

微生物影响下不锈钢焊缝的腐蚀机理*

陈志刚 凌云

(江苏理工大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

P. Guempel M. Kasser

(Industrial University of Konstance, Konstance, Germany)

摘 要 从水化学、材料表面特征及微生物种类 3 方面研究了不锈钢 304L 焊缝微生物腐蚀。用微生物腐蚀实验台测量了试样的开路电位, 结果表明, 在有微生物的水介质中的试样产生了电位升, 而无微生物的水介质中的试样没有电位升。当微生物腐蚀发生时, 电位急剧下降。在几种焊接缺陷中, 金黄色回火膜对微生物腐蚀最敏感。研究表明, 当水中 Cl^- 含量较高时, 容易发生微生物腐蚀。用 SEM 对点蚀坑进行了观察, 并用 EDXA 分析了部分腐蚀产物。微生物分析在腐蚀试样与未腐蚀试样表面最明显的区别是 Mn-Fe 氧化菌的数量。

关键词 微生物腐蚀, 不锈钢, 焊缝, 电位升

中图分类号 TG172.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)07-0741-04

MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION ON WELD OF STAINLESS STEEL

CHEN Zhigang, LING Yun

Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212013

P. Guempel, M. Kasser

Industrial University of Konstance, Konstance, Germany

Correspondent: CHEN Zhigang, professor, Tel: (0511)8780191, Fax: (0511)8791739,

E-mail: czg@jsust.edu.cn

Manuscript received 2000-11-14, in revised form 2001-02-26

ABSTRACT The influence of welding defects, water compositions and microbiological species on MIC (microbiologically influenced corrosion) was studied. The open circuit potential (OCP) was measured during MIC test. It was found that OCP shifted to a higher level when the system was inoculated with bacteria and it decreased dramatically when MIC started. As a contrast, the OCP kept stable in the system without bacteria. Among a series of welding defects the golden heat tint was found to be the most susceptible to MIC. It was found that pitting corrosion happened when Cl^- content in the water was high. The tubercles over pitting were observed with SEM. Some elements inside of the tubercles were measured with EDXA. Microbiological analysis of a corroded and a non-corroded samples revealed the significant difference to be number of the Mn-Fe oxidizing bacteria between them.

KEY WORDS microbiologically influenced corrosion (MIC), stainless steel, weld, open circuit potential shift

随着不锈钢在工业中的广泛应用, 不锈钢的微生物腐蚀越来越受到关注。在生产中出现了许多由于微生物影响导致不锈钢材料出现点蚀而遭受破坏的例子^[1]。

不锈钢的微生物腐蚀大多发生在焊缝和热影响区^[2],

不锈钢材料表面钝化层对其耐腐蚀性能具有重要作用。在焊接过程中产生的热应力和表面氧化等影响不锈钢表面钝化层。不锈钢焊接件, 若不进行表面处理, 受微生物影响产生点蚀的可能性会增加^[3]。生产中常对焊接工件进行表面处理(如打磨、喷丸、酸洗), 以消除这些影响。

本研究采用不锈钢焊接试样, 在不同的水介质中, 用微生物腐蚀实验台模拟工业冷却循环水进行实验。试样采用不同焊接参数, 研究不同表面对电位升的影响, 微生物

* 德国巴登-符腾堡州政府科研基金资助项目

收到初稿日期: 2000-11-14, 收到修改稿日期: 2001-02-26

作者简介: 陈志刚, 男, 1955 年生, 教授

活动对开路电位的影响, 焊接缺陷对点蚀的影响. 对腐蚀瘤用 SEM 进行了观察, 用能谱对腐蚀坑处的腐蚀产物进行了元素分析, 对腐蚀和未腐蚀的试样进行微生物分析, 并探讨微生物腐蚀的机理.

1 实验方法

1.1 试样的处理

实验采用 304L 不锈钢, 其主要化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.026, Cr 8.71, Ni 18.14, Mn < 2.00.

将 4 种焊接试样分别编号为 A, B, C, D. A 试样为焊接正常试样; B 试样形态正常, 但有金黄色氧化膜; C 试样表面有凹陷和微孔; D 试样表面有氧化点.

