

海洋构筑物的阴极保护

中国科学院海洋研究所 侯保荣

阴极保护是防止金属腐蚀的一种经济、可靠的好方法，是一项广泛应用的技术。使用这种方法能够防止置于各种水溶液（海水、淡水、稀酸、碱溶液）和土壤中的钢铁、铝、铜、铅等金属及其合金的腐蚀。同时还能防止或者减轻应力腐蚀破坏、腐蚀疲劳、晶间腐蚀、孔蚀、细菌腐蚀等各种腐蚀现象。除海上固定钢铁设施和船舶外，阴极保护对潮汐发电设备、海水淡化装置、海水管道和冷却器、输油输气管线、海底或土壤中电力通讯电缆及化工等金属设备都可以广泛的采用。

阴极保护的应用至今已有一百多年的历史，特别是近几十年来又取得了迅速的发展。世界各国都倾向于将阴极保护应用规格化和标准化，有的国家甚至把阴极保护法作为政府法令的形式规定下来。在我国，解放以来，特别是近十几年来，阴极保护技术也得到了广泛的应用，对许多金属设施程度不同的采用了外加电流法和牺牲阳极法进行防腐蚀，并取得了一些经验。但是随着现代科学的迅速发展，海上钢铁构筑物也越来越大，且越复杂。由于种种原因又使得在应用过程中产生了许多必须解决的新问题。本文就阴极保护的有关问题作一简要的介绍。

一、钢铁的腐蚀机理

钢铁在海水中的腐蚀是属电化学腐蚀。处于海水当中的钢铁，由于表面组织的不均匀性，结晶的方向性，加工残留应力，表面状态的不同以及所含有的杂质等，加上海水中溶解氧的浓度、盐的含量、温度、流速、pH等的差异，在钢铁表面上就产生大量的腐蚀微电池即局部电池。在局部电池中相对电位低的成为阳极区，相对电位高的成为阴极区。由于阴极区

和阳极区处于同一钢铁表面上，也就等于把电池短路而有电流产生。这种电流被称为腐蚀电流。它是由于铁离子化的电化学反应所产生的。如果所通过的腐蚀电流的总量为1安培，一年中将有10公斤的铁被腐蚀掉。

二、阴极保护的原理

由于钢铁在海水中的腐蚀主要是局部电池作用所引起的，所以如果给处于这种状态的钢铁表面以适当大小的阴极电流，则由于它的极化作用，可使钢铁表面原来存在的电位差消失，抑制钢铁在海水中的离子化过程从而防止了腐蚀，这种方法就叫做阴极保护。阴极保护的原理还可以从图1来说明：在海水中间钢铁

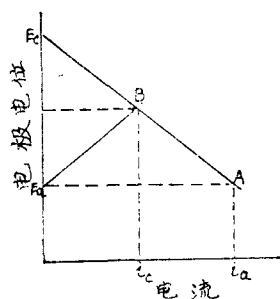


图1 阴极保护的原理

注： E_c 为阴极电位； E_a 为阳极电位； B 为自然腐蚀电位； A 为防蚀电位； i_c 为腐蚀电流； i_a 为防蚀电流。

表面通直流电时，由于极化作用，阴极区的电位便下降。继续增加防蚀电流使电位变化到 E_a 时，钢铁表面全部成为阴极区，阳极区消失了，金属体便处于完全的防蚀状态，这时的电位叫做保护电位。一般说来，它比该种金属的自然腐蚀电位低200—300毫伏。在海水中对钢铁来说其保护电位是-0.77伏（相对于饱和甘汞电极）；对铜及其合金是-0.35伏；锌是-1.1伏，土壤中的铅管是-0.63伏等。防蚀电流的大小一般用电流密度来表示。对钢铁来说一般采用下列数值：

