



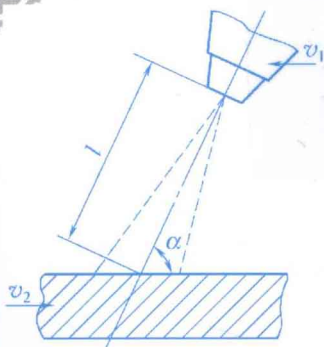
教育部高职高专规划教材
JIAOYUBU GAOZHI GAOZHUAN GUIHUA JIAOCAI

化工腐蚀与防护

第二版

● 张志宇 邱小云 主编
● 段林峰 主审

HUAGONG
FUSHI YU FANGHU



化学工业出版社

教育部高职高专规划教材

化工腐蚀与防护

第二版

张志宇 邱小云 主编
段林峰 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍腐蚀的定义、危害、学科的内容和任务,腐蚀的基本原理,金属常见的腐蚀原理,影响金属腐蚀的因素,环境腐蚀,局部腐蚀,金属材料的耐蚀性能,非金属材料的耐蚀性能,常用防腐蚀方法及施工技术,防腐蚀案例分析及腐蚀试验方法等。

本书适用于高职高专过程装备与控制、材料、化工、石油、冶金等方面有关专业的学生,同时也适用于过程装备与控制、材料等有关的工程技术人员。

图书在版编目(CIP)数据

化工腐蚀与防护/张志宇,邱小云主编. —2版.
北京:化学工业出版社,2013.6
教育部高职高专规划教材
ISBN 978-7-122-17181-8

I. ①化… II. ①张… ②邱… III. ①腐蚀-高等学校-教材 ②防腐-高等学校-教材 IV. ①TG17②TB4

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第086781号

责任编辑:高钰

文字编辑:项激

责任校对:顾淑云

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张12 字数301千字 2013年8月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:25.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

本教材自 2005 年 2 月第一版出版发行以来,我国的政治、经济、科学技术等领域都发生了巨大的变化,GDP 从当年的不足 14 万亿元一跃而发展到 47 万余亿元,中国已成为世界第二大经济体。当然在经济迅速发展的同时,腐蚀也在发生,据不完全统计,2012 年我国因腐蚀造成的损失约为 1.9 万亿元,若能利用现有防腐技术,至少可使腐蚀减少 1/3,可减少损失近 6500 亿,而 2012 年我国自然灾害造成的损失约为 4200 亿元。由此可见,腐蚀造成的损失是十分巨大的,防腐的潜力也是很大的。

随着科学技术的发展,新的防腐材料、技术尤其是绿色防腐理念得到了长足的进步,绿色防腐理念与中共十八大提出的建设美好家园不谋而合,掌握现代防腐技术将为创建美好家园做出重大贡献。

鉴于此,有必要对第一版进行修订。

本次修订的重点为:

(1) 章节调整,调整原则为有利于教学,将第一版的第二章与第三章对调,即第一版的第二章“影响金属腐蚀的因素”调为第三章,第一版的第三章“金属常见的腐蚀形式”调为第二章。

(2) 增加第八章“防腐蚀案例分析”的案例量,以实际已使用 5 年至今完好,储存 50%NaOH 的 5000m³ 碳钢储罐内壁涂层防护为例,从防腐设计(腐蚀机理分析、选材、涂层厚度设计)、防腐蚀作业(防腐蚀规范准备、人材机管理、作业技术)到质量检验系统详尽地作了介绍,该案例尽量采用新规范、新技术及质量评估方法,具有非常强的可操作性。

(3) 新增了大量图片,使枯燥的叙述文字变得直观、生动,提高视觉冲击力,易于教学,提高学生学习的积极性。

本书的重点仍为三部分,第一个重点为第一章、第二章、第三章及第四章,介绍了金属腐蚀的基本原理、常见的腐蚀形式、影响因素及自然环境腐蚀,它可帮助我们分析引起腐蚀的原因,找到腐蚀的规律,从而指导防止腐蚀方法和途径;第二个重点为第五章、第六章即金属材料及非金属材料的耐蚀性能,为合理选材奠定基础;第三个重点为第七章、第八章及第九章,介绍了防腐蚀工程中常用的防腐蚀方法及施工技术、成功和失败案例、腐蚀监测技术及试验方法,指导正确的施工、总结成功经验和失败的教训以及进行科学试验。如果这本书能帮助读者比较正确地分析金属腐蚀的原因,合理地选用材料以及找到比较经济的防腐蚀方法,那就达到了编写这本书的目的了。

参加本书编写的有张志宇(绪论、第一章、第八章、第九章及附录等),邱小云(第六章、第七章),袁强(第二章、第三章),刘星(第四章),张剑峰(第五章)。全书由张志宇、邱小云统稿,段林峰主审。

