

## 腐蚀与防护

藤壶附着对低合金高强度钢牺牲  
阳极保护效果的影响蔡凡帆<sup>1,2,3,4</sup>, 黄彦良<sup>1,2,4</sup>, 邢少华<sup>5</sup>, 许勇<sup>1,2,3,4</sup>, 王秀通<sup>1,2,4</sup>

(1.中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071;  
2.青岛海洋科学与技术国家实验室海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237;  
3.中国科学院大学, 北京 100049; 4.中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071;  
5.中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 山东 青岛 266237)

**摘要:** **目的** 探索藤壶附着对低合金高强度钢阴极保护效果的影响, 研究海洋中大型污损生物附着下金属材料的腐蚀规律。**方法** 在青岛胶州湾进行腐蚀挂板实海暴露实验, 运用纱网箱隔离藤壶幼虫作为对照组。在暴露 6 个月和 12 个月后回收腐蚀挂板, 研究藤壶附着后挂板腐蚀形貌、腐蚀产物和阴极保护效率的变化。在室内进行模拟实验, 研究牺牲阳极对存在藤壶附着的钢的保护效果。**结果** 在施加牺牲阳极保护后, 藤壶附着下的钢表面具有更明显的局部腐蚀坑, 且多位于藤壶附着的边缘位置。藤壶附着对牺牲阳极保护效率的影响有限, 藤壶附着钢的极化电位相较于无藤壶附着钢的极化电位更负, 保护电流密度更小。藤壶附着钢的未附着区域的保护电流密度 ( $63.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 比无藤壶附着钢 ( $46.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 的保护电流密度高。XRD 谱、拉曼光谱和 SEM 图表明, 藤壶附着不影响腐蚀产物或沉积物的组成。**结论** 在牺牲阳极保护下, 处于藤壶附着边缘和中心位置的钢, 可作为氧浓差电池的阳极, 在自催化的协同作用下, 腐蚀过程加速, 形成了严重的局部腐蚀。同时, 藤壶附着可使钢的有效工作面积下降, 导致藤壶附着下钢试样的无藤壶附着区域与不存在藤壶附着的钢试样相比, 具有更高的保护电流密度和更负的极化电位。

**关键词:** 藤壶; 低合金高强度钢; 牺牲阳极; 局部腐蚀; 保护效率; 遮蔽作用

**中图分类号:** TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)08-0226-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.017

Effect of Barnacle Adhesion on Cathodic Protection of Low Alloy  
High Strength Steel by Sacrificial AnodeCAI Fan-fan<sup>1,2,3,4</sup>, HUANG Yan-liang<sup>1,2,4</sup>, XING Shao-hua<sup>5</sup>,  
XU Yong<sup>1,2,3,4</sup>, WANG Xiu-tong<sup>1,2,4</sup>

(1. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Shandong Qingdao 266071, China; 2. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Qingdao National Laboratory for

收稿日期: 2022-07-29; 修订日期: 2022-09-19

Received: 2022-07-29; Revised: 2022-09-19

基金项目: 国家自然科学基金 (41976033)

Fund: National Natural Science Foundation of China (41976033)

作者简介: 蔡凡帆 (1998—), 男, 硕士, 主要研究方向为生物污损。

Biography: CAI Fan-fan (1998-), Male, Master, Research focus: biofouling.

通讯作者: 黄彦良 (1966—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: HUANG Yan-liang (1966-), Male, Doctor, Researcher, Research focus: marine corrosion and protection.

引文格式: 蔡凡帆, 黄彦良, 邢少华, 等. 藤壶附着对低合金高强度钢牺牲阳极保护效果的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 226-236.

CAI Fan-fan, HUANG Yan-liang, XING Shao-hua, et al. Effect of Barnacle Adhesion on Cathodic Protection of Low Alloy High Strength Steel by Sacrificial Anode[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 226-236.

Marine Science and Technology, Shandong Qingdao 266237, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Shandong Qingdao, 266071 China; 5. CSSC Luoyang Ship Material Research Institute, Shandong Qingdao 266237, China)

**ABSTRACT:** In order to study the effect of barnacle adhesion on the cathodic protection of low alloy high strength steel with sacrificial anode, comparative experiments were set up in the field site. The low alloy high strength steel used in this study was AISI 4135 steel and the sacrificial anode used in this study was 99.9% pure zinc. The steel was machined into corrosion coupons with two specifications of 350 mm×250 mm×4 mm and 60 mm×15 mm×4 mm respectively. Part of the small corrosion coupons were placed in a cage with plankton-filter of porosity 74  $\mu\text{m}$  to prevent barnacle larva from contacting the surface of the corrosion coupons. Based on past long-term observational experiences, adhered barnacles were fairly abundant at the mid-tide level. Accordingly, the corrosion coupons were fixed at the mid-tide level. After being exposed for 6 and 12 months, the corrosion coupons were analyzed by advanced test techniques, such as X-ray diffraction, Raman spectra, confocal laser scanning microscope and electrochemical tests. Meanwhile, simulating experiments were conducted. The protection current and polarization potential of the low-alloy steel with barnacle adhesion under the protection of sacrificial anodes were monitored. After the experiments, the steel surface deposits were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrum (EDS).

