胞外聚合物对飞机油箱 2024 铝合金腐蚀行为影响

丁清苗[1]，刘瑞阳[1]，侯文亮[2]

（1.中国民航大学，天津 300300；2.中国石油管道局工程有限公司第三工程分公司，郑州 451450）

摘要：目的 探究飞机油箱内有积水存在的环境中硫酸盐还原菌分泌的胞外聚合物（EPS）对飞机油箱 2024 铝合金腐蚀行为的影响，为飞机油箱中微生物腐蚀与防护提供理论依据。**方法** 针对航煤中微生物滋生导致飞机油箱材料 2024 铝合金腐蚀失效的问题，通过傅里叶红外光谱（FT-IR）分析 EPS 的组成，并利用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-MS）分析金属离子含量，采用表面分析法和电化学法研究了硫酸盐还原菌 EPS 在模拟飞机油箱积水环境中诱导飞机油箱 2024 铝合金的腐蚀行为。**结果** 与无 EPS 添加的介质条件相比，在相同的试验条件下，EPS 导致航煤积水模拟溶液中的 2024 铝合金腐蚀电流密度减小，腐蚀产物膜呈疏松多孔的形貌，腐蚀形貌以点蚀为主。试验结束时，2024 铝合金在 EPS 质量浓度为 200 mg/L 的模拟溶液中腐蚀速率大致为无 EPS 添加的模拟溶液中的 1/10。当溶液中 EPS 质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 时，尽管 EPS 与 Al^{3+}络合产生的 EPS-金属络合物会促进 2024 铝合金试样阳极溶解速度，但起主要影响的是抑制溶解氧扩散减缓阴极吸氧反应，抑制腐蚀的效果与 EPS 浓度仍成正比。**结论** 航煤积水模拟溶液中加入 EPS 会影响铝合金的腐蚀行为。当 EPS 质量浓度为 200 mg/L 时，抑制铝合金腐蚀效果最好；对于 EPS 质量浓度为 300 mg/L 的溶液，EPS-金属络合物失去隔离溶解氧作用进而加速试样腐蚀。

关键词：2024 铝合金；胞外聚合物；航煤积水模拟溶液；电化学测试；腐蚀形貌；腐蚀规律

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2022)12-0197-11

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.12.020

Influence of Extracellular Polymeric Substances on Corrosion Behavior of 2024 Aluminum Alloy in Aircraft Fuel Tank

DING Qing-miao[1], LIU Rui-yang[1], HOU Wen-liang[2]

(1. Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China; 2.The Third Engineering Branch of China Petroleum Pipeline Bureau Engineering Co., Ltd., Zhengzhou 451450, China)

ABSTRACT: This paper aims to explore the effect of extracellular polymeric substances (EPS) secreted by sulfate-reducing bacteria in the environment where there is water in the aircraft fuel tank on the corrosion behavior of 2024 aluminum alloy and provide a theoretical basis for microbial corrosion and protection in aircraft fuel tanks. The growth of microorganisms in aviation coal caused the corrosion failure of the aircraft fuel tank material 2024 aluminum alloy. Sulfate-reducing bacteria EPS was isolated and extracted by high-speed centrifugation. Different experimental groups were formed by adding different

收稿日期：2021–10–21；**修订日期：**2022–05–30

Received：2021-10-21；**Revised：**2022-05-30

基金项目：中央高校基金项目（3122019107）；民航安全能力建设项目

Fund：Central University Fund Project (3122019107); Civil Aviation Safety Capacity Building Project

作者简介：丁清苗（1984—），女，博士，副教授，主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography：DING Qing-miao (1984-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: material corrosion and protection.

引文格式：丁清苗，刘瑞阳，侯文亮. 胞外聚合物对飞机油箱 2024 铝合金腐蚀行为影响[J]. 表面技术, 2022, 51(12): 197-207.

DING Qing-miao, LIU Rui-yang, HOU Wen-liang. Influence of Extracellular Polymeric Substances on Corrosion Behavior of 2024 Aluminum Alloy in Aircraft Fuel Tank[J]. Surface Technology, 2022, 51(12): 197-207.

contents of EPS to the simulated jetting water solution. Cut the 2024 aluminum alloy into long squares of 10 mm×10 mm×3 mm as the materials and smooth them by sandpaper and cleaned. After placing the experimental groups for 11 days, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used to analyze the composition of EPS. The corrosion behavior of aircraft fuel tanks 2024 aluminum alloy induced by EPS of sulfate-reducing bacteria was investigated with surface analysis method and electrochemical method in a simulated aircraft fuel tank water environment. Results showed that compared with the medium condition without EPS, under the same experimental conditions, the corrosion current density of 2024 aluminum alloy decreased under the action of the EPS. The corrosion product film showed a loose and porous morphology. The corrosion morphology was dominated by pitting corrosion. Within 11 days of the experiment, the corrosion behavior was divided into three stages when the EPS concentration in the solution was 100 mg/L and 200 mg/L. In the first stage, within 3 days of the experiment, it hindered the diffusion of dissolved oxygen and inhibited corrosion to a certain extent since the EPS coated on the surface of the aluminum alloy acted as a protective layer. The second stage was in the 3-7 days of the experiment, the non-uniformity of the EPS film became larger, and the corrosive ions accelerated metal corrosion. The third stage was after 7 days of the experiment, EPS formed a stable protective film on the metal surface. It connected with various substances in the protective film to hinder the diffusion of corrosion ions and dissolved oxygen and inhibit the oxygen absorption reaction of the cathode, resulting in the corrosion rate to slow down. The EPS-metal complex produced by the complexation of EPS and Al^{3+} promoted the anodic dissolution rate of 2024 aluminum alloy samples, but the main influence was to inhibit the diffusion of dissolved oxygen to slow down the cathodic oxygen absorption reaction. The effect of inhibiting corrosion was still proportional to the EPS concentration. The corrosion behavior of aluminum alloy was influenced by EPS in the simulated jetting water solution. The corrosion current density of 2024 aluminum alloy in a solution with EPS concentration of 200 mg/L was roughly 1/10 times that of no EPS. When the EPS concentration was 200 mg/L, the effect of inhibiting the corrosion of aluminum alloy was the best. With 300 mg/L EPS concentration in the solution, the EPS-metal complex lost its effect in isolating dissolved oxygen and accelerated the corrosion rate of the sample.

KEY WORDS: 2024 aluminum alloy; extracellular polymeric substances (EPS); simulated jetting water solution; electrochemical tests; corrosion morphology; corrosion law

金属的微生物腐蚀（MIC）是指微生物的自身生命活动及其代谢产物直接或间接地加速金属材料腐蚀过程[1]。MIC 与金属表面生物膜的形成和附着密切相关。生物膜主要由微生物细胞、胞外多聚物、微量的无机矿物和从液体或培养基中吸附的一些有机物组成[2]。目前，有学者[3-6]已发现微生物与金属反应生成的表面络合物会在金属表面形成致密保护层，从而抑制金属的腐蚀速率，并且发现微生物分泌的一种代谢产物胞外聚合物（EPS）会抑制金属的微生物腐蚀。习伟进[3]在碳钢表面分别浸涂罗伊氏乳杆菌、荧光假单胞菌、大肠杆菌的 EPS 进行试验，通过比较浸涂相同时间时碳钢的腐蚀电流密度，发现罗伊氏乳杆菌 EPS 抑制碳钢的腐蚀能力最佳，大肠杆菌 EPS 抑制碳钢的腐蚀能力最差，推测是由于 EPS 涂层性质不同导致其对碳钢腐蚀的抑制效果也不同。张振武等[5]利用模拟物质代替 EPS，发现其可抑制 Q235 钢腐蚀。Stadler 等[6]研究发现 *D. vulgaris* EPS 对碳钢的腐蚀起抑制作用，却促进纯铁的腐蚀。Finkenstadt 等[7]发现从单一菌种肠膜明串珠菌中提取的 EPS 具有保护低碳钢不被腐蚀的作用。

