

# 动电位极化法评价海底土腐蚀性\*

季明棠 陆长山<sup>†</sup> 杨芳英 倪湘毓

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

<sup>†</sup>(中国海洋石油工程设计公司, 天津 300452)

**摘要** 利用新设计的模拟海底沉积物腐蚀环境的电解池, 研究动电位极化法评价海底土(1988年7月采于辽东湾)腐蚀性的可行性。结果表明, 该方法能显示出当材料表面状态不同时以及当海土温度和电阻率变化时电极过程的差异, 可用于海底土腐蚀性的测试。

**关键词** 动电位极化法 海底土 腐蚀性

目前, 国内外虽在海土腐蚀性研究方面作了一些工作 (Fischer, 1981; Houghton et al., 1981; Roger, 1980), 但在海土腐蚀性电化学测试研究方面所见报道甚少。本工作应用特制电解池, 采用动电位极化法研究钢材在辽东湾海底土中的腐蚀电化学行为, 以期研究评价海底土腐蚀性以及材料在海土中腐蚀电化学行为提供简便和可行的方法。

## 1 实验方法

1988年10月—1989年12月, 进行不同电极材料在不同海底土中的动电位极化实验。

**1.1 电解池制备** 实验所用的电解池为内径 10cm、高 12cm 的聚氯乙烯筒状体。筒的上下两盖通过螺纹与筒体相密接, 根据需要, 通过旋紧盖体, 可使筒内有效体积减少, 以压紧内容物。筒的上盖开有两个圆孔, 塞紧橡皮塞后, 将研究电极、铂丝辅助电极及鲁金盐桥导管通过在橡皮塞上开的 3 个孔导入内盛海土试样的筒中, 研究电极与铂丝辅助电极间距为 5cm。该电解池的主要特点是能使所研究的土质承受一定压力并保持一定的缺氧状态, 因而可以认为能够模拟海底土现场的主要状态。电解池结构示于图 1。

**1.2 实验海底土样和电极材料** 实验用海底土样于 1988 年 7 月在辽东湾石油开发区海域, 采用箱式及重力活塞取样法采得表层海底土及较深层海底土样。土样所处深度为海底面以下 20—200cm 不等, 土样类型为软泥、泥质砂、砂质泥等多种; 另外还

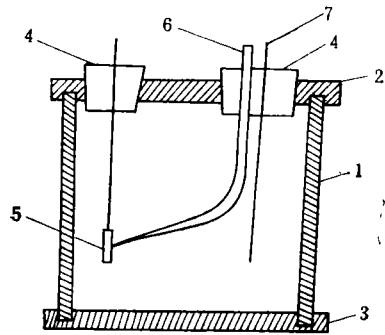


图 1 电解池结构图

Fig. 1 Schematic sketch of the test cell

1. 电解池筒体; 2. 电解池上盖; 3. 电解池下底; 4. 软木塞; 5. 研究电极; 6. 鲁金盐桥导管; 7. 铂电极。

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2178 号。中国科学院重大项目, 87-18-04 号。

收稿日期: 1992 年 12 月 22 日, 接受日期: 1994 年 2 月 28 日。

选用兴城滩涂区砂土样以及营口滩涂区淤泥样, 取样深度为泥面下 150cm。辽东湾土样采回后于低温(-10℃)下保存, 滩涂区土样密封于塑料筒内常温保存。另外, 对个别土样加入一定量海水, 意在改变其海水含量和电阻率, 以研究本方法的敏感性。实验海土因子情况列于表 1。

表 1 实验海土主要因子情况

Tab. 1 Properties of the tested sediment sample of Liaodong Bay in 1988

| 编号 | 海底土类型 | 取样地点            | 取样深度 (cm) | 海水含量       | 电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | pH   | Eh (mV) | 硫酸盐还原菌含量 (cell/g) <sup>1)</sup> |
|----|-------|-----------------|-----------|------------|----------------------------------|------|---------|---------------------------------|
| 1  | 粉砂软泥  | B <sub>14</sub> | 30        |            | 65                               | 7.51 | -70     | $4.6 \times 10^2$               |
| 2  | 粘土质砂  | B <sub>83</sub> | 100       |            | 104                              | 7.64 | 62      | 未检出                             |
| 3  | 砂     | 兴城              | 150       | 退潮后取样      | 350                              |      |         |                                 |
| 4  | 软泥    | 营口              | 150       | 退潮后取样      | 86                               | 7.13 | 180     |                                 |
| 5  | 粉砂软泥  | B <sub>32</sub> | 30        |            | 58                               | 7.41 |         | 9.9                             |
| 6  | 粉砂软泥  | B <sub>32</sub> | 30        | 5号样加 15%海水 | 49                               |      |         |                                 |
| 7  | 砂质粘土  | B <sub>88</sub> | 150       |            | 75                               | 7.56 | 129     | 未检出                             |