In the corrosion morphology analysis, the barnacle adhesion area was selected as the observation site of the corrosion coupons with barnacle adhesion, and the observation site of the corrosion coupons without barnacle adhesion was randomly selected. The corrosion morphology results demonstrated that localized corrosion pits formed on the steel substrate regardless of the presence or absence of barnacle adhesion. Meanwhile, it could be found that the steel with barnacle adhesion had larger localized corrosion pits, and tended to form at the edges of the barnacle adhesion. Near-circular raised corrosion morphology was formed in the barnacle adhesion area, while local corrosion pits similar to crevice corrosion were formed at the adhesion edge. The adhesion of barnacle did not affect the composition of corrosion products and deposits. Meanwhile, the content of calcite in the corrosion coupons with barnacle adhesion was higher, mainly from the barnacle shells.  $\text{Mg}^{2+}$  could inhibit the formation of calcite, accordingly, the corrosion products on the surface of the corrosion coupons without barnacle adhesion were mainly aragonite. Iron oxides in corrosion products were in the form of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$  and  $\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

The adhesion of barnacles had no apparent effects on the average corrosion rate of steel under cathodic protection state. Accordingly, the adhesion of barnacles had no apparent effects on the protection efficiency of sacrificial anodes. Polarization curves and current/potential-time curves under sacrificial anode protection suggested that the steel with barnacle adhesion required small polarization current only to reach the required protective potential. The area of the steel affected by the shielding effect of barnacle and the area where localized corrosion occurred were blocked from coming into contact with the external corrosive environment. Accordingly, barnacle adhesion could decrease the effective working area of the steel. Under the condition that the physical properties of the sacrificial anode remained unchanged, the smaller the area of the protected steel, the greater the current on the steel surface, and the closer the potential of the steel was to that of the sacrificial anode. Accordingly, the barnacle-free area of the steel with barnacle adhesion had a higher cathodic protection current ( $63.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) than the steel without barnacle adhesion ( $46.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), while, the barnacle adhesion area and the localized corrosion area were not effectively protected by cathodic protection. Excessively negative cathodic protection potential promoted hydrogen permeation behavior of the steel. The effects of barnacle adhesion on the hydrogen permeation behavior of steels under sacrificial anode protection are of important research interests both theoretically and practically.

**KEY WORDS:** barnacle; low alloy high strength steel; sacrificial anode; localized corrosion; protection efficiency; shielding effect

低合金钢在海洋环境中的耐蚀性较差, 因此在实际海洋工程中须采取防腐处理<sup>[1]</sup>。外加牺牲阳极是一种合适的防腐措施<sup>[2]</sup>。实海中存在多种因素影响牺牲阳极的保护效果, 如生物附着<sup>[3]</sup>、干湿循环<sup>[4]</sup>等。污

损生物对金属阴极保护效果的影响有待进一步研究。目前已有大量关于微型污损生物的研究, 微型污损生物可降低<sup>[5]</sup>或提高<sup>[6]</sup>阴极保护的效果, 关于大型污损生物的研究还不够深入。已有相关研究表明, 大型污

损生物可提高阴极保护电流利用率,在附着边缘可观察到局部腐蚀坑的形成<sup>[7-9]</sup>。不同于阴极保护对微生物附着的抑制作用<sup>[10]</sup>,阴极保护促进了大型污损生物的附着<sup>[11-12]</sup>。在研究过程中设立无生物附着的对照组,以及选取具有代表性的大型污损生物,对于更清晰和深入地研究大型污损生物对阴极保护效果的影响十分必要。已有研究表明,藤壶可作为大型污损生物的模式生物<sup>[13]</sup>,同时在实海环境中运用隔离装置避免大型污损生物的附着,可形成无生物附着的对照组。尽管隔离对照实验的重要性得到认可并切实可行,但仍缺少藤壶对低合金钢牺牲阳极保护效果影响方面的研究。

文中的研究目的是探索大型污损生物附着对海洋工程材料阴极保护效果的影响。选择藤壶作为大型污损生物的模式生物,选择低合金高强度钢 AISI 4135 钢为研究材料,牺牲阳极为锌。运用纱网隔离箱隔离污损生物作为无藤壶附着的对照组,在实海中开展对比实验,同时在室内进行模拟实验。研究藤壶附着后牺牲阳极保护的低合金高强度钢腐蚀形貌、腐蚀产物和阴极保护效率的变化情况,预测藤壶附着将导致钢表面阴极保护电流不均匀分布。通过该项研究工作进一步丰富海洋钢结构安全评估内容,完善描述海洋中金属材料腐蚀过程的理论。

## 1 实验

### 1.1 材料

实验材料采用低合金高强度钢 AISI 4135 钢,成分(质量分数): C 0.399%, Si 0.293%, Mn 0.509%, P 0.014 6%, S 0.014 4%, Ni 0.080 4%, Cr 0.903%, Mo 0.204%, Fe 余量。在实海实验中,将实验材料加工为 350 mm×250 mm×4 mm 和 60 mm×15 mm×4 mm 2 种规格的腐蚀挂板,表面粗糙度  $R_a$  为 0.2。实海实验点位于中国青岛胶州湾。基于长时间的观察经验,藤壶更易在该实验点的中潮位附着,因此将试样固定在中潮位。将部分较小规格的腐蚀挂板置于 200 目(孔径 74  $\mu\text{m}$ )的纱网箱中,阻止藤壶幼虫接触腐蚀挂板表面,作为“无藤壶附着”的对照组。为了尽量减小商用牺牲阳极材料性能不均一造成的影响,牺牲阳极所采用的材料为 99.9%的纯锌,锌棒与钢通过铜导线实现电连接,从而对钢施加阴极保护,且“无藤壶附着”对照组和“有藤壶附着”实验组所连接的牺牲阳极的形状、大小相同。为了获得“无阴极保护无藤壶附着”状态下钢试样的腐蚀速率参考数据,将部分无阴极保护的试样也置于纱网箱中。实海暴露实验于 2021-05-01 开始,分别在 6 个月和 12 个月回收实海中的腐蚀挂板样品,并进行分析研究。对于较大的腐蚀挂板,选取代表性区域切割后带回实验室分析。

在室内进行模拟实验。其一,采用高 10 mm、直

径 1 mm 的圆柱状 AISI 4135 钢焊接铜导线,使用环氧树脂封闭四周,暴露一面作为工作面,并将暴露面打磨至 1000<sup>#</sup>,制成电极试样。该实验分为 2 个处理组,一组直接施加牺牲阳极保护,在另一组表面放置藤壶后施加牺牲阳极保护。实验介质为天然过滤海水,持续时间为 3 d。藤壶取自生长在实海硅橡胶板上的成体藤壶,研究表明它存在一定的再附着能力<sup>[14]</sup>,因此可用于室内实验。其二,设计一组面积分别为 0.07  $\text{cm}^2$  和 29  $\text{cm}^2$  的钢试样,施加牺牲阳极保护,研究被保护面积与保护电流/电位间的关系。在室内实验中牺牲阳极所用材料与实海实验相同,且不同对照组间牺牲阳极的形状、大小相同。

