

2003-08-28

Electrochemical Response of Deformed Marine Steel in Sea-mud Containing Sulfate Reducing Bacteria

Yan-liang HUANG

Recommended Citation

Yan-liang HUANG. Electrochemical Response of Deformed Marine Steel in Sea-mud Containing Sulfate Reducing Bacteria[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(3): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.3313

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss3/12>

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)03-0287-05

海洋用钢在含硫酸盐还原菌的海泥中的 应变电化学响应

黄彦良

(中国科学院海洋研究所,山东 青岛 266071)

摘要: 海洋用钢在海底泥土区常承受具大的应力,而应力将对海洋用钢的腐蚀破坏行为产生影响.本文选用一种常用的海洋用钢,采集含有硫酸盐还原菌(SRB)的天然海泥,研究试样在海泥中的腐蚀行为,以及试样在有裂纹和无裂纹存在时的电流响应特征.

关键词: 海洋用钢;海泥;硫酸盐还原菌;应变电化学

中图分类号: TG174

文献标识码: A

海洋的腐蚀环境一般分为5个部分:海洋大气区,浪花飞溅区,潮差区,全浸区和海底泥土区(海洋沉积物).海上的钢铁设施往往贯穿海洋腐蚀环境的不同区带,并在各区带出现轻重不同的腐蚀,其中海底泥土区是海洋腐蚀环境中最为复杂的部分之一^[1].海泥的种类,粒度,成分,电阻率,盐度,以及O₂含量,温度和硫酸盐还原菌(SRB)等多种因素均能影响钢材的腐蚀行为.迄今,从实验方法乃至各种不同因素对钢腐蚀行为的影响都做了大量研究工作^[2~5],但有关海底泥土区应力对材料腐蚀破坏行为的影响则研究较少.

海上钢铁设施如海洋平台的钢桩,由于海浪的袭击承受着巨大的交变应力,而处在海底泥土区的钢结构,还是承受交变应力最大的区域;海底泥砂的运动还对钢结构造成冲刷腐蚀;由于介质的不均一性,钢结构在界面区也存在电偶腐蚀效应.总而言之,在海底泥土区,存在着腐蚀疲劳,应力腐蚀,冲刷腐蚀,电偶腐蚀等多种腐蚀形式并相互交叉作用,腐蚀过程十分复杂.腐蚀疲劳,应力腐蚀和冲刷腐蚀本质上都是力学因素作用下的腐蚀破坏形式.本文研究了一种海洋用钢在含有SRB的海泥中于应力作用下的电化学响应特征.

1 实验方法

1.1 试样

试验用钢材为API5LX52钢,其化学成分如表1所示.极化曲线测试所用试样为截面积1cm²的长方体,非工作表面用环氧树脂涂封.拉伸试样为圆棒,中间工作段长度25cm,直径3

收稿日期:2002-12-24

* 通讯联系人, Tel: (86-532)2898743, E-mail: hyl@ms.qdio.ac.cn

国家自然科学基金(49906005)资助

mm. 该试样除工作段外,其余部分用环氧树脂涂封. 预裂纹拉伸试样的制作则是在光滑拉伸试样工作段的中间钻一直径为 1 mm 深 2 mm 的圆孔,然后于疲劳试验机上预造裂纹,该试样除了裂纹周围约 0.1 cm²的面积外,其余部分用环氧树脂涂封.

表 1 API5L X52 钢化学成分

Tab. 1 Chemical composition of the API5L X52 steel

C	Mn	P	S	Co	V	Ti
0.31	1.35	0.04	0.05	0.05	0.02	0.03

1.2 海 泥

海泥取自青岛海滨近岸,深度为水下 0~20 cm,除去大块砂石. 所采的乃系细粉砂软质海泥,粒度为 0.01~0.05 mm,颜色暗灰,含有 SRB,其他化学参数如表 2 所示. 表中 SRB 含量采用 MPN 计数法,电导率, pH 值,氧化还原电位 (E_h),盐度等参数采用常规仪器参照有关标准进行测量. 各参数在整个试验周期内基本保持不变.

表 2 海泥的环境参数

Tab. 2 Environmental parameters of the seamud

SRB/100 g ⁻¹	conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	E_h (vs. SCE)	salinity
2.4×10^5	2.4×10^4	7.1	-380	31.5 ‰

1.3 测试方法

(1) 极化曲线: 将海泥分成两部分,其中一半经消毒锅消毒. 将两部分海泥各分装在两个桶内,用海水封闭. 另将预先制备好的两批 X52 钢试样分别埋入两个封装海泥的桶中,定期分别测定试样的阴阳极极化曲线,持续 9 个月.

