

腐蚀与防护

模拟海洋大气环境下生物矿化膜抑制
低合金钢腐蚀行为研究赵倩玉¹, 惠芯蕊¹, 王亚楠¹, 高珊², 张才毅², 郭章伟¹, 郭娜¹, 刘涛¹

(1.上海海事大学, 上海 201306; 2.宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900)

摘要: **目的** 通过微生物诱导矿化在低合金钢表面制备生物矿化膜, 减缓低合金钢在海洋环境中的大气腐蚀。**方法** 采用生物矿化的原理, 将低合金试样浸入一种海洋假交替单胞菌 (*Pseudoalteromonas lipolytica*) 培养液中生成生物矿化膜, 通过电化学测试 (电化学阻抗、极化曲线)、开尔文探针测试等方法检测薄液膜下生物矿化膜对金属的保护效果, 并结合扫描电子显微镜、白光干涉仪、红外光谱等技术对样品的表面形貌和生物矿化膜的组成结构进行分析。通过极化曲线测试, 选用腐蚀最严重的 50 μm 薄液膜进行实验。**结果** 覆有生物矿化膜的样品在薄液膜下浸泡 24 d 时, 白光干涉图中未发现腐蚀现象, 说明此时生物矿化膜可以很好地保护样品。浸泡 30 d 后, 样品表面产生局部腐蚀, 说明此时生物矿化膜的保护性能下降。此外, SKP 测试中, 浸泡前 24 d, 伏打电位由 -0.16 V 降至 -0.2 V, 较为缓慢, 但从 24 d 浸泡到 30 d 时, 伏打电位由 -0.2 V 降为 -0.45 V, 腐蚀电位也进一步负移, 并且在盐雾试验照片中, 可肉眼观察到 30 d 时金属表面出现了腐蚀产物。通过红外光谱峰值分析发现, 24 d 后, 生物矿化膜中有机物的振动峰峰值降低或消失, 矿化膜出现缺陷, 金属开始腐蚀。**结论** 在薄液膜的浸泡下, 生物矿化膜可以很好地保护金属在前 24 d 内不被腐蚀。浸泡 30 d 后, 矿化膜出现缺陷, 无法避免腐蚀介质与金属接触, 故此时保护作用下降。

关键词: 低合金钢; 大气腐蚀; 生物矿化膜; 薄液膜; 电化学测试; 卡尔文探针测试技术

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)06-0272-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.06.031

Study on the Inhibited Corrosion of Low Alloy Steel by
Biominedralized Film in Simulative Marine AtmosphereZHAO Qian-yu¹, HUI Xin-rui¹, WANG Ya-nan¹, GAO Shan²,
ZHANG Cai-yi², GUO Zhang-wei¹, GUO Na¹, LIU Tao¹

(1.Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China; 2.Baoshan Iron & Steel Co., Ltd, Shanghai 201900, China)

收稿日期: 2020-07-06; 修订日期: 020-10-12

Received: 2020-07-06; Revised: 020-10-12

基金项目: 国家自然科学基金 (41976039, 42006039, 51901127); 上海市自然科学基金 (19ZR1422100)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (41976039, 42006039, 51901127); Natural Science Foundation of Shanghai (19ZR1422100).

作者简介: 赵倩玉 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物腐蚀。

Biography: ZHAO Qian-yu (1996—), Female, Master, Research focus: microbiologically influenced corrosion.

通讯作者: 刘涛 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋工程材料。邮箱: liutao@shmtu.edu.cn

Corresponding author: LIU Tao (1979—), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine engineering materials. E-mail: liutao@shmtu.edu.cn

引文格式: 赵倩玉, 惠芯蕊, 王亚楠, 等. 模拟海洋大气环境下生物矿化膜抑制低合金钢腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 272-280.

ZHAO Qian-yu, HUI Xin-rui, WANG Ya-nan, et al. Study on the inhibited corrosion of low alloy steel by biomineralized film in simulative marine atmosphere[J]. Surface technology, 2021, 50(6): 272-280.

ABSTRACT: To inhibit the corrosion of low alloy steel in marine atmospheric environment, the bacteria induced mineralization was used to prepare a bimineralized film on steel surface. In this paper, a novel and “green” approach was applied for protecting steel by a marine bacterium *Pseudoalteromonas lipolytica*. This approach protects steel from corrosion in the marine atmospheric environment via the formation of an organic-inorganic hybrid film, which is composed of calcite and extracellular polymeric substances. The corrosion resistance of the biomineralized film in a thin electrolyte layer was studied by the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Potentiodynamic Polarization and Kelvin probe technique. The morphology and composition of the biomineralized film were analyzed by SEM, FTIR and 3D optical profilometer. The most corrosive 50 μm thin electrolyte layer was chosen for the test for 30 d. After 24 d, the biomineralized film exhibited a good corrosion inhibition, which was observed by the 3D optical profilometer. Moreover, SKP test showed the voltaic potential kept stable, only decreasing from -0.16 V to -0.2 V . However, the corrosion occurred on steel surface as well as voltaic potential decreased from -0.20 V to -0.45 V after 30 d, indicating that the corrosion protection of biomineralized film decreased. In addition, the salt spray test images showed signs of corrosion after 24 d, resulted from the damage of the biomineralized film. The result was confirmed by the FTIR, in which the vibrational peak value of organics in biomineralized film decreased. Therefore, this study indicates that the biomineralized film can protect the metal from corrosion in the first 24 d under the immersion of thin electrolyte layer. After immersion for 30 d, due to the dissolution of organic matter in the biomineralized film, the mineralized film has defects and cannot avoid the permeation of the corrosive medium. In the future, the lasting and the compact of the biomineralized film should be further improved for real application.

KEY WORDS: low alloy steel; atmospheric corrosion; biomineralized film; thin electrolyte layer; electrochemical measurement; Kelvin probe technique

低合金钢由于其良好的力学性能,广泛应用于海洋工程领域,但是其在海洋环境中极易腐蚀,特别是在海洋大气区,因此大气腐蚀是导致金属钢结构失效的重要原因之一^[1-3]。大气腐蚀在不同区域,具有不同的特性^[4-5]。当空气的相对湿度小于 100%时,低合金钢极易受到腐蚀,这是由于水分在低合金钢表面凝聚,金属表面会出现极薄的水膜,空气中的氧极易通过水膜到达金属表面,造成金属的氧去极化腐蚀。当相对湿度为 100%时,由于在海水上方,水膜中总是含有溶解的盐,故低合金钢的腐蚀是在电解质液膜下进行的,这类腐蚀与全浸于海水中的电化学腐蚀过程类似^[6-7]。

