Q235 碳钢表面镍铬合金化层的耐海水好氧菌腐蚀性能

孙彩霞[1a,1b,2]，戴景杰[1a,1b,2]，张红霞[1a,1b,2]，王川[1a,1b,2]

（1.青岛滨海学院 a.山东省高等学校新金属功能材料及先进表面工程重点实验室 b.机电工程学院，山东 青岛 266555；2.青岛市新金属功能材料工程研究中心，山东 青岛 266555）

摘要：目的 揭示弧辉等离子体镍铬共渗处理对 Q235 碳钢表面成分、结构和耐海水好氧菌腐蚀性能的影响。**方法** 采用弧辉等离子体渗镀技术在 Q235 碳钢表面制备镍铬合金化层。利用 X 射线衍射仪（XRD）和扫描电子显微镜（SEM）对镍铬合金化层的相组成、表面形貌和截面元素分布进行分析。利用电化学测试技术，测试并分析镍铬合金化层在海水好氧菌中的腐蚀电化学行为。**结果** Q235 碳钢经弧辉等离子体镍铬共渗后，表面形成了一层厚度约为 50 μm 的镍铬合金化层，合金化层的物相为 $Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}$ 固溶体。在好氧菌中浸泡时，Q235 碳钢表面形成了生物腐蚀膜，腐蚀膜的存在使 Q235 碳钢的腐蚀电位负移，局部耐蚀性降低。与 Q235 碳钢相比，镍铬合金化层的表面能降低，表面接触角达到 111°。镍铬合金化层在好氧菌中浸泡 11 d 后，仅在很少的局部位置观察到细菌附着，未观察到明显的腐蚀膜。**结论** Q235 碳钢在好氧菌中浸泡时腐蚀严重，浸泡 5 d 后就在其表面形成了一层由腐蚀产物、培养基和细菌形成的腐蚀产物膜，腐蚀产物对生物膜的形成有一定的促进作用。镍铬合金化层降低了 Q235 碳钢表面的表面能，阻碍生物膜底膜的形成，同时形成的钝化层对介质有一定的阻隔，显著提升了耐好氧菌腐蚀的性能。

关键词：Q235 碳钢；弧辉等离子体渗镀；镍铬合金化层；好氧菌；电化学性能

中图分类号：TG174 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2022)05-0099-12

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.011

Corrosion Resistance of Ni-Cr Alloyed Layer on Q235 Carbon Steel to Seawater Aerobic Bacteria

SUN Cai-xia[1a,1b,2], *DAI Jing-jie*[1a,1b,2], *ZHANG Hong-xia*[1a,1b,2], *WANG Chuan*[1a,1b,2]

(1. a. Key Laboratory of New Metallic Functional Materials and Advanced Surface Engineering in Universities of Shandong, b. School of Mechanical and Electronic Engineering, Qingdao Binhai University, Shandong Qingdao 266555, China; 2. Qingdao Engineering Research Center for New Metallic Functional Materials, Shandong Qingdao 266555, China)

ABSTRACT: In order to reveal the effect of arc glow plasma NiCr co-infiltration treatment on the surface composition,

收稿日期：2021–09–06；**修订日期：**2022–01–13

Received：2021-09-06；**Revised：**2022-01-13

基金项目：山东省高等学校青创科技计划项目（2019KJA022）；青岛西海岸新区源头创新项目（2020-104，2020-105）

Fund：The Young Innovative Science and Technology Support Program for Universities of Shandong Province (2019KJA022); Qingdao West Coast New Area Science and Technology Project (2020-104, 2020-105)

作者简介：孙彩霞（1980—），女，博士，副教授，主要研究方向为微生物腐蚀。

Biography：SUN Cai-xia (1980-), Female, Ph. D., Assistant professor, Research focus: microbiological influenced corrosion.

引文格式：孙彩霞，戴景杰，张红霞，等. Q235 碳钢表面镍铬合金化层的耐海水好氧菌腐蚀性能[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 99-110.

SUN Cai-xia, DAI Jing-jie, ZHANG Hong-xia, et al. Corrosion Resistance of Ni-Cr Alloyed Layer on Q235 Carbon Steel to Seawater Aerobic Bacteria[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 99-110.

structure and seawater aerobic corrosion resistance of Q235 carbon steel. Ni-Cr alloying layer was prepared on Q235 carbon steel by arc glow plasma plating. The phase composition, surface morphology and cross-sectional element distribution of Ni-Cr alloying layer were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The corrosion electrochemical behavior of Ni-Cr alloy layer in seawater aerobic bacteria was tested and analyzed by electrochemical test technology. After arc glow plasma Ni-Cr carburizing, a layer with a thickness of about 50 μm was formed on the surface of Q235 carbon steel, and the phase of the alloying layer was $Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}$ solid solution. When Q235 carbon steel was immersed in aerobic bacteria, a biological corrosion film was formed on the surface. The existence of the corrosion film makes the corrosion potential of Q235 carbon steel move negatively and the local corrosion resistance was reduced. Compared with Q235 carbon steel, the surface energy of Ni-Cr alloying layer was reduced and the surface contact angle reaches 111°. After the Ni-Cr alloy layer was soaked in aerobic bacteria for 11 days, bacterial adhesion was observed only in a few local positions, and no obvious corrosion film was observed. Q235 carbon steel was seriously corroded when immersed in aerobic bacteria. After soaking for 5 days, a corrosion product film formed by corrosion products, culture medium and bacteria was formed on its surface. The corrosion products can promote the formation of biofilm. The Ni-Cr alloying layer reduces the surface energy of Q235 carbon steel surface and hinders the formation of biofilm bottom film. At the same time, the formed passivation layer had a certain barrier to the medium and significantly improves the corrosion resistance of aerobic bacteria.

KEY WORDS: Q235 carbon steel; arc glow plating; Ni-Cr alloying layer; aerobic bacteria; electrochemical property

碳钢因具有工程应用成本低、综合性能良好等特点，被广泛应用在建筑结构、大型海港码头设施、大型船舶、管线和滨海设施等各个领域中[1]，在我国海洋强国建设中发挥了重要作用。但碳钢结构在海水区使用时会发生腐蚀，腐蚀不仅会造成碳钢自身性能退化，同时还会引起安全事故[1-2]。为了解决腐蚀问题需要耗费大量资源，腐蚀本身也会造成巨大的经济损失[3]。据统计，2014 年我国腐蚀总成本超过 2.1 万亿元人民币，约占当年 GDP 的 3.34%[4]。在海洋环境中使用的碳钢面临着复杂的腐蚀条件，不仅受到海水的化学腐蚀和电化学腐蚀，还受到海洋微生物和生物的附着、污损[5-11]。海水环境中微生物腐蚀（MIC）最普遍，与其相关的腐蚀失效和破坏已达到涉海材料腐蚀行为总量的 20%[12]。目前海洋环境已发现众多微生物菌群，包括古菌、病毒、酵母菌、放线菌、真菌以及与腐蚀相关的各种细菌[13-14]，约占全球微生物数量的 13%。相关研究显示，微生物的菌落结构及活性均会随着海水深度的变化而变化，如临海区、浅海区等氧气含量丰富的位置，藻类、海洋生物、铁氧化细菌、霉菌等引起的海洋污损严重[15]，尤其是潮差区和全浸区（海水最低潮位下 0.2~2 m）有大量的好氧菌。海洋中的微生物接触到金属表面会分泌胞外多糖，与金属表面黏附的有机物、无机物形成胞外聚合物，细菌与胞外聚合物一起附着在结构表面形成生物膜，也就形成了微生物腐蚀的先决条件[16]。在临海区和浅海区使用的碳钢材料用量较大，因此针对此区域使用的碳钢材料，找到合适的腐蚀防护方法至关重要。