(2) 应力作用下的电流响应: 将光滑拉伸试样和预裂纹试样分别装入电解池中,再对试样分别施加正弦交变载荷,频率均为 1 Hz,将电位恒定在开路电位,记录试样的电流响应.

2 结果与讨论

2.1 试样在海泥中不同埋入时间的极化曲线

图 1,图 2 分别示出 X52 钢在有菌泥中和灭菌泥中于不同埋入时间的阳极和阴极极化曲线. 对照图 1a 和图 2a 不难看出,在同一极化电位下,两种情况的阴极极化电流均随埋入时间的延长而下降. 这是由于沉入海泥的试样,已在表面形成了一层腐蚀产物膜. 图 1b 和图 2b 示明,其阳极极化电流也同样随着埋入时间的延长而下降. 值得注意,不论是阳极极化,还是阴极极化, X52 钢在有菌泥中的极化电流都高于灭菌泥中的. 亦即 X52 钢在前者中的腐蚀速度高于后者,这一现象说明硫酸盐还原菌加速了材料的腐蚀.

2.2 光滑试样和预裂纹试样在灭菌海泥于应力作用下的电流响应

分别将光滑试样和预裂纹试样装入电解池中并恒定在自腐蚀电位下记录其电流响应. 试

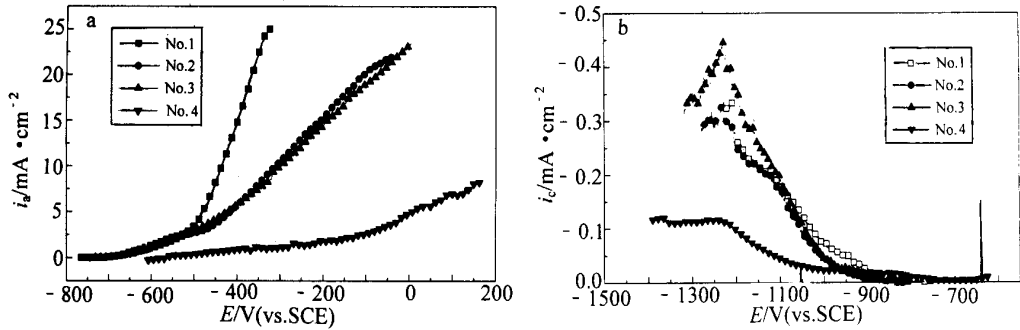


图 1 X52 钢埋入含 SRB 的海泥后于不同埋入时间的阳极 (a) 和阴极 (b) 极化曲线

Fig.1 The anodic polarization curves (a) and cathodic polarization curves (b) of X52 steel in sea-bottom mud with SRB at different exposure times 1:5 d, 2:10 d, 3:20 d, 4:250 d

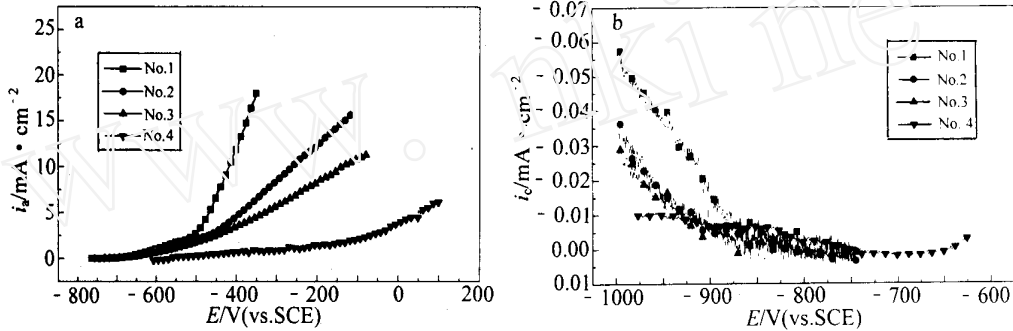


图 2 X52 钢埋入灭菌海泥后于不同埋入时间的阳极极化 (a) 和阴极极化 (b) 曲线

Fig.2 The anodic polarization curves (a) and cathodic polarization curves (b) of X52 steel in sea-bottom mud without SRB at different exposure times 1:5 d, 2:10 d, 3:20 d, 4:250 d

样在弹性范围内加载,对光滑试样最大应力 $\sigma_{max} = 460 \text{ MPa}$,预裂纹试样最大应力 $\sigma_{max} = 140 \text{ MPa}$,应力比 $r = 0.1$,加载频率 (f) 1 Hz. 图 3 和图 4 分别为光滑试样和预裂纹试样在灭菌泥和有菌泥中于正弦波加载条件下电流响应的功率密度谱.

