

● 高等学校教学用书 ●

# 金属防腐蚀技术

吴继勋 主编

GAODENG  
XUEXIAO  
JIAOXUE  
YONGSHU



冶金工业出版社

高等学校教学用书

# 金属防腐蚀技术

北京科技大学 吴继勋 主编

北京

冶金工业出版社

1998

### 图书在版编目(CIP)数据

金属防腐蚀技术/吴继勋主编. —北京:冶金工业出版社,1998.9

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-2189-0

I. 金… II. 吴… III. 金属-防腐-高等学校-教材  
IV. TG174.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 09579 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

北京顺义兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 15.5 印张; 357 千字; 235 页; 1-1500 册

21.20 元

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

## 前 言

《金属防腐蚀技术》是一本全面介绍金属腐蚀控制理论及防止腐蚀破坏技术的教材。

自本世纪 60 年代以来,随着石油、化工、汽车、家电及城市建筑的发展,金属材料使用量增加,对其寿命及防护装饰性能提出了更高的要求,促使广大科技工作者开展了广泛的研究与开发工作,至本世纪 80 年代逐渐形成较为系统的金属腐蚀控制理论与技术。本书在总结前人工作基础上,根据北京科技大学金属腐蚀与防护专业“金属保护学”课程教学大纲,通过历届教学实践,经过不断总结、修改和创新编写而成。其中许多内容是作者及同事们多年教学和科研工作的总结,各章内容对该领域的防腐蚀技术进行了全面论述,注重基础理论,体现简明实用的特点,亦反映了防腐蚀技术的发展与工业的进步以及国际最新成就。例如,金属覆盖层一章介绍了目前国内外蓬勃发展的大型电镀锌及合金,热镀锌及合金,电镀锡及无锡镀的技术与应用。此外,为了适应社会主义市场经济发展的需要,介绍了防腐蚀经济学的有关内容,以便使防腐工作者,能从各种防腐蚀方法中选择最经济、最有效的防腐蚀方法。因此,本专著既可作为高等学校材料、化工类和机械类专业的金属防腐蚀技术教科书,也可用做有关工程技术人员,特别是从事防腐蚀技术人员的参考书。

本书包括四部分内容:电化学保护(第 2、3 章);缓蚀剂(第 4 章);金属及非金属涂镀层(第 5、6、7 章);防护设计与腐蚀经济管理(第 8、9 章)。

本书由北京科技大学材料学院吴继勋(1、5、7、9 章)、李久青(2、3 章)、孙冬柏(4、8 章)和高瑾(6 章)合作编写而成,由吴继勋担任主编。在编写本书过程中,表面科学与腐蚀工程系许多同事给予了热情的帮助和支持,顺致谢意。

北京化工大学左禹教授和北京科技大学杨德钧教授审阅了全书,提出了许多宝贵建议,在此表示由衷的感谢。

鉴于作者们的水平所限,编写时间仓促,对书中疏漏和错误之处,望广大读者给予批评和指正。

编 者

1998 年 2 月

# 目 录

|                              |      |
|------------------------------|------|
| <b>1 绪 论</b> .....           | (1)  |
| <b>1.1 腐蚀的危害性</b> .....      | (1)  |
| 1.1.1 经济损失 .....             | (1)  |
| 1.1.2 资源损失 .....             | (1)  |
| 1.1.3 道义的损失 .....            | (1)  |
| <b>1.2 防护的重要性</b> .....      | (2)  |
| 1.2.1 防护的科学性 .....           | (2)  |
| 1.2.2 管理与教育 .....            | (2)  |
| <b>1.3 防护的基本原理</b> .....     | (3)  |
| 1.3.1 提高金属材料本身的抗蚀性 .....     | (3)  |
| 1.3.2 改变环境 .....             | (3)  |
| 1.3.3 从电化学角度进行防护 .....       | (3)  |
| 1.3.4 使材料与腐蚀介质隔开 .....       | (3)  |
| 1.3.5 改进设计 .....             | (4)  |
| 习题 .....                     | (4)  |
| <b>2 阴极保护技术基础</b> .....      | (5)  |
| <b>2.1 电化学保护概述</b> .....     | (5)  |
| <b>2.2 阴极保护原理</b> .....      | (6)  |
| 2.2.1 基本原理 .....             | (6)  |
| 2.2.2 实施阴极保护的两种方法 .....      | (7)  |
| 2.2.3 阴极保护的应用范围 .....        | (8)  |
| <b>2.3 阴极保护参数</b> .....      | (9)  |
| 2.3.1 电位标准 .....             | (9)  |
| 2.3.2 保护电流密度 .....           | (10) |
| 2.3.3 最佳保护参数 .....           | (10) |
| <b>2.4 牺牲阳极</b> .....        | (11) |
| 2.4.1 对牺牲阳极性能的一般要求 .....     | (11) |
| 2.4.2 常用牺牲阳极材料 .....         | (12) |
| 2.4.3 牺牲阳极的规格 .....          | (18) |
| 2.4.4 填充料 .....              | (20) |
| <b>2.5 外加电流法阴极保护系统</b> ..... | (21) |
| 2.5.1 辅助阳极 .....             | (21) |
| 2.5.2 参比电极 .....             | (28) |
| 2.5.3 供电电源 .....             | (30) |
| 2.5.4 其他装置 .....             | (34) |
| <b>2.6 阴极保护设计及应用要点</b> ..... | (36) |
| 2.6.1 设计程序 .....             | (36) |

