

我的海洋浪花飞溅区腐蚀情缘

侯保荣^{1, 2, 3, 4}

(1. 中国科学院海洋研究所 国家海洋腐蚀防护工程技术研究中心, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071; 3. 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071; 4. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237)

摘要: 作者回顾了近 50 年的科研工作生涯, 特别是对海洋浪花飞溅区构筑物腐蚀防护的研究, 以及我国浪花飞溅区腐蚀防护的重要事件, 总结了相关工程经验。同时, 对浪花飞溅区腐蚀防护的未来前景进行了展望。

关键词: 钢结构; 浪花飞溅区; 电连接; 腐蚀防护技术

中图分类号: TM207 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2020)07-0179-15
DOI: 10.11759/hyqx20200314001

海水的潮起潮落、浪花飞溅, 不知激起多少诗人的遐想。而对我而言, 这浪花飞溅与我终生的科研工作——海洋腐蚀防护研究紧密联系在一起。海洋腐蚀, 在有的人看来只不过是钢铁生了点锈的区区小事, 司空见惯, 不像导弹发射、深海探洋那样高精尖、惊天动地; 1970 年我来到中国科学院海洋研究所参加海洋腐蚀防护研究工作后, 慢慢地对这项工作很感兴趣, 认识到它也很重要, 自我加入中国科学院海洋研究所以来, 经历了 50 年的科研旅程, 切身地感受到: 腐蚀与国民经济建设有着千丝万缕的联系, 关系着众多设施的安全, 非常有意义。

1 海洋腐蚀与防护研究的开端

1970 年我从复旦大学化学系毕业, 分配来到中国科学院海洋研究所, 安排到当时海洋化学研究室的腐蚀研究组, 进行海洋腐蚀与防护研究工作。从此我就开始与海洋腐蚀研究打交道。这一打, 就是 50 年。随着时间推移, 与海洋腐蚀有了越来越深的情感。我下定决心, 就终生从事这一行。

当时这个组里有七八位同志, 除了其中的两位年纪稍大些之外, 其余我们大家也就相差三四岁。当时的化学研究室主任是纪明侯副研究员, 他对腐蚀研究工作很重视, 连续四五年每年都吸纳新人加入。他们分别来自中国海洋大学、厦门大学、南京大学、吉林大学、北京航空航天大学等国内高校。

进入海洋腐蚀研究组工作后, 我们青年科研人员感到压力很大。首先, 压力最大的当数外语了。

考虑到日本当时经济较为发达, 腐蚀技术较为先进, 根据海洋所和研究组的需求, 在研究室主任纪明侯副研究员的支持下, 我决定学习日语。从零开始, 而后能进行简单对话, 一年后能看懂部分日文献。20 世纪 70 年代末, 海洋所开始选拔出国留学人员。我根据自己所做的研究工作, 接洽了日本东京工业大学金属工学科, 于 1985 年 3 月 7 日赴日本, 作为中国科学院的访问学者, 开启了三年多的日本留学生活。自此, 也开始了海洋腐蚀研究组与众多日本专家几十年的学术交流和友谊。2000 年, 中国科学院海洋研究所与日本东京工业大学共同发起成立中日海洋环境腐蚀共同研究中心, 并发起召开了“海洋腐蚀与控制国际研讨会”, 至今已成功举办九届。

2 海洋环境中哪个区带腐蚀最严重

刚开始, 在海洋化学研究室腐蚀研究组几位老同志的带领和帮助下, 第一件事就是进行了天津海洋石油开发平台的阴极保护工作, 当时这方面的教材不多, 参考文献也很少, 许多事情都在摸索。我国第一个海上采油平台建在渤海湾, 建平台没有经验, 我们做阴极保护更没有经验。当时我们国家的牺牲阳极还很不过关, 没有标准, 我们采用外加电流的

收稿日期: 2020-03-14; 修回日期: 2020-04-02

作者简介: 侯保荣(1942-), 男, 山东曹县人, 博士, 研究员, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要从事海洋腐蚀与防护研究, 电话: 0532-82898731, E-mail: baoronghou@163.com

方法,用高硅铸铁做阳极,在老同志的带领下,在平台上一住就是1个多月。

后来又先后参加了上海石油化工总厂陈山原油码头的外加电流阴极保护工作。再后来又和天津第二航务工程局海工研究所的同志一起,参加了青岛港务局黄岛输油码头的外加电流阴极保护工作,几年的项目实践,使一线科研人员受益匪浅。

但是在工作中有一个基本的问题引起了我的思考!海洋环境下的钢桩式构筑物腐蚀最严重的是哪一段?应当把腐蚀机理和防腐蚀方法研究的重点放在哪里?

根据想象,当然是潮差区的腐蚀严重了!潮差区频繁的涨潮退潮,忽干忽湿,风吹雨打太阳晒,氧供给充分,理所当然是腐蚀最严重的区带!这一观点好像容不得怀疑,也很容易被一般人所接受。

在20世纪60年代,国内许多单位都在开发海洋用钢,采用各种方法来评价钢材的耐腐蚀性能。其中常用的方法之一是外海实际海洋中的分别挂片实验。

实验是怎么做的呢?当时是把钢铁材料按照国标切成100 mm×200 mm的试验片,选取不同海区“分别”挂在海洋大气区、海洋潮差区和海水全浸区。试片与试片之间没有任何连接,试片被孤立的悬挂在不同区带。尽管后来人们从腐蚀的角度把海洋环境分为:海洋大气区、浪花飞溅区、海洋潮差区、海水全浸区和海底泥土区等5个不同区带,但当时还没有浪花飞溅区这个概念,海底泥土中挂样也很不方便,便只在海洋大气区、海洋潮差区和海水全浸区进行了挂样试验。

国内不同研究单位在不同地点进行的实验,其结果都是相同的——海洋潮差区腐蚀最为严重。于是大家就更加认为,海洋钢桩式构筑物腐蚀最严重的地方是海洋潮差区。但是,这个结论可信么?

来自日本及其他国家的研究显示,海洋潮差区腐蚀最轻,而浪花飞溅区的腐蚀最为严重^[1],这与我们的传统认知不一致啊!

这引起了我的极大兴趣!首先需要进行这方面试验研究,用我们自己的试验结果说话。

3 在国内首次开展外海长尺试验,获得首条环境腐蚀曲线

要研究海洋钢桩在海洋环境中的腐蚀规律、腐

蚀过程和各种不同区带的防腐蚀方法,首选的是钢材在外海的实验,它所得出的结果才符合钢桩实际的腐蚀规律。

我代表海洋研究所,和上海钢铁研究所的张明洋、上海第三钢铁厂林定一等人合作在国内首次进行了外海长尺挂片试验。

试验选择了3种不同成分的10MnNb钢、A3钢和20NiCuP钢材进行对比试验,每种材料制成长8 000 mm×60 mm×6 mm的试样,分别悬挂在广西北海、浙江舟山和天津塘沽海中。我们将2 m长的钢带运到现场后再焊接起来,每组钢试样长8 m,保证每种钢试样都能处于海洋大气区、浪花飞溅区、海洋潮差区和海水全浸区(由于海水较深,没有进行海底泥土区的试验),以考察它们的腐蚀速度,实验分别进行了173 d和400 d。

取出试样后怎么样来判定它们的腐蚀速度?

