

土壤腐蚀加速试验的加速比与动力学相关性研究

聂向晖^{1,2} 李晓刚³ 李云龙^{1,2} 李记科^{1,2} 张鸿博^{1,2}

(1. 中国石油集团石油管工程技术研究院 西安 710065;

2. 北京隆盛泰科石油管科技有限公司 北京 100101; 3. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083)

摘要: 对 Q235 碳钢在滨海盐土中的土壤腐蚀进行恒温恒含水量、温度交变和含水量交变三种土壤腐蚀加速试验。根据腐蚀加速试验及现场埋样试验的腐蚀失重结果, 对不同加速条件下的加速比和动力学相关性进行分析与计算。结果表明: 腐蚀加速试验的加速比随温度升高而增大; 相同温度下, 10% 含水时的加速比最大, 10%~30% 含水时的加速比次之, 20% 和 30% 含水条件下的加速较小; 相同温度下, 低含水量腐蚀加速试验的动力学关联度较低, 而中、高含水及交变含水时的动力学关联度较高; 50 °C 时的关联度平均值高于 70 °C, 在 70 °C、20% 含水时可获得相对较大的加速比与动力学关联度。

关键词: 土壤腐蚀 加速试验 温度 含水量 加速比 相关性

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 03-0208-06

1 前言

腐蚀加速试验是一种人为控制试验条件而加速腐蚀的试验方法, 这种方法可以在较短的时间内确定金属材料发生某种腐蚀的倾向、材料的耐蚀性和介质的侵蚀性强弱。腐蚀加速试验一般是在高温和侵蚀性更强的介质中进行, 或是通过电化学方法强化腐蚀过程中一个或几个控制因素以促进腐蚀的发生与发展。腐蚀加速试验一般是以户内外试验结果具有较好的相关性为前提, 国内外在早些年已经开展相关研究工作^[1,2], 相关性良好的加速试验更具有实际意义, 也是目前腐蚀与防护工作者努力探索的目标, 否则腐蚀加速试验仅仅可作为材料耐环境腐蚀的等级评定^[3,4]。

目前, 腐蚀加速试验相关性评定方法主要有秩相关系数法 (rho 法) 和关联度分析法^[5], 后者是以实际腐蚀结果作为参考数列, 加速试验结果作为比较数列, 计算实际腐蚀与加速试验间的关联度 r , 关联度越大, 加速试验的相关性越好。本文以 Q235 碳钢为研究对象, 在腐蚀模拟加速试验箱内分别进行恒温恒含水量、含水量交变和温度交变三种土壤腐蚀加速试验, 探讨不同加速条件下碳钢腐蚀的加速比和动力学相关性。

2 实验方法

实验材料为 Q235 碳钢, 试样尺寸为 40 mm × 30 mm × 4.5 mm, 经取样、磨削、除油、清洗和干燥后用精度为 0.1 mg 的电子天平称重, 待用。

实验土壤取自大港材料土壤腐蚀试验站, 取样深度约为 1 m, 原状土含水量为 19%~23%, 其主要阴离子含量 (mass%) 为: NO_3^- 0.01, Cl^- 1.41%, SO_4^{2-} 0.16%, HCO_3^- 0.02%, pH=8.8。土样经自然干燥、粉碎后过 20 目筛, 经 105 °C/6 h 烘干备用。

腐蚀加速试验在土壤腐蚀模拟加速试验箱 (专利号: 200720173948.2) 内进行, 该试验箱主要由测量、加热、供水和排风系统等组成, 用埋设在实验土壤中的温度传感器监测土壤温度, 用重量传感器测量土壤及试样的重量总和, 并换算出土壤含水量。试验包括恒温恒含水量、含水量交变和温度交变三种不同方式的土壤腐蚀加速试验。其中, 恒温恒含水量试验 6 组, 土壤温度为 50 °C 和 70 °C, 土壤含水量分别为 10%、20% 和 30%, 试验过程中控制温度波动范围为 ± 1 °C, 含水量波动范围为 $\pm 1.5\%$; 含水量交变试验 2 组, 土壤温度分别为 50 °C 和 70 °C, 含水量变化范围为 10%~30%, 在试验开始时加水至土壤含水量为 30%, 随试验的进行土壤含水量逐渐减少, 当其减至 10% 时再加水将含水量增至 30%, 如此往复循环; 温度交变试验 1 组, 土壤温度为 50 °C ~ 70 °C, 含水量为 20%, 试验开始时加热土壤至 70 °C, 停止加热, 通过排风系统加速土壤降温, 当土壤温度降至 50 °C 时, 加热系统开始工作, 直至土壤温度升到 70 °C, 如

