氧化硫硫杆菌和芽孢杆菌协作下 Q235 钢腐蚀行为

杜 娟 李松梅 刘建华 于 美

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用表面分析技术、失重法和电化学测试技术研究了 Q235 钢在氧化硫硫杆菌(*T. t*, *Thiobacillus thiooxidans*)和芽孢杆菌(*Bacillus*)协同作用下的腐蚀行为. 扫描电镜结果表明,与单菌体系相比,混菌体系会形成最为致密的生物膜;混菌体系中浸泡的试样表面会出现不同于单菌体系的圆形蚀坑. 腐蚀失重结果表明,混菌中试样的腐蚀速率介于 2 个单菌体系之间. 交流阻抗结果表明,混菌体系浸泡 2 天后试样表面出现 2 个时间常数,表面膜层电阻经历了先增大后减小的过程.

关 键 词: 微生物腐蚀; 氧化硫硫杆菌; 芽孢杆菌; 表面分析技术; 失重法; 电化学交流阻抗谱

中图分类号: TG 172.7

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2014)01-0031-08

Corrosion behavior of steel Q235 co-influenced by *Thiobacillus thiooxidans* and *Bacillus*

Du Juan Li Songmei Liu Jianhua Yu Mei

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: Surface analysis methods, a mass loss method, and electrochemical tests were employed to investigate the corrosion behavior of steel Q235 under the synergistic effect of *Thiobacillus thiooxidans* (*T. t*) and *Bacillus*. Scanning electronic microscopy (SEM) results reveal that a densest biofilm was formed in the mixed bacteria culture; The surface of the sample immersed in the mixed culture appeared circular corrosion poles which much different from the ones in the single-bacteria cultures. Mass loss method results indicate that the corrosion rate in the (*T. t*)-*Bacillus* system was between the single-bacteria system. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) show that there were two time constants existed in the *T. t*-*Bacillus* system after 2 d immersion, the corrosion resistance of the film performed as initially enhanced then weakened.

Key words: microbiologically influenced corrosion; *Thiobacillus thiooxidans*(*T. t*); *Bacillus*; surface analysis method; mass loss method; electrochemical impedance spectroscopy

微生物广泛存在于潮湿空气及水环境中,当材料处于微生物环境下,其腐蚀过程由简单的电化学过程变得更为复杂. 受微生物影响的金属及合金的腐蚀称为微生物腐蚀(MIC, Microbiologically Influenced Corrosion). 其本质是微生物新陈代谢的产物通过影响腐蚀反应的阴极过程或阳极过程,从而影响腐蚀速率和类型[1]. 微生物腐蚀给工业设备、民用设施等都造成了不同程度损失,尤其是对航空航天和航运机器油箱及零部件的腐蚀行为造成了巨大的安全隐患[2-4]. 目前,关于微生物腐蚀的报道已涉及了各种材料的应用领域[5-11].

氧化硫硫杆菌(*T. t*, *Thiobacillus thiooxidans*)是一种矿质化能自养菌,由于其优异的浸矿及脱

收稿日期: 2013-03-05; **网络出版时间**: 2013-09-11 08:51

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20130911.0851.003.html

基金项目: 国家航空科学基金资助项目(20110251003)

作者简介: 杜 娟(1985-),女,四川资阳人,助理实验师,dujuan@buaa.edu.cn.

硫能力而广泛地应用在工业领域;芽孢杆菌(*Bacillus*)是一种好气性异养菌,对其研究主要集中在工业、农业、医药等方面.本课题组对于氧化硫硫杆菌和芽孢杆菌单独存在时的微生物腐蚀影响做过一些探讨[12-13],但是在自然界中,微生物并不是以单一菌种的形式存在的,各种微生物杂居在一起,混合菌对材料的腐蚀并不是单种细菌腐蚀作用的简单加和,而是各种细菌共同作用、相互消长的过程[14-15].本文通过讨论 Q235 钢分别在氧化硫硫杆菌、芽孢杆菌、氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌 3 个体系中的腐蚀行为,对混合菌作用的机理进行一些探讨,旨在为将来预防和控制航空和工业领域中金属的微生物腐蚀提供一些理论依据.

1 材料与实验方法

1.1 实验材料

实验所用材料为 Q235 钢,其化学成分如下:C(≤0.3%),Si(≤0.01%),Mn(≤0.42%),S(≤0.029%),P(≤0.019%).将材料分别加工成 20 mm × 30 mm × 2 mm(长方形)和 10 mm × 10 mm × 2 mm(正方形)2 种方形带孔试片和 ϕ10 mm × 10 mm 圆形试片.第 1 种长方形试片打磨至 1200#,用于挂片腐蚀实验并进行腐蚀形貌观察;另外一种正方形试片打磨至 2000#后抛光,用于生物膜观察;圆形试片做成电极,用于电化学实验,电极的工作面用水砂纸打磨至 1200#.所有试样均用无菌去离子水冲洗,75% 酒精消毒后置于无菌干燥箱中保存,备用.在实验前再用紫外灯灭菌 30 min,确保实验中无杂菌污染.

1.2 菌种来源与培养

实验菌种氧化硫硫杆菌和芽孢杆菌是从成品油的储油罐底部分离并提纯得到的.为了拟合实际环境,培养基采用改良后的 Starkey 培养基:$FeSO_4$ 0.01 g/L,$CaCl_2$ 0.25 g/L,$MgSO_4$ 0.5 g/L,$(NH_4)_2SO_4$ 0.3 g/L,KH_2PO_4 3.5 g/L,S 5 g/L,与马铃薯培养基(PDA,Potato Dextrose Agar)以 2∶1 的体积比混合构成混合培养基,pH 值 4.0 ± 0.1,实验中所有试剂均为分析纯.按无菌操作方法将处于休眠状态的氧化硫硫杆菌、芽孢杆菌二次活化后,以 10% 的比例接种于新鲜的混合培养基中,置于 37℃ 恒温震荡培养箱(GNP-9270 型,上海精宏实验设备有限公司)中进行培养.氧化硫硫杆菌的计数采用比浊法、芽孢杆菌的计数采用稀释平板计数法,测得溶液中的活菌数量进而绘制出细菌的生长曲线.

