

Al-Zn-In-Si牺牲阳极在不含/含硫酸盐还原菌海泥环境中的电化学性能研究

李宇翔¹, 吴明丽¹, 李辉², 张伟^{1*}

¹中山大学化学工程与技术学院, 广东 珠海

²中海油能源发展装备技术有限公司湛江分公司, 广东 湛江

收稿日期: 2023年11月30日; 录用日期: 2024年1月10日; 发布日期: 2024年1月18日

摘要

目的: 分析A13型Al-Zn-In-Si牺牲阳极在不含/含硫酸盐还原菌海泥环境中的电化学性能。方法: 进行4天强制电流标准试验, 采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)及三维超景深显微镜分析牺牲阳极腐蚀特征及表面元素含量的变化, 对比研究了A13型Al-Zn-In-Si牺牲阳极在不含与含硫酸盐还原菌海泥环境中的电化学性能。结果: 不含SRB海泥环境中牺牲阳极的电化学容量和电化学效率分别为1908.77 Ah/kg和66.78%, 满足相关标准要求; 而含SRB海泥环境中牺牲阳极的电化学容量和效率仅为1238.67 Ah/kg和43.33%, 不满足牺牲阳极阴极保护在海泥环境下的设计标准。同时, 含SRB海泥环境中铝阳极表面形成了大量密集分布的腐蚀坑洞, 表现为典型的不均匀腐蚀特征, 最大腐蚀深度达到1230 μm , 约是不含SRB海泥环境中铝阳极腐蚀坑深(约300 μm)的4倍。结论: 在含有SRB海泥环境中, A13型Al-Zn-In-Si牺牲阳极电化学容量和效率仅为1238.67 Ah/kg和43.33%, 已经不能满足阴极保护设计标准要求。因此, 在海泥环境中铝牺牲阳极的应用必须充分关注SRB这一因素, 尤其是铝牺牲阳极需要长周期服役于海泥环境中的情况。

关键词

海泥, SRB, 阴极保护, 铝基牺牲阳极, 电化学容量, 腐蚀行为

Study on the Electrochemical Performance of Al-Zn-In-Si Sacrificial Anode in Sea Mud Environment with/without Sulfate Reducing Bacteria

Yuxiang Li¹, Mingli Wu¹, Hui Li², Wei Zhang^{1*}

*通讯作者。

文章引用: 李宇翔, 吴明丽, 李辉, 张伟. Al-Zn-In-Si 牺牲阳极在不含/含硫酸盐还原菌海泥环境中的电化学性能研究[J]. 化学工程与技术, 2024, 14(1): 32-46. DOI: 10.12677/hjct.2024.141005

¹School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai Guangdong

²Zhanjiang Branch of CNOOC Energy Development Equipment Technology Co., Ltd., Zhanjiang Guangdong

Received: Nov. 30th, 2023; accepted: Jan. 10th, 2024; published: Jan. 18th, 2024

Abstract

Objective: To analyze the electrochemical performance of A13 type Al-Zn-In-Si sacrificial anode in sea mud environment without/with sulfate reducing bacteria. **Methods:** A 4-day forced current standard test was conducted. Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and three-dimensional ultra-depth-of-field microscopy were used to analyze the corrosion characteristics of the sacrificial anode and the changes in surface element content. A comparative study was conducted on the electrochemical performance of A13 type Al-Zn-In-Si sacrificial anode in marine mud environments without and with sulfate reducing bacteria. **Results:** The electrochemical capacity and electrochemical efficiency of the sacrificial anode in an SRB-free sea mud environment were 1908.77 Ah/kg and 66.78% respectively, meeting the requirements of relevant standards; while the electrochemical capacity and efficiency of the sacrificial anode in an SRB-containing sea mud environment were only 1238.67 Ah/kg and 43.33%, which do not meet the design standards of sacrificial anode cathodic protection in marine mud environment. At the same time, a large number of densely distributed corrosion pits were formed on the surface of the aluminum anode in the SRB-containing sea mud environment, showing typical uneven corrosion characteristics. The maximum corrosion depth reaches 1230 μ m, which is approximately 4 times the depth of the aluminum anode corrosion pit in an SRB-free sea mud environment (about 300 μ m). **Conclusion:** In an environment containing SRB sea mud, the electrochemical capacity and efficiency of the A13-type Al-Zn-In-Si sacrificial anode are only 1238.67 Ah/kg and 43.33%, which cannot meet the cathodic protection design standard requirements. Therefore, the application of aluminum sacrificial anodes in marine mud environments must pay full attention to the factor of SRB, especially when aluminum sacrificial anodes need to serve in the marine mud environment for a long period of time.

Keywords

Sea Mud, SRB, Cathodic Protection, Aluminum Based Sacrificial Anode, Electrochemical Capacity, Corrosion Behavior

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着我国经济的快速发展, 高速交通网络建设需求持续增长, 大规模的超长周期服役的跨海大桥建设正在筹划和付诸实施。例如, 深中通道和青岛胶州湾大桥设计寿命都为 100 年, 港珠澳大桥设计寿命更是达到 120 年。海洋是一个苛刻的腐蚀环境, 服役于海洋环境中的海工钢结构必须采取必要的防护措施以确保全寿命周期内的安全运营[1] [2] [3]。海泥区作为海洋环境的重要组成部分, 埋设了大量的海洋工程钢结构设施。以深中通道为例, 仅海泥区就铺设了 32 节钢壳沉管和 1 个接头连接的 6.8 公里特长海底隧道[1]。为了保证泥下钢壳沉管免受腐蚀, 采用涂层与牺牲阳极联合的方式以实现服役周期内的防护需求。

海泥区是一个集合了物理、化学、微生物等多种因素的复杂腐蚀环境[4], 由于海泥区属于半封闭性腐

蚀环境, 溶解氧含量低, 各种腐蚀性厌氧菌非常活跃, 如硫酸盐还原菌(Sulfate-reducing bacteria, SRB) [5]、铁还原菌(IRB) [6]、硫氧化菌(SOB) [7]、锰氧化细菌(MOB) [8] [9]。其中, 普遍受到关注的是硫酸盐还原菌 SRB, 它被认为是缺氧环境中微生物腐蚀(MIC)的罪魁祸首[10]。SRB 利用海水中的有机质作为碳源, 将 SO_4^{2-} 还原为 S^{2-} 或 H_2S , 代谢过程中 H_2S 被认为是诱发金属腐蚀的重要因素[11] [12] [13]。当前, 厌氧条件下 SRB 腐蚀金属的诱发机制有多种, 如阴极氢去极化[14], 硫化氢酸性腐蚀[15]、浓差电池[16]等。另外, 硫酸盐还原菌分泌的胞外聚合物(EPS)可以络合金属离子, 从而影响腐蚀的发生和进行[17]。研究结果表明, SRB 可以导致各种金属腐蚀, 包括碳钢、镀锌钢、不锈钢、铜合金和铝合金的腐蚀[18] [19] [20] [21] [22]。

