

海洋环境中金属的腐蚀

(英) R. W. 菲克 W. R. 博伊德 著

72.5

科学出版社

内 容 简 介

本书阐述在海洋环境中各种金属的腐蚀及防护。全书分为两部分：一、论述金属在海洋大气、飞溅、潮汐、浅水、大陆架、深海、泥浆等各类海洋环境中发生腐蚀的各种因素，这些因素包括海水含氧量、盐度、生物沾污、温度、流速等。并叙述了海洋环境中金属腐蚀的各种形式；二、分别介绍各种不同金属材料的腐蚀行为及其防护措施。涉及的材料有：钢、镍、钴、铜、钛、铝、铍、镁和上述部分金属的合金，以及作为特殊用途的难熔金属、贵金属及铅、锌、镉、锡等。

本书可供各钢铁及有色金属冶炼业、造船业、石油工业及与海洋开发事业和修建海岸设施有关的生产、设计、科研人员参考。

F. W. Fink & W. K. Boyd
THE CORROSION OF METALS IN
MARINE ENVIRONMENTS
Bayer & Co. Columbus, 1970

海洋环境中金属的腐蚀

〔美〕 F. W. 芬克 W. K. 博伊德著

冶金工业部钢铁研究院 译
包钢冶金研究所

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1976年6月第一版 开本：787×1092 1/32

1976年6月第一次印刷 印张：7 1/2 插页：1

印数：0001—5,650 字数：166,000

统一书号：15031·124

本社书号：649·15—2

定价：0.80元

译者的话

海洋约占地球表面积的十分之七，是一个丰富的天然资源宝库。近年来，世界各国对海洋开发事业都极为重视，已成为仅次于原子能工业和宇宙航行技术而位居第三的科学技术领域。特别从资本主义世界出现能源危机以来，大陆架丰富的石油资源，更加引起各国的关注。第三世界各国加强团结，奋起反对美苏两霸阴谋掠夺世界海洋资源。

我国属于第三世界，我国的海岸线长达一万八千多公里，而且港湾曲折，海洋天然资源十分丰富。随着我国国际交往的日益开展，我国的远洋航运业和造船工业也突飞猛进。因此，研究和开发海洋对多、快、好、省地建设社会主义具有十分重要的意义。

解放后，特别是文化大革命以来，我国对在海洋环境中使用的金属材料进行了大量的试验研究工作，并取得了一定的进展。

为了配合材料研究工作的开展，我们翻译了美国“国防金属情报中心”于1970年出版的《海洋环境中金属的腐蚀》一书，供作科研、设计、生产和使用部门的参考。美国“国防金属情报中心”是美国政府设立的专门机构，《海洋环境中金属的腐蚀》是该中心第一个公开发表的报告。本书主要分为两大部分，第一部分论述了金属材料在海洋环境中发生腐蚀的各种因素，第二部分分别叙述了不同金属材料的腐蚀行为及防护措施。书中比较系统地搜集和汇总了过去文献中报道的数据。

对于一切外国的东西,毛主席教导我们:“把它分解为精华和糟粕两部分,然后排泄其糟粕,吸收其精华”。原书虽有一定的参考价值,但是书中所列的实验数据,大都是在国外海域取得的,和我国海域的地理环境及其他自然条件有一定的差别.并且根据国外的资源条件发展的金属材料,也不一定完全适合我国的生产情况,所以希望读者在阅读本书时,注意根据我国的实际情况,适当地借鉴国外经验,把学习和独创结合起来,能够真正做到“洋为中用”。

由于我们的水平有限, 错误在所难免, 希望读者批评指正。

1974 年12月

提 要

选择一种适用于海洋的金属,首要的是了解它的腐蚀行为。控制金属腐蚀的因素是复杂的,而且每一海洋环境区域,即大气、飞溅、潮汐、浸没、深海和泥浆等区,各有各的特征。普通的结构金属,如钢和铝,在上述不同区域中的腐蚀行为各不相同。这样,一种金属在某一区域中显示出良好的抗蚀性,但在其他区域就不一定是这样。只有少数金属在所有的海洋环境区域中,都具有抗蚀性。

