

船舶 Cu-Ni 合金海水管系的微生物腐蚀与控制

Microbiologically influenced corrosion of the copper-nickel alloy pipeline system and its control

刘光洲

(海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室, 洛阳船舶材料研究所青岛分部, 山东 青岛 266071)

关键词: 微生物腐蚀; 硫酸盐还原菌 (SRB); 铜镍合金

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2005)07-0087-04

Cu-Ni 合金由于具有良好的耐海水腐蚀性能、机加工性能以及良好的导电导热性能, 而被广泛用于船舶的海水管系如冷凝器、海水管路、热交换器等^[1,2]。然而, 事实证明, Cu 及其合金在短期的实验室试验中表现出良好的耐蚀性能, 而在长期的使用中往往表现出早期失效现象。研究表明, 微生物在铜镍合金的腐蚀过程中起了主导作用, 铜镍合金虽然不发生海生物污损, 却具有微生物腐蚀的敏感性^[2~4]。

由于海洋中存在着大量的微生物, 船舶海水管系水温一般在 30~50 °C 之间, 特别有利于某些细菌的生长, 海水的流动为好氧性细菌提供了必要条件, 而海水中悬浮物形成的淤泥为厌氧微生物提供了庇护所, 形成了好氧性细菌和厌氧性细菌共生的微生物群落, 因此, 海水管系往往成了一些微生物的巨大的培养器, 由此造成的微生物腐蚀成为管系腐蚀的主要因素之一^[5]。

1 影响合金腐蚀的微生物

海水管系是目前船舶腐蚀最严重的部位之一, 经常发生腐蚀泄漏事故。目前发现的造成海水管系腐蚀的细菌主要有四大类: (1) 硫酸盐还原菌 (Sulfate-reducing bacteria, 简称 SRB, 下同); (2) 产粘泥细菌 (Slime-producing bacteria); (3) 产酸菌 (Acid-producing bacteria); (4) 产氨菌

(Ammonium-producing bacteria)。

SRB 是一种专性厌氧菌, 它是一些能够把 SO_4^{2-} 还原成 S^{2-} 而自身获得能量、在生理和形态上都不相同的细菌的统称, 由于海水中存在着大量的 SO_4^{2-} (2.5g/L), 使得 SRB 的数量大大超过了其它细菌的数量, 也使得 SRB 成为微生物腐蚀的标志。研究表明, SRB 群落的周围出现低 pH 值和高浓度的 H_2S 。某滨海电厂的 Cu-Ni 合金换热器曾在 90d 内发生腐蚀穿孔事故。焊接区和热影响区对 SRB 引起的腐蚀尤为敏感, 腐蚀形态为孔蚀和选择性腐蚀。

产粘泥菌也是海水中数量较多的一类细菌, 它们能产生一种胶状的、粘性的、附着力强的沉积物, 这种沉积物覆盖在金属表面, 形成差异腐蚀电池而发生垢下腐蚀, 还能降低冷凝器、热交换器的换热效率, 阻止缓蚀剂、阻垢剂和杀生剂到达金属表面起到缓蚀、阻垢和杀生作用。

收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-05-16

基金项目: 国防预研跨行业基金 (97J12.2.4.CB5503)

作者简介: 刘光洲(1969-), 男, 山东潍坊人, 高级工程师, 硕士, 主要研究方向为微生物腐蚀, 阴保护, 电话: 0532-5843198, E-mail:lgz2000@sina.com



产酸菌能将海水中的可溶性硫化物或氨转变为硫酸和硝酸,降低局部的 pH 值而引起腐蚀。产氨菌是能够产生 NH_4^+ 的细菌,由于 NH_4^+ 能破坏铜合金表面的钝化膜,使合金的腐蚀速率大大提高。另外, NH_4^+ 还能提高铜合金应力腐蚀开裂的敏感性。

