

## 海洋铁细菌对紫铜腐蚀行为的影响

李霞<sup>1\*</sup> 陈海燕<sup>2</sup> 李欢园<sup>2</sup> 陈丕茂<sup>3</sup> 秦传新<sup>3</sup> 唐振朝<sup>3</sup> 余景<sup>3</sup>

(1. 广东石油化工学院 化工与环境工程学院 广东 茂名 525000)

(2. 广东工业大学 材料与能源学院 广东 广州 510006)

(3. 中国水产科学研究院南海水产研究所 广东 广州 510300)

**摘要:** 【目的】研究海洋铁细菌(Iron-oxidizing bacteria, IOB)对铜的腐蚀影响。【方法】采用电化学极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)研究紫铜在海洋环境铁细菌影响下的腐蚀行为。

【结果】扫描电子显微镜 SEM 形貌分析结果表明,在紫铜上附着的铁细菌呈杆状。电化学测试结果表明紫铜在含 IOB 海水中的腐蚀过程主要受活化极化控制,有菌海水的活化电阻比无菌海水的小  $6\ 000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ,表明在含 IOB 的海水中铜发生溶解反应受到的阻滞较小。【结论】IOB 的存在导致紫铜的自腐蚀电位变小,使得紫铜发生腐蚀的倾向变大;IOB 也使紫铜的阳极极化曲线塔菲尔斜率和变小,从而加速了紫铜的腐蚀进程。

**关键词:** 紫铜, 海水, 铁细菌, 电化学阻抗谱

## Influence on corrosion behavior of copper in marine iron-oxidizing bacteria

LI Xia<sup>1\*</sup> CHEN Hai-Yan<sup>2</sup> LI Huang-Yuan<sup>2</sup> CHEN Pi-Mao<sup>3</sup>

QIN Chuan-Xin<sup>3</sup> TANG Zhen-Zhao<sup>3</sup> YU Jin<sup>3</sup>

(1. College of Chemical & Environmental Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming, Guangdong 525000, China)

(2. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China)

(3. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou, Guangdong 510300, China)

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项经费项目(No. 201003068); 农业部南海渔业资源环境科学观测实验站开放课题(No. SSCS-201208); 农业部南海渔业资源环境科学观测实验站开放课题(No. SSCS-201209)

\*通讯作者: Tel: 86-668-2923525; 邮箱: mmlxia2006@tom.com

收稿日期: 2012-11-13; 接受日期: 2012-12-18

**Abstract: [Objective]** Influence on corrosion behavior of copper in marine iron-oxidizing bacteria. **[Methods]** The effects of salinity and microbe on the corrosion behavior of copper were investigated by using open-circuit potential of electrode, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **[Results]** Results show that the analysis of scanning electron microscopy (SEM) indicated that the iron-oxidizing bacteria on the copper were rod. Electrochemical measurement results show that the control step for corrosion of copper in the culture medium for bacteria (IOB) in seawater is activation polarization process. The resistivity of seawater with bacteria is less  $6\ 000\ \Omega\cdot\text{cm}^2$  than that of without bacteria. It indicated that the retardation of the copper dissolution reaction in seawater with iron-oxidizing bacteria is small. **[Conclusion]** The presence of micro-organism (IOB) decrease the open circuit potential and activation polarizability of copper, thus speed up the corrosion process of pure copper.

**Keywords:** Pure copper, Seawater, Iron-oxidizing bacteria, Electrochemical impedance spectroscopy

随着海洋开发领域的高速发展,海洋工程设施也越来越多,其中紫铜因具有良好导电导热、耐磨、易于加工成型和耐腐蚀性能好等优点被广泛应用于船舶的海水管路、核电站的冷却水等系统、滨海电厂的海水热交换和人工鱼礁等<sup>[1-3]</sup>。但海水除了富含氯离子,还有多种微生物和宏观生物,是一个复杂、极端的腐蚀环境,据统计,微生物腐蚀在建筑材料和金属材料的腐蚀破坏中占20%<sup>[4-5]</sup>。尤其我国南海水域,因水温较高,海洋生物繁殖快,海洋微生物腐蚀的问题更为突出。

