

海洋环境对钢材腐蚀状况研究进展

范昌俊

(湖北特种设备检验检测研究院宜昌分院, 湖北 宜昌 443000)

摘要: 随着海洋资源的开发和利用日益深入, 海洋工程结构材料的腐蚀面临着严峻的挑战。文章综述了海洋环境对钢材腐蚀状况的研究进展, 深入分析了海洋大气、海水飞溅区、海水潮差区、海水全浸区等对钢材腐蚀行为的影响机制。通过探讨溶解氧、盐度、温度、pH值、微生物等环境因素对钢材腐蚀速率的影响, 总结了当前减缓海洋环境对钢材腐蚀的主要技术措施, 讨论了新型耐蚀钢的开发方向及其在未来海洋工程中的应用前景, 旨在为提高海洋工程结构材料的耐蚀性能提供技术支撑。

关键词: 海洋环境; 钢材腐蚀; 电化学腐蚀; 防腐技术; 耐蚀钢

中图分类号: TG172.5

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2025)01-0072-04

Research Progress on Corrosion Status of Steel in Marine Environment

Fan Changjun

(Hubei Special Equipment Inspection and Testing Institute Yichang Branch,
Yichang 443000, Hubei, China)

Abstract: With the increasing development and utilization of marine resources, corrosion of structural materials of marine engineering is facing severe challenges. In this article, it is summarized the research progress on corrosion status of steel in marine environment as well as deeply analyzed such influencing mechanisms as marine atmosphere, splash zone of seawater, tidal and splash zone as well as immersion zone of seawater on corrosion behavior of steel. The main current technical measures to retard corrosion of steel in marine environment are summarized as well as development direction and application prospect in future marine engineering of new corrosion-resistant steel are discussed by discussing the effects of such environmental factors as dissolved oxygen, salinity, temperature, pH value and microorganism on corrosion rate of steel aiming to provide the technical support for improving corrosion resistance of structural materials of marine engineering.

Key words: marine environment; corrosion of steel; electrochemical corrosion; anti-corrosion technology; corrosion-resistant steel

钢材是海洋工程应用最为广泛的结构材料, 钢材耐蚀性能的好坏直接影响海洋设施安全运行及使用寿命。海洋的环境条件是非常复杂和多变的, 其中包括溶解氧、盐度、温度、pH值和微生物等, 这些

综合因素共同影响可能对钢材产生严重的腐蚀效应, 所以深入研究海洋环境下钢材腐蚀机理并探讨有效防腐技术, 对确保海洋工程结构安全和延长其使用寿命至关重要。

1 海洋环境中钢材腐蚀机理研究

1.1 海洋大气区

海洋大气区就是指海平面之上的大气环境,因为离海洋很近,所以空气盐分含量很高,水分含量也很高,这样就使海洋大气区环境对于钢材有着很强的腐蚀性。海洋大气区钢的腐蚀机理以电化学腐蚀为主。空气中水的存在使钢材表面生成很薄的水膜,海水中盐溶于水膜生成电解质溶液,在电解质溶液中,钢材的铁原子失去了电子,转化为亚铁离子(Fe^{2+}),化学反应方程式为 $\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,导致了腐蚀反应的发生。与此同时,空气中的氧气通过水膜吸收电子,并与水发生化学反应,生成氢氧根离子(OH^-),反应方程式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$,进一步加速了腐蚀反应。当亚铁离子(Fe^{2+})与氢氧根离子(OH^-)结合时,会生成氢氧化亚铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。在空气中,氢氧化亚铁会进一步氧化,形成氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,并最终脱水生成铁锈($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。另外,海洋大气对钢材腐蚀有加速作用,如海洋大气中氯离子(Cl^-)穿透能力较强,能破坏钢表面保护膜并加速腐蚀发展^[1]。同时海洋大气的湿度、温度和风速对钢材腐蚀速率都有影响,湿度大、水膜厚,腐蚀速率快;温度的升高加快了化学反应的速率,进而提高了腐蚀速率;钢材表面的水分蒸发速度和氧气供应会受到风速的影响,会改变腐蚀的速率。以沿海地区钢结构建筑为例,长期处于海洋大气环境下,钢材表面易发生锈蚀,尤其在高湿度和高盐分地区,钢材腐蚀速率更快。另外,海洋平台、港口设施和其他钢结构都面临相同的问题。

