

模拟胞外聚合物在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中对 A3 钢的缓蚀作用

张振武, 夏扬扬, 龚卫南, 杨文忠

(南京工业大学 化学与分子工程学院, 南京 211816)

摘 要: 采用失重法、动电位极化曲线和电化学阻抗谱等方法研究了几种模拟胞外聚合物在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中对 A3 钢的缓蚀作用,并用扫描电镜(SEM)观察腐蚀形貌。结果表明:模拟胞外聚合物中牛血清白蛋白对 A3 钢腐蚀抑制效果明显;羧甲基纤维素钠对 A3 钢有一定的缓蚀效果,但缓蚀率较低;黄腐酸、腐殖酸钠和海藻酸钠对 A3 钢基本无缓蚀效果,甚至在一定程度上促进了腐蚀。

关键词: 缓蚀;模拟胞外聚合物;A3 钢

中图分类号: TG174.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2016)03-0202-04

Inhibition Effects of Simulated Extracellular Polymeric Substances for A3 Steel in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl Solution

ZHANG Zhen-wu, XIA Yang-yang, GONG Wei-nan, YANG Wen-zhong

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The inhibition effects of several simulated extracellular polymeric substances for A3 steel in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl were studied with weight loss method, potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy techniques, and the corrosion morphology was observed by SEM. It was found that bovine serum albumin had high inhibition efficiency against A3 steel corrosion and the inhibition of sodium carboxymethyl cellulose was lower. However, fulvic acid, humic acid sodium and sodium alginate almost had no effect on inhibition of A3 steel and sometimes accelerated the corrosion of A3 steel.

Key words: inhibition; simulated extracellular polymeric substance; A3 steel

近年来在微生物腐蚀研究过程中,关于微生物生物膜对金属的腐蚀抑制作用已有报道^[1-2]。胞外聚合物(EPS)是微生物在一定环境条件下分泌于体外的高分子聚合物,主要由多聚糖、脂类、蛋白质、腐殖酸和核酸等组成^[3-7],这些物质对金属腐蚀有一定影响。微生物代谢活动可使金属表面形成氧化物或生物膜分泌缓蚀剂类物质等,从而抑制金属的腐蚀。F. Mansfeld 等^[8]在不同培养基中研究了地衣芽孢杆菌在自然状态下分泌的阴离子型 γ -聚谷氨酸钠对铝合金和铜腐蚀的抑制性能。Ornek 等^[9-10]研究了枯草芽孢杆菌分泌的聚天冬氨酸和 γ -聚谷氨酸钠对 2024 铝合金点蚀的抑制作用。

目前在酸性条件下,各种胞外聚合物对金属的腐蚀影响尚不明确,且胞外聚合物的种类很多,所以本工作以牛血清白蛋白(BSA)、黄腐酸、腐殖酸钠、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠 5 种模拟胞外聚合物为研究对象,通过静态失重法、动电位极化曲线、电化学阻抗谱和 SEM 观察等方法,研究了在 1 mol/L 盐酸溶液中各种模拟胞外聚合物对 A3 钢的缓蚀作用。

1 试验

1.1 试样及药品

试验采用 A3 钢,其主要化学成分(质量分数/%)为:C 0.17, P 0.01, Mn 0.37, S 0.03, Si 0.20, Fe 99.22。失重法试样尺寸为 $5 \text{ cm} \times 25 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$,试片先用丙酮、无水乙醇除油,冷风吹干后称量待用。电化学试样采用截面积为 0.79 cm^2 圆柱体 A3 钢电极,用 800~2 000 号 SiC 耐水砂纸逐

收稿日期:2015-03-18

基金项目:国家重大科技专项(2013ZX07210001)

通信作者:杨文忠(1970—),教授,博士生导师,从事金属腐蚀与防护、工业水处理,025-58137442, yangwz@njut.edu.cn

级打磨工作电极至镜面,用丙酮、无水乙醇清洗,冷风吹干后置于干燥器中备用。试验药品中牛血清白蛋白为生物试剂,黄腐酸、腐殖酸钠、海藻酸钠、羧甲基纤维素钠、浓盐酸均为分析纯,试验用水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 失重法