定稿日期: 2010-06-03

作者简介: 聂向晖, 男, 1972 年生, 博士, 研究方向为金属材料腐蚀和无损检测

通讯作者: 聂向晖, E-mail: niexh3597@sina.com

此循环加热，直至试验结束。所有试验周期均为一个月，分别在试验开始后的 1 d、2 d、3 d、4 d、5 d、6 d、7 d、10 d、20 d 和 30 d 取样，进行失重测量。

3 实验结果

3.1 土壤腐蚀加速试验

Q235 碳钢在不同加速条件下一个月的腐蚀失重动力学曲线如图 1 所示。可见，同一温度下 Q235 碳钢在 10% 含水土壤中的腐蚀失重最大，而 20% 和 30% 含水时的腐蚀失重较小，且这两种含水量的腐蚀失重数值接近；对于含水 10%~30% 的含水量交替腐蚀加速试验，其腐蚀速度明显大于 20% 和 30% 恒温恒含水量腐蚀的速度；对于 50~70 °C、20% 含水的温度交替加速腐蚀试验（图 1c），其腐蚀失重略大于 50 °C 相同含水条件下的失重（图 1a），而远小于 70 °C 时的腐蚀失重（图 1b）；

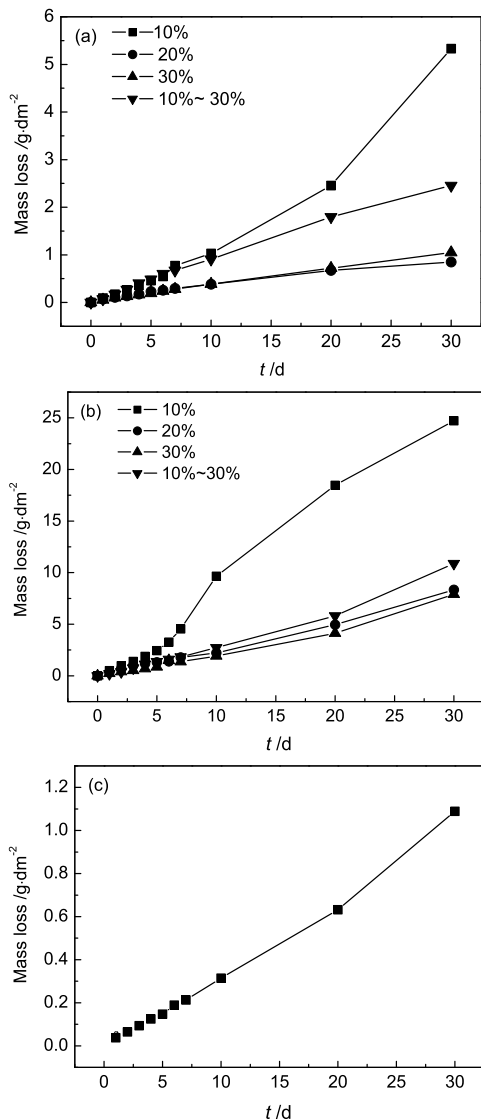


Fig.1 Dynamic curves of Q235 carbon steel in accelerative corrosion experiments (a) 50 °C, different water contents; (b) 70 °C, different water contents; (c) 50 °C ~70 °C, 20% water content

随温度升高腐蚀速度明显增加，温度从 50 °C 升高到 70 °C 时，4 种含水条件下的腐蚀失重分别增加了 4.6、9.8、7.5 和 4.4 倍。

3.2 现场埋样试验结果

Q235 碳钢在大港材料土壤腐蚀试验站现场埋样的腐蚀失重数据来自国家材料环境腐蚀站网，其具体数值及腐蚀失重动力学曲线如表 1 和图 2 所示。

从表 1 和图 2 可以看出：Q235 碳钢在大港试验站埋样前 5 a 的腐蚀速度随时间增加略有降低，5 a~8 a 的腐蚀速度迅速下降，这主要是由于试样表面腐蚀产物的聚集，以及随埋样时间延长，试样周围氧浓度下降，抑制腐蚀的进一步进行。这里利用下式对 Q235 碳钢在大港现场埋样 0~5 a 和 0~8 a 的腐蚀失重分别进行幂函数拟合。

$$M = Dt^n \quad (1)$$

其中， M 为单位面积腐蚀失重， g/dm^2 ； t 为腐蚀时间， d ； D 和 n 代表常数。两种情况下拟合的 D 值分别为 0.016 和 0.071； n 值分别为 0.945 和 0.735。

