

天然海水中微生物膜对316L不锈钢腐蚀行为研究

刘彬^{1,2} 段继周¹ 侯保荣¹

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋腐蚀与防护研究发展中心 山东省腐蚀科学重点实验室 青岛 266071;

2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要: 采用电化学技术包括开路电位、电化学阻抗谱、动电位极化、循环极化、表面表征技术、包括扫描电镜和能谱分析研究了316L不锈钢在天然海水中微生物膜影响的初期腐蚀行为。研究表明,海洋微生物在不锈钢表面发生附着形成生物膜。在天然海水中不锈钢的开路电位正移约450 mV,而在灭菌海水中不锈钢的开路电位基本保持不变。电化学阻抗和极化实验结果指出,海洋微生物膜使不锈钢阻抗增加,点蚀电位升高,生物膜抑制了不锈钢的腐蚀发生。这种抑制作用经历了一个先变大后减小的过程。天然海水中,海洋生物膜的附着和其代谢产物作用使不锈钢的耐蚀性能得到提高,这一耐蚀性能的提高与生物膜影响的阳极抑制作用有关。

关键词: 天然海水 生物膜 316L不锈钢 腐蚀电位正移 腐蚀抑制

中图分类号: TG172.5 文献标识码: A 文章编号: 1005-4537(2012)01-0048-06

1 前言

海洋环境下,金属材料设施的微生物腐蚀(Microbiologically influenced corrosion, MIC)是广泛存在的现象,码头钢桩、石油平台、跨海大桥和海底管线等海工基础设施都可能遭受微生物腐蚀破坏。人们对于微生物腐蚀的认识已有近百年的历史,文献中认为,微生物与金属相互作用的结果可以分为微生物腐蚀加速^[1~9]和微生物腐蚀抑制^[10~13],前者如厌氧的硫酸盐还原细菌和铁氧化细菌,这些微生物能够引起和促进局部腐蚀,如孔蚀、缝隙腐蚀、沉积层下腐蚀和脱合金腐蚀等,还能增强环境敏感断裂和腐蚀磨蚀;后者如铁还原细菌、普通大肠杆菌能够抑制腐蚀,降低腐蚀速度,但相关报道相对较少。目前对于单一微生物腐蚀的研究比较深入,而海洋中天然微生物腐蚀的作用过程和机制研究,如惰性导体电极的腐蚀电位变正现象,虽然已经有很多研究^[14~22],但仍然缺乏统一的机理性解释。

在天然海水中,不锈钢的自腐蚀电位正移是一个早已观察到的现象^[14],在观察到腐蚀电位正移的

同时,还观察到海洋生物膜具有阴极氧还原加速现象^[15,16],其机理主要有以下几种:生物膜内H₂O₂的产生^[16]、胞外聚合物和酶的作用^[17]、生物膜下不锈钢氧化层的修饰^[18]和锰氧化细菌的作用^[19]等等。最初许多研究认为,生物膜引起电位正移的同时加速了腐蚀;但后来也有文献研究表明生物膜抑制了腐蚀。Little等^[21]对此进行了简明而全面的综述,但也同时指出,至今尚未有统一的机理解释电位正移现象。目前,对于生物膜引起腐蚀电位正移与不锈钢腐蚀的关系还没有统一的定论,本文拟对海洋生物膜影响的316L不锈钢的腐蚀行为进行研究和探讨。

2 实验方法

实验材料为316L不锈钢,其化学成分(mass%)为:C 0.022, Mn 0.97, P 0.028, Si 0.69, S 0.003, Ni 10.03, Cr 16.28, Mo 2.16, N 0.015, Fe余量。加工成方形试片,分别作为工作电极和海水试验挂片。工作电极试片一面焊接导线,用环氧树脂封装,暴露面积为1 cm×1 cm;所有试样用SiC水砂纸逐级打磨至1200#,丙酮除油,蒸馏水冲洗,置于干燥器内,备用。实验前,试样先后用75%的乙醇浸泡和紫外灯照射灭菌。实验用海水取自青岛海滨第二海水浴场,经沙滤净化,海水盐度为33.4‰~35.5‰,溶解氧5~7 mg/L, pH值为7.8~8.1。天然海水经121℃高压灭菌20 min,得到灭菌海水。实验过程中定期更换灭菌海水,以确保无菌条件。

