

DH36 钢在需钠弧菌、芽孢杆菌以及混菌腐蚀体系中的腐蚀行为

董硕, 贺小燕, 白秀琴, 袁成清

(武汉理工大学 a.国家国家水运安全工程技术研究中心可靠性工程研究所
b.船舶动力工程技术交通行业重点实验室, 武汉 430063)

摘要:目的 研究需钠弧菌与芽孢杆菌分别单独培养以及混合培养时对海洋工程钢 DH36 腐蚀行为的影响, 为海洋环境下材料的腐蚀发生规律探讨以及微生物腐蚀防治提供依据。方法 通过扫描电子电镜、能谱仪、电化学设备等仪器, 分析 DH36 钢在不同腐蚀体系中的腐蚀形貌信息以及电化学特征。结果 SEM 图显示, 芽孢杆菌在 DH36 钢表面上的贴附量较大, 需钠弧菌与混菌腐蚀体系中, 生物膜、锈层构成的混合层存在很多的裂纹、缝隙, 致密性较差。电化学结果显示, 试样表面均出现两个时间常数, 在低频处出现感抗特征。芽孢杆菌腐蚀体系中的腐蚀速率先增大后减小, 浸泡 3 d 后需钠弧菌腐蚀体系中的腐蚀速率介于芽孢杆菌与混菌腐蚀体系之间。与单菌种腐蚀体系相比, 混菌腐蚀体系中的开路电位最低, 且浸泡 7 d 后的腐蚀速率最大, 达到 $13.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。结论 在浸泡后期芽孢杆菌显示出腐蚀抑制效果, 在需钠弧菌与混菌腐蚀体系中, 由于细菌代谢产生了腐蚀性产物以及形成了致密性较差的混合层, 试样腐蚀速率不断加快, 但混菌的促进作用更显著。

关键词: 海洋微生物腐蚀; 需钠弧菌; 芽孢杆菌; DH36 钢; 电化学阻抗谱; 极化曲线

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)02-0212-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.026

Corrosion Behavior of DH36 Steel in the Corrosion System of *Vibrio natrieigens*, *Bacillus sp.* and *Vibrio natrieigens*-*Bacillus sp.* Mixed Species

DONG Shuo, HE Xiao-yan, BAI Xiu-qin, YUAN Cheng-qing

(a.Reliability Engineering Institute, National Engineering Research Center for Water Transport Safety, b.Key Laboratory of Marine Power Engineering & Technology, Ministry of Transport, Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China)

ABSTRACT: The work aims to provide theoretical basis for the research of corrosion laws and microbial corrosion prevention in the marine environment by studying the corrosion behavior of marine engineering steel DH36 in *Vibrio natrieigens*,

收稿日期: 2019-07-11; 修订日期: 2019-09-17

Received: 2019-07-11; Revised: 2019-09-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51422507)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51422507)

作者简介: 董硕 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物腐蚀。

Biography: DONG Shuo (1993—), Male, Master, Research focus: microbiological induced corrosion.

通讯作者: 白秀琴 (1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面摩擦、磨损与腐蚀。邮箱: xqbai@whut.edu.cn

Corresponding author: BAI Xiu-qin (1971—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: friction, wear and corrosion of material surface. E-mail: xqbai@whut.edu.cn

引文格式: 董硕, 贺小燕, 白秀琴, 等. DH36 钢在需钠弧菌、芽孢杆菌以及混菌腐蚀体系中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 212-219. DONG Shuo, HE Xiao-yan, BAI Xiu-qin, et al. Corrosion behavior of DH36 steel in the corrosion system of *Vibrio natrieigens*, *Bacillus sp.* and *Vibrio natrieigens*-*Bacillus sp.* mixed species[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 212-219.

Bacillus sp. and *Vibrio natriegens*-*Bacillus* sp. mixed species. The corrosion morphologies and electrochemical characteristics of DH36 steel in the different corrosion systems were tested by the scanning electron microscope, energy dispersive spectrometer, electrochemical testing equipment and other methods. SEM images showed that there were large amounts of *Bacillus* sp. adhered on the surface of DH36 steel. The mixed layer of biofilm and rust layer in the corrosion system of *Vibrio natriegens* and *Vibrio natriegens*-*Bacillus* mixed species had lots of cracks and crevices, thus leading to poor compactness. The electrochemical results indicated that there were two time constants existed in the surfaces of the samples, and the inductive impedance characteristics appeared in low frequency. In the presence of *Bacillus* sp., the corrosion rate increased at beginning and then decreased with increasing immersion time. The corrosion rate in *Vibrio natriegens* corrosion system was between those of *Bacillus* sp. and the mixed species corrosion system after 3 d of immersion. Compared with the single-bacteria corrosion system, open circuit potential in *Vibrio natriegens*-*Bacillus* corrosion system was the lowest during immersion time and corrosion rate was the highest after 7 d of immersion, which was $13.53 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. *Bacillus* sp. shows the corrosion inhibition effect in the late immersion stage. The corrosion rate increases in *Vibrio natriegens* and *Vibrio natriegens*-*Bacillus* corrosion system because of the corrosive metabolites and porous mixed layer. Meanwhile, the corrosion behavior of DH36 in the *Vibrio natriegens*-*Bacillus* sp. system is more serious.

