

银、铜复合添加对 2205 双相不锈钢耐硫酸盐还原菌腐蚀行为的影响

尹路^{1,2}, 徐大可³, 杨春光¹, 席通¹, 李中³, 赵颖⁴, 杨柯¹

(1.中国科学院金属研究所, 沈阳 110000; 2.中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 合肥 230000; 3.东北大学, 沈阳 110000; 4.中国科学院深圳先进技术研究院, 广东 深圳 518055)

摘要: **目的** 通过添加铜、银元素赋予 2205 双相不锈钢协同抗菌效果, 以提高材料的抗菌性能和耐微生物腐蚀能力。**方法** 采用金相显微镜 (OM) 和扫描电镜 (SEM) 研究铜、银添加对材料显微组织变化和两相比例的影响, 使用能谱 (EDS) 分析元素分布。采用电化学测试, 包括动电位极化曲线 (PD)、开路电位 (OCP)、线性极化电阻 (LPR) 和交流阻抗谱 (EIS), 表征添加铜、银后材料耐蚀性能的改变和在硫酸盐还原菌 (SRB) 体系中耐微生物腐蚀的能力。采用莫特肖特基测试 (MS) 表征表面钝化膜缺陷密度的变化。使用扫描电镜观察浸泡试样表面生物被膜和腐蚀产物, 并采用 EDS 分析腐蚀产物主要成分。通过共聚焦显微镜 (CLSM) 观察活死染色后表面生物被膜内细菌的生长情况, 分析含铜、银材料的协同抗菌性能。**结果** 添加铜元素会使 2205 双相不锈钢中奥氏体含量增多, 银元素主要以银富集相分布于基体材料中。电化学测试显示, 2205 试样的腐蚀电流密度和维钝电流密度分别为 10.30 mA/cm^2 和 $1.19 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, 而 2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 的自腐蚀电流密度分别为 13.73 mA/cm^2 和 28.85 mA/cm^2 , 维钝电流密度分别为 $1.54 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 和 $2.31 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$, 添加铜和银元素都会导致自腐蚀电流密度和维钝电流密度上升。此外, 铜银元素会使钝化膜掺杂浓度上升, 2205 试样的钝化膜掺杂浓度为 $2.81 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 而 2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 钝化膜掺杂浓度分别为 $4.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.97 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。由于协同抗菌效应, 在硫酸盐还原菌参与腐蚀的体系中, 2205-Cu-Ag 试样的耐蚀性能远好于 2205-Cu 和 2205 试样, 在第 14 天时, 2205、2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 的极化电阻值分别为 37.27、41.51、72.90 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。通过活死染色和扫描电镜图片可看出, 2205-Cu-Ag 表面的腐蚀产物较少, 生物被膜稀疏且死亡细菌多于 2205 和 2205-Cu 试样。**结论** 铜、银的添加会改变 2205 双相不锈钢的两相比例, 降低耐蚀性, 并使钝化膜致密性降低。但同时含铜、银的材料具有明显的协同抗菌效果, 能够有效抑制金属表面生物被膜的附着, 显著提升了材料耐硫酸盐还原菌导致的微生物腐蚀性能。

关键词: 微生物腐蚀; 抗菌不锈钢; 硫酸盐还原菌; 协同抗菌; 生物被膜; 钝化膜

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0316-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.036

收稿日期: 2018-11-21; 修订日期: 2019-01-27

Received: 2018-11-21; Revised: 2019-01-27

基金项目: 深圳科技研究基金 (JCYJ20160608153641020)

Fund: Shenzhen Science and Technology Research Funding (JCYJ20160608153641020)

作者简介: 尹路 (1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为微生物腐蚀。

Biography: YIN Lu (1992—), Male, Doctoral candidate, Research focus: microbiologically influenced corrosion.

通讯作者: 徐大可 (1982—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为微生物腐蚀。邮箱: xudake@mail.neu.edu.cn

Corresponding author: XU Da-ke (1982—), Male, doctor, Professor, Research focus: microbiologically influenced corrosion. E-mail: xudake@mail.neu.edu.cn

Effect of Cu and Ag on Microbiologically Influenced Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel in Sulfate Reducing Bacteria

YIN Lu^{1,2}, XU Da-ke³, YANG Chun-guang¹, XI Tong¹, LI Zhong³, ZHAO Ying⁴, YANG Ke¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230000, China; 3. Northeastern University, Shenyang 110000, China; 4. Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT: The work aims to provide 2205 duplex stainless steel (DSS) with synergistic antibacterial effect by adding Cu and Ag elements to enhance the antibacterial property and resistance to microbiologically influenced corrosion of materials. The influence of Cu and Ag on the microstructure variations and proportion of two phases of materials was investigated by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Furthermore, energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) was used to analyze the elements distribution. Electrochemical tests including potentiodynamic polarization, open circuit potential (OCP), liner polarization (LPR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were adopted to characterize the change in corrosion resistance of materials and the resistance to microbiologically influenced corrosion of materials after added with Cu and Ag in sulfate reducing bacteria (SRB). Mott-Schottky tests were used to study the corrosion resistance and passive films stability of specimens. The biofilm and corrosion products were observed by SEM and the main components of corrosion products were analyzed by EDS. Confocal laser scanning microscopy (CLSM) was applied to observe the growth of bacteria in the biofilm on the surface after lipid detection so as to investigate the synergistic antibacterial effect of Cu and Ag-containing materials. Addition of Cu increased the amount of α phase in the 2205 DSS. Ag element was mainly distributed in the matrix material in Ag enriched phase. Electrochemical results showed that the passive current density (J_p) and self-corrosion current density (J_{corr}) of 2205 DSS were $1.19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $10.30 \text{ mA}/\text{cm}^2$, respectively. For 2205-Cu and 2205-Cu-Ag DSS, the self-corrosion current density (J_{corr}) was $13.73 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and $28.85 \text{ mA}/\text{cm}^2$, respectively and the passive current density (J_p) was $1.54 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $2.31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectively. The addition of Cu and Ag could increase the self-corrosion current density and passive current density. Correspondingly, addition of Cu and Ag obviously increased the doping density of passive film and the values of doping density were $2.81 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for 2205 DSS, $4.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for 2205-Cu DSS and $4.97 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for 2205-Cu-Ag DSS, respectively. However, in culture medium containing SRB, the R_p value of 2205-Cu-Ag DSS was much higher than that of 2205-Cu and 2205 DSS because of the synergistic antibacterial effect of Cu and Ag. After 14 days of incubation, the R_p values of 2205, 2205-Cu and 2205-Cu-Ag were $37.27 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, $41.51 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ and $72.90 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively. The surface of 2205-Cu-Ag showed less corrosion products, sparse biofilm and more dead bacteria than 2205 and 2205-Cu samples by through lipid detection and scanning electron microscope images. Addition of Cu and Ag elements into 2205 DSS can change the phase ratio and reduce the corrosion resistance to some degree and the density of passive film. However, at the same time, the Ag-containing material has obvious synergistic antibacterial effect, can effectively inhibit the adhesion of biofilm on the metal surface, and obviously improves the resistance of the material to microbiologically induced corrosion caused by sulfate reducing bacteria.