碳钢价格低廉，是海洋工程上应用广泛的钢种之一[17]，但其硬度、耐蚀性差，限制了其应用范围[18]。众所周知，通过表面处理，可以在不损伤基体材料力学性能的前提下，赋予基体材料表面特殊的性能。弧辉等离子渗镀技术是在双层辉光离子渗镀装置中引入冷阴极离化弧源，把辉光放电和弧光放电有机结合起来的一种表面处理技术，具有渗镀速度快（最高渗速 700 μm/h）、工件形状不受限制、可渗镀各种金属和合金元素等优点，且形成的渗镀层与基体之间呈典型的冶金结合，因而具有广阔的应用前景[19-22]。在碳钢表面，通过弧辉等离子体渗镀技术构筑具有类似不锈钢成分体系的合金化表层，既可以实现碳钢表面耐蚀性的大幅度提升，与不锈钢相比，又可以节约贵重稀有金属资源。目前我国学者在该领域做了大量的研究工作，对渗镀层的组织结构、硬度、耐磨性及电化学腐蚀性能进行了系统研究，但是对渗镀层对海水好氧菌的耐蚀性研究相对较少。因此，针对弧辉等离子体渗镀技术在碳钢表面制备的镍铬合金化层的耐微生物腐蚀性能，尤其是耐海水好氧菌的腐蚀性能开展研究，对扩展 Q235 碳钢在近海域环境的应用范围具有重要的理论指导意义。

为此，本文以镍铬合金为源极，利用弧辉等离子体渗镀技术在 Q235 碳钢表面制备镍铬合金化层。以海水中富集的好氧菌为检测菌，系统研究 Q235 碳钢基体和镍铬合金化层在海水好氧菌中的腐蚀行为和机理。

1 试验

1.1 试样制备

将 Q235 碳钢切割成尺寸为 25 mm×20 mm×3 mm 的试样，依次用 280 目、600 目的砂纸打磨，将磨制好的试样在丙酮中超声清洗并干燥后备用。采用 Ni80Cr20（质量分数）靶材为弧源材料，弧辉等离子

体渗镀工艺参数为：偏压 720 V，弧靶电流 70 A，氩气压强 20~25 Pa，试样温度 930 ℃，渗镀时间 90 min。

1.2　方法

1.2.1　物相结构分析

利用日本岛津公司的 X 射线衍射仪（XRD-6100）对试样的物相进行测试，X 射线衍射测试条件为：Cu 靶 Kα 线，加速电压 40 kV，电流 40 mA，扫描速度 2 (°)/min，步长 0.02°。

1.2.2　微观形貌和成分分析

采用日本日立公司的 S-3400N 扫描电子显微镜对试样进行微观形貌观察。利用 Horiba E-Max 能谱仪对试样表面及截面成分进行分析。

1.2.3　微生物腐蚀试验

1）好氧菌富集。好氧菌的富集按照 GB/T 33584.6—2017《海水冷却水质要求及分析检测方法第 6 部分，异养菌的测定》来富集。试验过程中，将所用物品在高压灭菌锅中 121 ℃灭菌 30 min，不能用高压灭菌锅灭菌的物品采用紫外线照射 30 min 灭菌。所用海水取自青岛市黄岛区（北纬 35°93′，东经 120°17′）。

2）好氧菌腐蚀试验。将海水接种到灭菌的培养基（按照上述标准配制）中，其中灭菌培养基和未灭菌海水的体积比为 19∶1（总体积为 200 mL），将灭菌试样悬挂在上述接种培养基中。随后将其放入 29 ℃的恒温培养箱中培养，每隔一段时间（0、5、7、11 d）取样并进行形貌观察和电化学测试。同时对去除腐蚀产物的试样进行形貌观察和成分分析。腐蚀产物清洗采用的清洗液组成为：20 mL 盐酸，80 mL 去离子水，0.8 g 六次甲基四胺。

1.2.4　电化学测试

采用武汉科思特仪器股份有限公司的 CS350 恒电位仪进行电化学测试，测试采用典型的三电极系统，其中 Q235 碳钢和镍铬合金化层为工作电极（在接种培养基中浸泡不同时间的试样），试样和介质（培养相应天数的含菌培养基）的接触面积为 1 cm^2，参比电极为饱和氯化银电极，铂网为辅助电极。极化曲线测试时的电压扫描范围为–0.5~0.5 V（相对于开路电位），扫描速率为 1 mV/s。EIS 测量时的激励信号为 10 mV 的正弦交流波，测试频率为 10^{-2}~10^{6} Hz。

2　结果与讨论

2.1　Q235 碳钢表面镍铬合金化层的结构和形貌

图 1 为 Q235 碳钢表面弧辉等离子体镍铬共渗前后的 XRD 图谱。结果显示，Q235 碳钢经弧辉等离子体镍铬共渗处理后，在其表面形成了 $Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}$ 固溶体相[23]。图 2 为弧辉等离子渗镀镍铬处理前后碳钢试样表面宏观光学形貌。Q235 碳钢经镍铬共渗处理后，表面呈亮白色。图 3 为 Q235 碳钢弧辉等离子体镍铬共渗前后的表面 SEM 形貌。其中，图 3a 为 Q235 碳钢的原始表面形貌，在其表面可以观察到明显的机械磨痕。图 3b 为 Q235 碳钢经弧辉等离子体渗镀镍铬后的表面形貌，可以看出，Q235 碳钢表面形成了“岛状”的表面形貌，且“岛”和“岛”之间紧密连接，未观察到孔洞和明显的晶界。

图 4 为碳钢表面弧辉等离子体镍铬共渗后样品截面形貌及成分分布曲线。可以看出，碳钢表面形成了一层厚度约为 50 μm 的合金化层，合金化层结构致密，未见明显的裂纹和气孔产生。合金化层主要由 Ni、Cr 和 Fe 元素构成，成分分布均匀，在过渡区呈梯度分布。这种成分分布既保证了在一定厚度范围内为基体提供有效的防护，又保证了合金化层与基体之间组织和性能的梯度渐变。

图 5 为 Q235 碳钢基体和镍铬合金化层表面的水接触角结果。可以看出，Q235 碳钢经弧辉等离子体镍铬共渗后，其表面的水接触角由 82°增加到 111°，

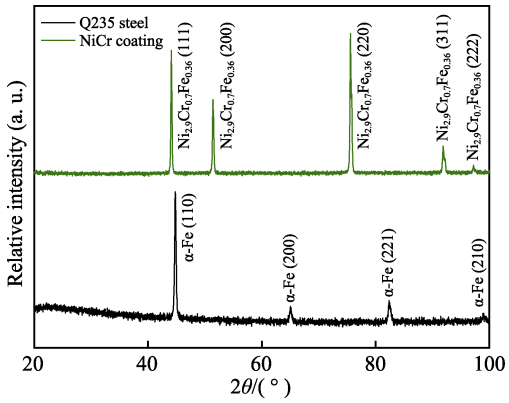
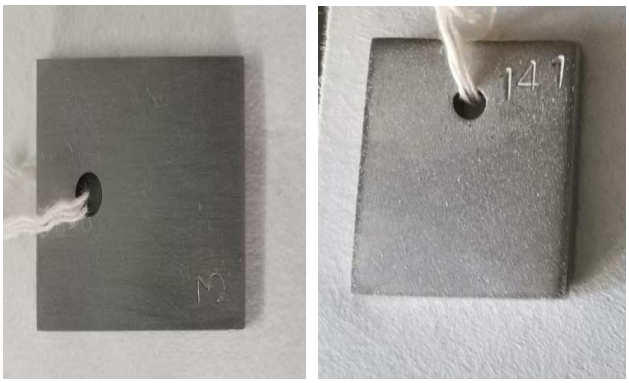


图 1　Q235 碳钢弧辉等离子体镍铬共渗前后的 X 射线衍射图谱

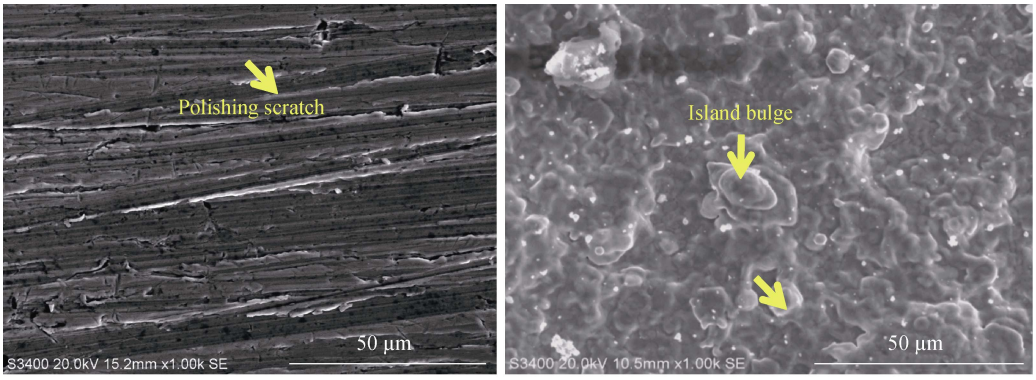
Fig.1 X-ray diffraction pattern of Q235 carbon steel before and after arc glow plasma Ni-Cr carburizing



