

“藤壶开花腐蚀”及其历程的模式*

马士德

(中国科学院海洋研究所)

藤壶对海洋设施危害极大。人们早在一百多年前就开始研究它，前人的研究偏重于藤壶的附着机制^[1-3]，而对其附着对金属腐蚀的影响研究甚少。作者研究了藤壶生长过程对普碳钢、蒙乃尔、工业纯钛和一种不锈钢(1Cr18Ni9Ti)等四种金属材料腐蚀的影响。

一、实 验

1. 实海挂片取得小藤壶：取普碳钢、蒙乃尔、工业纯钛、不锈钢(1Cr18Ni9Ti)，于1979年6月在藤壶繁殖季节投放于青岛中港约1米深的海水中，每天用放大镜检查是否有藤壶附着。半月之后发现在四种材料上均附着有小藤壶。藤壶附着的先后顺序和附着的数量均有不同，详见表。

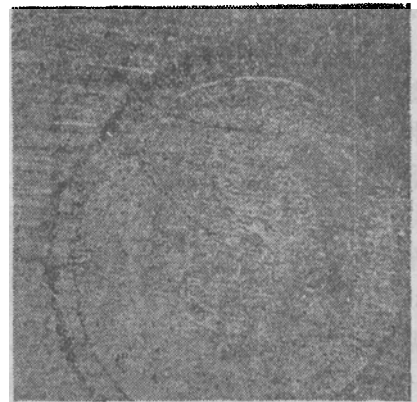
2. 藤壶生长过程对金属腐蚀的影响：把实海挂片取得的小藤壶，放于室内养殖，开始用单胞藻，以后又加浮游动物，15周之后不加饵料，不换水促使藤壶死亡，藤壶对四种材料腐蚀的影响如下。

(1) 普碳钢：由于其开始腐蚀速度较大，表面不稳定，藤壶不易附着，附着上易随表层锈一起剥落。一个半月之后方取得牢固附着的藤壶，在藤壶死亡后，铁锈慢慢地将其淹没。实验结束，清除锈层，原藤壶附着处，未留下明显痕迹。

(2) 工业纯钛：藤壶易于附着，下海半个月后就较多的藤壶附上，两个月后最大藤壶的 ϕ 为10mm。藤壶生长及藤壶死亡后均对钛的腐蚀无影响。死后的藤壶不易清除，其石灰质的底板牢牢地附在钛板上。把藤壶清除后，钛板上无任何附着的痕迹。

(3) 不锈钢(1Cr18Ni9Ti)：藤壶附着和生长情况同工业纯钛的相同，但活藤壶生长

过程中有的出现了沿藤壶底板周围的腐蚀环。发现藤壶死后，铁锈从藤壶上壳口处涌出，在壳口处形成犹如花朵般的锈物，即谓“藤壶开花腐蚀”。解剖开花腐蚀的藤壶，内部有 H_2S 的臭味，在藤壶底板中央即第一触角部位有腐蚀孔。(见照片1)



照片1 不锈钢发生藤壶开花腐蚀后留下的藤壶腐蚀印

(4) 蒙乃尔：藤壶在其上的附着情况同钛，两个月后，最大的藤壶长到 ϕ 6mm。活藤壶对蒙乃尔的腐蚀无影响，而部分死藤壶在其壳口处涌有蓝绿色腐蚀产物，同上所述，这也是“藤壶开花腐蚀”。经解剖，开花腐蚀的藤壶内部为暗褐色，带有 H_2S 的臭味。清除附着底板，在其中央第一触角的位置发现有腐蚀孔，腐蚀孔形状类似不锈钢。

二、“藤壶开花腐蚀”的模式与讨论

“藤壶开花腐蚀”是藤壶对某些金属材料

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第869号。

产生的一种腐蚀形式。藤壶死亡后，在细菌的参与下，藤壶内部有机体腐烂，引起局部环境的酸化，在藤壶底板最薄的地方（第一触角处）打开缺口，使金属处在藤壶壳内的缺氧酸性环境中，金属活化和壳外裸露金属构成大电池，活化处的金属为阳极，而被加速腐蚀，腐蚀产物逐步涌上藤壶壳口处，形成藤壶开花腐蚀。其腐蚀历程提出以下模式。

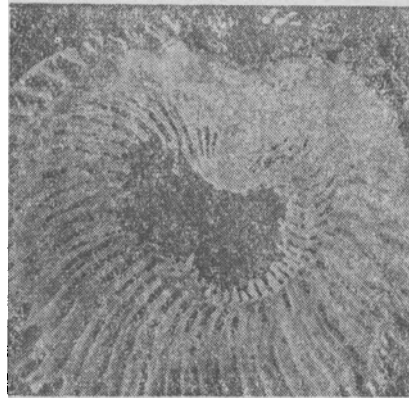
1. 藤壶死亡：由实验可知，活藤壶对金属未发现开花腐蚀，仅在不锈钢和蒙乃尔上的几个死藤壶上发现。所以藤壶开花腐蚀首先要藤壶死亡。

2. 微生物对藤壶有机体的分解：由实验可知，并非所有的死藤壶均发生开花腐蚀，有的死藤壶内的有机体或被其它生物吃掉，或被海水冲掉，仅是一个空壳子，从壳口处可以看到内部完整的石灰质底座。发生开花腐蚀的藤壶，其内部均有 H_2S 的臭味。这是细菌对有机体分解产生的。

