版 1996 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-80043-572-5/TQ·362 定价: 65.00 元

主 编 孙家孔

副主编 赵仲慧 (负责第一篇)
孙家孔 (负责第二篇)
赵凌云 (负责第三篇)
余存烨 (负责第四篇)
李挺芳 (负责第五篇)

编制委员会名单 (按姓氏笔划)

江效田	刘振民	刘世模	孙家孔
孙云祥	朱维新	陈锡祚	陈卫星
李挺芳	汪 申	谷其发	吴冠民
余存烨	郑其祥	张 琦	张国瑞
林宏华	胡纪凯	章振珺	赵友宏
赵仲慧	赵凌云	廖朝钟	鞠书元

出版说明

《石油化工装置设备腐蚀与防护手册》是由中国石化总公司生产部及发展部组织中国石油化工设备管理协会设备防腐专业组负责编写的，由齐鲁石化公司、金陵石化公司、燕山石化公司、上海金山石化总厂、中石化北京设计院、洛阳石化工程公司、荆门石化总厂、广州石化总厂、兰州化学工业公司、辽阳化纤公司四川维尼纶厂等单位有关专家组成编制委员会负责此书的编著及审定工作。

全书共分五篇：第一篇腐蚀基本知识；第二篇炼油装置设备腐蚀与防护；第三篇石油化工装置设备腐蚀与防护；第四篇化纤装置设备腐蚀与防护；第五篇大氮肥装置设备腐蚀与防护。

在本书编著过程中，得到中国石油化工总公司生产部和发展部胡安定、李兆斌、尹正庆、胡纪凯、严绥、汪申、章振琰等同志的指导、支持和帮助。

参加本书编著的人员：

第一篇：

赵仲慧、张琦、喻述昂

第二篇：

孙家孔（第一章、第九章、第十一章）

张琦（第二章、第七章）

谷其发（第三章、第五章、第四章）

陈锡祚（第四章）

赵仲慧（第六章）

郑其祥（第八章）

孙云祥（第十章）

江效田（第十二章、第十三章、第十四章、第六章）

第三篇：

赵凌云（第一章、第四章、第五章、第九章、第十二章）

刘世模（第二章、第三章）

吴冠民（第六章、第十章、第十一章）

张国瑞（第七章、第十三章、第十八章）

朱维新（第八章）

廖朝钟（第十四章至第十八章）

第四篇：

余存焯（第一章到第十章、第十九章到第二十章）

林宏华（第十一章、第十二章）

刘振民（第十三章到第十八章）

第五篇：

李挺芳（第一章、第三章）

鞠书元（第二章）

陈卫星（第二章）

赵友宏（第四章）

参加本书审阅并提出过宝贵意见的同志有孙德辅、李祖貽、唐庆武、鲍行方、黄家昌、叶必潼、梁迺麟、凌星中、陆庆云、刘谨如、杜宝奎、周纪富、史瑞生等同志。此外不少同志为本书提供了原始数据。他们是王世标、王淑芬、肖赵保、陆金玉、黎宗坚等同志，在此一并感谢。

全书虽经多次讨论、审查、力求有助于石油化工企业的设备防腐技术的提高；但限于水平及专业局限性、存在缺点和问题在所难免，恳请读者提出指正，以便修订。

本书是在总结我国石油化工各企业三十多年来的防腐经验，并在分析引进的大型石化装置腐蚀状况的基础上编著的。主要供从事防腐、生产、维护保养及设计人员阅读和应用。本书内容及数据来自生产实践，但因各单位的腐蚀环境，工艺条件及防腐措施的不同。防腐技术的不断发展，因此在使用本书资料时，请因地制宜分析对待。

