

多种电化学技术联合分析研究海洋微生物对钢铁的腐蚀作用

隋 静 范国梁 王庆飞¹ 宋诗哲

(天津大学材料学院 天津 300072)

(¹ 河北师范大学化学系 石家庄 050016)

摘 要 生物膜是金属发生海洋微生物腐蚀的主要作用因素之一。本文采用腐蚀电位、极化曲线、电化学阻抗谱、电偶电流等多种电化学技术联合分析,研究了天然高分子凝胶(海藻酸钙)模拟生物膜对 10CrMoAl 低合金钢以及 1Cr18Ni9Ti 不锈钢腐蚀行为的影响,得到影响海洋微生物腐蚀过程的信息,与实海实验结果相吻合,说明了各种电化学技术应用于海洋微生物腐蚀研究的可行性与局限性,多种电化学技术联合分析可以为国产的海洋用金属材料在国内海域中的微生物腐蚀研究提供详细可靠的信息。

关键词 电化学技术 微生物腐蚀 模拟生物膜 低合金钢 不锈钢

1 前 言

随着海洋开发事业的蓬勃发展,微生物腐蚀(microbiologically induced corrosion, MIC)的研究受到广泛关注,它是引起海洋金属腐蚀的主要作用因素之一。F. L. Roe 等报道了在低碳钢上沉积生物高分子膜研究 MIC 的实验方法¹。F. Mansfeld 和 B. Little 论述了各种电化学技术应用于 MIC 的可行性及局限性,提出各种电化学技术联合应用,可以提供更为详细可靠的信息²。本文验证了在国产的海洋用金属材料—海藻酸钙模拟生物膜体系中,采用多种电化学技术联合分析金属腐蚀过程的可行性与有效性。

2 实 验

2.1 电化学实验方法³

采用经典三电极体系,辅助与参比电极分别为铂片和饱和甘汞电极。腐蚀电位用 ZF-3 恒电位仪和 ZF-10 数据采集器记录。极化曲线、孔蚀特征电位测定采用 ZF-3 恒电位仪、ZF-4 电位扫描信号发生器和 ZF-10 数据采集器,扫描速度为 20mV/min,极化曲线参数由 Monte-colo 方法解析弱极化区极化曲线数据得到。电化学阻抗测试系统由英国 Solartran 公司的 1286 电化学接口、1250 频率响应分析仪和自己研制的 CP 腐蚀电化学测试软件组成,扫描频率范围是 65kHz-65MHz,施加正弦波电位幅值 10mV,由 Zview2.0 软件绘图和解析数据。电偶电流采用 ZF-3 恒电位仪的零阻电路测量。

2.2 试样与介质

试样采用冶金部钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所提供的我国自然环境腐蚀网站实海腐蚀挂片 10CrMoAl 低合金钢以及 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。试样的工作面为 1.4cm × 1.4cm 的矩形,非工作面用环氧胶泥封涂,试样表面用 400# 和 600# 水砂纸打磨,蒸馏水冲洗,丙酮擦净,放入干燥皿中待用。介质为根据青岛海域海水环境的特征值配制的模拟海水,盐度 31.67‰,pH8.35,平均水温 13.6℃。模拟生物膜采用海藻酸钙凝胶膜,由 3% 的海藻酸钠 ($C_6H_7O_6Na$)_n 溶液和 50mmol/L 的氯化钙溶液制得。

3 结果与讨论

3.1 多种电化学技术联合分析模拟微生物腐蚀的方法

微生物附着在金属表面形成生物膜后,可能会产生下列作用⁴: ①影响电化学腐蚀的阴阳极反应; ②改变腐蚀反应的类型; ③微生物新陈代谢过程产生的侵蚀性物质改变了金属表面膜电阻; ④创造了生物膜内的腐蚀环境; ⑤由微生物生长和繁殖所建立的屏障层导致金属表面的浓差电池。可见微生物腐蚀是电化学性质的,可以用电化学方法来研究其过程、机理。常见的电化学测量技术,如腐蚀电位、极化曲线、电化学阻抗谱、电偶电流、极化电阻、氧化还原电位、电化学噪音、微电极技术、电化学表面成像等,各有优缺点,适用条件也不尽相同。本文主要采用了前 4 种方法。

