

## 中国海洋腐蚀科研选题与发展战略\*

## THE SCIENTIFIC RESEARCH PROJECTS AND DEVELOPING STRATEGY OF CHINESE MARINE CORROSION

李言涛 李红玲

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

海洋腐蚀作为一门应用性较强的多学科交叉的新兴边缘科学,在制订科研发展战略,在实际的科研选题操作中,应该考虑如下一些基本原则。

## 1 需要性原则

选题应满足当前社会发展的需要性原则。所谓需要性原则是指选定的研究课题必须着眼于社会实践的需要或科学本身发展的需要<sup>[5]</sup>。

海洋资源的开发利用离不开海上基础设施建设,一般设施建设都要经过设计阶段,其中防腐蚀设计是保证工程设施使用寿命的重要步骤,这些相关的设计参数来源于海洋腐蚀环境因素调查和工程材料在海洋环境中的腐蚀破坏规律的研究成果。

海洋腐蚀环境因子大体上可分为三类。物理因素(海洋温度、波浪、潮汐、空气泡、悬浮泥沙、压力等),化学因素(盐度、溶解气体,尤其是氧,还有二氧化碳、硫化氢等,海水中各种化学平衡, pH 和碳酸盐溶解度、氧化还原电位、硫电位、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、有机物含量等)和生物因素(污损生物的种类和数量、微生物的种类和数量等),一般海洋腐蚀环境调查分为海水环境调查和海底沉积物环境调查。目前我国主要对渤海、南海的近海石油开发区进行了几次小范围的腐蚀调查,如渤海海洋石油开发区的辽东湾、埕岛海区、南海西部和东部海洋石油公司的北部湾、珠江口、莺歌海区、涠洲岛海区<sup>[4]</sup>。由于每次调查都是单个任务,而且项目来源也不同,有的是中国科学院的,有的是海洋石油总公司的,还有的是具体生产部门委托的,进行调查研究的科研单位之间也没有相互配合、相互协作,致使调查数据的广泛应用性和可靠性受到了很大的限制。

因此,在海洋腐蚀环境调查方面当前科研工作的首要任务是,对以前的所有海洋腐蚀环境调查资料进行汇集,按照不同海区、不同环境因素进行分门别类的整理,并对这些资料的可靠性和系统性进行分析,再输入计算机内进行保存,然后以我国近海尚未进行

过环境调查但具备较大开发潜力的海域为主要对象,进行立项调查工作。由急到缓,由点到面,逐渐展开,直到将我国整个海洋开发区域的腐蚀环境因素进行全面、系统的调查,将所有数据资料输入计算机中,运用数据库技术,对这些数据进行数学处理和判断找出其中的内在相关性,最终建立我国第一套近海海洋腐蚀环境数据资源库,并绘制出我国近海各个海区的腐蚀图谱,为海洋工程设施的选址和设计提供依据和标准。

## 2 创造性原则

进行海洋腐蚀环境的选题研究还要具有创造性原则。所谓创造性原则,就是指所选定的研究课题具有创造性,它应当是前人所没有解决或没有完全解决而预期能取得成果的科学问题。另外,我们还可以借鉴其他领域的研究手段来解决这个问题,这就要求我们大胆设想,开拓思路。

材料在海洋中受到诸多腐蚀环境因素的影响,形成了极为复杂的腐蚀过程,各因素之间并非相互无关,而是相互作用和变化着,而且诸多因素中彼此之间的相关性及其作用大小常因材料而异,一般不能将某一海区或某种材料的腐蚀数据应用于另一海区或其他材料的防腐设计中。因此必须对不同材料在不同海洋环境中的腐蚀过程和规律进行试验评定,目前唯一可靠的方法就是实海试验评定,所谓实海实验就是把金属试样或实物在实际的海洋环境中曝露。为了研制海洋用金属材料,我国建立了由青岛站(中心试验站)、舟山站、厦门站和榆林站组成的海水腐蚀试验网站,它们分布在我国黄海、东海和南海,代表着不同海域海洋环境特征<sup>[6]</sup>。另外,各个海洋石油公司也委托

\* 国家九五科技攻关项目 96-916-01-02 号;国家自然科学基金资助项目 49776298 号;中国科学院九五重大项目 KZ951-A1-405-04-01 号;中国科学院海洋研究所调查研究报告第 4026 号。