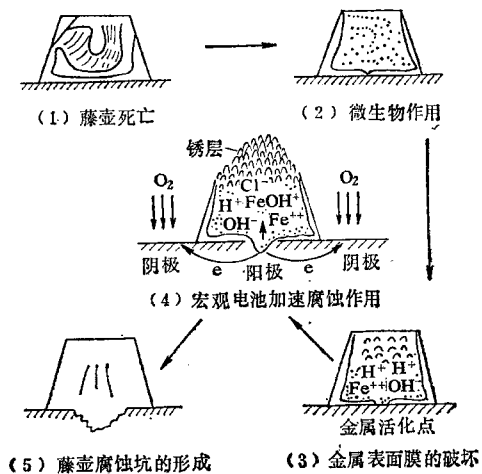
3. 金属活化点的产生：解剖开花腐蚀的藤壶，腐蚀孔洞均发生在藤壶底板的中心部位，即第一触角的位置。此处是藤壶底板最薄的地方，而且含钙质少，由于细菌作用于藤壶肌体所产生的有机酸和无机酸使局部环境酸化，第一触角处由于较薄而被作用掉，致使露出的金属在酸化的贫氧环境中活化。

4. 宏观电池和闭塞阳极的加速腐蚀作用：金属钛虽经过前三个过程都未发生开花腐蚀，如照片2。第一触角处的底板虽被破坏，但钛表面钝化膜未破坏，形成不了宏观大电池。所以它们仍然保持原状不被腐蚀，只有蒙乃尔和不锈钢，一旦藤壶内暴露的金属被活化，这部分金属和藤壶壳外的金属构成大电池，壳内的活化金属为阳极、壳外的金属为阴极，因而大阴极加速了壳内小阳极的腐蚀。同时藤壶壳内被堆积的锈物所闭塞，壳内外离子交换困难，壳外为富氧区，壳内为贫氧区，也促进了壳内金属的腐蚀。

5. 藤壶腐蚀坑的形成：一旦构成宏观电池，藤壶壳内的金属很快被加速腐蚀由小的腐



照片2 附着藤壶的不完整的底板（金属钛板上的）



藤壶开花腐蚀的模式图

蚀孔洞到以后的腐蚀坑。（详见模式图）

三、结 论

根据上述试验结果和讨论，可以初步得出以下结论。

1. 耐蚀性强的金属（钛、不锈钢）易于藤壶附着，而且附着牢固，生长得快；耐蚀性差的金属（普碳钢）不易附着；含铜的蒙乃尔合金，藤壶易于附着，但不利于生长。

2. 活藤壶对钛、蒙乃尔的腐蚀作用没有明显的影响，对不锈钢可产生隙缝腐蚀。

3. 死藤壶对不锈钢、蒙乃尔合金产生“开花腐蚀”。所谓“开花腐蚀”即死藤壶促

藤壶的附着生长与金属腐蚀试验简表

材 料	时 间						
	1—3周	4 周	5 周	6—9周	11—14周	15—19周	20 周
附着情况	外 海 浸 泡		除 A ₃ 外 移到室内	室内饲养 (饵料单胞藻)	室内饲养 (单胞藻+ 浮游动物)	不 换 水 不 加 饵 料	清除藤壶
普碳钢 (A ₃)	无附着	有附着但随 锈层一起剥 落	无附着	在内锈层中 每 dm ² 2 个 藤壶	藤壶附着量 无变化, 最 大φ为5mm	藤壶被锈层 淹没	容易清除, 未造成明显 腐蚀情况
不锈钢(1Cr18Ni9Ti)	无附着	每 dm ² 4 个 藤壶其φ为 2mm	每dm ² 6个藤 壶	最大的藤壶 φ为5mm	藤壶附着量 无变化, 最 大φ为10mm	大部分死亡, 有两个出现 藤壶开花腐 蚀	开花腐蚀的 藤壶底部有 腐蚀孔洞
蒙乃尔	无附着	每 dm ² 2 个 藤壶, 其φ 为1mm	每dm ² 3个藤 壶	最大的藤壶 φ为3mm	藤壶附着量 无变化, 最 大φ为6mm		
工业纯钛 (Ti)	无附着	每 dm ² 4 个 藤壶, 其φ 为2mm	每dm ² 6个藤 壶	最大的藤壶 φ为5mm	藤壶附着量 无变化, 最 大φ为10mm	大部分死亡, 不产生任何 腐蚀现象	不易清除, 底为完整石 灰质

使其壳底板下的金属腐蚀, 使腐蚀产物从藤壶的壳口处吐出, 在藤壶壳口处“长出”鲜艳的锈物, 犹如开花, 作者称此种现象为“藤壶开花腐蚀”。这种腐蚀只对一些隙缝腐蚀敏感金属材料有可能发生。这种腐蚀的结果导致金属材料的坑蚀甚至穿孔。

参 考 文 献

- [1] Doochin, H. D., 1951. *Bull. Mar. Sci. Gulf Caribb* 1:15—39.
- [2] Crisp, D. J., 1961. *J. Exptl. Biol.* 38:429—446.
- [3] Walker, 1973. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 12(3):305—314.

“BARNACLE BLOOMING CORROSION” AND ITS MECHANISM

Ma Shide

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

A new corrosion phenomenon, the “barnacle blooming corrosion”, is first introduced in this paper. Its mechanism of corrosion is described as follows. First the death of barnacle, followed by the decomposition of the dead barnacle by bacteria, then the activation of metal on which the antennular cyprids attach, formation of highly corrosive electric cell (metal outside of the barnacle shell serves as cathodic, that inside of the barnacle shell anodic), and finally the resultant barnacle pit.