### 1.2 腐蚀形貌

采用除锈剂(化学成分为体积分数 20%的盐酸和 1%的六亚甲基四胺)除去部分腐蚀挂板的腐蚀产物层。使用激光共聚焦显微镜(CLSM)对除锈后的腐蚀挂板钢基体进行观察,显微镜型号为 Olympus, LEXT OLS5000,激光波长为 405 nm。同时,采用环氧树脂封装未去除腐蚀产物层的腐蚀挂板,运用光学显微镜(JiangNan Novel Optics, China)对其横截面进行观察。

### 1.3 腐蚀产物

腐蚀产物取自实海回收后的腐蚀挂板,采用 X 射线衍射仪(Rigaku, Japan)进行物相分析。X 射线衍射仪为 Cu 靶( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ),电压为 40 kV,电流为 40 mA,扫描范围为  $5^\circ \sim 90^\circ$ ,速率为  $5^\circ/\text{min}$ 。同时,利用 1.2 节所述环氧树脂封装的腐蚀挂板,使用显微共聚焦拉曼光谱仪(Renishaw-inVia, MZ20-FC, England)对腐蚀产物进行物相分析。拉曼光谱由钴二极管泵浦固态形成的绿色激光(532 nm)激发得到,位移为  $0 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 。在室内有/无藤壶附着的模拟实验结束后,使用 Hitachi-S-3400N 扫描电镜观察试样表面沉积物的形貌,并使用 IXRF 550i 能谱仪进行成分分析。

### 1.4 阴极保护效率

在阴极保护下,试样的保护效率( $p$ )可以由式(1)得到。

$$p = 1 - v_{\text{cp}} / v_{\text{nc}} \quad (1)$$

式中: $v_{\text{cp}}$  为阴极保护状态下试样的腐蚀速率; $v_{\text{nc}}$  为自然腐蚀状态下无藤壶附着试样的腐蚀速率。

如 1.2 节所述,采用环氧树脂封装钢试样,并切割、观察、拍照,得到试样的横截面照片。随机选择 3 个不同的横截面,运用 Adobe Photoshop CS6 计算某横截面的平均厚度,进而得到该试样的平均腐蚀厚度损失,从而获得  $v_{\text{cp}}$  和  $v_{\text{nc}}$  的数值。

另一部分试样从实海实验点回收后,去除牺牲阳极,并待其开路电位(OCP)稳定在  $\pm 1 \text{ mV/min}$  后,

进行交流阻抗 (EIS) 测试。EIS 测试频率为 0.01~100 000 Hz, 振幅 (vs. OCP) 为  $\pm 10$  mV。在电化学测试中, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂片。构建等效电路, 并进行拟合分析, 分析软件为 ZSimpWin 3.60。通过动电位阴极极化曲线, 极化电位 (vs. OCP) 区间为 0~-250 mV, 扫描速率为 10 mV/min, 以及恒电位/恒电流极化曲线, 恒电位 (vs. SCE) 为 -1.0 V, 恒电流为  $3.2 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 进一步研究藤壶附着对阴极保护的影响。使用恒电位仪 (日本, TOHO JIKEN Model PS-08-4) 记录室内模拟实验过程中牺牲阳极保护下钢试样的阴极保护电流和极化电位。

## 2 结果与分析

### 2.1 腐蚀形貌分析

腐蚀挂板实海暴露 12 个月后的除锈前后照片,

以及钢基体 CLSM 图像和高度曲线如图 1 所示。存在藤壶附着挂板的钢基体观察位点为藤壶附着区域, 无藤壶附着挂板的观察位点则随机选择。可观察到无论是否存在藤壶附着, 钢基体表面均可发现局部腐蚀坑的存在。同时可发现, 相较于不存在藤壶附着的腐蚀挂板, 藤壶附着的腐蚀挂板存在更明显的局部腐蚀坑。如图 1 所示, Line B 上最大腐蚀坑的深度 (Site B, 76  $\mu$ m) 大于不存在藤壶附着的腐蚀挂板上 Line A 的最大腐蚀坑深度 (Site A, 49  $\mu$ m)。腐蚀挂板暴露 12 个月后带腐蚀产物层的横截面照片如图 2 所示, 可发现存在藤壶附着腐蚀挂板的区域 “B”, 相较于不存在藤壶挂板的区域 “A”, 其局部腐蚀现象更明显。

为了进一步研究藤壶附着下钢表面局部腐蚀坑的形成位置, 对腐蚀挂板施加短时间的恒电流阳极极化。通过观察钢基体的 CLSM 图像 (图 3a) 可知, 在藤壶附着区域形成了近圆形的凸起状腐蚀形貌 (红

