

钢在海洋沉积物中的腐蚀研究

I. “移植埋片法”(MD)实海腐蚀电化学 测量研究*

马士德 谢肖勃 栗艳侠
(中国科学院海洋研究所) (渤海石油公司工程设计公司)

海洋沉积物俗称海底土, 海洋沉积物腐蚀学系海洋腐蚀科学中的新学科, 一些资料表明, 钢在海底土中的腐蚀程度要比在海水区、潮差区、飞溅区低(友野理平, 1976; 岡本剛, 1977), 这些资料(Schumecher, 1979)是通过近海钢结构的观察和采用打入浅海中的试验钢桩取得的, 但由于宏观电池的作用, 它们不能反映单独埋在海土中钢的腐蚀情况。实际海土中的腐蚀是相当复杂的, 由于这项研究难度高, 耗资大, 因而至今报道很少(Schmidt, 1982)随着科学技术的发展, 海底工程设计急需海底土的腐蚀资料, 作者在确保海土结构不变的前题下, 首创了“移植埋片法(MD)”, 对 3 种海洋用钢在海土中的腐蚀电位和极化阻力进行了海上测量, 为海洋沉积物腐蚀学的研究开辟了新途径, 同时对海底钢铁工程的防腐设计提供了依据。

一、试验方法与条件

1. 海底土的移植与选择

海底土的移植用海洋地质岩芯取样器和腐蚀试验管完成, 为确保试验数据的可靠性和代表性, 对“移植”的海底土类型、数量进行了综合比较分析, 实验用以下 3 种类型的海土。

(1) 以砂为主的海土: 从水深 27.8m 处用箱式取样器取出, 装入 3 个腐蚀试验管, 每管内装一种材质的钢电极。按 ASTM, D-2487 标准, 其沉积物类型为 SM (粉土质砂), SC (粘土质砂), SP (净砂), 主要成分为砂。

(2) 粘土类型的海土: 从水深 32.8m 处取出海土, 处理同上。沉积物类型为 CH (高塑性粘土)。

*中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2255 号。
收稿日期: 1993 年 7 月 12 日。

(3) 粘土和砂的混合型海土: 从水深 34m 处取出, 处理同上, 沉积物类型为 Cl (粉质粘土), CL (砂质粘土), 系粘土和砂的混合型。

为和硫酸盐还原菌 (SRB) 的作用进行比较, 取含 SRB 为 1.4×10^4 / 100g 土的一个试验管, 装平台钢电极, 此处沉积物类型为 CH. 即高塑性粘土。

2. 实验电极与参比电极

(1) 实验电极: A₃ 钢、平台钢和管线钢 (型号和成份见表 1) 加工成 7.0×50 (mm) 的棒状, 表面光洁度为 V₇, 按国标 GB6384-86 进行前处理。

表 1 试验钢种的化学成分

百分含量 (%) / 成分 / 钢种	C	Mn	P	S	Si	Co	V	Ti	Mo
A ₃ 钢	0.1—0.22	0.4—0.65	≤0.045	≤0.055	0.12—0.50				
管线钢 API 5LX52-56	0.26—0.31	1.35	0.04	0.05		0.005	0.02	0.03	
平台钢 A633	0.18	1.00—1.35	0.04	0.05	0.15—0.50				0.21

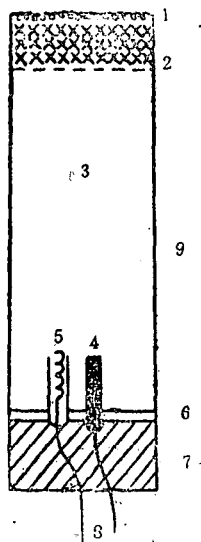


图 1 钢在海洋沉积物中的腐蚀电位测量装置

1. 多孔性塑料编织布; 2. 泡沫塑料;
3. 海洋沉积物; 4. 试验电极; 5. 参比电极; 6. 有机玻璃板; 7. 环氧树脂;
8. 测量引线; 9. 腐蚀试验管

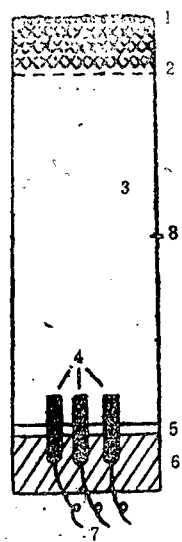


图 2 钢在海洋沉积物中的极化阻力测量装置

1—4. (同图 1)

