

船用钢需钠弧菌附着腐蚀电化学噪声特征分析

范春华 李国祥 刘伯洋 吴钱林 钟 宁 尹衍升

(上海海事大学海洋科学与工程学院, 上海, 201306)

摘要:选取船用钢板 DH34 为研究对象, 将试验钢板浸泡于需钠弧菌培养液中和无菌培养液中进行腐蚀试验, 对比分析了该材料在需钠弧菌培养液中的腐蚀特征。采用扫描电镜观察腐蚀形貌, 结果表明在需钠弧菌培养液中试样发生局部点蚀, 而在无菌培养液中则为全面腐蚀。对腐蚀过程进行了噪声电压和噪声电流的采集, 时域和频域分析表明: 在有需钠弧菌的培养液中, 电压噪声功率谱的高频斜率高于 -20 dB/dec, 截止频率大于 0.2 Hz, 起始两天噪声的点蚀指数接近于 1; 而在无菌的培养液中, 电压噪声功率谱的高频斜率小于 -20 dB/dec, 截止频率低于 0.2 Hz。需钠弧菌的培养液中噪声电阻值高于无菌培养液中噪声电阻值。点蚀指数、噪声功率谱密度的高频斜率和截止频率可用于判断需钠弧菌附着时船用钢板 DH34 的腐蚀行为。

关键词:微生物腐蚀; 需钠弧菌; 电化学噪声

中图分类号: TG172.5

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2016)01-0081-06

Analysis of Electrochemical Noise Characteristics Arising from Hull Steel Corrosion Induced by *Vibrio Natriegens*

Fan Chunhua, Li Guoxiang, Liu Boyang, Wu Qianlin, Zhong Ning, Yin Yansheng

(Ocean Science and Engineering College, Shanghai Maritime University, Shanghai, 201306, China)

Abstract: The corrosion characteristics of hull steel DH34 exposed in the *Vibrio natriegens* culture solution and the sterilized culture solution are studied through scanning electron microscope (SEM) and electrochemical noise analysis (ENA). The pitting of hull steel is developed in *Vibrio natriegens* solution while the general corrosion is developed in sterilized culture solution. ENA results show that the pitting index values are near to 1 on the first two days in *Vibrio natriegens* culture solution. The slop of potential noise power density spectrum (PDS) on high frequency scale is higher than -20 dB/dec and the cut-off frequency is higher than 0.2 Hz in *Vibrio natriegens* culture solution, while the slop is lower than -20 dB/dec and the cut-off frequency is lower than 0.2 Hz in sterilized culture solution. The noise resistance in *Vibrio natriegens* culture solution is higher than that in sterilized culture solution. The pitting index, PDS slop on high frequency scale and cut-off frequency can be applied to the corrosion behavior analysis induced by *Vibrio natriegens*.

Key words: microorganism induced corrosion; *Vibrio natriegens*; electrochemical noise

基金项目:国家重点基础研究发展计划(“九七三”计划)(2014CB643306)资助项目;上海市交叉学科研究生拔尖创新人才培养平台建设资助项目;上海海事大学校基金(20110047)资助项目。

收稿日期: 2015-04-19; **修订日期:** 2015-07-10

通信作者: 尹衍升, 男, 教授, E-mail: ysyin@shmtu.edu.cn。

引用格式: 范春华, 李国祥, 刘伯洋, 等. 船用钢需钠弧菌附着腐蚀电化学噪声特征分析[J]. 南京航空航天大学学报, 2016, 48(1): 81-86. Fan Chunhua, Li Guoxiang, Liu Boyang, et al. Analysis of electrochemical noise characteristics arising from hull steel corrosion induced by *Vibrio natriegens*[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2016, 48(1): 81-86.