|          |                 |      |
|----------|-----------------|------|
| 2.6.2    | 牺牲阳极保护的设计       | (37) |
| 2.6.3    | 外加电流阴极保护设计      | (40) |
| 2.6.4    | 阴极保护设计示例        | (43) |
|          | 习题              | (51) |
| <b>3</b> | <b>阳极保护概要</b>   | (53) |
| 3.1      | 阳极保护原理          | (53) |
| 3.1.1    | 金属的钝化           | (53) |
| 3.1.2    | 实现钝化的方法         | (55) |
| 3.1.3    | 阳极保护与阴极保护的比较    | (55) |
| 3.2      | 阳极保护的技术参数       | (56) |
| 3.2.1    | 致钝电流密度 $j_{pp}$ | (56) |
| 3.2.2    | 维钝电流密度 $j_M$    | (57) |
| 3.2.3    | 稳定钝化区的电位范围      | (57) |
| 3.2.4    | 自活化时间 $t_a$     | (58) |
| 3.2.5    | 分散能力            | (59) |
| 3.3      | 致钝和维钝方法         | (59) |
| 3.3.1    | 阳极保护致钝方法        | (59) |
| 3.3.2    | 阳极保护维钝方法        | (61) |
| 3.4      | 阳极保护系统          | (63) |
| 3.4.1    | 辅助阴极            | (64) |
| 3.4.2    | 参比电极            | (65) |
| 3.4.3    | 电源              | (66) |
| 3.4.4    | 馈电母线            | (68) |
| 3.5      | 阳极保护设计要点        | (68) |
| 3.5.1    | 电化学试验及保护参数的确定   | (68) |
| 3.5.2    | 阳极保护设计的基本原则和程序  | (68) |
|          | 习题              | (70) |
| <b>4</b> | <b>缓蚀剂</b>      | (71) |
| 4.1      | 缓蚀剂保护技术概述       | (71) |
| 4.1.1    | 缓蚀剂保护技术的发展      | (71) |
| 4.1.2    | 基本概念            | (72) |
| 4.1.3    | 缓蚀剂的分类          | (72) |
| 4.1.4    | 缓蚀剂的特性          | (74) |
| 4.2      | 缓蚀剂的缓蚀作用机理      | (75) |
| 4.2.1    | 无机缓蚀剂的缓蚀作用机理    | (75) |
| 4.2.2    | 有机缓蚀剂的基本作用      | (77) |
| 4.2.3    | 有机缓蚀剂的缓蚀作用机理    | (80) |
| 4.2.4    | 缓蚀剂缓蚀作用的量子化学研究  | (82) |
| 4.3      | 影响缓蚀剂缓蚀性能的因素    | (84) |
| 4.3.1    | 金属材料            | (84) |
| 4.3.2    | 介质              | (84) |
| 4.3.3    | 温度              | (84) |

|                      |       |
|----------------------|-------|
| 4.3.4 缓蚀剂浓度          | (85)  |
| 4.4 缓蚀剂在工业中的应用       | (85)  |
| 4.4.1 缓蚀剂在石油工业中的应用   | (85)  |
| 4.4.2 化学清洗行业中缓蚀剂的应用  | (86)  |
| 4.4.3 机械行业中缓蚀剂的应用    | (87)  |
| 习题                   | (89)  |
| <b>5 金属覆盖层</b>       | (90)  |
| 5.1 电镀镀层             | (90)  |
| 5.1.1 防护装饰性电镀层       | (91)  |
| 5.1.2 钢铁防护镀层         | (97)  |
| 5.2 热镀镀层             | (112) |
| 5.2.1 热镀锌镀层          | (112) |
| 5.2.2 热镀铝镀层          | (117) |
| 5.2.3 热镀铅—锡合金镀层      | (121) |
| 5.3 扩散镀层             | (124) |
| 5.3.1 铬扩散镀层          | (125) |
| 5.3.2 锌扩散镀层          | (126) |
| 5.3.3 铝扩散镀层          | (129) |
| 5.3.4 硅扩散镀层          | (130) |
| 5.4 化学镀              | (130) |
| 5.4.1 化学镀镍           | (131) |
| 5.4.2 化学镀铜           | (137) |
| 习题                   | (138) |
| <b>6 耐蚀非金属覆盖层</b>    | (140) |
| 6.1 涂层保护技术           | (140) |
| 6.1.1 涂层的防腐特点及应用     | (140) |
| 6.1.2 防腐涂料的基本知识      | (141) |
| 6.1.3 常用有机类防腐蚀涂料     | (145) |
| 6.1.4 无机防腐蚀涂料简介      | (151) |
| 6.1.5 具有特殊性能的防腐蚀涂料   | (153) |
| 6.1.6 金属表面处理         | (156) |
| 6.1.7 涂料的合理选用及涂装     | (157) |
| 6.2 衬里防腐技术           | (159) |
| 6.2.1 玻璃钢衬里          | (159) |
| 6.2.2 橡胶衬里           | (162) |
| 6.2.3 砖板衬里           | (164) |
| 6.3 防锈油脂             | (166) |
| 6.3.1 防锈油脂的防锈作用      | (167) |
| 6.3.2 防锈油脂的组成        | (168) |
| 6.3.3 防锈油脂的种类、性能及应用  | (168) |
| 6.3.4 防锈油脂的选用原则和使用方法 | (171) |
| 习题                   | (172) |