KEY WORDS: microbiologically induced corrosion (MIC); antibacterial stainless steel; sulfate-reducing bacteria (SRB); synergistic antibacterial effect; biofilm; passive film

随着人们对海洋资源的开发和利用,提高涉海材料耐蚀性能的研究就显得尤为重要。依据不同的腐蚀环境需要采用不同的防腐蚀手段,如表面涂层^[1]、缓蚀剂^[2-3]、阴极保护^[4]及材料合金化^[5-6]等。海洋腐蚀环境复杂而严苛,除高湿度、高温差、高浓度氯离子等腐蚀因素外,各种海洋生物和细菌都会加速金属腐蚀速率^[7]。依据调查数据显示,70%~80%海洋材料失效的原因与微生物腐蚀和生物污损相关,由微生物腐蚀造成的损失每年高达30亿~50亿美元^[8]。造成微生

物腐蚀的典型细菌包括硫酸盐还原菌(SRB)、硝酸盐还原菌(NRB)、硫氧化菌(SOB)和铁氧化菌(IOB)等。而硫酸盐还原菌是厌氧环境下加速腐蚀最典型的细菌,其广泛分布于海水、土壤以及淤泥中,会对海洋设备和油气管道等设施构成严重威胁^[9-12]。硫酸盐还原菌能将环境介质中的硫酸盐还原为硫离子,通过此过程获取生命活动所必需的能量,而这一生理代谢过程会直接和间接地促进金属腐蚀。

2205 双相不锈钢具有高强度、良好的韧性以及

优良的耐点蚀能力,是优秀的海洋工程结构用钢,被广泛用于制造近海油气工程设备及环境污染控制设备等^[13-15]。然而在之前的研究中发现,2205双相不锈钢不具有耐微生物腐蚀性能,硫酸盐还原菌和铜绿假单胞菌等腐蚀性细菌都会使其耐蚀性能严重下降^[16-18],影响服役寿命。近年来,通过添加铜提高材料在服役条件下的耐微生物腐蚀性能被广泛研究,材料腐蚀过程中铜离子和亚铜离子的释放能够使材料获得长效的抗菌性能^[19]。研究表明,含铜材料对提高耐铜绿假单胞菌、油田海水杆菌等菌种诱发的微生物腐蚀都具有良好的效果^[20-22],但硫酸盐还原菌对铜离子具有很强的耐受性,单一含铜的抗菌金属材料不能有效抑制硫酸盐还原菌在材料表面的附着及生物被膜的形成^[23]。

因此,为提高不锈钢耐硫酸盐还原菌的腐蚀能力,本文在含铜不锈钢基础上引入银元素,希望利用铜银的协同效应^[24]来抑制硫酸盐还原菌生物被膜的生长,达到降低硫酸盐还原菌微生物对2205双相不锈钢腐蚀速率的目的。本文将重点研究铜银复合添加对2205双相不锈钢组织结构及耐蚀性的影响,在此基础上,研究铜银复合添加对2205双相不锈钢材料在硫酸盐还原菌存在的体系中的协同抗菌效果。

1 实验材料及实验方法

1.1 实验材料制备

本实验中使用的材料包括2205双相不锈钢、2205-Cu双相不锈钢(铜质量分数为2.5%)和2205-Cu-Ag双相不锈钢(其中铜质量分数2.5%,银质量分数0.3%)。材料经冶炼热锻后,用线切割加工成10 mm×10 mm小块试样。使用箱式炉对加工后的试样进行热处理,在1100℃条件下固溶处理1 h。对固溶处理试样使用150#、240#、600#、1000#、1200#砂纸逐级打磨,并用无水乙醇清洗,准备用于电化学实验和浸泡腐蚀等实验。用于显微组织观察的试样在经过逐级打磨后进行抛光处理,使用金刚石研磨膏将试样表面抛至镜面光亮,在光学显微镜下检查无划痕,然后用无水乙醇清洗。对抛光试样进行电解腐蚀,电解液为20% NaOH溶液,电压5 V,电解时间20 s。显微组织采用扫描电镜(SEM)观察,使用金相显微镜(OM)和扫描电镜(SEM)观察显微组织,并结合能谱(EDS)分析主要元素的分布。为了确保实验结果的可重复性,每种实验材料试样选取3个平行样,在每个平行试样中随机选取5个视场拍摄金相照片,使用Image J软件对选取的金相照片进行分析,并得出两相比。

