

# 紫铜在海洋微生物作用下的电化学腐蚀行为

## Electrochemical Corrosion Behavior of Copper in Marine Microbial Medium

陈海燕<sup>1</sup>, 林振龙<sup>1</sup>, 陈丕茂<sup>2</sup>, 秦传新<sup>2</sup>, 唐振朝<sup>2</sup>, 余 景<sup>2</sup>

(1 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006;

2 中国水产科学研究院 南海水产研究所, 广州 510300)

CHEN Hai-yan<sup>1</sup>, LIN Zhen-long<sup>1</sup>, CHEN Pi-mao<sup>2</sup>,

QIN Chuan-xin<sup>2</sup>, TANG Zhen-zhao<sup>2</sup>, YU Jing<sup>2</sup>

(1 School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2 South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

**摘要:** 采用开路电位、电化学极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)研究了紫铜在海水盐度和微生物影响下的腐蚀行为。结果表明, 无菌介质条件下, 随着介质盐度的增加, 紫铜的开路电位负移, 使得腐蚀倾向与腐蚀率变大。扫描电子显微镜(SEM)形貌分析表明在紫铜上附着的海洋微生物以杆状细菌为主, 咸淡水中的细菌附着量比海水的大, 导致紫铜在盐度不高的咸淡水耐蚀性能下降。EIS结果表明在海洋微生物作用下紫铜的交流阻抗模值减少, 降低了紫铜的极化电阻和表面膜的电阻, 从而加速了紫铜的腐蚀进程。

**关键词:** 紫铜; 微生物腐蚀; 电化学阻抗谱; 海水; 咸淡水

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.07.005

**中图分类号:** TG174.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2014)07-0022-06

**Abstract:** 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 show that in the sterile medium, the pure copper has more opportunity to corrode with the increase of salinity, because of the moving of the open-circuit potential towards negative direction. Scanning electron microscopy (SEM) reveals that the microbe adhesions on the copper mainly pole shape bacteria. The speed of corrosion in estuary water further increases with the microbe adhesions on the copper are higher in estuary water than in seawater. EIS results reveal that the transfer resistance and passive film resistance decrease with bacteria in estuary water and seawater. It indicate that the adhesion of marine microorganism accelerate the corrosion progress of pure copper.

**Key words:** pure copper; microbiologically influenced corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; seawater; estuary water

铜及其合金具有良好导电导热、耐磨、易于加工成型和耐腐蚀性能好等优点, 被广泛应用于海洋开发领域, 如船舶的海水管路、滨海电厂的海水热交换和人工鱼礁等<sup>[1-3]</sup>。然而由于海水是一个极端复杂的环境, 除了含有大量的腐蚀性氯离子, 还有多种微生物和宏观生物。事实证明, 铜及其合金虽然短期的实验中表现良好的耐腐蚀性<sup>[4-6]</sup>, 但在实际使用时往往出现早期失效的现象, 虽然铜和其合金由于表面可形成有毒溶液的薄层, 使得铜和铜合金材料有一定的防止海洋生物污损能力, 但铜和铜合金本身对微生物腐蚀仍然

是敏感的, 在核电站的冷却水等系统中, 曾遇到一些由于微生物活动影响而发生的铜合金的孔蚀、和应力腐蚀破裂的事例<sup>[7,8]</sup>。

与碳钢和不锈钢相比<sup>[9-12]</sup>, 目前有关铜和铜合金的微生物腐蚀的文献报道较少<sup>[13]</sup>。本工作在实验室中对海洋微生物进行培养, 采用紫铜的开路电位分析、极化曲线和交流阻抗技术等电化学方法, 研究了在海洋微生物作用下铜的腐蚀行为和腐蚀机制, 为建立合理有效的防治微生物腐蚀的系统方法提供科学依据。

1 实验

1.1 实验材料

退火态紫铜 T2,其主要成分见表 1。盐度为 30.26 的海水(取自广东惠州大亚湾,含氧量为 0.4%,体积分数,下同)、盐度为 18.43 的咸淡水(取自广东柘林湾,含氧量为 2%)。