为了减少金属由于大气腐蚀造成的损失,多位研究者通过现场挂片或实验室实验来获得腐蚀数据,进而提出改进方法,采取相应的防护措施。目前最主要的防护措施为在材料表面进行涂装处理^[8-9],涂料将金属和大气分隔的同时,涂料中的颜填料还会和金属发生化学反应,在金属表面形成钝化膜来保护材料。此外,还有人利用超疏水的特性,研制新型的防护材料,从而有效阻止金属表面液膜/液滴的形成^[10];或者针对性地研发性能更优良的耐候钢,从根本上对材料作出调整,进行防护^[11]。这些措施均可有效改善材料的大气腐蚀,但是存在着成本较高、对环境不友好等不足。本文将通过微生物的矿化作用提高低合金钢的耐大气腐蚀性能,从而为海洋材料的大气腐蚀防护提供一种新思路。

笔者课题组前期研究发现,由微生物诱导产生的

矿化膜在海水中对金属具有良好的保护作用。微生物会在金属表面形成一层有机-无机的杂化膜,这种杂化膜与金属具有良好的结合力,不易剥落^[12-13],且非常致密,可以阻碍氯离子和氧的渗入,使金属基体免受侵蚀。

笔者课题组之前的研究主要集中在生物矿化膜对海水腐蚀的抑制,但对在海洋大气中的保护效果并未进行深入探究。大气腐蚀和海水腐蚀存在一定的差别,其差异性主要源于金属表面电解质薄液膜的厚度,薄液膜的厚度会影响氧气到达金属表面的难易程度^[14-15]。于是,基于已有的研究,本文对预形成的生物矿化膜进行了大气中金属腐蚀的测试实验,由此做进一步的探究。

本文使用电化学的方法(电化学阻抗、极化曲线)研究了生物矿化膜在薄液膜下对于低合金钢的保护效果,并结合扫描开尔文探针测试技术,原位检测薄液膜腐蚀环境下生物矿化膜对金属的保护性能,探究了生物矿化膜在海洋大气环境下的腐蚀防护机制。

1 试验

1.1 样品制备

本文使用的低合金钢(EH32)由宝钢(中国上海)提供。低合金钢的主要成分为:Mn 1.52%, Cr 0.15%, Ni 0.7%, Al 0.04%, C 0.055%, 其余为铁。样品用环氧树脂封好,留出 1 cm×1 cm 的工作区域,将其用碳化硅砂纸从 120 目逐级打磨至 1000 目,然

后用酒精清洗,再放入超声仪中超声 10 min,去除表面杂质。最后,用去离子水清洗样品表面,并氮气吹干,放置于紫外下照射灭菌 30 min,备用。

1.2 细菌培养

本文用于制备生物矿化膜的细菌为一种假交替单胞菌 (*P. lipolytica*),由中科院南海所王晓雪研究员提供。用接种针将得到的菌株从固体培养基上转接到 2216E 液体培养基锥形瓶中,放置于 37 °C、120 r/min 的摇床上培养 24 h,使菌液浓度达到 5×10^6 CFU/mL。培养基的主要成分为: 1.0 g/L 酵母提取物, 5.0 g/L 蛋白胨, 0.1 g/L 柠檬酸铁, 19.40 g/L NaCl, 5.90 g/L $MgCl_2$, 3.24 g/L Na_2SO_4 , 1.80 g/L $CaCl_2$, 0.55 g/L KCl, 0.16 g/L Na_2CO_3 , 0.08 g/L $SrBr_2$, 0.08 g/L KBr, 0.034 g/L $SrCl_2$, 0.022 g/L H_3BO_3 , 0.004 g/L $NaSiO_3$, 0.0024 g/L NaF, 0.0016 g/L NH_4NO_3 和 0.008 g/L Na_2HPO_4 。

1.3 生物矿化膜的制备

向装有 200 mL 灭菌后的 2216E 液体培养基中接入 100 μ L 扩培后的菌液,将灭菌备用的样品浸入其中,放置于 37 °C、120 r/min 摇床上培养 7 d,每隔 3 d 更换一半 2216E 液体培养基。7 d 后,将表面形成矿化膜的样品取出,用去离子水清洗,并氮气吹干,放入干燥箱保存,以便进行后续实验。

1.4 液膜电化学测试

生物矿化膜在薄液膜下的三电极电化学测试装置如图 1 所示,薄液膜的厚度主要由欧姆表螺旋调节器和一根铜针进行调节控制。当铜针和液膜接触时,欧姆表上的针就会跳动。该装置的精确度为 10 μ m。薄液膜所处环境的相对湿度和温度分别控制在 70%、25 °C。另外,装置中配有一个加湿器,以避免液膜厚度发生变化。

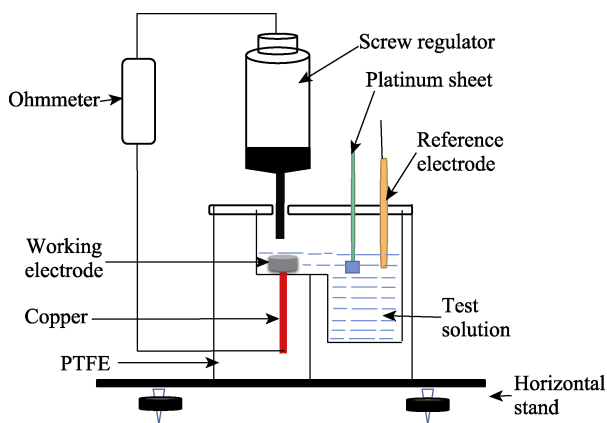


图 1 生物矿化膜在薄液膜下的三电极电化学装置

Fig.1 Three-electrode electrochemical device of biomineralized film under thin liquid film

将液膜调节到指定厚度后,使用电化学方法测试了矿化膜对金属的保护性,使用 AutoLab 电化学工作站 (Metrohm, Switzerland) 测试了不同液膜厚度下的阴极极化曲线和不同浸泡时间下的电化学阻抗谱 (EIS)。低合金钢作为工作电极,铂片作为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极。在测量电化学阻抗谱之前,对样品的 OCP 进行至少 30 min 的监测,以达到稳定状态。EIS 测量的频率范围为 0.01~ 1×10^5 Hz,交流激励信号峰值为 ± 5 mV。阴极极化曲线的电位扫描范围从开路电位到 -1.7 V。最后使用 Zsimpwin 软件来拟合电化学阻抗数据。实验所使用的电解质溶液为去离子水和纯 NaCl 配制的 5% 中性 NaCl 溶液。因为大气液膜中的盐度更大,条件也更苛刻,所以在 5% 时腐蚀最严重。

