

2003-08-28

Influence of Marine Organisms upon Corrosion of Steel Piling Systems

Jiunn-shyong Luo

Cliff Cliff

Rau Rau

Kuei-Ching Chen

Recommended Citation

Jiunn-shyong Luo, Cliff Cliff, Rau Rau, Kuei-Ching Chen. Influence of Marine Organisms upon Corrosion of Steel Piling Systems[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(3): Article 11.

DOI: 10.61558/2993-074X.3312

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss3/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)03-0259-06

海生物附着对钢板管桩腐蚀之影响

罗俊雄^{*1}, 饶正², 陈桂清²

(1. 工业技术研究院工业材料研究所, 台湾 新竹; 2. 运输研究所港湾技术研究中心, 台湾 梧槽)

摘要: 为了解海生物对钢板管桩腐蚀之影响, 将 SS41 金属试片浸渍于高雄港 # 14 码头水深 3 m 处及实验室人造海水中. 试验期间, 以 DC 直流动电位极化曲线扫描与 AC 交流电阻抗分析现场量测各试片的瞬间腐蚀速率. 结果发现: 宏观地看, 海生物在金属 (或锈层) 表面的附着可以减缓金属腐蚀, 但从微观 (micro) 的观点推论, 海生物在金属表面的附着亦可以造成氧差或浓度差异电池, 促成局部腐蚀. 此外, 等效电路的模拟, 有助于了解海生物附着对金属腐蚀的影响, 即随浸渍时间的延长, 金属表面因锈层增厚且趋于致密, 以致锈层电阻增加; 又因海生物种类不同, 含水量不同, 海生物电阻可能会有极大的差异.

关键词: 海洋腐蚀; 海生物; EIS; 等效电路

中图分类号: TG 172.5

文献标识码: A

早期研究报告指出, 金属在海水中的腐蚀行为会因海水的 pH 值, 氯离子浓度, 温度, 溶氧量, 水流速率, 海生物附着, 菌类活动, 以及污染程度等参数之影响而产生不同的腐蚀现象^[1~4]; 其中海生物附着对港工金属材料之影响, 除因腐蚀造成断面积, 强度降低之外, 也使荷重及惯性作用力增大, 造成结构物之耐久性及安全性降低. 为了解海生物附着对金属 (钢板管桩) 腐蚀之机制, 本文研究乃将 SS41 金属试片浸渍于高雄港天然海水及实验室人造海水中, 并以 DC 直流动电位极化曲线扫描与 AC 交流电阻抗分析现场量测各试片的瞬间腐蚀速率.

1 实验方法

1.1 试片

试验试片材质为港工使用之碳钢材料 SS41 (ASTM A36), 其化学组成 (wt % max) 为: C 0.26; P 0.04; S 0.05. 试片大小为 20 mm × 20 mm × 0.5 mm, 暴露面积为 4 cm², 均以环状 Epoxy 固定于不锈钢试片架上 (每一试片上共有 20 个试片, 如图 1 所示); 试验前分别以 # 320, # 400, 以及 # 600 号砂纸研磨, 再以丙酮清洗, 放入超音波振荡器内振荡清洗.

1.2 试验步骤

将试片浸渍于高雄港 # 14 码头水深 3 m 处, 浸渍时间自 1998 年 12 月 1 日起至 1999 年 5

收稿日期: 2003-01-06

* 通讯联系人 E-mail: rolly@itri.org.tw

月 10 日. 试验期间,每隔一段时间分别将 2 至 3 个试片取出,以 DC 直流动电位极化曲线扫描(扫描速率为 1 mV/s,扫描范围为开路电位之 ± 30 mV 之间)与 AC 交流电阻抗分析(在开路电位下施加之 AC 讯号振幅为 10 mV,频率范围自 0.01 Hz 至 1 000 Hz)等电化学技术现场量测各试片的瞬间腐蚀速率;之后,再将其中一试片放回试片架浸渍,同时将其他试片表面的腐蚀产物与海生物刮除,以上述 DC 与 AC 方法再次量测其瞬间腐蚀速率. 在实验室中,亦将一试片浸渍于人造海水中(依据 ASTM D1141-86 配制),配合现场采样时间,由 DC 及 AC 测量其瞬间腐蚀速率.



