

海洋钢结构浪花飞溅区腐蚀防护技术

侯保荣

(中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 随着我国对海洋资源的开发, 海洋钢结构的腐蚀控制技术越来越受到关注。海洋环境可以分为海洋大气区、浪花飞溅区、海水潮差区、海水全浸区和海底泥土区等5个腐蚀区带。其中, 海洋钢结构在浪花飞溅区腐蚀最为严重。在浪花飞溅区, 钢表面受到海水的周期性润湿, 处于干湿交替状态, 氧供应充分, 盐分不断浓缩, 加之阳光、风吹和海水环境等协同作用导致发生最严重的腐蚀。锈层的自氧化反应是加速钢结构在浪花飞溅区腐蚀的一个主要原因。当前, 国内对于海洋钢铁设施大气区通常采用涂料保护, 海水全浸区采用电化学保护, 都取得了较好的保护效果, 但是这些保护技术对于钢结构在浪花飞溅区的腐蚀防护效果并不佳。而复层矿脂包覆防腐(PTC)技术是当前海洋钢铁设施浪花飞溅区防腐应用较为理想的方法, 对此进行了重点介绍。

关键词: 海洋腐蚀; 浪花飞溅区; 矿脂包覆; 钢结构

中图分类号: TM207 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)01-0026-05

Anti-Corrosion Technology to Steel Structure in Splash Zone

HOU Baorong

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao 266071, China)

Abstract: With the development of marine oil and gas exploration, more and more attention has been given to marine corrosive environment during the last decades. Marine corrosion environments are generally divided into atmospheric, splash, tidal, immersion, and mud zones. The protection to splash zone corrosion must be conducted with high priority. In the splash zone, aside from seawater that causes normal marine corrosion, other factors such as temperature variations, tidal action, wave impacts, man-made pollutants, sufficient oxygen (O_2), ultraviolet rays, and salt spray that continually washes upon objects, will cause severe corrosion damage. Note that rust self-oxidation greatly accounts for the corrosion of steel structures in the splash zone. At present, the domestic iron and steel facilities is usually used to protect paint for marine atmospheric zone, and electrochemical protection for seawater immersion zone. These have made better protection, but the protection effect for corrosion protection in splash zone is poor. However, the petrolatum tape cover (PTC) is the most useful technology to protect the steel in splash zone, as is emphatically introduced here.

Key words: marine corrosion; splash zone; petrolatum coating; steel structure

1 前言

海洋是蓝色的国土, 大力开发海洋资源、发展蓝色经济, 和平利用和保护海洋是我国的重要国策。与海洋开发相伴而来的就是海洋环境的腐蚀问题, 与其它环境的腐蚀相比, 海洋腐蚀尤为严重。海洋环境是一种特定的极为复杂的腐蚀环境, 海水是一种强电解质溶液, 温度、盐度、溶解氧、pH值、流速、海洋生

物等环境因子都是影响腐蚀的重要因素, 海洋环境的腐蚀性比陆地环境的腐蚀性要高得多。因此, 海洋对于各种结构材料来说都是一种十分严酷的腐蚀环境。海洋腐蚀所带来的损失是无法估量的, 海洋腐蚀不仅会使各种基础设施、设备和构筑物的腐蚀损坏和功能丧失, 缩短材料和构筑物的使用寿命, 造成资源、材料和能源的巨大浪费; 而且还会导致突发性的灾难事故, 引发油气泄露, 污染海洋环境, 甚至造成人身伤亡。因此, 加快发展战略性海洋新型防腐蚀技术, 并将其应用到海工设施的防护中去, 及时抑制海洋腐蚀的发生, 延长其使用寿命, 对保障我国蓝色经济健康有序的发展具有重大意义。

收稿日期: 2013-11-01

作者简介: 侯保荣, 男, 1942年生, 中国工程院院士, Email: baoronghou@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.01.05

2 海洋钢结构浪花飞溅区的腐蚀规律

海洋环境从上到下可以分为海洋大气区、浪花飞溅区、海水潮差区、海水全浸区和海底泥土区等 5 个腐蚀区带^[1]。中国科学院海洋研究所从 20 世纪 70 年代起就开展了钢铁设施在海洋环境不同腐蚀区带的腐蚀规律研究^[2-4]，并发明了电连接模拟海洋腐蚀试验装置与方法，建立了海洋环境腐蚀模拟装置^[5-6]。