将试片悬挂于含有不同量模拟胞外聚合物的 1 mol/L HCl 溶液中(模拟胞外聚合物的含量接近真实 EPS 各组分含量^[9]),在 30 ℃ 恒温水浴中浸泡 24 h 后取出,经 A3 钢清洗液清洗(10% 盐酸 + 0.5% 六次甲基四铵)后,立刻置于 5 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中钝化 10 s,取出后用无水乙醇清洗,冷风吹干后称量。缓蚀率(η)计算公式见式(1):

$$\eta = (v_0 - v) / v_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: v_0 、 v 分别为碳钢在空白溶液和加入模拟胞外聚合物溶液中的腐蚀速率,mg · cm⁻² · h⁻¹。

1.2.2 电化学法

电化学试验在 IM6ex 电化学工作站上完成。采用传统三电极体系,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,以工作面积为 0.2 cm² 的铂电极为辅助电极,以 A3 钢电极为工作电极,文中电位若无特指,均相对于 SCE。

试验溶液为含不同量 EPS 的 1 mol · L⁻¹ HCl 溶液。其中牛血清白蛋白、黄腐酸、腐殖酸钠的质量浓度为 30 mg · L⁻¹,海藻酸钠、羧甲基纤维素钠的质量浓度为 60 mg · L⁻¹。电化学测试前先将 A3 钢电极在 30 ℃ 下浸泡在溶液体系中 0.5 h,待体系稳定后开始测试。动电位极化曲线的扫描速率为 1 mV/s,扫描范围为($E_{\text{corr}} \pm 300$) mV。

电化学阻抗谱采用正弦波激励信号,测试电压为 E_{corr} ,扫描频率范围为 10 mHz~100 kHz,扰动信号振幅为 10 mV,采用 Zsimp win 软件进行参数拟合。

1.2.3 扫描电子显微镜(SEM)

在 30 ℃ 恒温水浴中,将 A3 钢浸泡在含模拟胞外聚合物的 1 mol · L⁻¹ 盐酸溶液中 24 h 后取出,经清洗液清洗后,立刻置于 5 mol · L⁻¹ NaOH 溶液中钝化 10 s,取出后用无水乙醇清洗,冷风吹干,采用 TM3000 型扫描电子显微镜观察试样表面形貌。SEM 的加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 失重试验结果

模拟胞外聚合物含量对 A3 钢在 1 mol · L⁻¹

HCl 溶液中腐蚀行为的影响结果见表 1。

表 1 模拟胞外聚合物含量对碳钢在 1 mol · L⁻¹ HCl 溶液中腐蚀行为的影响

Tab. 1 Effect of EPS on corrosion behavior of A3 steel in 1 mol · L⁻¹ HCl solution

项目	质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	腐蚀速率 /(mg · cm ⁻² · h ⁻¹)	η /%
牛血清 白蛋白	0	0.922 6	—
	10	0.126 5	86.29
	20	0.125 3	86.42
	30	0.099 4	89.23
	40	0.088 2	90.44
	50	0.087 7	90.49
黄腐酸	0	0.911 2	—
	10	0.936 2	-2.74
	20	0.925 0	-1.51
	30	0.896 7	1.59
	40	0.894 6	1.82
	50	0.901 5	1.06
腐殖酸钠	0	0.902 1	—
	10	0.914 1	-1.33
	20	0.920 5	-2.03
	30	0.910 6	-0.94
	40	0.909 1	-0.78
	50	0.920 1	-2.00
海藻酸钠	0	0.904 2	—
	20	0.908 8	-0.51
	40	0.911 2	-0.77
	60	0.912 8	-0.95
	80	0.907 9	-0.41
	100	0.891 2	1.46
羧甲基 纤维素钠	0	0.895 5	—
	20	0.895 4	0.01
	40	0.831 1	7.20
	60	0.790 3	11.75
	80	0.756 7	15.50
	100	0.750 9	16.15

由表 1 可见,在几种胞外聚合物中,牛血清白蛋白在 1 mol · L⁻¹ HCl 溶液中,对碳钢有很好的缓蚀作用,且随着牛血清白蛋白质量浓度的升高,其缓蚀率也随之增大,在 50 mg/L 时缓蚀效率达到了 90.49%。在 1 mol · L⁻¹ HCl 溶液中,羧甲基纤维素钠对碳钢有一定的缓蚀作用。而黄腐酸、腐殖酸钠、海藻酸钠则几乎没有缓蚀作用。