4 分析与讨论

4.1 土壤腐蚀加速试验的加速比

目前关于加速比的概念还没有统一的认识，针对不同的试验要求，人们提出了不同的加速比定义方式，如可以通过腐蚀加速试验与现场试验间的腐蚀失重、点蚀深度和力学性能等几个方面评价加速试验的加速比。目前关于加速比常用的计算方法有：(1) 相同时间内两组试验腐蚀失重的比值；(2) 相同时间内两组试验平均腐蚀速度的比值；(3) 不同时间内两组试验腐蚀速度的比值；(4) 腐蚀电流的比值。由于平均腐蚀速度是由腐蚀失重与时间的比值得到的，因而方法 (1) 和方法 (2) 的计算结果是相同的。

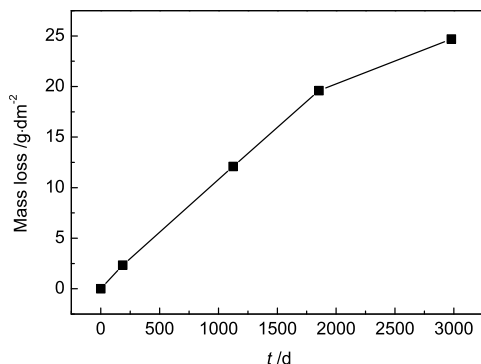
腐蚀加速试验的目的是为了缩短试验周期，人们更关心的是加速试验本身的加速效果，即达到相同腐蚀程度时，能缩短多少时间。为了直接表征腐蚀加速试验缩短试验周期的程度，本文用加速试验与非加速试验在腐蚀程度相同时，非加速试验与加速试验周期的比值作为腐蚀加速试验的加速比，用 a 表示：

$$a = \frac{T_0(M)}{T_1(M)} \quad (2)$$

式中， a 代表腐蚀失重为 M 时的加速比， g/dm^2 ； $T_0(M)$ 代表非加速试验腐蚀失重达到 M 时的试验周期； $T_1(M)$ 代表加速试验腐蚀失重达到 M 时的试验周期。这里的加速比 a 能够直接作为加速试验缩短试验周期的度量，它不仅适用于均匀腐蚀，也同样适用于非均匀腐蚀和局部腐蚀。

Table 1 Mass loss and average corrosion rates of Q235 carbon steel in corrosion-field

Period /a	Surface area /cm ²	Mass loss /g	Mass loss per unit area /g·dm ⁻²	Average corrosion rate /g·dm ⁻² ·a ⁻¹
0.51 (186 d)	48.36	1.13	2.33	3.97
3.08 (1124 d)	90.72	11.01	12.1	3.93
5.08 (1854 d)	89.78	17.61	19.6	3.86
8.16 (2978 d)	91.2	22.57	24.7	3.03

**Fig.2** Dynamic curve of Q235 carbon steel in corrosion-field

若腐蚀过程中单位面积失重 M 与时间 t 之间满足式 (1) 的指数规律, 即

非加速试验:

$$M_0 = D_0 t^{n_0} \quad (3)$$

加速试验:

$$M_1 = D_1 t^{n_1} \quad (4)$$

则加速比 a 的计算式:

$$a = \frac{D_1^{\frac{1}{n_1}}}{D_0^{\frac{1}{n_0}}} \cdot M^{\frac{1}{n_0} - \frac{1}{n_1}} \quad (5)$$

利用式 (3) ~ (5) 对不同加速条件下的腐蚀失重进行拟合, 并计算不同加速条件下的加速比 a (表 2)。由图 1b 可以看出, 对于 70 °C、10% 含水的腐蚀加速试验, 其一个月的腐蚀动力学规律变化较大, 对其腐蚀失重分别进行 0~10 d 和 0~30 d 两个时间段的拟合, 且 70 °C、10% 含水条件下 Q235 碳钢 30 d 的腐蚀失重为 24.721 g/dm², 接近实际埋样 8 a 的数值, 因而在计算加速比时对 0~10 d 和 0~30 d 两种情况分别进行计算, 这两种情况下对应的 D_0 和 n_0 取值分别为实际埋样 5 a 的拟合结果, 即 0.016 和 0.945 及实际埋样 8 a 的拟合结果: 0.071 和 0.735, 而对于其余试验条件下的 D_0 和 n_0 取值为实际埋样 5 a 的拟合结果, 即 0.016 和 0.945。

