

## 钢在海底沉积物中的腐蚀研究 Ⅲ. 海底沉积物腐蚀性的二元评价法\*

马士德 黄彦良 侯保荣 段继周

(中国科学院海洋研究所)

海底沉积物(以下简称 SBS)腐蚀性的评价对海底设施的防腐设计和预防海底设施灾害性的腐蚀具有十分重要的意义。SBS 系特殊条件下存在的土壤,因而借助土壤腐蚀性评价法的思路研究 SBS 的腐蚀性是一捷径。

土壤腐蚀性的评价已有 100 余年的研究历史,但至今尚无统一的评价方法与标准。SBS 的腐蚀研究则是近 10 年才起步,英国学者首先报道了北海油田 SBS 腐蚀性的评价(Roger, 1980),他利用海洋调查的 SBS 部分物理、化学因子和土壤腐蚀性评价的“加权法”,根据总分划分为强腐蚀、一般腐蚀和弱腐蚀三个等级。上述方法的缺点是没有抓住 SBS 腐蚀的机理与主要因子,也没有定量腐蚀实验作依据,故而腐蚀性评价只是定性的。本文提出的评价 SBS 腐蚀性的二元方法,是以定量腐蚀实验为基础,抓住 SBS 腐蚀的两个主要腐蚀因子,即 SBS 类型和硫酸盐还原细菌(以下简称 SRB)的含量(电化学腐蚀主要控制因子及细菌腐蚀主要控制因子)进行评价,并具有明确的量级标准。

### 一、二元评价法的依据

SBS 的腐蚀性受物理、化学、生物等因素影响,物理因素包括温度、电阻率以及沉积物类型和活动状态等;化学因素包括溶解氧, pH, Eh 及有机质和重金属离子的含量等;生物因素包括微型生物和大型生物残骸的含量和组成等。此处的“腐蚀性”系指 SBS 对钢铁腐蚀的强、弱。

#### 1. SBS 的电化学腐蚀及其影响因素

钢在 SBS 中腐蚀电化学过程的腐蚀电流理论公式为:

$$I = \frac{V_c - V_a}{R_c + R_a + r} \quad (1)$$

式中,  $I$  为腐蚀电流,  $V_c$  为局部阴极电位,  $V_a$  为局部阳极电位,  $R_c$  为阴极界面电阻,  $R_a$  为阳极界面电阻,  $r$  为介质电阻。由式(1)可知,钢铁腐蚀电流与  $V_c - V_a$  值成正比,与  $(R_c +$

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3418 号;中国科学院“八五”重大项目, kY85-11-5 号。

收稿日期:1997 年 12 月 30 日。

$R_a + r$ )值成反比。

钢在 SBS 中电化学腐蚀的反应过程为:

阳极过程  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++} + 2\text{e}^-$

阴极过程  $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4(\text{OH})^-$

若上述任一传输过程受阻(电极和电流等),则腐蚀速度相应减缓。

(1)SBS 的物理因素对腐蚀性的影响 从式(1)可看出,SBS 中的  $R$  愈小腐蚀性愈强,反之则弱。其中  $r$  和 SBS 的类型有关,透水性好的砂型电阻率比透水性差的粘土型电阻率小,其腐蚀性亦较强; $R_c, R_a$  除和材质及表面状态有关外,仍和透水性有关,透水性好的 SBS 易于电极表面反应物的传输,腐蚀性强,反之则弱。因而 SBS 的类型直接影响 SBS 的腐蚀性(表 1)。

(2)SBS 的化学因素对腐蚀性的影响 从钢在 SBS 中的电化学反应过程可知,当阴极过程控制腐蚀速度时,任何能在阴极过程中取得电子的物质(去极化剂)都能促使腐蚀进行。SBS 中的氧是强的去极化剂,然而在 SBS 中溶解氧很少,通常在 SBS 中少量的间隙水和大洋水交换困难,故钢在 SBS 中的腐蚀常处于缺氧状态下进行,因而在实际 SBS 的腐蚀性讨论中,氧几乎可以忽略。其他活性有机质和重金属离子可能影响电极反应过程,但一般只是在污染海域才能作为主要因子讨论。pH 和 Eh 可间接影响 SBS 的腐蚀性,也在污染海域及微生物活跃的 SBS 中显示他们的重要作用。