2.2 动电位极化曲线

图 1 为 A3 钢在含不同量 EPS 的 1 mol · L⁻¹ HCl 溶液中的动电位极化曲线。缓蚀效率(η)的计

算公式见式(2),表 2 为相应的电化学参数。

$$\eta = (J_{\text{corr},0} - J_{\text{corr}}) / J_{\text{corr},0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $J_{\text{corr},0}$, J_{corr} 分别为 A3 钢在空白溶液和加入模拟胞外聚合物的盐酸溶液中的腐蚀电流密度, mA/cm²。

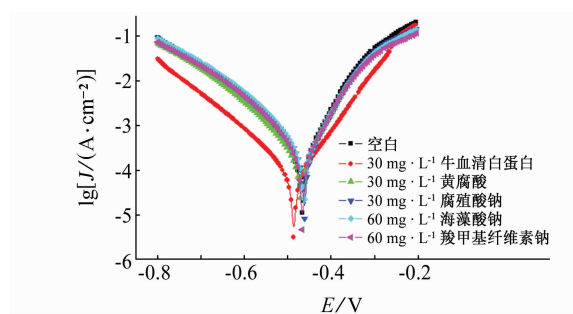


图 1 A3 钢在含不同质量浓度模拟胞外聚合物的 1 mol · L⁻¹ HCl 溶液中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves for A3 steel in HCl solution with different concentrations of simulated extracellular polymeric substances

表 2 A3 碳钢极化曲线参数

Tab. 2 Electrochemical parameters determined from polarization curves

添加物	质量浓度 (/mg · L ⁻¹)	E_{corr} (/mV)	J_{corr} (/mA · cm ⁻²)	B_c (/mV · dec ⁻¹)	B_a (/mV · dec ⁻¹)	η (%)
空白	—	-457.0	160	112	57.4	—
牛血清白蛋白	30	-470.4	59	123	70.9	63.13
黄腐酸	30	-452.5	163	112	56.4	-1.84
腐殖酸钠	30	-449.6	166	105	56.7	-3.75
海藻酸钠	60	-450.1	154	109	60	3.75
羧甲基纤维素钠	60	-464.6	148	106	56.5	7.50

由图 1 和表 2 可见,加入牛血清白蛋白后, E_{corr} 向负方向移动, J_{corr} 有明显下降, 阴极和阳极的 Tafel 斜率变化不大, 说明牛血清白蛋白对 A3 碳钢的腐蚀有明显的抑制作用, 其缓蚀效率为 63.13%, 但未改变金属的阳极溶解和阴极析氢反应的历程, 属于混合型缓蚀剂; 加羧甲基纤维素钠后, J_{corr} 有小幅度的下降, 说明对 A3 碳钢的腐蚀有较弱的抑制作用, 其缓蚀效率仅为 7.5%; 加入黄腐酸、腐殖酸钠和海藻酸钠后, J_{corr} 较空白溶液稍有增大, 说明这些胞外聚合物对 A3 碳钢的腐蚀抑制几乎没有影响, 甚至促进腐蚀。这一结果与失重法结果是一致的。

2.3 电化学阻抗谱

图 2 为 A3 钢试片在含不同量 EPS 的 1 mol · L⁻¹ HCl 溶液中的 Nyquist 曲线。图 3 为电化学阻抗谱的等效电路拟合结果。其中 R_s 为溶

液电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; CPE 为常相位角元件, 用来代替双电层电容 C_{dl} 。采用 Zsimp win 软件对阻抗数据进行拟合, 拟合参数见表 3。缓蚀率计算公式见式(3)。

$$\eta = (R_{\text{ct},0} - R_{\text{ct}}) / R_{\text{ct}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $R_{\text{ct},0}$, R_{ct} 分别为 A3 钢在空白溶液和加入模拟胞外聚合物的 1 mol · L⁻¹ HCl 溶液中的电荷转移电阻, $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