a Q235 原始表面　　b Q235 碳钢弧辉等离子体镍铬共渗后

图 2　试样表面宏观光学形貌

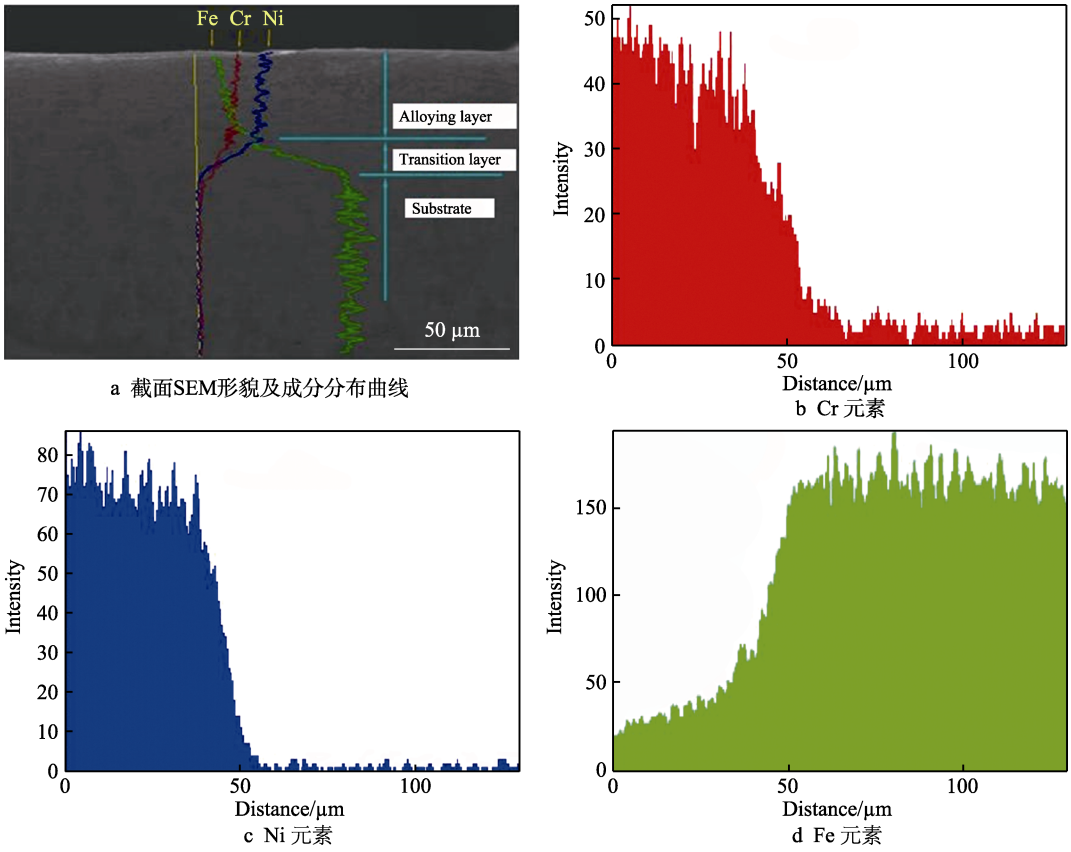
Fig.2 Macroscopic optical morphology of sample surface: a) Q235; b) Q235 treated by arc-glow plasma penetrating



a Q235 原始表面　　b Q235 碳钢弧辉等离子体镍铬共渗后

图 3　试样表面 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphology of sample surface: a) Q235; b) Q235 treated by arc-glow plasma penetrating



a 截面SEM形貌及成分分布曲线

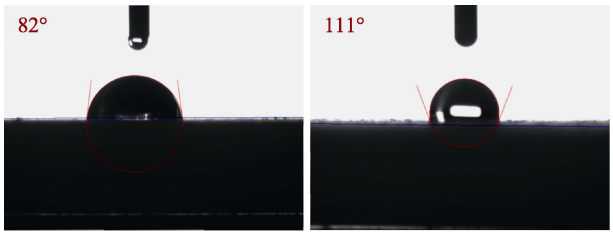
b Cr 元素

c Ni 元素

d Fe 元素

图 4　铬镍合金化层的截面 SEM 形貌及 EDS 成分分布曲线

Fig.4 Cross section SEM morphology (a) and EDS composition distribution curve (b-d) of chromium nickel alloying layer

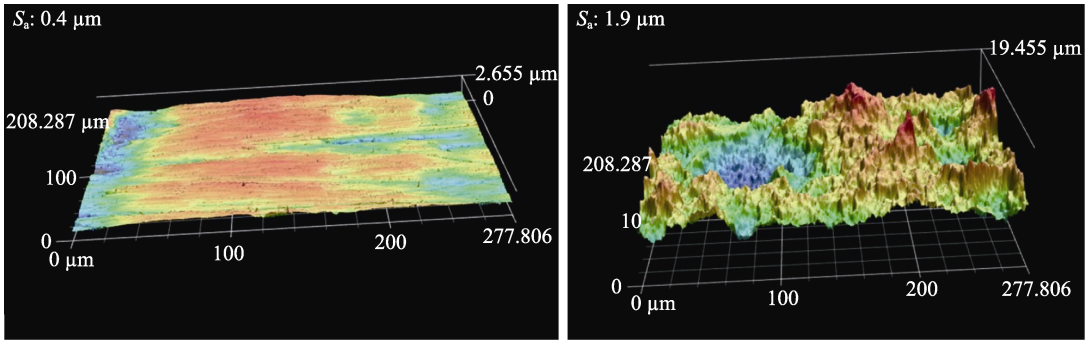


a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 5　水接触角

Fig.5 Water contact angles: a) Q235 steel; b) Ni-Cr coating

表面由亲水性变为疏水性。结合图 2 的表面形貌结果可知，镍铬合金化层表面具有凹凸不平的复杂岛状互连微结构。文献资料报道，通过在表面构建凹凸不平的复杂微结构是在材料表面实现疏水性的一种有效方式[24]。图 6 为 Q235 碳钢经弧辉等离子体镍铬渗镀处理前后的激光共聚焦显微镜测试结果。结果显示，Q235 碳钢表面仅存在一些条状机械磨痕，粗糙度为 0.4 μm。Q235 碳钢经弧辉等离子体镍铬共渗后，在表面形成了复杂的微结构，粗糙度为 1.9 μm，进一步



a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 6　激光共聚焦表面形貌

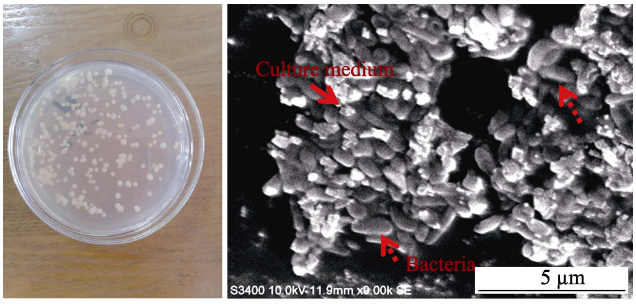
Fig.6 Laser confocal microscope of Q235 (a) and Ni-Cr coating (b)

证实了弧辉等离子体渗镀处理在 Q235 表面构建复杂微结构的有效性，进而实现表面的疏水性。

2.2　微生物腐蚀形貌

海洋中的好氧异养菌由于生活在常压环境中，比较常见。同时很多海洋结构也是浸没在开放的浅海水域中，因此以浅海水域中的好氧异养菌为检测菌，检测 Q235 碳钢经弧辉等离子体镍铬共渗后的耐微生物腐蚀性能具有重要的现实意义。图 7 为由青岛海域所采集的海水中富集的好氧菌的菌落图和微观形貌，由于未将培养基去除，图 7 中除了观察到好氧菌，还有部分培养基存在。

