动态直流干扰和 SRB 共同作用下 X80 钢的腐蚀行为

张辉[1,2]，高博文[2]，闫茂成[2]，李东博[2]，许亚男[2]

（1.中国科学技术大学 材料科学与工程学院，沈阳 110016；
2.中国科学院金属研究所，沈阳 110016）

摘要：目的 探究电气化铁路动态直流干扰和硫酸盐还原菌（SRB）及其协同作用对 X80 钢腐蚀行为的影响。**方法** 通过构建动态杂散电流室内模拟试验装置，对浸泡在灭菌和接菌（SRB）NS4 溶液中的 X80 钢施加周期性阴极保护和方形脉冲动态杂散电流干扰。采用 MPN 计数法和活/死细胞染色方法分析了 X80 钢表面 SRB 的数量和活性，通过 SEM、EDS、XPS 和 CLSM 等表面分析技术，结合失重测试对灭菌和接菌环境下 X80 钢的腐蚀产物、腐蚀速率及腐蚀后形貌进行了表征。**结果** 动态直流干扰对溶液中 SRB 的生长未产生明显影响，但对 SRB 及生物膜在试样表面的附着产生较大影响。阴极保护会抑制 SRB 在 X80 钢表面的附着，通过抑制 SRB 的呼吸作用降低金属表面 SRB 活性，从而降低 X80 钢的微生物腐蚀。阳极干扰电流促进 SRB 在 X80 钢表面的附着，金属表面生物膜内的 SRB 活性增强。X80 钢在灭菌环境下–400、0、500 mV 试样的腐蚀速率分别为 0.086 35、0.219 2、0.458 3 mm/a，分别为自然腐蚀速率的 0.97、2.46、5.15 倍。接菌环境下 X80 钢的腐蚀速率反而下降，但 X80 钢表面的最大点蚀坑深度明显增大。**结论** 在动态直流干扰下，X80 钢的腐蚀速率大幅增加，单次短时直流干扰的累积对 X80 钢产生了十分严重的破坏。同时动态直流干扰通过促进 X80 钢表面 SRB 的活性，从而加速其微生物腐蚀，SRB 生物膜在一定程度上减缓了 X80 钢的动态直流干扰腐蚀，但其与动态直流干扰共同作用加剧了 X80 钢表面的点蚀。

关键词：X80 钢；动态直流干扰；硫酸盐还原菌；微生物腐蚀；阴极保护

中图分类号：TG172　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2022)08-0330-12

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.029

Corrosion Behavior of X80 Steel under Dynamic DC Interference and SRB

ZHANG Hui[1,2], *GAO Bo-wen*[2], *YAN Mao-cheng*[2], *LI Dong-bo*[2], *XU Ya-nan*[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China;
2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: In order to explore the influence of dynamic DC interference and sulfate reducing bacteria (SRB) and their

收稿日期：2021–07–02；**修订日期：**2021–10–27

Received：2021-07-02；**Revised：**2021-10-27

作者简介：张辉（1997—），男，硕士研究生，主要研究方向为金属材料自然环境腐蚀与控制技术。

Biography：ZHANG Hui (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: corrosion and control technology of metal materials in natural environment.

通讯作者：闫茂成（1976—），男，博士，副研究员，主要研究方向为金属材料自然环境腐蚀与控制技术。

Corresponding author：YAN Mao-cheng (1976-), Male, Doctor, Assistant researcher, Research focus: corrosion and control technology of metal materials in natural environment.

引文格式：张辉，高博文，闫茂成，等. 动态直流干扰和 SRB 共同作用下 X80 钢的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 330-341.

ZHANG Hui, GAO Bo-wen, YAN Mao-cheng, et al. Corrosion Behavior of X80 Steel under Dynamic DC Interference and SRB[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 330-341.

synergistic effect on the corrosion behavior of X80 steel in electrified railway, the dynamic stray current was applied to X80 steel soaked in SRB by building the indoor simulation experimental device of dynamic stray current. MPN counting method, living / dead cell staining, SEM, EDS, XPS, CLSM and other surface analysis techniques were used to study the effect of dynamic DC interference on the physiological activity of SRB and the corrosion behavior of X80 steel under the combined action of dynamic DC interference and SRB. The results show that the dynamic DC interference has no obvious effect on the growth of SRB in solution. But it has a great influence on the adhesion of SRB and biofilm on the surface of X80 steel. Cathode protection inhibit the adhesion of SRB on the surface of X80 steel and reduce the SRB activity on the metal surface by inhibiting the respiration of SRB, so as to reduce the microbial corrosion of X80 steel. The anodic interference current promote the adhesion of SRB on the surface of X80 steel, and enhance the SRB activity in the biofilm on the metal surface. The corrosion rates of –400 mV, 0 mV and 500 mV samples of X80 steel in sterilized environment are 0.086 35 mm/a, 0.219 2 mm/a and 0.458 3 mm/a respectively, which are 0.97, 2.46 and 5.15 times of natural corrosion rates. Under dynamic DC interference, the corrosion rate of X80 steel increases greatly. Although the single DC stray current interference time is short, but it has a very serious damage to X80 steel with the accumulation of time. The biofilm formed by SRB can slow down the dynamic DC stray current corrosion of X80 steel to a certain extent, but the combined action of SRB and dynamic DC aggravates the pitting corrosion on the surface of X80 steel.

KEY WORDS: X80 steel; dynamic DC interference; sulfate reducing bacteria (SRB); microbial induced corrosion (MIC); cathode protection

随着中国经济高速发展，国内油气储运管道和电气化铁路得到迅速发展，城市地下铁路和地下金属管道往往会出现长距离平行或交叉修建，可能会对埋地管道产生直流干扰。据报道，一些埋地管道的腐蚀是由动态直流杂散电流干扰引起的[1]。由于运行期间列车位置的不断变化，轨道交通系统产生的直流杂散电流呈现出动态特性。这些波动受到许多因素的影响，例如轨道对地阻力、运输车辆的加速和减速、机车吸收的电流、系统上运行的运输车辆的数量和位置等[2]。因此，在管道上诱发的电位偏移也表现出动态波动特性[3-4]。大量现场测试结果显示，受动态直流干扰的埋地管道的管地电位波动频率大多在 10 s 至 5 min 之间[5-6]。当动态干扰严重时，阴极保护系统不能有效保护管道，此时管地电位和直流电流密度的波动可能超出正常保护范围，导致腐蚀风险增加[7-10]。

微生物腐蚀（MIC）是引起材料破损失效的重要因素之一，在大多数管线失效现场均发现 SRB 参与了管线钢的土壤腐蚀，微生物黏附在金属/溶液界面通过自身代谢活动直接或者间接加速金属材料腐蚀[11-13]。目前大多数研究集中在微生物或者杂散电流单一因素对 X80 钢腐蚀的影响，对动态杂散电流和 SRB 协同作用下 X80 钢腐蚀行为研究鲜有报道。有研究结果显示[14]，直流电场会改变离子定向传输，影响微生物的呼吸作用而改变微生物的活性，进而影响碳钢表面的腐蚀反应过程。陈硕等[15]研究表明直流电流的存在会改变微生物的生长活性，从而改变 X70 钢的 SRB 腐蚀过程。周生学等[16]研究表明一定强度范围内的直流电流可以提升细菌生长能力和代谢水平，促进细菌细胞增殖。曹宏斌等[17]研究表明阴极电流会降低金属电极附近溶液的 pH 值，对金属表面的微生物具有杀伤作用，阳极电流对微生物活性的影响较小。Liu 等[18]研究发现阴极保护电位的施加，并不会对溶液当中 SRB 的生长造成影响。

本文在灭菌和接菌 NS4 中性土壤模拟溶液中模拟了实际工程管道受到电气化铁路的动态直流杂散电流干扰。采用 MPN 计数法和活/死细胞染色，研究了动态直流杂散电流对浮游和附着 SRB 的影响。采用 SEM、EDS、XPS 和 CLSM 等表面分析技术，结合失重分析，研究了动态直流杂散电流和 SRB 相互作用下 X80 钢的腐蚀行为。

1　试验

1.1　材料及介质

试验用 X80 钢的化学成分（质量分数）为：C 0.07%，Mn 1.82%，Si 0.19%，P 0.007%，S 0.023%，Mo 0.23%，Ni 0.17%，Cr 0.026%，Cu 0.020%，V 0.002%，Nb 0.056%，Ti 0.012%，Al 0.028%，N 0.004%，B 0.000 1%，Fe 余量。试样焊接 Cu 导线并用环氧树脂密封使工作面尺寸为 10 mm×10 mm，用水磨砂纸逐级打磨至 1000#，用去离子水及酒精清洗并干燥。