循环伏安测试证明用来模拟生物膜的凝胶在极化实验范围内自身不发生氧化还原反应,在此基础上采用各种电化学技术研究金属材料的腐蚀过程,可以揭示海水环境中的早期微生物腐蚀因素的作用。多种电化学技术联合应用,可以避免以偏盖全,使分析结果更加可靠。

3.2 各种电化学技术应用于模拟微生物腐蚀的研究

3.2.1 极化曲线

由极化曲线可以判断腐蚀反应的类型:活化极化、扩散控制、钝化、过钝化等。可通过极化曲线形状及某些参数的变化来确定微生物对腐蚀的影响,但该技术对试样施加了较大的极化信号,可能会对微生物活动有影响,因此试样只能使用一次,不可用于监测。

10CrMoAl 空白与涂膜试样极化曲线(见图1),极化曲线解析参数(见表1)。空白试样在模拟海水中是典型的低合金钢在弱碱性溶液中的腐蚀体系,其阴极过程属于典型的氧扩散控制⁵。生物膜的附着并未改变低合金钢阴极的极化类型和控制步骤。

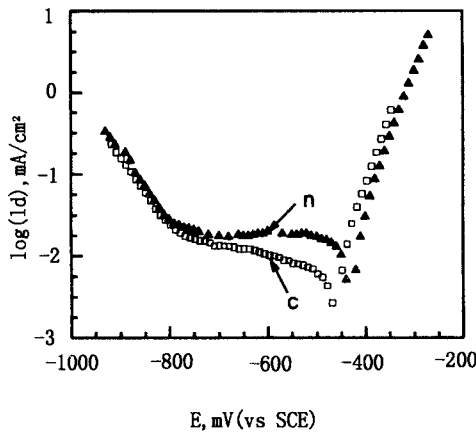


图1 10CrMoAl 低合金钢试样极化曲线
n. 空白试样, c. 有膜试样

表1 极化曲线解析参数结果

试样代号	b_a (mV)	b_c (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	I_l ($\mu A/cm^2$)
10CrMoAl	62.7	173.5	14.3	25.5
10CrMoAl (有膜)	78.3	165	9.79	11.71

3.2.2 腐蚀电位

腐蚀电位易于测量,但仅根据腐蚀电位的变

化,不能判断生物膜的存在对腐蚀过程的影响,需要与其他方法(如极化阻力 R_p) 结合才能获得进一步的信息来解释数据。

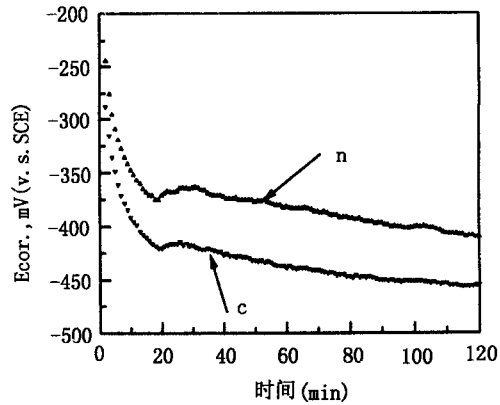


图2 10CrMoAl 对照试样 $E_{corr.} - t$ 曲线
n. 空白试样, c. 有膜试样

10CrMoAl 低合金钢属于非钝化金属,分析它们的 $E_{corr.} - t$ 曲线(图2),低合金钢在模拟海水中的 $E_{corr.}$ 随时间增加而负移,约 20~30min 后渐趋稳定。涂膜试样依然遵循此规律,但涂膜后稳定的 $E_{corr.}$ 比空白试样负移几十毫伏左右。从极化曲线(图1)也可以看出,涂膜后腐蚀电位负移,均匀腐蚀电流减少。

分析易于钝化的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢试样的 $E_{corr.} - t$ 曲线(图3),显然,1Cr18Ni9Ti 不锈钢在模拟海水中的腐蚀电位随时间增加而正移,与低合金钢恰好相反,涂膜后依然遵循此规律,但涂膜后稳定的腐蚀电位较空白试样高一些。图4说明,在相同试验条件下,空白及涂膜试样的孔蚀击穿电位 $E_{b_n} > E_{b_{hc}} > E_{b_c}$,说明生物膜的附着使不锈钢孔蚀敏感性增加。