在海洋石油勘探与开采、油气管道运输、船舶、核电、水电及水处理等工业领域,因微生物引起的腐蚀造成巨大的经济损失。统计分析表明,对管道而言,约 50%的腐蚀失效和微生物有关^[1],而在所有的金属腐蚀破坏里面,有 20%是由微生物所导致的^[2]。2002 年,美国腐蚀损失调查表明,腐蚀损失占其 GDP 的 3.1%。对腐蚀机理的研究有助于人们了解腐蚀的根本原因,而对腐蚀过程中电化学参数的检测与分析则使得人们仅通过电化学测试方法就能了解腐蚀的类型、腐蚀的速率等,如通过极化曲线、交流阻抗谱的测试可对不同制备工艺或不同组分的无机、有机涂层的耐蚀性能进行研究^[3-4]。在诸多的电化学测试方法中,电化学噪声测试技术在不提供外加电压或电流激励的情况下即可对电极的电位、电流噪声进行采集,测量过程中不会对微生物的生长繁殖及表面状态产生干扰,可长时间连续在线监测,是一种非常有利于微生物腐蚀研究的测量方法。如通过电化学噪声电阻、局部腐蚀因子和噪声功率谱的分析,可判断微生物参与时是否发生点蚀、评估生物抑制剂添加对微生物腐蚀的抑制效果等^[5-8]。需钠弧菌广泛存在于近岸海水及其沉积物中,是一种喜盐、兼性厌氧固氮菌。研究表明,该菌的附着会影响不锈钢和 SAE 1018 碳钢的腐蚀行为^[9-10]。由于该菌在江河流域的广泛分布,本文选择船用钢板 DH34 为实验对象,考察了需钠弧菌附着时该材料的腐蚀行为,通过对腐蚀过程中电化学噪声数据的采集与统计分析,探讨了该菌附着后噪声数据的时域、频域特征与腐蚀行为的关系。

1 实验方法

1.1 试样制备

将实验钢板用线切割机床按 10 mm×10 mm×2 mm 尺寸进行切割。切割完毕后清洗干净,用铜导线焊接至试样的一面,而后用环氧树脂将试样的非研究面及铜导线涂敷封装,只露出 10 mm×10 mm 的一面,待树脂固化后依次采用 260#,400#,600# 砂纸将未封装的一面打磨平整,放置于丙酮溶液中超声清洗,取出用电吹风干燥后放置于干燥皿内待用。实验用船用钢板材料牌号为 DH34,其组成成分如表 1 所示。

表 1 船用钢 DH34 化学成分

Tab. 1 Chemical composition of hull steel DH34

元素	wt%							
	C	Si	Mn	P	S	Nb	Ni	Cu
含量	0.056 6	0.191	1.469	0.008 5	0.001 3	0.018 9	0.662	0.198

1.2 需钠弧菌培养

实验所用需钠弧菌菌种取自青岛海域,将不锈钢挂片浸泡于青岛海水中 15 d 后取出,刮取附着物在室温下培养富集,分离纯化后经 16SrDNA 分子鉴定。细菌培养液配方为:取纯水添加盐卤配制盐度为 3.2%的人工海水,每 1 L 人工海水中添加 FePO₄ 0.05 g,蛋白胨 5 g,琼脂 15 g,酵母汁 1 g,充分溶解后放入高温压力灭菌锅在 120 ℃条件下灭菌 20 min,待冷却后在无菌操作台接入菌种。

1.3 电化学噪声测试

菌种接入培养液中 1 d 后,将试样浸泡于细菌培养液中,每隔一段时间对电化学噪声信号进行监测,监测时间为 1 200 s。电化学实验在 AutoLab 电化学工作站上进行,试样采用三电极测试系统,参比电极为 Ag/AgCl 甘汞电极,对电极为相同材料、相同暴露面积的试样,测试时将容器放置于屏蔽箱中,开路状态下进行电化学噪声采集,采样频率为 5 Hz。

1.4 腐蚀形貌观测

场发射扫描电子显微镜 SM7500F 用于试样表面微生物附着及腐蚀后表面形貌观察。在观察微生物附着形貌前,试样需用 25%的戊二醛溶液浸泡固定 4 h,而后分别用 5%,20%,50%,70%,90%,100%浓度的酒精逐级脱水并干燥。由于附着的微生物膜妨碍了试样腐蚀形貌的观察,在观察腐蚀形貌前要将试样置于无水乙醇溶液中超声清洗 30 min。