## 2. SBS 的生物腐蚀性及其影响

SBS 的生物腐蚀性指标为微生物的种类和数量,其中和腐蚀直接有关的是 SRB。SRB 不仅能使局部 pH 降低和硫化物浓度增加,产生酸腐蚀或硫化氢腐蚀,而且可直接参与电极反应。在厌氧状态的 SBS 中,SRB 通常是不可忽视的因素,往往由于它的局部腐蚀破坏可引起灾害性的事故。SBS 中的微型生物种类多,它们相互依赖、相互作用而构成微型生物群落。海洋生物残骸沉积到海底,为细菌提供了丰富的有机质,当前研究较多和已被公认的是 SRB,其含量可直接影响 SBS 的腐蚀性。

## 3. 钢在 SBS 中的腐蚀机理

钢在 SBS 中的腐蚀,最初阶段是钢/泥界面处的有限氧的去极化作用,在氧耗尽或来不及补充时,腐蚀受控过程主要取决于两个因素:(1) $\text{H}^+$  参与去极化作用,若 SRB 活跃,此时  $\text{H}^+$  浓度增高,可使腐蚀继续进行;(2) $\text{Fe}^{++}$  离子从金属表面迅速扩散和转移,故而沉积物的透水性和 SBS 中 SRB 含量是影响钢在 SBS 中腐蚀的主要因子。

## 4. 钢在 SBS 中的腐蚀实验结果(马士德等,1995)

移植埋片法定量腐蚀实验结果详见表 1,由此得出:

(1)SBS 类型对钢腐蚀的影响规律 SBS 的类型依次为砾石砂→砂→砂、泥混合型→粘土时, $A_3$  钢腐蚀率由  $10^{-2}\text{mm/a}$  减小至  $10^{-3}\text{mm/a}$ ;平台钢的腐蚀率由  $10^{-2}\text{mm/a}$  减小至  $10^{-3}\text{mm/a}$ ;管线钢的腐蚀率由  $10^{-2}\text{mm/a}$  减小至  $10^{-3}\text{mm/a}$ 。

(2)SBS 中 SRB 含量的影响 由表 1 可知,B84,B6 站位处 SBS 的 SRB 含量为  $10^4$  个/100g,三种钢平均腐蚀率为  $0.02\text{mm/a}$ ,而未检出 SRB 的 B78 站位处三种钢的平均腐蚀率为  $0.002\text{mm/a}$ ,两处三种钢腐蚀率相差 10 倍。具有相同类型 SBS 的 B78 站和 B93 站相比,B93 站 SRB 含量为  $10^3$  个/100g,腐蚀率为 B78 站的 7 倍。

表 1 移植埋片法对三种海洋用钢在 SBS 中的腐蚀实验结果

| 取样站位 | 沉积物类型 | SRB 含量<br>(个/100g) | 腐蚀速率(mm/a)           |                      |                      |
|------|-------|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|      |       |                    | A <sub>3</sub> 钢     | 平台钢                  | 管线钢                  |
| B84  | 粘土    | $4.6 \times 10^4$  | $2.1 \times 10^{-2}$ | $2.5 \times 10^{-2}$ | $1.6 \times 10^{-2}$ |
| B76  | 粘土    | $2.3 \times 10^3$  | $2.1 \times 10^{-3}$ | $1.7 \times 10^{-3}$ | $2.0 \times 10^{-3}$ |
| B3   | 粘土    | $4.9 \times 10^2$  | $1.7 \times 10^{-3}$ | $1.7 \times 10^{-3}$ | $2.0 \times 10^{-3}$ |
| B27  | 粘土    | $4.3 \times 10^3$  | $3.8 \times 10^{-3}$ | $3.1 \times 10^{-3}$ | $4.5 \times 10^{-3}$ |
| B50  | 砂泥    | $1.0 \times 10^2$  | $1.1 \times 10^{-2}$ | $1.4 \times 10^{-2}$ | $1.2 \times 10^{-2}$ |
| B53  | 砾砂    | $9.3 \times 10^3$  | $1.3 \times 10^{-2}$ | $4.8 \times 10^{-2}$ | $1.3 \times 10^{-2}$ |
| B78  | 泥砂    | 未析出                | $9.1 \times 10^{-3}$ | $1.2 \times 10^{-3}$ | $2.1 \times 10^{-3}$ |
| B93  | 砂     | $1.0 \times 10^3$  | $1.4 \times 10^{-2}$ | $1.3 \times 10^{-2}$ | $1.3 \times 10^{-2}$ |
| B70  | 泥砂    | $2.1 \times 10^3$  | $1.9 \times 10^{-2}$ | $1.9 \times 10^{-2}$ | $2.2 \times 10^{-2}$ |
| B6   | 粘土    | $1.4 \times 10^4$  | $1.8 \times 10^{-2}$ | $6.1 \times 10^{-3}$ | $1.6 \times 10^{-2}$ |