图 1 试片架示意图

Fig. 1 An illustration of test rack

2 结果与讨论

2.1 试片表面海生物附着情况

浸渍在天然海水中的试片经 5 d(day) 后,试片表面为铁锈所布满,并无目识可见的海生物. 浸渍 10 d 后,表面亦仅有铁锈而无目识之海生物,但与第 5 d 的试片相较,其锈层较密. 浸渍 20 d 后,试片表面有囊胞状的海生物附着于锈层上. 30 d 后之试片,其表面并无囊胞状的海生物但有硬质管状的海生物与泥垢覆盖于锈层上;至于经常性的取出与再放入海水中之试片,其表面无海生物附着,只有锈层与泥垢. 浸渍 55 d 后,海生物在金属表面已呈 3 D 垂直分布(垂直试片表面生长). 浸渍 67 d 后,硬质管状与囊胞状的海生物均附着在金属表面. 浸渍 90 d,部分附着的海生物掉落.

2.2 腐蚀速率

图 2 示出试片腐蚀速率随浸渍时间变化关系. 图中,试片的腐蚀速率是利用 DC 直流动电位极化曲线扫描方法,并以极化电阻 (R_p) 的倒数表示. 在人造海水中,试片的腐蚀速率不随浸渍时间的增加而呈明显变化;但在天然海水中,试片的腐蚀速率则表现出先增加再剧减然后渐趋稳定的趋势. 其原因可能是由于天然海水中,海水的温度,含氧量,pH 值,流速,污染程度或海生物各种类附着程度的改变,影响了试片的腐蚀速率,并表现出差异. 此外,经浸渍 30 d 之后,则在相同的持续浸渍时间内,试片的腐蚀速率大多小于浸渍在人造海水中的腐蚀速率. 显示海生物的附着可以减缓碳钢的腐蚀. 然而,DC 极化电阻的计算多是基于均匀腐蚀的前提下,故从宏观 (macro) 的角度看,海生物在金属 (或锈层) 表面的附着似

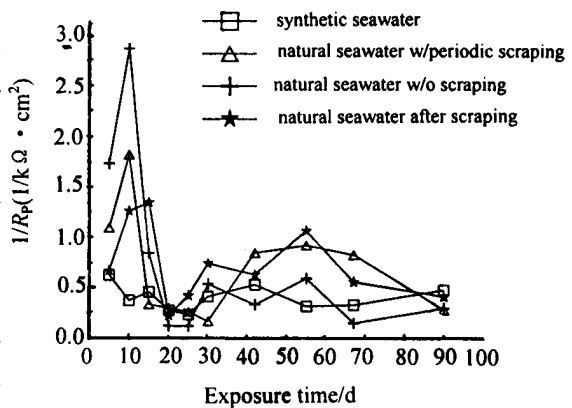


图 2 ASTM A36 试片腐蚀速率(以线性极化电阻量测)与浸渍时间的关系

Fig. 2 Corrosion rate of ASTM A36 measured by linear polarization resistance technique

乎可以当作一个扩散障碍(diffusion barrier)层,藉此阻止海水中的溶氧或氯离子进入金属表面,减缓金属腐蚀。

2.3 等效电路

浸渍于天然海水中的 SS41,除了锈层的产生外,更有海生物附著于上,如此更增加了金属表面的复杂性。等效电路的模拟,将有助于了解海生物附著对金属腐蚀的影响。图 3(a)为试片在天然海水中浸渍 5 d 后,无海生物附著时之交流阻抗测量结果及其等效电路图。其中, EIS 图内的小方格()为实际量测数据,而虚线为利用等效电路模拟之结果。等效电路图上的 R_s 为金属表面海水电阻, C_{rust} 为腐蚀产物的电容, R_{rust} 为腐蚀产物之电阻, R_{pore} 为金属(bare metal)表面间隙电阻, C_{dl} 为 double layer 电容, R_{corr} 为电荷交换电阻(= R_{ct})。有趣的是,金属表面孔隙间物质的电阻 R_{pore} 等于 12.6 Ω , 与 R_s 相近,其原因可能是因为短期浸渍,腐蚀产物无法紧密生成,以致金属表面锈与锈之间仍有孔隙,而孔隙间存在的物质就是海水,故使 $R_{pore} = R_s$ 。今再假设试片在天然海水中浸渍 5 d 且有海生物附著,则其等效电路如图 3(b)所示。电路中各元件之意义与图 3(a)相同,且 C_{live} 为附著海生物的电容, R_{live} 为附著海生物之电阻。比较图 3(a)与图 3(b)等效电路元件值,发现 R_{corr} 值仍相类似,即在腐蚀速率相同的前提下,若试片表面有海生物附著,则海生物的电阻 $R_{live} = 6.4 \Omega$;换言之,在实际情况下,几乎无海生物附著。