1.3 生物膜分析

将 Q235 钢方形试片打磨至 2000#,用 0.5 μm 的研磨膏抛光,丙酮去油,用紫外灯灭菌后浸泡在含有芽孢杆菌的腐蚀体系中,7 d 后取出,干燥,然后用扫描电镜(JSM-5800 型,日本造)观察生物膜形貌,并利用傅里叶红外光谱仪(360FT-IR ESP 型,Nicolet 造)对生物膜成分进行分析.

1.4 腐蚀产物形貌及失重分析

将已灭菌的带孔长方形 Q235 钢片分别浸在刚刚接种有氧化硫硫杆菌、芽孢杆菌以及氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌的 3 个含菌体系中,每组 3 个平行试样,21 d 后将其从腐蚀介质中取出,用扫描电子显微镜观察腐蚀产物的形貌、彻底去除腐蚀产物后的试样腐蚀形貌及用失重法计算平均腐蚀速率.

1.5 电化学测试

电化学测试采用仪器为美国 PAR2273 电化学工作站.工作电极为 Q235 钢,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为大面积铂电极.测量工作电极在空白培养基中和有菌体系中浸泡 0,2,7,14,21 d 的电化学交流阻抗谱(EIS,Electrochemical Impedance Spectroscopy)及极化曲线.EIS 在自腐蚀电位下进行测试,激励信号为 5 mV 的正弦波,测试频率范围为 0.01 Hz ~ 10^5 Hz.极化曲线的测定采用动电位扫描方式,电位扫描速度为 0.5 mV/s.

2 实验结果与讨论

2.1 微生物的生长

图 1 为氧化硫硫杆菌和芽孢杆菌在混合培养基中的生长曲线.由图 1 可以看出所有细菌在接入培养基后,都经历了迟缓期、对数生长期、稳定生长期和衰亡期 4 个生长时期.由于环境发生变化,氧化硫硫杆菌需要适应新的 pH 值、氧浓度、温度等条件,暂时缺乏足够的能量和必需的生长因子,故在接种后的一天,氧化硫硫杆菌的数量没有太大变化.从第 2 天起,氧化硫硫杆菌进入对数生长期,并在第 5 天达到最大值,这段时间细菌以最大的速率生长和分裂,导致细菌数量呈对数增加,所有细胞呈彼此相对稳定速度合成.对数生长期细菌的代谢活性高而稳定,生命力强.从第 5 天 ~ 第 7 天,由于营养物质消耗、代谢产物积累和 pH 等环境变化,环境条件逐步不适宜于细菌生长,导致细菌增长速率降低直至零(即细菌分裂增加的数量等于细菌死亡数量),此时氧化硫硫杆菌处于稳定生长期,保持最高的活细菌数量.从第

7 天起,伴随着营养物质耗尽和有毒代谢产物的大量积累,细菌死亡速率逐步增加和活细菌逐步减少,氧化硫硫杆菌进入衰亡期,这个时期细菌的代谢活性降低,细菌衰老并出现自溶. 芽孢杆菌与氧化硫硫杆菌不同,在接入培养基后很快就进入了对数生长期,并在第 7 天达到了最大值,这段时间内细菌的新陈代谢最为旺盛、活性最大. 在第 7 天 ~ 第 14 天,微生物生长进入稳定期,这段时间微生物的活性开始下降,只是维持数量基本不变,直至第 14 天,细菌数量开始减少,活性大幅度下降.

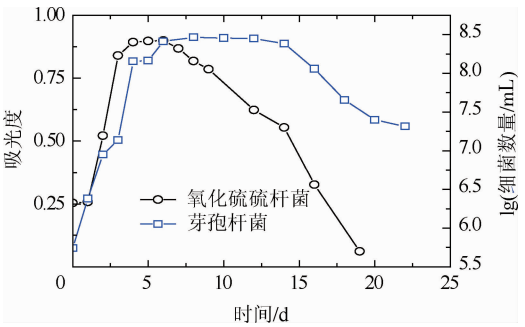


图 1　氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌
在混合培养基中的生长曲线

2.2　生物膜形貌观察与成分分析

在水环境中,微生物是倾向于以吸附在固体材料表面的形式存在的. 当一个物体浸没入水中后,首先是有机碎片粘附在表面上,形成一层薄膜. 然后细菌在表面上附着,开始生长繁殖,形成一层黏膜,称为微生物膜(biofilms)[16],同时很快就会分泌胞外聚合物(EPS, Extracelular Polymer Substances),这层分泌物将微生物牢牢地固定在材料表面. 生物膜附着的不均匀性可导致材料表面电化学性质不同,再加上细菌代谢物的作用,因此生物膜可引起严重的材料腐蚀,损害保护性涂层,甚至对阴极保护系统产生不同程度的影响[17]. 图 2 为分别浸泡在氧化硫硫杆菌、芽孢杆菌以及氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌混合体系中 7 d 后,Q235 钢表面形成的生物膜形貌图及相应的傅里叶变换红外光谱图.