KEY WORDS: marine microbiological influenced corrosion; *Vibrio natriegens*; *Bacillus* sp.; DH36 steel; electrochemical impedance spectroscopy; polarization curve

海洋中孕育着复杂多样的微生物,它们贴附于材料表面形成生物膜,通过改变材料表面的溶解氧浓度、离子浓度、pH 值等直接或间接地影响材料的腐蚀发展,称之为微生物腐蚀(Microbiologically Influenced Corrosion, 简称 MIC)。这是一种非常广泛、严重的破坏因素,大约有 20%的腐蚀由 MIC 引起^[1]。MIC 主要由细菌类与少量的真菌类微生物引起^[2-3],腐蚀性细菌按照生长过程中对氧的需求,分为嗜氧与厌氧两大类,嗜氧腐蚀性细菌主要包括铁氧化菌(IOB)、硫氧化菌(SOB)等,厌氧性细菌主要包括硫酸还原菌(SRB)、铁还原菌(IRB)、硝酸盐还原菌(NRB)等^[4],其中 SRB 是腐蚀破坏最普遍的菌种,在深海条件下仍能加速材料腐蚀^[5]。浸海材料不同,这些细菌的腐蚀作用会有差异^[6]。

在以往的微生物腐蚀研究中,多以研究单类细菌腐蚀为主。然而,浸海材料实际面临的细菌腐蚀破坏是多菌种共同作用下的腐蚀结果,与单一菌种腐蚀环境相比,多菌种混合产生的腐蚀环境更加复杂,彼此的新陈代谢活动会影响菌种的生长,改变腐蚀的后续发展过程^[7-11]。因此,多菌种混合的协同或者拮抗作用需要得到更多的重视。目前,多菌种引发腐蚀问题的研究主要集中在两种组合体系:(1)厌氧菌与好氧菌的组合,如铁氧化菌或硫氧化菌与硫酸盐还原菌混菌体系的腐蚀问题;(2)好氧菌的组合,如铁氧化菌与硫氧化菌混菌体系的腐蚀问题。对于自然界而言,兼性厌氧细菌是一类适应范围极广的细菌,它们在有氧或无氧环境均能引发腐蚀问题,且引发的腐蚀问题更加复杂。然而,对于兼性厌氧细菌混菌体系的腐蚀问题,目前还没研究。需钠弧菌与芽孢杆菌是典型的兼性厌氧细菌,分别为革兰氏阴性菌与阳性菌,均是海洋环境中大量存在的典型菌种,本研究选取这两种

细菌,探讨需钠弧菌、芽孢杆菌单独培养以及混合存在时对 DH36 钢的腐蚀行为影响,旨在为海洋微生物防腐提供依据。

1 实验

1.1 试样制备

实验选用的材料为海洋工程钢 DH36,其元素比例(质量分数)为: $\text{C} \leq 18\%$, $\text{Mn} 9\% \sim 16\%$, $\text{Si} \leq 5\%$, $\text{V} \leq 3.5\%$, $\text{S} \leq 3.5\%$, $\text{P} \leq 3.5\%$ 。与普通碳钢相比, DH36 的 Mn 元素含量较高。DH36 圆形试样的直径为 10 mm,厚度为 4 mm,将试样工作面分别用 240#、400#、600#、1000#、1200#号砂纸进行打磨后抛光。所有试样均用去离子水清洗,之后使用酒精浸泡吸水,取出后放入干燥器中干燥保存。实验所用工作电极只暴露出工作面,使用导电胶将铜线固定在试样背面,而后在导电胶上继续涂装环氧树脂,使环氧树脂包裹圆柱形试样的背面与侧面,为保证密封性,在工作面的边缘与环氧树脂交界处,使用 704 硅胶二次封装。试样在浸泡菌液之前,需要先放置在紫外灯下灭菌 30 min,以保证试样没有微生物残留。

1.2 细菌培养与腐蚀浸泡

需钠弧菌(菌种编号: MCCC1A04243)与芽孢杆菌(菌种编号: MCCC1A00791)菌株均来源于中国海洋微生物菌种保藏管理中心。培养基类型均为 2216E 培养基,其成分为: 鱼粉蛋白胨 5 g,酵母浸粉 1 g,人工海水 1 L。加入营养成分之后,需要用 NaOH 溶液将培养基的 pH 值调节至 7.4~7.6 之间,而后将培养基放置在 121 °C 条件下的高温灭菌锅内,灭菌 20~25 min,取出后放在无菌工作台内自然冷却至

室温。实验所用细菌为平板上挑选的单个细菌菌落。

选用广口蓝盖瓶作为细菌的活化容器,摇床转速设置为 120 r/min,温度设置为 30 ℃,使细菌增殖至对数生长期。挂样腐蚀的容器为 50 mL 锥形瓶,将处于对数生长期的细菌接种至锥形瓶,菌液与液体培养基的体积比控制为 1:50 左右,混菌培养时,接种细菌量各占一半。将封装好、灭菌后的试样穿透瓶塞悬挂至锥形瓶内,铜线与瓶塞的缝隙用脱脂棉堵好,起到固定铜线与避免外部杂菌进入的作用,所有与细菌有关的操作均在净化工作台中进行,培养基换液时间间隔为 2 d。

1.3 SEM 观察

将浸泡在菌液中的试样取出后,先用体积分数为 2.5%的戊二醛溶液浸泡试样 2 h,再用蒸馏水浸泡 15 min 去除盐结晶,随后分别用体积分数为 25%、50%、75%、90%的乙醇溶液浸泡 5 min,最后用体积分数为 100%的乙醇浸泡试样两次,每次 10 min,放于干燥箱干燥后保存。将处理好的样品进行扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察,得到微生物的形态、分布状况以及锈层形貌。

1.4 表面分析

将浸泡在菌液中的试样取出后,采用衰减全反射红外傅里叶光谱仪(Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 简称为 ATR-FTIR)测试分析腐蚀产物的元素比,设置扫描范围为 4000~500 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 128 次,得出浸泡第 7 d 时样品表面的有机物官能团信息。

1.5 电化学测试

实验使用 CS310H 电化学工作站,选用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为表面积为 1 cm^2 的铂电极,封装好的试样为工作电极。电化学阻抗谱测试是在自腐蚀电位下进行,电极等待“稳定”时间为 30 min,激励信号为 10 mV 正弦波,频率范围为 10 Hz~100 kHz,阻抗谱数据使用 Zsimpwin 软件拟合。采用动电位扫描法,极化曲线测试范围为相对开路电位 ± 400 mV,扫描速率 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 细菌生长状况分析

