

# 海洋环境中海-气与海-泥交换界面区腐蚀与防护研究

侯保荣      郭公玉      马士德      张经磊

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

腐蚀与防护工作在国民经济中占有重要地位,许多先进国家都非常重视这一领域的研究。世界上工业发达国家对腐蚀损失统计十分重视。不少先进国家,例如美国、日本、英国、德国、澳大利亚等国曾多次对本国因腐蚀而造成的损失及由于采取了合理的防腐措施而免受的损失进行过调查<sup>[6]</sup>。例如美国先后在 1949 年、1973 年、1977 年、1983 年、1984 年和 1989 年多次进行过腐蚀调查。美国 H. H. Vhig 于 1949 年最先提出美国每年腐蚀损失为  $55 \times 10^8$  美元,当时震惊了美国和全世界。1984 年美国腐蚀损失为  $16.8 \times 10^{10}$  美元,1989 年腐蚀损失为  $20 \times 10^{10}$  美元,约占国民经济总产值的 4.2%。调查结果还表明,如果采取了有效的防腐措施,其海洋科学, 1993 年 3 月, 第 2 期

中有 40% 的损失可以避免。再如英国,1970 年发表了有名的 Hoar 报告,英国由于腐蚀而造成的损失为  $13.65 \times 10^8$  亿英镑,而 1985 年的调查报告说明,因腐蚀而造成的损失为  $10^9$  英镑,占国民经济总产值的 3.5%。调查结果同时说明,如果防腐蚀工作搞得好的,可以使 23% 的腐蚀损失得到避免<sup>[6]</sup>。

在我国虽没有完整的统计数字,但随着我国工农业生产的飞跃发展,金属材料的用量会大幅度增长,无数的事实都清楚表明,金属的腐蚀与防护工作在我国国民经济发展中占有重要位置。

海洋占地球表面积的 71%,人类可以利用的陆地面积只有 12%。200m 水深之内的大陆架面积约占地球

总面积的 5%，为陆地可利用面积的 40%，由于海洋中蕴藏着巨大的资源财富，因此海洋开发有着极其广泛的前景。

我国有 18000km 的海岸线，有广阔的领海，并存在着极其丰富的海底资源。我国在海洋的开发和利用中已取得可喜的成就，并将取得更大的发展。

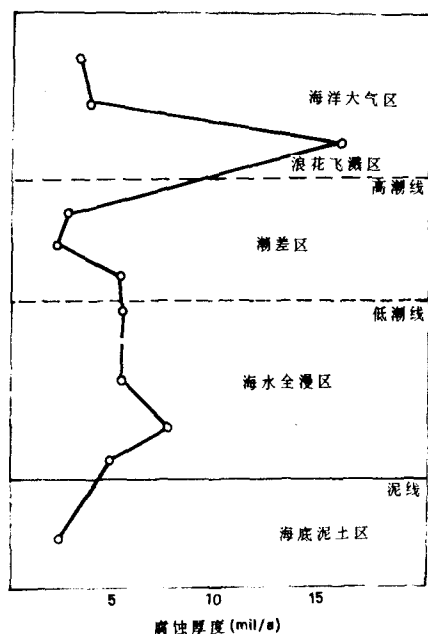


图 1 钢桩的腐蚀 ( $1\text{mil}=2.54\times 10^{-5}\text{m}$ )

我们知道，海水是一种强电解质溶液，金属材料在海洋中遭受着严重的腐蚀。由于金属的腐蚀可以使海上观测仪器失灵，会大大缩短各种设施的使用寿命。或者由于腐蚀不得不中断作业进行维修保养，这既影响了生产又造成人力和物力的浪费。如果由于腐蚀的发生而造成事故，其损失将更为惨重。

由于钢铁材料具有价格便宜、强度大、韧性好等特点，所以钢铁材料在海洋开发中被大量使用着。近年来，我国相继建造了浙江宁波北仑港钢铁码头、上海陈山原油码头、上海宝山钢铁总厂矿石码头、山东黄岛原油码头等，同时还相继建造了许多海上固定式钻井平台、移动式钻井平台等海上大型构筑物。本文仅以海上大型钢桩式构筑物为中心，介绍一下它们的腐蚀特征，防腐措施及有关研究课题。