海水中（裸钢） 100mA/m²

海中中（涂料）	6—10mA/m ²
海底泥土（裸钢）	20mA/m ²
陆地土中（裸钢）	10mA/m ²

对于污染严重的海域和波浪、潮流较大的地方要预先试验来确定适当的电流密度。

三、阴极保护的方法

根据提供电流的方法不同，阴极保护分为牺牲阳极法和外加电流法二种，其原理如图2和图3所示：

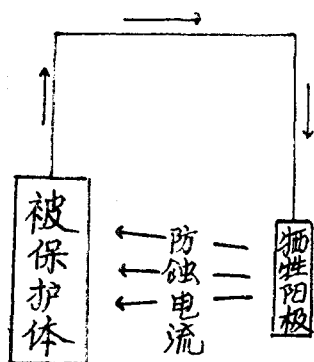


图2 牺牲阳极法

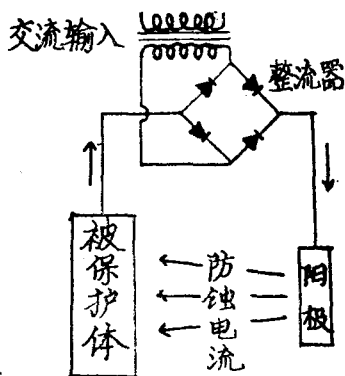


图3 外加电流法

1. 牺牲阳极法

这是使被防蚀体接触于电位比它低的金属，利用二者之间电位差产生电流，随着电流的产生这种低电位的金属渐渐消耗从而使被保护体受到保护，这种低电位的金属叫做牺牲阳极。

目前，对港湾海洋构筑物主要采用牺牲阳极进行保护，这是因为它具有效果可靠、不用

电源、不需管理、施工简单、比较经济等优点。一种较好的阳极材料应具有下列条件：

- （1）高而稳定的电流效率；
- （2）足够而稳定的负电压；
- （3）材料来源方便，价格便宜；
- （4）制造工艺简单，机械强度较高，对原材料的纯度要求不要太苛刻。

从理论上讲，凡是比铁活泼的金属都可以做为牺牲阳极材料，而在实际中，使用较多的主要是Mg、Zn、Al及其合金。

Mg牺牲阳极是上述三种阳极材料中应用最早的一种，使用的主要是高纯度Mg、Mg-Mn或者Mg-6%Al-3%Zn合金。但由于它本身自腐蚀严重，效率较低，电位又最负，所以一般多使用在电阻率高的淡水和土壤中。

Zn牺牲阳极，最初是使用含铁量小于0.0015%的高纯Zn。后来在Zn中加入Al、Cd、Si等所组成的合金，其表面的腐蚀产物难以附着并提高了电流效率，在海水中广泛应用。但由于Zn阳极对铁的有效电位差较小，在电阻率高的淡水和土壤中不宜采用。

近十几年来，在海洋设施中应用最多的是Al牺牲阳极材料，其原因在于：

- （1）铝阳极每单位重量所发生的有效电量，约为锌阳极的3倍，镁阳极的2倍。
- （2）与其他牺牲阳极材料相比较，铝的储量丰富，价格便宜。
- （3）与锌阳极相比较，铝比重小，重量轻，易于安装和施工。
- （4）在含有大量氯离子的海水中，铝阳极具有特别优良的性能。

纯铝易钝化，为防止这一点在Al中要加入0.3—7%的Zn及一定量的In、Sn、Hg、Mg、B、Ga等元素来制作铝合金阳极。国内外在这方面进行了大量研究。表1列出了正在使用的和有关文献介绍的几种铝阳极成份：

牺牲阳极的布置要尽可能使被防蚀体上的电流分布均匀，它与油漆的好坏、流速的大小、溶解氧的含量、海水的污染程度有关。例如在接近海面的地方腐蚀严重，阳极的布置就要适

表1 铝基牺牲阳极成份

	Zn	Mg	In	Sn	Hg	Si	B	Be	Zr	Ga	Bi	Cu	Fe	Al
1	0.35 ~0.50				0.035 ~0.50	0.11 ~0.21						<0.006	<0.08	余量
2	7.0			0.10								<0.01		余量
3	0.50 ~3.0		0.005 ~0.1									<0.01		余量
4	5.0	0.80	0.02			<0.10						<0.01		余量
5	1.0 ~10.0	0.1 ~6.0	0.01 ~0.04	0.005 ~0.15										余量
6	2.0 ~7.0		0.01 ~0.05				0.001 ~0.005	0.001 ~0.10	0.001 ~0.10					余量
7	0.5 ~10.0			0.05 ~1.0						0.005 ~1.0	0.05 ~1.0			余量
8	0.2 ~0.5	2.5 ~5.0	0.015 ~0.045				0.001 ~0.002							余量
9	1.5 ~10.0			0.04 ~0.5						0.005 ~0.05				余量

当密一些。图4表示在海中平台上牺牲阳极的布置图。

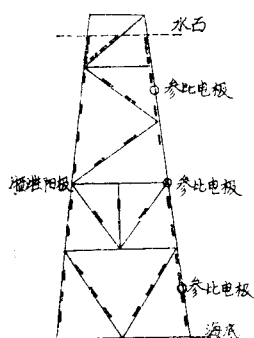


图4 牺牲阳极布置图

牺牲阳极的安装方法一般是在阳极体内浇铸一个预埋件，把它焊接在被防蚀体上或者用螺丝固定。在水不大深的地方可以采用水下安装，也可以在陆地上将阳极安装好连同构造物一起下水。另外用电缆将阳极吊下也是常用的方法。在栈桥、平台上采用悬吊式阳极时，把圆钢事先焊接在阳极的铁芯上，然后用带锁的“U”形钩吊下，因为上部没有被固定，所以是比较稳定的。