## 二、二元法对 SBS 的腐蚀性评价

上述分析结果表明,钢在 SBS 中的腐蚀主要是电化学腐蚀和 SRB 的腐蚀。因而评价 SBS 的腐蚀性应当抓住这两个主导因子。通常所提的电化学腐蚀影响因素均和沉积物类型有关,故我们把沉积物类型定为腐蚀标度的一元,代号为  $A^\circ$  (把颗粒度大于 1mm 沉积物类型的腐蚀标度  $A^\circ$  定为最高值 5,把颗粒度小于 0.01mm 沉积物类型的腐蚀标度  $A^\circ$  定为最低值 1)。腐蚀标度  $A^\circ$  的值与沉积物类型(颗粒度)的关系如表 2 所示。

表 2 沉积物类型与腐蚀标度( $A^\circ$ )的关系

| 沉积物类型 | 颗粒直径(mm)    | $A^\circ$ |
|-------|-------------|-----------|
| 砾石    | $>1$        | 5         |
| 砂     | $1-0.01$    | 3         |
| 泥     | $\leq 0.01$ | 1         |

SBS 中的生物活性与腐蚀关系最大者为 SRB,通常可直接测量出 100g 泥中的 SRB 量,由辽东湾 SBS 调查结果表明,SBS 中普遍存在着 SRB,含量变化范围为  $0-10^5$  个/100g。由失重法实验可知,SRB 的影响可使钢的腐蚀速率提高 6—8 倍,故我们把 SRB 的含量定为腐蚀标度的另一元,代号为  $B^\circ$  (把 SRB 含量大于  $10^2$  个/g 的沉积物腐蚀标度  $B^\circ$  定为最高值 5,把 SRB 含量小于 1 个/g 的沉积物腐蚀标度  $B^\circ$  值定为最低值 1), $B^\circ$  值与 SRB 含量的关系列于表 3,二元腐蚀标度之和为腐蚀标度  $C^\circ$ ,即  $C^\circ = A^\circ + B^\circ$ ,它与腐蚀率的关系见表 4。由上述可知,只要得出 SBS 两方面的腐蚀标度,即可对 SBS 的腐蚀性进行评价。

表 3 SRB 和腐蚀标度( $B^\circ$ ) 的关系

| SBS 中 SRB 的含量(个/g) | $B^\circ$ |
|--------------------|-----------|
| $>10^2$            | 5         |
| $10^2-1$           | 3         |
| $<1$               | 1         |

表 4 腐蚀标度( $C^\circ$ )和腐蚀率的关系

| $C^\circ$ | 腐蚀率的量级(mm/a)      |   |
|-----------|-------------------|---|
| 1-4       | $\leq 10^{-5}$    | 弱 |
| 4-8       | $10^{-3}-10^{-5}$ | 中 |
| $\geq 8$  | $\geq 10^{-2}$    | 强 |

腐蚀标度完全是根据腐蚀实验的结果和钢在 SBS 的腐蚀机理总结得到,它是否普遍适用于各个海域还需验证。用移植埋片法对三种海洋用钢在辽东湾 SBS 中的腐蚀实验结果详见表 5。