1.5 生物矿化膜宏观观察与扫描开尔文探针 (SKP) 测试

扫描开尔文探针技术目前已广泛应用在大气腐蚀机理的研究中,是一种分辨率达纳米级的微区电化学测试技术。通过该技术可以得到金属表面的电偶电位差,从而判断金属表面的局部腐蚀倾向^[16-18]。本实验中,生物矿化膜在 50 μ m 薄液膜环境中长期浸泡,分别在 1 h 及 1、12、24、30 d 时,将样品取出,使用数码相机进行拍照,并使用 SKP (Bio-logic M470, France) 测试样品表面的电位变化。使用 SKP 扫描样品表面,扫描范围为 6 mm \times 2 mm,探针振幅为 30 μ m,探针到样品表面的距离保持在 100 μ m,扫描的步长为 50 μ m,且所有 SKP 测试均在室温下进行。探针与生物矿化膜之间的电位差 V_{kp} 与腐蚀金属电极的腐蚀电位 E_{corr} 具有线性关系: $E_{corr} = V_{kp} + C$ (C 为常数项,可通过实验确定)。由测得的 V_{kp} 可得出生物矿化膜在盐雾中电位差的变化规律^[19-22]。

1.6 表面形貌及成分分析测试

采用原子力显微镜 (AFM) 测定生物矿化膜的晶体结构分析,扫描频率为 0.977 Hz,扫描面积为 600 nm \times 600 nm,扭矩为 0.4 N/m。在 Scan Asyst 模式下,使用 Si_3N_4 探针进行测试。此外,利用高分辨透射电子显微镜对细菌诱导的矿物进行分析。在分析之前,将 0.1 mL 培养 14 d 的 *P. lipolytica* 菌液放置在铜网上。使用 10 μ m 的孔径选定区电子衍射 (SAED) 模式对一个直径大约 0.2 μ m 的圆形区域进行分析。使用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL JSM-7500 F) 对腐蚀后的生物矿化膜进行表征,观察样品表面和截面的腐蚀形貌。利用傅里叶红外光谱 (FTIR, Vertex 70, Bruker, Germany) 对未浸泡和薄液膜浸泡 30 d 后的生物矿化膜表面的官能团进行分析^[23],扫描范围为 400~4000 cm^{-1} 。使用 ACE Recommended Practice 0775-

1999 Protocol (NACE, 1999) 的方法去除样品表面的生物矿化膜和腐蚀产物^[24]。将样品依次浸入盐酸-氮氮二丁基硫脲溶液、饱和 NaHCO_3 溶液和去离子水中 (各 2 min), 利用 3D 光学轮廓仪 (Bruker, Germany) 对钢的表面形貌进行观察。此外, 对形成生物矿化膜的试样表面进行 XRD 测试 (PANalytical X'Pert PRO XRD, 40 kV, 10 mA, Cu-K α 辐射源, 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim90^\circ$), 进行物相鉴定。

2 结果及分析

2.1 表面形貌及成分分析

为了证明 *P. lipolytica* 菌株形成的生物矿化膜结构, 在第 24 d 对金属试样表面形成的生物矿化膜进行了多个位置的横截面扫描和原子力显微镜 (AFM)

成像。由图 2a 可以看出, 样品表面生物矿化膜的厚度约为 $43\ \mu\text{m}$, 并且膜和金属基体之间的界面是紧密闭合的。AFM 图像显示, 矿化膜为均匀致密的山丘状, 其粗糙度大约为 $650\ \text{nm}$ (见图 2b)。对 *P. lipolytica* 细胞的 TEM 分析表明, 有纳米级大小的矿化产物 (直径约为 $200\sim400\ \text{nm}$) 嵌入附着在细菌细胞壁上的 EPS 中 (见图 2c)。根据 SAED 图, 笔者认为这些纳米级的矿化产物为多晶碳酸钙镁盐和非晶结构胞外多糖的混合物 (见图 2d)。通过高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析表明, 矿化产物为至少 3 个晶面的多晶结构。矿化产物的晶面间距分别为 0.25 、 0.30 、 $0.38\ \text{nm}$, 对应于 (110)、(104) 和 (012) 晶面 (见图 2e)。试样表面 XRD 的测试结果 (图 2f) 表明, $\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$ 是其表面的主要成分, 与图 2d 的结果相对应。

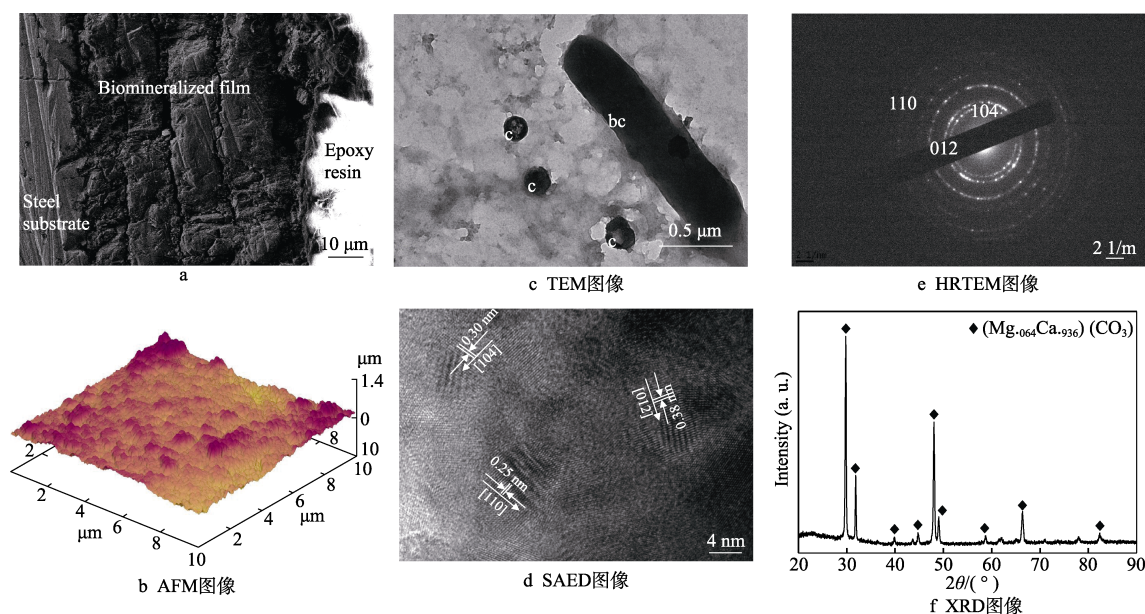


图 2 *P. lipolytica* 菌株在钢表面诱导生成生物矿化膜的 SEM、AFM 图像和 *P. lipolytica* 细胞的 TEM、SAED、HRTEM、XRD 图像

Fig.2 *P. lipolytica* strain induces calcite biomineralization on the steel surface (a) SEM, (b) AFM image of the biomineralized film and (c) TEM, (d) HRTEM, (e) SAED, (f) XRD image of the induced by the *P. lipolytica* cell in the marine broth during the immersion test