定稿日期: 2010-11-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(40976046)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-205)资助

作者简介: 刘彬,男,1986年生,硕士生,研究方向为海洋微生物腐蚀

通讯作者: 段继周, E-mail: duanjz@qdio.ac.cn

将处理好的若干不锈钢电极及不锈钢试片分别浸于装满天然海水和灭菌海水的水槽中,实时记录电极腐蚀电位的变化情况。定期取出浸泡的电极进行腐蚀电化学实验,同时,对浸泡2周后的不锈钢试片进行表面观察分析。实验温度均为室温。

316L不锈钢电极浸泡于海水中相对于Ag/AgCl参比电极的开路电位数值通过DDS16/32动态信号测试系统V1.0,采用电脑测试系统配套软件DDSXp2进行实时记录。极化曲线和电化学阻抗测量采用Solartron1287/1260电化学测试系统在室温下进行测量,阻抗测量信号为幅值10mV的交流正弦波,测量频率为100kHz~10mHz。数据处理采用ZsimpWin阻抗分析软件。极化曲线的扫描区间为相对于开路电位±0.5V,循环极化从相对于开路电位-0.25V开始扫描,到达相对于开路电位0.8V后回扫,极化曲线的扫描速度为0.5mV/s。电化学实验采用三电极体系,对电极为Pt电极,参比电极为饱和KCl甘汞电极。

经过浸泡的不锈钢试片,用灭菌海水冲洗3次,用4%戊二醛(用灭菌海水稀释)固定30min,经50%、70%、100%的乙醇梯度脱水,真空临界干燥、喷金等过程,用扫描电子显微镜观察其表面微生物附着和腐蚀形貌(SEM,KYKY-2800B)。用能谱仪(EDS,Oxford Ins.)分析微生物附着不锈钢表面膜的元素成分及含量。

3 结果与讨论

3.1 开路电位变化

316L不锈钢电极在天然海水与灭菌海水中开路电位的变化情况如图1所示。可见,在天然海水中,实验开始后的5d内,不锈钢电极的开路电位变化不大,基本维持在-0.24V左右,随后进入快速增长阶段,直到浸泡8d左右达到一个稳定阶段。在灭菌海水中,不锈钢的开路电位一直稳定在-0.25V左右,随时间的波动很小,说明海水介质中微生物的存在

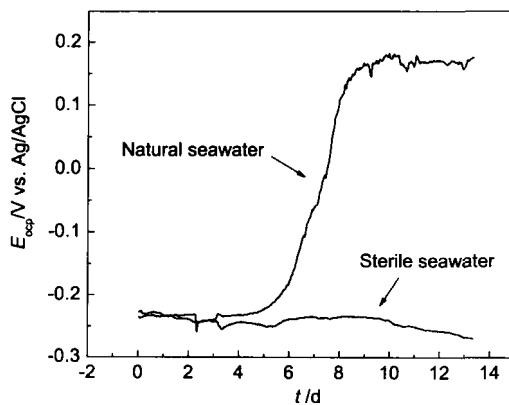


Fig.1 Change of OCP (open circuit potential) of 316L SS with time in natural and sterile seawater

