

# 海洋环境腐蚀与防护

编者按 中国科协第376次青年科学家论坛——海洋环境腐蚀与防护论坛于2019年8月20—22日在沈阳举行。此次论坛由东北大学承办。本刊摘录部分学者主要观点,以飨读者。

## 工程结构涂层服役性能与失效倾向的 电化学检测技术

左禹(北京化工大学,教授)

涂层是工程中应用最广泛的防腐蚀方法之一。目前,现有的管道外涂层检测技术包括:标准管地电位法、直流电位梯度法、电位差法、皮尔逊法、管内电流法和间歇电流法。上述方法都只能对已失效或产生严重缺陷的涂层进行检测,不能跟踪涂层内部的状态变化及评价涂层的服役性能。电化学阻抗谱(EIS)方法对被测体系的扰动小,获得的信息丰富,已成为研究评估涂层体系的性能和破坏过程的主要技术之一。对环氧富锌/环氧云铁/氟碳、无机富锌/环氧云铁/聚氨酯以及环氧富锌/环氧云铁/聚氨酯等几种不同类型的多层厚涂层体系在3.5% NaCl溶液中浸泡加紫外光照射和盐雾腐蚀环境中的EIS研究结果表明,随着涂层性能的变化,中频区的相位角尤其是10 Hz处相位角,随时间的变化趋势和涂层阻抗值具有良好的一致性,当10 Hz处相位角急剧下降至20°以下时,涂层阻抗值低于 $106 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,对应涂层已经失效。因此,可以根据相位角的变化趋势来对涂层失效程度进行快速评价。

## 海洋环境微生物腐蚀研究进展

张盾(中国科学院海洋研究所,研究员)

海洋微生物造成的腐蚀(MIC)损失约占腐蚀

总损失的20%。在海洋环境下,MIC已被公认为是海洋工程构筑物腐蚀破坏的重要形式。海洋环境存在连续的、性质差异大的5个腐蚀区带,存在着气、液、固的两界面或三界面区,且环境因子具有对海域和季节等的依赖性。目前,大多数MIC研究使用条件相对单一的室内模拟海水全浸区环境,造成实验室结果难以与实际海洋环境对标。对于此,采用实海现场试验与室内模拟实验相结合的研究思路。微生物是导致天然海水水线腐蚀过程出现极性反转的原因,可通过改变界面pH对腐蚀过程产生作用。MIC作为海洋环境下非常重要的腐蚀形式,由于其自身与海洋环境之间的复杂性,目前相关机理研究依然相对滞后;立足海洋环境特点,采用实海现场试验与室内模拟实验相结合的研究思路,通过发挥两者的优势有望实现对MIC规律与机制解析的科学合理化;MIC研究需朝着标准化、体系化、微观化的方向不断努力。

## 海洋环境材料腐蚀评价与防护技术研究

刘莉(东北大学,教授)

腐蚀机制决定了材料的设计与筛选。现有的腐蚀防护技术中最有效的是涂层防护和阴极保护技术。腐蚀监测与检测技术是开展防护的前提,是解释腐蚀机制最直接的手段。腐蚀一般从金属的夹杂处萌生,然后向周围扩展。在深海环境下,静水压力虽然不改变腐蚀机制,但会使溶解反应易于发生。通过利用前沿的腐蚀监测技术揭示环境作

用机制,可帮助建立特殊环境下服役的钢铁材料设计准则。在深海拉力与压力交替作用下,压力会破坏涂层/金属以及涂层/树脂界面,所以深海的涂层与浅海有很大差别。对于浅海的腐蚀与防护,采用光催化牺牲阳极与传统牺牲阳极相结合,可实现对材料的有效防护。针对铝合金表面的自钝化涂层,通过制备海洋吸波-防腐一体化涂料,石墨烯二元复合吸收填料可实现其自钝化功能。

## 数据驱动材料环境失效研究

张达威(北京科技大学,教授)

21世纪以来,高新技术发展更加迅速,全球开始酝酿新一轮工业革命。新材料发展有许多瓶颈,主要是研发周期长、研发成本高。美国公布了材料基因组计划,中国也随之提出了相关计划。该计划主要包括:高通量材料计算设计与软件、高通量材料制备与表征技术、材料服役行为高效评价与预测技术以及材料基因工程专用数据库与数据技术。数据高通量积累、数据标准化分级分类与入库、数据挖掘与建模以及腐蚀过程仿真与数据共享应用最为重要。数据驱动下的材料环境失效研究有助于深入理解复杂环境对材料性能的作用机制,大幅缩短材料服役性能评价周期,实现材料服役寿命快速预测,支撑新材料优化设计与快速应用。

## E690钢海洋大气环境应力腐蚀行为与机理

刘智勇(北京科技大学,教授)