1) 每克湿泥中含有硫酸盐还原菌个数。

实验电极材料为加工成板状的进口 API5LX 52—56 管线钢以及 A<sub>3</sub> 钢, 样板表面均经 340 号砂纸磨光及除油处理。实验电极仅暴露一面, 暴露面积为 2cm<sup>2</sup>; 另一面及其它非实验部分, 用环氧树脂涂封。另外, 测试了表面有厚氧化皮锈层及表面带有破损薄层旧红丹漆并已锈蚀的二种 A<sub>3</sub> 钢试样, 钢试样种类及其化学成分列于表 2。

表 2 实验钢种及其化学成分

Tab. 2 Chemical composition of steel sample

| 实验钢种           | 化 学 成 分 (%) |           |           |        |        |       |      |      |   |    |
|----------------|-------------|-----------|-----------|--------|--------|-------|------|------|---|----|
|                | 碳           | 硅         | 锰         | 磷      | 硫      | 钴     | 矾    | 钛    | 铌 | 铁  |
| API5LX 52—56   | 0.26—0.31   |           | 1.25—1.35 | 0.04   | 0.05   | 0.005 | 0.02 | 0.03 |   | 余量 |
| A <sub>3</sub> | 0.10—0.22   | 0.12—0.30 | 0.40—0.65 | <0.045 | <0.055 |       |      |      |   | 余量 |

**1.3 实验步骤与测试方法** 将电解池装满实验海土, 然后缓慢地将研究电极、铂电极及鲁金盐桥导管插入海土中, 轻微振荡电解池, 使具有一定流动性的海泥均匀分布于电解池中并与研究电极保持密切接触。对于流动性不好的海土, 在插置电极时电极周围易形成空隙, 此时需仔细地用实验海土填满空隙, 使研究电极很好地与海土相接而无可能存留空气的空间, 然后旋紧电解池下底, 使电解池系统保持一定的密封性, 并使土样尽量保持近于取样时的密实度。将装好试样的电解池置于室温或其它恒定温度下放置 18h 以上, 并测取研究电极的腐蚀电位, 待电位基本稳定后 (10min 内飘移不超过 2mV), 进行动电位扫描极化研究。为避免因更换试样可能导致海土局部状态改变从而给实验结果带来混乱, 采用试样先阴极极化后阳极极化的连续极化扫描, 即从 -1 100mV (相对 S.C.E., 下同)

起扫,到 +300mV 左右截止,连续一次完成,扫描速度为 5mV/s,使用仪器为自动给定电位扫描仪(上海新康厂)、HDV-7 型恒电位仪、DH2 型  $L_g$  转换仪和 LZ3-204 型函数记录仪等。

测试海土温度分别为 4℃ 和 40℃ 时 A<sub>3</sub> 钢的极化行为。通过增加适量海水,观察同一种海土因含海水量不同而使钢铁表现出的极化性能差异以及极化实验后的试样表面状态。

## 2. 结果及讨论

**2.1 实验电极腐蚀电位** 几种实验电极在辽东湾几种类型海土中的腐蚀电位示于表 3。可见,钢样腐蚀电位依其表面状态和海土类型不同而异,在 -754—-539mV(S.C.E.)。一般规律是,新钢样(裸)较旧钢样(带锈)电位更负;带漆层钢样电位较裸钢电位更正。这与 Scully 等(1984)报道的管线钢在一般土壤中的电位测试结果一致。总观所测得的钢样,在辽东湾海土中的腐蚀电位值比在一般土壤中以及海水中的电位值为负,这可能与本测量系统保持了海底土中含氧量较低的状态有关。可以认为,钢在辽东湾海底土现场中的腐蚀电位值也将比一般土壤中为负。