要测得长钢带不同位置的腐蚀速度,除测量不同部位的剩余厚度外,可靠的还是重量法:于是我们取出钢带试样后,把钢带切成200 mm一段一段的试片,然后把两边刨平,再用酸洗法除去表面的锈层后,称取每一片的重量,然后再推算出钢试样试验前的重量,求得两者之差,再根据表面积的大小计算每个钢种在不同部位的腐蚀速度,这样根据挂片的高度就可方便地求出每个钢种在不同海区不同位置的腐蚀速度曲线图。结果(图1)无一例外地显示了浪花飞溅区是腐蚀最严重的部位,而潮差区的腐蚀较轻,它比海水全浸区还要轻^[2]。

这是我国第一条钢材在海洋环境中的腐蚀规律图,对于研究海洋用钢是一条重要的曲线。

但是我们的研究重点不在钢材本身的研究,而是实验方法的探讨和如何防止不同区带的腐蚀。

外海的长尺挂片作为实验方法,存在两个问题:

其一,外海长尺挂片的方法工作量大。尽管这种方法与外海的对应性好,能够反映外海实际钢桩的腐蚀情况,但需要现场安装,同时受现场环境的影响大,因为在潮水、台风的作用下,试片很可能会丢失,致使已开展的试验前功尽弃,导致长时间的试验最终一无所获。

其二,试验钢带腐蚀量的计算方法存在问题。实验结束后把长尺钢带切成一定长度的小试验片,试片实验后的重量相对容易获得,但是实验前试片的精确重量却无法得到,只能靠推算,误差比较大。

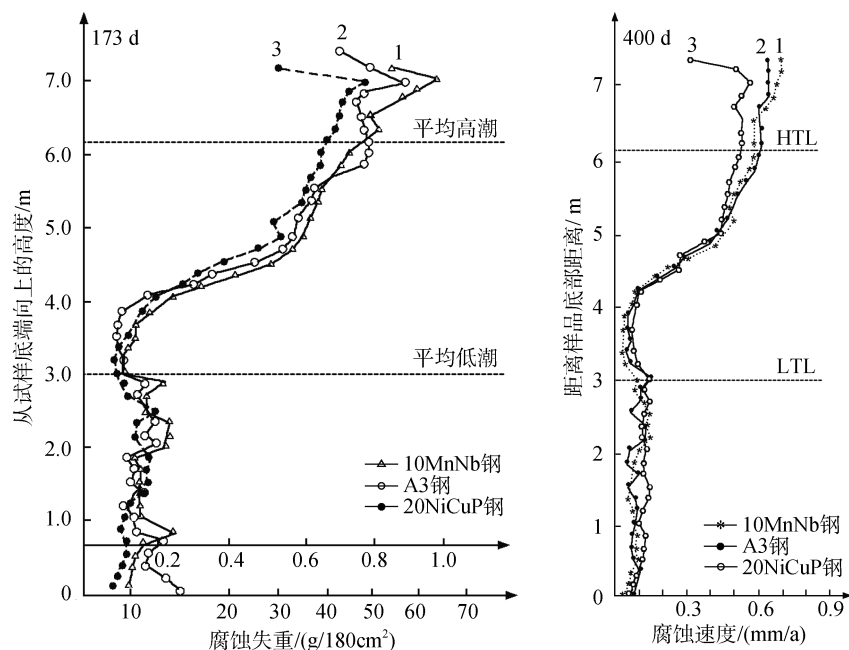


图1 北海海域3种钢173 d、400 d 腐蚀情况

Fig. 1 Corrosions of 3 types of steel immersed in the North Sea area for 173days and 400 days

这个问题必须解决，有没有更好的方法来模拟外海的腐蚀实验呢？既能反映外海的腐蚀环境，又简单方便，于是我们进行了模拟海洋腐蚀环境的初步试验，并进一步发明了电连接模拟海洋腐蚀环境的装置及方法。

4 模拟海洋腐蚀环境的初步试验

1972年，我们与上海第三航务工程局有限公司合作进行上海石油化工总厂陈山原油码头的阴极保护工作，长时间地住在现场，有极其方便的现场实验条件。于是我就在陈山码头入口处的一个临时小平台上建立了一个水池，长约1.5 m，宽有0.5 m，水深1.5 m，其中设定潮差区0.4 m，海水全浸区为1.0 m。在水池的上方建了一个水槽，它的贮水量约与下方水池中设定的潮差区的水量相当，里面存储的海水是用一个泵从海里抽进去的。在下方的水池旁边设有一个虹吸管，来控制所设定的水池中潮差区的海水涨落，以此来模拟外海的海水涨落潮的自然现象。

这里首先需要证明的是，这种非常简单的装置能否模拟外海的腐蚀环境？在这种简易的水槽中进行腐蚀实验能否反映外海实验的腐蚀规律？把外海大洋几米、十几米的水深环境，缩小到水深只有1 m，潮差区只有0.4 m的水池之中，得出的实验结

果与外海有没有对应性？这又成了我们担心和思考的问题。

于是我们就利用这个装置进行了钢片的分别挂片试验，就是说，把实验钢种材料切割成50 mm×100 mm的试片，事先称好重量，分别悬挂在水池中的不同位置，即海洋大气区、浪花飞溅区、海洋潮差区和海水全浸区中，实验进行了1 a。

那时候实验条件和交通都十分不便，取下试样要到中国科学院上海冶金研究所去除锈、清洗、称重、计算。每一片试片约有240 g，所有试片总共约有40 kg左右，实验结束取出试样后，一个人从实验码头背到离码头最近的火车站，坐上火车到距中国科学院上海冶金研究所最近的上海西站。到站后，一个人背着试片，就往冶金所走去。背了一会，确实走不动了，就把试片分成两批，把第一部分先背到用眼还能看得到的地方放下，再折回去背另一批。前后大约相隔50 m左右，再远了就看不到了，我怕试片丢失，这是一年多的心血啊！就这样来来回回分了若干段走到了冶金所，早已是大汗淋漓、全身湿透，天也已经转黑，人已经下班，我把试片往传达室一放，这才松了一口气。顾不上条件简陋、吃苦受累，最关注的还是试验结果。在中国科学院上海冶金研究所徐乃欣、张承典等教授的帮助下，经过几天的清洗处理，实验结果出来了，这模拟腐蚀实验还真能反映外

海的腐蚀规律!

这个实验只是证明了这种小小的模拟实验装置可以再现外海的腐蚀实验环境, 这将给以后的科学实验研究提供许多方便。但这仅是个预备研究, 为后来的发明打下了良好的基础。

5 发明电连接模拟海洋环境试验装置及方法

海洋中实际的钢铁设施都是一根根的钢桩直接打入海中, 上下是自然电导通的, 真实反映了海洋钢桩式构筑物的腐蚀规律, 而分别悬挂于不同环境中的试片相互之间没有电导通, 是孤立的, 差别就在这一点, 而这种分别挂片的方法与实际海洋钢桩的腐蚀状况是完全不同的, 两者没有可比性。

于是, “电连接”的方法油然而生, 即把已经切好的试片除锈、称重, 这样试样试验前的原始重量就很容易计算, 也比较准确。在做实验时, 再用一根导线把试片连接起来。但是问题来了, 这样一种方法的实验结果与长钢带的结果能一致吗? 实践是检验真理的标准, 一切用实验结果来说话。

经过申请批准后, 我们就在海洋所南海路院内建立了一套试验装置, 建造了一个长 2 m、宽 1 m、海水深度 1 m、潮差区为 0.4 m 的水池, 直接利用海洋所水塔中的新鲜海水进行试验, 在水槽中增加了可以调节的推板式造波机, 用它来在水池中产生波浪, 波浪的高度可以达到 3~10 cm, 以此来模拟外海浪花飞溅区的腐蚀环境(图 2)。

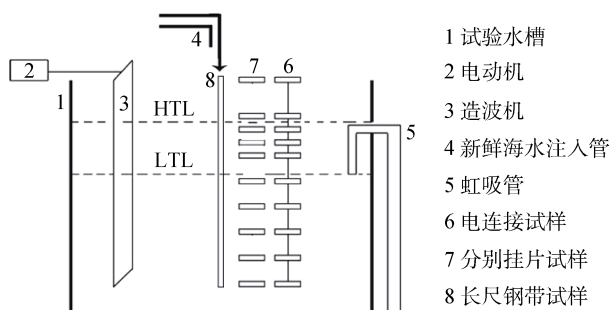


图 2 模拟试验装置

Fig. 2 Simulating test device

这种装置的主要构造原理是^[3]: 首先建造海洋腐蚀环境的试验装置(图 2), 槽的下部设有排水口, 试验槽的上部设有储水桶, 储水桶中盛有新鲜海水并以一定的流速注入腐蚀试验槽。腐蚀试验槽内海

