

文章编号:1006-7736(2008)03-0001-04

船用碳钢在电解压载水中的初期腐蚀行为*

宋永欣,关德林,党坤,池华方,范丽,倪景伟
(大连海事大学轮机工程学院,辽宁大连 116026)

摘要:为研究压载水电解处理技术对压载舱腐蚀的规律,采用静态挂片失重、电化学测试以及扫描电镜(SEM)等方法研究低碳钢在电解压载水中的初期腐蚀行为。结果表明:低碳钢在余氯质量浓度为7.5、17和28 mg/L的压载水中的腐蚀速度分别约为其在天然海水中的1.25、1.46和1.7倍,且余氯质量浓度越高,温度对腐蚀加速的影响越大;试样在电解压载水中的腐蚀过程由阴极反应中的传质过程控制;碳钢在余氯质量浓度为7.5和17 mg/L压载水中的腐蚀形貌留有剥蚀、断裂的特征。腐蚀产物能谱分析表明:电解压载水腐蚀产物中的氯元素含量降低,产物层对氯离子的渗入具有较强的阻碍作用。

关键词:船舶压载舱;碳钢腐蚀;电解压载水

中图分类号:O646.6 **文献标志码:**A

Early corrosion behavior of marine carbon steel in electrolyzed ballast water

SONG Yong-xin, GUAN De-lin, DANG Kun

CHI Hua-fang, FAN Li, NI Jing-wei

(College of Marine Engineering,

Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Laboratory weight-loss measurements, electrochemical tests and SEM techniques were used to study the early corrosion behavior and mechanism of marine carbon steel in electrolyzed ballast water. Experimental results show that the corrosion rate of marine carbon steel is 1.25, 1.46 and 1.7 times in ballast water more than that in natural seawater for the mass concentration of total residual chlorine (TRC) being 7.5 mg/L, 17 mg/L and 28 mg/L respectively. The influence of temperature to the corrosion rate increased with the mass concentration of TRC increasing. Corrosion process was controlled by mass transfer process in cathodic reaction. The SEM observation shows that carbon steel surface was characterized with denudation and rupture corroded in electrolyzed ballast water with mass concentration of TRC 7.5 mg/L and 17 mg/L. The elemental analysis for the

corrosion products shows that the content of chlorine elements decreases, which indicates that the product layers in electrolyzed ballast water has strong hindering effect on chloride ion penetration.

Key words: ship's ballast tank; carbon steel corrosion; electrolyzed ballast water

0 引言

船舶排放压载水是造成地理性隔离水体间有害生物传播的主要途径^[1]。为有效阻止或减少外来有害海洋生物的入侵,世界上不少国家都进行了相关的处理技术的研究^[2]。在诸多压载水处理技术中,在线电解法具有技术成熟、费用低、处理效果好等优点。电解法处理船舶压载水的基本原理是采用专门的电解装置对海水进行电解,产生HClO、ClO⁻、Cl₂、OH⁻、[O]等多种活性物质,从而杀灭水中的水生物和病原体。但这些活性物质的氧化性较强,会对压载舱金属(船用碳钢)造成腐蚀。对金属在氯化的海水中的腐蚀问题已有一些研究^[3-7]。但是研究对象大都是不锈钢,且腐蚀溶液大都由向人工海水中添加次氯酸钠配制而成,与电解海水形成的氯化海水溶液在活性物质的组成上有较大的差别,另外,人工海水的腐蚀性天然海水的腐蚀性也不相同,所得结果距实际值有一定的偏差。关于船用碳钢在电解过的海水中腐蚀行为和机制方面的研究较少。本文采用实验室静态挂片失重试验、动电位极化曲线以及扫描电镜观察试样腐蚀形貌等方法,研究余氯质量浓度、水体温度等环境因素对腐蚀的影响,并初步探讨了腐蚀机理。

* 收稿日期:2007-12-20.

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划重点项目(2006BAC11B04).

作者简介:宋永欣(1977-),男,山东青岛人,讲师, E-mail: yongxin.song@yahoo.com.