承蒙段林峰老师为本书作了认真的审阅,对此我们向段林峰老师表示衷心感谢。

由于编者水平有限,加之学时受限,不足之处在所难免,欢迎读者和任课老师提出宝贵意见和建议,使之更加完善。

编者
2013 年 4 月

第一版前言

化工腐蚀与防护在化工过程中具有十分重要的意义,根据2000年不完全统计,我国当年因腐蚀造成的损失为5000多亿元人民币,约占当年国民生产总值(GDP)的6%,这个庞大的数字比当年所有自然灾害的总和还要大得多。在化工过程中,防腐蚀不是可有可无的,也不是愿不愿意的问题,而是要下大力气、花大代价要搞好的事情,否则必将对生产过程带来非常大的影响,对设备造成严重危害,更危险的是它造成的事故往往是灾难性的,最终算到经济账上,因腐蚀造成的损失比起防止这些腐蚀所要花去的费用要大得多。

高职高专是近几年新发展起来的高等职业教育,高职高专培养的学生应该能文能武,既懂理论又会实践,这样的学生最受企业欢迎。作为过程装备与控制专业的首轮教材,我们在编写本书过程中尽量贯彻上述指导思想,本着理论上力求精练,语言叙述通俗易懂,应用上符合实际,达到可操作程度,将近几年已发展成熟的防腐蚀新技术、新材料反映出来,同时也将防腐蚀成功和失败案例独立成章(第八章),以供读者参考。

本书的重点为三部分:第一个重点为第一章、第二章、第三章及第四章,介绍了金属腐蚀的基本原理、影响因素、腐蚀形式及常见的环境腐蚀,它可帮助我们分析引起腐蚀的原因,找到腐蚀的规律,从而指导防止腐蚀方法和途径;第二个重点为第五章、第六章,即金属材料及非金属材料的耐蚀性能;第三个重点为第七章、第八章及第九章,介绍了现在防腐蚀工程中常用的防腐蚀方法及施工技术、成功和失败案例、腐蚀监测技术及试验方法。如果这本书能帮助读者比较正确地分析金属腐蚀的原因,合理地选用材料以及找到比较经济的防腐蚀方法,那就达到了这本教材的目的。

2003年10月,在长沙召开的过程装备与控制专业提纲审定会议上通过了本书的编写大纲。并于2004年5月在武汉召开的全国化工高职高专过程装备与控制专业教材审稿会上获得通过,以后主编与主审又经反复审核,本书才得以定稿。

根据教育部规划,高职高专将逐步地由三年制向二年制过渡,为了适应这种变化,本书予以充分考虑,并在书中有了反映,即对于二年制学生,目录中带有“*”的节、点可不在课堂上讲授,供学生课后阅读或作为参考资料使用。

参加本书编写的有张志宇(绪论、第一章及附录中试验指导书),袁强(第二、第三章),刘星(第四章),张剑峰(第五、第六章),段林峰(第七、第九章),邱小云(第八章)。全书由张志宇主编,丁丕洽主审。

承蒙丁丕洽老师为本书作了认真的审阅,在此我们向丁丕洽老师表示衷心感谢。

由于时间仓促,编者水平有限,不足和错误之处在所难免,欢迎读者和任课老师提出宝贵意见和建议,以便再版时完善。

编者
2004年10月

目 录

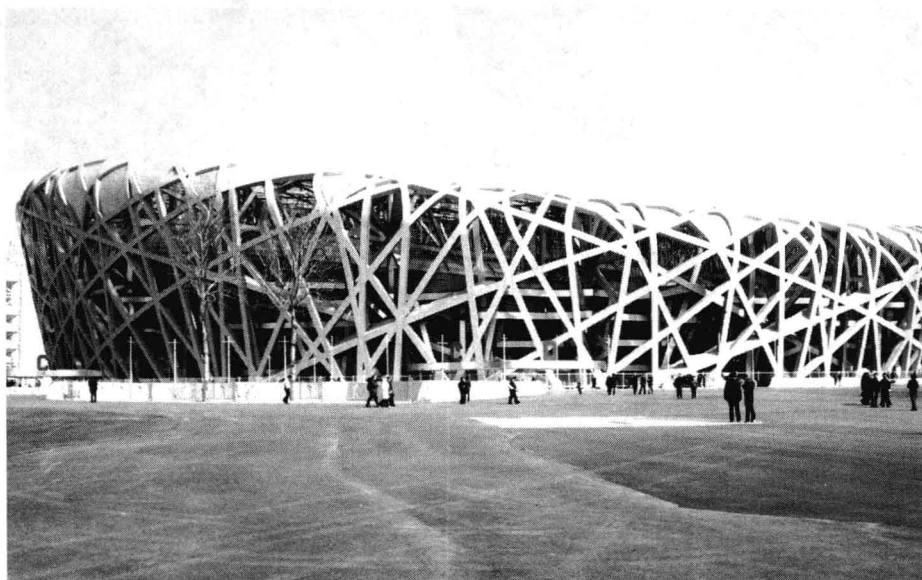
绪论	1
第一节 定义	3
第二节 危害	4
一、对国民经济的影响	4
二、严重阻碍科学技术的发展	5
三、对生命、设备及环境的危害	5
第三节 内容和任务	5
一、内容	5
二、任务	5
第四节 本质	6
第五节 类型	6
一、按照腐蚀反应的机理分类	6
二、按照腐蚀的环境分类	7
三、按照腐蚀的形态分类	7
第六节 全面腐蚀控制	8
一、五个过程	8
二、四个环节	8
第一章 金属腐蚀的基本原理	9
第一节 金属电化学腐蚀的电化学反应过程	9
一、电化学反应式	9
二、实质	10
第二节 金属电化学腐蚀倾向的判断	12
一、电极电位与物质能量之间的关系	12
二、电极电位 (E)	12
三、平衡电极电位与能斯特 (Nernst) 方程式	13
四、腐蚀倾向的判断	16
第三节 腐蚀电池	18
一、必要条件	18
二、工作过程及作用	19
三、类型	20
第四节 金属电化学腐蚀的电极动力学	22
一、腐蚀速度与极化作用	22
二、极化原因及类型	27
三、电化学极化规律	27
四、浓差极化规律	28
五、混合电位理论及应用	28
六、金属的钝化	30
* 第五节 金属化学腐蚀	33
一、高温氧化	33
二、气体腐蚀	35
三、金属在非电解质溶液中的腐蚀	37
思考题	37
习题	37
第二章 金属常见的腐蚀形式	39
第一节 全面腐蚀与局部腐蚀	39
第二节 电偶腐蚀	40
一、概念	40
二、电偶序	40
三、影响因素	41
四、防止	43
第三节 点蚀	43
一、概念	43
二、机理	44
三、影响因素	45
四、防止	45
第四节 缝隙腐蚀	46
一、概念	46
二、机理	46
三、防止	47
第五节 晶间腐蚀	47
一、概念	47
二、奥氏体不锈钢的晶间腐蚀机理——贫铬理论	48
三、防止	48
第六节 力与环境联合作用产生的腐蚀破坏	49
一、拉应力与环境联合作用——应力腐蚀破裂	49
* 二、交变应力与环境联合作用——腐蚀疲劳	51