水全浸区为 1 m。当海水储水桶以 Q 的速度流出时, 海水腐蚀槽的水面便渐渐升高。升到高潮线时, 由于虹吸管的作用, 腐蚀试验槽的海水便自动以 $2Q$ 的速度排出, 使槽内水面下降, 这样反复进行, 便模拟了外海潮差区的腐蚀环境。海洋潮差区的周期 T 可以用下式来表示:

$$T = 2V/Q = 2abH/Q,$$

式中, V 为潮差区的体积; Q 为储水桶的流速; a 为试验槽的长; b 为试验槽的宽; H 为海洋潮差区的高度。

槽内设有推板式造波机, 使在水面形成 3~5 cm 的波浪, 以此来模拟外海浪花飞溅区的腐蚀环境。

于是我们利用已经建成的装置做起了电连接的模拟实验, 同时与钢带的试验结果相比较。各种试片的导线连接处可以用螺栓作为接点, 也可以用焊锡把导线固定在试片上, 为了防止导线焊点和试片之间的接触腐蚀(电偶腐蚀), 就提前在各个焊点处都用蜡或其他方法密封起来。一年后结果出来了, 这种采用导线把各个试片连接起来的“电连接”方法是可行的, 所得的结果和长尺钢带的腐蚀结果相一致。

为了适应海洋用钢研制的需要, 在此基础上, 于 1981 年发明了“电连接模拟海洋腐蚀试验装置和方法”。该方法可以同时模拟外海所实际存在的各种不同腐蚀环境, 与外海长尺挂片有很好的一致性。

利用本装置获得的电连接挂片与分别挂片的试验结果(图 3), 与美国北卡罗来纳州 Kure 海滨的试验结果相类似。比较二者可以看出, 其基本腐蚀规律是一致的。同样都表现出浪花飞溅区的腐蚀最为严重, 有一个明显的腐蚀峰值; 而在海洋潮差区, 利用模拟装置实验的电连接挂片与美国外海长尺挂片都显示出腐蚀轻微的趋势, 这说明本方法可以较好地再现外海的腐蚀试验结果。

该方法的建立得到了兄弟单位的支持, 当时的鞍山钢铁公司钢铁研究所、武汉钢铁公司钢铁研究所、包头钢铁公司钢铁研究所、马鞍山钢铁公司钢铁研究所、攀枝花钢铁公司钢铁研究所、上海钢铁研究所、上海第三钢铁厂、北京科技大学、浙江冶金研究所、大连理工大学等国内海洋用钢的研究单位均利用该方法进行了长尺腐蚀试验的研究, 实验钢种达 100 余个。利用该试验装置取得了 1981—1991 年长达 10 a 之久的腐蚀试验宝贵资料。

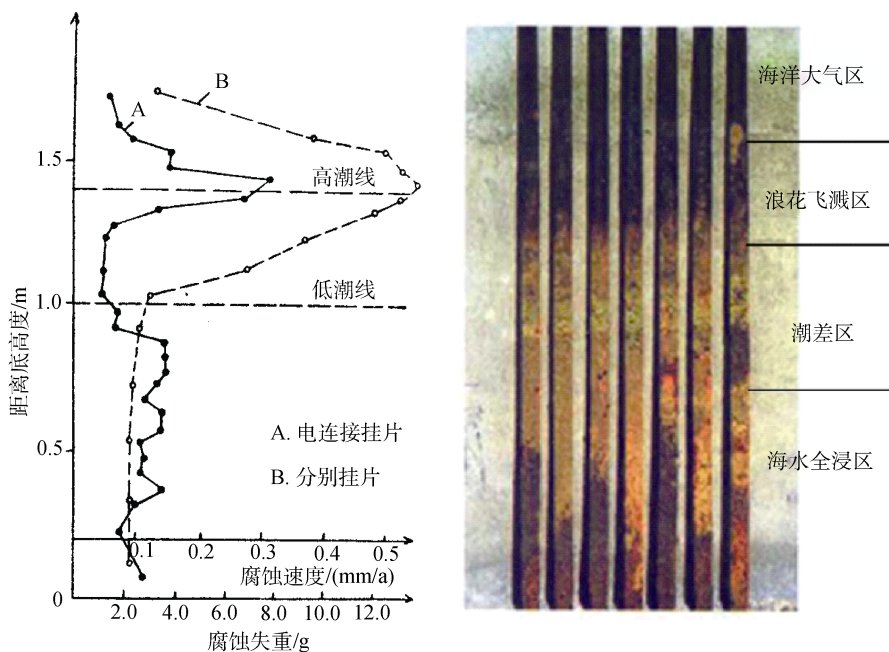


图3 A3钢的腐蚀规律曲线及实海样板

Fig. 3 Corrosion curve of A3-steel and picture of the test plate from the sea

利用本实验装置, 和国内兄弟单位一起进行了许多试验, 评价了 100 余种合金钢的耐腐蚀性能实验, 对其中实验条件完全相同的 18 种海洋用钢在不同区带的腐蚀速率进行了对比总结, 发现, 在碳钢中由于添加合金元素的种类及数量不同, 其腐蚀速率有明显

差异, 对于同一种材料, 处于不同腐蚀区带, 其速率也不同, 浪花飞溅区依然是腐蚀最严重的区域, 一般为海洋大气区的 3~5 倍 (图 4)。同时认为, 在分析合金元素对低合金钢耐腐蚀性能影响时, 必须按照不同的腐蚀环境分别进行研究^[4]。

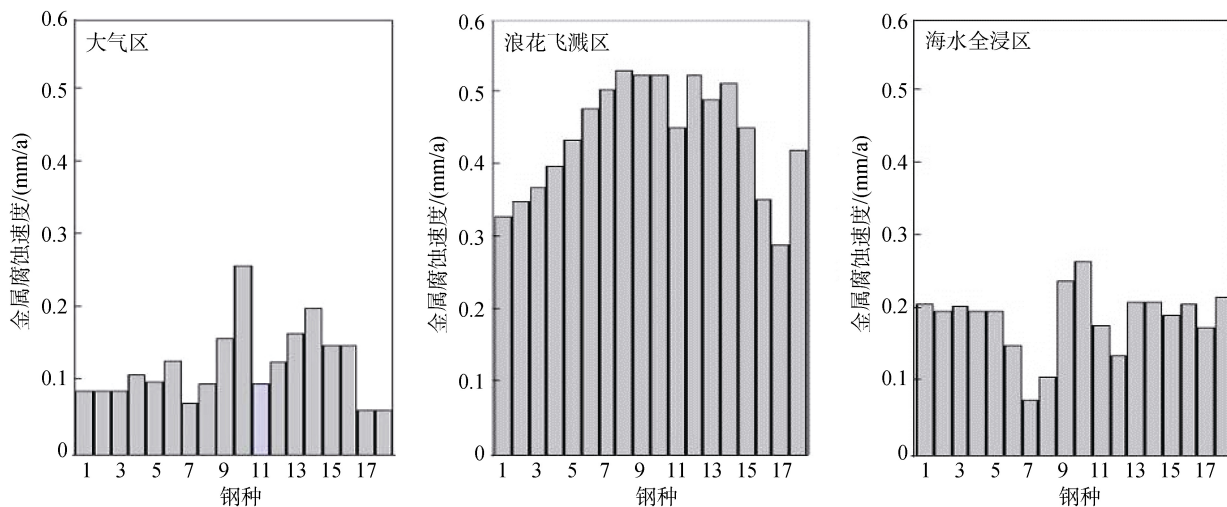


图4 不同区带 18 种钢的腐蚀速度

Fig. 4 Erosion rate of 18 types of steel in different zones

多年来的试验结果证明: 该方法简单方便, 可以同时再现外海所实际存在的海洋大气区、浪花飞溅区、海洋潮差区、海水全浸区的各种复杂腐蚀环

境, 且与外海的试验结果有着较好的对应性, 对评价材料在海洋不同环境的腐蚀性能有着非常明显的作用和优势。

1981年,中国科学院海洋所组织了“一种电连接模拟海洋腐蚀环境的装置与方法”的鉴定会,由原上海钢铁研究所潘建武教授为鉴定委员会主任。鉴定意见认为该试验方法新颖可靠,可以同时再现外海的不同腐蚀环境,当时中国腐蚀学会理事长石声泰教授、大连理工大学火时中教授都对本试验方法给予了肯定。1982年获得了中国科学院科技进步二等奖。