浸泡 14 d 后, 形成生物矿化膜的样品及其在 $50\ \mu\text{m}$ 液膜条件下腐蚀 24、30 d 的表面形貌如图 3 所示。图 3a 为生物矿化膜未腐蚀时的表面形貌, 可以看到样品表面非常致密, 并且有很多三角形结构的晶体紧密相连。当生物矿化膜在薄液膜下浸泡 24 d 后 (见图 3b), 虽然此时生物矿化膜表面出现了一些缺陷, 但仍然为很多三角形结构的物质相互交联在一起。在薄液膜下浸泡 30 d 后 (见图 3c), 金属表面三角形结构部分消失。这可能是由于样品表面矿化膜中的碳酸盐与空气中的二氧化碳、水发生了反应, 矿化膜中不溶性的碳酸钙镁盐变成了微溶性的碳酸氢盐, 矿化膜发生了溶解现象, 之前出现的小孔被疏

松的腐蚀絮状物所覆盖、填充。因此, 在薄液膜下浸泡 30 d 后, 生物矿化膜的防护性能可能会下降。样品表面矿化膜和腐蚀产物共存, 由于薄液膜极薄, 腐蚀产物并未在薄液膜溶液中剥离, 而是填充在生物矿化膜的空隙中。

由图 4 的光学轮廓图可以看到, 在薄液膜下浸泡 24 d (见图 4a), 去除腐蚀产物膜以后, 低合金钢的表面未受到明显的腐蚀, 且未出现明显的点蚀, 说明此时生物矿化膜依然可以保护金属免受侵蚀。在薄液膜下浸泡 30 d 后 (见图 4b), 低合金钢表面出现了明显的点蚀坑, 最深达到了 $26\ \mu\text{m}$, 说明生物矿化膜的防护效果下降。对比没有形成生物矿化膜的样品去

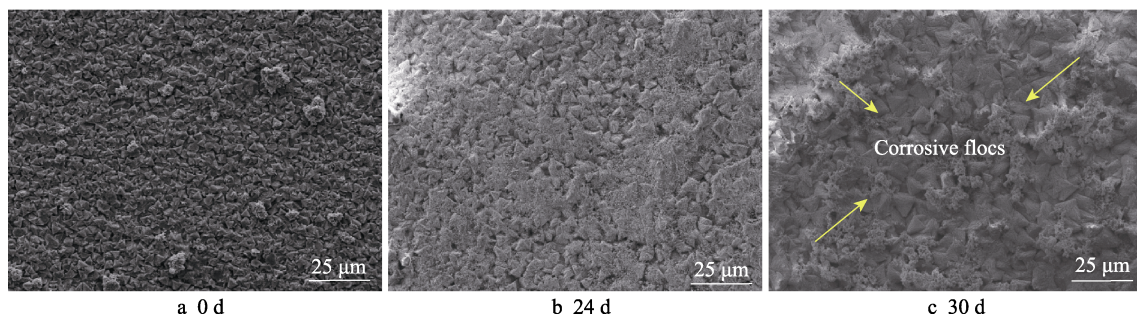
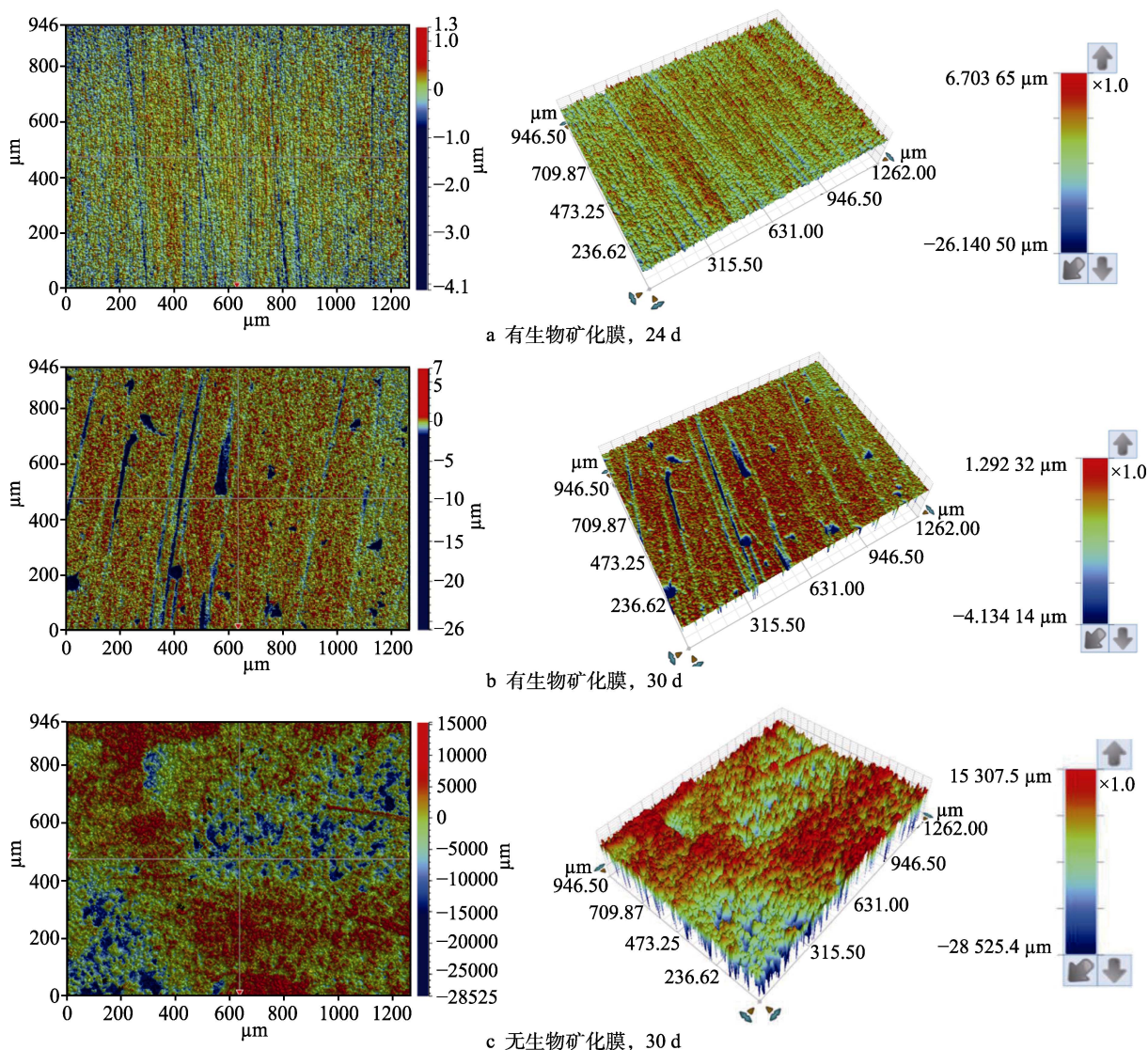
图3 生物矿化膜在 50 μm 液膜下浸泡不同时间后的 SEM 形貌Fig.3 Biom mineralized films immersed in liquid film thickness of 50 μm for SEM for different time图4 有、无生物矿化膜的样品在 50 μm 液膜下浸泡 24、30 d 去除表面矿化膜和腐蚀产物后的光学轮廓图