作为对比,部分试样浸泡于未接菌种的灭菌培养液中,相应地进行电化学噪声测试和腐蚀形貌观察。

2 实验结果及讨论

2.1 腐蚀形貌分析

图 1 为浸泡于培养液中 8 d 后的细菌附着形貌及超声清洗后的腐蚀形貌。

试样浸泡于有菌与无菌培养液中形貌表明,浸泡于有菌培养液中的试样出现了明显的点蚀(图 1(b)),而在无菌培养液中未观察到点蚀(图 1(c))。如图 1(a)所示,未超声清洗前金属表面附着了大量团簇的菌落,附着不均匀,图 1(a)-A 处所示无细菌附着,图 1(a)-B 处所示为稀疏的菌落,而图 1(a)-C 处所示为致密的菌落。将附着微生物菌落的试样超声清洗后,观察到点蚀,如图 1(b)所示。微生物的不均匀附着将导致整个金属表面处于不均匀的腐蚀环境,如微生物的新陈代谢可能引起局

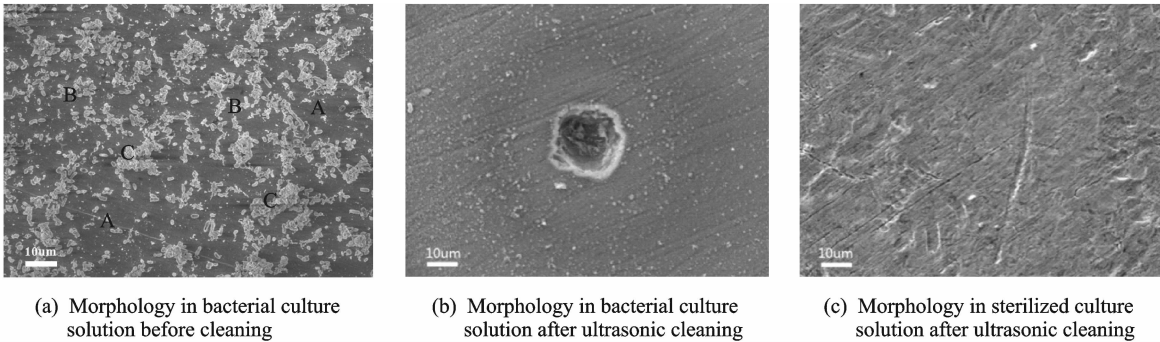


图 1 浸泡于菌液中 8 d 后试样表面形貌及超声清洗后的腐蚀形貌

Fig. 1 Morphologies of coupons immersed in bacterial culture solution for 8 days and morphologies after ultrasonic cleaning

部 PH 值的降低,微生物菌落会阻碍氧的扩散导致氧浓差电池的形成,这就使得在致密菌落处形成局部的阳极,加速该区域的腐蚀,从而造成点蚀。

2.2 电化学噪声统计特征分析

图 2 所示为浸泡于需钠弧菌溶液中 1 d 后所测得的原始数据及经多项式拟合去除直流漂移值后的噪声数据。

图 3 为试样在有菌培养液和无菌培养液中浸泡不同时间后的点蚀指数(Pitting index, PI)值。

通常,点蚀指数 PI 定义如下

$$PI = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (i_j - \bar{i})^2}{\sum_{j=1}^N i_j^2}} \tag{1}$$

