

模拟生物膜方法研究钢在海水中的腐蚀行为

王庆飞 隋静 苏润西 孔德英 宋诗哲*

(天津大学材料学院 天津 300072)

摘要 近年来,微生物腐蚀受到广泛重视.本文根据生物膜的结构特征,以含羧酸官能团的-D-甘露糖醛酸单元等构成的天然高分子多糖凝胶沉积于电极表面,形成模拟生物膜,初步建立起模拟生物膜环境的实验方法,并探讨了模拟海水 NaCl 溶液中生物膜对 10CrMoAl、E₂ 低合金钢和 18-8 不锈钢腐蚀行为的影响.采用极化曲线法、电偶电流测试及交流阻抗谱等电化学方法研究了上述材料在模拟生物膜环境中的腐蚀电化学行为,得到了一些有益的结果.

关键词 微生物腐蚀,模拟生物膜,低合金钢,不锈钢

微生物腐蚀(MIC)是近年来腐蚀科学工作者广泛关注的课题之一,海生物附着是影响海水环境中金属腐蚀行为的主要作用因素之一,尤其易引起或加速破坏性极强的局部腐蚀^[1,2],研究国产海洋结构材料在本国海域内生物腐蚀具有十分重要的理论和现实意义.众所周知,海生物因素复杂多变同时也难以控制和定量描述,建立模拟生物环境的实验方法对评价材料海水腐蚀中生物因素的作用,揭示生物腐蚀的机制具有重要意义,但这方面工作较少见诸报道. Alhaji J. 等在首届网上腐蚀会议(Inter Corr/96)报道以醋酸模拟的生物环境中含钼不锈钢的腐蚀特征^[3];Roe F L 等报道在低碳钢上沉积生物高分子,研究 pH 值、溶解氧及电极电位在电极表面分布的方法^[4].基于此,本文建立了模拟生物膜的实验方法,并就生物膜对典型低合金钢、不锈钢在模拟海水中腐蚀性能的影响进行了初步探讨.

1 实验

1.1 试样与介质

试样为冶金部钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所提供的与全国环境网站腐蚀挂片相同的 10CrMoAl、E₂ 低合金钢和 18-8 不锈钢试片.试样的工作面为边长 1.4cm 左右的矩形,非工作面用环氧胶泥封涂,试样表面用 200 #、400 # 和 600 # 水砂纸打磨,蒸馏水清洗,丙酮擦净,放入干燥器中待用.介质为根据青岛海域海水环境的特征值配制的模拟海水,盐度 3.2 %, pH 值为 8.35;沉积膜用海藻酸钙凝胶由 3 %海藻酸钠((C₆H₇O₆Na)_n)溶液和 50mmol/L 氯化钙制得.

1.2 电化学实验方法

采用经典三电极体系,辅助与参比电极分别为铂片和饱和甘汞电极.腐蚀电位、极化曲线、

本文 1998-12-18 收到;国家自然科学基金项目,金属腐蚀与防护国家重点实验室项目

* 通讯联系人

电偶电流、孔蚀特征电位测定采用 ZF-3 恒电位仪、ZF-4 电位扫描信号发生器和 ZF-10 数据采集器。电化学阻抗测试系统由 1250 频率响应分析仪和 CP 腐蚀电化学测试软件组成,扫描频率范围是 65 kHz ~ 65 MHz,施加正弦波电位幅值 10 mV,由 Zview 软件绘图和解析数据。

2 结果与讨论

2.1 模拟生物膜环境的方法

微生物吸附在金属表面后,由于新陈代谢活动会产生粘稠的细胞外高聚物(Extracellular polymer substances—EPS)。EPS 由高聚糖及蛋白质、糖蛋白组成,有一定的强度和粘性,在金属表面的附着性好。微生物包藏于 EPS 中,在金属表面与液体环境之间形成凝胶相,即生物膜。海藻酸是从 *P. atlantica*(一种海洋细菌)中分离出来的由 -D 甘露糖醛酸单元等构成酸性 EPS 溶液。海藻酸钠的水溶液是具有一定粘度的液体,向其中加稀 CaCl_2 则得到海藻酸钙水凝胶(Ca-Alg),该凝胶除具有一定的透过性能外,还有较好的粘弹性、亲水性、生物学性能以及一定的吸附能力。它覆盖在金属表面时,同样会影响各电化学参数,在金属表面与溶液本体间起扩散屏障作用,产生浓度梯度。根据生物膜的结构与功能^[5],我们采用由 3% 海藻酸钠($(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$)溶液和 50 mmol/L 氯化钙制得海藻酸钙凝胶沉积于电极表面,形成附着性较好的模拟生物膜。