引起材料腐蚀的微生物主要包括好氧和厌氧细菌,铁细菌(IOB)形态多样,有杆状、球状、丝状等,广泛分布于富含铁的水中,铁细菌常在水管内壁附着生长,形成结瘤,所以它们不仅能造成机械堵塞,而且形成氧差电池腐蚀管道,并出现“红水”恶化水质。与碳钢和不锈钢相比<sup>[6-9]</sup>,目前有关紫铜微生物腐蚀的文献报道较少,研究工

作还不够深入,研究所涉及的微生物种类也多为SRB<sup>[10-13]</sup>。本文在实验室中对海洋铁细菌进行接种培养,采用紫铜的极化曲线和交流阻抗技术等电化学方法,研究了在海洋铁细菌作用下铜的腐蚀行为和腐蚀机制,为建立合理有效防治微生物腐蚀的系统方法提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

退火态紫铜 T2,其主要成分见表 1。盐度为 18.43 的海水,海水里溶解氧量为 0.4% (V/V),取自广东柘林湾。IOB 细菌培养基按如下组成配置(g/L):  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.5,  $\text{NaNO}_3$  0.5,  $\text{CaCl}_2$  0.2,  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.5,  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  0.5, 柠檬酸铁铵 10, 用氢氧化钠溶液调节 pH 为  $7.0\pm 0.2$ 。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 试样制备:** 铜板切割成尺寸为  $10\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$

表 1 紫铜 T2 的化学成分  
Table 1 Chemical composition of T2 type copper (wt, %)

Bi	Sb	As	Fe	Pb	S	Cu
0.001	0.002	0.002	0.005	0.005	0.005	余量

的片状试样,为了消除加工组织对腐蚀行为的影响,试样均经退火处理(550 °C 温 1 h, 水冷, 再在 200 °C 回火 30 min, 炉冷)。采用 800 号以上的砂纸打磨,酒精除油,蒸馏水清洗后吹干。

**1.2.2 菌种培养:** 本研究所用铁细菌菌种分离提纯自海水,为了模拟实际的海洋环境中铁细菌的情况,采用铁细菌培养基,具体操作如下:将配置好的培养基倒入锥形瓶中,用医用纱布包扎好瓶口,在  $1 \times 10^5$  Pa 高压蒸汽灭菌器灭菌。有菌培养是将菌种和灭菌培养基以 1:10 (V/V)混合,无菌培养是将灭菌海水和灭菌培养基以 1:10 (V/V)混合;有菌培养则放入恒温振荡器中进行培养,培养温度为 25 °C,每隔 4 h 取样,用分光光度计测量有菌培养溶液的吸光度,以测出细菌的生长曲线。对装有细菌的培养液进行观察。实验中的所有玻璃仪器经高温、高压灭菌,在无菌操作实验台操作,确保实验中无杂菌干扰。

**1.2.3 附着生物形貌:** 将试样打磨抛光,丙酮除油,75%酒精消毒并用紫外灯灭菌后浸泡入有细菌的培养液中,待各个菌落数量达到高峰期后取出用戊二醛固定生物膜,干燥后用 AMRAY-100B 电子显微镜对附着金属表面上的微生物形态和分布进行观察。

**1.2.4 电化学测试:** 用水中胶封装的试件,要求只露出 10 mm×10 mm 的工作面;将腐蚀介质分成两组进行电化学试验,一组在恒温振荡器中的有菌介质中;另一组在紫外灯杀菌后的无菌介质中。(1) 阳极极化曲线:为研究试样在不同腐蚀介质的腐蚀行为,用稳态恒电位法测定阳极极化曲线。试验仪器为德国产的电化学工作站 IM6,参比电极用饱和甘汞电极,辅助电极用铂电极,扫描速度为 40 mV/min。(2) 交流阻抗:试验仪器为德国产的电化学工作站 IM6,参比电极用饱和甘汞电极,辅助电极用铂电极,输入的正弦波电流