是导致不锈钢电极开路电位变正的主要原因。这种现象与文献报道的惰性金属在天然海水中自腐蚀电位变正的现象一致。仅从自腐蚀电位的变化情况,并不能够确定微生物对电极过程的作用情况,自腐蚀电位的正移可能是抑制了阳极过程,也可能加速了阴极过程^[22]。在海水中不锈钢表面有生物膜形成时阴极过程会被加速的现象普遍被接受,这种阴极去极化现象被归结于天然海水对不锈钢或惰性金属的高腐蚀性。也有文献^[23]指出这一现象缘于生物膜形成后对阳极过程的抑制,从而抑制不锈钢或其它惰性金属的腐蚀。引起不锈钢自腐蚀电位正移的原因有很多,目前仍然没有令人信服的结论和机理来解释这一现象。

3.2 电化学阻抗谱

图2为电极分别在天然海水和灭菌海水中浸泡5d和16d的阻抗Nyquist图。可知,浸泡5d(图2a)和16d(图2b)后,不锈钢在天然海水中,Nyquist图中的容抗弧的直径要远远大于无菌海水中的情况,说明在实验周期内,海水中微生物的存在对于不锈钢的腐蚀起到了抑制的作用。图3为电极浸泡在天然海水中不同时间的电化学阻抗谱图,图4为电化学阻抗谱的模拟电路图,选择合适的模拟电路图使得方差值最小,等效电路图4a模拟浸泡0d时的阻抗,等效电路图4b模拟其他浸泡时间的阻抗,参数

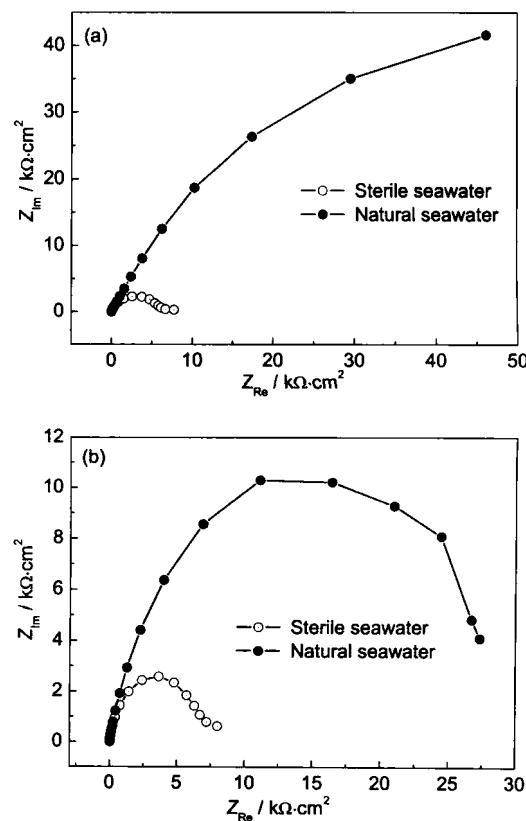


Fig.2 EIS of 316L SS immersed in nature and sterile seawater for the different time. (a) 5 d; (b) 16 d

值列于表 1。图中, R_s 为溶液电阻, Q_p 为电极的双电层电容, R_p 为极化电阻, Q_b 为膜电容, R_b 为膜电阻。由图 3 和表 1 可清楚看到, 316L 不锈钢在天