2.2 完整均匀模拟生物膜腐蚀体系的电化学行为

对两种低合金钢的 E_{corr} 随时间变化测试得知,在模拟海水中,其 E_{corr} 随时间增加而负移,约半小时后渐趋稳定;涂膜试样依然遵循此规律,但涂膜后稳定的 E_{corr} 比空白试样负移几十毫伏左右;10CrMoAl 空白与涂膜试样极化曲线见图 1, E_2 试样与之类似。空白试样在模拟海水中是典型的低合金钢在弱碱性溶液中腐蚀体系,其阴极过程属于典型的氧扩散控制。对于有膜试样,生物膜粘附在金属表面上起扩散屏障作用,增加了氧扩散的难度,阴极过程的控制步骤仍是氧扩散,阴极极化曲线的平台区,电极电位向负方向移动,生物膜并未改变低合金钢阴极的极化类型和控制步骤。涂膜试样与空白试样相比,膜下电极表面氧的浓度减小,氧的极限扩散电流密度减小。从图 2 可得有膜时的极化电阻 R_{pc} 为 2.090 cm^2 ;空白试样 R_{pn} 为 1.765 cm^2 ,该阻抗图谱表征的是空白及涂膜试样均匀腐蚀的情况。由 $R_{\text{pn}} < R_{\text{pc}}$ 说明完整均匀的生物膜存在使得均匀腐蚀速率降低。本实验条件下,完整均匀模拟生物膜的扩散屏障作用在一定程度上减缓低合金钢的均匀腐蚀速度。

与低合金钢恰好相反,18-8 不锈钢在模拟海水中的 E_{corr} 随时间增加而正移,且波动较大,有膜试样仍遵循此规律(见图 3);与不锈钢实海观察结果一致,有膜试样趋于稳定的 E_{corr} 较空白试样更正一些。图 4 给出,在相同试验条件下,空白及涂膜试样孔蚀特征击穿电位分别为 $E_{\text{bn}} = 540 \text{ mV}$ 和 $E_{\text{bc}} = 470 \text{ mV}$ 左右,而生物膜的存在使不锈钢的 E_{corr} 随向贵金属化方向移动,更易达到孔蚀击穿电位,孔蚀的敏感性增加。

2.3 局部不均匀生物膜对低合金钢腐蚀行为的影响

在低合金钢上局部沉积海藻酸钙模拟生物膜,试样浸泡于模拟海水中,观察其腐蚀状态及分布。经 4 小时的浸泡观察,腐蚀首先发生在两种试样的膜下部分,膜与金属界面有红棕色铁锈出现,进而腐蚀产物在膜周围积累,垂直方向膜下部分腐蚀产物呈瀑布状分布,膜边沿部分

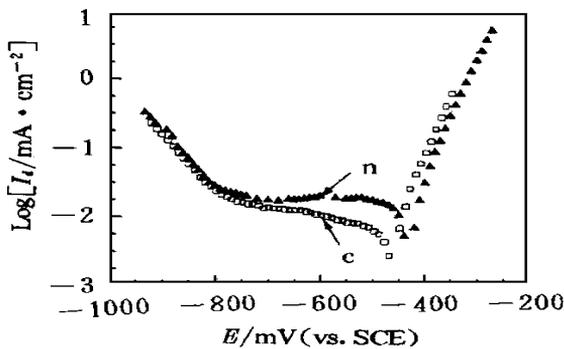


图 1 10CrMoAl 低合金钢试样 (n 空白, c 有膜) 极化曲线

Fig. 1 The polarization curve of 10CrMoAl samples with (c) and without (n) gel-film

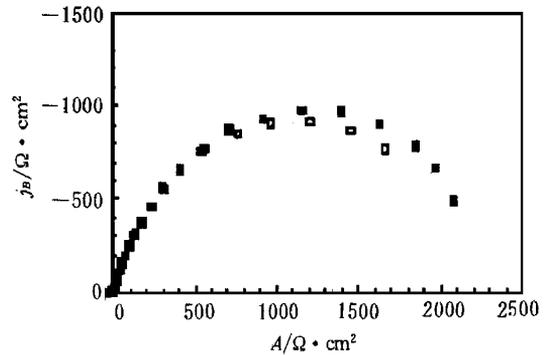


图 2 10CrMoAl 对照试样交流阻抗谱

Fig. 2 The impedance spectra of 10CrMoAl samples with () and without () gel-film

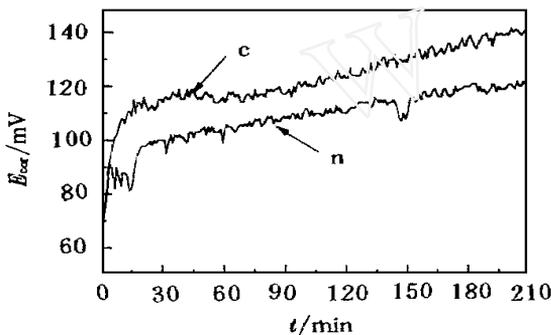


图 3 18-8 不锈钢对照试样 E_corr (v. c. SCE)-t 曲线

Fig. 3 The E_corr (v. c. SCE)-t curve of 18-8 stainless steel samples with (c) and without (n) gel-film

