



材料腐蚀丛书

金属材料霉菌腐蚀 行为与机理

肖葵 李晓刚 董超芳 张达威 吴俊升 魏丹 著



科学出版社

材料腐蚀丛书

金属材料霉菌腐蚀行为与机理

肖 葵 李晓刚 董超芳 著
张达威 吴俊升 魏 丹

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书介绍大气环境中霉菌作用下铝合金、钛合金、不锈钢、超高强度钢和印刷电路板的腐蚀行为。全书共6章,主要内容包括上述金属材料在大气环境中单一霉菌和混合霉菌作用下的腐蚀特征、电化学机制和影响因素。本书包含近年来作者所在研究团队在金属材料大气腐蚀和霉菌腐蚀方面所取得的研究成果。

本书可供黑色金属、有色金属和电子材料研发及设计的科研人员和技术人员阅读,也可作为从事材料腐蚀与防护研究的研究生参考书。

图书在版编目(CIP)数据

金属材料霉菌腐蚀行为与机理/肖葵等著. —北京:科学出版社,2017.6
(材料腐蚀丛书)

ISBN 978-7-03-053086-8

I. ①金… II. ①肖… III. ①金属材料-真菌-生物腐蚀-研究
IV. ①TG172.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 125785 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年6月第一版 开本:720×1000 1/16

2017年6月第一次印刷 印张:8 3/4

字数:160 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料腐蚀丛书》编委会

顾 问:曹楚南 侯保荣

主 编:李晓刚

编 委:(按姓氏汉语拼音字母顺序排列)

董超芳 郭兴蓬 韩 冰 何业东

李双林 林昌健 齐慧滨 乔利杰

王福会 张鉴清 张伦武 张三平

郑玉贵 左 禹

《材料腐蚀丛书》序

材料是人类社会可接受的、能经济地制造有用器件(或物品)的物质。腐蚀是材料受环境介质的化学作用(包括电化学作用)而破坏的现象。腐蚀不仅在金属材料中发生,也存在于陶瓷、高分子材料、复合材料、功能材料等各种材料中。腐蚀是“静悄悄”地发生在所有的服役材料中的一种不可避免的过程,因此,认识材料腐蚀过程的基本规律和机理非常重要。

材料腐蚀学是一门认识材料腐蚀过程的基本规律和机理的学科,其理论与材料科学、化学、电化学、物理学、表面科学、力学、生物学、环境科学和医学等学科密切相关;其研究手段包括各种现代电化学测试分析设备、先进的材料微观分析设备、现代物理学的物相表征技术和先进的环境因素测量装备等;其防护技术应用范围涉及各种工业领域,以及大气、土壤、水环境甚至太空环境等自然环境。

对材料腐蚀过程的机理和规律的探索是材料腐蚀学科的灵魂。多学科理论的交叉,即材料科学、化学、电化学、物理学、表面科学和环境科学等学科的进一步发展,与渗透促进了材料腐蚀学科基础理论的发展。其另外一个特点是理论与工程实际应用的结合,工程实际应用的需求是其理论研究发展的最大推动力。

由统计与调查结果发现,各工业发达国家的材料腐蚀年损失是国民经济总产值的2%~4%,我国2000年的材料腐蚀总损失是5000亿元人民币。利用材料的环境腐蚀数据和腐蚀规律与机理的研究成果,在设计中指导材料的科学使用,并采取相应的防护措施,有利于节约材料、节省能源消耗。若减少腐蚀经济损失的25%~30%,可对我国产生每年约1000亿元人民币的效益。同时,避免和减少腐蚀事故的发生,可延长设备与构件的使用寿命,有很好的社会效益和经济效益。特别是近20年来我国冶金、化工、能源、交通、造纸等工业的发展,带来了对于自然环境的污染,不仅导致生态环境的破坏,还使材料的腐蚀速率迅速增加,设备、构件、建筑物等的使用寿命大大缩短。我国局部地区雨水pH已降低到3.2,导致普碳钢的腐蚀速率增大5~10倍,混凝土建筑物的腐蚀破坏也大大加速。只有充分认识材料在不同污染自然环境中的腐蚀规律,才能为国家制订材料保护政策和环境污染控制标准提供依据和对策。

因此,发展材料腐蚀与防护学科是国家经济建设和国防建设、科技进步和经济与社会可持续发展的迫切需要。持续深入开展本学科的基础性研究工作,有利于提高我国的材料与基础设施的整体水平,促进我国材料腐蚀基础理论体系和防护技术工程体系的形成与发展,对国家建设、科技进步、技术创新,以及学科的进一步