在新的时期,我们申报的题为“新型海洋腐蚀环境模拟装置的研制”的国家基金委重大仪器项目也于2019年获批启动了。“把大海搬到实验室”很快有望实现了。

一个实验成功了,一个新的问题又摆在了面前,为什么潮差区腐蚀速度比全浸区还轻呢?应该有一个科学的解释。

6 研究海洋潮差区腐蚀较轻的原因

潮差区腐蚀速度比海水全浸区还要轻,电连接模拟实验装置中的实验结果已经证明了这一点。但潮差区腐蚀轻的原因是什么呢?能否用实验说明这一问题呢?这又是一个需要解决的问题。

于是我和张经磊教授等就利用上述的电连接模拟实验装置(图5)开始了进一步研究^[5]。我们把导线的一头焊接密封在准备好的钢样上,另一端接一个零电阻电流计,在海洋潮差区、海水全浸区等不同区带共放置12个试片,试片为普通A3钢,尺寸为50 mm×100 mm×3 mm,其表面积为110 cm²。当不进行实验时所有试片是电连接的,模拟钢桩在海洋环境中的腐蚀。当用零电阻电流计测定某一个试片所

获得或输出的电流时就断开其中的导线来测定。为了模拟不同海区的水深和潮差区的不同高度,我们设计了3组不同实验。一组是在潮差区放置4块试片,全浸区放置8片试片,模拟普通海域;第二组在潮差区放置2片试片,在全浸区放置8片试片,以模拟潮差区比较浅的海域;第三组是在潮差区放置4片试片,在海水全浸区放置2片试片,来模拟我国潮差比较大、但海水比较浅的海域。经过反复试验,终于摸索到满足要求的实验方法。

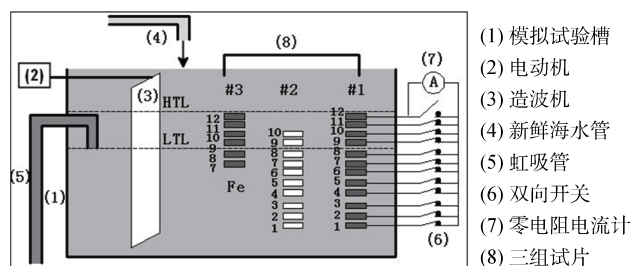


图5 海洋潮差区环境模拟试验装置
Fig. 5 Tidal zone simulating test device

当模拟装置中的潮差区涨潮时,我们测得了潮差区和海水全浸区之间试片的腐蚀电流,潮差区试片为阴极,海水全浸区的试片为阳极,最大的腐蚀电流为10 mA呢!这说明在潮差区的试片作为阴极接受到了作为阳极的全浸区试片流过来的电流的保护,所以潮差区的腐蚀较海水中的腐蚀还要轻,这是因为潮差区的涨退潮导致氧比较充分的缘故吧!既然它受到了阴极保护的作用,表面也会形成钙、镁覆盖层,当潮差区的试片暴露在空气中时,覆盖层也会对试片起到一定的保护作用(图6)。

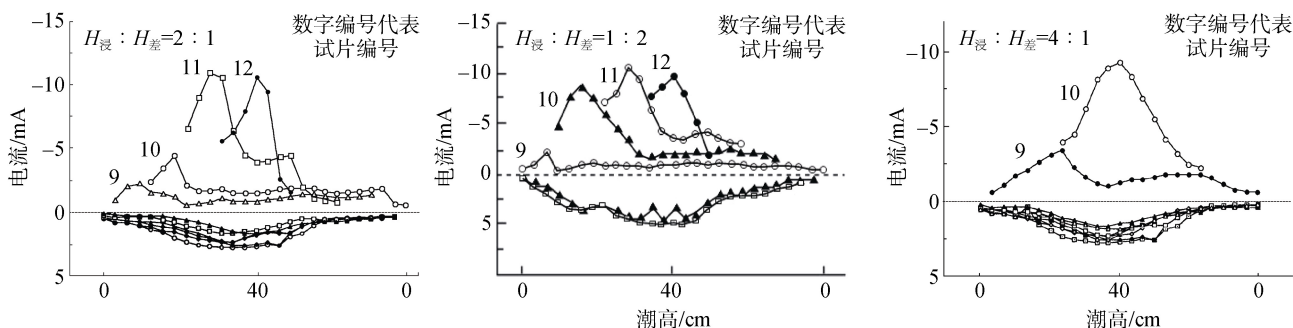


图6 试片电流随潮高变化
Fig. 6 Change of electricity current with tidal height

当潮差区的试片与全浸区试片比例不同时,腐蚀规律是完全一样的,都表现出潮差区作为阴极而受到全浸区提供的电流保护的现象,只是全浸区试

片所提供的电流和潮差区获得的保护电流的大小不同而已。这篇文章曾在日本腐蚀学会熊本大学的会议上发表,引起了很好的反响。后来日本东京工业大

学的水流徽教授在 2018 年出版的日文专著《腐蚀化学及其测量方法》一书中还引用了这一结果^[6]。

7 提出浪花飞溅区加速腐蚀的机理

这里还有一个问题需解决,那就是浪花飞溅区的腐蚀为什么最为严重呢?它一般是海水全浸区腐蚀速度的 3~10 倍,是腐蚀和防腐工作研究的重要内容之一,也是重点和难点所在。

1985 年我去日本留学,曾与水流徽教授初步讨论了这个问题,认为主要原因是浪花飞溅区的锈层有一个氧化还原过程。后来,我们在此基础上进行了更系统深入的研究工作。

在海洋浪花飞溅区的腐蚀过程中,表面所生成的锈层起着重要作用^[7-8],钢在海水中与飞溅区的阳极电流几乎相等,而阴极电流比在海水中大^[9],导致腐蚀电流的增大(图 7),从而腐蚀更为严重。

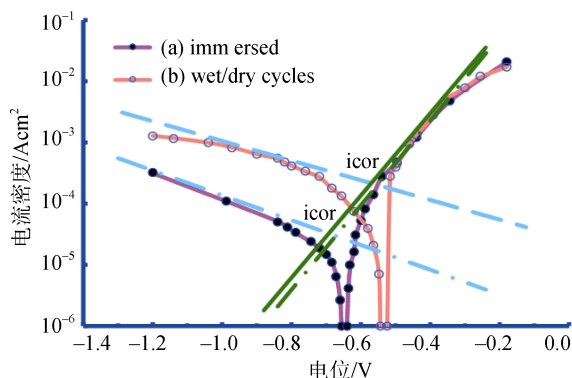
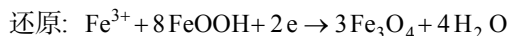
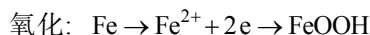


图 7 海水浸泡和干湿交替条件下钢试样的极化曲线
Fig. 7 Polarization cure of steel plate in sea water and in alternation of dry and seawater