5. 有机玻璃板; 6. 环氧树脂;
7. 测量引线; 8. 腐蚀试验管

(2) 参比电极：采用自制的Ag/AgCl参比电极。

3. 测量仪器

- (1) 高阻抗电极电位测试仪。
- (2) FC-5型腐蚀速度测试仪。

4. 测量装置

- (1) 极化阻力测量见图2。
- (2) 电位测量装置见图1。

5. 实验海域 青岛外海（冶金部青岛麦岛海水腐蚀试验站）。海水无污染，其海水物化性能见表2。

表2 试验海域主要影响腐蚀的海水物化性能

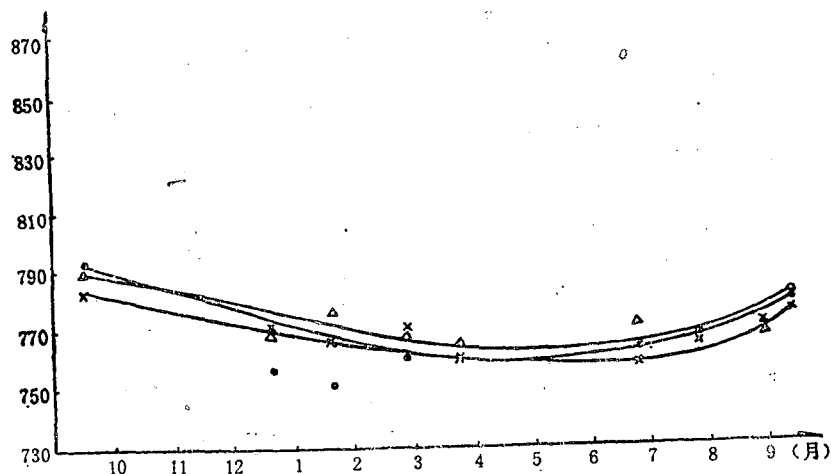
月平均水温(°C)	月平均溶解氧(mg/L)	pH	盐 度	流速(m/s)
3.8—27.8	4.75—8.24	8.3—8.6	30—31	0—10

二、试验结果

1. 3种钢在海土中的腐蚀电位 开始实验时均在 -790mV 左右，随后向 负方向变化，半年后又开始向正方向移动。到第二年的十月，基本上又回到 -790mV 左右，3种钢的变化趋势基本一致（表3，图3）

表3 3种钢在海土中的腐蚀电位 (mV)

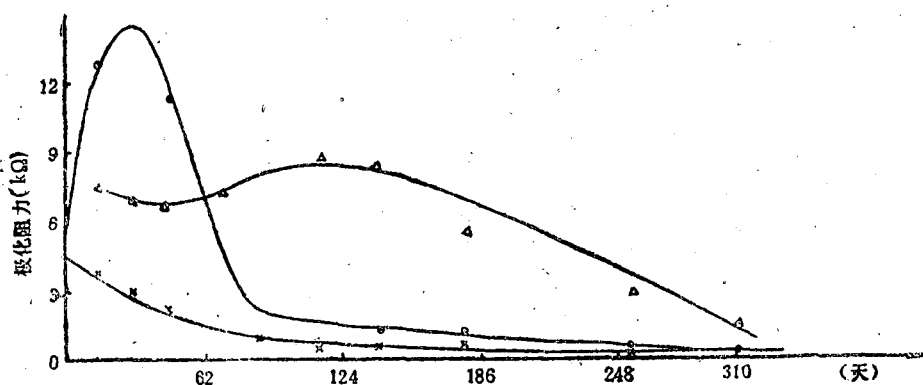
腐蚀电位 (mV)	钢种	A ₃ 钢	平台 钢	管 线 钢
时间				
1988年10月7日		-778	-788	-784
1988年10月17日		-780	-792	-791
1989年1月19日		-777	-748	-780
1989年2月21日		-771	-744	-776
1989年3月29日		-773	-748	-773
1989年4月22日		-766	-738	-766
1989年7月12日		-752	-739	-753
1989年8月24日		-744	-733	-743
1989年9月27日		-755	-745	-743
1989年10月8日		-781	-792	-791

图3 钢在海洋沉积物中的 $V-t$ 曲线

○ A₃钢; × 平台钢; △ 管线钢

(纵坐标为腐蚀电位, 单位为-mV)