1.2 实验菌种及培养基试剂

本实验中使用的硫酸盐还原菌为脱硫弧形菌

(1.3469 *Desulfovibrio desulfuricans* sub sp. *desulfuricans*), 购于中国普通微生物菌种保藏管理中心(CGMCC)。实验中使用的培养基为ATCC 1249培养基,培养基成分:每1000 mL去离子水中含有4.1 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 、1.0 g $CaSO_4$ 、1.0 g NH_4Cl 、0.5 g K_2HPO_4 、0.1 g 半胱氨酸盐酸盐、5.0 g 柠檬酸钠、1.0 g 酵母提取物和4.5 mL 乳酸钠。 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 溶液在灭菌除氧后加入,保证二价铁离子的最终质量浓度为0.04 g/L。

1.3 电化学实验

经过固溶处理后的试样用焊锡与铜导线焊接,使用环氧树脂镶嵌,在环氧树脂与电极接触处用硅橡胶密封,防止缝隙腐蚀发生,工作电极暴露面积为1 cm²。

电化学测试使用电化学工作站(Gamry, Reference 600TM, USA),测试包括:开路电位(OCP)、莫特肖特基(MS)、线性极化电阻(LPR)、电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化曲线(PD)。所有电化学实验均采用三电极体系,参比电极选用饱和甘汞电极。

首先在模拟海水溶液中测试2205、2205-Cu、2205-Cu-Ag双相不锈钢工作电极的动电位极化曲线,分析铜元素和铜银元素复合添加对2205双相不锈钢在海水服役环境中耐均匀腐蚀性能的影响。同时测试三种材料的莫特肖特基曲线,研究元素添加对不锈钢生成的钝化膜质量的影响。在硫酸盐还原菌营养体系中,利用开路电位(OCP)、线性极化(LPR)和电化学阻抗谱(EIS)在14 d内持续监测每个样品表面电化学信号的变化。接种实验菌种前,密封腐蚀池需在121℃条件下灭菌处理20 min。培养基同样进行高温灭菌处理,并充入高纯氮气1 h以上,除去溶液中溶解的氧气。工作电极、盐桥和铂电极使用75%医用酒精清洗后,在紫外灭菌灯下照射20 min,确保实验不会被其他菌种污染。腐蚀池封装在手套箱内,手套箱内为充满高纯氮气保护的厌氧条件。接种前,实验菌种在30℃摇床中活化12 h,以激活低温保藏的休眠细菌,提高其生理活性,接种时按3%(体积分数)加入培养基。上述电化学实验参数设置为:动电位极化曲线扫描范围-250 mV(vs. E_{OCP})~1.2 V(vs. SCE),扫描速率0.5 mV/s;莫特肖特基测试范围-0.5~0.5 V(vs. SCE),测试频率1000 Hz;开路电位(OCP)测试时间为3600 s;线性极化(LPR)扫描速率0.125 mV/s,扫描区间 $E_{OCP} \pm 5$ mV。

1.4 腐蚀试样表面观察

浸泡腐蚀实验在密封瓶口瓶中进行,按上述步骤在手套箱中加入培养基并接种SRB,分别在浸泡腐蚀7 d和14 d后取出试样,利用扫描电镜(Zeiss, Ultra-Plus, Germany)观察试样表面的腐蚀产物和表面生物被膜形貌。观察试样表面生物被膜前需进行脱

水处理, 具体步骤为: 使用 2% (体积分数) 戊二醛的生理盐水溶液固定 3 h 后, 用无菌生理盐水溶液清洗 2 次, 然后使用 50%、60%、70%、80%、90%、95%、100% (体积分数) 的酒精溶液逐级脱水, 每次 10 min。固定脱水生物被膜样品, 吹干, 经喷金处理后, 即可使用扫描电镜观察其表面形貌。活死染色实验中使用共聚焦显微镜 (Nikon, C2 Plus, Japan) 观察试样表面生物被膜活死染色情况。染色过程: 浸泡试样取出后, 使用生理盐水清洗掉表面黑色腐蚀产物, 然后将每个试样浸入 1 mL 生理盐水中, 并加入 25 μL 活死染料 (SYTO-9 dye, PI), 浸泡 20 min 后, 取出观察染色后的生物被膜。

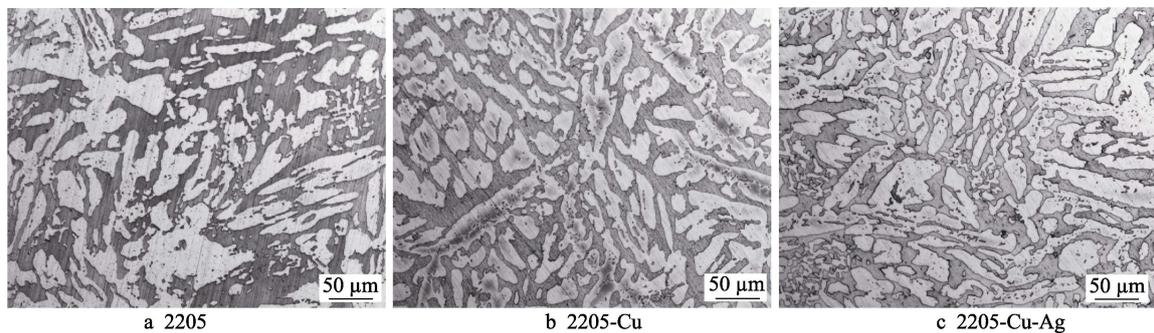


图 1 金相显微组织图片 (200 \times)

Fig.1 Microstructures (200 times) of (a), 2205 (b), 2205-Cu (c) 2205-Cu-Ag duplex stainless steels

表 1 三种双相不锈钢中奥氏体和铁素体的比例

Tab.1 Phase ratio of γ (austenite) and α (ferrite) of the three duplex stainless steels

