

电力设备金属材料 腐蚀与防护技术

梁永纯 聂铭 马元泰 林介东 钟万里 等 编著

非
外
借



中国电力出版社

CHINA ELECTRIC POWER PRESS

电力设备金属材料 腐蚀与防护技术

梁永纯 聂 铭 马元泰 林介东 编著
钟万里 董重里 黄 丰



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书以材料学和腐蚀学为基础,并结合作者及其研究团队在电力系统工作的经验,对电网系统中常用金属材料及涂镀层的大气腐蚀行为和机理进行了全面的阐述和总结。主要介绍了电化学腐蚀的理论基础,表述了材料服役的大气环境的气候特点及其腐蚀等级,系统探讨了大气腐蚀形态及评价方法;深入全面地阐明了电网系统常用的铜和铜合金、铝和铝合金的大气腐蚀行为及其影响因素,并对常用的各种功能性涂镀层的大气腐蚀规律进行了探讨;最后,对电网系统运行中发生的腐蚀案例进行了详尽的分析。

本书对从事腐蚀与防护的研究人员和工程技术人员具有参考价值,还可作为从事材料科学研究的科研人员及高等学校相关专业高年级本科生及研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电力设备金属材料腐蚀与防护技术/梁永纯等编著. —北京:中国电力出版社,2017.10
ISBN 978-7-5198-1063-4

I. ①电… II. ①梁… III. ①电力设备—电工材料—金属材料—防腐 IV. ①TM2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第196181号

出版发行:中国电力出版社

地 址:北京市东城区北京站西街19号(邮政编码100005)

网 址:<http://www.cepp.sgcc.com.cn>

责任编辑:郑艳蓉(010-63412379)

责任校对:李楠

装帧设计:左铭

责任印制:蔺义舟

印 刷:北京雁林吉兆印刷有限公司

版 次:2017年10月第一版

印 次:2017年10月北京第一次印刷

开 本:787毫米×1092毫米 16开本

印 张:9.25

字 数:109千字

印 数:0001—1500册

定 价:38.00元

版 权 专 有 侵 权 必 究

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

前 言

金属与周围介质由于化学或电化学作用而遭到破坏，这种现象称为腐蚀。金属材料的腐蚀在热力学上是自发的过程。据分析，世界钢铁和设备因腐蚀造成的损失占钢铁年产量的 1/3，如此多的钢铁变成了无用的铁锈，无论对资源或能源来说都是一种巨大的损失。因此，如何运用科学技术，经济而安全地防止、控制或减轻钢铁材料的腐蚀，对于我国的经济建设和发展具有重大意义。

随着我国经济的飞速发展，对于电力的需求与日俱增，输电容量和输电线路长度不断增加，在很大程度上促进了电网技术的不断进步，使得更高电压等级的电网不断拓展，相继出现了 500、750kV 和 1000kV 输电线路。电网的快速发展也带动了相关材料技术的发展，并对材料的各种性能提出了更高的要求。输电线路长期在各种大气环境下运行，受风吹日晒、雨水侵蚀等各种恶劣环境作用，其中导线、地线、金具、杆塔等金属部件在腐蚀环境中普遍发生了严重的腐蚀，对输电线路的安全运行构成重大隐患，将直接影响输电系统的可靠性和用电网络的安全保障。因此，开展输电线路部件的大气腐蚀及其防护技术的研究日益受到相关部门的高度重视。

在电力设备中，大量使用镀锌钢、铜、铝、不锈钢等金属材料，以及镀锌、镀镍、镀铬和镀银等功能镀层，还有大量的有机涂层和橡胶材料，这些材料在不同环境的大气腐蚀性相差很大，必须根据不同的气候环境，进行合适的材料及防护工艺的选择、在役阶段的腐蚀评估，以及二次防护工艺选择