2. A₃ 钢在不同海土中的 R_p 变化 A₃ 钢在砂质海土中的 R_p 值开始迅速上升到 $15\text{k}\Omega$, 然后又迅速下降, 两个半月后从 $2\text{k}\Omega$ 缓慢变化为 $1.5\text{k}\Omega$ 左右。在粘土型海土中的 R_p 开始呈缓慢下降趋势, 两个半月后趋于稳定, R_p 小于 $1.0\text{k}\Omega$ 。在砂-粘土混合型土中的 R_p 开始缓慢上升, 4 个月后又缓慢下降。

图4 A₃ 钢在不同类型海土中的 R_p-t 曲线

• 砂; × 粘土; △ 砂-土

3. 平台钢在不同海土中的 R_p 变化 含 SRB 的海土中的 R_p 开始有增长趋势, 两个月后迅速下降, 8 个月后趋近于 0。在砂质海土中的 R_p 开始是迅速下降, 半月后趋于稳定, 5 个月后稍有下降趋势, 10 个月后稳定在 $2.0\text{k}\Omega$ 左右。在砂-土混合型的海土中, R_p 的发展趋势为抛物线型, 峰顶在 $18.0\text{k}\Omega$ 左右 (2.5 个月出现), 10 个月后约为 $3.6\text{k}\Omega$ 左右 (图 5)。