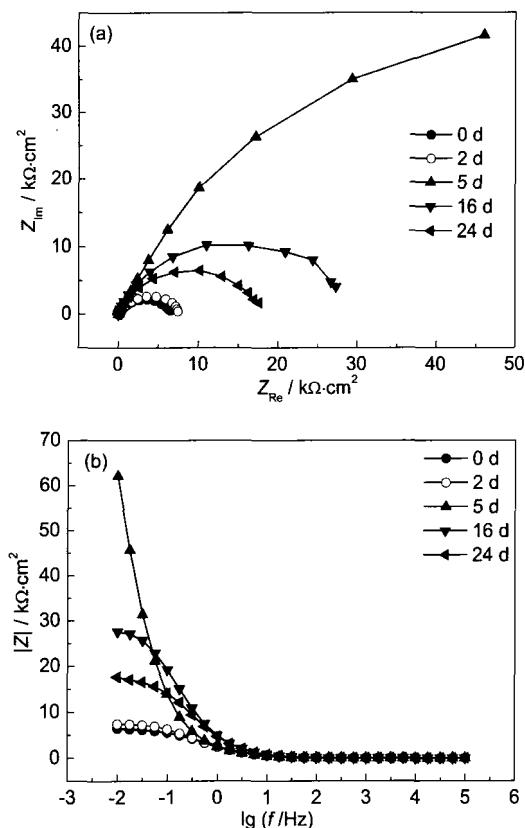


Fig.3 EIS of stainless steel immersed in natural seawater for different time. (a) Nyquist plots; (b) Bode plots

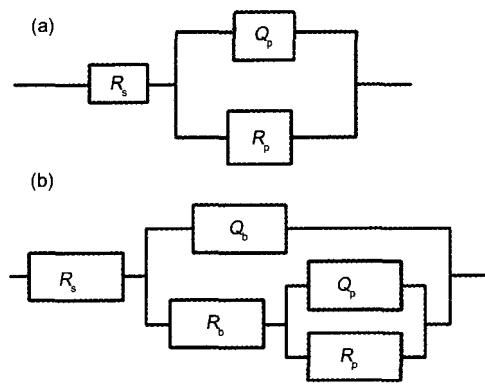


Fig.4 The corresponding circuit model for EIS of stainless steel immersed in natural seawater after different days. (a) no-biofilm; (b) with biofilm

Table 1 Parameter values of simulate circuit of 316L SS immersed in natural seawater for different time

t/d	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$Q_b/\mu\text{F}$	n_1	$R_b/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$Q_p/\mu\text{F}$	n_2	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$
0	2.879	—	—	—	59.28	0.8348	6151
2	2.165	34.54	0.8906	1405	78.84	0.7352	6393
5	4.644	58.57	0.8558	2996	46.74	0.7229	1.216×10^5
16	4.199	28.82	0.8902	4826	23.13	0.6802	2.472×10^4
24	1.201	21.88	0.9153	1705	27.85	0.6802	1.658×10^4

然海水浸泡过程中, 浸泡初期, 其阻抗值迅速增大, 在 5 d 左右达到最大值, 此时不锈钢的耐蚀性能最好; 随着浸泡时间的延长, 阻抗值又开始逐渐下降; 但是, 实验结束时的阻抗值仍然是实验初始时的三倍。由此可以看出, 在天然海水中, 不锈钢的耐蚀性能经历了先变大后减小的过程, 天然微生物膜的存在抑制了不锈钢的腐蚀。附着生物膜后, 阻抗增加, 抑制不锈钢的腐蚀的原因复杂; 生物膜的存在使得金属表面氧的浓度降低; 微生物新陈代谢所产生的有机物或表面活性剂吸附在金属表面, 改变了界面的电化学性质, 起到抑制腐蚀的作用等^[6,23]。

3.3 动电位极化曲线

浸泡于天然海水中不同时间后不锈钢的动电位极化曲线如图 5 所示。可以看出, 随着浸泡时间的增加, 阴极支极化曲线基本无变化, 而阳极支极化曲线差异显著。点蚀电位由 3 d 时的 0.592 V, 逐渐增大到 8 d 的 0.714 V, 随后随着浸泡时间的延长, 点蚀电位又经历了一个逐渐降低的过程, 在实验结束时, 点蚀电位变为 0.632 V, 经历了一个先变大然后减小的过程, 但比浸泡初期要高。通过 R_p 拟合的方法对极化曲线进行了拟合, 得到的数据示于表 2。 R_p 随着浸泡时间的增加而增加, 然后又略微下降, 但要远大于浸泡初期。极化曲线与阻抗测试的结果基本一致, 同样说明海洋微生物膜的形成使得不锈钢的耐蚀性能得到提高, 生物膜的形成对不锈钢起到了抑制腐蚀的作用。结合开路电位正移的现象, 将生物膜对不锈钢的腐蚀抑制作用归结于对阳极反应的抑制。