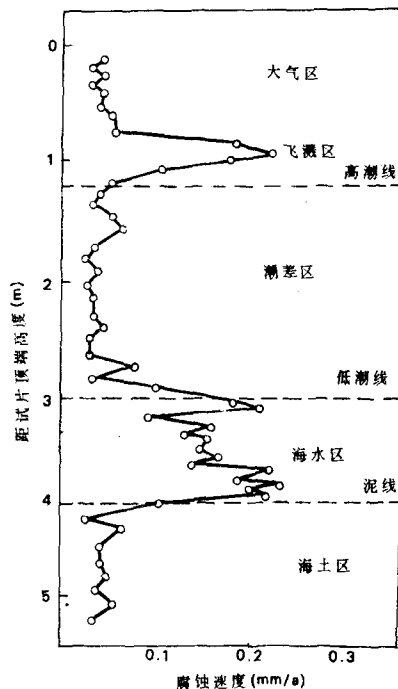


图 2 海水钢的腐蚀

## 1 钢铁在海洋环境中的腐蚀特征

图 1 为采油平台、码头等钢桩式设施在海洋环境中的典型腐蚀倾向图<sup>[8]</sup>，图 2 表示耐海水钢的海水腐蚀试验结果(日本千叶海岸，3a，试片尺寸： $8\text{mm}\times 50\text{mm}\times 500\text{mm}$ )<sup>[7]</sup>，我们利用电连接模拟试验装置进行的试验也得到了相同的结果<sup>[1,2]</sup>。

从腐蚀的角度来看，我们一般把钢桩式构筑物在海洋环境中的腐蚀分为 5 个区带<sup>[6,7,9,13,14]</sup>。

**海洋大气区** 这部分的钢桩不接触海水，始终处于海洋大气腐蚀环境中。与内陆大气相比，由于海洋大气中含有较多的海盐粒子，湿度大，紫外线强，其腐蚀速度为一般内陆大气腐蚀的 2~5 倍。

**浪花飞溅区** 这一部分属于海洋大气与海水交换的界面区，海水飞溅，钢桩忽干忽湿，风吹雨淋加之日光照射，温度较高，氧的供给充分，因此腐蚀最为严重，普通碳钢在没有采取防腐措施的情况下其腐蚀速度每年可达 0.5~1.0mm 之多，该部位的腐蚀速度一般为海水全浸区的 5~10 倍<sup>[7,12]</sup>。

**潮差区** 在我们一般人的印象中，这部分由于潮水的涨落、干湿交替，腐蚀一定会相当严重，但事实却恰恰

相反,钢铁在这部分的腐蚀比全浸于海水中的部分还要轻得多。这部分腐蚀轻的原因有各种解释。我们的研究结果表明,这是由于钢桩同时处于潮差区和全浸区,形成了宏观电池,潮差区部分为宏观电池的阴极,因而腐蚀较轻<sup>[3]</sup>。

**海水全浸区** 海水中钢铁的腐蚀速度一般为 0.1~0.2mm。但在平均低潮位下部由于含氧量较多、海水流动等原因,使腐蚀速度偏高。在海水全浸区,由于溶解氧浓度、流速、水温、海水盐度、海中微生物的附着等因素,其腐蚀形态、腐蚀速度也有差异。

海底泥土区中由于溶解氧极少,在一般的海洋构筑物中是腐蚀最轻的部位,特别是在海底 1m 以下的深处,其腐蚀更为轻微<sup>[7]</sup>。在海底土壤的腐蚀中,土层越深腐蚀越轻。而事实告诉我们,在海水与海泥交换的界面区有一个严重的腐蚀峰<sup>[7,8]</sup>(见图 2)。在这部分氧的浓差电池,硫酸盐还原菌、电阻率、盐度等都是影响腐蚀的重要因素。

## 2 主要研究内容

在海-气交换与海-泥交换的界面区,由于环境不同,例如溶解氧、海水温度、盐度、pH、电阻率、 $E_s$ 、 $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ 、氧化还原电位、硫酸盐还原菌等因子的影响,便会产生不同的腐蚀形态。因此进行海上调查,研究各种环境因子与腐蚀的相关性,绘制腐蚀图谱是一项重要研究内容。

