

海洋腐蚀与防护

马士德

(中国科学院海洋研究所)

人们把金属腐蚀比作吃金属的老虎，这并不夸大，据国外统计，全世界每年生产的钢铁有三分之一因腐蚀而报废。美苏两国每年因腐蚀而报废的钢铁都已达到四千万吨，其中完全不能作废铁回收的达一千万吨之多。由于腐蚀造成的严重事故不胜枚举，给国民经济造成巨大的损失，是社会浪费中最大的一项。随着科学技术的发展，金属腐蚀与防护，已逐渐摆脱了附属于电化学和冶金学的地位，发展成为一门独立的学科。

海洋腐蚀是金属腐蚀的一个重要方面。我们把处于海洋环境作用下的金属，由元素状态转为离子状态所伴随发生的化学或电化学变化而引起的金属破坏，称之为海洋腐蚀。海洋腐蚀通常和海水的机械的、物理的乃至生物的破坏作用交织在一起。众所周知，当前海洋开发主要用的材料，乃是大量的黑色金属。据报道1971—1980年，国际用于海洋开发的钢材约达4,300万吨，其中也用些有色金属作为结构材料，诸如铜、铝、钛及其合金等。多数金属在自然界中处于热力学不稳定状态，有自发地从元素状态转为离子状态的趋势。由于海水含盐量高，导电性强，又富有腐蚀活性很高的氯离子，所以一般金属材料在海洋环境中遭受严重的电化学腐蚀。

当前，我们可以把金属材料按其腐蚀率受控情况分为三类：第一类为耐蚀性极高的贵金属，如白金（铂）、金等。它们在自然界中，以元素状态存在，这类金属在海洋环境中的耐蚀性，主要因其固有的热力学稳定性所决定；第二类是在表面能形成牢固致密氧化物钝化薄膜的金属，这种氧化膜只具有电子导电性而无离子导电性，所以也具有较高的耐蚀性，如钛、高镍-铬-钼合金等；第三类主要是受阴极

反应所控制的金属，在海洋中是受氧的扩散控制，如铁、钢乃至锌、镁等均属此类。

不同金属在同一环境中腐蚀率不同，而同一金属在不同环境中腐蚀率亦不相同。可见，金属腐蚀率不仅取决于金属的本性（即金属的成份、金相组织、表面状态及其内应力等），而且也和环境条件密切相关。

海洋环境通常可划分为：海洋大气区、海水间浸区（浪花飞溅带和潮间带）、海水全浸区和泥沙区。

海洋大气区 海洋大气不同于一般大气的主要特点，是含无机盐份高（主要是 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 ）。积附在金属表面的无机盐份富有吸水性，再加之寄居于金属表面的真菌和霉菌的微生物活动，促使金属表面形成水膜，这就提供了电化学腐蚀的有利条件。因不同地区的气候条件（气温、降雨量、太阳辐射等）差异较大，同一金属的腐蚀率也随之变化，一般热带腐蚀性强，温带次之，寒带最小。碳钢在海洋大气区的腐蚀率为0.03—0.08毫米/年。

海水间浸区 即间断性被海水浸湿的区域，包括浪花飞溅带（平均高潮线以上的部分）和潮间带（平均高潮线和平均低潮线之间的部分）。此区腐蚀性最大，一则因为海水间断性浸湿，使金属表面经常的保存有层水膜，有利于氧的去极化过程；二则海水剧烈的运动，引起对金属的机械破坏作用。对碳钢来说，潮间带比飞溅带腐蚀率要小，这是因为潮间带部分受到与其联接的钢结构水下部分的电化学保护，同时海生物附着也起到一定的保护作用。据国际镍公司资料表明：碳钢在飞溅带的平均腐蚀率为0.25毫米/年，最大孔蚀率为0.63毫米/年。碳钢在潮间带的平均腐蚀率为

