

腐 蚀 与 防 护 全 书

电 化 学 保 护

中国腐蚀与防护学会 主编

火时中 编著

腐 蚀 与 防 护 全 书

电 化 学 保 护

中国腐蚀与防护学会 主编
火时中 编著

责任编辑：李志清

封面设计：许 立

•

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

•

开本 $850 \times 1168^{1/2}$ 印张 $6^{1/8}$ 字数163千字
1988年9月第1版 1988年9月北京第1次印刷

印 数 1—4,500

ISBN 7-5025-0197-5/TQ·159

定 价 2.40元

目 录

绪论	1
1. 电化学保护概述	1
1.1 定义	1
1.2 阴极保护和阳极保护	1
2. 电化学保护的发展	3
2.1 发展史	3
2.2 应用范围	4
2.3 经济意义	5
第1章 阴极保护原理	7
1. 腐蚀电池的极化	7
1.1 腐蚀电池	7
1.1.1 金属的电极电位	7
1.1.2 腐蚀电池	9
1.2 腐蚀电池的极化	11
1.2.1 极化	11
1.2.2 极化曲线	11
1.2.3 极化的减弱	13
1.3 阴极保护原理	15
1.3.1 阴极保护模型	15
1.3.2 阴极保护原理	16
2. 阴极保护的主要参数	18
2.1 保护电位	18
2.2 保护电流密度	21
2.3 影响因素	22
2.3.1 腐蚀电池的极化	22
2.3.2 覆盖层	23
2.3.3 最佳保护参数	24
第2章 牺牲阳极	27
1. 牺牲阳极的性能	27
1.1 阳极电位	27

1.2	电流效率	28
1.3	阳极消耗	29
1.4	腐蚀特征	29
2.	牺牲阳极材料	30
2.1	镁合金	30
2.1.1	纯镁	30
2.1.2	Mg-Mn系合金	35
2.1.3	Mg-Al-Zn-Mn系合金	36
2.2	锌及锌合金	38
2.2.1	纯锌	39
2.2.2	Zn-Al-Cd系合金	41
2.2.3	其他的锌合金	44
2.3	铝合金	46
2.3.1	Al-Zn-Hg系合金	48
2.3.2	Al-Zn-In系合金	49
2.3.3	Al-Zn-Sn系合金	52
3.	填充料	53
3.1	作用	53
3.2	组成	53
4.	牺牲阳极的设计	54
4.1	设计	54
4.2	形状及尺寸	56
4.3	钢芯	58
第3章	外加电流阴极保护	59
1.	外加电流阴极保护系统	59
1.1	辅助阳极材料	59
1.1.1	阳极材料的性能	59
1.1.2	钢	60
1.1.3	铝	61
1.1.4	高硅铸铁	61
1.1.5	铅合金	62
1.1.6	铂及镀铂阳极	64
1.1.7	其他的阳极材料	65
1.2	参比电极	67
1.2.1	银/氯化银电极	67
1.2.2	锌及锌合金电极	70

1.2.3 铜/硫酸铜电极	71
1.2.4 甘汞电极	71
1.3 电源	72
1.3.1 整流器	73
1.3.2 恒电位仪	74
1.3.3 太阳能电池	76
1.4 其他部分	79
1.4.1 阳极屏	79
1.4.2 电缆	80
1.4.3 绝缘装置	82
2. 外加电流阴极保护系统的设计	82
2.1 设计步骤	82
2.2 保护参数的选择	83
2.3 设计计算	84
2.3.1 保护电流量	84
2.3.2 阳极	85
2.3.3 电源容量	87
3. 测量及监控	89
3.1 测量及监控的方法	89
3.2 电位测量	89
3.3 阴极保护系统的检查及维护	90
第4章 阴极保护的应用	92
1. 结构物的准备及阴极保护方法的选择	92
1.1 结构物的准备	92
1.2 阴极保护方法的选择	93
2. 海水中结构物的阴极保护	94
2.1 船舶	94
2.1.1 有关的因素	94
2.1.2 阴极保护的准备	95
2.1.3 所需的保护电流	96
2.1.4 船体外部的阴极保护	97
2.1.5 船体内部的阴极保护	101
2.2 平台	102
2.2.1 钢结构平台的阴极保护	102
2.2.2 混凝土平台的阴极保护	106
2.3 港湾设施	107