2 Cu-Ni 合金的微生物腐蚀研究进展

关于 Cu-Ni 合金海水管系的微生物腐蚀国内外都开展了研究工作,美国海军研究室的 Wagner 和 Little 等人对合金腐蚀的特点、形貌和腐蚀产物的成分进行了研究^[6]。Pope 等人对电厂海水冷却系统中合金的微生物腐蚀进行了研究,并从合金腐蚀产物膜下分离出了产氨菌^[7]。在国内,作者对 Cu-Ni 合金的 SRB 腐蚀的电化学特征、形貌进行了研究^[8]。下面是作者的部分研究结果。

2.1 SRB 对腐蚀电位的影响

在实验室内对 SRB 进行了培养,菌种采用青岛海泥中的未经纯化的细菌,介质为 Postgate C 培养基,成分为: K_2HPO_4 0.5g; NH_4Cl 1.0g; Na_2SO_4 2.26g; CaCl_2 0.1g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.0g; NaCl 20g; 维生素 C 0.1g; 50%~60% 乳酸钠 5mL; 酵母汁 1.0g; 蒸馏水 1000mL; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.002g; 用 HCl 和 KOH 调节 pH 值至 7.4, 恒温 30 °C。

B10 合金的成分为: Ni: 9.62%; Fe: 1.18%; Mn: 0.87%; Cu: 余量。B30 合金的成分为: Ni: 29%; Fe: 0.71%; Mn: 0.77%; Cu: 余量。

测得合金的腐蚀电位随时间的变化关系见图 1 (相对于饱和甘汞参比电极 SCE, 下同)。

从图 1 可以看出,在无菌培养基中, B10, B30 合金的腐蚀电位均在 $-0.2\text{V} \sim -0.4\text{V}$ 范围内,在含有 SRB 的培养基中,腐蚀电位负移至 -0.75V 左右。

2.2 SRB 对腐蚀速率的影响

通过测量 B10, B30 合金在 Postgate C 培养基中的线性极化曲线,分别计算出线性极化电阻 R_p 值。由于腐蚀速率与 R_p 的倒数呈正比,因此,由线性极化电阻可以反映腐蚀速率的变化趋势。B10, B30 合金的线性极化电阻 R_p 值随时间的变化关系见图 2。

