

应用移植埋片法 (MD) 对辽东湾 海底泥中钢腐蚀的研究*

马士德 谢肖勃 李言涛
(中国科学院海洋研究所)

郑国安 常 伟 栗彦霞
(渤海石油设计公司)

随着海洋开发事业的发展,海底钢铁设施日益增多,但这些设施均不同程度地受到了海底泥的腐蚀,而目前世界上对海底泥腐蚀性研究的报道不多,更无钢铁在海底泥中的腐蚀数据。国外曾对海泥的腐蚀性进行过因子分析 (Roger, 1980),但由于方法问题未解决而使研究未能深入。

海底泥和陆地土壤相同之处是两者都是泥沙石组成的不均匀体系,不同的是陆地土是由固、液、气三相组成的多项体系,而海底泥只有固、液两相组成。

本试验借助地质取样器,在不破坏土壤结构的情况下将其移植岸边进行埋片,再放回大海中,参与原海洋体系的循环,对钢在海底泥中腐蚀进行定量研究,这种海土腐蚀实验方法作者称之为“MD”海底泥腐蚀试验法(试验海土取自辽东湾 9.84—41.4 m 深层海底)。

一、材料与方 法

1. 试验钢材与加工

A₃ 钢、平台钢 (A633)、管线钢 (AP75L × 52—56), 分别用 A、B、C 代表。

表 1 试验钢种的元素成分含量

含量(%) 成分 钢种	C	Mn	P	S	Si	Co	V	Ti	Mo
A	0.1—0.22	0.4—0.65	<0.045	<0.055	0.12—0.50				
B	0.26—0.31	1.35	0.04	0.05		0.005	0.02	0.03	
C	0.18	1.00—1.35	0.04	0.05	0.15—0.50				0.21

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2408 号。
收稿日期: 1994 年 4 月 29 日。

加工尺寸: A 钢为 $6.0 \times 3.0 \times 0.3$ cm, B、C 钢为 $7.0 \times 2.0 \times 0.3$ cm。

表面光洁度为 ∇_7 , 钢板试验前和试验后的处理按国家标准 (GB63886), 材料成分见表 1。

2. 海底泥的取样与分析

1988 年由“科学一号”调查船从辽东湾海底用海洋地质取样器取出海底泥。取样器有两种: (1) XD-1 型箱式取样器, 取样箱体为 $20 \times 30 \times 70$ cm, 主要取海底表面 6 m 以内的海土; (2) CH-1 型重力活塞取样器, 可取深层原状海土, 管长 2—7 m, 长度可根据海底地质情况选择, 管内径为 0.68 cm, 可采海底表面 7 m 以内海土。

按照国际通用的美国材料试验学会“土的系统分类法” (ASTM, D-2487) 将辽东湾石油开发区海底下 3 m 范围内的海土分为两种类型的区域: (1) 箱式海土 (0.2—1.0 m), 试验土层类型及站位见表 2。(2) 柱状海土 (1.0—3.0 m), 试验土层类型及站位见表 3。