在大气环境下(包括间浸区和全大气区),E690钢具有一定的应力腐蚀(SCC)敏感性,其敏感性高于无外加电位条件下的全浸海水环境。在不同海洋大气环境下,E690钢SCC机理均为氢脆和阳极溶解混合机制,其萌生与腐蚀产物及腐蚀产物层的形成和层下局部闭塞环境有密切相关性。腐蚀产物层的增厚和致密化导致腐蚀产物层下局部酸化和点蚀,点蚀内应力集中及环境酸化促进了裂纹的萌生和扩展。通过氧气浓度对E690钢电化学

和SCC行为的影响规律试验研究,发现E690钢在高温高湿海洋薄液环境中的内锈层下存在氢的催化氧化机制,该机制一定程度上能够抑制SCC过程中的析氢(HE)机理作用。E690钢焊接接头在污染的海洋大气环境中存在更高的SCC敏感性,不完全再结晶区(ICHAZ)是SCC敏感性最高的组织。ICHAZ是软化区,SCC临界应力最低,其M-A岛等阴极区域与非阴极区域存在较高的微电偶腐蚀效应促进局部析氢和阳极溶解;其临近粗晶热影响区(CGHAZ)和细晶热影响区(FGHAZ)等宏观阴极存在宏观冲氢条件;三者的协同作用共同促进SCC裂纹沿M-A岛屿与铁素体基体的界面开裂。

## 环境友好纳米催化技术的海洋防污应用

王毅(中国科学院海洋研究所,研究员)

通过发展铋基半导体( $\text{BiVO}_4$ 和 $\text{BiOI}$ )单体制备技术,制备出类葡萄状微观形貌的 $\text{BiVO}_4$ ,其表现出最高的光催化杀菌活性。复合构筑了 $\text{BiOI}/\text{BiVO}_4$  p-n异质结和 $\text{AgI}/\text{BiVO}_4$  n-n异质结复合光催化剂。 $\text{AgI}$ 自身的光敏化特性及其自身的抑菌特性极大地提高了复合材料的光催化杀菌性能。采用原位生长法成功在304SS(304不锈钢)基体表面制备了具有纳米分级结构的 $\text{BiOI}$ 光催化薄膜材料。当反应温度为 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 、PVP用量为 $0.005\text{ g}$ 、反应时间为 $4\text{ h}$ 时,在304SS基体表面所制备的 $\text{BiOI}$ 薄膜具有最优的光催化防污活性。首次采用离子交换法,在304SS网表面构筑 $\text{BiOI}/\text{BiOBr}$ 二元半导体复合薄膜材料,其具有更高的光催化活性,同时证实了其对于质粒环状DNA的光催化开环具有破坏作用。基于双羟基复合金属氧化物材料(LDHs)到复合金属氧化物材料(MMO)的拓扑转化,设计了系列MMO纳米复合防污酶。

## 氯离子与钝化膜交互作用的透射电子显微学研究

张波(中国科学院金属研究所,研究员)

金属表面纳米级厚度的钝化膜可赋予金属优

良好的抗均匀腐蚀能力,然而,在抗均匀腐蚀的同时,金属的局部点状腐蚀(即“点蚀”)却难以避免。点蚀的发生起始于材料表面,最终向材料表面以下的纵深方向迅速扩展。因此,点蚀破坏具有极大的隐蔽性和突发性,特别是在石油、化工、核电等领域,点蚀容易造成金属管壁穿孔,使大量油、气泄漏,甚至造成火灾、爆炸等灾难性事故。由于钝化膜非常薄(3~5nm),对其结构的直接观测极具挑战性,探究氯离子导致的结构演变则更为困难。从20世纪60年代至今,材料科学家普遍采用表面谱学等间接的实验手段研究氯离子击破钝化膜的机制,并提出了多种模型和假说,但尚无定论。争论的核心问题是,氯离子在钝化膜中的存在位置及作用方式。他们利用像差校正透射电子显微技术证实,钝化膜由极其微小的具有尖晶石结构的纳米晶和非晶组成;基于定量电子显微学分析并结合相应的理论计算,发现氯离子以纳米晶和非晶之间的特殊“晶界”为贯穿路径,传输至钝化膜与金属之间的界面。到达界面处的氯离子造成基体一侧的晶格膨胀、界面起伏以及膜一侧疏松,并在界面处引入了拉应力。起伏界面的凸起在应力作用下最终成为钝化膜发生破裂的起始位置。这一研究成果为揭示氯离子与金属钝化膜的交互作用机制提供了直接的实验证据,为修正和完善数十年来基于模型和假说所建立起来的钝化膜击破理论提供了原子尺度的结构信息。

## 微生物腐蚀与防护:机遇和挑战

刘宏伟(中山大学,副教授)

微生物腐蚀(microbiologically influenced corrosion, MIC)是指由于微生物的自身生命活动及其代谢产物直接或间接地加速金属材料腐蚀的过程,普遍存在于自然界中。微生物胞外聚合物(EPS)具有如下特性:具有一定的强度和黏性;带负电荷,高度含水的凝胶状物质;可以改变微生物表面的电荷,疏水性;为膜内微生物的生长繁殖提供营养来源。微生物的腐蚀机制还没有完全探明(深海微生物的