1.2 微生物腐蚀实验

实验在微生物腐蚀实验台中进行, 第 10 d 往循环水中加入“活性淤泥”. “活性淤泥”取自某化工厂循环水管道. 以 100 mL/h 的速度向实验台加入少量新鲜水, 水的温度为 40 °C. 每天测量试样的开路电位值. 持续测 85 d. 实验在两种不同的水介质中进行, 它们的化学成分见表 1. 实验状况见表 2.

实验前后用光学显微镜对试样进行观察, 并对点蚀形貌和腐蚀产物进行分析. 微生物腐蚀实验后, 对发生腐蚀试样经 120 °C、2 h 烘干, 试样喷金后再用 SEM 观察.

1.3 微生物分析

实验后立刻剥取试样上的生物膜进行稀释, 然后取样放入琼脂和无氧状态试管 (100 μ L) 中. 在 30 °C 时培养 3 d, 对细菌进行计数. 通过加入 $MnCl_2$ 来鉴定 Mn 氧化菌, 形成的 MnO_2 用 Mn^{4+} 鉴定剂来鉴定; 假单胞菌属用 King's A 琼脂平板计数; 硫杆菌用培养液的琼脂平板来计数. 对于能氧化氢的硫酸盐还原菌, 计数试管先用无氧试液 (100 μ L) 半充满, 再用 H_2 充满.

2 实验结果与讨论

2.1 水介质化学成分对微生物腐蚀的影响

在微生物腐蚀实验台中, 将具有不同焊接表面特征的试样分别放在水介质 No.1 和 No.2 中进行实验. 24 d

后, 试样 B4 的开路电位值剧烈下降, 未发生电位下降试样的开路电位值一直保持在 234 mV (*vs* SCE) 左右 (见图 1). 实验结束后只有试样 B4 出现了点蚀. 试样 B3 和 B4 具有同样的表面特征, 区别只是水的化学成分不同, 试样 B3 没有腐蚀, 试样 B4 有腐蚀, 可见水的化学成分对不锈钢 304L 的腐蚀有影响. 两种水的化学成分 (表 1) 主要区别是 Cl^- 浓度不同. 水介质 No.2 中 Cl^- 的浓度为 250 mg/L, 比水介质 No.1 中的 Cl^- 浓度 (5.3 mg/L) 高得多. Cl^- 能活化不锈钢的钝化层, 使不锈钢的耐腐蚀性能下降.

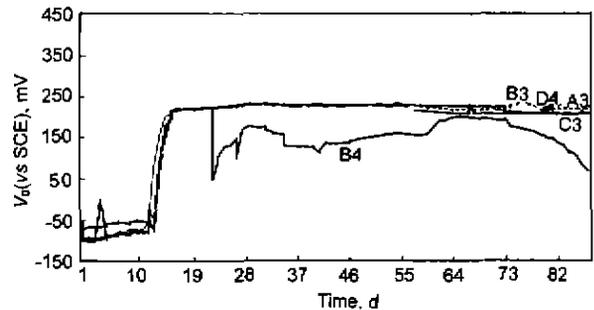


图 1 有微生物影响并在两种水介质条件下 304L 的开路电位变化曲线

Fig.1 Influence of bacteria (addition after 10 d) and water medium on open circuit potential of 304L stainless steel (samples A3, B3 and C3 in water medium No.1, samples B4 and D4 in water medium No.2)

2.2 微生物对腐蚀的影响

图 2 为具有不同焊接表面特征的试样在微生物腐蚀实验台中开路电位值的测量结果 (为进行对比, 亦选择了无微生物腐蚀的 B2 试样). “活性淤泥”加入前 (<10 d), 试样的开路电位值相似, V_0 (*vs* SCE) 在 -100 mV 附近; 加入“活性淤泥”后第 10—17 d, 试样的开路电位值逐渐上升. 显然, 试样的开路电位值的上升与细菌的活

表 1 水的化学成分
Table 1 Chemical composition of the water

Water medium No.	Composition, mg/L									pH
	O ₂	Ca	K	Mg	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	
1	10.0	49.0	1.3	8.0	5.3	33.4	4.6	0.005	0.07	8.0
2	9.0	55.0	5.0	7.0	250.0	35.0	9.0	0.030	0.30	7.9

表 2 实验分组情况
Table 2 Test condition

Group No.	Sample	Water medium No.	Temperature, °C	Bacteria
1	A1, B1, C1, D1	1	40	Without
2	A2, B2, C2, D2	2	40	Without
3	A3, B3, C3, D3	1	40	Adding
4	A4, B4, C4, D4	2	40	Adding