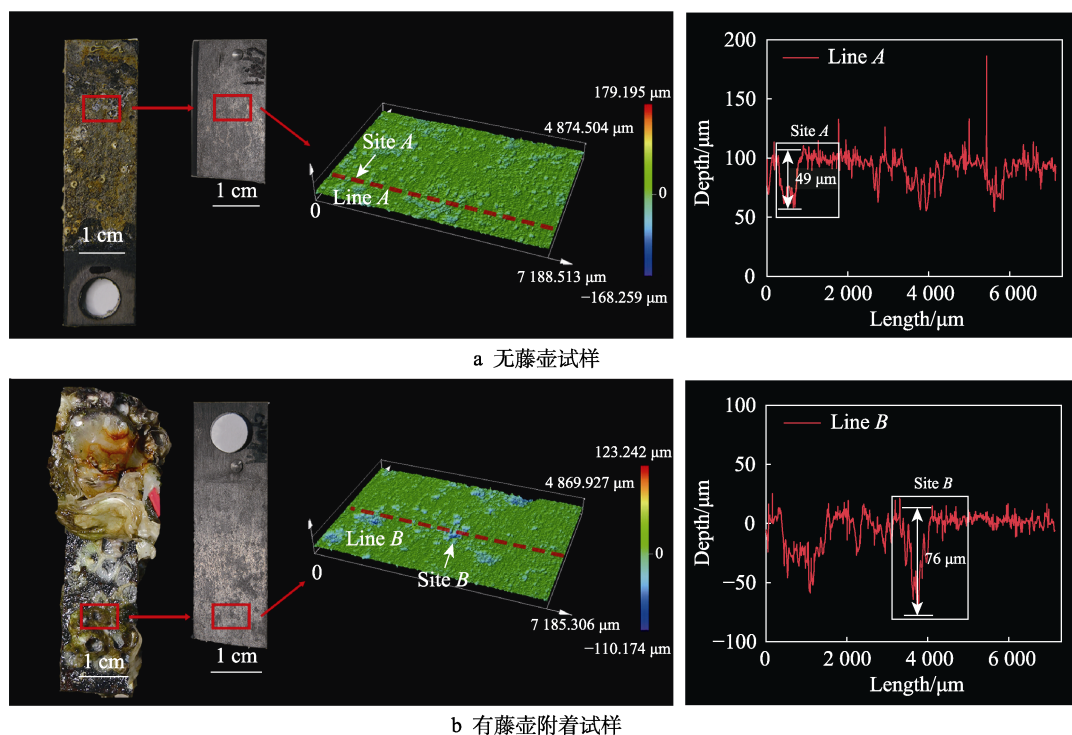


图 1 腐蚀挂板实海暴露 12 个月后的除锈前后照片及钢基体 CLSM 图像和高度曲线

Fig.1 Photos of corrosion coupons before and after rust removal after being exposed for 12 months and CLSM images and height curves of steel substrate: a) without barnacle adhesion; b) with barnacle adhesion

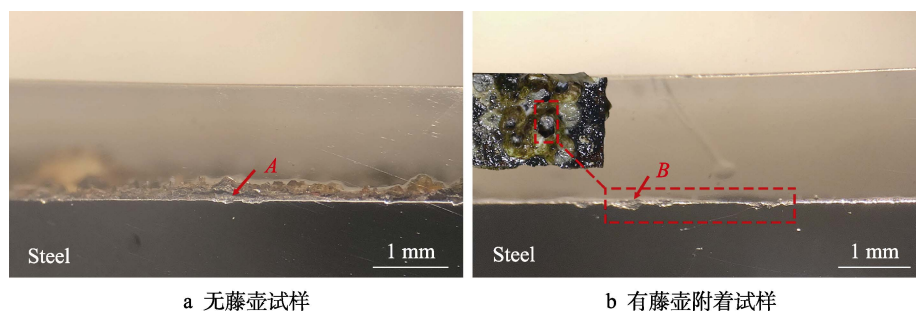


图 2 腐蚀挂板实海暴露 12 个月后带腐蚀产物层的横截面照片

Fig.2 Photos of cross sections of corrosion coupons after being exposed for 12 months: a) without barnacle adhesion; b) with barnacle adhesion

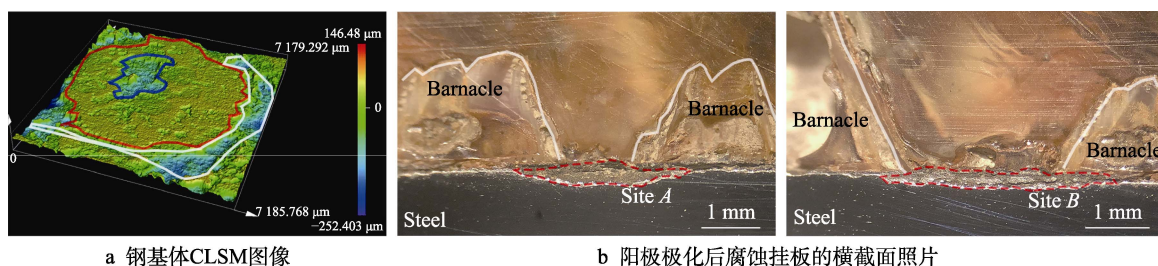


图 3 阳极极化后腐蚀挂板的钢基体 CLSM 图像与存在腐蚀产物层的横截面照片。  
Fig.3 CLSM image of steel substrate and photos of cross sections with corrosion products layer for corrosion coupons after anodization: a) CLSM image of steel substrate; b) photos of cross sections

线), 在附着边缘形成了环状的、类似于缝隙腐蚀的局部腐蚀坑(白线), 同时在附着中心处也存在局部腐蚀坑(蓝线)。从横截面照片可以看到相同的结果, 在藤壶附着的边缘位置, 特别是 2 个藤壶之间的狭窄缝隙, 容易形成局部腐蚀坑, 如区域“A、B”(图 3b)。通过观察腐蚀形貌可知, 藤壶附着将导致牺牲阳极保护下的低合金高强度钢形成更明显的局部腐蚀坑, 且多在藤壶附着边缘位置形成, 这与不锈钢的研究结果一致<sup>[15]</sup>。

## 2.2 腐蚀产物分析

通过 XRD 谱和拉曼光谱分析腐蚀挂板表面的腐蚀产物。在实海暴露 12 个月后, 钢的腐蚀产物 XRD 谱如图 4a 所示。结果表明, 藤壶附着不会改变腐蚀产物的组成, 同时腐蚀产物中的碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )以方解石和文石 2 种形式存在, 文石主要存在于无藤壶附着试样上, 而方解石来源于藤壶壳<sup>[16]</sup>, 主要存在于被藤壶附着的试样。同时, XRD 谱表明存在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,

通过拉曼光谱(图 4b)进一步表明铁氧化物还以羟基氧化铁( $\gamma\text{-FeOOH}$ ,  $\beta\text{-FeOOH}$ )和水铁矿( $\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )的形式存在。通过拉曼光谱并运用前人研究的经验数据<sup>[17]</sup>进行了分析, 见表 1。