发展具有重要意义。

1949年后,我国的材料腐蚀理论研究和防护技术受到高度重视并迅速发展。随着经济的高速增长和工业体系的日渐完备,目前,我国有关腐蚀学科理论和各种防护技术的研究成果不但完全可以解决自身出现的各种材料腐蚀问题,而且已经成为世界上该学科的重要组成部分,焕发出朝气蓬勃的活力。我国正逐渐由材料腐蚀研究与防护技术大国向材料腐蚀研究与防护技术强国转变。

值此科学出版社推出《材料腐蚀丛书》之际,本人很高兴以此序抒发感想并表示祝愿与感谢之意:祝愿这套丛书能充分反映我国在材料腐蚀学科基础性研究成果方面的进展与水平;感谢我国材料腐蚀学科研究者的辛勤劳动;感谢科学出版社对材料腐蚀学科的支持。相信随着我国经济水平的日益提高,我国材料腐蚀理论研究和防护技术的发展一定会再上一个新台阶!

曹楚南

中国科学院院士、浙江大学教授

2009年8月28日

前 言

霉菌是形成分枝菌丝真菌的统称,是自然界中一群微小的生物,分布十分广泛,种类繁多,在流动的空气中极易传播,凡是空气可以到达的地方均有霉菌存在,是造成设备腐蚀的一个重要因素。当这些霉菌有适合自身生长的气候环境时就会迅速生长,自然气候中的湿度由地理和气候条件决定,有时也会受到局部环境条件的影响。而实际使用中的各种设备受到的潮湿影响,往往超过自然界中潮湿条件,空气中的孢子一旦落在设备上,会立即萌发出大量菌丝体,如果印刷电路板上附着大量的菌丝,会导致电子元器件的阻抗特性发生很大的改变,严重的可能导致短路。

由于微生物种类复杂多变,基本上所有常用的工程金属材料和合金,包括铁、低碳钢、不锈钢、铝及铝合金、镍及镍合金、铜及铜合金等在海水中都会发生微生物腐蚀。自然环境复杂多变,生物因素难以控制和定量描述,因此建立模拟生物环境的实验室方法来评价材料腐蚀中生物因素的作用,有利于人们很好地理解腐蚀过程,对揭示材料腐蚀的机理具有重要意义。

本系列研究工作是在国家自然科学基金面上项目(51671027、51271032、51131005)、航空科学基金项目(2011ZD74003)和科技部国家科技基础条件平台建设项目(2005DKA10400)的共同资助下完成的,在此一并感谢!

本书系列研究工作在李晓刚教授直接领导下完成,参加本书编写工作的有肖葵研究员、李晓刚教授、董超芳教授、张达威教授、吴俊升研究员和魏丹研究员。感谢邹士文、李慧艳、周菲迟、颜利丹、陈利红等同学认真细致的试验工作。同时感谢杜翠薇教授、高瑾研究员、程学群研究员、卢琳副教授、刘智勇副研究员、汪崧高级工程师、黄运华教授、柳伟研究员等团队同仁的大力支持。感谢易盼、王旭、毛成亮、蒋立、高雄、董鹏飞、胡玉婷、熊睿琳、白子恒等同学的工作。特别感谢李晓刚教授对于本书的出版给予的大力支持,他对全书进行了细致的审核,提出了非常宝贵的意见。