2.3.1	码头的阴极保护	107
2.3.2	海底管线的阴极保护	111
3.	土壤中结构物的阴极保护	112
3.1	地下管道	112
3.1.1	阴极保护设计的准备	112
3.1.2	阴极保护设计	114
3.1.3	阴极保护的应用	120
3.2	电缆	121
4.	阴极保护在其他方面的应用	124
4.1	碱液蒸发锅	124
4.2	离心泵	124
4.3	冷凝器	125
第5章	阳极保护原理	126
1.	金属的钝性	126
1.1	钝性及表面膜	126
1.2	阳极极化曲线的特征	130
1.3	钝性的破坏	133
2.	阳极保护的主要参数	135
2.1	致钝电流密度	135
2.2	维钝电流密度	136
2.3	稳定钝化区的电位范围	137
第6章	阳极保护系统	143
1.	阳极保护系统	143
1.1	辅助阴极材料	143
1.1.1	阴极材料的性能	143
1.1.2	铂	145
1.1.3	不锈钢	146
1.1.4	其他阴极材料	147
1.2	参比电极	148
1.2.1	汞 / 硫酸汞电极	149
1.2.2	金属氧化物电极	149
1.2.3	金属电极	150
1.3	电源	152
1.3.1	电流控制器	153
1.3.2	电位控制器	153
2.	阳极保护系统的设计、安装、操作及维护	154

2.1 设计	154
2.1.1 电化学试验及参数的确定	154
2.1.2 电极	156
2.1.3 电源	156
2.2 安装	157
2.3 操作及维护	159
第7章 阳极保护的应用	161
1. 硫酸中结构物的阳极保护	161
1.1 贮槽	161
1.2 换热器	164
1.3 三氧化硫发生器	166
2. 氨水及铵盐溶液中结构物的阳极保护	169
2.1 碳钢在化肥溶液中的腐蚀与防护	161
2.2 碳化塔的阳极保护	171
2.3 氨水贮槽的阳极保护	175
2.3.1 大型氨水贮槽的阳极保护	176
2.3.2 氨水罐群的循环极化法阳极保护	178
3. 阳极保护在其他方面的应用	181
3.1 纸浆及造纸工业中的应用	181
3.2 其他方面的应用	182
参考文献	183

绪 论

1. 电化学保护概述

1.1 定 义

防止金属腐蚀有许多种方法，电化学保护是其中的一种。

人们从科学试验和生产实践中认识到，金属在自然环境和工业生产中的腐蚀损坏，大部分是由于电解液的作用引起的，所以这种腐蚀具有电化学的性质。

在电解液中，金属表面各个部分的电位不同，因而构成了腐蚀电池。在这种电池中，电位较负的部分称为阳极，电位较正的部分称为阴极。阳极上的金属溶解成为金属离子进入溶液，放出的电子流到阴极消耗掉。此时，随着电流的流通，阳极和阴极的电位发生改变，互相靠近并稳定下来，这一电位称为腐蚀电位，相应的电流称为腐蚀电流，即金属腐蚀时从阳极流到阴极的电子流，是腐蚀电池内部的电流。

如果将外部的电流加到金属上，则金属的电位也会发生改变，或者是变得更正些，或者是变得更负些。在达到一定的较正的电位值，或达到一定的较负的电位值时，都可使金属的腐蚀缓慢，甚至停止。

所以，电化学保护是利用外部电流使金属电位发生改变从而防止其腐蚀的一种方法。

1.2 阴极保护和阳极保护

电化学保护分为阴极保护和阳极保护。

阴极保护是在金属表面上通入足够的阴极电流，使金属电位变负，并且使阳极溶解速度减小。这种保护方法又分为牺牲阳极保护

和外加电流阴极保护。前者是靠电位较负的金属（例如锌）的溶解来提供保护所需的电流，在保护过程中，这种电位较负的金属为阳极，逐渐溶解牺牲掉，所以称为牺牲阳极保护。而后者则靠外部的电源来提供保护所需的电流，这时被保护的金属作为阴极，为了使电流能够流通，还要用废钢铁等作为辅助阳极。

