

金属的腐蚀主要是由于金属外部介质的化学作用或电化学作用而引起的破坏。由于微生物的生命活动也可以使金属遭到破坏,故称为微生物腐蚀。

最早指出微生物能够腐蚀金属的人是 Gaines (1910年),他认为地下钢铁结构物腐蚀的部分原因是细菌活动引起的。他从腐蚀产物中分离出了含铁嘉氏铁柄杆菌 (*Gallionella ferruginea*)。Kühr 从 1922 年以来做了一系列工作确定了硫酸盐还原菌在金属腐蚀过程中的重要性。Bengough 等认为细菌活动产生的硫化氢可以腐蚀金属,在某些情况下细菌产生氨能够腐蚀水管。六十年代以来很多研究者对微生物腐蚀机理做了大量深入的研究工作。许多作者对微生物腐蚀做过详细的论述。

腐蚀造成的损失,已越来越被人们所注意。有人估计全世界每年因腐蚀而损失的金属约占总产量的 10% 以上。Starkey 和 Booth 等认为这项损失的很大部分是由硫酸盐还原菌造成的。

微生物参予金属腐蚀过程主要通过以下三种方式:

1. 微生物的生长与代谢作用能够产生一些腐蚀性代谢产物,如酸、碱、硫化物以及其他有害物质。
2. 在嫌气环境中硫酸盐还原菌直接参予电极反应的动力学过程,从而诱导或加速潜在的电极反应。
3. 微生物的活动在金属表面造成氧的浓度不同,形成氧浓差电池而腐蚀金属。

微生物腐蚀问题,需要微生物学和电化学工作者共同努力研究。

一、腐蚀作用中的主要微生物类群

能够腐蚀金属的微生物包括许多属。但是

这些微生物都具有一个共同特征,即硫和硫的化合物在它们的代谢作用中起着重要作用,并与自然界硫的循环有密切关系。自然界硫的循环可以用图 1 的简单形式表示。其中细菌氧化作用特别是细菌还原作用与微生物腐蚀关系密切。

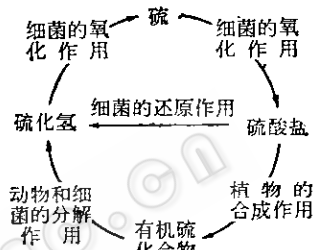


图 1 自然界硫的循环

(一) 硫氧化菌

与腐蚀有关的硫氧化菌主要是硫杆菌属 (*Thiobacillus*) 中的三个种,即氧化硫杆菌 (*Th. thiooxidans*)、排硫杆菌 (*Th. thioparus*) 和阴沟硫杆菌 (*Th. concretivorus*)。它们可以把硫、硫代硫酸盐氧化成硫酸盐,同时产生强酸。

三个种的主要区别是:排硫杆菌以氧化硫代硫酸盐形成硫酸盐为主要产能反应,但不能生成中间产物连四硫酸盐。它也能氧化元素硫,但不能氧化硫化物。最适生长 pH 为 7.8,充分生长后 pH 可降到 4.5 左右。阴沟硫杆菌氧化硫代硫酸盐形成硫酸盐,以连四硫酸盐为其中间产物。它也可以氧化元素硫和硫化物。最适生长 pH 为 4—2。氧化硫杆菌可以产生强酸,pH 降低到 0.6 时仍能存活,它可以使溶液中硫酸的浓度达 10% 以上。