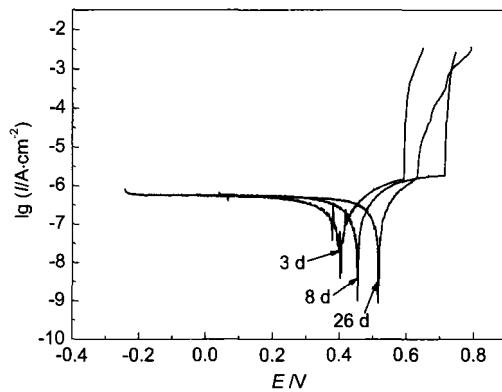


Fig.5 Polarization behavior of 316L SS electrode immersed in natural seawater for different days

Table 2 Parameter values of 316L SS immersed in the natural seawater for different days

t/d	$R_p/\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	$I_0/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	E_0/V	E_p/V
3	53.3	0.489	0.382	0.592
8	144.2	0.181	0.452	0.714
26	126.6	0.206	0.515	0.632

3.4 循环极化曲线

循环阳极极化曲线是研究点蚀的一种有效方法。阳极正程扫描曲线的抬头电势为击穿电势 E_b , 由 E_b 可以判断点蚀发生的难易程度。 E_b 越大, 点蚀越不易发生。正扫描曲线与反扫描曲线交点所对应的电势为保护电势 E_p 。由正扫曲线和反扫曲线所围成的环形曲线面积可以判断点蚀形成后的发展程度, 环面积越小点蚀发展程度越小^[24]。

Mollica 等^[25]认为不锈钢的开路电位在浸泡约 5 d 后开始正移, 即生物膜在这 5 d 中形成; Dexter 等^[16]发现在 SS316、SS304 不锈钢材料上生物膜形成大约需要 3~7 d; 王佳等^[26]认为在海水中 24 d 后不锈钢的开路电位基本稳定。对生物膜附着后 5 d 和 14 d 的不锈钢的循环极化曲线进行了比较, 同时, 分别对天然海水和灭菌海水中浸泡相同时间(8 d)的不锈钢进行了实验, 结果如图 6 所示。从图 6a 中可以看到, 在天然海水中随着浸泡时间的延长, 316L 不锈钢的击穿电势升高, 14 d 时的击穿电势明显大于 5 d 时的不锈钢, 点蚀得到抑制; 而从环形面积上可以看出, 浸泡时间越长, 其环面积变小, 点蚀的发展程度越小, 随着浸泡时间的延长, 不锈钢的耐蚀性增强。从图 6b 中可以看出, 当不锈钢在天然海水和灭菌海水中分别浸泡 8 d 后, 天然海水中的击穿电势要明显高于灭菌海水, 点蚀得到较好抑制, 天然海水中不锈钢的环面积也要小于灭菌海水, 说明海水微生物的存在较好地抑制了不锈钢点蚀的发展程度。单单从环面积的大小难以说明点蚀发展的程度, 相对环面积才能比较准确地说明点蚀的发展程度。相对环面积 = 环形曲线的面积/(电势区间)²; 结合图 6a 中 14 d 时及图 6b 中天然海水条件下的变化曲线, 可知电势区间较大, 所以这两种情况的相对环面积更小。上述结果表明了不锈钢表面海洋初期微生物膜的存在抑制了不锈钢点蚀的发生。