目 录

<p>第一篇 腐蚀与防腐基本知识 (1)</p> <p>第一章 腐蚀定义及分类 (1)</p> <p> 第一节 定义 (1)</p> <p> 第二节 分类 (1)</p> <p>第二章 腐蚀基本原理 (2)</p> <p> 第一节 金属腐蚀倾向的判断 (2)</p> <p> 第二节 金属电化学腐蚀 (3)</p> <p> 第三节 非金属材料腐蚀原理 (8)</p> <p> 第四节 化学腐蚀 (9)</p> <p>第三章 腐蚀控制 (13)</p> <p> 第一节 常用的腐蚀控制方法 (13)</p> <p> 第二节 合理选用耐蚀材料的原则 (13)</p> <p> 第三节 防腐结构设计 (14)</p> <p> 第四节 加工制造注意事项 (16)</p> <p>第四章 金属材料的耐蚀性能 (18)</p> <p> 第一节 碳钢及铸铁 (18)</p> <p> 第二节 合金钢 (19)</p> <p> 第三节 有色金属 (25)</p> <p>第五章 非金属材料的耐腐蚀性能 (31)</p> <p> 第一节 高分子材料 (31)</p> <p> 第二节 防腐涂料 (44)</p> <p> 第三节 硅酸盐及其它耐腐蚀材料 (62)</p> <p>第二篇 炼油装置设备腐蚀与防护 (64)</p> <p>第一章 概论 (64)</p> <p> 第一节 炼油厂的腐蚀介质 (64)</p> <p> 第二节 炼油装置中的腐蚀环境 (67)</p> <p>第二章 原油电脱盐 (72)</p> <p> 第一节 主要用途及工艺流程 (72)</p> <p> 第二节 原理 (73)</p> <p> 第三节 工艺参数 (74)</p> <p> 第四节 设备 (76)</p> <p> 第五节 工艺控制分析简介 (77)</p> <p>第三章 常减压蒸馏装置 (78)</p> <p> 第一节 概述 (78)</p> <p> 第二节 工艺流程 (78)</p> <p> 第三节 腐蚀形态、部位和原因 (80)</p> <p> 第四节 防护措施 (89)</p> <p> 第五节 设备选材 (94)</p>	<p> 附 录 国外某公司常减压蒸馏装置用材 推荐表 (97)</p> <p>第四章 催化裂化装置 (101)</p> <p> 第一节 概述 (101)</p> <p> 第二节 工艺流程 (102)</p> <p> 第三节 腐蚀介质、部位及形态 (104)</p> <p> 第四节 防护措施 (118)</p> <p> 第五节 设备选材 (118)</p> <p>第五章 延迟焦化装置 (118)</p> <p> 第一节 概述 (118)</p> <p> 第二节 工艺流程 (118)</p> <p> 第三节 腐蚀形态、部位及原因 (118)</p> <p> 第四节 焦炭塔的塔体变形、开裂及 腐蚀 (123)</p> <p> 第五节 其它设备的腐蚀 (125)</p> <p> 第六节 防护措施 (128)</p> <p> 第七节 设备选材 (131)</p> <p> 附 录 国外某公司延迟焦化装置选 材表 (134)</p> <p>第六章 催化重整装置 (135)</p> <p> 第一节 概述 (135)</p> <p> 第二节 原理与流程 (135)</p> <p> 第三节 腐蚀介质、部位和原因 (137)</p> <p> 第四节 防护措施 (141)</p> <p> 第五节 设备选材 (141)</p> <p> 附 录 1 国外某公司催化重整装置结构 材料 (144)</p> <p> 附 录 2 国外设计某化纤厂催化重整装置 结构用材 (145)</p> <p> 附 录 3 国内某厂催化重整装置用材及 腐蚀情况 (147)</p> <p>第七章 制氢装置 (149)</p> <p> 第一节 概述 (149)</p> <p> 第二节 工艺流程简介 (149)</p> <p> 第三节 腐蚀部位、形态和原因 (151)</p> <p> 第四节 腐蚀控制方法 (172)</p> <p> 第五节 设备选材 (175)</p> <p> 附 录 制氢装置结构用材表 (178)</p>
---	--

第八章 加氢裂化装置	(162)
第一节 概述	(162)
第二节 原理、流程及特点	(162)
第三节 腐蚀形态和部位	(164)
第四节 材料选择	(166)
第五节 制造时注意事项	(170)
第六节 推荐结构材料	(171)
附录 1 国外加氢裂化装置选材	(174)
附录 2 $H_2 + H_2S$ 等腐蚀曲线	(178)
附录 3 NACE 标准 RP01-70 (1985 年 修改) 炼油厂停工期间奥氏体不 锈钢设备连多硫酸应力腐蚀开裂 的预防	(179)
第九章 加氢精制装置	(184)
第一节 概述	(184)
第二节 工艺流程	(184)
第三节 腐蚀形态及部位	(186)
第四节 材料选择	(192)
第五节 腐蚀控制方法	(193)
第六节 制造时用材注意事项	(195)
第七节 推荐结构材料	(195)
附录 国外某公司加氢精制装置结构 用材	(198)
第十章 氢氟酸烷基化装置	(202)
第一节 概述	(202)
第二节 原理和工艺流程	(202)
第三节 氢氟酸腐蚀	(203)
第四节 材料选用原则及设备用材	(208)
第五节 设计、制造、安装注意 事项	(213)
附录 蒙乃尔合金现场焊接的有关 问题	(216)
第十一章 脱硫装置	(218)
第一节 概述	(218)
第二节 工艺流程	(219)
第三节 腐蚀介质及部位	(220)
第四节 腐蚀控制方法	(223)
第五节 制造时用材注意事项	(225)
第六节 结构材料	(225)
附录 国外某公司脱硫装置结构用材	(227)
第十二章 硫磺回收装置	(229)
第一节 概述	(229)