1 材料及方法

1.1 材料

实验用金属采用船舶压载舱广泛使用的低碳钢板材(Q235A),其化学组分和机械性能见表1. 板材分别线切割成两种尺寸:7 cm×4 cm×0.37 cm(用于失重实验)和1 cm×1 cm(用于制作电化学测试的电极). 电解压载水通过直接电解天然海水制成. 当海水流经电解装置时,施加不同的电压,可获得起始余氯质量浓度分别为7.5、17和28 mg/L的电解压载水.

表1 金属试样的化学组分及其机械性能

化学组分 w/%					机械性能		
C	Mn	Si	P	S	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	$\delta_5/\%$
≤ 0.21	< 0.6	≤ 0.50	≤ 0.035	≤ 0.035	≥ 235	≥ 370	≥ 25

1.2 失重实验

将试样用水磨砂纸从200目逐级打磨至800目,去离子水洗涤,丙酮去油,冷风干燥后,用精度为0.1 mg的电子天平称重(m_0),置于干燥器中备用.

在失重实验周期内,每24 h对溶液换新,腐蚀时间共7 d.采用机械法清除腐蚀产物,去离子水洗涤,丙酮去油,冷风干燥后,用精度为0.1 mg的电子天平称重(m_1).

1.3 腐蚀电位的测试

采用Ph-9C高内阻数字式万用表、饱和甘汞电极参比电极测量电极腐蚀电位.

1.4 动电位极化曲线测量

电化学测试采用常规的三电极体系,在EG&G恒电位仪(Model 173)上进行.饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,Pt丝作为辅助电极.试样的有效面积为1 cm²,其余非工作面均用有机硅胶涂封.将电极在溶液中浸泡至电位稳定后开始测量.电位扫描由阴极-65 mV(相对开路电位)开始,向阳极扫描,直至+50 mV(相对开路电位),扫描速率为0.5 mV/s.

采用Philips-XL-30扫描电镜观察试样腐蚀前后的表面形貌,并采用自带的能谱分析仪EDAX对腐蚀产物的元素成分进行分析.

2 结果与讨论

2.1 失重实验

图1为腐蚀时间7 d内腐蚀速度随水体温度、水中余氯质量浓度变化的情况.由图1可知,水中的余氯会加速碳钢的腐蚀,腐蚀速率随余氯质量浓度、温度的增加而增加.碳钢在余氯质量浓度为7.5、17

和28 mg/L压载水中的腐蚀速度分别约为其在天然海水中的1.25、1.46和1.7倍.当温度从8℃升高到24℃时,试样在余氯浓度为7.5、17和28 mg/L溶液中的腐蚀速率依次增加了7.1%、8.2%和10.7%.可以看出:电解压载水的余氯质量浓度越大,温度对腐蚀加速的程度越大.

实验溶液的pH为8.1~8.4,因此,电解压载水中主要的活性物质为ClO⁻和HClO,且 $\alpha_{\text{ClO}^-}/\alpha_{\text{HClO}} = 5:1$ ^[8].由于ClO⁻和HClO比溶解氧具有更高的氧化还原电位,因此从热力学的角度看,电解过的压载水的腐蚀性更强.

另外,在升高同样温度的情况下,余氯质量浓度越高,溶液中克服反应活化能参加反应的粒子的量越多,从而加快了腐蚀反应速度.

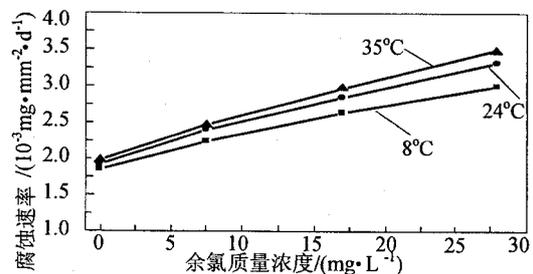


图1 腐蚀速率随温度、余氯质量浓度的变化规律

2.2 极化曲线与腐蚀电位

图2为试样在不同余氯质量浓度的电解压载水中的极化曲线.由图2可知,腐蚀速率随余氯质量浓度的增加而变大,这与腐蚀失重的实验结果相一致.

