

LY12CZ 厦门海域全浸区和潮差区腐蚀结果分析

Analysis between Corrosion Results and Environment Factors of the Full-immersion and the Tide Zone of LY12CZ in Xiamen Coast

常彦衍, 张 峥 (北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083)
CHANG Yan-yan, ZHANG Zheng (School of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

摘要: 应用灰色关联分析的方法, 分别对厦门海域全浸区和潮差区影响 LY12CZ 均匀腐蚀和点蚀的海洋和气象环境因素进行了分析处理, 得到各种影响因素的关联度排序, 根据铝合金全浸区和潮差区腐蚀失效机理对排序结果进行了分析, 处理结果可信, 该方法适合于处理影响因素复杂的 LY12CZ 腐蚀数据。

关键词: LY12CZ; 全浸区; 潮差区; 腐蚀

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 04-0037-03

Abstract: The method of grey relevancy was applied to analyze the effect of the ocean and atmosphere factors on general corrosion and pitting of the alloys LY12CZ in full-immersion and tide zone in Xiamen respectively, and the affecting sequence of factors is obtained. According to the failure mechanism discussion, the calculate results can be accepted. This method can be used to analyze corrosion data in complicated environments.

Key words: LY12CZ; full immersion zone; tide zone; corrosion

LY12CZ 是飞机上应用最广泛的结构材料之一, 常用于蒙皮、翼肋、隔框等受力构件^[1]。LY12CZ 的寿命决定着飞机易腐蚀部位的寿命, 而飞机易腐蚀部位准确定寿是我国军机目前急需解决的一个问题。飞机定寿是一个复杂的系统工程, 需要考虑飞机的飞行强度、受力状况、停放环境等各种因素的影响。其中环境的多样性和复杂性使材料的耐腐蚀性随之发生相应的变化。比如在厦门海域的 LY12CZ 试样, 要受到海洋环境如盐度、溶解氧等因素和气象环境如气温、降雨量等因素的作用。全浸区的海洋环境是试样所在的局部环境, 对腐蚀直接起作用; 潮差区的试样则受海洋环境和气象环境共同的影响, 要将二者综合起来考虑。灰色理论用于信息不完全、不太明朗的体系的数据分析^[2], 比较适合分析海洋各因素对 LY12CZ 腐蚀的影响。本工作利用灰色理论中灰色关联分析的方法分析多种环境因素对腐蚀的影响, 得出它们对腐蚀影响的排序, 然后再从机理上加以分析。

1 环境因素分析对腐蚀的影响

灰色关联分析是一种多因素统计分析方法, 本工作利用灰关联度 (γ) 的大小来描述腐蚀结果与环境因素间的关联强弱关系。灰关联度大于 0.6^[3], 则此环境因素对腐蚀的影响较显著。灰色关联分析步骤: 确定比较数列 (各种环境因素数据列) 和参考数列 (腐蚀

数据列) → 将量纲不相同的数据列初始化 (消除误差, 本工作采用均值化) → 求出灰关联系数 → 求出灰关联度 → 按灰关联度大小排序。

1983 年底开始, 在厦门海域进行了 LY12CZ (含包铝层, 下同) 挂片腐蚀试验。根据材料的使用情况, 选取厦门全浸区和潮差区 LY12CZ 腐蚀数据及相对应的自然环境数据进行灰色关联分析, 求得灰关联度。LY12CZ 的腐蚀数据包括平均腐蚀速度和最大点蚀深度, 对应的自然环境数据包括海洋环境因素 (水温 T_w 、盐度 Salt、溶解氧 DO——Dissolved Oxygen 和 pH 值) 和气象环境因素 (气温 T_a 、降雨量 Rainfall、日照数 Sunshine、相对湿度 RH 和平均风速 V_w)。图 1 是水温随年份的变化。