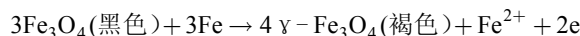
我们对暴露 8 年的浪花飞溅区锈层进行了深入研究,观察到锈层呈现明显的层状结构,具有磁性,锈层中存在裂纹、孔洞等缺陷^[10-11];通过成分分析,发现其成分为底层 Fe_3O_4 (包含结晶态和非结晶态)、上层 $\gamma\text{-FeOOH}$,还存在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 。

在干湿交替过程中^[12], FeOOH 中的 Fe^{3+} 在湿润条件下被还原为 Fe^{2+} ,而在干燥条件下,氧气很容易快速扩散进入锈层,锈层中的 Fe^{2+} 氧化物又重新被氧化为 Fe^{3+} 氧化物,促进了 FeOOH 的生成。在海水中,钢的阴极反应仅为溶解氧的还原反应。而浪花飞溅的多次干湿交替过程,形成氧化-还原-再氧化的循环加速腐蚀,具体过程如下所示。可见循环反应中生成具有导电性的 $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ^[11],更有利于电化学反应进行,并由于季节性因素形成了易剥离的“年轮”型

层状锈层。



再氧化:



我们对锈层的转化也进行了试验研究,对 SS41 普通碳钢的锈层试样进行氧化和还原时,所测定的电位变化如图 8 所示。

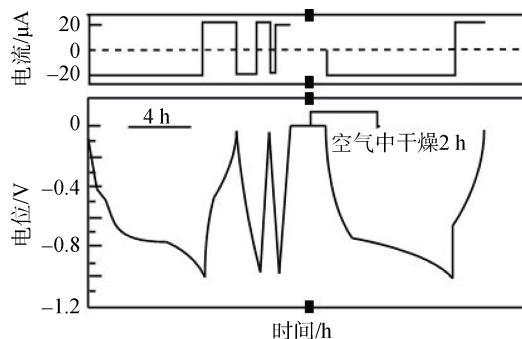


图 8 海-气交换界面区试样的氧化还原反应测定结果
Fig. 8 Test result of the redox reaction at the air-sea interface

试验开始后,当以恒定电流对锈层进行阴极还原时,锈层中的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 参与还原反应。从电量的角度来看,阳极氧化的电量远远小于阴极还原时所需要的电量。当重复上述过程时,所需时间越来越短,说明上述反应是不可逆的。而将试验后的锈层置于空气中进行氧化,其中的电化学活性氧化物成分可以恢复到原始的状态。

基于系统的研究结果,我们发现了之前鲜为人知的腐蚀机制,即钢铁在浪花飞溅区存在自催化过程。在浪花飞溅区,频繁的干湿交替环境下出现了 FeOOH 和 Fe_3O_4 的快速循环,催化铁的氧化反应;其锈层中包裹着小块基底金属,形成了大阴极小阳极的电化学腐蚀特点;且锈层中通过大气氧化生成的 FeOOH 和 Fe_3O_4 具有特殊的电化学活性,这些因素都大大加速了腐蚀速率,也从根本上解释了为什么浪花飞溅区的腐蚀最为严重。

8 在基金委的支持下研制完善的试验装置

时光飞逝,我们的浪花飞溅区电连接模拟装置也逐步地发展,功能越来越专业,越来越完善。在新的时期,海洋强国战略和“一带一路”已成为国家发展战略的重要组成部分,但是海洋环境中材料和构

件的腐蚀与失效严重威胁着海洋工程装备的服役安全。海洋工程的腐蚀控制工作,直接关系到我国大力发展海洋的百年大计。

目前,新装备、新材料、新工艺等先进技术被应用于码头、港口、海上石油平台、海上风电等国家重大设施和装备。如何快速准确的对在典型海洋环境中应用的各种耐腐蚀材料和防腐蚀方法进行评价,具有重要的战略意义。因此,亟需设计研制一种新型的海洋腐蚀环境模拟装置,真实再现外海的腐蚀环境,模拟海洋工程结构、海洋新材料在实际海洋环境中的腐蚀规律,对其耐腐蚀性能和服役寿命进行科学的评估和预测工作也显得异常紧迫!

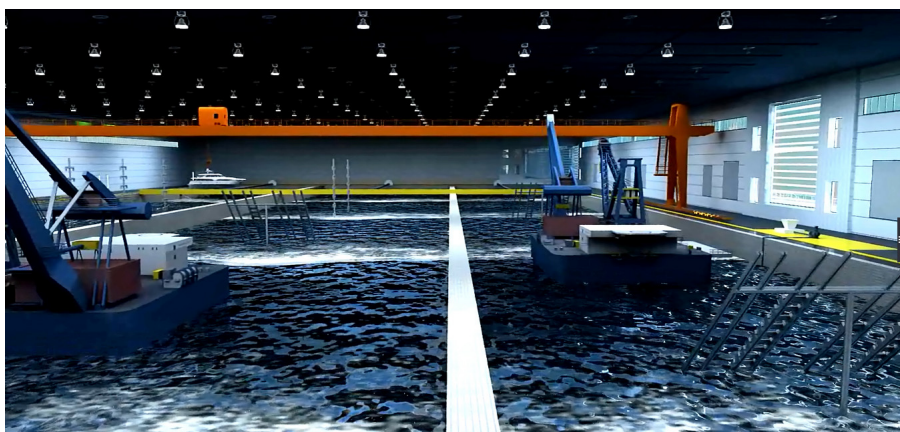


图9 新型海洋腐蚀环境模拟装置图

Fig. 9 New marine erosion condition simulating test device

随着“新型海洋腐蚀环境模拟装置的研制”专项的逐步开展,“把大海搬进室内”,不受实际海洋环境中各种恶劣气候条件的影响,重点开展浪花飞溅区腐蚀研究,集五个区带同时在线模拟冲刷腐蚀、生物污损、单因素加速腐蚀等为一体的专业化海洋腐蚀系统正在成型。

春种一粒粟,秋收万颗子。我们的新型海洋腐蚀环境模拟评价装置的顺利建成,将为我国海洋工程和材料的研究和应用提供全面的技术支持。我们也终将海洋强国战略的实施,穷尽我们的全部力量!

9 拟建立大型海上腐蚀实验平台

海洋资源的开发和利用离不开海上基础设施的建设,随着海洋构筑物设施的逐年增加,这些设施在应用过程中发生的严重腐蚀现象逐渐引起人们的重视。为了研究海洋环境腐蚀规律、验证各种腐蚀防护措施的防护效果,以及各种防腐蚀材料的耐久

然而,到现在为止,我们国家还没有能够同时在线模拟海洋大气区、海水潮差区、浪花飞溅区、海水全浸区、海底泥土区,同时对对应性良好的大型海洋腐蚀环境模拟装置。国家的需要,就是我们的责任!我们防腐科技工作者更要以攻克关键核心技术、破解创新发展难题为目标。

有志者,事竟成;苦心人,天不负!终于,我们在认真总结了研究组几十年来浪花飞溅区电连接海洋腐蚀环境模拟宝贵经验的基础上,设计研制出了一种大尺寸、专业化的新型海洋腐蚀环境模拟评价装置(图9),2019年获国家基金委重大科学仪器研制专项立项批准。

性,材料在海洋环境中的腐蚀数据积累以及实验研究一直受到各国的重视,通过建设观测栈桥试验场、海洋技术综合研究设施等大型海上腐蚀实验平台,积累丰富的试验数据,为实海环境中海上基础设施的设计、建设和维护提供了有力依据。因此,我们正计划在青岛近海海域筹建“大型海上腐蚀实验平台”(图10)。

这个海上研究平台,是指在实际海域中建设一个大型钢结构构筑物,使其分布在海洋各个区带,并分层出三个甲板,在三个甲板上放置大量试验试片,平台同时配有观测风、浪、潮、水质等海洋环境条件的装置,通过对放置在海洋各个区带的不同材料进行实海暴露试验,研究各种材料在不同海洋环境下的腐蚀规律,以确立不同构筑物在特定海洋腐蚀环境下的腐蚀防护技术。