* 三、冲击应力与环境联合作用——空泡	52	思考题	52
腐蚀（又称汽蚀）	52	习题	52
第三章 影响金属腐蚀的因素	53		
第一节 材料因素	53	三、温度	55
一、金属种类	53	四、流速	55
二、合金元素与杂质	53	五、溶解盐与阴、阳离子	56
三、表面状态	53	第三节 设备结构因素	56
四、内应力	54	一、应力	56
五、热处理	54	二、表面状态与几何形状	56
六、电偶效应	54	三、异种金属组合	57
第二节 环境因素	54	四、结构设计不合理	57
一、去极剂种类与浓度	54	思考题	57
二、溶液 pH 值	55	习题	57
第四章 自然环境中的腐蚀	58		
第一节 水的腐蚀	58	四、防止	65
一、淡水腐蚀	58	* 第三节 土壤腐蚀	66
二、海水腐蚀	61	一、特点	66
第二节 大气腐蚀	62	二、影响因素	67
一、类型	62	三、防止	68
二、特点	64	思考题	68
三、影响因素	64	习题	68
第五章 金属材料的耐蚀性能	69		
第一节 铁碳合金	69	二、机理	77
一、合金元素对耐蚀性能的影响	69	三、主要合金元素对耐蚀性的影响	78
二、耐蚀性能	70	四、发展方向	79
第二节 高硅铸铁	74	五、应用及经济评价	80
一、性能	74	第五节 有色金属及其合金	84
二、机械加工性能的改善	74	一、铝及铝合金	84
三、应用	75	二、铜及铜合金	85
第三节 低合金钢	75	三、镍及镍合金	87
一、在自然条件下的耐蚀性	75	四、钛及钛合金	88
二、在高温氢气氛中的耐蚀性	75	思考题	89
第四节 不锈钢	76	习题	89
一、概述	76		
第六章 非金属材料的耐蚀性能	90		
第一节 一般特点	90	三、分类	97
第二节 防腐蚀涂料	91	四、聚氯乙烯塑料（PVC）	98
一、涂料的种类和组成	91	五、聚乙烯塑料（PE）	99
二、常用的防腐蚀涂料	91	六、聚丙烯塑料（PP）	100
三、重防腐涂料	95	七、氟塑料	100
第三节 塑料	96	* 八、氯化聚醚（CPE）	102
一、定义及特性	96	* 九、聚苯硫醚（PPS）	102
二、组成	97	第四节 玻璃钢	102