普通碳钢是在海洋设施中使用最广泛的金属。选用它并不是因为其抗腐蚀性如何,而是根据其他性能。在大气中碳钢形成的锈层,不起保护作用,反而导致成片剥落。碳钢在飞溅区腐蚀较严重,比在全浸区大几倍,而在潮汐区,腐蚀速度介于飞溅区与浸没区之间。在平静海水中,钢的腐蚀速度一般为3—4密耳/年。海水流速加快时,腐蚀速度亦增加。经常观察到有局部点蚀,设计时对此必须加以考虑。在浸没条件下,钢的腐蚀行为受阴极反应的控制。而阴极反应的去极化作用受表面上氧量的控制,一般说来,氧愈多,腐蚀速度愈大。在局部阴极处会生成氢氧离子。增加碱质,有助于保护性石灰质水垢的沉积。因之,这又会降低腐蚀速度。

低合金高强度钢与普通碳钢不同,在大气中其表面生成的紧密锈层有保护作用。如同时小量地加入几种元素,如铜、铬、镍、锰、硅等等,总计约2—3%,就能降低腐蚀50%或更多(与未合金化的钢比较)。在飞溅区,低合金钢亦比普通碳钢好。在水下,低合金钢表面不生成保护性锈层,其腐蚀速度与

普通碳钢大致相同。

不锈钢的抗蚀性能，同其表面上的钝化膜有关。它在大气中和飞溅区中的抗蚀性能很好，但在平静的海水中，因为在有隙缝的地方和在沉积物下面等，钝性易遭破坏，该处会更快产生局部点蚀。保持表面清洁，没有海生物污染，没有沉积物，就能促进钝化。海水的流速如为5呎/秒或更大时，奥氏体不锈钢表面就不会被海生物污染，因而有助于钝化。马氏体不锈钢和铁素体不锈钢不象奥氏体不锈钢那样易于保持钝态，故不宜在水面下使用。

约含镍30—40%、铬20—30%（其余为铁及其他元素）的一些镍合金，其抗腐蚀性也是与表面的保护性钝化膜有关。在海水中，这些合金与不锈钢一样，亦会产生点蚀，但在这方面比不锈钢的抗蚀性好。镍基铜合金，如蒙乃尔400，能抗大气腐蚀，但在平静的海水中有点蚀。与不锈钢的点蚀比较，镍基铜合金上的点蚀较浅且较宽。镍基合金中，以含15%或更多的铬及10%或更多的钼者抗蚀性最好。哈斯特洛依G(Hastelloy G)便是人所共知的例子。这些镍基合金在所有的海洋环境区域中完全抗腐蚀，在这一方面，它们与钛一样。

铜基合金在海洋环境中能抗腐蚀，所以广泛使用于海水中。铜镍合金属于海水中抗蚀性最强的金属之一，与镍铜合金蒙乃尔400相比，铜镍合金的点蚀较少。铝青铜及很多种青铜，如铝青铜、铝镍青铜或锡青铜，都有抗腐蚀能力。

钛在所有的海洋区域中完全抗腐蚀。如在温度超过250°F的海水中使用，会产生一些隙缝腐蚀，如在法兰盘连接处。在海水中受应力的钛合金，在有尖锐的裂缝时，可能产生应力腐蚀破裂。

5000系列的铝合金及合金6061都能抗海洋环境腐蚀，但应避免隙缝和电对。热处理对腐蚀行为有明显影响，特别

是在有应力腐蚀破裂的地方。很多铝合金,尤其是 2000 系列及 7000 系列的合金,都有点蚀这个问题。

铍是在海水中及其他盐溶液中容易产生点蚀的另一种轻金属。镁不用作水下的结构材料。

难熔金属可特殊应用于海洋大气中。在这一族金属中,钽与钛一样能完全抗海水腐蚀。与镀铂的钛一样,镀铂的钽可作为很好的外加电流阳极。尽管情报资料欠缺,所有难熔金属在海洋环境中似乎都具有良好乃至极好的抗腐蚀性。在海洋环境中,铂、金及银等几种贵金属,可用于电子技术及电气方面,它们的抗腐蚀行为极好。

锌或镉作为牺牲金属涂层,对钢能起防蚀保护作用。铅中添加银后,可用作外加电流阳极,而锌可作牺牲阳极。锡对钢来说是阴极,因此不宜作钢的保护涂层。

结构金属在海洋环境中使用时,通常涂覆保护层。在水下使用时,保护涂层常配以阴极保护,以期最有效地控制腐蚀。

阴极保护主要用以保护水下的钢结构、铝结构、船壳等等,不管是否涂上油漆。采用阴极保护必须仔细掌握,因为过量的阴极电流会导致损坏。例如,在阴极处产生的碱会腐蚀铝,也许还会侵蚀油漆;产生的氢,亦会损坏低合金钢。