Zhang 等对海水 - 海泥跃变区 X70 管线钢腐蚀行为进行了研究, 发现在缺氧的海泥环境中, 由于 SRB 参与了反应, 加快了试样的腐蚀速率[23]。Zhang [23]等还研究发现, 16Mn 钢在含 SRB 海泥环境中的腐蚀速率是在无菌海泥环境中的 4 倍。龙晓竣等发现海泥环境中牺牲阳极的电化学效率远低于海水环境中的电化学效率, 海泥环境中牺牲阳极表面呈现出严重的非均匀性腐蚀[24]。Fang Guan 等研究发现[25] SRB 显著加速了海水环境中 Al-Zn-In-Cd 铝合金的腐蚀速率, 铝合金牺牲阳极的腐蚀产物为 Al_2S_3 和 NaAlO_2 [25]。Tiansui Zhang 等研究了 SRB 对海水环境 X80 管线钢与 Al-Zn-In-Mg-Si 牺牲阳极的电偶腐蚀行为的影响[26], 相较于不含 SRB 海水环境中, 含 SRB 海水中碳钢电偶腐蚀阴极过程被显著加速。

关于海水环境钢牺牲阳极的电化学行为人们已经开展了大量的研究工作, 形成了牺牲阳极配方、性能评价、阴极保护设计等标准规范[27]。然而, 由于海泥环境中, 尤其是含有 SRB 的海泥环境中针对各种牺牲阳极的研究相对较少, 有针对性的牺牲阳极电化学性能评价方法和标准规范尚不完善, 而这些相关的电化学性能参数对于海泥环境中海工钢结构阴极保护设计的可靠性至关重要。

本文采用 4 天强制电流标准方法对比研究了 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极在不含和含 SRB 海泥环境中的电化学性能, 采用三维超景深显微镜、扫描电镜(SEM)、表面光谱(EDS)对强化试验后的牺牲阳极表面腐蚀形貌和微区元素分布进行了测量, 同时对不含和含 SRB 介质中牺牲阳极表面腐蚀坑洞及其产生的机制进行了初步分析。

2. 实验

2.1. 实验材料制备

本实验使用的铝基牺牲阳极为湛江南海西部石油合众近海建设有限公司生产的手镯式 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极, 成分符合国家标准《铝 - 锌 - 镉系合金牺牲阳极》(GB/T 4948-2002) [28]中规定的 A13。后文所说的牺牲阳极均指实验中使用的手镯式 Al-Zn-In-Si 牺牲阳极, 具体成分见表 1。

Table 1. Composition table of sacrificial anode and A13 standard mass fraction table

表 1. A13 牺牲阳极成分表及质量分数表

Chemical composition	Mass fraction (%)	Standard mass fraction (%)
Al	94.5000	92.555~94.115
Zn	5.3100	5.500~7.000
In	0.0265	0.025~0.035
Si	0.0872	<0.100
Fe	0.0467	<0.150
Ca	0.0107	<0.100
Other	0.0189	<1.500

参考国际标准 DNVGL-RP-B401 2017 [27], 将铝合金材料加工制作成圆柱棒, 尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, 顶部钻孔。首先, 依次用 180#、600#、1000#水磨砂纸打磨牺牲阳极表面, 随后依次用无水乙醇、丙酮清洗干净并烘干。然后, 将铜导线楔入牺牲阳极顶部的小孔内, 与牺牲阳极紧密配合, 保证牺牲阳极与导线的可靠电连接。最后, 利用硅橡胶密封牺牲阳极圆棒的底部以及顶部, 裸露出中间段, 牺牲阳极裸露面积为 10 cm^2 。

本实验中根据 ASTM D1141 中的规定配制人工海水[27], 配方见表 2, 配置的人工海水 pH 为 7.7, 电导率为 30 mS/cm 。

Table 2. Composition table of artificial seawater
表 2. 人工海水成分表

Name	CAS	Brand	Purity	Concentration(g/L)
NaCl	7647-14-5	Macklin	AR	24.53
MgCl ₂	7786-30-3	HUSHI	AR	5.20
Na ₂ SO ₄	7757-82-6	HUSHI	AR	4.09
CaCl ₂	10043-52-4	Macklin	AR, >96%	1.16
KCl	7447-40-7	Macklin	AR	0.695
NaHCO ₃	144-55-8	Macklin	99.99% metal basis	0.201
KBr	7758-02-3	Macklin	99.9% metal basis	0.101
H ₃ BO ₃	10043-35-3	HUSHI	AR	0.027
SrCl ₂	10025-70-4	aladdin	ACS	0.025
NaF	7681-49-4	Macklin	PT	0.003

2.2. 硫酸盐还原菌的培养

SRB (*Desulfovibrio caledoniensis*)被用作本实验牺牲阳极的腐蚀微生物。用于培养 SRB 的无菌培养基 pH 为 7.2, 其中含有(g/L): K₂HPO₄ 0.5, CaCl₂ 0.06, NH₄C 11.0, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 0.2, 酵母提取物 1.0, MgSO₄·7H₂O 0.06, 柠檬酸钠 0.3, 乳酸钠 6 毫升, 见表 3。首先将制备的培养基在 121℃ 高压灭菌约 20 分钟, 然后通入高纯度 N₂ 超过 4 小时来去除溶解氧(DO)。将 SRB 在 37℃ 培养约 10 天, 以获得高 SRB 细胞浓度。通过以 6000 转/分钟的速度离心除去 SRB 培养基中的 FeS 颗粒。使用孔径大小值为 0.22 μm 滤膜, 通过过滤将 SRB 细胞富集在滤膜表面。几个循环后, 将含有大量 SRB 细胞的滤膜转移到溶液体积为 200 mL 的测试瓶中, 然后通过超声将滤膜上的 SRB 分散, 以获得具有高细胞浓度的富集 SRB 溶液[29]。

Table 3. Composition table of SRB liquid medium
表 3. SRB 液体培养基成分表

Material	CAS	Scale
K ₂ HPO ₄	7758-11-4	0.5g/L
NH ₄ Cl	12125-02-9	1.0 g/L
CaCl ₂	10043-52-4	0.06 g/L
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂	10045-89-3	0.2 g/L

续表

Yeast extract	8013-01-2	1.0 g/L
MgSO ₄ ·7H ₂ O	10034-99-8	0.06 g/L
Sodium citrate	68-04-2	0.3 g/L
Sodium lactate	312-85-6	6 mL/L
Ascorbic acid	50-81-7	0.1 g/L

2.3. 实验介质

实验中使用的海洋沉积物取自珠海市淇澳岛,并在 121℃、压强为 103.6 kPa 的环境中灭菌 24 h,泥沙粒径分布见表 4。获得约 400 毫升沉积物,并与 100 毫升无菌海水混合。另外 400 mL 海洋沉积物用作含 SRB 的海洋沉积物,并与 100 mL 接种有 8 mL 五天培养细菌的无菌改良培养基混合,SRB 的浓度为 10⁶ CFU/ml [30]。

Table 4. Particle size distribution of sea mud

表 4. 海泥粒径分布

Size (mesh/inch)	Aperture size (mm)	Mass fraction (%)
5	3.860	6.48
20	0.900	60.44
80	0.200	26.67
400	0.038	6.13
>400	<0.038	0.28