动有关。生物学检验显示,生物膜中含有大量的 Mn-Fe 氧化菌,它们可能与电位上升有关。

由图 2 可见,试样开路电位值上升阶段的斜率相近,不同的是产生电位升延迟的时间不同。

在微生物的影响下,不锈钢的开路电位值上升(图 3),一旦进入 V_2 区,不锈钢处于不耐腐蚀区域,不锈钢产生腐蚀的可能性增加;如果开路电位值超过 V_2 区,不锈钢将会产生点蚀。

将腐蚀试样 B4 和未腐蚀试样 B3 表面的生物膜取

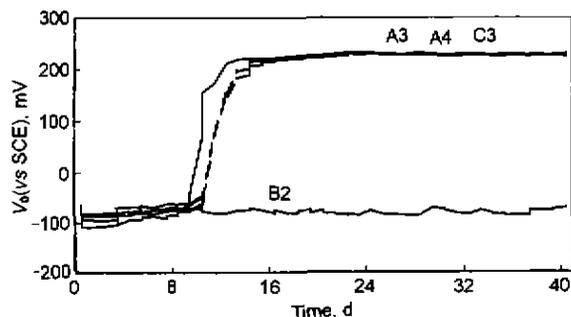


图 2 微生物对试样开路电位曲线的影响

Fig.2 Influence of bacteria (addition after 10 d) on open circuit potential (V_0) of 304L stainless steel (sample B2 without bacteria; samples A3, A4 and C3 with bacteria)

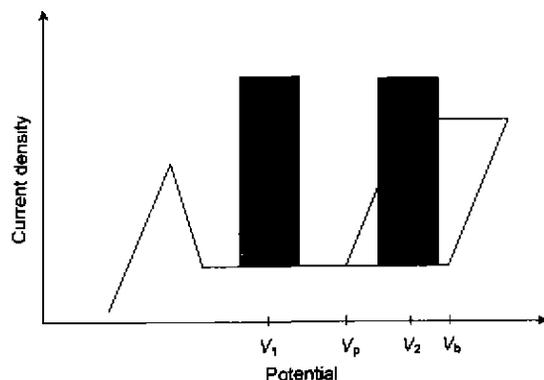


图 3 微生物导致电位值上升示意图

Fig.3 Schematic illustration showing the potential shift induced by microbiology (V_1 —potential without microbiological influence, V_2 —potential with microbiological influence, V_p —repassivation potential, V_b —pitting potential)

下,在相差显微镜下观察,在腐蚀试样上的生物膜中可看到具有活性、直径为 $1 \mu\text{m}$ 左右的小点;还能看见更多的无活性且小一些的黑点,但没有明显的细胞形态特征。未腐蚀试样和腐蚀试样的区别很小。

表 3 是两种试样表面生物膜中不同细菌的定量分析结果。从表可见,两试样的 Mn 氧化菌在异养菌中的比例不同,未腐蚀试样上的 Mn-Fe 氧化菌数量较少;而在发生腐蚀的试样上 Mn-Fe 氧化菌数量较多,达到 14.7%。

从表 3 亦可见,硫酸盐还原菌的数量极少,故硫酸盐还原菌厌氧腐蚀不可能发生。Mn-Fe 氧化菌在腐蚀试样表面数量很多,很可能产酸菌和 Mn-Fe 氧化菌对不锈钢的腐蚀产生作用,产酸菌会使局部产生低 pH 值, Mn-Fe 氧化菌作用产生 MnCl_2 或 FeCl_3 ,在这种环境下,阴极反应是高价金属离子还原为低价金属离子,在微生物的作用下再与水中的氧作用成为高价金属离子,由此在表面形成物质循环,使不锈钢腐蚀加速。

2.3 焊接表面对不锈钢微生物腐蚀的影响

从试样开路电位曲线图(图 1)可以看出,试样 B4 的电位上升后又急剧下降且一直不稳定,实验后发现了点蚀,在其焊接热影响区有一呈半球状腐蚀瘤,其表面粗糙,为棕褐色,直径约为 8 mm。在腐蚀瘤内能看到一些疏松物质,经 EDXA 分析显示(图 4),疏松物质含 Cl, S, Cr, Fe 和 Ni。还看到细胞外多聚糖(图 5a)和一些外形像球菌的细菌细胞(图 5b)。在腐蚀瘤边界能看到很厚的生物