试验介质为 NS4 模拟土壤溶液，化学成分为 0.122 g/L KCl，0.131 g/L $MgSO_4·7H_2O$，0.483 g/L $NaHCO_3$，0.181 g/L $CaCl_2·2H_2O$。NS4 溶液持续通 95%N_2+5%CO_2 混合气体 4 h，排除溶液中溶解的氧气。SRB 采自国家材料环境腐蚀试验站，API RP-38 培养基的化学成分为 4.0 g/L 乳酸钠、1.0 g/L 酵母膏、0.2 g/L $MgSO_4·7H_2O$、10.0 g/L NaCl、0.5 g/L K_2HPO_4、

0.1 g/L 抗坏血酸，调节 pH 值至 7.0~7.2。培养基溶液持续通 2 h 的纯 N_2，以达到排氧效果。NS4 溶液和培养基溶液在高压灭菌锅中 120 ℃保温 30 min 灭菌，试验用的容器、试样、盐桥、铂电极等使用前用紫外灯灭菌 30 min，防止杂菌对试验产生影响。SRB 菌种保存在 4 ℃环境，试验前将 SRB 菌种置于 35 ℃培养箱中 12 h，提高其生理活性，激活细菌的休眠。

1.2　方法

试样在 NS4 溶液中进行浸泡，为模拟工程管道受到的动态直流干扰，同时通过图 1 电路图对试样施加一定周期性的阴极保护和直流干扰，其中 X80 钢作为工作电极。电路包含 2 个回路，其中一个回路用于电化学测试，另一回路用于对电极施加动态直流干扰。通过继电器转换开关，试验电路能够在 2 个直流电源（一个提供阳极电流，另一个提供阴极电流）间进行可调自动切换。

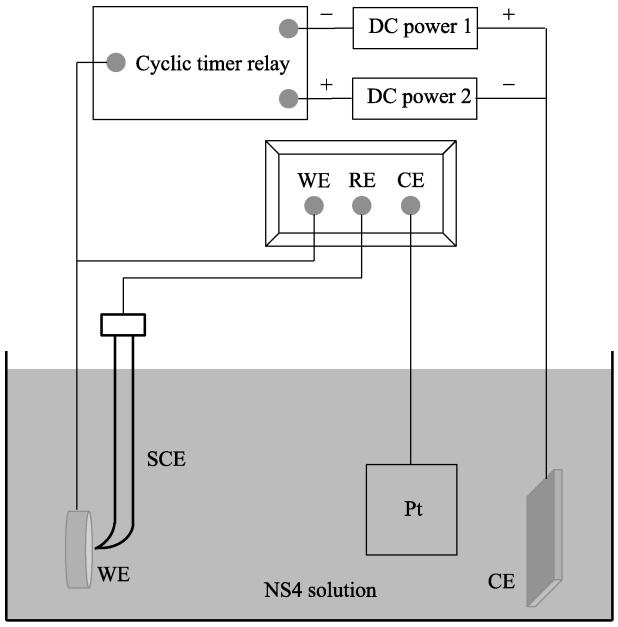


图 1　动态直流干扰室内模拟试验装置
Fig.1 Dynamic DC stray current experimental device

根据现场测试数据[18]，采用周期为 10 s 的方波直流电流（图 2）模拟埋地管道受到的动态直流干扰。现场埋地管线均设置阴极保护，阴极保护一定程度上使管线钢免于腐蚀，本文对 X80 钢施加–1.0 V（vs. SCE）阴极保护，符合欧洲标准 EN 50162 中阴极保护标准。直流干扰本质上是引起电极电位的偏移，本次试验中采用电极电位偏离阴极保护电位的程度来表征直流干扰大小。在此前提下对 X80 钢交替施加 8.5 s 阴极保护和 1.5 s 直流干扰，直流干扰占峰比为 15%。负半周维持在–1.0 V（vs. SCE）阴极保护，正半周分别为–400、0、500 mV（vs. SCE）直流干扰，下文提到的电位均相对饱和甘汞电极，具体参数见表 1。设计 NS4 溶液中自然腐蚀为对照组，–1.0 V（vs. SCE）阴极保护用于验证阴极保护的有效性。所有试验组采用 3 个平行试样，试验周期为 14 d，试验过程均为环境温度 35 ℃恒温状态并控制无氧环境。

微生物试验将 50 mL 的 SRB 菌种添加到 450 mL 的 NS4 溶液中，无菌试验添加 50 mL 灭菌培养基避免溶液成分对试验的影响。试验过程中定期抽取溶液，采用 10 倍稀释法稀释溶液，各稀释倍数采取 4 个平行样，直至稀释到 10^{-6}，利用最大可能计数法进行 SRB 计数。试验所有操作均在灭菌操作台中进行，防止杂菌干扰。在试验第 7 d 和第 14 d，取出试样用工具刀刮除生物膜于灭菌培养基中。采用上述方法进行附着 SRB 计数。附着细胞数量分别在第 7 d 和第 14 d，采用单因素方差分析方法，将阴极保护试验组对其他试验组进行显著性分析，验证阴极保护和动态直流干扰单因素对试样附着细菌数量的有效性。

生物膜用活/死细菌活性试剂盒在黑暗中染色 20 min，制备生物膜活性和生物膜厚度测试的贴片。使用荧光共聚焦显微镜（CLSM，C2 Plus）按不同模

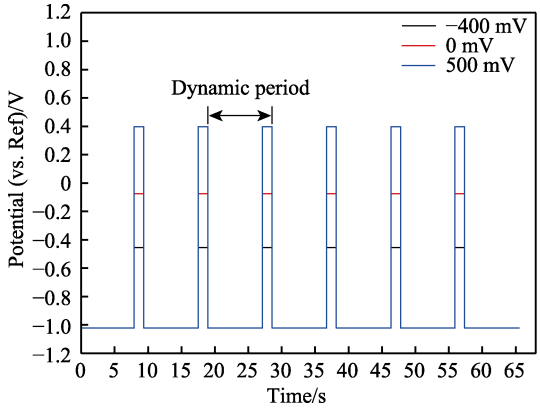


图 2　动态直流电流干扰原理图
Fig.2 Schematic diagram of dynamic DC stray current interference

表 1　各试验组试验参数
Tab.1 Test parameters of each test group

Experiment	Cathode protection (vs. SCE)/mV	Time/s	DC interference (vs. SCE)/mV	Time/s	Period/s
–1 000 mV (CP)	–1 000				
–400 mV	–1 000	8.5	–400	1.5	10
0 mV	–1 000	8.5	0	1.5	10
500 mV	–1 000	8.5	500	1.5	10

式测定生物膜的存活率，观察试样表面生物膜中的活细胞和死细胞，在不同波长荧光作用下活/死细胞将呈现不同颜色。

试验结束后，生物膜试样用含 5%戊二醛的磷酸缓冲盐溶液（PBS）浸泡 30 min 对生物膜进行固定处理，无菌试样无需进行生物膜固定处理，为研究各试验条件下 X80 钢的腐蚀形貌，使用除锈剂（500 mL HCl+500 mL H_2O+3.5 g 六次甲基四胺）进行除锈处理，用梯度浓度酒精进行脱水并干燥。利用 XL30-FEG 型 SEM 对试样微观形貌进行表征，使用 EDS 进行腐蚀产物元素分析，同时结合 XRD 和 XPS 分析腐蚀产物的组分。采用激光共聚焦显微镜（CLSM）在试样表面一定深度构建三维图像，分析点蚀坑深度。

失重试验根据美国材料试验标准 D-2688[19]进行，试验前将试样逐级脱水干燥后，用精密天平称量 w_0。试样背面用铜线连接，用有机玻璃盒密封保留 1 cm^2 的工作面。试验结束后，试样用除锈剂去除表面腐蚀产物和生物膜，用去离子水清洗并用无水乙醇逐级脱水，吹干，称取试验后试样的质量 w。试验用天平为高精度分析天平，精度为 0.000 1 g。用公式（1）计算平均腐蚀速率。

$$v = 8.76 \times \frac{w_0 - w}{St\rho} \times 10^4 \tag{1}$$

式中：v 是腐蚀速率，mm/a；w_0 是试验前试样质量，g；w 是试验后试样质量，g；S 是试样工作面积，cm^2；t 是浸泡时间，h；ρ 是试样密度，g/cm^3。