阴极保护方法适于用来防止土壤、海水、淡水等介质中的金属的腐蚀，只要金属的电位变负到 -0.85 伏（相对于铜/硫酸铜参比电极），就可达到保护的目的，而所需的电流密度并不大，在生产上可行，并且相当经济。但是在腐蚀性很强的酸溶液中，保护金属需要非常大的电流密度，在生产上很难实现，而且不经济，所以在这种情况下，阴极保护方法就不适用。

阳极保护是在金属表面上通入足够的阳极电流，使金属电位往正的方向移动，达到并保持在钝化区内，从而防止金属的腐蚀。所谓的钝化区，对于一定的金属来说，是某个数值较正的电位范围，

表 1 阴极保护和阳极保护的比较

项 目	阴 极 保 护	阳 极 保 护
适用的金属	一切金属	只适于活化-钝化金属
腐蚀介质	弱到中等	弱到强
相对成本		
安装费	低	高
操作费	中等至高	很低
电流分散能力	低	很高
外加电流的含义	复杂——不代表腐蚀率	通常是被保护设备腐蚀率的直接尺度
操作条件	通常由实际试验确定	可由电化学测试精确而迅速地确定

在这一范围内，金属表面由于形成了保护膜而变得很不活泼，因而，腐蚀速度也大为降低。阳极保护方法可用于能够形成并保持保护膜的介质中，例如某些酸类和盐类溶液中。当溶液中氯离子的含量能破坏保护膜时，这种保护方法就不适用了。

阴极保护和阳极保护各有优缺点，表 1 为两种保护方法的比较。

2. 电化学保护的发展

2.1 发 展 史

1823年,Davy受英国海军部委托,研究木质舰船铜包皮海水腐蚀问题,他用锡、铁及锌进行对铜的保护试验。在1824年发表的论文中,他赞成用铸铁来保护铜包皮,因为铸铁比锌的作用时间更长,也更经济,尽管用锌保护也有一定的效果^[2]。

1856年,Frischen在德国汉诺威举行的建筑师及工程师协会会议上报告了关于桥梁及闸门等的保护试验,他用焊接或螺钉连接的方法将锌块固定在铁上,以防止铁在海水中的腐蚀。他得出的结论是,在电偶电流的作用下,铁的保护效果是不容怀疑的^[3]。

约在1890年,Edison曾经进行了用外加电流对海水中的船舶实现阴极保护的试验,但是在当时他所使用的电源及阳极材料是不够完善的^[2,3]。

在本世纪二十年代,焊接技术发展很快,因之开始敷设焊接的管道干线,这就为广泛地应用阴极保护创造了条件。1928年,在美国开始了管道的阴极保护。就在这一年,Kuhn在新奥尔良(New Orleans)的管道干线上装设了第一个阴极保护装置,开辟了阴极保护在管道上实际应用的途径^[3]。

1939年,在中东巴林(Bahrein)首次用阴极保护装置对一组海中输油管道进行保护^[2]。

1945年底,在加拿大,锌牺牲阳极被广泛地应用于海军舰艇水下部分的防腐。由于船舶水下部分的腐蚀问题引起许多国家的重视,五十年代初,电化学保护开始用于造船业^[4]。

自从这些早期的工作以后,阴极保护技术得到迅速的发展和广泛的应用。

与阴极保护相比,阳极保护的应用要晚得多。1954年,Edeleanu首先提出了阳极保护,在实验室中证明了用恒电位仪可以控制腐蚀^[5]。

1958年,加拿大纸浆与造纸研究所在纸浆蒸煮锅上首次进行了阳极保护的工业应用。在六十年代,这种保护方法得到了较广泛的应用^[5]。

在我国,1965年以前,船舶的保护基本上采用纯锌牺牲阳极,由于杂质铁的影响,纯锌牺牲阳极的保护作用下降。自1965年起,开始应用三元锌牺牲阳极来防止舰船的腐蚀。到七十年代,铝合金牺牲阳极已应用于海洋设施的防腐蚀。