首先对收集到的数据进行均值化处理。然后对厦

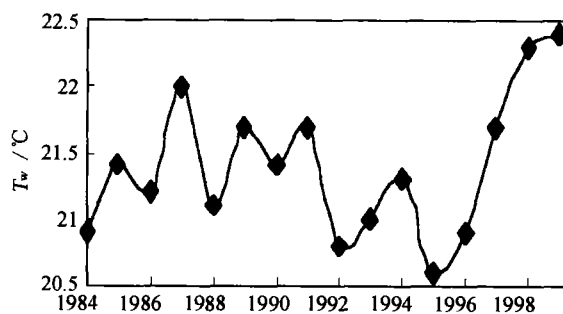


图 1 水温随年份变化图

Fig. 1 Relationship between temperature of water and time

门全浸区在短期（1 年内）和长期（16 年间）影响 LY12CZ 平均腐蚀速度 (V_{corr}) 和最大点蚀深度 (D_{max}) 的海洋环境因素进行灰色关联分析, 求得灰关联度及排序, 如图 2, 3 所示。

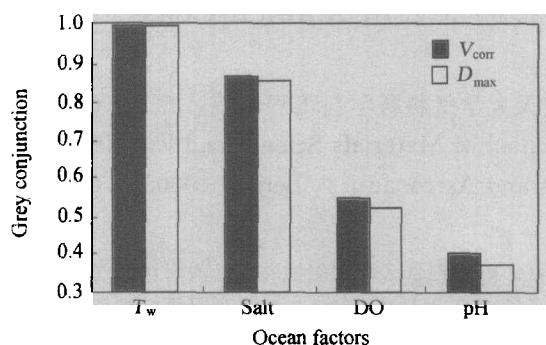


图 2 全浸区短期影响腐蚀的海洋环境因素排序
Fig. 2 Short-term effective sequence of the ocean factors on corrosion in full-immersion zone

对厦门潮差区在短期（1 年内）和长期（16 年间）影响 LY12CZ 平均腐蚀速度、最大点蚀深度的海洋、气象环境因素分别进行灰色关联分析, 得到灰关联度及排序, 如表 1 所示。

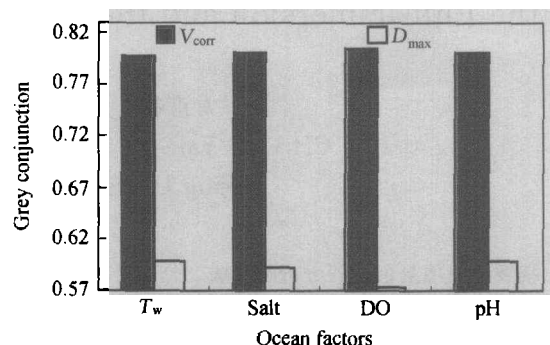


图 3 全浸区长期影响腐蚀的海洋环境因素排序
Fig. 3 Long-term effective sequence of the ocean factors on corrosion in full-immersion zone

短期影响全浸区 LY12CZ 平均腐蚀速度和最大点蚀深度最主要的海洋环境因素都是水温, 长期影响全浸区 LY12CZ 平均腐蚀速度和最大点蚀深度最主要的海洋环境因素分别是溶解氧和水温。

短期影响潮差区 LY12CZ 平均腐蚀速度和最大点蚀深度最主要的海洋环境因素分别是溶解氧和水温, 长期影响潮差区 LY12CZ 平均腐蚀速度和最大点蚀深度最主要的海洋环境因素分别是溶解氧和盐度。

表 1 LY12CZ 在厦门潮差区的灰色关联分析

Table 1 Grey relevancy of the tide zone of LY12CZ in Xiamen

Corrosion Environment factors		Short-term				Long-term			
		V_{corr}		D_{max}		V_{corr}		D_{max}	
		γ	Seque- nce	γ	Seque- nce	γ	Seque- nce	γ	Seque- nce
Ocean factors	T_w	0.4350	—	1.0000	1	0.6158	2	0.6400	3
	Salt	0.5055	—	0.8574	2	0.5859	—	0.6600	1
	DO	1.0000	1	0.5313	—	0.6612	1	0.6222	4
	pH	0.4172	—	0.3836	—	0.6116	3	0.6413	2
Atmosphere factors	T_a	0.6504	3	0.9301	2	0.6794	4	0.6609	2
	Rainfall	0.5592	—	0.9126	3	0.5837	—	0.6456	4
	Sunshine	0.6196	4	1.0000	1	0.7284	2	0.6571	3
	RH	0.6680	2	0.3465	—	0.6906	3	0.6626	1
	V_w	1.0000	1	0.6236	4	0.7865	1	0.5956	—