2. 外加电流法

这种方法是采用适当的直流电源，以辅助

电极作为阳极，把被防蚀体作为阴极而通电的方法。

外加电流法所使用的直流电源大都采用整流器。与恒电位仪相比较，整流器性能稳定、价格便宜、使用方便、便于维修管理，在一般情况下用它可以满足要求。对于在某些特殊情况下，防蚀电流随外界环境变化而有较大变动时，可以采用能够调节防蚀电流的自动控制装置。即使采用恒电位仪的地方，对大容量的仪器来说其精密度也不必要求过高。

外加电流法所使用的阳极材料一般分为可溶性阳极（如碳钢等）、微溶性阳极（如铅-银合金、高硅铸铁等）和不溶性阳极（如镀铂的钛）等。各种阳极材料的适用对象不同，同时，在采用外加电流法进行阴极保护时，阳极材料对其经济性有很大影响。寿命的长短、尺寸和重量大小、投资维护费用的多少等都是决定经济性的重要因素，对于长期防腐蚀来说，寿命长的电极一般说来经济性就好，所以大多采用难溶或不溶性阳极。下面介绍一些电极的性能：

(1) 铅系电极

铅系电极使用在含有 Cl^- 的环境中，由于表

面的Pb被氧化成致密难溶的 PbO_2 膜,使铅电极成为一种难溶性的电极。

日本佐藤荣一对Pb中添加各种不同元素的影响进行了广泛研究,试验证明Ag的添加量至少在2%以上,一般常使用的是Pb-2%Ag或Pb-2%Ag-6%Sb的铅银合金阳极。

另外,在铅或铅合金中插入小的白金丝,能够提高 PbO_2 层的稳定性,它促使 PbO_2 膜的形成并且还具有抑制氯化铅生成的作用,进而可以提供更高的电流密度并使消耗率更加降低。

铅系电极使用介质的电阻率在 $50\Omega\cdot\text{cm}$ 以下时,消耗率非常低,是海水中所使用的比较理想的电极。日本在对海洋构筑物外加电流阴极保护时绝大多数使用这种电极材料。

但是这种铅系电极当使用电流密度在 $0.3\text{A}/\text{dm}^2$ 以下时由于不能生成致密的 PbO_2 膜,使消耗量变大,所以不宜使用。

同时实验也证明在水深650英尺的深海使用Pb-1%Ag-6%Sb阳极时,消耗率为正常大气压下的2倍,这可能是由于 PbO_2 膜过厚时容易产生龟裂的缘故。在这种条件下,铅系电极最好不用。

(2) 白金电极

白金是非常优秀的电极材料,但它极贵,所以很少直接使用白金金属。一般情况下,经常在Ti、Nb、Ta表面镀铂。由于这种电极所允许的电流密度高,所以可以把它做的较小,同时其消耗率也极低。但使用中当电压过高时,基金属将遭受腐蚀。这个限界电压,Ti是8.5—14V,Nb是40—50V,Ta是130—200V,在电阻率较高的环境中使用时,最好用Pt-Ta电极。

白金系电极在海水中、淡水中、温水中、土壤中进行阴极保护或阳极保护时都能应用,具有广泛的用途。

(3) 高硅铁电极

高硅铁电极硬而脆,机械加工困难,一般是铸造后直接使用。

Tudor对电阻率在16.3、50、1000、5000

$\Omega\cdot\text{cm}$ 的盐水和海水中进行了消耗率的试验。使用电阻率为 $1000\Omega\cdot\text{cm}$ 时比电阻率在 $50\Omega\cdot\text{cm}$ 以下时的消耗率要小得多,从而它多使用在淡水、土壤等那种电阻率大的环境中。

这种阳极材料的耐蚀性主要是依赖硅的含量,它的耐蚀性是因为在使用中形成了难溶的二氧化硅保护膜,单纯含有硅的高硅铁使用在海水中多产生孔蚀,所以大多使用在海底泥土中。当在硅铁中加入一定量的Cr时能够提高其耐孔蚀性,在海水中可以使用。当在淡水中温度超过 52°C 以上,在海水中超过 45°C 以上时,高硅铁消耗率高,从而希望加入Mo。

