

钢在海洋飞溅带的腐蚀与防护

CORROSION AND PROTECTION OF STEEL IN MARINE SPLASH ZONE

朱相荣 王相润 黄桂桥

(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 266071)

人们所说的钢铁结构在海洋环境中腐蚀严重,只是一个总概念。因为海洋环境共有海洋大气带、海洋飞溅带、海水潮差带、海水全浸带和海泥带 5 个区带。而钢铁的腐蚀行为在各带中有很大差异(如图 1 所示)。图中数据为第一作者及侯文泰在湛江麻斜岛海区中暴露试验 2a 所得。可见海洋飞溅带才是钢铁构件在海洋环境中受到腐蚀最为严重的区带。

海洋环境	腐蚀形态	腐蚀特征	腐蚀率 (mm/a)	
			3C 钢	10CrMoAl
海洋大气带	海盐粒子使腐蚀加快 但随距离而不同		0.043	0.027
海洋飞溅带	N.H.W.L	海水飞溅,干湿交替, 日晒而造成腐蚀最严重	0.46	0.42
海水潮差带	M.L.W.L	与全浸带构成大电池为 阴极,腐蚀轻	0.026	0.035
海水全浸带		海水中腐蚀受以下因素影响: 溶解氧,流速,水温,盐浓度, 污染,pH,海生物,细菌	0.22	0.15
海泥带		溶解氧及海水的影响小,温度低, 腐蚀轻,在海流作用下交界处有腐蚀	<0.10	<0.06

图 1 海洋中钢铁构筑物的腐蚀形态和特征示意图

目前,人们对解决海洋环境中其他各区带的腐蚀问题,都已经有许多成功的方法和国际标准。但对海洋飞溅带的防护问题却一直为人们所关注,国内外尚无飞溅带腐蚀试验和防护的标准,也未有一套完整的、成熟可靠的解决方法。因此,剖析海洋飞溅带的腐蚀严重性和掌握对这一区带的防护方法,确立有效的防护措施,对发展海洋航运、海上石油开采及海岸建设等都是至关重要的。

本文就各国海洋腐蚀工作者对这一区带的认识结
1995 年第 3 期

合作者的一些工作,作一讨论。

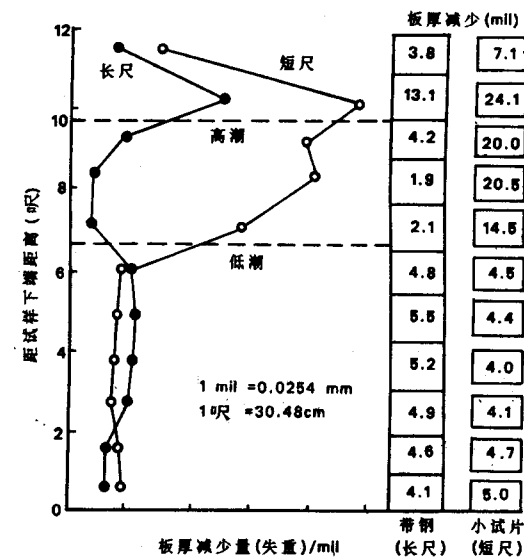


图 2 在潮差带、下挂片浸渍,钢的腐蚀行为(Kure 海滨 150d,门智等,1976。)