检查腐蚀环境中是否有硫杆菌可用 Starkey 推荐的方法。

(二) 硫酸盐还原菌

与腐蚀有关的硫酸盐还原菌主要是脱硫弧

菌属(*Desulfovibrio*)和腊肠形脱硫弧菌属(*Desulfotomaculum*)的细菌。脱硫弧菌属中有四个种涉及及腐蚀,它们都是专性厌氧菌。最适生长温度25—30℃,最适 pH 7.2。它们是:普通脱硫弧菌(*D. vulgaris*)、脱硫弧菌(*D. desulfuricans*)、需盐脱硫弧菌(*D. salaxigens*)和非洲脱硫弧菌(*D. africans*)。腊肠形脱硫弧菌属中有两种与腐蚀有关。它们也都是专性厌氧菌。其中致黑腊肠形脱硫弧菌(*Dtm. nigrificans*)是嗜热菌,以前被定名为致黑梭状芽孢杆菌(*Clostridium nigrificans*),最适生长温度55℃。东方腊肠形脱硫弧菌(*Dtm. orientis*)是适温菌,最适生长温度30—37℃,最适生长 pH 7.2。脱硫弧菌属与腊肠形脱硫弧菌属的细菌都是异养菌。其中有几种能以氢的氧化作用产生的能量来进行硫酸盐还原反应。硫酸盐还原菌旺盛生长所需的还原条件比仅仅排除氧气所获得的条件更为严格,通常要求培养基的氧化还原电位为 -100 mV (相对于标准氢电极)。然而即使有微量的生长也能产生足够的硫化氢来降低氧化还原电位使之达到合适值,因此,一旦开始生长便能使生长加速。

检查腐蚀环境中是否有硫酸盐还原菌可用 Butlin 等人推荐的方法。

(三) 铁细菌

铁细菌的种类很多,与腐蚀有关的主要是氧化铁铁杆菌(*Ferrobacillus ferrooxidans*)。它是好氧性自养菌。此外还有球衣细菌属(*Sphaerotilus*)和纤毛菌属(*Leptothrix*)的铁细菌等。

(四) 其他

据报道铜绿极毛杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)、甲烷极毛杆菌(*P. methanica*)、代氏乳杆菌(*Lactobacillus delbruckii*)、芽枝霉菌(*Cladisporium vesinae*)等多种微生物能够腐蚀金属,特别是与铝合金腐蚀有关。

二、好氧细菌腐蚀

好气条件下细菌腐蚀主要是由于细菌的代谢产物具有腐蚀性。这类产物主要是酸(无机酸和有机酸)。

(一) 细菌产生无机酸引起的腐蚀

硫杆菌属的细菌可使氧化硫和硫化氢等化合物氧化成硫酸而使金属腐蚀。Booth 报道埋设在泥炭土中的煤气管道在不到一年的时间内就被腐蚀穿孔了。该处土壤的 pH 值约为 2,将土壤带回实验室存放一周后下降到 0.6,其中有大量的硫杆菌存在。甚至水泥也很容易受到这类腐蚀。氧化铁铁杆菌常常与硫杆菌一起生活在黄铁矿沉积物中。由于这类细菌对宾夕法尼亚州黄铁矿氧化作用的结果,每年约有一百万吨硫酸流入俄亥俄河流域。

(二) 细菌产生有机酸引起的腐蚀

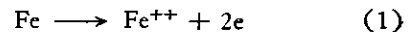
过去认为地下电缆铅外套的腐蚀是由于沥青中的酚化合物引起的,称为“酚腐蚀”。Coles 等于1956年指出这是由于细菌分解纤维素包果材料产生有机酸所致。Allen 等报道甜菜糖厂中钢的腐蚀是由乳杆菌(*Lactobacillus*)产酸造成的。芽枝霉菌(*Cladisporium resinae*)产生有机酸使飞机燃料箱的铝合金受到严重腐蚀。Iverson 认为硫酸盐还原菌与芽枝霉菌联合作用而使腐蚀更为严重。

(三) 细菌的其他产物引起的腐蚀

Rogers 于1948年探讨过海水中细菌的各种代谢产物对腐蚀的影响。他发现在海藻上活动的细菌产生甘露醇对黄铜有加速腐蚀作用。他还发现海洋细菌分解蛋白质产生胱氨酸可以加速铜的腐蚀。Bengough 等报道微生物产生的氨对铜合金有腐蚀作用。

三、厌氧细菌腐蚀

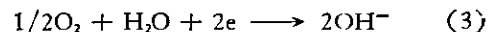
在中性无氧环境中,从电化学考虑认为铁的腐蚀应当很轻微。因为在中性环境中,铁的腐蚀之阳极反应是



阴极反应可按下列反应之一进行



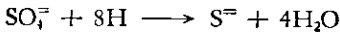
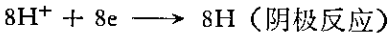
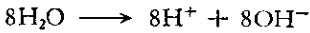
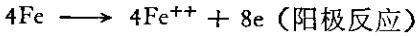
或