扰动信号频率范围为  $3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^5$  Hz,振幅设为 5 mV,测试温度为 25 °C。

**1.2.5 腐蚀速率:** 在室温下将紫铜材料分别放入各腐蚀介质中浸泡 120 d 后取出试样清除腐蚀产物,干燥后称重,其中有菌介质采用间歇式培养方式:将灭菌后的紫铜试样在富氧 25 °C 环境下培养液中浸泡 12 d 后取出,更换培养液,重新接种,结合分光光度计监测介质中细菌的生长情况。每 12 d 转换传代 1 次,如此培养 10 个周期。

## 2 结果与分析

### 2.1 微生物生长规律和附着形貌

图 1 为加了营养物质的海水介质中 IOB 的生长曲线,从图 1 中可看出,海水中的细菌在 0-4 d 内处于生长迟缓期;4-8 d 细菌数量激增,几乎成数增长,这就是细菌的对数生长区;在 8-14 d,因为细菌的大量繁殖,细菌基本达到一个平衡状态,细菌死亡率与出生率基本一样,这个时期叫细菌稳定生长期;14 d 后,由于培养基中营养不足,死亡的细菌多于新增的细菌,细菌总数急剧下降,这段时间叫衰亡期。

图 2 为浸泡在带菌海水体系中 14 d 后,紫铜微生物的附着微观形貌。从图 2 看出,紫铜表面能观察到明显的杆状微生物菌落,杆菌的大小长  $1 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$ ,宽  $0.3 \mu\text{m} - 0.5 \mu\text{m}$ 。

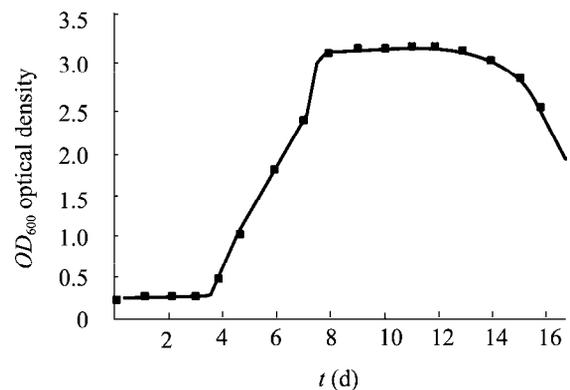


图 1 细菌生长曲线

Fig. 1 Growth curves of the bacteria

## 2.2 阳极极化曲线和腐蚀率

将紫铜片分别置于有菌海水和无菌海水,测得的阳极极化曲线如图3所示。从图3可看出,2条曲线形状和趋势基本一致:两者都经过活化区,活化-钝化过渡区、钝化区和过钝化区。试样在2种介质中,从自腐蚀电流  $i_{\text{corr}}$  到  $-0.03 \text{ V}$  (SCE) 电位范围内,试样处于活化区,腐蚀电流随着电位升高而连续增大,此时电极过程主要是金属的活性溶解;在  $-0.03-0.04 \text{ V}$  电位区域内,试样处于活化-钝化过渡区,钝化层的生长速度已经超过其化学溶解速度;当大于  $0.04 \text{ V}$  电位时,紫铜进入钝化区,随着外加阳极电位的增大,腐蚀电流保持一定的水平不变,此时有致密的钝化膜生成。