第二节 原理与流程	(229)
第三节 腐蚀介质、部位和原因	(231)
第四节 防护措施	(237)
第五节 结构材料	(236)
附录 国外某公司硫磺回收装置结构 用材	(239)
第十三章 硫磺尾气脱硫装置	(241)
第一节 概述	(241)
第二节 原理与流程	(241)
第三节 腐蚀形态、部位及原因	(243)
第四节 防护措施	(246)
第五节 设备选材	(248)
第十四章 酸性水汽提装置	(251)
第一节 概述	(251)
第二节 原理与流程	(251)
第三节 腐蚀介质、部位和原因	(253)
第四节 防护措施	(253)
第五节 材料选择	(256)
附录 国外某公司酸性水汽提装置结构 用材	(258)
第三篇 石油化工装置设备腐蚀与 防护	(261)
第一章 绪论	(261)
第二章 甲醇装置	(262)
第一节 概述	(262)
第二节 工艺流程	(262)
第三节 腐蚀形态、部位和腐蚀基本 原因	(263)
第四节 材料选择和防护措施	(266)
第五节 腐蚀控制方法	(270)
附录 1 国外某公司甲醇装置脱碳系统 钒化工艺	(272)
附录 2 国外某公司低压法合成甲醇装置 主要设备选材表	(274)
第三章 甲醛装置	(276)
第一节 概述	(276)
第二节 工艺流程	(276)
第三节 腐蚀形态、部位和腐蚀基本 原因	(277)
第四节 材料选择和防护措施	(280)
第五节 腐蚀控制方法	(283)
附录 1 Lan 826 多用酸洗缓蚀剂	(284)
附录 2 PF-01 型防腐涂料	(284)

第四章 乙烯装置	(286)	第一节 概述	391
第一节 概述	(286)	第二节 工艺流程	391
第二节 工艺流程	(287)	第三节 主要腐蚀介质、腐蚀机理	395
第三节 主要易腐蚀设备、腐蚀形态及 腐蚀原因	(289)	第四节 选材及主要设备表	398
第四节 防护措施	(298)	第十二章 聚乙烯装置	411
第五章 环氧乙烷/乙二醇装置	(317)	第一节 概述	411
第一节 概述	(317)	第二节 工艺流程	411
第二节 工艺流程	(317)	第三节 易腐蚀设备及防护措施	414
第三节 易腐蚀设备、腐蚀形态及腐蚀 原因	(320)	第十三章 顺丁橡胶装置	416
第四节 防护措施	(325)	第一节 概述	416
第六章 苯酚、丙酮装置	(329)	第二节 工艺流程	416
第一节 概述	(329)	第三节 腐蚀介质、形态、基本原因及 防护	419
第二节 工艺流程	(329)	第四节 顺丁橡胶装置的主要腐蚀设备 及选材	412
第三节 主要腐蚀设备、腐蚀机理	(333)	第十四章 丁苯橡胶装置	414
第四节 制造时注意事项	(339)	第一节 概述	414
第七章 异丁烯分离装置	(343)	第二节 工艺流程	414
第一节 概述	(343)	第三节 设备腐蚀形态和原因	418
第二节 工艺流程	(343)	第四节 设备选材	422
第三节 腐蚀介质及其选材	(344)	第五节 设备防腐措施	425
第四节 主要腐蚀设备及防护措施	(345)	附录 装置设备表	427
第五节 设备制造衬里及维护中的注意 事项	(349)	第十五章 丁腈橡胶装置	430
附录 罗马尼亚 65% 硫酸法抽提异丁烯 装置腐蚀与防护	(352)	第一节 概述	430
第八章 烷基苯烷基化装置	(355)	第二节 工艺流程	430
第一节 概述	(355)	第三节 设备腐蚀形态和原因	431
第二节 工艺流程	(356)	第四节 设备防腐选材	433
第三节 腐蚀因素	(361)	第五节 设备防腐措施	434
第四节 材料选择	(362)	附录 装置设备简表	437
第五节 设备	(369)	第十六章 乙丙橡胶装置	437
第六节 腐蚀及防护	(374)	第一节 概述	437
第九章 制苯装置	(377)	第二节 工艺流程	437
第一节 概述	(377)	第三节 设备腐蚀原因及腐蚀形态	438
第二节 工艺流程	(377)	第四节 设备防腐选材	440
第三节 易腐蚀设备及防护措施	(381)	第五节 防止设备腐蚀的措施	442
第十章 聚丙烯装置	(386)	第十七章 ABS 装置	444
第一节 概述	(386)	第一节 概述	444
第二节 生产原理、工艺流程	(386)	第二节 工艺流程	444
第三节 腐蚀介质、设备腐蚀	(388)	第三节 设备腐蚀形态和原因	445
第四节 设备选材	(388)	第四节 ABS 装置的设备防腐选材	448
第十一章 聚苯乙烯	(391)	第十八章 橡胶催化剂装置	450
		第一节 304 催化剂单元装置	450
		第二节 315 催化剂单元装置	453