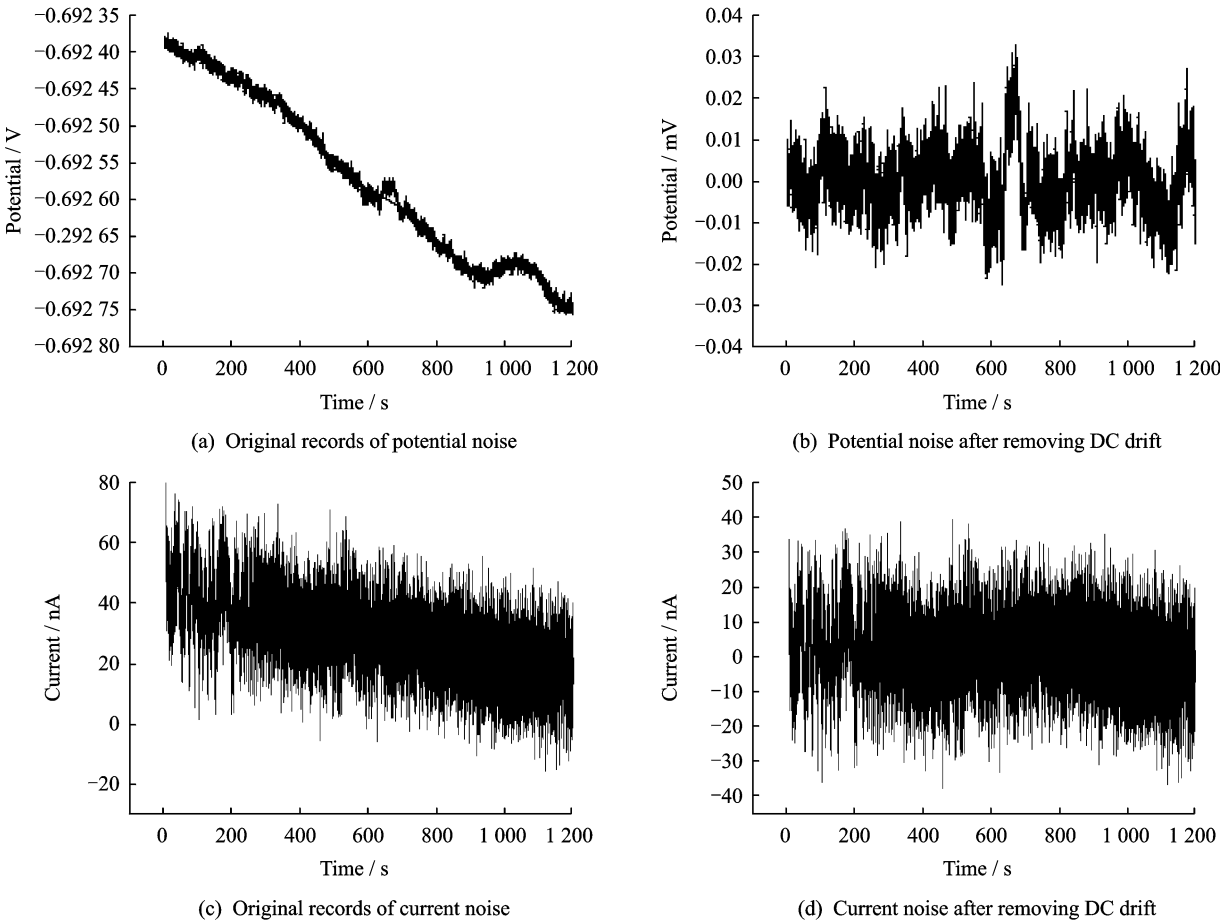


图 2 试样在细菌培养液浸泡 1 天后测得的原始信号及去除直流漂移后的噪声数据

Fig. 2 Noise original records of sampler immersed in *Vibrio natriegens* medium for 1 d and processed records after removing DC drift

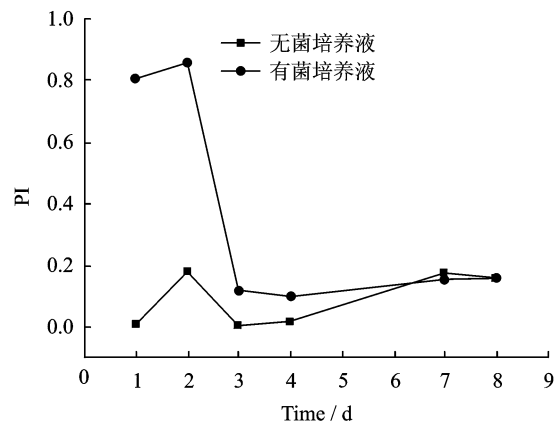


图 3 试样在有菌培养液和无菌培养液中浸泡不同时间后的点蚀指数

Fig. 3 Evolution of localization index exposed in *Vibrio natriegens* medium and sterilization medium for different time

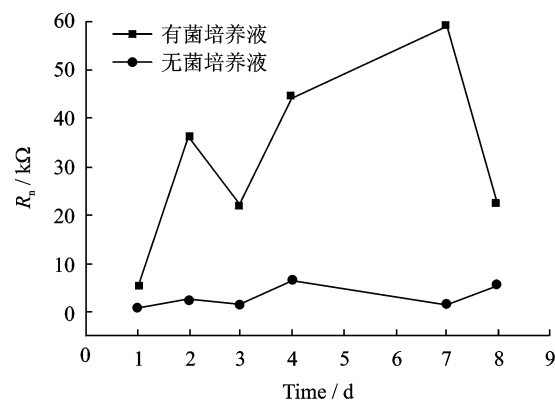


图 4 试样在有菌培养液和无菌培养液中浸泡不同时间后的噪声电阻值

Fig. 4 Evolution of noise resistance exposed in *Vibrio natriegens* medium and sterilization medium for different time