表 5 SBS 腐蚀性的二元评价和钢的腐蚀速率比较

| 取样站位 | 沉积物类型 | $A^\circ$ | SRB 含量<br>(个/g)   | $B^\circ$ | $C^\circ$<br>( $A^\circ+B^\circ$ ) | 钢的腐蚀速率(mm/a)         |                      |                      |
|------|-------|-----------|-------------------|-----------|------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|      |       |           |                   |           |                                    | A <sub>3</sub> 钢     | 平台钢                  | 管线钢                  |
| B84  | 粘土    | 1         | $4.6 \times 10^2$ | 5         | 6                                  | $2.1 \times 10^{-2}$ | $2.5 \times 10^{-2}$ | $1.6 \times 10^{-2}$ |
| B76  | 粘土    | 1         | $2.3 \times 10^1$ | 3         | 4                                  | $2.1 \times 10^{-3}$ | $1.7 \times 10^{-3}$ | $2.0 \times 10^{-3}$ |
| B3   | 粘土    | 1         | 4.9               | 3         | 4                                  | $1.7 \times 10^{-3}$ | $1.7 \times 10^{-3}$ | $2.0 \times 10^{-3}$ |
| B27  | 粘土    | 1         | $4.3 \times 10^1$ | 3         | 4                                  | $3.8 \times 10^{-3}$ | $3.1 \times 10^{-3}$ | $4.5 \times 10^{-3}$ |
| B50  | 砂泥    | 3         | 1.0               | 3         | 6                                  | $1.1 \times 10^{-2}$ | $1.4 \times 10^{-3}$ | $1.2 \times 10^{-2}$ |
| B53  | 砾砂    | 5         | $9.3 \times 10^1$ | 3         | 8                                  | $1.3 \times 10^{-2}$ | $4.8 \times 10^{-2}$ | $1.3 \times 10^{-2}$ |
| B78  | 泥砂    | 3         | 未析出               | 1         | 4                                  | $9.1 \times 10^{-3}$ | $1.2 \times 10^{-3}$ | $2.1 \times 10^{-3}$ |
| B93  | 砂     | 5         | $1.0 \times 10^1$ | 3         | 8                                  | $1.4 \times 10^{-2}$ | $1.3 \times 10^{-2}$ | $1.3 \times 10^{-2}$ |
| B70  | 泥砂    | 3         | $2.1 \times 10^1$ | 3         | 6                                  | $1.9 \times 10^{-2}$ | $1.9 \times 10^{-2}$ | $2.2 \times 10^{-2}$ |
| B6   | 粘土    | 1         | $1.4 \times 10^2$ | 5         | 6                                  | $1.8 \times 10^{-2}$ | $6.1 \times 10^{-3}$ | $1.6 \times 10^{-2}$ |

### 三、结 论

(1)本文提出了 SBS 腐蚀性的二元评价法,以及影响 SBS 腐蚀性的两个腐蚀标度。沉积物类型用  $A^\circ$  表示,生物因子用  $B^\circ$  表示,定义腐蚀标度  $C^\circ = A^\circ + B^\circ$ 。

(2)由定性评价过渡到定量评价。此方法把腐蚀因素的标度值和钢的腐蚀速率结合起来,并找出一定的相关性,当给出腐蚀因子的腐蚀标度值时即可知道该区钢的腐蚀速率量级,该方法由辽东湾 SBS 的腐蚀实验结果得以证实,为海洋工程防腐设计提供了可靠的依据。

(3)本法是基于钢在 SBS 中的腐蚀数据和电化学腐蚀机理提出的。欧洲北海 SBS 的腐蚀性评价系采取加权法,是把所有能影响腐蚀的因子都结合起来,进行打分加和,较为烦琐。本法只抓住 SBS 两个主要腐蚀形式,即电化学腐蚀和细菌腐蚀,而电化学腐蚀以传质过程为主要矛盾,传质过程决定于沉积物类型,故沉积物类型的定腐蚀标值基本上可反映出电化学腐蚀的强弱;而细菌腐蚀则决定于细菌的含量,直接用 SRB 含量定腐蚀标值即基本上可反映出细菌腐蚀的强弱。

### 参 考 文 献

马士德等,1995,应用移植埋片法(MD)对辽东湾海底泥中钢腐蚀的研究,海洋科学集刊,36:155—164。

Rorger, A. King, 1980, Prediction of corrosiveness of sea bed sediments, *Materials Performance Jannary*, 19: 39—43.

## CORROSION OF STEEL IN SEA-BOTTOM SEDIMENT

### Ⅲ. TWO PARAMETERS EVALUATION METHOD OF SEA-BOTTOM SEDIMENT\*

Ma Shide, Huang Yanliang, Hou Baorong, Duan Jizhou

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences*)

### ABSTRACT

Weight-loss tests of three kinds of steel were conducted in various sea-bottom sediments. After analysis of sea-bottom sediment investigations results and of data on regional corrosion factors the authors propose a two-factor method for evaluating sea-bottom sediment corrosion. Two main factors affecting corrosion are sediment type and the number of sulfuric reduction bacteria. If  $A^\circ$  is corrosion related to sediment type,  $B^\circ$  the corrosion related to sulfuric reduction bacteria, then the total corrosion can be expressed as  $C^\circ = A^\circ + B^\circ$ .

---

\* Contribution No. 3418 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.