该海上综合平台的建立,以浪花飞溅区和潮差区为中心,同时开展全浸区以及海洋大气区等不同

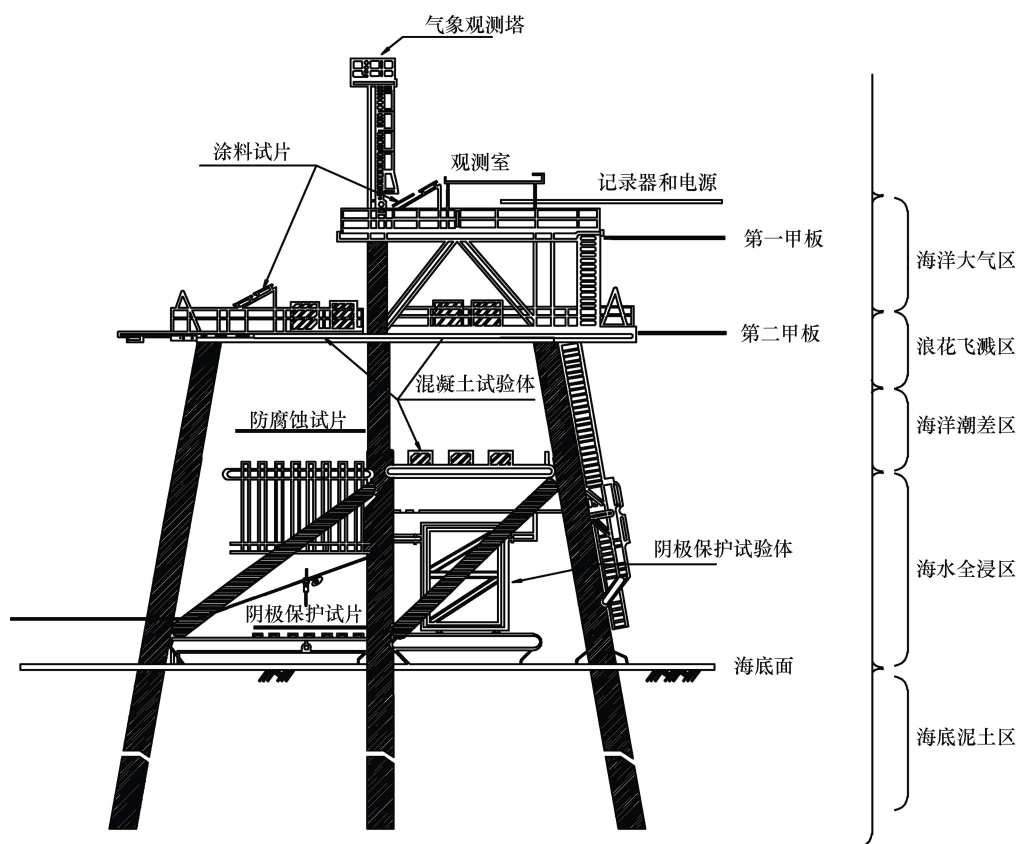


图 10 大型海上腐蚀实验平台设计图

Fig. 10 Design chart of a big marine erosion test platform

海洋环境中各种耐蚀材料及防腐蚀方法等试验研究，通过实海暴露试验和室内模拟加速试验相结合，对于海洋工程结构的选材和防腐技术筛选，将会起到很好的作用。

相信通过“大型海上腐蚀实验平台”的建立，我们不仅可以更好地了解海洋环境不同区带的腐蚀规律以及各材料的腐蚀性能，同时也可以获取更多长期实际海洋环境中的暴露试验结果，积累丰富的实验数据，从而使得我们能够以提高海洋构筑物耐久性为目的，进行更多新型腐蚀防护技术的研究和开发。这对我国海洋工程的设计、建设的选材，腐蚀防护及耐久性技术的筛选等都具有非常重要的作用。

10 浪花飞溅区防腐蚀技术研究

浪花飞溅区既然腐蚀最为严重，怎么样防止这部分的腐蚀呢？这么多年来，我们针对浪花飞溅区腐蚀防护技术，从多方面开展了探索研究工作。

80 年代时，浪花飞溅区防腐蚀的首选方法还是

防腐涂料，特别是对新建海洋设施，因为涂料施工简单、价格便宜，很容易被设计单位、业主和施工单位所接受。但是几年之后，人们很快发现，浪花飞溅区的涂料最容易先行剥落而失效。日本是一个四面环海的国家，海上的建筑物此起彼伏，我曾坐船考察了东京湾，那里的码头一个接着一个。这个小码头就是一个典型的例子(图 11)。



图 11 钢桩码头的腐蚀实例

Fig. 11 The eroded steel pilings in the harbor

在相同的地点、相同的时间、相同的环境下,涂料在海洋大气区基本完好无损,但在浪花飞溅区已经不仅仅是用锈迹斑斑所能形容的,而是全部被锈层所覆盖。这是因为,飞溅区反复的干湿交替影响,导致水汽和氯离子更快渗透到涂层下,引起涂层开裂和剥落。对于这种浪花飞溅区腐蚀严重的钢铁设施怎么防护呢?重新涂刷涂料吗?显然是很难的,我们知道涂料对钢材表面的要求很高,对于这种海上建筑,除锈就很困难,所以修复效果一定会很差。即使除锈很彻底,可以使表面很干净,但它又有时间要求。浪花飞溅区刚除完锈,潮水上涨,再加上风吹浪打,表面又会被海水浸润。即使海水来不及上涨,海面上的空气是湿润的,也不适合涂刷涂料。即使涂料能够涂在钢桩的浪花飞溅区,其耐候时间也会大大缩短。科学家们、设施的业主们,想出了其他各种办法。

其中之一是加厚钢板,即增加“腐蚀余量”的方法,也叫做“牺牲钢”,即在钢桩的浪花飞溅区部位外加厚钢板,让这份加厚的钢板自然去腐蚀,腐蚀完了也无妨。由于没有更合适的防止浪花飞溅区腐蚀的方法,这种办法在20世纪70—80年代用得不少,但它没有考虑到钢材在浪花飞溅区孔蚀也是很严重的。孔蚀要比平均腐蚀严重得多,这些局部腐蚀点、腐蚀坑对于海洋结构物来说是潜在的巨大隐患。同时这种方法也增加了构筑物的负荷,因而慢慢地不被采用了。

还有就是采用耐海洋腐蚀的钢铁材料。国内外许多钢铁公司通过加入耐蚀合金元素如Cr、Mo、Ni、Cu、Al等,研发出了不同类型的耐蚀低合金钢,这些低合金钢的耐腐蚀性能比普通碳钢可以提高2~3倍。然而,我们的研究结果发现,在浪花飞溅区耐蚀性好的低合金钢,在海水全浸区的耐蚀性能却不一定好,即合金元素对低合金钢耐蚀性能的影响随环境条件不同而有所差异。低合金钢中由于添加元素的种类和含量不同,其在海洋不同区带的耐腐蚀性能也不尽相同,至今仍没有一种能够适用于所有海洋区带的耐蚀钢种。虽然耐海水钢较普通碳素钢的耐腐蚀性能强,但使用时仍然存在腐蚀问题,仍需采取相应的防护措施。

除上述方法外,还有在浪花飞溅区涂刷水泥即混凝土砂浆的办法,或在玻璃钢护套内灌注混凝土、或形成混凝土防护罩的方法等,但是这类方法对钢材表面的处理也要求比较高,对水泥和施工质量要

求也很高,水泥很难牢固地附着在钢材表面上,容易脱落,再加上水泥是多孔的,易于产生裂缝,一旦海水进入就会前功尽弃而失去保护效果。再说,一旦这种方法部分失效,再想采取其他方法防腐的话,其表面处理又是一件难事。