2　结果与讨论

2.1　细菌生长情况

图 3 为接菌 NS4 溶液中浮游 SRB 数量随天数的变化。MPN 结果显示，各试验组的 SRB 生长曲线几乎重合，可见本试验中阴极保护以及动态直流干扰未对 NS4 溶液中细菌生长造成明显影响。NS4 溶液中 SRB 生长情况较好，在整个试验过程中，浮游 SRB 数量随时间的变化呈现先增大后减少的规律。接菌后第 1 d，溶液中 SRB 数量出现小幅度的减少，这是由于 SRB 接触新环境有一定的适应阶段，部分 SRB 未能适应新环境而死亡。随后溶液中 SRB 数量开始呈指数级增大，在第 4 d 达到峰值，约 1.6×10^8 cfu/mL。由于细菌经历了指数级增长阶段消耗了溶液中大部分营养物质，之后 SRB 数量开始逐渐减小，在第 14 d SRB 数量减少到约 1.7×10^5 cfu/mL。

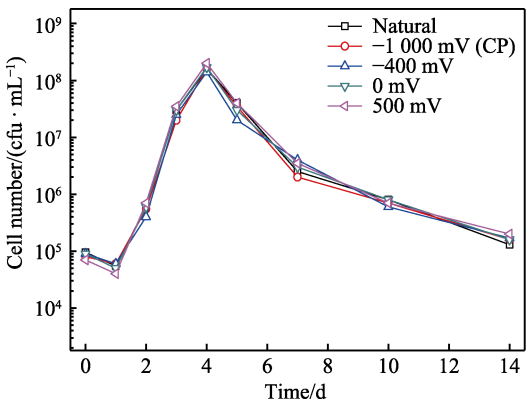
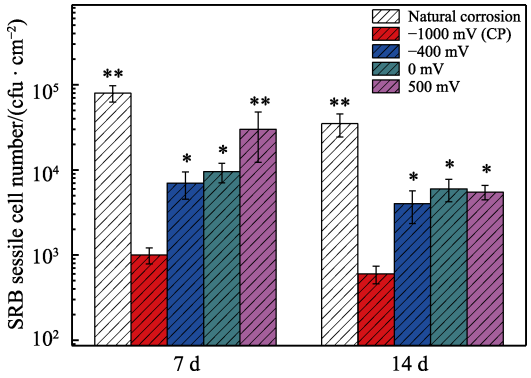


图 3　接菌 NS4 溶液中浮游 SRB 的生长曲线
Fig.3 Growth curve of planktonic SRB in inoculated NS4 solution

图 4 为 NS4 溶液中 X80 钢附着 SRB 的数量，附着 SRB 的 MPN 计数结果显示，整体上第 14 d 试样表面附着 SRB 数量少于第 7 d，这是由于营养物质消耗殆尽导致 SRB 大量死亡，与 SRB 生长曲线结果对应。无论第 7 d 还是第 14 d，试样表面附着细菌数量均为自然腐蚀环境下最大，只施加阴极保护的试样表面附着细菌数量最少，说明阴极保护虽不会影响溶液中 SRB 的生长，但会抑制 SRB 在 X80 钢表面的附着。动态直流干扰使得试样表面附着的 SRB 数量增加，并且随着干扰电位的升高 SRB 数量逐渐增加，可见一定范围的阳极电流可促进 SRB 在试样表面附着，且直流干扰程度越高，促进作用越强。这是由于 SRB 本身具有电负性，从而在电场作用下往阳极区域靠近，以及阳极电流促进了 SRB 呼吸作用，使得 SRB 更易在试样表面生存，也可能是阳极电流抵消了阴极保护的抑制作用。值得注意的是，500 mV 试样表面的细菌数量在第 14 d 的减少程度明显大于其他试验组，甚至其表面附着细菌数量低于 0 mV 试样，这是因为 500 mV（vs. SCE）动态直流干扰使得试样表面的生物膜开始脱落，部分 SRB 跟随生物膜脱落。由显著性分析结果可知，阴极保护对附着 SRB 数量的抑制作用显著。而–400 mV 和 0 mV 动态直流干扰对附着 SRB 数量的促进作用不显著。500 mV 试样附着细菌数量在第 7 d 产生了显著性的差异，第 14 d 差异性不显著，可能跟生物膜脱落有关，可见附着 SRB 计数结果具有一定的有效性。



Note: * P>0.05, the difference is not remarkable; **0.01<P<0.05, significant difference; *** P<0.01, the difference is extremely significant.

图 4　接菌 NS4 溶液中 X80 钢表面附着 SRB 数量
Fig.4 Sessile cell counts of SRB on X80 steel surface in inoculated NS4 solution

2.2　SRB 生物膜及腐蚀产物形貌

图 5 为 X80 钢在灭菌和接菌 NS4 溶液中经自然腐蚀、–1 000 mV（vs. SCE）阴极保护以及动态直流干扰 14 d 后腐蚀产物微观形貌。可见，灭菌 NS4 溶液中 X80 钢在自然腐蚀以及阴极保护下腐蚀程度较轻，表面分布些许颗粒状腐蚀产物（图 5a1、图 5b1）；施加动态直流干扰后，试样表面分布大量条状腐蚀产物（图 5c1、图 5d1、图 5e1），其主要成分可能为 FeO(OH)，这在后续的腐蚀产物物相分析有涉及。图

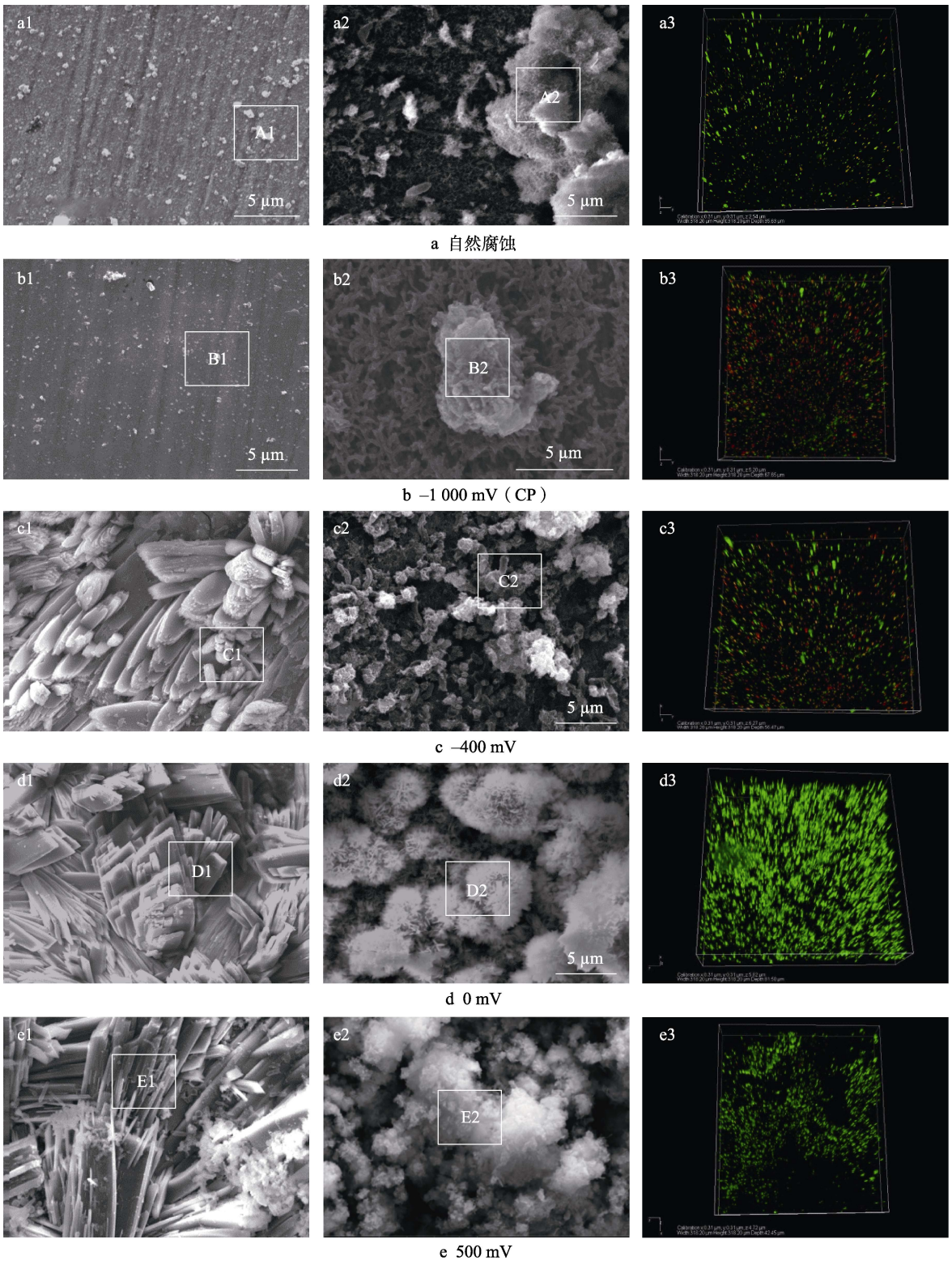


图 5　NS4 溶液中自然腐蚀和动态直流干扰下 X80 钢腐蚀产物微观形貌以及生物膜活/死细胞染色 CLSM 形貌

Fig.5 Microstructure of corrosion products of X80 steel under natural corrosion and dynamic DC stray interference in NS4 solution and CLSM live / dead cell image of biofilm on X80 Pipeline Steel in inoculated NS4 solution