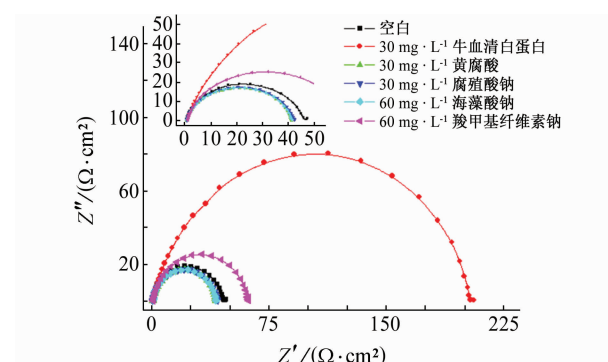


图 2 A3 钢在含不同模拟胞外聚合物溶液中的 Nyquist 图

Fig. 2 Nyquist plots for A3 steel in HCl solution with different concentrations of simulated extracellular polymeric substances

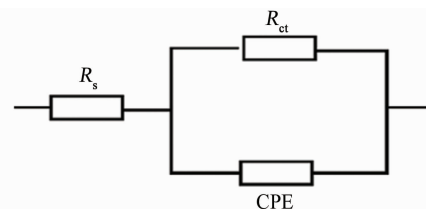


图 3 A3 碳钢电化学阻抗等效电路图

Fig. 3 Electrical equivalent circuit used for modeling the EIS

表 3 A3 钢在 HCl 溶液中的 EIS 拟合值

Tab. 3 Fitting results of EIS for A3 steel in HCl solution

添加物	c (/mg · L ⁻¹)	R_s (/Ω · cm ²)	R_{ct} (/Ω · cm ²)	Y_0 (/Ω ⁻¹ · cm ⁻² · s ⁿ)	n	η (%)
空白	—	0.724 6	45.71	0.000 246	0.877	—
牛血清白蛋白	30	0.814 7	206.30	0.000 135	0.837	77.84
黄腐酸	30	1.017 8	40.52	0.000 294	0.882	-12.81
腐殖酸钠	30	0.909 9	41.30	0.000 289	0.891	-10.68
海藻酸钠	60	0.986 2	40.86	0.000 349	0.875	-11.87
羧甲基纤维素钠	60	1.160 0	60.97	0.000 240	0.883	25.03

由图 2 和表 3 可见,与空白相比,加入牛血清白蛋白后电荷转移电阻(R_{ct})明显增大,加入羧甲基纤维素钠后 R_{ct} 有一定增加,而加入黄腐酸、腐殖酸钠和海藻酸钠后 R_{ct} 略有下降。由 R_{ct} 计算得到的牛血

清白蛋白对碳钢的缓蚀率为 77.84%，羧甲基纤维素钠次之，而黄腐酸、腐殖酸钠和海藻酸钠无缓蚀作用，甚至促进腐蚀。

牛血清白蛋白由 583 个氨基酸残基组成，其中 35 个半胱氨酸组成 17 个二硫键，在肽链的第 34 位有一自由巯基，因而分子中含有大量的氧、氮、磷、硫等原子为中心的极性基团，有利于牛血清白蛋白吸附在碳钢表面，增大了电荷转移电阻，起到良好的缓蚀作用^[10]。羧甲基纤维素是葡萄糖聚合度为 100~2 000 的纤维素衍生物，有一定的缓蚀成膜功能；而黄腐酸、腐殖酸钠和海藻酸钠等含有羟基、羧酸基等低聚合度的化合物，不利于其在酸性溶液中成膜，表现为缓蚀效果不佳，甚至加速腐蚀的现象。

2.4 腐蚀形貌分析

图 4 为表面附有不同模拟胞外聚合物的 A3 钢浸泡 24h 后的 SEM 图，其中牛血清白蛋白、黄腐

酸、腐殖酸钠的质量浓度为 30 mg/L，海藻酸钠、羧甲基纤维素钠的质量浓度为 60 mg/L。

由图 4 可见，试样浸泡在未添加 EPS 的 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中的有明显的腐蚀。表面附有黄腐酸、腐殖酸钠、海藻酸钠的碳钢在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中有明显的腐蚀坑，见图 4(c)~(e)，说明它们对碳钢没有缓蚀作用。由图 4(b) 可以看到，试片表面有一层保护膜，打磨痕迹依旧可见，说明加入牛血清白蛋白后缓蚀效果明显。由图 4(f) 可以看出，加入羧甲基纤维素钠对碳钢腐蚀有较弱的抑制作用。

3 结论

牛血清白蛋白对 A3 钢有明显的缓蚀作用。羧甲基纤维素钠对 A3 钢有较弱的缓蚀作用，而黄腐酸、腐殖酸钠、海藻酸钠对 A3 碳钢基本没有缓蚀作用。

参考文献:

- [1] VOLKLAND H P, HARMS H, KNOPF K, et al. Corrosion inhibition of mild steel by bacteria[J]. Biofouling, 2000, 15(4): 287-297.
- [2] GUNASEKARAN G, CHONGDAR S, GAONKAR S N, et al. Influence of bacteria on film formation inhibiting corrosion[J]. Corros Sci, 2004, 46(8): 1953-1967.
- [3] ZINKEVICH V, BOGDARINA I, KANG H, et al. Characterisation of exopolymers produced by different isolates of marine sulphate-reducing bacteria[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1996(96): 163-172.
- [4] KINALER K, GEHRKE T, TELEGDI J, et al. Bi-leaching—a result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS)[J]. Hydro-metallurgy, 2003, 71: 83-88.
- [5] 皋德祥, 邓欢欢, 张明华, 等. 微生物胞外聚合物的研究进展[J]. 温州医学院学报, 2012(42): 297-301.
- [6] JOHNSON D B, KELSO W I. Extracellular polymers of acid streamers from pyritic mines[J]. Environmental Pollution Series, 1981(24): 291-301.
- [7] MANSFELD F, HSU H, ORNEK D, et al. Corrosion control using regenerative biofilms on aluminum 2024 and brass in different media[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(4): B130-B138.
- [8] ORNEK D, WOOD T K, HSU C H, et al. Corrosion control using regenerative biofilms (CCURB) on brass in different media[J]. Corros Sci, 2002, 44(10): 2291-2302.

(下转第 209 页)

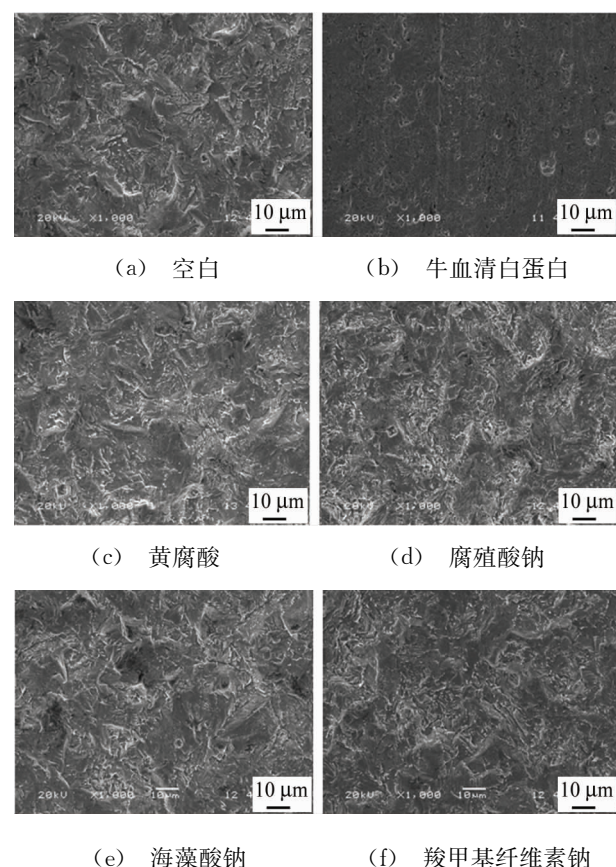
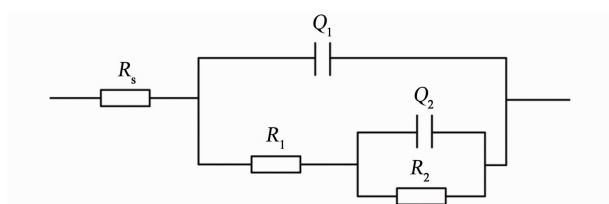


图 4 A3 钢在含不同胞外聚合物的 HCl 溶液中的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of the A3 steel surface after exposed to HCl solution in the absence and presence of simulated extracellular polymeric substances; (a) in blank culture, (b) bovine serum albumin, (c) fulvic acid, (d) sodium humate, (e) sodium alginate, (f) sodium carboxymethylcellulose

表 2 J55 钢在铁细菌菌液中不同浸泡时间的交流阻抗谱的拟合结果

Tab. 2 The EIS fitting results of J55 steel in iron bacteria solution with different times