由于受工作和认识的局限,本书难免存在一些不妥之处,希望读者赐教与指正。

作 者

2017年5月

目 录

《材料腐蚀丛书》序

前言

第 1 章 大气环境中金属材料霉菌腐蚀研究进展	1
1.1 霉菌的生存条件	1
1.2 霉菌的金属离子吸附	2
1.3 电场对霉菌的作用	3
1.4 霉菌腐蚀特点与机理	3
1.5 霉菌腐蚀的研究方法	5
1.5.1 电化学研究方法	6
1.5.2 表面表征方法及其应用	8
参考文献	9
第 2 章 铝合金霉菌腐蚀行为与机理	13
2.1 试验方法	13
2.1.1 试验材料	13
2.1.2 试验用菌	14
2.1.3 试验方案	15
2.1.4 分析方法	16
2.2 在霉菌孢子悬浮液环境中的腐蚀行为	17
2.2.1 霉菌在 6061 铝合金表面生长变化规律	17
2.2.2 霉菌作用下 6061 铝合金极化曲线分析	19
2.2.3 霉菌作用下 6061 铝合金交流阻抗分析	20
2.3 6061 铝合金在湿热环境中宛氏拟青霉菌腐蚀行为	23
2.3.1 宛氏拟青霉在 6061 铝合金表面生长微观形貌	23
2.3.2 宛氏拟青霉作用下 6061 铝合金腐蚀产物分析	24
2.3.3 宛氏拟青霉作用下 6061 铝合金腐蚀特征分析	26
2.4 6061 铝合金在湿热环境中黑曲霉腐蚀行为	28
2.4.1 黑曲霉在 6061 铝合金表面生长微观形貌	28
2.4.2 黑曲霉作用下 6061 铝合金腐蚀产物分析	32
2.4.3 黑曲霉作用下 6061 铝合金腐蚀特征分析	34
2.5 6061 铝合金在湿热环境中混合霉菌腐蚀行为	36
2.5.1 混合菌种在 6061 铝合金表面生长微观形貌	36

2.5.2 混合霉菌作用下 6061 铝合金腐蚀产物分析·····	39
2.5.3 混合霉菌作用下 6061 铝合金腐蚀特征分析·····	41
2.6 结论·····	44
参考文献·····	44
第 3 章 钛合金霉菌腐蚀行为与机理 ·····	46
3.1 试验方法·····	46
3.1.1 试验材料·····	46
3.1.2 试验用菌·····	46
3.1.3 试验方案·····	47
3.1.4 分析方法·····	47
3.2 TA1 钛在霉菌孢子悬浮液环境中的腐蚀行为·····	48
3.2.1 霉菌在 TA1 钛表面生长变化规律·····	48
3.2.2 霉菌作用下 TA1 钛极化曲线分析·····	49
3.2.3 霉菌作用下 TA1 钛交流阻抗分析·····	50
3.3 TA1 钛在湿热环境中宛氏拟青霉腐蚀行为·····	53
3.3.1 宛氏拟青霉在 TA1 钛表面生长微观形貌·····	53
3.3.2 宛氏拟青霉作用下 TA1 钛腐蚀产物分析·····	53
3.3.3 宛氏拟青霉作用下 TA1 钛腐蚀特征分析·····	57
3.4 TA1 钛在湿热环境中黑曲霉腐蚀行为·····	59
3.4.1 黑曲霉在 TA1 钛表面生长微观形貌·····	59
3.4.2 黑曲霉作用下 TA1 钛腐蚀产物分析·····	60
3.4.3 黑曲霉作用下 TA1 钛腐蚀特征分析·····	61
3.5 TA1 钛在湿热环境中混合霉菌腐蚀行为·····	63
3.5.1 混合菌种在 TA1 钛表面生长微观形貌·····	63
3.5.2 混合霉菌作用下 TA1 钛腐蚀产物分析·····	63
3.5.3 混合菌种作用下 TA1 钛腐蚀特征结果·····	65
3.6 结论·····	68
参考文献·····	68
第 4 章 不锈钢霉菌腐蚀行为与机理 ·····	69
4.1 试验方法·····	69
4.1.1 试验材料·····	69
4.1.2 试验用菌·····	69
4.1.3 试验方案·····	70
4.1.4 分析方法·····	70
4.2 在霉菌孢子悬浮液环境中的腐蚀行为·····	70

