

海水环境中微生物附着与钝性金属 开路电位正移现象的研究进展

成光¹, 王佳^{1,2}, 李相波³, 姜俊峰¹

1. 中国海洋大学, 青岛 266003; 2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016;
3. 海洋腐蚀与防护国家级重点实验室, 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 青岛 266071

摘要:对天然海水中微生物膜附着导致钝性金属开路电位正移现象及其作用机理的研究进行了综述。

关键词:天然海水; 钝性金属; 微生物膜; 开路电位正移

中图分类号: TG172.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)06-0422-04

ADVANCE IN RESEARCH ON MICROORGANISM ATTACHMENT AND ENNOBLEMENT OF OPEN-CIRCUIT- POTENTIALS OF PASSIVE METALS IN SEAWATER

CHENG Guang¹, WANG Jia^{1,2}, LI Xiang-Bo³, JIANG Jun-feng¹

1. Ocean University of China, Qingdao 266003; 2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016;
3. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071

ABSTRACT: It is an universal phenomenon that open-circuit-potentials of passive metals shifted towards noble direction gradually in natural seawater. Most researchers thought that biofilms gradually formed on the metal surfaces led to the ennoblement. But up to now, no agreement has been reached on both the reason and the mechanism. Generally, there were some opinions as follows: 1) the kinetics of cathodic reaction was changed by biofilms; 2) the kinetics of anodic reaction was changed by biofilms; 3) H_2O_2 exists in biofilms; 4) MnO_2 or $MnOOH$ exists in biofilms. In this paper, the ennoblement of the open-circuit-potentials of passive metals was reviewed, taking into account of the reason and the mechanism.

KEY WORDS: natural seawater; passive metals; biofilms; ennoblement of open-circuit-potentials

钝性金属在天然海水中开路电位出现正移是一种普遍现象,多数学者认为钝性金属表面附着的微生物膜是造成其开路电位正移的主要原因,但对其产生的原因与机制并没有取得一致的看法。人们在一百多年前就已经注意到研究微生物与金属腐蚀之间的相关性,并认为微生物活动影响金属的腐蚀过程。微生物腐蚀和生物污损起源于微生物附着形成的微生物膜。金属材料浸入海水中,数小时内就会在金属表面形成一层细菌膜,并进一步形成微型生物黏膜,成为各种海洋附着生物活动的温床^[1,2]。它不仅引发大型生物附着和微生物腐蚀,本身也能导致钝性金属局部腐蚀的发生与发展^[2]。微生物膜覆盖的金属腐蚀过程是涉及物理、化学、电化

学、材料学和生物学众多学科的复杂过程。在此过程中关键问题是澄清微生物膜与金属腐蚀过程相互作用的性质、特征和机制。微生物膜的形成、发展和消亡过程影响了金属的电化学状态和腐蚀过程。反之,金属的电化学状态和腐蚀过程的变化也会影响微生物膜的性质和生长状态^[3~5]。即微生物膜与金属表面状态存在相互作用和协同作用,在不同条件下,它们即能相互促进,又能相互控制,相互制约。

研究微生物膜附着与金属的电化学状态相互作用的性质和特征,就能够找到和利用可以改变、控制这种相互作用的外部条件,建立微生物膜的控制方法。其中研究较多的就是对微生物膜对金属开路电位的影响。由于天然海水环境中涉及许多的变量参数,这种正移现象的作用机理研究是相当复杂^[6]。本文综述和分析了在天然海水中钝性金属开路电位的正移现象及其作用机理领域的研究进展。