5a2—e2 为接菌 NS4 溶液中 14 d 后 X80 钢表面 SRB 生物膜微观形貌，试样表面有些许絮状的腐蚀产物，疏松不连续。同时能看到试样表面附着棒状 SRB，细菌与腐蚀产物黏连在 EPS 上一起附着在试样表面构成生物膜。有研究发现[13,20-21]，SRB 之间存在协同作用产生吸附作用使得生物由疏松变得连续。EPS 的黏性较强，并且通过吸附作用使得多种胶体颗粒在其中聚集，从而通过 EPS 以及胶体粒子结合使得生物膜结构变得致密[22]。试样表面形成的生物膜使得试样表面的电化学性质存在不均匀性，为局部腐蚀创造了条件[13,20,23]。只施加阴极保护试样表面几乎没有腐蚀，可观察到生物膜结构呈现网状不连续，生物膜表面零散分布些许腐蚀产物，说明阴极保护可抑制 SRB 在试样表面附着生成生物膜。总的来说，在动态直流干扰作用下，X80 钢在灭菌 NS4 溶液中主要生成条状腐蚀产物，在接菌环境中主要生成絮状腐蚀产物且试样表面生成了致密的生物膜。

扫描图像显示接菌环境中试样表面有些许附着细菌，但并不能区分活细菌和死细菌。生物膜中 SRB 活性分析结果如图 5a3—e3 所示，在自然腐蚀环境中试样表面分布大量活性 SRB，零散分布少量死细菌，活性细菌居多。在阴极保护下试样表面附着大部分死细菌，极少数的活性细菌，说明阴极保护会抑制 SRB 的活性，抑制了 SRB 在试样表面附着，使试样表面大部分为死细菌，结果与前文相对应。动态直流干扰下，试样表面活性细菌的数量增加，–400 mV 试样表面活性细菌数量少于自然腐蚀，此时动态直流干扰程度较低，并没有抵消阴极保护的作用。随着干扰强度的增大，0 mV 和 500 mV 试样表面基本为活性细菌，阳极电流促进 SRB 在试样表面附着，增加生物膜中 SRB 的活性。500 mV 试样表面生物膜出现了不连续性，这是由于 500 mV（vs. SCE）直流干扰在试样表面产生较大的动态阳极电流，在电流振荡下生物膜出现局部脱落，与前文 500 mV 试样在第 14 d 附着 SRB 数量出现大幅减小相对应。总体来说，阴极保护会抑制 SRB 在 X80 钢表面附着，降低生物膜 SRB 的活性。一定范围内动态直流干扰会促进 SRB 在 X80 钢表面附着，提高生物膜内 SRB 的活性。当动态直流干扰电位较高时，会促使 X80 钢表面生物膜的脱落。

扫描电镜微观图对应位置的 EDS 元素分析见表 2。腐蚀产物主要元素为 C、Fe、O，接菌环境中腐蚀产物还包含大量的 S 元素，说明 SRB 参与了 X80 钢腐蚀。生物膜内 SRB 呼吸作用还原溶液中的 SO_4^{2-}为 S^{2-}，S^{2-}与 X80 钢阳极溶解产生的 Fe^{2+}形成 FeS 并附着在试样表面。通过 EDS 元素分析可以发现，在灭菌环境下施加动态直流干扰后，试样表面 O 元素大幅增加，一方面说明试样表面 Fe 的氧化产物大幅增多，另一方面直流干扰使得腐蚀产物氧化程度更高。而接菌环境下施加动态直流干扰后，试样表面 S 元素大幅增加，这与 SRB 参与碳钢腐蚀过程有关，改变了碳钢的腐蚀过程，生成大量硫化物腐蚀产物。自然腐蚀下腐蚀产物 S 元素含量最高，阴极保护试样 S 含量最低，阴极保护通过抑制 SRB 的呼吸作用来减缓试样的 SRB 腐蚀。存在动态直流干扰时，S 元素含量随着干扰电位的升高逐渐增大，但均小于接菌自然腐蚀。说明动态直流干扰促进了试样的 SRB 腐蚀，且干扰强度越大促进作用越强。

表 2　EDS 能谱元素分析

Tab.2 EDS energy spectrum element analysis

wt.%

Position		C	O	S	Fe
Sterile	A1	26.18	6.61		66.93
	B1	23.15	2.87		73.98
	C1	30.16	29.21		36.27
	D1	21.98	40.93		37.09
	E1	34.68	39.01		26.32
Inoculated	A2	17.89	23.36	19.40	39.34
	B2	12.84	43.93	5.39	57.94
	C2	16.68	31.95	7.54	43.82
	D2	3.91	31.91	9.24	61.49
	E2	17.68	17.24	17.33	47.76

2.3　腐蚀产物成分分析

对 NS4 溶液中 X80 钢的腐蚀产物进行了 XRD 物相分析，标定结果如图 6 所示，在灭菌和接菌环境下 X80 钢的腐蚀产物种类有明显差异。灭菌环境下 X80 钢的腐蚀产物主要为 Fe_3O_4、Fe_2O_3 和 FeO(OH)，接菌环境下 X80 钢的腐蚀产物主要为 FeS、Fe_2O_3 和 FeO(OH)。

为进一步分析动态直流干扰对 X80 钢 SRB 腐蚀的影响，对接菌 NS4 溶液中试样表面腐蚀产物进行 XPS 分析，图 7 为 S 元素的 XPS 精细谱，由于高价态硫离子外层电子数量较多，从而使其内部电子结合能较高，S 元素的化合价越高则结合能越低[13,24]。通过查阅文献资料[25-28]来确定 XPS 中 S 元素的化合价，