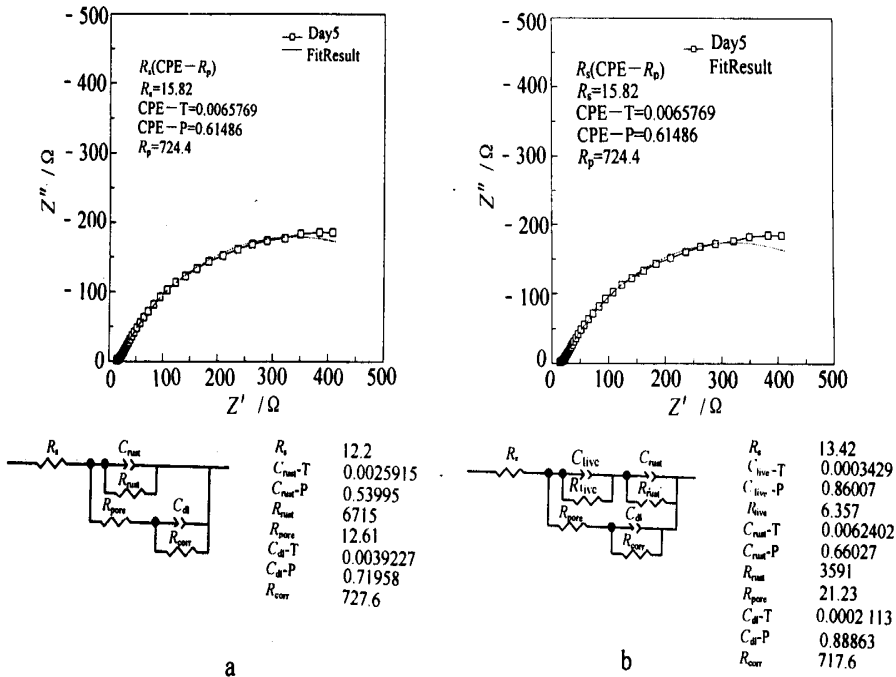


图 3 ASTM A36 试片浸渍在天然海水中 5 d 后之 Nyquist plot 与等效电位图 (a) 试片表面无海生物附著, (b) 假设试片表面有海生物附著

Fig. 3 Nyquist plot and equivalent circuit model for the 5-day specimen in natural seawater (a) no fouling layers, (b) assumed fouling layers existing on the sample surface

试片在天然海水中浸渍 10 d, 无海生物附着与假设有海生物附着时之等效电路模拟, 其趋势与试片浸渍 5 d 的结果一致, 此说明等效电路的可行性. 再比较浸渍 5 d 与 10 d 之 R_{rust} 值, 发现 R_{rust} 由 6 715 增加至 17 219, 显示金属表面锈层电阻增加; 其原因可能是因随浸渍时间的延长, 腐蚀产物增加, 锈层增厚且趋于致密, 以致锈层电阻增加.

图 4 为试片在天然海水中浸渍 30 d, 有海生物附着时之等效电路. 此时, R_{rust} 值增至 78 247, 再次显示锈层增厚且趋于致密的趋势. 但因为海生物的附着, 金属表面孔隙间的物质除海水之外, 更可能混合了泥垢或海生物新陈代谢的产物, 使得 R_{pore} 数值与 R_s 不同, 即如图 4, $R_{pore} = 62 > R_s = 18$. 至于海生物的电, 经 20 d 浸渍的试片, 其 $R_{live} = 5 636$, 而经 30 d 浸渍的试片, $R_{live} = 6 000 000$, 两者相差 1 000 倍之多, 主要原因为附着在经 20 d 浸渍的试片, 其附着的海生物乃为含水量较高, 果冻似的海鞘. 而经 30 d 浸渍的试片, 其表面的海生物为硬质的盘管虫; 海生物种类不同, 含水量不同, 海生物电阻可能会有极大的差异.

