

淡水环境中水工钢闸门腐蚀机理及影响因素研究

赵林章¹, 董洪汉^{2*}, 李 频¹, 庄 宁², 陈 聪²

(1. 江苏省泰州引江河管理处, 江苏 泰州 225321;
2. 河海大学港口海岸与近海工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 随着社会经济的发展, 越来越多的污染性物质进入水体, 使得淡水中化学成分变动复杂, 水工钢闸门处在常年浸没或干湿交替的水环境中, 在淡水环境中极易发生腐蚀。针对目前钢闸门腐蚀现状, 研究了淡水环境中钢闸门电化学腐蚀、冲刷腐蚀、微生物腐蚀3种主要方式的腐蚀机理, 以及流速、含氧量、pH值、溶解成分、沙粒、流速、微生物膜等因素对水工钢闸门腐蚀的影响, 研究成果可为淡水环境中水工钢闸门的腐蚀设计与防护提供借鉴。

关键词: 淡水环境; 钢闸门; 电化学腐蚀; 微生物腐蚀

中图分类号: TV34 文献标识码: B 文章编号: 1007-7839(2018)03-0006-05

Study on the influence factors of the corrosion mechanism of the steel sluice gate in the fresh water environment

ZHAO Linzhang¹, DONG Honghan^{2*}, LI Pin¹, ZHUANG Ning², CHEN Cong²

(1. Jiangsu Taizhou Leading River Administrative Office, Taizhou 225321, Jiangsu;
2. College of Harbor, Coastal and Offshore Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, Jiangsu)

Abstract: With the development of society and economy. More and more polluting substances enter the water body, which makes the complexity of the chemical composition of fresh water. The steel sluice gate is easy to corrosion because it is in an annual immersion or alternation of wetting and drying environment. Once corroded, the bearing capacity and operation safety will be decreased to some extent. It is necessary to do some study on corrosion of the steel sluice gate. In view of the current situation, this paper studies the corrosion mechanism of three main modes of electrochemical corrosion, erosion corrosion and microorganism corrosion in the fresh water environment, including the influence of flow rate, oxygen content, pH value, dissolved component, sand particle, flow velocity and microbial membrane. The study results can provide reference for the corrosion design and protection of hydraulic steel gate in fresh water environment.

Key words: fresh water environment; steel gate; electrochemical corrosion; microbiological corrosion

0 引言

水工钢闸门是用于控制水库、水电站、船闸、水闸等大型水工建筑物运行水位的重要组成部分, 在闸门启闭时频繁地处于干湿交替状态, 以及受到

高速水流的不断冲刷, 极易造成钢铁的腐蚀, 降低钢闸门的稳定性和承载性能, 影响工程的运行安全。据已有水闸工程的数据显示, 相关单位每年投入钢闸门防腐方面的经费约占全年维修费用的一半, 且需耗费大量的人力物力进行除锈、油

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 江苏省水利科技项目(2017030); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX17_0457); 中央高校基本科研业务费(学生项目)(2017B638X14)

作者简介: 赵林章(1966-), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事水利工程建设和运行管理工作。

通讯作者: 董洪汉(1993-), 男, 在读研究生, 研究方向为港航结构。

漆和喷涂工作。钢闸门腐蚀是在周围环境电介质等作用下发生金属被侵蚀的现象, 遍及水利工程的各个相关领域, 常见的腐蚀类型有局部腐蚀、干腐蚀、点蚀、坑蚀等等。

随着国民经济的发展, 越来越多的污染性物质源源不断的进入水体, 造成淡水中化学成分的日益复杂, 使得钢铁在淡水中受到的腐蚀不仅要考虑流速, 还要考虑水中物质及其他因素的作用, 影响因素较多。目前, 对于海水中钢闸门的腐蚀已有较多研究, 但针对淡水环境的研究较少。因此, 本文开展钢闸门在淡水环境中的腐蚀机理及影响因素研究, 研究成果对于有效控制腐蚀, 延长钢闸门的安全使用寿命, 节约运营成本具有重要意义。

1 钢闸门的电化学腐蚀

水工钢闸门的腐蚀主要分为电化学腐蚀和化学腐蚀 2 类。钢闸门在淡水中发生的腐蚀属电化学腐蚀, 是外部介质与钢铁接触后发生电化学反应造成的腐蚀行为, 是伴有电流的一种化学反应。如 S、P、Mn 等的金属杂质和非金属杂质, 电位较高的为阴极, 电位较低的为阳极, 使得钢铁基体形成了一系列微电池, 这些形成的微电池阳极区域: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$, 以水化离子的形式溶解于水, 自由 e^- 沿钢铁基体向阴极区运动; 在阴极区域,