1 天然海水中钝性金属开路电位的正移现象

众所周知,钝性金属在天然海水中开路电位正移现象是

收稿日期:2005-07-03 初稿;2005-10-19 修改稿

作者简介:成光(1979-),男,硕士研究生,研究方向为海水的腐蚀与防护。

Tel:0532-66781903 E-mail:chengguang456@163.com

一种普遍现象^[7-17],大量报道证实,钝性金属的开路电位在几天内即可以发生显著的正移. Johnsen 等^[7]将几种不同的不锈钢电极放入 0.5 m/s 流动的自然海水中,发现开路电位都出现了从 -200 mV(SCE)到 -50 mV(SCE)的不同程度的正移,甚至在 28 天后正移至 200 mV(SCE). Mollica 等人^[8]的研究也发现在海水中浸泡 5 d 的不锈钢电极的开路电位由 30 mV(SCE)左右正移到 450 mV(SCE),但随海水流速的增加而减慢. S. Motoda 等^[9]将 18 种不锈钢和钛浸入海水中,不锈钢的腐蚀电位从 -100 mV(SCE)逐渐正移到 400 mV(SCE),钛在 30 d~40 d 后也正移到相似的电位,同时阴极极化电流也变大. Scotto 等^[10-12]将不同的不锈钢电极放在天然海水中浸泡 60 d 后,也证实了开路电位正移现象. Holthe^[13]和 Feron^[14]将几种钝性金属电极放入 20℃ 和 30℃ 的天然海水中,发现开路电位由 100 mV(SCE)左右正移到 300 mV(SCE)左右,也有一些人证实存在不同的现象. Alabiso^[15]发现在较低的温度下(2℃)钝性金属开路电位正移的幅度很小,而 Feron^[14]发现钝性金属在 40℃ 的天然海水中,开路电位并没有变化. Little 等^[16]最近的研究发现,SS304, SS316, SS AL6X 和 Ti 等 4 种金属电极在天然海水中浸泡 4 个月后,它们的开路电位变化不是很明显,只是稍微有些正移,这与其他人得到的结果有些不同. 由于这个实验是在遮光的条件下进行的,作者怀疑是可能由于光合作用的减弱,使得生物膜内硅藻的数量减少,才使得开路电位的变化减小.

王佳等^[17]发现 2 种钝性金属 1Cr18Ni9Ti 不锈钢和高钼钢浸在天然海水和灭菌海水中的开路电位变化完全不同. 在天然海水中 1Cr18Ni9Ti 和高钼钢的开路电位正移了约 150 mV,在大约 24 h 内就基本达到最大值,在随后的时间内基本保持稳定,开路电位的变化符合指数方式,而在灭菌海水中 2 种电极的开路电位基本保持不变.

这些工作表明微生物诱导开路电位正移现象和材料与介质的性质密切相关.

2 天然海水中钝性金属开路电位正移现象的作用机理

目前大多数学者都认为钝性金属表面附着的生物膜是造成其开路电位正移的主要原因,但对具体作用机制并没有取得一致的看法.

王佳等^[17]进一步验证了海水中钝性金属表面生物膜的存在是其开路电位正移的主要原因. 他们用荧光显微镜观察到微生物在天然海水中附着数量按照与开路电位一致的指数规律增加的,同时证实,无论在何种介质中或用何种方法处理表面,微生物附着数量越多,钝性金属电位正移越大,微生物附着数量越少,钝性金属电位正移越小,没有微生物附着则没有电位正移. 这些结果都表明钝性金属在天然海水中开路电位正移的原因是生物膜在钝性金属表面的寄居附着. 但对于微生物诱发电位正移的原因则主要存在以下看法.

2.1 生物膜改变了电极阴极反应的动力学

R. Johnsen 等^[7,18]将 6 种不锈钢在不同条件下放入天然

海水中,发现 5 d~10 d 形成的生物膜造成电极开路电位正移. 他们认为生物膜的存在而导致阴极氧还原反应的变化是开路电位正移的原因,并解释了生物膜改变阴极氧还原反应的作用机制.

A. Mollica 等^[19]认为生物膜对不锈钢的电化学状态有两种影响:一个是形成的生物膜诱发金属开路电位正移;另一个是形成的生物膜的去极化作用,它使极化曲线中活化控制部分的极化电流密度增大. 这两种作用增加了不锈钢的点蚀倾向. 他们的工作还证实海水流速增大会导致形成生物膜的时间延长以及开路电位正移量减少. 他们认为增加介质流动速率可以减少微生物的附着.

S. C. Dexter 等人^[8]解释了生物膜改变阴极氧还原反应的机理. 他们发现在 316 不锈钢电极表面在 3 d~7 d 后就有可见的绿棕色生物膜出现,深入研究了阴极氧还原反应的动力学方面对开路电位正移影响后提出阴极氧还原反应的交换电流密度的增大或者 Tafel 斜率减小可能是开路电位正移的原因.