国内外长期的海洋腐蚀研究结果表明^[7]，钢结构设施在海洋环境不同腐蚀区带其腐蚀速度有明显差别，其中，浪花飞溅区是钢结构设施腐蚀最为严重的区域，也是最严峻的海洋腐蚀环境，如图 1 所示^[8]。

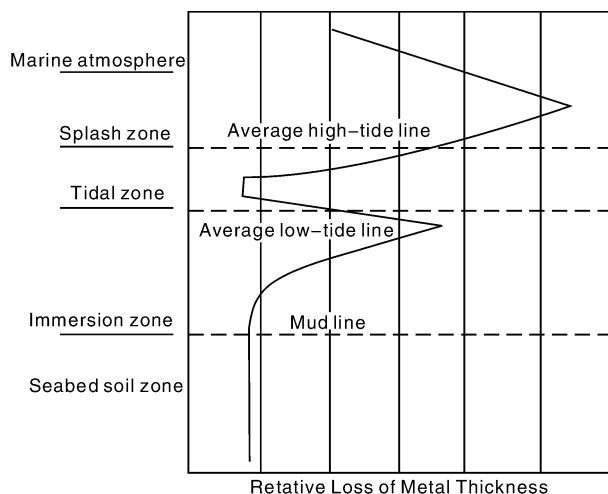


图 1 海洋不同腐蚀环境区带腐蚀速度图

Fig. 1 Corrosion rate of different area in marine environment

主要的原因是，在浪花飞溅区，钢表面受到海水的周期性润湿，处于干湿交替状态，氧供应充分，盐分不断浓缩^[9-15]；加之阳光、风吹和海水环境等协同作用导致发生最严重的腐蚀。一般情况下，钢在海洋大气中的平均腐蚀速度约为 0.03 ~ 0.08 mm/a；而浪花飞溅区为 0.3 ~ 0.5 mm/a。同一种钢，在浪花飞溅区的腐蚀速度可比海水全浸区中高出 3 ~ 10 倍。有关实验和调查结果表明，长期在外海暴露的长尺试件，浪花飞溅区的腐蚀速度最高可达 1 mm/a 以上，而在低潮位以下全浸区的腐蚀速度仅为 0.1 ~ 0.3 mm/a。对于碳钢和低合金钢，在海洋腐蚀环境的 5 个区带中，浪花飞溅区是最严重的区域，这一结论已被越来越多的工程设计者和构筑物的使用者所认识和接受。

3 海洋钢结构浪花飞溅区腐蚀防护方法

海洋钢结构浪花飞溅区针对海洋钢结构浪花飞溅区的腐蚀防护措施主要有^[8]：①增加腐蚀余量的方法由于

会造成钢材的浪费，局部的孔蚀仍无法避免，存在着安全隐患等很多弊端，已经逐渐的不再被采用；②耐海水腐蚀低合金钢虽然较一般的碳钢耐腐蚀性能好，但是仍需要采取相应的防护措施，并且也仅仅适用于新建构筑物；③无机、有机涂层保护是经济、有效的方法，但是涂层防护对表面处理要求高，并且通常使用的涂层难以满足长期抗冲击的要求，涂层在海水冲击下容易发生鼓泡和剥落，进而引发严重的局部腐蚀，用时对于正在服役的钢构筑物的表面处理很难达到涂装要求；④金属喷涂具有较好的防腐蚀效果，但现场施工较困难，特别是对结构复杂的部位施工尤其困难，也需要与其他防护措施联用；⑤包覆蒙乃尔合金、钛合金、耐海水不锈钢护套的方法，耐腐蚀效果好，但其材料价格昂贵，因而全面推广应用仍受到一定限制。因此亟需一种经济有效、施工简便的腐蚀防护方法，以保证浪花飞溅区钢结构物和设施的长期安全服役。

当前，国内对于海洋钢铁设施大气区通常采用涂料保护，海水全浸区主要采用电化学保护，并且取得了较好的保护效果，见图 2。但是上述技术对于钢结构在浪花飞溅区的腐蚀防护效果不佳。