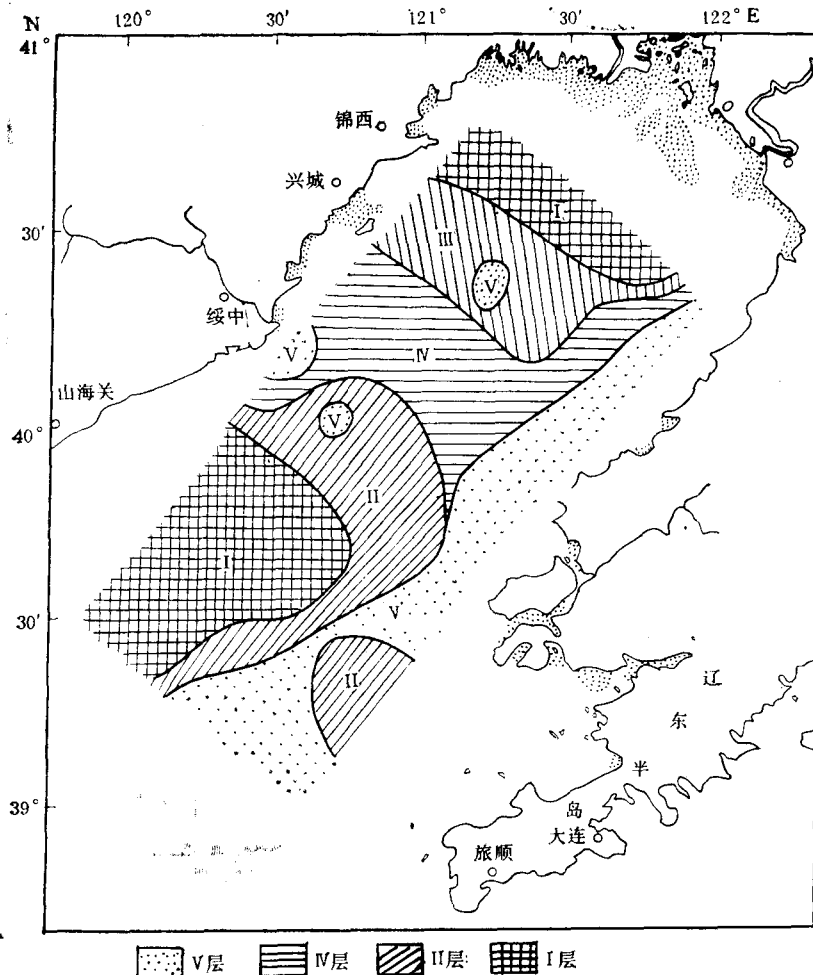


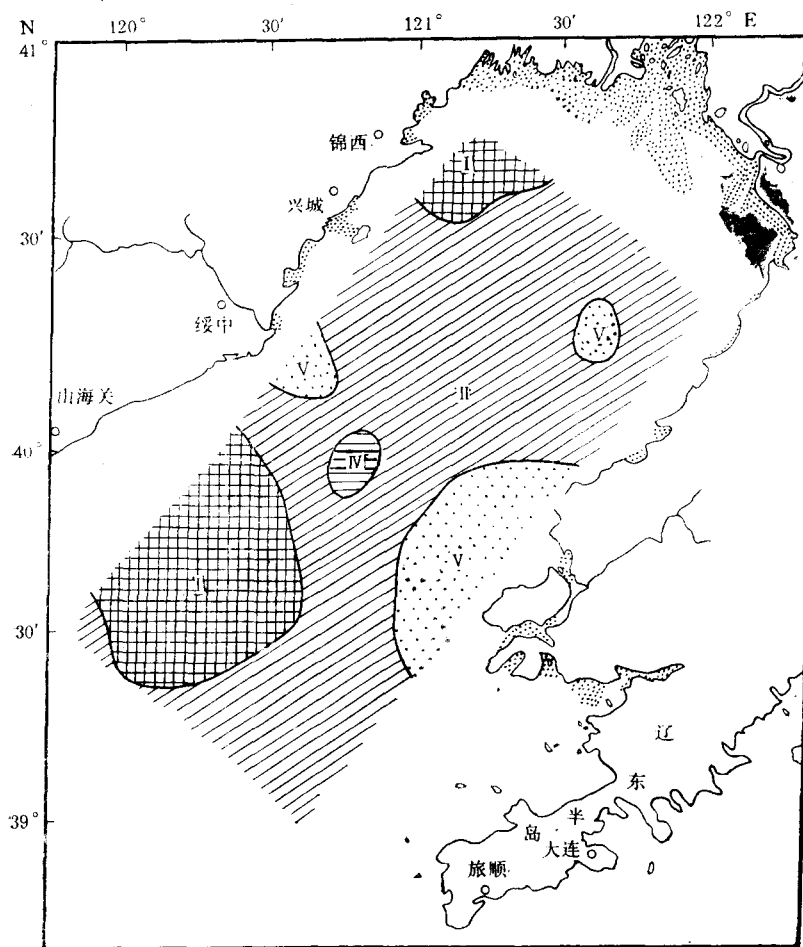
图1 箱式试验海土 (0.2—1.0 m) 取样点分布

试验海土的取样点分布

表 2 箱式腐蚀试验海土的类型

区类号	海土类型代号	腐蚀取样站位
I 区	高塑性粘土 (CH)	B84, B78, B3, B6
II 区	粉质粘土 (CI) 和砂质粘土 (CL)	B63, B70
III 区	高塑性粘土 (CH) 和粘土质砂 (SC)	B27
IV 区	粉质粘土 (CL) 和粘土质砂 (SC)	B50
V 区	粉土质砂 (SM), 粘土质砂 (SC), 净砂 (SP)	B93, B78, B53

