

碳钢在自然海水和灭菌海水中的腐蚀行为分析

刘世念¹, 苏伟¹, 魏增福¹, 杨海洋², 黄桂桥², 张波²

(1. 广东电网公司电力科学研究院, 广州 510080;

2. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要: 通过碳钢在自然海水和灭菌海水两种介质中的7 d暴露试验, 比较了碳钢在自然海水和灭菌海水中腐蚀行为和腐蚀机理的差异。结果表明, 微生物是影响碳钢腐蚀的重要因素, 它影响到碳钢的腐蚀机理, 同时会加重碳钢的局部腐蚀。

关键词: 碳钢; 自然海水; 灭菌海水; 机理

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.04.005

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)04-0016-04

Corrosion Behavior Analysis of Carbon Steel in Natural and Sterile Seawater

LIU Shi-nian¹, SU Wei¹, WEI Zeng-fu¹, YANG Hai-yang², HUANG Gui-qiao², ZHANG Bo²

(1. Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Guangzhou 510080, China;

2. Qingdao NCS Testing & Protection Technology Co., Ltd., Qingdao 266071, China)

Abstract: Exposure test of carbon steel was carried out in natural seawater and sterile seawater for 7 d and the difference of corrosion behavior and mechanism in the two mediums were compared. The result showed that microorganism is an important influencing factor of carbon steel corrosion, which effects the corrosion mechanism and aggravates carbon steel local corrosion.

Key words: carbon steel; natural seawater; sterile seawater; mechanism

随着海洋资源的开发, 海洋工程领域对金属材料的需求大幅度增长, 同时对耐蚀性的要求越来越高。由于价格低廉且加工工艺性好, 碳钢在海水环境中得到广泛应用。碳钢在海水中的腐蚀规律一直受到国内外学者的关注^[1-2]。

在影响碳钢海水腐蚀的诸多因素中, 生物因素也是近年来研究的热点之一^[3-5]。生物因素会影响碳钢的腐蚀行为和腐蚀产物的物相组成、产物结构,

进而影响到反应机理。生物因素对装备及构件材料的腐蚀破坏作用非常显著^[6], 因此研究生物因素对于材料腐蚀的影响, 对于材料、装备的保护有着积极的意义。

通过碳钢在自然海水和灭菌海水两种介质中的室内暴露试验, 借助电位测试、扫描电镜微观形貌观测、交流阻抗、极化曲线等手段进行观测和分析来研究生物活性对碳钢海水环境腐蚀的影响。

收稿日期: 2013-02-22

作者简介: 刘世念(1971—), 男, 广东大埔人, 硕士, 高级工程师, 主要从事电力设备腐蚀与防护研究。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为碳钢 Q235B, 其化学成分: C 为 0.14% ~ 0.22%, Si 为 0.12% ~ 0.30%, Mn 为 0.40% ~ 0.65%, $w(S) \leq 0.045\%$, $w(P) \leq 0.045\%$ (质量分数, 全文同)。采用圆柱形低碳钢材料制作研究电极用于电化学实验。除一个端面作为工作面外, 其余部分用环氧树脂封装。电极形状为 $\phi 1.14 \times 0.3$ cm, 电极面积为 1 cm^2 。电极分别用 260#, 400#, 600#, 800#, 1200# 砂纸打磨, 丙酮除油、蒸馏水洗净后放置干燥器内备用。

1.2 试验介质和装置

试验中所用天然海水为我国青岛小麦岛近海过滤净化海水。通过恒温水浴锅, 将试验温度控制在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。制备灭菌海水, 将净化海水在蒸汽压力灭菌器 $121 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 灭菌 20 min, 冷却至室温后使用。为保持自然海水的生物活性, 每天更换自然海水, 为保持无菌环境, 定期更换灭菌海水。

1.3 电位测试

使用高内阻数字万用表监测记录不同时间的自腐蚀电位。

1.4 试样表面形貌观测

采用 Phillip XL30 ESEM 环境扫描电镜观测碳钢腐蚀形貌。

1.5 电化学测试

用 PARSTAT2273 测量了碳钢在两种介质中暴露 1 ~ 7 d 的极化曲线和交流阻抗。极化曲线测试的范围为相对开路电位 $-300 \sim +400 \text{ mV}$, 设定扫描速度为 1 mV/s ; 电化学阻抗测试在自腐蚀电位下进行, 其频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$, 交流信号幅值为 5 mV 。