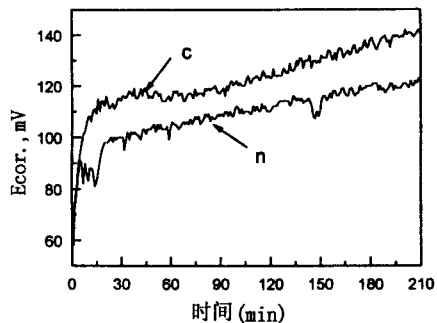


图3 1Cr18Ni9Ti 不锈钢对照试样
 $E_{corr.} - t$ 曲线 (v. s. SCE)
n. 空白试样, c. 有膜试样

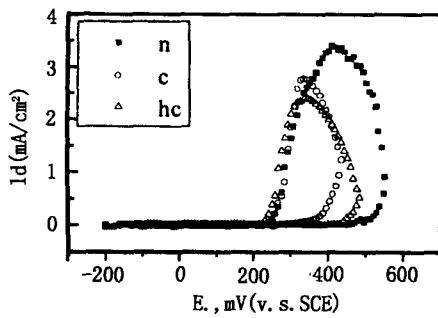


图4 1Cr18Ni9Ti在不同条件下阳极极化曲线
n. 空白试样, c. 有生物膜试样, hc. 局部有生物膜试样

3.2.3 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱可以给出腐蚀反应的相关步骤, 提供均匀腐蚀速率信息, 但数据解释较难。电化学阻抗谱的测量由于施加的扰动信号很小, 因此对微生物腐蚀的研究非常有用, 可用于考察微生物附着、繁殖、成膜及产生的后续腐蚀过程。

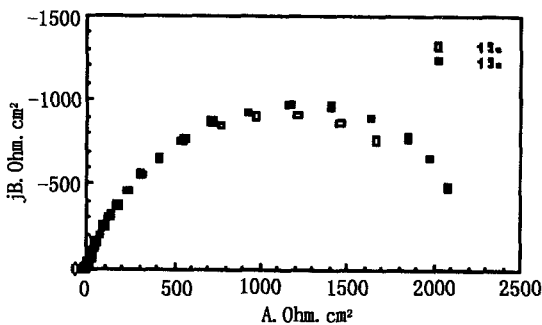


图5 10CrMoAl 对照试样电化学阻抗谱
(■) 有膜试样, (□) 空白试样

表2 阻抗谱解析的极化阻力 R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

试样	10CrMoAl	10CrMoAl (有膜)
R_p	1764	2088

分别测试了 10CrMoAl 空白和有膜试样的阻抗图谱 (图 5)。有膜试样的等效电路见图 6, 求出相应的极化阻力 (表 2), 有膜情况极化电阻 R_{pc} 大于空白试样极化电阻 R_{pn} , 说明完整均匀的生物膜的存在使得均匀腐蚀速率降低。这与分析极化曲线和腐蚀电位所得到的结果相同。

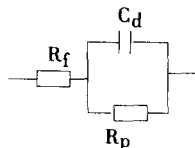


图6 10CrMoAl 有膜试样等效电路

3.2.4 电偶电流

测定涂膜和空白试样之间的短路电流即为电偶电流, 根据电偶电流的大小可以判断金属的耐接触腐蚀性能。图 7 为 10CrMoAl 的有膜与空白对照试样间的电偶电流, 结果见表 3。当偶对面积比 1:1 时, 电偶电流 (积分平均) I_g 是 $20.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 有膜试样为阳极, 阳极溶解电流 I_a 为 $41.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; 当面积比为 1:10 时, 则局部阳极区腐蚀电流密度更大 ($134.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), 远远大于均匀腐蚀速度 ($9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)。