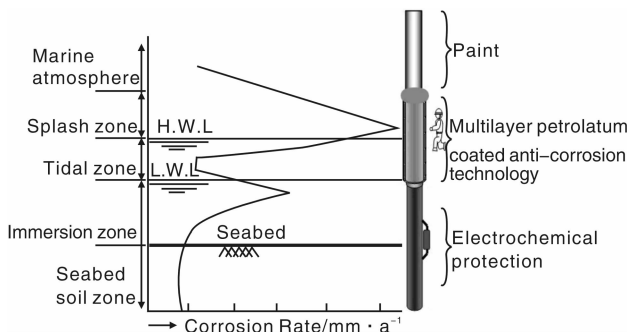


图 2 海洋钢结构在不同区带的防腐措施

Fig. 2 Anti-corrosion technology of steel structure in different marine environments

4 复层矿脂包覆防腐技术

中国科学院海洋研究所在承担“十一五”国家科技支撑计划项目期间，通过与日本中川工业防腐有限公司、日东电工有限公司等单位国际合作，并通过自主研发，研究开发了一套具有自主知识产权的可带水操作的海洋钢结构浪花飞溅区新型复层矿脂包覆防腐技术^[8]，并且申请 3 项国家发明专利，并制定了 3 项地方标准^[16-18]。

该技术采用了优良的缓蚀剂和隔绝氧气的密封技术，由矿脂防蚀膏、矿脂防蚀带、密封缓冲层和防蚀保护罩四层紧密相连的保护层组成，见图 3。

矿脂防蚀膏 矿脂防蚀膏是复层矿脂包覆防腐技术中主要的防腐蚀材料，也是位于复层包覆防腐技术最内

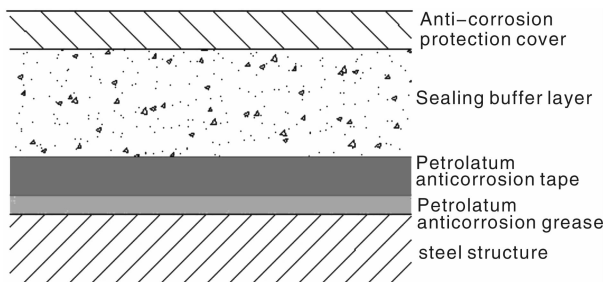


图 3 复层矿脂包覆防腐技术结构示意图

Fig. 3 Schematic of Petrolatum Tape Cover

层的部分,能很好地黏附在需要保护的钢结构表面,与被保护结构物紧密接触。矿脂防蚀膏中含有多种防锈成分,在潮湿的环境中具有很好的防腐性能,能够长期高效稳定地使钢结构在海洋等严酷的腐蚀环境中免遭腐蚀。

矿脂防蚀带 矿脂防蚀带是一种浸渍了特制防蚀材料的人造纤维制成的材料。矿脂防蚀带所含防蚀材料具有和矿脂防蚀膏相似的成分及性能,除了防蚀作用外,还能够增强密封性能,提高整体的强度及耐久性。

密封缓冲层 密封缓冲层是指安装在矿脂防蚀带和防蚀保护罩之间,起到密封、缓冲外界冲击作用的材料。一般应用于预制防蚀保护罩的内部,是复层矿脂防腐技术中四层防护体系的重要环节。

防蚀保护罩 在矿脂防蚀膏和矿脂防蚀带外层包覆一个坚固耐久的防蚀保护罩,可大大提高复层矿脂包覆防腐技术的防腐性能和耐久性能。防蚀保护罩有多种材料可供选择,应用最为广泛的为玻璃纤维增强保护罩(FRP)。

复层矿脂包覆防腐技术具有更好的抗腐蚀性、更持久的抗疲劳强度和冲击强度,包覆范围一般在最低潮位以下 1 m 到浪花飞溅区,可以给暴露在该区带的钢结构提供长寿命半永久性的保护。针对海洋钢结构设施浪花飞溅区保护,从防腐蚀全寿命周期维护的观点来看,复层矿脂包覆技术无疑是最为成熟和最具优势的保护技术。