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| <b>7 金属转化膜</b> .....      | (173) |
| 7.1 铬酸盐处理 .....           | (173) |
| 7.1.1 铬酸盐膜的形成 .....       | (173) |
| 7.1.2 铬酸盐膜的组成与结构 .....    | (174) |
| 7.1.3 铬酸盐膜的防护性能 .....     | (175) |
| 7.1.4 铬酸盐膜的其它性能 .....     | (176) |
| 7.1.5 影响膜的质量和性质的因素 .....  | (178) |
| 7.1.6 铬酸盐处理工艺 .....       | (180) |
| 7.2 磷酸盐处理 .....           | (183) |
| 7.2.1 磷酸盐膜的形成机理 .....     | (183) |
| 7.2.2 影响成膜的因素 .....       | (184) |
| 7.2.3 结构与性能 .....         | (187) |
| 7.2.4 磷酸盐处理工艺 .....       | (188) |
| 7.3 铝阳极氧化及着色 .....        | (190) |
| 7.3.1 铝的阳极氧化 .....        | (191) |
| 7.3.2 多孔型阳极氧化膜 .....      | (193) |
| 7.3.3 阻挡型膜 .....          | (194) |
| 7.3.4 着色 .....            | (195) |
| 7.3.5 封孔 .....            | (196) |
| 7.3.6 铝的阳极氧化工艺 .....      | (196) |
| 7.3.7 阳极氧化铝材的应用 .....     | (199) |
| 习题 .....                  | (200) |
| <b>8 防腐蚀设计</b> .....      | (202) |
| 8.1 前言 .....              | (202) |
| 8.2 防腐蚀设计的前期工作 .....      | (202) |
| 8.2.1 环境条件 .....          | (202) |
| 8.2.2 腐蚀及防腐蚀措施 .....      | (204) |
| 8.2.3 历史情况、技术档案和标准 .....  | (204) |
| 8.3 防腐蚀选材 .....           | (204) |
| 8.3.1 选材通则 .....          | (204) |
| 8.3.2 材料性能鉴定 .....        | (206) |
| 8.3.3 选材顺序 .....          | (206) |
| 8.3.4 材料腐蚀性能参考资料与验定 ..... | (207) |
| 8.4 防腐蚀措施的选择 .....        | (208) |
| 8.4.1 隔离措施 .....          | (208) |
| 8.4.2 阴、阳极保护 .....        | (213) |
| 8.4.3 改善环境 .....          | (215) |
| 8.5 防腐蚀结构设计 .....         | (215) |
| 8.6 防腐蚀强度设计 .....         | (220) |
| 8.7 其它防腐蚀设计 .....         | (221) |
| 习题 .....                  | (221) |



|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| <b>9 腐蚀经济与管理</b> .....        | (222) |
| <b>9.1 腐蚀经济损失</b> .....       | (222) |
| 9.1.1 尤里格的估算 .....            | (222) |
| 9.1.2 霍尔报告 .....              | (223) |
| 9.1.3 NBS/BCL 模型 .....        | (223) |
| <b>9.2 防腐蚀对策的经济评价方法</b> ..... | (225) |
| 9.2.1 评价的手段 .....             | (225) |
| 9.2.2 各种概念 .....              | (226) |
| 9.2.3 记号的说明 .....             | (226) |
| 9.2.4 不同时间资金价值的比较 .....       | (227) |
| 9.2.5 用减值法求现在价值(包含税) .....    | (228) |
| 9.2.6 各种现金结算的表示法 .....        | (232) |
| 9.2.7 计算与应用的实例 .....          | (232) |
| <b>习题</b> .....               | (234) |
| <b>参考文献</b> .....             | (235) |

# 1 绪 论

## 1.1 腐蚀的危害性

腐蚀一词(Corrosion)来源于法语 Corroder, Garside 写过这样的论文来解释腐蚀的社会意义,它说腐蚀是社会文明的尺度,也是文明酿成的后果。纵观近一、二百年经济发展的历史,腐蚀造成的危害大致归纳为以下几点。

### 1.1.1 经济损失

经济损失可分为直接经济损失和间接经济损失,直接经济损失大多由政府 and 协会组织的有针对性的调查所取得的数据,这在世界范围内也已进行多次,其结果如表 1 所示。