图 1 为两种细菌单独培养时的生长曲线与培养基 pH 值走势图。由图 1 可以看出,两种细菌的生长迟滞期均不明显,只存在几小时,在前期营养物质供给充足的条件下,细菌迅速进入对数生长期,OD 值走势表现出接近垂直增长的现象。需钠弧菌是细菌中生长最迅速的一类菌种,每 9.8 min 就可以完成一次

分裂增殖^[12]。相比于芽孢杆菌,需钠弧菌对数期增长更快,在培养第 1 d 时,OD 值达到最大,之后进入生长的稳定期,稳定期大约维持 2~3 d 后,培养基的营养物质被大量消耗,难以维持需钠弧菌继续增长,OD 值开始出现下降。芽孢杆菌菌液 OD 值达到最大的时间点,要比需钠弧菌延迟十几个小时,这与菌液 pH 值的趋势表现一致,其菌液 pH 值大概在第 2 d 时降到最低值 6.1,随后逐渐增加到 7.2,需钠弧菌产生的酸类物质较少,pH 值最低值为 6.6,芽孢杆菌生长稳定期大致在 1.5~4.5 d 之间,由于代谢相对缓慢,培养基提供的营养物质消耗较少,稳定期的时间变得更长。

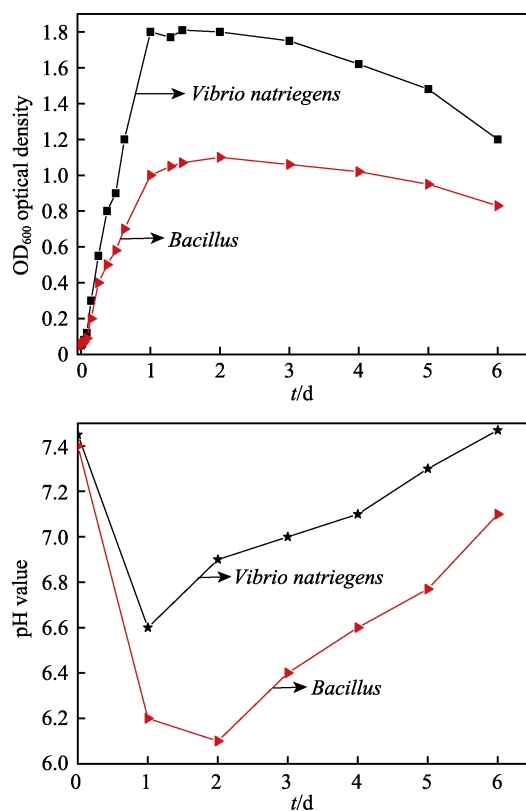


图 1 需钠弧菌与芽孢杆菌单独培养时的生长曲线与培养基 pH 值走势图

Fig.1 Growth curves and pH value trend of *Vibrio natriegens* and *Bacillus* sp. in the separate medium

2.2 腐蚀形貌观察

DH36 钢在不同腐蚀体系中浸泡 7 d 后的腐蚀形貌及傅里叶变换红外光谱图如图 2 所示。需钠弧菌腐蚀体系中,生物膜与锈层掺杂形成的混合层并不致密,存在明显的裂痕,这些裂痕可作为外界腐蚀介质的通路,接触锈层下的基体材料。芽孢杆菌腐蚀体系中,芽孢杆菌在试样表面的附着量较大,不仅存在于锈层外围,与锈层结构相互粘连,甚至被锈层包裹,说明芽孢杆菌产生的生物膜已经覆盖并渗透于锈层之中。浸泡 7 d 后,虽然铁锈充斥于培养基中,但定

期换液使得芽孢杆菌依然保持着较高的代谢活性，其在试样的吸附行为没有减弱的趋势，生物膜持续增多。混菌腐蚀体系中，浸泡 7 d 后，试样表面出现大量的细菌，可以看出芽孢杆菌形态与单芽孢杆菌培养时不同，尺寸较小，形态为圆球形，生存状态不佳，这是由于混菌培养后期，需钠弧菌对溶解氧与营养物质的消耗抑制了芽孢杆菌的生存状态，不仅使两者生物膜的成形更慢，也使芽孢杆菌没有很好的生长。混合层之间的粘连性很差，松散的菌体与腐蚀产物在裂开的混合层之间结合。

傅里叶变换红外光谱图显示，三种腐蚀体系有相似的吸收峰波长，吸收峰强度有差异， 3370.23 cm^{-1} 附近的吸收峰由—OH 键或 N—H 伸缩振动引起， 2888.05 cm^{-1} 附近的吸收峰由 C—H 伸缩振动引起， 1645.95 cm^{-1} 附近的吸收峰由 C=O 伸缩振动引起， 1407.14 cm^{-1} 附近的吸收峰与羧酸官能团有关， 1128.76 cm^{-1} 附近的吸收峰与 C—O—C 或 P=O 有关， 875.42 cm^{-1} 附近的吸收峰可能与=C—H 有关，这些吸收峰由多糖等有机物引起。红外谱图表明，在三种腐蚀体系中，细菌均在样品表面吸附，形成生物膜。