式中: i_j 为测量的第 j 个噪声电流数据; \bar{i} 为所测噪声电流数据的平均值。根据 PI 的定义, 其取值区间为 0~1, 当其值小于 0.05 时, 发生的腐蚀类型为均匀腐蚀或发生钝化, 当其值在 0.05~0.1 之间时, 表示同时发生了局部腐蚀和均匀腐蚀, 当其值大于 0.1 时, 认为有明显的局部腐蚀发生^[11]。如图 3, 在菌液中浸泡 1 天后 PI 值为 0.81, 浸泡 2 天后 PI 达到最大值 0.87, 第 3 天降至 0.12, 第 7 天 PI 值为 0.16; 在无菌培养液中浸泡后测得的 PI 值第 1 天为 0.01, 第 2 天为 0.178, 第 3 天为 0.001, 第 7 天为 0.17。腐蚀形貌表明, 试样在需钠弧菌培养液中出现了明显的点蚀, 在无菌培养液中为均匀腐蚀。由于在需钠弧菌溶液中 PI 值均大于 0.1, 这和点蚀形貌特征是相符的, 但在无菌培养液中亦出现了 PI 大于 0.1 的情况。因此, 采用 PI 值判断腐蚀类型时需谨慎, 但在当 PI 值接近于 1 或者非常接近于 0 时具有指导意义。

图 4 为试样在有菌培养液和无菌培养液中浸泡不同时间后的噪声电阻值。噪声电阻为电压噪声标准偏差与电流噪声标准偏差的比值, 如式(2)所示

$$R_n = \frac{S_v}{S_i} \tag{2}$$

式中: R_n 为噪声电阻; S_v 为电压噪声标准差; S_i 为电流噪声标准差。噪声电阻值和腐蚀电流的值成反比关系, 可用于均匀腐蚀速率的度量。如图 4 所示, 在有菌培养液中的噪声电阻比无菌培养液的噪声电阻值大, 说明附着的菌落可能引起噪声电阻的

增大, 噪声电阻值较大幅度地变动则和菌落的动态附着和脱落过程相关, 但由于需钠弧菌附着后腐蚀方式有所改变, 不能简单地根据噪声电阻值的增大就认为需钠弧菌的附着减小了腐蚀速率, 噪声电阻增大的原因也需进一步研究。

2.3 电化学噪声频域特征分析

图 5 为在有菌培养液和无菌培养液中浸泡不同时间后试样的电化学电压噪声功率谱密度曲线。

如图 5 所示, 电压功率谱密度曲线为原始电压噪声信号经多项式拟合, 去除直流漂移值后加矩形窗口函数, 经傅里叶变换后获得, 数据处理采用 Nova 软件完成。对高频线性倾斜部分和水平部分进行直线拟合, 获得高频斜率 k 和截止频率 f_z , 如表 2 所示。

一般而言, PDS 曲线的高频倾斜段的变化快慢可用于区分不同类型的腐蚀^[11], 变化越平缓, 则电极越有可能发生孔蚀现象, 变化越快(即倾斜段坡度越大、越陡峭), 则电极表面可能处于钝化或均匀腐蚀状态。如 Uruchurtu 等指出, 电极表面发生腐蚀时, 如果其电位噪声的 PDS 曲线的高频线性段斜率等于或大于 -20 dB/dec, 则电极发生孔蚀现象, 小于 -20 dB/dec 甚至小于 -40 dB/dec 时, 则发生均匀腐蚀^[12]。而 Searson 研究结果则表明, 曲线的高频线性斜率高于 -20 dB/dec 时, 电极发生孔蚀, 低于 -40 dB/dec 时, 电极发生均匀腐蚀^[13]。如表 2 数据所示, 浸泡于灭菌培养液中的试样, 其电压噪声功率谱高频斜率均低于 -20 dB/dec; 浸泡在有菌培养液中的试样, 其电压噪声功率谱高频斜率高于 -20 dB/dec, 结合腐蚀形