图 8 为将弧辉等离子体镍铬共渗前后的 Q235 碳钢在含菌培养基中浸泡 5 d 后的微观形貌。为了保证好氧菌在检测期间的正常生命活动，微生物腐蚀试验在含有培养基的情况下进行。Q235 碳钢试样表面沉积了一层由培养基、细菌和腐蚀产物组成的膜层，但是膜层不致密，存在很多裂纹（图 8a）。镍铬合金化层在含有培养基的好氧菌溶液中浸泡 5 d 后，仅在表面凹陷处观察到零散分布的细菌菌株。文献资料报道称[12]，细菌生物膜的形成需要条件膜，条件膜可以为细菌吸附提供场所。Q235 碳钢在培养液中浸泡时，表面很容易生成由铁锈沉积的条件膜，该条件膜有利于微生物吸附，进而促进生物膜的形成。生物膜的不致密构成了浓差电池，促进了碳钢的局部腐蚀。



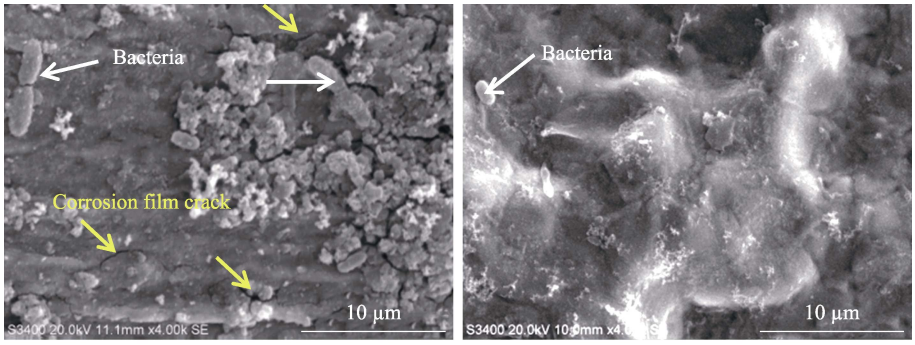
a 菌落图　　b 微观形貌

图 7　海水中富集的好氧菌

Fig.7 Aerobic bacteria enriched from seawater: a) bacterial colonies; b) microscopic morphology

弧辉等离子体镍铬共渗前后的 Q235 碳钢在海水好氧菌中浸泡 7 d 后的表面形貌见图 9。Q235 碳钢表面形成了致密的由细菌、腐蚀产物和培养基组成的膜层，且在膜层表面有较多的细菌附着（图 9a）。而镍铬合金化层表面未发现明显的腐蚀产物和细菌（图 9b）。将弧辉等离子体镍铬共渗的试样在好氧菌中继续浸泡 11 d 后，Q235 碳钢表面在底层膜的基础上，又出现了更多细菌的沉积（图 10a）。镍铬合金化层在浸泡 11 d 后仍然未在其表面观察到腐蚀膜层，仅在少数位置发现了细菌菌株的存在（图 10b）。

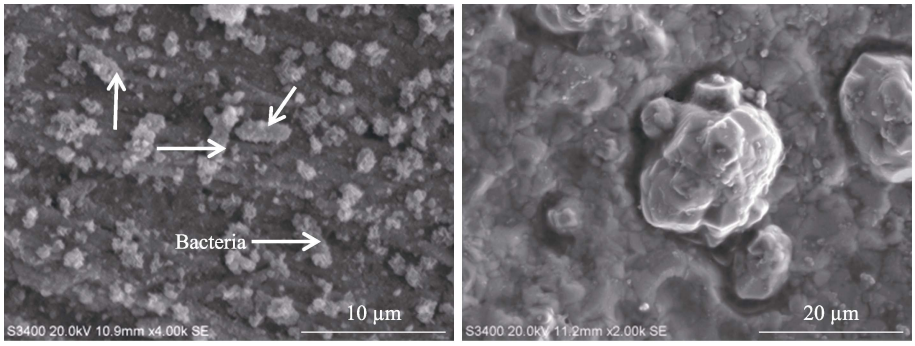
为了更好地分析 Q235 碳钢在浸泡 11 d 后表面生物膜的结构组成，将浸泡后的试样在已灭菌的超净工作台上风干，得到如图 11 所示的腐蚀生物膜的整体



a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 8　在好氧菌中腐蚀 5 d 后的表面形貌

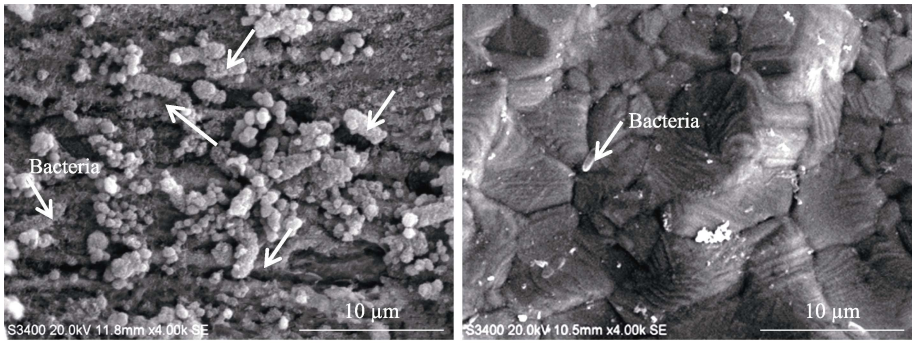
Fig.8 Surface morphology after corrosion in aerobic bacteria for 5 days: a) Q235 steel; b) Ni-Cr coating



a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 9　在好氧菌中腐蚀 7 d 后的表面形貌

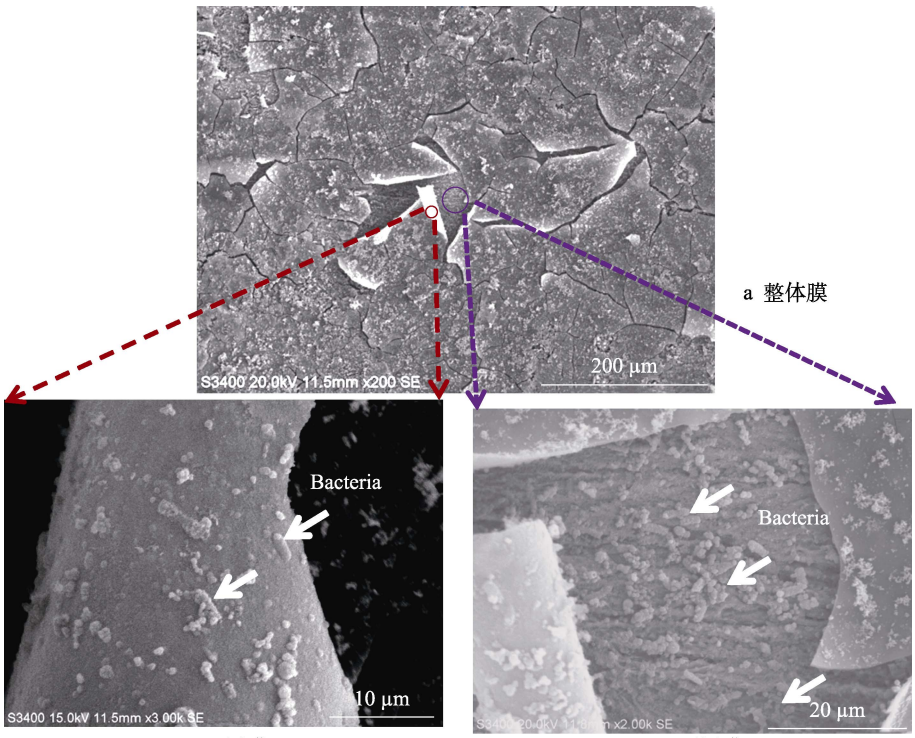
Fig.9　Surface morphology after corrosion in aerobic bacteria for 7 days: a) Q235 steel; b) Ni-Cr coating



a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 10　在好氧菌中腐蚀 11 d 后的表面形貌

Fig.10 Surface morphology after 11 days of corrosion in aerobic bacteria: a) Q235 steel; b) Ni-Cr coating



a 整体膜

b 上层膜　　c 下层膜

图 11　Q235 碳钢在好氧菌中腐蚀 11 d 后的腐蚀膜

Fig.11 Corrosion film of Q235 carbon steel after 11 days of corrosion in aerobic bacteria: a) overall morphology; b) upper film; c) lower film

形貌。对风干后翘起的生物膜和底层进行放大，分别得到如图 11b 和图 11c 所示的结果，发现在上层膜和底层膜中都有细菌存在。综合上述形貌观察结果可知，随着时间的延长，腐蚀产物膜会层层生长，变得越来越厚。而在弧辉离子渗镀处理后的试样上，由于基体未有腐蚀产物生成，其表面能较低，未为细菌吸附提供有效的条件膜，因此细菌在该试样表面的吸附和沉积受到抑制。