表 3 几种实验电极材料在辽东湾海土中的腐蚀电位

Tab. 3 Corrosion potential of steel samples exposed to some type of Liaodong Bay sediments

| 电极材料           | 电极表面状态 | 海底土类型 | 海土取样地点          | 海土取样深度<br>(cm) | 电阻率<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 腐蚀电位<br>(mV, S.C.E.) |
|----------------|--------|-------|-----------------|----------------|-------------------------------------|----------------------|
| API5 LX        | 裸      | 粉砂软泥  | B <sub>14</sub> | 30             | 65                                  | -754                 |
| API5 LX        | 裸      | 粘土质砂  | B <sub>83</sub> | 100            | 104                                 | -754                 |
| API5 LX        | 裸      | 砂     | 兴城              | 150            | 350                                 | -631                 |
| API5 LX        | 裸      | 软泥    | 营口              | 150            | 86                                  | -726                 |
| A <sub>3</sub> | 裸      | 粉砂软泥  | B <sub>32</sub> | 30             | 49                                  | -728                 |
| A <sub>3</sub> | 带锈层    | 粉砂软泥  | B <sub>32</sub> | 30             | 49                                  | -604                 |
| A <sub>3</sub> | 带锈层和漆层 | 粉砂软泥  | B <sub>32</sub> | 30             | 49                                  | -539                 |

**2.2 电极在不同类型海土中极化性** API5LX 52—56 管线钢在类型不同的 B<sub>14</sub> 站表层土和 B<sub>83</sub> 站深层土中极化曲线测试结果示于图 2a,说明曲线形状差异不大。但 B<sub>83</sub> 站海土极化相对较强,这在阳极极化曲线较高电流密度部分更为突出,由此可以初步得出, B<sub>14</sub> 站表层土腐蚀性高于 B<sub>83</sub> 站深层土的。从表 1 可知, B<sub>14</sub> 站海土电阻率相对较小,为 65 $\Omega \cdot \text{cm}$ ,而 B<sub>83</sub> 站海土电阻率较大为 104 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。本实验结果与土壤电阻率较小,腐蚀性较大,而电阻率较大,腐蚀性较小的一般规律相符合。因此可以认为,本系统所测得的结果有较好的参考价值。B<sub>14</sub> 站土为表层土, B<sub>83</sub> 站土为柱状样深层土,前者海水和氧的含量比后者都要高,其腐蚀性较后者为大,也是可以理解的。

API5LX 52—56 钢在兴城滩涂区砂土和营口滩涂区软泥中的极化性能测试结果见图 2b,表明试样在这两种土中的极化曲线形状差异较大。其中兴城土阴、阳极极化斜率都较大,而营口土极化斜率都较小。这与兴城土电阻率较大,电极过程进行较难,而营口土电阻率较小,电极过程较易进行有关。也表明,对于差异较大的不同类型海底土,由本

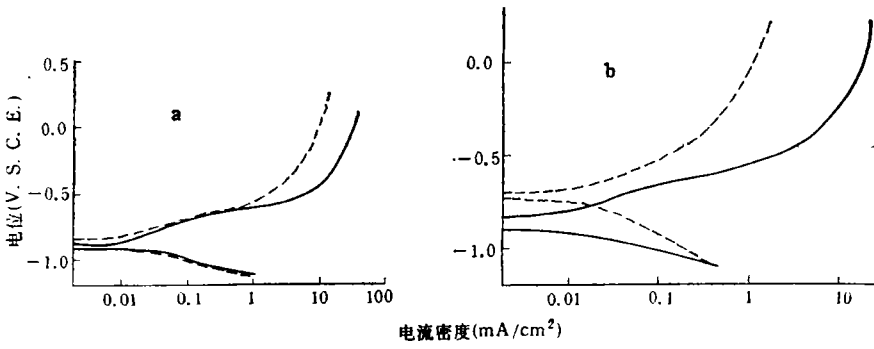


图 2 管线钢在不同类型海土中(a)以及在兴城和营口滩涂区海土中(b)的极化行为

Fig. 2 Polarization behaviour of pipe steel (API5LX) samples exposed to various sediments of Liaodong Bay (a) and sediments of Xingcheng and Yingkou beach (b)

a. ——在 B<sub>14</sub> 站海土中(低电阻), .....在 B<sub>13</sub> 站海土中(高电阻); b. ——在营口软泥中, .....在兴城砂土中。