由表 2 计算结果可以看出: 与腐蚀失重的变化情况一致, 70 °C 下的加速比明显高于 50 °C; 相同温度下, 10% 含水时的加速比最大, 10%~30% 含水时的加速比次之, 20% 和 30% 含水条件下的加速比接

近且数值最小; 50 °C ~ 70 °C、20% 含水条件下的加速比略高于 50 °C、20% 含水, 而远小于 70 °C、20% 含水时的加速比。

4.2 土壤腐蚀加速试验的相关性

这里用邓聚龙灰色关联度分析 (Grey relational analysis) 法对 Q235 碳钢腐蚀加速试验与现场埋样试验的腐蚀失重动力学相关性进行计算。灰色关联度分析是依据各因素数列曲线形状的接近程度做发展态势的分析, 它的意义在于: 如果两个过程变化的态势是一致的, 即同步变化程度较高, 则认为两者关联度较大; 反之, 则关联度较小。灰色关联度分析法对于系统的发展变化态势提供了量化工具, 非常适合动态历程的分析 [6,7]。

灰色关联度分析的主要步骤:

(1) 初值化 (无量纲化), 由于系统中各因素列中的数据可能因计算单位的不同, 不便于比较, 或在比较时难以得到正确的结论, 因此在进行灰色关联度分析时, 一般都要进行标准化 (无量纲化) 的数据处理。

(2) 关联系数 $\xi(X_i)$ 的计算, 所谓关联度, 实质上是曲线间几何形状的差别程度, 因此曲线间差值大小, 可作为关联度的衡量尺度。对于一个参考数列 X_0 的若干个比较数列 X_1, X_2, \dots, X_n , 各比较数列与参考数列在各个时刻 (即曲线中的各点) 的关联系数 $\xi(X_i)$ 可由下式算出:

$$\xi_i(k) = \frac{\min_i \min_k |X_0(k) - X_i(k)|}{|X_0(k) - X_i(k)| + \zeta \max_i \max_k |X_0(k) - X_i(k)|} + \frac{\zeta \max_i \max_k |X_0(k) - X_i(k)|}{|X_0(k) - X_i(k)| + \zeta \max_i \max_k |X_0(k) - X_i(k)|} \quad (6)$$

其中, ζ 为分辨系数, $0 < \zeta < 1$; $\min_i \min_k |X_0(k) - X_i(k)|$ 为比较数列与参考数列取绝对差值中的最小值; $\max_i \max_k |X_0(k) - X_i(k)|$ 为绝对差值中的最大值。

(3) 关联度 γ_i 的计算, 关联系数是比较数列与参考数列在各个时刻 (即曲线中的各点) 的关联程度值, 它的值不止一个, 且信息过于分散不便于进行

Table 2 Values of D_1 , n_1 , M and acceleration ratio a of Q235 in accelerative corrosion experiments

Experimental condition	D_1	n_1	$M/\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}$	a
50 °C, 10% water content	0.035	1.474	5.331	15.441
50 °C, 20% water content	0.068	0.752	0.851	2.328
50 °C, 30% water content	0.048	0.909	1.049	2.810
50 °C, 10%~30% water content	0.114	0.909	2.457	7.023
70 °C, 10% water content (0~10 d)	0.122	1.889	9.646	86.553
70 °C, 10% water content (0~30 d)	1.486	0.83	24.721	97.073
70 °C, 20% water content	0.218	1.064	8.336	24.414
70 °C, 30% water content	0.118	1.227	7.906	23.034
70 °C, 10%~30% water content	0.159	1.234	10.884	32.373
50 °C ~70 °C, 20% water content	0.024	1.114	1.089	2.833

Table 3 Time series of different experimental conditions corresponding field experiment

Experimental conditions	a	Time series corresponding field experiment (0.51 a, 3.08 a, 5.08 a)/d
50 °C, 10% water content	15.441	12.05, 72.79, 120.07
50 °C, 20% water content	2.328	79.90, 482.82, 796.39
50 °C, 30% water content	2.810	66.19, 400.00, 659.79
50 °C, 10%~30% water content	7.023	26.45, 159.84, 263.65
70 °C, 10% water content	86.553	2.15, 12.99, 21.43
70 °C, 20% water content	24.414	7.62, 46.04, 75.94
70 °C, 30% water content	23.034	8.08, 48.80, 80.49
70 °C, 10%~30% water content	32.373	5.75, 34.72, 57.27
50 °C ~70 °C, 20% water content	2.833	65.65, 396.75, 654.43

