

文章编号:1005-4537(2000)03-183-05

海洋环境下碳钢腐蚀规律的数学模拟

孙虎元, 马士德, 侯保荣, 张经磊

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

摘要:针对碳钢材料 8 年实海试验的腐蚀结果, 采用数学模拟的方法进行了分析, 提出了环境腐蚀系数的概念和包含环境腐蚀系数的碳钢腐蚀深度方程。青岛、厦门、榆林等三个腐蚀试验站的全浸区腐蚀数据与该工程的计算结果非常吻合。

关键词: 海水腐蚀, 环境腐蚀系数, 数学模拟, 碳钢

中国分类号: P734.2, TG172.7 文献标识码: A

1 引言

由于碳钢具有良好的塑性、焊接性能、强度性能及与其他材料相比的经济性能, 使它在海洋工程设计及应用方面仍占有绝对的优势, 广泛应用于舰船、平台、栈桥、码头等海上金属构造物。随之而来的碳钢腐蚀问题, 受到了人们的密切关注。对于碳钢在海洋环境的腐蚀模型, 最早是由 Schumacher 建立的经验公式^[1]:

$$y = a + b(t-1) \quad (1)$$

式中 y —腐蚀深度(mm), t —腐蚀时间(a);

a —腐蚀第一年时的腐蚀深度(mm), b —恒定的腐蚀速率(mm/a)

戴明安等^[2]也认为(1)式能够合理地解释无铬钢在海水全浸区的腐蚀规律, 并计算了在不同海区的 a 和 b 值。也有学者采用回归分析方法和灰色模型理论^[3]研究了在海洋大气区及飞溅区的钢的腐蚀模型, 对于长期浸泡在海水中的金属材料而言, 污损生物及环境因素对腐蚀进程的影响非常明显^[4]。文献^[5]探讨了污损生物对青岛、厦门和榆林等腐蚀试验站的 A3 钢和 3C 钢的腐蚀影响情况。在此, 我们从数学模拟角度对海水环境下碳钢的腐蚀规律进行分析研究。

2 初步模型的建立

由于(1)式中对腐蚀深度随时间变化规律的描述, 是基于通过第一个实验数据点的直线拟合模型, 其方程可以记为 $y = (a-b) + bt$ 的形式。然而在实际腐蚀体系中, 生物

收稿日期: 1999-06-14; 修订日期: 2000-02-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目

作者简介: 孙虎元(1970~), 男(汉族), 辽宁阜新人, 博士, 现为中国科学院海洋研究所博士后。主要研究方向: 海洋腐蚀自动监测技术研究。

及锈层等因素的影响是不容忽视的。例如,藤壶、牡蛎、苔鲜虫等对材料的全面腐蚀起到抑制作用,但在一定条件下又具有加剧局部腐蚀的作用。从实海的试验数据中可以看出,这种影响作用的减弱是一个渐进过程,也就是说,腐蚀深度随时间 t 的变化包含有 $\exp(-t)$ 的因子。

在此基础上,我们提出了如下的方程:

$$y = a + b \cdot t - c \cdot \exp(-t)$$

$$\because t=0, y=0 \quad \therefore a=c \text{ 即}$$

$$y = a + b \cdot t - a \cdot \exp(-t) \quad (2)$$

采用逐次逼近法应用方程(1)和(2)对不同海域全浸区腐蚀深度随时间的变化规律进行拟合处理,得到的结果如表 1 所示。可以看出,采用方程(2)对所有数据的拟合精度都明显高于方程(1)。其精度均大于 0.995,而方程(1)为 0.98,因此选用拟合方程(2)。

Table 1 Correlation coefficient (r^2) of corrosion depth vs exposure time based on two equations

Exposure Site & Sample	Equation(1)	Equation(2)
Qingdao, A3 steel	0.980389	0.997417
Xiamen, A3 steel	0.996291	0.999431
Yulin, A3 steel	0.955284	0.998845
Qingdao, 3C steel	0.988189	0.999884
Xiamen, 3C steel	0.961220	0.998679
Yulin, 3C steel	0.999706	0.999851
Average	0.980180	0.999018