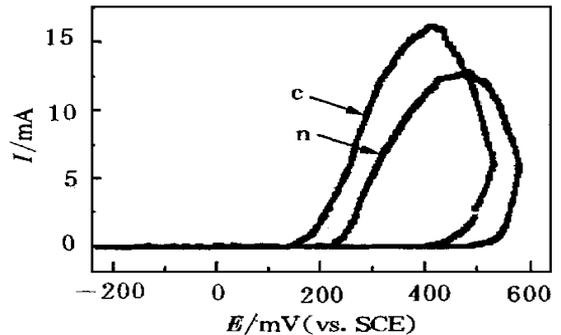


图 4 18-8 不锈钢孔蚀特征电位扫描 E-I 曲线

Fig. 4 The pitting potential scan curve of 18-8 stainless steel with (c) and without (n) gel-film

腐蚀严重. 涂膜与空白两个平行电极间电偶电流测量结果表明, 有膜试样为阳极腐蚀严重. 面积接近 1 1 时, 电偶电流约 15 ~ 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 减小膜面积, 则电偶电流密度更大.

对低合金钢, 膜下相对贫氧, 电极电位较低而成为阳极, 遭受腐蚀, 周围空白区域反而受到了阴极保护. 氧浓差电池的形成是生物膜引起低合金钢局部腐蚀的主要作用因素. 自然界中生物膜在金属表面分布很不均匀, 膜厚度也大不一样, 这就导致氧浓差电池的产生, 腐蚀产物积累, 微生物生命活动及海洋动物、钙质沉淀物附着使局部腐蚀得以发展. 海生物因素是低合金钢局部腐蚀发生发展的主要原因.

3 结 论

初步建立了用天然生物高分子凝胶模拟生物膜的实验方法. 完整均匀生物膜的存在并未

改变低合金钢阴极的极化类型和控制步骤.膜的扩散屏障作用在一定程度上减缓低合金钢的腐蚀;但可能增加不锈钢的孔蚀敏感性.局部不均匀生物膜的存在导致氧浓差电池产生,这是低合金钢由于生物膜作用形成局部腐蚀的主要原因.模拟生物环境的实验方法可为揭示复杂的海水环境腐蚀中生物因素的作用提供信息,生物膜造成的局部腐蚀有待于深入研究.

Study on Steel Corrosion in Simulated Biofilm Environment in Seawater

Wang Qingfei Sui Jing Su Runxi Kong Deying Song Shizhe *

(*School of Material Science, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract Biofilm is one of the main factors that influence metal corrosion in seawater environment. According to the structure and property of biofilm, a natural biopolymeric gel, calcium alginate (an extracellular biopolymer containing carboxylate functional groups) can deposit on metal surfaces to form films. Corrosion behavior of alloyed steel E2, 10CrMoAl and 18-8 stainless steel were studied in simulated biofilm environment by various electrochemical methods, including measurements of the corrosion potential, polarization curves, galvanic current and electrochemical impedance. The results show that such an approach is informative to reveal "how" and "to what extent" biofilm can influence the metal corrosion process.

Key words Microbiologically influenced corrosion, Simulated biofilm, Low-alloyed steel, Stainless steel

References

- 1 Little B, Wagner P, Mansfeld F. An overview of microbiologically influenced corrosion. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(12): 2185
- 2 陈六平. 微生物腐蚀造成的损失及其对策. *腐蚀与防护*, 1996, 17(1): 3
- 3 Alhaji J, Valliappam M. Characterization of high and low Mo stainless steels in a simulated biological environment. *InterCorr./96*. (session 5).
- 4 Roe F L, Lewandowski Z, Funk T. Simulating microbiologically induced corrosion by depositing extracellular biopolymers on mild steel surface. *Corrosion*, 1996, 52(10): 744
- 5 Zbigniew Lewandowski. Structure and function of bacterial biofilms. *NACE Corrosion/98 paper No. 296*
- 6 宋诗哲. *腐蚀电化学研究方法*. 北京: 化学工业出版社, 1998, 187