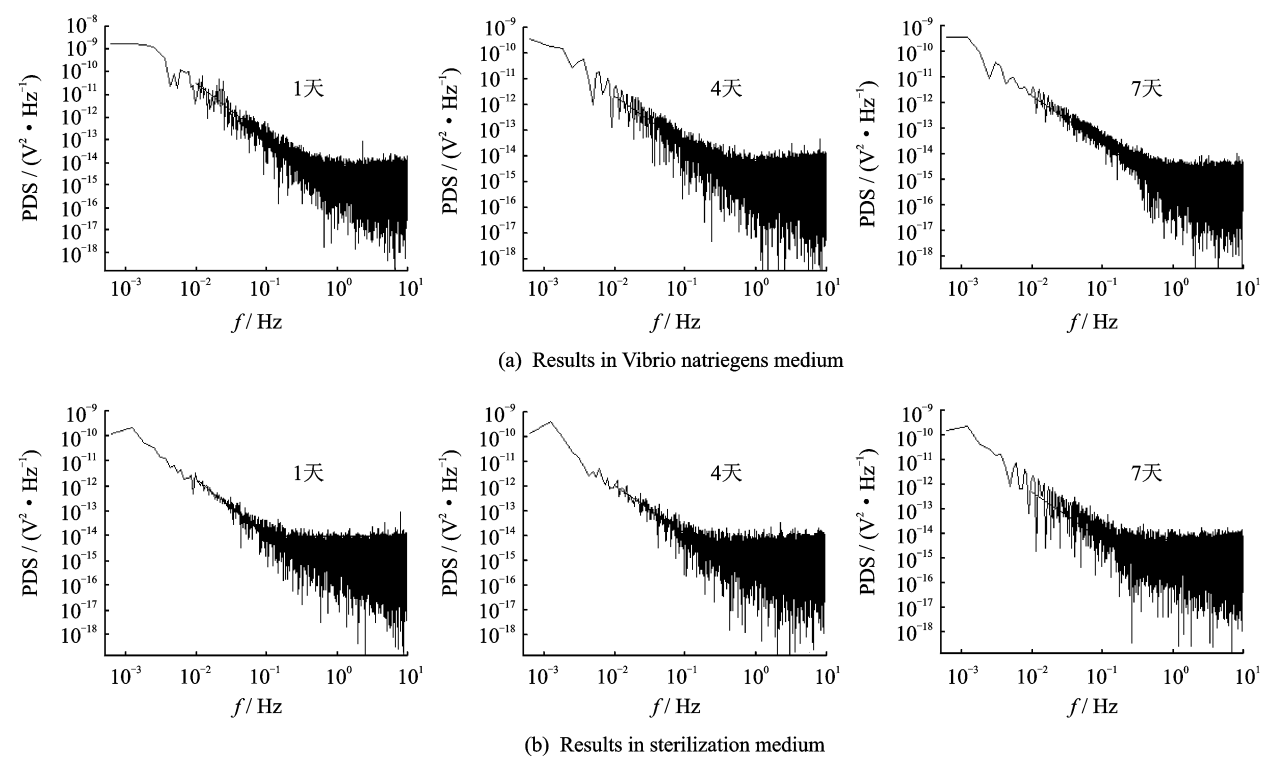


图 5 有菌培养液和无菌培养液中浸泡不同时间后的电压噪声功率谱密度曲线

Fig. 5 Sketches of PDS of measured electrochemical voltage noise after exposed in *Vibrio natriegens* medium and sterilization medium for different time

表 2 PDS 曲线高频线性部分拟合后获得的高频斜率 k 和截止频率 f_c				
浸泡时间/d	高频斜率/(db · dec ⁻¹)		截止频率/Hz	
	有菌溶液	无菌溶液	有菌溶液	无菌溶液
1	-14.8	-36.9	0.3	0.10
4	-18.0	-31.8	0.2	0.15
7	-16.3	-20.8	0.3	0.15

貌,此判据可用于判断需钠弧菌附着后的腐蚀类型。另外,浸泡于有菌培养液中试样的电压噪声功率谱的截止频率高于 0.2 Hz,而浸泡于灭菌培养液中试样的电压噪声功率谱的截止频率低于 0.2 Hz,有菌培养液中试样的电压噪声功率谱的截止频率高于灭菌培养液中试样的电压噪声功率谱的截止频率。

