

碳钢在海水环境中的腐蚀和污损特性研究

杨海洋^{1,2}, 黄桂桥^{1,2}

(1. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071;

2. 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 讨论了碳钢材料在海水环境中的腐蚀速率随时间的变化情况,总结了碳钢在海水中不同暴露阶段的腐蚀和生物污损特性。结果显示,碳钢在海水中的腐蚀速度随时间延长而下降,暴露1~2年后腐蚀速率变化不显著,其腐蚀过程可分为腐蚀过程控制阶段、氧扩散控制阶段、污损生物成长控制阶段和微生物腐蚀控制阶段等4个阶段。

关键词: 腐蚀; 海水; 碳钢; 污损

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.05.012

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)05-0058-03

Corrosion and Biofouling Character of Carbon Steel in Seawater

YANG Hai-yang^{1,2}, HUANG Gui-qiao^{1,2}

(1. Qingdao NCS Testing & Protection Technology Co., Ltd, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao Marine Corrosion Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: Change of corrosion rate of carbon steels in seawater was discussed. Corrosion and biofouling character of carbon steels in seawater were summarized. The result showed that corrosion rate of the carbon steel exposed to seawater decreases with time, which is stable after one or two years of exposure; the corrosion course can be divided into the process dynamics controlled stage, the oxygen diffusion controlled stage, the growth of fouling organism controlled stage, and microbiological corrosion controlled stage.

Key words: corrosion; seawater; carbon steel; fouling

有关钢海水腐蚀和污损的研究报道已很多。因研究方法、目的不同,选取的暴露时间有很大差别。试验室试验,一般在1个月内,不超过2个月^[1-5],实海试验则是暴露1年、2年的较多^[6]。长期暴露的腐蚀相对较少,随着碳钢在海水中浸泡时间的增加,其

腐蚀产物、海生物污损及腐蚀机理会发生变化。较短暴露时间或一个暴露阶段的腐蚀结果,对认识碳钢的海水腐蚀都有一定的局限性。目前,还缺少对碳钢从浸入海水到长期暴露的腐蚀和生物污损行为的系统研究。文中进行了碳钢在海水中短期至长期

收稿日期: 2013-04-08

作者简介: 杨海洋(1982—),男,山东潍坊人,硕士,工程师,主要从事海洋环境腐蚀的研究。

的腐蚀试验,分析了内锈层中硫酸盐还原菌(SRB)数量及FeS含量,总结了碳钢在海水中的腐蚀及污损随时间的变化规律,讨论了碳钢在海水不同暴露阶段的腐蚀和生物污损特性。

1 试验方法

试验材料为碳钢Q235,试样投放在山东青岛、福建厦门和海南榆林海水试验站,试验站的位置和海水条件见表1。

表1 试验点的地理位置及年平均海水条件
Table1 Geographical location and seawater condition of test sites

试验点	地理位置		海水温度/℃	溶解氧/(mg·L ⁻¹)	盐度/‰	pH	流速/(m·s ⁻¹)
	北纬	东经					
青岛	36° 03′	120° 25′	13.7	8.4	32	8.3	0.1
厦门	24° 27′	118° 04′	20.9	7.4	27	8.2	0.2
榆林	18° 13′	109° 32′	26.3	6.4	34	8.3	0.01

1.2 内锈层硫酸盐还原菌数量及FeS含量分析

试样尺寸规格为45 mm×40 mm×3 mm,在山东青岛站、海南榆林海水试验站投样,试验分3个周期,分别暴露0.5,1,3年。取样后,采用MPN法测定内锈层中的SRB数量,采用径管式燃烧炉燃烧法分析FeS含量。