图 5 为试片在天然海水中浸渍 67 d 后有海生物附着时之等效电路. 此时, 试片的 R_{rust} 值只比浸渍 30 d 的稍大一些 (由 78 247 增至 100 560), 显示锈层之厚度与致密性可能已趋于稳定; 但反观海生物的电, R_{live} 由浸渍 30 d 的 6×10^6 增至 1.3×10^8 , 两者相差近 20 倍, 且 R_{pore} 由 62 增加至 199, 除显示海生物种类不同之影响外, 海生物在金属表面固著硬

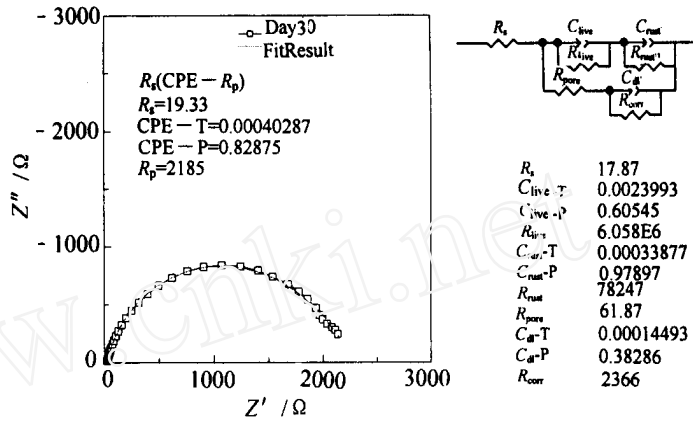


图 4 ASTM A36 试片浸渍在天然海水中 30 d 后之 Nyquist plot 与等效电位图

Fig. 4 Nyquist plot and equivalent circuit model for the 30-day specimen in natural seawater

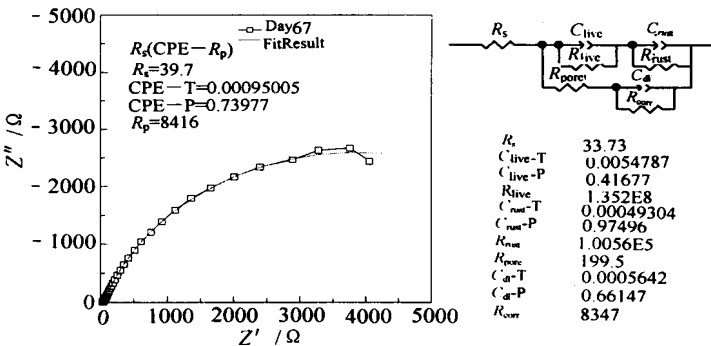


图 5 ASTM A36 试片浸渍在天然海水中 67 d 后之 Nyquist plot 与等效电位图

Fig. 5 Nyquist and equivalent circuit model for the 67-day specimen in natural seawater

化的程度亦可能会随着时间的延长而增加,以致造成金属锈层与海水界面间的电阻(海生物的电
阻 + 金属表面孔隙间物质的电阻)增加。

2.4 海生物附著与金属腐蚀之机理

根据上述模拟的等效电路,可将海生物附著与金属腐蚀之机理推论如下:微观 (micro) 地

看,当金属浸渍在天然海水中时,稀疏的腐蚀产物(锈斑)会在金属表面生成;随著浸渍时间的延长,新的腐蚀产物会在裸金属 (bare metal) 表面及原先锈斑上成长,直至锈层完全覆盖金属表面,此时锈层增厚且趋于致密.若在锈层成长的过程中有海生物附著于金属表面,其著苗的处所可能是裸金属表面或是锈层表面.如此,在海生物成长的过程中,裸金属表面孔隙的微小环境即有机会改变,造成氧差或浓度差异电池,促成局部腐蚀.其机理结构示意图及其对应之等效电路即如图 6 所示.图 6 中 a, b, c 分别为试片短时期浸渍,长期浸渍和有海生物附著与金属腐蚀之示意图。