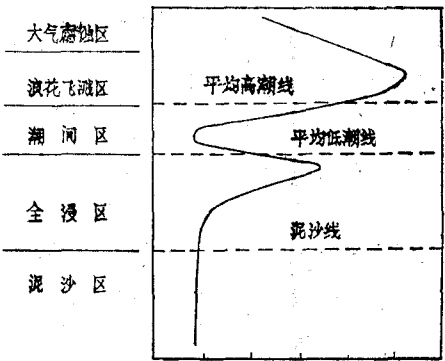
0.20毫米/年，最大孔蚀率为0.35毫米/年。

海水全浸区 浸没在海水中的金属腐蚀速度，主要受海水中的溶解氧、pH、温度、盐度、海水运动等因素的影响，一般说来，溶解氧和温度增高，金属腐蚀速度增大；海水运动速度增大，金属腐蚀速度也增大。在污染海区往往会加速金属的腐蚀，特别是污染成份中的硫离子、重金属离子、氨及其某些作为配位体的有机物质，可大大加速铜等有色金属的腐蚀。大型金属构筑物可以纵贯海水的表层(200米水深之内)、跃层(200—1,000米水深)、深层(1,000米以下的水深)，由于溶解氧、盐度、温度等变化，易受到氧浓差电池和温差电池的腐蚀作用。碳钢在全浸区的腐蚀率约为0.2毫米/年。

泥沙区 泥沙区的腐蚀和一般土壤腐蚀有些类似，多为局部腐蚀，而且细菌的腐蚀往往起主要作用。此区碳钢的腐蚀率为0.05毫米/年，最大孔蚀率为0.15毫米/年。

以上拿碳钢为例，概述了各种海洋环境中

的腐蚀，说明同一种材料在不同海洋环境中的腐蚀是不同的。Humble 用钢桩在北卡罗来纳州 Kure 海中，进行了五年的曝露试验，取得了各种海洋环境腐蚀的宝贵资料，绘出了“钢桩在北卡罗来纳州 Kure 海滨中曝露五年后的腐蚀示意图”。



金属厚度相对损失
钢桩在北卡罗来纳州kure海滨中
曝露五年后的腐蚀示意图

海洋开发中除碳钢以外的主要金属材料在海洋环境中的腐蚀特征列于下表：

几种主要金属材料在海洋环境中的腐蚀特征

环 境	低合金钢	海水不锈钢	铜合金	铝合金	镍合金	钛
腐 蚀 深 度 (毫 米/年) 与 特 征						
海洋大气区	0.005—0.02 (点蚀0.1—0.2)	≤0.002 (点蚀达0.02)	0.001—0.003	0.0002—0.002 (点蚀0.02)	≤0.0001	在 任 何 海 洋 环 境 中 均 抗 腐 蚀
浪花飞溅带	0.3—0.6	≤0.01	0.01左右	—	0.003—0.01 (点蚀0.25)	
潮 间 带	0.02—0.2	0.003—0.015 (点蚀0.2—0.4)	0.01—0.03	0.001—0.005 (点蚀0.02—0.2)	0.003—0.01 (点蚀0.5)	
全浸区(水深 1,000米之内)	0.1—0.2 (点蚀0.4—0.6)	0.03—0.1 (点蚀0.17—1.5)	0.02—0.07	0.02—0.04 (点蚀0.02—0.3)	0.01—0.05 (点蚀0.04—0.1)	
全浸区(水深 大于1,000米)	0.02—0.05 (点蚀严重)	点蚀缝隙腐蚀 严 重	0.02—0.05	0.01—0.12 (点蚀0.5)	≤0.003 缝隙腐蚀达0.3	
泥 沙 区	0.03—0.15 (点蚀严重)	点蚀缝隙腐蚀 严 重	—	0.01—0.08 (点蚀0.4)	≤0.003 缝隙腐蚀达0.8	

海洋腐蚀中还常会遇到接触腐蚀、应力腐蚀、点蚀和缝隙腐蚀以及空蚀和冲击腐蚀等形式。

接触腐蚀是指不同金属在海水中接触时形成宏观电池，负电性较大的金属为阳极，遭受严重腐蚀；负电性较小的金属为阴极，相应地受到保护。所以，必须两种金属在海水中接触时，务必使两种金属电绝缘，若不能实现可靠的电绝缘，应尽力设法增加阳极面积，缩小阴极面积，否则作为阳极的金属会很快蚀穿。