Samples	Ferrite	Austenite	%
2205	47.58 \pm 1.06	52.42 \pm 1.06	
2205-Cu	43.07 \pm 1.13	56.93 \pm 1.13	
2205-Cu-Ag	43.80 \pm 1.84	56.20 \pm 1.84	

结合数据结果分析可知, 由于铜元素是奥氏体形成元素, 含铜材料和含铜、银材料中的奥氏体比例明显高于 2205 双相不锈钢, 而银元素对于组织形貌和两相比比例影响较小。借助扫描电镜和能谱观察银在组织中的状态及分布, 结果如图 2 所示。从图 2 可以观察到, 银并不会固溶到基体中, 而是以银富集相存在, 较多分布于铁素体和奥氏体两相界面处。能谱分析显示, 富银相中铜元素含量较高, 有利于铜银离子同时释放, 以达到更好的协同抗菌效果。在对铁素体和奥氏体的能谱分析中可以发现, 铁素体中 Cr 含量较高, 奥氏体中 Cu 含量较高, 实验结果与其他文献中的结论一致^[25]。

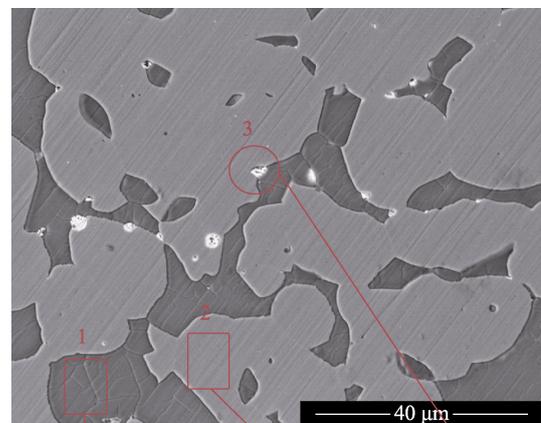
2.2 电化学测试

铜银元素的添加对 2205 双相不锈钢在海水中耐蚀性的影响通过动电位极化曲线来解释, 实验结果如图 3 所示。由曲线可知, 三种试样都具有较宽的钝化区间, 钝化膜性能稳定。2205 双相不锈钢在海水中的维钝电流密度 (J_{pass}) 为 1.19 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 铜元素的添

2 实验结果及分析

2.1 材料显微组织

图 1 为 2205、2205-Cu、2205-Cu-Ag 双相不锈钢试样的金相显微组织, 其中白色部分为奥氏体组织, 黑色部分为铁素体组织。三种实验材料都具有均匀的两相结构, 且无明显析出相, 呈现典型的固溶状态特点。可以观察到, 2205 双相不锈钢的铁素体组织面积比例稍大于 2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 双相不锈钢中的铁素体组织面积比例。在多组平行样中随机选取位置, 统计两相比, 统计结果如表 1 所示。



Element	wt.%	Element	wt.%	Element	wt.%
Fe	61.56	Fe	63.71	Fe	3.83
Cr	26.15	Cr	22.68	Cr	1.87
Ni	3.87	Ni	6.29	Mo	1.47
Mo	4.98	Mo	2.98	Ag	75.04
Cu	1.61	Cu	2.69	Cu	16.08

图 2 2205-Cu-Ag 双相不锈钢显微组织及能谱结果 (2000 \times)

Fig.2 Microstructure of 2205-Cu-Ag duplex stainless steel and its EDS results (2000 times)

加使试样的维钝电流密度上升至 1.54 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 钝化膜致密度下降, 保护性变差。银元素的添加会使钝化膜致密度进一步降低, 维钝电流密度升至 2.31 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。关于材料钝化膜致密性的变化与莫特肖特基 (MS) 测试结果一致, 莫特肖特基曲线如图 4 所示。依据莫特肖特基关系:

$$\frac{1}{C_{sc}} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_q} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (1)$$

式中, N_q 为空间电荷层密度; q 为元电荷 (电子是 e , 空穴是 $-e$, $e = 1.602 \times 10^{-19}$ coulomb); ϵ 为钝化膜的介电常数, 取值 15.6[26]; ϵ_0 为真空电容率 (8.85×10^{-14} F/cm); k 为 Boltzmann 常数 ($k = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K); T 为热力学温度; E_{fb} 为平带电位。依据莫特肖特基曲线及公式, 可计算出钝化膜的施主密度和受主密度, 两者求和为钝化膜的掺杂浓

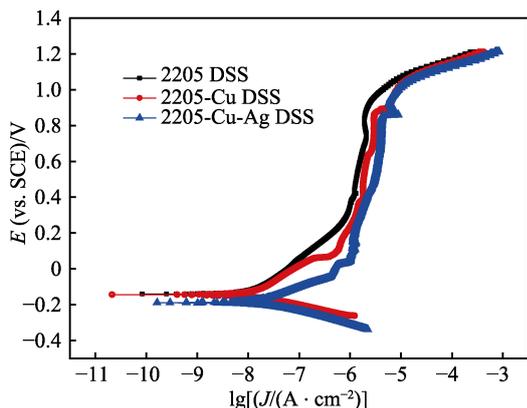


图 3 三种 2205 双相不锈钢的动电位极化曲线
Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of three 2205 duplex stainless steels

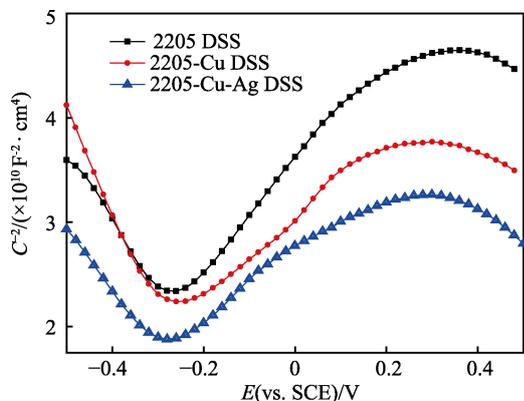


图 4 三种 2205 双相不锈钢的莫特肖特基曲线
Fig.4 Mott-Schottky curves of three 2205 duplex stainless steels