3 结 论

需钠弧菌在船用钢板 DH34 表面的附着导致了点蚀的产生。时域统计和频域分析表明,需钠弧菌附着时,噪声功率谱高频斜率值大于-20 db/dec,截止频率大于 0.2 Hz,电化学噪声点蚀指数

值大于 0.1;而在无菌培养液中,噪声功率谱高频斜率值低于-20 db/dec,截止频率低于 0.2 Hz。噪声功率谱和点蚀指数可用于判断需钠弧菌附着时船用钢板 DH34 的腐蚀方式。有菌培养液中的噪声电阻比无菌培养液的噪声电阻值大,由于需钠弧菌附着后材料发生点蚀,噪声电阻值的增大的原因及其与腐蚀速率的的相互关系尚需进一步的研究。

参考文献:

[1] Bibb M. Bacterial corrosion in the South African power industry. Biologically induced corrosion [M]. Dexter S C, ed. Houston, TX: National Association of Corrosion Engineers, 1986:96-101.

[2] Flemming H C. Biofouling and microbiologically influenced corrosion (MIC)—An economical and technical overview[M]. Heidelberg: Springer, 1996:5-14.

[3] 袁明,骆心怡,姚正军. Mg,RE(La,Ce)的添加对热浸镀 55%Al-Zn-1.6%Si 涂层耐蚀性影响[J]. 南京航空航天大学学报,2015,47(5):696-701.

Yuan Ming, Luo Xinyi, Yao Zhengjun. Influence of addition of Mg, RE (La,Ce) on corrosion resistance

- of hot dipping 55% Al-Zn-1.6% Si coating[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2015, 47(5): 696-701.
- [4] 马志远, 徐国跃, 谭淑娟, 等. γ 射线对低红外发射率涂层电化学腐蚀行为的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 2015, 47(5): 709-712.
- Ma Zhiyuan, Xu Guoyue, Tan Shujuan, et al. Effect of γ irradiation on electrochemical corrosion behaviour of low infrared emissivity coating[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2015, 47(5): 709-712.
- [5] Chandrasatheesh C, Jayapriya J, George R P, et al. Detection and analysis of microbiologically influenced corrosion of 316L stainless steel with electrochemical noise technique[J]. Engineering Failure Analysis, 2014(42): 133-142.
- [6] 门洪, 张丽华, 张静, 等. 硫酸盐还原菌诱导腐蚀的电化学噪声分析[J]. 化学工程, 2013, 41(2): 18-22.
- Men Hong, Zhang Lihua, Zhang Jing, et al. Electrochemical noise analysis of corrosion induced by sulfate-reducing bacteria[J]. Chemical Engineering, 2013, 41(2): 18-22.
- [7] Najiub A, Mansfeld F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) with EIS and ENA[J]. Electrochimica Acta, 2002(47): 2319-2333.
- [8] Padilla-Viveros A, Garcia-Ochoa E, Alazard D. Comparative electrochemical noise study of the corrosion process of carbon steel by the sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio alaskensis* under nutritionally rich and oligotrophic culture conditions[J]. Electrochimica Acta, 2006(51): 3841-3847.
- [9] Cheng S, Tian J, Chen S, et al. Microbially influenced corrosion of stainless steel by marine bacterium *Vibrio natriegens* (I): Corrosion behavior[J]. Mater Sci En, 2009, 29(3): 751-755.
- [10] Edgar J P, Roman C S, Ignacio G, et al. Influence of *Desulfo Vibrio* sp. Biofilm on SAE 1018 carbon steel corrosion in synthetic marine medium[J]. Corros Sci, 2007(49): 3580-3587.
- [11] Gabrielli C, Huet F, Keddam M, et al. A review of the probabilistic aspects of localized corrosion[J]. Corrosion, 1990(46): 266-278.
- [12] Uruchurtu J C, Dawson J L. Noise analysis of pure aluminum under different pitting conditions[J]. Corrosion, 1987(43): 19-25.
- [13] Searson P C, Dawson J L. Analysis of electrochemical noise generated by corroding electrodes under open circuit conditions[J]. J Electrochem Soc, 1988 (135): 1908-1915.