表 1-1 国外腐蚀损失调查

| 国 家                   | 年 份       | 直接损失                    | 占国民总产值/% | 可能减少损失/% |
|-----------------------|-----------|-------------------------|----------|----------|
| 美 国                   | 1949      | 55 亿美元                  | 4.2      | 15       |
|                       | 1973      | 150 亿美元                 |          |          |
|                       | 1975      | 700 亿美元                 |          |          |
|                       | 1983      | 1430 亿美元                |          |          |
|                       | 1984      | 1680 亿美元                |          |          |
| 英 国                   | 1957      | 6 亿英镑                   | 3.5      | 23       |
|                       | 1971      | 13.65 亿英镑               |          |          |
|                       | 1985      | 100 亿英镑                 |          |          |
| 西 德                   | 1968~1969 | 190 亿马克                 |          | 25       |
|                       | 1982      | 450 亿马克                 |          |          |
| 前 苏 联                 | 1985      | 400 亿卢布                 |          |          |
|                       | 1987      | 600~700 亿卢布             |          |          |
| 日 本<br>前捷克斯洛伐克<br>瑞 典 | 1976      | 92 亿美元                  |          | 20       |
|                       | 1986      | 15×10 <sup>9</sup> 捷克克郎 |          |          |
|                       | 1986      | 350 亿瑞典法郎               |          |          |
| 印 度                   | 1960~1961 | 15 亿卢比                  |          | 45       |
|                       | 1984~1995 | 400 亿卢比                 |          |          |
| 澳大利亚                  | 1973      | 4.7 亿澳元                 |          |          |

中国在这方面的工作开展的晚些,1979 年中国腐蚀与防护学会成立后,1981 年在国家科委腐蚀学科组的领导下,选择了 10 家化工企业做为调查对象,其结果是当年的经济损失为当年生产总值的 3.9%,到目前为止,尚未进行全国性的直接经济损失调查。

除了以上调查的直接经济损失以外,由于腐蚀导致装置效率降低、产品污染、停车及设计上过大的富裕容量等均给国民经济带来巨大损失,也称之为间接经济损失。

### 1.1.2 资源损失

地球上的矿藏是有限的,腐蚀过程就是金属铁、铬、镍、铝、铜等资源的消耗过程,不加以防止,如同能源一样,大多腐蚀掉的金属是不能再回收利用。

### 1.1.3 道义的损失

由于腐蚀的存在,偶尔引发一些突发事故,造成人员生命财产损失。比如英国制造的世界第一架喷气客机慧星号,由于窗框氢脆,飞机分为两半。又如北海采油平台由于局部腐蚀引发腐蚀疲劳,最终倒塌,各国都有类似事件发生。随着社会的发展,文明程度越高,腐蚀带来

的事故机会就越多,各国必须将经济发展与防护工程、环保技术结合起来,才能保证文明的持续发展。

## 1.2 防护的重要性

金属腐蚀的防护有很长的历史,中国在腐蚀防护上对人类做出过重大贡献,秦始皇的宝剑、中国的涂漆工业,特别是中国大漆闻名世界(1515年就很盛行)。世界上的防锈漆在1882年才被提出来,1885年才将红丹推荐做底漆使用,在英国,1830年至1850年间发现有用煤焦油、沥青焦油同其它材料一起使用,防止钢管腐蚀。1919年美国供水管内部涂沥青。1875年第一次提到阴极保护,进入二十世纪,各种涂层方法、电化学保护、缓蚀防护都得到了迅速发展,已经形成了一门较为完善的金属保护学。

### 1.2.1 防护的科学性

图1-1给出了腐蚀损失费、对策费与防护三者之间的关系,这是一门科学,它与经济管理直接有关,只要防护做的好,经济损失可减少30%~40%,工厂的经济效益得到明显改善。

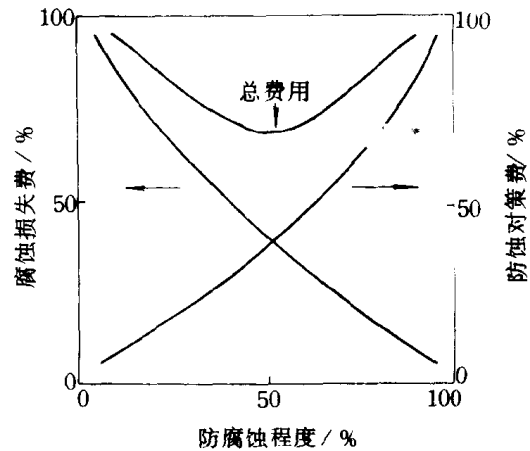


图 1-1 腐蚀损失与防护之间的关系示意图

### 1.2.2 管理与教育

有关防护重要性的认识,一是要立法,比如美国政府就埋地管线的保护从法律上做了规定,即各类埋地管线必须进行保护和定期检查。德国、前苏联也都有相应规定,这是带强制性的法规。为了提高各类人员,特别是管理人员的重视,建立教育体制,广泛开展教育工作,提高防护的自觉性,做到防护工作的自觉性与科学性相结合,提高防护水平,以减少经济损失和突发事件的发生。防蚀教育的内容和范围如图1-2所示。