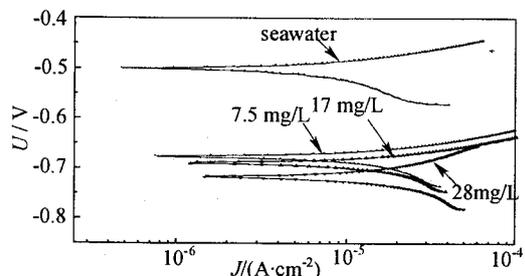


图2 试样在天然海水和余氯质量浓度分别为7.5、17和28 mg/L的压载水中的极化曲线

碳钢在天然海水中的腐蚀过程受阴极反应过程控制.由图2可以看出:试样在电解压载水中的阴极反应仍为传质控制,而且阴极Tafel斜率要比阳极Tafel斜率大得多,因此,在电解压载水中的腐蚀过程是由阴极反应中的传质过程控制.

另外,对阴、阳极反应而言,在相同极化电位条件下,随余氯质量浓度的增加,阳极电流密度变大,而阴极电流密度变小.这表明水中余氯对阳极溶解具有促进作用,而对阴极过程却具有抑制作用.

图3为试样在不同腐蚀介质中的腐蚀电位随时间的变化情况.由图3可以看出:在腐蚀初期,水中余氯会极大地使体系腐蚀电位负移.而且,余氯质量浓度越大,电位负移程度也越大.随着腐蚀的进行,腐蚀电位逐渐趋向稳定,经16 h后,试样在天然海水中的开路腐蚀电位稳定在 -0.70 V ,而在余氯浓度分别为 7.5 、 17 和 28 mg/L 的电解压载水中的开路腐蚀电位分别稳定在 -0.731 、 -0.74 和 -0.75 V .开路电位的正移与生物膜的形成以及溶解氧的阴极反应交换电流密度的增加有关^[9-11].本实验中,在电解压载水中不可能形成生物膜,因此会在一定程度上造成开路电位的负移.另一方面,随着余氯浓度增加,阴极反应过程得到抑制,也会使电位负移,与生物膜影响综合的结果可能导致体系在电解压载水中的腐蚀电位产生较大负移.

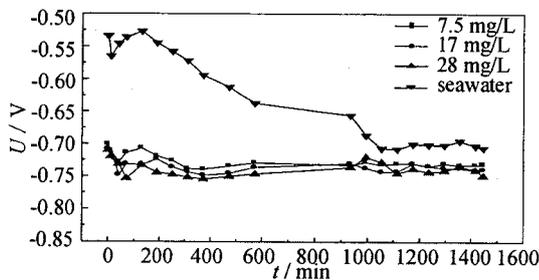


图3 试样在不同腐蚀介质中的腐蚀电位变化情况

2.3 表面形貌

图4为试样在天然海水和不同余氯质量浓度电解压载水中的腐蚀形貌.其中:图4(a)为腐蚀前(金相组织)形貌;图4(b)在天然海水中的形貌;图4(c)为在余氯质量浓度为 7.5 mg/L 压载水中的形貌;