目 录

译者的话	i
提 要	iii
绪 言	1
海洋环境	3
影响海水腐蚀性的因素	10
腐蚀的形式	15
海洋环境中金属的腐蚀	24
碳钢	24
低合金钢	42
不锈钢	63
镍及镍基合金	85
钴	104
铜和铜基合金	105
钛和钛基合金	132
铝和铝基合金	152
铍	185
镁	187
特殊用途的金属	190
难熔金属	190
贵金属	193
铅、锌、镉和锡	194
阴极保护	201
附录：选择的铜和铝合金的牌号和成份	212
参考文献	215
参考资料	224

绪 言

目前,海洋深处的科学勘探和开发正以急速加速的步伐进行着。海洋事业正受到普遍的重视。当今关注的代表性领域可粗略地划分为近海采矿(石油,天然气,硫磺,盐,金刚石和煤);食品生产(鱼,贝,植物等);海水提取(镁,溴,盐和淡水)及近海气象(控制风暴)。

在发展深海研究和水下作业的设备方面,进展尤其迅速。已发展了一种备有特殊用途潜艇的深潜新技术,有的还附有营救、回收和勘探用的外部工作臂。新型的海上运载船亦得到迅速发展,出现了诸如飞翔艇、水上飞船、核动力和喷气发动机动力船以及种类繁多的作业船和研究用船。此外,石油和天然气工业部门还建造了大量的近海平台、管线、水下仓库和海岸设施。目前单是墨西哥湾海域就有 14000 多个近海钢结构,而且还在增加。

所有这些日益增多的活动,使设计师们为寻找适应恶劣的海洋环境的装备和设施而费尽心机。在选择海洋建筑、船舶、潜艇、海底装置或仪表包装的材料之前,必须考虑许多因素。这些因素是材料的成本,它在预定设计中的效能,它在腐蚀过程影响下预期的寿命,它的功用及应力的影响。在大多数的海洋设施系统中,为了维护设备装置的运转,都要付出巨额的费用。

许多材料制成设备在海水中使用时遭到意外的损坏,这种情况与实验室盐水试验所确定的行为不同。海水同材料的化学反应是复杂的。海洋中还存在有机物和海生物,使材料

的破坏情况变得更为复杂。

国防金属情报中心收到大量的来信，要求在海洋环境装备或设施的选材方面给予帮助，本书就是应这些要求而写的。书中首先讨论了影响材料在海水和海洋大气中腐蚀行为的诸因素，随后评述各种材料的耐蚀性。

本书是根据一些文献资料、同海洋技术人员的讨论及巴特尔研究所在海洋腐蚀方面的研究报告写成的。主要论述实际海洋环境(而不是实验室模拟试验)的腐蚀结果和破坏行为的报告，提供了最可靠的资料。

海洋环境

海洋占地球表面面积的70%以上。海水是最丰富的天然电介质。常用的结构金属和合金，大多均受海水或多雾的海洋大气侵蚀。由于材料的行为随暴露条件的不同而会有很大的变化，因而通常是按具体的环境区域来讨论其性能的。这些区域是：海洋大气区，飞溅区，潮汐区，浅海区，深海区及泥浆区。典型海洋环境的分类示于表1。

表 1 典型海洋环境的分类

海洋区域	环境条件	钢的腐蚀行为
海洋大气区 (飞溅区上部)	风带来细小的海盐颗粒。影响腐蚀性的因素是距离海面的高度、风速、风向、降露周期、雨量、温度、太阳辐射、尘埃、季节和污染。甚至鸟粪也是一个因素。	阴面可能比阳面损坏得更快。雨能把顶面的盐冲掉。珊瑚尘和盐一起，看来对钢制设备具有特殊的腐蚀性。通常深入内陆方向腐蚀性迅速减弱。
飞溅区	潮湿、充分充气的表面。无海生物沾污。	对于钢等许多金属，此区侵蚀最为严重。保护涂层比其他区域更难以保持。
潮汐区	高潮线处常有海生物沾污。可能有从污染的港水中来的油层。通常还有充足的氧气。	在整体钢桩的情况下，处在潮汐区的钢充当阴极（充分充气），由于潮汐区以下的钢的腐蚀而得到某种程度的保护。在潮汐区，单个的钢试片显示较强的侵蚀。表面的油层能减轻钢的侵蚀。
浅水区(近表层和近海岸)	海水通常为氧所饱和。污染、沉积物、海生物沾污、海水流速等都可能起着重要的作用。	腐蚀可能较在海洋大气中为严重。在阴极区形成石灰质的水垢。可采用保护涂层和（或）阴极保护来控制腐蚀。在大多数浅水中，有一层硬贝及其他生物沾污阻止氧进入表面，从而减轻了腐蚀。（务必考虑沾污重量引起构件的应力增加）