见图 1, 2。

图 2 柱状试验海土(1.0—3.0m) 取样点分布
(图例同图 1)

3. 试验地点与周期

按“MD”方法处理好的试管于 1988 年 9 月投放到青岛外海冶金部海水腐蚀站的海底, 柱状样 3 根(长管), 周期为一年; 箱式样(短管) 15 根, 第一周期 8 根(一年), 第二周

表 3 柱式腐蚀试验海土的类型

区类号	海土类型名称与代号	腐蚀取样站位
I 区	高塑性粘土 (CH)	B93, B6, B70
II 区	粉质粘土 (CI) 和砂质粘土 (CL)	
III 区	粉土或粉质粘土 (ML)	
IV 区	粉土质砂 (SM), 粘土质砂 (SC), 砂 (SP)	

期 7 根(两年)。该海域和腐蚀有关的海水物理化学性能见表 4。

表 4 试验海域海水物理化学性能

月平均水温(℃)		月平均溶解氧 (ml/L)		pH	盐度	流速 (cm/s)
最低	最高	最低	最高			
二月 3.8	九月 27.8	十月 4.75	二月 8.24	8.3 8.6	30 31	不大于 10

二、试 验 结 果

1. 箱式海土一年试验结果

3 种钢在不同类型的海土中一年腐蚀试验结果列于表 5, 各站之间腐蚀速率的最大差距可达一个数量级, 按腐蚀率大小排列如下:

表 5 钢在不同类型海土中的腐蚀速率

海 土 类 型	取 样 站 位	A ₃ 钢		平台钢		管线钢	
		一年 ($\times 10^{-3}$ mm/a)	二年 ($\times 10^{-3}$ mm/a)	一年 ($\times 10^{-3}$ mm/a)	二年 ($\times 10^{-3}$ mm/a)	一年 ($\times 10^{-3}$ mm/a)	二年 ($\times 10^{-3}$ mm/a)
CH	B84	20.5	4.8	25.9	3.4	15.5	4.6
CH	B76	2.1	5.0	1.7	2.2	2.0	2.5
SP	B53	13.0	11.3	18.0	10.6	12.5	11.5
CI, SC	B50	11.0	6.7	14.4	7.5	12.1	7.0
CH	B3	1.7	2.1	1.7	2.1	2.0	2.6
SM, SC, SP	B78	4.1	1.8	1.2	2.3	2.1	2.6
CI, CH	B63	2.1	8.6	2.1	12.0	2.3	11.2
SP	B93	13.7		13.0		13.9	
CI, CH	B70	19.8		19.8		22.1	
CH	B6	18.7		16.8		18.2	
CI, CH	B27	3.8		3.1		4.5	

A₃ 钢: B84 > B70 > B6 > B93 > B53 > B50 > B78 > B27 > B76 > B63 > B3。

平台钢: B84 > B70 > B53 > B6 > B50 > B93 > B27 > B63 > B76 > B3 > B78。

管线钢: $B70 > B6 > B84 > B93 > B53 > B50 > B27 > B63 > B78 > B76 > B3$ 。

3 种钢腐蚀率为 0.0 Xmm/a 的站位: $B84, B70, B6, B53, B93, B50$ 。

3 种钢腐蚀率为 0.00 Xmm/a 的站位: $B27, B78, B76, B3$ 。

2. 箱式海土二年试验结果

3 种钢在不同类型海土中的腐蚀率差距变小, 腐蚀率的大小顺序和第一年的结果, 排列如下(表 5):