应力腐蚀是由于金属在应力（内应力和外应力）和介质共同作用下，经过一定时间之后会出现裂纹，有时发生断裂，造成突然事故。如果把腐蚀当作金属的“疾病”，那么应力腐蚀裂纹产生就相当于金属生了“癌症”，正像当前人们对癌的认识一样，应力腐蚀是十分可怕的，目前还没有特效的防治方法。

点蚀和缝隙腐蚀是海洋中常见的，凡是需要充分的氧方能不断弥合氧化膜的破裂而维持钝性的金属，在海水中供氧不均的情况下，均易产生缝隙腐蚀，同时也易发生点蚀，当然，点蚀还有其它一些因素也能引起。

高速流动的海水易使金属产生冲击腐蚀，当速度高到使海水产生沸腾现象时（产生空化作用），同时产生空蚀，如船上高速转动的螺旋桨的腐蚀等。

海洋腐蚀的特殊性还在于海洋的生物的腐蚀破坏作用。附着在金属表面的生物对金属腐蚀的影响，说法不一，有的认为保护作用主要的，有的认为破坏作用是主要的，究竟如何评价，要根据具体情况作具体分析。通常说的保护作用，是指由于附着生物覆盖了部分金属表面，这部分金属得到了一定程度的保护，从而降低了平均腐蚀率；其破坏作用是指，由于生物附着引起局部腐蚀。所以在正常情况下，附着物导致和促进了金属的局部腐蚀，当金属表面完全被海生物附着时（特别是牡蛎和藤壶的附着），对某些金属可起到一定的保护作用。附着生物对金属腐蚀破坏的途径可归结为两点：（1）附着生物的代谢作用与死体的腐败

产物，引起环境的局部酸化，加速了金属的腐蚀；（2）附着生物生长过程中，可破坏保护层（如破坏油漆），造成氧浓差电池，而加速金属腐蚀。

海洋中存在着大量细菌，据统计约有1,500多种。在一立方厘米的海水里就含有约一百万个细菌。细菌对金属腐蚀的作用，是1922年由荷兰科学家 Von Wolzogen Kuhr 所证实。目前人们已发现在海洋腐蚀中，硫酸盐还原细菌和铁细菌以及铁氧细菌和硝酸盐还原细菌起主要作用。据报道，在开普敦15毫米厚的钢桩12年就穿孔了，而且伴随产生黑色的硫化亚铁，这显然是硫酸盐还原细菌活动的结果。细菌对金属破坏的途径可归结为以下三点：（1）细菌的生命活动与代谢产物（有机酸和无机酸）可加速金属腐蚀；（2）细菌可直接参加电化学腐蚀过程（如硫酸盐还原细菌）；（3）细菌的活动引起金属表面的不均匀性造成腐蚀电池。

金属腐蚀在某种程度上，可看作是金属的病害，应采取以防为主的方针，当然，最根本的办法，是研究炼制耐蚀合金。目前普遍采用防止金属腐蚀的方法有：（1）利用牺牲阳极或外加阴极电流的阴极防护方法；（2）金属镀层、非金属涂层、表面合金化以及磷化、氧化等表面保护方法；（3）在封闭或半封闭体系中用添加剂（如除氧剂、中和剂、缓蚀剂等）处理介质的保护方法；（4）正确的设计、选材、施工等也可有效地防止金属腐蚀。现将各种海洋环境中常用的防护方法概述如下：

在海洋大气区和海水间浸区常用表面保护方法，即在基金属上镀上一层金属或涂上一层非金属涂料。最广泛应用的非金属涂料是油漆。如富锌油漆、环氧系涂料、乙烯及乙烯基丙烯系等均已较好使用，若涂刷足够厚度，其寿命可维持10年或更长的时间。飞溅带腐蚀最严重，当前最好的办法是采用1.5毫米厚的蒙乃尔材料内衬或依靠0.5英寸厚的牺牲钢，前者寿命可达20年，后者可用10年。潮间带以喷