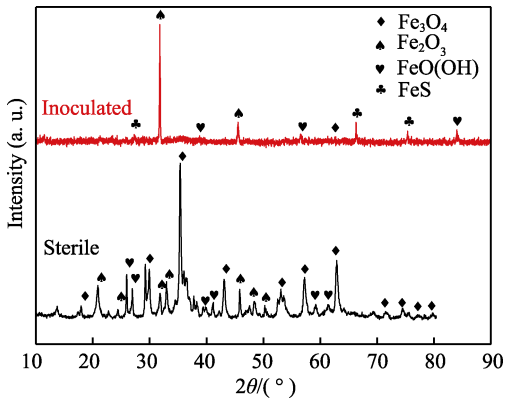


图 6　X80 钢腐蚀产物 XRD 分析结果

Fig.6 XRD analysis of corrosion products of X80 Steel

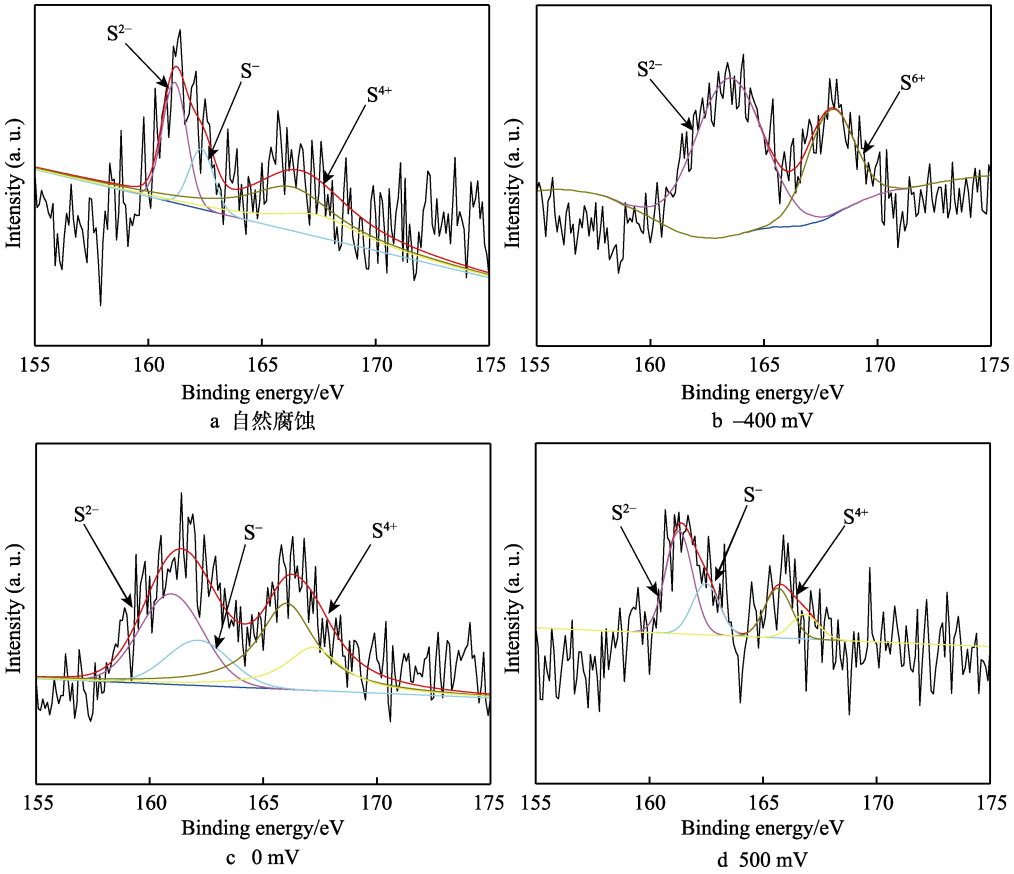


图 7　接菌 NS4 溶液中浸泡 14 d 后 X80 钢腐蚀产物 S 元素的 XPS 精细谱

Fig.7 S element of XPS fine spectrum of corrosion product on the surface of samples soaked in inoculated NS4 solution for 14 days

对应 S 元素的化合价见图 7。腐蚀产物 S 元素的化合价主要为 S^{2-}、S^{-}、S^{4+}、S^{6+}，SRB 通过还原硫酸根离子进行呼吸作用，使得硫酸盐还原为低价硫化物。拟合结果显示，各试验组 S 元素均存在 S^{2-}价态，可知试样均有 SRB 参与 X80 钢的腐蚀过程。接菌自然腐蚀试样 S 元素的化合价主要为 S^{2-}、S^{-}、S^{4+}，–400 mV 试样 S 谱峰反而向高结合能方向移动，说明阴极保护一定程度能够抑制 SRB 腐蚀，并且–400 mV(vs. SCE) 动态直流干扰并不能抵消阴极保护的作用，随着干扰电位的升高，S 元素整体上由高价态向低价态转化，接菌环境下直流干扰在一定范围内增大促进了 SRB 的生理活动，有利于微生物腐蚀发生，与前述 SRB 计数和腐蚀产物 EDS 能谱分析结果一致。

2.4　微观腐蚀形貌分析

除锈处理后 X80 钢微观形貌如图 8 所示，X80 钢主要为不均匀腐蚀，接菌自然腐蚀试样表面部分呈现光滑状态，但并未腐蚀，局部位置出现大小不一的腐蚀坑。生物膜内 SRB 代谢活动提高了 X80 钢表面的局部敏感性，再者生物膜的屏蔽性以及分布不均匀性，促进了局部腐蚀的发生和发展。有研究表明，在试验前期金属表面的生物膜 EPS 较低，说明生物膜内 SRB 水平不高，此时会抑制碳钢的腐蚀[1]，试验后期发现生物膜 EPS 较高，此时生物膜内 SRB 的生理活动较强，从而促进碳钢的阳极溶解[29]。

在阴极保护下 X80 钢腐蚀轻微，试样表面的初始划痕清晰可见，只有些许轻微腐蚀坑分布在试样表面，阴极保护极大程度减缓 X80 钢的均匀腐蚀，而接菌环境中阴极保护仍然无法避免 X80 钢点蚀的发生。无论灭菌还是接菌环境，施加动态直流干扰后，X80 钢表面腐蚀加剧，试样均主要发生局部腐蚀，并且随着阳极电位正移，X80 钢腐蚀程度加剧。X80 钢在 NS4 溶液中发生局部选择性腐蚀主要原因有 3 个，一是 X80 钢材料的性质决定，其组织结构主要为铁素体、贝氏体以及渗碳体，铁素体性质比较活泼更易失去电子发生腐蚀溶解；二是生物膜附着在 X80 钢表面，改变了试样局部的物理化学性质，使其腐蚀热力学趋势和电化学性质发生了变化；三是阳极电流优先从试样表面腐蚀产物或生物膜缺陷处流出，并且在动态变换的电场作用下，腐蚀区域生成的腐蚀产物会变得疏松易脱落，直流电流趋向于诱发局部位置发生腐蚀，使得局部腐蚀区域进一步加深。综合各种因素下，动态直流干扰和 SRB 均会加剧 X80 钢表面的局部腐蚀。