1.2 海水飞溅区

海水飞溅区就是海平面之上受海浪和潮汐影响,海水频繁溅落的地区。该地区环境对于钢材具有很强的腐蚀性,在海洋环境下属于腐蚀最为严重的地区。海水飞溅区钢材的腐蚀机理仍以电化学腐蚀为主,海水溅落在钢材表面上,会产生一层不均匀的水膜,膜内有许多盐分、溶解氧等腐蚀性物质。这些腐蚀性物质会在水膜上形成电解质溶液,并与钢发生电化学反应而引起钢的腐蚀。海水飞溅区腐蚀环境较海洋大气区更严酷,一是海水飞溅区水膜含盐量较高,使电解质溶液导电性增强,腐蚀速率加快;二是海水飞溅区水膜更新快,氧气供给充分,腐蚀速率进一步加快;另外,海水飞溅区受海浪和潮汐等机械作用影响较大,可使钢材表面保护膜受到破坏,腐蚀敏感性提高。

海水飞溅区域钢的腐蚀也会受到其他多种因素的影响,如海水温度、pH值和海水流速均能影响腐蚀速率。通常情况下,海水温度的上升将加快腐蚀反应;海水pH值愈小,腐蚀性愈强;海水流速越大,冲刷钢材表面作用越强,加速腐蚀反应^[2]。为深入了解海水飞溅区在钢材腐蚀过程中的作用机理,模拟海水飞溅区环境进行钢材腐蚀试验,观察钢材在各种工况下的腐蚀状况。试验结果表明,海水飞溅区钢的腐蚀速率比海洋大气区及海水潮差区高得多,腐蚀形式更复杂,为进一步认识海水飞溅区腐蚀机制奠定了基础。



图1 钢材腐蚀实物图

1.3 海水潮差区

海水潮差区为海平面之下随潮汐升降而周期性被海水淹没并露出的地带,该地区环境对钢材也具有较强的腐蚀性,腐蚀机制既不同于海洋大气区,又不同于海水飞溅区。海水潮差区钢材腐蚀机理以电化学腐蚀为主,微生物腐蚀为辅。海水在淹没钢的表面后,会产生一层电解质溶液,并与钢发生电化学反应而引起钢的腐蚀。同时海水潮差区也有大量微生物在钢表面生成生物膜,进一步加剧腐蚀。通常情况下,海水流速较高时,会对钢表面产生较大冲刷,不利于微生物生长。海水pH值越小,腐蚀性越强,同样影响微生物存活。海水营养物质含量越高,微生物生长繁殖越快,钢越容易腐蚀。为深入了解海水潮差区钢材腐蚀的机理,可采用一定的现场监测与试验研究相结合的方法加以分析。实际海洋工程中,可在海水潮差区定时监测钢材腐蚀变化情况。同时在实验室内模拟海水潮差区环境进行钢材腐蚀