2 模型的物理意义及模型优化

2.1 腐蚀速率的意义

按方程(2)对时间求导数,

$$y' = dy/dt = b + a \cdot \exp(-t)$$

当 $t=0$ 时, $y' = b + a$

设 $y'_{t=0} = b_0$, 即腐蚀初期的腐蚀速率

当 $t \rightarrow \infty$ 时, $y' = b$

设 $y'_{t \rightarrow \infty} = b$, 即腐蚀末期的腐蚀速率

将 $a = b_0 - b$ 代入方程(2), 得

$$y = b \cdot t + (b_0 - b) \cdot [1 - \exp(-t)] \quad (3)$$

式(3)是碳钢的腐蚀深度与腐蚀初期和腐蚀末期腐蚀速率的关系方程。

2.2 环境腐蚀系数

在此,我们引进了环境腐蚀系数的概念。

环境腐蚀系数(Environmental Corrosion Coefficient)

$$\phi = (b_0 - b) / b \quad (5)$$

式中 b_0 为腐蚀初期 ($t=0$ 时) 的腐蚀速率

b 为腐蚀末期 ($t \rightarrow \infty$ 时) 的腐蚀速率

环境腐蚀系数的物理意义是在长期腐蚀过程中由于环境因素引起的腐蚀速率的变化。如图 1 所示。对于材料的匀速腐蚀, 环境腐蚀系数为零。若腐蚀速率呈逐渐减小的趋势, 环境腐蚀系数大于零。反之, 若腐蚀速率呈逐渐增大的趋势, 环境腐蚀系数小于零。

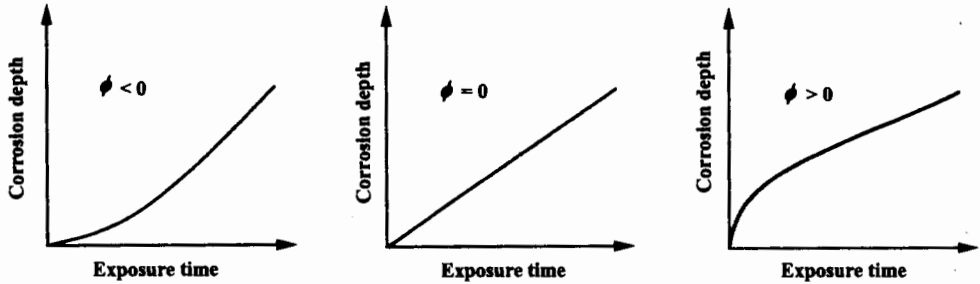


Fig.1 Environmental corrosion coefficient decides the shape of corrosion depth vs. exposure time curve

对于长期浸泡在海水中的碳钢腐蚀来说, 由于生物因素及锈层等对腐蚀的影响, 环境腐蚀系数的作用不可忽略。此时方程(4)可记为

$$y = b \cdot t + b \cdot \phi (1 - \exp(-t)) \quad (6)$$

方程(6)是考虑生物及锈层等因素影响的腐蚀深度随时间变化方程。根据此方程对实验数据进行拟合计算, 可以得到腐蚀体系最终的腐蚀速率、环境腐蚀系数等参数, 并可预测出腐蚀深度的变化趋势。

3 模型的精度分析及评价

3.1 精度分析

由于方程(1)是采用通过第一个实验数据点的直线来进行拟合, 如果将其逆推到 $t=0$ 时, 腐蚀深度却不为零, 与事实不符, 所以该模型只适用时间相对较长的预测, 但它具有计算简单的优点。方程(6)是更接近于实际的模型之一。因为它不仅考虑了腐蚀体系最终腐蚀速率的作用, 也考虑到诸如生物因素等对腐蚀施加的影响。事实上, 方程(1)是方程(6)在 t 足够大时的近似, 因为 t 足够大时, 式中第二项已趋于恒定。

Table 2 Fitting parameters and correlation coefficient of corrosion depth vs exposure time curve of two samples in three sites based on equation (6)

Exposure Site & Sample	b	ϕ	r^2
Qingdao, A3 steel	0.08883	2.0173	0.9955
Xiamen, A3 steel	0.06771	2.7838	0.9972
Yulin, A3 steel	0.03698	3.1670	0.9940
Qingdao, 3C steel	0.11554	0.7460	0.9968
Xiamen, 3C steel	0.04509	4.4978	0.9981
Yulin, 3C steel	0.04383	3.7438	0.9954