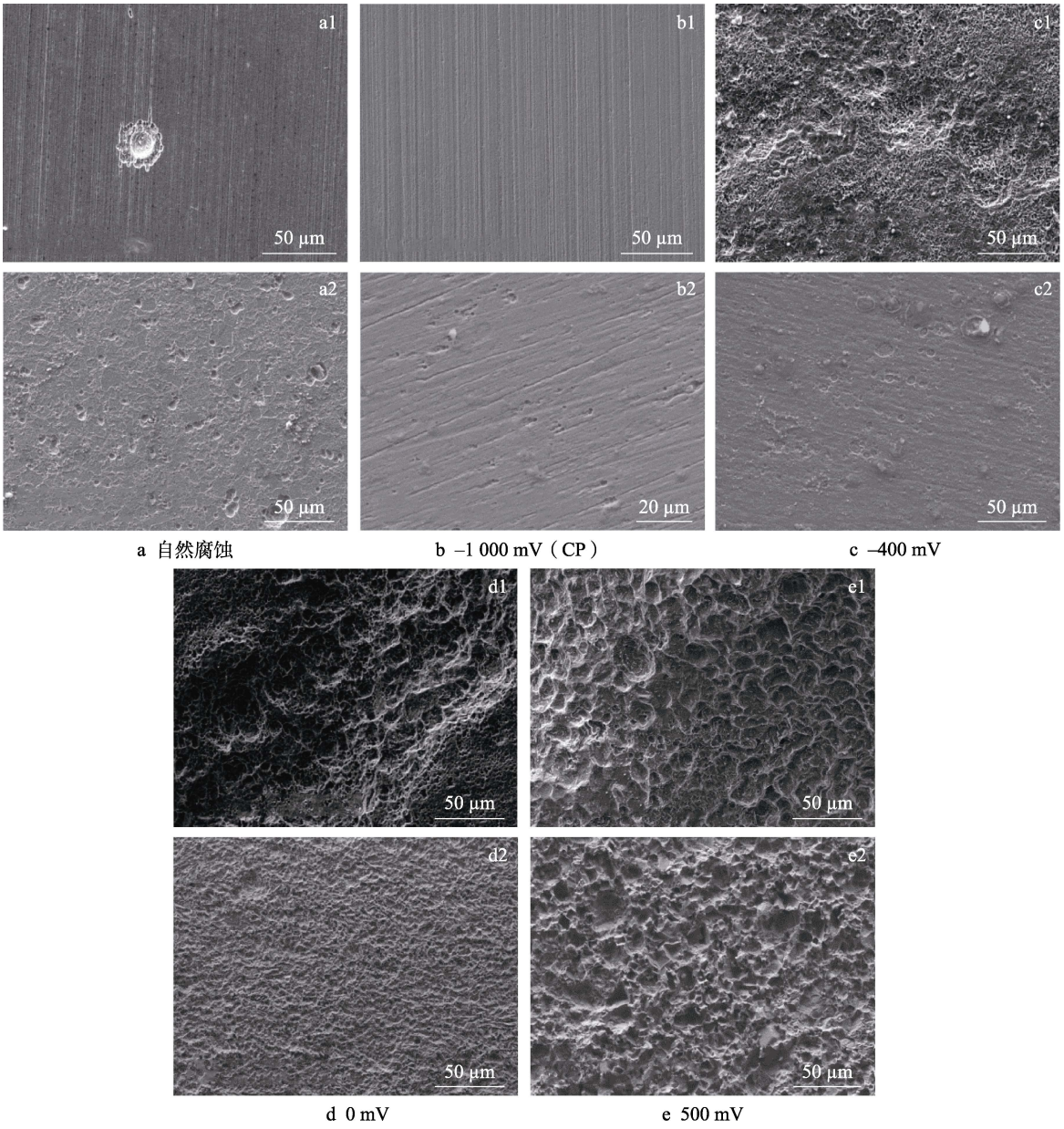


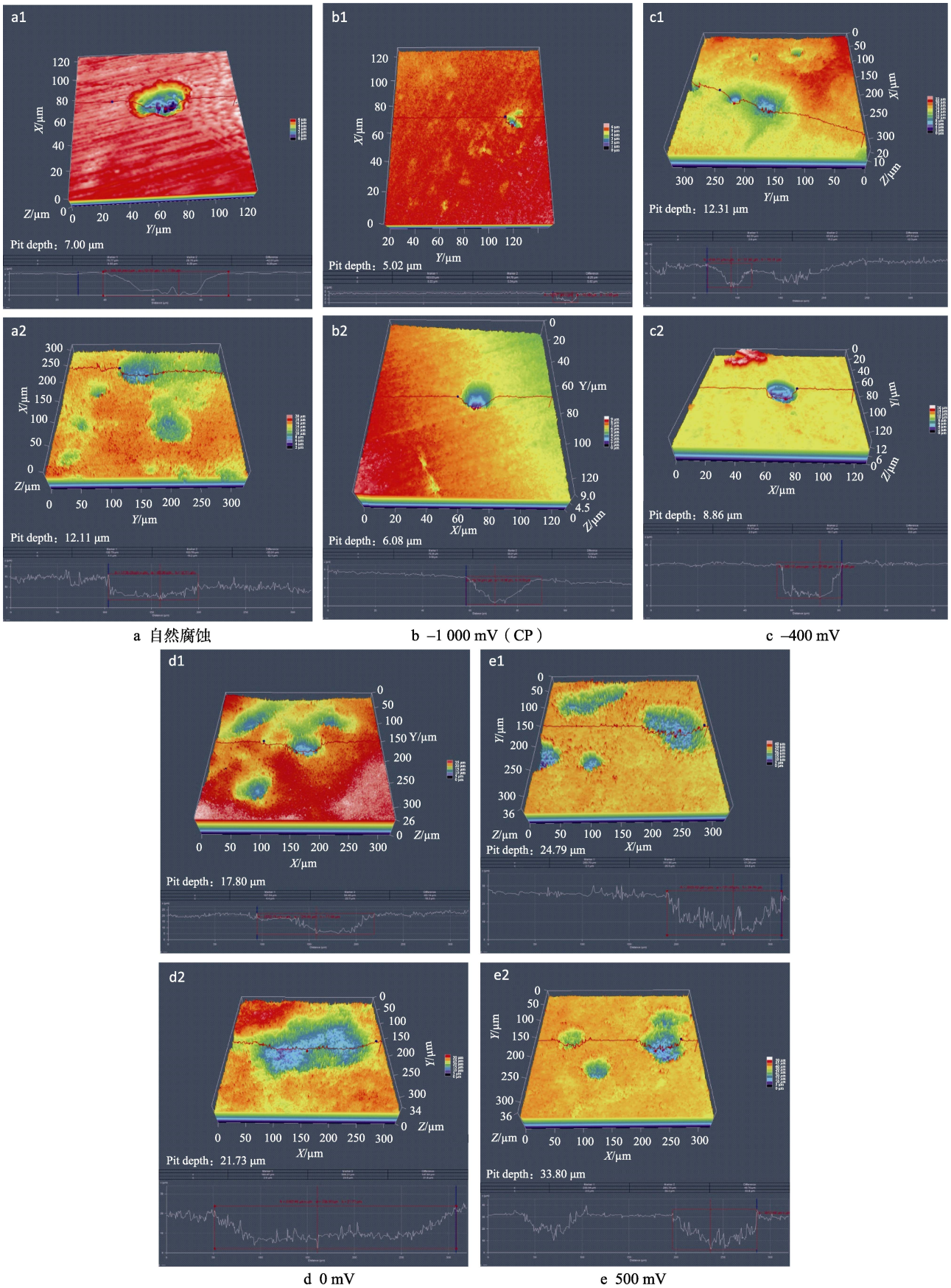
图 8　NS4 溶液中自然腐蚀和动态直流干扰下 X80 钢腐蚀微观形貌

Fig.8 Corrosion morphology of X80 steel under natural corrosion and dynamic DC stray current in NS4 solution

进一步可以发现，自然腐蚀和阴极保护条件下 X80 钢在接菌环境中的腐蚀程度大于灭菌环境，SRB 加速了 X80 钢表面腐蚀。而在动态直流干扰作用下，X80 钢在接菌环境中的腐蚀程度反而小于灭菌环境，在接菌环境下试样表面生成了致密的生物膜，通过浮游和附着 SRB 数量可知，即使在试验结束时，溶液中和膜内的 SRB 数量依然达到较高水平。说明整个试验过程中生成的生物膜相对比较致密，这种致密的生物膜可以减缓直流杂散电流腐蚀。在灭菌环境下，施加–400 mV（vs. SCE）的动态直流干扰后，X80 钢的腐蚀程度大于灭菌自然腐蚀，此时阴极保护已失去对试样的保护作用，而接菌环境下，–400 mV 试样的腐蚀程度仍然小于自然腐蚀，阳极电位增加到 0 mV（vs. SCE）阴极保护才失去保护作用，同样说明 SRB 能够在一定程度上抑制 X80 钢的杂散电流腐蚀。

2.5　点蚀形貌和深度分析

点蚀是油气管线快速和意外失效的主要原因，为更准确客观地判断 X80 钢的腐蚀情况以及定性分析试样的腐蚀坑深度，采用激光共聚焦显微镜对试样表面一定深度构建三维图像，测试结果如 9 所示。X80 钢表面主要发生点蚀，灭菌和接菌环境中自然腐蚀下试样表面的腐蚀坑深度分别为 7.00 μm 和 12.11 μm，阴极保护试样仍然存在少量腐蚀坑，但其腐蚀坑深度大幅减小。在动态直流干扰作用下，试样的腐蚀坑深



a 自然腐蚀　　b −1 000 mV（CP）　　c −400 mV

d 0 mV　　e 500 mV

图 9　灭菌和接菌 NS4 溶液中 X80 钢激光共聚焦（CLSM）三维腐蚀形貌

Fig.9 Three dimensional corrosion morphology of X80 steel in sterile and inoculated NS4 solution by laser confocal microscopy

度大幅增加，且随着干扰电位的正移，点蚀坑深度逐渐增大，局部腐蚀加剧。接菌 NS4 溶液中–400、0、500 mV 试样表面腐蚀坑深度分别为 8.86、21.73、33.80 μm。灭菌 NS4 溶液中–400、0、500 mV 试样表面腐蚀坑深度分别为 12.31、17.90、24.79 μm。

X80 钢在 NS4 溶液中的点蚀坑深见表 3，在接菌环境中 X80 钢表面的点蚀坑深度总体上大于灭菌环境。–400 mV 试样出现反常是因为阴极保护使得试样表面微生物水平较低。SRB 和动态直流干扰的协同作用促进了 X80 钢的点蚀。一方面是由于直流干扰能够促进 SRB 在试样表面附着，提高试样表面 SRB 活性，从而加速 X80 钢的 SRB 腐蚀，生物膜的不均匀性和动态直流干扰共同作用下加速了金属点蚀；另一方面动态直流干扰能够加速生物膜脱落，且电位越高作用越显著。试样表面的生物膜出现局部脱落，而其他部位受到生物膜保护，因而在微生物和动态直流干扰共存下 X80 钢的局部腐蚀更显著，腐蚀坑的尺寸更大。

表 3　X80 钢表面点蚀坑深度
Tab.3 Depth of pitting pit on X80 steel surface

μm

Experiment	Natural corrosion	–1 000 mV (CP)	–400 mV	0 mV	500 mV
Inoculated	12.11	6.08	8.86	21.73	33.80
Sterile	7.00	5.02	12.31	17.90	24.79