有研究发现由生物体产生的 EPS 与金属基体的络合性质导致 EPS 中的功能性官能团与金属离子的吸附性能相关[8]，EPS 中的其他物质成分，例如蛋白质、多糖、氨基、磷酸等官能团也可以带负电[9]，这些官能团通过与金属离子络合从而影响金属腐蚀过程[4]。Ghafari 等[10]通过对比研究发现，MUT.2 细菌 EPS 中的—COOH 含有 C—O、C═O 键，易与 Fe^{3+} 等金属离子结合成密实的保护膜，因此其对碳钢的防腐蚀效果较 MUT.1 更好。Huo 等[11]认为羧基会与金属离子相互作用形成致密保护层，进而对金属腐蚀产生影响。Sun 等[12]研究了金属离子（Zn^{2+}、Co^{2+}）与活性化学基团的相互作用机理，发现 EPS 中的—NH_2 和—COOH 增强了对 Zn^{2+}、Co^{2+}的吸附和络合作用。

飞机油箱的材料一般为铝合金，油箱的微生物腐蚀问题已经成为一个威胁飞机安全飞行的严重的现实问题，飞机油箱的防腐蚀问题逐渐引起重视。硫酸盐还原菌（SRB）作为飞机油箱中的代表性微生物，研究硫酸盐还原菌的 EPS 对金属腐蚀的影响尤为重要。但目前关于飞机油箱内有积水存在的环境中微生物 EPS 对飞机油箱 2024 铝合金腐蚀行为的影响研究几乎没有，因此研究微生物分泌的 EPS 对 2024 铝合金腐蚀行为的影响对航空安全具有重要意义。

本文以模拟飞机油箱积水环境中硫酸盐还原菌 EPS 为研究对象，通过电化学测试方法和腐蚀表面分

析方法探究微生物代谢产物 EPS 对飞机油箱 2024 铝合金腐蚀的影响，并利用红外光谱分析技术对 2024 铝合金表面生物膜成分进行检测，进一步推断微生物 EPS 对金属腐蚀影响的作用机制。

1　方法

1.1　材料

试验材料为 2024 铝合金，主要化学成分（质量分数，%）为：0.5%Si，0.5%Fe，0.3%~0.9%Mn，1.2%~1.8%Mg，3.8%~4.9%Cu，0.1%Cr，0.25%Zn，0.15%Ti，Al 余量。电化学试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm，用环氧树脂封装成工作面积为 10 mm×10 mm 电化学试件，工作面用 800#—2000#砂纸逐级打磨，依次用丙酮、乙醇、蒸馏水清洗后，自然干燥待用。采用大小为 10 mm×10 mm×4 mm 的试片进行失重试验以及腐蚀表面分析试验，处理方式同上，所用试件均须在紫外线灯照射 30 min 后使用，以避免其他微生物对试验结果产生影响。

1.2　试验环境

配制航煤积水模拟溶液，其溶液介质成分为[13]：1 000 mg/L $CdCl_2$，100 mg/L NaCl，50 mg/L $CaCl_2$，50 mg/L $MgCl_2$，10 mg/L $ZnCl_2$，5 mg/L $FeCl_3$，5 mg/L $MnCl_2·4H_2O$，1 mg/L $PbCl_2$，1 mg/L $CrCl_3·6H_2O$，1 mg/L $CuCl_2·2H_2O$，1 mg/L $NiCl_2·6H_2O$，1 L 蒸馏水。本试验使用飞机油箱中常见菌种——硫酸盐还原菌（SRB），其中 EPS 采用高速离心法[14]从预培养 15 d 的 1 L SRB 菌液中分离提取，离心管在 4 ℃下以 12 000 r/min 离心 20 min，取 EPS 上清液。将 EPS 上清液使用 0.22 μm 厚的膜过滤器过滤 3 次，以去除细菌细胞，然后将含有 EPS 的滤液冷冻干燥。共设置 4 个试验组：对照组为 150 mL 无 EPS 添加的航煤积水模拟溶液，试验组为 EPS 质量浓度分别是 100、200、300 mg/L 的航煤积水模拟溶液。

1.3　电化学测试

电化学测试采用 PARSTAT 3000A-DX 工作站标准三电极体系，以饱和甘汞电极（SCE）作参比电极，铂电极为辅助电极，2024 铝合金试样为工作电极。在 10^{-2}~10^{5} Hz 范围内施加 10 mV 正弦电压信号，在 E_{OCP} 下测量电化学阻抗谱，通过 ZSimpWin 对数据进行拟合分析。动电位扫描速率为 0.5 mV/s，相对于自腐蚀电位的电位扫描范围为±500 mV，使用 VersaStudio 软件分析极化曲线。

1.4　表面分析方法

试样先用 PBS 缓冲液冲洗表面再分别用 25%、50%、75%、100%的乙醇逐级脱水处理，自然干燥后用扫描电子显微镜（SEM）来观察试样的腐蚀形貌[15]。试样表面腐蚀产物收集完成后，按照 Sun 等[11]方法提取 EPS-金属络合物，使用傅里叶红外光谱仪分析其官能团，用电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-MS）分析金属离子含量。

2　结果及分析

2.1　EPS 对材料腐蚀行为的分析

图 1 为 2024 铝合金在不同 EPS 浓度的航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的极化曲线。表 1 为极化曲线拟合结果。试验第 5 d，未添加 EPS 的航煤积水模拟溶液中阳极塔菲尔斜率 β_a 小于阴极塔菲尔斜率 β_c，这是阴极产生的 OH^- 与 Al^{3+} 结合生成 $Al(OH)_3$，金属基体被腐蚀产物膜覆盖而受到保护，阴极极化控制程度增加，腐蚀倾向减小。

由表 1 可知，试验第 1 d 时，浸泡于 EPS 质量浓度为 100 mg/L 溶液中的铝合金腐蚀电流密度为 3.47 mA/m^2，而 EPS 质量浓度为 200 mg/L 溶液中的铝合金腐蚀电流密度为 2.48 mA/m^2。根据 Farady 第二定律可知[14]，随着航煤积水模拟溶液中 EPS 浓度的增大，试样的腐蚀倾向性减小。由表 1 可知，试验过程中，对于浸泡天数相同的处理组，添加 EPS 质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 的溶液中试样腐蚀电流密度始终小于未添加 EPS 溶液中试样的腐蚀电流密度。试验结束时，试样在 EPS 质量浓度为 100 mg/L 溶液中的腐蚀电流密度大致为 EPS 质量浓度为 200 mg/L 溶液中的 2.5 倍。同时，SEM 结果表明，随浸泡时间的增加，黏附到铝合金表面的膜层变得疏松，促使溶液中的 Cl^- 等腐蚀性离子对金属基底产生侵蚀作用[16]，腐蚀倾向性增大。当 2024 铝合金在含 EPS 质量浓度为 200 mg/L 的模拟溶液中浸泡 11 d 时，其腐蚀速率为无 EPS 添加的模拟溶液中腐蚀速率的 1/10。基于以上结果，可以说 EPS 浓度会对 2024 铝合金在航煤积水模拟溶液中的腐蚀产生影响。

图 2 是 2024 铝合金在未添加 EPS 的航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱图，图 3—5 分别是 2024 铝合金在 3 种不同 EPS 浓度的航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱图。对于对照组试样（图 2a），从第 1 d 到第 7 d，阻抗弧直径增大，这是由于铝合金表面形成了保护性腐蚀产物膜。第 7 d 到试验结束时，阻抗弧直径减小，且通过表 1 中铝合金在未添加 EPS 溶液中的极化曲线拟合数据可知，浸泡 11 d 结束时，腐蚀电流密度达到最大值，可能是腐蚀产物膜破裂使腐蚀性离子通过，导致腐蚀越来越严重。但从 Nyquist 图 3a 可以看出，随浸泡时间的增加，阻抗弧的直径先减小后增大，第 5 d 时直径达到最小，表明此时试样表面腐蚀最严重，这说明 EPS 的存在改变了 2024 铝合金在航煤积水模拟溶液