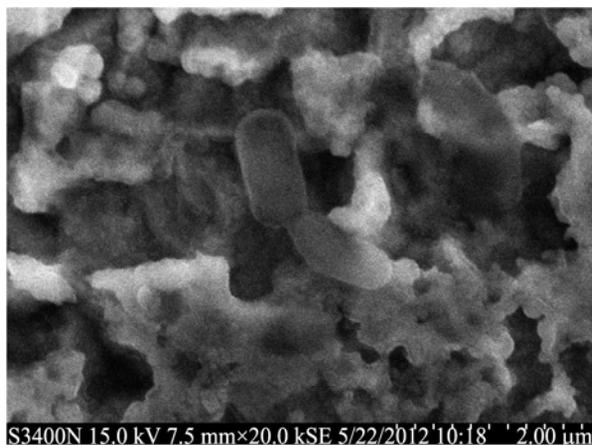


图2 紫铜板上的附着的微生物形貌

Fig. 2 SEM of the microbe adhesions on the copper

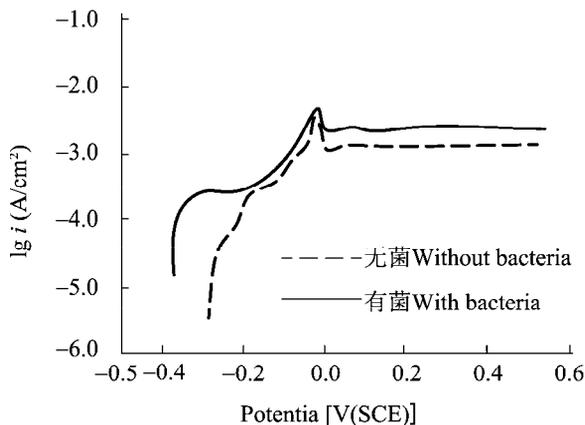


图3 紫铜电极在各种介质中的阳极极化曲线

Fig. 3 Anode polarization curve of the copper

图3中2条极化曲线特征值如表2所示,从表2看出,紫铜在含有IOB的海水介质中的自然腐蚀电位在约为  $-0.40 \text{ V}$ ,而在无菌海水介质中的自然腐蚀电位为  $-0.27 \text{ V}$ ,表明紫铜在IOB的影响下发生腐蚀的可能性较大。在钝化区,IOB介质中的紫铜腐蚀电流  $I_p$  为  $5.12 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ,无菌介质中的紫铜维钝电流  $9.28 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ ,表明IOB不利于紫铜表面形成保护性的钝化膜,使得紫铜的腐蚀速度加快。

将紫铜试样浸泡在各腐蚀介质中120 d后,取出试样用5%–10%硫酸溶液泡浸3 min进行化学除膜,用橡皮、刷子擦除腐蚀产物后进行称重,按公式(1)进行换算腐蚀速率。

$$v_L = \frac{(W_1 - W_0) \times 8.76}{\rho S t} \quad (1)$$

式中,  $W_1$ : 清除腐蚀产物后金属的重量, g;  $W_0$ : 金属的初始重量, g;  $\rho$ : 金属的密度,  $\text{g/cm}^3$ ;  $S$ : 金属的面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$ : 腐蚀时间, h。

将紫铜浸入有菌海水和无菌海水中自然腐蚀120 d后,无菌海水中的紫铜腐蚀率为  $0.11 \text{ mm/a}$ ,在IOB细菌中的腐蚀率高达  $41.04 \text{ mm/a}$ ,在含铁细菌海水中的紫铜腐蚀速度远大于无菌海水中,这是由于铁细菌IOB属于好氧菌,对溶液的  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,而海水中富含  $\text{Cl}^-$ ,因此在含IOB的培养基海水中,含有携氧能力强且腐蚀性很强的  $\text{FeCl}_3$ ,使得紫铜发生反应:  $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$ 。IOB将新生成的  $\text{FeCl}_2$  再次氧化形成  $\text{FeCl}_3$ ,这样,IOB起到了催化Cu锈蚀的作用。

## 2.3 电化学阻抗谱

EIS是研究电化学体系和腐蚀体系的一种有效方法,结合极化曲线进一步揭示紫铜微生物腐蚀的电化学机制<sup>[14]</sup>。紫铜在无菌和有菌介质中浸泡14 d后的阻抗图如图4所示。从图4A可以看出,紫铜有菌海水中的容抗弧半径小于在无菌海

表 2 紫铜在海水中腐蚀性能特征值

Table 2 Copper samples' characteristic value of corrosion properties in different mediums

项目 Item	无菌海水 Without bacteria	有菌海水 With bacteria
电位 $\phi_{\text{corr}}$ (V)	-0.270	-0.400
电流 $I_p$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$9.28 \times 10^{-4}$	$5.12 \times 10^{-3}$