及验收。因此，对输变电金属设备的腐蚀防护问题制定一些技术措施和对策，对不同腐蚀环境下选用何种金属、采用何种防腐方法进行指引，应用于采购设备的技术规范和电力设备、设施的运行维护中，既降低维护成本，又保证电网安全。

本书以材料学和腐蚀学为基础，并结合作者及其研究团队在电力系统工作的经验，对电力系统中常用金属材料及涂镀层的大气腐蚀行为和机理进行了全面的阐述和总结。主要介绍了电化学腐蚀的理论基础，表达了材料服役的大气环境的气候特点及其腐蚀等级，系统探讨了大气腐蚀形态及评价方法；深入全面地阐明了电力系统常用的铜和铜合金、铝和铝合金的大气腐蚀行为及其影响因素，并对常用的各种功能性涂镀层的大气腐蚀规律进行了探讨；最后，对电力系统运行中发生的腐蚀案例进行了详尽的分析。

本书对从事腐蚀与防护的研究人员和工程技术人员具有参考价值，还可作为从事材料科学研究的科研人员及高等学校相关专业高年级本科生及研究生的参考书。

由于作者水平和时间有限，不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

2017年9月

目 录

前 言

第一章 电化学腐蚀概论	1
第一节 概述	1
第二节 腐蚀速率与极化作用	2
第三节 极化曲线	5
第四节 极化的原因及类型	6
第五节 电化学极化	11
第六节 浓差极化	19
第二章 大气环境的特征及其腐蚀性等级	28
第一节 大气腐蚀的基本特征	28
第二节 环境因素对材料大气腐蚀的影响	30
第三节 大气环境的分类和腐蚀等级	33
第三章 金属材料的腐蚀形态及评价方法	44
第一节 自然环境下金属材料的腐蚀形式及防护措施	44

第二节	材料大气环境腐蚀试验方法	51
第三节	大气腐蚀试验结果的评价	60
第四节	金属涂镀层性能的评价方法	65
第四章	电网设备常用金属材料及其大气腐蚀	71
第一节	铜及铜合金的大气腐蚀	71
第二节	铝及铝合金的大气腐蚀	74
第三节	大气腐蚀的影响因素	79
第五章	电网设备的金属保护层及其大气腐蚀	82
第一节	防腐镀层	82
第二节	导电镀层	90
第三节	耐磨镀层	92
第六章	电网运行中的金属材料腐蚀案例及分析	94
附录	变电站金属材料腐蚀防护技术导则 (DL/T 1425—2015)	125
参考文献	141



第一章

电化学腐蚀概论

第一节 概 述

电化学动力学是研究非平衡体系的电化学行为及动力学过程的一门科学，自 20 世纪 40 年代起发展起来，它的应用非常广泛，涉及能量转换（从化学能、光能转化为电能）、金属的腐蚀与防护、电解以及电镀等领域，特别在探索具有特殊性能的新能源和新材料时，电化学动力学更是展现出它的重要性，其理论研究对电化学腐蚀的发展也起着显著的作用。

电化学腐蚀动力学的研究内容主要是探讨电化学动力学的理论在金属腐蚀与防护领域中的应用，研究范围主要有金属电化学腐蚀的电极行为与机理、金属电化学腐蚀速度及其影响因素等。例如，铝的化学性质非常活泼，其标准电极电位为 $-1.67\text{V}/\text{SHE}$ 。从热力学角度分析，在潮湿的空气和电解质溶液中，铝及铝合金理应发生快速的腐蚀反应，但在实际服役环境中铝合金变得相当稳定。这种矛盾的现象并不是说明热力学原理在金属腐蚀与防护领域中存在局限，而是铝及铝合金在实际的腐蚀过程中电极反应的阻力增

大，使得腐蚀速度大幅度下降所致，这些都是腐蚀动力学因素在起作用。此外，氢去极化腐蚀、氧去极化腐蚀、金属的钝化及电化学保护等有关内容也都是以电化学腐蚀动力学的理论为基础的。电化学腐蚀动力学在金属腐蚀与防护的研究中具有重要的意义。