方法所测得的极化曲线也相应以差异较大的不同形式反映出来。

**2.3 表面状态不同的电极的极化行为** A<sub>3</sub> 钢表面状态不同时的极化行为的差异见图 3。比较这些曲线可见,带锈层的钢样阳极极化曲线有一明显的陡峭区,而裸钢样的阳极极化曲线则平稳得多。在极化超电位不大的范围内,对应于同一极化电位带锈钢样的电流密度大于裸钢,这与带锈试样真实面积大于裸钢样以及锈层可能参与反应有关。而阳极极化曲线出现陡峭部分,可能与锈层对钢样离子化过程的阻碍有关。带陈旧薄漆层的锈蚀样板其极化行为与带锈样板基本一致,仅所对应的电流密度较小,这是因为漆层的遮蔽作用。3 种不同表面状态的试样给出了对应性较好的 3 种不同形状的极化曲线,这表明,本系统可以测试表面状态不同的同种材料在同一海土中腐蚀电化学行为的差异。

**2.4 电极在不同温度下的极化行为** 测定表明,在 4°C 和 40°C 下 API5LX52—56

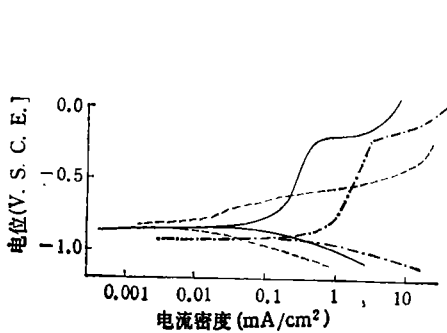


图 3 不同表面状态的 A<sub>3</sub> 钢在 B<sub>14</sub> 站海土中的极化行为

Fig. 3 Polarization behaviour of A<sub>3</sub> steel samples exposed to sediments in station B<sub>14</sub> of Liaodong Bay with different surface condition

-----裸钢; - - -带锈层钢; ——带漆层锈蚀钢。

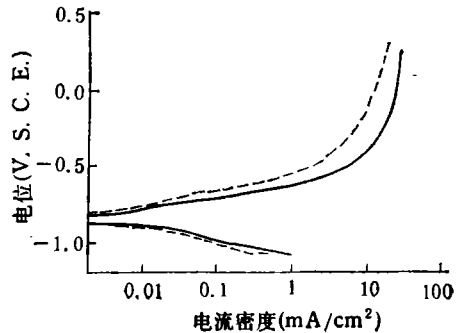


图 4 管线钢在 B<sub>13</sub> 站海土中不同温度下的极化行为

Fig. 4 Polarization behaviour of pipe steel (API5LX) samples exposed to sediments in station B<sub>13</sub> of Liaodong Bay under various temperature

——40°C; -----4°C。

钢在海土中的极化曲线形状基本一致, 仅在同一极化电位下, 40°C 时曲线对应的电流密度大于 4°C 时的电流密度。这可由同种材料在同一海土中的电极过程基本一致, 当温度升高时, 离子扩散等电极过程加快来解释。可见, 通过控制不同温度, 本系统可以测试不同温度下海土的腐蚀性及其差异。

**2.5 海水含量不同的海土中的电极行为** 同一种海水仅海水含量不同情况下其电极行为的测试结果见图 5。可见曲线形状基本一样, 仅加海水后极化稍有减弱, 这与此时海土导电性增加有关。说明本方法能在一定程度上反映出所测海土在含水量方面的差异性, 有一定的灵敏性。

### 3 结语

实验结果表明, 所建立的动电位极化法是评价海土腐蚀性的比较简便和可行的方法。本实验系统仅采用一次性连续扫描极化, 故所取得的实验结果是初步的。对于动电位极化这一方法来说, 在扫描方法、扫描速度等方面, 还有很多工作可以结合本系统深入进行。但仅就以上实验结果也可看出, 动电位极化法能较快速地对海土腐蚀性给出初步估价, 能显示钢材在不同类型海土中腐蚀电化学行为的主要特征, 以及表面状态不同的同种材料在海土中的电极过程差异。