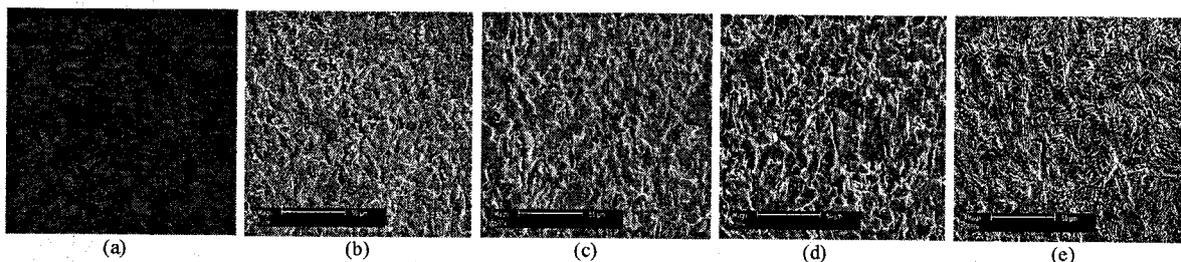


图4 试样腐蚀前后表面形貌

2.4 腐蚀产物的能谱分析

图5为腐蚀产物元素成分的能谱分析结果.其中,图5(a)为天然海水;图5(b)为 7.5 mg/L 的氯化海水;图5(c)为 17 mg/L 的氯化海水;图5(d)为 28 mg/L 的氯化海水.由图可知,电解压载水腐蚀产物中氯元素含量明显低于天然海水中的腐蚀产物的含量.其主要原因是,与天然海水相比,在电解压载水中,腐蚀加剧,腐蚀后的试样表面具有较高的表面

图4(d)为在余氯质量浓度为 17 mg/L 压载水中的形貌;图4(e)为在余氯质量浓度为 28 mg/L 压载水中的形貌.可以看出:碳钢在天然海水和电解压载水中的腐蚀均为全面均匀腐蚀,但腐蚀形貌不同:在天然海水中,腐蚀形貌呈片层特征;而在余氯质量浓度为 7.5 mg/L 和 17 mg/L 的电解压载水中,腐蚀后的表面留有剥蚀、断裂的特征,并有若干白色的分界线将整个腐蚀区域分成若干小的单元区域;随着余氯质量浓度的增加,单元区域逐渐变小.当余氯质量浓度为 28 mg/L 时,腐蚀表面也呈片层特征,但与海水中的形貌相比,片层间距更小,片层之间的深度加大.

从腐蚀过程来看,腐蚀是从晶界向晶粒本身发展,因此腐蚀产物覆盖也是由晶界向晶粒本身发生.在余氯质量浓度高的介质中,晶界处初始腐蚀速度高,首先在晶界处生成更多的腐蚀产物,使该区域的腐蚀反应难以发生,从而更多地转向了晶粒.而余氯质量浓度低的溶液介质形成的腐蚀产物量少,去极化剂容易到达,腐蚀还能继续维持.

从金相组织来看,由于组织的非均一性,碳钢中的石墨和渗碳体相对于铁素体为微阴极,因此,铁素体会优先被腐蚀,从而产生带有片层特征的腐蚀形貌[图4(b)].随着余氯质量浓度的增加和时间的推进,腐蚀加剧,大块的碳钢基体会发生局部剥蚀、脱落,从而留下溃疡的腐蚀特征[图4(c)和(d)].而在余氯质量浓度为 28 mg/L 的介质中,腐蚀全面加剧、深入,从而导致更加细化的片层腐蚀形貌特征的出现.

能,对产物层有较强的吸附作用,从而导致腐蚀产物层致密、不易脱落并扩散至溶液,因而对 Cl^- 具有较好的阻挡效果.