4.2.1	霉菌在 304 不锈钢表面生长变化规律	70
4.2.2	霉菌作用下 304 不锈钢极化曲线分析	72
4.2.3	霉菌作用下 304 不锈钢交流阻抗分析	73
4.3	304 不锈钢在湿热环境中宛氏拟青霉腐蚀行为	76
4.3.1	宛氏拟青霉在 304 不锈钢表面生长微观形貌	76
4.3.2	宛氏拟青霉作用下 304 不锈钢腐蚀产物分析	77
4.3.3	宛氏拟青霉作用下 304 不锈钢腐蚀特征分析	80
4.4	304 不锈钢在湿热环境中黑曲霉腐蚀行为	83
4.4.1	黑曲霉在 304 不锈钢表面生长微观形貌	83
4.4.2	黑曲霉作用下 304 不锈钢腐蚀产物分析	83
4.4.3	黑曲霉作用下 304 不锈钢腐蚀特征分析	85
4.5	304 不锈钢在湿热环境中混合霉菌腐蚀行为	87
4.5.1	混合霉菌在 304 不锈钢表面生长微观形貌	87
4.5.2	混合霉菌作用下 304 不锈钢腐蚀产物分析	88
4.5.3	混合霉菌作用下 304 不锈钢腐蚀特征分析	90
4.6	结论	92
	参考文献	92
第 5 章	超高强度钢霉菌腐蚀行为与机理	93
5.1	试验方法	93
5.1.1	试验材料	93
5.1.2	试验用菌	94
5.1.3	试验方案	94
5.1.4	分析方法	94
5.2	超高强度钢在湿热环境中单一霉菌腐蚀行为	94
5.2.1	单一霉菌在超高强度钢表面生长变化规律	94
5.2.2	单一霉菌作用下超高强度钢腐蚀产物分析	96
5.2.3	单一霉菌作用下超高强度钢腐蚀特征分析	97
5.3	超高强度钢在湿热环境中混合霉菌腐蚀行为	98
5.3.1	混合霉菌在超高强度钢表面生长变化规律	98
5.3.2	混合霉菌作用下超高强度钢腐蚀产物分析	101
5.3.3	混合霉菌作用下超高强度钢腐蚀特征分析	103
5.4	结论	105
	参考文献	106
第 6 章	印制电路板霉菌腐蚀行为与机理	108
6.1	试验方法	109

6.1.1 试验材料 109

6.1.2 试验用菌 109

6.1.3 试验方案 109

6.1.4 分析方法 109

6.2 PCB-Cu 霉菌作用下腐蚀行为 110

6.2.1 霉菌在 PCB-Cu 表面生长微观形貌 110

6.2.2 霉菌作用下 PCB-Cu 腐蚀产物分析 111

6.2.3 霉菌作用下 PCB-Cu 腐蚀特征分析 113

6.3 PCB-ImAg 霉菌腐蚀行为 115

6.3.1 霉菌在 PCB-ImAg 表面生长微观形貌 115

6.3.2 霉菌作用下 PCB-ImAg 腐蚀产物分析 115

6.3.3 霉菌作用下 PCB-ImAg 腐蚀特征分析 117

6.4 PCB-ENIG 霉菌腐蚀行为 118

6.4.1 霉菌在 PCB-ENIG 表面生长微观形貌 118

6.4.2 霉菌作用下 PCB-ENIG 腐蚀产物分析 119

6.4.3 霉菌作用下 PCB-ENIG 腐蚀特征分析 121

6.5 PCB-HASL 霉菌腐蚀行为 122

6.5.1 霉菌在 PCB-HASL 表面生长微观形貌 122

6.5.2 霉菌作用下 PCB-HASL 腐蚀产物分析 123

6.5.3 霉菌作用下 PCB-HASL 腐蚀特征分析 124

6.6 结论 126

参考文献..... 127

第 1 章 大气环境中金属材料霉菌腐蚀研究进展

研究表明,几乎所有常用材料,如铁、钢、不锈钢、铝及其合金、铜及其合金、镍及其合金、钛及其合金、非金属材料(有机材料和无机材料)都会发生微生物腐蚀。微生物极其喜欢在温暖潮湿环境下生长繁殖,约 20% 的腐蚀损失是由微生物引起的。微生物腐蚀(microbiologically influenced corrosion, MIC)主要是指由于微生物的存在及其生命活动所引起的金属及其合金的腐蚀现象。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^[1]。微生物种类繁多,包括细菌、霉菌、单细胞藻类及原生动物等^[2]。早在 20 世纪 60 年代,微生物就开始被人们认识了,但那时对微生物腐蚀失效的认识只是局限于表面。80 年代中期,随着科研技术的发展,使得研究微生物腐蚀的机理成为可能。1892 年 Garrett 发表了第一篇关于微生物腐蚀的报道。1934 年荷兰学者屈尔等提出硫酸盐还原菌参与金属腐蚀中阴极氢去极化的理论。据悉,全世界每年因微生物腐蚀造成的直接损失高达上百亿元^[3]。霉菌腐蚀是微生物腐蚀的一种,霉菌的破坏作用会随着温度和湿度的变化而变化,据程丛高^[4]的报道,霉菌在设备上生长时,其代谢产生的酸性物质会腐蚀设备中的金属部分,同时其生长过程中形成原电池以及其去极化作用将促进金属的腐蚀,导致设备损坏。霉菌对设备的损害机理主要分为直接和间接两种:①直接破坏。不抗霉材料会被霉菌分解并作为养分吸收利用,从而导致材料的物理性能明显恶化。这类材料主要包括含有天然材料的植物纤维材料,以动植物为基的胶黏剂、润滑油等,以及合成材料中的聚乙烯组分等。②间接破坏。生长于表面污垢上的霉菌侵蚀基底材料,这些表面污垢可能是在制造或使用时累积到设备上的。