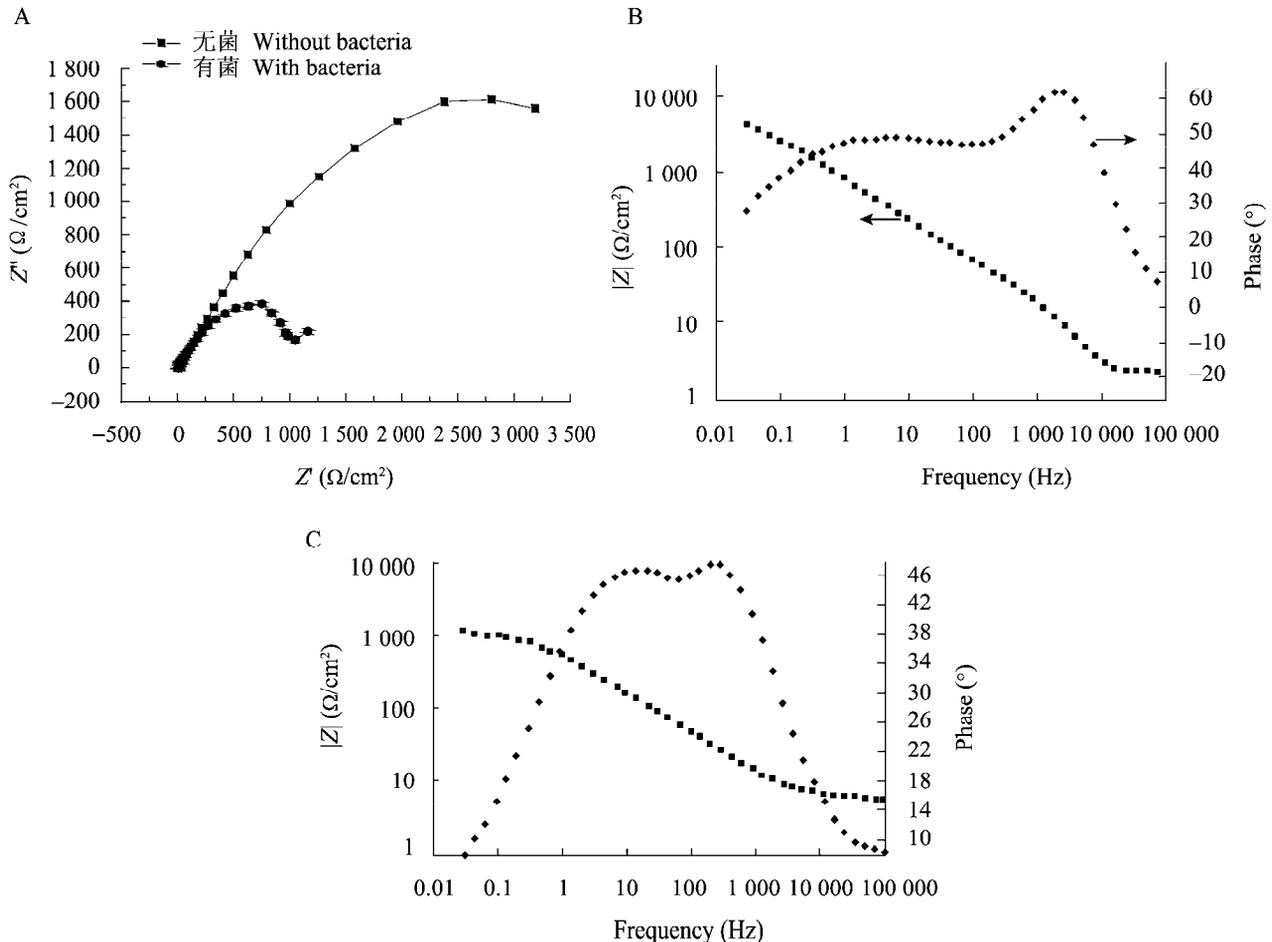


图 4 紫铜浸泡在各介质中 14 d 后的电化学阻抗谱

Fig. 4 EIS diagrams of copper after 14 d of immersion in different mediums

注: A: Nyquist; B: 无菌海水 Bode; C: 有菌海水 Bode.