第二节 腐蚀速率与极化作用

电化学腐蚀的本质实际上是两种材料间的原电池反应，腐蚀的金属作为电池的阳极发生溶解反应，因此，电化学腐蚀速率可以用阳极电流密度表示。在含有 3%氯化钠溶液的烧杯中，用导线连接面积为 10cm^2 的铜片和锌片，用电流表测试回路电流，这样就构成一个腐蚀电池，如图 1-1 所示。

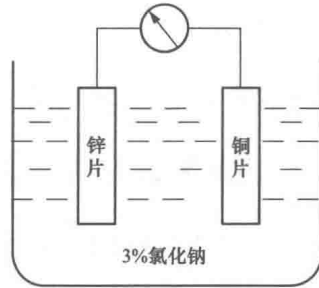


图 1-1 腐蚀电池示意图

铜和锌在该溶液中的开路电位分别为 $+0.05\text{V}/\text{SHE}$ 和 $-0.83\text{V}/\text{SHE}$ ，外电路电阻 $R_w = 110\Omega$ ，内电路电阻 $R_n = 90\Omega$ 。外电路接通前，电流为零。

在外电路接通的瞬间，起始电流可根据欧姆定律计算得出，即

$$I_s = \frac{\varphi_c^\circ - \varphi_a^\circ}{R} = \frac{0.05 - (-0.83)}{110 + 90} = 4.4 \times 10^{-3} (\text{A})$$

式中 I_s ——起始电流，A；

φ_c° ——阴极（铜）的开路电位，V/SHE；



φ_a° ——阳极（锌）的开路电位，V/SHE；

R ——总电阻， Ω 。

在达到最大值后，电流迅速减小，经过数分钟后到一个稳定的电流值 $I_w = 1.5 \times 10^{-4}$ A。根据欧姆定律可知，电池两电极间的电位差和总电阻是影响电流强度的主要因素，因此腐蚀电池开始作用后，其电流会减少。因为电池接通后，总电阻保持不变，所以导致电流减小的因素只能是电极电位差发生了变化。

电极极化的电位-时间曲线如图 1-2 所示。当电路接通后，阴极的电位逐渐降低；当电流减小到稳定值时，电极电位差降低到 $(\varphi_c - \varphi_a)$ ， φ_c 和 φ_a 分别为电流稳定时阴极和阳极的有效电位。由于 $(\varphi_c - \varphi_a)$ 比 $(\varphi_c^\circ - \varphi_a^\circ)$ 小得多，所以，在总电阻不变的情况下，稳定电流值必然比起始电流值小很多。

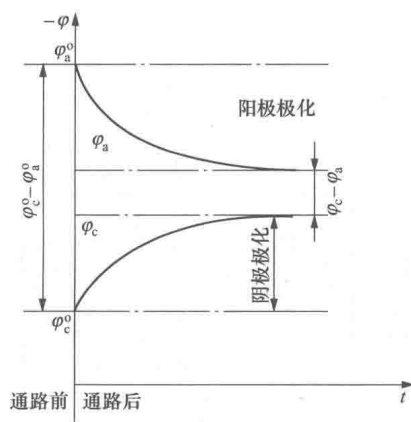


图 1-2 电极极化的电位-时间曲线

电极上有（净）电流流过时，电极电动势偏离其平衡值，此现象称作极化。根据电流的方向又可分为阳极化和阴极化。当通过电流时阳极电位向正的方向移动的现象称为阳极极化。当通过电流时阴极电位向负的方向移动的现象称为阴极极化。

从原电池的外部电路来看，电流均是从阴极流出，流入阳极，因此，流出阴极的电流为阴极极化电流，而流入阳极的电流称为阳极极化电流。在同一个电池系统中，阴极极化电流和阳极极化电流大小相等但方向相反。