一、主要原材料	103	三、化工搪瓷	111
二、成型工艺	105	四、辉绿岩铸石	111
三、耐蚀性能	106	* 五、天然耐酸材料	112
四、应用及经济评价	106	六、水玻璃耐酸胶凝材料	113
第五节 橡胶	107	第七节 不透性石墨	113
* 一、天然橡胶	107	一、种类及成型工艺	114
* 二、合成橡胶	107	二、性能	114
三、应用及经济评价	109	三、应用及经济评价	115
第六节 硅酸盐材料	109	思考题	115
一、化工陶瓷	109	习题	116
* 二、玻璃	110		
第七章 常用化工防腐蚀方法及施工技术	117		
第一节 表面清理	117	二、阳极保护	140
一、机械清理	117	* 三、联合保护	141
二、化学、电化学清理	119	四、阳极保护与阴极保护的比较	142
三、混凝土结构表面处理	119	第四节 缓蚀剂	143
第二节 表面覆盖层	120	一、分类	143
一、金属覆盖层	120	二、影响因素	143
二、非金属覆盖层	125	三、应用	144
第三节 电化学保护	138	思考题	146
一、阴极保护	139	习题	146
第八章 防腐蚀案例分析	147		
第一节 防腐蚀成功案例分析	147	第二节 防腐蚀失败案例分析	151
一、金属防腐蚀成功案例	147	一、金属防腐蚀失败案例	151
二、非金属防腐蚀成功案例	150	二、非金属防腐蚀失败案例	153
第九章 腐蚀试验方法	156		
第一节 腐蚀试验的目的及分类	156	四、局部腐蚀试验方法	165
一、目的	156	第四节 非金属材料腐蚀试验方法	168
二、分类	156	一、塑料腐蚀试验方法	168
第二节 腐蚀试验条件	157	二、玻璃钢腐蚀试验方法	169
一、试样的准备	157	三、涂料腐蚀试验方法	169
二、腐蚀的暴露条件	158	四、硅酸盐材料腐蚀试验方法	169
第三节 金属腐蚀试验方法	159	第五节 工业腐蚀监测方法简介	170
一、表面观察法	159	一、腐蚀监测的意义	170
二、重量法	160	二、常用腐蚀监测方法	170
三、电化学试验方法	162		
附录	172		
附录一 试验指导书	172	附录三 常用标准号	182
附录二 HDV-7 型恒电位仪操作规程	181	附录四 符号表	182
参考文献	184		

绪 论

人们所接触的现代社会是那样的美好，市区内高楼林立、车辆如梭，开发区厂房整洁、宽敞明亮，高速公路四通八达、遍及全国。如北京鸟巢（见图绪-1），杭州湾跨海大桥（见图绪-2）城市立体交通图（见图绪-3）。其实这仅仅是你所能看到的这个世界美好的一面——即人类改造自然的成果。在另一面，一无形的杀手正不分昼夜地破坏着这美好的一切，这一无形杀手就是腐蚀。



图绪-1 北京鸟巢



图绪-2 杭州湾跨海大桥



图绪-3 城市立体交通图

腐蚀给人类制造了太多的麻烦和恐怖，随便举几个例子可见一斑。

1967年12月，位于美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的俄亥俄桥突然塌入河中，见图绪-4，死亡46人。事后检查，是由于钢梁因为应力腐蚀破裂和腐蚀疲劳而产生裂缝所致。



图绪-4 俄亥俄桥断裂现象

1970年，日本大阪地下铁道的瓦斯管道因腐蚀破坏而折断，造成瓦斯爆炸，乘客当场死亡75人。

1971年5月和1972年1月，四川省某天然气输送管线因发生硫化氢应力腐蚀而两次爆炸，引起特大火灾，仅其中一次就死亡24人。

1985年8月12日,日本一架波音747客机由于发生应力腐蚀破裂而坠毁,一次死亡500多人。

1997年6月27日,北京某化工厂18个乙烯原料储罐因硫化物腐蚀发生火灾,直接经济损失达2亿多元。

.....

腐蚀学科就是与腐蚀作斗争的一门科学,正如研究所有自然规律一样,要想驾驭腐蚀,必须先研究腐蚀的规律,然后找出防止腐蚀的办法。

第一节 定 义

日常生活中经常看到这样的现象,经加工后白亮的钢铁放在大气中生锈后变为褐色的氧化铁(化学成分主要是 Fe_2O_3),紫铜生锈后生成铜绿[化学成分主要是 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$],人们通常将这种现象称为腐蚀。

其实腐蚀并不单纯地指金属的锈蚀,这从两个方面考虑:首先,有些金属腐蚀后生成腐蚀产物肉眼易于观察到,即铁锈、铜绿,但有些金属的腐蚀形态肉眼观察不到(如不锈钢的晶间腐蚀);另外,腐蚀不仅仅是金属材料会发生,非金属材料也会发生(如橡胶、塑料的老化、龟裂、溶解、溶胀等现象)。所以说腐蚀就是金属生锈是不全面的。

材料失效有三种形式,即机械破坏、磨损和腐蚀。

腐蚀可以单独作用,也可以与机械破坏和磨损共同作用发生破坏。换句话说,纯粹的机械破坏和磨损不多见,常可以在机械破坏和磨损中找到腐蚀的影子。

机械破坏,从表面看来似乎仅是纯粹的物理破坏,但是在相当多的情况下,尤其在湿环境下常包括由于环境介质与应力联合作用下引起的应力腐蚀破裂。磨损中也有相当一部分是摩擦与腐蚀共同作用造成的,例如一些流动的河水中使用的金属结构,受到泥沙冲击发生磨损,同时也受到氧的腐蚀。这就是说材料的大多数破坏形式都有腐蚀产生的作用。

随着非金属材料的迅猛发展,非金属材料在工程中的应用越来越广,往往具有独特的耐蚀性能,对非金属材料的耐蚀性能研究引起了人们的重视。

因此把腐蚀定义为:材料(通常是金属)或材料的性质由于与它所处环境的反应而恶化。

定义包含了三个方面的研究内容,即材料、环境及反应的种类。

1. 材料

材料包括金属材料、非金属材料及材料的性质。材料是腐蚀发生的内因。如在稀硫酸中,铅很耐蚀,而钢铁腐蚀剧烈,说明不同材料间的腐蚀行为差异是很大的。金属材料通常指纯金属及其合金,工程结构材料中纯金属是很少用的,绝大多数为合金。非金属材料又可分为有机非金属材料与无机非金属材料,种类繁多,性能各异,但它们大多具有良好的耐蚀性能,甚至有独特的耐蚀性,非金属材料在防腐蚀中起着相当重要的作用,当然要加以研究和利用。