Note: A: Nyquist diagrams in seawater; B: Bode diagrams in seawater without bacteria; C: Bode diagrams in seawater with bacteria.

水的,说明细菌的存在降低了紫铜在海水的阻抗模值;而且有菌海水的紫铜电极在低频段呈现典型的 Warburg 阻抗特征,表明在有菌海水中的紫铜腐蚀行为同时受电化学和浓差极化控制。采用 ZSIMPWIN 软件对紫铜体系的阻抗谱进行拟合,其中无菌海水的吻合度  $\text{Chisq}$  为  $2.12 \times 10^{-3}$ ,有菌

海水吻合度  $\text{Chisq}$  为  $2.81 \times 10^{-3}$ ,两者的数值较小,可信度较高。最佳等效电路如图 5 所示,拟合后可得各个元件参数如表 3 所示。其中  $R_s$  是从参比电极的鲁金毛细管口到被研究电极之间的溶液电阻,  $C_i$  为铜表面膜层电容;  $R_i$  为铜表面膜层的电阻;  $R_p$  为活化极化电阻;  $Q_p$  为双电层的常相位角

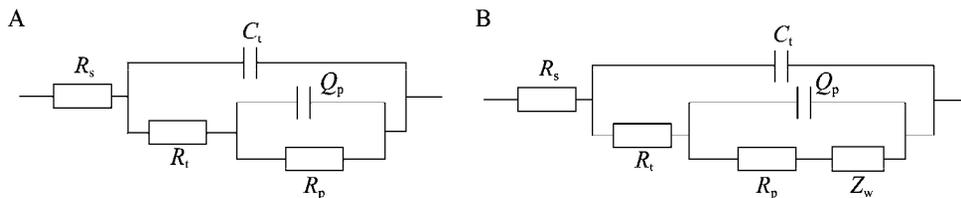


图5 紫铜浸泡 14 d 后电极的等效电路

Fig. 5 Equivalent circuit models for electrodes in different mediums

注: A: 无菌海水; B: 有菌海水.

Note: A: Seawater without bacteria; B: Seawater with bacteria.

表3 等效电路中各参数拟合值

Table 3 Parameter values of elements in the equivalent circuit models

Mediums	$R_s$ ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	$C_t$ ( $\text{S}^n/\text{cm}^2$ )	$R_t$ ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	$Q_p$ ( $\text{S}^n/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	$Z_w$ ( $\text{S}^5/\text{cm}^2$ )
Without bacteria	2.31	$7.25 \times 10^{-8}$	27.58	$4.36 \times 10^{-4}$ ; $n=0.5768$	7 280.00	—
With bacteria	5.62	$2.00 \times 10^{-6}$	0.50	$4.65 \times 10^{-4}$ ; $n=0.5943$	1 344.00	2 806

元件;  $Z_w$  为由扩散过程引起的阻抗。

在无菌条件下,从表3的元件参数可知紫铜极表面膜的  $R_t$  电阻较大,在 IOB 影响下,紫铜表面的膜层被破坏而使其电阻  $R_t$  值变小,使得铜基体进一步发生腐蚀溶解,这与前面讨论的阳极极化曲线结果相一致: IOB 不利于紫铜表面形成保护性的钝化膜。

浸泡在无菌介质中的紫铜的极化电阻  $R_p$  很大,高达  $7\,280\ \Omega\text{-cm}^2$ ,而受 IOB 影响的紫铜的极化电阻为  $1\,344\ \Omega\text{-cm}^2$ ,有菌海水的活化电阻比无菌海水的小  $5\,936\ \Omega\text{-cm}^2$ ,表明无菌海水条件下,紫铜发生活性溶解反应过程中受到的阻滞也较大,因此溶解速率较慢;相反在 IOB 作用下,铜的活性溶解受到较小的阻力,其溶解速率较快。极化电阻  $R_p$  与表面膜  $R_t$  值相比,  $R_p$  值远大于  $R_t$  值,表明紫铜在海水中的腐蚀主要受活化极化控制。