收稿日期:2000-02-21;修回日期:2000-06-20

有关的科研部门,对海洋石油开发与生产中常用的A<sub>3</sub>钢、16Mn钢、管线钢等金属材料在渤海的辽东湾、埕岛海区,南海的北部湾、珠江口、莺歌海区、涠洲岛海区及若干海洋平台附近的腐蚀规律进行了挂片试验研究。对这些金属材料近海洋环境中的耐蚀评价,目前主要是先对腐蚀后的金属表面的腐蚀类型和形态进行分析,确认,然后均匀腐蚀类型的以平均腐蚀速度作为主要科研指标,局部腐蚀类型的即以腐蚀深度作为主要单价指标。

总之,虽然我们进行了大量的金属材料实海试验,取得了大量的实验数据,但对材料腐蚀与环境因素之间的相关性研究却是空白,当然这与海洋腐蚀的复杂性和多因子性有关,但关键还是在于我们的研究手段较为落后,仍然停留在感性认识上,没有采用先进的数学处理方法进行分析使其上升到理性认识阶段。

当然自然界的多样性和无序性,使我们难以以一个或几个数学模型来解析所有的腐蚀现象,但我们可以对某一类现象进行归纳、抽象,采用新型的处理技术,提出更具有广泛代表性的数学模型来评价金属材料在海洋环境的腐蚀行为和耐蚀性能。例如对于局部腐蚀现象,现在仍然采用简单的测量点蚀深度和统计点蚀数目来评价,很难进行理论分析。由于点蚀的蚀坑的自相似性和无序性,正好符合分形系统的要求<sup>[1]</sup>。因此可以采用分形方法对点蚀的规律进行解析,利用周长-面积关系计算点蚀金属表面的分组,从根本上揭示点蚀的形成和发展规律。这种新型数学工具的引入必将大大丰富海洋腐蚀的基本理论,也为分形理论的应用开辟了新的研究领域。而理论的发展必然导致新技术的产生,因此将大大提高新型海洋用钢的研制开发速度。

### 3 科学性原则

在进行科研选题时还要注意科学性原则,所谓科学性原则是指选定的课题必须有事实根据或科学理论根据,坚持实事求是的精神,确保科研路线的正确无误。随着海洋腐蚀科学的发展,人们越来越注重于研究材料在海洋中的具体腐蚀失效过程,通过事物的表面来看它的本质。即使用同一种材料在海洋环境中也具有不同的腐蚀状态。海洋环境一般纵向可分为海洋大气区、浪花飞溅区、潮差区、海水全浸区和海底沉积物区等五个区带。由于各个腐蚀区带的环境条件不一,金属材料的腐蚀行为大相径庭。因此必须对各个区带的腐蚀规律进行单独解析,提供相应的腐蚀失效机理,但这五个区带又是相互联系的,在解析个体现象时必须考虑到研究系统的整体性。比如,在单独研究潮差区钢铁腐蚀时,由于在该区腐蚀过程属于氧扩散控制过程,而该区干湿交替且溶解氧含量充足,

一般认识是潮差区一定是钢结构腐蚀最严重的区带,但事实并非如此,这是因为整个钢结构是自上而下贯穿这五个腐蚀区带的,是整体电导通的。处于全浸区的钢材由于海水中溶解氧量较小,与潮差区在整体上形成了宏观氧浓差电池,使潮差区变为腐蚀原电池的阴极而受到了保护,减缓了潮差区钢铁的腐蚀。因此我们在进行海洋腐蚀的机理研究中,必须结合事实,以相应的科学理论为根据,利用科学理论所反映的客观规律在技术上开拓创新。