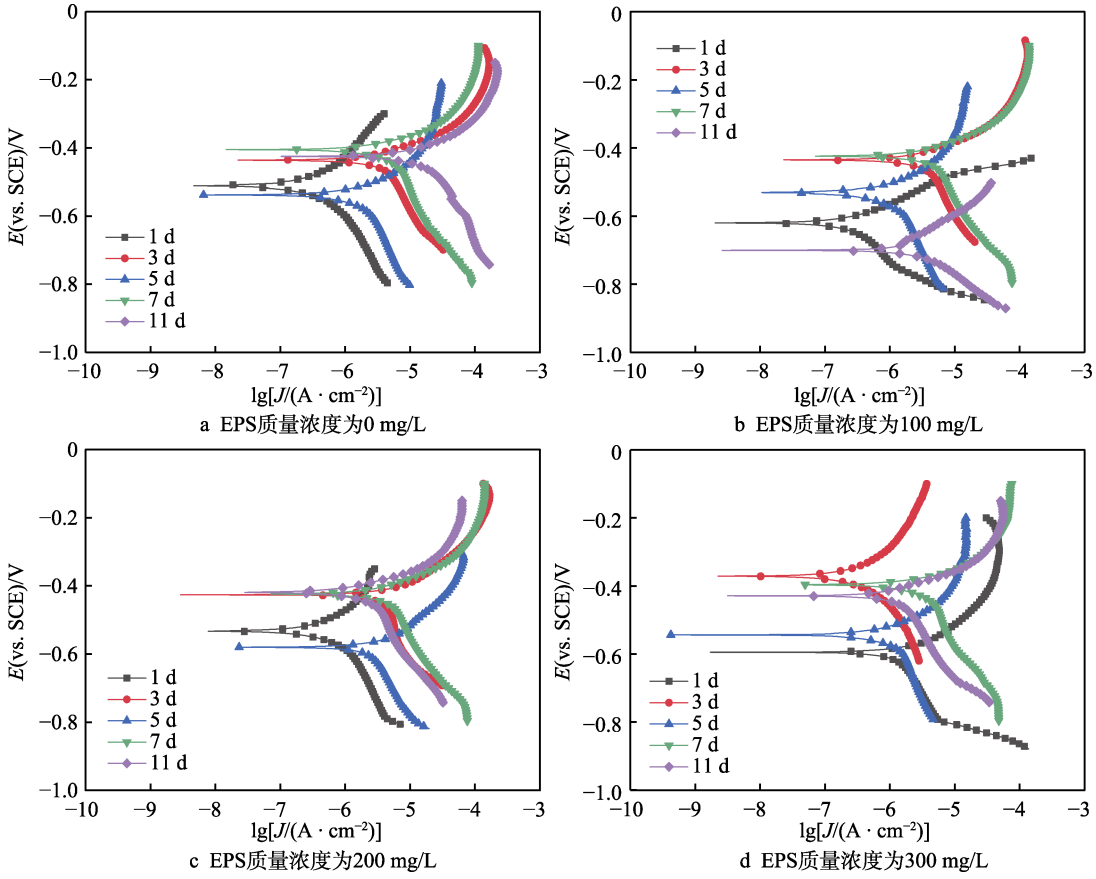


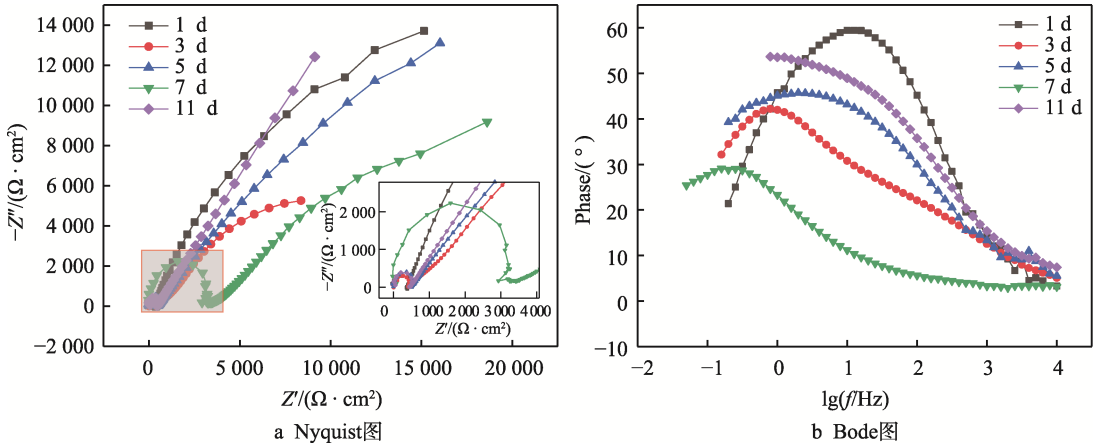
图 1　2024 铝合金在不同 EPS 浓度的航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of 2024 aluminum alloy immersed in simulated jetting water solution with different EPS concentration for different time: a) EPS concentration is 0 mg/L; b) EPS concentration is 100 mg/L; c) EPS concentration is 200 mg/L; d) EPS concentration is 300 mg/L

表 1　2024 铝合金在不同 EPS 浓度的航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的极化曲线拟合结果

Tab.1 Polarization curve fitting results of 2024 aluminum alloy immersed in simulated jetting water solution with different EPS concentration for different time

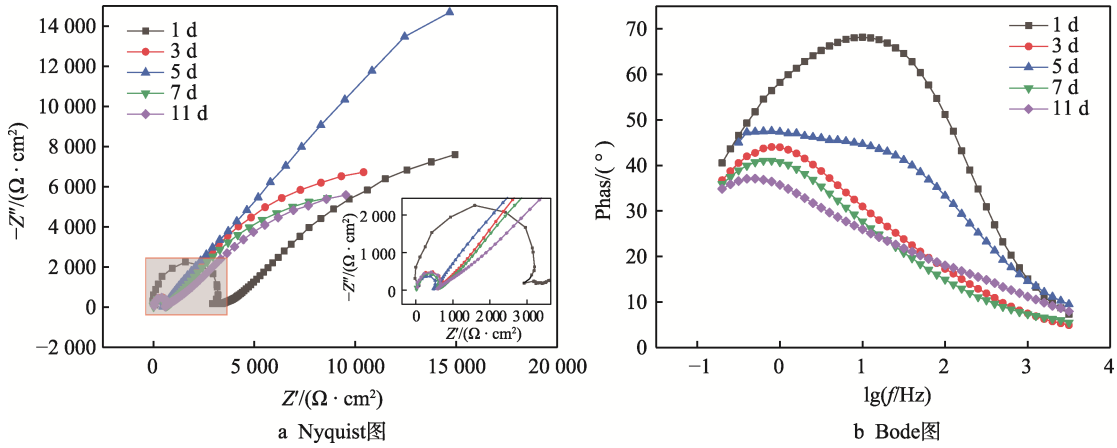
EPS concentration/(mg·L^{-1})	Time/d	β_a/(mV·dec^{-1})	β_c/(mV·dec^{-1})	E_{corr}(vs. SCE)/V	J_{corr}/(mA·m^{-2})
0	1	197	200.803	–0.511	4.14
	3	105	364.964	–0.436	57.09
	5	150	334.225	–0.538	24.48
	7	144	430.849	–0.406	70.99
	11	141.703	342.231	–0.428	233.30
100	1	98.610	214.133	–0.620	3.47
	3	113.43	407.498	–0.435	54.92
	5	156.104	339.443	–0.531	11.55
	7	113.186	408.664	–0.424	67.68
	11	156.250	353.232	–0.396	77.02
200	1	187.126	277.316	–0.533	2.48
	3	136.761	946.074	–0.426	15.50
	5	157.953	353.107	–0.58	21.82
	7	117.689	305.81	–0.408	56.37
	11	122.459	451.264	–0.419	30.11
300	1	150.693	328.731	–0.595	35.16
	3	189.107	200.28	–0.371	4.86
	5	145.879	476.19	–0.544	15.27
	7	149.499	488.281	–0.396	55.34
	11	102.659	319.387	–0.429	23.07



a Nyquist图　　b Bode图

图 2　2024 铝合金在 EPS 质量浓度为 0 mg/L 航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