Fig.4 Optical profile of the steel surfaces after 24 days (a) 30 days (b) and steel sample without biom mineralized film was immersed for 30 days (c) after removing the biom mineralized film and corrosion products

除腐蚀产物后的光学轮廓图（图 4c），其腐蚀程度是相对较轻的。

形成生物矿化膜的样品在薄液膜下浸泡 30 d 后的 FTIR 图见图 5。从指纹谱图可以看出，生物矿化膜中方解石的特征峰主要是 V_2 、 V_3 、 V_4 ，其峰值分别为 876、1426、712 cm^{-1} 。1426 cm^{-1} V_3 的振动峰源

于有机质和无机矿物的振动重叠，故没有振动峰 V_2 、 V_4 的峰值那么尖锐^[25]。在红外光谱中观察到有机物的振动峰，1690 cm^{-1} 处的峰值代表羧酸的 C=O 振动，2520 cm^{-1} 处的峰值为羧酸中—OH 的伸缩振动，在 2500~3000 cm^{-1} 内观察到有机物的 C—H 伸缩振动，3429 cm^{-1} 的峰值是由于 O—H 的振动^[26-27]。这

些结果表明,该生物矿化膜是由有机质和方解石组成的有机-无机杂化膜。从图 5 中还可以看出,生物矿化膜在薄液膜下浸泡 30 d 后,羧酸的 C=O 振动峰几乎消失。—OH 伸缩振动峰、有机物中的 C—H 伸缩振动峰的峰值,明显比未在薄液膜下浸泡的生物矿化膜的振动峰小。这表明生物矿化膜中的有机物随着时间的增长,逐渐溶解在了薄液膜中。同时结合 SEM 图可知,矿化膜中的碳酸钙镁盐也发生了溶解。故此时的矿化膜无法再隔绝薄液膜溶液中的 Cl⁻ 和氧气,Cl⁻ 和氧气通过有机物溶解的缝隙到达金属表面,造成了金属的腐蚀。

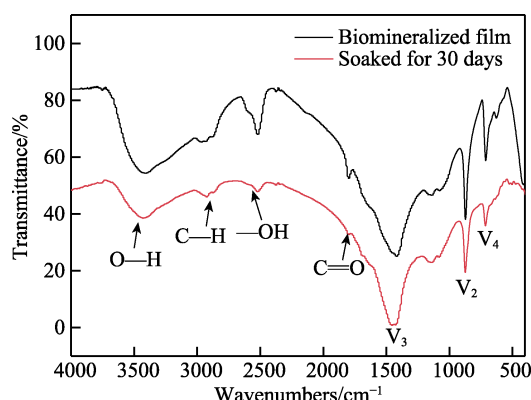


图 5 生物矿化膜在薄液膜下浸泡 30 d 后的 FTIR 图
Fig.5 FTIR diagram of biomaterialized film soaked for 30 days in thin liquid film

2.2 生物矿化膜在薄液膜下的电化学分析

形成生物矿化膜的样品在不同液膜厚度下浸泡 30 min, 电位稳定后的阴极极化曲线如图 6 所示。由于阳极极化会引起工作电极的溶解, 从而明显改变薄液膜, 因此样品在薄液膜下的腐蚀速率主要受阴极反应影响。当液膜很薄时, 电流会富集在电极边沿, 导致电流分布不均, 从而影响试验结果^[28-29]。对于金属的腐蚀, 阴极反应主要为氧还原反应。因此, 研究薄液膜下生物矿化膜对金属的保护性能主要是利用阴极极化曲线, 判断氧气是否经扩散的方式通过了生物矿化膜到达低合金钢表面, 使金属发生氧的还原反应, 从而使金属遭到破坏。由图 6 的极化曲线图中可以看出, 矿化膜在液膜厚度为 50 μm 时, 腐蚀电流密度最大, 而在其他液膜厚度下, 腐蚀电流密度差别不大, 说明矿化膜在液膜厚度为 50 μm 时受到氧的去极化作用最为严重。因此, 选择液膜厚度为 50 μm 。

阴极极化曲线研究的是腐蚀最初行为, 不能对生物矿化膜长时间的保护性能进行检测, 而电化学阻抗谱采用较小的扰动电位, 对于电化学过程造成的影响是可以忽略的, 因此电化学阻抗测试成为了研究薄液膜下长期腐蚀的重要监测手段。在薄液膜下, EIS 可以克服溶液欧姆下降的问题, 从而得到更加准确的结果。同时根据电化学阻抗谱, 不仅可以获得金属腐蚀

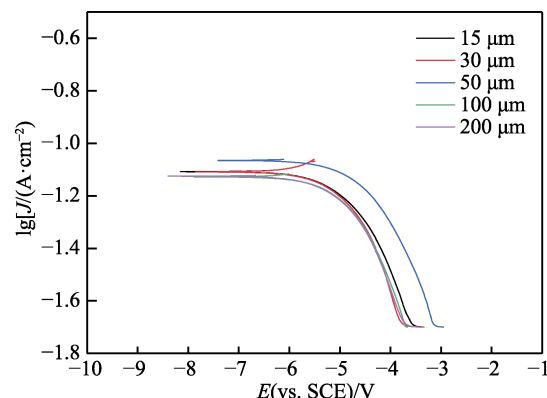


图 6 生物矿化膜在不同液膜厚度下的阴极极化曲线
Fig.6 Cathodic polarization curves of biomaterialized membranes at different liquid film thicknesses

速率的信息, 还可研究腐蚀过程和腐蚀机理。

覆盖有生物矿化膜的低合金钢在薄液膜下的阻抗谱随时间的变化如图 7 所示。图 7a 的电化学阻抗图谱显示, 在高频和中低频分别出现了一个容抗弧。高频区一般对应电极表面过程——非法拉第过程, 其与生物矿化膜的电容和电阻有关。中低频区一般对应电化学过程, 与电荷转移有关。可以发现, 随着浸泡时间的延长, 生物矿化膜在薄液膜溶液中的容抗弧逐渐变小。这个反应的等效拟合电路为 $R_s(QR_f)(Q_{dl}R_{ct})$, 如图 7b 所示。从阻抗拟合数据 (表 1) 可以看出, 矿化膜样品刚浸入液膜 1 h 时, 矿化膜在液膜中还未稳定, 随着时间的延长, 矿化膜的稳定性逐渐增强, 因此膜电阻上升。继续浸泡, 液膜中的氯离子和氧气慢慢渗入矿化膜, 矿化膜防护性减弱, 因此膜电阻和电荷转移电阻 (R_{ct}) 逐渐减小。第 1 天, R_f 为 $2.3 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, R_{ct} 为 $4870 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 第 24 天, R_f 为 $1.32 \times$