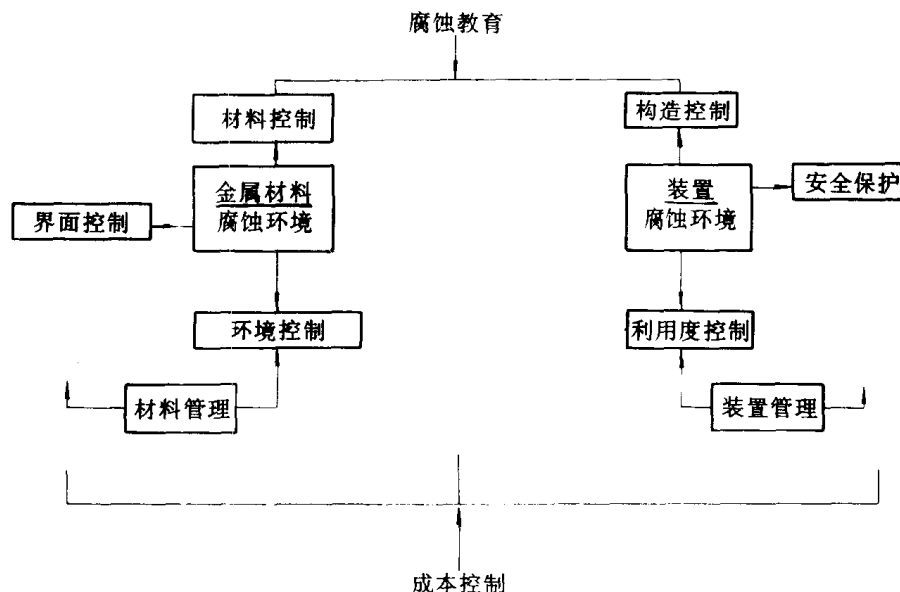


图 1-2 教育与防护管理体系图

## 1.3 防护的基本原理

### 1.3.1 提高金属材料本身的抗蚀性

提高金属材料抗蚀性的原理有：

1.3.1.1 从提高材料的热力学稳定性角度出发,改善合金组成。热力学稳定性不但取决于金属,也取决于腐蚀介质,基本原理是用在某种介质中热力学稳定组元使不耐蚀金属合金化,以实现保护的目的。

#### 1.3.1.2 增大阴极控制

一方面减少合金中阴极区的面积,另一方面往合金中加入增大阴极去极化反应超电势的添加剂。

#### 1.3.1.3 增大阳极控制

向合金中添加活性的阴极性物质,如往不锈钢中加入少量的钨、铂等贵金属元素。提高合金阳极可钝性的合金化也可实现阳极控制。

### 1.3.2 改变环境

腐蚀是由环境和材料共同反应的结果。环境不同,腐蚀状况不一样,从环境角度控制,以下几点是很重要的防护工作。

#### 1.3.2.1 温度和流速

一般讲降低温度,可以减慢腐蚀速度;流速是个很复杂的因素,增加流速往往会加速腐蚀,但也可能引起钝化而减轻腐蚀。

#### 1.3.2.2 介质中氧含量

介质中的氧是阴极去极化剂,对腐蚀的影响也是很复杂的。比如,水线腐蚀、氧浓差腐蚀等均由氧含量不同而引起的。

#### 1.3.2.3 应力

应力存在将加速腐蚀,是引起应力腐蚀开裂主要原因,因此要给予足够的重视。

#### 1.3.2.4 缓蚀剂

加入少量缓蚀剂,可明显降低金属腐蚀速度,目前已成为工业防腐蚀主要手段之一。

### 1.3.3 从电化学角度进行防护

#### 1.3.3.1 阴极保护

它是人为的阻止阴极氧化,以达到防腐目标。

#### 1.3.3.2 阳极保护

它是通过实现阳极钝化来完成防腐目标。

#### 1.3.3.3 金属涂层

它包括阴极性涂层、阳极性涂层及多层涂层,分别通过阴极控制,牺牲阳极及阴阳联合控制为目的的防护方法。

### 1.3.4 使材料与腐蚀介质隔开

这虽然是很古老的方法,但至今仍是防止腐蚀主要方法之一。主要有：

#### 1.3.4.1 非金属涂层(涂漆)

#### 1.3.4.2 衬里

#### 1.3.4.3 防锈油

#### 1.3.4.4 防锈纸

#### 1.3.5 改进设计

为了防止腐蚀发生,设计时应注意选材、材料匹配、结构合理、结构间连接防止缝隙产生等项内容。

### 习 题

1. 金属的腐蚀问题给社会带来的经济损失和危害有哪些?
2. 如何认识金属防护技术的科学性?
3. 金属防护技术的基本原理有哪几个方面?