2 试验结果及讨论

2.1 自腐蚀电位随时间的变化

碳钢在自然海水和灭菌海水中自腐蚀电位随

时间的变化曲线如图 1 所示。碳钢在两种体系中的变化趋势基本相同, 电位变化都呈现出先负向移动, 到 3 d 时达到低点, 之后正向变化的趋势。

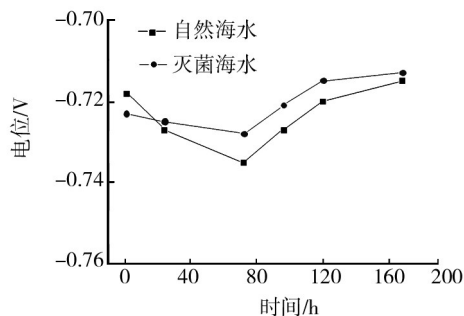


图1 碳钢在自然海水和灭菌海水中腐蚀电位随时间的变化

Fig.1 Corrosion potential variation with time in natural and sterile seawater

2.2 碳钢在两种介质中的 SEM 观察

碳钢在两种介质中暴露 1 ~ 7 d 的腐蚀形貌如图 2 所示。通过碳钢在两种体系中暴露前期的 SEM 观察可以明显看出, 碳钢在存在生物活性的自然海水中的腐蚀要比在灭菌海水中严重许多, 同时局部腐蚀更明显。这表明, 由于自然海水的生物活性, 生物因素影响所产生的代谢产物加速了碳钢的腐蚀, 同时加大了碳钢的点蚀趋向。

2.3 碳钢在自然海水和灭菌海水中的交流阻抗和极化曲线测试

碳钢在两种介质中的交流阻抗及拟合数据如图 3—4 所示, 碳钢在两种介质中的极化曲线及拟合数据如图 5—6 所示。

两种介质的交流阻抗等效电路不同, 在自然海水中为 $R(Q(R(CR)))$, 而在灭菌海水中为 $R(C(R(CR)))$ 。从拟合的数值来看, 碳钢在自然海水中的电荷转移电阻 R_t 数值分别为 1150, 1215, 1060 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 而在灭菌海水中的 R_t 数值为 1850, 2020, 1560 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。碳钢在自然海水中的 R_t 值小于灭菌海水, 同时在两种介质中都出现相似的变化规律, 即 $R_{t,3d} > R_{t,1d} > R_{t,7d}$ 。

从极化曲线来看, 碳钢在自然海水中的腐蚀电流密度 J_{corr} 数值分别为 7.05, 6.82, 7.23 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而在灭菌海水中的 J_{corr} 数值分别为 5.96, 5.85, 6.15 $\mu\text{A} \cdot$