A₃ 钢: $B53 > B63 > B50 > B76 > B84 > B3 > B78$ 。

平台钢: $B63 > B53 > B50 > B84 > B78 > B76 > B3$ 。

管线钢: $B53 > B63 > B50 > B84 > B78 > B3 > B76$ 。

3 种钢第二年腐蚀率变化大的站位为: $B84$ 由 0.02 mm/a 减少为 0.004 mm/a , $B63$ 由 0.002 mm/a 增到 0.01 mm/a 。3 种钢仍维持较高腐蚀率的为 $B53$ 站, 3 种钢仍维持较低腐蚀率的为 $B76, B3, B78$ 站。

3. 柱状海土一年试验结果

3 种海洋用钢在 50 cm 、 100 cm 、 150 cm 深层的柱状海土的腐蚀率变化在 $B93$ 站表现: 为腐蚀率随海土深度增加而减少, 但 50 cm 和 100 cm 两个深度的腐蚀率变化不大, 150 cm 处的腐蚀明显降低。 $B70$ 站的 50 cm 处比其他两个层次处的腐蚀率明显高, 而 100 cm 和 150 cm 处的腐蚀率变化不大。 $B6$ 站 3 种钢在 3 个深层的腐蚀率变化均不大。总的试验结果列于表 6。

表 6 钢在不同深度海土中的腐蚀速率

站 位	钢 种	平均腐蚀率 (mm/a)		
		-50cm	-100cm	-150cm
B93	A	0.0137	0.0131	0.0040
B93	B	0.0130	0.0126	0.0079
B93	C	0.0139	0.0138	0.0102
B70	A	0.0198	0.0111	0.0128
B70	B	0.0198	0.0120	0.0129
B70	C	0.0220	0.0136	0.0152
B6	A	0.0187	0.0139	0.0150
B6	B	0.0168	0.0195	0.0177
B6	C	0.0182	0.0192	0.0214

三、讨 论

(一) 在海土中腐蚀的影响因素

海土腐蚀是介于海水腐蚀和土壤腐蚀之间的特殊腐蚀形式, 是海水饱和下的土壤腐蚀, 腐蚀介质是由几乎相对静止的固相和液相组成。固相为几乎不流动的海土, 液相为交换量极微的海水, 和普通的土壤所不同的是海土无单独气相存在。从 3 种钢的腐蚀试验

