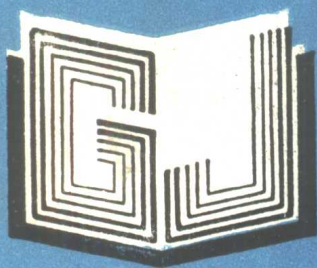


991050



高等学校教材

金属电化学保护

东北电力学院 李启中 主编

74.41

5



991050

高 等 学 校 教 材

金 属 电 化 学 保 护

东北电力学院 李启中 主编

中国电力出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了阴极保护和阳极保护技术,详细地叙述了阴极保护原理、阴极保护系统、阳极保护原理和阳极保护系统,介绍了阴极保护系统的设计和测量技术,并总结了阴极保护和阳极保护的防腐经验。

本书为高等学校应用化学专业教材,亦可作腐蚀与防护工程师及相关专业的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属电化学保护/李启中主编.-北京:中国电力出版社,1997

高等学校教材

ISBN 7-80125-309-4

I. 金… II. 李… III. 电化学保护-高等学校-教材
IV. TG174.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 04589 号

中国电力出版社出版

(北京三里河路 6 号 邮政编码 100044)

北京市地矿局印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

1997 年 10 月第一版 1997 年 10 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 9 印张 200 千字

印数 0001--1000 册 定价 8.50 元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换)

前 言

从热力学的角度看,金属腐蚀是一个自发过程($\text{Me}-ne=\text{Me}^{n+}$ $\Delta G<0$),是不可避免的。金属腐蚀给人类带来巨大的经济损失和危害,既浪费了资源和能源,又造成环境的污染。如果采取适当的防腐措施,许多腐蚀事故是可以避免的,也就是说,金属的腐蚀是可以得到控制的。因此,研究金属防腐蚀理论,推广防腐蚀的新技术,具有十分重要的意义。

目前,获得广泛应用的防腐蚀方法,主要有以下几种:

- (1) 合理选用耐腐蚀金属材料;
- (2) 金属表面保护技术;
- (3) 环境(介质)处理;
- (4) 金属电化学保护技术。

当然,良好的防腐蚀设计往往是上述诸种方法的联合使用。

作为金属防腐蚀方法之一的电化学保护技术,具有投资少、效益高的显著特点。本书阐述了电化学防腐蚀的原理和技术以及在某些领域的应用。作者有幸承担了电力工业部下达的“火力发电厂地下金属管道的阴极保护研究”课题,此成果在本书中也有叙述。

作为高等学校教材,本书宜在《金属腐蚀理论》课之后使用,约需30~40学时。此外,本书涉及工程实际的内容较多,对工程技术人员有一定的参考价值。

本书由东北电力学院李启中、张万友、罗丙清编写,李启中担任主编。李启中编写绪论、第七章、第八章,张万友编写第三至第六章,罗丙清编写第一、第二章。全书由中国科学院院士曹楚南教授主审。在编写过程中,东北电力学院张秀丽提供了大量技术资料,东北电力学院张景声及电厂化学教研室诸同志给予了很大的支持和帮助,在此致以衷心的感谢。

限于编者水平,书中难免存在许多不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者

1994年8月

目 录

前 言	
绪 论	1
第一章 物理防腐	12
第一节 概述	12
第二节 有机防腐涂层	12
第三节 保护方法的联合应用	16
第二章 阴极保护	18
第一节 阴极保护原理	18
第二节 阴极保护的基本参数	20
第三节 阴极保护的影响因素	25
第三章 阴极保护系统	30
第一节 阴极保护的分类	30
第二节 牺牲阳极	31
第三节 外加电流阴极保护	46
第四章 阴极保护系统的设计及测量技术	57
第一节 阴极保护系统的设计	57
第二节 测量技术	66
第五章 阴极保护的应用	75
第一节 阴极保护方法的选择	75
第二节 地下管道及构筑物的阴极保护	76
第三节 船舶和海上钢铁构筑物的阴极保护	85
第六章 阳极保护	99
第一节 金属钝化与阳极保护原理	99
第二节 阳极保护的基本参数	104
第三节 阴极保护与阳极保护的比较	109
第七章 阳极保护系统	110
第一节 阳极保护装置	110
第二节 阳极保护系统的设计、安装及运行	117
第八章 阳极保护的应用	121
第一节 应用范围	121
第二节 应用实例	124
主要参考文献	137

绪 论

一、金属电化学保护发展简史

一般情况下，金属腐蚀是不可避免的，而金属的电化学保护则是一种控制金属腐蚀的极好的方法。

金属腐蚀现象处处可见。人们研究发现，大多数的金属腐蚀是在电解质介质中进行的。金属在电解质介质中的腐蚀过程是电化学过程，称之为金属的电化学腐蚀。例如，桥梁在潮湿大气中的腐蚀；船体、码头或海上采油金属平台在海水中的腐蚀；金属地下管线（输油、输水或输气管线等）在土壤中的腐蚀；锅炉水冷壁管水侧的腐蚀；凝汽器铜管的腐蚀等，不胜枚举。