而发生电化学腐蚀。

研究表明, 流速、含氧量、水体的 pH 值及溶解成分等都会对钢闸门的电化学腐蚀造成一定的不利影响。

1.1 水体流速

淡水水体流速对钢铁的腐蚀影响, 赵国仙^[1]等用 SEM 技术研究了在不同流速条件下材料表面腐蚀产物膜的变化, 结果表明流速增大有利于腐蚀性物质和电荷传递促进腐蚀, 但也会引起腐蚀产物膜形貌和结构的变化; 关乐^[2]等用喷射式冲刷实验台研究流速对钢试件冲刷行为的影响, 采用失重法进行多组对比实验, 结果显示流速对 20Mn2 钢的冲刷腐蚀影响分为增重、增重逐渐转为失重和失重量急剧上升 3 个过程; 朱雅仙^[3]等探究了流动淡水中钢腐蚀影响因素发现水体流动状态下发生的腐蚀包含流体力学因素和电化学腐蚀引起的机械磨蚀, 并以坑蚀为主。

在管流式、旋转圆盘两种试验装置中检测钢试件在各种流速中发生的腐蚀失重率^[4](见图 1), 当流速达到 4 m/s 时失重率的值最大, 相较于静水状态分别提高 7.6 倍和 15.7 倍。流速不高于 4 m/s 时, 流速越大, 腐蚀失重率越高; 流速超过 4 m/s 时, 两种钢的腐蚀失重率会迅速下降, 与流速成反比例增加。综合上述分析, 流速、材质等一致的情况下, 构件的不同位置具有不同的腐蚀失重率, 可见钢闸门构件的腐蚀作用机理比较复杂。

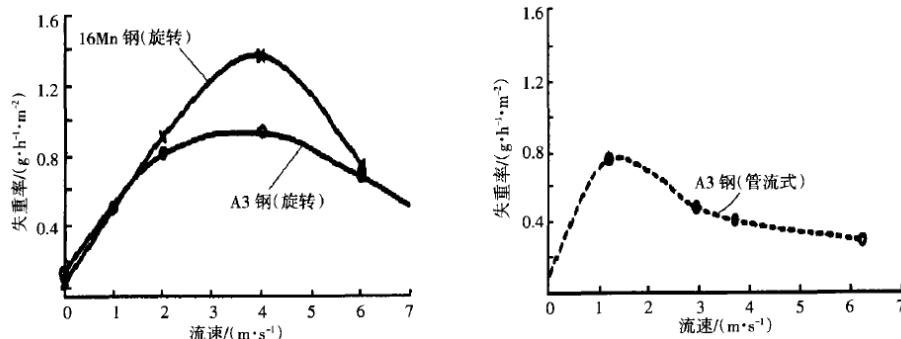


图 1 试件失重率与流速的关系

相对应的发生被还原物质夺电子的化学过程, 例如, $\text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 2\text{O}^{2-}$; $\text{O}_2 - + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HO}^-$; 阳极溶解的铁离子与氢氧离子结合成氢氧化铁(铁锈)。而对于钢闸门未直接浸没于水中的区域, 即干湿交替或完全干燥的地方, 在自然环境作用下, 钢铁表面容易形成诱发钢闸门发生电化学腐蚀的水膜进

1.2 含氧量

含氧量不仅能引起淡水基本水质发生变化, 而且是金属腐蚀的关键因素之一, 腐蚀速率和程度、含氧量通常是正相关。受温度、压力等自然因素影响, 好氧微生物大量繁殖或淡水温度有明显升高时, 含氧量会出现急剧减少的现象。一旦保护性

腐蚀产物膜剥落, 氧向金属表面扩散, 此时钢铁发生腐蚀。一般来说, 钢表面氧的扩散速率决定了钢铁发生电化学腐蚀的速率, 也就是说, 发生活性溶解时, 钢铁的腐蚀速率与水体的溶解氧能力成正比, 与扩散层厚度成反比。

1.3 pH 值

研究表明, 氢的过电位、阴极反应活性均和 pH 值成反比, 腐蚀速率与 pH 值成正比。当 pH 值不足 7 时, 钢处于活性溶解态, 全面腐蚀易出现; 当 pH 值为 7.46 ~ 8.00 时, 试件极化后出现许多蚀坑; 当 pH 值为 9 ~ 10 时, 耐蚀性能较好; 例如工程常用的碳钢, 当 pH 值在 9 ~ 11 范围内变动时, 碳钢最抗腐蚀^[4]。