## 2 阴极保护技术基础

### 2.1 电化学保护概述

金属在自然环境和工业环境中的腐蚀大多属于电化学腐蚀。基于热力学原理提出的电位-pH图,在研究金属腐蚀和防护方面,已得到广泛的应用。现以 Fe-H<sub>2</sub>O 系统的电位-pH 图(图 2-1)为例,分析铁的腐蚀与防护。对应 A 点状态的铁处于腐蚀区之内,铁将发生腐蚀而生成 Fe<sup>2+</sup>。为了防止铁的腐蚀,可以通过阴极极化使铁的电位负移进入免蚀区,从而使其处于热力学上的稳定状态,这就是通常采用的阴极保护法。也可以通过阳极极化使铁的电位正移进入钝化区,从而使腐蚀速度受到极大的抑制,这就是所谓的阳极保护法。将以上特例普遍化,可给出电化学保护、阴极保护和阳极保护的定义。

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腐蚀的一种方法。

在金属表面通入足够的阴极电流,使阳极溶解速度减小,从而防止腐蚀的方法,叫作阴极保护。

阳极保护是在金属表面通入足够的阳极电流,使金属电位达到并保持在钝化区内,从而防止腐蚀的方法。

阴极保护具有较长的历史,早在电化学科学形成以前,就有人采用阴极保护了。1824 年,英国人戴维(Humphrey Davy)利用锌和铸铁阳极保护木质舰船的铜包覆层,这就是阴极保护的最早应用。遗憾的是,阴极保护虽然防止了铜的腐蚀,但却造成船体附着的海洋生物增多,因为铜的腐蚀产物铜离子是杀除海洋生物的毒剂。人们因此曾一度丧失了对阴极保护的興趣。大约过了 100 年,阴极保护在美国成功地得到工业应用。1928 年,被后来美国人称作“阴极保护之父”的 R. J. 柯恩(Kuhn)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,成功地进行了阴极保护。在他的指导下,1931 年在德克萨斯州的休斯顿,1934 年在田纳西州的孟菲斯市附近又安装了一些外加电流阴极保护装置。20 世纪 30 年代以来,阴极保护逐渐发展。50 年代末,外加电流阴极保护技术获得了较广泛的应用。目前,无论是牺牲阳极法还是外加电流法阴极保护,在很多国家都已得到普遍应用。它已发展成为一种标准的防腐蚀措施和成熟的商品技术,被列入各种规范和法规之中,并广泛地用于地下构筑物、水下构筑物、化工及石油化工设备的腐蚀防护上。

我国阴极保护技术的最早应用,也许是从国外引进的海船外壳的牺牲阳极保护开始的。1965 年以前,船舶保护基本上采用纯锌牺牲阳极;1965 年以后开始采用三元锌牺牲阳极;到 70 年代,铝合金牺牲阳极已用于海洋设施的腐蚀防护。地下管道的阴极保护始于 1958 年,60 年代初在新疆、大庆、四川获得推广应用。现在,全国主要的油、气干线基本上都采用了阴极保护。60 年代初,我国开始研究外加电流阴极保护方法,60 年代后期在船舶、闸门等结构

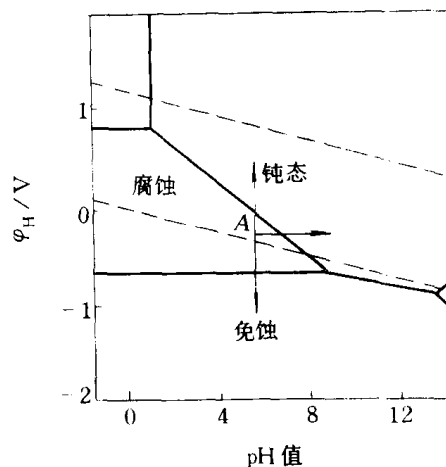


图 2-1 Fe-H<sub>2</sub>O 系统的电位-pH 图

上应用了这种保护方法。70年代这种方法已广泛用于码头、平台等的防腐蚀。

阳极保护的历史相对较短。1945年,美国人J. H. 巴特利特(Bartlett)发现在硫酸中外加阳极电流可以使铁转入钝态,这是阳极保护现象的最早发现。1954年英国人C. 艾德利纽(Edeleanu)将阳极保护作为一种防腐蚀技术正式提出,并指出在工业上应用的可能性。1958年,加拿大纸浆与造纸研究所首次在碱性纸浆蒸煮锅上实现了阳极保护的工业应用。接着,美国康替能脱石油公司在磺酸中和器、发烟硫酸贮槽和扬酸器上实现了阳极保护的工业应用,并承接硫酸、磷酸、有机酸、烧碱等介质中各种化工设备阳极保护的研究、设计和安装业务。

我国从60年代初开展阳极保护技术的研究。60年代中期,化工部化工机械研究院开发碳化塔阳极保护技术,首次在我国实现了阳极保护的工业应用,并达到世界先进水平。1972年,又研究成功了300℃高温发烟硫酸中碳钢设备的阳极保护。1979年,开发成功用循环催化法控制罐群腐蚀的技术。我国已成为当今世界上少数几个在工业上成功掌握阳极保护技术的国家之一。