表 1 紫铜 T2 的化学成分(质量分数/%)  
Table 1 Chemical composition of T2 type copper  
( mass fraictiom/%)

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

1.2 实验方法

1.2.1 试样制备

铜板切割成尺寸为 10mm×10mm 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℃保温 1h,水冷,再在 200℃回火 30min,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

培养基按如下组成配置:胰蛋白胨 10g/L;蛋白胨 5g/L;酵母粉 1g/L,用氢氧化钠溶液调节 pH 值为 7.0±0.2。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 120℃高压蒸汽杀菌器灭菌,有菌培养是将海水菌种和灭菌培养基以 1:10(体积比)混合,无菌培养是将灭菌海水和灭菌培养基以 1:10(体积比)混合,有菌培养则放入恒温振荡器中进行培养,每隔 4h 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,丙酮去除,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的形态和分布进行观察。

1.2.4 电化学测试

将腐蚀介质(包括海水和咸淡水)分成两组进行电化学实验,一组在恒温振荡器中培养了 30h 后的有菌介质中;另一组在紫外灯杀菌后的无菌介质。(1)开路电位:采用 UJ25 型直流高电势电位差计测量材料的开路电位,参比电极为饱和甘汞电极,测得的电极电位

值均为相对饱和甘汞电极电位(SCE)(下同)。(2)阳极极化曲线和交流阻抗:为研究试样在不同的腐蚀介质的腐蚀行为,用稳态恒电位法测定阳极极化曲线。实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,扫描速率为 40mV/min。

1.2.5 腐蚀率

在室温下将各种材料分别放入各腐蚀介质中浸泡 100 天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。

2 实验结果与分析

2.1 微生物生长规律和附着形貌

细菌的生长规律分为 4 个周期:迟缓期、对数生长期、稳定生长期和衰亡期。图 1 为大亚湾海水和柘林湾咸淡水的细菌生长曲线,从图 1 中可看出,曲线 1 为海水中的细菌生长规律,海水中的细菌在 0~8h 内处于生长迟缓期;8~16h 细菌数量激增,几乎成对数增长,这就是细菌的对数生长区;在 16~30h,因为细菌的大量繁殖,细菌基本达到一个平衡状态,细菌死亡率跟出生率基本一样,细菌的数量从开始培养到 30h 后细菌数量达到最大值;35h 后,由于培养基中营养不足,死亡的细菌多于新增的细菌,所以细菌总数急剧下降,这段时间叫衰亡期。曲线 2 为咸淡水中的细菌生长曲线,与海水中的细菌相比,缓慢区域内细菌数量增长速率较为缓慢,13~23h 后,增长速度激增,细菌大量繁殖,但是大量繁殖会造成培养基成分不足以提供细菌增长的环境,所以在 24h 后出现增长速率减缓的趋势,28h 后细菌数量基本不变,42h 后咸淡水细菌进入衰亡期。

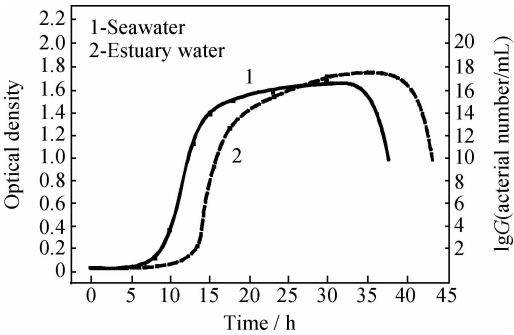


图 1 海水和咸淡水中细菌生长曲线  
Fig.1 Growth curves of the bacteria in seawater and estuary water