V. Scotto 等^[10-12]认为生物膜内的酶改变了阴极反应的动力学是造成钝性金属开路电位正移的原因. 他们发现生物膜内 EPS 中碳水化合物和蛋白质的含量与不锈钢腐蚀电位的正移呈线性关系,即碳水化合物和蛋白质的含量越高,不锈钢腐蚀电位的正移值越大,并且在碳水化合物(0 ng/cm²~200 ng/cm²)和蛋白质含量(0 ng/cm²~50 ng/cm²)增加的初期腐蚀电位增加的速度最快,随后增加的速度变缓. 他们将叠氮酸钠(一种可以抑制微生物体内酶活性的化学物质)加入已附着生物膜不锈钢电极的海水中一段时间后,发现正移的开路电位又恢复到同类电极在无菌海水中的电位数值,然后用无菌海水冲洗,开路电位又逐渐正移到同类电极在天然海水中的电位数值. 灭菌海水中不锈钢的腐蚀电位不随 NaN₃ 的加入而改变. 由此不难看出生物膜内的酶可能是造成开路电位正移的原因.

R. Johnsen^[7]等还认为生物膜内形成的金属螯合物改变了阴极反应动力学,是钝性金属开路电位正移的原因.

2.2 生物膜改变了电极阳极反应的动力学

李相波^[20]认为在阴极反应动力学不变的情况下,生物膜附着改变了金属阳极反应动力学,造成钝态电流的减小,从而导致开路电位的正移. 他发现随着微生物附着,金属钝态电流也逐渐降低,表明生物膜的形成增加了不锈钢钝化膜的稳定性. 电化学阻抗谱测试也证实同样的事实^[21].

根据混合电位理论^[22],在腐蚀电位或是开路电位下,流过电极表面的阳极(或氧化)电流的总合等于阴极(或还原)电流的总合. 处于开路电位时电极的腐蚀速度由控制步骤反应速率决定. 钝性金属的钝化极化曲线在文献^[22]中用垂直线来表示. 在这种情况下,腐蚀速率取决于钝化电流密度,此时的开路电位由阳极过程决定. 钝性金属在天然海水中的阴极反应不变,可用图中一条斜线表示. 生物膜在钝性金属表面的附着会使得钝化膜增厚,钝化性能增强,而同时阳极钝化电流又减少,此时就会造成钝性金属开路电位的正移.

由此可见,在天然海水中,微生物在钝性金属表面的附

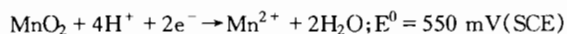
着改变了电极阳极反应的动力学,在阴极反应动力学不变的情况下,造成钝态电流的减小,导致开路电位的正移.其后随着金属表面附着微生物数量不再变化,其钝化电流逐步达到稳定,不再继续减小,所以此时金属的开路电位也就不再继续发生正移.这可能是微生物附着导致钝性金属开路电位发生正移的一个主要原因. Salvago^[23]等人也认为开路电位正移是由不锈钢电极腐蚀电流微小的减小造成的.

2.3 微生物膜中过氧化氢的存在

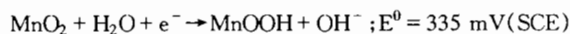
N. Washizu 等^[24]研究了不同季节 316 L 不锈钢在天然海水中开路电位的变化情况和表面微生物膜中过氧化氢的浓度.发现 316 L 不锈钢的开路电位在冬季低于 0.3 V (SHE),微生物膜中过氧化氢的浓度小于 2×10^{-6} ;与此相反,其开路电位在夏季高于 0.6 V(SHE),微生物膜中过氧化氢的浓度大于 10×10^{-6} .考虑到微生物在夏季比在冬季具有更高的活性,微生物膜中过氧化氢应该是其新陈代谢活动产生的,并使其开路电位随过氧化氢浓度的增大而升高.众所周知,在适当条件下加入 catalase 和 peroxidase 能够使过氧化氢还原成水和氧气从而失去氧化活性.为了进一步证实开路电位的升高是由于过氧化氢的存在而引起的,他们在实验中加入能够使过氧化氢分解的酶(catalase 和 peroxidase),发现在 23℃时,由于过氧化氢酶的活性,开路电位没有明显的变化.当温度升高到 31℃时,发现开路电位下降了 0.05 V.当达到 33℃时,此时过氧化氢酶表现出很强的活性,开路电位下降了 0.3 V.当温度从 33℃降到 23℃时,开路电位又恢复到初始值,而过氧化氢的浓度也恢复到了其初始值.显然,这是由于过氧化氢的再次产生而导致了开路电位的再次正移.这些结果表明,316 L 不锈钢表面微生物膜中过氧化氢的存在是导致开路电位正移的原因.