我们知道对海洋环境金属材料的性能评价实海试验是唯一可靠的评定方法,仍是目前任何其他室内模拟实验所无法代替的,但是这种方法的缺点也是显而易见的,现场试验需要大量的人力、物力,工作量大不便于随时观察和测试,周期较长,由于恶劣的海洋条件,试样很容易丢失给工作造成困难,甚至失败。随着现代科学技术的迅猛发展,人们研究出了许许多多快速的电化学试验方法或者是物理加化学综合模拟试验评定方法。如试样小型化的电连接模拟海洋环境腐蚀试验装置<sup>[1]</sup>,采用电化学手段的极化电阻或交流阻抗法,加速材料腐蚀的盐雾试验,模拟海水流动条件的旋转轮法,以及近期出现测定材料状况的电化学噪声法等等,这些方法只能对某些金属材料的海洋腐蚀作出相对倾向性评价,不能作为设计和选材的依据,而实海实验的局限性,又要求我们新的快速评价方法,开发新型评价技术,这就逼迫我们必须进行创造性思维,突破已有的观念和框框,从方法本身和数据处理技术两方面着手,对已有的技术进行大胆的改进,并引入先进的数据处理手段,深入研究金属材料在实海条件下和模拟条件下的腐蚀机理,找出决定材料腐蚀行为的主要矛盾,找出二者的对应关系和关联系数,分析实海环境的腐蚀因子与模拟条件下的腐蚀因子的影响水平,计算两种条件下腐蚀数据的相关性,通过对环境腐蚀因子与材料腐蚀性能的相对作用的深刻认识,提出腐蚀过程模型,推导出腐蚀与环境因素之间的函数方程。彻底解决室内模拟方法的不准确、不可靠的问题。

### 4 可行性原则

在科研选题时还必须坚持可行性原则,所谓可行性原则又叫观察可能性原则,它是指在选取科研课题时,必须考虑完成课题的主观和客观条件,根据实际具备的或经过努力可以具备的条件来确定研究课题。

海洋开发和利用过程中,人类建造了很多大型海上构筑物,考虑到工程造价和材料的综合性能,这些海上构筑物大多采用强度高、韧性大、价格低的碳钢和低合金钢制造的。通常大型海洋工程式结构的设计寿命少则20~30a,多则40~50a,为了保证这些钢铁

构筑物的安全服役,必须对其采取有效的防护措施,并对其腐蚀失效进行及时的检测和监测。目前,对于海洋大型钢铁设施的防腐设计一般是在水上区涂装有机涂料,水下区采用阴极保护技术。由于有机涂层易老化、粉化、附着力低,寿命较短,需要经常重复涂刷,而海上施工条件十分艰苦,困难很多,大大增加了维修费用。为此研制长效防护涂料一直是各国涂料研究单位和生产厂家的首要任务。尽管市场上已出现大量长效海洋有机涂料,但仍不能满足大型海洋钢铁设施长期安全服役的要求,人们就开始考虑在钢铁表面覆盖一层金属覆盖层。由于海上构筑物结构庞大复杂,一般的电镀、热浸镀和包覆等工艺难以应用,因此热喷涂阳极性金属涂层成为当前海洋钢铁构造物一种新兴的保护技术,这种金属涂层与基体的结合力较强,在涂层受到擦伤时由于涂层本身的阴极保护作用不会导致基体钢铁发生腐蚀,这种涂层体系在陆地上的钢铁构造物的长期应用中取得了优异的防腐效果。现在应用于海洋构筑的热喷涂金属涂层的主要成分是锌、铝和铝合金。对于钢铁,它们都是阴极性材料,通过室内实验和小范围的现场实验,结果表明这种涂层体系在海洋构造物的防腐应用前景十分广阔<sup>①</sup>。

对海上构筑物的腐蚀状况的检测和监测对于保证其安全运行是十分重要的。首先在海洋大气区和浪花飞溅区由于海洋大气中含有大量细小的盐粒,特别是其中的氯化钠对于钢铁表面的钝化膜破坏作用很强,氯化钙和氯化镁又具有吸湿性,在这两个区带氧易于到达基体表面,水下的阴极保护系统又不起作用,因此钢铁构造物在这两个部位的腐蚀是很严重的,尤其是浪花飞溅区。但长期以来由于海洋大气区液膜较薄,浪花飞溅区干湿交替,很难用传统的电位或阻抗(包括极化电阻和交流阻抗)电化学方法对这些区带的钢铁腐蚀进行监测。王佳、水流切1996年提出使用 Kelvin 探头作为参比电极的新型电化学方法, Kelvin 探头参比电极是从表面物理中测定金属表面功函的 Kelvin 探头方法移植过来的,作为非接触性参比电极对薄液层进行电化学测试,可在不接触电化学体系的情况下测量 1 mm 厚度的薄液层,乃至吸附态电解质下的金属电位。通过进一步研究,有望利用新技术发明一套可用于海洋大气腐蚀研究与监测的 Kelvin 探头参比电极测试系统,实现原位监测。