图 2 为分别浸泡在海水带菌和咸淡水带菌体系中 30h 后,紫铜微生物的附着微观形貌。从图 2(a)看出,有少量的半透杆状细菌附着在铜板表面,材料表面分布

着大量杆状的微小凹坑,这是由于紫铜表面形成生物膜疏松且不连续,造成细菌脱落后留在膜层表面形成了坑洞。图 2(b)中可观察到铜板表面形成了连续均

匀的生物膜,膜层表面能观察到明显的微弯杆状微生物菌落,各种杆菌的大小、长短、弯度、粗细差异较小,大多数杆菌大小为长  $2\sim5\mu\text{m}$ ,宽  $0.3\sim1\mu\text{m}$ 。

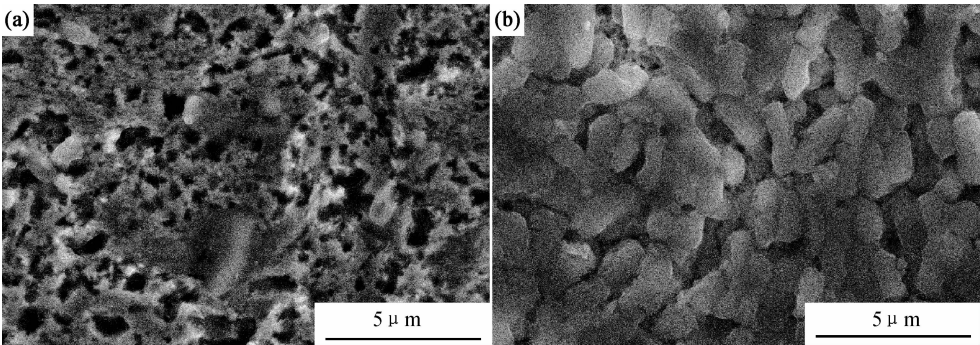


图 2 铜板上的附着的微生物形貌 (a)海水;(b)咸淡水

Fig. 2 SEM of the microbe adhesions on the copper (a)seawater;(b)estuary water

2.2 开路电位

将紫铜试样分别放入海水有菌培养基、无菌培养基和咸淡水有菌培养基、无菌培养基四种介质中,开路电位曲线如图 3 所示,图中 4 种介质条件下铜电极的自腐蚀电位随着时间的增加呈现负移趋势,表明紫铜在富集氯离子的海水或咸淡水介质中不能形成致密的钝化膜。对比曲线 1 和曲线 3 可以看出,在无菌条件下,铜电极在海水的开路电位比咸淡水低,说明随着介质海水盐度的提高,紫铜发生电化学腐蚀的可能性增大。但在有菌条件下,在咸淡水的开路电位远远小于海水的开路电位,这是因为在咸淡水环境中,大量细菌吸附在试样表面,由于新陈代谢等复杂的生命活动形成的某些特殊物质,使得紫铜在盐度较小的情况发生腐蚀倾向增大。

2.3 阳极极化曲线

紫铜电极在有菌和无菌介质中的阳极极化曲线如图 4 所示,可见电极在 4 种介质中的极化曲线形状基本一致:都经过活化区、活化钝化过渡区、钝化区和过钝化区。由图 4(a)中的海水极化曲线中可以看出紫

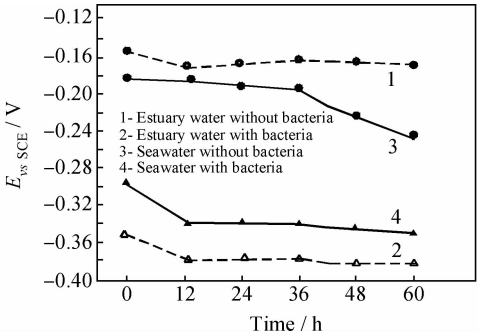


图 3 铜电极开路电位随时间变化曲线

Fig. 3 Open circuit potential curves of copper

铜在有菌海水的开路电位较负,腐蚀电流密度较大,反映了微生物的存在对紫铜的腐蚀起到了促进作用。对比图 4(b)中的两条曲线,可看出,紫铜在有菌的咸淡水中自腐蚀电位很小,表明紫铜在有菌的咸淡水中发生腐蚀的可能性较大,这与开路电位结果一致。这表明不管是海水还是咸淡水,微生物附着和繁殖加速了紫铜的腐蚀,降低了其在海洋环境中的耐蚀性。