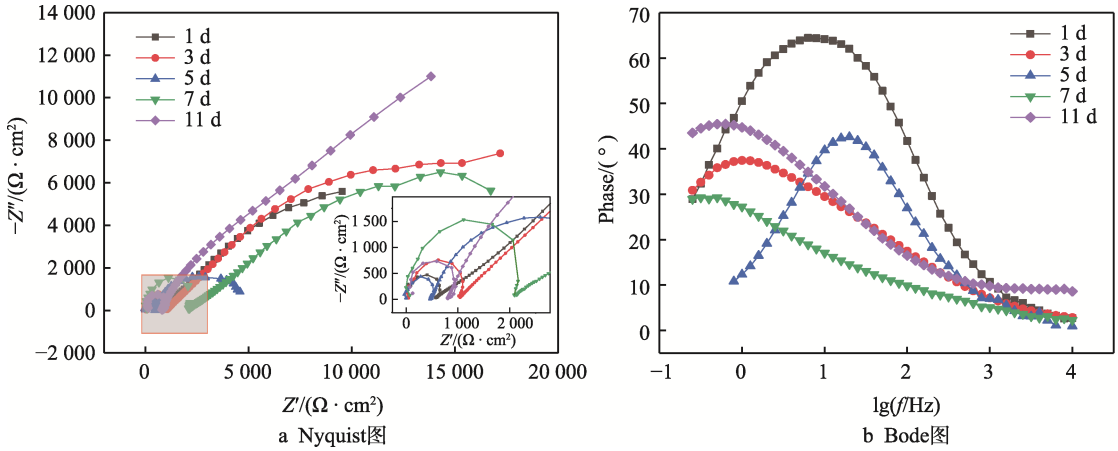
Fig.2 Electrochemical impedance spectroscopy of 2024 aluminum alloy immersed in simulated jetting water solution with 0 mg/L EPS concentration for different time



a Nyquist图　　b Bode图

图 3　2024 铝合金在 EPS 质量浓度为 100 mg/L 航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

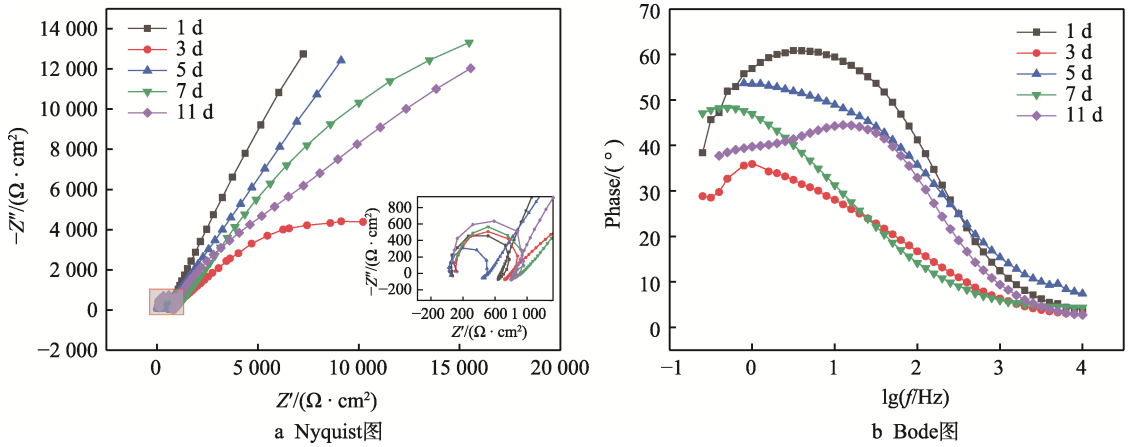
Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopy of 2024 aluminum alloy immersed in simulated jetting water solution with 100 mg/L EPS concentration for different time



a Nyquist图　　b Bode图

图 4　2024 铝合金在 EPS 质量浓度为 200 mg/L 航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy of 2024 aluminum alloy immersed in simulated jetting water solution with 200 mg/L EPS concentration for different time



a Nyquist图　　b Bode图

图 5　2024 铝合金在 EPS 浓度为 300 mg/L 航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间的电化学阻抗谱

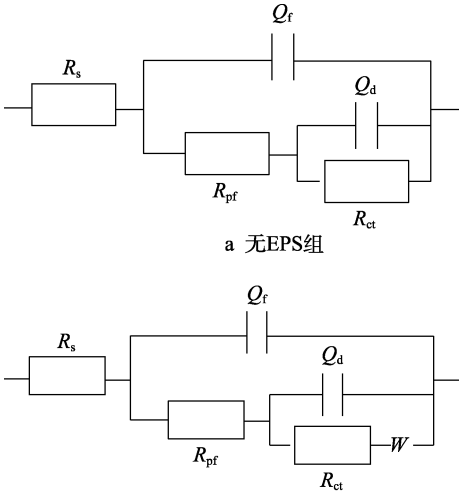
Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of 2024 aluminum alloy immersed in simulated jetting water solution with 300 mg/L EPS concentration for different time

中的腐蚀行为。在 Bode 图 3b 中可以看到 2 个明显不同的时间常数，这表明在试样表面形成了保护性腐蚀产物膜。

在 EPS 质量浓度为 200 mg/L 的航煤积水模拟溶液中，不同浸泡时间的试样电化学阻抗谱特征变化十分显著（图 4a），且低频阻抗弧后面明显有一条与轴呈 45°的直线，为 Warburg 阻抗，其低频容抗弧直径先显著减小后变大，浸泡 7 d 至试验结束时，Bode 图中相位角增大，这说明试验后期铝合金表面逐渐形成完整的膜结构，试样腐蚀受到抑制，与表 1 所示腐蚀电流密度减小结果一致。从图 5 可以看出，EPS 质量浓度为 300 mg/L 的航煤积水模拟溶液中，随浸泡时间的增加，阻抗弧直径呈先减小后增大的趋势，且在试验进行到第 5 d 时，阻抗弧最小，表明在试验中期时添加高浓度 EPS 的航煤积水模拟溶液中试样的腐蚀产物膜脱落，导致基体暴露于溶液中，使金属腐蚀变快。

通过图 6 所示的等效电路图对不同 EPS 浓度航煤积水模拟溶液中试样的电化学阻抗谱进行拟合（误差小于 10%）。无 EPS 组的阻抗谱图仅由高频区和低频区的阻抗弧组成，使用图 6a 等效电路图拟合数据；试验组的阻抗谱图使用图 6b 所示电路图进行拟合。其中 R_s 为溶液阻抗；R_{pf} 和 R_{ct} 分别为表面膜阻抗和工作电极电荷转移电阻；Q_d 为电极表面膜下双电层的常相位元件；Q_f 为电极表面膜的常相位元件，由于腐蚀电极表面存在弥散效应，n_d 和 n_f 分别为双电层电容表面和膜表面的弥散系数[17]。表 2 为拟合电路参数。