六十年代初,我国开始研究外加电流阴极保护方法。六十年代后期,在船舶、闸门等结构上应用了这种保护方法。到七十年代,外加电流阴极保护方法已广泛用于码头、平台等的防腐蚀。

我国地下油气管道的阴极保护始于1958年,当时仅限于小规模^[6]的试验。六十年代初,先后在新疆、大庆、四川等油气田的管道上推广应用阴极保护。现在,全国主要的油气干线,基本上采用了阴极保护^[6]。

我国在阳极保护技术的研究和应用方面,取得了不少进展。1967年,开展了碳酸氢铵生产中碳化塔阳极保护的研究及现场试验,取得良好的保护效果,并在工厂推广应用^[7]。

1972年,在三氧化硫发生器上采用恒电位阳极保护。经过长期运转表明,设备使用寿命可延长12倍以上^[7]。

1978年,在含有少量尿素的18—20%氨水贮槽上采用了恒电位阳极保护^[7]。

2.2 应用范围

目前阴极保护方法主要应用于下列介质中:

(1) 用于淡水及海水中,防止码头、船舶、平台、闸门、冷却设备等的腐蚀;

(2) 用于碱及盐类溶液中,防止贮槽、蒸发罐、熬碱锅等的腐蚀;

(3) 用于土壤及海泥中,防止管线、电缆、隧道等的腐蚀。

阴极保护方法还可防止某些金属的局部腐蚀,如孔蚀、应力腐

蚀开裂、腐蚀疲劳等。

阴极保护方法较为简便,易于实施,而且相当经济,效果较好,但不适用于酸性介质及非电解质中。

阳极保护方法主要应用于下列介质中:

(1) 用于硫酸、磷酸及有机酸中,防止贮槽、加热器、 SO_3 发生器等腐蚀;

(2) 用于氨水及铵盐溶液中,防止贮槽、碳化塔等的腐蚀;

(3) 用于纸浆中,防止蒸煮锅等的腐蚀。

阳极保护方法是效率较高又很经济的防腐蚀技术,特别适用于氧化性较强的介质中。

2.3 经济意义

电化学保护是比较经济和效率较高的防止金属腐蚀的方法。

根据发表的数据,表面没有保护层的金属结构物,进行电化学保护所需的费用约为结构物造价的1—2%;如果表面有保护层,则所需的费用仅为造价的0.1—0.2%^[3]。例如地下油气管道阴极保护费用还不到管道总投资的1%,钢桩码头阴极保护费用为码头总造价的2%左右^[3,6]。

阳极保护所需的费用要比阴极保护的高,但是由于所保护的设备本身的造价较贵,保护所需费用仅占设备造价的2%左右^[3]。

电化学保护不仅可以防止新的结构物的腐蚀,而且对旧的设施也有效,这样可以延长其寿命,而减少更换次数。

在海水及土壤中的金属结构物,往往由于腐蚀而发生开裂或穿孔,结果使结构物损坏,不能继续工作;有时因物料泄漏而污染环境,或者引起火灾,发生严重的事故。如果采用阴极保护,则可以预防这类危险事故的发生。