复层矿脂包覆防腐技术可以大大延长海洋钢结构设施的维修周期,减少维修费用、节省人力物力、提高构筑物的耐久性,延长钢结构物和设施的使用寿命。该技术对暴露于海洋浪花飞溅区部位的钢铁设施具有广泛的适应性。可应用在如跨海大桥、海洋平台和港口码头等,也可适用于各种腐蚀环境下的管线保护。不仅用于已建成的表面难于处理的旧的钢铁设施防腐修复,还可以用于新建钢铁设施的腐蚀修复,也都具有良好的保护效果。这对保护海洋钢结构设施的安全运行具有极其显著的经济价值和极其重要的社会意义。

作为一项有针对性的专门防腐技术,复层矿脂包覆

防腐技术有其独到的施工技术要求,但并不复杂和困难。海上钢结构复层矿脂包覆防腐技术的主要施工工艺步骤包括工程设计、表面处理、涂矿脂防蚀膏、缠绕矿脂防蚀带、安装缓冲层和防蚀保护罩、端部密封等工艺步骤。另外,对于具有复杂节点的钢结构,无法使用预制的玻璃钢防蚀防护罩,可现场制作玻璃钢防蚀防护罩。为检查此方法对钢结构的防腐蚀效果,可以通过安装保护和未保护试片的方法,测定其腐蚀速率。一个浪花飞溅区包覆防腐工程根据钢桩所处腐蚀环境在具有代表性的 1~2 个钢桩上安装检测试片来评价该技术的保护效果。

5 复层矿脂包覆防腐技术实际应用

复层矿脂包覆防腐技术具有长效经济的防腐蚀效果,对暴露于海洋浪花飞溅区部位的钢铁设施具有广泛的适用性。目前,该技术在日本、英国等沿海国家有较为广泛的成功应用,使用寿命已达 30 年以上。下面是复层矿脂包覆防腐技术在国内海洋工程结构设施的一些成功应用案例。

现役海洋石油平台上的应用 通过对浅海平台钢结构的腐蚀规律的分析及浪溅区的腐蚀控制和维护需要,完成了埕岛油田 CB22 单海洋平台现场试验,取得了较好的效果。图 4 分别为施工前后的平台照片。

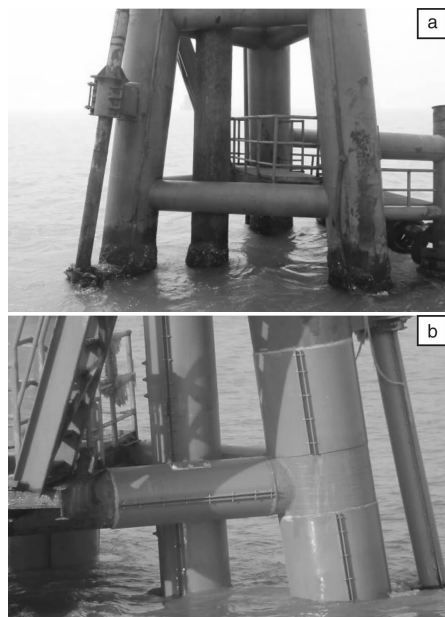


图 4 石油平台修复前后外观:(a)施工前,(b)施工后

Fig. 4 The appearance of the oil platform before and after repairing with PTC

海洋码头设施上的应用 通过对国内某码头腐蚀规律的分析,对飞溅区腐蚀最为严重的钢管桩进行了施工作业,完成了新型包覆层修复技术工程示范,并取得了较好的效果。图 5 分别为施工前后的平台照片。



图 5 码头修复前后外观：(a)施工前，(b)施工后
Fig. 5 The appearance of the pier before and after repairing with PTC

新建采油平台上的应用 通过对渤海某井组平台的分析及浪溅区的腐蚀控制和维护需要，对新建采油平台的基础部分和上部平台完成了复层矿脂包覆防腐技术工程示范，并取得了较好的效果。图 6 分别为施工前后的平台照片。