图 12 为培养不同时间后的含菌培养基。图 13 为好氧菌的生长曲线（测试条件同腐蚀用接种培养基）。图 12a 显示，刚接种上海水时，培养基为清澈透明状，说明细菌数量较少。结合图 13 可知，培养 1 d 后细菌数量急剧增加，由原来的 10^2 数量级变成 10^6 数量级，4.5 d 后达到稳定期，在这个过程中细菌的数量较多（10^9 数量级）。8 d 以后细菌生长达到衰亡期，但消亡的细菌仍然在培养液中，因此消亡的细菌也可能夹杂在培养基中而沉积在试样表面。这也解释了浸泡初期腐蚀膜上细菌数量较少的原因。图 14 为浸泡 11 d 后 Q235 碳钢和镍铬合金化层的宏观形貌。结果显示，Q235 碳钢表面形成了很多腐蚀产物，而镍铬合金化层从外观上看未观察到锈迹。其中图 14b 箭头所指的位置颜色发生变化，这是因为在共渗处理时，试样利用此孔悬挂在支架上，孔的位置没有被处理，所以试样在微生物溶液中浸泡时，箭头所指位置的颜色变化是被产生的锈迹染色所致。为了理解腐蚀生物膜去除后试样的表面形貌和组成，利用酸洗液对浸泡 11 d 的试样进行清洗，得到图 15 的微观形貌，对清洗后的表面进行元素组成分析，结果见图 16—17。

a 0 d　　b 11 d

图 12　含菌培养基的光学照片

Fig.12 Optical photos of culture medium containing bacteria

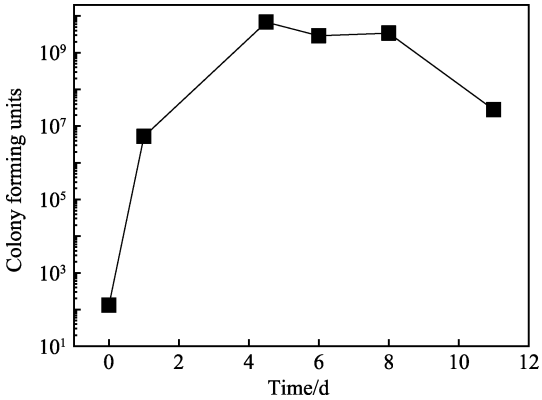


图 13　好氧菌的生长曲线

Fig.13 Growth curve of aerobic bacteria

a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

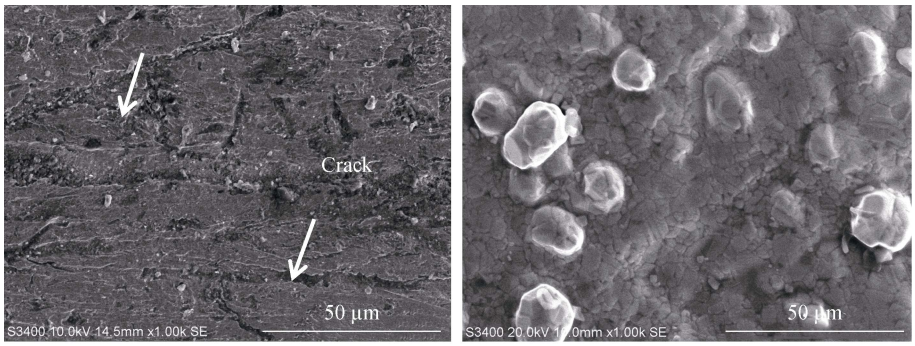
图 14　培养基中浸泡 11 d 后的试样

Fig.14 Samples soaked in culture medium for 11 days: a) Q235 steel; b)Ni-Cr coating

图 15 为试样表面腐蚀产物清洗后的微观形貌。在含菌培养液中浸泡 11 d，在 Q235 碳钢表面形成了大量裂纹（图 15a）。镍铬合金化层在含菌培养液中浸泡 11 d 时，未观察到裂纹和孔洞（图 15b）。在含菌培养液中浸泡 11 d，Q235 碳钢清洗掉腐蚀产物后表面成分为 Fe 和 C（图 16），镍铬合金化层经酸洗后表面组成元素主要是 Fe、Cr 和 Ni（图 17）。

2.3　电化学性能

图 18 为 Q235 碳钢基体在好氧菌中腐蚀不同时



a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 15　腐蚀产物清洗后的微观形貌

Fig.15 Micro morphology of corrosion products after cleaning: a) Q235 steel; b) Ni-Cr coating

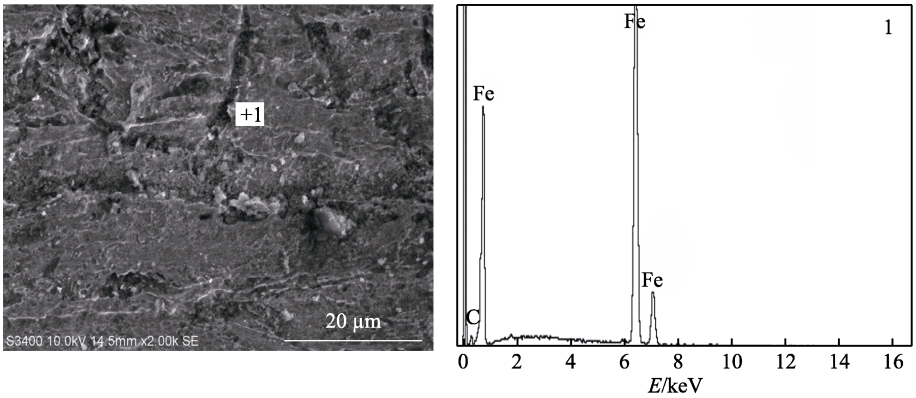


图 16　腐蚀 11 d 后 Q235 碳钢经酸洗液清洗后的表面成分

Fig.16 Surface composition of Q235 carbon steel cleaned with acid solution after 11 days of corrosion

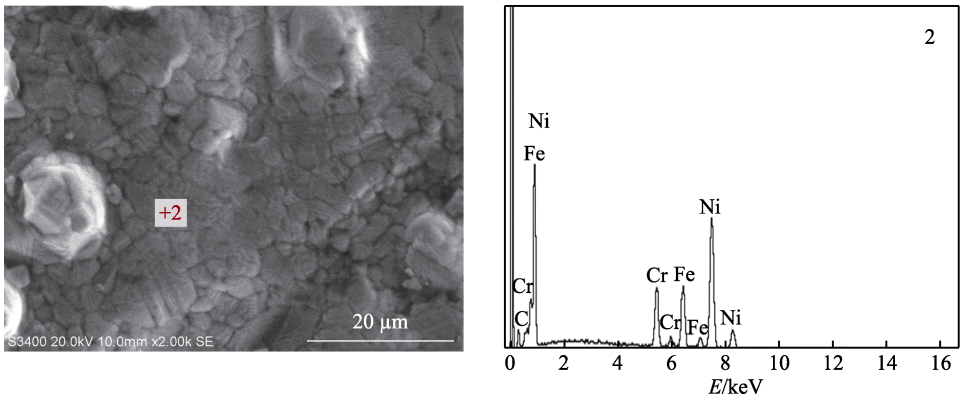


图 17　腐蚀 11 d 后弧辉离子渗镀处理试样经酸洗后的表面成分

Fig.17 Surface composition of samples treated by arc glow ion plating after 11 days of corrosion after pickling