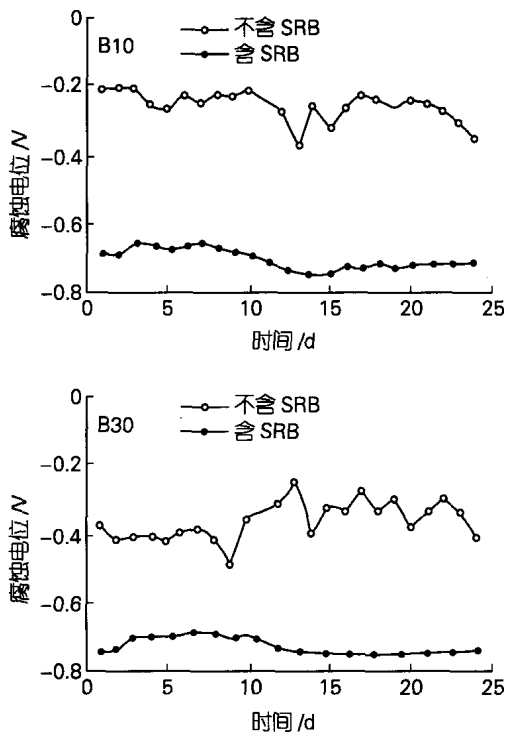


图 1 腐蚀电位随时间的变化曲线

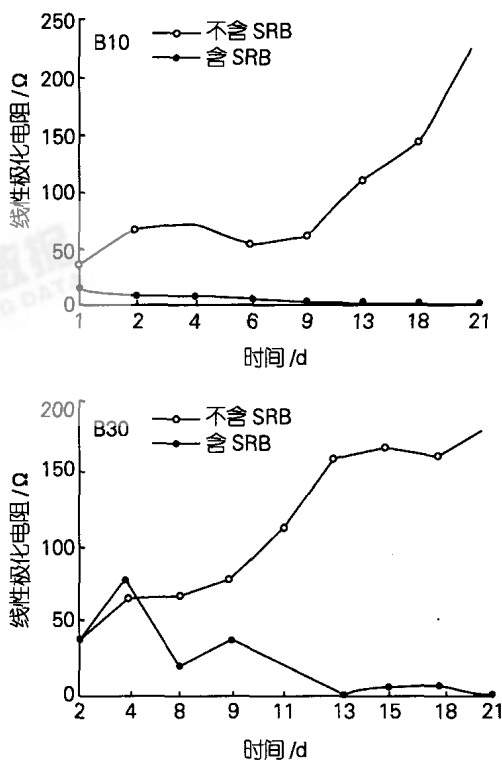


图 2 线性极化电阻 R_p 值随时间的变化曲线



由图 2 可见, 无菌介质中合金电极的极化电阻随时间的延长逐渐增大, 说明腐蚀速率随时间逐渐减小; 含有 SRB 的体系中, 极化电阻随时间的延长逐渐减小, 说明腐蚀速率随时间逐渐增大。含有 SRB 的介质中 B10, B30 的腐蚀速率远远大于无菌介质。

2.3 合金 SRB 腐蚀的形貌

B10, B30 合金在含有 SRB 的 Postgate C 培养基中腐蚀 24d 后取出, 去除腐蚀产物, 用扫描电镜观察形貌, 结果见图 3。

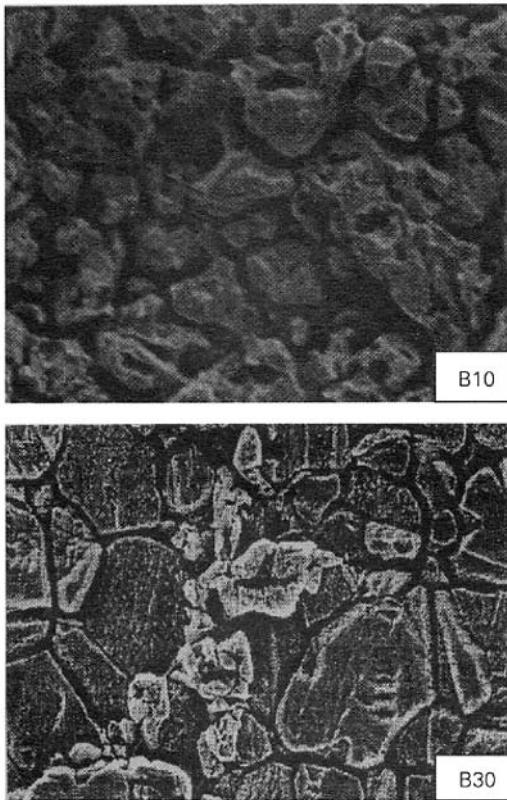


图 3 B10, B30 合金硫酸盐还原菌腐蚀的形貌 ($\times 100$)

从图 3 中可以看出, B10、B30 的硫酸盐还原菌腐蚀形貌均呈海绵状, 用能谱 (EDS) 测量腐蚀表面的化学组成, 结果见表 1。

由表 1 和 2.1 中合金的成分对比可知, 合金腐蚀表面铜的质量百分数明显高于基体, 而镍、铁和锰的质量百分数都有不同程度的下降, 其中, 镍的质量百分数下降最甚, 说明腐蚀过程发生的主要是镍的选择

性溶解。

表 1 腐蚀表面的成分

合金	元素质量分数 (%)			
	Ni	Fe	Mn	
B10	93.1	5.3	0.98	0.65
B30	83.7	15.8	0.06	0.43

3 海水管系微生物腐蚀的控制

首先, 阴极保护不能解决海水管系的微生物腐蚀问题, 原因有三: (1) 由于屏蔽作用, 阴极保护用于管系内部, 保护半径小于 12d, 即只能保护管端, 而微生物腐蚀恰恰发生在管系内部; (2) 微生物腐蚀都发生在生物膜内和微生物粘泥下, 生物膜和微生物粘泥对保护电流有屏蔽作用, 阻碍了阴极电流到达电极表面; (3) 由于微生物腐蚀的机制发生改变, 保护判据也随之变化, 具体数值目前尚无定论。