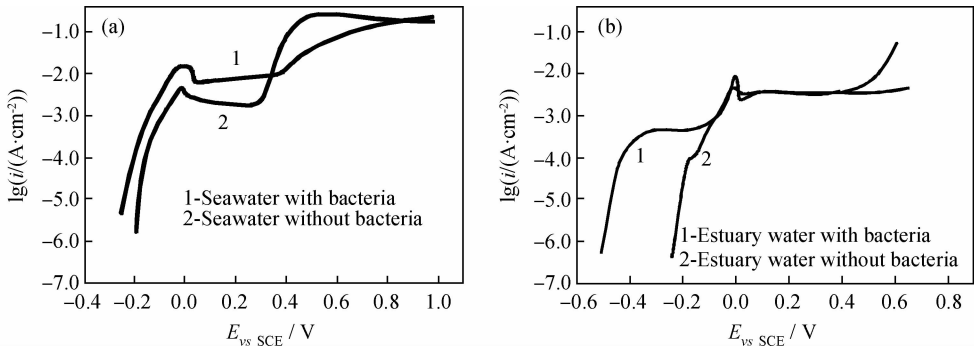


图 4 紫铜电极在介质中的阳极极化曲线 (a)海水;(b)咸淡水

Fig. 4 Anode polarization curves of the copper (a)seawater;(b)estuary water

2.4 自然腐蚀

紫铜分别在不同盐度的有菌介质和无菌介质中自然腐蚀 100 天后,腐蚀率结果如表 2 所示。

表 2 紫铜在各介质的腐蚀率

Table 2 Corrosion rate of the copper sample in different mediums				
Water salinity	30. 26	30. 26	18. 43	18. 43
Mediums	Without bacteria	With bacteria	Without bacteria	With bacteria
Corrosion rate/(mm · a <sup>-1</sup> )	0. 37	1. 21	0. 11	1. 222

从表 2 可看出无菌条件下,紫铜在盐度为 18.43

的咸淡水的腐蚀率较小,随着介质盐度的增加,紫铜的腐蚀率也会增加,因此无菌海水的侵蚀性比无菌咸淡水的大。相同盐度的条件下,细菌明显加剧紫铜的腐蚀。但紫铜在有菌海水和有菌咸淡水中的腐蚀率非常接近,这是可能是在咸淡水中铜板表面吸附着较多的微生物菌落造成的。

2.5 电化学阻抗谱

EIS 的测量进一步揭示紫铜微生物腐蚀的电化学机制<sup>[13]</sup>,输入的正弦波电流扰动信号频率范围为  $3 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$  Hz,振幅设为 5mV,测试温度为 25℃。紫铜在无菌和有菌的介质(包括海水和咸淡水)中浸泡 30h 后的阻抗图如图 5 所示。