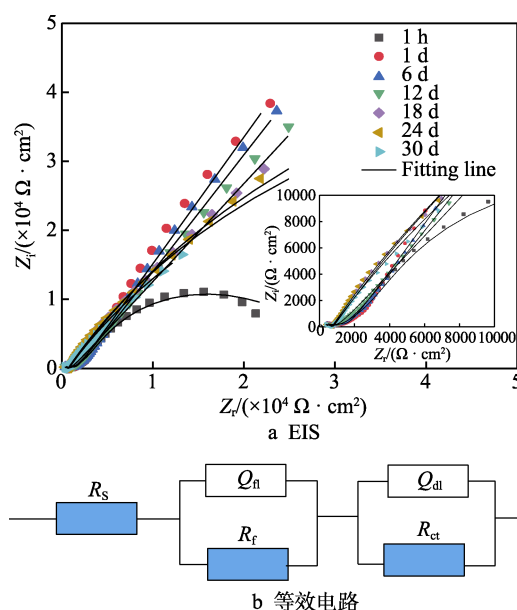


图 7 生物矿化膜在液膜厚度为 50 μm 时的 EIS 和等效电路
Fig.7 (a) Nyquist diagrams of the biomaterialized film when the liquid film thickness is 50 μm and the (b) equivalent circuit diagram

表 1 生物矿化膜在液膜厚度为 50 μm 时 EIS 随时间的拟合数据Tab.1 Fitting data of EIS over time for a biomineralized film with a liquid film thickness of 50 μm

| Time | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y_f/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$ | n | $R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y_{dl}/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$ | n | $R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|------|----------------------------------|--|-------|----------------------------------|---|-------|-------------------------------------|
| 1 h | 1.00×10^{-2} | 4.54×10^{-5} | 0.247 | 1.54×10^3 | 5.97×10^{-4} | 1.00 | 9610 |
| 1 d | 2.69×10^{-4} | 1.58×10^{-4} | 0.683 | 2.30×10^4 | 3.63×10^{-5} | 0.278 | 4870 |
| 6 d | 3.04×10^{-4} | 8.14×10^{-5} | 0.233 | 2.02×10^4 | 1.50×10^{-4} | 0.662 | 6580 |
| 12 d | 6.74×10^{-4} | 6.02×10^{-5} | 0.252 | 1.25×10^4 | 1.32×10^{-4} | 0.610 | 5820 |
| 18 d | 1.26×10^{-3} | 1.56×10^{-4} | 0.692 | 1.59×10^4 | 5.22×10^{-4} | 0.593 | 4850 |
| 24 d | 1.06 | 1.59×10^{-4} | 0.698 | 1.32×10^4 | 5.95×10^{-4} | 0.590 | 695 |
| 30 d | 1.67×10^{-4} | 6.33×10^{-4} | 0.582 | 1.20×10^4 | 3.10×10^{-4} | 0.681 | 731 |

$10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, R_{ct} 为 $695 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。电阻逐渐减小, 说明生物矿化膜屏蔽效果在 24 d 后逐渐下降, 但是从扫描电镜图中可知, 生物矿化膜在薄液膜下浸泡 24 d 后, 仍然具备较好的保护效果。第 30 天, R_f 为 $1.2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, R_{ct} 为 $731 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 与 24 d 相比, R_f 和 R_{ct} 都有所下降, 说明生物矿化膜在 30 d 的防护效果减弱,