电化学保护是防止金属腐蚀的有效方法,具有良好的社会效益和经济效益。根据已发表的数据,表面没有保护层的金属结构,进行阴极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%。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。阳极保护所需的费用约占设备造价的2%。

## 2.2 阴极保护原理

### 2.2.1 基本原理

利用电位-pH图阐述阴极保护原理,并未涉及腐蚀速度等动力学问题,研究实际问题还必须同时考虑动力学因素。例如,由于动力学方面的原因,有时为达到阴极保护并不一定要将电位降低到免蚀区。此外,在阴极保护的应用中,析氢过电位的存在有时成为一个不可缺少的条件,它提供了一个位垒,从而有可能达到为实现阴极保护所需的相当负的电位。

根据腐蚀电化学原理,腐蚀的金属是一个多电极耦合体系。在最简单的情况下,一个腐蚀金属电极上也同时存在两个电化学反应,即金属氧化的局部阳极反应和去极化剂还原的局部阴极反应。当外电流流经金属表面时,其表观极化曲线与腐蚀原电池阴、阳极过程的理论极化曲线之间的关系可用图2-2表示。其中 $\overline{ABKC}$ 和 $\overline{DEKF}$ 分别为理论阳极极化曲线和阴极极化曲线。其起始点电位分别为局部阳极反应和局部阴极反应的平衡电位 $\varphi_{e,a}$ 和 $\varphi_{e,c}$ 。理论极化曲线的交点K所对应的电位即自然腐蚀电位 $\varphi_K$ ,所对应的电流即腐蚀电流 $I_K$ 。在电位 $\varphi_K$ 下,局部阳极和局部阴极的电流相等,外电流为零。

$\overline{\varphi_K JC}$ 和 $\overline{\varphi_K HD}$ 分别为表观阳极极化曲线和阴极极化曲线,其起点对应于 $\varphi = \varphi_K$ 和 $I_{外} = 0$ 。假如对体系外加阴极电流极化,电极电位将由 $\varphi_K$ 开始沿着 $\overline{\varphi_K HD}$ 向负方向移动。若外加阴极电流为 $I_1$ ,电位由 $\varphi_K$ 负移到 $\varphi_1$ ,此时腐蚀电流由 $I_K$ 减小到 $I_{a1}$ ,局部阴极电流相应增加到 $I_{c1}$ ,且有 $I_1 = I_{c1} - I_{a1}$ 。如果使金属阴极极化到更负的电位,例如外加电流 $I_2$ 使电位达到局部阳极的平衡电位 $\varphi_{e,a}$ ,则腐蚀原电池阳极过程的速度降为零,腐蚀停止,金属达到了完全的保护。这种情况下,外电流 $I_2$ 全部消耗于去极化剂的阴极还原。当金属腐蚀全部由氢的去极化而引起时,极化曲线便类似于图2-2。

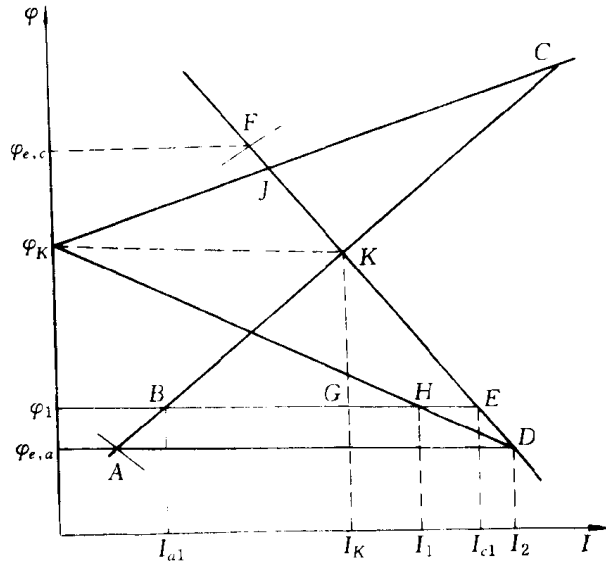


图 2-2 外加电流造成的极化与阴极保护

在中性或微酸性介质中,局部阴极过程如果全部是氧的去极化,或以氧的去极化为主、氢去极化为辅,其极化曲线如图 2-3 所示。在图 2-3(a)所示的中性介质中,阴极保护的效果最理想。但若阴极保护电流过大,如图中的  $I_1$ ,则并无好处。因为不可能继续降低金属的腐蚀速度,反而引起氢的析出。在图 2-3(b)的情况下,如果阴极保护电位为  $\varphi_2$ (外电流为  $I_2$ ),则使金属的腐蚀电流由  $I_K$  降低到  $I_{a1}$ ,而析氢电流却由  $I_{c1}$  增至  $I_{c2}$ 。