凡是能消除或减弱阳极和阴极的极化作用的电极过程均称为去极化过程。相应的有阳极的去极化和阴极的去极化作用。能消除或减弱极化作用的物质称为去极化剂。极化现象的本质在于电子的迁移（当阳极极化时电子离开电极，当阴极极化时电子流入电极）比电极反应及其有关的连续步骤完成得快。

腐蚀电池极化示意图如图 1-3 所示，如果在进行阳极反应时，金属离子转入溶液的速度落后于电子从阳极流入外电路的速度，那么在阳极上就会积累起过剩的正电荷而使阳极电位向正的方向移动；在阴极反应过程中，如果反应物来不及与流入阴极的外来电子相结合，则电子将在阴极积累而使阴极电位向负的方向移动。

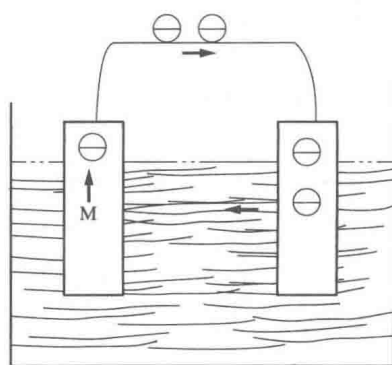


图 1-3 腐蚀电池极化示意图

显然，从控制腐蚀的角度，总是希望增强极化作用用以降低腐蚀速度。但是对于电解过程和电化学腐蚀加工来说，为了减少能耗却常常力图强化去极化作用。用作牺牲阳极保护的材料也是要求极化性能越小越好。



第三节 极化曲线

以电极电位为纵坐标、以电极上通过的电流为横坐标获得的曲线称为极化曲线。它表征腐蚀原电池反应的推动力电位与反应速度电流之间的函数关系。直接从实验测得的是实验极化曲线。而构成腐蚀过程的局部阳极或者局部阴极上单独电极反应的电位与电流关系称为真实极化曲线，即理想极化曲线。极化曲线分为四个区，即活性溶解区、过渡钝化区、稳定钝化区、过钝化区。极化曲线可用实验方法测得。分析研究极化曲线，是解释金属腐蚀的基本规律、揭示金属腐蚀机理和探讨控制腐蚀途径的基本方法之一。

为了探索电极过程机理及影响电极过程的各种因素，必须对电极过程进行研究，其中极化曲线的测定是重要方法之一。在研究可逆电池的电动势和电池反应时，电极上几乎没有电流通过，每个电极反应都是在接近于平衡状态下进行的，因此电极反应是可逆的。但当有电流明显地通过电池时，电极的平衡状态被破坏，电极电动势偏离平衡值，电极反应处于不可逆状态，而且随着电极上电流密度的增加，电极反应的不可逆程度也随之增大。

金属的阳极过程是指金属作为阳极时在一定的外电动势下发生的阳极溶解过程，即



此过程只有在电极电动势大于其热力学电动势时才能发生。阳极的溶解速度随电位变正而逐渐增大，这是正常的阳极溶出，但当阳极电动势正到某一数值时，其溶解速度达到最大值，此后阳极溶解速度随电动势变正反而大幅度降低，这种现象称为金属的钝化现象。图 1-4 中曲线表明，从 A 点开



始,随着电位向正方向移动,电流密度也随之增加,电动势超过 B 点后,电流密度随电动势增加迅速减至最小,这是因为在金属表面产生了一层电阻高、耐腐蚀的钝化膜。 B 点对应的电动势称为临界钝化电动势,对应的电流称为临界钝化电流。电动势到达 C 点以后,随着电动势的继续增加,电流却保持在一个基本不变的很小的数值上,该电流称为维钝电流,直到电动势升到 D 点,电流才又随着电动势的上升而增大,表示阳极又发生了氧化过程,可能是高价金属离子产生也可能是水分子放电析出氧气, DE 段称为过钝化区。