2.6　失重分析

通过失重公式计算得到接菌 NS4 溶液中 X80 钢在自然腐蚀下的腐蚀速率为 0.128 7 mm/a，大于灭菌环境 0.089 mm/a，试样表面的 SRB 促进了碳钢腐蚀，X80 钢–1 000 mV（vs. SCE）阴极保护下的腐蚀速率为 0.013 2 mm/a，阴极保护有效减缓 X80 钢的 SRB 腐蚀。–400、0、500 mV 试样的腐蚀速率分别为 0.086 35、0.219 2、0.458 3 mm/a，分别为自然腐蚀速率的 0.97、2.46 和 5.15 倍。–400 mV 试样的腐蚀速率小于自然腐蚀，与前面得到的腐蚀微观形貌结果一致。

结合灭菌和接菌 NS4 溶液中 14 d 的平均腐蚀速率，结果如图 10 所示。X80 钢在接菌环境中的自然腐蚀速率大于灭菌环境，而在动态直流干扰下，接菌环境 X80 钢的腐蚀速率反而小于灭菌环境，可见在动态直流作用下，杂散电流腐蚀起主导作用，SRB 生物膜可以减缓 X80 钢的动态直流干扰腐蚀。这是由于 SRB 代谢活动生成大量的 EPS 附着在试样表面会阻碍腐蚀反应的发生；再者，试样表面的生物膜会改变金属/溶液界面的双电层，使得动态直流干扰产生了更大的非法拉第电流，从而诱发腐蚀反应的法拉第电流减小。在各种因素多重影响下使得 X80 钢在接菌 NS4 溶液中的动态直流干扰腐蚀速率小于灭菌环境。

结合激光共聚焦显微镜三维图像，接菌环境下 X80 钢表面的点蚀坑深度均大于无菌环境，具体见表 3。可见 X80 钢在接菌环境中的动态直流干扰腐蚀的局部腐蚀更显著，动态直流干扰和 SRB 协同作用使得 X80 钢表面主要发生点蚀。

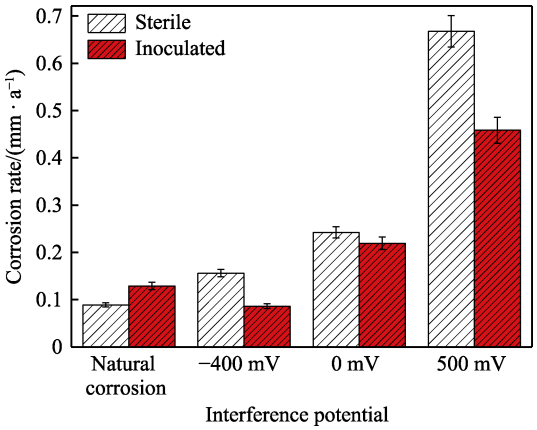


图 10　接菌及灭菌 NS4 溶液中各试验组 X80 钢的失重腐蚀速率
Fig.10 Corrosion rate of X80 steel in inoculated and sterile NS4 solution

3　分析讨论

阴极保护和动态直流干扰对 NS4 溶液中浮游 SRB 的生长未产生明显影响，–1 000 mV（vs. SCE）阴极保护会抑制 SRB 在试样表面附着，通过活/死细胞染色得到阴极保护试样表面大部分为死细菌。这与试样附近的 pH 升高有关。卿永长等[30]研究表明，–1 000 mV（vs. SCE）阴极保护促使金属表面 H^+的还原使得溶液中 pH 值由 6.7 上升至 7.79，试样表面的 pH 值甚至更高。有研究表明[31-32]，高 pH 环境不利于 SRB 生存，会抑制其代谢活动。Fletcher 等[33]研究发现，pH 的升高会影响与细菌吸附有关的酸性多糖的形成，进而影响细菌的吸附。而在阳极电流的作用下，试样表面附着 SRB 的数量增大，同时试样表面 SRB 的活性增强。阳极电流会导致试样附近溶液的 pH 值有所降低，使得更利于 SRB 生存。SRB 本身具有电负性，在阳极电流作用下，溶液中的 SRB 逐渐向试样表面迁移，使得试样附近的溶液中活性 SRB 浓度更大。

试验结果显示，SRB 在一定程度上能够减缓 X80 钢表面的均匀腐蚀，抑制 X80 钢的动态直流干扰腐蚀，但是 SRB 和动态直流干扰的共同作用加速了 X80 钢表面的点蚀。阴极保护期间 X80 钢的均匀腐蚀虽然有所减缓，但是 SRB 的存在使得试样表面的点蚀仍然存在。在直流干扰期间 X80 钢主要发生点蚀由以下因素决定（如图 11 所示）：首先，X80 钢表面会生成较腐蚀产物致密的生物膜，生物膜内的 EPS 覆

盖在试样表面会抑制试样腐蚀，但试样表面的生物膜有缺陷，存在未覆盖区域，动态直流干扰优先使该区域发生阳极溶解，动态直流干扰的变化电场使得腐蚀产物从试样表面脱落以及生物膜出现局部破损，从而使该区域进一步发生点蚀甚至更多局部区域发生腐蚀；其次，阳极电流使得溶液中的 SRB 向试样表面移动，生物膜内 SRB 的数量和活性增大，使得 X80 钢的微生物腐蚀更强；再者，生物膜内的 SRB 会还原溶液中硫酸根离子消耗 X80 钢阳极溶解产生的电子，使得局部区域电化学性质发生变化，该局部区域会优先发生直流腐蚀；最后，SRB 通过代谢活动会产生大量的 H_2S，使得局部区域的酸性增强，从而在直流干扰作用下优先发生腐蚀。结合多种因素，SRB 和动态直流干扰协同作用促进了 X80 钢在 NS4 溶液中的局部腐蚀甚至点蚀。

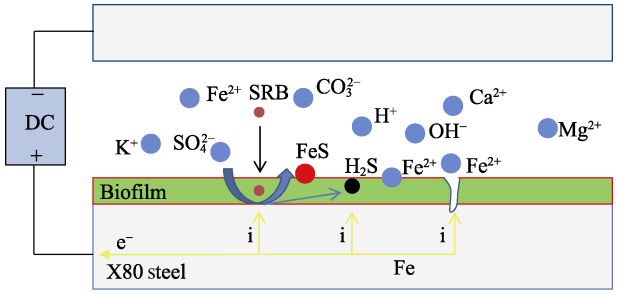


图 11　SRB 和动态直流干扰的协同作用下 X80 钢点蚀的发展

Fig.11 Pitting development of X80 steel under the synergistic effect of SRB and dynamic DC stray current interference

4　结论

1）动态直流干扰对 NS4 溶液中 SRB 的生长未产生明显影响。但对 SRB 在试样表面的附着产生较大影响。阴极保护会抑制 SRB 在 X80 钢表面的附着，降低金属表面 SRB 活性，从而降低 X80 钢的微生物腐蚀。阳极直流干扰促进 SRB 在 X80 钢表面的附着，金属表面生物膜内的 SRB 活性增强。

2）接菌条件下 SRB 的生理活动导致 S 化合价态降低，–1.0 V（vs. SCE）阴极保护在一定程度上能够抑制 SRB 的呼吸作用，随着干扰电位的增大，S 元素的化合价由+6 价向–2 价偏移，阳极干扰电流促进了 SRB 呼吸作用，从而促进微生物腐蚀。

3）接菌 NS4 溶液中 X80 钢在自然腐蚀下的腐蚀速率为 0.128 7 mm/a，在–1 000 mV（vs. SCE）阴极保护作用下的腐蚀速率为 0.013 2 mm/a，阴极保护虽显著降低了 X80 钢的均匀腐蚀，但是无法避免点蚀的发生。

4）在动态直流干扰下，X80 钢的腐蚀速率大幅增加。虽然单次直流干扰的时间较短，但随着时间的累积对 X80 钢产生了十分严重的破坏。SRB 生物膜在短期内能减缓 X80 钢的动态直流干扰腐蚀，但是 SRB 和动态直流干扰的协同作用加速了 X80 钢表面的点蚀。

参考文献：

[1] QIN Hui-min, DU Yan-xia, LU Min-xu, et al. Experimental Study on the Corrosion Behavior of X70 Steel under Asymmetric Dynamic DC Interference[J]. Materials and Corrosion, 2020, 71(11): 1856-1871.

[2] ALLAHKARAM S R, ISAKHANI-ZAKARIA M, DERAKHSHANI M, et al. Investigation on Corrosion Rate and a Novel Corrosion Criterion for Gas Pipelines Affected by Dynamic Stray Current[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 26: 453-460.