3.5 扫描电镜观察及能谱分析

为了观察细菌的附着状况及不锈钢表面元素的组成, 对浸泡于天然海水中的不锈钢进行了扫描电镜观察和能谱检测, 如图 7、8 所示。图 7 为不锈钢在天然海水中浸泡 14 d 后的结果。可以看到微生物在不锈钢表面的附着, 说明不锈钢浸泡在海水中腐蚀行为的变化与微生物的附着、生物膜的形成及其微生物代谢活动密不可分; 图 8 为试样浸泡于天然海水中局部能谱分析结果, 浸泡前后具体元素成分变化列于表 3。C 元素、O 元素显著增加, 作为构成生物有机体的主要元素, 表明生物膜主要是由微生物以及有机代谢产物构成; Si 元素的增多主要是因为不锈钢在海水环境中会附着一些硅藻; S 元素可能是表面硫细菌代谢的产物; 此外可以看到 Mn 元素

的增加。Dickinson 等^[19]的研究表明覆盖 MnO₂ 的不锈钢的电化学行为与变正试样的电化学行为相似, 认为表面锰氧化菌的附着可导致电位变正。

已有研究表明, 海水中微生物的附着、生长、代

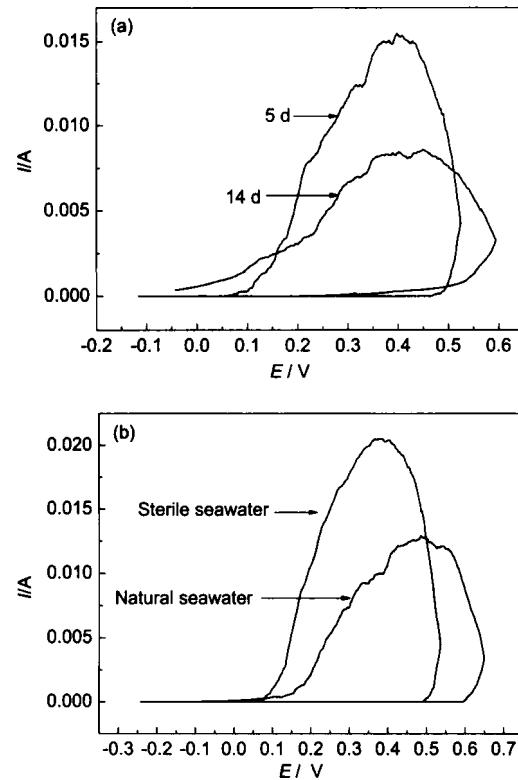


Fig.6 Cyclic polarization curves of 316L SS in different conditions. (a) in natural water; (b) 8 d

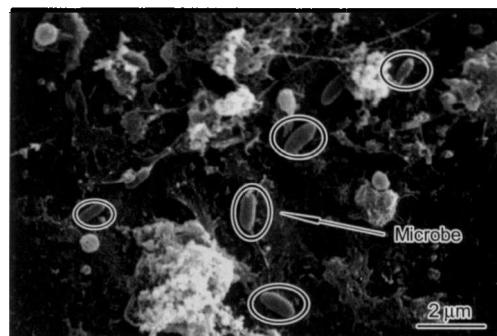


Fig.7 SEM of 316L SS exposed in natural seawater for 14 d

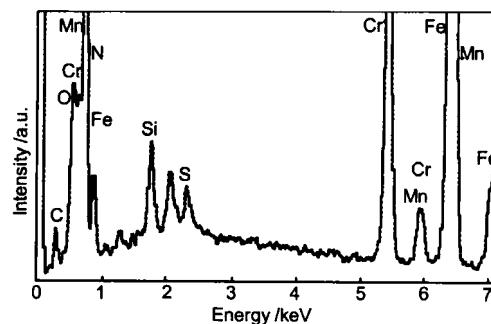


Fig.8 EDS analysis of local area of 316L SS exposed in natural seawater

Table 3 EDS analysis of 316L SS before and after immersed in seawater (mass%)

Element	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	N	S	O	Fe
Before immersion	0.02	0.92	0.69	16.28	10.03	2.16	0.028	0.015	0.003	0	69.83
After immersion	4.03	1.32	1.64	16.09	10.05	-	-	-	0.720	3.13	63.03