图 2a 为 Q235 钢在氧化硫硫杆菌体系中浸泡形成的生物膜形貌. 从图中可以看出,氧化硫硫杆菌形成的生物膜呈现较多层次,由里至外依次为杆状细菌(图中箭头所指)、片状产物和丝状产物. 这可能是由于此时细菌生长已经达到稳定期,腐蚀行为发生得较为充分,生物膜中还掺杂了腐蚀产物的原因,膜层较为疏松. 图 2b 为 Q235 钢在芽孢杆菌体系中浸泡形成的生物膜形貌,从图中可以看出,虽然该膜层上细菌(图中箭头所指)分布并不十分均匀,但膜层相对致密,对于基体有一定的保护作用. 与单种微生物构成的体系相比,图 2c 中混合菌体系中的生物膜形貌更为复杂,该

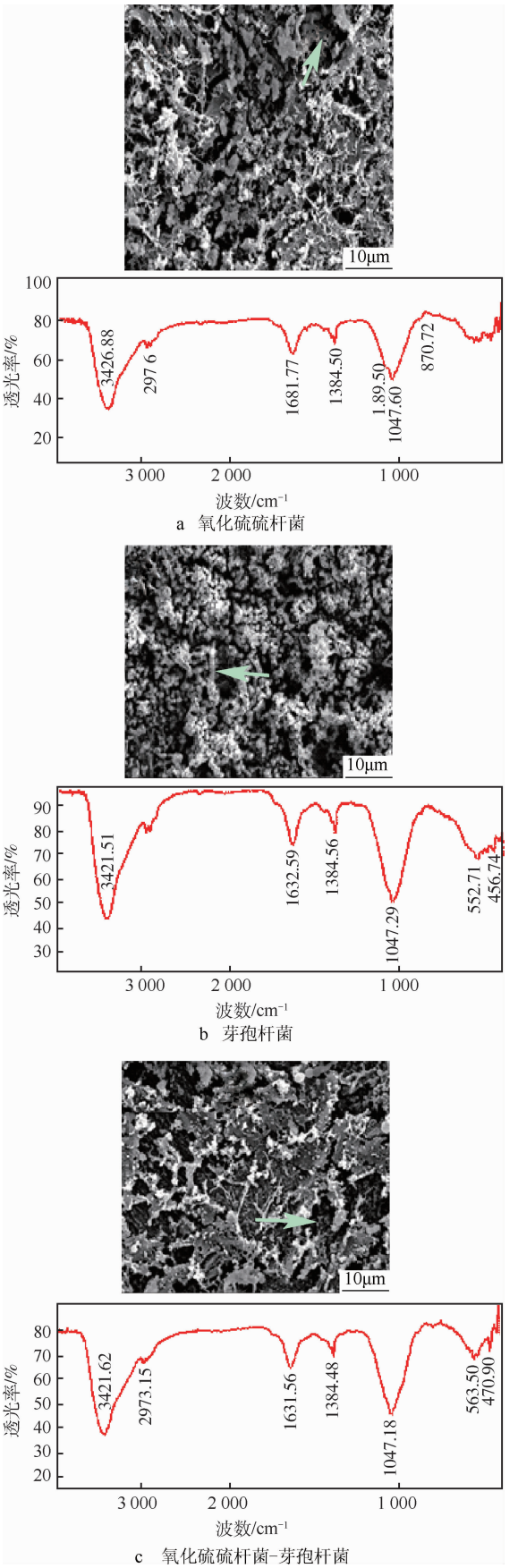


图 2　在不同体系中浸泡 7 d 后 Q235 钢
表面生物膜形貌 SEM 图及傅里叶变换红外光谱图

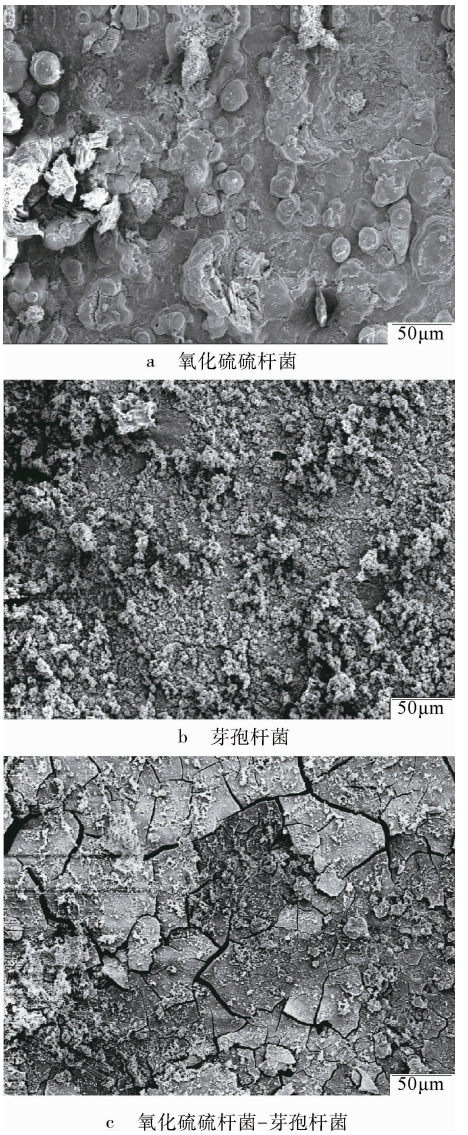
体系中的生物膜具有较为明显的层次感和不均匀性. 从形貌图的左半部分可以看出,膜层由里到外依次为条状产物、片状产物和丝状产物. 从形貌图的右半部分可以看出,由里到外依次为短小的杆状细菌(图中箭头所指)、片状产物和丝状产物. 膜层整体与氧化硫硫杆菌体系相似,这可能是由于第 7 天时氧化硫硫杆菌已经度过了对数生长期和稳定期,细菌的代谢活动较为充分,其对混菌中生物膜的结构起到关键作用;同时,由于芽孢杆菌的加入,其更为致密的成膜方式使得混菌体系中的生物膜在具备氧化硫硫杆菌生物膜形貌的基础上发展得更为完整和丰富,2 种微生物相互影响,得到了 3 个体系中最为致密的生物膜.