1 海洋飞溅带的腐蚀及其研究概况

图 2 所示为在美国 Kure 海滨的试验结果^[6],它表明长尺钢样在飞溅带的腐蚀比潮差带大得多,而用短尺钢样时,整个腐蚀状况就有所不同,但飞溅带仍是最苛

收稿日期:1994 年 3 月 7 日

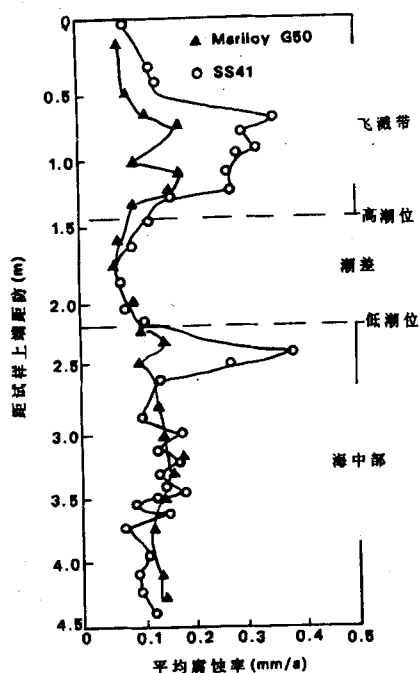


图3 Mariloy G50海水浸渍结果
刻的腐蚀环境。作者在青岛小麦岛海区的试验结果(表1所示)也反映出同样的状况。

表1 长尺与短尺试样在青岛小麦岛海域2a 腐蚀率比较(mm/a)

试验条件	长尺				短尺	
	10CrMoAl	09MnNb	3C	10CrMoAl	09MnNb	3C
大气	0.046	0.065	0.085	0.028	0.041	0.041
飞溅	0.133	0.186	0.23	0.30	0.25	0.27
潮差	0.025	0.04	0.035	0.21	0.20	0.18
全浸	0.143	0.249	0.25	0.13	0.15	0.16

图3为日本学者测定海湾码头钢桩在不同区域的腐蚀程序^[4],它呈现图1那种典型的曲线形状。图4为作者在几个海域用7m长试样测试的结果。从图4看到在青岛海区中各区带的腐蚀状况具有典型的双峰曲线特点,而在舟山海区中全浸带的腐蚀速度大于飞溅带,这是因为舟山海象条件有它特殊点:海水中含泥沙量高(透明度 $<0.3\text{m}$),盐度低(26),海水流速大(最大 1.33m/s)。因此,钢在全浸带受泥沙和流速较大的海水冲刷,具Erosion-Corrosion(腐蚀)因素的作用使腐蚀速度增大。相反,由于海水盐度低,使海盐粒子在飞溅带试样表面的浓度降低,相对减缓了对钢的侵蚀。在厦门海区,飞溅带不仅峰值高而且腐蚀区域较宽,这是由于该海区

温度高和潮汐变化大之故(最高水温 29°C ,最大潮差 6.2m)。在湛江海区,飞溅带的峰值更高,这仍是温度效应所致(湛江的年平均气温和水温比厦门高 $3\sim 5^{\circ}\text{C}$)。由此可见,钢铁在飞溅带的腐蚀状况与海域的海洋、气象条件密切相关。

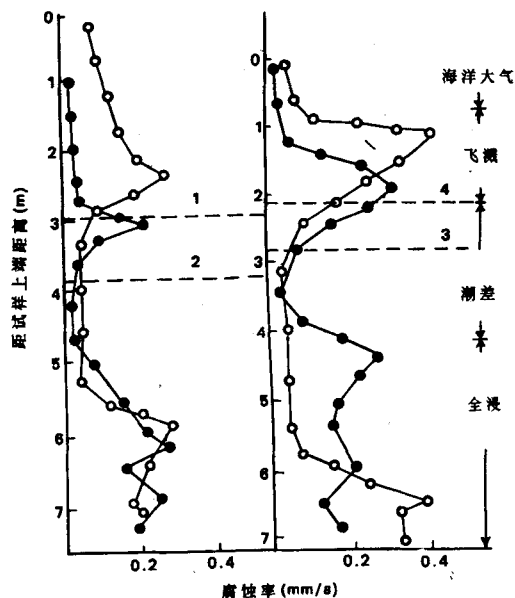


图4 长尺3C钢在不同海区试验结果(2a)
1,4. 青岛、湛江海区平均高潮位;2. 舟山平均高潮位;
3. 厦门平均高潮位

总之,以上国内外的试验结果都表明,海洋飞溅带确是最苛刻的海洋环境。

对于飞溅带的范围,从上述结果可知,它取决于构筑物所处海域的海洋、气象条件的不同而异。飞溅带的下限,多数情况是在平均高潮位(M. H. W. L)附近,而它的上限则与当地海象条件有关,一般指高出海平面 $0\sim 2\text{m}$ 的部分^[2]。日本港湾协会也建议在海水 M. H. W. L 以上 2m 范围为飞溅带防腐蚀范围^[12]。