在电解质介质中，金属构件各部分由于某种原因产生电位差而形成腐蚀电池，这时，电位较高的部分称为阴极，电位较低的部分称为阳极。阳极金属失去电子发生氧化反应，以离子的形式进入到介质中，导致金属腐蚀。阳极金属失去的电子则通过导体转移到阴极而被氧化性物质消耗掉。如果给金属构件通以电流，则金属的电位将发生正向变化或负向变化。当金属的电位达到一定的、较低的电位值时，可使金属的腐蚀减缓，甚至停止。对于可钝化的金属，使电位达到较正值并进入钝化区后，也能使金属腐蚀大幅度减轻。这种通过外加电流使金属的电位发生改变从而防止金属腐蚀的方法，叫做金属的电化学保护法。它分为阴极保护和阳极保护两种方法。

1. 电化学保护的发展历程

汉弗雷·戴维爵士于1824年接受英国海军部的任务，开始对停泊在卡瑟姆和朴斯茅斯港内船舶的铜包层进行阴极保护研究。他用相当于铜包层面积1%的锌板对船舶进行保护，取得了很好的效果。后来他又用铸铁进行了保护试验，发现铸铁比锌板的作用时间更长，更经济。

1834年，米歇尔·法拉第仔细研究了铸铁在海水中的腐蚀现象，并发现了腐蚀速度与电流的定量关系，从而奠定了阴极保护的理论基础。

1856年，福里勒在法国汉诺威召开的一次建筑工程师协会会议上，报告了他所做的长期、广泛的实验探索的结果。他用焊接或螺钉连接的方法将锌块固定在桥梁或闸门上，以防止铁在海水中的腐蚀，并由此得出结论：“铁的有效保护毫无疑问来自电化学作用”。

很少有人知道，1890年爱迪生曾设法用外加电流对船只进行阴极保护。但是，由于没有合适的阳极材料和电源装置，他的设想未能成功。1902年K·柯恩使用外加直流电成功地实现了阴极保护。

1906年，卡尔鲁赫公务工程经理赫伯特·盖波特建起了第一个管道阴极保护厂，用一台容量为10V、12A的直流发电机保护在电车道电场受干扰的300m煤气和供水管道获得了成功。

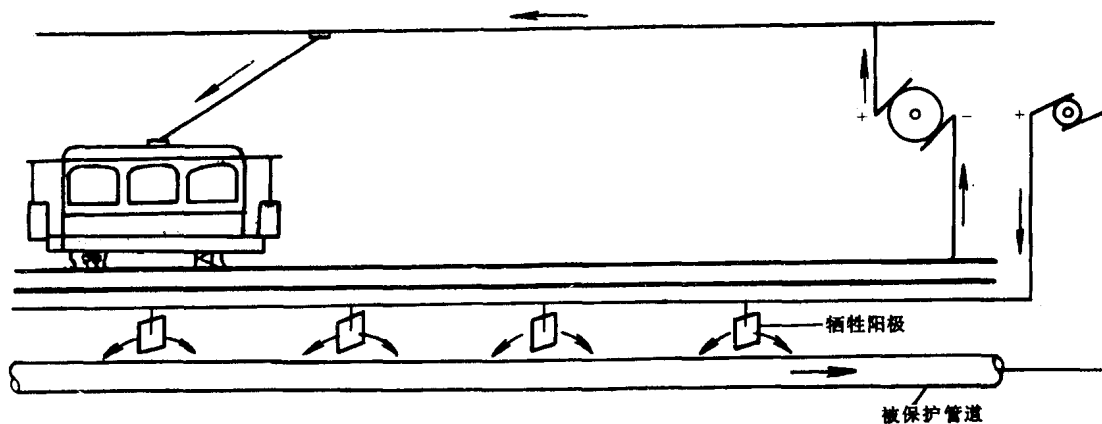


图 0-1 一项阴极保护专利简图

图 0-1 为 1908 年 H·盖波特在德国获得的专利的一项阴极保护技术的原理图。他采用的是可溶性阳极的阴极保护。1913 年秋，在日内瓦召开的一次金属学会大会上，该技术被命名为“电化学保护”。

1905 年，E·卡姆博兰德在美国对蒸汽锅炉实施了外加电流阴极保护。图 0-2 为此项技术的德国专利简图。

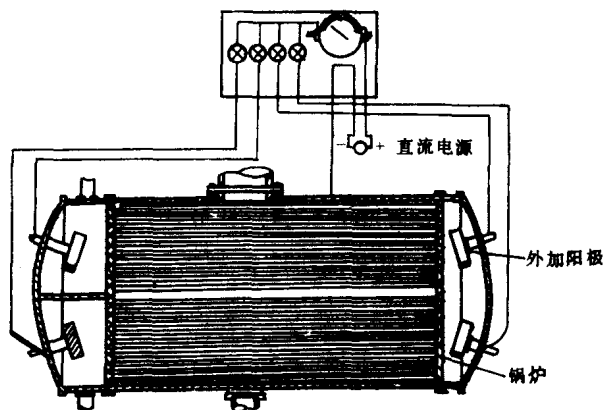


图 0-2 锅炉阴极保护专利简图

1928 年，罗伯特·J·柯恩在新奥尔良一条长距离输气管道上安装了第一台阴极保护整流器。通过试验发现， -0.85V （相对饱和硫酸铜电极）的电极电位可以防止任何形式的腐蚀。他的这一发现，为现在阴极保护技术打下了基础。