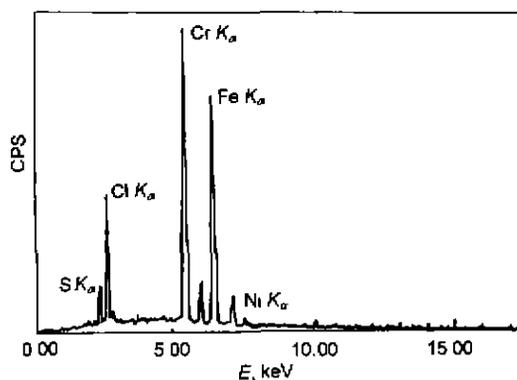


图 4 B4 试样腐蚀瘤物质成分能谱分析结果

Fig.4 Result of EDXA about the porous substance in tubercle on the sample B4

表 3 试样 B3 和 B4 中微生物分析结果

Table 3 Result of microbiological analysis on tested samples B3 and B4

Sample	State	Bacteria species					Thiobacillus species
		Heterotroph microorganisms	Mangannese oxidising bacteria	Pseudomonas species	Sulphate reducing bacteria	Polymeric sugars fermenting bacteria	
B3	Uncorroded	2.9×10^5	61	530	1	≈ 1	2
B4	Corroded	3.8×10^5	5.6×10^4	2300	≤ 1	≤ 1	8



图5 B4 试样表面生物膜中细胞外多聚物及细胞形貌

Fig.5 Structural morphologies of extra polymer substance (a) and bacteria cells (b) inside the tubercle on sample B4

膜, 腐蚀瘤去除后可见一组腐蚀坑, 其中一个较大的为主要腐蚀坑, 其周围有几个小坑. 在主腐蚀坑坑壁上能看到“二次点蚀坑”. 点蚀坑看起来表面较小, 内部较大 (图6), 且大、小坑之间有“桥”连接. B 试样是有金黄色回火膜的试样, 与其它具有焊接表面缺陷 (如孔状缺陷、凹坑) 的 C 试样和表面有氧化点的 D 试样相比, B 试样的金黄色回火膜对微生物腐蚀更敏感. 这可能是金黄色回火表面膜较厚且疏松、自愈性差造成的.

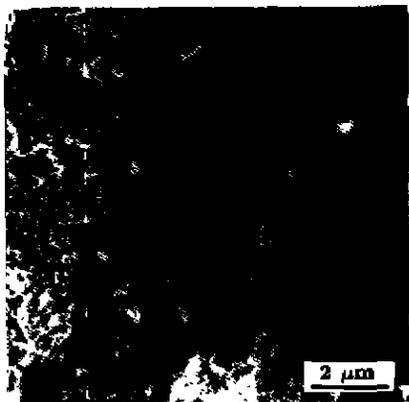


图6 B4 试样上的点蚀形貌

Fig.6 Morphology of pits under the tubercle on the sample B4

3 结论

(1) 在微生物的腐蚀实验中, 不锈钢 304L 有电位上升现象. 电位上升是不锈钢耐微生物腐蚀性能减弱的原因之一.

(2) 在几种焊接缺陷中, 金黄色回火膜对微生物腐蚀最敏感. 微生物的腐蚀的形状为点蚀, 发生在焊缝和热影响区.

(3) 304L 不锈钢在微生物影响下的腐蚀, 是一种在 Cl^- 的存在下, Mn-Fe 氧化菌作用的有氧环境中的腐蚀. 这种腐蚀与通常硫酸盐还原菌厌氧腐蚀有区别.

参考文献

- [1] Pope D H, Duquette D J, Johannes A H, Wayner P C. *Mater Perform*, 1984; 17: 386
- [2] Chen Z G, Guempel P, Kreidenbohm R, Kaesser M. In: The Indian Institute of Metals ed., *Symposium on Localised Corrosion and Environmental Cracking*. Kalpakam, Indian: The Indian Institute of Metals, 1991: C-34
- [3] Ling Y, Chen Z G. *J Jiangsu Univ Sci Technol*, 2000; 21(1): 53
(凌云, 陈志刚. 江苏理工大学学报, 2000; 21(1): 53)