2.4 微生物膜中锰的氧化/氢氧化物的存在

也有许多研究者认为膜内微生物产生的铁锰的氧化/氢氧化物与钝态金属开路电位正移有关. Linhardt 等^[25,26]通过 SEM/EDAX 和 X 射线衍射分析被腐蚀的水力发电厂中涡轮刀刃(CrNi134)上的沉积物,发现有大量的 MnOOH(大约 25% w/w)和 MnO₂(大约 8% w/w).由此他们推断二氧化锰的存在导致了开路电位的正移,并提出以下反应是导致涡轮刀刃电化性质改变的原因:



Dickinson 等^[27,28,29]发现 316 L 不锈钢浸在河水中 30 天后,开路电位从 -150 mV 逐渐正移到 350 mV,与在海水中情况类似.并且发现不锈钢表面附着大量含有二氧化锰的环状沉积物.他们又在灭菌体系中,在不锈钢 20% 的表面上附着上一层含水的二氧化锰粘膜,发现不锈钢表现出了同样的电化行为.为了进一步说明此现象是由微生物活性的影响而产生的,他们将 316 L 不锈钢浸在含有二价锰的介质中,并在介质中加入锰氧化细菌(Leptothrix discophora SP-6),发现不锈钢发生了相同的电化性质上的改变.由此 Dickinson 等推断 316 L 不锈钢表面上的微生物沉积物中锰的氧化物的存在是其开路电位正移的原因.并提出以下反应是导致不锈钢电化改变的原因(pH=8.0):



3 结束语

钝性金属在天然海水中开路电位正移是一种普遍现象,大多数学者都认为微生物附着是造成其开路电位正移的原因,要澄清微生物膜对电位正移现象的作用机理尚需要更多的工作.但可以明确,微生物附着对钝态金属表面的电化状态和电极反应过程,生物化学状态,酶和锰化合物状态的影响应该与电位正移现象密切相关.

参考文献:

- [1] Zobell C E, Allen E C. The significance of marine bacteria in the fouling of submerged surfaces[J]. J. Bacteriol., 1935, 29: 239.
- [2] Colwell R R. Microbial Ecology of Biofouling. Biotechnology in the Marine Sciences[M]. New York: John Wiley and Sons Inc., 1984, 221.
- [3] Matsunaga T, Lim T. Electrochemical prevention of biofouling[J]. Electrochemistry, 2000, 68: 847
- [4] Dhar H P, Lewis D H, Bockris J O' M. The electrochemical diminution of surface bacterial concentration[J]. CAN. J. MICROBIOLOGY, 1981, 27: 998.
- [5] Dhar H P, Howell D W, Bockris J O' M. The use of In situ. electrochemical reduction of oxygen in the diminution of adsorbed bacteria on metals in seawater[J]. J. Electrochem. Soc., 1982, 129: 2178
- [6] Guezennec J, Prieur D. Corrosion induite par les microorganismes en milieu marine[J]. Materiaux et Techniques, 1991, 34 (7/8): 23.
- [7] Johnsen R, Bardal E. Cathodic properties of different stainless steels in natural seawater[J]. Corrosion, 1985, 41(5): 296.
- [8] Dexter S C, Gao G Y. Effect of Seawater Biofilms on Corrosion Potential and Oxygen Reduction of Stainless Steel[J]. Corrosion, 1988, 44(10): 717.
- [9] Motoda S, Suzuki Y, T shinohara, et al. The effect of marine fouling on the ennoblement of electrode potential for stainless steels[J]. Corrosion Science, 1990, 31: 515.
- [10] Scotto V, Lai M E. The ennoblement of stainless steels in seawater: a likely explanation coming from the field[J]. Corrosion Science, 1998, 40(6): 1007.
- [11] Scotto V, Lai M E. Correlation between marine biofilm structure and corrosion behaviour of stainless steels in seawater[R]. London, The Institute of Materials Editor, 1997. 41.
- [12] Scotto V, Beggiato M, Marcenaro G, et al. Microbial and biochemical factors affecting the corrosion behaviour of stainless steels in seawater[R]. London, The Institute of Materials Editor, 1993. 21.
- [13] Holthe R, Gartland P, Bardal E. Influence of microbial slime layer on the electrochemical properties stainless steel in seawater[R]. Karlsruhe Germany: Eurocorr'87, 1987, 47.
- [14] Feron. Corrosion behavior of stainless steel in seawater thermally altered[R]. Trondheim, Norway: European Workshop