结果,可初步总结出以下几种腐蚀影响因素。

1. 海土中硫酸盐还原菌 (SRB) 的影响

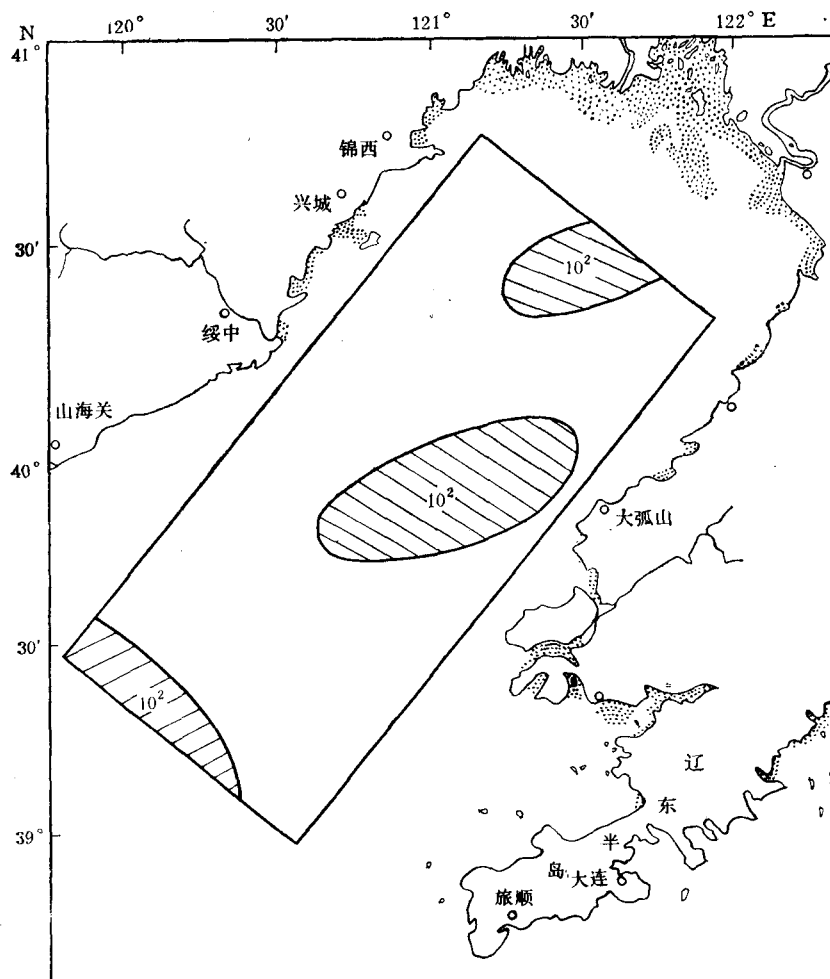


图3 辽东湾石油开发区海底土150—160 cm 深处 SRB 含量(个/100g土)分布

试验结果表明, B84 站、B6 站表层海土中 SRB 含量在 10^4 个/100 g 土以上, 3 种海洋用钢在两站的平均腐蚀率分别为 0.02 mm/a 和 0.018 mm/a; B78 站未检出有 SRB, 3 种钢平均腐蚀率为 0.002 mm/a, 有 SRB 的海土比无 SRB 的海土对钢的腐蚀率高 10 倍。若排除海土类型的影响, 就同种类型的 B93 站和 B78 站相比, B93 站海土含 SRB 为 1×10^3 个/100 g 土, 3 种钢的平均腐蚀率为 0.014 mm/a, 仍为 B78 站的 7 倍。

B84 站第二年试验 3 种钢的平均腐蚀率降为 0.004 mm/a, 这可能是由 SRB 引起的。因为 SRB 的作用除厌氧条件外, 还需有适当的营养盐和有机质, B84 站为高塑性粘土, 透水性极差, 在有限作用范围内的营养盐和有机质消耗掉之后, SRB 的作用即停止了, 故腐蚀率降低。B70、B6 站的 50 cm, 100 cm 和 150 cm 3 个深度的海土中的 3 种钢的腐蚀试验表明, 3 种钢的腐蚀率变化均在 0.0 mm/a 的量级上, 这个反常现象也是 SRB

作用的结果(因在这些深层中均检出 SRB)。

海底土提供 SRB 的必要条件即厌氧状态,从调查结果看,SRB 是普遍存在的,它是影响海土腐蚀的主要因素之一。

2. 海土结构的影响

在 0.2—1.0 m 深层处,试验海土可分为五类(图 1)。从腐蚀的角度来看,根据海土结构,按透水性大小可把海底土分为三类,即粘土 (B84, B76, B3, B6 站)、砂(B53, B93, B78)和土-砂混合型 (B70, B63)。透水性好的利于扩散渗透, O_2 的扩散渗透有助于电化学腐蚀进行, 营养盐和有机质的扩散渗透有助于 SRB 的腐蚀进行。从试验结果看, B53 站 3 种钢一年和两年的腐蚀率均保持在 0.0 mm/a 的水平, 此站土型在 0—0.2m 处均为砾石砂, 0.2—0.6 m 处为砂, 是辽东湾透水性最好的海土。而 B76 站, B3 站和 B84 站均为透水性最差的粘土, B76 站和 B3 站的 3 种钢的腐蚀率为 0.00 mm/a , B84 站第二年的腐蚀率也降至 0.00 mm/a 。B93 站 50 cm, 100cm 两个层次均为砂型土, 3 种钢平均腐蚀率在这两个层次中仅有微弱的变化趋势, 而在 150 cm 层次中腐蚀率明显降低, 因为该站土型在 1—3 m 层次中为粘土和砂的混合型, 所以海土的类型是左右腐蚀的因素之二。