在室内模拟实验中, 钢试样表面沉积物的 SEM 图和 EDS 能谱分析结果如图 5 所示, 结果表明藤壶附着不改变沉积物的组成。如图 5a 所示, 无藤壶附着的钢表面存在厚且疏松的沉积物, 且沉积物为多层, 表层呈颗粒状。EDS 结果表明, 沉积物由 Ca、Mg、Zn 组成。如图 5b、c 所示, 在藤壶附着下试样表面的沉积层分布不均匀, 未被藤壶遮蔽区域的沉积层较厚。进一步选择代表性区域进行 SEM 观察(图 5e、f), 可见在暴露区域存在明显的颗粒状沉积物, 而在藤壶附着区域未发现明显的沉积物。EDS 结果也表明, 暴露区域的沉积物为钙镁化合物, 与无藤壶附着试样相同, 而在附着区域的能谱图则表明该区域主要为 Fe 元素, 钙镁化合物较少。

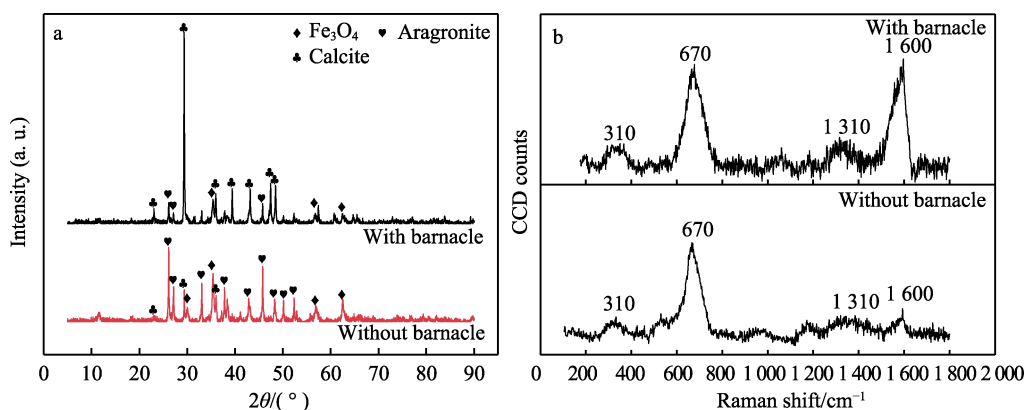


图 4 实海暴露 12 个月后腐蚀挂板的腐蚀产物 XRD 谱(a)和拉曼光谱(b)

Fig.4 XRD spectra (a) and Raman spectra (b) of corrosion products for corrosion coupons after being exposed for 12 months

表 1 锈层组分的主要拉曼峰波长偏移范围<sup>[17]</sup>

Tab.1 Raman shifts range of main Raman peaks of rust-phase compounds<sup>[17]</sup>

Compound	Raman shifts/ $\text{cm}^{-1}$
Akaganeite ( $\beta\text{-FeOOH}$ )	(310-314) <sup>A</sup> , (385-390) <sup>A</sup> , (497-499), (538-541), (720-723)
Lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ )	(248-252) <sup>A</sup> , (378-380), (528-530), (650-655), (1 300-1 310)
Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	(298-302), (540-550), (636-670) <sup>A</sup>
Ferrihydrite ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	370, 510, 710 <sup>A</sup> , (1380-1 600)

Note: The underline represents the next strongest peak, and "A" represents the strongest peak.