整体性比较,因此有必要将各个时刻(即曲线中的各点)的关联系数集中为一个值,也就是求其平均值,做为比较数列与参考数列间关联程度的数量表示,关联度 γ_i 的计算式:

$$\gamma_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \xi_i(k) \quad (7)$$

在利用式(6)进行关联度计算时,各数列之间必须具有一一对应的可比性,而在土壤腐蚀加速试验中,加速试验与现场试验的时间序列不同,因而加速试验与现场试验结果不具备一一对应的可比性,不能够直接应用于灰关联度的计算,因而必须对试验结果进行一定的数学处理才能满足灰关联计算的要求。这里计算加速试验与现场试验结果关联度的处理过程为:

(1) 对加速试验与现场试验结果进行拟合,得到腐蚀失重 M 与时间 t 的关系模型;

(2) 利用式(5)计算加速试验相对于现场试验的加速比 a ;

(3) 根据加速比计算各加速试验相对于现场试验的时间序列 t_1 ,即将加速试验的时间序列进行外推处理,获得与现场试验相对应的时间序列:

$$t_{1i} = \frac{t_{0i}}{a} \quad (8)$$

式中, t_{1i} 为加速试验时间序列中第 i 个数据点; a 为加速比; t_{0i} 为现场试验时间序列中第 i 个数据点。

(4) 将加速试验时间序列 t_1 代入其 $M-t$ 关系模型中,计算相应的加速试验腐蚀失重数列。此时加速试验的时间序列 t_1 与现场试验的时间序列 t_0 具有按照加速比一一对应的关系,因而与各自时间序列对应的腐蚀失重数据也具有一一对应关系,即加速试验的腐蚀失重数据与现场数据满足可比性要求。

首先以现场埋样试验时间 0.51 a, 3.08 a 和 5.08 a, 即 186 d, 1124 d 和 1854 d 为基准,利用式(8)计算相应加速试验的时间序列(表3),其中 70 °C, 10% 含水加速腐蚀试验的加速比取其前 10 d 的计算结果。

以 Q235 现场埋样 0.51 a, 3.08 a 和 5.08 a 的腐蚀失重为参考数列,根据表3中不同加速条件下的时间序列以及各自的腐蚀失重动力学拟合结果计算腐蚀失重,获得相应的比较数列,将数据进行归一化处理,分辨系数 ζ 取值为 0.5,利用式(6)和式(7)计算不同条件下加速试验的动力学关联度,结果见表4。

从表4可以看出,相同温度下,低含水量腐蚀加速试验的动力学关联度相对较低,而中、高含水及交变含水条件下的加速试验动力学关联度较高;50 °C 加速试验的动力学关联度平均高于 70 °C;温度交

Table 4 Dynamic correlation coefficients under different experimental conditions

Experimental conditions	Reference and comparing number series (0.51 a, 3.08 a, 5.08 a)/g·dm ⁻²	Correlation coefficient
Field experiment	2.33, 12.10, 19.60	—
50 °C, 10% water content	1.37, 19.44, 40.66	$\gamma_1=0.493$
50 °C, 20% water content	1.83, 7.09, 10.33	$\gamma_2=0.651$
50 °C, 30% water content	2.17, 11.13, 17.54	$\gamma_3=0.928$
50 °C, 10%~30% water content	2.24, 11.48, 18.10	$\gamma_4=0.973$
70 °C, 10% water content	0.52, 15.89, 41.10	$\gamma_5=0.494$
70 °C, 20% water content	1.89, 12.82, 21.84	$\gamma_6=0.883$
70 °C, 30% water content	1.53, 13.92, 25.72	$\gamma_7=0.727$
70 °C, 10%~30% water content	1.38, 12.66, 23.48	$\gamma_8=0.796$
50 °C ~70 °C, 20% water content	2.54, 18.83, 32.89	$\gamma_9=0.643$

变加速试验的动力学关联度低于含水交变；50 °C、10%~30% 含水时的动力学关联度最高，达到 0.973，此时比较数列和参考数列的数值最为接近，但是加速比偏低，仅为 7.023；比较表 3 和表 4 中的数据，70 °C、20% 含水时可获得相对较大的加速比与动力学关联度。