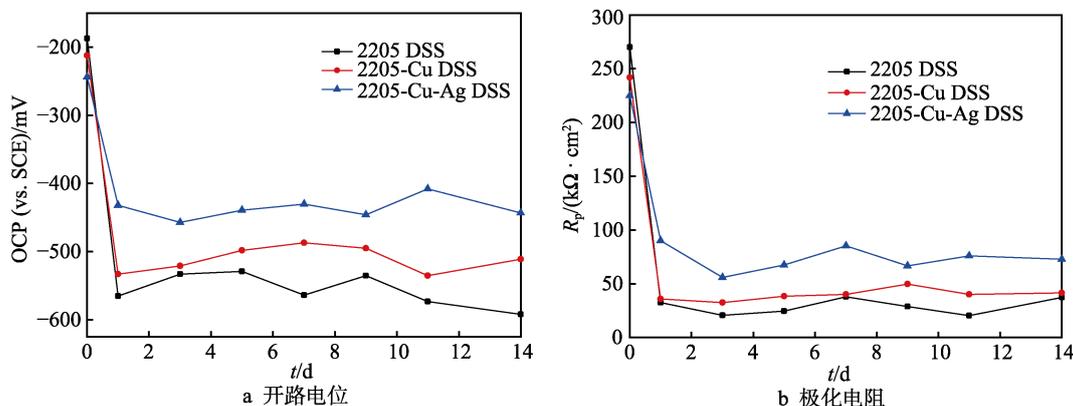


图 5 三种 2205 双相不锈钢开路电位和极化电阻变化曲线
Fig. 5 Variation curves of OCP (a) and R_p (b) of three 2205 duplex stainless steels

度, 表征钝化膜的致密性。计算得到 2205 试样的掺杂浓度为 $(2.81 \pm 0.32) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 试样的掺杂浓度明显上升, 分别为 $(4.46 \pm 0.22) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $(4.97 \pm 0.39) \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。通过比较三种材料的击破电位 (E_b) 同样可以发现, 2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 试样具有较 2205 双相不锈钢更小的击破电位, 说明铜银元素的添加会使钝化膜更容易破裂。对曲线塔菲尔区拟合分析, 由于是钝化体系, 拟合采用阴极塔菲尔区和腐蚀电位 (E_{corr}) 进行拟合, 对每种材料的 5 组平行实验曲线的拟合结果取平均值, 计算结果列于表 2。相较于 2205 试样, 2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 的自腐蚀电位下降, 自腐蚀电流密度上升, 均匀腐蚀速率变快, 耐腐蚀性能变差。

表 2 极化曲线塔菲尔区拟合结果
Tab.2 Fitting results of Tafel zone in polarization curves

Samples	E_{corr} (vs. SCE) /mV	J_{corr} (mA·cm ⁻²)	β_c
2205	-140.33±9.65	10.30±1.66	-0.96±0.09
2205-Cu	-145.95±10.09	13.73±1.87	-0.93±0.09
2205-Cu-Ag	-189.01±10.97	28.85±2.33	-0.88±0.12

在接种硫酸盐还原菌后, 14 d 内持续监测三种试样的开路电位和极化电阻的数值变化。结果 (图 5a) 表明, 三种试样在 ATCC 1249 培养基中的开路电位接近, 2205 试样的开路电位为 $-187 \text{ mV (vs. SCE)}$, 2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 略低, 分别为 -212 、 $-224 \text{ mV (vs. SCE)}$ 。接种 24 h 后, 体系中硫酸盐还原菌 (SRB) 大量繁殖, 腐蚀池内培养基由淡黄色变为黑色。三种材料的开路电位数受 SRB 影响, 都发生大幅度下降, 其中 2205 和 2205-Cu 的开路电位数分别陡降至 -565 、 $-533 \text{ mV (vs. SCE)}$ 。而 2205-Cu-Ag 中的铜银元素协同抗菌效果在生物被膜形成初期有所体现, 其 OCP 数值降至 $-432 \text{ mV (vs. SCE)}$, 24 h 后, 腐蚀体系及电极表面的生物被膜都处于相对稳定状态, 开路电位的变化平稳。在实验第 14 天时, 测得 2205、2205-Cu、2205-Cu-Ag 的开路电位分别为 -592 、

-511、-443 mV (vs. SCE)。

实验周期内，通过线性极化电阻 (LPR) 测得的极化电阻 R_p 的变化规律与开路电位的变化规律一致，实验结果如图 5b 所示。接种 SRB 前，2205、2205-Cu、2205-Cu-Ag 的 R_p 值分别为 270、242、225 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，表现出的耐腐蚀性与之前通过极化曲线测得的结果相同。24 h 后，SRB 在电极表面生成稳定的生物被膜，同时体系内出现 FeS 等大量腐蚀性代谢产物，材料的腐蚀速率加快。2205 和 2205-Cu 的 R_p 分别降至 32.57、35.88 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，下降程度近一个数量级；而 2205-Cu-Ag 由于材料表面铜银协调抗菌作用， R_p 数值下降为 88.99 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。在 1~14 d 的实验周期内，三种材料的 R_p 值变化平稳，在较小范围内波动。第 14 天时，2205、2205-Cu、2205-Cu-Ag 的 R_p 值分别为 37.27、41.51、72.90 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。相较于初始 R_p 值，2205、2205-Cu、2205-Cu-Ag 的 R_p 值分别下降 86%、82%、68%。 R_p 数值的变化直接反映了材料耐蚀性的变化，根据上述结果可知，铜银的协同抗菌效果要远好于单一含铜材料的抗菌效果，明显提高了材料耐硫酸盐还原菌腐蚀的能力。