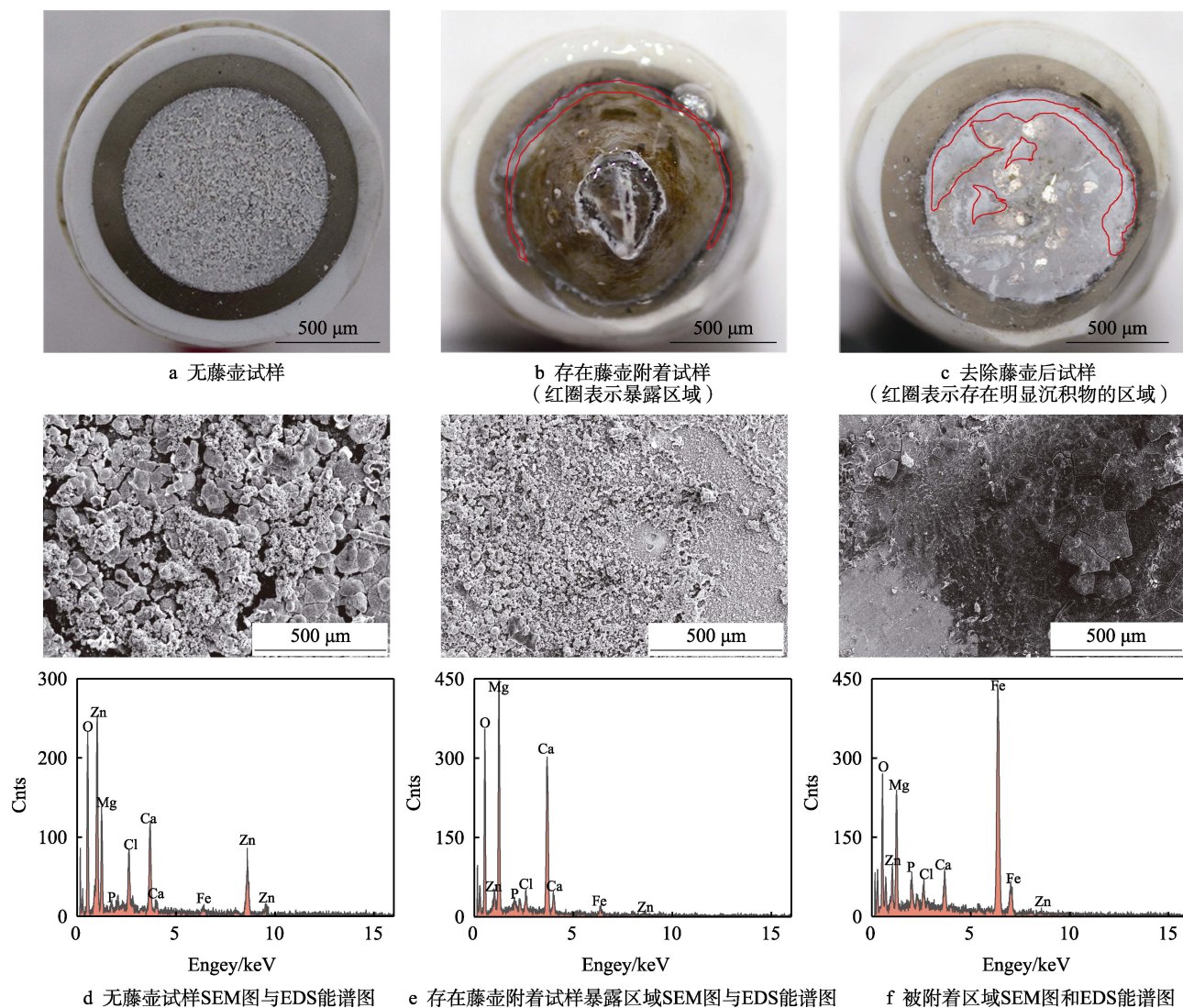


图 5 室内模拟实验中钢试样表面沉积层形貌分析

Fig.5 Morphological analysis of the deposited layer on the surface of coupons in the simulation experiment: a) without barnacle adhesion; b) with barnacle adhesion, the red circle represents the exposed area; c) the coupons with barnacle adhesion after removal of barnacle, the red circle represents the area with obvious deposits; d) SEM images and EDS energy spectrum of without barnacle; e) SEM images and EDS energy spectrum of exposed area with barnacle adhesion coupon; f) SEM images and EDS energy spectrum of adhesion area

## 2.3 阴极保护效率

在牺牲阳极保护状态下, 腐蚀挂板经实海暴露 6 个月和 12 个月后的平均腐蚀厚度损失如图 6 所示。结果表明, 藤壶附着对牺牲阳极保护下钢的平均腐蚀速率无显著影响, 仅使腐蚀速率略增加。在无牺牲阳极保护无藤壶附着时, 实海暴露 12 个月后钢的平均腐蚀厚度损失为  $(0.751 \pm 0.026)$  mm。根据阴极保护效率的计算公式 (1), 12 个月后表面存在藤壶附着与不存在藤壶附着的钢, 其牺牲阳极保护效率分别为 27% 和 28%。从平均腐蚀速率的角度看, 藤壶附着仅略微降低了牺牲阳极的保护效率, 并无显著影响。

去除牺牲阳极, 待试样电位稳定后, 在自腐蚀电位下进行 EIS 测试, 结果如图 7 所示。从 Bode-angle

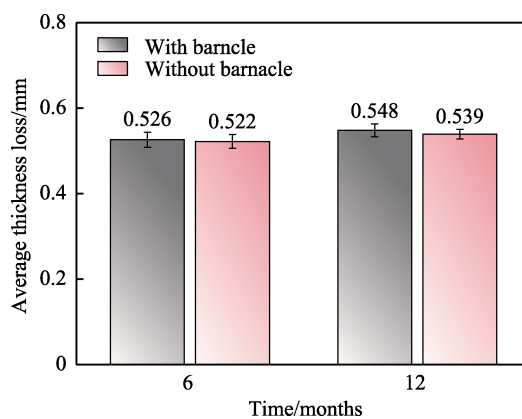


图 6 腐蚀挂板在牺牲阳极保护状态下实海暴露 6 个月和 12 个月后的平均腐蚀厚度损失

Fig.6 Average corrosion thickness loss of corrosion coupons after being exposed for 6 months and 12 months

图中可以发现, 藤壶附着试样与无藤壶附着试样相比, 存在一个额外的相位角峰。一个额外的相位角峰代表一个额外的时间常数, 因此采用如图 8 所示的等效电路进行拟合, 该等效电路参考已发表的研究<sup>[18]</sup>。其中, 等效元件  $R_B$  和  $Q_B$  表示藤壶附着引起的电阻和电容; 等效元件  $R_R$  和  $Q_R$  表示锈层腐蚀产物的电阻和电容;  $R_{ct}$  和  $Q_{dl}$  表示电荷转移电阻和双电层电容。在拟合电路中运用固定相元件 (CPE) 代替理想电容  $C$ ,

用于反映非理想表面造成的分散效应<sup>[19]</sup>。如图 7 所示, 拟合曲线与测试数据符合良好, 同时给出了拟合电路的具体参数, 见表 2。结果表明, 存在藤壶附着试样的腐蚀产物层电阻 ( $R=R_B+R_R=546.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 和电荷转移电阻 ( $767.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) 远大于不存在藤壶附着的试样 ( $R=R_R=27.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_{ct}=62.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ), 表明存在藤壶附着的钢因藤壶的遮蔽作用相较于无藤壶附着的钢具有更低的平均腐蚀速率。