1.1 霉菌的生存条件

水、碳源、氮源和某些矿物质是微生物生长所必需的营养物质。水在微生物的生命代谢活动中起到非常重要的作用,微生物所需要的营养物质必须以液体状态被菌所吸收,并且许多生化反应也需要有水,所以水是微生物生长最重要的物质之一。碳源和氮源也是微生物维持生命活动的必需物质,微生物可以利用氮源合成所需的氨基酸。某些盐类也是微生物生长所需要的,如含有钠、钾、镁、铁等的化合物。盐类可以用来合成菌体的成分、调节渗透压以及用来维持酶的活性。

同样,霉菌生长所必需的元素有:碳素营养、氮素营养、无机盐营养以及维生素

和生长因子等。霉菌细胞干重的一半是由碳组成的,主要的碳源有:小分子的糖、有机酸、蛋白质、脂质等。这些碳源为霉菌的生命代谢活动提供了两种基本的功能:①为构成细胞关键组分的合成提供了所需碳素;②碳源的氧化过程为霉菌的生命代谢活动提供了能源。氮源也是霉菌生命代谢活动所不可缺少的,氮源的作用主要是合成氨基酸、蛋白质、核酸以及各种维生素等细胞组分。主要的氮源包括:分子氮、硝酸盐、亚硝酸盐、氨以及有机氮化物等。霉菌生长代谢活动中,某些无机元素对其起到了很好的促进作用,但是霉菌生长代谢所需的无机元素是非常低的,一般只需要几百毫克每升。这些无机元素的主要功能是构成细胞的主要成分,作为酶的组成成分并维持酶的活性,调节细胞的氧化还原电位、渗透压等。霉菌的生长也需要一些少量的维生素和生长因子等有机物质。

霉菌的生长除了需要一定的营养物质外,还需要适宜的温度、湿度和 pH 等条件。合适的环境可以维持霉菌长时间的营养生长,但是生长环境的改变以及营养物质的匮乏等条件都会抑制霉菌的生长,霉菌在这种环境下会以休眠的状态生存,直到再遇到适宜的生长条件。对于霉菌来说,霉菌腐蚀也与温度、湿度有着不可分割的关系,它作为霉菌生长的必要条件,几乎所有的霉菌生长都需要有适应于自身的温度和湿度条件。例如,湿度太小,将大大抑制霉菌的生长,材料表面受潮之后长霉,在长霉期间,霉菌将会分解这些材料,加速腐蚀^[5]。侯海峰等^[6]研究了温度和湿度对黄绿青霉菌(PCV)生长的影响,结果表明,温度从 10℃、20℃到 30℃,PCV 生长情况逐步好转,湿度从 40%、60%升高到 80%,PCV 生长情况逐步好转,说明在一定的温度和湿度范围内,温度和湿度的提高有利于黄绿青霉菌的生长。据龙泉芝等^[7]的报道,温度、pH、Fe³⁺ 质量浓度等主要环境因素对枝孢霉菌的生长将会造成影响,经过生长特性试验得出,枝孢霉菌在高温和低温时几乎停滞生长,高温对霉菌的抑制作用更加明显;最宜生长的 pH 为 9,且 Fe³⁺ 可以促进枝孢霉菌生长。

1.2 霉菌的金属离子吸附

不少重金属是霉菌生长的必需元素,如锌、锰、铜、钨、镍、镁、铁等^[8]。这些金属元素对霉菌的生长代谢可以起到非常重要的作用,如镁、铁元素是细胞内成分必不可少的元素;Cu²⁺、Mn²⁺和 Zn²⁺等可以作为酶的激活剂;而钴和钼则是细胞内特殊分子结构的成分;同时金属元素还可以维持渗透压和调节 pH。虽然这些金属元素是霉菌正常生长所必需的元素,但是当金属元素在霉菌体内浓度过高时,使霉菌的生存微环境丧失、破坏细胞合成酶的活性,从而造成微生物大量死亡^[9,10]。