第三节	B-02 无铬铁系催化剂装置	(458)
第四篇	化纤及其单体生产装置的腐蚀与防护	(461)
第一章	概述	(461)
第一节	化纤生产原料与工艺流程	(461)
第二节	化纤及其单体生产装置主要腐蚀介质	(462)
第二章	高温氧化法对苯二甲酸装置	(465)
第一节	工艺流程	(465)
第二节	设备选材	(468)
第三节	主要设备的防腐结构设计	(472)
第四节	主要腐蚀介质及腐蚀形态分析	(475)
第五节	主要设备的腐蚀分析	(476)
第六节	防腐措施	(478)
第七节	设备制造检修时的注意事项	(479)
第三章	低温氧化法对苯二甲酸装置	(481)
第一节	工艺流程	(481)
第二节	设备选材	(483)
第三节	主要腐蚀介质及腐蚀形态分析	(485)
第四节	主要设备的腐蚀分析	(486)
第五节	防腐措施	(488)
第四章	对苯二甲酸二甲酯装置	(490)
第一节	工艺流程	(490)
第二节	设备选材	(493)
第三节	主要设备腐蚀分析	(495)
第四节	防腐措施	(496)
第五章	聚酯装置	(497)
第一节	工艺流程	(497)
第二节	设备选材	(502)
第三节	主要设备腐蚀分析	(505)
第四节	防腐措施	(506)
第六章	涤纶抽丝装置	(507)
第一节	工艺流程	(507)
第二节	设备选材	(508)
第七章	乙醛装置	(510)
第一节	工艺流程	(510)
第二节	设备选材	(511)
第三节	主要设备防腐结构分析	(513)
第四节	主要腐蚀介质及腐蚀形态分析	(515)
第五节	主要设备腐蚀分析	(517)
第六节	防腐措施	(517)
第七节	设备制造维修时的注意事项	(518)
第八章	醋酸装置	(519)
第一节	工艺流程	(519)
第二节	设备选材	(520)
第三节	主要腐蚀介质分析	(522)
第四节	主要腐蚀类型分析	(524)
第五节	主要设备腐蚀分析	(527)
第六节	防腐措施	(527)
第九章	聚乙烯醇装置	(529)
第一节	工艺流程	(529)
第二节	设备选材	(534)
第三节	主要腐蚀介质分析	(538)
第四节	主要设备腐蚀分析	(541)
第五节	防腐措施	(545)
第十章	维纶抽丝装置	(548)
第一节	工艺流程	(548)
第二节	设备选材	(548)
第三节	主要腐蚀介质分析	(550)
第四节	主要设备腐蚀分析	(556)
第五节	防腐措施	(557)
第十一章	丙烯腈 (AN) 装置	(560)
第一节	工艺流程	(560)
第二节	设备选材	(562)
第三节	主要设备腐蚀分析	(565)
第四节	防腐措施	(567)
第十二章	硫氰酸钠及其一步法腈纶装置	(568)
第一节	工艺流程	(568)
第二节	设备选材	(571)
第三节	主要设备腐蚀分析	(573)
第四节	防腐措施	(576)
第十三章	硝酸装置	(579)
第一节	工艺流程	(579)
第二节	设备选材	(580)
第三节	主要设备防腐结构分析	(581)
第四节	主要设备腐蚀分析	(582)
第十四章	环己烷和醇酮装置	(585)
第一节	工艺流程	(585)

第二节	设备选材	(588)
第三节	主要设备腐蚀分析	(591)
第十五章	己二酸装置和锦纶 66 成盐装置	(593)
第一节	工艺流程	(593)
第二节	设备选材	(595)
第三节	主要设备防腐结构分析	(596)
第四节	主要设备腐蚀分析	(598)
第十六章	己二腈装置	(600)
第一节	工艺流程	(600)
第二节	设备选材	(603)
第三节	主要设备腐蚀分析	(604)
第十七章	己二胺和锦纶 66 盐结晶装置	(609)
第一节	工艺流程	(609)
第二节	设备选材	(611)
第十八章	锦纶 66 抽丝装置	(615)
第一节	工艺流程	(615)
第二节	设备选材	(616)
第十九章	己内酰胺装置	(617)
第一节	工艺流程	(617)
第二节	设备选材	(618)
第三节	主要腐蚀介质分析	(620)
第四节	主要设备腐蚀分析	(621)