(续表 1)

海洋区域	环境条件	钢的腐蚀行为
大陆架区	无植物沾污, 随着离开海岸, 动物(贝)沾污也大大减少。氧含量有所降低, 特别是在太平洋。温度亦较低。	
深海区	氧含量不一。在太平洋深海区氧量比表层低得多, 而在大西洋则差别不大。温度接近于 0°C。水的流速低。pH 比表层低。	钢的腐蚀通常较轻。极化同样面积的钢, 阳极消耗较表层处大。不易生成保护性矿质水垢。
泥浆区	常有细菌, 如硫酸盐还原细菌。海底沉积物的来源、特性和行为不一。	泥浆通常有腐蚀性, 很少是惰性的。有可能形成泥浆-海底水腐蚀电池。部分埋置的钢试片在泥浆中迅速受侵蚀。硫化物是一个因素。构件埋置部分阴极极化消耗的电流比海水中低。

海洋大气区

在海洋大气区, 影响侵蚀强度的主要因素是积集在金属表面的盐粒或盐雾的数量。盐的沉积因风浪条件、距离海面高度及曝晒时间等而异。由于海盐, 特别是氯化钙和氯化镁是吸湿性的, 易在金属表面形成液膜。当昼夜或季节气候变化达到露点时尤其明显。通常深入内陆盐量迅速下降。当无强烈风暴时, 大约在深入约一英里的内陆盐量即趋近于零。但在某些地区曾发现内陆也有相当的盐量。

太阳辐射是影响腐蚀行为的另一个因素。这类辐射促进铜或铁等金属表面的光敏腐蚀反应及真菌之类的生物活性, 后者助长了捕集腐蚀性水粒和尘埃。在热带地区, 珊瑚尘和海盐在一起腐蚀性特别大。

雨量及一定时期内雨水的分布也影响金属在海洋大气中的腐蚀率。经常的降雨冲掉了表面的盐渣, 会减轻金属的侵

蚀。有时阴面较阳面腐蚀更严重，这是因为尘埃和空气带来的海盐污染未被冲掉的缘故。

真菌和霉菌会沉积在金属表面，保持表面的水分，增强腐蚀性。

一般来说，热带海洋环境的腐蚀性较强，温带次之，北极最小。自然，单是温度还不足以说明上述差异，因为其他影响腐蚀的因素也随地理位置而异。

飞溅区

在飞溅区，材料几乎经常为充分充气的海水所润湿。在这个区域没有生物沾污。当风和海水同时作用造成强烈的海水运动时，海水的冲击会加剧飞溅区的破坏。

对于一些材料，特别是钢，飞溅区是所有海洋区域中侵蚀性最强的。进入海水中的气泡，使海水能更有力地破坏保护膜或覆层。通常油漆在飞溅区比在其他区脱落来得快。

在飞溅区，不锈钢和钛等金属能耐蚀，是由于良好的充气条件促进了金属钝化的结果。

潮汐区

如在飞溅区一样，潮汐区的金属表面亦与充分充气的海水相接触，至少每天有一段时间是如此。金属表面的温度同时受大气和海水温度的影响。但通常接近或等于海洋的温度。潮流因地区而变化。对于钢一类的材料，较大的潮汐运动会导致侵蚀速率增大。海洋生物会在潮汐区的金属表面上寄生。这种寄生有时能使钢的表面得到部分的保护，对不锈钢则会加速局部侵蚀。

在潮汐区，单块试片的腐蚀行为同实际的典型情况是有区别的。后者是指构件(如钢桩)从大气经飞溅区和潮汐区一

直伸展至深水区和泥浆区的情况。就一根整体钢桩而言，正处在水线下的那部分表面是侵蚀最快的，而水线部分是阴极，由于下面的金属腐蚀而得到保护。因为这个区域是不断变动的，并有充足的氧气供给，因而不会象全浸的表面那样产生阴极极化。