有研究表明,铜和铜的氧化物、银和银的氧化物具有很强的杀菌性,但是由于霉菌在遇到对生长不利的环境时,仍然可以生存,通过生物转化作用或生理代谢活

动实现对重金属的解毒作用,或者使金属由高毒状态转变为低毒状态。如有些腐木霉菌的代谢产物中含有柠檬酸,而柠檬酸是一种有效的金属螯合剂,而金属离子则与草酸形成不溶的沉淀^[11,12]。具体的解毒方式有:胞内积累解毒、胞外络合作用解毒、金属离子运输机制解毒等^[13-15]。通过以上描述可知,金属离子和霉菌之间具有相互作用,即霉菌会引起金属材料的腐蚀。

1.3 电场对霉菌的作用

电场对微生物的生长具有极其重要的作用,在微生物生长过程中施加适当大小的电场,会有利于微生物的生长代谢,而当电场强度过大时则对微生物的生命代谢活动产生不利影响。目前关于电场对细菌的作用的研究比较多,而电场对霉菌的研究则比较少。

电场对微生物的生长代谢活动既具有促进作用又具有抑制作用。目前研究认为电场的杀菌机制主要是使微生物的细胞膜被击穿,从而导致微生物死亡;但是有研究表明,在电极放电过程中,某些化学活性物质会释放出来(如过氧化氢, H_2O_2),从而起到杀菌作用^[16]。宋波^[17]发现,外加电场的刺激能显著促进酵母细胞的酒精量,同时还能促进一些反硝化细菌的生长。有研究发现,电场作用后死亡的酵母菌表面出现凹陷,胞内物质外渗,即细胞出现了电穿孔现象^[18]。李金洋等^[19]研究了外加直流电场对微生物的影响,发现较低的电场强度可以促进微生物的生长成膜,且微生物在负电场作用下可以更好地生长,而较高的电场则不利于微生物的生长成膜。马显光等^[20]发现,适当的低频电场刺激可以促进奇异变形杆菌和绿脓杆菌的复苏、繁殖和生长。并且有研究表明,高频电场会产生热效应,而微生物可能因热效应而死亡,适当的低频电场对微生物的生长是有利的^[21]。Sharma 等^[22]的研究表明,适宜的脉冲电场强度和适宜的温度条件下,可以大大减少细菌的含量。Nezammahalleh 等^[23]发现温和的静电场可以增强小球藻的膜透性,从而刺激小球藻的生长。Zituni 等^[24]研究了低电流电场对金黄色酿脓葡萄球菌和大肠杆菌的影响,发现低电流电场使金黄色葡萄球菌的数量降低,但是对大肠杆菌的存活率却影响不大。

1.4 霉菌腐蚀特点与机理

微生物通过自身的生命活动可以使原本稳定的金属表面变得不稳定,还会促进离子的渗透。微生物的存在直接或者间接地影响金属的腐蚀过程,主要表现为三种方式:①微生物附着在金属上可以改变周围的环境条件,如 pH、氧含量、盐含量等,从而改变金属腐蚀过程;②微生物新陈代谢影响金属/溶液界面的腐蚀反应

过程;③微生物的代谢产物可以促进或者抑制腐蚀过程。目前,主要有以下几种理论:

(1) 阴极去极化理论。1934年,荷兰学者 von Wlzoge Kühr 和 van der Vlugt 提出的阴极去极化理论是目前最主要的微生物腐蚀机理。在后续的研究中又陆续发现了不少新的去极化作用机制,如 H_2S 、 FeS 和磷化物等,不断充实了去极化理论。

(2) 局部电池作用机理。生物膜通过好氧呼吸作用或通过物理阻挡作用能够改变金属表面的氧含量,局部会形成低氧区,使金属表面形成氧浓差电池,这种环境是比较适合厌氧菌生长和繁殖的,进而加剧金属材料腐蚀。

(3) 代谢产物腐蚀机理。微生物产生的代谢产物中含有氨基酸、羧基、不饱和脂肪酸等,降低了腐蚀环境的 pH,从而增强了腐蚀活性;生物膜也可以生成抑菌素和缓蚀剂来抑制金属的腐蚀。

(4) 微生物电子传递腐蚀机理。目前,许多学者从生物膜和生物电子传递方面着手,发现微生物可以利用电子进行代谢活动,从而腐蚀金属;生物膜在缺少碳源时,会直接将金属作为电子供体,获取能量;并且微生物代谢活动会利用适量的金属离子^[25,26]。