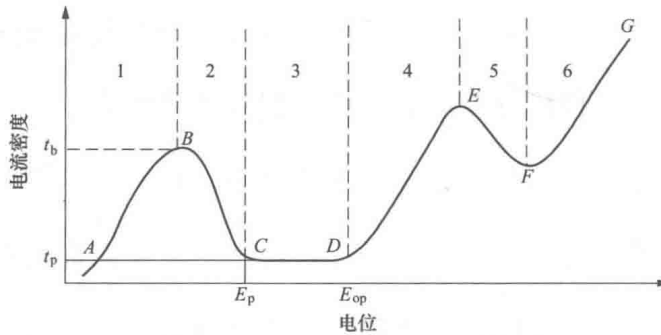


图 1-4 典型的阳极极化曲线

第四节 极化的原因及类型

一、平衡电极反应及其交换电流密度

电极反应就是伴随着两类导体相之间的电量转移而在两相界面上发生的氧化态物质与还原态物质互相转化的反应。如果用 O 代表氧化态物质, R 代表还原态物质,则任何反应都可以写为如下通式,即



当电极反应按式(1-1)正向即按还原方向进行时,则称此电极反应为阴极反应;当电极反应按式(1-1)逆向即按氧化方向进行时,则称这个电极反应为阳极反应。根据法拉第定律,在任何电极反应中,反应物质变化的量与转移的电量之间有着严格的等当量关系。因此,电极反应的速度——相界面上单位面积上的阴极反应或阳极反应的速度——可用电流密度表示。式(1-1)中的 i_c 和 i_a 分别称为该电极反应的阴极反应电流密度和阳极反应电流密度,简称阴极电流密度和阳极电流密度。任何一个电极反应都有它自己的阴极电流密度和阳极电流密度。

如果在一个电极表面上只进行式(1-1)所表示的一个电极反应,当这个电极反应处于平衡时,其电极电位就是这个电极反应的平衡电位,其阴极反应和阳极反应的速度相等,即

$$\overrightarrow{i_c} = \overleftarrow{i_a} = i^{\circ}$$

i° 是与 i_c 和 i_a 的绝对值均相等的电流密度,称为电极反应的交换电流密度,它表征平衡电位下正向反应和逆向反应的交换速度。任何一个电极反应处于平衡状态时都有它自己的交换电流密度。交换电流密度是电极反应的主要动力学参数之一。

当电极反应处于平衡状态时,虽然在两相界面上微观的物质交换和电量交换仍在进行,但因为正向和逆向的反应速度相等,所以电极体系不会出现宏观的物质变化,没有净反应发生,也没有净电流出现。因此,当金属与含有其离子的溶液构成的电极体系处在平衡状态时,这种金属是不会腐蚀的,即平衡的金属电极是不发生腐蚀的电极。孤立的平衡电极,当它们单独存在



时，既不表现为阳极也不表现为阴极，或者说是没有极化的电极。

二、平衡电极的极化及其过电位

当有净电流通过平衡电极时，其正向反应和逆向反应的速度不再相等，其电极电位将偏离平衡电位。这个净电流可以是外部电源供给的，也可以是包含该电极的原电池产生的。

与 i_c 和 i_a 不同，净电流是可以接在外电路中的测量仪表直接测量的，故又称为外电流。显然，流经任何两个平衡电极的外（净）电流应是 i_c 和 i_a 的差值。