图 6 为实验周期内 EIS 测试结果及拟合电路图，刚开始实验当天的初始数据采用图 6d 电路拟合，SRB 生物被膜及含硫化物腐蚀产物膜形成后，采用图 6e 电路图拟合。其中 R_s 为溶液电阻， R_f 为生物被膜及腐蚀产物混合膜层电阻， R_{ct} 为钝化膜电阻。结果显示，EIS 拟合结果各部分电阻之和与 LPR 测得的极化电阻 R_p 值接近，14 d 时，2205、2205-Cu、2205-Cu-Ag 试样各部分电阻之和分别为 19.82、23.29、79.58 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，与 LPR 实验结果一致。此外，EIS 实验结果中相位角时间常数的变化能够反映电极表面腐蚀产物膜和生物被膜的变化情况，结果表明，对照组 2205 试样的相位角时间常数明显增加，且随着浸泡时间的延长向低频方向移动。而抗菌材料的相位角时间常数变化并不明显。这是由于在 SRB 附着电极表面形成生物被膜的过程中，表面铜离子和银离子释放抑制了生物被膜生长，进而抑制了硫酸盐还原菌生物被膜对材料的腐蚀作用，这也使得材料表面生成的腐蚀产物量相对较少。这一时间常数的变化所对应的电极表面状态可由后文图 8 试样表面生物被膜扫描电镜图片直观看出。

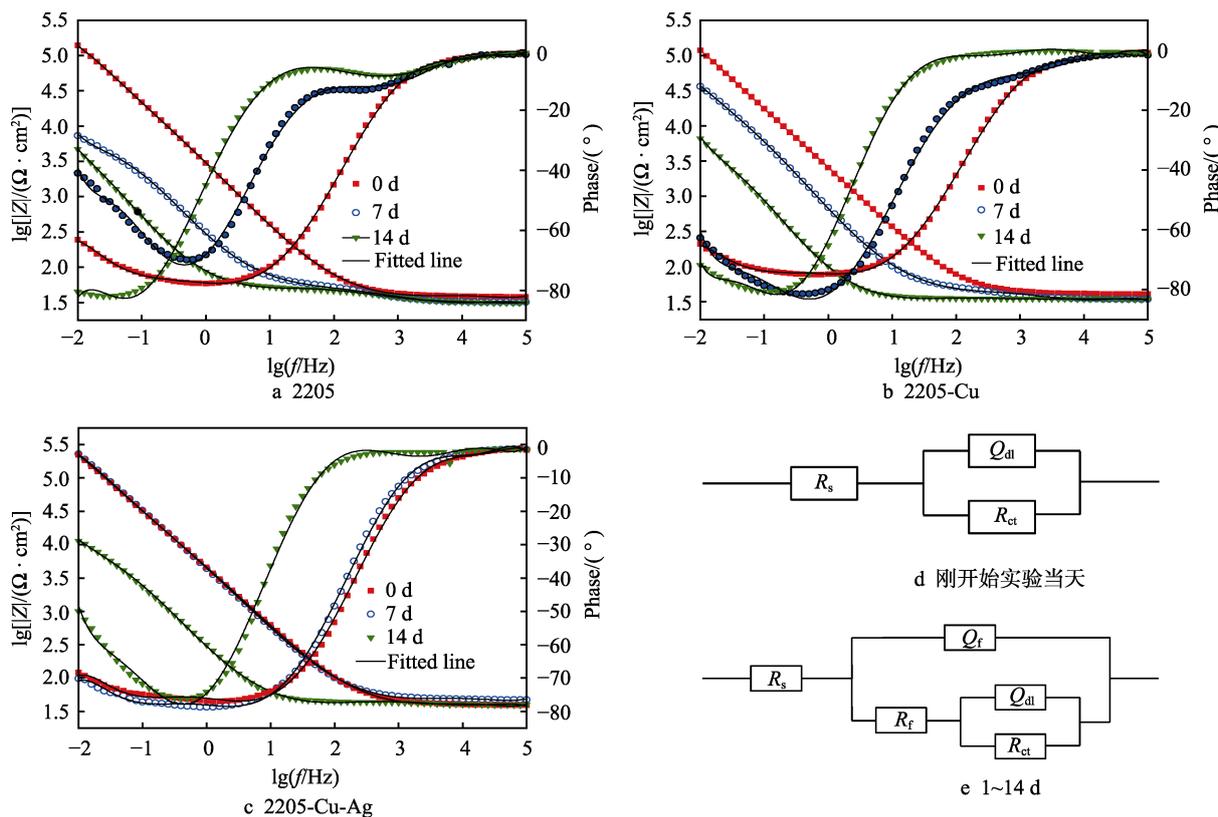


图 6 EIS Bode 图及拟合电路

Fig. 6 EIS Bode plots of (a) 2205, (b) 2205-Cu, (c) 2205-Cu-Ag duplex stainless steel and their electrochemical equivalent circuits (d) at 0 day, (e) for 1st to 14 th days

2.3 表面分析结果

图 7 为试样表面生物被膜 (接种 SRB 后 7 d) 活死染色实验结果 (其中绿色为活细菌，红色为死亡细菌)，可知 3 组试样表面生物被膜的状态和致密程度

差异明显。对照组 2205 试样表面几乎无死亡细菌，生物被膜覆盖十分均匀。而 2205-Cu 和 2205-Cu-Ag 试样表面的生物被膜中均出现了死亡细菌，其中 2205-Cu-Ag 表面生物被膜中绝大多数细菌均为死亡细菌。2205、2205-Cu、2205-Cu-Ag 三种不锈钢材料