至于飞溅带腐蚀严重的原因,小若正伦指出由于海水飞溅、钢铁表面干燥时间短难于形成保护性锈层。而作者认为,首先要弄清在飞溅带这一特殊环境中的主要外因是什么?如何起作用?相对于海洋大气环境,它的光照、日射情况是一样的,而飞溅带环境中在钢铁表面上含盐粒子量及润湿程度是它的主要外因。正如侯保荣的模拟试验中^[3],虽见不到浪花飞溅景象但同样得到图1那种典型的腐蚀曲线。这是由于海水运动和蒸发,使海

盐粒子在平均高潮位以上的一定范围内的积聚,远大于海洋大气范围内的积聚。图5的结果证实了上述看法。此外,试验还表明,距海水 M. H. W. L 一定距离的试片上含盐粒子量和腐蚀量均比远离或接近 M. H. W. L 线的试片上要高。同理,与海洋大气范围对比,试片上润湿程度的变化也有很大差别(图略)。

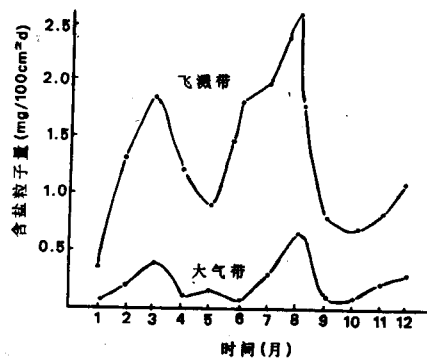


图5 海洋大气及飞溅带含盐粒子量的变化(青岛海水网站)

门智等指出钢中合金元素的影响^[5],对全浸带有效的元素,对飞溅带不一定好。作者的结果也有类似现象(表1)。因此,对飞溅带腐蚀机理的研究就更为重要。日本学者在这方面首先开展了一些工作^[9],是从锈层的氧化还原反应能力着手。继后,侯保荣等^①在日本做了飞溅带锈层的腐蚀反应。这些工作初步揭示了飞溅带锈层的还原能力和阴极电流均大于海水中锈层。我们的国家基金委项目中一个专题也正在研究飞溅带锈层结构、腐蚀严重的成因及其机理^②(另文报道)。

2 海洋飞溅带防护途径

如前所述,由于飞溅带的腐蚀太激烈,若没有高超的表面处理技术和可靠的防护手段,钢铁在这一区带的使用几乎成为大难题。过去,象土木基础用的钢板桩,考虑到延长使用寿命,只得采用加大板厚的消极办法。接着有研究添加合金元素对钢材性能的改善作为提高钢材耐飞溅带腐蚀的途径之一。最早进行此项工作的是 Larrabee^[12],他用长尺试样, Ni(0.3~0.5%)-Cu(0.2~0.5%)-P(0.1~0.2%)系6种试验钢在海中暴露5~9a,发现0.5Ni-0.5Cu-0.1P系的钢耐飞溅带腐蚀性最好。随后日本学者做得较多。如门智的研究指出^[5],在飞溅带,高Si-中Cr,高Si-中Cr-Mo,低Si-高Cr-Mo系的耐

蚀性是良好的。并对成分效果进行多元回归分析,求出腐蚀量的推算式。高村等发现在飞溅带上部Mn,P,Cr是有效元素,在飞溅带下部只有P有效,Cr无效^[8]。佐武用人造海水干湿交替做腐蚀试验表明,钢中含Si,Cr,P,Cu可提高耐蚀性^[6]。冈田等考察飞溅带的腐蚀结果认为添加W,Ti,Mo,P是有效的^[7]。总之,在海水飞溅带方面,关于钢中成分效果不象耐大气腐蚀钢那么明确。因而,许多使用部门将钢材表面防护作为主攻点以寻找较好的防护途径。

飞溅带的环境恶劣,用以往的一些防腐涂料不能达到长效防腐的目的,因为这个区带的海水有粘性,不同于一般盐水。在这种环境下,海水干湿交替在钢材表面积累了高浓度的盐份,它不仅受日光照射的时间长,而且钢材表面受海雾润湿的时间多于海洋大气带。诸多因素促使钢材的腐蚀特别严重,应采用长效防腐和耐水性能优良的覆层,如有耐蚀金属覆层、有机覆层、无机覆层等,表2所列具代表性的防腐对策。