3 结论

(1)电解压载水具有较强的腐蚀性.碳钢的腐蚀速率随水中余氯质量浓度和水体温度的升高而变大,且余氯质量浓度越高,温度对腐蚀加速的程度越

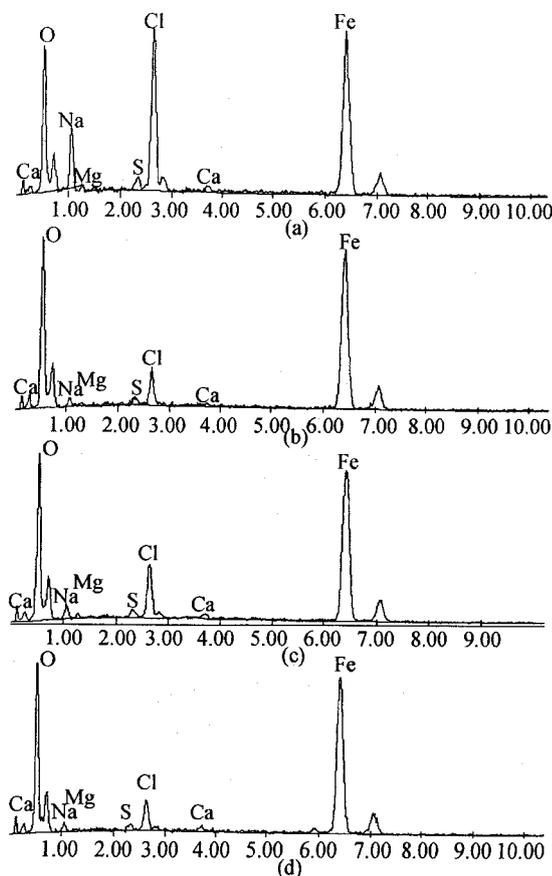


图5 不同介质中腐蚀产物元素成分

大。

(2)碳钢在电解压载水中的腐蚀过程由阴极反应中的传质过程控制。

(3)电解压载水中余氯会使体系开路电位产生较大程度的负移,而且,随余氯质量浓度的增大,开路电位负移程度逐渐变大。

(4)经电解压载水腐蚀产生的腐蚀产物中氯元素的含量较低,其原因是经含有余氯的海水腐蚀后,试样对产物层有较强的吸附作用,导致腐蚀产物层致密,从而对 Cl^- 具有较好的阻挡效果。

参考文献(References):

- [1]RAAYMAKERS S. Report for the GEF/UNDP/IMO global ballast water management programme (GloBallast)[R]. London: The Institute of Marine Engineering, Science & Technology, 2002.
- [2]MCCLUSKEY D K. HOLDO A E, CALAY R K. A review of ballast water technologies [J]. Proceedings of the Institute of Marine Engineering, Science and Technology Part B: Journal of Marine Design and Operations, 2005-2006,9:21-29.
- [3]NEVILLE A, HODGKIESS T, DESTRIAU X. Initial and propagation of localized corrosion on stainless steels in seawater containing high biocide concentrations[J]. Corrosion Science, 1998, 40(4-5): 715-730.
- [4]BAAH C A, BAAH J I. Corrosion of 304L stainless steel and chrome-plated drainage together with the ordinary black rubber and brass gaskets by stagnant solutions of sodium hypochlorite solutions[J]. Corrosion Science, 2007, 49(18): 3149-3167.
- [5]VENTURA G, TRAVERSO E, MOLLICA A. Effect of NaClO biocide additions in natural seawater on stainless steel corrosion resistance[J]. Corrosion (Houston), 1989, 45(4):319-325.
- [6]GUNDERSEN R, JOHANSEN B, GARTLAND P O, et al. The effect of sodium hypochlorite on the electrochemical properties of stainless steels in seawater with and without bacterial films[J]. Corrosion (Houston), 1991, 47(10): 800-807.
- [7]SONG Yong-xin, DANG Kun, CHI Hua-fang, et al. Corrosion behavior of ship's ballast tank in sodium hypochlorite treated ballast water [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2006, 27(Suppl.): 637-641.
- [8]IVES M B, LU Y C, LUO J L. Cathodic reactions involved in metallic corrosion in chlorinated saline environments[J]. Corrosion Science, 1991, 32(1): 91-102.
- [9]MANSFELD F. The interaction of bacteria and metal surfaces[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 7670-7680.
- [10]KUANG Fei, WANG Jia, YAN Li, et al. Effects of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of carbon steel[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(20): 6084-6088.
- [11]王伟, 王佳, 徐海波. 海洋环境中微生物膜吸附动力学过程对钝态金属开路电位变化特征的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 126(12): 65-69.
WANG Wei, WANG Jia, XU Hai-bo. Influence of biofilms adsorption kinetics on the open-circuit-potential changes of passive metals in seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2006, 126(12): 65-69. (in Chinese)