比较 Q235 钢在不同体系浸泡形成生物膜的傅里叶红外光谱图,可以看出,虽然是不同微生物作用下形成的生物膜,但在成分上基本相似,只是在吸收峰的强度上有所差别,这可能与部分基团的含量及生物膜的致密度等有关. 图中 3 418 ~ 3 435 cm^{-1}处的吸收峰与—O—H 基团有关,2 920 ~ 2 975 cm^{-1}的吸收峰为—C—H 伸缩振动的特征峰, 1 631 ~ 1 640 cm^{-1}处的吸收峰是由官能团—C ═ C伸缩振动引起的,1 384 ~ 1 387 cm^{-1}处的吸收峰是由—$CH(CH_3)_2$ 引起的,1 047 cm^{-1}左右的吸收峰是—C—O 所特有的,802 ~ 870 cm^{-1}处的吸收峰只在氧化硫硫杆菌的单菌体系中出现,这可能与═ C—H 有关.

2.3 腐蚀形貌及失重分析

2.3.1 腐蚀产物形貌观测

图 3 为 Q235 钢浸泡于不同体系中 21 d 的腐蚀产物形貌. 由图 3a 可以看出,氧化硫硫杆菌作用下的产物膜层较为光滑、致密,产物分布较为均匀,没有明显的试样高低起伏. 由图 3b 中可以看出,芽孢杆菌作用下产物膜层虽然分布比较均匀,各区域的差异性不是很大,但不如氧化硫硫杆菌中膜层光滑、致密,大量的孔洞成为 O_2 分子穿过膜层与基体进行反应的通道. 图 3c 为 Q235 钢浸泡在氧化硫硫杆菌和芽孢杆菌构成的混合菌系中 21 d 后的产物形貌. 从图中可以看出,与单菌体系相比,混菌体系的产物膜层虽然更为厚实、完整,但膜层有大量的龟裂现象发生,显然芽孢杆菌的加入,虽然促进了膜层的发展,但是影响了氧化硫硫杆菌在试样表面产物层堆积和结合的方式,使得膜层更为疏松. 形成这一现象的原因主要为:氧化硫硫杆菌的代谢过程中会与培养基中的 S 单质反应生成具有更强腐蚀性的 SO_4^{2-},在其体系中试样表面会由于化学反应生成更多的无机腐蚀产物,膜层的致密性受细菌活性的影响较小;而在芽孢杆菌的代谢过程中,生成的胞外聚合物提高了试样表面微环境的黏稠度,膜层的积累更多是由代谢产物包裹腐蚀产物在表面堆积而成,因此伴随着微生物活性的下降,胞外聚合物的消融,这种物理性的致密化程度也会大幅下降,使得该体系中膜层较为疏松,但均一性较好;混合菌体系结合了 2 种菌的代谢特点,一方面在氧化硫硫杆菌作用下腐蚀产物大量形成,另一方面由于胞外聚合物的消融,膜层的粘接力下降,最终出现了多处裂纹.



a 氧化硫硫杆菌

b 芽孢杆菌

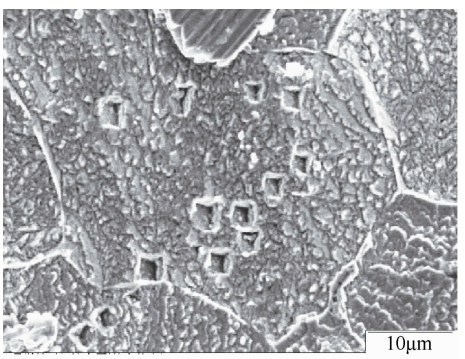
c 氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌

图 3 Q235 钢在不同体系中浸泡 21 d 后腐蚀产物形貌 SEM 图

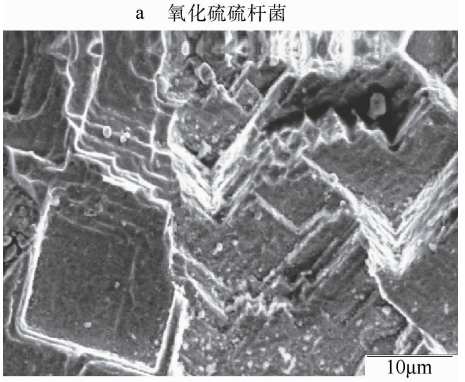
2.3.2 腐蚀形貌观测

图 4 为 Q235 钢在不同体系中浸泡 21 d 去除腐蚀产物后的腐蚀形貌图. 由图 4a 可以看出浸泡在氧化硫硫杆菌体系 21 d 后试样表面较为平整,但存在小的点蚀坑,蚀坑呈方形,且分布比较集