在这些早期的研究之后，阴极保护技术在世界发达国家得到迅速的发展和广泛的应用。图 0-3 是原联邦德国关于阴极保护书籍增长情况和阴极保护管道增长的情况。

在我国，20 世纪 60 年代以前，船舶的保护多数采用纯锌牺牲阳极法。由于铁等杂质的存在，保护效果受到影响。60 年代以后，开始应用三元锌牺牲阳极保护法来防止舰船的腐蚀。到 70 年代，铝合金牺牲阳极法已应用于海洋设施的防腐蚀工作上。80 年代，有关部门制

定了关于多元合金牺牲阳极法的标准。

近十几年来,我国外加电流阴极保护技术也得到了迅速发展。目前已广泛应用于地下管道、船舶、闸门、码头、平台等金属结构的防腐蚀工作上。

60年代初,随着我国石油工业的发展,出现了长距离输油管道。为了解决输油管道的腐蚀,先后在大庆、新疆、四川等油田输油管道上推广应用阴极保护技术。目前,几乎所有的油气干线上都采用了阴极保护。

在部分火力发电厂,对原水输水管道、循环水管道、汽轮机凝汽器和水泵等结构也实施了阴极保护。

与阴极保护相比,阳极保护的研究和应用要晚得多。20世纪50年代中期,人们提出了阳极保护法。在实验室中证明用恒电位仪实施阳极保护可以抑制某些体系中的金属发生腐蚀。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技术的工业应用。从此,阳极保护技术得到了迅速发展和广泛应用。

在我国,这项技术也取得了不少进展。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,取得了良好的保护效果。1972年,在三氧化硫发生器上采用了恒电位阳极保护。长时间的运行实践表明,设备寿命可延长至原来的十几倍。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,也取得了明显的效果。

2. 电化学保护的范

阴极保护的效果好,而且简单易行,目前在地下输油、输水及输气管道,地下电缆,船舶,海上采油平台,水闸和码头等方面已被广泛使用,近年来又开始应用到石油、化工、电力生产中用海水、河水冷却的设备上。在卤化物结晶槽、制盐蒸发器、浓缩硫酸盐及苛性钠的设备上采用阴极保护,可以大大减轻设备的腐蚀程度。阴极保护对防止某些金属的应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳、黄铜脱锌等特殊腐蚀也有很好的效果。

一般说来,阴极保护适用于淡水及海水、碱及盐类溶液、土壤等介质中,不适用于酸性介质及非电解质介质中。

阳极保护是一种不仅经济而且保护效率高的防腐技术,特别适用于强氧化介质的防腐蚀,目前主要应用于硫酸、磷酸、硝酸及有机酸介质中,以防止贮槽、加热器、三氧化硫发生器等腐蚀。此外,阳极保护技术还用于氨水及铵盐溶液中,防止贮槽、碳化塔等的腐蚀,以及在纸浆生产中防止蒸煮锅等的腐蚀。

3. 电化学保护的经济效益

对金属实施电化学保护是经济的。对于裸金属构筑物,阴极保护的设

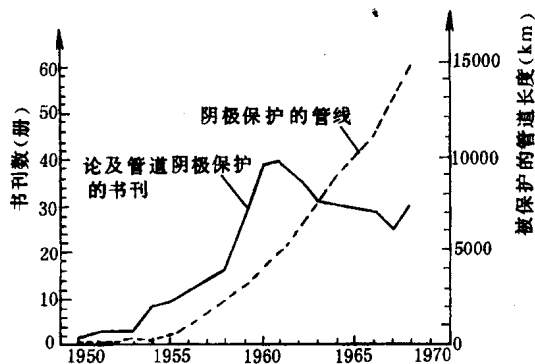


图 0-3 原联邦德国保护管道的长度和文献年产量

条没有采用阴极保护的地下管道，在不同的土壤环境中，其寿命由几年至几十年不等，但是，采用了阴极保护技术后至少可用十几年以至一百年以上。

海水和土壤中的钢构筑物常发生坑蚀。据研究表明，对于在粘土中的小型钢试片，其腐蚀率约为 0.2mm/a ，而在酸性沼泽地中约为 0.3mm/a 。因此薄壁容器、管道、船体、码头等，很容易造成穿孔腐蚀，使之不能安全运行。采用阴极保护后则可以预防这类穿孔腐蚀的发生。

为了安全，经常要增加金属构件的壁厚以给出“腐蚀裕量”，这样必然增加了金属材料的用量。如果采用阴极保护，管壁就无需加厚，不仅降低了设备费用，而且还减轻了设备的重量，这对造船工业及航运业有很大意义。

在某些情况下，如果采用阴极保护设备能具有足够的耐蚀性，则有些装置可以用高强度的非合金钢建造，否则就要采用耐蚀的高合金钢或合金。这些材料不仅造价高，而且机械性能较差。

阳极保护在技术上要比阴极保护复杂得多，所需费用也比阴极保护的高。但是，由于所保护设备本身的造价较高，保护所需费用也仅占设备造价的 2% 左右，因此阳极保护的运行费用极低，实际上可以忽略不计。

化学反应容器中的阳极保护更为重要，所产生的效益无法估量。但化学反应容器中的阳极保护技术很复杂，有待更深入的研究和开发应用。

二、电化学保护的基本原理

(一) 腐蚀原电池和极化

1. 腐蚀原电池

丹尼尔电池是人们熟悉的原电池，常用来说明金属电化学腐蚀的机理。丹尼尔电池的结构如图 0-4 所示。

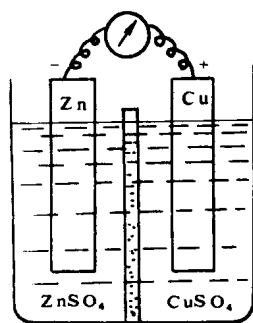
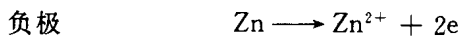