为了补偿金属的腐蚀损耗,要经常增加结构物的壁厚,因而使金属用量超过消耗定额。若采用可靠的电化学保护,就可以不需要增加壁厚,这样可以节省大量的金属材料。

在某些情况下,应用电化学保护,耐蚀性提高,因而就可以采

用强度高的低合金钢来制造设备，否则就要采用耐蚀的高合金钢或合金，这些材料不仅价格较贵，而且机械性能较低。

现在，电化学保护方法的优点已经得到公认，它的应用范围将日益扩大，经济效益将更为显著。

第 1 章 阴极保护原理

1. 腐蚀电池的极化

1.1 腐蚀电池

1.1.1 金属的电极电位

金属在电解质溶液中，由于金属离子从金属转移入溶液或是金属离子从溶液析出于金属表面时，在金属和溶液界面上产生的电位差称为金属的电极电位。

通常是用一个标准电极（例如氢电极，其电位定为零）测定金属电极电位的相对值。

电极电位分平衡电极电位和非平衡电极电位。

平衡电极电位是指金属浸在含有该金属离子的电解质溶液中所产生的电位差，它表示金属离子从金属转移入溶液的过程和金属离子从溶液析出到金属上的过程达到平衡：



式中 Me 表示金属， Me^{n+} 为金属离子，e 为电子。

平衡电极电位与溶液中金属本身离子的活度 ($a_{\text{Me}^{n+}}$) 之间的关系由能斯特(Nernst)公式确定：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1-2)$$

式中 E —— 溶液中金属本身离子的活度为 $a_{\text{Me}^{n+}}$ 时金属的电位；

E^0 —— 溶液中金属本身离子的活度等于 1 时金属的电位（即该金属的标准电极电位）；

R —— 气体常数，等于 $8.31 \text{ J/}^\circ\text{C}$ ；

T —— 热力学温度，K；

n ——反应的电子数；

F ——法拉第常数，等于96500C。

在 T 等于(273+25)K时，并将自然对数换成常用对数，即得

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1-3)$$

表1-1 列出金属在25°C时的标准电极电位。

表 1-1 金属在 25 °C 时的标准电极电位

电 极	$E^0, \text{V (SHE)}$	电 极	$E^0, \text{V (SHE)}$
Na/Na ⁺	-2.714	Ni/Ni ²⁺	-0.250
Mg/Mg ²⁺	-2.37	Sn/Sn ²⁺	-0.136
Be/Be ²⁺	-1.85	Pb/Pb ²⁺	-0.126
Al/Al ³⁺	-1.66	Fe/Fe ³⁺	-0.036
Ti/Ti ²⁺	-1.63	H ₂ /H ⁺	0.0
Zr/Zr ⁴⁺	-1.53	Cu/Cu ²⁺	+0.337
Mn/Mn ²⁺	-1.18	Cu/Cu ⁺	+0.521
Zn/Zn ²⁺	-0.763	Hg/Hg ₂ ²⁺	+0.789
Cr/Cr ³⁺	-0.74	Ag/Ag ⁺	+0.7991
Fe/Fe ²⁺	-0.440	Pd/Pd ²⁺	+0.987
Cd/Cd ²⁺	-0.403	Pt/Pt ⁺	+1.2
In/In ³⁺	-0.342	Au/Au ³⁺	+1.50
Co/Co ²⁺	-0.277	Au/Au ⁺	+1.7

(引自《金属腐蚀》，H. 克舍著，吴荫顺译，第二版，化学工业出版社，1984，41-42页)。

表中SHE为标准氢电极英语的缩写。当电位的单位V后面有SHE时，表示电位值是对标准氢电极而言。

在表中位于前面的金属，例如金属Na、Mg等，电位值很负，在热力学上极不稳定，腐蚀的倾向很大。而位于后面的金属，例如金属Pt、Au等，电位值很正，在热力学上很稳定，腐蚀的倾向很小。

非平衡电极电位是指金属浸在不含有该金属离子的溶液中时所产生的电位差。在这种情况下，电极上失去电子是靠某一个过程，而得到电子是靠另外一个过程。例如，铁在氯化钠溶液中，失去电子是靠 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ，而得到电子是靠 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ，建立起来的电位，并不表示哪个反应达到平衡。

非平衡电极电位一般是用试验方法测定的。表1-2列出某些金属及合金在海水中的电极电位。

表 1-2 金属在充气的流动海水中的电极电位

金 属	$E, V(SCE)$	金 属	$E, V(SCE)$
镁	-1.5	铝黄铜	-0.27
锌	-1.03	炮铜	-0.26
铝	-0.79	铜镍合金90/10	-0.26
镉	-0.7	铜镍合金80/20	-0.25
钢	-0.61	铜镍合金70/30	-0.25
铅	-0.5	镍	-0.14
焊料(50/50)	-0.45	银	-0.13
锡	-0.42	钛	-0.10
海军黄铜	-0.30	不锈钢18/8(钝态)	-0.08
铜	-0.28	不锈钢18/8(活态)	-0.53