- on seawater corrosion stainless steels mechanisms and experiences, 1995, 121.
- [15] Alabiso G, Montini U, Mollica A, et al. Marine corrosion tests on metal alloys in Antarctica: preliminary results[R]. London: Institute of Materials, 1993, 36.
- [16] Mansfeld F, Tsai R, Shih H, et al. An electrochemical and surface analytical study of stainless steels and titanium exposed to natural seawater[J]. Corrosion Science, 1992, 33(3):445.
- [17] 王佳, 李相波, 王伟, 等. 海水环境中微生物附着对钝性金属开路电位的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(5): 262.
- [18] Johnsen R, Bardal E. The effect of microbiological slime layer on stainless steel in natural seawater. [J]. Corrosion, 1986, 86: 227.
- [19] Mollica A, Trevis A. Corrosion Between the Formation of a Primary Film and the Modification of the Cathodic Surface of Stainless Steel in Seawater[R]. Antibes, France: Proc. 4th Int. Cong, 1976, 351.
- [20] 李相波. 海洋环境中微生物附着的电化学特征及检测与控制方法研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2004. 8.
- [21] 李相波, 王伟, 王佳, 等. 海水环境中金属电化学状态与微生物膜的相关性[A]. 第三届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文集[C]. 青岛. 2002, 7
- [22] Gerald S F, Robert G K. Passivity - Induced Ennoblement [A]. A Compilation of Special Topic Reports prepared for the Waste package Materials Performance Peer Review. [C]. USA: Frank M. G. Wong and Joe H. Payer, 2002, 129.
- [23] Salvago G, Magagnin L. Biofilm effect on the cathodic and anodic processes on stainless steel in seawater near the corrosion potential; part 1-corrosion potential [J]. Corrosion, 2001, 57 (8):680.
- [24] Washizu N, Katada Y, Kodama T. Role of H₂O₂ in microbially influenced ennoblement of open circuit potentials for type 316L stainless steel in seawater [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 1291.
- [25] Linhardt P. Microbially Influenced Corrosion of Materials [M]. Berlin: Springer-Verlag, E Heitz, H C Flemming, W Sand. (Editors), 1996. 221.
- [26] Linhardt P. Microbial deterioration of materials-simulation, case histories and countermeasures for metallic materials; Manganese oxidizing bacteria and pitting of turbine components made of CrNi steel in a hydroelectric power plant[J]. Materials and Corrosion, 1994, 45(2):79.
- [27] Dickinson W H, Caccavo F, Jr, et al. The ennoblement of stainless steel by manganic oxide biofouling[J]. Corrosion Science, 1996, 38(8):1407.
- [28] Dickinson W H, ewandowski Z L. Manganese biofouling and the corrosion behavior of stainless steel[J]. Biofouling, 1996, 10(13):79.
- [29] Dickinson W H, Caccavo, Jr, et al. Ennoblement of stainless steel by the manganese-depositing bacterium *F. m. leptothrix* disphora[J]. Appl Environ Microbiol, 1996, 63(7):2502.