谢或者代谢产物的作用使得金属表面的腐蚀环境发生了变化,从而导致不锈钢耐蚀性能的提高。但目前的结果仍不能确认微生物通过何种过程抑制了不锈钢的腐蚀,这需要进一步的研究。

4 结论

在天然海水中,不锈钢电极的开路电位正移,天然海水中微生物膜的存在对不锈钢点蚀的发生起到了抑制作用。海洋微生物膜对不锈钢的腐蚀抑制主要是生物膜对不锈钢阳极反应的抑制作用。微生物膜及其代谢产物影响了不锈钢表面的元素组成和表面性质,从而改善不锈钢在海水中的初期耐蚀性能。

参考文献

- [1] Iverson W P. Microbial corrosion of metals [J]. *Adv. Appl. Microb.*, 1987, 32: 1-36
- [2] Little B J, Wagner P, Mansfeld F. Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys [J]. *Int. Mater. Rev.*, 1991, 36 (6): 253-272
- [3] Duan J, Wu S, Zhang X, et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater[J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 54(1), 22-28
- [4] Sun C, Han E H, Wang X. Effects of SRB on corrosion of carbon steel in seamud [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2003, 15(2): 104-106
(孙成, 韩恩厚, 王旭. 海泥中硫酸盐还原菌对碳钢腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 104-106)
- [5] Liu J H, Liang X, Li S M. Corrosion action of sulfate-reducing bacteria on two stainless steels [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2005, 41(5): 545-55
(刘建华, 梁馨, 李松梅. 硫酸盐还原菌对两种不锈钢的腐蚀作用 [J]. 金属学报, 2005, 41(5): 545-55)
- [6] Niu G H, Yin Y S, Chang X T. Electrochemical corrosion behavior of 316 stainless steel in marine microbial medium [J]. *Chem. Res.*, 2008, 19(3): 83-86
(牛桂华, 尹衍升, 常雪婷. 海洋微生物对316不锈钢的电化学腐蚀行为 [J]. 化学研究, 2008, 19(3): 83-86)
- [7] Wu J Y, Chai K, Xiao W L, et al. The single effect of microbe on the corrosion behaviors of 25 steel in seawater [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2010, 46(6): 755-760
(吴进怡, 柴柯, 肖伟龙等. 25钢在海水中的微生物单因素腐蚀 [J]. 金属学报, 2010, 46(6): 755-760)
- [8] Xiao W L, Chai K, Yang Y H, et al. Effect of microbe on the corrosion behaviors and mechanical properties of 25 carbon steel in tropical seawater condition[J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2010, 30(5): 359-363
(肖伟龙, 柴柯, 杨雨辉等. 25钢在热带海洋环境下海水中的微生物腐蚀及其对力学性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(5): 359-363)
- [9] Moradi M, Duan J, Ashassi-Sorkhabi H, et al. De-alloying of 316 stainless steel in the presence of a mixture of metal-oxidizing bacteria[J]. *Corros. Sci.*, 2011, 53(12), 4282-4290
- [10] Hernandez G, Kucera V, Thierry D, et al. Corrosion inhibition of steel by bacteria [J]. *Corrosion*, 1994, 50(8): 603-608
- [11] Jayaraman A, Ornek D, Duarte D A, et al. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of copper and aluminum [J]. *Appl. Microb. Biotechnol.*, 1999, 52: 787-790
- [12] Ismail K M, Gehrig R, Jayaraman A, et al. Corrosion control of mild steel by aerobic bacteria under continuous flow conditions [J]. *Corrosion*, 2002, 58 (5): 417-423
- [13] Jayaraman A, Chang E T, Earthman J C, et al. Axenic aerobic biofilms inhibit corrosion of SAE 1018 steel through oxygen depletion [J]. *Appl. Microb. Biotechnol.*, 1997, 48: 11-17
- [14] Scotto V, Cintio R D, Marcenaro G. The influence of marine aerobic microbial film on stainless steel corrosion behaviour[J]. *Corros. Sci.*, 1985, 25: 185-194
- [15] Johnsen R, Bardal E. Cathodic properties of different stainless steels in natural seawater [J]. *Corrosion*, 1985, 41(5): 296-302
- [16] Dexter S C, Gao G Y. Effect of seawater biofilms corrosion potential and oxygen reduction of stainless steel [J]. *Corrosion*, 1988, 44(10): 717-723
- [17] Scotto V, Lai M E. The ennoblement of stainless steels in seawater: A likely explanation coming from the field [J]. *Corros. Sci.*, 1998, 40: 1007-1018
- [18] Le Bozec N, Compère C, Her M L, et al. Influence of stainless steel surface treatment on the oxygen reduction in seawater[J]. *Corros. Sci.*, 2001, 43: 765-786
- [19] Dickinson W H, Caccavo F, Lewandowski Z. The ennoblement of stainless steel by manganic oxide biofouling [J]. *Corros. Sci.*, 1996, 38(8): 1407-1422
- [20] Xu F, Duan J, Hou B. Electron transfer process from marine biofilms to graphite electrodes in seawater[J]. *Bioelectrochemistry*, 2010, 78 (1): 92-95
- [21] Little B J, Lee J S, Ray R I. The influence of marine biofilms on corrosion: A concise review[J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 54(1): 2-7
- [22] Wu JH, Liu GZ, Yu H, et al. Electrochemical methods for study of microbiologically influenced corrosion in marine environment [J]. *Corros. Prot.*, 1999, 20(5): 231-237
(吴建华, 刘光洲, 于辉等. 海洋微生物腐蚀的电化学研究方法 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(5): 231-237)
- [23] Gerald S F, Robert G K. Passivity-induced ennoblement[A]. A Compilation of Special Topic Prepared for the Waste Package Materials Performance Peer Review[C]. USA, 2002, 129
- [24] Song S Z. Methods of Corrosion Electrochemistry Research [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1988: 187