从图 1 和图 2 明显看出,海洋大气与海水交换的界面,即浪花飞溅区有一个严重的腐蚀峰,各国腐蚀工作者对此都进行了不少研究工作<sup>[9,10,13,14]</sup>,我们与东京工业大学合作也已经做了一部分工作<sup>①</sup>,但是进一步探明钢材在海-气交换界面区的腐蚀理论、腐蚀过程,并进而提出在该部位防止腐蚀的方法是必要的。另外仅次于海-气交换界面区的另一个严重腐蚀峰值出现在海-泥交换界面区,在该部位的腐蚀速度远大于单纯的海底土壤中的部位,而有关这部分的研究报道则比较少。研究该部位钢桩的腐蚀规律及其防腐蚀措施是很有意义的。

针对以上海-气交换界面区与海-泥交换界面腐蚀最为严重的现象,首先,需要利用现场的条件进行模拟钢桩的电连接腐蚀挂片,并与分别挂片的结果进行对照,同时进行不同钢种材料、不同环境、不同水深、不同浸水时间的各种外海试验,并同时要室内利用模拟的方法进行电化学试验研究。

移植埋片法是指在不破坏原结构的情况下将外海沉积物取出,并将它放在已经设计好的试验容器中,将

各种试片埋设在各种不同的沉积物中,然后将容器一起移植埋设在适当的海域,使整个试验装置在试验期间仍旧参与原来海洋体系的循环,使得到的试验结果更接近实际。

电偶腐蚀是钢铁在海洋腐蚀中的一个重要腐蚀行为,从纵的方向来看,海-气交换与海-泥交换界面区及其他不同环境中存在着电偶腐蚀行为<sup>②</sup>从横的方向来看,在海底铺设的长距离管线要通过不同水质的海水、沉积层及陆海交界处等各种环境,也会产生电偶腐蚀。

当前,钢铁在海水全浸区的防腐蚀措施中铝基牺牲阳极保护法被广泛采用着<sup>[11]</sup>,在防腐蚀设计中,一般在海底土壤部位中的防蚀电流值为海水全浸区的 1/5 以下,所以研究的重点应当放在海-泥交换界面区具有严重腐蚀峰的部位。研究铝基牺牲阳极在不同腐蚀环境中的各种电化学性能,进而提供特定海区所需要的新型阳极材料是当前需要解决的课题之一。

海底大部分为缺氧环境,而硫酸盐还原菌则是钢材在缺氧的海底环境中遭受腐蚀的主要因素之一,硫酸盐还原菌使硫酸盐转化为硫化氢,强烈地加速了金属的腐蚀过程。通过现场采样及室内的各种模拟试验来研究硫酸盐还原菌对钢铁材料腐蚀的影响规律。

钢铁材料在海洋环境中除均匀腐蚀外,小孔腐蚀是影响钢铁材料强度及使用寿命的一个重要因素。利用室内电化学方法研究钢铁材料在海洋环境中小孔腐蚀的发生、发展及防止小孔腐蚀的方法。

对钢铁材料在海-气交换界面区的防腐蚀措施已进行了许多试验研究。如包敷牺牲钢、不锈钢板、蒙乃尔合金及其他有机复合层是经常采用的方法<sup>[6,7,13,14]</sup>,根据我们的室内试验结果<sup>[4,5]</sup>,在潮差区平均中潮位以上部位,喷铝或锌铝合金复合层可以有效地防止钢铁在浪花飞溅区及潮差区上部的腐蚀,并且可以配合阴极保护使用。在现场复杂的条件下进一步判定喷铝复盖层的保护作用,及研制耐浪花飞溅区腐蚀性能较好的涂料及水下防腐防污涂料是一项重要研究内容。

海洋是一个复杂的腐蚀环境,在实海进行试验可以取得现场的宝贵资料,并可以直接地加以应用。但是现场挂片试验及有关电化学测试试验工作量大、周期长,有时还会因自然条件的恶劣而丢失。为此,我们在国内