从表 2 中可以看出，无 EPS 组的 R_{ct} 值在第 7 d 后急剧减小，对应于表 1 极化曲线拟合数据，试验结束时腐蚀电流密度达到最大值，为 233.30 mA/m^2，数据分析均表明无 EPS 组的试样在试验结束时腐蚀最严重。R_s 值与 R_{ct} 值相比很小，说明可忽略溶液电阻的影响。定义 R_{ct}+R_{pf} 的值为线性极化电阻 R_p，对于另外 3 个试验组，试验第 1 d，航煤积水模拟溶液中



a 无EPS组

b 试验组

图 6　2024 铝合金在航煤积水模拟溶液中的等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit diagrams of 2024 aluminum alloy in simulated jetting water solution: a) no EPS group; b) test group

EPS 浓度越高的试验组，对应的 R_p 值越大，说明 EPS 可作为保护层在金属表面附着。试验前 5 d，添加 EPS 的试验组的 R_{pf} 值呈先增大后减小的趋势，之后 R_{pf} 值随浸泡时间的增加而增加，说明铝合金表面的 EPS 涂层在逐渐变厚。

以上结果表明，在试验的 11 d 内，对于浸泡于 EPS 质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 的航煤积水模拟溶液中的各试验组，腐蚀行为大致分为 3 个阶段。第一阶段是在试验的 3 d 内，试样的腐蚀得到了抑制，腐蚀速度逐渐降低，并且当 EPS 质量浓度为 200 mg/L 时，抑制试样腐蚀的效果最明显，这是由于涂附于铝合金表面的 EPS 作为保护层阻碍了溶解氧的扩散，从而抑制金属腐蚀。第二阶段是在试验 3~7 d，β_c/β_a>1，此时主反应为阴极去极化过程，说明随腐蚀反应的进行，腐蚀性离子与铝合金直接接触，加速金

表 2　2024 铝合金在不同 EPS 浓度的航煤积水模拟溶液中浸泡不同时间后的阻抗谱拟合参数

Tab.2 Electrochemical impedance spectra fitting parameters of 2024 aluminum alloy immersed in simulated jetting water solution with different EPS concentration for different time

C_{EPS}/(mg·L^{-1})	t/d	R_s/Ω	R_{pf}/Ω	Q_d/(F·cm^2)	n_d	Q_f/(F·cm^2)	n_f	R_{ct}/Ω	W/(Ω·cm^2)
0	1	0.01	423.8	9.673×10^{-6}	0.784 5	1.084×10^{-4}	0.971 7	41 560	
	3	0.04	438.9	9.556×10^{-5}	0.513 1	1.656×10^{-7}	0.665 9	35 000	
	5	0.02	542.7	3.261×10^{-5}	0.609 4	1.131×10^{-8}	0.785 6	52 160	
	7	0.01	3 478.0	8.446×10^{-5}	0.509 5	2.808×10^{-10}	0.521 1	62 830	
	11	0.01	2 953.0	7.543×10^{-5}	0.502 7	2.215×10^{-10}	0.457 9	5 683	
100	1	0.01	430.5	5.472×10^{-6}	0.854 8	1.322×10^{-9}	0.714 7	72 990	1.762×10^{-5}
	3	0.01	643.5	9.148×10^{-5}	0.542 1	5.821×10^{-7}	0.122 6	36 980	2.031×10^{-5}
	5	0.01	531.0	3.146×10^{-6}	0.847 7	6.545×10^{-10}	0.715 2	283	3.294×10^{-5}
	7	0.04	657.5	3.685×10^{-6}	0.882 8	1.381×10^{-9}	0.573 9	113	1.135×10^{-4}
	11	0.03	642.2	1.079×10^{-4}	0.466 0	7.377×10^{-7}	0.846 0	70 630	1.171×10^{-8}
200	1	0.01	546.8	6.739×10^{-6}	0.854 8	1.282×10^{-9}	0.813 1	86 880	6.398×10^{-5}
	3	1.45	1 101.0	4.758×10^{-5}	0.566 5	7.280×10^{-10}	0.588 9	30 970	1.115×10^{-6}
	5	0.01	530.9	1.226×10^{-5}	0.857 7	1.233×10^{-9}	0.844 0	4 053	1.787×10^{-3}
	7	0.01	225.5	7.220×10^{-5}	0.497 2	4.026×10^{-10}	0.535 4	34 330	4.235×10^{-6}
	11	0.01	823.0	6.157×10^{-5}	0.527 8	1.101×10^{-9}	0.612 5	474 300	5.908×10^{-8}
300	1	11.12	703.5	7.639	0.776 1	1.206×10^{-9}	0.637 1	122 200	2.086×10^{-4}
	3	11.27	764.3	1.022×10^{-4}	0.501 9	7.485×10^{-10}	0.120 1	15 770	5.378×10^{-9}
	5	0.01	504.7	2.321×10^{-5}	0.633 5	1.304×10^{-5}	0.111 0	39 700	4.254×10^{-5}
	7	0.01	921.8	5.929×10^{-5}	0.619 0	2.140×10^{-9}	0.861 8	938 600	2.174×10^{-6}
	11	0.01	906.9	3.745×10^{-6}	0.896 5	5.690×10^{-10}	0.998 6	4 059	3.432×10^{-5}

属腐蚀。第三阶段是试验 7 d 后，在铝合金表面 EPS 形成稳定保护膜，阻碍离子和溶解氧的扩散，抑制了阴极的吸氧还原反应，导致这段时间内试样的腐蚀速度变慢[17]。当溶液中 EPS 质量浓度为 300 mg/L 时，腐蚀行为与上述存在很大差异，试验 3 d 内，添加高浓度 EPS 的试验组的腐蚀速率有增大的趋势，试验 3 d 后，腐蚀速率呈现先减小后增大的趋势，表明当 EPS 质量浓度为 300 mg/L 时会促进试样的腐蚀。

2.2　EPS 对材料表面腐蚀形貌分析

图 7 显示了 2024 铝合金在不同 EPS 浓度下的航煤积水模拟溶液中浸泡 3、11 d 后的表面形貌。试样在未添加 EPS 的溶液中浸泡 3 d 后，试样表面腐蚀产物膜呈疏松多孔的形貌（图 7a1），导致溶液中腐蚀性离子直接与金属基体接触进而加速腐蚀[18]。浸泡试验结束时，极化曲线拟合结果与 SEM（图 7a2）显示结果一致，积累的腐蚀产物层变厚，金属基体受到保护，处于相对稳定状态[19]。在含有 EPS 的溶液体系中，覆盖试样表面的腐蚀产物具有分层结构（图 7b2），试验结束时，与浸泡于 EPS 质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 溶液中的试样相比，浸泡于 EPS 质量浓度为 300 mg/L 的航煤积水模拟溶液中的试样生物膜结构的不均匀程度更明显（图 7d2）。可以看到，添加 EPS 的航煤积水模拟溶液会对试样表面的腐蚀程度造成影响。同时这也说明，随着 EPS 浓度的增大，EPS 保护层逐渐变为疏松的吸附层，腐蚀性溶液与基体直接接触导致试样腐蚀速度加快。因此，EPS 是微生物附着腐蚀过程中不可忽视的重要因素。

图 8 为 2024 铝合金在不同 EPS 浓度下的航煤积水模拟溶液中浸泡 3、11 d 后去除腐蚀产物的表面腐蚀形貌图。比较图 8a1 和图 8a2 可知，在未添加 EPS 的溶液中，随着浸泡时间的延长，试样表面出现局部腐蚀，在腐蚀性离子的作用下，点蚀坑直径也逐渐增大。在 EPS 质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 的航煤积水模拟溶液中浸泡 3 d 试样去除腐蚀产物后，其表面均出现点蚀现象，EPS 质量浓度为 200 mg/L（图 8b1 和 8c1）时，试样的点蚀坑直径和数量与 EPS 质量浓度为 100 mg/L 时相比普遍减小。浸泡试验结束时，铝合金表面的点蚀坑数量与试验 3 d 相比明显增加。当试样在 EPS 质量浓度为 300 mg/L 的航煤积水模拟溶液中浸泡 11 d 后，2024 铝合金表面剥蚀现象严重，溶液中腐蚀性离子的不断侵入使得腐蚀坑较第 3 d 时更加明显。