第五节	防腐措施	(623)
第二十章	锦纶 6 生产装置	(624)
第一节	工艺流程	(624)
第二节	设备选材	(625)
第五篇	大氮肥装置设备腐蚀与防护	(627)
第一章	概论	(627)
第二章	合成氨装置	(628)
第一节	概述	(628)
第二节	工艺流程	(629)
第三节	主要设备的腐蚀与防护	(637)
第三章	尿素装置	(637)
第一节	概述	(637)
第二节	工艺流程及主要设备	(639)
第三节	尿素腐蚀及影响因素	(645)
第四节	尿素腐蚀形态	(653)
第五节	二氧化碳汽提法尿素设备腐蚀与防护	(659)
第六节	尿素设备用钢材	(713)
第四章	尿素高压设备的检测与维修	(737)
第一节	尿素高压设备的腐蚀检测	(737)
第二节	尿素高压设备的修理	(743)
附录	典型腐蚀实例及本书照片插图	(744)

第一篇 腐蚀与防腐基本知识

腐蚀危害巨大,据一些工业发达国家的统计,每年仅因腐蚀造成的损失就占国民生产总值的4%左右。在石油化工企业中,腐蚀造成的损失所占的比例更大。我国石化工业(仅指石化总公司所属企业)1989年因腐蚀造成的经济损失,估计约20亿元左右。由于腐蚀,常常造成:装置开工周期缩短,引起爆炸、着火及人身伤亡事故;停工停产;装置和设备过早报废,使用寿命短;产品和物料流失;产品质量低劣;污染环境;同时也会影响新技术的正常开发。

本书重点介绍石油化工过程中的腐蚀与防护技术。为便于查阅,现将腐蚀基本知识和一些常用腐蚀防护技术集中在第一篇介绍。

第一章 腐蚀定义及分类

第一节 定 义

一、腐蚀

材料或设备,受环境影响而发生之一切变质、失效以及除了纯机械性破坏以外的材料(包括金属和非金属材料)的一切破坏现象,谓之腐蚀。

二、腐蚀工程

腐蚀工程是研究腐蚀与防腐的科学技术,是通过运用技术和经济,而安全可靠地防止或控制腐蚀的危害。它涉及的领域广泛,腐蚀工程师必须熟悉腐蚀的理论和实践;生产的工艺过程及运行状况;腐蚀的环境性质;材料的化学、冶金、物理和机械性能;材料的生产、供应和加工情况;腐蚀试验;有关的设计知识。而最重要的则须有明确的技术经济观念。

第二节 分 类

腐蚀一般可按下列方法分类:

1. 按腐蚀机理分类:化学腐蚀;电化学腐蚀。
2. 按腐蚀破坏形式分类:均匀腐蚀,局部腐蚀两大类。局部腐蚀又可分为:点蚀、缝隙腐蚀、电偶腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀破裂、氢致开裂、氢腐蚀、腐蚀疲劳、磨损腐蚀、选择性腐蚀等。
3. 按腐蚀环境分类可分为:高温腐蚀、湿腐蚀、土壤腐蚀、沉淀腐蚀、碱腐蚀、酸腐蚀、钒腐蚀、氧腐蚀、盐腐蚀、环烷酸腐蚀、氢腐蚀、硫化氢腐蚀、连多硫酸腐蚀、海水腐蚀、硫化氢-氯化氢-水型腐蚀、硫化氢-氢型腐蚀、硫化氢-氰化物-水型腐蚀……。

高分子材料的腐蚀(老化)类型有:化学裂解、溶胀、溶解、应力开裂及渗透破坏等。

第二章 腐蚀基本原理

第一节 金属腐蚀倾向的判断

从热力学观点,金属的腐蚀是从一个热力学不稳定的高能态过渡到热力学稳定状态。其结果是生成各种化合物,引起金属结构的破坏。

化学热力学中采用自由能的变化值 ΔG 作为判断一个过程能否自发进行的依据。表 1-2-1 是金属在恒温、恒压下转变为离子状态时的自由能变化值。当 $\Delta G < 0$ 时,表示该过程能自发进行,而当 $\Delta G > 0$ 时,表示该过程不能自发进行。

表 1-2-1

反 应	1g 原子当量金属转入离子状态时的 $\Delta G(\text{kcal})$	
	在析出氢的情况下 pH=0	在吸收氢的情况下 pH=7
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+$	-67.4	-86.2
$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$	-63.3	-85.1
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$	-54.6	-73.4
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$	-38.4	-51.2
$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	-27.1	-45.9
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$	-17.9	-36.7
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$	-17.1	-35.9
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-11.6	-30.4
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$	-9.2	-28.0
$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	-6.4	-25.2
$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$	-5.7	-24.5
$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	-3.13	-21.93
$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	-2.90	-21.7
$\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+$	±0.00	-18.8
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	+7.78	-11.02
$\text{Hg} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Hg}_2^{2+}$	+16.55	-2.25
$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+16.75	-2.04
$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+}$	+22.75	+3.95
$\text{Ir} \rightleftharpoons \text{Ir}^{3+}$	+23.06	+4.26
$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+}$	+27.4	+8.6
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+}$	+34.5	+15.7