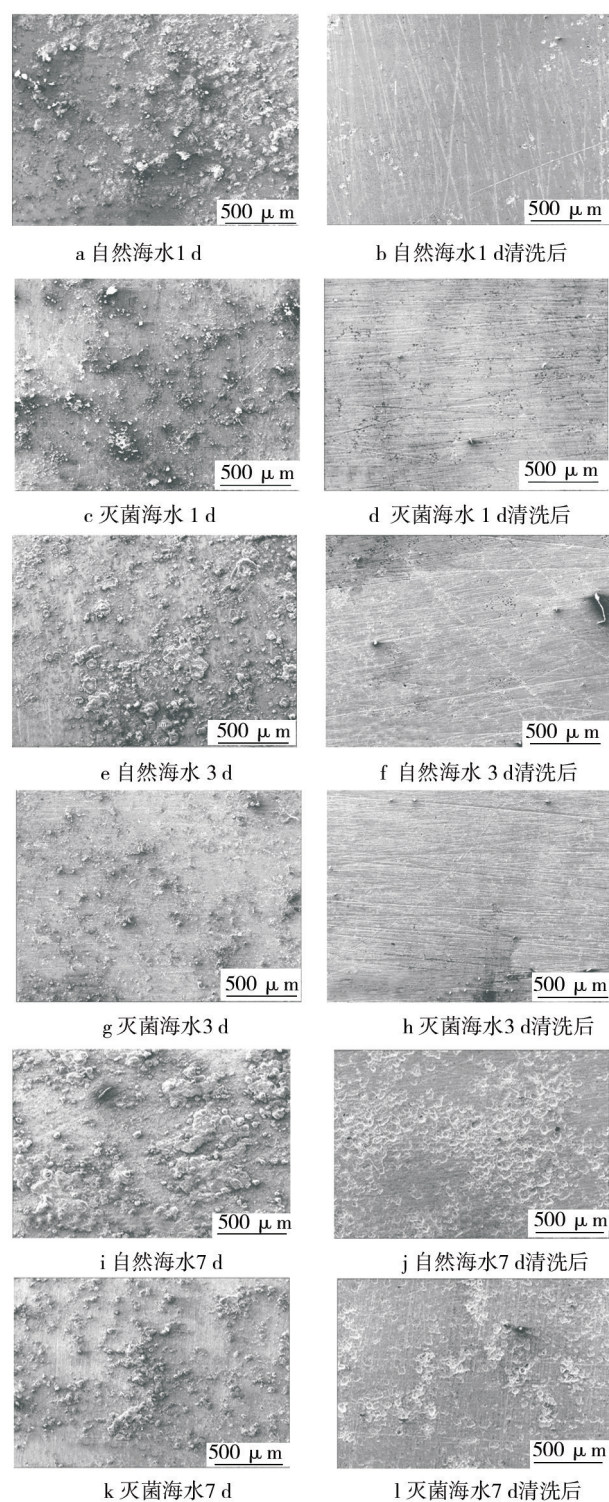


图2 暴露不同时间的碳钢形貌

Fig. 2 Morphology of carbon steel exposed for different time

cm^{-2} 。碳钢在自然值海水中 R_i 值小于灭菌海水, 同时在两种介质中都出现相似的变化规律, 即 $J_{\text{corr}, 7\text{d}} > J_{\text{corr}, 1\text{d}} > J_{\text{corr}, 3\text{d}}$ 。

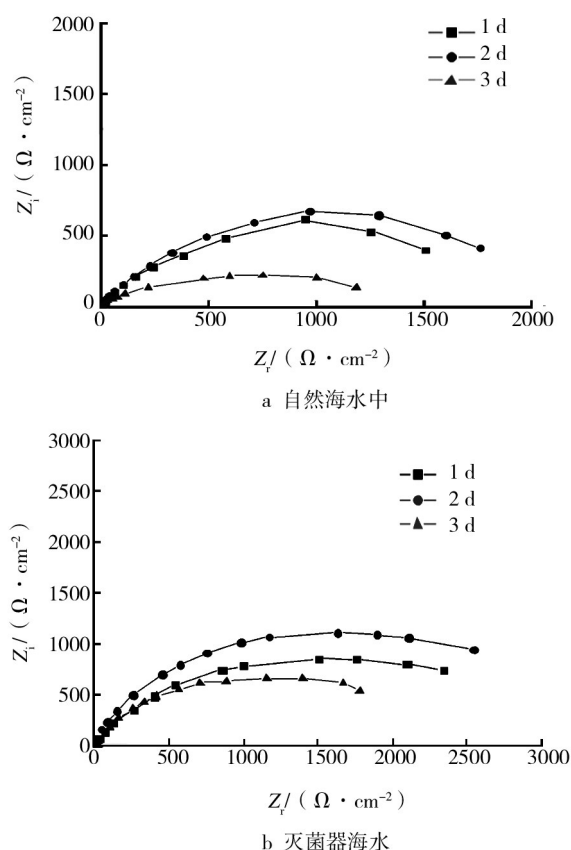


图3 Q235暴露1~7 d的交流阻抗曲线

Fig. 3 EIS diagram of Q235 exposed for 1 ~ 7 d

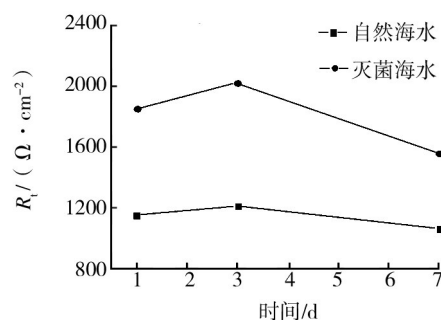


图4 Q235暴露在两种介质中1~7 d的电荷转移电阻

Fig. 4 Variation of R_i value of Q235 exposed in two mediums for 1 ~ 7 d

从SEM形貌、交流阻抗和极化曲线可以得出,生物因素使碳钢腐蚀速率增大,增强碳钢的点蚀倾向,它改变了碳钢的表面状态,同时改变了碳钢的电化学属性,影响到了腐蚀机理和作用机制。同时,对于二者而言,产物膜的存在使得腐蚀速率呈现出先减小而后增大的趋势,即 $R_{i, 3\text{d}} > R_{i, 1\text{d}} > R_{i, 7\text{d}}$ 的变化趋势。