[3] ŻAKOWSKI K, SOKÓLSKI W. 24-Hour Characteristic of Interaction on Pipelines of Stray Currents Leaking from Tram Tractions[J]. Corrosion Science, 1999, 41(11): 2099-2111.

[4] LUCCA G. Estimating Stray Current Interference from DC Traction Lines on Buried Pipelines by Means of a Monte Carlo Algorithm[J]. Electrical Engineering, 2015, 97(4): 277-286.

[5] CHEN Zhi-guang, QIN Chao-kui, TANG Ji-xu, et al. Analyzing of Stray Current Interference on Buried Gas Pipeline from Shanghai Urban Rail Transit[J]. Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 2013, 5(17): 4421-4426.

[6] 刘瑶，谭松玲，邢琳琳，等. 北京埋地燃气管道地铁杂散电流干扰影响现场检测及规律分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(4): 429-435.
LIU Yao, TAN Song-ling, XING Lin-lin, et al. Detection and Analysis of Interference with Buried Gas Pipelines from Subway Stray Current in Beijing Area[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(4): 429-435.

[7] 胡骞，刘静，王玉昆，等. 不同组织 A710 钢在 NaCl 溶液中耐蚀性对比研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(6): 611-616.
HU Qian, LIU Jing, WANG Yu-kun, et al. Corrosion Performance of Different Zones for Weld Joint of A710 Steel in 3.5% NaCl Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016, 36(6): 611-616.

[8] 覃慧敏，杜艳霞，路民旭，等. 轨道交通对埋地管道动态直流干扰腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(6): 653-660.
QIN Hui-min, DU Yan-xia, LU Min-xu, et al. Research Progress in Corrosion of Buried Pipeline under Dynamic DC Stray Current Interference from Urban Rail Transit[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018, 30(6): 653-660.

[9] HOSOKAWA Y, KAJIYAMA F. Case Studies on the Assessment of AC and DC Interference Using Steel Coupons with Respect to Current Density CP Criteria[J]. Proceedings of the Corrosion, 2006, 58: 569.

[10] SIMON P. Quantifying LRT Stray Current Effects Using Coupons[J]. Corrosion, 2005, 24: 205.

[11] HAMILTON W A. Sulphate-Reducing Bacteria and Anae-

robic Corrosion[J]. Annual Review of Microbiology, 1985, 39: 195-217.

[12] USHER K M, KAKSONEN A H, COLE I, et al. Critical Review: Microbially Influenced Corrosion of Buried Carbon Steel Pipes[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 93: 84-106.

[13] 舒韵, 闫茂成, 魏英华, 等. X80 管线钢表面 SRB 生物膜特征及腐蚀行为[J]. 金属学报, 2018, 54(10): 1408-1416.
SHU Yun, YAN Mao-cheng, WEI Ying-hua, et al. Characteristics of SRB Biofilm and Microbial Corrosion of X80 Pipeline Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(10): 1408-1416.

[14] 林德源, 戴念维, 陈云翔, 等. 模拟海洋大气条件下直流电场作用对碳钢初期腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(1): 63-67.
LIN De-yuan, DAI Nian-wei, CHEN Yun-xiang, et al. Effect of Direct Current Electric Field on Initial Corrosion of Steel Exposed to Simulated Marine Environment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(1): 63-67.

[15] 陈硕. 直流电和硫酸盐还原菌协同作用下 X70 钢在近中性pH值溶液中应力腐蚀行为研究[D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2019: 24-76.
CHEN Shuo. Study on SCC Behavior of X70 Steel in Near-Neutral pH Solution under the Synergistic Effect of DC and SRB[D]. Fushun: Liaonign Shihua University, 2019: 24-76.

[16] 周生学. 直流电刺激对细菌生长动态过程的作用研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2009: 50-81.
ZHOU Sheng-xue. Study on the Effect of DC Stimulation on the Dynamic Process of Bacterial Growth[D]. Beijing: Capital Normal University, 2009: 50-81.

[17] 曹宏斌, 李鑫钢, 孙津生, 等. 直流电对硝化细菌活性的影响[J]. 环境科学学报, 2001, 21(4): 420-425.
CAO Hong-bin, LI Xin-gang, SUN Jin-sheng, et al. The Effects of Direct Electric Current on the Metabolism of Nitrifying Bacteria[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(4): 420-425.

[18] LIU Tao, CHENG Y F. The Influence of Cathodic Protection Potential on the Biofilm Formation and Corrosion Behaviour of an X70 Steel Pipeline in Sulfate Reducing Bacteria Media[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 180-188.

[19] MCINTYRE P. Standards for corrosion testing**corrosion standards[J]. Corrosion, 1994, 19(3): 122-132.

[20] 何奕, 杜翠薇, 徐大可, 等. 土壤中的微生物腐蚀研究进展[J]. 装备环境工程, 2019, 16(3): 111-115.
HE Yi, DU Cui-wei, XU Da-ke, et al. Research Progress on Microbiologically Influenced Corrosion in Soil[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(3): 111-115.

[21] LEE W, CHARACKLIS W G. Corrosion of Mild Steel under Anaerobic Biofilm[J]. Corrosion, 1993, 49(3): 186-199.

[22] AWAD A M, GHAZY E A, ABO EL-ENIN S A, et al. Electropolishing of AISI-304 Stainless Steel for Protection Against SRB Biofilm[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(14): 3165-3172.

[23] 刘宏芳, 刘烈炜, 许立铭, 等. 生物膜对碳钢腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(5): 291-295.
LIU Hong-fang, LIU Lie-wei, XU Li-ming, et al. Effects of Biofilm on Corrosion of Carbon Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1999, 19(5): 291-295.

[24] 吴堂清, 杨圃, 张明德, 等. 酸性土壤浸出液中 X80 钢微生物腐蚀研究: (Ⅱ)腐蚀形貌和产物分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 353-358.
WU Tang-qing, YANG Pu, ZHANG Ming-de, et al. Microbiologically Induced Corrosion of X80 Pipeline Steel in an Acid Soil Solution: (Ⅱ) Corrosion Morphology and Corrosion Product Analysis[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(4): 353-358.

[25] YUAN Shao-jun, LIANG Bin, ZHAO Yu, et al. Surface Chemistry and Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel in Simulated Seawater Containing Inorganic Sulphide and Sulphate-Reducing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 353-366.

[26] YAN Mao-cheng, SUN Cheng, XU Jin, et al. Anoxic Corrosion Behavior of Pipeline Steel in Acidic Soils[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(45): 17615-17624.

[27] ALABBAS F M, WILLIAMSON C, BHOLA S M, et al. Influence of Sulfate Reducing Bacterial Biofilm on Corrosion Behavior of Low-Alloy, High-Strength Steel (API-5L X80)[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2013, 78: 34-42.

[28] PEISERT H, CHASSÉ T, STREUBEL P, et al. Relaxation Energies in XPS and XAES of Solid Sulfur Compounds[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1994, 68: 321-328.

[29] JIN Jun-tao, WU Guang-xue, ZHANG Zhen-hua, et al. Effect of Extracellular Polymeric Substances on Corrosion of Cast Iron in the Reclaimed Wastewater[J]. Bioresource Technology, 2014, 165: 162-165.

[30] 卿永长, 杨志炜, 鲜俊, 等. 交流电和微生物共同作用下Q235钢的腐蚀行为[J]. 金属学报, 2016, 52(9): 1142-1152.
QING Yong-chang, YANG Zhi-wei, XIAN Jun, et al. Corrosion Behavior of Q235 Steel under the Interaction of Alternating Current and Microorganisms[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, 52(9): 1142-1152.

[31] 李鑫, 尚东芝, 于浩波, 等. 油气管道 SRB 腐蚀研究新进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 211-220.
LI Xin, SHANG Dong-zhi, YU Hao-bo, et al. Research Progress on Oil & Gas Pipeline Corrosion Induced by SRB[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 211-220.

[32] 许进, 白云龙, 徐大可, 等. 土壤环境中管线钢硫酸盐还原菌腐蚀[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 263-270.
XU Jin, BAI Yun-long, XU Da-ke, et al. Sulfate Reducing Bacteria Influenced Corrosion of Pipeline Steel in Soil[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 263-270.

[33] FLETCHER M, FLOODGATE G D. An Electron-Microscopic Demonstration of an Acidic Polysaccharide Involved in the Adhesion of a Marine Bacterium to Solid Surfaces[J]. Journal of General Microbiology, 1973, 74(2): 325-334.

责任编辑：万长清