目前国内外对微生物腐蚀的作用及腐蚀机理已有一定的研究,但是主要集中在对细菌所造成的微生物腐蚀的研究,对霉菌的腐蚀研究则较少。Juzeliūnas 等^[27]的研究表明,黑曲霉可以加速锌的腐蚀而抑制铝的腐蚀,而铝表面发生钝化现象,对基底保护作用加强,对黑曲霉的抗性增强。Lugauskas 等^[28]发现有丝分裂孢子霉菌在污染环境下对锌聚合物涂层具有很强的破坏性。de Moura Rovetta 等^[29]研究发现,等离子体氮碳共渗 4340 钢可以有效抵抗 *Penicillium candidum* fungus 的腐蚀性。李慧艳等^[30]选取 Aermet100 钢、300M 钢和超高强不锈钢三种超强钢为代表,通过扫描电镜结合能谱分析观察它们在绳状宛氏拟青霉、黄曲霉和杂色曲霉三种单一菌种中的腐蚀形貌进行观察分析。结果表明,三种超高强钢试样表面均发生了一定的腐蚀,其中,杂色曲霉引起的腐蚀比较严重,同时,杂色曲霉对 Aermet100 钢、300M 钢的腐蚀行为有一定促进作用。李松梅等^[31]采用动电位扫描法、电化学交流阻抗法和表面分析方法研究了假单胞菌的加入对 A3 钢在枝孢霉菌溶液中腐蚀行为的影响。研究发现,假单胞菌的存在会影响 A3 钢在枝孢霉菌体系中阳极的反应过程,在假单胞菌与枝孢霉菌混合菌体系中 A3 钢的自腐蚀电流小于枝孢霉菌单种菌体系,A3 钢的腐蚀速率减小;随着浸泡时间延长,可以发现假单胞菌的存在抑制了枝孢霉菌对 A3 钢的腐蚀。对试样进行表面分析发现,A3 钢在枝孢霉菌和混合菌体系中均发生了点蚀,前者点蚀坑大而深,后者相对小而浅。邹士文等^[32-34]研究了五种霉菌组成的混合菌种对裸铜电路板(PCB-Cu)、无电镀镍金处理电路板(PCB-ENIG)、化学浸银电路板(PCB-ImAg)以及无

铅喷锡电路板(PCB-HASL)的腐蚀作用,发现在 PCB-Cu 上的有菌区域贫氧,与周围区域构成氧浓差电池,从而抑制腐蚀过程;在 PCB-ENIG 上的菌种则促进了微孔腐蚀的发生和发展,造成试样严重腐蚀;在 PCB-ImAg 试样上的菌落区域作为阳极发生腐蚀;在 PCB-HASL 试样上的菌落区域作为阴极而受到保护。梁子原等^[35]分别研究了霉菌对四种材料——不锈钢、黄铜 H26、硬铝 LY11 和氧化膜铝合金腐蚀作用的行为与机理,分析得出在试验中,由于培养液的营养贫乏,而使霉菌大量附着在金属表面,从而造成金属表面的氧分布不均,加之霉菌大量消耗氧,使得氧浓度的差异更为显著,结果导致金属表面的氧浓差电池腐蚀产生,进而影响了金属的腐蚀。

Souza 等^[36]研究了白色念珠菌的生长对钛的影响,发现经过 216h 的生长,钛表面出现了腐蚀的现象,这是由于白色念珠菌吸附在钛表面产生生物膜,并且由于白色念珠菌的生长代谢活动可以降低介质的 pH,从而加速了金属钛的腐蚀。Juzeliūnas 等^[27]研究了黑曲霉对锌和铝的腐蚀作用,发现黑曲霉可以加速锌的腐蚀,但是对铝的腐蚀却起到抑制作用。陈丹明等^[37]发现,霉菌导致涂层的表面粗糙度增加,表面缺陷增多,降低了涂层的防护性能。同样,霉菌产酸腐蚀也是霉菌造成金属腐蚀的一个方面。Jones 等早在 1965 年从霉菌经 12h 培养后的周围环境中分析出 20 多种氨基酸和氨基酸衍生物。王蕾等^[38]研究了黑曲霉对 AZ31B 镁合金试样的腐蚀作用,发现仅仅浸泡 2h 后试样表面便有菌丝附着,且菌丝多分布在点蚀坑里,这是由于菌体需要金属离子为其提供能量,并且菌丝附着部位金属电位较高,与周围金属表面产生电位差,加剧了点蚀的萌生和扩展;黑曲霉菌通过新陈代谢产生有机酸,降低了附着区域的 pH,从而加剧了附着区域的腐蚀。Dai 等^[39]研究了黑曲霉对 2024 铝合金的腐蚀机理,发现黑曲霉在该试验环境下产生含草酸的代谢产物,从而降低了环境的 pH,加速了金属的腐蚀,黑曲霉主要造成 2024 铝合金的点蚀现象的产生以及点蚀坑直径的扩展。Li 等^[40]的研究表明,霉菌群体在铜试样上可以产生比较致密且厚实的生物膜,生物膜阻挡了腐蚀性粒子对基底铜的侵蚀,降低了铜的腐蚀倾向。