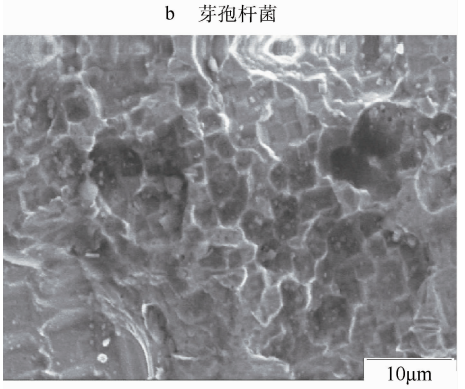
中. 由图 4b 可以看出浸泡在芽孢杆菌体系 21 d 后蚀坑也为方形,但与氧化硫硫杆菌体系(图 4a)相比,蚀坑要大得多,并且出现了层状溶解的形貌. 图 4c 为 Q235 钢浸泡在氧化硫硫杆菌和芽孢杆菌构成的混合菌系中 21 d 后去除腐蚀产物的形貌图,与氧化硫硫杆菌单菌体系(图 4a)和芽孢杆菌单菌体系(图 4b)相比,混合菌系中试样的腐蚀程度介于 2 个单菌体系之间,蚀坑分布得比氧化硫硫杆菌体系要密,但蚀坑的深度及密度都不及芽孢杆菌体系. 此外,蚀坑的形状并不是单菌体系中的方形,而是圆形小坑逐渐累积形成更大的蚀坑.



a　氧化硫硫杆菌



b　芽孢杆菌



c　氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌

图 4　Q235 钢在不同体系中浸泡 21 d 去除腐蚀产物后的腐蚀形貌 SEM 图

2.3.3　腐蚀失重分析

为了便于分析腐蚀的动态过程,分别以 0 ~ 2 d,2 ~ 7 d,7 ~ 14 d 和 14 ~ 21 d 为时间节点,比较不同体系下腐蚀速率随时间的变化,结果如图 5 所示.

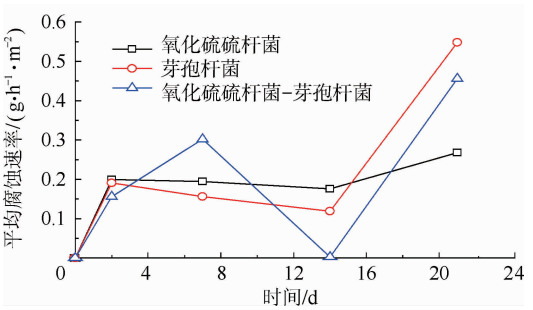


图 5　Q235 钢在不同体系中的腐蚀失重速率随时间变化图

由图 5 可以看出在单菌体系腐蚀速率呈现相似的变化趋势,第 0 ~ 2 天,由于微生物在试样表面吸附并开始分泌胞外聚合物,但此阶段形成的不完整生物膜无法阻挡溶液中活泼离子对金属基体的侵蚀,故腐蚀失重速率增大;第 2 ~ 14 天由于生物膜的完整化,有效阻隔了金属与溶液的直接接触[18],此外在生物膜内陆续有腐蚀产物堆积,使得金属的溶解速率大大降低;第 14 ~ 21 天,伴随着微生物的消亡、生物膜的活性降低,胞外聚合物的溶解,膜层的致密性降低,使得腐蚀速率又再度上升. Q235 钢在混合菌菌系中腐蚀速率的变化与单菌体系有所不同. 在氧化硫硫杆菌与芽孢杆菌的混合菌系中,腐蚀速率在第 0 ~ 7 天持续增加,第 7 ~ 14 天大幅下降,之后又再度增加. 前期腐蚀速率持续增大可能与两微生物相互影响下不易形成更为稳定的生物膜有关;当完整的生物膜形成后,由图 2 可以看出,氧化硫硫杆菌与芽孢杆菌共同作用下的生物膜比单菌体系要致密得多,因此,到第 14 天时,混合菌系的腐蚀速率降低得比 2 个单菌体系要多;但随着后期微生物的消亡,试样表面主要由腐蚀产物起保护作用,比较图 3 可以看出,混合菌中产物膜层裂纹更多,所以试样的腐蚀速率增加的程度大于 2 个单菌体系,最终腐蚀失重介于 2 个单菌之间.

2.4　电化学测试结果

2.4.1　开路电位测试

图 6 所示为 Q235 钢在 3 个体系中开路电位随浸泡时间的变化曲线.

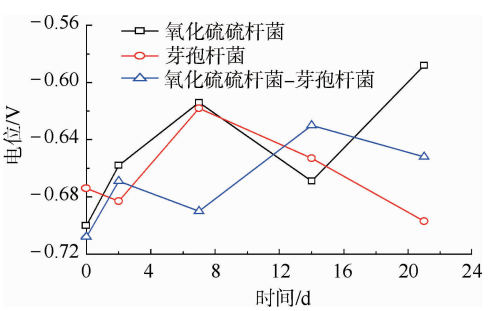


图 6　Q235 钢在不同体系中开路电位随浸泡时间的变化

从图 6 中可以看出,单菌体系在第 7 天时电位达到一个峰值,而混合体系中第 14 天才达到峰值,这说明相对于单菌体系而言,混菌中生物膜的形成过程更为复杂;此外,对于氧化硫硫杆菌与芽孢杆菌及其构成的混合菌系中,浸泡21 d后,氧化硫硫杆菌体系的开路电位最正,这与氧化硫硫杆菌作用下较为致密的产物膜层结构有关,芽孢杆菌的开路电位最负,而两菌共同作用下的开路电位介于两者之间,这与腐蚀失重结果相同,芽孢杆菌疏松产物膜层影响了氧化硫硫杆菌在试样表面产物膜的堆积,使得混菌作用下的腐蚀倾向介于两者之间.

2.4.2 交流阻抗测试

图 7 为 Q235 钢在不同体系中 0,2,7 及 14 d 的交流阻抗谱图,对于相同实验条件下金属腐蚀性可以用阻抗图中的低频段的阻抗值 $|Z|$ 来表示[19],结果如表 1 所示.