2 结果和讨论

碳钢在青岛、厦门和榆林站海水中暴露1~8年的平均腐蚀深度(Average Corrosion Depth)与时间(t)的曲线关系如图1所示。碳钢在开始暴露时的腐蚀速度较大,随暴露时间延长,腐蚀速度下降,约在2年腐蚀速度趋于稳定。碳钢在青岛站暴露2年的结果(如图2所示)显示,9个月后腐蚀速度趋于稳定。有的文献认为,碳钢在海水暴露1年后腐蚀速度与时间基本呈直线关系^[7-8]。

碳钢在各试验点的污损种类和面积有较大差别,见表2。榆林站的污损生物主要有牡蛎、藤壶、石灰虫、苔藓虫等,暴露1年,碳钢表面的污损面积接近100%。青岛站的污损生物主要有苔藓虫、石灰虫、牡蛎、海藻等,暴露1年,污损面积约20%。暴露

1.1 海水暴露腐蚀试验

试样尺寸为200 mm×100 mm×8 mm。试样暴露在表层海水中。试验分4个周期,分别暴露1,2,4,8年。取样后,观察记录大型海生物的污损种类和面积。去除腐蚀产物、称重、计算腐蚀速度(平均腐蚀速度)和平均腐蚀深度(平均失厚)。在青岛站进行了碳钢在海水暴露1,3,6,9,12和24个月的腐蚀试验,试验方法符合国标GB 5776—2005。

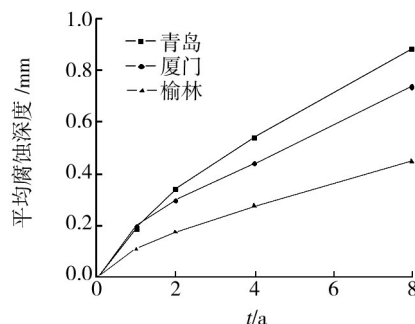


图1 碳钢不同试验点暴露1~8 a点蚀深度

Fig. 1 Pit depth of carbon steel exposed for 1~8a in different test sites

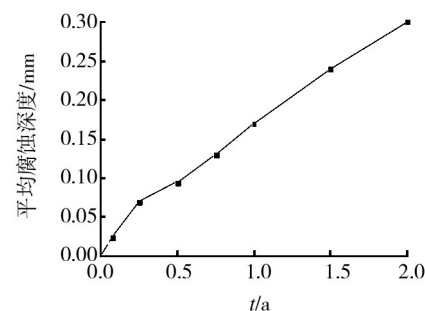


图2 碳钢在青岛暴露2 a点蚀深度

Fig. 2 Pit depth of carbon steel exposed for 2a in Qingdao

2~8年间,污损种类和面积变化不大,约25%。

表2 碳钢在不同试验点主要污损特征

Table 2 The main fouling character of carbon steel in different test sites

试验点	主要种类	污损面积/%	
		1 a	2~8 a
青岛	苔藓虫,海藻,牡蛎,水媳	20	25
厦门	牡蛎,海鞘,海藻,藤壶	75	接近100
榆林	牡蛎,苔藓虫,水媳,藤壶	接近100	接近100

实验表明,在榆林站暴露6~36个月的钢样内锈层中,厌氧的SRB菌数最高达到10的11次方数量级。青岛站钢样内锈层中SRB菌数为 $7.5 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^6$ cells/g,比海水中的菌数高2~4个数量级。在榆林、青岛站海水中暴露6~12个月的钢样内层中都有含有较高的FeS(大于6%)。随钢样暴露时间的延长,内锈层中的FeS含量呈增加趋势^[9,11]。作为SRB参与钢铁腐蚀的标志性产物,通过试验结果可以确认,榆林、青岛站海水中暴露的碳钢,腐蚀主要受SRB的促进。碳钢在北美洲6个试验场暴露1年后,锈层中均有中等或很多的硫酸盐还原菌存在^[7]。

依据在碳钢海水腐蚀速不同阶段的不同因素,把碳钢的海水腐蚀过程分为腐蚀过程控制阶段、氧扩散控制阶段、污损生物成长控制阶段和微生物腐蚀控制阶段等4阶段,以下分别讨论碳钢在这4阶段的腐蚀和污损特征。