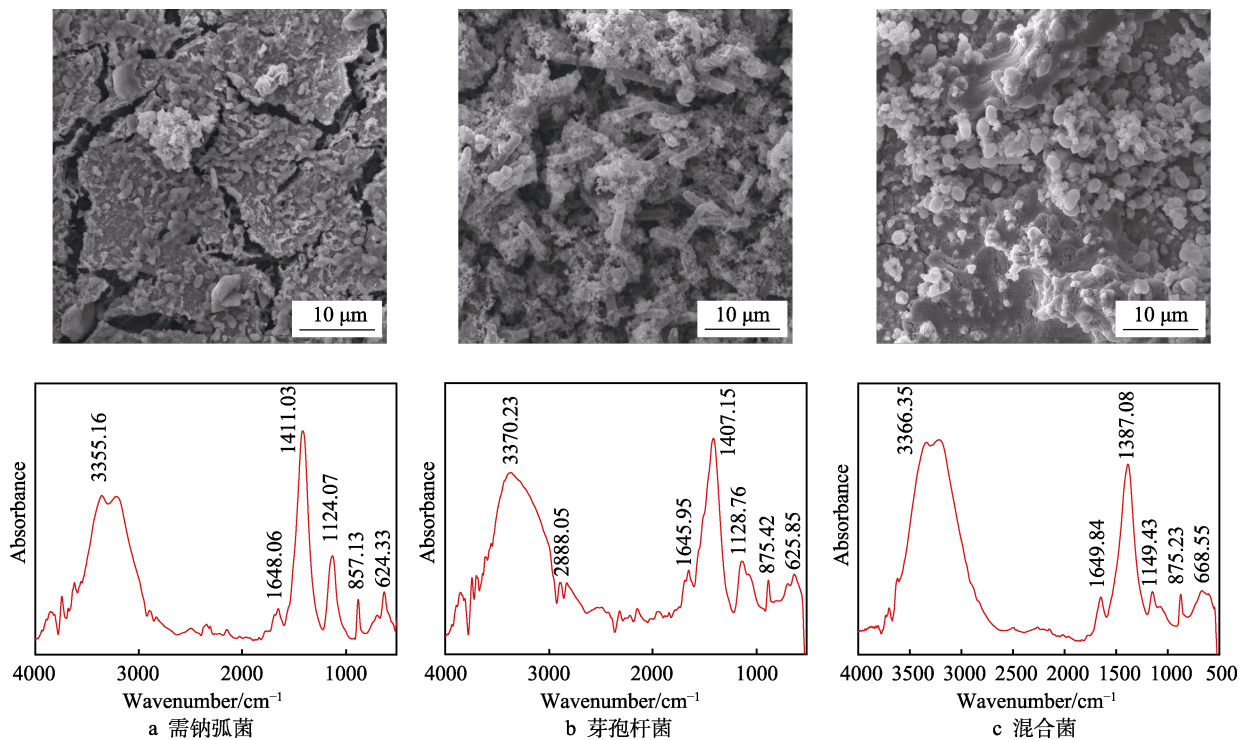


图 2 DH36 钢在不同腐蚀体系中浸泡 7 d 的腐蚀形貌图及傅里叶变换红外光谱图
Fig.2 SEM morphologies and FTIR (a-c) of the DH36 steel surfaceafter 7 d of immersion in the different corrosion systems: (a) *Vibrio natriegens*; (b) *Bacillus sp.*; (c) *Vibrio natriegens-Bacillus sp.*

DH36 钢在不同腐蚀体系中浸泡 7 d 后的 EDS 元素分析结果见表 1。C、P、S 元素是生物膜中大量含有的元素，在浸泡 7 d 后占据接近 20%的比例，表明锈层中充斥着大量的微生物。芽孢杆菌腐蚀体系中出现了 Mg 元素，这可能是贴附在试样表面的盐结晶在

脱水过程中未被溶解去除。Fe、O 元素占据绝大比例，说明试样表面成分仍主要由铁的氧化物组成。

2.3 开路电位

图 3 为三种腐蚀体系中开路电位随浸泡时间的变化曲线。由图 3 可知，浸泡 1 d 内的开路电位均大幅度下降，之后逐渐减小直至稳定。需钠弧菌新陈代谢可以分泌腐蚀性产物，恶化腐蚀环境；另一方面，浸泡前期培养基中的溶解氧可以快速到达基体表面，试样腐蚀快速进行，所以导致前期开路电位下降，腐蚀倾向增大。随着生物膜的贴附与锈层的逐渐堆积，开路电位表现出逐渐稳定的趋势。芽孢杆菌腐蚀体系中，试样开路电位在浸泡 3~5 d 内下降较快，这与需钠弧菌中的走势有些差异。5 d 后开路电位趋于稳定，此时芽孢杆菌菌体在试样表面大量贴附，生物膜、锈层构成的混合层较为致密，阻隔了解氧向材

表 1 DH36 钢在不同腐蚀体系中浸泡 7 d 的 EDS 能谱元素百分比

| Tab.1 Element percentage content of DH36 steel surface characterized by EDS after 7 d of immersion in the different corrosion systems | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|------|------|------|
| Corrosion systems | Fe | O | C | P | S | Mg |
| <i>Vibrio natriegens</i> | 47.13 | 34.66 | 12.69 | 3.03 | 2.49 | |
| <i>Bacillus sp.</i> | 39.77 | 40.97 | 10.68 | 6.93 | | 1.66 |
| <i>Vibrio natriegens-Bacillus sp.</i> | 49.21 | 32.73 | 11.05 | 5.56 | 1.49 | |

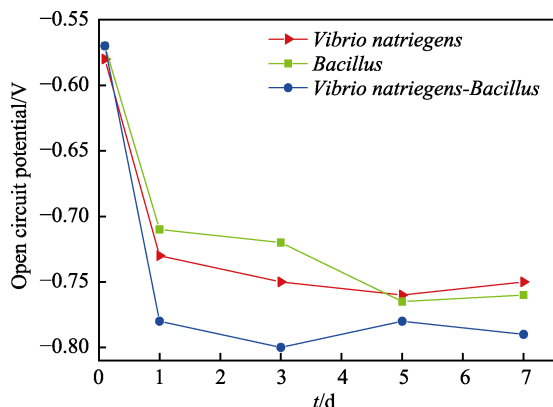


图3 DH36钢在不同腐蚀体系中浸泡不同时间的开路电位

Fig.3 Opencircuit potential of DH36 steel immersed in the different corrosion systems for different time