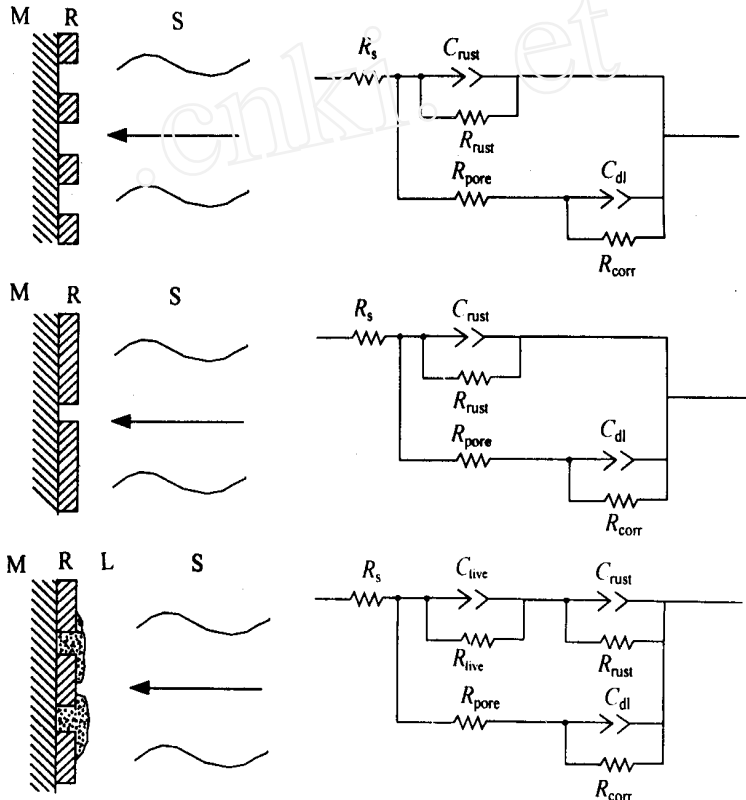


图 6 海生物附著与金属腐蚀之机理示意图

Fig. 6 An illustration of mechanism of marine fouling attachment upon steel surfaces

M: metal, R_s : resistance of the seawater, R_rust , R_{rust} : resistance of the rust film, L : macrofouling layers, C_{rust} : capacitance of the rust film, S : seawater, R_{live} : resistance of the macrofouling layers, C_{live} : capacitance of the macrofouling layers, R_{pore} : resistance of the voids between rust particles on metal surfaces, R_{corr} : charge transfer resistance, C_{dl} : capacitance of the double layer

3 结 论

1) 使用 DC 与 AC 方法量测各试片在海水中不同浸渍时间的腐蚀速率,其所得结果变化趋势相同。

2) 在人造海水中,试片的腐蚀速率随浸渍时间的延长并无明显变化;但在天然海水中,试片的腐蚀速率有先增加后剧减然后趋于稳定之趋势。

3) 等效电路的模拟,有助于了解海生物附著对金属腐蚀的影响。

4) 在天然海水中,随浸渍时间的延长,腐蚀产物增加,锈层增厚且趋于致密,以致锈层电阻增加.但因海生物种类不同,含水量不同,海生物电阻可能会有极大的差异.

5) 从宏观(macro)观点看,海生物在金属(或锈层)表面的附着似乎可以当作一个扩散障碍(diffusion barrier)层,藉此阻止海水中的溶氧或氯离子进入金属表面,减缓金属腐蚀.但微观(micro)的看,海生物在金属表面的附着亦可能造成氧差或浓度差异电池,促成局部腐蚀.

Influence of Marine Organisms upon Corrosion of Steel Piling Systems

Jiunn-shyong Luo¹, Cliff, Rau², Kuei-Ching Chen²

(1. *Materials Research Lab., Industrial Technology Research Institute Hsinchu, Taiwan, China*

2. *Research center of harbor and marine technology, Institute of
Transportation Wuchi, Taiwan, China*)

Abstract : To study the influence of marine organisms upon corrosion of ASTM A36 steel piling systems, specimens were immersed in both natural and synthetic seawater. Electrochemical techniques such as linear polarization resistance and electrochemical impedance scan (EIS) were applied to evaluate corrosion of the steel. The results indicated that attachment of marine organisms to form fouling layers on the steel surface reduced general corrosion, but localized corrosion occurred underneath marine organisms. An equivalent circuit model was established to simulate attachment of marine organisms upon carbon carbon steel surfaces.

Key words : Marine corrosion, Marine organisms, Electrochemical impedance spectroscopy, Equivalent circuit model

References :

- [1] LaQue F L. *Marine Corrosion Causes and Prevention*[M]. New York:John Wiley & Sons,1975.
- [2] Ebird K D. *Materials Performance. NACE International*[S]. 1976,15:(4).
- [3] Di Gregorio J S, Fraser J P. *Corrosion Tests in the Gulf Floor, Corrosion in Natural Environments*[S]. ASTM STP 558, Philadelphia,1974.
- [4] Phull B S, Pikul S J, Kain R M. *Seawater Corrosivity Around the World:Results from Five Years of Testing* [S]. *Corrosion Testing in Natural Waters:Second Volume*,ASTM STP 1300,1997.