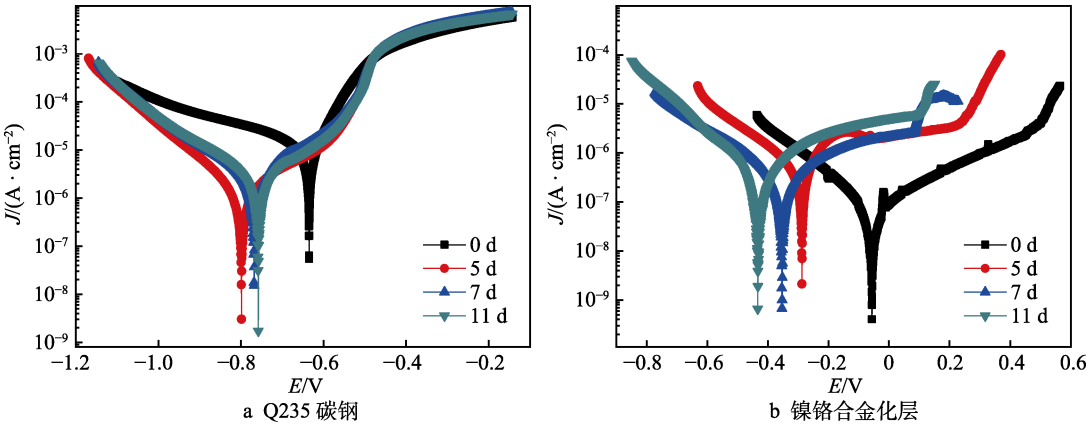


图 18　试样的极化曲线

Fig.18 Polarization curves of sample: a) Q235 steel; b) Ni-Cr coating

间后的极化曲线。图 18a 和表 1 显示，Q235 碳钢在含好氧菌的培养基中浸泡不同时间时，其腐蚀电位和腐蚀电流密度均随时间而变化。当 Q235 碳钢刚放在含菌的培养基中时，由于微生物数量较少（图 13），此时可看成其在纯化学介质中的极化过程，拟合结果显示其腐蚀电位为–0.634 8 V，腐蚀电流密度为 1.31×10^{-5} A/cm^2。浸泡 5 d 后，其腐蚀电位负移为–0.790 0 V，而腐蚀电流密度为 1.98×10^{-6} A/cm^2。5 d 以后，Q235 碳钢的腐蚀电位相对于 5 d 时正移，相对于 0 d 时仍然负移明显。7 d 和 11 d 时的腐蚀电流密度相对于 0 d 时减小。结合图 8—11 材料表面腐蚀生物膜层的结果可知，在含菌培养基中腐蚀不同时间后会在 Q235 碳钢表面形成组成和状态不一样的生物膜层，由于生物膜层疏松，会有局部的孔隙，因此在表面形成了氧浓差电池，促进了腐蚀，造成腐蚀电位负移，但相对于没有腐蚀层覆盖时，整体的腐蚀速度

降低。这说明好氧菌的生物膜层可以抑制 Q235 碳钢的整体腐蚀，但在局部位置的腐蚀倾向被增强。

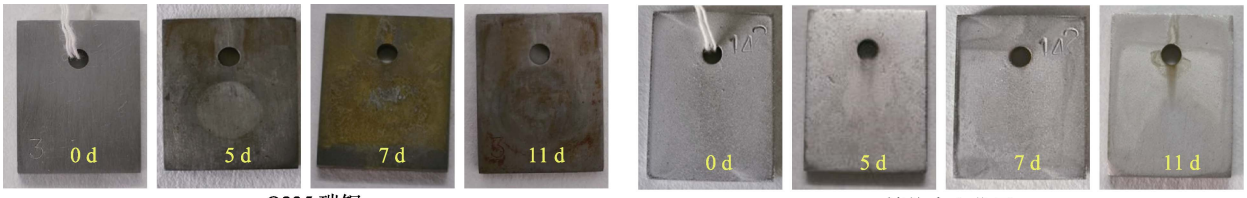
图 18b 和表 1 为 Q235 碳钢经弧辉等离子体镍铬共渗后，将其浸泡在含菌培养基中不同时间后的极化曲线和拟合数据。结果显示，镍铬合金化层在刚浸泡到含菌培养基中时，其腐蚀电位为–0.056 0 V，腐蚀电流密度为 5.23×10^{-8} A/cm^2，相对于 Q235 碳钢基体试样，腐蚀电位明显正移，且腐蚀电流密度降低了 3 个数量级，说明经弧辉等离子体镍铬共渗后，Q235 碳钢的热力学耐蚀性得到了明显提升，而腐蚀速度明显降低。出现这种现象的原因是因为镍铬合金化层表面形成了钝化膜，钝化膜起到了很好的保护作用。当镍铬合金化层在含菌培养基中继续浸泡时，出现了随着浸泡时间的延长腐蚀电位明显负移的现象，主要是因为培养基中含有浓度较高的氯离子，对钝化膜有一定的破坏作用。但是相对于 Q235 碳钢基体，镍铬合金化层仍具有较好的耐腐蚀性和较低的腐蚀速率。为了更好地理解腐蚀过程中出现上述现象的原因，图 19 给出了腐蚀不同时间后试样的表面状态。

为了更好地理解弧辉等离子体镍铬共渗对 Q235 碳钢耐腐蚀性能的影响，分别测试 Q235 碳钢基体和镍铬合金化层在含菌培养基中腐蚀不同时间后的阻抗谱。容抗弧半径大小一般与金属耐蚀性有关，容抗弧半径越大表明耐蚀性越好[25]。图 20a 为 Q235 碳钢的 Nyquist 图。从图 20a 中可以看出，Q235 碳钢在含菌培养基中浸泡不同天数后，试样的容抗弧半径变大。结合图 8—11 表面形貌结果，说明生物膜对 Q235 碳钢的整体腐蚀有一定的阻碍作用，但形貌结果显示 Q235 碳钢的局部腐蚀被加重。而镍铬合金化层在含菌培养基中浸泡时，其容抗弧的直径逐渐减小，但从数值上看，其大小仍然高于 Q235 碳钢基体（浸泡 11 d 后的容抗弧直径），这和极化测试结果一致。

表 1　Q235 碳钢和镍铬合金化层在含菌培养基中的腐蚀电化学参数

Tab.1 Electrochemical corrosion parameters of Q235 carbon steel and Ni-Cr alloying layer in bacteria containing medium

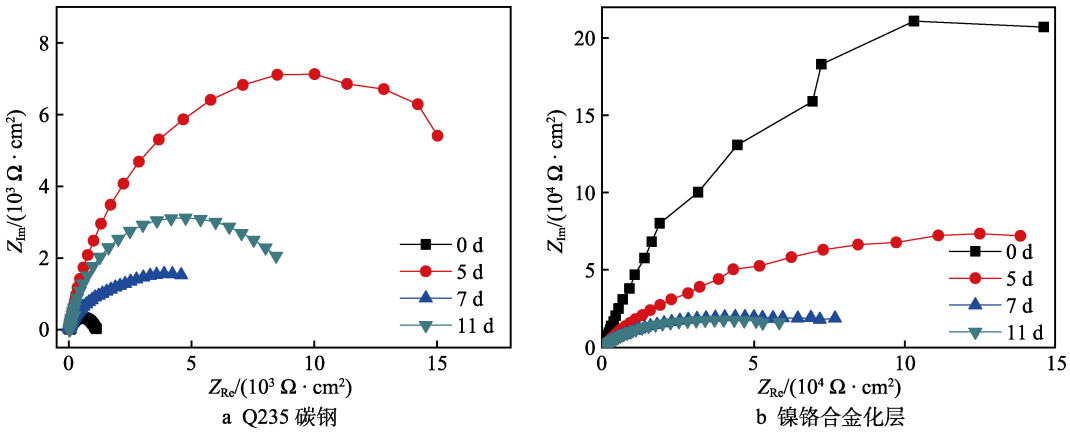
Sample	Time/d	β_a/(mV·dec^{-1})	β_c/(mV·dec^{-1})	J_0/(A·cm^{-2})	E_0 /V	Corrosion rate/(mm·a^{-1})
Q235	0	82.67	381.06	1.31×10^{-5}	–0.634 8	0.152 9
	5	259.51	164.84	1.98×10^{-6}	–0.790 0	0.023 0
	7	159.44	206.03	3.13×10^{-6}	–0.768 0	0.036 5
	11	116.07	135.23	1.40×10^{-6}	–0.757 0	0.016 0
Ni-Cr coating	0	131.65	146.76	5.23×10^{-8}	–0.056 0	0.000 6
	5	168.42	289.01	6.68×10^{-7}	–0.287 3	0.007 7
	7	266.50	224.60	2.99×10^{-7}	–0.350 0	0.004 0
	11	104.67	92.15	1.33×10^{-7}	–0.433 0	0.001 5



a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 19　在接种培养基中腐蚀不同时间后的宏观形貌

Fig.19 Macromorphology after corrosion in inoculated medium for different time: a) Q235 steel; b) Ni-Cr coating



a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 20　试样在培养基中浸泡不同时间后的 Nyquist 结果

Fig.20 Nyquist results of samples soaked in culture medium for different times: a) Q235 steel; b) Ni-Cr coating