采用逐次逼近法根据方程(6)对各海域腐蚀深度随时间变化曲线进行拟合计算,得到的拟合参数及计算精度列于表2。可以看出,所有样品的拟合相关系数 r^2 均大于0.99,与实验数据很好相吻合。

现以青岛站 A3 钢全浸腐蚀数据为例,图2中实线为按方程(6)计算得到的结果,虚线为按方程(1)得到的结果,即文献[1]中的方法。可以看出,采用本文中的方程(6)在拟合精度上明显高于文献[1]中的方法。

3.2 模型物理意义的进一步解释

由表2的数据可以比较在不同海区的环境腐蚀系数 ϕ 的大小。对A3而言,受环境因素影响最大的是榆林站,最小的是青岛站。对于不同钢种的比较也可以看出,青岛站的环境因素作用最小,而厦门和与榆林站的环境因素作用较大。

在上述海区腐蚀8年后的现场取样发现^[5],在榆林站的样品表面附有大量海生物,主要是牡蛎,还有少量的苔藓虫等;厦门站主要附着生物也是牡蛎,并有少量的海鞘和藻类。与之形成鲜明对比的是,青岛站样品在腐蚀8年后无任何海生物附着。这些结果与上述对环境腐蚀系数的分析比较吻合。

采用逐次逼近法对方程(6)进行拟合计算,不仅可以计算出环境腐蚀系数 ϕ 的大小,还可以计算出腐蚀末期的腐蚀速率,见表2中的 b 值。该参数的数学意义是暴露时间趋于无穷大时的腐蚀速率,它实际上是对长期腐蚀速率的预测。对于本文中的例子,腐蚀速率最大的是青岛站,榆林和厦门站的腐蚀速率相对较小。这一点与前期的试验结果也是吻合的。

3 结论

针对海洋环境下碳钢材料的长期腐蚀问题,本文提出了环境腐蚀系数的概念和包含环境腐蚀系数的碳钢腐蚀深度方程。青岛、厦门、榆林等三个腐蚀实验站的全浸区腐蚀数据与该方程的计算结果非常吻合。

参考文献:

- [1] Schumacher M. Seawater Corrosion Handbook, Park Ridge, New Jersey, USA, 1979.
- [2] 戴明安,张朝玉等. 钢在海水全浸、潮差区的腐蚀数据分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3), 249~252.
- [3] 唐其环. 低合金钢大气腐蚀数据拟合及预测——GM(1,1)模型与回归模型的对比分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3), 210~213.
- [4] 朱相荣,张启富. 灰关联分析法探讨环境因素与海水腐蚀性的关系[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1): 29~34.
- [5] 马士德,孙虎元等. 海洋污损生物对碳钢腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(3): 177.

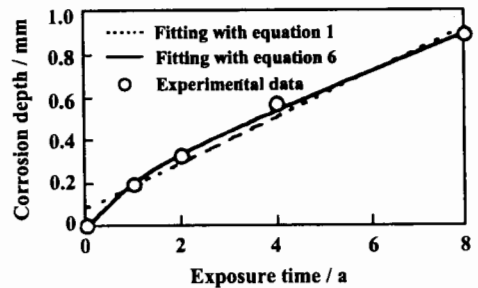


Fig. 2 A comparison of fitting results based on equation 6 and equation 1 for A3 steel immersed zone in Qingdao

MATHEMATICAL SIMULATION OF CORROSION DEPTH DATA OF CARBON STEEL IN MARINE ENVIRONMENT

SUN Hu-yuan, MA Shi-de, HOU Bao-rong, ZHANG Jing-lei

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: An equation of corrosion depth vs exposure time of carbon steel in marine environment was deduced, based on the eight-year in-situ corrosion exposure test of A3 steel and 3C steel in Qingdao, Xiamen and Yulin. A concept of environmental corrosion coefficient is introduced to interpret the corrosion depth equation. Experimental data and creature fouling status in the immersed zone are in reasonable correspondence with the equation.

Key words: Carbon steel, Corrosion, Seawater, Environmental corrosion coefficient.