2.4. 电化学性能测试

4 天的强制电流牺牲阳极电化学效率、电化学容量等性能参数测试及腐蚀产物清洗均参照 DNVGL-RP-B401-2017 附录 B [21]进行。牺牲阳极为工作电极,304 不锈钢桶为对电极,面积是 580 cm²,饱和甘汞电极为参比电极(每 24 h 校准一次)。每天施加的电流密度值见表 5。实验前后的牺牲阳极质量测定均在精密天平上完成,精确到 0.1 mg。

Table 5. Current density requirements for accelerated experiments

表 5. 加速实验电流密度要求

试验时间(h)	电流密度(mA/cm ²)
0~24	1.5
>24~48	0.4
>48~72	4.0
>72~96	1.5

2.5. 表面形貌和成分分析

分别对腐蚀产物清洗前后的牺牲阳极表面宏观形貌进行表面腐蚀形貌分析。牺牲阳极表面腐蚀产物

去除后, 采用 LeicaDVM5000HD 超景深三维视频显微镜对比观测了样品表面的腐蚀形貌。

采用 JSM-IT200 扫描电子显微镜分析了强制电流试验结束后的阳极表面微区形貌和成分。将含有细菌的样品浸入 5% 戊二醛溶液中 2 小时, 以将细菌固定在其表面, 然后依次使用 50%、75% 和 100% 乙醇 PBS 溶液脱水(每次 15 分钟), 经干燥喷金后, 对试样表面的形貌和成分采用扫描电镜和能谱进行观察和分析。

3. 结果与讨论

3.1. 宏观腐蚀形貌

依照标准试验方法, 在实验结束后对牺牲阳极清洗[27]。清洗前, 海泥环境的牺牲阳极表面溶解相对均匀, 而含 SRB 的海泥环境的牺牲阳极表面有凹凸的腐蚀坑, 其中附着大量腐蚀产物[31]。实际上, 我们在清洗含 SRB 海泥环境牺牲阳极腐蚀产物的过程中, 闻到了浓烈的臭鸡蛋气味, 由于表面凹凸不平, 常规的 pH 测量方法无法进行, 推测应当是硫酸盐还原反应生成的硫化氢气体[29]。在去除牺牲阳极表面腐蚀产物时, 我们分别测量了腐蚀产物表面的 pH 值, 受限于电极表面凹凸不平的形状和常规 pH 玻璃电极尺寸, 只在清洗前, 取出牺牲阳极时即刻采用 pH 试纸对腐蚀产物表面进行了测定, 测量结果如表 6 所示。

Table 6. pH of sacrificial anode after corrosion in marine mud environment

表 6. 牺牲阳极在海泥环境下腐蚀后的 pH

Number	Environment	
	Aseptic sea mud environment	Sea mud environment with SRB
1	5~6	3~4
2	5~6	4
3	6	4

不含 SRB 海泥环境中牺牲阳极腐蚀坑内 pH 值约为 5~6, 而含 SRB 海泥环境中牺牲阳极腐蚀坑 pH 值为 3~4, 氢离子浓度高出两个数量级, 酸性更强。我们推测, 这可能是由于 SRB 参与了硫酸盐还原反应, 生成的 H_2S 、 HS^- 导致孔洞成酸性[30]亦或者是腐蚀坑内铝离子的水解反应形成了局部更强的酸性环境[32]。见公式(1)和(2)。



牺牲阳极表面 3D 超景深扫描结果进一步证明了在海泥环境下牺牲阳极表面的不均匀腐蚀, 见图 1。从微区的扫描结果来看, 相较于不含 SRB 牺牲阳极, 含 SRB 海泥环境牺牲阳极表面的腐蚀坑洞更大、更深, 表现为严重的不均匀腐蚀特征。

从牺牲阳极表面腐蚀形貌峰值结果来看, 见图 1, 含 SRB 的海泥环境中的腐蚀坑最深处的深度达到 1.23 mm, 而不含 SRB 的海泥环境中的腐蚀坑最深处的深度为 0.30 mm。与海泥环境相比, 在含 SRB 的海泥环境中牺牲阳极表面由腐蚀造成的腐蚀坑深度约为海泥环境的 4.1 倍。

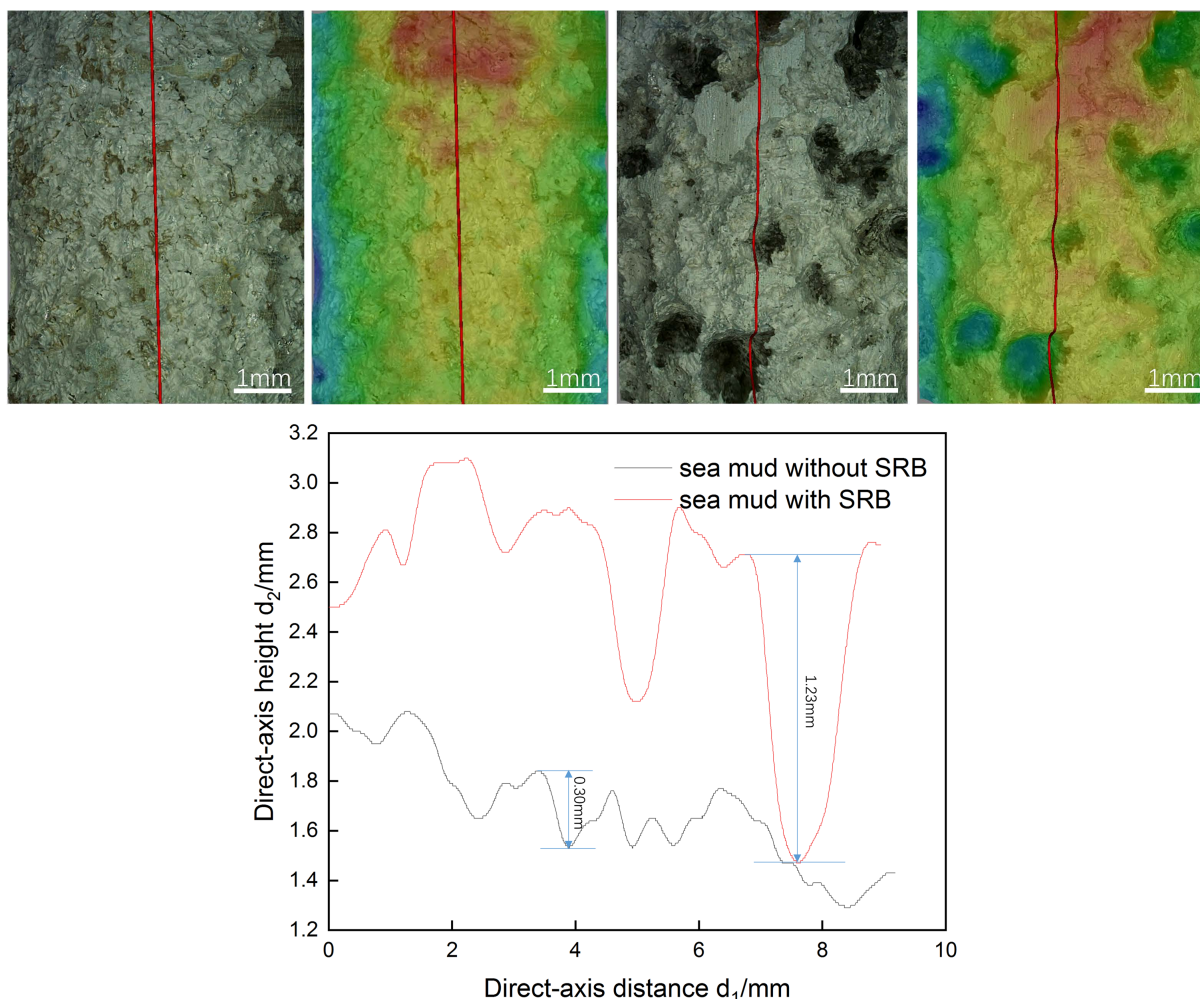


Figure 1. Micro-corrosion morphology of 3D depth of field on aluminum anode surface