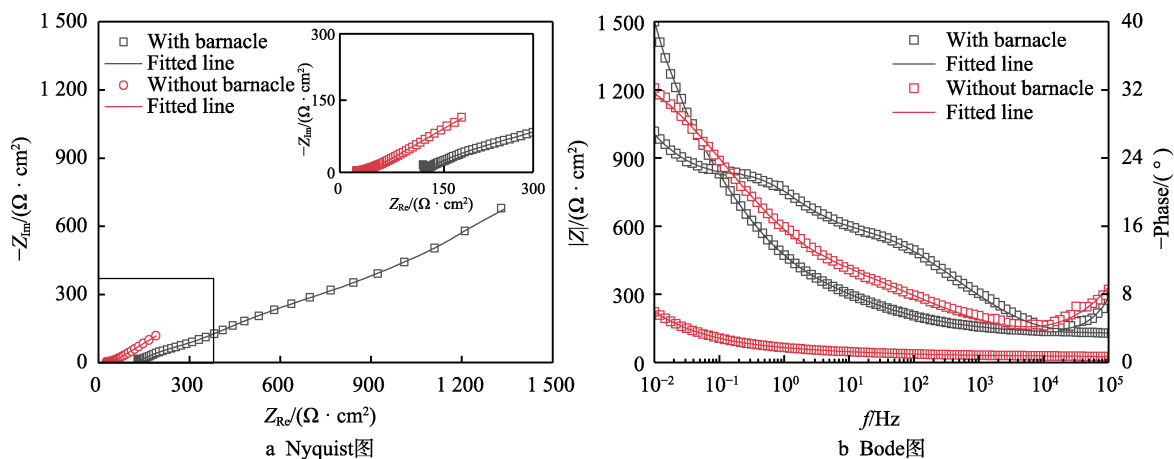


图 7 实海暴露 12 个月后试样在自腐蚀状态下的 EIS 结果

Fig.7 EIS results of corrosion coupons at field site after being exposed for 12 months: a) Nyquist diagram; b) Bode-angle diagram

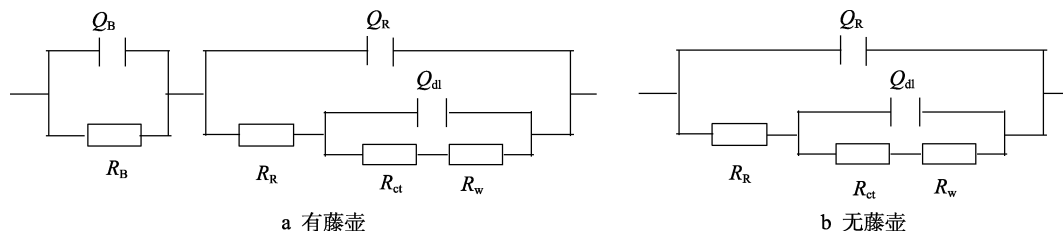


图 8 用于拟合 EIS 数据的等效电路

Fig.8 Schematics of equivalent circuits that used for fitting of EIS data: a) with barnacle; b) without barnacle

表 2 实海暴露 12 个月后试样在自腐蚀状态下的电化学拟合参数

Tab.2 Electrochemical fitting parameters of steel under nature corrosion after being exposed for 12 months

Group	With barnacle	Without barnacle
$Q_B \cdot Y_0 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n)$	$1.4 \times 10^{-9}$	
$Q_B \cdot n$	1.0	
$R_B / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	125.8	
$Q_R \cdot Y_0 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n)$	$5.8 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-6}$
$Q_R \cdot n$	0.43	0.63
$R_R / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	420.2	27.6
$Q_{dl} \cdot Y_0 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n)$	$8.6 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-3}$
$Q_{dl} \cdot n$	0.7	0.4
$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	767.2	62.1
$Z_w / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{0.5})$	$3.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$

实海暴露 12 个月后有/无藤壶附着试样的阴极极化曲线, 以及恒电位/恒电流极化下的电流/电位-时间曲线如图 9a 所示。从图 9 中可以看到, 在相同极化电位或极化电流密度下, 存在藤壶附着试样的电流密度更小或极化电位更负。在室内模拟实验中, 钢试样的电位/电流监测结果如图 9b 所示。如图 9b 所示, 在牺牲阳极保护下存在藤壶附着的试样具有更负的极化电位和更小的极化电流密度, 这与实海中存在藤壶附着的钢极化实验结果相同 (图 9a)。同时, 若存在藤壶附着的试样仅将存在明显钙镁沉积层的区域计算为有效工作面积 (图 5a), 其保护电流密度 ( $63.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 将大于无藤壶附着试样的电流密度 ( $46.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )。如图 9b 所示, 在牺牲阳极面积不变时, 被保护钢的有效工作面积减小, 其表面的保护电流密度上升, 极化电位负移。