1.4 溶解成分的影响

溶于水的阴离子一般是有害的, 如 Cl⁻ 是引发孔腐蚀和应力腐蚀的关键因素。同样的, ClO⁻、S²⁻ 等也有害, 但 PO₄³⁻、NO₂⁻、SiO₃²⁻ 等有缓蚀作用。另外, 在中性溶液中可当做阴极缓蚀剂的有 Ca(HCO₃)₂ 和锌盐等, 阴极附近形成的 OH⁻ 离子易和缓蚀剂

结合成难溶且易覆盖在阴极表面的碳酸盐和氢氧化物, 起减缓阴极去极化的作用。另外, 溶解于水的阳离子造成的腐蚀影响则较小。

2 含沙环境下钢闸门的冲刷腐蚀

钢闸门结构在使用过程中冲刷腐蚀在所难免。国内外学者采用了电化学测试手段和失重方法研究不同流体力学条件、环境因素、材料性质等对金属冲刷腐蚀的影响。如丁一刚等重点论述了冲刷腐蚀的影响规律及危害性, 以及其他研究者使用计算机建模的方法模拟冲刷腐蚀试验以探索减少腐蚀的方法等等。试验表明沙粒、流速等对冲刷腐蚀影响显著^[5], 结果见表 1 ~ 表 3。

曹刚^[6]等认为流速的大小与石英砂有关, 石英砂的存在变相增强了多相流中的钢材损耗, 并且裸钢对石英砂的敏感度随着流速变化是不固定的, 含沙和不含沙时, 流速的变化规律不同; 朱娟^[7]等认为流速与沙没有直接关系, 冲刷腐蚀程度并

表 1 试样钢在不同粒径石英砂下的冲刷腐蚀速率(流速: 10 m/s)

试样号及钢种	试样腐蚀率 / (g · m ⁻³ · h ⁻¹)			
	无沙	0.3 mm	0.45 mm	0.9 mm
1# (09CuPTiRe)	0.054	1.686	1.944	—
2# (TJ56)	0.052	1.264	1.770	—
3# (HG60)	0.011	1.366	1.670	—
4# (16Mn)	0.136	1.646	1.680	—
5# (WDL)	0.072	1.548	1.520	—
6# (WH530)	0.054	2.436	1.878	—

表 2 试样钢在不同粒径石英砂下的冲刷腐蚀速率(流速: 15 m/s)

试样号及钢种	试样腐蚀率 / (g · m ⁻³ · h ⁻¹)			
	无沙	0.3 mm	0.45 mm	0.9 mm
1# (09CuPTiRe)	0.106	2.788	6.368	6.500
2# (TJ56)	0.088	2.578	6.678	7.032
3# (HG60)	0.112	4.364	4.462	4.546
4# (16Mn)	0.348	3.448	6.480	7.910
5# (WDL)	0.132	4.528	6.764	5.466
6# (WH530)	0.120	3.424	5.310	7.532

表3 试样钢在不同粒径石英砂下的冲刷腐蚀速率(流速: 20 m/s)

试样号及钢种	试样腐蚀率 / (g · m ⁻³ · h ⁻¹)			
	无沙	0.3mm	0.45mm	0.9mm
1# (9CuPTiRe)	0.426	2.866	6.048	7.808
2# (TJ56)	0.332	3.458	5.958	5.620
3# (HG60)	0.316	6.212	6.582	7.196
4# (16Mn)	0.344	3.402	6.788	9.684
5# (WDL)	0.242	3.978	7.230	7.944
6# (WH530)	0.378	4.626	5.650	7.672

不随含沙量升高而剧烈增加; Meng^[8] 和 Hu^[9] 等研究了钢铁从钝化态、伪钝化态的腐蚀转化行为, 并证明了含沙量临界值的存在; Zheng^[10] 等认为含沙量在临界值以下时, 冲刷腐蚀率随含沙量增大而剧增, 但当含沙量低于临界值时的冲刷腐蚀率是稳定的。

3 钢闸门的微生物腐蚀

3.1 生物膜对微生物腐蚀的影响

3.1.1 生物膜的成长过程

微生物天生具备自我保护的快速反馈机制, 如一旦受到环境中有毒物质的刺激, 菌体会聚集并分泌大量粘液以抵御外来入侵。生物膜给细菌提供了保障和各种营养物质的输送渠道, 并通过互相协作以高效利用彼此的代谢产物, 最终会形成能量循环, 达到“合作共赢”的有利局面。生物膜群落得以独立于外部环境离不开该特性, 并因此显著增强自身的抗干扰性能。