浸泡 时间/d	R_s $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_1 $/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	R_1 $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_2 $/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	R_2 $/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
3	4.025	225.9	31.1	17.2	228.2
7	6.266	241.3	220.3	45.1	547.6
14	4.927	366.7	1237	153.2	3771
21	4.649	650.6	1500	214.5	923.4



R_s —溶液电阻; R_1 —生成腐蚀产物膜电阻;
 Q_1 —腐蚀产物膜电容; Q_2 —腐蚀产物膜和溶液双电层电容;
 R_2 —溶液中电荷转移电阻

图 6 J55 钢在铁细菌菌液中不同浸泡时间的电化学阻抗谱的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuits of EIS of J55 steel in iron bacteria solution for different times

比较不同时间 J55 钢表面膜层电容可得,随着时间的推移,电容逐渐增大,这与表面产物的不断积累,膜层表面积逐渐增大有关^[8]。在铁细菌体系中,3~14 d,电荷转移电阻 R_2 逐渐增大,则说明电极表面产物膜层逐渐增大,将导致与其并联的电容原件的电位随之升高,使腐蚀速率增大^[9];14~21 d,随着浸泡时间增加,生物膜的厚度导致生物膜的下部条件越来越不适宜微生物生长,导致微生物细胞最终死亡^[10-11],即腐蚀产物膜脱落,局部裸露, R_2 减小,但裸露表面上又会繁殖新的菌落,即铁细菌与试样介质直接接触,腐蚀速率逐渐增大。

3 结论

(1) 对比空白组和菌液组表明,空白培养基和铁细菌菌液都会对 J55 钢造成腐蚀,铁细菌的存在加速了 J55 钢的腐蚀。

(2) 腐蚀失重结果表明,腐蚀速率在铁细菌菌液中先减小后增大。这是因为菌液中铁细菌会将 Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} ,易于生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,且与菌落生物膜附着于 J55 钢表面。腐蚀产物扫描电镜图显示,铁细菌体系中试样腐蚀产物膜致密杂乱,腐蚀

严重。

(3) 极化曲线结果表明,自腐蚀电位先正移后负移,自腐蚀电流密度先减小后增大,腐蚀速率也先减小后增大。这是由于腐蚀产物膜的脱落造成介质与菌液直接接触。电化学阻抗谱分析可知,由于致密生物膜的保护,阻抗逐渐增大,腐蚀速率逐渐降低,随着时间的推移,腐蚀产物膜疏松脱落,腐蚀速率逐渐增大。

参考文献:

- [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.
- [2] 何斌,孙成,韩恩厚,等. 不同湿度土壤中硫酸盐还原菌对碳钢腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2003,15(1):1.
- [3] 徐文杰,孙成,韩恩厚,等. 海泥中硫酸盐还原菌对 1Cr13 不锈钢腐蚀的影响[J]. 材料保护,2002,35(11):3.
- [4] 戚欣. Q235 钢在舟山海域的腐蚀行为及微生物影响的研究[D]. 天津:天津大学,2007.
- [5] DAVID S,ROBERT A,JOSEF Y,et al. Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria[J]. Int Biodet & Biodegrad,2001(47):79-87.
- [6] 高爱国,陈皓文. 铁细菌在北极特定海区沉积物中的分布[J]. 海洋科学进展,2008(3):326-333.
- [7] 张菊梅,吴清平,郭伟鹏,等. 矿泉水水井取水管道内壁附着物分析研究[J]. 微生物学通报,2002,29(5):52-56.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 卢玉琢. 铁锰氧化菌及硫酸盐还原菌在典型水环境中对金属腐蚀的影响研究[D]. 天津:天津大学,2010.
- [11] 吕程,陈慧慧,杭蕾. 等. 铁细菌在含油工业循环水中的生长及对碳钢腐蚀[J]. 工业安全与环保,2014,40(3):73-76.



(上接第 205 页)

- [9] WU J L,HUANG X. Effect of mixed liquor properties on fouling propensity in membrane bioreactors[J]. J Membr Sci,2009,342(1/2):88-96.
- [10] 刘烈伟,曹发,周理. 水解蛋白质生物缓蚀剂研究[J]. 腐蚀与防护,2009,30(3):158-160.