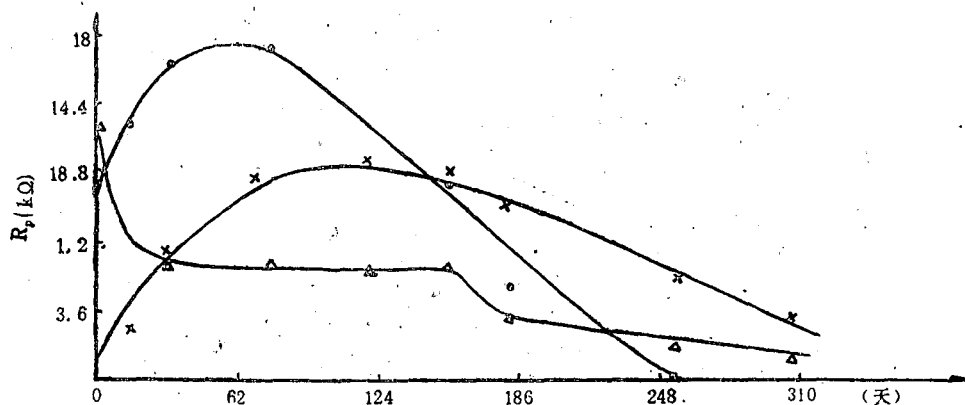


图5 平台钢在不同类型海土中的 R_p 曲线

· 粘土; Δ 砂; $\times$ 砂-土

4. 管线钢在不同类型海土中的 R_p 变化 管线钢在3种类型海土中的 R_p 值比上述两种钢小(图6)。

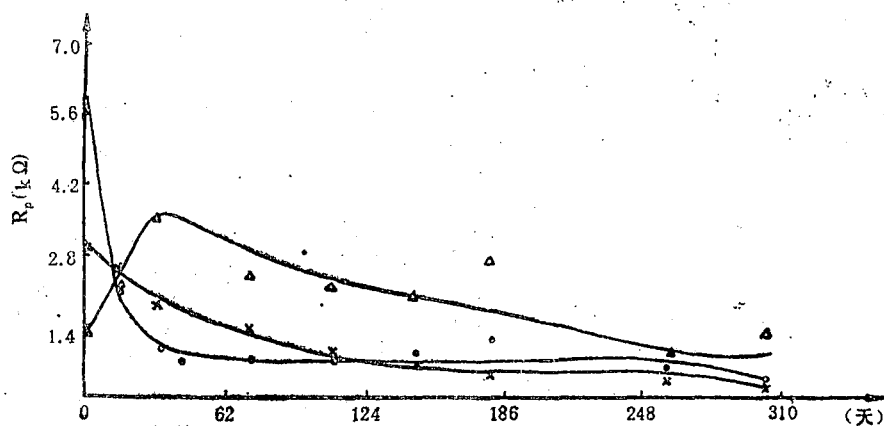


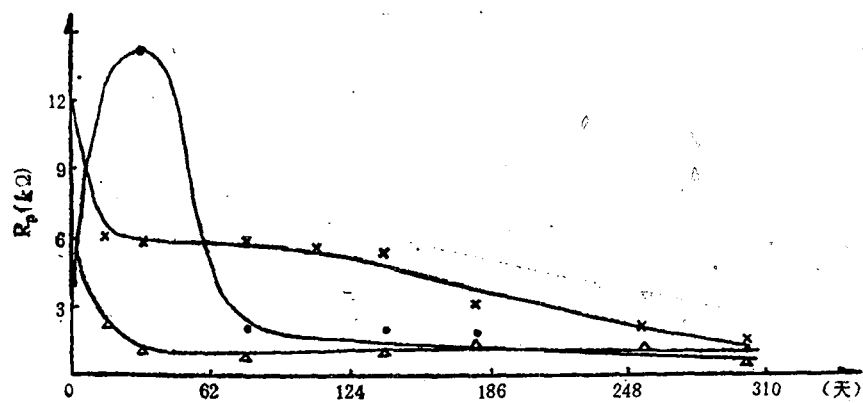
图6 管线钢在不同类型海土中的 R_p-t 曲线

· 砂; $\times$ 粘土; Δ 砂-土

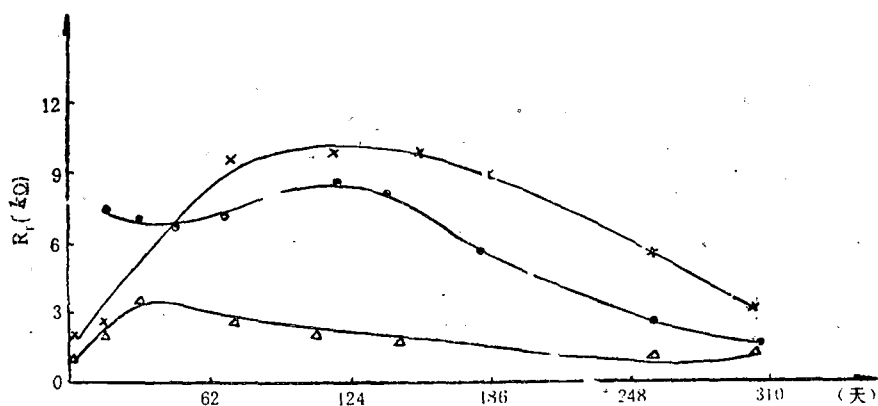
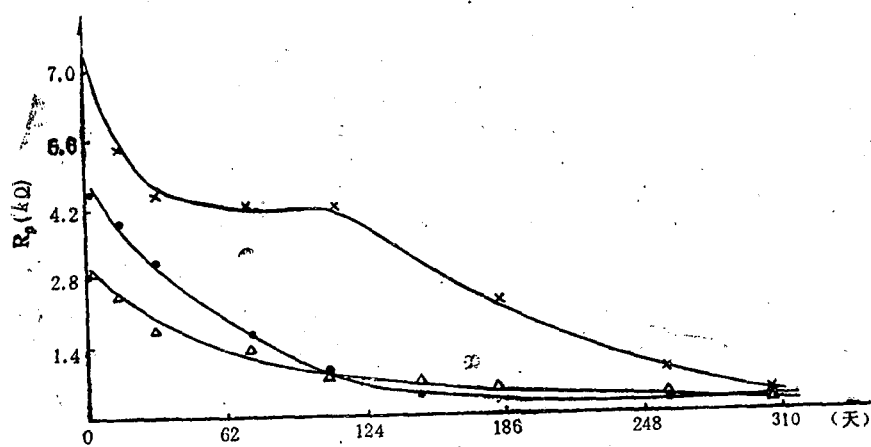
5. 不同钢在砂质海土中的 R_p 变化 3种钢的 R_p 变化趋势稍有不同, A_3 钢在初期有迅速增加过程, 但以后就开始迅速减小。其它两种钢的 R_p 变化趋势一致, 开始由大迅速减小, 20 天之后趋于稳定。管线钢的 R_p 值比其它两种钢要小(图7)。

6. 3种钢在砂-粘土型海土中的 R_p 变化 变化趋势基本一致(近似抛物线型), R_p 的大小排列顺序为: 平台钢 $> A_3$ $>$ 管线钢(图8)。

7. 3种钢在粘土型海土中的 R_p 变化 变化趋势基本一致(R_p 缓慢减小), R_p 的大小排列顺序为: 平台钢 $> A_3$ $>$ 管线钢(图9)。

图7 钢在砂型沉积物中的 R_p-t 曲线

• A₃钢; ×平台钢; △管线钢(下同)