材料的性质也是要研究的;有许多种腐蚀的结果,不是整体材料被腐蚀了,而是使材料的性质发生了变化,使原来塑性很好的材料变脆了(如金属发生应力腐蚀后),或使原来弹、塑性很好的材料变脆变硬(如橡胶的老化等),腐蚀的结果是材料的质量变化不大,而性质发生了恶化。

2. 环境

环境是腐蚀的外部条件,任何材料在使用过程中总是处于特定的环境中。对腐蚀起作用的环境因素主要有如下几个方面。

(1) 介质 介质的成分、浓度对腐蚀有很大影响,有时介质中有很多物质,要找出对腐蚀起作用的成分(常见的如 H^+ 、 OH^- 、溶解氧、 Cl^- 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等)以及这些成分的浓度。这些物质随着浓度的变化,其腐蚀行为有可能发生相当大的改变,或加剧腐蚀或使腐蚀速率下降。

(2) 温度 对腐蚀而言,温度是一个非常重要的因素,随着温度的增加,反应的活化能增加,多数情况下温度的增加会加速腐蚀。工程材料都有一个极限使用温度,许多材料的极限使用温度大大低于它的蠕变温度,就是根据腐蚀制定的。

(3) 流速 合适的流速对防腐是有好处的,对某些软的材料(如铅),流速过高易引起冲刷腐蚀;对易钝化材料,较高流速可加速氧的输送,使管道或设备处于钝化状态。

(4) 压力 压力产生应力。许多金属材料在特定介质中,在应力高于某个值时就会产生应力腐蚀破裂。若设备在制造安装过程中就存有应力,则会使发生应力腐蚀所允许的操作压力下降。化工装备过程中的操作压力就是应力的主要来源,控制压力在允许的范围内可以有效地控制应力腐蚀的发生。

3. 反应的种类

腐蚀是材料与环境发生反应的结果。金属材料与环境通常发生化学或电化学反应,非金属材料与环境则会发生溶胀、溶解、老化等反应。

第二节 危 害

腐蚀危害到国民经济的各个部门,腐蚀不但造成巨大的经济损失,而且严重地阻碍科学技术的发展,同时对人的生命、国家财产及环境构成极大威胁,对能源造成巨大浪费。

一、对国民经济的影响

世界上不管是发达国家还是发展中国家都遭受腐蚀之苦,只是程度不同而已。

世界上每年被腐蚀的钢铁占当年钢产量的 $1/3$,其中 $2/3$ 可以通过回炉再生,而另 $1/3$ 则被完全腐蚀,即每年被完全腐蚀的钢铁约占当年钢产量的 10% ,就中国而言,2012 年全国钢产量 7 亿多吨,当年被完全腐蚀掉的钢铁达 7000 多万吨,大概相当于 1.5 个宝钢的年产量(4374 万吨)。

据中国科学院调查,我国 2000 年国民生产总值(GDP)为 83000 亿元人民币,腐蚀造成的损失为 5000 多亿元人民币(相当于 600 多亿美元),约占我国国民生产总值(GDP)的 6% 。美国 1998 年的腐蚀损失为 2757 亿美元,占美国当年 GDP 的 2.76% 。世界上各国因腐蚀造成的损失占 GDP 的比值是不一样的,发达国家占的比值在 3% 左右,发展中国家占的比值在 6% 左右,平均比值约为 4% 。

2012 年,我国 GDP 为 47.16 万亿元人民币(相当于 7.43 万亿美元),腐蚀造成的损失保守估计(按平均值 4% 计算),约为 1.89 万亿元人民币,这个数据是非常惊人的。

腐蚀与自然灾害相比,腐蚀损失比当年遭受的自然灾害(火灾、地震、台风、洪涝、海啸等)的总和要大得多。2012 年,我国自然灾害损失为 4200 亿元人民币,约为腐蚀损失的 20% 。2012 年美国 GDP 为 15.92 万亿美元,腐蚀损失占 GDP 的比值仍按 1998 年的 2.76% 计,其腐蚀损失为 4394 亿美元。根据慕尼黑再保险公司研究报告显示,2012 年美国自然灾

害(包括地震、台风、火灾、水灾等)损失总计为 1072 亿美元,约为腐蚀损失的 24%,由此可见,腐蚀造成的损失比起自然灾害要大很多。

二、严重阻碍科学技术的发展

新工艺总是受到业主的欢迎,它可以提升产品质量、降低能耗、减少污染及极大地提高劳动生产率。但许多新工艺研制出来后,因为腐蚀问题得不到解决而迟迟不能大规模工业化生产,如由氨与二氧化碳合成尿素工艺早在 1915 年就试验成功,一直未能工业化生产,直到 1953 年,在发明了设备的耐蚀材料(316L 不锈钢)后,才得以大规模生产。