图 1. 铝阳极表面 3D 景深微观腐蚀形貌

以上数据结果表明，在含 SRB 的海泥环境铝阳极腐蚀溶解较海泥环境牺牲阳极腐蚀溶解不均匀。

3.2. 电化学性能测试

表 7 是牺牲阳极分别在含与不含 SRB 海泥环境下的电化学参数。可见，在不含 SRB 的海泥环境进行加速实验后，牺牲阳极平均电化学容量和电化学效率为 1908.77 Ah/kg 和 66.78%，与前期文献结果相近[24]，实验结果可靠，牺牲阳极电化学性能满足 DNVGL-RP-B401 标准对海泥环境中电化学性能的要求[27]。

在含 SRB 的海泥环境中进行加速实验后，牺牲阳极平均电化学容量和电化学效率仅为 1238.67 Ah/kg 和 43.33%。与海泥环境相比，含 SRB 的海泥环境下电化学效率降低了约 23.45%。同时，与海水环境相比，含 SRB 的海泥环境下电化学效率降低了约 46.1%，几乎下降近 1/2 [24]，已经不能满足海泥环境对牺牲阳极阴极保护设计标准的要求[27]。这种较低的电化学容量和电化学效率与牺牲阳极试验后表面镂空状且腐蚀深孔密布的腐蚀结果相呼应，见图 1。

牺牲阳极在强制外加电路试验过程中，分别在变换阳极极化电流密度时测定了其工作电位随时间的变化趋势，如图 2 所示。可以看出，试验起始阶段(0~1 h)，含 SRB 海泥中牺牲阳极平均工作电位为 -1.07 V，而不含 SRB 平均工作电位为 -1.09 V，高出近 20 mv。起始阶段含 SRB 环境中牺牲阳极平均工作电位相对

较高的原因可能与培养基有关, 该培养基中的有机物沉积在牺牲阳极表面对牺牲阳极的溶解有一定的缓释作用, 因此, 导致其开路电位相对较高[31]。

24 h 时, 含 SRB 牺牲阳极平均工作电位迅速下降为 -1.11 V, 下降幅度达到 40 mV; 而不含 SRB 仅下降 20 mV。24 h 时含与不含 SRB 海泥环境中牺牲阳极电位下降应当是跟其极化电流密度有关, 电流密度从 1.5 mA/cm² 下降到 0.4 mA/cm², 阳极极化电流密度的突然下降导致其极化程度降低, 电位负移。在含 SRB 海泥环境中牺牲阳极工作电位下降更快可能是由于 SRB 作用导致的钝化膜破裂, 所以电位负移幅度更大[32]。

Table 7. Electrochemical parameters of sacrificial anode in different environments

表 7. 牺牲阳极在不同环境下的电化学参数

Environment	Number	Electrochemical capacity/(A·h·kg)	Electrochemical efficiency/%	Work potential (vs.SCE)/V
without SRB	1	1850.42	64.74	-1.095
	2	2037.37	71.28	-1.096
	3	1838.53	64.32	-1.091
	σ	91.09	3.19	0.002
with SRB	1	1304.91	45.65	-1.091
	2	1286.08	44.99	-1.090
	3	1125.03	39.36	-1.091
	σ	80.72	2.82	0.0005

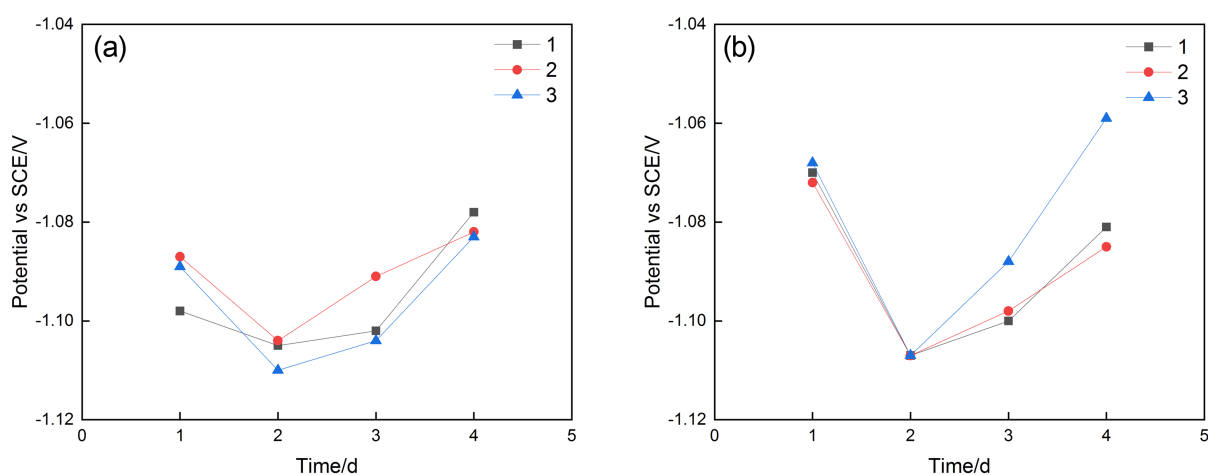


Figure 2. Curve of closed-circuit potential of sacrificial anode in sea mud without (a) and with (b) SRB

图 2. 牺牲阳极在不含(a)和含(b) SRB 海泥中闭路电位随时间变化曲线

从 24~96 h 这段时间两种实验条件下的牺牲阳极工作电位均正向移动, 且数值相当(见图 2), 以至于整个试验阶段两者平均电位也相当(见表 7), 分别为 -1.095 V (不含 SRB) 和 -1.091 V (含 SRB)。后期牺牲阳极受阳极极化作用钝化膜破裂后两种电极电位相当, 说明 SRB 在强制电流试验条件下并未对开路电位产生影响。电位正移应当是由于其极化电流密度增加有关, 阳极极化电流密度越大, 电位越正[33]。这种试验结果与自然腐蚀状态下的开路电位(自腐蚀电位)变化规律不同[31]。有文献指出, 在含 SRB 的时候

相对较低, 其原因是牺牲阳极在含 SRB 海泥环境中的钝化膜破裂更严重, 牺牲阳极活化程度更高。而本实验为加速腐蚀试验, 二种情况下工作电位相当, 原因是腐蚀产物在牺牲阳极表面的快速堆积, 牺牲阳极在不含与含 SRB 的海泥环境的工作电位都出现正移[34]。