布拜(Pourbaix)等对金属溶入水溶液时的平衡电位进行了计算,并以此作为决定腐蚀反

应能否进行的基准。据此绘制了许多金属的腐蚀图。以电极电位为纵坐标, pH 值为横坐标, 绘制的这些腐蚀图用来研究金属的腐蚀倾向。也可帮助选择控制腐蚀的途径。以图 1-2-1 为例, 它为铁-水的布拜图, 图中的各分界线分别对应于下列反应:

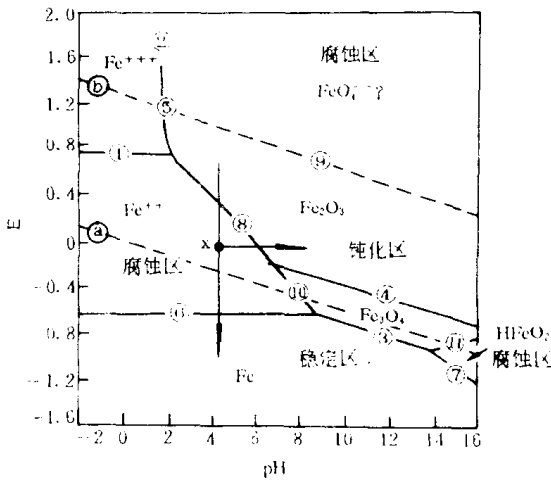
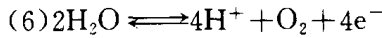
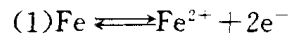


图 1-2-1 铁水的布拜图(25°C)

氧电极反应为:

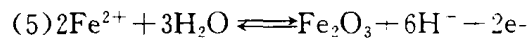
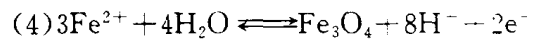
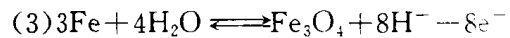


在(1)(4)(5)所包围的区域中, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 是稳定的, 铁发生溶解。但是在(1)以下的电位区域不发生腐蚀, 称为铁的稳定态。此外(6)(5)(4)(3)(8)所包围的区域处于钝化状态, 铁的腐蚀受到抑制。

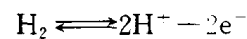


以上反应和 pH 无关, 但下列反应则取决于 pH

值:



另有氢电极反应为:



第二节 金属电化学腐蚀

一、腐蚀原理与阴阳极反应

如果把金属材料浸入水溶液中, 因不同部位电极电位不同, 形成阳极区和阴极区, 在局部电池作用下便发生腐蚀。如图 1-2-2 所示。阴、阳极位置的变化将使金属成为全面腐蚀形态。

在阳极区金属以离子状态溶出, 阴极区获得残余电子并发生析氢反应或氧化还原反应。可以用下式表示:

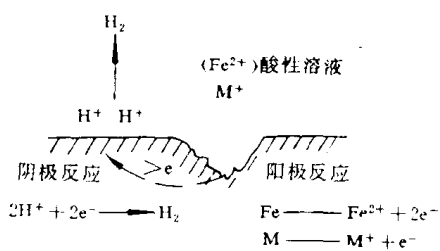
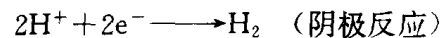
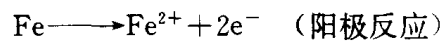
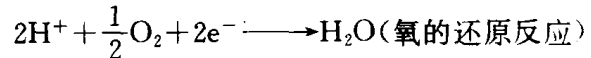


图 1-2-2 电化学腐蚀原理

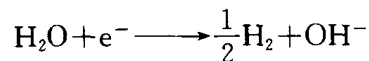
如在酸性水溶液中:



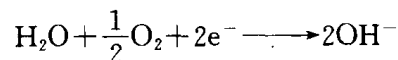
但溶液中有溶解氧存在时, 阴极反应为:



在脱气的碱性溶液中发生的阴极反应为:

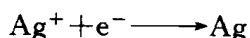
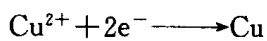


在含氧的碱性溶液中, 对应的阴极反应为:

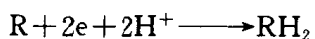
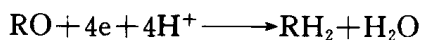


在溶液中存在高价金属离子的还原:

如在铁或铝上沉积出铜或银:

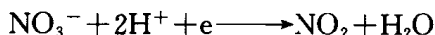


某些有机化合物的还原,如:



这种情况在石油化工设备的腐蚀中常见。

氧化性酸或某些负离子进行还原,如:



金属的腐蚀量一般可表示如下:(法拉第定律)

$$W(g) = k \cdot I \cdot t$$

式中 I ——电流(A); t ——时间(h); k ——常数。

按照法拉第定律,腐蚀速度(R)可表示如下:

$$R = 0.13ie/\rho$$

式中 i ——电流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

e ——金属的克当量数(g);

ρ ——金属的密度(g/cm^3)。

二、各种腐蚀类型

(一)点蚀

表面生成钝化膜而具有耐蚀性的金属和合金,一旦表面膜被局部破坏而露出新鲜表面后,这部分的金属就会迅速溶解而发生局部腐蚀。被称为点蚀。

其腐蚀机理是在中性溶液中的离子(例如 Cl^{-})作用于表面钝化膜,表面膜受破坏,因而发生点蚀。组织、夹杂物等金属构造上的不均匀部分易成为点蚀源。

(二)缝隙腐蚀

浸在腐蚀介质中的金属构件,在缝隙和其它隐蔽的区域内常常发生强烈的局部腐蚀,这种现象称为缝隙腐蚀。这类腐蚀常和孔穴,垫片底面、搭接缝、表面沉积物以及螺栓螺帽和铆钉下的缝隙积存的少量静止溶液有关。不锈钢对缝隙腐蚀特别敏感。

关于缝隙腐蚀的机理,Evans 认为金属的溶解使缝隙内金属离子发生浓缩,在内外离子浓度差所形成的浓差电池作用下,产生缝隙腐蚀。一般认为这个机理适用于铜合金。

Fontane-Greene 提出缝隙腐蚀是由于缝隙内外氧的浓度差引起的氧浓差电池作用,如图 1-2-3 所示,在缝内某一局部,金属先发生溶解,在缝隙内发生阳极反应和阴极反应。经过一段时间后,因缝隙内氧的消耗,阴极反应受抑制,生成的 OH^{-} 减少,缝隙内阴离子数量的减少会导致失去电平衡。为了保持电中性, Cl^{-} 便从缝隙外部向内浸入,生成金属盐($\text{M}^{+}\text{Cl}^{-}$)。由于金属盐的水解($\text{MCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCl} + \text{MOH}$),生成盐酸, pH 值降低,并形成了腐蚀发展的条件。

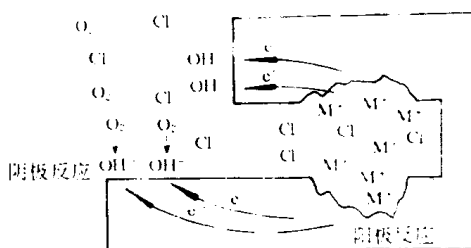


图 1-2-3 缝隙腐蚀机理(氧浓差电池)

(三)电偶腐蚀

当两种不同金属浸在导电性的溶液中时,两种金属之间通常存在着电位差,如果这些金属

互相接触(或用导线连通),该电位差将使电子在金属间流动。耐蚀差的金属成为阳极,腐蚀增加,而耐蚀性高的金属则为阴极,腐蚀减轻。这类腐蚀形态称为电偶腐蚀。

在工程技术中,采用不同金属的组合几乎是不可避免的。因此,人们在选择材料时,迫切要求了解某两种金属材料直接接触,在实际使用中发生电偶腐蚀的程度如何,可进行实验测定或根据电偶序确定。

电偶腐蚀实质上是由两种不同的电极构成的宏观原电池的腐蚀。

(四)晶间腐蚀

如一种金属,晶界非常活泼,在晶界或邻近区产生局部腐蚀,而晶粒的腐蚀则相对很小,这就是晶间腐蚀。晶间腐蚀使金属碎裂(晶粒脱裂),同时使金属丧失强度。晶间腐蚀是由晶界的杂质或晶界区某一合金元素的增多或减少而引起的。

(五)应力腐蚀破裂

材料在腐蚀与拉应力的同时作用下产生的破裂,称为应力腐蚀破裂(SCC)。

影响应力腐蚀破裂的重要变量是温度、介质成分、材料成分和组织结构、应力。破裂方向一般与作用应力垂直。应力增大,则发生破裂的时间缩短。应力来源于外加应力、焊接和冷加工等产生的残余应力、热应力等。