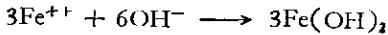
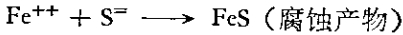
由于缺氧,反应(3)不能进行。在中性环境中导致金属—电解质电位下降达不到使氢逸出的程

度,因而腐蚀过程受到阻碍。但在水涝土壤和有机物污染的水体中由于硫酸盐还原菌的存在,钢铁的腐蚀依然很严重。硫酸盐还原菌造成的腐蚀其类型主要是局部腐蚀,腐蚀产物通常是硫化物。

荷兰人 Kühr 于 1934 年提出“阴极去极化作用”是厌氧细菌腐蚀过程中的关键步骤。他们认为在缺氧情况下,金属腐蚀的阴极反应是氢的逸出,但放出氢的活化电位太高,“腐蚀电池”本身难于供给这样的电位,阴极被一层原子氢所覆盖致使腐蚀作用中止。而硫酸盐还原菌的作用正是从金属表面除去氢,从而使腐蚀反应进行。反应如下:

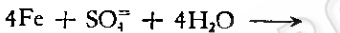


(细菌引起的阴极去极化)



(腐蚀产物)

整个反应是



Horváth 等在 1959 年首先应用极化技术来研究这类腐蚀,他们发现在硫酸盐还原菌培养液中以极化曲线斜率的降低来确定去极化作用,并且这种去极化作用随着菌龄的变大而减小。Booth 等人从 1960 年以来做了不同硫酸盐还原菌对软钢极化曲线影响的研究,认为引起阴极去极化作用的能力取决于细菌酶系统利用氢还原硫酸盐的能力。他们发现使用具有高度氢化酶活性的脱硫弧菌(*Hildenborough*)明显地发生阴极去极化作用,引起严重腐蚀。使用不具氢化酶活性的东方腊肠形脱硫弧菌(*Singapore*)就没有发现对阴极极化曲线的影响,也就没有引起任何严重的腐蚀。进一步研究后,得到了不同硫酸盐还原菌菌株对钢铁腐蚀能力的比较曲线(图 2)。

此外,FeS 也可充作阴极去极剂,随着 FeS

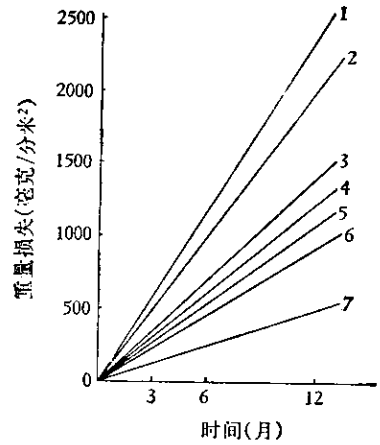


图 2 不同硫酸盐还原菌培养液对钢铁腐蚀能力的比较(钢的失重与时间的关系)

1. *Llanelly* 菌株;
2. *Hildenborough* 菌株;
3. *Teddington R.* 菌株;
4. *America* 菌株;
5. *Benghazi* 菌株;
6. *Singapore* 菌株;
7. 对照

浓度的增高,阴极去极化作用增强。当环境中含有很少 Fe^{++} 时,金属表面形成坚硬、细薄的黑色硫化物膜,对金属有保护性,可阻止腐蚀作用。反之,当环境中含有很多 Fe^{++} 时,金属表面形成松散、大块、丛毛状的膜层,无保护性,腐蚀作用继续进行。

Iverson 发现硫酸盐还原作用的同时伴随有磷酸盐的还原,在腐蚀产物中有磷化物生成。这种作用在腐蚀过程中是否起重大作用还不清楚,但却使腐蚀机理的研究复杂化了。Horvath 等对三元体系 $\text{Fe}/\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ 热力学研究指出,硫化物使金属增加对腐蚀作用的敏感性。有 H_2S 时 Fe/H 电池的电动势很高。相反,无 H_2S 的二元体系 $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}$, Fe/H 电池的电动势则降低。因此,他们认为,现在评价细菌的作用是初级的(即直接影响阴极过程)还是次级的(对硫化物的促进作用)还有待深入研究。