试验,以研究各种因素对腐蚀速率的影响。这些研究方法能为进一步认识海水潮差区钢材腐蚀机制奠定基础。

2 减缓海洋环境钢材腐蚀的主要技术措施

2.1 电化学保护

电化学保护就是通过金属电化学性质的变化而延缓腐蚀的一项技术。海洋环境下的电化学保护有阴极保护与阳极保护。阴极保护就是将阴极电流作用在受保护金属结构上,将电位降至腐蚀电位之下,以达到抑制金属腐蚀的目的。阴极保护原理就是应用电化学腐蚀原理,以受保护金属结构为阴极,由外部电源给它供电,使得金属表面电子多余,以抑制金属腐蚀反应^[3]。阴极保护可分牺牲阳极法与外加电流法,牺牲阳极法是将一种比受保护金属更活泼的金属(如锌、铝等)作为牺牲阳极,与被保护的金属结构连接在一起,形成一个原电池。该原电池以牺牲阳极为负极、受保护金属结构为正极。由于牺牲阳极电位低于受保护金属结构电位,牺牲阳极不断溶解并将电子供给受保护金属结构,使受保护金属结构中电位低于腐蚀电位,实现防护。外加电流法就是利用外部电源将阴极电流作用在受保护金属结构上,从而将其电位降至腐蚀电位之下。外加电流法要求设置辅助阳极,使外部电源正极接辅助阳极,负极接受保护金属结构,辅助阳极一般由高硅铸铁和石墨组成,导电性及耐腐蚀性好。阳极保护就是将阳极电流作用于受保护金属结构上,使之电位上升至钝化电位之上,在金属表面生成致密钝化膜来抑制腐蚀。阳极保护的基本原理就是利用金属钝化现象,以受保护金属结构为阳极,由外部电源给它供电,使得金属表面电位上升至钝化电位之上,在金属上形成致密钝化膜。

2.2 缓蚀处理

将钢材浸泡在含有缓蚀剂的溶液中,使缓蚀剂分子吸附在钢材表面,生成一层保护膜而延缓腐蚀。海洋环境下,缓蚀剂的使用能有效抑制钢材腐蚀,延长使用寿命。缓蚀剂具有如下作用:一是生成吸附膜,缓蚀剂分子吸附于金属表面并形成紧密的吸附膜,使腐蚀性介质不能接触金属表面以延缓腐蚀;二是生成沉淀膜,缓蚀剂在腐蚀性介质中同离子反应形成一层难溶性沉淀膜,包覆金属表面起保护作用;三是金属电化学性质的变化,缓蚀剂能改变金属电

极电位,并使之朝着更加耐腐蚀方向迁移以延缓腐蚀。海洋环境下常用缓蚀剂分为有机缓蚀剂与无机缓蚀剂,有机缓蚀剂以胺类、醛类、酮类、酯类化合物为主,这些化合物吸附性能好,缓蚀效果明显;无机缓蚀剂主要由铬酸盐、亚硝酸盐和磷酸盐等化学物质构成,这些物质能在金属表层生成一层高度致密的氧化膜或沉淀膜,从而起到保护金属的作用。

2.3 表面处理和改性

表面处理与改性技术是通过调整钢材表面的物理与化学性质,有效延缓其腐蚀过程,海洋环境下,对钢材进行表面处理和改性,能有效改善其耐腐蚀性能和延长使用寿命。表面处理方法如下:①喷砂处理,高速喷射砂粒撞击钢材表面,以除去表面铁锈、油污和其他杂质,从而提高钢材表面粗糙度,增强涂层附着力;②磷化处理,钢材用磷化液浸泡处理,在钢材表面生成磷化膜,能改善钢材耐腐蚀性,还能提高涂层附着力;③热浸镀锌,将钢材浸没于熔融锌液内,在钢材表面生成锌层,锌层可对钢材起阴极保护作用,延缓腐蚀^[4]。

表面改性有如下途径:一是离子注入,在钢材表面注入某些耐腐蚀性离子,使其表面化学成分及组织发生变化,从而增强其耐腐蚀性;二是表面激光处理,利用激光的高能量处理钢材表面,在其表面生成致密氧化膜或者合金层,以增强其耐腐蚀性;三是采用等离子体对钢材表面进行处理,利用等离子体的高温高能量处理钢材表面,在钢材表面生成致密陶瓷涂层,以增强其耐腐蚀性。表面处理及改性是减缓海洋环境中钢材腐蚀的有效技术手段,但不同表面处理及改性方法利弊不一,需结合具体情况加以选择。

3 新型耐蚀钢的开发方向

在现代工业领域,钢材是建筑、桥梁、船舶和海洋工程等诸多领域广泛使用的重要结构材料。但是在如海洋、大气和土壤这样的恶劣环境中,钢材很容易腐蚀,这会降低其使用寿命并影响其安全性^[5]。