2.3　EPS 对材料表面生物膜的分析

红外光谱表征聚合物官能团的有效手段，综合谱带形状、吸收峰位置、谱带强度及相关峰的存在[20]。图 9 是在 EPS 质量浓度为 300 mg/L 航煤积水模拟溶液中浸泡 3 d 的 2024 铝合金试样的红外光谱图。可以看出，在 2 922.99、1 633.31、1 050.69 cm^{-1} 处能检

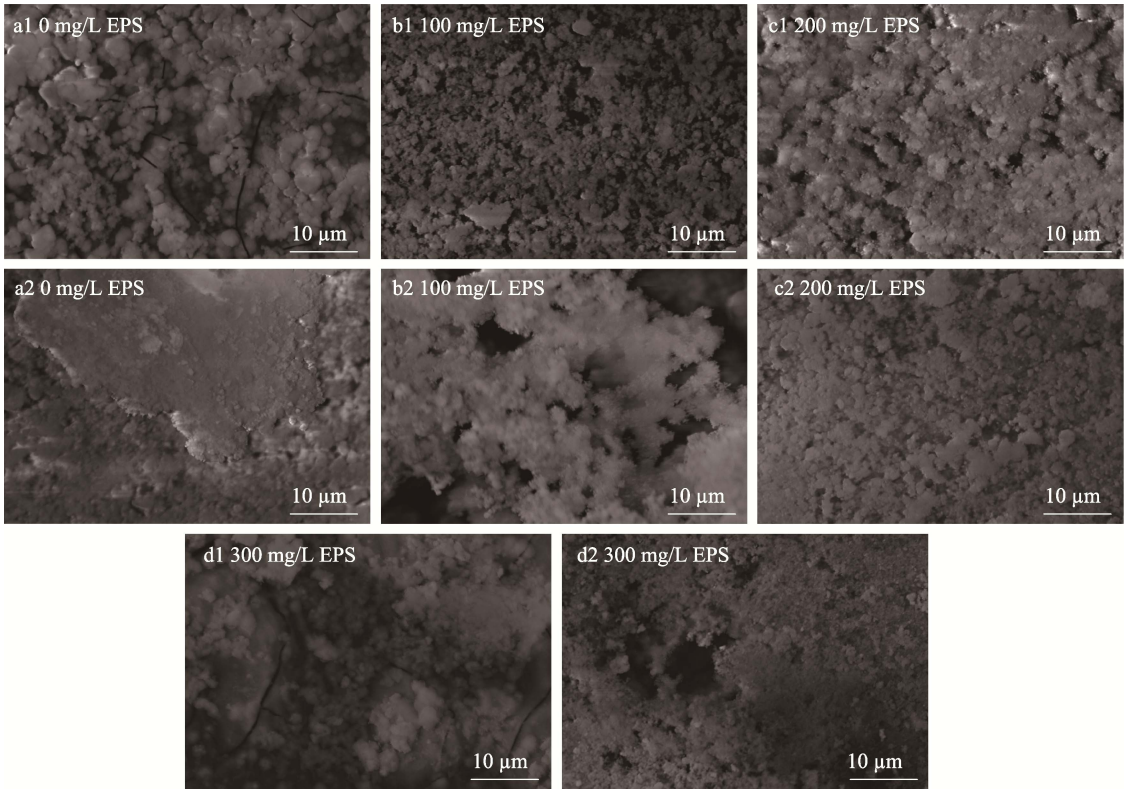


图 7　2024 铝合金在不同 EPS 浓度的航煤积水模拟溶液中浸泡 3、11 d 后 SEM 图像

Fig.7 SEM images of 2024 aluminum alloy immersed in the simulated jetting water solution with different EPS concentrations after 3 and 11 days

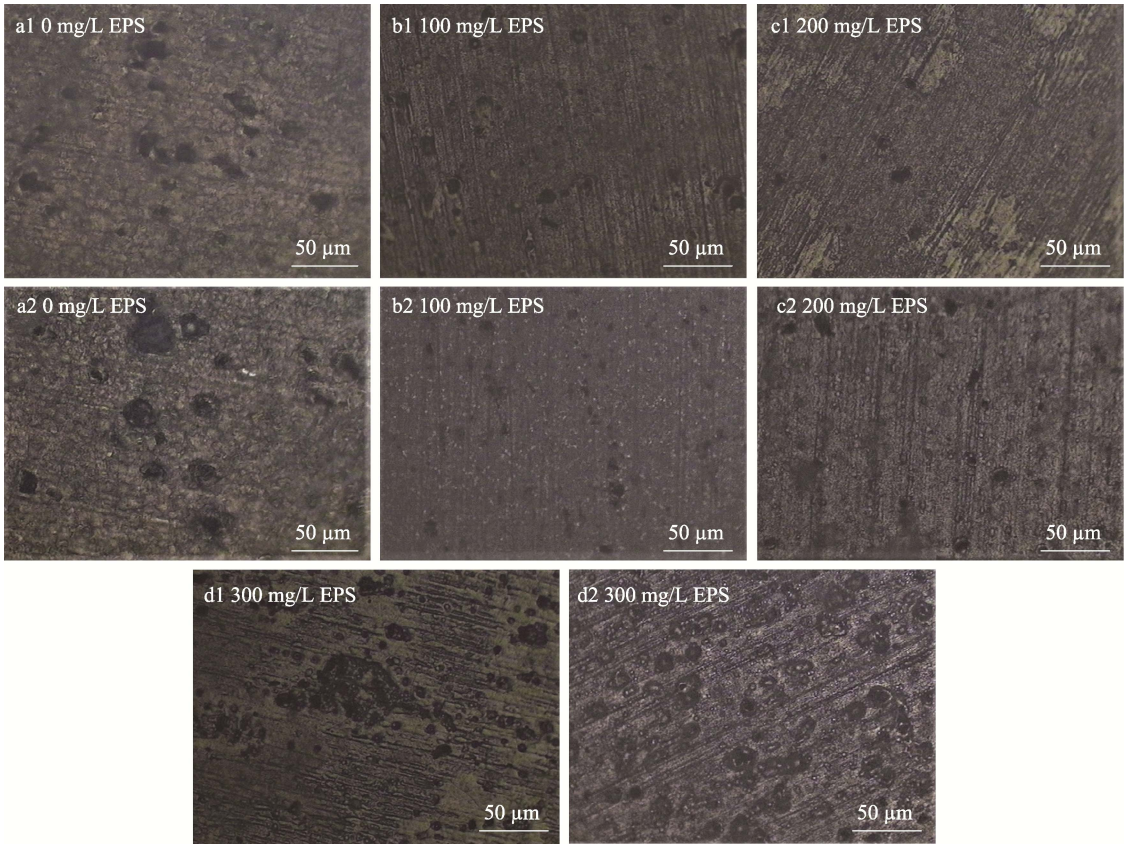


图 8　2024 铝合金在不同 EPS 浓度的航煤积水模拟溶液中浸泡 3、11 d 后去除腐蚀产物的金相显微图像

Fig.8 Metallographic microscopic images of the corrosion products removed of 2024 aluminum alloy immersed in the simulated jetting water solution with different EPS concentrations after 3 and 11 days