四、不同曝气状态下的细菌腐蚀

好氧细菌的活动常使局部区域内的氧耗尽,这个区域与其他没有细菌活动的区域之间形成“不同曝气状态”,建立起氧浓差电池,氧已耗尽的区域将成为阳极而引起腐蚀。Tomashov 等认为这是许多管道腐蚀的原因。好氧铁细菌如含铁嘉氏铁柄杆菌,纤毛菌属及铁细菌属

(*Crenothrix*) 的细菌可以氧化 Fe^{++} 生成 Fe^{+++} ，形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀，在管道内壁上生成“锈结核 (tubercle)”。锈结核下部的金属不能与氧接触而变成腐蚀电池的阳极导致水管的局部腐蚀并很快穿孔。

锈结核下部缺氧为硫酸盐还原菌提供了良好生活条件而大量繁殖起来，进而大大加速腐蚀。Butlin 在 1959 年报道锈结核基部腐蚀产物中含有 1.5—2.5% 硫化物，每克中含有 1,000 个细菌。锈结核中好氧细菌与厌氧细菌联合作用的腐蚀机理可用图 3 说明。船壳上附着的藤壶等生物的下面与锈结核下面的条件非常相似，那里也有大量的硫酸盐还原菌生长造成船壳钢铁的腐蚀。

五、微生物腐蚀的防止

目前，防止微生物腐蚀还没有一个特效方法。要完全消除掉环境中的与腐蚀有关的微生物是很困难的。为了取得良好效果，应联合使用各项措施。

1. 微生物抑制剂：微生物抑制剂有两类，即杀菌剂和抑菌剂，用抑制剂时，必须在实验室及现场进行大量试验才能最后确定是否可以采用。

2. 除去代谢物质：从一个系统中除去一种重要的代谢物质，可以控制细菌的活动。例如除去硫可以阻止硫杆菌产生硫酸。

3. 避免缺氧条件：氧可以抑制硫酸盐还原菌的活动，停滞水系的强烈曝气可以防止水箱等系统的厌氧细菌腐蚀，水涝土壤的排水可以减轻埋设管道的腐蚀。

4. 控制 pH：虽然 pH 值极低时可以抑制硫酸盐还原菌的生长，但酸性条件本身就能腐蚀金属，所以一般不宜采用。碱性条件有助于保护钢铁，但也必须谨慎使用。

5. 保护性涂料：保护金属的最普通方法是

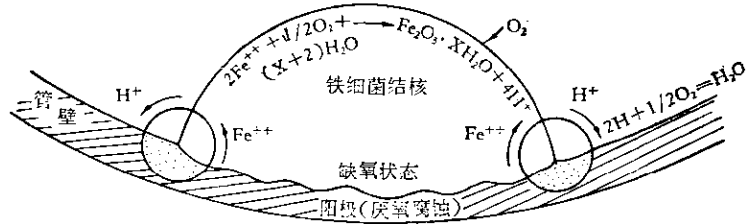


图 3 在好氧细菌下面形成的厌氧腐蚀电池

使用涂料。但涂料本身应不易老化变质，不易受微生物的分解破坏。涂层与金属之间应结合牢固，保护膜不应有缺损处，否则水分渗入涂层下面反而给硫酸盐还原菌创造良好的生活条件而造成腐蚀，失去涂料的保护作用。

6. 阴极保护：阴极保护是水体中特别是海水中防止钢铁腐蚀最常用的方法，常采用牺牲阳极法或外加电流法。一般情况下电位降至 $-850mV$ 即可达到保护铜的目的。但有硫酸盐还原菌或硫化物存在的环境中，要取得预期的效果，必须再降低 $100mV$ ，即降至 $-950mV$ 。为了取得良好的效果，阴极保护应与保护涂料结合使用。

7. 自然保护：考古学家发现有些地下埋藏千年以上的铁制品保存完好而未受腐蚀。他们发现这些文物有一层薄而致密、粘附很牢并带有浅蓝色花纹的黑色膜。化学分析表明保护层是碱性磷酸亚铁 ($3FeO \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$)。极化试验表明它对金属有很大的保护作用。对这种“自然”保护层的形成机理及人工合成方法的研究将会产生很大的经济效果。