料基体的扩散, 腐蚀倾向减缓。混菌腐蚀体系中的开路电位数值为所有腐蚀体系中最负, 在浸泡初期迅速下降, 而后很快保持稳定, 在 -0.78 V 处上下些许震

荡, 试样的腐蚀倾向在所有腐蚀体系中最高。

2.4 交流阻抗

图4为DH36钢浸泡不同腐蚀体系中第1、3、7d时的电化学阻抗谱。如图4a、d、g所示, 浸泡第1d时, 不同腐蚀体系中的Nyquist低频处均出现了感抗特征。目前普遍认为, 低频感抗可能由以下几种因素导致: (1) 电极表面的 Cl_{ads}^- 与 H_{ads}^+ 引起的弛豫现象^[13]; (2) 试样表面有某些抑制剂贴附^[13]; (3) 细菌吸附、脱附的反复过程以及生物膜的逐渐形成^[14]; (4) 点蚀处于诱导期^[15], 点蚀稳定发生后, 低频的感抗行为便会消失。实验中的感抗特征可能与(3)、(4)相关。浸泡前3d, 单菌种腐蚀体系中的低频阻抗弧半径均表现为逐渐减小, 不同之处在于浸泡3d后, 芽孢杆菌腐蚀体系中的阻抗弧半径显著增大, 腐蚀速率降低。混菌腐蚀体系中阻抗弧半径的变化趋势与需钠弧菌腐蚀体系类似, 半径持续减小, 腐蚀速率持续增大。图4c、f、i反映出两个时间常数, 低频对应DH36钢

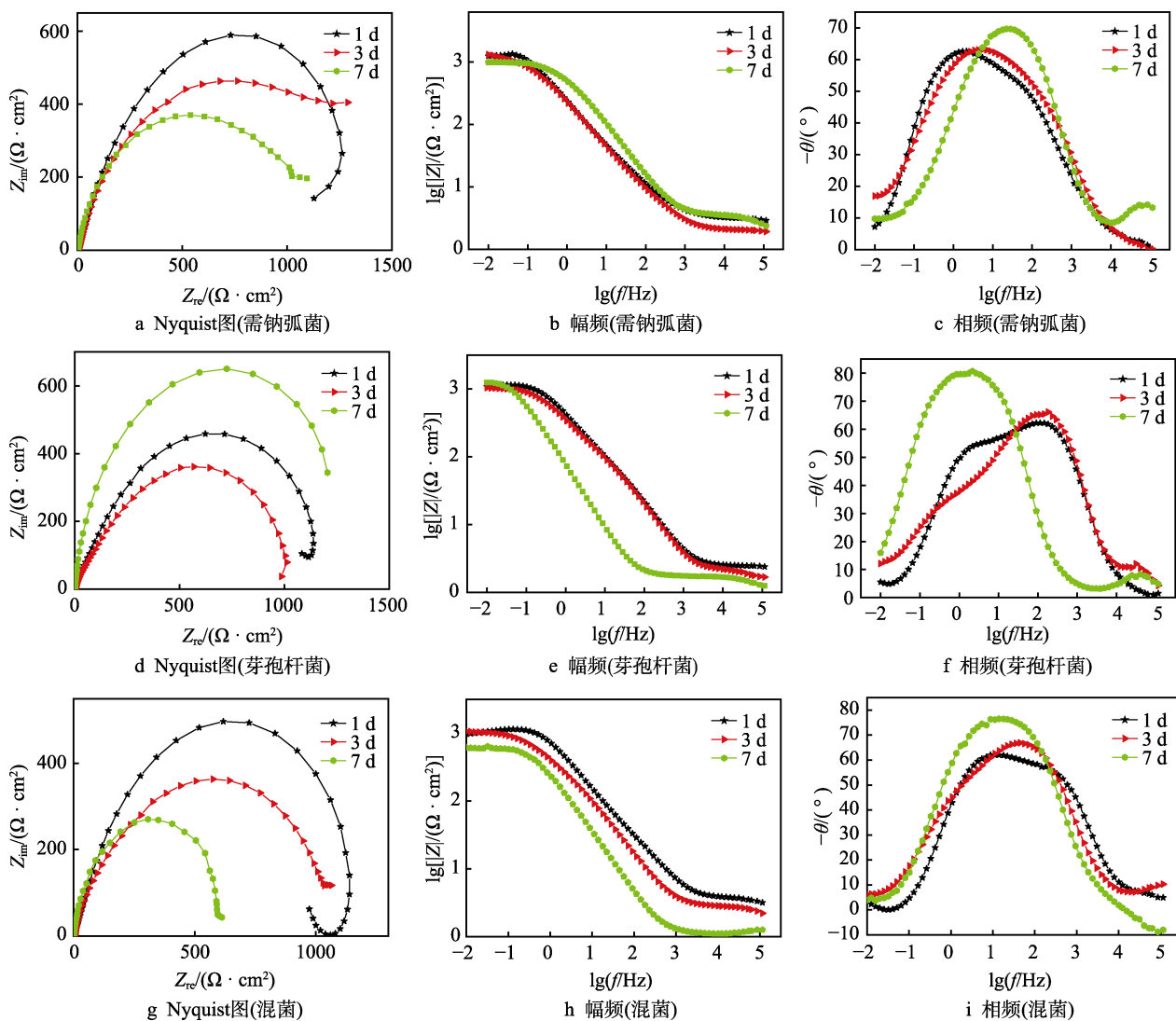


图4 DH36钢浸泡需钠弧菌、芽孢杆菌、混菌腐蚀体系不同天数的电化学阻抗谱

Fig.4 EIS diagrams of DH36 steel immersed for different days in *Vibrio natriegens*, *Bacillus* sp., and *Vibrio natriegens-Bacillus* sp. corrosion systems

基体界面的双电容层，高频对应 DH36 钢表面的锈层与生物膜膜层结构，浸泡后期没有出现 3 个时间常数，说明生物膜与锈层渗透在了一起，这与腐蚀形貌图结果保持一致，没有产生明显的分层行为，在等效电路中可被表示为一个电路元件。

为了更好地理解 DH36 钢腐蚀过程中的阻抗特性，使用 Zsimpwin 软件对阻抗谱进行拟合。试样表

面在被腐蚀之后很粗糙，因其引起的扩散作用，以常相角元件 Q 代替理想电容 C ，拟合等效电路类型取 $R(Q((LR)(QR)))$ 与 $R(Q(R(QR)))$ ，等效电路图见图 5， R_s 表示溶液电阻， Q_{bc} 表示生物膜与锈层混合层电容， R_{bc} 表示生物膜与锈层混合层电阻， L 表示电感， Q_{dl} 表示双电层电容， R_{ct} 表示电荷转移电阻，拟合参数见表 2。