美国的阿波罗登月飞船储存 N_2O_4 的高压容器曾发生应力腐蚀破裂,直到科学家们找到了解决的办法——加入 0.6% NO 之后才得以解决。

三、对生命、设备及环境的危害

腐蚀的发生是悄悄进行的,一刻也不会停止,即使灾害即将发生往往也毫无征兆。多数石油化工设备是在高温高压下运行,里面的介质易燃、易爆、有毒,一旦腐蚀产生穿孔、开裂,常常引发火灾、爆炸、人员伤亡及环境污染,这些损失比起设备的价值通常要大得多,有时无法统计清楚。例如,一个热力发电厂由于锅炉管子腐蚀爆裂,更换一根管子价格不会太高,但因停电引起大片工厂停产的损失是十分严重的。

第三节 内容和任务

一、内容

腐蚀学科是一门边缘科学,它既古老又年轻。

说它古老,可从大量考古发掘中得到验证。1965 年,湖北省在一次考古发掘中,从一座楚墓中出土了两柄越王剑,埋在地下两千多年依然光彩夺目,后经检验发现此剑经过防腐的硫化无机涂层处理,这种技术在今天来说仍非常先进。1974 年,在陕西临潼发掘出来的秦始皇时代的青铜宝剑和大量箭镞,经鉴定表面有一层致密的氧化铬涂层。这说明了早在两千多年前中国就创造了与现代铬酸盐相似的钝化处理防护技术,这是中国文明史上的一大奇迹。闻名于世的中国大漆在商代已大量使用。在古代的希腊、印度等国也有不少高超的防腐技术,印度德里铁塔,建造至今已有一千五百多年,没有生锈,也是其中的一例。

说它年青,是因为腐蚀发展成为一门独立的学科是从 20 世纪 30 年代才开始的。特别是 20 世纪 70 年代以来,随着工业生产高速发展的需要,腐蚀控制新技术大量涌现,促进了现代工业的迅猛发展。然而直到今天,仍有大量的腐蚀机理还未搞清,许多腐蚀问题未得到很好解决,这都是需要当代腐蚀科技工作者为之奋斗的。

腐蚀与防护这门学科是以金属学与物理化学这两门学科为基础,同时还与冶金学、工程力学、机械工程学和生物学等有关学科发生密切关系。近年来,腐蚀与防护科学领域不断扩大,与许多学科交叉渗透,形成一个“大学科”领域。只有多学科协同攻关才能收到显著的效果。由此可见,腐蚀与防护实质上是一门综合性很强的边缘科学。

二、任务

首要任务是诊断,即根据学到的知识能够分析、判断腐蚀发生的原因,并能提出符合实际的防护措施。熟悉重要的防腐技术,并根据施工和验收规范对施工质量进行验收。

第二个任务是要大力宣传全面腐蚀控制(Total Corrosion Control,简称 TCC)理念,在不增加太多投入的情况下,充分利用现有的成熟技术和新材料,加强管理,使中国防腐蚀工作达到中等发达国家的先进水平。

第四节 本 质

在自然界中大多数金属常以矿石形式（即金属化合物的形式）存在，而腐蚀则是一种使金属回复到自然状态的过程。例如，铁在自然界中大多为赤铁矿（主要成分为 Fe_2O_3 ），而铁的腐蚀产物——铁锈主要成分也是 Fe_2O_3 ，可见，铁的腐蚀过程正是回复到它的自然状态——矿石的过程。

金属化合物通过冶炼还原出金属的过程大多是吸热过程。因此需要提供大量热能才能完成这种转变过程。而当在腐蚀环境中，金属变为化合物时却能释放能量，其释放的热量正好与冶炼过程中吸收的热量相等。可用下式概括金属腐蚀过程和冶金过程，从式（绪-1）可看出，腐蚀是冶金的逆过程。



铁为什么会腐蚀呢？因为单质状态的铁比它的化合物状态具有更高的能量。在自然条件下，金属铁自发地转变为能量更低的化合物状态，从不稳定的高能态变为稳定的低能态。腐蚀过程就像水从高处向低处流动一样，是自发进行的。

金属腐蚀的本质就是金属由能量高的单质状态自发地向能量低的化合物状态转变的过程。

从能量观点来看，金属腐蚀的倾向也可以从矿石中冶炼金属时所消耗能量的大小来判断：冶炼时，消耗能量大的金属较易腐蚀，例如铁、铅、锌等；消耗能量小的金属，腐蚀倾向就小，像金这样的金属在自然界中以单质状态（砂金）存在，它就不易被腐蚀。

第五节 类 型

由于金属腐蚀的现象与机理较复杂，涉及的范围又广，因此腐蚀的分类方法较多。

一、按照腐蚀反应的机理分类

1. 化学腐蚀

化学腐蚀指金属与非电解质溶液发生化学作用而引起的破坏，反应特点是只有氧化-还原反应，无电流产生。化学腐蚀通常为干腐蚀，腐蚀速率相对较小，如铁在干燥的大气中、铝在无水乙醇中的腐蚀。实际上单纯化学腐蚀是很少的，上述介质常因含有水分而使金属的腐蚀由化学腐蚀转变为电化学腐蚀。