表面生物被膜厚度分别为 (39.86 ± 4.48) 、 (31.25 ± 3.97) 、 (27.75 ± 3.56) μm 。活死染色实验的死亡细菌数量及生物被膜厚度结果，直观地体现了铜银协同抗菌效果。

使用 SEM 观察浸泡腐蚀后样品表面的生物被膜和腐蚀产物形貌（接种 SRB 7 d 后），结果如图 8 所示，可观察到 2205 试样表面的 SRB 生物被膜均匀致密，与腐蚀产物层相互结合，基体材料表面几乎完全被覆盖，这与 EIS 测试 Bode 图中表现出的“随浸泡时间的延长，出现新的时间常数”相对应。由于 2205-Cu 具有一定的抗菌性能，试样表面的生物被膜和腐蚀产物膜相比于 2205 试样表面较为稀疏，金属

表面未被彻底覆盖。而 2205-Cu-Ag 试样则表现出了明显的铜银协调抗菌效果，试样表面未被生物被膜和腐蚀产物层覆盖，SRB 在试样表面零星分布，在 Bode 图中也同样未观察到明显的时间常数增加，结果与电化学测试和表面生物被膜染色一致。使用能谱(EDS)对 2205 试样表面的黑色腐蚀产物进行分析，结果如图 8d 所示，主要成分为 FeS，S 质量分数为 16.39%，Fe 质量分数为 31.22%。2205-Cu-Ag 正是由于协同抗菌作用，使 SRB 无法在表面形成均匀覆盖的生物被膜，表面覆盖的以 FeS 为主的腐蚀产物也相对较少，在 Bode 图中没有明显的时间常数增加。

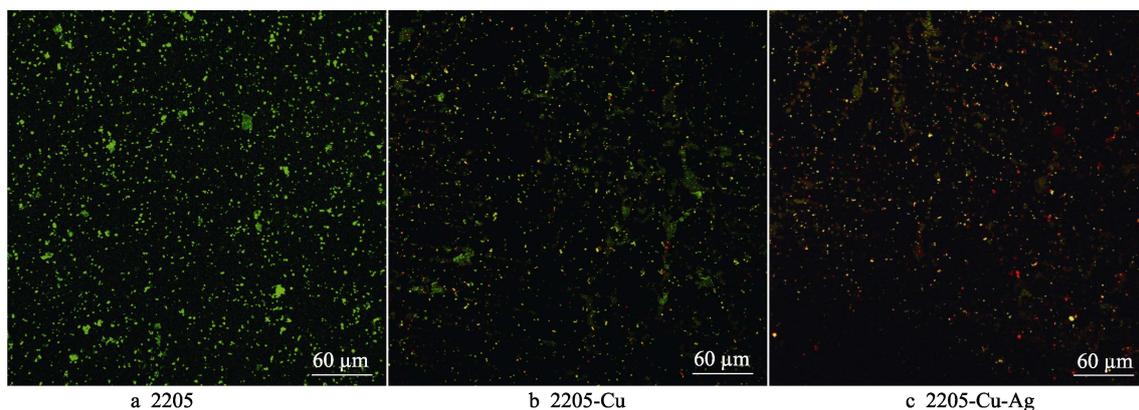


图 7 表面生物被膜（接种 SRB 7 d 后）活死染色图

Fig.7 Live/dead staining (SYTO-9 dye, PI) results of biofilm formed on the surface of (a) 2205, (b) 2205-Cu and (c) 2205-Cu-Ag duplex stainless steels after 7 days of incubation in the SRB culture medium

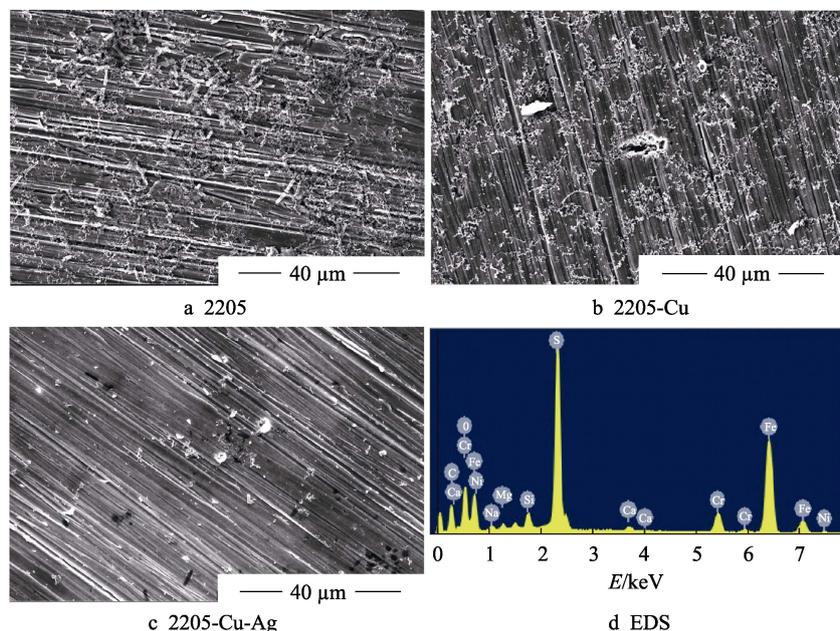


图 8 表面生物被膜和腐蚀产物膜（接种 SRB 7 d 后）扫描电镜（2000 \times ）和能谱图片

Fig.8 SEM images (2000 times) of the biofilms formed on the surface of (a) 2205, (b) 2205-Cu, (c) 2205-Cu-Ag duplex stainless steel after 7 days of incubation in SRB culture medium and EDS results of corrosion products (d)