镀金属层最为有利,国外试验站对金属镀层20年腐蚀观察表明:Al、Zn 镀层最好,若在潮间带处包有120—150 μ 厚的Zn(镀层或热扩散),使用寿命可达12年以上。

在海水全浸区常用阴极保护和表面保护相结合的联合保护办法。阴极保护包括牺牲阳极法和外加电流法两种。海上常用的牺牲阳极为锌和锌合金(锌基牺牲阳极)、铝和铝合金(铝基牺牲阳极)其次为镁和镁合金(镁基牺牲阳极)。锌基牺牲阳极是最早使用的,铝基牺牲阳极是后起之秀。后者近十年来研究最多最广泛。国际海洋开发中广泛使用牺牲阳极法保护,而且牺牲阳极已规格化、商品化。该法的优点在于不需外加电源,不需经常维护管理,施工简单,经济实用。外加电流法系引用以稳定的直流电源,其负极接在被保护体上,正极接在辅助阳极上,借助于海水作为导体,形成回路,使被保护体阴极极化,通常是使被保护体的电位控制在比其自腐蚀电位负200毫伏,就可达到阴极保护的目的。常用的电源部分是整流器和恒电位仪。辅助阳极材料有多种多样,可根据具体情况选用废钢铁(可溶性阳极,消耗量大);高硅铸铁、磁性氧化铁、石墨、铅银合金(微溶性阳极);镀铂钛、涂钽钛、铂及其合金(不溶性阳极,也称为惰性阳极)等。为控制一定电位,恒电位仪要求参比电极作为控制标准电极,海水中对钢铁构筑物的外加电流阴极保护最常用的参比电极是银-氯化银电极。外加电流法保护的优点是,对大型金属构筑物进行保护时比较经济,若采用不溶性辅助阳极,整个保护系统使用寿命较长,

同时外加电流,可以根据各种环境需要进行调节。外加电流阴极保护法于本世纪40年代开始用于海洋,现已广泛使用,整个保护系统的设备已配套成龙,规格化、商品化。阴极防护对局部腐蚀和细菌腐蚀起一定的抑制作用。

在海洋泥沙区采用的保护法,一般也是用阴极保护和表面保护相结合的联合保护法。通常的海底管道和海底隧道,采用沥青系涂层保护,有的用环式牺牲阳极套在管道上和涂层联合保护。

海水利用工厂的设备,也有不少直接和海水接触的,如潮汐发电机、海水淡化器、海水冷却设备等。这类构筑物所接触的海水和海洋中的海水有所不同,有的流速高,有的压力大,还有的温度变化大,此类构筑物的保护,要根据构筑物的结构特点等具体情况,选用适当的保护方法。

目前在海洋腐蚀与防护研究中,值得注意的是:随着海洋开发事业的发展,深海作业加强了,要求加强对深海区金属腐蚀的研究和防护技术的研究;同时随着高强度钢的大量使用,要求尽快解决高强度钢的应力腐蚀问题和由阴极保护给高强度钢带来的氢破坏问题;由于海上活动设施和海上浮标系统以及有关海上军事设施的增加,海生物的附着问题已上升为主要矛盾,因而尽快解决既能防止金属腐蚀,又能有效地防止海生物附着,同时又不污染海洋环境的新防护方法,已成为当代海洋腐蚀与防护研究中的新动向。要从根本上解决金属在海洋环境中的耐蚀性问题还必须深入细致地开展海洋腐蚀机理研究。

(上接第60页)

口的使用和发展甚至报废。

港口淤积的泥沙来源,主要有河流下泄,海岸(基岩或海滩)的被侵蚀和邻近岸滩泥沙的纵向搬运,风扬入海,海底冲刷以及港池、航道边坡坍塌等。但对某一港口而言,其泥沙的主

要来源和次要来源不尽相同,需要具体分析。

要获取港口淤积的泥沙来源,淤积的部位和淤积的数量等资料,并进行预测是个复杂的问题,但是它和其他事物一样,是可以逐步认识和不断解决的。

(杨治家)