图 0-4 丹尼尔电池
结构示意图

当用导线将两个电极接通，即有电流通过时，从外电路来看，电流是从铜电极流向锌电极（电子从锌电极流向铜电极）的。铜电极称为正极，锌电极称为负极。在负极上发生氧化反应，锌以 Zn^{2+} 的形式进入溶液。锌电极上积累的电子通过导线流到铜电极。在正极发生还原反应，溶液中的 Cu^{2+} 在铜电极上析出。上述两个化学反应可表示如下：

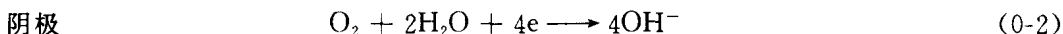
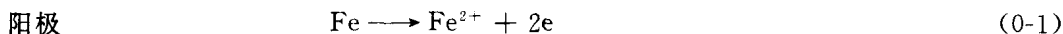


在电池工作期间，作为负极的锌片不断被腐蚀，而溶液中的 Cu^{2+} 离子则不断被还原。

在腐蚀研究中，习惯上对电池的两极用阴极、阳极命名，规定起氧化反应的为阳极，起还原反应的为阴极。按照这一规定，原电池的负极就是阳极，正极就是阴极。

在实际情况下，上述原电池是很少见的。常见的腐蚀电池有下列两类：

(1) 异金属接触电池 如铁与铜在海水中接触时所构成的电池，发生下列反应：



(2) 金属表面的电化学不均一性所构成的电池。例如金属锌在盐酸介质中的腐蚀。这一电化学腐蚀过程示意于图 0-5 中。

阴极、阳极同处在一个金属表面上，腐蚀电池的阴阳两极的形成是由于金属表面或介质的电化学性质的不均一性造成的。锌本体的电位较低，为阳极；锌中杂质的电位较高，为阴极。每一个局部阴极区都可以与邻近金属表面局部阳极区构成一个腐蚀原电池作用区，使阳极区金属不断被腐蚀。锌在盐酸介质中的原电池反应如下：

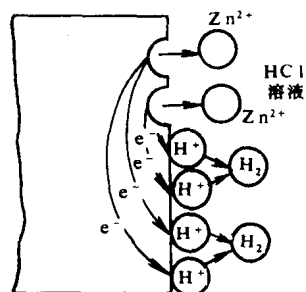
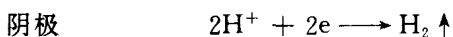
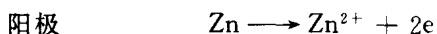


图 0-5 锌在盐酸中发生的电化学反应

2. 金属的电极电位

电子导体（金属等）与离子导体（液、固态电解质）相互接触，电荷可以在两相之间转移，这样的体系称之为电极。由于有金属以离子形式转入溶液或是金属离子从溶液中析出于金属表面的现象发生，于是，在金属与溶液的界面上产生了电位差。用一个处于平衡状态的标准电极体系（例如标准氢电极或铜/饱和硫酸铜电极）作为参比电极，可测量出这种电位差及其变化。金属电极与参比电极组成的电池的电动势称为该金属电极的电极电位。

电极电位又有平衡电极电位和非平衡电极电位之分。

当金属电极浸入到含有该金属离子的盐溶液时，由于金属离子在两相间的迁移，导致了金属/溶液界面上双电层的建立，对应的电极过程为：



式中 Me——金属；

Meⁿ⁺——金属离子；

e——电子。

当电极过程达到平衡时，电荷从金属向溶液迁移的速度与电荷从溶液向金属迁移的速度相等。这时，物质从金属向溶液迁移的速度与物质从溶液向金属迁移的速度也相等，即不仅电荷迁移量是平衡的，而且物质的迁移量也是平衡的。此时，金属获得了一个稳定的电极电位，这个电位称之为金属的平衡电极电位。

平衡电极电位的高低与金属的种类、体系的温度、溶剂的性质以及电解质溶液中金属离子的活度有关。它们之间的关系可用能斯特方程来表示：

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

式中 E——溶液中金属离子的活度为 a_{Meⁿ⁺} 时金属的电位；

E°——溶液中金属离子的活度 a_{Meⁿ⁺} = 1 时，金属的电极电位（即金属的标准电极电位）；

R ——通用气体常数, $8.314\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$;

T ——绝对温度, K ;

n ——参与反应的电子数;

F ——法拉第常数, 96500C ;

$a_{\text{Me}^{n+}}$ ——金属离子的活度;