在潮汐区，单块试片的腐蚀率较上述场合为高，因为它在每天的一段时间里总得不到阴极保护。

全浸条件

金属在海水中的腐蚀行为可按其腐蚀率受控情况分成两大类：(1)主要受阴极反应所控制；(2)受紧密粘着的氧化物钝化薄膜所控制。钢是金属在海水中侵蚀速率受阴极控制的典型例子。锌和镁也是这样的金属。钛或高镍-铬-钼合金（如哈斯特洛依 C）是钝态金属的典型例子。奥氏体不锈钢在某些海水环境中也是钝态的。

铂、金和银等贵金属的腐蚀行为不能归因于钝化膜。这些金属的耐蚀性是由其固有的热力学特性或惰性决定的。

本书较多地涉及普通碳钢的行为，这是因为：(1)碳钢是海洋设施中应用最广泛的结构材料，(2)对影响碳钢腐蚀的各种因素进行过详细的研究。碳钢的侵蚀速率主要受阴极氧的活性控制。关于氧的供给及其他与钢的腐蚀有关的因素讨论如下。

在浅水地带，通常氧的供给饱和或接近于饱和。生物活力（包括植物和动物）也最大。表层水的温度较中部或深处高得多，且随地理位置而异。

海生物沾污，特别是硬壳类的沾污，能减轻钢的侵蚀。这是由于(1)它能降低含氧海水的流速及(2)它能阻止氧向阴极部位扩散。阴极部位还能生成一种碳酸钙型的矿质水垢，同

生物沾污一样能起保护作用。

当海水被冲淡时，如在海港中，碳酸钙可能变得不饱和，保护性矿质水垢便难以生成。污染会使水质变得更有腐蚀性，还能毒死海生物，从而阻止海生物沾污。污水中的硫化物或氨能增强海水对铜基金属和钢的腐蚀作用。

所有影响浅水中腐蚀率的因素，对大陆架区域的海水腐蚀同样是重要的。大陆架海水的深度不一，有的大约深达1000呎。

氧的供给随深度增加会有所减少，并已阐明这对腐蚀行为有影响。水温随深度增加而下降，特别是在开头100呎左右。所以，同温度较高而充分充气的表层水相比，深处的侵蚀速率较低。

在许多地区，通常在60至100呎的深处，海水流速便降到很低了。在侵蚀性不大的条件下，钢等金属的腐蚀率一般是较低的。

深度超过60至100呎时，只有动物沾污，因为超过太阳辐射穿透的深度，植物不能生存。通常沾污随着离开海岸而减少，因为大部分幼体动物来自靠近海岸的繁殖区。在离海岸特定距离处，沾污通常还随深度增加而显著减少。

深海区

在海洋深处，氧的供给往往足以造成某种程度的腐蚀。海洋学家在离太平洋岸的一些地方测得最低氧含量（每升海水含氧约为0.2毫升）位于深约2000呎处，这在靠近西海岸的整个洋面是有代表性的^[1]（见图1）。其所以如此，是由于从海面缓慢下沉的腐败微生物消耗了氧气。而在太平洋这些地区的深处，则有来自北极的海底洋流补充了含氧的海水。