从图 3 可以看出,钢在有菌海泥中的电流响应 (I_{SRB}) 幅度大于无菌泥中的电流响应 (I) 幅度. 位相差计算表明,在有菌泥和无菌泥中,电流响应和加载的正弦波之位相差约为 110° 左右. 响应电流的一部分被认为是电极表面变形过程中,双层电容充放电的结果^[6]. 充放电电流和变形速度之间关系,可由下式表示:

$$i = d / dt \tag{1}$$

而形变 可表示为:

$$= (\sigma_0 / E) \sin(2\pi ft) + \sigma_{mean} / E \tag{2}$$

于是:

$$d / dt = (2\pi f \sigma_0 / E) \cos(2\pi ft) \tag{3}$$

理论上,正弦波应力和电流响应的位相差为 $\pm 90^\circ$,与本文实测值 (110°) 相差约 20° ,这说

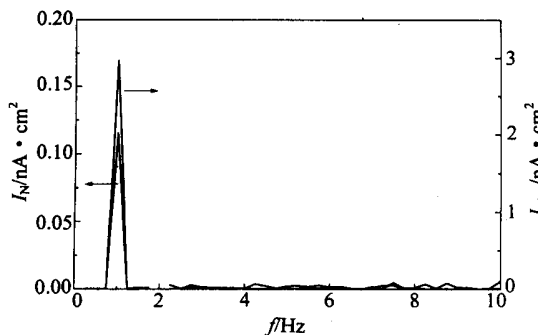


图 3 光滑试样在灭菌泥和有菌泥中正弦波加载条件下电流响应的功率密度谱

Fig. 3 Power spectra of current waveform induced by sinusoidal stress for smooth specimen, I_N refer to current in seamud without SRB, I_{SRB} refer to current in seamud with SRB

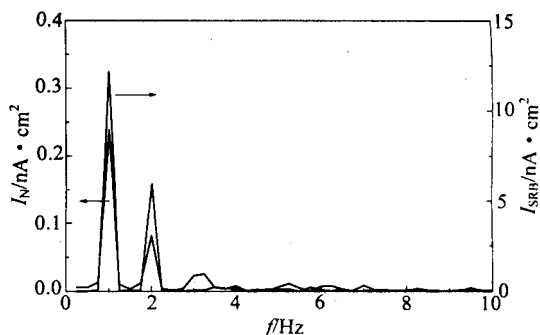


图 4 预裂纹试样在灭菌泥和有菌泥中正弦波加载条件下电流响应的功率密度谱

Fig. 4 Power spectra of current waveform induced by sinusoidal stress for specimen with crack, I_N refer to current in seamud without SRB, I_{SRB} refer to current in seamud with SRB

明由变形引起的双层电容充放电电流占很大比例。

与光滑试样不同的是,预裂纹试样的电流响应有高次谐波出现(见图 4)。这可能是由于裂纹尖端的电化学反应引起的。

3 结 论

海泥中硫酸盐还原菌的存在加速了 X52 钢的腐蚀,同时也使应力作用下材料的电流响应增加。试样表面裂纹的存在使电流响应出现高次谐波,可能是裂纹尖端的电化学反应引起的。

Electrochemical Response of Deformed Marine Steel in Sea-mud Containing Sulfate Reducing Bacteria

HUANG Yan-liang

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: The corrosion failure behavior of marine steel is affected by stress, which exists in offshore structures at sea-mud region. In order to conduct the study of stress on the electrochemical response of a selected steel, a kind of natural sea-mud containing sulfate reducing bacteria (SRB) was collected. The electrochemical response of cyclic stress of the specimen with and without cracks in sea-mud was analyzed.

Key words: Marine steel, Marine-mud, Sulfate reducing bacteria, Strain electrochemistry

References :

- [1] Yang Fang-ying ,Gao Zhenpan. Corrosion behavior of marine steel at different corrosion zone[J]. Marine Science ,1995(2) :16.
- [2] Roger A King. Prediction of corrosiveness of seabed sediments[J]. Material Performance ,1980 ,19(1) :39.
- [3] Schmide R L. Gather of Corrosion Products from Stainless Steel in Marine Sediments and Seawater ,Part 1. Northeast Pacific Pelagic Red Clay[R]. Richland ,Wash. Mar :Pacific Northeast Lab. ,1982 :45.
- [4] Zhang Jing-lei ,Hou Baorong. Study on the galvanized corrosion of steel in sea- mud[R]. Beijing: Archives of Institute of Oceanology ,Chinese Academy of Sciences ,57-4 ,1991.
- [5] Zhang Jing-lei ,Hou Baorong. Electrochemical corrosion behavior of steel at seawater-seamud boundary[J]. Oceanologia ET Limnologia Sinica ,1995 ,26(1) :98.
- [6] Yukiko Oyama. Electrochemical measurement and analysis of corrosion fatigue phenomena under wet-dry conditions[D]. Tokyo :Tokyo Institute of Technology ,2002.

www.cnki.net