对任何一个电极反应，当 $i_a > i_c$ 时，外电流密度称为净阳极电流密度或阳极极化电流密度，该电极进行的是阳极反应，即

$$i_a = \overleftarrow{i_a} - \overrightarrow{i_c}$$

当 $i_a < i_c$ 时，外电流密度称为净阴极电流密度或阴极极化电流密度，该电极进行的是阴极反应，即

$$i_a = \overrightarrow{i_c} - \overleftarrow{i_a}$$

对平衡电极来说，当通过外电流时其电极电位偏离平衡电位的现象称为平衡电极的极化。外电流为阳极极化电流时，其电极电位向正的方向移动，称为阴极极化；外电流为阴极极化电流时，其电极电位向负的方向移动，称为阳极极化。为了明确表示出由于极化使其极电位偏离平衡电位的程度，把某一极化电流密度下的电极电位 φ 与其平衡电位 φ_e 间之差的绝对值称为该电极反应的过电位，以 η 表示。阳极极化时，电极反应为阳极反应，过电位为

$$\eta_a = \varphi - \varphi_e$$



阴极极化时，电极反应为阴极反应，过电位为

$$\eta_c = \varphi_c - \varphi$$

根据这样的规定，不管发生阳极极化还是阴极极化，电极反应的过电位都是正值。

过电位实质上是进行净电极反应时，在一定步骤上受到阻力所引起的电极极化而使电位偏离平衡电位的结果。因此，过电位是极化电流密度的函数，只有给出极化电流密度的数值，与之对应的过电位才有意义。

应当注意，极化与过电位是两个不同的概念。只有当电极上仅有一个电极反应并且外电流为零时的电极电位就是这个电极反应的平衡电位时，极化的绝对值才等于这个电极反应的过电位值。当一个电极的静止电位（外电流为零时的电极电位常称为静止电位）为非平衡稳定电位时，该电极极化的绝对值与这个电极上发生的电极反应的过电位值并不相同。因为对于一个非平衡稳定电极体系来说，在其电极表面上至少有两个电极反应同时进行，虽然总的看来没有外电流进出电极，但实际上它表面进行的不同反应之间已经互相极化，即它已经是极化了的电极。

三、极化的原因及类型

由于极化作用能降低电化学腐蚀的速度，所以探讨极化作用的原因及其影响因素，对于金属腐蚀与防腐的研究具有重要意义。

电极反应的速度与其他化学反应的速度一样，是由各种不同的物理和化学的因素决定的。

1 个电极反应进行时，在最简单的情况下，也至少包含下列 3 个主要的互相连续的步骤：



(1) 在电极材料是固态金属的情况下，当反应物由相的内部向相界面反应区运动时，主要是溶液相中的反应物向电极表面运动，称为液相传质步骤。

(2) 反应物在电极表面进行得电子或失电子的反应而生成产物的步骤称为电子转移步骤或电化学步骤。

(3) 产物离开电极表面向溶液相内部传输的过程称为液相传质步骤，或产物形成新相（气体或固体）的过程称为生成新相步骤。

其中步骤（2）往往是最复杂也是最主要的步骤。有时在步骤（1）和步骤（2）之间还可能存在反应前的表面转化步骤，在步骤（2）和步骤（3）之间存在反应后的表面转化步骤。

总之，任何一个电极反应的进行都要经过一系列互相连续的步骤。在稳态条件下，连续进行的各串联步骤的速度都相同，等于整个电极反应过程的速度。因此，如果这些串联步骤后有一个步骤所受到的阻力最大，其速度就要比其他步骤慢得多，但整个电极反应的速度都应当与这个最慢步骤的速度相等，而且整个电极反应所表现的动力学特征与这个最慢步骤的动力学特征相同。这个阻力最大的、决定整个电极反应过程速度的最慢的步骤称为电极反应过程的速度控制步骤，简称控制步骤。

电极极化的原因及类型是与控制步骤相关联的。电极的极化主要是电极反应过程中控制步骤所受阻力的反映。根据控制步骤的不同，可将极化分为两类：电化学极化和浓度极化。

如果电极反应所需的活化能较高，因而使步骤（2）的速度变得最慢，使之成为整个电极反应过程的控制步骤，由此导致的极化称为电化学极化。

如果电子转移步骤很快，而反应物从溶液相中向电极表面运动或产物自