从表面氧化膜层电容  $C_t$  值来看,由于材料表面附着疏松不均匀生物膜,导致铜极表面形成许多微小凹坑,从而使得铜极表面的比面积增大,故细菌的存在导致铜表面的介电常数  $C_t$  增大了 2 个数量级。

由于 IOB 导致腐蚀加速,反应物来不及扩散,同时生物膜的形成也导致铜电极表面附近反应物的浓度与溶液本体的浓度有明显差别,形成了浓差极化,因此说明在低频部分,出现 Warburg 阻抗这个扩散过程,经过拟合,Warburg 阻抗达到  $2\,806\ \text{S}^5/\text{cm}^2$ 。

### 3 结论

(1) 在海水中,铁细菌的存在改变了紫铜的电化学过程:降低了紫铜的自腐蚀电位,提高紫铜的维钝电流密度,导致紫铜的热力学稳定性变差,腐蚀速度加快;在腐蚀过程中,海水中的铁细菌起到了催化紫铜锈蚀的作用。

(2) 紫铜板上附着的铁细菌以杆状菌为主,EIS 分析结果表明,紫铜在无菌海水中的腐蚀过程主要受到活化极化的影响;在铁细菌作用下,紫铜的腐蚀在低频端出现 Warburg 阻抗扩散过程,活化极化电阻  $R_p$  与表面膜  $R_t$  值都变小,表明铁细菌的生命活动加速了紫铜在海水中电化学反应速度,同时破坏紫铜表面的钝化膜,并形成不致密生物膜,从而加速紫铜的腐蚀进程。

## 参 考 文 献

- [1] Nakayama S. Mechanistic study by electrochemical impedance spectroscopy on reduction of copper oxides in neutral solutions[J]. SEI Technical Review, 2009: 62-68.
- [2] Tzu-Hsuan T, Yung-Fu W, Shi-Chern Y. A study of copper chemical mechanical polishing in urea-hydrogen peroxide slurry by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Applied Surface Science, 2003, 214(1/4): 120-135.
- [3] 王宏智, 陈君, 周建奇, 等. 紫铜海水管焊接部位在海水中的腐蚀特征[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 645-650.
- [4] 范工业. 防止铜合金热交换器腐蚀的技术改进[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(5): 43-44, 42.
- [5] 姜英, 王卫国, 郭红. 同步改善黄铜 H68晶界腐蚀行为和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 377-383.
- [6] 段冶, 李松梅, 杜娟, 等. Q235钢在假单胞菌和铁细菌混合作用下的腐蚀行为[J]. 物理化学学报, 2010, 26(12): 3203-3211.
- [7] Sheng XX, Yen-Peng T, Pehkonen SO. Evaluation of an organic corrosion inhibitor on abiotic corrosion and microbiologically influenced corrosion of mild steel[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2007, 46(22): 7117-7125.
- [8] Anthea KL, Buehler MG, Dianne KN. Influence of a dual-species biofilm on the corrosion of mild steel[J]. Corrosion Science, 2006, 48(1): 165-178.
- [9] Yuan SJ, Pehkonen SO. Microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by aerobic *Pseudomonas* NCIMB 2021 bacteria: AFM and XPS study[J]. Colloids and Surfaces B-biointerfaces, 2007, 59(1): 87-99.
- [10] Abraham GJ, Kain V, Dey GK. MIC failure of cupronickel condenser tube in fresh water application[J]. Engineering Failure Analysis, 2009, 16(3): 934-943.
- [11] 朱冠军, 熊凯, 李伟, 等. 白铜在两种海洋优势菌种环境中的腐蚀行为研究[J]. 船舶工程, 2012, 34(1): 92-94, 103.
- [12] 杜一立, 李进, 葛小鹏, 等. 用原子力显微镜研究铜合金微生物的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(6): 321-324, 330.
- [13] 李相波, 王伟, 王佳, 等. 海水中微生物膜的生长对金属腐蚀过程的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4): 218-222.
- [14] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 37-84.