再一个方法就是钢桩表面直接外加玻璃钢保护,玻璃钢价格不算贵,强度优异,密封性能好,完全可以阻止氧气进入钢铁表面而达到防腐效果,当时也被较多地应用。但是这种方法也存在着对表面处理要求极高的问题,如果表面处理不好,直接影响着玻璃钢与钢基体的结合紧密度。另外,这种方法很难保证有空隙的地方不进入海水,一旦海水渗入,空气是无孔不入的,在这狭窄的空间非常容易发生孔隙的腐蚀,钢铁设施的安全依然存在隐患。

再就是选择一种耐蚀的金属,包覆在钢桩浪花飞溅区的表面来减轻其腐蚀,这无疑是一种很好的思路。例如选择耐蚀性优异的不锈钢、钛合金、镍合金等。日本羽田机场新建的4条飞机跑道水下钢桩的浪花飞溅区就曾采用包覆不锈钢的办法进行防腐。但目前我国的不锈钢在浪花飞溅区的耐蚀性还不能满足要求,同时材料本身价格昂贵,不锈钢包覆层与钢铁基体之间焊接施工技术要求高,由于存在着上述问题,国内也无法将其用于已腐蚀钢桩的防护。

11 创新复层包覆防腐技术,大面积示范并推广应用

有没有一种更为简单和有效的方法,不需要苛刻的表面处理,还可以针对浪花飞溅区钢桩进行长期腐蚀防护呢?

2000年初,我们与日本中川工业防腐株式会社合作,开展了包覆防腐技术的合作研究。经过近3年的试验表明,在模拟水池实验装置中,未进行保护的裸钢桩,表面发生腐蚀,特别是浪花飞溅区部位,锈蚀十分严重。而采用该技术防护的钢桩,表面状态良好,没有发生锈蚀现象^[14]。复层包覆防腐技术是一个值得研发和推广的技术。然而,该技术成本较高,所需防腐材料需要进口,我国当时也无法生产。

2005年,我联合5位院士撰写了“我国工程设施浪花飞溅区腐蚀研究亟待加强”的院士建议,获得国家有关领导的批示。2006年开始,在国家科技部支持下,我们启动了“海洋工程结构浪花飞溅区腐蚀

控制技术及应用”的国家科技支撑计划，我本人担任项目首席科学家，全国近 30 个单位参加。这是我国海洋腐蚀领域的第一个科技支撑计划。海洋浪花飞溅区的腐蚀及防护技术研究开始受到广泛重视。后来，由于取得较好成果，还得到“十二五”国家科技支撑计划的滚动支持。

在国家科技支撑计划支持下，我们针对复层矿脂包覆防腐技术等领域，开展了进一步技术创新研究。经过近十年的创新研发和应用，成功开发了复层矿脂包覆防腐技术 (Petrolatum taped cover, PTC)，即在钢材表面先用简单的方法除去浮锈，再涂抹一层薄薄的防蚀膏，然后缠绕防蚀带，最后安装一个内附缓冲层的玻璃钢保护罩，组成一个 4 层

配套体系。这种方法具有可带锈施工、可带水施工、环保无污染、保护年限长的特点。这种技术中的防腐蚀膏、防腐蚀带是核心部分，内含有十几种缓蚀材料和锈转化成分，是一种综合的防腐蚀方案，是一套多重保险的防腐体系，能长期有效地防止浪花飞溅区的腐蚀，解决了钢桩式构筑物的腐蚀问题。

在国家科技支撑计划成果基础上，2012 年成立了“国家海洋腐蚀防护工程技术研究中心”，我们进一步开展了复层矿脂包覆防腐技术中试生产和产业化研发，目前，已形成 4 项国家标准。

2007 和 2009 年分别针对青岛港液体化工码头钢管桩进行两期腐蚀修复工程，码头钢桩修复前后对比如图 12 所示。



图 12 青岛港液体化工码头钢桩包覆前(左)和包覆后(右)

Fig. 12 Pictures of steel pilings in the liquid goods wharf of the Qingdao Harbor, before (left) and after PTC coated (right)

2016 年我们将青岛港液体化工码头包覆 8 年后的钢桩包覆层打开检查，对包覆效果进行验证。结果表明，在海洋环境严酷的腐蚀条件下，PTC 包覆层多年后依然能够保持完整性，钢桩光滑无锈蚀，起到了良好的防护效果(图 13)。

2019 年 9 月，再次对该技术 12 年的防护效果进

行现场检查，可以看到防护罩非常完整，没有任何破损现象，保护状态完好，可以满足至少 30 年的保护寿命。同时还发现，没有采用复层矿脂包覆防腐的钢桩，表面涂层破损严重，锈迹斑斑(图 14)。由此看来，对于港口码头浪花飞溅区钢桩的防腐蚀应引起高度重视，并尽快采取措施。



图 13 青岛港液体化工码头示范钢桩现场验证

Fig. 13 On the spot test for the demonstrating pilling in the liquid goods wharf of the Qingdao Harbor



图 14 青岛港液体化工码头钢桩 12 年后包覆(左)和未包覆(右)腐蚀情况

Fig. 14 Pictures of pilling in the liquid goods wharf of the Qingdao Harbor 12 years after PTC, coated (left) and damage coating steel (right)

2018—2019 年,我们还采用 PTC 包覆技术对大连北良港石化码头已建钢桩进行了防护,保护效果见图 15。除此之外,我们还对舟山中化兴中、福建 LNG、杭州湾大桥、丹东华能电厂码头、洋山港码

头等几十处设施进行了施工保护。

复层矿脂包覆防腐技术不但可以用在海洋钢桩浪花飞溅区的防腐蚀,还可以应用在埋地管道、法兰、桥梁锚碇等领域。图 16 是该技术在桥梁锚碇中的应用实例。



图 15 大连北良港石化码头钢桩包覆实例(2019 年完成)

Fig. 15 PTC pilings in petrochemical wharf of the Beiliang Harbor Dalian (installed in 2019)



图 16 复层矿脂包覆技术在桥梁锚碇防腐蚀中的应用,防护前(左)和防护后(右)

Fig. 16 PTC techniques used in the anti-corrosion of bridge anchorage block, before (left) and after application (right)

12 研究成果服务于一带一路建设

习近平总书记在两院院士大会上指出:要把“一

带一路”建成创新之路,合作建设面向沿线国家的科技创新联盟和科技创新基地,为各国共同发展创造机遇和平台。港口、码头、铁路、电网等重大基础

设施建设是国民经济发展和国防安全建设的重要载体,是国家最重要的战略资产,也是“一带一路”战略规划的重要组成部分。高温、高湿、高盐、高光照的海洋环境是这些沿线国家最主要的自然环境,以钢结构和钢筋混凝土结构为主要材料的重大基础设施,都面临着非常严重的腐蚀问题!

一个国家对腐蚀防护的重视程度是一个国家文明程度的标志。然而,“一带一路”沿线国家腐蚀防护技术发展水平参差不齐,这些重大基础设施材料和装备的腐蚀,会造成海上构筑物倒塌、港口码头破坏、国防装备失效、公路桥梁断裂等严重事故。我们有义务做好“一带一路”沿线典型国家、典型环

境代表性腐蚀问题的前瞻性研究工作,提高我国腐蚀防护行业国际化水平,配合“一带一路”倡议,为沿线国家的创新、绿色、高效、协调、共享发展做贡献(图 17)。

我随同中国科学院专家组相继考察了“海上丝绸之路”重要节点国家——斯里兰卡的科伦坡港和汉班托塔港、以色列的阿什杜德港和海法港,并了解了印度尼西亚港口的腐蚀情况,发现由我国援建的“一带一路”沿线国家港口及本国一些基础设施的海洋钢结构及钢筋混凝土结构设施遭受十分严重的腐蚀破坏,腐蚀防护措施落后,直接威胁着海洋工程设施的安全运行,影响我国在国际上的形象。