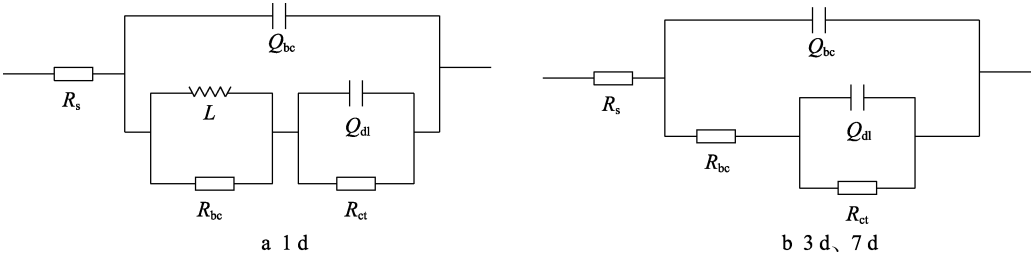


图 5 浸泡不同时间点的等效电路图
Fig.5 Equivalent circuit diagram for different immersion time

表 2 等效电路图拟合参数值
Tab.2 Parameter values of elements in the equivalent circuit models

| Corrosion systems | Time/d | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y(Q_{bc})$ | $n(Q_{bc})$ | $R_{bc}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y(Q_{dl})$ | $n(Q_{dl})$ | $R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $L/(\text{H} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|---------------------------------------|--------|----------------------------------|----------------------|-------------|-------------------------------------|----------------------|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Vibrio natriegens</i> | 1 | 2.06 | 1.1×10^{-4} | 0.711 | 4.5 | 3.7×10^{-4} | 0.859 | 1583 | 0.0023 |
| | 3 | 1.87 | 1.8×10^{-4} | 0.851 | 59.6 | 1.2×10^{-4} | 0.826 | 1250 | |
| | 7 | 2.01 | 3.2×10^{-4} | 0.771 | 45.3 | 2.6×10^{-4} | 0.867 | 1110 | |
| <i>Bacillus sp.</i> | 1 | 2.41 | 1.8×10^{-4} | 0.851 | 44.3 | 6.2×10^{-4} | 0.813 | 1353 | 0.075 |
| | 3 | 1.63 | 3.6×10^{-4} | 0.783 | 133.2 | 7.7×10^{-4} | 0.834 | 1173 | |
| | 7 | 2.81 | 3.1×10^{-4} | 0.921 | 212.7 | 1.8×10^{-3} | 0.931 | 1431 | |
| <i>Vibrio natriegens-Bacillus sp.</i> | 1 | 2.67 | 1.6×10^{-4} | 0.762 | 7.6 | 3.9×10^{-5} | 0.941 | 1479 | 0.0057 |
| | 3 | 2.51 | 2.9×10^{-4} | 0.831 | 33.6 | 1.3×10^{-4} | 0.755 | 823 | |
| | 7 | 2.33 | 2.5×10^{-4} | 0.796 | 16.5 | 4.4×10^{-4} | 0.763 | 633 | |

需钠弧菌腐蚀体系中， R_{ct} 处于一直缓慢下降的状态，由第 1 d 的 $1583 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降至第 7 d 的 $1110 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，说明试样的腐蚀阻力随着浸泡时间的增长而逐渐减小，对应的腐蚀速度逐渐变大。 $Y(Q_{bc})$ 在 1~7 d 内逐渐增大，说明细菌在此期间更倾向于在试样表面贴附，生物膜正在试样表面形成。随着生物膜的逐渐形成，膜层的阻抗值却没有一直增大，原因在于第 7 d 生物膜与锈层杂合形成的混合层的致密性较差，膜层的阻抗值略微减小，腐蚀性物质可以更容易地从膜层的裂缝处向基体表面靠近，使试样的腐蚀速度增加。芽孢杆菌腐蚀体系中，浸泡 3 d 后， R_{ct} 的变化趋势与需钠弧菌腐蚀体系中的相反， R_{ct} 表现出增大趋势，第 7 d 时增大到 $1431 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，为腐蚀周期内最高，这可能与试样表面越来越致密的阻隔层有关。从 $Y(Q_{bc})$ 变化趋势可以看出，浸泡期间细菌处于不断吸附试样表面的状态，生物膜逐渐增多、增厚， $n(Q_{bc})$ 呈现一直增加的规律，浸泡 7 d 时， $n(Q_{bc})$ 达到 0.921，此时的生物膜与锈层形成的混合层在试样表面均匀覆盖，混合层的等效常相角元件性质接近电容特性，膜层的阻抗值由第 1 d 的 $44.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 一直增大到第 7 d 的

$212.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，表明混合层在覆盖比较均匀的同时，其堆积方式也很致密，随着浸泡时间的延长，其阻隔作用越来越明显，腐蚀速率开始减缓。混菌腐蚀体系中，非常明显的特征是 R_{ct} 下降幅度较大，由浸泡第 1 d 的 $1479 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至第 7 d 的 $633 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，混菌体系下电荷转移反应显著加快，表明在混菌培养基中，试样的腐蚀速度不断增加，浸泡后期的电荷转移电阻大小不到初期的一半，混菌促进腐蚀的效果明显。 $n(Q_{bc})$ 在浸泡后期有所降低，说明混合膜层的均一性较差，在整个浸泡期间，混合层的阻抗值较小，膜层对试样基体的保护性很差，这可能是由于膜层较为疏松，局部出现破裂产生裂痕，导致 R_{bc} 、 R_{ct} 的变化趋势与需钠弧菌腐蚀体系中相似。

2.5 极化曲线

图 6 是 DH36 钢在需钠弧菌、芽孢杆菌以及混菌腐蚀体系中浸泡 7 d 时的极化曲线。DH36 钢的耐蚀性很差，浸泡第 7 d 时，极化曲线阳极部分的斜率仍然较小，没有出现钝化行为，腐蚀速率由阴极氧扩散控制。与芽孢杆菌腐蚀体系相比，需钠弧菌腐蚀体系