最大相位角越高，代表膜层的隔绝能力较好，图 21 为不同时间下 Q235 碳钢基体和镍铬合金化层的 Bode 图，结果显示，镍铬合金化层的最大相位角远远大于 Q235 碳钢基体，说明弧辉等离子体镍铬共渗显著提高了碳钢基体的耐蚀性。虽然在浸泡过程中出现了基体试样表面由于生物膜形成显著提升试样相位角的变化，但是结合前面的生物膜形貌观察和腐蚀电位的变化结果，弧辉等离子体镍铬共渗对提高 Q235 碳钢耐海水中好氧菌腐蚀性能有重要作用。

采用图 22 的等效电路图对 EIS 结果进行拟合，拟合结果见表 2。其中 R_s 为溶液介质电阻，Q_{dl} 为双电层电容，R_f 是试样表面的电阻，R_{ct} 是电荷转移电阻，CPE 为双电层常相位角元件，CPE_1 为膜电容，CPE_2 是双电层电容。考虑到 Q235 碳钢刚浸入培养基中时，生物腐蚀膜还没有形成，因此采用图 22a 进行拟合，其他 EIS 谱图采用图 22b 拟合。对于 Q235 碳钢和含菌培养基体系，溶液电阻随着时间的延长先减小后增加。电荷转移电阻 R_{ct} 相对于 Q235 碳钢初始浸入时增加，说明生物膜的形成提升了 Q235 碳钢的耐腐蚀性。对于镍铬合金化层和含菌培养基体系，其电荷转移电阻 R_{ct} 相对于未处理前明显增加。但镍铬合金化层在好氧菌中浸泡时，其电荷转移电阻也会降低，可能是因为测试体系中含有氯离子，渗层中镍和铬形成的钝化膜会被局部腐蚀，造成腐蚀倾向相对增加。

基于上述结果，Q235 碳钢在好氧菌中会形成生物腐蚀膜，生物腐蚀膜对 Q235 碳钢的整体耐腐蚀性有所提升，但是由于好氧菌本身的生物特性，会造成生物膜中局部缺氧，进而形成局部电池，从而使局部腐蚀倾向增加。经弧辉等离子体镍铬共渗的 Q235 碳钢，由于钝化膜的存在，显著提升了试样的耐蚀性。

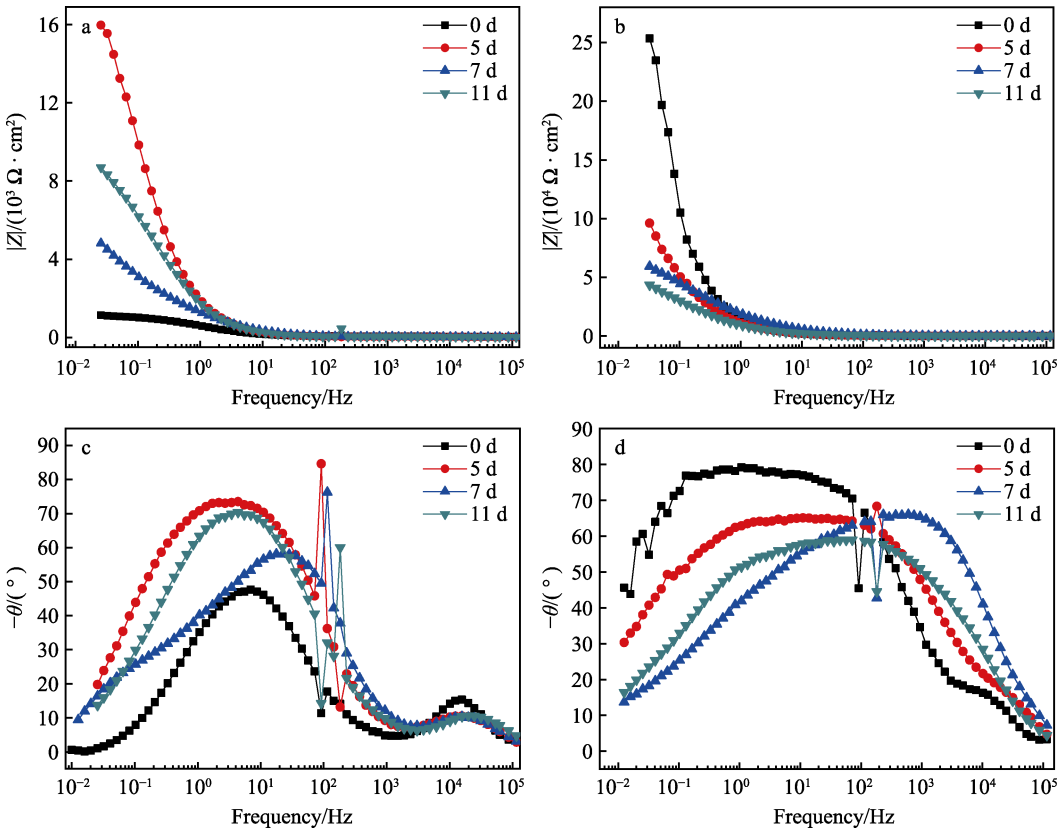
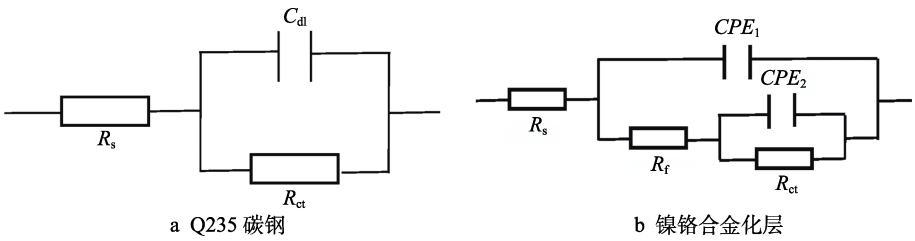


图 21　Q235（a、c）和镍铬合金化层（b、d）的 Bode 图

Fig.21 Bode plots of Q235 (a), (c) and Ni-Cr alloying layer (b),(d)



a Q235 碳钢　　b 镍铬合金化层

图 22　等效电路图

Fig.22 Equivalent circuit diagram of EIS for Q235 steel (a) and Ni-Cr coating (b)

表 2　Q235 碳钢和镍铬合金化层在含菌培养基中的 EIS 拟合结果

Tab.2 EIS fitting results of Q235 carbon steel and Ni-Cr alloying layer in bacteria containing medium

Sample	Time/d	R_s/(Ω·cm^2)	CPE_1/(F·cm^{-2})	R_f/(Ω·cm^2)	CPE_2/(F·cm^{-2})	R_{ct}/(Ω·cm^2)
Q235	0	51.34	2.8×10^{-4}			1.0×10^{3}
	5	35.38	8.3×10^{-4}	1.5×10^{4}	1.0×10^{-4}	1.6×10^{3}
	7	37.15	8.4×10^{-4}	1.2×10^{3}	3.5×10^{-4}	5.3×10^{3}
	11	44.26	1.0×10^{-4}	6.8×10^{3}	7.8×10^{-4}	2.1×10^{3}
Ni-Cr coating	0	33.72	1.0×10^{-4}	1.9×10^{10}	1.4×10^{-5}	1.6×10^{6}
	5	27.41	2.2×10^{-5}	1.7×10^{5}	1.3×10^{-4}	0.4×10^{5}
	7	24.46	2.8×10^{-6}	6.3×10^{2}	1.5×10^{-5}	1.0×10^{5}
	11	26.06	2.4×10^{-6}	5.5×10^{1}	2.8×10^{-5}	0.7×10^{5}

同时由于其表面能降低，降低了盐离子和细菌的附着倾向，使其耐蚀性明显提升。尽管随着时间的延长，镍铬合金化层的耐蚀性有所降低，但是从微观形貌、表面成分和电化学等方面综合分析，弧辉等离子体镍铬共渗可以有效提升 Q235 的耐海水好氧菌的腐蚀性能。

3　结论

1）以镍铬合金为靶材，经弧辉等离子体镍铬共渗后在 Q235 表面获得了厚度约为 50 μm 镍铬合金化层，合金化层的主要物相为 $Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}$ 固溶体。镍铬合金化层表面构建了岛状微结构，这种尺寸不均的复杂微结构可以有效降低表面能，使其由亲水性变为疏水性，接触角可达 111°。

2）Q235 碳钢基体浸泡在接种培养基中后，表面发生腐蚀，生成的腐蚀产物可以作为条件膜为细菌吸附提供场所，随着时间的延长，造成腐蚀膜形成和生长。由于腐蚀膜的不均性以及好氧菌的生命活动，会导致 Q235 碳钢局部腐蚀加重。

3）镍铬合金化层由于在其表面形成了钝化膜，因此不容易发生腐蚀。同时由于合金化层具有低表面能的特点，使得细菌和其他离子在其上的附着变难。基于上述 2 种原因，弧辉等离子体镍铬共渗后的 Q235 碳钢在海水好氧菌中的耐蚀性得到明显提升，经过 11 d 的浸泡后，在其表面未观察到微生膜腐蚀膜。

参考文献：

[1] 金立兵, 梁新亚, 王珍, 等. 碳钢在海水全浸区腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(10): 33-38.
JIN Li-bing, LIANG Xin-ya, WANG Zhen, et al. Research Progress of Carbon Steel Corrosion in Seawater Full Immersion Zone[J]. Corrosion & Protection, 2020, 41(10): 33-38.