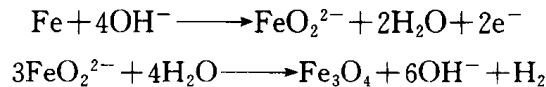
一些材料产生应力腐蚀开裂的环境见表 1-2-2。

表 1-2-2 产生应力腐蚀开裂的材料和环境

合 金	环 境
碳钢及低合金钢	NaOH 溶液, NaOH-Na ₂ SiO ₃ 溶液, 硝酸盐溶液, HCN 溶液, CO+CO ₂ +H ₂ O 溶液, CO ₂ +HCN+H ₂ S+NH ₃ , 液氨, H ₂ S 溶液, 海水, 混酸(H ₂ SO ₄ +HNO ₃)CO ₃ ⁻² +HCO ₃
奥氏体不锈钢	氯化物溶液, 海水, 高温水, NaOH 溶液连多硫酸, HCl, H ₂ SO ₄ +NaCl, H ₂ SO ₄ +CuSO ₄
马氏体不锈钢	海水, NaCl 溶液, NaCl+H ₂ O ₂ 溶液, NaOH 溶液, NH ₃ 溶液, 硝酸、硫酸, H ₂ SO ₄ +HNO ₃ , H ₂ S 溶液, 高温和高压水, 高温碱
Al-Mg	空气, NaCl 溶液
Al-Mg-Cu	海水
Al-Mg-Zn	
Al-Zn-Cu	NaCl 溶液, NaCl+H ₂ O ₂ 溶液
Al-Zn-Mg-Mn	
Al-Zn-Mg-Cu-Mn	海水,
Cu-Al	NH ₃ , 蒸汽
Cu-Zn	
Cu-Zn-Sn	NH ₃ , 蒸汽, 胺溶液
Cu-Sn	NH ₃ +CO ₂
Pb	Pb(CH ₃ COO) ₂ +HNO ₃ , 水溶液, 空气、土壤
蒙乃尔	75%NaOH 的沸腾溶液, 有机氯化物, 汞化合物, 大于 427℃ 蒸汽, HF, 硅氟酸
镍基合金	熔融 NaOH, HCN+杂质, 260℃ 以上的硫, 427℃ 以上的蒸汽
因科乃尔合金	HF, 硅氟酸, NaOH 溶液(260~427℃)水蒸气+SO ₂ , 高浓度 Na ₂ S 水溶液, 浓缩的锅炉水
钛、钛合金	海水、盐水、有机酸、熔融 NaOH, 盐酸、硫化铀, 三氯乙烯, 红色硝酸

1. 在碱溶液中的应力腐蚀破裂

碳钢和低合金钢在苛性钢溶液中的应力腐蚀破裂多数认为是阳极溶解引起的。其反应为：

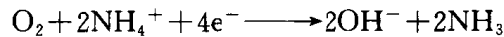


反应结果，表面形成四氧化三铁的保护膜。此膜受应力作用而被破坏，继而再钝化使膜修补，当这两方面处于平衡时，发生阳极溶解型的应力腐蚀破裂。

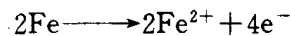
在制碱、纤维、石油化工等使用苛性碱的设备中，常发生这种开裂事故。

2. 在液态氨中的应力腐蚀破裂

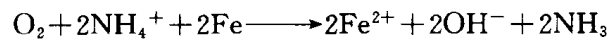
在液态氨贮罐和运载容器曾多次出现过破裂。这类破裂是阳极溶解型的应力腐蚀破裂。其阴极反应为：



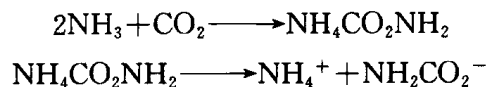
阳极反应为：



整个反应为：



CO₂ 共存时，生成碳酸铵：

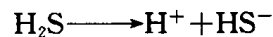


铵离子浓度增加，即 CO₂ 加速了应力腐蚀破裂。

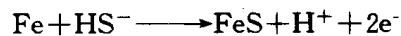
3. 在湿硫化氢环境中的硫化物应力腐蚀破裂

在油井、液化石油气贮罐、输送管线曾大量出现过硫化物应力腐蚀破裂。

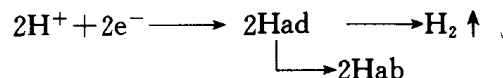
水溶液中所含的 H₂S 通常离解为：



腐蚀反应中阳极反应为：



阴极反应为：



式中 Had——吸附氢；Hab——吸收氢

反应生成的氢，一部分渗入钢中。硫化物应力腐蚀开裂的机理，一种认为是金属的阳极溶解引起破裂扩展。另一种认为是渗入氢引起的脆性破坏而造成破裂扩展。

4. 在 CO—CO₂—H₂O 环境中的应力腐蚀开裂。

在合成氨、制氢的脱碳系统、煤气系统、有机合成及石油气等含 CO—CO₂—H₂O 的部位，曾经常发生破损事故。

碳钢、低合金钢在 CO—CO₂—H₂O 环境中。

发生应力腐蚀开裂的机理如图 1-2-4 所示：

CO₂ 溶解于水生成碳酸，使 pH 降低至 3.3。在该条件下通入 CO 气体，CO 吸附在金属表面而起到缓蚀剂的作用，阻止了因碳酸引起的钢的全面腐蚀。这时候，若加载应力，由于滑移而在表面生成台阶，露出新生面，金属开始溶解此新生面为阳极，其周围的 CO 吸附层 (<10A°)