① 侯保荣等,钢材在海-气交换界面区的腐蚀行为研究。海洋与潮沼。(待刊)

② Zhang Jinglei, Hou Baorong, Guo Gongyu, et al., 1993. Elutro chemical corrosion behavior of steel in the juncture area of sea clay and sand. *Chin. J. Oceanol. Limnol.* (待刊)

首创了“电连接模拟海洋腐蚀试验装置与方法”<sup>[1,2]</sup>,受到了有关单位的欢迎,并利用它已经进行了许多有关腐蚀试验<sup>[1~5]</sup>。为了进一步开展海洋环境中金属腐蚀与防护试验研究,需进一步研制室内用模拟海洋环境腐蚀试验机,以适应室内腐蚀试验研究的需要。

波浪载荷下的腐蚀疲劳破坏是海上钢桩式结构的主要强度破坏形式之一,另外,由于海水腐蚀与疲劳载荷共同作用的结果,疲劳载荷可以加速腐蚀的过程,而海水腐蚀也可以加速钢结构的疲劳破坏,从而使寿命缩短。因此进行平台构件的腐蚀疲劳性能研究是完全有必要的。

在对海中钢铁设施进行阴极保护时,选取最佳保护电位对节省电力能源,防止钢桩涂膜的劣化都有重要意义(侯保荣等。阴极保护时碳钢的交流阻抗特性和最佳防蚀电位。《海洋与湖沼》,待刊),而最佳保护电位与海水的水质、温度、流速、pH等有着密切的关系,在现场以及室内进行各种保护电位下

所需的最低保护电流以及保护电位与钢铁保护效果的关系的研究,建立一套阴极保护优化设计管理系统,对海上钢铁设施的阴极保护,具有重要的指导作用。

在科学发展的今天,计算机已广泛应用在各个领域,腐蚀数据的积累、腐蚀图谱的绘制、腐蚀数据库的建立,进而提出海洋腐蚀综合评价报告,努力做到海洋环境腐蚀灾害预报数值化、程序化,使海洋腐蚀研究方法规范化逐步形成新学科——海洋工程腐蚀学,努力使理论研究成果科学化。

## 参考文献

- [1] 侯保荣,1981.海洋结构钢腐蚀试验方法的研究.海洋科学集刊 18:87~95。
- [2] 侯保荣、陈俊明,1985.海洋结构钢耐蚀试验电连接模拟法与外海长尺法对应性再研究.海洋科学集刊 25:65~73。
- [3] 侯保荣、张经磊,1980.钢材在潮差区和全浸区的腐蚀行为.海洋科学 4:16~20。
- [4] 侯保荣、张经磊,1983.海洋构筑物浪花飞溅区潮差区防腐蚀方法研究.海洋科学 1:31~34。
- [5] 侯保荣,1981.裸钢镀锌复合层在海洋环境中的腐蚀行为.海洋湖沼通报 2:16~19。
- [6] 社会资本的腐食诊断与补修技术,1987.—港湾施設、陆上构造物など 防食技术讲习会。
- [7] 防食技术便覧,1985.日本腐食防食协会编.日刊工业新闻社, 198~201。
- [8] 大场健二,1975.新日鉄の溶接構造用耐海水性鋼, MARILLO. 制鉄研究 284:11 413~x 11 421。
- [9] 门智、渡道常安,1976.低合金鋼の海水腐食,防食技术 25(3):173~190。
- [10] 内藤浩光,1975.海水飛沫部における鋼の腐食過程制鉄研究 284:63~69。
- [11] Guo Gongyu, Zhang Jinglei, Sun Keliang, Hou Baorong, 1991. Effect of Bi and Ti on electrochemical property of Al-Xn-In sacrificial anode. Chinese journal of oceanology and limnology 9 (1):44-48.
- [12] Hou Baorong, 1986. Electro-connection marine corrosion test method and its application. Chinese Journal of Oceanology and Limnology 4 (3):293-303.
- [13] LAQUE, F. L., 1975. Marine Corrosion. Awiley-Interscience publication.
- [14] Dismuke, T. D., 1981. Handbook in corrosion protection for steel pile structures in marine environments. American iron and steel institute.