3.3. 微观腐蚀形貌

分别对含与不含 SRB 海泥环境中牺牲阳极表面的局部腐蚀坑进行 SEM 和 EDS 观测, 结果如图 3 与图 4 所示。可以看出, 不含 SRB 海泥环境中的试样表面坑洞较浅, 坡度较为平滑(图 3(a)), 坑内的铝基体金属表面形貌较为光滑(图 3(b)和图 3(c)); 而含 SRB 海泥环境中的试样坑洞较深, 紧邻观测坑附近有一个更大的更深的腐蚀坑, 说明表面坑洞较密(见图 3(d)), 坑内铝合金表面形貌较为粗糙, 呈现出大量的“蜂窝”腐蚀麻点, 这意味着在含 SRB 环境中, 铝合金基体发生了较为严重的不均匀腐蚀脱落, 导致其电化学效率明显降低[35]。

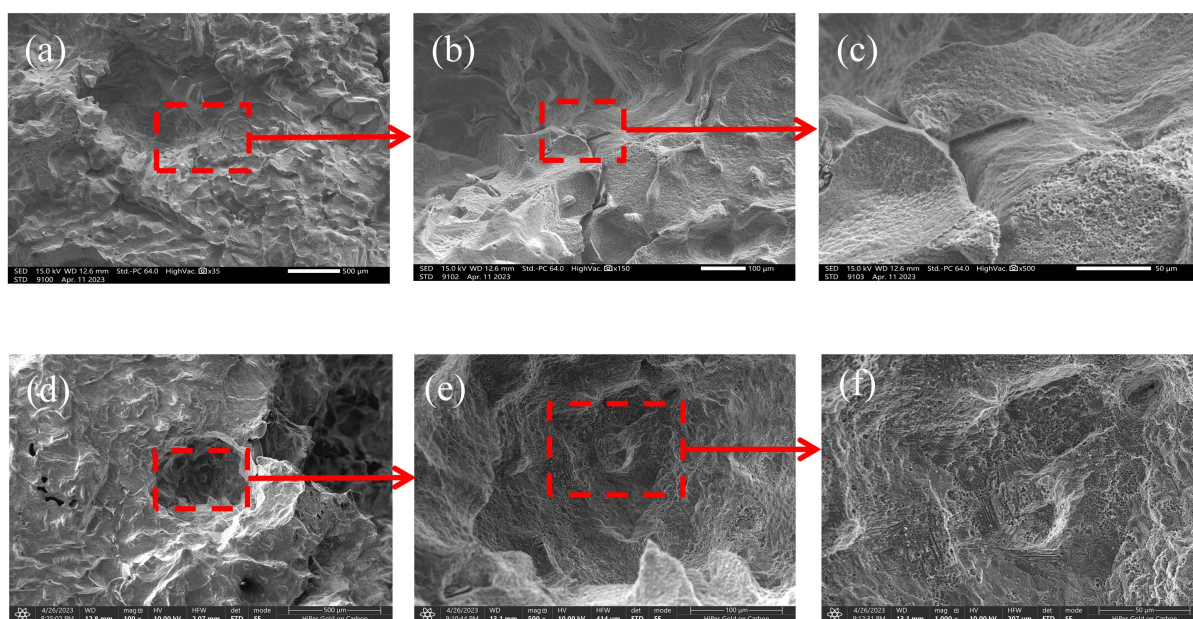


Figure 3. SEM images of sacrificial anode surface in SRB-free and SRB-containing environments ((a)~(c) is SRB-free environment and (d)~(f) is SRB-containing environment)

图 3. 试样分别在不含和含 SRB 海泥环境牺牲阳极表面 SEM 图((a)~(c)为不含 SRB 海泥环境, (d)~(f)含 SRB 海泥环境)

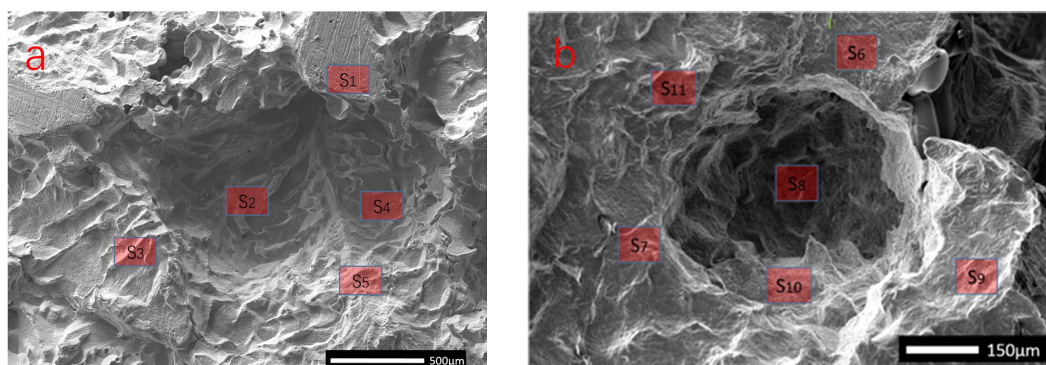


Figure 4. EDS test results of sacrificial anode surface in aseptic sea mud environment and SRB sea mud environment

图 4. 含与不含 SRB 海泥环境下牺牲阳极表面各区域 EDS 测试结果

图 4 和表 8, 表 9 是含与不含 SRB 海泥环境中牺牲阳极表面清洗掉腐蚀产物后的 EDS 图及每个元素的含量表, 其中 S1~S4 和 S6~S9 分别是含与不含 SRB 海泥环境牺牲阳极腐蚀坑边缘位置, 其中 S5 和 S10 是坑底位置。从表中可以看出, 铝合金牺牲阳极的三种主要元素 Al, Zn, In 含量均较原始配方低, 这主要是与其优先溶解行为有关[17]。在腐蚀坑的内部, 可以看到, 含 SRB 牺牲阳极本体中 Zn, In 的含量分别为 4.4% 和 0%, 明显低于不含 SRB 腐蚀坑底的两种元素含量(分别为 6.56% 和 0.25%)。

Table 8. EDS diagram of sacrificial anode surface after washing away corrosion products in SRB-free sea mud environment and content table of elements

表 8. 不含 SRB 海泥环境中牺牲阳极表面清洗掉腐蚀产物后的 EDS 图及各元素的含量表

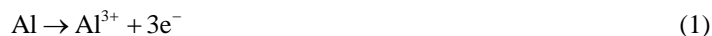
Element	Al	Zn	In	Si	O	C
S1	↓68.5	↓5.30	↑0.15	↓0.05	↑	↑
S2	↓81.63	↑6.56	↓0.25	↑0.13	↑	↑
S3	↓80.94	↓4.91	-0.06 ± 0.05	↑0.34	↑	↑
S4	↓82.5	↓5.11	↓nd	↓0.05 ± 0.04	↑	↑
S5	↓80.74	↓4.8	↓nd	↑0.19	↑	↑
Standard (Wt%)	94.5	5.31	0.0265	0.0872	0.0763 (other)	

Table 9. DS diagram of sacrificial anode surface after cleaning corrosion products in SRB-containing sea mud environment and content table of elements