短期影响潮差区 LY12CZ 平均腐蚀速度和最大点蚀深度最主要的气象环境因素分别是平均风速和日照数, 长期影响潮差区 LY12CZ 平均腐蚀速度和最大点蚀深度最主要的气象环境因素分别是平均风速和相对湿度。

2 结果与讨论

海水环境和海水腐蚀是氧去极化过程^[4], 过程的

快慢取决于氧的扩散速度。海水中含有大量的氯离子, 是海水中盐度的主要成分, 使 LY12CZ 的钝化膜遭破坏而发生局部腐蚀。

2.1 全浸区腐蚀数据灰色关联分析结果讨论

全浸区的 LY12CZ 试样以塑料隔套固定暴露在平均低潮位以下 1~1.8m 之间^[5]。因此, 海洋环境成为直接影响 LY12CZ 腐蚀的局部环境, 气象因素则不直接影响腐蚀, 故未进行灰色关联分析。

对于 LY12CZ 在厦门海域全浸区平均腐蚀速度来说,海水温度升高,会增加阴极、阳极过程反应速度,同时也使得氧扩散速度加快,海水电导增大,这些将加速腐蚀进程;而海水温度升高使得海水溶解氧含量降低,这又可能减缓铝合金的腐蚀。铝合金为可钝化金属,水温升高意味着钝化膜稳定性下降,点蚀倾向增加、局部腐蚀可能性增加。在一年中水温较高的 7 月、8 月、9 月三个月中,投放试样的腐蚀速度与一年的腐蚀速度接近,所以水温对短期腐蚀影响最大。由于水温逐年波动不大,对长周期腐蚀试验影响不明显^[6],因此在长期影响 LY12CZ 平均腐蚀速度的海洋环境因素中水温的影响退居最末位,溶解氧则起到最重要的影响。

长期影响 LY12CZ 平均腐蚀速度的最显著海洋环境因素是溶解氧。由于铝合金在海水中的腐蚀属于氧去极化腐蚀^[6],氧是 LY12CZ 电化学腐蚀过程中阴极反应的去极化剂。它在微电池阴极区不断反应,产生很强的阴极去极化作用,微电池阳极区 LY12CZ 基体不断溶解。其电极反应如下。

阳极: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

阴极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

对于长时间全浸区暴露试验,试样表面被锈层及生物层覆盖,氧到达金属基体的传质很困难,导致极限扩散层厚度增大^[7],腐蚀过程受氧的浓差极化控制。所以海水中溶解氧的含量是影响海水全浸区平均腐蚀速度的重要因素。

对于最大点蚀深度来说,短期内最大的海洋环境影响因素也是水温,其次就是盐度。水温升高可以引起海水盐度增加,导致临界点蚀电位负移^[7],最终导致腐蚀电位高于临界点蚀电位,引起点蚀形核、产生并发展局部腐蚀。长期影响 LY12CZ 最大点蚀深度的海洋环境因素分别是水温和 pH 值。在长期的腐蚀试验中,影响腐蚀的因素有可能波动,最终的结果就可能表现为多种因素的综合作用。

2.2 潮差区腐蚀数据灰色关联分析结果讨论

厦门海域潮差区为规则半日潮,平均潮差 3.9m。试样用塑料隔套固定,暴露在平均中潮位^[8]。在较高的潮位时,LY12CZ 试样相当于处在全浸区,这时海洋环境因素是主要影响因素,气象环境因素是次要影响因素;当潮位较低时,LY12CZ 试样又相当于暴露在海洋大气中,气象环境因素是主要影响因素,海洋环境因素是次要影响因素。潮起潮落,潮差区的 LY12CZ 在海水的“干湿”交替中发生腐蚀。

对于平均腐蚀速度,短期内影响 LY12CZ 平均腐蚀速度最大的海洋因素是溶解氧,气象因素是平均风速、相对湿度、气温和日照数。低潮位时试样暴露在

海洋大气中,供氧充分;平均风速和气温较高、日照数较大可能带走试样表面水分,使得海水中的盐分凝结成为主要成分是氯化钠的海盐颗粒。由于氯化钠具有吸湿性及增大液膜电导的作用,LY12CZ 本身又对氯离子非常敏感,造成试样表面有海盐粒子的地方腐蚀大大加重。涨潮时试样浸在海水中,溶解氧再次成为影响平均腐蚀速度的重要因素。