为解决这些难题,发展新型耐蚀钢已成为目前材料科学领域的重要研究方向。研制新型耐蚀钢,首先进行合金设计,合理选择钢中合金元素类型及含量,提高钢材的耐蚀性,如提高钢中 Cr、Mo 和 Ni 含量,可使其表面生成致密氧化膜,并防止腐蚀性介质入侵。另外,加入某些稀土元素如 Ce、La 等,不仅使钢材晶粒细化,强度及韧性增加,而且耐蚀性得

到提高。钢材微观组织结构对于耐蚀性能亦有显著影响,热处理工艺及加工工艺的恰当控制可得到马氏体、贝氏体和铁素体等不同微观组织结构,贝氏体及铁素体组织由于晶体结构相对稳定且不易受腐蚀性介质的腐蚀而表现出良好的耐蚀性。另外可采用纳米技术使钢材晶粒细化至纳米级别,以改善其耐蚀性。在通过合金设计及优化微观组织结构改善耐蚀性能的同时,可发展新的表面处理技术,如通过热喷涂、电镀和化学镀,使钢材表面生成耐腐蚀涂层,能有效防止腐蚀性介质入侵,也可通过表面激光处理和表面等离子体处理对钢材表面改性以改善耐蚀性。为更好地研制新型耐蚀钢,需要对钢材腐蚀机理进行大量研究,虽然在钢的腐蚀机理研究方面已取得不少成果,但是还存在着一些有待解决的问题。以海洋环境为例,钢材腐蚀除受海水化学作用外,同时还受海浪、潮汐和生物作用,有必要将上述因素考虑在内,建立更精确的腐蚀模型,为研制新型耐蚀钢提供理论依据。

4 结束语

海洋环境对钢材腐蚀行为有深刻影响,深入研

究腐蚀机制并探讨有效防腐技术,对确保海洋工程结构安全及延长使用寿命至关重要。今后随着新型耐蚀钢研发与应用技术的发展,海洋工程结构材料的耐蚀性能会进一步提高。

参 考 文 献

- [1] 许勇. 海洋潮差区高强度钢腐蚀和氢渗透及应力腐蚀开裂研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院海洋研究所),2023.
- [2] 莫磊. 氯盐环境下波形钢腹板组合箱梁桥剩余承载力及可靠度研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2023.
- [3] 刘濮源. 海洋环境下钢管桩腐蚀后稳定承载力与抗倒塌性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.
- [4] 王辰宇. 不同加速腐蚀模式下圆钢力学性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2022.
- [5] 刘毅. 考虑腐蚀和焊接影响的钢材力学性能研究[D]. 大连:大连理工大学,2022.

(上接第12页)

准确性,优化了现场爆破延期时间,改善了矿山的爆破效果。今后应当建立“一爆一分析”档案,根据不同地质条件选取不同的爆破方案,以达到最好的爆破效果。

参 考 文 献

- [1] Arvind K M, Nigamy K, Deepanshu R S. Controlled Blasting in a Limestone Mine Using Electronic Detonators: Case Study[J]. Journal of the Geological Society of India, 2017, 89: 87-90.
- [2] Hemant A, Chitranjan P S, Arvind K M, et al. Reducing Environmental Hazards of Blasting Using Electronic Detonators in a Large Opencast

Coal Project: a Case Study [J]. Journal of Mines, Metals and Fuels, 2019, 67(7): 345-350.

- [3] 吴亮,鲁帅,许锋,等. 矿岩爆破破碎机理、块度分布与测量技术研究动态[J]. 金属矿山, 2016(7):47-53.
- [4] Wu Liang, Lu Shuai, Xu Feng, et al. Research Trends about the Mechanism of Ore Rock Blasting Fragmentation, the Distribution of Block Size and Measurement Technique [J]. Metal Mine, 2016(7):47-53.
- [5] 谢博,施富强,赵建才,等. 爆破岩块自动识别与块度特征提取方法[J]. 爆破, 2019, 36(3): 43-49.