海洋构造物的水下部分由于采用阴极保护技术防腐效果很明显,只要保护电位符合要求基本上可以保证构造物的安全使用。但是,随着保护时间的延长和海况及平台的变化,阴极保护电位也会发生变化,因此也必须对保护电位进行监测。随着计算机与自动化技术的发展,阴极保护电位的监测逐步从以前定期人工检测发展到通过对电位的模/数转换和逻辑运算

实现了实时监测和控制,计算机网络技术发展使电位监测由原来的对单一点、线的监测,逐渐实现对整个系统综合的监控。通过应用于局域网的 Intranet 技术和应用于广域网的 Internet 技术或电信通信线路,可以在整个作业海域或企业内甚至于全国各地乃至全球的相关机构方便地实现监测信息共享、系统评价控制和远程实时监控<sup>[3]</sup>。

对海洋输送管线的内防腐,比较经济的办法就是在管线内添加缓蚀剂,缓蚀剂按种类可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂。1946 年最早提出用甲醛作海水中碳钢的缓蚀剂。五六十年代是有机缓蚀剂的兴形盛时期,同时缓蚀剂配方也从单一型逐渐变为综合复配型,原料也从天然有机物质逐渐过渡天然合成有机产品。70 年代以后,出现了利用“分子剪裁”方法有目的地合成所需的有效缓蚀剂,我国系统研究海水中碳钢的缓蚀剂较晚,大多还是借鉴国外已有产品的活性成分进行复配,这些活性物质一般包括葡萄糖钙、十二烷基磺酸钠、对氯基苯磺酰胺、丹宁酸、四硼酸钠、硫酸锌、铬酸钾、钼酸钠及磷酸盐等。今后的缓蚀剂开发应通过对海水中缓蚀剂的缓蚀机理的研究,通过复配和“分子剪裁”方法开发高效、低毒、经济实用的海水中用缓蚀剂<sup>[8]</sup>。当然利用目前海洋产业的废品如甲壳质、藻类等通过化学修饰技术将其中天然高分子物质转变成表面活性剂。再通过试验或复配进行改进,生产新型的绿色缓蚀剂的前景也是十分诱人的。

需要性、创造性、科学性和可行性这 4 条选题的原则,分别体现了科研的目的、价值、根据和条件,它们相互联系、缺一不可。21 世纪是海洋世纪,也是中国的世纪。海洋事业的发展直接关系到 21 世纪中国的兴衰,而海洋能否发展上去,关键在于科技,因此制定海洋腐蚀研究的发展战略是必需的<sup>[2]</sup>。在海洋腐蚀的发展道路上,既要瞄准国际先进水平,开拓创新,加快我国海洋腐蚀高科技的总体水平,又要从我国底子薄、综合国力不强的实际出发,以经济建设为中心,借鉴发达国家的先进科技管理模式,走具有中国特色的科技发展道路。

#### 参考文献

- 1 侯保荣等。海洋腐蚀与防护。北京:科学出版社,1997。3~6
- 2 王诗成,龙,将从海上腾飞。青岛:青岛海洋大学出版社,1997。181~193
- 3 侯保荣。世界科技研究与发展,1998,20(4):72~74
- 4 侯保荣等。海洋腐蚀环境理论及其应用。北京:科学出版社,1999。1~19

① 李言涛。中国科学院海洋研究所博士学位论文,喷涂锌铝覆盖层在海洋环境中的腐蚀行为及失效机制,1999。

- 5 栾玉广。自然辩证法。合肥:中国科技大学出版社, 1997。236~254
- 6 王光雍等。自然环境的腐蚀与防护。北京:化学工业出版社,1997。55~74
- 7 林鸿溢、李映雪。分形论。北京:北京理工大学出版社, 1994。88~90
- 8 杨朝晖、蔡兰坤。海洋科学,1997,1:20~22
- (本文编辑:张培新)