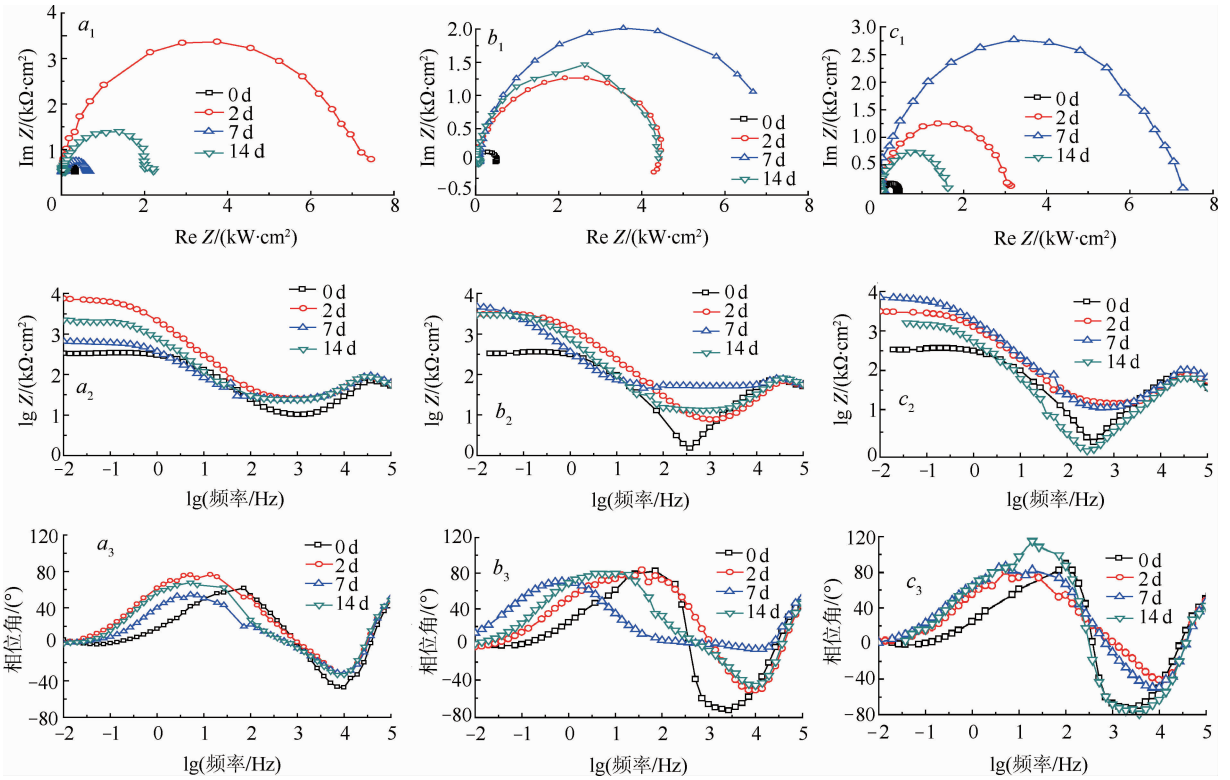


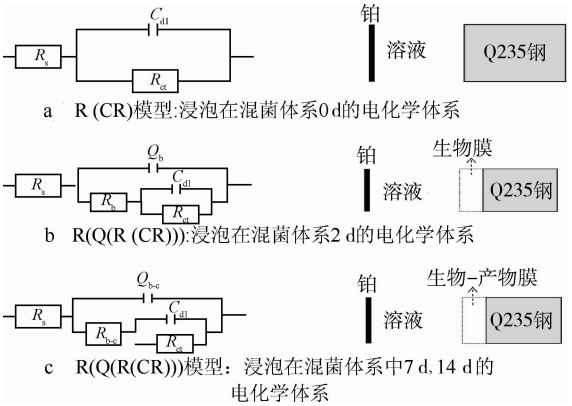
图 7 Q235 钢分别浸泡在氧化硫硫杆菌(a_1,a_2,a_3)、芽孢杆菌(b_1,b_2,b_3)、以及氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌混合体系(c_1,c_2,c_3)中不同天数的电化学阻抗谱

表 1 Q235 钢浸泡在不同体系中不同天数的阻抗值 Ω

体 系	0 d	2 d	7 d	14 d
氧化硫硫杆菌	350	7 400	640	2 100
芽孢杆菌	370	3 150	5 100	3 050
氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌	450	3 100	7 100	1 650

由表 1 可知,对于 3 个体系,刚浸泡在相应体系中的试样具有最小的阻抗值,这是由于培养基中含有大量的侵蚀性活泼离子,对于裸露的金属表面有着很强的腐蚀性. 随着浸泡时间延续,氧化硫硫杆菌体系中阻抗值出现波动,前期增大是由于生物膜阻隔作用的体现,中期降低是由于氧化硫硫杆菌代谢产物中含有 SO_4^{2-},增大了膜内的腐蚀介质浓度引起,后期阻抗再度增大与致密的产物膜有很大关系. 芽孢杆菌和混菌体系中阻抗值呈现出相似的变化趋势,生物膜在腐蚀过程中所起的作用与浸泡时间有关[20],第 0 ~ 7 天两体系中均发展出较为致密的生物膜,阻抗值持续上升,第 7 ~ 14 天,当细菌活性下降,生物膜的保护作用减弱,由腐蚀产物膜起到决定性保护作用时,两体系的阻抗值再度下降. 此外,比较第 7 天的阻抗值,混菌体系阻抗为 3 个体系中最大;而第 14 天的阻抗值混菌体系又降为最小,这说明 2 种微生物共存使金属表面腐蚀产物膜和生物膜的电阻发生改变[21],这与生物膜观察及腐蚀产物观察所得结论一致,膜层的堆积方式及致密程度对试样的耐蚀性起到了关键作用.