采用 ZSIMPWIN 软件对紫铜体系的阻抗谱进行

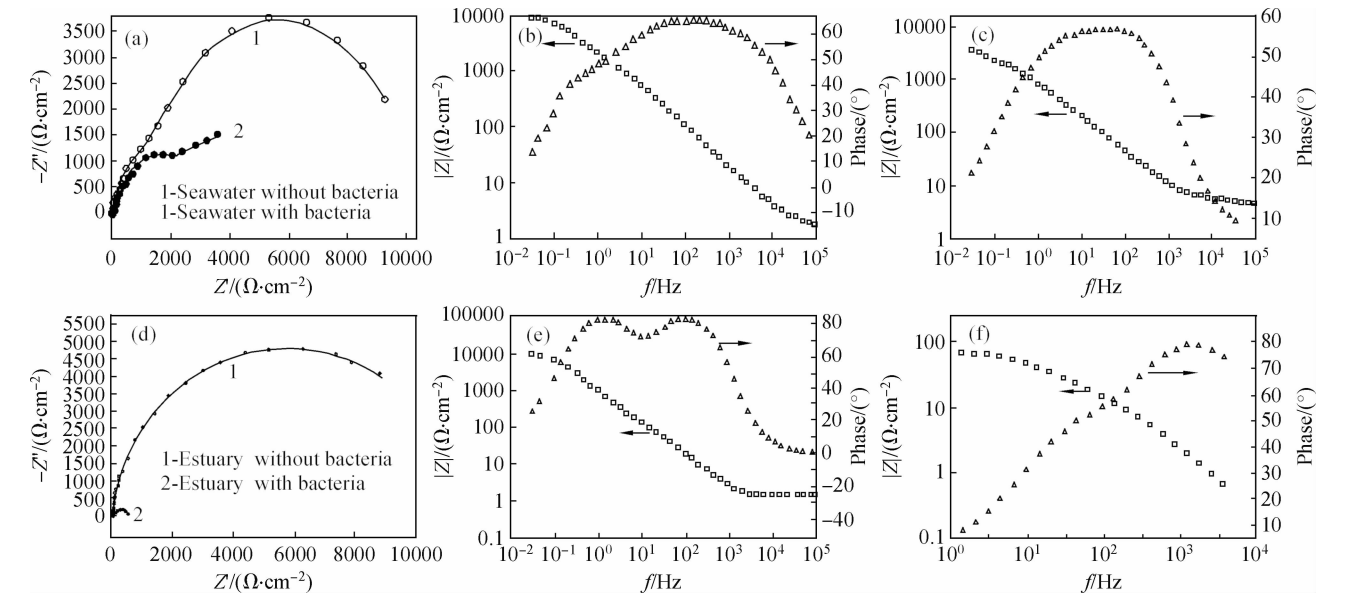


图 5 紫铜浸泡在各介质中 30h 后的电化学阻抗谱  
(a)海水 Nyquist;(b)无菌海水 Bode;(c)有菌海水 Bode;(d)咸淡水 Nyquist;(e)无菌咸淡水 Bode;(f)有菌咸淡水 Bode

Fig. 5 EIS diagrams of copper after 30h of immersion in different mediums (a)Nyquist diagrams in seawater;

(b)Bode diagrams in seawater without bacteria;(c)Bode diagrams in seawater with bacteria;(d)Nyquist diagrams in estuary water

(e)Bode diagrams in estuary water without bacteria;(f)Bode diagrams in estuary water with bacteria

拟合,可得出最佳等效电路如图 6,图中  $R_s$  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; $R_i$  为铜表面膜层的电阻; $Q_i$  为铜表面膜层的常相位角元件; $C_i$  为铜表面膜层电容; $R_p$  为极化电阻; $C_p$  为双电层电容; $Q_p$  为双电层的常相位角元件; $Z_w$  为由扩散过程引起的法拉第阻抗。图 6 中所示的等效电路各参数的拟合值如表 3 所示。

图 5(a)~(c)为紫铜分别在无菌海水和有菌海水中浸泡 30h 后的阻抗谱。从图 5(a)可看出紫铜有菌海水中的容抗弧半径小于在无菌海水的,说明细菌的存在降低紫铜在海水的阻抗模值;而且有菌海水的

紫铜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。由图 5(b)和图 5(c)的波特图中的相位角  $\varphi$ -频率  $f$  曲线可知,紫铜在有菌海水和无菌海水浸泡 30h 都只有一个时间常数。在盐度较高的海水中的无菌条件下,从表 3 的元件参数可知紫铜极表面膜的  $R_i$  电阻很大( $4412\Omega/\text{cm}^2$ ),说明试样表面形成了较为完整的阻挡膜,对基体起到了保护作用;同时极化电阻  $R_p$  也较大( $6188\Omega/\text{cm}^2$ ),表明在腐蚀过程中铜发生溶解反应受到的阻滞也较大。当海水中富集细菌时,由于细菌生命活动造成铜极表面膜发生局部溶解或破