与 SEM 和 FTIR 结果相符。

2.3 生物矿化膜的宏观照片及其 SKP 测试结果分析

形成生物矿化膜的样品在液膜厚度为 50 μm 时浸泡不同时间后, 生物矿化膜的形貌如图 8 所示。由

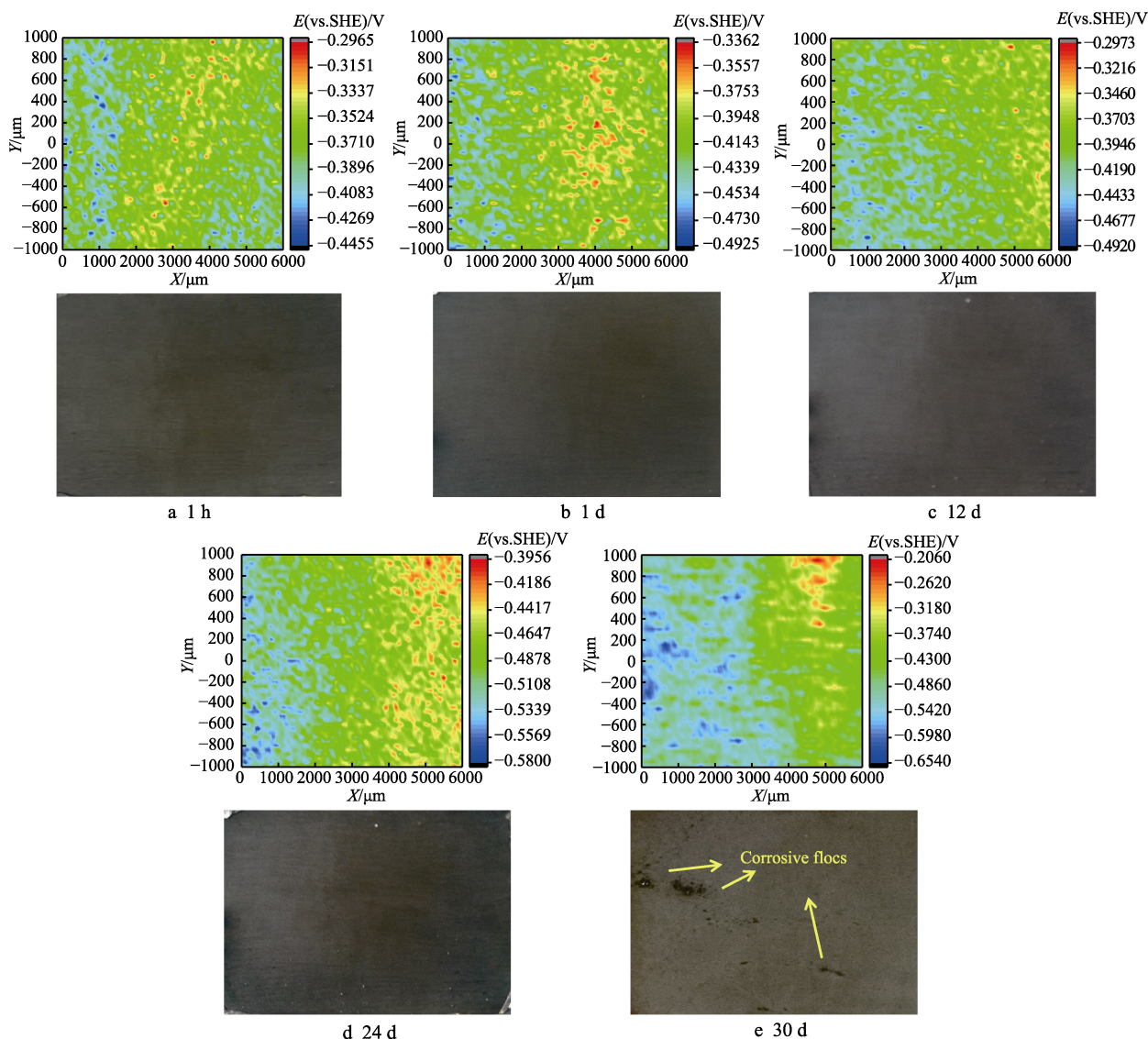


图 8 在薄液膜下浸泡 1 h 及 1、12、24、30 d 后样品的电位分布和宏观形貌

Fig.8 Samples corresponding potential distribution and morphology of the biomineralized film after immersed in the thin liquid film for 1 h and 1, 12, 24, 30 d

图 8 可以看出, 随着浸泡时间的增长, 截止到 24 d, 在样品表面肉眼并不能观察到明显的腐蚀产物。与样品实拍图所对应的 SKP 结果显示, 在盐雾试验进行到第 12 d 时, 生物矿化膜的伏打电位差是相近的, 约为 -0.16 V 。根据伏打电位差 V_{kp} 与腐蚀金属电极的腐蚀电位 E_{corr} 的线性关系 $E_{\text{corr}}=V_{\text{kp}}+C$ 得出, V_{kp} 越大, E_{corr} 也就越大。此时负电位差较小, 故腐蚀电位很低, 不易发生腐蚀, 这与电化学结果一致。电化学阻抗图中, 1~12 d 的电化学阻抗值是相近的, 说明生物矿化膜对金属起到了很好的保护作用, 保护金属免受腐蚀介质的侵蚀。从 12~24 d, 样品表面的伏打电位差由 -0.16 V 降低至 -0.2 V , 说明随着时间的增加, 生物矿化膜的防护性能下降, 但依然对金属有很好的保护效果。从 24~30 d, 生物矿化膜的伏打电位差由 -0.2 V 降低至 -0.45 V , 腐蚀电位也进一步负移。从第 30 d 的实拍图中可以看出, 金属表面出现了肉眼可见的腐蚀产物。说明此时生物矿化膜中的部分有机物已经完全溶解, 生物矿化膜已经出现了明显的缺陷, 腐蚀介质通过缺陷到达了金属表面。缺陷处的金属基体作为腐蚀反应的阳极, 阴极区发生氧还原反应, 金属被腐蚀, 此时生物矿化膜也就不再具有保护作用。

近年来, 生物膜抑制腐蚀的作用引起了广泛的关注。微生物形成的生物膜可以抑制金属腐蚀过程, 包括 *E.coli*、*Shewanella oneidensis*、*Bacillus spp.*、*Pseudomonas spp.*、*Pseudoalteromonas spp.* 和 *Vibrio neocaledonicus*。然而, 由于生物膜易于分散和溶解, 生物膜防腐的持久性仍然是一个重要问题。在本研究中, 通过钢样表面的形貌表征和腐蚀性能评价, 证明了海洋细菌 *P. lipolytica* 菌株对样品具有抑制大气腐蚀的作用。这是因为, 生物矿化膜的层次结构包括具有不同取向的细长棱柱状晶体, 这种晶体有助于减少 Cl^- 或 O_2 的扩散。这种矿化膜一旦离开细菌环境, 缺乏自我修复能力, 随着在薄液膜下长时间的浸泡, 矿化膜会发生一定程度的损害, 这是后续研究中需要进一步改进的。

3 结论

1) *P. lipolytica* 菌可在金属表面诱导形成生物矿化膜, 该膜具有有机-无机杂化结构, 其主要成分为方解石结构的碳酸钙镁盐。

2) 带有生物矿化膜的低合金钢样品在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 薄液膜下浸泡 24 d, 由于矿化膜的屏蔽作用, 可以将金属与腐蚀介质隔离, 因而得到良好的保护。

3) 由宏观照片和 SKP 的测试结果可知, 生物矿化膜在前 24 d 可以保护金属免受腐蚀介质的侵蚀, 但在 30 d 后, 矿化膜表面出现了缺陷, 伏打电位差变大, 使得溶液中的氯离子可以渗入到金属表面, 造成一定的腐蚀。

参考文献:

- [1] 黄彦良, 杨丹, 张琦超, 等. 山东大气腐蚀性现场调查及影响因素分析[J]. 全面腐蚀控制, 2019, 33(1): 11-18.
HUANG Yan-liang, YANG Dan, ZHANG Qi-chao, et al. On site investigation of atmospheric corrosion in shandong and analysis of its influencing factors[J]. Total corrosion control, 2019, 33(1): 11-18.
- [2] 刘月娥, 林翠, 赵晴. 碳钢在 SO_2 大气环境中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 51.
LIU Yue-e, LIN Cui, ZHAO Qing. Corrosion behavior of mild steel in atmosphere containing SO_2 [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(1): 51.
- [3] 徐永祥, 严川伟, 高延敏, 等. 大气环境中涂层下金属的腐蚀和涂层的失效[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 249-256.
XU Yong-xiang, YAN Chuan-wei, GAO Yan-min, et al. Under film corrosion of metals and failure of organic coatings in atmosphere[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(4): 249-256.
- [4] 梁彩凤, 侯文泰. 大气腐蚀与环境[J]. 装备环境工程, 2004, 1(2): 49-52.
LIANG Cai-feng, HOU Wen-tai. Atmosphere corrosion and environment[J]. Equipment environmental engineering, 2004, 1(2): 49-52.
- [5] 江旭, 柳伟, 路民旭. 钢铁海洋大气腐蚀试验方法的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(4): 282-286.
JIANG Xu, LIU Wei, LU Min-xu. Review of research on experimental methods for marine atmosphere corrosion of steel[J]. Corrosion science and protection technology, 2007, 19(4): 282-286.
- [6] 李晓刚, 董超芳, 肖葵, 等. 西沙海洋大气环境下典型材料腐蚀/老化行为与机理[M]. 北京: 科学出版社, 2014.
LI Xiao-gang, DONG Chao-fang, XIAO Kui, et al. Corrosion aging behavior and mechanism of typical materials in Xisha ocean atmosphere[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [7] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
WEI Bao-ming. Theory and application of metal corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [8] 张增广, 吕旺燕, 苏伟. 变电站铝及铝合金的大气腐蚀与防护对策[J]. 全面腐蚀控制, 2016, 30(10): 36-40.
ZHANG Zeng-guang, LV Wang-yan, SU wei. Atmospheric corrosion and protective measures of aluminum and aluminum alloy in substation[J]. Total corrosion control, 2016, 30(10): 36-40.
- [9] 徐庆梅. 石化设备大气腐蚀与防护技术的发展[J]. 全面腐蚀控制, 2019, 33(3): 92-94.
XU Qing-mei. Development of atmospheric corrosion and protection technology for petrochemical equipment[J]. Total corrosion control, 2019, 33(3): 92-94.