长期腐蚀与短期腐蚀情况有类似之处,海洋因素在溶解氧后面增加了水温、pH 值的影响,气象因素影响顺序变为平均风速、日照数、相对湿度和气温。水温和溶解氧之间相互关联,但是长周期的腐蚀试验中温度对腐蚀的影响不明显,试样表面锈层等覆盖物阻碍氧传质过程而凸现出溶解氧对平均腐蚀速度的作用。厦门海域 pH 值在 8.1~8.2 之间,变化不大,远没有含氧量对腐蚀的影响大^[6]。就气象因素而言,平均风速、日照数、相对湿度和气温的交互作用使得 LY12CZ 的表面状态不断随着它们的强弱改变而改变,对腐蚀产生综合影响。

对于最大点蚀深度,短期内影响 LY12CZ 最大点蚀深度的海洋因素是水温和盐度,气象因素是日照数、气温、降雨量和平均风速。雨水沾湿暴露在海洋大气中试样表面,冲刷 LY12CZ 试样表面钝化膜而促进腐蚀,同时保证了电化学腐蚀发生的条件;但另一方面雨水又能冲掉 LY12CZ 试样表面尘埃、海盐颗粒等腐蚀性物质,在一定程度上减缓腐蚀。长期影响 LY12CZ 最大点蚀深度的海洋因素是盐度、pH 值、水温和溶解氧,气象因素是相对湿度、气温、日照数和降雨量。盐度的变化无论从短期还是长期,对局部腐蚀都有很大的影响。潮差区试样所在地如果阳光照射充足,则蒸发了水分的海盐颗粒增加了试样表面氯离子含量即加重了局部腐蚀;如果阳光照射不足或试样的背光面,当试样暴露在海洋大气里,试样表面残留的海水较难在短时间内完全蒸发,那么在海水慢慢蒸发的过程中,试样表面水膜中的盐度不断增大,如前所述,这将最终导致腐蚀电位高于临界点蚀电位,引起点蚀形核、产生并发展局部腐蚀。

3 结论

(1) 海水腐蚀影响因素众多,相互关系复杂。灰色关联分析能较好地分析各因素对 LY12CZ 海水腐蚀的影响并将其排序,是比较适合的数学工具。通过灰色关联分析的方法得到厦门海域全浸区和潮差区的海洋和气象环境因素对 LY12CZ 腐蚀的重要影响因素。

(2) 全浸区短期内影响 LY12CZ 平均腐蚀速度和最大点蚀深度的最主要海洋因素都是水温。长期情

(下转第 45 页)

推算构件的剩余寿命。

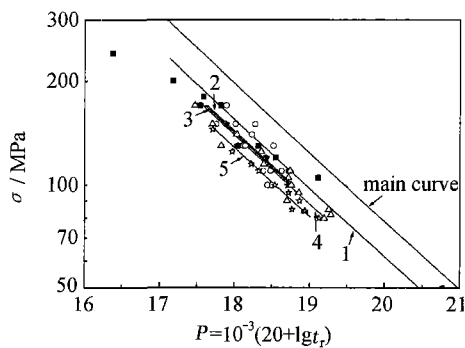


图2 Cr5Mo 钢持久性能曲线

Fig. 2 Creep-rupture strength curves of Cr5Mo steel

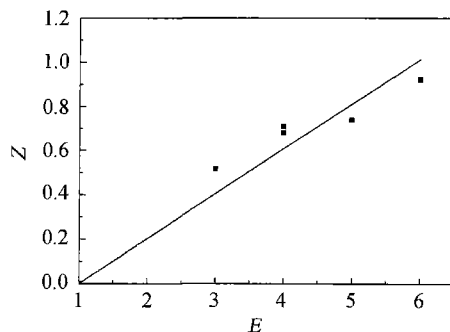


图3 Z 参数与球化等级的关系

Fig. 3 Relationship between Z parameter and microstructure degradation

4 结论

(1) 针对加热炉管常用珠光体耐热钢开发了 FES-DP 高温管线安全评估决策支持系统。

(2) 在分析多项式拟合 LM 参数和应力之间的函数关系利弊的基础上, 提出用以下公式表示平行于 Cr5Mo 钢持久性能主曲线的曲线族: $P = 29.608 - Z - 5.085 \lg \sigma$ 。其中 Z 参数表征了曲线偏移主曲线的位置, 同时表征了相关材料持久性能的变化。