对于某些海域, 本研究认为, 室内测试结果即可作为对现场海域海土腐蚀性的基本估价。但应当指出, 对于整个辽东湾来说, 仅根据以上室内的测试并不能对各区域海土的腐蚀性作肯定性评价。对于现场环境因子复杂、变化较大的海土区, 最终评价其腐蚀性, 还要结合其它物理、化学等因子设计和进行更多的实验, 综合分析研究。例如, 根据本实验的测试结果, 兴城滩涂区砂土对管线钢的腐蚀性会比营口滩涂区软泥中的腐蚀性为小。应指出的是, 这是指在海水不饱和, 氧供应不足, 类似于室内实验那种条件下的可能情况, 但实际上兴城滩涂区现场砂土在涨潮时很易被海水饱和, 此时电导率会大增, 氧的供应也会比室内实验时为好, 相比之下营口滩涂区软泥由于质地密实, 透水透气性不好, 涨潮时其电导率等因子条件变化不会太大, 因此兴城滩涂区现场海土腐蚀性实际上可能会大于营口海土的。但正如以上所分析的, 这并不能否认本方法的有效性, 只是说明, 在应用室内实验结果对海土腐蚀性进行分析时应注意结合现场环境因子进行多因素的综合评价。

### 参 考 文 献

- Fischer, K.P., 1981, Cathodic protection in saline mud containing sulfate reducing bacteria, *Mater. Perf.*, **20**(10): 41—46.
- Houghton, C.J. and Asworth, V., 1981, The performance of commercially available zinc and aluminium anodes in sea bed mud at elevated temperature, *Corrosion*/81, **3**: 112.1—112.14.
- King, R., A., 1980, Prediction of corrosiveness of sea bed sediments, *Mater. Perf.*, **19**(1): 39—43.
- Scully, L.R. and Bundy, K.J., 1984, Laboratory electrochemical testing of pipe surfaces in soils *Mater. Perf.*, **23**(7): 50—55.

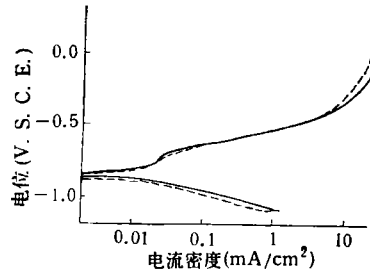


图 5 管线钢在 B<sub>32</sub> 站海土中不同电阻率下的极化行为

Fig. 5 Polarization behaviour of pipe steel (API5LX) samples exposed to sediments in station B<sub>32</sub> of Liaodong Bay with different resistivity  
-----在原 B<sub>32</sub> 站海土中; ——在加 15% 海水后的 B<sub>32</sub> 站海土中。

## POTENTIODYNAMIC POLARIZATION METHOD FOR EVALUATING CORROSIVENESS OF SEA BED SEDIMENT

Ji Mingtang, Lu Changshan<sup>†</sup>, Yang Fangying, Ni Xiangyu

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao 266071*)

<sup>†</sup>(*China Offshore Oil Development and Engineering Corporation, Tianjin 300452*)

### ABSTRACT

A cell designed to produce an anaerobic experimental environment modeling sea bed sediments was used to test two kinds of steel(A<sub>3</sub> and API5LX) exposed to various Liaodong Bay sea bed sediment in 1988. The respective corrosion behaviour of coated, rusted and bare A<sub>3</sub> steel surfaces in the same mud was investigated using potentiodynamic polarization method to obtain their polarization curves under various corrosion environment determined.

Potentiodynamic polarization experiments were conducted at scan rates of 5mV/s and one steel sample was polarized both anodically and cathodically in one measurement to avoid confusion caused by locally differing two sediment samples.

The results show that this technique is sensitive to variations in surface corrosion condition of the steel sample, types of sediments, temperature, resistivity of sediments etc.. The system can be used for comparison between different sediments corrosiveness and determining the corrosion behaviour difference of the same kinds of steel with various surface conditions and exposed to the same corrosion environment. The authors suggest that this technique is useful for evaluating corrosiveness of sea bed sediments and determining corrosion control parameters of steel in anaerobic mud.

**Key words** Potentiodynamic polarization method    Sea bed sediments    Corrosiveness

\*Contribution No. 2178 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.