表 9. 含 SRB 海泥环境中牺牲阳极表面清洗掉腐蚀产物后的 EDS 图及各元素的含量表

Element	Al	Zn	In	Si	O	C
S6	↓84.8	↓4.60	↑0.40	↓0.00	↑	↑
S7	↓80.5	↓5.00	↑0.40	↑0.10	↑	↑
S8	↓67.3	↓4.40	↓0.00	↓0.00	↑	↑
S9	↓80.1	↓4.50	↓0.00	↑0.20	↑	↑
S10	↓78.7	↓4.80	↑0.40	↓0.00	↑	↑
S11	↓86.2	↓4.00	↓0.00	↑0.10	↑	↑
Standard (Wt%)	94.5	5.31	0.027	0.087	0.0763 (other)	

第一步: 发生反应,



固溶的合金元素(M)与基体 Al 同时阳极放电成为金属离子进入溶液。

第二步: 发生置换反应,



即在第一步反应中生成的合金元素阳离子被基体 Al 置换。

第三步: 溶解的合金元素重新沉积到电极表面, 即“再沉积”步骤。

第三步与第二步反应同时发生, 即通过“溶解-再沉积”过程生成的合金元素将 Al 基体与表面氧化

的膜机械分离开，从而导致合金阳极电位负移，即发生了活化。

研究表明，Zn 和 In 是铝合金牺牲阳极钝化膜破裂发生活性溶解的活化元素，其机理是“溶解 - 沉积 - 再溶解”机制，以 In 元素为例，活性元素对铝基牺牲阳极的活化过程分为三步：1) $\text{Al}(\text{In}) \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{In}^{3+} + 6\text{e}^-$ ，固溶的合金元素 In 与基体 Al 同时在阳极表面放电，成为金属离子进入到溶液，完成“溶解”步骤；2) 置换反应， $\text{Al} + \text{In}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{In}$ ，第一步生成的合金元素阳离子被基体 Al 置换，又重新沉积到电极表面，即所谓的“再沉积”，铝氧化膜部分脱落。第一步和第二步完成了“溶解 - 再沉积”步骤；3) 与第二步反应同时发生，“溶解 - 再沉积”生产的合金元素将 Al 基体与表面氧化的膜机械分开，从而导致了合金阳极的电位负移，持续发生活性溶解。然而，在含 SRB 的海泥环境中，腐蚀后的铝合金牺牲阳极表面 Zn 和 In 活性元素的含量明显降低，说明其第 2 步再沉积过程受到了某种程度的“抑制”，导致其不能有效沉积到基体金属表面[33]。

3.4. 含 SRB 海泥环境下牺牲阳极的腐蚀机理

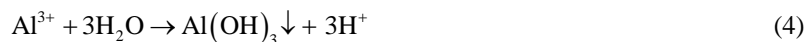
根据以上试验结果，结合前期已公开发表的研究报道，我们推测海泥环境中，尤其是 SRB 存在条件下的铝合金牺牲阳极可能的腐蚀溶解机制如下：

在海泥介质中，实验初期，由于强制外加电流的作用，位于表面的铝原子发生阳极氧化反应而加速溶解(反应式 1) [36]。同时，位于阳极表面的 Al-M 固溶物(M 为活性元素，如 In、Zn 等)中合金元素 A 与 Al 也同时放电，促使铝阳极表面的钝化膜进一步破裂， $\text{Al}(\text{M}) \rightarrow x\text{Al}^{3+} + \text{An}^+ + y\text{e}^-$ ，完成“溶解”步骤。进入溶液的活性元素离子，在电极表面被 Al 还原成活性原子，重新沉积在金属表面， $\text{An}^+ + x\text{M} \rightarrow x\text{Al}^{3+} + \text{M}$ ，完成“再沉积”过程，沉积在电极表面的 M 与 Al 一起再次发生“溶解”过程，促使氧化膜不断发生破裂，促使铝阳极持续溶解[27]，见反应式 2~3。

然而，铝合金牺牲阳极一部分是在外加电流作用下发生的阳极氧化溶解，这部分溶解反应产生的电流作为牺牲阳极的电化学效率被记录下来，包括活性元素的溶解反应式 2。除此之外，铝原子也会发生局部的自腐蚀反应，这部分铝阳极白白消耗掉，不能被计入到电流效率部分，这也就是为什么牺牲阳极电流效率无法达到 100%的主要原因之一[37]。

随着电极表面铝原子逐渐氧化溶解，由于海泥的孔隙率较低，是一个相对封闭的环境，因此生成的铝离子不能像水溶液环境那样快速扩散出去，进而不断在牺牲阳极/海泥界面富集，铝离子水解(反应式 4)，形成局部的酸化环境[38]。

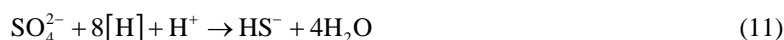
铝阳极的自腐蚀反应是腐蚀原电池反应，阳极是铝的溶解，反应式 1。阴极反应通常是溶解氧的还原反应(吸氧反应，式 5)，或者水中的氢离子的还原反应(析氢反应，式 6.1 & 6.2)。实际上，除铝原子外，固溶体中的 Zn 和 In 也会发生吸氧或析氢反应，所以使得基体中的活性元素相较于原合金状态时含量下降[27]。由于氧气的消耗得不到及时补充，所以牺牲阳极附近的海泥介质逐渐变为厌氧环境。实际上，除了铝合金自腐蚀反应消耗氧气外，外加电流回路中的辅助阳极(本实验为不锈钢对电极)也发生吸氧反应[39]，加速了海泥环境的厌氧化速率，进而导致牺牲阳极的自腐蚀阴极过程逐渐转变为 H^+ 的还原反应(反应式 6)。牺牲阳极表面局部酸化后，在外加强制电流和自腐蚀反应双重因素作用下，铝阳极腐蚀反应逐渐向纵深方向发展(反应式 7)，在阳极表面形成腐蚀坑洞[40]。





H^+ 得到电子首先生成 $[\text{H}]$ (反应式 6.1), 并在铝阳极/海泥表面结合形成氢气膜层(反应式 6.2)。有文献报道称, 在非 SRB 环境中, 2 个 $[\text{H}]$ 结合为氢气需要较高的活化能, 因此, 反应式 6.2 进行的速度较慢, 进而导致铝阳极的自腐蚀速率降低, 电流效率升高[40]。

在含 SRB 海泥介质中, 这种自腐蚀反应情况又变的不同。原因是 SRB 借助胞外电子传递(EET)将电子转移给海泥中的硫酸盐, 发生 SO_4^{2-} 还原反应, 进而汲取能量[30]。由于 H_2S 的二级解离常数 pK1 (反应式 8)和 pK2 (反应式 9)分别为 7.0 和 14.9, 因此, HS^- 是最有可能生成的硫化物, 于是 SO_4^{2-} 还原反应可表达为式 10 [41]。由于反应中生成的 $[\text{H}]$ 可被 SRB 的 EET 作为电子转移媒介而发生还原反应, 该过程在 SRB 表面进行, 速度较快, 促使大量的 $[\text{H}]$ 而离开金属表面, 反应式 11, 进而加速了牺牲阳极自腐蚀反应的阴极去极化速率, 导致腐蚀向腐蚀坑洞的更深处发展, 甚至来不及反应的铝阳极基体发生脱落, 使得牺牲阳极的电化学效率更低[24] [40]。