中的极化曲线向右下方移动,表明其自腐蚀电位更低,腐蚀电流更大,混菌腐蚀体系中的自腐蚀电位居于单菌种腐蚀体系之间,腐蚀电流最大。通过 Tafel 外推法,得到了试样在不同腐蚀体系中浸泡第 7 d 时的极化曲线参数拟合值,见表 3,此时需钠弧菌、芽孢杆菌、混菌腐蚀体系中的腐蚀电流值分别为 9.85、5.87、13.53 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

图 7 为 DH36 钢在不同腐蚀体系中浸泡 1、3、7 d 后的腐蚀电流值。需钠弧菌腐蚀体系中的腐蚀电流持续增大,腐蚀速率不断加快,芽孢杆菌腐蚀体系中的腐蚀电流呈现先增大后减小的趋势,浸泡第 7 d 时,腐蚀电流值显著降低,说明随着浸泡时间的延长,芽

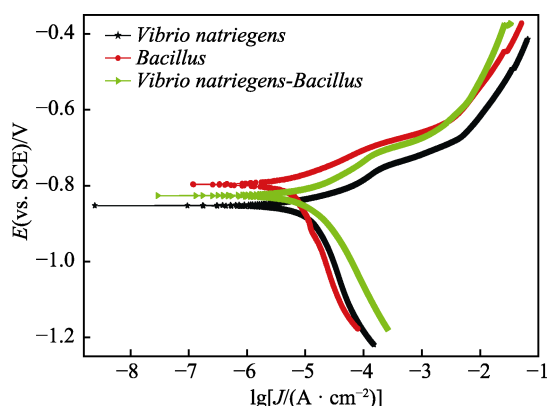


图 6 DH36 钢在不同腐蚀体系中浸泡 7 d 后的极化曲线
Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of DH36 steel after 7 d of immersion in different corrosion systems

表 3 DH36 钢在不同腐蚀体系中浸泡 7 d 时的极化曲线参数拟合值

Tab.3 Fitting parameter values of potentiodynamic polarization curves of DH36 steel after 7 d of immersion in different corrosion systems

| Corrosion systems | E_{corr}/V | $J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ | B_a/mV | B_c/mV |
|---------------------------------------|----------------------------|--|-----------------|-----------------|
| <i>Vibronatriegens</i> | -0.85 | 9.85 | 89.2 | 256.3 |
| <i>Bacillus</i> sp. | -0.80 | 5.87 | 69.5 | 353.7 |
| <i>Vibrio natriegens-Bacillus</i> sp. | -0.82 | 13.53 | 93.5 | 236.5 |

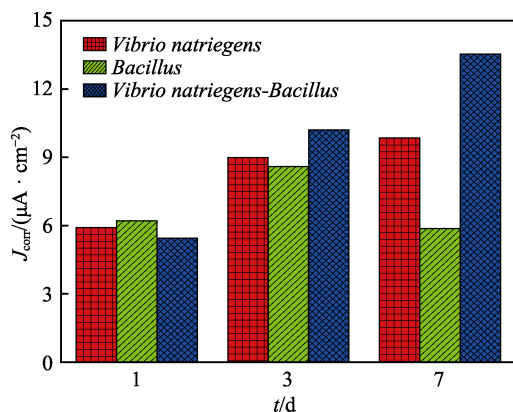


图 7 不同腐蚀体系中 DH36 钢的腐蚀电流
Fig.7 Corrosion current density of DH36 steel in the different corrosion systems

孢杆菌逐渐体现出抑制腐蚀的作用。第 3、7 d 时,混菌腐蚀体系中的腐蚀电流在三种腐蚀体系中最大,表明浸泡 3 d 后,混菌腐蚀体系中的腐蚀速度始终最大,混菌共存时加快了试样腐蚀,第 7 d 时表现最明显。

在浸泡前 3 d,单菌种腐蚀体系中试样的腐蚀电流变化类似,均呈现增大趋势,且数值上比较接近,说明在此浸泡时间内,两种条件中的试样表面状态比较接近,生物膜均没有成型,还没有对腐蚀产生主导影响,腐蚀性代谢产物是促进腐蚀的主要原因。浸泡 3 d 后,微生物的生存特性体现出来,芽孢杆菌在实验后期具有比较好的生长活性,易于在试样表面贴附,可以较快地形成生物膜,阻隔层不但减缓 Fe^{2+} 从基体脱离后向溶液的扩散,还阻隔了溶解氧参与阴极反应,腐蚀速率减缓,同时芽孢杆菌属细菌代谢出的缓蚀性物质可能是导致腐蚀变慢的一个重要原因^[16],而需钠弧菌生物膜与铁氧锈层混合的膜层裂痕较多,局部的氧浓差电池加快了腐蚀速度,腐蚀电流持续增大。浸泡 3 d 后,混菌腐蚀体系中试样的腐蚀电流为所有腐蚀体系中最大,在浸泡期间内一直增加。两种细菌的代谢活动消耗了大量的溶解氧,创造出缺氧环境,需钠弧菌是兼性厌氧细菌,对缺氧环境的适应性优于芽孢杆菌,在浸泡后期,芽孢杆菌的生长受到抑制,在 SEM 图中可以看出芽孢杆菌产生出了芽孢,以抵御不良环境的影响,稀薄的生物膜也影响了锈层的堆积结构,使得混合层的致密性在有菌腐蚀条件中表现最差,试样的腐蚀倾向最大。混菌腐蚀体系中试样的腐蚀行为整体与需钠弧菌腐蚀体系类似,均为持续促进腐蚀发生。

3 结论

1) 需钠弧菌持续促进 DH36 试样的腐蚀速度,浸泡前 3 d 的促进作用较为明显,浸泡 3 d 后腐蚀速度增长较慢,维持在一个较高的数值。前期腐蚀加快是腐蚀性代谢产物的影响,后期混合层的致密性下降,阻隔溶解氧的作用减弱,腐蚀速度持续增大。