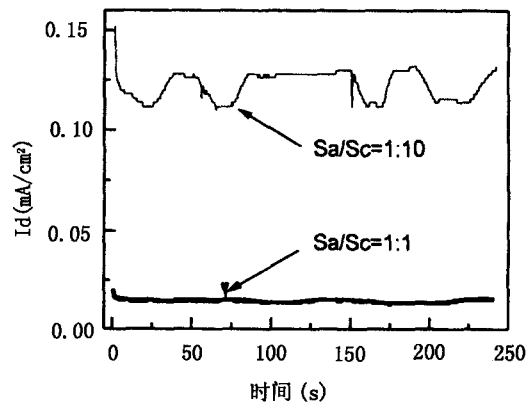


图7 10CrMoAl 对照试样间的电偶电流

表3 对照试样间的电偶电流及阳极溶解电流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

偶对	10CrMoAl 对照试样	
Sa/Sc	1:1	1:10
I_g	20.8	122.3
I_a	41.6	134.5

3.2.5 其他电化学技术

极化电阻技术对体系的扰动小, 不会改变微生物的腐蚀历程, 可以连续监测。评价均匀腐蚀时常使用该法, 可以给出均匀腐蚀速率, 但对于局部腐蚀, 只能提供腐蚀趋势。

电化学表面成像法可以给出电位电流分布, 可测定微生物数量和繁殖过程对腐蚀形貌和速度的影响, 但仪器较贵。

3.3 实验结果与实海实验比较

综上所述, 运用多种电化学技术联合分析模拟海洋微生物腐蚀的实验结果表明: 低合金钢表面完整均匀生物膜的存在不改变低合金钢阴极的极化类型和控制步骤, 但其扩散屏障作用使低合

金钢的腐蚀电位负移,降低了均匀腐蚀速度;局部的不均匀的生物膜导致氧浓差电池的产生,使得电位负移的有膜区域成为阳极,遭受腐蚀,周围无膜区域反而受到阴极保护,这是低合金钢由于生物膜作用形成局部腐蚀的主要原因。完整均匀的生物膜使不锈钢的腐蚀电位正移,增加了孔蚀敏感性;膜下孔蚀、膜周界缝隙腐蚀以及电偶电流腐蚀的协同作用是覆盖生物膜的不锈钢腐蚀的主要原因。这些均与实海挂片实验相吻合,说明多种电化学技术联合分析的方法在金属海洋微生物腐蚀研究中之有效。

4 结 论

微生物腐蚀是一个复杂的过程,涉及的因素很多,应用各种电化学方法研究微生物腐蚀时,

必须考虑多方面因素的影响,最好是多种电化学技术同时使用,联合分析其机理、过程,可以得到更为可靠的信息。

参考文献

- 1 F. L. Roe, Z. Lewandowski and T. Funk. Simulating microbiologically induced corrosion by depositing extracellular biopolymers on mild steel surface [J]. Corrosion, 1996, 52 (10): 744
- 2 F. Mansfeld and B. Little, Electrochemical techniques applied to microbiologically induced corrosion, Corrosion Science, 1991, 32 (3): 247
- 3 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988
- 4 Sequeira CAC. Microbial Corrosion, 1988 (10): 100
- 5 魏宝明. 金属腐蚀理论与应用. 北京: 化学工业出版社, 1984

Applications of combined electrochemical techniques in the simulated microbiologically influenced corrosion in marine environment

Sui Jing Fan Guoliang Wang Qingfei¹ Song Shizhe

(School of Material, Tianjin University Tianjin 300072)

(¹College of Chemistry, Hebei Normal University Shijiazhuang 050016)

Abstract Biofilm is one of the main factors that influence metal corrosion in marine environment. Various electrochemical techniques, including corrosion potential, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy, couple current etc, are used to study the corrosion behavior of low-alloyed steel (such as 10CrMoAl) and stainless steel (such as 1Cr18Ni9Ti) in simulated microbiological environment. The results show that electrochemical techniques should be combined to get the information more credible.

Key words Electrochemical technique Microbiologically influenced corrosion (MIC) Biofilm Low-alloyed steel Stainless steel

~~~~~  
(下接 35 页)

### Computerized polysomnography

Zhong Xu Xiao Yi

(Peiking Union Medical College Hospital Beijing 100730)

**Abstract** Polysomnography (PSG) is the most important diagnostic method for sleep-disordered breathing, and computerized polysomnography (cPSG) is a medical monitoring system containing many kind of high tech including sensor techniques, computer techniques, digital techniques, and network techniques. The technical principle, superiority to traditional PSG, and clinical applications of cPSG are introduced.

**Key words** Polysomnography Monitoring Computerize