2.1 腐蚀过程控制阶段

碳钢一接触海水,腐蚀和生物污损即同时开始,又相互影响。通常浸泡2 h后出现肉眼可见的绿锈,1 d后出现黄色锈点。在近岸海水中暴露的碳钢,存在细菌的快速附着,2 d左右即有大量细菌存在^[10]。在此过程中,氧还原无阻力,微生物膜尚未形成,以腐蚀过程为主^[11]。

有试验表明^[11],在碳钢试样浸入海水1~2 d时,内锈层中没有发现硫酸盐还原菌的存在,此时的主要控制因素为碳钢自身属性与海水环境属性。

2.2 氧扩散控制阶段

在此阶段,锈层较薄,只有少量的大型污损生物的附着,同时,钢表面的SRB数量较少^[12]。此时,松散锈层初步形成,氧扩散有一定的阻力,微生物膜开

始生成。此时碳钢锈层的表面属性决定了氧扩散是影响碳钢腐蚀速率的主导因素。

2.3 污损生物成长控制阶段

在此阶段,锈层增厚,溶解氧进入困难,大型海生物开始附着在钢的表面,污损面积增大且腐蚀产物增多。锈层和海生物覆盖层对氧扩散形成双重阻碍,使得碳钢的腐蚀趋势减缓,但同时为碳钢的表面营造出缺氧环境,促进硫酸盐还原菌的生长。硫酸盐还原菌的大量生长使得碳钢的腐蚀趋势由减缓转变为上升。在过渡阶段,碳钢的腐蚀控制主导因素从氧扩散向微生物腐蚀过渡。

在不同的地点和季节,生物污损的面积和种类有很大差别。港口、近岸生物较多,在开阔的海洋,生物极少,夏季的生物污损比冬季多。在港口及近岸,大型污损生物通常在1年内即覆盖碳钢的大部分表面或整个表面(如厦门和榆林站)。在海生物生长旺盛的海域和季节,约10天大型生物可污损碳钢表面的95%,不久即覆盖整个表面。而在海生物污损较轻的海域,长期暴露的钢表面的生物污损面积仍较小(如在青岛站,暴露2~8年污损面积约25%)^[13]。

2.4 微生物腐蚀控制阶段

经历了过渡阶段后,碳钢表面/腐蚀产物界面建立起稳定的化学、物理和微生物环境,腐蚀速率变化不明显。在这一阶段,微生物腐蚀是碳钢在海水中腐蚀的主导因素。

在这一阶段,污损生物群落中一些生长期长、个体大的种类(如牡蛎等),或一些呈被覆生长的种类(如海绵等),取得了绝对的生长优势,形成种类组成较复杂、体积较大的污损群落,使得附着的中、小种类被取代或覆盖^[10]。

3 结语

依据在碳钢海水腐蚀速度不同阶段的不同控制因素,碳钢的海水腐蚀过程可以分为腐蚀过程控制阶段、氧扩散控制阶段、污损生物成长控制阶段和微生物腐蚀控制阶段等四大阶段,体现了碳钢在海水中腐蚀的各大影响要素如材料属性、海水条件(如

(下转第69页)

可以看出,在信号处理电路、信号线圈、基准线圈组成的小系统中,信号处理电路的互因失效率最高,表示最容易受到其他部件的影响,易发生失效,以此法可推广到整个陀螺仪乃至更加复杂的系统。

4 结语

针对一般失效分析在处理系统内部部件互因失效分析中的不足,建立了互因失效数学模型,表明互因失效率等于由部件自身独立失效率加上互因相关系数、施加方独立失效率的乘积累加和,并利用模糊集理论和专家知识分析方法得到互因相关系数,最后以陀螺仪信号处理模块的3个重要部件为例分析。结果表明:信号处理电路是最薄弱的环节,其次是基准线圈和信号线圈。根据互因失效模型,优化系统可以从2个方面考虑,一是通过提高部件质量,改善工作环境等方法降低部件自身的独立失效率;二是通过优化内部结构,减小部件间的耦合程度等方法减小相关系数。目前相关系数是在静态的某个时间点条件下计算的,对于动态情况下关于时间及其他参量的变化还未建立合适的模型,有待于继续研究。