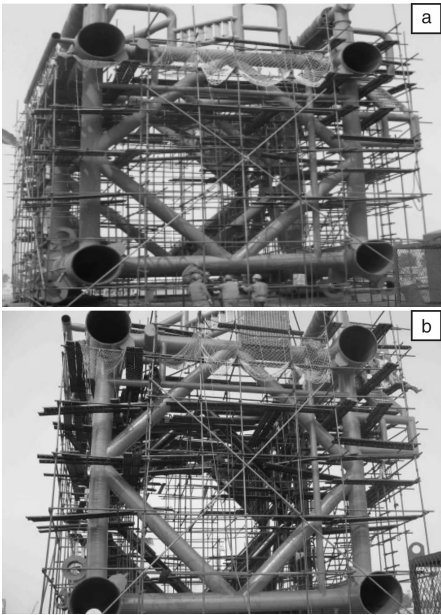


图 6 新建采油平台包覆前后外观：(a)施工前，(b)施工后
Fig. 6 The appearance of the new oil platform before and after cladding with PTC

海上风电基础设施的应用 对海上风电基础设施完成了复层矿脂包覆防腐技术工程示范，图 7 分别为施工

后的平台照片。

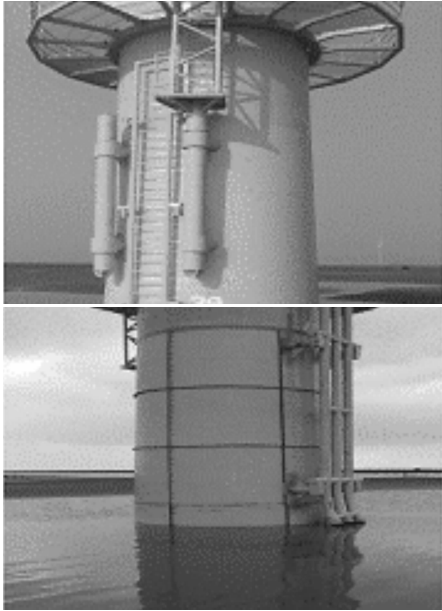


图 7 海上风电基础设施用 PTC 包覆后外观
Fig. 7 The appearance of wind power infrastructure claded with PTC

6 结 语

海洋环境下钢铁设施在浪花飞溅区的腐蚀最为严重，也是当前海洋防腐蚀中最薄弱的环节。浪花飞溅区的腐蚀对整体钢结构的寿命起着决定性作用，必须大力开展浪花飞溅区的腐蚀防护工作。综合各种防护技术来看，复层矿脂包覆防腐技术是国内外较为理想的海洋钢铁设施浪花飞溅区腐蚀防护技术。复层矿脂包覆防腐技术已经被证明为一种长期有效的海洋钢结构浪花飞溅区腐蚀防护技术。

参考文献 References

[1] Hou Baorong (侯保荣). *Marine Corrosion and Protect*(海洋腐蚀与防护)[M]. Beijing: Science Press, 1997.

[2] Hou Baorong (侯保荣), Zhang Jinglei (张经磊). 海洋钢结构浪溅区、潮差区防腐蚀方法的研究[J]. *Marine Science*(海洋科学), 1983(4): 31-33.

[3] Hou Baorong (侯保荣), Zhang Jinglei (张经磊). 钢材在潮差区、全浸区的腐蚀行为[J]. *Marine Science*(海洋科学), 1980(4): 16-19.

[4] Hou Baorong (侯保荣), Chen Junming (陈俊明). 海洋钢结构耐蚀试验电连接模拟法与外海长尺法对应性再研究[J]. *Marine Science Bulletin*(海洋科学集刊), 1985(25): 65-73.

[5] Hou Baorong (侯保荣), Zhang Jinglei (张经磊), Guo Ongyu (郭公玉), et al. 电连接模拟法十年腐蚀试验研究[J]. *Ma-*