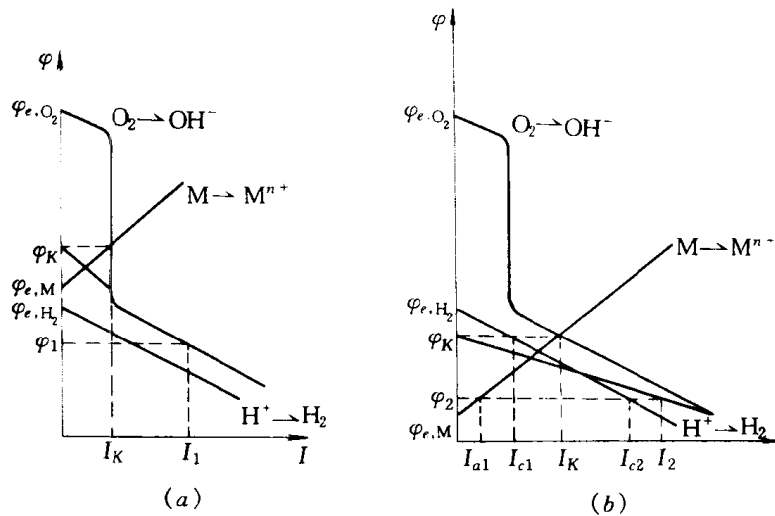


图 2-3 中性介质或微酸性介质中阴极保护的极化曲线图解

(a)中性介质;(b)微酸性介质

### 2.2.2 实施阴极保护的两种方法

根据提供极化电流的方法不同,阴极保护可以分为牺牲阳极阴极保护和外加电流阴极保护两种。牺牲阳极法是用一种腐蚀电位比被保护金属腐蚀电位更负的金属或合金与被保护体组成电偶电池,依靠负电性金属不断腐蚀溶解产生的电流对被保护金属构成保护的方法。由于低电位金属在电偶电池中作为阳极,偶接后其自身腐蚀速度增加,故被称作“牺牲阳



极”。外加电流阴极保护是利用外部直流电源对被保护体提供阴极极化,实现对被保护体的保护的方法。外部电源的负极与被保护体相连,正极接辅助阳极,辅助阳极的作用是为了构成阴极保护完整的电回路。

牺牲阳极保护方法的主要特点是:

1)不需要外加直流电源,适用于无电源地区和小规模、分散的保护对象。

2)驱动电压低,输出功率低,保护电流小且不可调节。阳极有效保护距离小,使用范围受介质电阻率的限制。但保护电流的利用率较高,一般不会造成过保护,对邻近金属设施干扰小。

3)阳极数量较多,电流分布比较均匀。但阳极重量大,会增加结构重量,且阴极保护的时间受牺牲阳极寿命的限制。

4)系统牢固可靠,施工技术简单,单次投资费用低,不需专人管理。

外加电流阴极保护方法的主要特点是:

1)需要外部直流电源。

2)驱动电压高,输出功率和保护电流大,能灵活调节、控制阴极保护电流,阳极有效保护半径大。因此在恶劣的腐蚀条件或高电阻率的环境中也适用。但有可能造成过保护,也可能对附近金属设施造成干扰。

3)阳极数量少,系统重量轻,结构重量增加不多。难溶和不溶性辅助阳极消耗低、寿命长,可作长期的阴极保护。但由于系统使用的阳极数量少,保护电流可能分布不均匀。

4)在恶劣环境中,系统易受损伤。设备安装、施工、维护较复杂,一次投资费用高。

阴极保护方法的选择应根据供电条件、介质电阻率、所需保护电流的大小、运行过程中工艺条件变化情况、寿命要求、结构形状等决定。通常情况下,对无电源、介质电阻率低、条件变化不大、所需保护电流较小的小型系统,宜选用牺牲阳极保护。相反,对有电源、介质电阻率大、所需保护电流大、条件变化大、使用寿命长的大系统,应选用外加电流阴极保护。

### 2.2.3 阴极保护的应用范围

由阴极保护原理可知,任何金属结构若要进行阴极保护,应具备以下条件:

1)环境介质必须是导电的。因为这些介质将构成阴极保护系统的一部分,这样保护电流才能通过导电介质流动,形成一个完整的电回路。在土壤、海水、酸碱盐溶液等介质中都可实施阴极保护,但在气体介质中则不行。气液界面、干湿交替部位的保护效果也不好。在强酸浓溶液中,因保护电流消耗太大,一般也不宜使用阴极保护方法。

2)金属材料在所处介质中应易于阴极极化,否则因消耗的电流大而不适宜采用阴极保护方法。在介质中处于钝态的金属,不应采用阴极保护。

3)被保护金属结构的几何形状不要过于复杂,否则保护电流分布不均,会出现局部保护不足或过保护的现象。

目前阴极保护方法主要用于下列介质中:

1)淡水及海水中。防止船舶、码头、平台、闸门和冷却设备等的腐蚀;

2)碱及盐类溶液中。防止贮槽、蒸发罐、熬碱锅等的腐蚀;

3)土壤及海泥中。防止管线及电缆等的腐蚀。

阴极保护方法有时还可以用来防止某些金属的局部腐蚀,如点蚀、应力腐蚀断裂和腐蚀疲劳等。