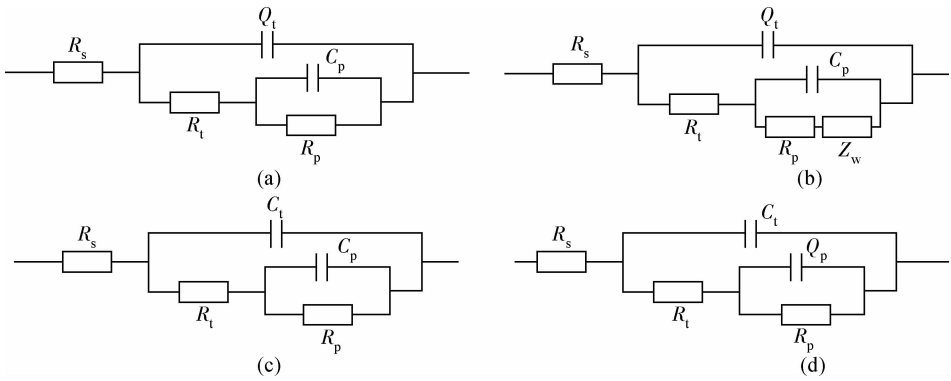


图 6 紫铜浸泡 30h 后电极的等效电路 (a)无菌海水;(b)有菌海水;(c)无菌咸淡水;(d)有菌咸淡水  
Fig. 6 Equivalent circuit models for electrodes in different mediums (a)seawater without bacteria;  
(b)seawater with bacteria; (c)estuary water without bacteria; (d)estuary water with bacteria

表 3 等效电路中各参数拟合值

Table 3 Fitted values of the parameter in the equivalent circuit models

Mediums	$R_s/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_t/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$R_p/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$Q_t/$ ( $\text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_t/$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$C_p/$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$Q_p/$ ( $\text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Warburg/ ( $\text{S}^5 \cdot \text{cm}^{-2}$ )
Seawater without bacteria	1.658	4412	6188	$7.257 \times 10^{-5}$ $n=0.7493$	—	$9.918 \times 10^{-5}$	—	—
Seawater with bacteria	4.404	7.125	4615	$3.345 \times 10^{-4}$ $n=0.6368$	—	$5.361 \times 10^{-6}$	—	0.01353
Estuary water without bacteria	1.603	256.9	8864	—	$7.898 \times 10^{-5}$	$7.763 \times 10^{-5}$	—	—
Estuary water with bacteria	0.1649	16.7	57.15	—	$6.280 \times 10^{-5}$	—	$4.897 \times 10^{-4}$ $n=0.7968$	—

裂,使得表面膜的形成了局部的缺陷,表面孔隙率上升,导致铜极表面膜电阻  $R_t$  急剧变小;活化极化电阻  $R_p$  也由于细菌作用而变小,加快了腐蚀反应速率;从表面氧化膜层的常相位角元件参数  $Q_t$  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,故细菌导致铜表面的介电常数  $Q_t$  增大。由于细菌导致腐蚀加速,生物膜的形成导致铜电极表面附近的反应物的浓度与溶液本体的浓度有明显的差别,形成了浓差极化,因此说明在低频部分,扩散控制将超过电化学活化控制,出现 Warburg 阻抗这个扩散过程。

图 5(d)为紫铜在无菌咸淡水的 Nyquist,在复平面上都呈单一的容抗弧特征,紫铜在带菌咸淡水中的容抗弧半径远远小于在无菌咸淡水的容抗弧半径。其中图 5(e)的波特图的相位角  $\varphi$ -频率  $f$  曲线出现了双峰,表明在无菌咸淡水中浸泡 30h 时有两个时间常数,这两个时间常数,一个与铜极氧化膜的电阻、电容有关,另一个与低频端紫铜的腐蚀性反应电阻及双电层电容有关,其等效电路如图 6(c)。图 5(f)为紫铜在有菌咸淡水的波特图,在 Nyquist 和 Bode 图中可知具有一个时间常数的单一容抗弧,而且这段圆弧的圆心在第 4 象限,因此电极与溶液之间界面的双电层并非纯