2. 电化学腐蚀

电化学腐蚀指金属与电解质溶液因发生电化学作用而产生的破坏。反应过程中均包括阳极反应和阴极反应两个过程，在腐蚀过程中有电流流动（电子和离子的运动）。

电化学腐蚀是最普遍、最常见的腐蚀，有时单独造成腐蚀，有时和力、生物共同作用产生腐蚀。当某种金属在特定的电解质溶液中同时又受到拉应力作用时，将可能发生应力腐蚀破裂，例如奥氏体不锈钢在含氯化物水溶液的高温环境中会发生这种类型的腐蚀。金属在交变应力和电解质的共同作用下会产生腐蚀疲劳，例如酸泵泵轴的腐蚀。金属若同时受到电解质和机械磨损的共同作用，则可发生磨蚀，例如管道弯头处和热交换器管束进口端因受液体湍流作用而发生冲击腐蚀，高速旋转的泵的叶轮由于在高速流体作用下产生空泡腐蚀等。

微生物的存在能促进金属的电化学腐蚀。例如土壤中的硫酸盐还原菌可把 SO_4^{2-} 离子还

原成 H_2S ，从而大大加快了土壤中碳钢管道的腐蚀速度。

二、按照腐蚀的环境分类

可分为大气腐蚀、水和蒸汽腐蚀、土壤腐蚀、化学介质（酸、碱、盐）腐蚀等。

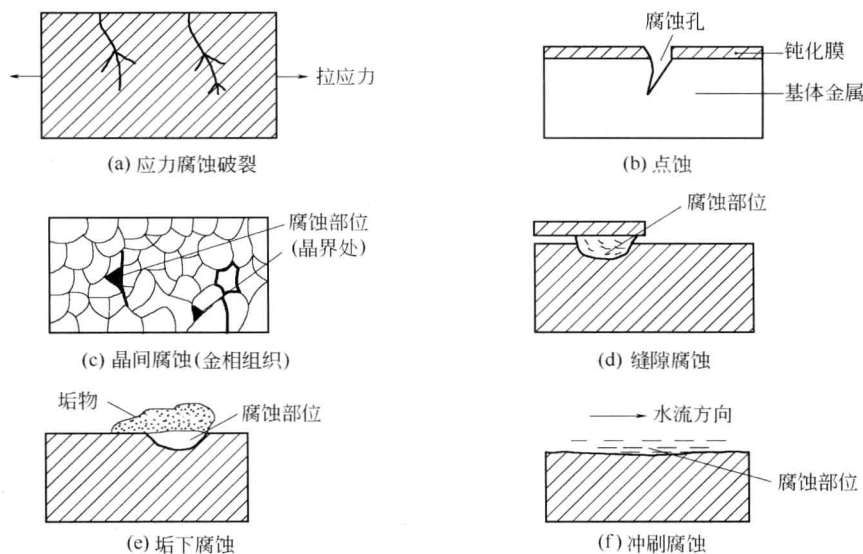
三、按照腐蚀的形态分类

1. 全面腐蚀

腐蚀分布在金属表面上，它可以是均匀的，也可以是不均匀的，但总的来说，腐蚀的分布和深度相对较均匀。碳钢在强酸中发生的腐蚀就属于均匀腐蚀，这是一种质量损失较大而危险性相对较小的腐蚀，可按腐蚀前后重量变化或腐蚀深度变化来计算腐蚀率，并可在设计时将此因素考虑在内。

2. 局部腐蚀

腐蚀主要集中在金属表面某些极其小的区域，由于这种腐蚀的分布、深度很不均匀，常在整个设备较好的情况下，发生局部穿孔或破裂而引起严重事故，所以危险性很大。常见的局部腐蚀有以下一些形式，见图绪-5。



图绪-5 局部腐蚀破坏的几种形式

(1) 应力腐蚀破裂 在局部腐蚀中出现得最多，造成的损失也最大。例如，碳钢、低合金钢处在熔碱、硫化氢或海水中，奥氏体不锈钢（18-8 型）在热氯化物水溶液中（ $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 等溶液）会发生此种破坏。裂纹特征在显微观察下呈枯树枝状，断口呈脆性断裂，见图绪-5(a)。

(2) 点蚀（小孔腐蚀） 破坏主要集中在某些活性点上并向金属内部深处发展，通常腐蚀深度大于孔径，严重的可使设备穿孔。不锈钢和铝合金在含 Cl^- 的水溶液中常发生此种破坏形式，见图绪-5(b)。

(3) 晶间腐蚀 腐蚀发生在晶界上，并沿晶界向纵深处发展，见图绪-5(c)，从金属外观看不出明显变化，而被腐蚀的区域强度丧失。通常晶间腐蚀出现于奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢和铝合金的构件中。

(4) 电偶腐蚀 不同金属在同一电解质中互相接触所发生的腐蚀。例如，热交换器的不锈钢管和碳钢管板连接处，碳钢将加速腐蚀。

(5) 缝隙腐蚀 在电解质溶液中, 腐蚀发生在具有一定宽度的缝隙内, 如法兰连接面、焊缝等处。多数金属材料会发生此种腐蚀。见图绪-5(d), 如发生在沉积物下面, 则为垢下(沉积物)腐蚀, 见图绪-5(e)。