在 25°C 时, 并将自然对数换成常用对数, 得:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

金属在 25°C 时的标准电极电位列于表 0-1 中。

表 0-1 25°C 时金属电极反应 $\text{Me} \longrightarrow \text{Me}^{n+} + ne$ 的标准电极电位

电 极	电 位 (V)	电 极	电 位 (V)	电 极	电 位 (V)
Li/Li ⁺	-3.045	Tu/Tu ³⁺	-2.28	Ni/Ni ²⁺	-0.250
Rb/Rb ⁺	-2.925	Yb/Yb ²⁺	-2.27	Mo/Mo ²⁺	-0.2
K/K ⁺	-2.925	Lu/Lu ³⁺	-2.25	Sn/Sn ²⁺	-0.136
Cs/Cs ⁺	-2.923	Sc/Sc ³⁺	-2.08	Pb/Pb ²⁺	-0.126
Ra/Ra ²⁺	-2.92	Th/Th ⁴⁺	-1.90	Fe/Fe ³⁺	-0.036
Ba/Ba ²⁺	-2.90	Np/Np ³⁺	-1.86	H ₂ /H ⁺	0.000
Sr/Sr ²⁺	-2.89	Be/Be ²⁺	-1.85	Sn/Sn ⁴⁺	+0.007
Ca/Ca ²⁺	-2.87	U/U ³⁺	-1.80	Bi/Bi ³⁺	+0.226
Yb/Yb ²⁺	-2.80	Al/Al ³⁺	-1.66	Sb/Sb ³⁺	+0.24
Na/Na ⁺	-2.714	Ti/Ti ²⁺	-1.63	As/As ³⁺	+0.3
Ac/Ac ³⁺	-2.6	Zr/Zr ³⁺	-1.53	Cu/Cu ²⁺	+0.337
La/La ³⁺	-2.52	U/U ⁴⁺	-1.50	Co/Co ³⁺	+0.418
Ce/Ce ³⁺	-2.48	Np/Np ⁴⁺	-1.354	Cu/Cu ⁺	+0.521
Pr/Pr ³⁺	-2.47	Pu/Pu ⁴⁺	-1.28	Rh/Rh ²⁺	+0.6
Nd/Nd ³⁺	-2.44	V/V ²⁺	-1.18	Tl/Tl ²⁺	+0.723
Pm/Pm ³⁺	-2.42	Nb/Nb ³⁺	-1.1	Pb/Pb ⁴⁺	+0.784
Sm/Sm ³⁺	-2.41	Cr/Cr ²⁺	-0.913	Hg/Hg ₂ ²⁺	+0.789
Eu/Eu ³⁺	-2.41	V/V ³⁺	-0.876	Ag/Ag ₂ ²⁺	+0.799
Gd/Gd ³⁺	-2.40	Zn/Zn ²⁺	-0.762	Rh/Rh ³⁺	+0.80
Tb/Tb ³⁺	-2.39	Cr/Cr ⁵⁺	-0.74	Hg/Hg ²⁺	+0.854
Mg/Mg ²⁺	-2.37	Ga/Ga ³⁺	-0.53	Pd/Pd ²⁺	+0.987
Y/Y ³⁺	-2.37	Ga/Ga ²⁺	-0.456	Ir/Ir ³⁺	+1.15
Dy/Dy ³⁺	-2.35	Fe/Fe ²⁺	-0.440	Pt/Pt ²⁺	+1.19
Ho/Ho ³⁺	-2.32	Cd/Cd ²⁺	-0.402	Au/Au ³⁺	+1.50
Am/Am ³⁺	-2.32	Mn/Mn ³⁺	-0.283	Au/Au ⁺	+1.68
Er/Er ³⁺	-2.30	Co/Co ²⁺	-0.277		

表 0-1 中金属电极电位越低, 该金属的热力学稳定性就越差, 腐蚀的倾向性就越大; 金属电极电位越高, 其热力学稳定性就越好, 腐蚀倾向性就越小。

在实际腐蚀问题中, 经常遇到的是非平衡电极电位。此时, 电极上同时存在两个或两个以上不同物质参与电化学反应。例如, 铁在氯化钠溶液中, 失去电子是靠反应式 (0-1), 而得到电子是靠反应式 (0-2), 两个电极反应都不是处于平衡态。换句话说, 即使电荷的转移处于平衡态, 物质的转移也不是处于平衡状态的。这样的电极电位称之为非平衡电极电位。

无论是平衡电极电位还是非平衡电极电位, 至今尚无法测得它的绝对电位值。现在是为地规定标准氢电极 (溶液中氢离子的活度 $a_{H^+}=1$, 氢在气相中的分压为 101325Pa 时) 的电位为零。然后, 将待测电极与标准氢电极组成原电池, 此原电池的电动势就是待测电极的电位值。表 0-2 列出某些金属及合金在海水中的非平衡电位。

表 0-2 金属在流动充气的海水中的电极电位

金 属	E (V) (SCE ^①)	金 属	E (V) (SCE ^①)
镁	-1.5	铝青铜	-0.27
锌	-1.03	炮铜	-0.26
铝	-0.79	铜镍合金 (90/10)	-0.26
镉	-0.70	铜镍合金 (80/20)	-0.25
钢	-0.61	铜镍合金 (70/30)	-0.25
铅	-0.50	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

① SCE 为饱和甘汞电极的英语缩写。

由于标准氢电极的实际制作和携带使用都不方便, 所以实际中广泛使用甘汞电极、氯化银电极、硫酸铜电极等作为参比电极。相对于参比电极的电极电位, 可以换算成相对于标准氢电极的电位。但也有不加换算直接使用的。这时必须注意所用参比电极的名称。若无特别说明, 则是相对标准氢电极的电位。表 0-3 中列出了几种常用参比电极的电位。