5 结论

(1) 70 °C 下加速腐蚀试验的加速比明显高于 50 °C；相同温度下，10% 含水时的加速比最大，10%~30% 含水时的加速比次之，20% 和 30% 含水条件下的加速比接近且数值最小；50 °C ~70 °C，20% 含水条件下的加速比略高于 50 °C，20% 含水，而远小于 70 °C，20% 含水。

(2) 加速腐蚀试验和现场埋样的腐蚀动力学相关性分析结果表明，相同温度下，低含水量腐蚀加速试验的动力学关联度较低，而中、高含水及交变含水时的动力学关联度较高；50 °C 时的关联度平均值高于 70 °C，在 70 °C，20% 含水时可获得相对较大的加速比与动力学关联度。

参考文献

- [1] Shige H, Nakayama T, Ikeda K, et al. Correlation between accelerated laboratory tests and field tests for filiform corrosion of painted aluminum alloy sheets for automobile [J]. *J. Soc. Mater. Sci.*, 2000, 49(11): 1193-1199
- [2] Dong C F, Li X G, Wu J W, et al. Review in experimentation and date processing of soil corrosion [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2003, 15(3): 154-160
(董超芳, 李晓刚, 武俊伟等. 土壤腐蚀的实验研究与数据处理 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2003, 15(3): 154-160)
- [3] Wang S M. Progress in atmospheric exposure & laboratory- accelerated corrosion tests and their correlation of zinc and zinc coatings [J]. *Total Corros. Control*, 2004, 18(4): 10-13
(王绍明. 锌及锌覆盖层户外大气暴露与实验室加速腐蚀试验及其相关性的研究进展 [J]. *全面腐蚀控制*, 2004, 18(4): 10-13)
- [4] Lin C C, Wang C X. Correlation between accelerated corrosion tests and atmospheric corrosion tests on steel [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35(9): 837-843
- [5] Mou X L, Tian Y E, Wang X H. The relativity of the simulated accelerated test of carbon steel and low alloy steel and atmospheric corros. test [J]. *Environ. Technol.*, 2001, 4: 11-18
(牟献良, 田月娥, 汪学华. 碳钢和低合金钢模拟加速试验与大气腐蚀试验的相关性 [J]. *环境技术*, 2001, 4: 11-18)
- [6] Xie N M, Liu S F. The parallel and uniform properties of several relational models [J]. *Syst. Eng.*, 2007, 25(8): 98-103
(谢乃明, 刘思峰. 几类关联度模型的平行性和一致性 [J]. *系统工程*, 2007, 25(8): 98-103)
- [7] Tian M, Liu S F, Bu Z K. Summary of the grey correlation arithmetic model [J]. *Stat. Decis.*, 2008, 1: 24-27
(田民, 刘思峰, 卜志坤. 灰色关联度算法模型的研究综述 [J]. *统计与决策*, 2008, 1: 24-27)

ACCELERATION RATIOS AND DYNAMIC CORRELATION EXPERIMENTS ON THE CORROSION LOSS OF Q235 STEEL IN SEASHORE SOIL

NIE Xianghui^{1,2}, LI Xiaogang³, LI Yunlong^{1,2}, LI Jike^{1,2}, ZHANG Hongbo^{1,2}

1. Tubular Goods Research Institute, China National Petroleum Corporation, Xi'an 710065;
2. Beijing Longshine Oil Tubular Technology Co. Ltd., Beijing 100101;
3. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Abstract: Accelerative corrosion experiments were conducted on Q235 carbon steel in seashore salt soil in order to determine acceleration ratios and dynamic correlation coefficients. The experimentation utilized constant temperature and water content, various temperatures, and different water contents to calculate mass loss of steel samples in the lab; also, samples were put in the ground one meter deep, so as to perform addition analysis in the field. The results indicated that the acceleration ratio increased when the temperature increased; in addition, at the same temperature, the acceleration ratio was largest when the water content was 10%, then progressively lessened for the 10%~30% water content; for the 20% and 30% moisture levels, the values flattened and reached a minimum. For a constant temperature, the dynamic correlation was lower for low water content accelerative experiments, and higher for moderate and high water contents. At 50 °C, the correlation coefficients were higher than those at 70 °C. For these experiments, 70 °C and 20% water content, achieved optimal results of the acceleration ratio and correlation coefficients.

Key words: soil corrosion, accelerative experiment, temperature, water content, acceleration ratio, correlation