95% 及以上含水量的凝胶相是大部分生物膜的本质, 具体包含悬浮颗粒、细菌及腐蚀产胞外高聚物等。生物膜的自我生长是高度自发的, 细菌的生长和消亡会引起周围环境不断变化。生物膜的生长过程:

- (1) 水中溶解态的各种有机物及无机粒子吸附在材料表面后转化为条件膜;
- (2) 水中浮游态的各种微生物依托范德华力或静电与条件膜接触, 最终吸附于物体表面;
- (3) 细胞分泌胞外高聚物, 疯狂增殖, 同时粘附其他微生物, 导致生物膜的生长、成熟;
- (4) 在外部环境引起部分生物膜脱落, 最终

被水流顺带到别处继续生长繁衍。

生物膜的生长过程见图2。

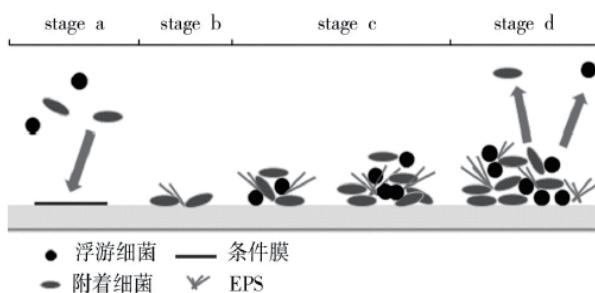


图2 生物膜演化模型

3.1.2 生物膜的特性

微生物腐蚀反应一开始的条件膜较薄, 只有20~80 nm左右, 一定程度上改变了结构表面的静电状态和润湿性质, 创造了利于细菌等在聚集生长的温室条件, 为生物膜继续生长提供了可能。随着生物膜的逐渐成熟, 存在于金属试件表面的离子种类、氧化—还原电位等要素迅速变化, 膜内pH梯度出现, 各种传质过程等最终引发一系列复杂的化学反应。

3.1.3 生物膜在腐蚀过程中的双重角色

微生物的生命活动无确定规律可寻, 金属/溶液界面的电化学性质变化迅速, 与无机产物膜反向生长, 造成点蚀、缝隙腐蚀及晶间腐蚀等系列局部腐蚀。

另外, 生物膜有影响基体钝化、抑制腐蚀进一步恶化的能力。如大量侵蚀性硫化物会在SRB代谢过程中产生, 会在和基体接触时生成薄薄的一层铁硫化合物。研究表明, 钢铁试件的生物膜形状分布一般呈鱼鳞片状, 并在SRB转入对数期后,

膜层逐渐致密并迅速阻止带侵蚀性的粒子向膜内进一步扩散，腐蚀在一定程度上得以控制，其他表面腐蚀主要还停留在表面现象。

3.2 微生物的作用机理

鉴于微生物种类的纷杂多变，除 Ti 合金以外的金属均会出现不同程度的腐蚀，包括不锈钢、铝、铁、低碳钢、铜等等。研究人员对微生物腐蚀机理进行了大量深入的探究，主要分为好氧菌腐蚀和厌氧菌腐蚀 2 大类。

3.2.1 好氧菌腐蚀机理

(1) 产酸腐蚀：包含各种有机酸和无机酸，以无机酸为代表。表面产物带来腐蚀环境的恶化，进一步加剧了试验结构的腐蚀。参考醋酸来自醋酸梭菌的代谢；如亚硫酸盐和硫代硫酸盐可由硫氧化菌在氧化环境下产生等等，其带来的影响会导致周围环境的 pH 值变小。

(2) 形成氧浓差电池：好氧菌腐蚀的“温床”。一定程度的缺氧会使得微生物附着处的表面自身变为阳极，附近为阴极。若微生物呼吸消耗氧的速率高于氧气向金属表面扩散速率，阴极反应机理会改变。得到的氧浓度差恰好是局部腐蚀所适应的，腐蚀自然发生。

3.2.2 厌氧菌腐蚀机理

代谢生成的硫化物因其较强的腐蚀性，使得硫酸盐还原菌“不受待见”，但却是微生物腐蚀链上不可或缺的一环。目前有关 SRB 对金属腐蚀的作用机理有阳极区固定、阴极去极化、Fe/FeS 微电池作用和硫化物诱导阳极溶解等。

(1) 阴极去极化理论：消耗阴极产生的 H₂ 是去极化的实质，平衡向消耗质子的方向移动，研究表明腐蚀过程主要受速率、步骤控制，且不可逆，氢化酶的作用机制难免受到质疑。见图 3。