在海军的大西洋海舌（TOTO）深海试验中，发现从海面

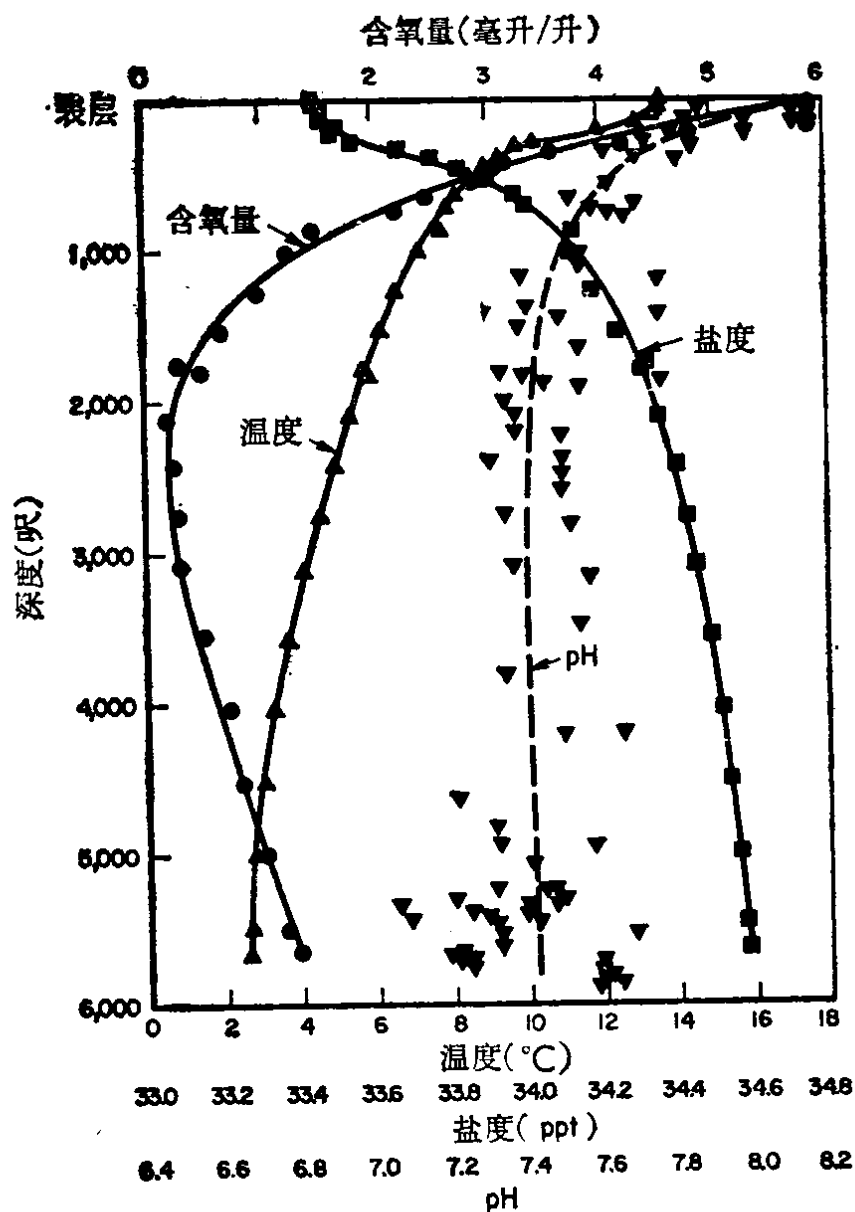


图 1 加利福尼亚怀尼米港西部太平洋海域的海洋资料^[1]

到海底氧含量都很高。海洋学者认为这是由于大西洋中微生物的污染总量相对地少得多，因而所需的生物氧也少得多的缘故。换言之，在大西洋海水中腐败微生物并未耗尽供给的氧气。在 TOTO 地区，含氧量随深度的变化示于表 2^[2]。

影响腐蚀的另一因素是 pH 的变化，如图 1 所示。深水的 pH 值较低，部分可用热力学方面的原因来解释，即单是极高的压力就会使 pH 降低。但还发现二氧化碳-重碳酸钙-碳

表 2 大西洋海舌海水水文表^[2]

深 度 (呎)	温 度 (°C)	盐 度 (‰)	含氧量(毫升/升)
表 层	24.08	36.79	4.59
33	—	36.73	4.58
66	24.09	36.72	4.61
164	24.14	36.73	4.26
249	24.13	36.78	4.42
331	24.14	36.79	4.42
495	23.92	36.74	4.15
663	22.35	36.70	4.15
820	19.27	36.56	4.13
1158	17.31	36.36	3.92
1654	13.78	35.82	3.46
1985	11.73	35.55	3.19
2316	10.03	35.33	3.11
2648	8.09	—	3.59
3310	—	35.04	4.96
4967	4.18	35.00	5.73
5100	4.12	35.00	5.26
19567	4.0	—	5.73

酸钙平衡会起变化,即深海中溶解的碳酸钙量会低于饱和度,而在表层却经常是过饱和的^[3]。因此,可以预料,在深水中比表层海水中较难生成保护性矿质水垢。例如,曾观察到,在极深处(如 5000 呎)阴极保护用的牺牲阳极消耗比在表层海水中要大得多。

泥浆区

泥浆区的介质条件是复杂的,且这方面的研究做得很少。可以预料,沉积物的物理性质、化学性质和生物性质都会影响腐蚀性。