3. 有机物的影响

通常有机物是微生物的存在和繁殖的主要条件之一。辽东湾是辽河、六股河、滦河等河流流入的海区, 大量有机质带入海中, 故在上述三条主要河流入海处及其影响区多为有机物和 SRB 含量较高区, 从试验结果可知, 处于上述海域的海土, 钢的腐蚀率一般是较高的, 如辽河口影响区的 B6 站、六股河口影响的 B53 站、滦河口影响区的 B84 站, 3 种钢的腐蚀率均为 0.0 mm/a , 较同类型海土而远离河口的 B3 站、B78 站、B76 站腐蚀率高 1 个数量级。

(二) 海洋用钢在海底土中的腐蚀

试验结果表明, 3 种海洋用钢在海土中的腐蚀率为 0.00 mm/a — 0.0 mm/a , 和海水中的腐蚀率 $0. \text{ mm/a}$ 相比要小, 这是国内外学者的一致看法, 因海土腐蚀通常是在缺氧条件下进行的, 往往细菌腐蚀起主导作用, 细菌受环境条件的影响又十分繁杂, 从仅进行了两年的实海试验可看出其腐蚀率仍处于无序的变化中。从腐蚀特征看, 不同的海土类型腐蚀特征不同, 一般 SRB 活跃的海土中出现不均匀腐蚀, 孔蚀率最大者可达 0.7 mm/a , 所以钢在海泥中的腐蚀也是最严重的, 往往出现严重坑蚀或穿孔。

(三) 海底土的腐蚀试验方法

MD 法是土壤腐蚀较为精确可靠的腐蚀试验方法, 然而在海底进行埋片试验是前所未有的, 也是在当前技术条件下难以实现的, 长期以来国内外均采用借助于实际海洋中原有的钢桩的测试与打入海中的试验桩来取得的部分腐蚀数据, 但这些结果均不能反映出单独埋在海土中钢的腐蚀结果, 因为钢桩在海洋环境的不同区带可产生供氧不均的宏观

电池效应影响。本文提出的“MD”法系利用海洋地质岩芯取样器取出的原状海土,用腐蚀试验管原封不动地取回岸边,在不破坏海土结构的情况下进行埋片,经过处理使试验管一端保持和海水正常交换,视为海底土和海水的界面,另一端全密封视为海土底层,然后把试验管再放回大海中去,这种处理方法基本上保持了原状海土的结构和主成分不变,利用此法对辽东湾6种海底土中3种海洋用钢腐蚀试验得出了有序可循和易于接受的规律,在目前看来系国内外首创的研究海底土腐蚀行之有效的办法。

四、初步结论

(1) 海底土的腐蚀是土壤腐蚀的特殊形式,是海水饱和下的土壤腐蚀。不同的海土类型腐蚀性不同,通常为缺氧状态下的腐蚀。

(2) 辽东湾海底土0—20 cm 表层含有机物丰富,SRB 分布较广,随着海土深度的增加 SRB 减少,60 cm 深处海底土的腐蚀 SRB 是主要因素,往往产生局部腐蚀。

(3) 3种钢在辽东湾60 cm 深处海底土的腐蚀率为 $0.00x-0.0x\text{mm/a}$,最大局部腐蚀率为 0.7 mm/a ,SRB 数量多时的腐蚀率可比普通海土的腐蚀率提高10倍,管线钢(API)比其他两种钢耐蚀性差。

(4) 通常情况下随着海土深度增加,钢的腐蚀率降低。

(5) “MD”法系国内外首次用于研究海底土腐蚀的行之有效方法。

参 考 文 献

Roger, A., 1980, Prediction of corrosiveness of sea bed sediments, *Materials Per. formance*, 19: 39—42.

STUDY ON THE STEEL CORROSION IN SEA-BOTTOM SOIL AT LIAODONG BAY BY "MD" METHOD

Ma Shide, Xie Xiaobo and Li Yantao

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

Zheng Guoan, Chang Wei and Li Yanxia

(Engineering and Design Company under Bohai Oil Corporation)

ABSTRACT

In this marine engineering geological investigation, 5 kinds of sea-bottom soils in the Liaodong Bay were studied using new angly techniques, a marine engineering geological examination vessel and our patented technology developed for testing "MD" corrosion test pipe in the seabottom soil. The corrosion rates of 3 kinds of steel are given, and the steel corrosion mechanisom and its relation to environmental factors are discussed.

* Contribution No. 2408 from Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.