除了铝原子外, Zn 和 In 等活性元素的溶解反应也被 SRB 表面的 EET 生成的 $[\text{H}]$ 去极化过程所加速, 因此, 其再沉积过程受到抑制, 导致 EDS 检测到基体的 Zn 和 In 含量分别为 4.4% 和 0%, 较不含 SRB 海泥介质中更低(分别为 6.56% 和 0.25%)。SRB 引发的硫酸盐还原反应使得局部酸性环境更高, 生成了酸性更强的硫化氢(臭鸡蛋气味)或硫氰酸根离子, 这种较强的酸性(PH 为 3~4)环境进一步加速基体金属向更深的阳极内部发展, 形成腐蚀孔洞(见图 5(b))。

我们通过检测实验前后的 SRB 含量发现, 在 3 组含 SRB 海泥介质中, 试验结束时的 SRB 浓度分别为 $10^6 \sim 10^7$ CFU/ml, 可见整个试验过程 SRB 并未被有效消耗或者说消耗掉的 SRB 得到了及时的补充[42]。正如文献所述, 酸性的环境适合 SRB 的生长与繁殖, SRB 的繁殖和代谢又产生更多的 H_2S 或 HS^- , 使得蚀坑环境更加趋于酸化, 又反过来促进了点蚀的生成, 形成了一个正反馈过程, 所以腐蚀坑会扩大变深(如 SEM 中的图所示) [43] [44] [45]。

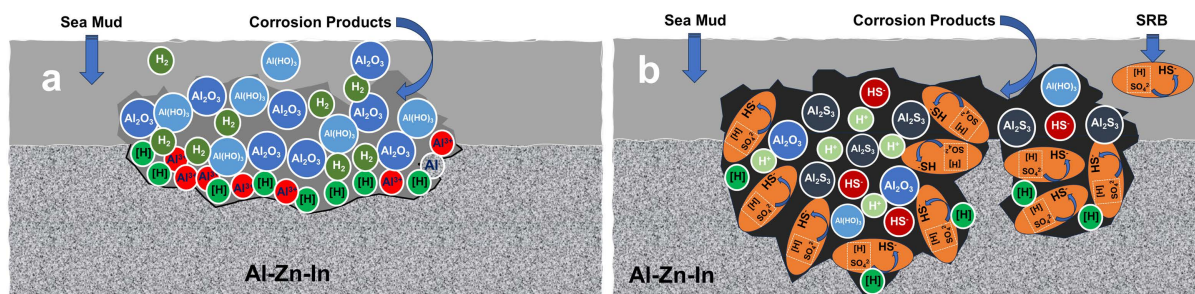


Figure 5. Schematic diagram of sacrificial anode corrosion with and without SRB sea mud ((a) is schematic diagram of SRB sea mud corrosion and (b) is schematic diagram of sea mud corrosion without SRB)

图 5. 含与不含 SRB 海泥的牺牲阳极腐蚀示意图((a) 为含 SRB 海泥腐蚀示意图, (b) 为不含海泥的腐蚀示意图)

4. 结论

(1) 依据标准方法进行的海泥环境中铝合金牺牲阳极 4 天强制电流电化学性能研究结果表明, 在不含

SRB 海泥环境中, 牺牲阳极的平均电化学容量和电化学效率均满足相关标准要求, 而在含 SRB 海泥环境中牺牲阳极的电化学性能下降明显, 已经不能满足阴极保护设计标准要求。

(2) 试验后的腐蚀形貌分析结果表明, 不含 SRB 的铝合金试样腐蚀程度较轻; 而含 SRB 海泥试样表面出现较深腐蚀坑, 孔洞内的铝合金基体发生了较为严重的不均匀腐蚀脱落, 导致电化学效率大幅度降低。

(3) Al-Zn-In-Si 牺牲阳极在海泥环境中的应用应当充分考虑 SRB 对其电化学效率和腐蚀溶解行为的影响, 尤其是需要长周期服役于海泥环境中的钢结构阴极保护设计。

致 谢

本项目得到了中山大学 GF 科研培育专项项目(76110-18843406)、国家科技基础资源调查专项(项目编号.2019FY101400)的支持, 在此表示感谢。

参考文献

- [1] 佚名. 深中通道沉管隧道——世界首条大规模采用钢壳混凝土组合结构的沉管隧道[J]. 隧道与轨道交通, 2020(4): 64.
- [2] 刘静. 国外著名跨海大桥的过去与杭州湾跨海大桥的未来[J]. 观察与思考, 2008(10): 32-33.
- [3] 韩恩厚, 陈建敏, 宿彦京, 等. 海洋工程结构与船舶的腐蚀防护——现状与趋势[J]. 中国材料进展, 2014, 33(2): 65-76.
- [4] 王春丽. 海洋环境复杂耦合体系腐蚀行为研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
- [5] Chan, K., Xu, L. and Fang, H. (2002) Anaerobic Electrochemical Corrosion of Mild Steel in the Presence of Extracellular Polymeric Substances Produced by a Culture Enriched in Sulfate-Reducing Bacteria. *Environmental Science & Technology*, **36**, 1720-1727. <https://doi.org/10.1021/es011187c>
- [6] Duan, J., Wu, S., Zhang, X., et al. (2008) Corrosion of Carbon Steel Influenced by Anaerobic Biofilm in Natural Seawater. *Electrochimica Acta*, **54**, 22-28. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.085>
- [7] Okabe, S., Odagiri, M., Ito, T. and Satoh, H. (2007) Succession of Sulfur-Oxidizing Bacteria in the Microbial Community on Corroding Concrete in Sewer Systems. *Applied & Environmental Microbiology*, **73**, 971-980. <https://doi.org/10.1128/AEM.02054-06>
- [8] Ashassi-Sorkhabi, H., Moradi-Haghighi, M. and Zarrini, G. (2012) The Effect of *Pseudoxanthomonas* sp. as Manganese Oxidizing Bacterium on the Corrosion Behavior of Carbon Steel. *Materials Science & Engineering C*, **32**, 303-309. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.10.033>
- [9] Ching, T.H., Yoza, B.A., Wang, R., et al. (2016) Biodegradation of Biodiesel and Microbiologically Induced Corrosion of 1018 Steel by *Moniliella wahieum* Y12. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **108**, 122-126. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.11.027>
- [10] Xu, W., Han, E.H. and Wang, Z. (2019) Effect of Tannic Acid on Corrosion Behavior of Carbon Steel in NaCl Solution. *Journal of Materials Science and Technology*, **35**, 64-75. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.001>
- [11] Antony, P., Chongdar, S., Kumar, P. and Raman, R. (2007) Corrosion of 2205 Duplex Stainless Steel in Chloride Medium Containing Sulfate-Reducing Bacteria. *Electrochim Acta*, **52**, 3985-3994. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.11.016>
- [12] Duan, J., Hou, B. and Yu, Z. (2006) Characteristics of Sulfide Corrosion Products on 316L Stainless Steel Surfaces in the Presence of Sulfate-Reducing Bacteria. *Materials Science & Engineering C*, **26**, 624-629. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.09.108>
- [13] Costello, J.A. (1974) Cathodic Depolarization by Sulphate-Reducing Bacteria. *South African Journal of Science*, **70**, 202-204.
- [14] Rosalbino, F., Zanichchi, G., Carlini, R., Angelini, E. and Marazza, R. (2012) Electrochemical Corrosion Behaviour of Sn-Ag-Cu (SAC) Eutectic Alloy in a Chloride Containing Environment. *Materials and Corrosion*, **63**, 492-496. <https://doi.org/10.1002/maco.201005979>
- [15] 翁焕新, 高彩霞, 刘瓚, 等. 污泥硫酸盐还原菌(SRB)与硫化氢释放[J]. 环境科学学报, 2009, 29(10): 2094-2102.
- [16] 刘伟, 李洪林, 吴海旭, 等. 金属材料 SRB 微生物腐蚀机理研究现状与进展[J]. 魅力中国, 2020(37): 251.