表 0-3 参 比 电 极

电极种类	电极的组成	电位 (V) (SHE)	
		E°_{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}
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

$$E = E_{25}^{\circ} + (t - 25)dE/dt$$

式中 t ——溶液温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

3. 腐蚀电池的极化

(1) 极化 当腐蚀电池的电极上有净电流通过时, 电极电位就会偏离没有电流通过时的电位值 (平衡电位或非平衡稳定电位值), 这种现象称之为极化。阳极电位向正方向变化的现象称为阳极极化; 阴极电位向负方向变化的现象称为阴极极化。相应的电位随电流变化曲线叫做阳极极化曲线或阴极极化曲线。

了解电极的极化现象对研究金属腐蚀与防护具有重要意义。在腐蚀原电池中, 不论是

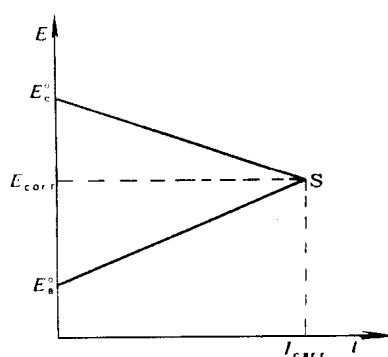


图 0-6 极化曲线图

阳极极化还是阴极极化都将使腐蚀原电池的电流减小, 即降低金属的腐蚀速度。如果没有极化作用, 或者减小电极的极化作用, 那么金属的电化学腐蚀速度就会大得多, 金属设备及材料的使用寿命将大为缩短。

(2) 腐蚀极化图 常见的艾文思 (Evans) 图就是一种腐蚀极化图。它把代表腐蚀电池特征的两条极化曲线结合在一起, 画在同一张图上, 并且忽略电位随电流变化的细节, 将极化曲线画成直线。因此, 艾文思极化图是一种简化了的腐蚀电池极化的

示意图, 如图 0-6 所示。

图中 E_a^0 -S 为阳极极化曲线, E_c^0 -S 为阴极极化曲线。 E_a^0 、 E_c^0 分别为阳极、阴极反应的平衡电位。当电极体系中总电阻等于零时, 它们相交于 S 点, 这时阳极电位和阴极电位相等, 即等于腐蚀电位 E_{corr} , 与此相应的电流 I_{corr} 为该体系理论上的最大电流。

腐蚀电池工作时, 两极发生极化, 限制了通过腐蚀电池的腐蚀电流的大小。图中极化曲线的斜率即极化率, 表示通过单位电流强度时电极电位的变化 ($\Delta E/\Delta I$) 表示电极的极化性能。电极极化的大小, 表示极化过程进行时所需驱动力的大小。因此, 利用腐蚀极化图, 可以定性说明腐蚀过程主要受哪一个因素的控制, 如图 0-7 所示。

由图 0-7 可以看出, 当极化主要发生在阴极上时, 腐蚀反应受阴极过程控制, 即腐蚀电流基本上取决于阴极的极化率。此时的腐蚀电位十分接近阳极的平衡电位 [图 0-7 中的

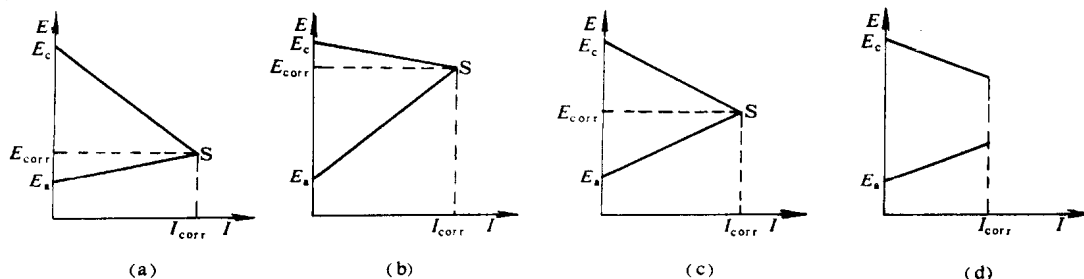


图 0-7 腐蚀速度的控制步骤

(a) 阴极控制; (b) 阳极控制; (c) 混合控制; (d) 电阻控制

(a)]。在阳极过程控制情况下, 腐蚀电流基本取决于阳极极化率, 其腐蚀电位十分接近于阴极的平衡电位 [图 0-7 中的 (b)]; 当电解质的电阻很大, 以致通过电池的电流不足以使阴、阳极发生显著极化, 这种情况称为电阻控制 [图 0-7 中的 (d)]; 实际情况往往是阴极和阳极都有某种程度的极化, 此种情况称为混合控制 [图 0-7 中的 (c)]。

金属在海水和盐类溶液中腐蚀时, 阴极上进行氧的还原过程与阳极溶解过程相比要困难得多, 所以它是控制步骤。如果氧到达阴极的速度越快, 腐蚀速度就越大。金属在电阻率较大的土壤中腐蚀时, 主要为电阻控制。

(3) 去极化 极化现象是指腐蚀电池有电流通过时, 电极过程的进行由于需要更大的驱动力, 电极电位偏离起始电位的现象。与此相反, 如果采取某些措施, 使电极反应易于进行, 就称为去极化。在阳极上发生去极化作用称为阳极去极化; 在阴极上发生去极化作用称为阴极去极化。