为了进一步阐述膜层结构对腐蚀过程的影响,采用 ZSIMPWIN 软件对混菌体系中电极在不同天数测得的阻抗谱进行拟合,所采用的等效电路如图 8 所示.



a　R (CR)模型:浸泡在混菌体系0 d的电化学体系

b　R(Q(R (CR))):浸泡在混菌体系2 d的电化学体系

c　R(Q(R(CR)))模型:浸泡在混菌体系中7 d,14 d的电化学体系

R_s—溶液电阻;Q_b—生物膜电容;R_b—生物膜电阻;C_{dl}—双电层电容;R_{ct}—电荷转移电阻;$Q_{b\text{-}e}$—由混菌生物膜和腐蚀产物杂合而成的复合膜电容;$R_{b\text{-}e}$—由混菌生物膜和腐蚀产物杂合而成的复合膜电阻.

图 8　Q235 钢在氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌中浸泡不同天数的等效电路图

由图 7 中的 c_3 可以看出,刚浸泡在混菌体系的试样只有 1 个时间常数,即裸露在溶液中的电极表面只存在一个双电层电容,采用模型图 8a 进行拟合;在混菌体系浸泡的第 2,7,14 天都只有 2 个时间常数,第 2 天时表面存在一层未成型生物膜,采用模型图 8b 进行拟合;之后的浸泡过程中,氧化硫硫杆菌与芽孢杆菌共同存在时,生物膜的发展比较慢,伴随着生物膜的逐渐形成,腐蚀产物掺杂于生物膜中,与生物膜杂合成为一个复杂的表面膜层,包覆在试样表面,采用模型图 8c 进行拟合. 所得各元件拟合结果见表 2.

表 2　氧化硫硫杆菌-芽孢杆菌混合菌系等效电路各元件参数

参　数	0 d	2 d	7 d	14 d
$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	1.8	11.6	8.4	1.1
$Q_b/(\mu F \cdot cm^{-2})$		93.6		
$R_b/(\Omega \cdot cm^2)$		258.1		
$Q_{b\text{-}e}/(\mu F \cdot cm^{-2})$			90.8	3.4
$R_{b\text{-}e}/(\Omega \cdot cm^2)$			2751.3	1057.1
$C_{dl}/(\mu F \cdot cm^{-2})$	235.4	100.3	2.2	3498.9
$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	267.0	2143.4	2639.7	171.1

由表 2 可以看出,第 2 天时生物膜电阻 R_b 为 258.1 $\Omega \cdot cm^2$,第 7 天时生物膜-产物膜构成的复合膜层电阻为 2751.3 $\Omega \cdot cm^2$,说明随着生物膜的完整和复杂化,致密的膜层提供了更高的抗腐蚀性;第 14 天时,复合膜层电阻降低为 1057.1 $\Omega \cdot cm^2$,此时复合膜转为以腐蚀产物为主导作用的膜层,其疏松的结构决定了其阻值较低,抗腐蚀性能减弱. 此外,电荷转移电阻 R_{ct} 是评估金属腐蚀速率的标准[22],通过比较不同天数的 R_{ct} 值可以看出,刚浸入液体的试样(0 d)电荷交换电阻小,腐蚀易发生;第 0 ~ 7 天时 R_{ct} 大幅增长,这是由于表面形成了厚实的生物膜[23],试样表面电化学进程减慢,腐蚀速率减缓;第 14 天时 R_{ct} 又极大幅度地降低,试样表面变得极易发生化学反应,14 d 后的腐蚀进程加剧. 这与腐蚀失重所得结论一致.

3　结　论

1) 氧化硫硫杆菌与芽孢杆菌共生情况良好,两菌共存时生物膜发展较慢,但其既具有氧化硫硫杆菌生物膜的形貌特征,又具有芽孢杆菌的致密性,发展完全的生物膜为所有体系中最完整、最致密的.

2) 混菌体系中试样表面形成的腐蚀产物膜是 3 个体系中最疏松的;Q235 钢腐蚀形貌出现明显不同,氧化硫硫杆菌和芽孢杆菌体系中试样表面均出现方形蚀坑,而两菌混合体系中试样表面则出现了独特的圆形蚀坑腐蚀形貌.

3) 腐蚀失重结果表明,第 7 ~ 14 天混菌体系中由于致密生物膜的保护,其腐蚀速率最低;第 14 ~ 21 天由于混菌体系疏松产物膜的影响,其腐蚀速率增幅最大.

4) 交流阻抗结果表明,混菌体系中试样表面膜层阻抗值经历了先增大后减小的过程.

参考文献 (References)

[1] 刘光洲,吴建华. 海洋微生物腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防护,2001,22(10):430 - 433
Liu Guangzhou, Wu Jianhua. Advances in the study of microbiologically influenced corrosion in marine environment[J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(10): 430 - 433 (in Chinese)

[2] Crolet J L, Magot M. Non-SRB sulfidogenic bacteria in oil field production facilities[J]. Material Performances, 1996, 35(3): 60 - 64

[3] Sanoglu F, Javaherdasht R, Aksoz N. Corrosion of a drilling pipe steel in an environment containing sulphate-reducing bacteria [J]. Int J Pres Ves & Piping, 1997, 73: 127 - 131

[4] 郑娜. 民机整体油箱的防腐蚀设计及维护措施[J]. 科技创新导报,2012,27:39 - 40
Zheng Na. Civil aircraft integral fuel tank corrosion-resistant design and maintenance measures[J]. Science and Technology Innovation Herald, 2012, 27: 39 - 40 (in Chinese)