综合以上分析,可以得出霉菌对金属的腐蚀作用的机理主要有:①氧浓差电池机理。菌丝在金属表面附着使菌丝生命代谢活动耗氧,造成菌丝附着区域成为低氧区,与周围形成氧浓差电池,而抑制了局部区域的腐蚀。②代谢产物腐蚀机理。菌体的代谢产物中含有氨基酸、羧基、不饱和脂肪酸等,降低了腐蚀环境的 pH,从而增强了腐蚀活性。③生物膜保护机制。微生物膜可建立屏蔽层阻碍金属/溶液界面粒子的传质过程。

1.5 霉菌腐蚀的研究方法

霉菌腐蚀过程总的来说是一个电化学过程,所以电化学技术可以用来研究微

生物腐蚀,它包括实验室内对微生物腐蚀机理的研究和现场微生物腐蚀的检测。应用于微生物腐蚀研究的电化学方法主要有:腐蚀电位测量、极化曲线技术、交流阻抗技术、电化学噪声、电化学石英晶体微电平和微电极技术等。除了电化学的研究方法之外,同时也可以借助一些物理方法来研究微生物腐蚀行为。McLean等^[41]指出,现在的许多方法不能对微生物代谢物进行无损研究,他们将核磁共振成像技术和激光共聚焦扫描显微镜结合起来使用,观察微生物的二维/三维结构以及微生物的代谢情况。目前主要的研究方法有:宏观电化学方法与微观电化学方法相结合,激光共聚焦显微镜、红外光谱、基因分析技术综合使用。未来的发展趋势将更着重于微观机理的研究,综合利用先进的技术来进一步揭示微生物腐蚀的微观机制。

1.5.1 电化学研究方法

1) 扫描开尔文探针(SKIP)测量技术

开尔文探针是一种无接触、无破坏性的仪器,可以用于测量导电的、半导电的或涂覆的材料样品与探针之间的功函差。这种技术是用一个振动电容探针来工作的,通过调节一个外加的前级电压,可以测量出样品表面和扫描探针的参比针尖之间的功函差。由功函差可以求得金属电极的腐蚀电位,也可以通过开尔文探针测量的结果比较腐蚀电位的变化情况。SKIP技术的主要优点在于可以原位非接触、无损伤检测金属或半导体表面的电位分布,给出体系的微区变化信息,对界面状态微小变化极为敏感。它可以在腐蚀发生的初始阶段检测到腐蚀发生的位置和状况。该技术还可以与其他各种电化学及表面分析技术联用,为金属表面状态研究提供丰富的信息。

金属在空气中的腐蚀电位 E_{corr} 与 SKIP 测试得到的开尔文电位 E_{KP} 之间存在关系:

$$E_{\text{corr}} = \left(\frac{W_{\text{ref}}}{F} - \frac{E_{\text{ref}}}{2} \right) + E_{\text{KP}} \quad (1.1)$$

式中, W_{ref} 为电极的功函数; F 为法拉第常数; $E_{\text{ref}}/2$ 为参比电极的半电池电势,参比电极为振动探针。因此对于测量体系, W_{ref} 和 $E_{\text{ref}}/2$ 为常数,工作电极在空气中的腐蚀电位 E_{corr} 与开尔文电位 E_{KP} 成正比, E_{KP} 的变化规律反映金属在空气中的腐蚀行为规律。

有学者^[42]利用 SKIP 技术分析了霉菌对化学浸银 PCB 腐蚀行为的影响。分析表明,随着时间延长,PCB 表面电位整体升高,菌落覆盖区域相对于其他区域为阳极,优先发生腐蚀,随着时间的延长,腐蚀产物面积逐渐扩大。

2) 极化曲线技术

极化曲线是微生物腐蚀研究中的一种常规技术。极化曲线技术可以控制扫描