(4) 石墨电极

Tudor采用电阻率为16.3、50、1000、5000 $\Omega\cdot\text{cm}$ 盐水和海水进行了消耗率的研究,电阻率在 $50\Omega\cdot\text{cm}$ 时即使使用较高的电流密度消耗率也小。当电阻率超过 $1000\Omega\cdot\text{cm}$ 时消耗率变大,所以它多直接使用在电阻率小的海水中。这种阳极可以做的较大,如巴西一个人工岛上的阴极保护系统用了六只每个重2吨的海底石墨阳极。

(5) 磁性氧化铁电极

这种电极是采用磁性氧化铁粉末铸造的,一般铸造成有底的中空圆筒形,主要成分是 Fe_3O_4 ,占92—93%(FeO约占30%, Fe_2O_3 约占62—63%)这种电极当电流密度小时消耗率极小,适用于高电阻率的环境中使用,瑞典除在土中使用之外,也在海水、淡水中使用,日本主要用在土壤中。

(6) 碳钢电极

这种材料因为来源方便应用较早,由于它是可溶性的,在使用中不产生气体,所以可以在密闭的系统中使用,但消耗量较大,约10公斤/安培·年,一般在海水中较少应用。在海水中使用的几种阳极材料性能列于表2。

其他的电极材料,如在钛的表面电沉积二氧化锰电极,烧结氧化铁的磁铁矿电极以及由它与其他金属氧化物所构成的铁素体烧结电极等正在研究中。

目前对海洋构筑物的防蚀多采用耐海水用

表2 各种阳极材料在海水中的性能

电极种类	电 流 密 度 (安培/平方米)		消 耗 率 (毫克/安培·年)	寿 命 (年)	售 价 (美元/安培)	电极费用 (美元/安培·年)
	最 大	一 般				
Pt-Ti	10	2.5—7.5	6	7—12	6—20	0.5—3
Pt-Ta	20	5.0—10.0	6	10—20	4—6	0.2—0.6
Pb-Pt	6	1.5—4.5	4,500	20—30	5—10	0.17—0.5
Pb-Ag-Sb	2.5	0.5—1.6	70,000	10—20	3—8	0.15—0.8
Si-Cr-Fe	1	0.25—0.35	90,000	10—20	2—3	0.1—0.3
石 墨	0.05	0.01—0.03	226,000	20—30	15—20	0.5—1.0
Ai	0.1	0.04—0.08	1,800,000	1	3—4	3—4
DSA-Ti	10	7.0—10.0	4.75	3(10克/平方米) 4.5(15克/平方米)	3—10	0.25
磁性氧化铁	4	< 2	10,000	—	—	—

钢、涂料和阴极保护联合保护的方法，耐海水用钢不仅腐蚀速度较低，同时，在对它进行阴极保护时所需要的电流密度也要小一些。当涂料和阴极保护联合使用时，要尽量选择耐电压性能高一些的涂料，并要将阴极保护的电位控制在一定范围内，这是由于当电位过低时，在阴极表面由于碱的生成和还原作用等导致涂膜的皂化溶解和鼓泡脱落，会严重破坏涂层的保护作用。

另外，对海上所使用的大型船舶进行阴极保护时多采用锌牺牲阳极，但是近年来倾向于采用外加电流法进行防腐蚀。

四、效果及检查

对采用阴极保护的设施，了解其保护效果如何是非常重要的，一般的检查方法如下：

1. 测定被防蚀体的电位 在靠近被防蚀体的地方安装固定的或活动的参比电极，用电压表测定被防蚀体的电位。例如，在采用甘汞电极时，铁的自然电位是 $-0.50 \sim -0.60$ 伏，采用阴极保护后的电位低于 -0.77 伏就可以认为达到了保护。这种方法能够很快了解防蚀效果，在使用上是非常方便的。

2. 采用现场挂片求得腐蚀量 这种方法是把相同材质的钢铁试片和被防蚀体相连接，经过一定时间的浸泡之后取出，求得腐蚀量，把它与没有保护的浸泡试片腐蚀量相比

较，求取保护度。计算公式如下：

$$\text{保护度} \% = \frac{\text{未保护试片失重} - \text{阴极保护试片失重}}{\text{未保护试片失重}} \times 100\%$$

表3列出了采用这种方法计算的日本一个码头的保护效果。从表中可以看出，阴极保护的方法可以使钢铁设施的保护效率达98%以上，可以大大延长其使用寿命。

表3 阴极保护的效果

安装日期		1971年7月20日—1972年9月12日(420天)			
	水深 (m)	腐蚀失重 (g)	腐蚀速度 (mm/Yr.)	保护度 (%)	
P	±0	0.0594	0.0021	}	98.9
C	"	5.4212	0.1901		
P	-6	0.0806	0.0028	}	98.7
C	"	0.1650	0.2162		
P	-10	0.0833	0.0029	}	98.3
C	"	4.7972	0.1682		
P	-16	0.0803	0.0028	}	98.6
C	"	5.5958	0.1962		
P	-20	0.0921	0.0032	}	98.1
C	"	4.8645	0.1706		