30(5): 359-363)

- (宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法 [M]. 化学工业出版社, 1988: 187)
- [25] Molica A, Trevis A. Correlation between the formation of a primary film and the modification of the cathodic surface steel in seawater [A]. Proc. 4th Int. Cong. Marine Corros. Fouling. [C]. Juan-Les-Prins. Amibes, 1976, 351
- [26] Wang J, Li X B, Wang W. The effect of microorganism attachment on the open-circuit-potential of passive metals in seawater [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2004, 24(5): 262-266
(王佳, 李相波, 王伟. 海水环境中微生物附着对钝性金属开路电位的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(5): 262-266)

MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION OF 316L SS BY MARINE BIOFILMS IN SEAWATER

LIU Bin^{1,2}, DUAN Jizhou¹, HOU Baorong¹

1. *Marine Corrosion and Protection Center, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071;*
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*

Abstract: The microbiologically influenced corrosion behaviors of marine microorganism on 316L SS were studied by the immersion experiments in the nature seawater using the open circuit potential (E_{ocp}), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic anodic and cyclic polarization curves, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) methods. It was observed that marine biofilm was formed by microorganisms on the surface of stainless steel. It was confirmed that E_{ocp} of 316L SS in nature seawater shifted in noble direction nearly 450 mV. However, in sterile seawater, E_{ocp} was stable in experimental period. The presence of marine biofilms on the stainless steel played a role in inhibiting the initial corrosion according to the decrease in corrosion current densities obtained from the polarization curves, the increase of the polarization resistance (R_p) obtained from EIS and the increase of the pitting corrosion potential from the potentiodynamic polarization by the comparison test of 316L SS immersed in nature seawater and sterile seawater. It was suggested that marine biofilm and its metabolites improved the superficial anticorrosive properties of 316L SS by inhibiting the anodic dissolution behavior of stainless steel.

Key words: seawater, biofilms, 316L stainless steel, ennoblement, corrosion inhibition