3 结论

1) 铜元素的添加会改变 2205 双相不锈钢的两

相比比例，增加奥氏体含量。银元素则主要以银富集相分布在基体内。

2) 添加铜元素和银元素均会使材料的耐蚀性能下降，使钝化膜掺杂浓度变高，致密性降低。

3) 相比于 2205 和仅添加铜的 2205-Cu, 2205-Cu-Ag 双相不锈钢的协同抗菌效果明显, 它可以明显抑制硫酸盐还原菌在试样表面附着, 并显著降低由硫酸盐还原菌导致的微生物腐蚀。

参考文献:

- [1] FENG Yuan-chao, CHENG Y F. An intelligent coating doped with inhibitor-encapsulated nanocontainers for corrosion protection of pipeline steel[J]. Chemical engineering journal, 2017, 315: 537-551.
- [2] ZENG Li, ZHANG Guo-an, GUO Xing-peng, et al. Inhibition effect of thioureidoimidazoline inhibitor for the flow accelerated corrosion of an elbow[J]. Corrosion science, 2015, 90: 202-215.
- [3] LIU Hong-wei, GU Ting-yue, ZHANG Guo-an, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors[J]. Corrosion science, 2016, 105: 149-160.
- [4] KUANG D, CHENG Y F. Study of cathodic protection shielding under coating disbondment on pipelines[J]. Corrosion science, 2015, 99: 249-257.
- [5] SUN D, XU D K, YANG C G, et al. Inhibition of staphylococcus aureus biofilm by a copper-bearing 317L-Cu stainless steel and its corrosion resistance[J]. Materials science and engineering: C, 2016, 69: 744-750.
- [6] REN Ling. Study of copper precipitation behavior in a Cu-bearing austenitic antibacterial stainless steel[J]. Materials & design, 2011, 32(4): 2374-2379.
- [7] JAVAHERDASHTI R. Microbiologically influenced corrosion — An engineering insight[M]. Berlin: Springer International Publishing, 2008.
- [8] KOCH G H, BRONGERS M P H, THOMPSON N G, et al. Corrosion cost and preventive strategies in the United States[J]. Journal of endocrinology, 2002, 122: 23-31.
- [9] VENZLAFF H, STRATMANN M, MAYRHOFER K, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2013, 66(1): 88-96.
- [10] JIA Ru, YANG Dong-qing, LI Ying-chao, et al. Mitigation of the desulfovibrio vulgaris biofilm using alkyl-dimethylbenzylammonium chloride enhanced by d-amino acids[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2017, 117: 97-104.
- [11] LIU Hong-wei, FU Chao-yang, GU Ting-yue, et al. Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water[J]. Corrosion science, 2015, 100: 484-495.
- [12] ZHANG Pei-yu, XU Dake, LI Ying-chao, et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the Desulfovibrio vulgaris biofilm [J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14-21.
- [13] GUO L Q, LI M, SHI X L, et al. Effect of annealing temperature on the corrosion behavior of duplex stainless steel studied by in situ techniques[J]. Corrosion science, 2011, 53(11): 3741.
- [14] YANG Sheng-min, CHEN Yi-chun, PAN Yeong-tsun, et al. Effect of silver on microstructure and antibacterial property of 2205 duplex stainless steel[J]. Materials science and engineering: C, 2016, 63: 376-383.
- [15] ANTONY P J, RAMAN R K S, MOHANRAM R, et al. Influence of thermal aging on sulfate-reducing bacteria(SRB)-influenced corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel[J]. Corrosion science, 2008, 50(7): 1864.
- [16] ANTONY P J, RAMAN R K S, MOHANRAM R, et al. Role of microstructure on corrosion of duplex stainless steel in presence of bacterial activity[J]. Corrosion science, 2010, 52(4): 1412.
- [17] JIANG Jian-jun, HE Jin, MORADI M, et al. Effect of marine *pseudoalteromonas* sp. on the microstructure and corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel[J]. Corrosion science, 2014, 84(3): 103-112.
- [18] XU Da-ke, XIA Jin, ZHOU En-ze, et al. Accelerated corrosion of 2205 duplex stainless steel caused by marine aerobic *pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Bioelectrochemistry, 2017, 113: 1-8.
- [19] ZHANG Shan-shan, YANG Chun-guang, REN Guo-gang, et al. Study on behaviour and mechanism of Cu²⁺ ion release from Cu bearing antibacterial stainless steel[J]. Materials & processing report, 2015, 30(sup6): 126-132.
- [20] ZHAO Jin-long, YANG Chun-guang, ZHANG Da-wei, et al. Investigation on mechanical, corrosion resistance and antibacterial properties of Cu-bearing 2205 duplex stainless steel by solution treatment[J]. Rsc advances, 2016(6), 114: 112738-112747.
- [21] LOU Yun-tian, LIN Lan, XU Da-ke, et al. Antibacterial ability of a novel Cu-bearing 2205 duplex stainless steel against *pseudomonas aeruginosa* biofilm in artificial seawater[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2016, 110: 199-205.
- [22] LI Ping, ZHAO Yang, LIU Yu-zhi, et al. Effect of Cu addition to 2205 duplex stainless steel on the resistance against pitting corrosion by the *pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Journal of materials science & technology, 2016, 33(7): 723-727.
- [23] LIU Hong-wei, XU Da-ke, YANG Ke, et al. Corrosion of antibacterial Cu-bearing 316L stainless steels in the presence of sulfate reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2018, 132: 46-55.
- [24] LIN Y S E, VIDIC R D, STOUT J E, et al. Individual and combined effects of copper and silver ions on inactivation of *legionella pneumophila*[J]. Water research, 1996, 30(8): 1913.
- [25] LIAO K H, OU K L, CHENG H C, et al. Effect of silver on antibacterial properties of stainless steel[J]. Applied surface science, 2015, 256(11): 3642-3646.
- [26] SIMÕES A M P, FERREIRA M G S, RONDOT B, et al. Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry[J]. Journal of the electrochemical society (USA), 1990, 137: 82-87.