其他局部腐蚀还有冲刷腐蚀 [见图绪-5(f)]、选择性腐蚀 (例如黄铜脱锌)、氢脆、空泡腐蚀等。

第六节 全面腐蚀控制

全面腐蚀控制是防腐蚀的重要理念, 它提倡全面的腐蚀控制, 具体来说, 归纳为五个过程和四个环节, 只有这样才能从根本上控制住腐蚀, 使腐蚀的程度降到最小, 保证长周期连续运行。

一、五个过程

1. 设计过程中的腐蚀控制

在设计过程中, 包括选材、工艺设计、强度设计、结构设计及防腐蚀方法选择等, 每一项设计都与腐蚀有直接关系, 其中有一个问题解决不好, 就可能给以后的防护增加许多困难, 严重的甚至造成工程报废。

2. 加工制造过程中的腐蚀控制

在加工制造过程中, 从投料、冷加工、焊接、热处理、酸洗、钝化及防腐每道工序都加以控制, 符合制作工艺要求, 确保制造质量, 否则在制造过程中就会给腐蚀留下隐患或造成腐蚀。

3. 储运安装过程中的腐蚀控制

制造好的设备在储存运输及安装过程中要做好防腐蚀工作, 如设备在库存期间应防止大气腐蚀, 运输、安装过程中防止碰撞、划伤, 严禁在设备上乱写乱画, 对不锈钢设备防止氯离子污染, 对钛设备防铁离子污染, 安装时防止残余应力过大和应力集中。

4. 生产过程中的腐蚀控制

严格控制操作过程中的工艺参数, 有许多参数是为防腐蚀或与防腐蚀有关而制订的, 如操作温度、湿度、操作压力、加氧量、流速(流量)及 Cl^- 浓度等。氯碱生产中规定的干燥氯气含水量不超过 0.04%, 就是为防腐设定的参数, 如超标会使设备及管道的腐蚀速度大大增加。

试车时的物料组成、浓度、流速和温度变化较大, 并带有空气, 设备内未清洗干净, 这些都会造成严重的腐蚀。

5. 设备维修过程中的腐蚀控制

设备在维修过程中, 若因未清洗干净、清洗液未放净、电焊渣飞溅、重新安装时残余应力过大等都会造成腐蚀, 严格执行维修规程对防止腐蚀十分重要。

二、四个环节

做好腐蚀控制中的科研、教育、管理及经济评价四个环节, 对于提高腐蚀控制水平, 加强新材料、新技术的应用, 增强全员的全面腐蚀控制意识, 严格五个过程的管理等具有重要的意义, 从而使腐蚀真正得以控制。

全面腐蚀控制是个系统工程, 涉及国民经济的各个部门。只有抓住四个环节, 并在五个过程上切实管理到位, 才能从根本上改变化工过程中“头痛医头、脚痛医脚”的被动局面, 做到预防为主、防治结合、长效管理、控制有序, 为中国的现代化建设作出贡献。

第一章 金属腐蚀的基本原理

现代工程结构材料主要还是以金属为主。本章主要讨论金属腐蚀的基本原理。

金属腐蚀从机理上可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。在化工过程中，设备通常在酸、碱、盐及湿的大气条件下使用，这些湿环境多为电解质溶液，所以金属发生的腐蚀为电化学腐蚀。有时设备在无水的有机溶剂及干燥的气氛中使用，会发生化学腐蚀。化学腐蚀的腐蚀速度通常要比电化学腐蚀小得多，本章的重点放在电化学腐蚀的基本概念的讨论上，对化学腐蚀只作简单介绍。

第一节 金属电化学腐蚀的电化学反应过程

金属在电解质溶液中发生的腐蚀称为电化学腐蚀。这里所说的电解质溶液，简单说就是能导电的溶液，它是金属产生电化学腐蚀的基本条件。几乎所有的水溶液，包括雨水、淡水、海水和酸、碱、盐的水溶液，甚至从空气中冷凝的水蒸气都可以成为构成腐蚀环境的电解质溶液。

一、电化学反应式

(一) 用化学方程式表示的电化学腐蚀反应

金属在电解质溶液中发生的电化学腐蚀通常可以简单地看成是一个氧化还原反应过程，可用化学反应式表示。

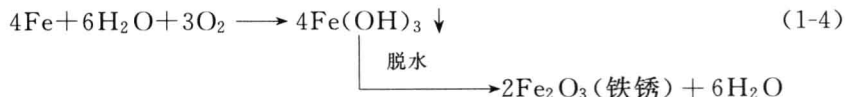
1. 金属在酸中的腐蚀

如锌、铝等活泼金属在稀盐酸或稀硫酸中会被腐蚀并放出氢气，其化学反应式为



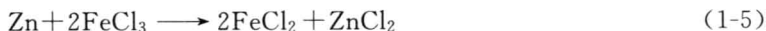
2. 金属在中性或碱性溶液中的腐蚀

如铁在水中或潮湿的大气中的生锈，其反应式为



3. 金属在盐溶液中的腐蚀

如锌、铁等在三氯化铁及硫酸铜溶液中均会被腐蚀，其反应式为



(二) 用离子方程式表示的电化学腐蚀反应

上述化学反应式虽然表示了金属的腐蚀反应，但未能反映其电化学反应的特征。因此，需要用电化学反应式来描述金属电化学腐蚀的实质。如锌在盐酸中的腐蚀，由于盐酸、氯化