- [10] 陆洲. 氧化铝基超疏水/超滑表面对海洋环境腐蚀的影响[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2015.
LU Zhou. Influence of anodic aluminum oxide superhydrophobic/slippy surface on marine environmental corrosion[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [11] 黄宸. A710 钢及其焊接接头耐海洋大气腐蚀行为研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.
HUANG Chen. Research on marine atmosphere corrosion behavior of A710 steel and its welded joint[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018.
- [12] LIU T, GUO Z W, ZENG Z S, et al. Marine bacteria provide lasting anti-corrosion activity for steel via biofilm-induced mineralization[J]. *Applied materials & interfaces*, 2018, 10: 40317-40327.
- [13] LIU T, WANG Y N, PAN S, et al. The addition of copper accelerates the corrosion of steel via impeding biomineralized film formation of *Bacillus subtilis* in seawater[J]. *Corrosion science*, 2019, 149: 153-163.
- [14] 汪俊, 韩薇, 李洪锡, 等. 大气腐蚀电化学研究现状[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2002, 14(6): 333-336.
WANG Jun, HAN Wei, LI Hong-xi, et al. Review on electrochemical methods for atmospheric corrosion research[J]. *Corrosion science and technology protection*, 2002, 14(6): 333-336.
- [15] 于阳, 卢琳, 李晓刚. 微区电化学技术在薄液膜大气腐蚀中的应用[J]. *工程科学学报*, 2018, 40(6): 649-657.
YU Yang, LU Lin, LI Xiao-gang. Application of micro-electrochemical technologies in atmospheric corrosion of thin electrolyte layer[J]. *Chinese journal of engineering*, 2018, 40(6): 649-657.
- [16] 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 等. 采用开尔文扫描探针技术研究镁合金偶接铜合金的电偶腐蚀规律[J]. *北京科技大学学报*, 2010(8): 1023-1028.
XIAO Kui, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, et al. Galvanic corrosion evaluation of magnesium alloys coupled with brass alloys studied by scanning Kelvin probe technology[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2010(8): 1023-1028.
- [17] 樊伟杰, 赵晓栋, 邢少华, 等. 电化学方法和丝束电极在局部腐蚀研究中的应用[J]. *热加工工艺*, 2015, 44(22): 15-19.
FAN Wei-jie, ZHAO Xiao-dong, XING Shao-hua, et al. Electrochemical methods and wire beam electrode applied in research of local corrosion[J]. *Hot working technology*, 2015, 44(22): 15-19.
- [18] 王力伟, 杜翠薇, 刘智勇, 等. 扫描 Kelvin 探针的电化学原理分析[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2013, 25(4): 327-330.
WANG Li-wei, DU Cui-wei, LIU Zhi-yong, et al. Electrochemical principle analysis of scanning Kelvin probe[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2013, 25(4): 327-330.
- [19] SONG G L, JOHANNESSON B, HAPUGODA S, et al. Galvanic corrosion of magnesium alloy AZ91D in contact with an aluminum alloy, steel and zinc[J]. *Corrosion science*, 2004, 46(4): 955-977.
- [20] 安英辉, 董超芳, 肖葵, 等. Kelvin 探针测量技术在电化学研究中的应用进展[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2008, 20(6): 440-444.
AN Ying-hui, DONG Chao-fang, XIAO kui, et al. Progress of application of Kelvin probe technique in studies on electrochemistry[J]. *Corrosion science and protection technology*, 2008, 20(6): 440-444.
- [21] 王梅丰, 魏红阳, 陈东初, 等. 开尔文探针技术检测不同表面粗糙度不锈钢早期点蚀敏感性[J]. *腐蚀与防护*, 2016, 37(11): 896-899.
WANG Mei-feng, WEI Hong-yang, CHEN Dong-chu, et al. Early pitting sensitivity of stainless steel with different surface roughness detected by scanning Kelvin probe technology[J]. *Corrosion & protection*, 2016, 37(11): 896-899.
- [22] MAIER B, FRANKEL G S. Pitting corrosion of silica-coated type 304 stainless steel under thin electrolyte layers[J]. *Corrosion science section*, 2011, 67(3): 035004-1-035004-10.
- [23] 李志刚. 光谱数据处理与定量分析技术[M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2017.
LI Zhi-gang. Spectral data processing and quantitative analysis technology[M]. Beijing: Beijing University of Posts and Telecommunications Press, 2017.
- [24] GUO Z W, PAN S, LIU T, et al. *Bacillus subtilis* inhibits vibrio natriegens-induced corrosion via biomineralization in seawater[J]. *Frontiers in microbiology*, 2019, 10(10): 1-10.
- [25] OPPENHEIMER-SHAANAN Y, SIBONY-NEVO O, BLOOM-ACKERMANN Z, et al. Spatio-temporal assembly of functional mineral scaffolds within microbial biofilms[J]. *npj biofilms and microbiomes*, 2016, 2(2): 15031-15041.
- [26] POKROY B, QUINTANA J P, CASPI E N, et al. Anisotropic lattice distortions in biogenic aragonite[J]. *Nature materials*, 2004, 3(12): 900-902.
- [27] POKROY B, FITCH A N, MARIN F, et al. Anisotropic lattice distortions in biogenic calcite induced by intracrystalline organic molecules[J]. *Journal of structural biology*, 2006, 155(1): 96-103.
- [28] HAMLAOUI Y, PEDRAZA F, TIFOUTI L. Corrosion monitoring of galvanized coating through electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Corrosion science*, 2008, 50: 1558-1566.
- [29] MUSTER T H, COLE T S. The protective nature of passivation film on zinc: Surface charge[J]. *Corrosion science*, 2004, 46: 2319-2335.