图8 钢在砂粘土沉积物中的 R_p-t 曲线图9 钢在粘土沉积物中的 R_p-t 曲线

三、讨 论

1. 3种钢在砂-泥混合型海土中的腐蚀电位随时间的变化趋势基本相同。因3种钢的材质没有大的差别，所以在同种介质中腐蚀电位变化一致，由 -780mV 左右逐渐下降，8个月之后又开始回升，一年后基本回升到开始的数据，这可能与温度和季节的变化有关，然而是否会出现周期性的变化仍需进一步探讨。

2. 同一种钢在不同类型的海土中 R_p 的变化不同，而不同钢种在同种类型的海土中的变化趋势却相同。这也同样说明3种钢的本质是相同的。(Evans, 1976)，但在不同的腐蚀环境中显示了不同的腐蚀过程。

3. 钢在砂型海土中 R_p 由大迅速减小，以后稳定，这和砂型海土透水性较好有关。由于海水慢慢渗透到电极表面，使腐蚀速度加快， R_p 减小，很快达到稳定的腐蚀速率， R_p 也稳定下来(图7)。钢在粘土中的 R_p 变化趋势和在砂型海土中相似，但 R_p 由大到小的变化机制较为复杂。由于粘土透水性差，基本是在缺氧条件下进行腐蚀，当SRB起主要作用时， R_p 会较快的减到最小，但有些粘土中SRB含量不高，除细菌的作用外还可能有缺氧条件下的腐蚀受控过程，以及腐蚀产物和粘泥对离子扩散的阻尼过程等， R_p 不会减到最小。当没有SRB作用时，由于粘土透水性差，氧无法得以补充，则会引起一些放氢型腐蚀，但当亚铁离子和氢积累得足够多到使半电池 H/H^+ 的电位与 Fe/Fe^{2+} 的电位相平衡时，腐蚀就变慢了。在这以后，这种腐蚀的继续进行则主要依赖于氧的缓慢渗入、扩散，以除氢或亚铁离子，上述两个半电池平衡电位破坏，在无SRB的海土中腐蚀是很轻微的。钢在砂-粘土混合型海土中 R_p 的变化呈抛物线型(图8)， R_p 由小到大的变化过程可能与该土中间隙海水腐蚀作用有关。有限的海水交换困难，使腐蚀活性逐步减小， R_p 逐步增大。 R_p 由大到小的过程，即转为缺氧条件的腐蚀，使SRB繁殖有了良好的条件，介质的腐蚀活性增大， R_p 则逐步减小。不同类型海土中的腐蚀过程。单从 R_p 的变化不能作出完善的讨论，仍需进一步探讨。

4. “移植埋片法”的试验环境基本保持原状海底土和自然海洋环境，试验电极预埋在移植的海土中，这种方法为国内外首创，其测量结果和经典的重量法有相同的规律，此种方法可以用来评价海土的腐蚀性、腐蚀机制及海底金属材料的耐蚀性。

参 考 文 献

- Evans, U.R.(华保定译), 1960, 金属的腐蚀和氧化, 机械工业出版社, 223。
 友野理平, 1976, 腐蚀防食用语事典, オーム社, 39—41。
 岡本剛、井上藤也, 1977, 腐蚀と防食, 大日本図書(新版), 105—108。
 Schumacher, M., 1979, Seawater Corrosion Handbook, Park Ridge New Jersey, U. S. A., 7—8。
 Schmidt, R. L., 1982, Fate of Corrosion Products from Stainless Steel in Marine Sediment and Seawater Part I. Northeast Pacific Pelagic Redclay, Northeast Pacific Tah. Richland, Mar., Avail NTIC(Pul-3466-Pt-1), 45。

STEEL CORROSION IN SEA BOTTOM SEDIMENT I. "MD" CORRODED ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT*

Ma Shide and Xie Xiaobo

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Li Yanxia

(*Bohai Engineering and Design Company*)

Abstract

With the developement of science and technology, steel corrosion data on submarine sediment is urgently needed for submarine engineering design. The author, for the purpose of not disturbing sediment, invented a method called "corroded electrochemical measurement of marine deposit (MD)". This paper discusses the corrosion process and variation rule of three kinds of steel with the MD method based on the measured of corrosion voltage and polarization resistance.

* Contribution No. 2255 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.