参考文献:

- [1] IEEE, ANSI/IEEE Std 352-1987. IEEE Guide for General Principles of Reliability Analysis of Nuclear Power Generating Station Safty System[M]. New York: Institute of Electrical and Electronics Engineers, inc, 1987.
- [2] GREIG G L. Second Moment Reliability Analysis of Redundant Systems with Dependent Failures[J]. Reliab Eng Syst Saf, 1993, 41(1): 57—70.
- [3] HOYLAND Stab Stical A, RAUSAND M. SYSTEM Reliability Theory: Models and Methods[M]. New York: Wiley, 1994.
- [4] YONG Sun, LIN Ma, JOSEPH Mathew, et al. An analytical Model for Interactive Failures[J]. Reliability Engineering and System Safety. 2006: 495—504.
- [5] 张宣和, 鲁冬林, 韩文俊, 等. 濒海环境下工程装备保养周期的确定方法[J]. 装备环境工程, 2012, 9(5): 102—105.
- [6] 杨伦标, 高英仪. 模糊数学原理及应用[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1993: 96—120.
- [7] 门峰. 模糊集理论与灰色关联理论的FMEA方法[J]. 工业工程, 2008, 11(4): 109—117.
- [8] 肖钰, 李华. 基于三角模糊数的判断矩阵的改进及其应用[J]. 模糊系统与数学, 2003, 17(2): 59—64.
- [9] 梁志剑, 马铁华, 范锦彪, 等. 飞行体姿态惯性测量技术综述[J]. 探测与控制学报, 2010, 32(5): 11—15.

(上接第60页)

溶解氧、pH值、温度、流速等)、大型海生物污损、微生物等。

参考文献:

- [1] HO K H, ROY S K. Corrosion of Steel in Tropical Seawater [J]. British Corrosion Journal, 1994, 29(3): 223.
- [2] IJSSELING F P. General Guideline for Corrosion Testing of Materials for Marine Applications[J]. British Corrosion Journal, 1989, 24(1): 53—78.
- [3] 张燕, 林晶, 于贵文. 304不锈钢的微生物腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 44—46.
- [4] 苑维双, 李进, 张飒, 等. 原子力显微镜在微生物腐蚀研究中的应用[J]. 表面技术, 2007, 36(6): 30—32.
- [5] 吴龙益, 潘翠, 周漪. 微生物对装备的影响[J]. 装备环境工程, 2006, 3(5): 12—15.
- [6] CHANG Yin-chieh, MAO Wei-yun, LIN Jian-ching. Eval-

uation of Corrosion Rates of Carbon Steel in Taiwan Marine Environment[C]. Beijing: 7th APCCC, 1991: 537—540.

- [7] SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook[M]. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1979: 366—387.
- [8] 黄桂桥. 碳钢在我国不同海域的海水腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(2): 81—84.
- [9] 郭鹏, 颜民, 黄桂桥, 等. 海水中碳钢内锈层中的微生物及其对腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 410—413.
- [10] 黄宗国. 海洋生物污损及其防除[M]. 北京: 海洋出版社, 1984: 343—345
- [11] Melchers R E, Jeffery R. Early corrosion of mild steel in seawater[J]. Corro Sci, 2005, 47(7): 1678.
- [12] 杨海洋, 黄桂桥, 张波, 等. 实海环境碳钢的微生物腐蚀浅析[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(8): 712—714.
- [13] 杨海洋, 黄桂桥, 王佳. 生物污损对碳钢海水腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(2): 78—80.