

海洋环境因素对钢腐蚀速度的影响*

王相润 周玲玲 陈振进 蔡 锐

(青岛海洋腐蚀研究所)

提要 本文通过对试验海区的水温、溶解氧、盐度和 pH 等因素连续 12 个月份的连续测定,与此同时进行了两种钢 12 个周期的对应试验;表明:钢的腐蚀速度随海水温度的升高而加速,各种因素对钢腐蚀速度的影响当中,温度占主导地位。

一、试 验

(一) 海洋环境因素的测定

测定海水温度用 HU-2 型海水表面温度计,将探头固定于全浸区,每日 8 时和 14 时测试两次。溶解氧用化学碘量分析法测定,每日测定一次。盐度和 pH 分别用 HD-2 型海水电导盐度计和 pH S-2 型酸度计测定,每日测定一次。

(二) 腐蚀试验

表 1 各种因素测定结果

Tab. 1 The measuring results of various factors

项目 时间 (年.月)	水温 (°C)	溶解氧 (ml/L)	盐度 (‰)	pH	波高 (m)
1979.9	24.10	4.6	30.7	8.30	0.63
1979.10	20.12	4.7	30.8	8.27	0.56
1979.11	14.42	5.9	31.0	8.37	0.56
1979.12	6.83	7.4	31.2	8.28	0.43
1980.1	2.50	7.2	31.0	8.31	0.33
1980.2	0.28	7.4	30.9	8.25	0.36
1980.3	4.30	6.5	31.4	8.35	0.66
1980.4	7.90	7.2	31.2	8.31	0.63
1980.5	12.20	5.6	31.3	8.40	0.60
1980.6	16.80	5.3	30.9	8.41	0.66
1980.7	21.80	4.7	30.8	8.52	0.73
1980.8	24.90	4.5	30.7	8.41	0.93
年变量	24.60	2.9	0.7	0.27	0.30

钢种选用 A₃ (鞍钢产,试样规格为 100 × 200 × 6 mm,表面磨光△6) 和 Sm 41 C (日本产,试样规格为 100 × 200 × 4 mm,表面磨光△6),钢种试验分全浸和潮差两种,试验均用塑料隔套绝缘、间隔 20 mm。全浸样板挂于全浸吊笼,置于平均高潮位水下 5 m。潮差样板挂于间浸平台中部(平均中潮位)海水流动及日晒条件良好。

试验周期为一年,按投放季节和取片时间不同分以下三组:第一组,共 12 个周期。试验前在同一条件下将样板全部处理好,存放于干燥器中,然后每月挂取一次。第二组,选择水温最高季节(8 月份)一次全部挂出,然后每月取一次直到第 12 个月取完。第三组,选择水温最低季节(2 月份)一次全部挂出,然后每 2 个月取一次。

二、结果及讨论

(一) 试验结果

1. 各因素测定结果 海水温度、溶解氧、盐度、pH 和波高的测定结果按月平均值列入表 1。

2. 腐蚀试验结果 按全浸和潮差的腐蚀失重计算出平均腐蚀速度列入表 2。

* 本试验的电化学线性极化测试由冯敏同志完成,特此致谢。

表 2 不同月份海温及钢腐蚀速度的关系
Tab. 2 The relation between the temperatures of Seawater and corrosive rate of steels in various months

时间 (年.月)	水温 (°C)	全 浸 (mm/年)		潮 差 (mm/年)	
		A ₃	Sm41C	A ₃	Sm41C
1979.9	24.10	0.28	0.28	0.72	0.71
1979.10	20.12	0.22	0.21	0.63	0.45
1979.11	14.42	0.22	0.20	0.39	0.38
1979.12	6.83	0.20	0.21	0.23	0.22
1980.1	2.50	0.22	0.23	0.15	0.14
1980.2	0.28	0.16	0.17	0.16	0.14
1980.3	4.30	0.22	0.22	0.20	0.20
1980.4	7.90	0.23	0.23	0.21	0.20
1980.5	12.20	0.35	0.33	0.38	0.34
1980.6	16.80	0.30	0.28	0.52	0.48
1980.7	21.80	0.33	0.32	0.65	0.58
1980.8	24.90	0.42	0.41	0.89	0.84

(二) 讨论

1. 海水温度对钢腐蚀速度的影响 由表 2 可见,当温度由 0.28°C 升到 24.90°C 时,钢的潮差腐蚀速度由 0.15 mm/年增到 0.89 mm/年,提高了 5 倍,全浸提高了近 2 倍。实验表明:当海水中含溶解氧在 4.5 ml/L 以上时,温度效应是影响钢腐蚀速度的最主要因素;温度对潮差带腐蚀速度的影响比全浸更为明显,因为潮差带腐蚀不仅受海水温度的影响,而且约一半时间受气温的影响,年气温最低达 -8°C 时试片表面要结冰,这时腐蚀过程极为缓慢。从表 2 可以看出,在每年 1—2 月份低温季节,潮差试验腐蚀速度比全浸的还低。而到每年 7—8 月份高温季节时,气温高达 30°C 左右(月平均 27°C 左右),这时候试样(在低潮)露出水面,受气温影响表面温度迅速提高,加之供氧充分,使氧去极化的反应过程加速,钢的腐蚀速度亦大幅度提高。实验表明,温度与钢腐蚀速度关系曲线基本上是遵循阿累尼乌斯关系式,成指数关系的。