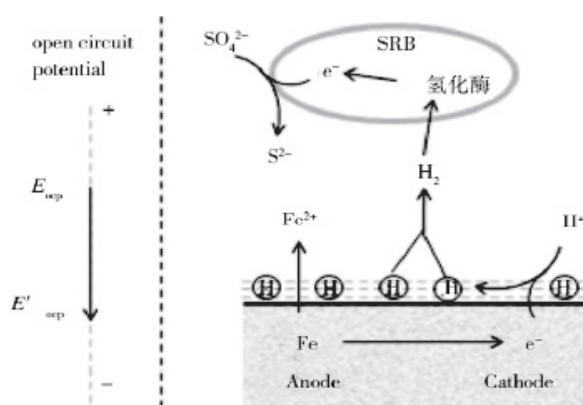


图 3 硫酸盐还原菌氢化酶的阴极去极化机理示意图

(2) 阳极区固定理论：腐蚀坑周围聚集微生物、细菌等，这保障了腐蚀电池的阳极区，并解释了微生物腐蚀为何主要以孔蚀为特征。

(3) Fe/FeS 微电池作用：SRB 代谢过程出现的 S^{2-} 与 Fe 作用生成 FeS，并吸附在其表面作为阴极，与阳极联系产生腐蚀电势。另外，析氢反应也能在 FeS 表面进行，即阴极去极化时发生的一种反应。

(4) 硫化物诱导阳极溶解：硫化物会在硫酸盐还原菌在代谢的过程中生成，能造成腐蚀条件不断恶化，增强金属腐蚀的敏感度和腐蚀电池的电动势大小，进一步加剧钢铁的腐蚀。

4 结论与展望

水工钢闸门在淡水环境中的腐蚀影响因素研究是一个复杂的、系统的工程。

针对目前钢闸门腐蚀现状，本文研究了淡水环境中钢闸门电化学腐蚀、冲刷腐蚀和微生物腐蚀 3 种主要方式的腐蚀机理，以及流速、含氧量、pH 值、溶解成分、沙粒、以及生物膜等因素对水工钢闸门腐蚀的影响。

目前国内外研究主要集中在电化学腐蚀和微生物腐蚀 2 大块，还不够深入。随着国民经济的不断发展，难免会出现大量污染物质进入淡水水体的现象，这些必将引起水工钢闸门的一系列腐蚀，腐蚀行为会因此出现怎样的改变，水体冲刷、富营养化等难以规避的现象将会对钢闸门腐蚀造成怎样的不利影响等，这些问题均有待进一步的研究。

参考文献：

- [1] 赵国仙, 吕祥鸿, 韩勇. 流速对 P110 钢腐蚀行为的影响 [J]. 材料工程, 2008 (08):5~8.
- [2] 关乐, 董雷, 屈文涛. 流速对 20Mn2 钢冲刷腐蚀的影响研究 [J]. 科协论坛(下半月), 2013 (10):94~95.
- [3] 朱雅仙, 洪定海, 朱秀娟. 钢筋 / 混凝土(砂浆)体系中钢筋腐蚀速率的电化学测试 [J]. 水利水运科学研究, 1990 (01):49~61.
- [4] 杨博均, 魏木孟, 姚敬华, 等. 45# 钢和 Q235 在不同水环境中的腐蚀行为研究 [J]. 装备环境工程, 2017, 14 (06):102~108.
- [5] 曹刚, 高翠, 甘复兴. 碳钢在淡水环境中的腐蚀行为 [J].

(下转第 14 页)

(上接第10页)

- 装备环境工程, 2006 (01):46–51.
- [6] 曹刚, 毛旭辉, 甘复兴, 等 . A3 钢在污染淡水体中腐蚀行为的初步研究 [J]. 装备环境工程, 2005 (03):63–66 .
- [7] 朱娟, 张乔斌, 陈宇, 等 . 冲刷腐蚀的研究现状 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34 (03):199–210 .
- [8] Meng H, Hu X, Neville A. A systematic erosion–corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design [J]. Wear, 2007, 263 (1–6) ; 355–362 .
- [9] Hu X, Neville A. An examination of the electrochemical characteristics of two stainless steels (UNS S32654 and UNS S31603) under liquid–solid impingement [J]. Wear, 2004, 256 (5): 537–544.
- [10] Zheng Y G, Yu H, Jiang S L, et al. Effect of the sea mud on erosion– corrosion behaviors of carbon steel and low alloy steel in 2.4%NaCl solution [J]. Wear, 2008, 264 (11/12) : 1051–1058 .