[5] 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
Duan Ye, Li Songmei, Du Juan, et al. Corrosion behavior of Q235 steel in the presence of pseudomonas and iron bacteria[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2010, 26(12): 3203 - 3211 (in Chinese)

[6] 赵莉,葛红花,申晶,等. 三种不同体系的微生物腐蚀及控制[J]. 腐蚀与防护,2011,32(3):200 - 205
Zhao Li, Ge Honghua, Shen Jing, et al. Microbiological corrrosion

and control of three different systems[J]. Corrosion & Protection,2011,32(3):200 – 205(in Chinese)

[7] Beale D J, Dunn M S, Morrison P D, et al. Characterisation of bulk water samples from copper pipes undergoing microbially influenced corrosion by diagnostic metabolomic profiling[J]. Corrosion Science,2012,55:272 – 279

[8] Nalan Oya San, Hasan Nazlr, Gönül Dönmez. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition on Ni-Co alloy coatings by aeromonas salmonicida and clavibacter michiganensis [J]. Corrosion Science,2012,65:113 – 118

[9] Nalan Oya San, Hasan Nazlr, Gönül Dönmez. Microbiologically influenced corrosion of NiZn alloy coatings by Delftia acidovorans bacterium[J]. Corrosion Science,2012,64:198 – 203

[10] 疏秀林,施庆珊,冯静,等. 高分子材料微生物腐蚀的研究概况[J]. 腐蚀与防护,2008,29(8):499 – 502
Shu Xiulin, Shi Qingshan, Feng Jing, et al. Progress in research of microbiological deterioration of polymeric materials[J]. Corrosion & Protection,2008,29(8):499 – 502(in Chinese)

[11] San N O, NazIr H, Dönmez G. Microbial corrosion of Ni-Cu alloys by aeromonas eucrenophila bacterium[J]. Corrosion Science,2011,53(6):2216 – 2221

[12] 李松梅,杜娟,刘建华,等. A3 钢在氧化硫硫杆菌作用下的腐蚀行为[J]. 物理化学学报,2009,25(11):2191 – 2198
Li Songmei, Du Juan, Liu Jianhua, et al. Corrosion behavior of steel A3 influenced by thiobacillus thiooxidans[J]. Acta Phys-Chim Sin,2009,25(11):2191 – 2198(in Chinese)

[13] 杜娟,李松梅,刘建华,等. A3 钢在芽孢杆菌作用下的腐蚀行为[J]. 物理化学学报,2010,26(6):1527 – 1534
Du Juan, Li Songmei, Liu Jianhua, et al. Corrosion behavior of steel A3 influenced by bacillus[J]. Acta Phys-Chim Sin,2010,26(6):1527 – 1534(in Chinese)

[14] 顾彩香,于阳,吉桂军,等. 304 不锈钢在混合菌种共同作用下的腐蚀行为[J]. 船舶工程,2011,33(4):100 – 103
Gu Caixiang, Yu Yang, Ji Guijun, et al. Corrosion behavior of 304 stainless steel under the combination action of mixed bacteria[J]. Ship Engineering,2011,33(4):100 – 103(in Chinese)

[15] 李松梅,张媛媛,白如冰,等. A3 钢在链霉菌和诺卡氏菌共同作用下的腐蚀行为[J]. 物理化学学报,2009,25(5):921 – 927
Li Songmei, Zhang Yuanyuan, Bai Rubing, et al. Corrosion behavior of steel A3 under the combined effect of streptomyces and nocardia sp[J]. Acta Phys-Chim Sin,2009,25(5):921 – 927(in Chinese)

[16] 侯保荣. 海洋腐蚀环境理论及其应用[M]. 北京:科学出版社,1999:114 – 118
Hou Baorong. Marine corrosion environment theory and application[M]. Beijing:Science Press,1999:114 – 118(in Chinese)

[17] 付玉彬. 生物膜对金属材料腐蚀性能影响的研究进展(上)[J]. 材料开发与应用,2006,21(1):34 – 39
Fu Yubin. Review of corrosion influenced by biofilm on metallic materials(Ⅰ)[J]. Materials Development and Application,2006,21(1):34 – 39(in Chinese)

[18] Zuo R, Kus E, Mansfeld F. et al. The importance of live biofilms in corrosion protection[J]. Corrosion Science,2005,47:279 – 287

[19] Zhang D Q, Gao L X, Zhou G D. Inhibition of copper corrosion by bis-(1-benzotriazol-methylene)-(2,5-thiadiazoly)-disulfide in chloride media[J]. Appl Surf Sci,2004,225:287 – 293

[20] Teng F, Guan Y T, Zhu W P. Effect of biofilm on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution system: corrosion scales characterization and microbial community structure investigation [J]. Corrosion Science,2008,50:2816 – 2823

[21] 李松梅,张媛媛,杜娟,等. A3 钢在氧化亚铁硫杆菌、链霉菌及其混合菌体系中的腐蚀行为[J]. 化学学报,2010,68(1):67 – 74
Li Songmei, Zhang Yuanyuan, Du Juan, et al. Influence of streptomyces on the corrosion behavior of steel A3 in thiobacillus ferrooxidans media[J]. Acta Chimica Sinica,2010,68(1):67 – 74(in Chinese)

[22] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3 版. 北京:化学工业出版社,2008:93 – 94
Cao Chunan. Principles of electrochemistry of corrosion[M]. 3rd ed. Beijing:Chemical Industry Press,2008:93 – 94(in Chinese)

[23] Rajasekar A, Ting Yenpeng. Role of inorganic and organic medium in the corrosion behavior of bacillus megaterium and pseudomonas sp. in stainless steel SS 304[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2011,50:12534 – 12541