(3) 建立了 Cr5Mo 钢的 Z 参数与组织劣化程度之间的关系: $Z = 0.203 (E - 1)$, 因此, 可以通过对构件组织的评定来定量预测构件的剩余寿命。

参考文献

- [1] 周顺深. 低合金耐热钢 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1976. 116—133.
- [2] 涂善东, 戴树和. 高温过程设备的寿命评价技术进展 [J]. 压力容器, 1996, 13 (2): 151—158.
- [3] 李耀君, 刘树涛, 郝振亚. 高温锅炉管寿命预测技术及其应用 [J]. 热力发电, 1996, 5: 50—53.
- [4] 王富岗, 李德俊, 祝苏明, 等. 转化炉对流段运行状态评估的 TMP 方法 [J]. 大氮肥, 1994, 2: 109—114.
- [5] DL/T 773—2001, 火电厂用 12Cr1MoV 钢球化评级标准 [S].
- [6] DL/T 786—2001, 碳石墨球化检验及评级标准 [S].

- [7] A S Jovanovic, K Maile. Int J Pres Ves & Piping, 1996, 66: 367—379.
- [8] 刘荣藻. 低合金耐热钢的强化机理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981. 12—18.
- [9] F R Larson and J Miller. Trans ASME, 1952, 74: 765—781.
- [10] R W Evans, J D Parker and B Wilshire. Int J Pres Ves & Piping, 1992, 50: 147—160.
- [11] 魏铁铮, 谢英柏. 锅炉高温受热部件的计算方法 [J]. 动力工程, 2000, 20 (1): 528—530.

收稿日期: 2003-02-28; 修订日期: 2003-09-10

作者简介: 谢守明 (1971-), 男, 在读硕士, 研究方向为珠光体耐热钢的寿命评估, 联系地址: 大连理工大学材料工程系 赵杰转 (116024)。

* * * * *

(上接第 39 页)

况下影响平均腐蚀速度的最主要海洋环境因素是溶解氧; 而影响最大点蚀深度的最主要海洋环境因素是水温。

(3) 潮差区短期内影响 LY12CZ 平均腐蚀速度的最主要海洋环境因素是溶解氧, 气象因素是平均风速; 影响最大点蚀深度的最主要海洋环境因素是水温, 气象因素是日照数。长期情况下, 影响 LY12CZ 平均腐蚀速度的最主要海洋环境因素是溶解氧, 气象因素是平均风速, 影响最大点蚀深度的最主要海洋环境因素是盐度, 气象因素是相对湿度。

致谢: 感谢国家自然科学基金委员会材料环境腐蚀网站办公室和北京航空材料研究院提供的部分数据。

参考文献

- [1] 虞莲莲. 实用有色金属材料手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [2] 邓聚龙. 灰色预测与决策 [M]. 湖北: 华中理工大学出版社, 1992.
- [3] 傅立. 灰色系统理论及其应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1992.
- [4] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理 [M]. 北京: 航空工业出版社, 1993.
- [5] 黄桂桥. 铝合金在海洋环境中的腐蚀研究 (II) ——海水全浸区 16 年暴露试验总结 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23 (2): 47—50.
- [6] 侯保荣, 等. 海洋腐蚀环境理论及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [7] 陈卓元, 等. 东海、南海海域海洋环境因素研究 [J]. 腐蚀与防护, 2000, 21 (6): 248—251.
- [8] 黄桂桥. 铝合金在海洋环境中的腐蚀研究 (I) ——海水潮汐区 16 年暴露试验总结 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23 (1): 18—20.

基金项目: 国防军工环境试验与观测“十五”计划重点项目 (HD-HI32001D001)。

收稿日期: 2003-07-28; 修订日期: 2003-08-18

作者简介: 常彦衍 (1978-), 女, 硕士生。研究方向为腐蚀失效分析, 联系地址: 北京航空航天大学一系八研 (100083)。