图 17 “一带一路”沿线国家港口海洋钢结构及钢筋混凝土结构考察情况

Fig. 17 Steel pilings and reinforced concrete structure in harbor of Belt and Road Imitative countries

2019 年,我们针对上述钢桩浪花飞溅区严重腐蚀状况进行防腐工程应用,同时会同有关单位联合申报了国家科技基础资源调查专项:“一带一路”沿线材料腐蚀及典型环境特征科学调查,已完成腐蚀试验站的场址调研和设计,在有关国家共建海洋腐蚀试验站,系统开展黑色金属、有色金属及高分子材

料在“一带一路”沿线地区的环境腐蚀试验研究,建立气象因素和腐蚀数据实时观测平台,积累“一带一路”腐蚀环境参数和材料腐蚀大数据,并开展材料在浪花飞溅区及不同环境腐蚀行为与腐蚀环境的相关性分析,构建“一带一路”海洋工程材料腐蚀数据库,为“一带一路”建设材料服役评价与选材提供

关键技术支撑。这不但对沿线国家意义重大,对我国的腐蚀防护研究也有重要指导意义。

另一方面,我们研究团队还充分依靠中国科学院和海洋研究所有关基础条件设施,积极建设海洋环境材料腐蚀科学观测研究站,全面开展海洋环境材料腐蚀数据积累及规律研究。2016年,海洋所青岛腐蚀实验站正式纳入国家环境腐蚀野外科学观测研究平台,又陆续扩建了南沙、西沙等多处腐蚀实验站。同时,与中国科学院海洋观测网络结合,在渤海、黄海、东海等的浮标及科考船上布放材料腐蚀试验装置,建立海上腐蚀试验站,对材料在不同海域环境的海洋腐蚀规律进行研究,具有显著海洋特色的材料腐蚀观测网络正在形成。

13 结束语

浪花飞溅区的腐蚀问题只是我们大国重器所受潜在腐蚀威胁的冰山一角!最近的腐蚀调查表明^[15-17],我国每年的腐蚀成本约占GDP的3.34%,如果研究和防护工作做得好,其中25%~40%的腐蚀损失是完全可以避免的。要想真正推动我国海洋防腐蚀产业发展,就要从国家层面上重视海洋腐蚀防护的研究并实现有效转化,把基础设施和重大装备腐蚀防护安全纳入国家战略,全面提升腐蚀控制和管理水平。

其实,所谓的浪花飞溅腐蚀防护情缘,既没有诗情画意的语言,也没有豪言壮语的誓言,只是见不得好的东西坏掉罢了。从前东西坏了先想着修,如今东西坏了就想着换,可是我国有海工装备千千万,换一圈下来要蒙受巨大损失,所以一定要解决这个问题,补齐短板,及时止损就是创造效益。回首海洋研究所和我们从事海洋腐蚀研究走过的科研之路,我认为创新和担当很重要,勤奋、恒心、智慧和拼搏也同样很重要,它们一路伴我们前行,披荆斩棘,风雨无阻。随着时间的推移和从业经历的增长,我们对海洋腐蚀的兴趣和对防腐的坚持也与日俱增,并且会一直坚守下去!

参考文献:

- [1] Humble A A. The cathodic protection of steel piling in sea water[J]. Corrosion, 1949, 5(9): 292-302.
- [2] 侯保荣. 海洋腐食環境と防食の科学[M]. 東京: 海文堂, 1999.
- [3] 侯保荣. 海洋结构钢腐蚀试验方法的研究[C]//中国科学院海洋研究所. 海洋科学集刊(18). 北京: 科学

出版社, 1981: 87-95.

- [4] 侯保荣, 张经磊, 王佳, 等. 合金元素对低合金钢耐蚀性能影响的研究[C]//中国科学院海洋研究所. 海洋科学集刊(36). 北京: 科学出版社, 1995: 137-143.
Hou Baorong, Zhang Jinglei, Wang Jia, et al. Effect of alloying elements on corrosion resistance of low alloy steel[C]// Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences. Studia Marina Sinica(36). Beijing: Science Press, 1995: 137-143.
- [5] 侯保荣, 张经磊. 钢材在潮差区和全浸区的腐蚀行为[J]. 海洋科学, 1980, 4(4): 16-19.
Hou Baorong, Zhang Jinglei. Corrosion behavior of steel in tidal range and full immersion zones[J]. Marine sciences, 1980, 4(4): 16-19.
- [6] 水流微. 腐蚀电化学及其测量方法[M]. 侯保荣等, 译. 北京: 科学出版社, 2018.
- [7] 田中礼治郎, 重松石削, 佐藤正孝. Si-Cr系耐海水性鋼に関する研究[J]. 三菱製鋼技報, 1973, 7(2): 25-35.
- [8] 侯保荣, 郭公玉, 孙可良, 等. 合金元素对低合金钢在不同区带耐蚀性能影响研究[J]. 海洋与湖沼, 1985, 16(2): 116-120.
Hou Baorong, Guo Gongyu, Sun Keliang, et al. Effect of alloying elements on corrosion resistance of low alloy steel in different zones[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1985, 16(2): 116-120.
- [9] 侯保荣, 西方笃, 水流微. 钢材在海水-海气交换界面区的腐蚀行为[J]. 海洋与湖沼, 1995, 26(5): 514-519.
Hou Baorong, Nishikata Ayudhi, Tsuru Tooru, et al. The corrosion behavior of steel in juncture area between seawater and atmospheric zone[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica 1995, 26(5): 514-519.
- [10] 朱相荣, 黄桂桥. 钢在海洋浪花飞溅区的腐蚀行为探讨[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 246-248.
Zhu Xiangrong, Huang Guiqiao. Corrosion behavior of steel in ocean spray splash zone[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1995, 7(3): 246-248.
- [11] 崔秀岭, 王相润, 马中华, 等. 浪花飞溅区 15MnMoVN 钢锈层的研究[J]. 钢铁研究学报, 1995, 7(4): 43-49.
Cui Xiuling, Wang Xiangrun, Ma Zhonghua, et al. Study on rust layer of 15MnMoVN steel in the spray area[J]. Journal of Steel Research, 1995, 7(4): 43-49.
- [12] 朱相荣. 海洋环境中铁锈的研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 1998, 12(2): 4.
Zhu Xiangrong. Research progress of rust in Marine environment[J]. Comprehensive Corrosion Control, 1998, 12(2): 4.
- [13] Mikhailov A, Strekalov P, Panchenko Y. Atmospheric corrosion of metals in regions of cold and extremely cold climate (a review)[J]. Protection of Metals, 2008, 44(7): 644-659.
- [14] 侯保荣, 等. 海洋浪花飞溅区腐蚀防护控制技术[M].

- 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2016.
- Hou Baorong, et al. Corrosion Protection and Control Technology in Ocean Spray Splash Area[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2016.
- [15] Hou Baorong, et al. The Cost of Corrosion in China[M]. West-Berlin, Heidelberg: Springer Publisher, 2019.
- [16] Hou Baorong, Li Xiaogang, Ma Xiumin, et al. The cost of corrosion in China[J] Npj Materials Degradation, 2017, 1(1): 1-10.
- [17] 侯保荣等. 中国腐蚀成本[M]. 北京: 科学出版社, 2017. Hou Baorong, et al. The Cost of Corrosion in China[M]. Beijing: Science Press, 2017.

My passion for the corrosion protection of ocean splash zone

HOU Bao-rong^{1, 2, 3, 4}

(1. National Research Center of Marine Corrosion Protection Engineering Technology, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. CAS Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 4. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266071, China)

Received: Mar. 14, 2020

Key words: steel structures; spray splash area; electric connection; corrosion protection technology

Abstract: In this paper, the author reviewed the research work in the past 50 years, especially the research on the corrosion protection of structures and the important events about the corrosion protection in the ocean splash zone in China, and summarized the relevant engineering experience. Furthermore, the research future of the corrosion protection in splash zone was prospected.

(本文编辑: 刘珊珊)