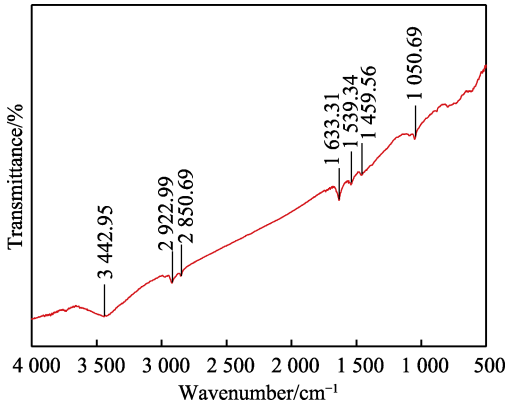


图 9　浸泡在 EPS 质量浓度为 300 mg/L 航煤积水模拟溶液中 3 d 的 2024 铝合金表面生物膜 FT-IR 图

Fig.9 The FT-IR image of the biofilm on the surface of 2024 aluminum alloy immersed in the simulated jetting water solution with 300 mg/L EPS concentrations after 3 days

测到较强的吸收峰，在 3 442.95、2 850.69、1 539.34、1 459.56 cm^{-1} 处检测到的吸收峰较弱。

表 3 是吸收峰对应的官能团。由此可见，3 442.95 cm^{-1} 处的吸收峰与糖类的羟基键或者蛋白质中的亚氨基键的伸缩振动有关。2 922.99、2 850.69 cm^{-1} 处的吸收峰是次甲基键的伸缩振动引起的。1 633.31、1 539.34 cm^{-1} 处的吸收峰分别与—COOH、C═N 键伸缩振动有关[18]。1 459.56 cm^{-1} 处的吸收峰与蛋白质中氰基键伸缩振动有关。代表多糖 C—O—C 键的吸收峰出现在 1 050.69 cm^{-1} 处。由此可见，EPS 中含有具有带负电荷的羧基等官能团及其具有还原性的羟基，这些官能团能与金属离子相互作用，从而对金属离子具有亲和性[21]。

表 3　EPS 的 FT-IR 光谱吸收峰对应的官能团

Tab.3 The functional group corresponding to the absorption peak of the FT-IR spectrum of EPS

Wavenumber/cm^{-1}	Assignments
3 442.95	O—H, N—H
1 633.31	C═O
1 539.34	C═N
1 050.69	C—O—C

图 10 是浸泡在 EPS 质量浓度为 300 mg/L 航煤积水模拟溶液中 3 d 和 11 d 试样的红外光谱对比图，试样表面所提取的 EPS-金属络合物 FTIR 光谱在 O—H、N—H 和 C═O 的伸缩振动对应的峰位上发生了明显的偏移，同时，浸泡在 EPS 质量浓度为 300 mg/L 中 3 d 的试样红外光谱图中 C═N 伸缩振动对应的吸收峰位对应于浸泡在相同 EPS 浓度中 11 d 的试样红外光谱图的吸收峰位几乎消失。说明相应官能团确实参与了吸附过程，即其孤电子对与材料表面的 Al^{3+} 发生了键合作用，使得此处的官能团发生了分子之间的价键重排或者新的化学键的形成等结构上的改变[22]。浸涂 EPS 后填补铝合金表面氧化膜不均匀形成的凹凸点，并且 EPS 中含有 C═O 可以与 Al^{3+} 络合，因而可以很好地吸附在金属表面。

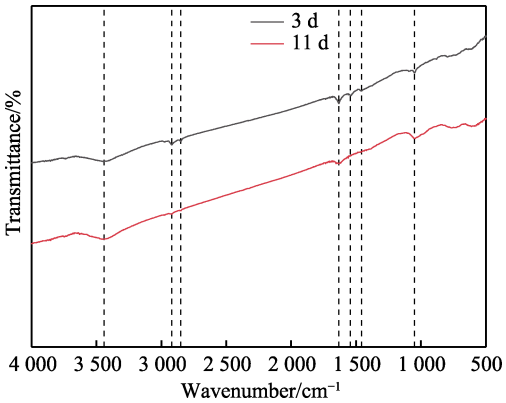


图 10　浸泡在 EPS 质量浓度为 300 mg/L 航煤积水模拟溶液中 3、11 d 后的试样表面生物膜 FTIR 对比图

Fig.10 FTIR comparison of the biofilm on the surface of the sample immersed in the simulated jetting water solution with 300 mg/L EPS concentrations after 3 d and 11 d

表 4 为铝合金表面 EPS-金属络合物中 Al 元素的含量。试验第 3 d 时，EPS 质量浓度为 200 mg/L 的试验组试样表面 EPS-金属络合物中 Al 元素含量最小。结合上述 EIS 和 FT-IR 光谱分析的结论可以判断，对于 EPS 质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 的试验组，其 EPS 络合 Al^{3+} 的能力很快达到饱和，所以尽管其络合行为能促进试样的阳极溶解，但影响作用有限，此时起到主要影响的还是 EPS 抑制溶解氧扩散，进而抑制试样腐蚀。试验结束时，Al 元素含量与 EPS 浓度成正比，结合红外光谱图 10 官能团变化，说明试样长时间浸泡在高浓度 EPS 的航煤积水模拟溶液中，会促进 EPS 的官能团与材料表面更多的 Al^{3+} 发生络合作用，使得沉积在金属表面的 EPS-金属络合物变得疏松失去隔离溶解氧的作用，加速铝合金腐蚀。

表 4　EPS-金属络合物中 Al 元素含量

Tab.4 Al element content in EPS-metal complex

Time/d	Al element content/(mg·kg^{-1})			
	0 mg/L EPS	100 mg/L EPS	200 mg/L EPS	300 mg/L EPS
3	0.684	0.491	0.155	0.203
11	1.298	1.508	2.796	4.135

3　结论

1）浸泡于不同 EPS 浓度的航煤积水模拟溶液中的 2024 铝合金表面腐蚀产物膜呈现疏松多孔的结

构，去除腐蚀产物后，试样表面腐蚀形貌以点蚀为主。

2）SRB 分泌的 EPS 会影响 2024 铝合金的腐蚀速率。与无 EPS 添加的介质条件相比，在相同的试验条件下，EPS 导致航煤积水模拟溶液中 2024 铝合金的腐蚀电流密度减小。当 2024 铝合金在 EPS 质量浓度为 200 mg/L 的模拟溶液中浸泡 11 d 时，其腐蚀速率大致为无 EPS 添加的模拟溶液中腐蚀速率的 1/10。

3）EPS 浓度影响 2024 铝合金的腐蚀行为。当溶液中 EPS 浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 时，EPS 浓度与抑制试样腐蚀的效果成正比；随浸泡时间的增加，EPS 与 Al^{3+}络合产生的 EPS-金属络合物会促进 2024 铝合金试样阳极溶解速度，但起主要影响的是抑制溶解氧扩散减缓阴极吸氧反应。当溶液中 EPS 质量浓度为 300 mg/L 时，硫酸盐还原菌分泌的 EPS 通过 C═N 与 Al^{3+}发生键合作用，使得沉积在金属表面的 EPS-金属络合物变得疏松失去隔离溶解氧的作用，进而加速 2024 铝合金的腐蚀速度。

参考文献：

[1] ZHANG Pei-yu, et al. Electron Mediators Accelerate the Microbiologically Influenced Corrosion of 304 Stainless Steel by the *Desulfovibrio Vulgaris* Biofilm[J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14-21.

[2] CHEN Shi-qiang, et al. Corrosion Behavior of Copper under Biofilm of Sulfate-Reducing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2014, 87: 407-415.

[3] 习伟进. 微生物 EPS 对碳钢和黄铜腐蚀影响与机理研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2018.
XI Wei-jin. Corrosion Effect and Mecchanism Study of Microbial EPS on Carb on Steel and Copper Coupon[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2018.

[4] JIN Jun-tao. Effect of Extracellular Polymeric Substances on Corrosion of Cast Iron in the Reclaimed Wastewater[J]. Bioresource Technology, 2014, 165: 162-165.

[5] 张振武, 夏玚玚, 龚卫南, 等. 模拟胞外聚合物在 1mol·L^{-1}HCl 溶液中对 A3 钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(3): 202-205, 209.
ZHANG Zhen-wu, XIA Yang-yang, GONG Wei-nan, et al. Inhibition Effects of Simulated Extracellular Polymeric Substances for A3 Steel in 1 mol/L HCl Solution[J]. Corrosion & Protection, 2016, 37(3): 202-205, 209.