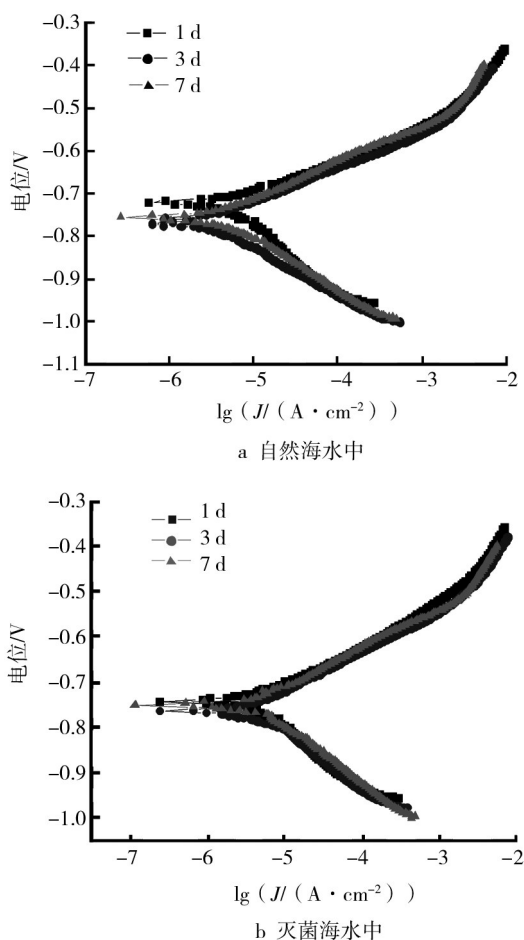


图5 Q235暴露1~7 d的极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of Q235 exposed for 1~7 d

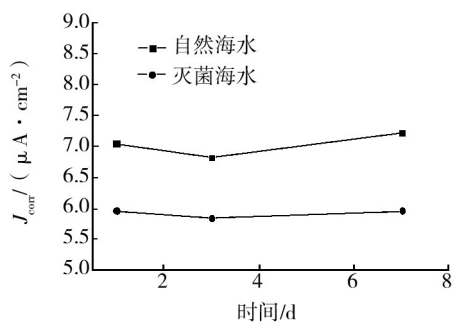


图6 Q235暴露在两种介质中1~7 d的腐蚀电流密度

Fig. 6 Variation of corrosion current density value of Q235 exposed in two mediums for 1~7 d

自然海水具有微生物活性,有试验证明^[7],碳钢在青岛海水中暴露3 d时,内锈层中硫酸盐还原菌(SRB)菌量为 $6.3 \times 10^1 \text{ g}^{-1}$;暴露7 d时,锈层中菌量达到 $1.5 \times 10^3 \text{ g}^{-1}$,内锈层中SRB呈杆状或弧状,聚集状

态分布。随着生物因素(如SRB等)所产生的代谢产物影响,碳钢表面会形成生物膜,锈层中的微生物如假单胞菌、弧菌、铁细菌、硫杆菌、硫酸盐还原菌等会影响碳钢的电化学属性^[8-9];局部不均匀生物膜和代谢产物(如FeS等)的存在,使腐蚀速率加速,同时加剧点蚀现象的出现。灭菌海水只存在腐蚀产物膜的影响,氧作为阴极去极化剂是主要的控制因素。受氧到达阴极表面扩散过程的控制,在初始腐蚀阶段,主要是阴极去极化剂的传质过程起着控制作用。

3 结论

1) 在两种介质中,电位变化都呈现出先负向后正向变化的趋势,暴露3 d时,电位达到低点。

2) 生物因素使碳钢腐蚀速率增大,增强碳钢的点蚀倾向,改变了碳钢的表面状态,同时改变了碳钢的电化学属性。

3) 产物膜的存在使得碳钢的前期腐蚀阶段腐蚀速率呈现出先减小而后增大的趋势。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] MELCHERS R E, JEFFREY R. Early Corrosion of Mild Steel in Seawater[J]. Corrosion Science, 2005, 47 (7) : 1678—1693.
- [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—45.
- [4] 杨海洋, 黄桂桥, 王佳, 等. 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.
- [5] 伍远辉, 罗宿星, 勾华, 等. 微生物对 Q235 钢在黄壤土中腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 33—35.
- [6] 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.
- [7] 杨海洋. 海生物污损对碳钢海水腐蚀的影响[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008.
- [8] 吴进怡, 肖伟龙, 柴柯, 等. 热带海洋环境下海水中微生物对 45 钢腐蚀行为的单因素影响[J]. 金属学报, 2010, 46(1): 118—122.
- [9] 吴进怡, 柴柯, 肖伟龙, 等. 25 钢在海水中的微生物单因素腐蚀[J]. 金属学报, 2010, 46(6): 755—760.