(引自:Corrosion, Vol.1, Edited by Shreir, L. L., 2nd Ed Newnes-Butterworths, 1976 p.2: 55)

表中SCE 为饱和甘汞电极英语的缩写。

测定金属的电极电位，一般不用氢电极，而采用其他的参比电极，例如甘汞电极、银-氯化银电极、铜-硫酸铜电极等。它们的电极电位示于表1-3。

表 1-3 参比电极的电位

电 极 种 类	电 极 的 组 成	电 位, $V(SHE)$	
		$E^{0.25}$	dE/dt
饱和甘汞电极	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , 饱和KCl溶液	0.242	-0.76×10^{-3}
当量甘汞电极	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , 1N KCl溶液	0.280	-0.24×10^{-3}
海水甘汞电极	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , 人工海水	0.296	-0.28×10^{-3}
饱和氯化银电极	Ag/AgCl, 饱和KCl溶液	0.196	-1.10×10^{-3}
海水氯化银电极	Ag/AgCl, 人工海水	0.250	-0.62×10^{-3}
饱和硫酸铜电极	Cu/CuSO ₄ , 饱和CuSO ₄ 溶液	0.316	$+0.90 \times 10^{-3}$

电极电位 $E = E^{0.25} + (t - 25) dE/dt$, t : 溶液温度(°C)

(引自:金属防蚀技术便览, 日本学术振兴会编, 新版, 日刊工业新闻社, 1972, 579页)

1.1.2 腐蚀电池

将两种不同的金属浸在各自盐类的电解质溶液中，例如把锌和

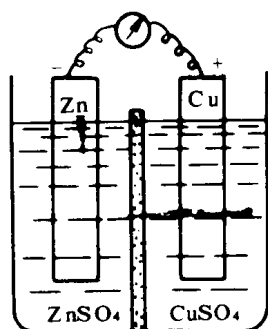
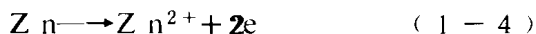


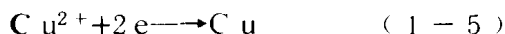
图 1-1 铜锌原电池

铜分别浸在含有锌离子和铜离子的溶液中（溶液中金属离子的活度相等，设都等于 1），用导线将锌和铜连接起来，就构成铜锌原电池（图 1-1）。

原电池工作时，在锌上进行锌的溶解：



电子沿导线流到铜上（可由线路中毫安表指针的偏转显示出来）。锌上的电荷减少，破坏了双电层（锌上带负电的电子层和溶液中带正电的金属离子层）的平衡，锌就继续溶解。在铜上进行铜离子的析出：



在溶液中，阳离子朝铜的方向迁移，阴离子朝锌的方向迁移，离子可通过隔膜。

在原电池中，进行氧化反应的电极，其电位较负，称为阳极；而进行还原反应的电极，其电位较正，称为阴极。阳极溶解，阴极不溶解。在上述原电池中，锌为阳极，铜为阴极。

在实际情况下，象铜锌原电池这样的腐蚀电池是很少的。常见的腐蚀电池有下列两类。

（1）不同金属接触并浸于同一种电解质溶液中所构成的电池。例如铁与铜在海水中接触时所构成的电池。在这种情况下，铁为阳极，进行溶解：



铜为阴极，海水中溶解的氧在阴极上还原：



（2）一种金属浸于同一种电解质溶液中，由于金属表面的电化学不均一性所构成的电池。例如：金属的化学成分不均一，杂质的电位较正时，使主体金属加速腐蚀；溶液中氧的浓度不均一，形成氧的浓差电池。与氧浓度小的溶液相接触的金属成为阳极而腐蚀。

金属的腐蚀是由于电池工作的结果：在阳极上进行金属的溶解，