研究还是空白)。目前,微生物研究存在的问题有:微生物腐蚀机制复杂,影响因素众多,无法完全用数字表达出整个微生物腐蚀过程;微生物作为腐蚀的一个因子考虑,模拟和实际工况结果偏差较大。微生物腐蚀问题日益受到重视,深海腐蚀等技术急需开展研究。

## 深海环境 10Ni5CrMoV 钢焊接接头腐蚀行为研究

刘斌(哈尔滨工程大学,副教授)

苛刻的深海环境会给海洋装备带来严重的腐蚀问题,深海+钢铁+焊缝+腐蚀=重大的安全风险。静水压力环境下的腐蚀电位差增大,静水压力会促进焊缝金属的腐蚀,但对热影响区影响不大,抑制了母材金属的腐蚀速度。溶解氧改变了焊缝金属、热影响区以及母材金属腐蚀的阴极和阳极过程,提高了材料的腐蚀敏感性。温度主要影响了焊缝金属及热影响区金属腐蚀的阳极过程,对母材金属的阴极过程具有促进作用。在丝束电极验证试验(WBE)中,深海环境导致焊接接头腐蚀形态从均匀腐蚀转变为局部腐蚀。深海环境改变材料的腐蚀机制,使焊接接头由不均匀腐蚀向点蚀转变,应力加载会促进这一转变,且大幅提高腐蚀速度。

## 杂质铁对镁腐蚀的影响及其控制

杨磊(东北大学,副教授)

铁与镁及镁合金有很大的电位差,可以对镁及镁合金造成腐蚀。相同程度的镁合金,基材看似相同,但耐蚀性能不同,杂质元素往往被忽略。杂质元素 Fe 对 Mg 腐蚀有很大影响,即使 Fe 含量低于 50 ppm,对 Mg 的腐蚀也很快,这是因为腐蚀过程中,更多的富 Fe 相暴露,阴极加强,腐蚀加快,同时可能有 Fe 元素溶解再沉积到 Mg 表面,加强阴极,从而加速了腐蚀。加入合金化元素 Mn 可以净化 Mg 减少 Fe,结合 Fe 形成 Mn-Fe 相,初期 Mn-Fe 相

为强阴极,腐蚀过程中其表面形成富 Mn 产物膜,显著抑制阴极反应,从而降低腐蚀速率。

## 海洋油气资源开发中的腐蚀及其涂层防护技术研发

唐望磊(西南石油大学,教授)

随着海洋石油资源的不断开发,开采过程中装备的腐蚀问题日益严峻。海洋油气资源开发中的腐蚀十分复杂,大体可分为内腐蚀和外腐蚀。应对方法主要有:涂层防护、阴极防护和现场防护等。导电聚苯胺基复合涂层:利用金属半导体和导电聚合物组成的复合涂层对基体起到光致阴极保护与阳极保护的作用。紫外光照下,  $\text{TiO}_2$ -PANI 双层复合涂层在 NaCl 溶液中对不锈钢的保护是涂层物理屏蔽、PANI 的屏蔽和光致阴极保护的协同结果。添加了  $\text{TiO}_2$ -PANI 弥散复合涂层分散性和致密性提高,耐蚀性提高。苯胺与  $\text{TiO}_2$  的比例为 1:3 时,复合涂层的光致阴极保护效果显著。与  $\text{TiO}_2$ -PANI 复合涂层相比,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ -PANI 复合涂层拓宽了涂层的吸光范围,可见光照下也具有光致阴极保护作用。光致阴极保护作用对 NaCl 溶液中局部暴露的不锈钢基体提供了有效的保护。

## 面向极端海洋环境应用的高耐磨耐蚀非晶合金的设计及性能

张诚(华中科技大学,副教授)

面向极端海洋环境,需要更耐蚀的合金材料与防护技术。非晶材料与传统晶体材料相比具有更高强度、硬度与耐蚀性,将这种材料做成涂层后发现存在许多孔隙,孔隙控制不好易形成点蚀,通过透射电镜发现有孔隙涂层中存在纳米尺度的成分不均匀性,因此需要开发新成分使之更均匀。通过计算混合焓和混合熵来控制更多非晶结构产生,热力学参数越低越易形成非晶结构,综合性能将更好。通过增加 Cr、Mo 含量会极大提高材料耐蚀性,同时也有望增加类金属与金属的一些结合键,共价键强度高会增加材料耐磨性。通过一系列设计研制出非晶合金,在  $\text{Cr}_{23}\text{Mo}_{18}$  非晶中,非晶形成能力能达到 10 mm,  $T_g$  最高温度达到 900 K,硬度接近一些陶瓷材料的硬度值,可达 1300 HV。此外,在同样的成分下,晶化相会导致腐蚀性能降低。晶化含量超过 30% 时,钝化膜形成缓慢且不稳定,厚度小,易发生亚稳态点蚀。

(东北大学材料学院卢小鹏整理)

(责任编辑 王丽娜)