- rine Science*(海洋科学), 1995(4): 73–77.
- [6] Hou Baorong(侯保荣). 钢铁设施在海洋浪花飞溅区的腐蚀行为及其新型包覆防护技术[J]. *Corrosion and Protection*(腐蚀与防护), 2007, 28(4): 174–175.
- [7] Hou B R, Duan J Z, Zhang J L, *et al.* Tests for Hanging Steel Specimens in Seawater [J]. *MP*, 2002, 41(10): 45–49.
- [8] Hou Baorong(侯保荣). *Technology of Corrosion Control of Marine Steel Structure in Splash Zone* (海洋钢结构浪花飞溅区腐蚀控制技术)[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [9] Yadav A P, Nishikata A, Tsuru T. Degradation Mechanism of Galvanized Steel in Wet-Dry Cyclic Environment Containing Chloride Ions [J]. *Corros Sci*, 2004 (46): 361–376.
- [10] Hao L, Zhang S, Dong J, *et al.* Evolution of Corrosion of MnCuP Weathering Steel Submitted to Wet/Dry Cyclic Tests in a Simulated Coastal Atmosphere [J]. *Corros Sci*, 2012 (58): 175–180.
- [11] Hernández R D P B, Aoki I V, Tribollet B, *et al.* Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of the Electrochemical Behaviour of Copper Coated with Artificial Patina Layers and Submitted to Wet and Dry Cycles[J]. *Electrochim Acta*, 2011 (56): 2 801–2 814.
- [12] Shi Y, Zhang Z, Cao J S, F, *et al.* Electrochemical Noise Study on 2024–T3 Aluminum Alloy Corrosion in Simulated Acid Rain under Cyclic Wet-Dry Condition [J]. *Electrochim Acta*, 2006 (51): 4 977–4 986.
- [13] El-Mahdy G A, Kim K B. AC Impedance Study on the Atmospheric Corrosion of Aluminum under Periodic Wet-Dry Conditions [J]. *Electrochim Acta*, 2004 (49): 1 937–1 948.
- [14] Park J H, Lee G D, Ooshige H, *et al.* Monitoring of Water Uptake in Organic Coatings under Cyclic Wet-Dry Condition [J]. *Corros Sci*, 2003 (45): 1 881–1 894.
- [15] El-Mahdy G A, Nishikata A, Tsuru T. Electrochemical Corrosion Monitoring of Galvanized Steel under Cyclic Wet-Dry Conditions [J]. *Corros Sci*, 2000 (42): 183–194.
- [16] Shandong Institute of Standardization(山东省标准化研究院). *DB37/T 2319–2013 Anticorrosion Technical Specification with Petrolatum Tape Cover for Marine Steel Structure in Splash Zone* (DB37/T 2319–2013 海洋钢结构浪花飞溅区复层矿脂包覆防腐技术规程)[S]. Shandong: Quality and Technology Supervision of Shandong Province, 2013.
- [17] Shandong Institute of Standardization(山东省标准化研究院). *DB37/T 2316–2013 Petrolatum Anticorrosive Ointment* (DB37/T 2316–2013 矿脂防蚀膏)[S]. Shandong: Quality and Technology Supervision of Shandong Province, 2013.
- [18] Shandong Institute of Standardization(山东省标准化研究院). *DB37/T 2317–2013 Petrolatum Anticorrosive Tape* (DB37/T 2317–2013 矿脂防蚀带)[S]. Shandong: Quality and Technology Supervision of Shandong Province, 2013.

我国在碳纳米材料表面电位设计方面取得进展

石墨烯材料表面官能团的种类和数量对其物化性能具有显著的影响,不同官能团的存在使其表面带有不同的电荷,因此石墨烯材料表面电位与其物化性能存在潜在的关系。由于石墨烯材料主体成分是碳,表面官能团只占很少的组成,但结构和组成却很复杂,所以表面官能团的测定一般需要综合多种表征手段,操作繁琐,难度较大。表面电位的测定相对于表面官能团的表征比较简单,采用电位作为石墨烯材料性能表征的指标,能够显著降低其性质预测的难度,所以使用表面电位对石墨烯类材料性能进行预测的研究具有实际意义。

近日,中科院过程工程研究所研究员曹宏斌团队等以氧化石墨烯(GO)为基本材料,利用水合肼对其进行不同程度的还原,系统研究了还原过程中,GO表面含氧官能团种类与数量和表面电性(zeta-potential)的演变规律,从而推断表面含氧基团对表面电性的影响机制,进一步发现化学还原氧化石墨烯(rGO)表面电位对其形貌和性能具有显著影响:rGO表面电位降低会使其表面褶皱增多甚至出现折叠现象;表面负电位对重金属离子(Cu^{2+})在GO基电极表面的吸附与还原具有明显的催化作用,这对水中重金属污染物的吸附处理和电化学检测提供了重要的理论依据,有助于快速研发与制作高选择性电极,具有良好的应用前景。

相关研究成果近期发表在国际期刊 *Carbon* 上。

(From http://www.sic.ac.cn/xwzx/kjxx/201401/t20140121_4025957.html)