为了进一步证实温度效应的影响,我们又

用电化学的线性极化法做了补充测试。其结果表明,当温度由 25°C 升高到 80°C 时 R_p 值降低了 450 Ω (见图 1)。在温度 25—40°C 时对钢的腐蚀影响尤为突出。

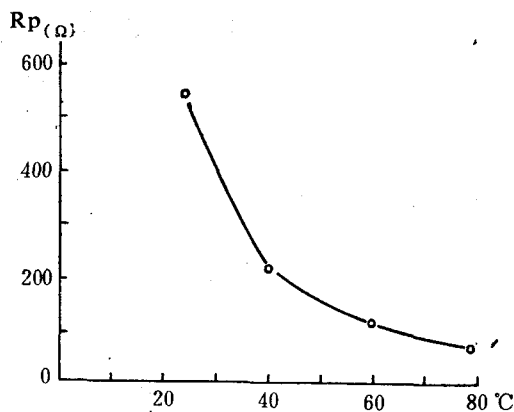


图 1 海水温度与钢腐蚀速度的关系

Fig. 1 The relation between the temperature of sea-water and corrosive rate of steels

在此需要强调的是,钢在海水中的腐蚀是阴极氧去极化的过程,这个过程的速度,也就是氧到达金属表面的速度成为控制步骤。海水温度效应是通过使氧到达金属表面随速度的增大而加速了钢的腐蚀过程。

由于温度的影响,在一年中不同的季节投试的钢样所得腐蚀数据也不相同。我们在高温季节(8 月份水温 25°C 左右)投试 A₃ 钢全浸试验结果,其腐蚀速度由高至低,而在低温季节(1 月份水温 0°C 左右)投试 A₃ 钢全浸试验结果,其腐蚀速度由低而高。前者为 0.18 mm/年,而后者为 0.25 mm/年。因此,投试季节的影响,对于短周期的试验来说,季节的影响是不可忽略的因素。

2. 溶解氧对钢腐蚀速度的影响 实测试验场溶解氧一年四季变化在 4.5—7.4 ml/L 之间。在实海中各种因素综合作用下,氧含量变化在上述范围内对钢的腐蚀速度没有明显影响,由图 2 可见。当溶解氧由 4.5 ml/L 升高到 7.4 ml/L 时,恰是 9 月至翌年 1、2 月份,海水温度逐渐降低的季节。钢的腐蚀速度随温度下降而

减少了。当溶解氧由 7.4 ml/L 下降到 4.5 ml/L 时,恰是 1—8 月份,是海水温度逐渐升高的季节,钢的腐蚀速度不仅没有下降反而随温度的升高而增大。这一结果与单一因素氧的浓度效应好象完全相反,并不遵循经典的“氧浓度与钢腐蚀速度关系曲线^[1]”。事实也并非如此。因为钢在海水中腐蚀,氧是去极化剂,没有氧的存在腐蚀过程是难以进行的,所以被认为是最重要的因素。

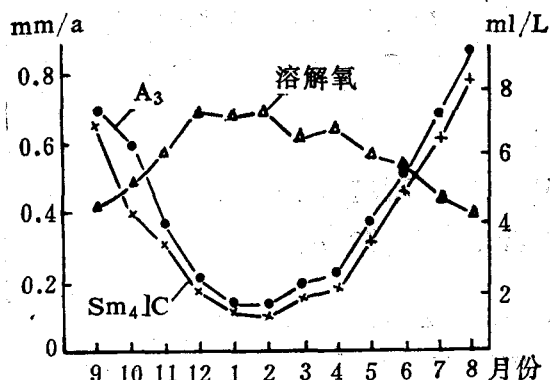
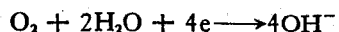


图2 溶解氧与钢腐蚀速度的关系

Fig. 2 The relation between the dissolved oxygen and the corrosive rate of steels in seawater

可是为什么实海试验中发现氧含量的变化(4.5—7.4 ml/L)对钢的腐蚀速度没有明显影响呢?首先从氧的去极化过程机理来看,氧去极化总过程可以分为氧输向阴极和阴极去极化反应进行,阴极过程总反应式:



在一般情况下阴极过程主要阻滞是由于氧的扩散困难所致,因为氧输向阴极也是一个复杂的过程,这个过程的第一步是氧通过空气—电解液面;二是氧借助于搅拌对流和扩散通过液面厚度层;三是氧扩散透过靠近阴极表面的液体不动层即阴极薄膜。在这一连串的过程中起主要阻滞作用的控制步骤常是氧扩散透过阴极薄膜。

如果在氧供应非常充足时或者当金属面上只存有很薄的电解液膜时,氧去极化过程也会成为阻滞步骤^[2]。

上述论点与实测结果相当吻合。通常情况下,海水表层是空气饱和层,潮汐、海浪搅拌使海水的充气性良好,供氧充分;实测海水表面溶解氧为 5.0 ml/L 时,水深 6 m 处溶解氧为 4.91 ml/L。(很多次测定含氧量都非常接近)这就有力地证实了氧在输向阴极时前二个步骤(氧通过空气—电解液面和通过主要厚度层)都不可能是控制步骤。说明影响钢腐蚀速度的是氧透过阴极薄膜,而不是氧含量的有限变化,所以海水中溶解氧有限的变化对钢的腐蚀速度不足以产生大的影响。另外从氧浓度和温度的变化对钢腐蚀速度的影响程度来看,它们有较大的差别,如在恒温条件下氧浓度与钢腐蚀速度的关系(见图 2),取其 4.5—7.4 ml/L 时,(按实海中氧的变化范围)钢的腐蚀速度则由 0.25 增至 0.30 mm/年,提高了 0.05 mm/年。而温度由 0℃ 升到 25℃(按实海中海水温度变化范围)钢的腐蚀速度由 0.15 增至 0.89 提高了 0.74 mm/年。从数据上粗略估计温度的影响比氧的影响高了近 15 倍。我们做的线性极化测试结果也表明,氧含量由 1.13 ml/L 到 20.89 ml/L 增加了十几倍,但极化阻力 R_p 变化并不大(前者为 0.046 R_p , 后者为 0.026 R_p)。因此在海洋环境因素综合作用下溶解氧的变化对钢腐蚀的影响与温度的影响相比不可能起主导作用。

3. 盐度对钢腐蚀速度的影响 实测本试验海区的盐度比较稳定,一年四季的变化在 30.7—31.4‰。根据有关资料^[1]介绍,钢在海水中腐蚀与盐类含量有关。盐类溶解使海水成为电解质溶液,促使钢的电化学腐蚀,但是当盐度变化不大时它不可能对钢的腐蚀产生直接影响。同时在一般盐度范围内导电性变化甚小,它对腐蚀电化学过程几乎不产生影响。本试验也证明了这个论点。

4. pH 变化对钢腐蚀速度的影响 本试验海区 pH 为 8.2—8.5 之间,每年不同季节的变化很小。在海洋环境因素综合作用下,pH 微小的变化对钢的腐蚀速度不足以产生影响。

由于本试验为月周期,时间短;故试样未附

着大型附着生物,没有大型附着生物的附着是上述讨论的前提条件。

三、结 语

1. 在本海区试验条件下,海水温度的变化是影响钢腐蚀速度的主要因素。对潮差腐蚀的影响大于全浸腐蚀。

2. 由于海水温度的影响,在不同季节挂片,钢的腐蚀速度有明显的差别,这对于一年以下短周期试验是不可忽略的重要因素。

3. 在本试验海区,一年四季的溶解氧量在

4.5—7.4 ml/L 范围内,相应的腐蚀结果表明,它对钢的腐蚀速度并不起主导作用。

4. pH 和盐度是稳定的因素,本海区 pH 值年变化量为 0.27,盐度年变化量小于 1‰,这些微小的变化对钢的腐蚀速度影响可略。

主要参考文献

- [1] 门智、渡道常安,1976 年。低合金钢的海水腐蚀。防食技术 25(3): 174—175。
- [2] H. Д. 托马晓夫,1959。(华保定等译,1964 年)。金属腐蚀及其保护理论。中国工业出版社,124—125 页,312—315 页。

THE EFFECT OF MARINE ENVIRONMENT FACTORS ON THE CORROSION RATES OF STEELS

Wang Xiangyun, Zhou Lingling, Chen Zhenjin, Cai Rui
(Institute for Marine Corrosion, Qingdao)

Abstract

The corrosion of steels in sea water is a result of combined effects of various changing environment factors. Data were obtained about the sea water temperature, dissolved oxygen, salinity and pH value of the testing sea area through long term and systematic measurements. Data were obtained simultaneously about the corrosion tests of two steels, which were proceeded in twelve terms. The results showed that under the combined effect of the marine environment factors the corrosion rate of the steels increased with the rise of seawater temperature. The dissolved oxygen showed little effect on the corrosion rate of the steels. However, a combined effect of these two factors might exist. Changes of pH value and salinity of the sea water can be neglected. In addition, the difference of season when the tests started rendered different results of one year corrosion tests of A₃ steel. This is an important factor concerning short term tests.