电容,而是具有“弥散效应”的常相位角元件  $Q_p$ ,其等效电路如图 6(d)。在咸淡水中,紫铜在无菌介质下的阻抗模值远远大于有菌介质,拟合后可得各个元件参数如表 3 所示,其中在咸淡水中由于微生物在材料表面活动消耗氧,产生酶、硫化物<sup>[16]</sup>等物质,促进了紫铜表面局部溶解,显著降低  $R_t$  值。由于在咸淡水体系中没有出现 Warburg 阻抗特征,可忽略扩散阻抗,因此极化电阻  $R_p$  主要是受控于铜的腐蚀反应速率,从表 3 可看出,由于细菌的生命活动使  $R_p$  变小,表明铜在细菌作用下的发生腐蚀反应速率较快。

3 结论

(1)在海水和咸淡水中,微生物的存在改变了紫铜的电化学过程,降低了紫铜的开路电位,提高了腐蚀电流密度,使得紫铜的热力学稳定性变差,腐蚀速率加快。

(2)紫铜板上附着的微生物以微弯杆状菌为主,由于咸淡水中的紫铜板上吸附的微生物较多,使得在盐度较低的咸淡水中,紫铜耐蚀性变差。

(3)在盐度不同的海水和咸淡水中,微生物的存在降低了紫铜的极化电阻和表面膜的电阻,从而加速了

紫铜的腐蚀进程。在有菌海水中,紫铜腐蚀过程受电化学极化和浓差极化混合控制。

### 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, 1343—4349:62—68.
- [2] TSAI T H, WU Y F, YEN S C. 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.  
WANG Hong-zhi, CHEN Jun, ZHOU Jian-qi, et al. Corrosion characteristics of welded joints of copper pipe in seawater [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16 (4): 645—650.
- [4] CLAYTOR R. Investigation to the Susceptibility of Corrosion Resistant Alloys to Biocorrosion[M]. USA: Naval Research Laboratory, 2004:36—48.
- [5] SZAKALOS P. Corrosion of copper by water [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007, 10(11): 63—67.
- [6] SANDBERG J. Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment [J]. Corrosion Science, 2006, 48(12): 4316—4338.
- [7] 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):42—44.  
FAN Gong-ye. The technical improvement to prevent copper alloy heat exchanger corrosion[J]. Total Corrosion Control, 2006, 20 (5):42—44.
- [8] 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.  
JIANG Ying, WANG Wei-guo, GUO Hong. Improvements of intergranular corrosion resistance and mechanical properties of brass [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21 (2): 377—383.
- [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.  
DUAN Ye, LI Song-mei, 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.
- [10] SHENG Xiao-xia. 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.
- [11] LEE A K, BUEHLER M G, NEWMAN D K. Influence of a dual-species biofilm on the corrosion of mild steel[J]. Corros Sci, 2006, 48:165—178.
- [12] YUAN S J, PEHKONEN S O. Microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by aerobic pseudomonas NCI-MB2021 bacteria: AFM and XPS study[J]. Collids and Surfaces B: Bionterfaces, 2007, 59(1):87—99.
- [13] ABRAHAM G J, KAIN V, DEY G K. MIC failure of cupro-nickel condenser tube in fresh water application [J]. Engineering Failure Analysis, 2009, 16(3):934—943.
- [14] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护[M]. 北京:冶金工业出版社, 2001. 34—59.
- [15] 曹楚南,张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社, 2002. 7.
- [16] IWONA B B. Corrosion of technical materials in the presence of biofilms-current understanding and state-of-the-art methods of study[J]. Intern Biodeter Biodegrad, 2004, 53:177—183.

基金项目:公益性行业(农业)科研专项经费项目(201003068);农业部南海渔业资源环境科学观测实验站开放课题(SSCS-201208)

收稿日期:2012-10-30;修订日期:2013-10-17

通讯作者:陈海燕(1974—),女,副教授,博士,研究方向为材料腐蚀与防护技术,联系地址:广州大学城外环西 100 号广东工业大学材料与能源学院(510006),E-mail:gdutchy1@163.com