产生阳极去极化的原因, 一是阳极极化遭到破坏, 如酸性溶液中某些金属保护膜溶解, 再如氯离子使某些合金钢的保护膜破坏都属阳极去极化。二是金属离子加速离开金属表面, 如铜和铜合金在氨水或铵盐中生成络合离子, 使阳极附近溶液中铜离子浓度降低, 加速了金属的腐蚀。

产生阴极去极化的原因, 一是发生阴极去极化反应, 如酸性介质中的析氢反应和中性介质中的耗氧反应。二是加速了去极化物质的扩散, 如搅拌就容易使氧分子或氢离子到达阴极表面, 也容易使反应产物 (如 OH^- 和 H_2) 离开阴极表面, 从而加速阴极反应。

(二) 电位-pH 图

1. 电位-pH 图原理

电位-pH 图就是以电位 (相对于标准氢电极的电位) 为纵坐标, 以 pH 为横坐标的电化学相图。电位-pH 图是一种电化学平衡相图。与研究相平衡时的相图类似, 表示在某一电位和 pH 值条件下, 体系的稳定物态或平衡物态。

一般说来, 电位-pH 图的绘制可分为三个步骤进行:

(1) 列出有关物质的各种存在状态以及它们的标准生成自由能或标准化学电位值;

(2) 列出各有关物质之间可能发生的相互反应的方程式, 并写出其平衡关系式;

(3) 把这些平衡条件用图解法绘制在电位-pH 图上。最后加以汇总得到综合的电位-pH 图。

2. Fe-H₂O 体系的电位-pH 图

根据电位-pH 图的绘制步骤可以绘出 Fe-H₂O 体系的电位-pH 图, 如图 0-8 所示。稳定平衡固相物质为 Fe、Fe₃O₄、Fe₂O₃。

图中各条线所代表的反应及平衡关系式如下:

线①表示 Fe 转化为 Fe²⁺ 的反应为

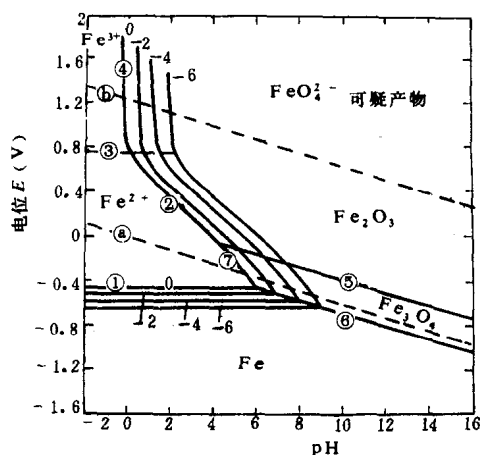
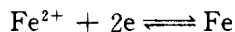


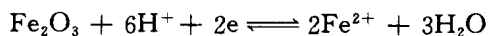
图 0-8 Fe-H₂O 体系的电位-pH 平衡图
(考虑固相物质为 Fe、Fe₃O₄、Fe₂O₃) 25℃



相应的电极电位表达式为

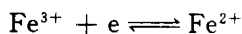
$$E = -0.44 + \frac{0.0591}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

线②表示 Fe^{2+} 与 Fe_2O_3 的反应及相应电位分别为



$$E = 0.73 - \frac{0.0591}{2} (2 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} + 6\text{pH})$$

线③表示 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 间的反应及相应电位分别为



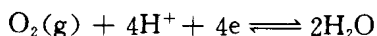
$$E = 0.77\text{V}, \quad (a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{Fe}^{3+}} \text{ 时})$$

线④表示 Fe^{3+} 与 Fe_2O_3 的反应（无电子传递）为



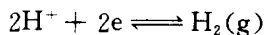
$$\text{pH} = 1.8, \quad (a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6} \text{mol/L 时})$$

线⑤表示 O_2 和 H_2O 的电化学反应：



$$E = 1.229 - 0.0591\text{pH}$$

线⑥是 H^+ 的电极反应



$$E = -0.0591\text{pH}$$

线⑤的上方是 O_2 的稳定区，线⑥的下方是 H_2 的稳定区，而线⑤和⑥之间的区域是 H_2O 的稳定区。

如果把 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的浓度以 10^0 、 10^{-2} 、 10^{-4} 、 10^{-6}mol/L 代入，则可以得到以数字 0、-2、-4、-6 表示的一族平行线。

电位-pH 图汇集了金属腐蚀体系中的热力学数据，并以简明的方法指出了金属在不同的 pH 值或不同的电位下可能出现的情况，从而提示人们借助于控制电位或改变 pH 值，达到防止金属腐蚀的目的。

必须指出，理论上的电位-pH 图是有其局限性的。

(三) 电化学保护原理

以金属铁为例来说明电化学保护的原理。

首先考虑一下简化的 $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ 体系的电位-pH 图（见图 0-9）。该图是以平衡金属离子浓度等于 10^{-6}mol/L 作为金属发生腐蚀与否的分界线的。

图上有以下三个区域：

(1) 不敏感区 在此区包括的 pH 和电位范围内，金属处于热力学稳定状态，不发生腐蚀。

(2) 腐蚀区 在此区的 pH 和电位范围 p ，稳定存在的是可溶性离子、络离子，这时金属处于不稳定状态，可能发生腐蚀。

(3) 钝化区 在此区的 pH 和电位范围内，生成稳定的固态氧化物、氢氧化物等。金属处在钝化区，是否发生腐蚀取决于所生成的固态膜是否具有保护性，即是否能阻碍金属的进一步溶解。