- [17] Beech, I.B. and Cheung, C.W.S. (1995) Interactions of Exopolymers Produced by Sulphate-Reducing Bacteria with Metal Ions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **35**, 59-72. [https://doi.org/10.1016/0964-8305\(95\)00082-G](https://doi.org/10.1016/0964-8305(95)00082-G)
- [18] Ilhan-Sungur, E., Cansever, N. and Cotuk, A. (2007) Microbial Corrosion of Galvanized Steel by a Freshwater Strain of Sulphate Reducing Bacteria (*Desulfovibrio* sp.). *Corrosion Science*, **49**, 1097-1109. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.050>
- [19] Starsovetsky, D. (2000) Effect of Iron Exposure in SRB Media on Pitting Initiation. *Corrosion Science*, **42**, 345-359. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00088-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00088-8)
- [20] Castaneda, H. and Benetton, X.D. (2008) SRB-Biofilm Influence in Active Corrosion Sites Formed at the Steel-Electrolyte Interface When Exposed to Artificial Seawater Conditions. *Corrosion Science*, **50**, 1169-1183. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.11.032>
- [21] Rao, T.S., Kora, A.J., Anupkumar, B., Narasimhan, S.V. and Feser, R. (2005) Pitting Corrosion of Titanium by a Freshwater Strain of Sulphate Reducing Bacteria (*Desulfovibrio vulgaris*). *Corrosion Science*, **47**, 1071-1084. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.025>
- [22] Chang, X., Chen, S., Gao, G., et al. (2009) Electrochemical Behavior of Microbiologically Influenced Corrosion on Fe3Al in Marine Environment. *Acta Metallurgica Sinica*, **22**, 313-320. [https://doi.org/10.1016/S1006-7191\(08\)60104-0](https://doi.org/10.1016/S1006-7191(08)60104-0)
- [23] 龙晓竣. 钢壳沉管隧道海泥环境下阴极保护数值模拟优化设计[D]: [硕士学位论文]. 珠海: 中山大学, 2021.
- [24] 龙晓竣, 方翔, 梅英杰, 等. Al-Zn-In-Si 牺牲阳极在模拟海水及海泥环境中的电化学性能[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 297-305.
- [25] Guan, F., Duan, J., Zhai, X., et al. (2020) Interaction between Sulfate-Reducing Bacteria and Aluminum Alloys—Corrosion Mechanisms of 5052 and Al-Zn-In-Cd Aluminum Alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, **36**, 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.07.009>
- [26] Zhang, T., Wang, Z., Qiu, Y., et al. (2023) “Electrons-Siphoning” of Sulfate Reducing Bacteria Biofilm Induced Sharp Depletion of Al-Zn-In-Mg-Si Sacrificial Anode in the Galvanic Corrosion Coupled with Carbon Steel. *Corrosion Science*, **216**, Article ID: 111103. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.11.1103>
- [27] (2017) Cathodic Protection Design. DNVGL RP B401-2017.
- [28] 陈旭立, 王志远. GB/T 4948-2002 铝-锌-铜系合金牺牲阳极[S]. 北京: 船舶标准化与质量出版社, 2011.
- [29] Guan, F., Zhai, X., Duan, J., Zhang, M. and Hou, B. (2016) Influence of Sulfate-Reducing Bacteria on the Corrosion Behavior of High Strength Steel EQ70 under Cathodic Polarization. *PLOS ONE*, **11**, e0162315. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0162315>
- [30] Liu, F., Zhang, J., Zhang, S., et al. (2012) Effect of Sulphate Reducing Bacteria on Corrosion of Al-Zn-In-Sn Sacrificial Anodes in Marine Sediment. *Materials and Corrosion*, **63**, 431-437. <https://doi.org/10.1002/maco.201005955>
- [31] 张杰, 等. 海泥中硫酸盐还原菌对 Zn-Al-Cd 牺牲阳极腐蚀的影响[J]. 金属学报, 2010, 46(10): 1250-1257.
- [32] Zhu, Y.Y., Huang, Y.L., Huang, S.D. and Zhang, Y.Y. (2008) Hydrogen Permeation of 16mn Steel in Sea Mud with Sulfate Reducing Bacteria. *Corrosion Science and Protection Technology*, **20**, 118-120.
- [33] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [34] Zuo, R., Kus, E., Mansfeld, F. and Wood, T.K. (2005) The Importance of Live Biofilms in Corrosion Protection. *Corrosion Science*, **47**, 279-287. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.006>
- [35] Jia, R., Unsal, T., Xu, D., et al. (2018) Microbiologically Influenced Corrosion and Current Mitigation Strategies: A State of the Art Review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **137**, 42-58. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.11.007>
- [36] 闫军印. 混凝土中钢筋通电加速锈蚀与自然锈蚀的对比[J]. 山西建筑, 2012, 38(29): 141-142.
- [37] 柴树松, 黄连清. 免维护骑车蓄电池发愁原因的分析[J]. 蓄电池, 2004, 41(1): 22-24.
- [38] Sheng, X., Ting, Y. and Pehkonen, S. (2006) The Influence of Sulphate-Reducing Bacteria Biofilm on the Corrosion of Stainless Steel AISI 316. *Corrosion Science*, **49**, 2159-2176. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.10.040>
- [39] 刘文辉, 等. 金属腐蚀学原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1993.
- [40] Guan, F., Zhai, X., Duan, J., et al. (2017) Influence of Sulfate-Reducing Bacteria on the Corrosion Behavior of 5052 Aluminum Alloy. *Surface & Coatings Technology*, **316**, 171-179. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.057>
- [41] Englezos, P. (1999) Ionic Equilibrium. American Chemical Society, New York.
- [42] 马刚, 顾艳红, 赵杰. 硫酸盐还原菌对钢材腐蚀行为的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(3): 289-297.
- [43] 刘艳, 党志, 刘云, 等. 一株硫酸盐还原菌 DSRBa 的分离鉴定及特性分析[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(1):

176-182.

- [44] 陈炜婷, 张鸿郭, 陈永亨, 罗定贵, 吴启航. pH、温度及初始铊浓度对硫酸盐还原菌脱铊的影响[J]. 环境工程学报, 2014, 8(10): 4105-4109.
- [45] Ocando, L., De Romero, M.F., Pérez, O., *et al.* (2007) Influence of Ferrous Ions, pH and H₂S at the Interface on the Corrosion Mechanism of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria. *Revista Técnica De La Facultad De Ingeniería Universidad Del Zulia*, **11**, 223-233.