注：(1) P为阴极保护试片，C为未保护试片；
(2) 试片 $\phi 20\text{mm}$ ，长50mm，软钢，试验后重量84—86克。

这里应该指出的是，计算阴极保护在潮差区的保护效果时，“未保护试片失重”量应当采用连续挂片的数值，而不应当采用分别挂片时

试片的腐蚀失重。

3. 测厚法 首先测定钢材的原始厚度，再测定进行阴极保护后钢材的剩余厚度，利用这个方法时间短时误差较大，且没有进行水下测量的精密仪器，所以一般较少采用。

五、潮差区的保护效果

阴极保护对全浸于水下的钢铁设施来说可以得到很好的保护效果（表3）。而在潮差区则与钢材的泡水时间有密切关系，图5表示采用阴极保护与未采用阴极保护时裸钢的腐蚀实态。这是采用国产16Mn钢在青岛模拟外海的腐蚀试验装置中的试验结果。它基本上能够反应在外海的腐蚀规律。从图中可以看出，在平均中潮位以下可以得到与全浸区基本一致的保护效果。从低潮位越向上保护效果越差。而浪花飞溅区仍然是腐蚀最严重的部位，阴极保护在这里基本上没有作用。由于海中构筑物是一个整体，所以除对全浸区采用阴极保护方法外，对腐蚀最严重的浪溅区应当采取切实可行

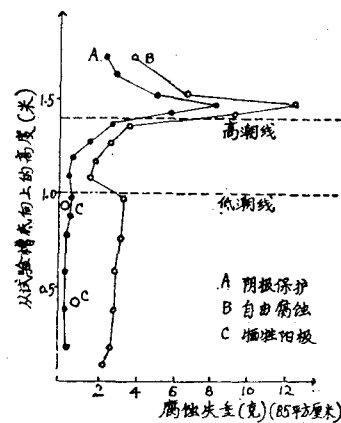


图5 16Mn钢的腐蚀

的其他防护措施。如金属覆盖层（蒙乃尔、不锈钢和牺牲钢）、混凝土覆盖层、涂料、有机覆盖层（玻璃钢、橡胶）等都有应用。

六、实例

(1) 海中构筑物的阴极保护实施列于表4。

(2) 日本新日铁运送矿石的码头是一个

表4 海中构筑物阴极保护实例（日本）

施主	防蚀对象	构造物规模			保护方法	阳极寿命(年)	施工时间	备注
		水深(米)	长度(米)	钢桩(根)				
京叶公司	20万吨原油栈桥	20	470	166	牺牲阳极(铝)	10	1968	耐压防爆
东亚燃料工业公司	扇岛25万吨	26	500	106	牺牲阳极(铝)	10	1971	
九州石油公司	大分20万吨原油栈桥	20	480	85	牺牲阳极(铝)	10	1968	
日本石油公司	喜入35万吨栈桥	28	540	136	外加电流		1969	
关西石油公司	堺炼油厂20万吨栈桥	22	650	414	外加电流		1969	
海湾石油公司	冲绳炼油厂30万吨栈桥	35	500	203	牺牲阳极(铝)	20	1970	
新日铁公司	大分炼铁厂6-25万吨栈桥	30	900	730	牺牲阳极(铝)	10	1970	

栈桥式结构，钢桩直径分别为1米、1.2米、1.5米，每根长80—90米共730根，海水和海泥中全部采用铝基牺牲阳极进行防腐蚀，总防蚀电流为12000安培，使用铝牺牲阳极，每个重70公斤，每根钢桩上安装5个，共计3500个。

(3) 日本1974年在离新潟县阿贺川河口十一公里的地方建成日本当时最大的海上固定采油平台。水面以上高84米，平均水深80米，他们综合了国内外的防腐蚀方法，海水和海土中全部采用铝基牺牲阳极进行保护，总防蚀面

积24000平方米，阳极尺寸为(90+120)×130×1200毫米，每个阳极重77.7公斤，共681个，设计耐用年限为10年。

阴极保护的原理是比较简单的，但是随着海洋设施的复杂性，环境条件的苛刻性以及应用技术的多样性，在具体应用中还有许多问题必须解决。1978年召开了全国电化学保护会议，总结了各单位在应用阴极保护方面的经验，可以相信这一先进技术必将在我国得到更加广泛的应用。