表2 飞溅带有代表性的防腐方法

防腐体系	防腐材料	膜厚(mm)	施工法
涂装	无机富锌涂料+焦油环氧涂料	0.5~0.7	
	无机富锌涂料+环氧树脂	0.3~1.2	涂装
	玻璃鳞片涂料	1.0~1.3	
有机覆层	环氧砂浆	2.0~5.0	涂装
	无溶剂覆层(环氧、聚氨酯)	2.0~5.0	涂装
	水下固化涂料	1.0~5.0	涂装
	聚乙烯树脂覆层	2.0~3.0	挤压
无机覆层	橡胶覆层	5.0~7.0	刷胶
	砂浆覆层	50.0~100.0	框注
	牺牲钢板		卷包
金属覆层	热喷铝+封闭处理	0.2~0.3	热喷涂
	包不锈钢	1.5~3.0	卷包
	包蒙乃尔合金	1.5~3.0	卷包
	包钛合金	0.5~1.5	卷包

对飞溅带钢材进行防护的具体措施方面,国内外已取得了一些经验。但要根据各海区的海象条件和对被防护客体的寿命要求来制定方案。用有机覆层或无机覆层保护海洋钢铁构筑物的方法仍是主要的防腐措施。日本、阿拉斯加、美国、印度都已在钢桩和海洋钻井平台上采用了这种防护方法;其方案为:(1)无机富锌涂料(75 μ m)+环氧树脂涂料(125 μ m $\times$ 2);(2)多道焦油环氧

① 侯保荣等,1990。中国腐蚀与防护学会10周年论文集。352。

② 崔秀玲等,1993。“低合金钢在海洋飞溅带锈层结构的分析”

树脂涂料(475 μm);(3) 有机富锌涂料或无机富锌涂料(75 μm)+无溶剂环氧树脂涂料;(4) 富锌涂料(75 μm)+环氧树脂涂料(50 μm)+玻璃鳞片涂料(250 $\mu\text{m}\times 2$)。

用上述方案在施工中均须彻底清除钢铁表面氧化皮,否则与基体结合不佳。而英国、法国、日本还采用过卷包蒙乃尔合金、含 Mo 不锈钢以及热喷铝或锌-铝合金后,用焦油环氧树脂涂料或氯化橡胶涂料进行封闭的方案。我国渤海石油公司的钻井平台及南海 1 号平台采用日本和香港的双酚 A 环氧树脂涂料的方案来进行防护。

据日本防錆技术协会的试验结果^[11]分析,用上述涂装方法对飞溅带具有约 10a 的防腐寿命。

对飞溅带钢材要求 20a 的防腐寿命的方法,则推荐水中固化型环氧树脂涂料(膜厚 5mm),此类国内也有许多品种正在试用中^[1]。或用水泥砂浆框注,如上海宝钢矿石码头钢桩的保护采用此法。

若要对飞溅带钢材实现“永久性”防护(>50a)可靠

的方法是采用包覆蒙乃尔合金(2mm)或钛(1mm)或耐海水不锈钢(3mm)或框注厚型水泥砂浆(100mm)。但此法成本较高,施工要求均比短、中期防护方案严而难。

参考文献

- [1] 朱相荣、周子富,1990。腐蚀科学与防护技术 2(4):8。
- [2] 邓舜扬,1987。海洋防污与防腐蚀。海洋出版社,96。
- [3] 侯保荣、张经磊,1983。海洋科学 4:31。
- [4] 大场建二,1975。制铁研究 284:83。
- [5] 门 智等,1976。防食技术 25(3):173。
- [6] 佐 武等,1969。铁と钢 55:246。
- [7] 冈 田等,1973。铁と钢 59:125。
- [8] 高 村等,1970。防食技术 19:294。
- [9] 内藤浩光等,1975。制铁研究 284:11393。
- [10] 今喜多、美方,1991。材料与环境 6:469。
- [11] 横井聪之,1987。防食技术 36(9):594。
- [12] C. P. Larrabee, 1958. *Corrosion* 14: 501。