其次, 电解防污技术也不能解决微生物腐蚀的问题。目前的电解防污技术包括电解铜—铝阳极和电解制氯两种方法: (1) 铜离子能够杀死宏观生物, 却不能杀死微生物。(2) 电解制氯方法是通过次氯酸起到杀生作用, 这是一种氧化型杀菌剂, 对很多微生物具有杀菌作用, 但不能杀死厌氧菌 (如 SRB)。另外, 次氯酸无扫粘泥的功能, 也不能杀死生物膜内和微生物粘泥中的细菌, 而腐蚀恰恰发生在生物膜的内部和微生物粘泥下, 所以电解制氯也不能防止微生物腐蚀。

目前控制微生物腐蚀最有效的方法是添加杀菌剂、缓蚀剂和粘泥剥离剂。通过添加杀菌剂杀灭微生物, 防止管系的微生物腐蚀。杀菌剂通过阻碍菌体的呼吸作用、抑制蛋白质的合成、破坏细胞壁、阻碍核酸的合成等方法杀灭微生物。添加 Cu-Ni 合金高效缓蚀剂, 控制合金的自然电化学腐蚀。缓蚀剂通过物理或化学吸附, 与基体结合, 阻碍腐蚀反应的进行。通过添加粘泥剥离剂, 去除管壁的微生物粘泥, 提高杀



菌剂的杀菌效果,并有利于缓蚀剂起作用。粘泥剥离剂应具有杀菌作用。

随着人们环保意识的提高以及对船员健康的考虑,要求我们使用的缓蚀杀菌性材料必须是“绿色”的,不仅要求在杀菌方面高效、广谱,而且要求低毒、无污染,使用浓度尽量低。

4 结论

微生物腐蚀是造成船舶海水管系腐蚀泄漏的主要原因,影响 Cu-Ni 合金海水管系腐蚀的微生物主要有硫酸盐还原菌 (SRB)、产粘泥菌、产酸菌和产氨菌。由于 SRB 的存在,使得合金的腐蚀电位剧烈负移,腐蚀速率大大加快,腐蚀过程主要发生的是镍的选择性溶解,腐蚀形貌呈海绵状。控制船舶海水管系微生物腐蚀最有效的方法是定期投加杀菌剂、缓蚀剂和粘泥剥离剂。

参考文献:

- [1] Little B, Wagner P, Mansfield F. Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys (AD-A247712) [R]. USA: Naval research laboratory, 1993.
- [2] Clayton R. Investigation to the susceptibility of corrosion resistant alloys to biocorrosion(AD-A281066) [R]. USA: Naval research laboratory, 1997.
- [3] McNeil M, Little B. Corrosion products and mechanism of long-term corrosion of copper(AD-A252229)[R]. USA: Naval research laboratory, 1991.
- [4] Little B, Wagner P, Jones J, *et al.* Microbiologically influenced corrosion in copper and nickel seawater piping-systems (AD-A229874) [R]. USA: Naval research laboratory, 1990.
- [5] Little B, Wagner P. Quantifying of sulfate-reducing bacteria in microbiologically influenced corrosion (AD-A266604) [R]. USA: Naval research laboratory, 1993.
- [6] Wagner P, Little B, Ray R, *et al.* Investigation of microbiologically influenced corrosion using environmental scanning electron microscope (AD-A252833) [R]. USA: Naval research laboratory, 1992.
- [7] Pope D, Duquette D, Johannes A, *et al.* Microbiologically influenced corrosion of industrial alloys [J]. **Material performance**, 1984, 23(4):4-10.
- [8] 刘光洲, 钱建华. B10 合金的硫酸盐还原菌腐蚀研究[J]. 电化学, 2002, 8(2):191-194.

(本文编辑: 刘珊珊)

万方数据
WANFANG DATA