2) 浸泡前 3 d,芽孢杆菌腐蚀体系中试样的电荷转移电阻降低,腐蚀电流增大。第 7 d 时,试样表面形成的混合层比较致密厚实,第 7 d 的电荷转移电阻与阻隔层阻抗值达到最大,腐蚀速度显著下降。浸泡后期,芽孢杆菌显示出抑制 DH36 钢腐蚀的作用。

3) 混菌腐蚀体系中,两种细菌对培养基中的营养物质以及溶解氧进行竞争,芽孢杆菌的生长状态被抑制,生出芽孢以抵御不良环境的影响。生物膜最终影响了锈层的堆积状态,混合层的粘连性很差,松散菌体与腐蚀产物在裂开的混合层之间结合,局部氧浓差电池的产生加快了腐蚀的进行。

4) 混菌腐蚀体系中,试样的腐蚀电流呈现一直增加的趋势,浸泡 3 d 后为所有腐蚀体系中最大,试

样的腐蚀发展状况更接近于需钠弧菌腐蚀体系,但腐蚀结果更严重。

参考文献:

- [1] 向龙斌, 张吉昌, 刘心蕊, 等. 微生物腐蚀与采出水的微生物防腐蚀——回顾与应用实例[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(1): 85-91.
XIANG Long-bin, ZHANG Ji-chang, LIU Xin-rui, et al. Microbiological influenced corrosion and microbiological influenced corrosion inhibition—Overview and a case application in oilfield produced water[J]. Corrosion science and protection technology, 2019, 31(1): 85-91.
- [2] 段继周, 侯保荣. 海洋工程设施生物腐蚀、污损和防护技术研究进展[J]. 公路交通科技, 2010, 27(9): 118-121.
DUAN Ji-zhou, HOU Bao-rong. Research progress of biocorrosion, biofouling and their control techniques for marine steel and reinforced concrete infrastructure[J]. Journal of highway and transportation research and development, 2010, 27(9): 118-121.
- [3] 刘士栋, 孔维轩, 王佳. 典型海洋霉菌腐蚀环境调查——以“东方红 2”为例[J]. 广州化工, 2016, 44(21): 141-143.
LIU Shi-dong, KONG Wei-xuan, WANG Jia. Investigation of typical marine mould corrosion environment—A case study of “Dongfanghong 2”[J]. Guangzhou chemical industry, 2016, 44(21): 141-143.
- [4] 黄烨, 刘双江, 姜成英. 微生物腐蚀及腐蚀机理研究进展[J]. 微生物学通报, 2017, 44(7): 1699-1713.
HUANG Ye, LIU Shuang-jiang, JIANG Cheng-ying. Microbiologically influenced corrosion and mechanisms[J]. Microbiology China, 2017, 44(7): 1699-1713.
- [5] 曹攀, 周婷婷, 白秀琴, 等. 深海环境中的材料腐蚀与防护研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(1): 12-20.
CAO Pan, ZHOU Ting-ting, BAI Xiu-qin, et al. Research progress on corrosion and protection in deep-sea environment[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2015, 35(1): 12-20.
- [6] 田丰, 白秀琴, 贺小燕, 等. 海洋环境下金属材料微生物腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 182-196.
TIAN Feng, BAI Xiu-qin, HE Xiao-yan, et al. Research progress on microbiological induced corrosion of metallic materials under ocean environment[J]. Surface technology, 2018, 47(8): 182-196.
- [7] VALENCIA-CANTERO E, PENA-CABRIALES J J, MARTINEZ-ROMERO E. The corrosion effects of sulfate- and ferric-reducing bacterial consortia on steel[J]. Geomicrobiology journal, 2003, 20(2): 157-169.
- [8] XU C M, ZHANG Y H, CHENG G X, et al. Localized corrosion behavior of 316L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria[J]. Materials science and engineering: A, 2007, 443(1): 235-241.
- [9] WANG H B, HU C, HU X X, et al. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system[J]. Water research, 2012, 46(4): 1070-1078.
- [10] 魏仁超, 徐凤玲, 蔺存国, 等. 远青弧菌、硫酸盐还原菌及其混合菌种作用下 B10 合金的海水腐蚀行为[J]. 金属学报, 2014, 50(12): 1461-1470.
WEI Ren-chao, XU Feng-ling, LIN Cun-guo, et al. Corrosion behavior of B10 alloy exposed to seawater containing *vibrio azureus*, sulfate-reducing bacteria, and their mixture [J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(12): 1461-1470.
- [11] 孙福洋, 赵国仙, 杨东平, 等. 循环冷却水中 2507 双相不锈钢微生物腐蚀研究[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 70-74.
SUN Fu-yang, ZHAO Guo-xian, YANG Dong-ping, et al. Microbiological corrosion characteristics of 2507 duplex stainless steel in circulating cooling water[J]. Surface technology, 2015, 44(6): 70-74.
- [12] LEWANDOWSKIY Z, DICKINSON W, LEEY W. Electrochemical interactions of biofilms with metal surfaces [J]. Water science and technology, 1997, 36(1): 295-302.
- [13] LABJAR N, LEBRINI M, BENTISS F, et al. Corrosion inhibition of carbon steel and antibacterial properties of aminotris-(methylenephosphonic) acid[J]. Materials chemistry and physics, 2010, 119(1-2): 330-336.
- [14] 杜娟, 李松梅, 刘建华, 等. A3 钢在芽孢杆菌作用下的腐蚀行为[J]. 物理化学学报, 2010, 26(6): 1527-1534.
DU Juan, LI Song-mei, LIU Jian-hua, et al. Corrosion behavior of steel A3 influenced by bacillus[J]. Acta physico-chimica sinica, 2010, 26(6): 1527-1534.
- [15] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principle of electrochemistry of corrosion [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [16] JAYARAMAN A, ORNEK D, DUARTE D A, et al. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of copper and aluminum[J]. Applied microbiology and biotechnology, 1999, 52(6): 787-790.