从对 Fe-H₂O 体系的电位-pH 图进行分析可以看到，要保护铁在水溶液中不受腐蚀，可以采取以下两种措施：

(1) 使 Fe 的电极电位向负方向变化，进入不敏感区。这时 Fe 就处在热力学稳定状态，从而达到防止腐蚀的目的。要将

铁的电极电位降低，可以用一种在电解质中更活泼，即电位更低的金属，如用锌、镁或铝等金属或合金与铁相偶联，或把铁与一外加直流电源的负极相连，使铁作为阴极而被保护。

(2) 使 Fe 的电极电位向正方向变化，进入钝化区，形成保护性钝化膜，从而达到防止金属铁发生腐蚀的目的。

实现电位正移的方法有两种。第一种方法是把铁与外电源正极相连，使其电位正移进入钝化区；第二种方法是在电解质中添加氧化性物质。如图 0-9 所示，把铁的电极电位由 C 点正移到 C' 点或负移到 C' 点，均可使金属铁达到保护的目的。

以上所述就是防止金属铁发生腐蚀的电化学保护原理。使金属的电极电位负移进入不敏感区从而防止金属腐蚀的方法称为阴极保护法；使金属的电极电位正移进入钝化区从而使金属腐蚀速度降低的方法称为阳极保护法。

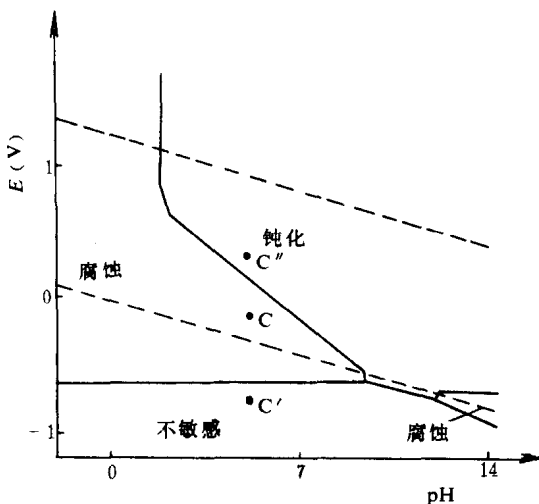


图 0-9 简化的 Fe-H₂O 体系电位-pH 图

第一章 物 理 防 腐

第一节 概 述

金属的防腐技术一般分为两种,即化学(包括电化学)法和物理法。在金属防腐中,化学法中的阴极保护占有重要的地位,它对金属的腐蚀反应产生积极的影响。与此相反,物理防腐则是通过表面的绝缘把需要保护的表面和腐蚀性介质隔开。现有的化学(包括电化学)和物理方法均能单独使用。但把两种方法结合起来则有许多优点,而且,在许多情况下是必要的。化学保护与物理防腐互为补充,只有这样防腐才是最经济的。未经表面绝缘处理的裸露金属管道可以进行阴极保护,但是,需要大量的保护电流,并且安装和运行费用都很高。如果辅之物理防腐,则可大大降低成本,又可以延长被保护金属管道的寿命。

本章主要论述的是阴极保护(电化学法)和表面涂层(物理防腐)的结合法。关于涂层,主要讨论有机涂层材料。所谓有机涂层是指有机涂料涂敷于金属表面所形成的保护膜层。早期大多采用植物油和称作漆的植物分泌物作为涂料的主要成分,也俗称油漆层。随着有机合成工业的发展,现有的有机涂层主要由合成树脂、颜料、填料等组成。

所有涂层的共同目的都是将保护表面和腐蚀性介质隔开。当然,绝对的隔开是不可能的,因为一切有机物质都不同程度地吸水和透气。

第二节 有 机 防 腐 涂 层

一、有机防腐涂层的保护作用

有机防腐涂层的保护性一般基于三个方面的作用。

(1) 屏蔽作用 涂层作为屏障将金属表面与外界环境隔开,阻止腐蚀介质(如水、水蒸气、盐雾、腐蚀性气体等)对金属的作用。屏蔽作用主要与漆膜的透气性和渗水性有关。一般说来,漆膜透气性越小,水分子越不容易渗透过漆膜,漆膜的屏蔽作用就越大。漆膜的透气性主要决定于树脂本身,加入的颜料和填料亦可降低漆膜的透气性。

(2) 缓蚀作用 涂层的缓蚀为借涂料内部的化学组分与金属反应,使金属表面钝化或形成保护膜,阻止外界介质渗透而引起腐蚀。如磷化底漆中的磷酸,就可在金属表面形成磷酸盐,并与铬-缩丁醛树脂的络合物联成一体而形成一层防护膜。又如底漆中的铬酸盐,遇水会释放出铬酸离子,在轻金属表面形成钝化膜而起缓蚀作用。

(3) 电化学作用 利用涂料组份中的某些比主体金属电位更低的金属起牺牲阳极保护作用。如在涂料中使用高纯度锌粉,因锌的标准电位(-0.762V)比钢的更低,故能起牺牲阳极保护作用。锌的腐蚀产物是盐基性氯化锌,它可以填满漆膜的空隙,使漆膜更加紧密,从而大大降低腐蚀速度。