[6] STADLER R, et al. First Evaluation of the Applicability of Microbial Extracellular Polymeric Substances for Corrosion Protection of Metal Substrates[J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(1): 91-99.

[7] FINKENSTADT V L, CÔTÉ G L, WILLETT J L. Corrosion Protection of Low-Carbon Steel Using Exopolysaccharide Coatings from *Leuconostoc Mesenteroides*[J]. Biotechnology Letters, 2011, 33(6): 1093-1100.

[8] MCNAMARA C J, PERRY T D, LEARD R, et al. Corrosion of Aluminum Alloy 2024 by Microorganisms Isolated from Aircraft Fuel Tanks[J]. Biofouling, 2005, 21(5-6): 257-265.

[9] YUAN Shi-jie, SUN Min, SHENG Guo-ping, et al. Identification of Key Constituents and Structure of the Extracellular Polymeric Substances Excreted by Bacillus Megaterium TF10 for Their Flocculation Capacity[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(3): 1152-1157.

[10] GHAFARI M D. Bacterial Exopolymeric Inhibition of Carbon Steel Corrosion[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 80: 29-33.

[11] HUO Min-bo. Enhancement of the Dewaterability of Sludge during Bioleaching Mainly Controlled by Microbial Quantity Change and the Decrease of Slime Extracellular Polymeric Substances Content[J]. Bioresource Technology, 2014, 168: 190-197.

[12] SUN Xue-fei, et al. Spectroscopic Study of Zn^{2+} and Co^{2+} Binding to Extracellular Polymeric Substances (EPS) from Aerobic Granules[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 335(1): 11-17.

[13] 黄颐, 刘慧丛, 朱立群, 等. 30CrMnSiNi2A 钢在模拟油箱积水环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料工程, 2012, 40(4): 88-93.
HUANG Yi, LIU Hui-cong, ZHU Li-qun, et al. Study on Corrosion Behavior of 30CrMnSiNi2A Steels in Simulated Tank Water Environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, 40(4): 88-93.

[14] LIU Z Y, et al. Electrochemical State Conversion Model for Occurrence of Pitting Corrosion on a Cathodically Polarized Carbon Steel in a Near-Neutral pH Solution[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11): 4167-4175.

[15] 崔艳雨, 史笑雨, 丁清苗. 航煤铁细菌对 X80 钢腐蚀行为的影响[J]. 热加工工艺, 2021, 50(4): 38-45.
CUI Yan-yu, SHI Xiao-yu, DING Qing-miao. Effect of Aviation Coal Iron Bacteria on Corrosion Behavior of X80 Steel[J]. Hot Working Technology, 2021, 50(4): 38-45.

[16] LIU Hong-wei, et al. The Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel Induced by Extracellular Polymeric Substances of Iron-Oxidizing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 102-111.

[17] WU Tang-qing, et al. Microbiological Corrosion of Pipeline Steel under Yield Stress in Soil Environment[J]. Corrosion Science, 2014, 88: 291-305.

[18] 严杰能, 许燕滨, 段晓军, 等. 胞外聚合物的提取与特征分析研究进展[J]. 科技导报, 2009, 27(20): 106-110.
YAN Jie-neng, XU Yan-bin, DUAN Xiao-jun, et al. A Review on the Extraction and Property Analysis of Extracellular Polymeric Substance[J]. Science & Technology Review, 2009, 27(20): 106-110.

[19] ADAV S S. Extraction of Extracellular Polymeric Substances from Aerobic Granule with Compact Interior Structure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1-3):

1120-1126.

[20] 张燊, 郭娜, 董耀华, 等. 海洋微生物胞外分泌物(EPS)对船用结构钢腐蚀行为的影响[J]. 装备环境工程, 2018, 15(1): 86-95.
ZHANG Shen, GUO Na, DONG Yao-hua, et al. Influences of Marine Microorganisms Mucilage Secretion (EPS) on Corrosion Behavior of Marine Structure Steels[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(1): 86-95.

[21] BEECH I B. Biocorrosion: Towards Understanding Interactions between Biofilms and Metals[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2004, 15(3): 181-186.

[22] LV Mei-ying, et al. Mechanism of Microbiologically Influenced Corrosion of X65 Steel in Seawater Containing Sulfate-Reducing Bacteria and Iron-Oxidizing Bacteria[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(5): 4066-4078.

责任编辑：万长清

（上接第 196 页）

[20] 郭长刚, 许益蒙, 王凌倩, 等. 激光表面强化对镁合金在模拟体液中腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 188-194.
GUO Chang-gang, XU Yi-meng, WANG Ling-qian, et al. Effect of Laser Surface Strengthening on Corrosion Behavior of Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid[J]. Surface Technology, 2017, 46(8): 188-194.

[21] 解瑞军, 陈芙蓉, 李仕慧, 等. 含铈AZ91D镁合金的显微组织与腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(5): 325-327, 340.
XIE Rui-jun, CHEN Fu-rong, LI Shi-hui, et al. Microstructure and Corrosion Behavior of Magnesium Alloy with the Addition of Ce[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(5): 325-327, 340.

[22] 赵建, 李丽. 稀土盐应用于镁合金化学转化的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(13): 1048-1051.
ZHAO Jian, LI Li. Advances in Research on Application of Rare Earth Salts to Chemical Conversion of Mg Alloys [J]. Electroplating & Finishing, 2021, 40(13): 1048-1051.

[23] 吴萍, 蔡称心, 陆天虹. 铁氰化钐修饰电极的制备、表征及电催化[J]. 应用化学, 2004, 21(11): 1101-1104.
WU Ping, CAI Chen-xin, LU Tian-hong. Fabrication, Characterization and Electrocatalysis of Samarium Hexacyanoferrate Modified Electrode[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2004, 21(11): 1101-1104.

[24] 张敏, 孟煜阳, 柳鹏, 等. 基于铁氰化钐修饰的玻碳电极研究鸟嘌呤和腺嘌呤的电化学行为及其含量的测定[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(7): 902-906.
ZHANG Min, MENG Yu-yang, LIU Peng, et al. Study on the Electrochemical Behavior and Simultaneous Determination of Guanine and Adenine with the Samarium Ferricyanide Modified GCE[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(7): 902-906.

[25] 冯艳, 刘莉, 殷立勇, 等. 稀土元素 La 对 Mg-6Al-5Pb 镁合金组织和腐蚀电化学行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2623-2631.
FENG Yan, LIU Li, YIN Li-yong, et al. Effect of Lanthanum on Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of Mg-6Al-5Pb Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(10): 2623-2631.

[26] 金亚旭, 董必坚, 房大庆, 等. 镁合金表面稀土转化膜的磷酸盐致密化及性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 3077-3080.
JIN Ya-xu, DONG Bi-jian, FANG Da-qing, et al. Phosphate Densification Technology and Properties of Rare Earth Conversion Films on Magnesium Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(10): 3077-3080.

[27] 郭明睿, 梁佳, 刘畅, 等. 镁合金表面稀土转化膜研究进展[J]. 江西化工, 2014(1): 52-56.
GUO Ming-rui, LIANG Jia, LIU Chang, et al. Research Progress of Rare Earth Conversion Coating on Magnesium Alloy Surface[J]. Jiangxi Chemical Industry, 2014(1): 52-56.

[28] MULLICA D F, et al. Synthesis and Structural Study of Samarium Hexacyanoferrate (Ⅲ) Tetrahydrate, $SmFe(CN)_6 \cdot 4H_2O$[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1988, 74(1): 9-15.

[29] WU Ping, et al. Electrochemical Preparation and Characterization of a Samarium Hexacyanoferrate Modified Electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 569(1): 143-150.

责任编辑：万长清