[2] 赵耕贤. “海洋钢结构物”载体材料应用的探讨[J]. 中国材料进展, 2014, 33(1): 46-52.
ZHAO Geng-xian. The Study of ‘the Ocean Steel Strcture Thing’ Carries Material Application[J]. Materials China, 2014, 33(1): 46-52.

[3] BHANDARI J, KHAN F, ABBASSI R, et al. Modelling of Pitting Corrosion in Marine and Offshore Steel Structures—A Technical Review[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2015, 37: 39-62.

[4] 侯保荣, 张盾, 王鹏. 海洋腐蚀防护的现状与未来[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(12): 1326-1331.
HOU Bao-rong, ZHANG Dun, WANG Peng. Marine Corrosion and Protection: Current Status and Prospect[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2016, 31(12): 1326-1331.

[5] EDYVEAN R G J. Biodeterioration Problems of North Sea Oil and Gas Production—A Review[J]. International Biodeterioration, 1987, 23(4): 199-231.

[6] ABDUL AZIS P K, AL-TISAN I, SASIKUMAR N. Biofouling Potential and Environmental Factors of Seawater at a Desalination Plant Intake[J]. Desalination, 2001, 135(1-3): 69-82.

[7] YAN T, YAN W, DONG Y, et al. Marine Fouling of Offshore Installations in the Northern Beibu Gulf of China[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2006, 58(2): 99-105.

[8] 李光泉, 李广芳, 王俊强, 等. 临海管道微生物腐蚀损伤机制与防护[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(4): 429-438.
LI Guang-quan, LI Guang-fang, WANG Jun-qiang, et al. Microbiologically Influenced Corrosion Mechanism and Protection of Offshore Pipelines[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(4): 429-438.

[9] ALASVAND ZARASVAND K, RAI V R. Microorganisms: Induction and Inhibition of Corrosion in Metals[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 87: 66-74.

[10] YUAN Shao-jun, LIANG Bin, ZHAO Yu, et al. Surface Chemistry and Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel in Simulated Seawater Containing Inorganic Sulphide and Sulphate-Reducing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 353-366.

[11] ZHANG D, WU J J. Research Progress on the Mech-

anisms of Micro Biologically [J]. Oceanologia Et Limnologia Sinica, 2020 , 51(4): 821-828.

[12] HEITZ E, FLEMMING H, SAND W. Microbially Influenced Corrosion of Materials[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1996.

[13] 马聪, 陈昌国, 蒋学兵, 等. 中国海域海洋细菌分布特征分析[J]. 解放军医学杂志, 2012, 37(9): 909-913.
MA Cong, CHEN Chang-guo, JIANG Xue-bing, et al. Distribution Characteristics of Marine Bacteria in the China Seas[J]. Medical Journal of Chinese PLA, 2012, 37(9): 909-913.

[14] TAN Fa-qi, WU Jia-jia, ZHANG Dun, et al. Corrosion of Q235 Carbon Steel Influenced by the Introduction of Aerogenic and Aerobic Bacteria[J]. Materials and Corrosion, 2018, 69(9): 1196-1204.

[15] LIU Hong-wei, XU Da-ke, DAO A Q, et al. Study of Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel in the Presence of Chlorella Vulgaris[J]. Corrosion Science, 2015, 101: 84-93.

[16] 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.

[17] 董耀华, 刘涛, 董丽华, 等. 船用结构钢合金成分优化及耐微生物腐蚀性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(12): 114-120.
DONG Yao-hua, LIU Tao, DONG Li-hua, et al. Research on the Optimization of Alloy Content and Corrosion Resistance of Marine Structure Steel[J]. Materials Review, 2015, 29(12): 114-120.

[18] 朱晓林. Q235 碳钢双辉等离子 Ni-Cr 共渗及其性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2009.
ZHU Xiao-lin. Study on Preparation and Properties of Ni-Cr Alloying Layer on Q235 by Double Glow Plasma Surface Alloying Technology[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2009.

[19] XU Z. Method and Aparatus for in Troducing Normally Solid Materials into Substrate Surface: US, 4522026-85[P]. 1985-05-28.

[20] 高原, 徐晋勇, 高清, 等. 一种适合于高熔点金属合金化的新技术[J]. 新技术新工艺, 2006(3): 81-84.
GAO Yuan, XU Jin-yong, GAO Qing, et al. A New Technology for Surface Alloying of High-Melting-Point Metal[J]. New Technology & New Process, 2006(3): 81-84.

[21] 池成忠, 高原, 贺志勇, 等. 碳素工具钢表面低温双辉等离子渗铬硬化的研究[J]. 机械工程材料, 2003, 27(11): 30-32.
CHI Cheng-zhong, GAO Yuan, HE Zhi-yong, et al. Low Temperature Double Glow Plasma Surface Chromizing Hardening Process of Carbon Tool Steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2003, 27(11): 30-32.

[22] 阮野, 殷瑛, 孔浚宇, 等. 双辉等离子表面冶金的 Ni-Cr 合金层组织结构及耐蚀性能研究[J]. 热处理技术与装备, 2015, 36(6): 12-15.
RUAN Ye, YIN Ying, KONG Jun-yu, et al. Study on Structure and Corrosion Resistance of Ni-Cr Alloyed Layer by Double Glow Plasma Surface Metallurgy[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2015, 36(6): 12-15.

[23] 陈选楠, 高原, 李冰, 等. 脉冲单电源铬镍共渗层耐酸腐蚀性研究[J]. 材料导报, 2011, 25(6): 90-92, 111.
CHEN Xuan-nan, GAO Yuan, LI Bing, et al. Research on Acid-Resistance of Plasma Cr-Ni Surface Alloying Layer Formed by Single Pulse Power Supply[J]. Materials Review, 2011, 25(6): 90-92, 111.

[24] LUO G, JIN Z, DONG Y, et al. Preparation and Performance Enhancements of Wear-Resistant, Transparent PU/SiO_2 Superhydrophobic Coating[J]. Surface Engineering, 2018, 34(2): 139-145.

[25] 陈旭, 李帅兵, 郑忠硕, 等. X70 管线钢在大庆土壤环境中微生物腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(2): 175-181.
CHEN Xu, LI Shuai-bing, ZHENG Zhong-shuo, et al. Microbial Corrosion Behavior of X70 Pipeline Steel in an Artificial Solution for Simulation of Soil Corrosivity at Daqing Area[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(2): 175-181.

责任编辑：万长清

（上接第 98 页）

[17] 熊伟. 高熵合金涂层的 APS 制备及组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2017.
XIONG Wei. Preparation of High-Entropy Alloy Coatings by APS and Study on Their Microstructure and Properties[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2017.

[18] 郭金玲, 沈岳年. 用 Scherrer 公式计算晶粒度应注意的几个问题[J]. 内蒙古师范大学学报(自然科学汉文版), 2009, 38(3): 357-358.
GUO Jin-ling, SHEN Yue-nian. Scherrer's Formula to Calculate Grain Size Should Pay Attention to Several Issues[J]. Journal of Inner Mongolia Normal University (Natural Science Edition), 2009, 38(3): 357-358.

[19] PAWLOWSKI L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings[M]. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

[20] LIU Yu, SHAO Wei, WANG Chang-liang, et al. Microstructure and Oxidation Behavior of Mo-Si-Al Coating on Nb-Based Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 735: 2247-2255.

责任编辑：万长清