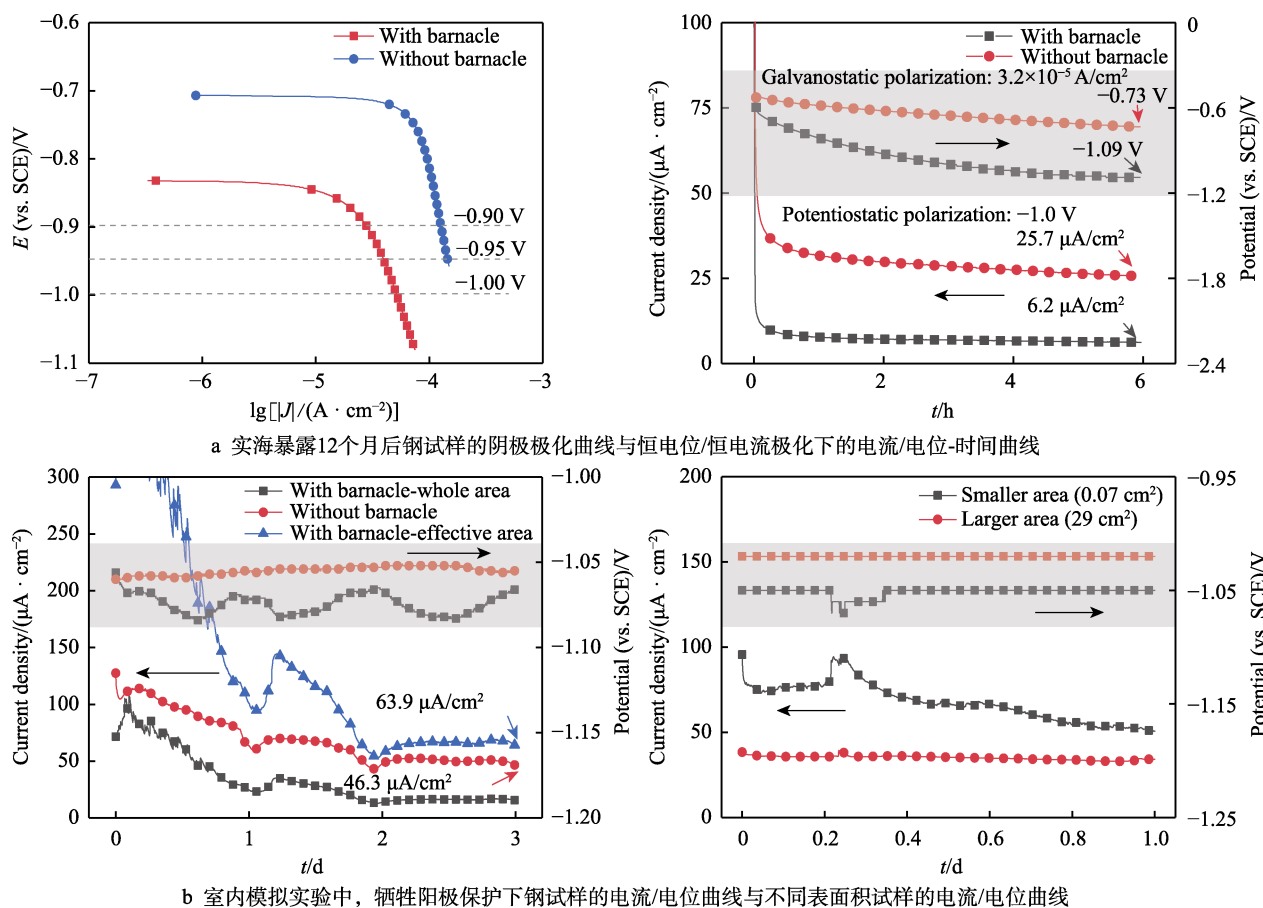


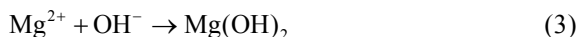
图 9 电化学极化测试结果

Fig.9 Electrochemical polarization test results: a) cathodic polarization curves and current/potential-time curves under potentiostatic/galvanostatic polarization of coupons at field site after being exposed for 12 months; b) current/potential change curves of coupons under the protection of the sacrificial anode in the simulation experiment and the current/potential curves of coupons with different surface areas

### 3 讨论

#### 3.1 无藤壶附着下牺牲阳极对低合金高强度钢的保护

牺牲阳极保护的基本原理: 钢材通过与牺牲阳极接触, 使其在所处环境中维持一个相对负的电位, 导致铁氧化速率下降。如图 1—2 所示, 牺牲阳极起到了良好的防腐作用。同时, 在海水中牺牲阳极会使钢表面形成一层钙镁沉积层, 如图 5 所示, 反应方程见式 (2) — (3)。由室内实验的 EDS 能谱图 (图 5) 可知, 钢表面存在 Zn 是因室内实验中的海水容积有限, Zn 溶解后的产物在钢表面沉淀。在海实暴露实验中, XRD 结果也表明沉积物存在  $\text{CaCO}_3$  (图 4a)。同时, 由于  $\text{Mg}^{2+}$  可以抑制方解石的形成<sup>[20]</sup>, 因此在无藤壶附着试样的表面钙镁沉积层以文石为主。已有研究表明, 镁离子处于钙镁沉积膜的内层且含量较低, 因此在 XRD 光谱中未发现明显的镁化合物峰<sup>[21-22]</sup>。



实海腐蚀挂板处于中潮位, 试样受到干湿循环的影响。在非浸没阶段, 钢与牺牲阳极之间无连续的电解质, 此时钢不被牺牲阳极保护。在钢表面液膜逐渐变薄时, 不同区域的液膜厚度不同, 导致铁、氧离子浓度存在差异, 形成了浓差电池。同时, 在金属表面缺陷处也可形成微电池, 改变缺陷处的腐蚀速率<sup>[23]</sup>, 因此腐蚀挂板将发生局部腐蚀, 图 1—2 证明了这一点。已有研究表明, 局部腐蚀发生处的阴极保护不充分<sup>[5]</sup>, 因此无藤壶附着的钢在外加牺牲阳极保护下的表面状态如图 10a 所示, 钢表面整体受到牺牲阳极的保护, 而局部腐蚀坑处的阴极保护电流弱, 局部腐蚀仍将持续发展。

#### 3.2 藤壶附着对低合金高强度钢牺牲阳极保护效果的影响

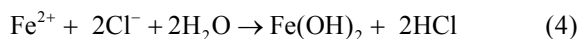
藤壶附着对低合金钢牺牲阳极保护效果的影响与环境特征相关, 这里最主要的环境特征为干湿交替, 因此无论是否附着藤壶, 钢表面均会出现局部腐蚀坑, 其发生原因已在 3.1 节中讨论, 可概括为在干湿交替过程中钢表面不同区域的液膜厚度不同, 导致浓差电池的形成。同时, 在钢表面缺陷处可形成微电



池,导致钢表面不同区域的腐蚀速率不同,两者的共同作用导致局部腐蚀的发生。

对比图 1—3 可以发现,藤壶附着下的钢表面存在更明显的局部腐蚀,且易发生于藤壶附着的边缘区域,因此藤壶的附着促进了钢的局部腐蚀。原因有以下 2 点。

1) 藤壶的物理性质促进了钢表面局部腐蚀的发展。藤壶附着的边缘位置与钢表面之间存在缝隙,海水交换受阻,氧浓度低,而无藤壶附着位置的氧浓度高,形成了氧浓差电池<sup>[24]</sup>,出现大阴极(无藤壶附着区域)小阳极(藤壶附着边缘区域)现象,促进了藤壶附着边缘区域的局部腐蚀坑的形成和扩展。在形成局部腐蚀坑后,坑内将出现  $\text{Cl}^-$  富集现象,发生自催化作用<sup>[18]</sup>,使坑内 pH 值不断下降,腐蚀进一步加速,坑内腐蚀过程以析氢反应为主,具体反应方程式见式(4) — (5)。



当多个藤壶附着之间出现狭窄缝隙时,物质扩散受阻更严重,更易形成严重的局部腐蚀坑。在藤壶附着内部,由于遮蔽作用导致附着区域的氧浓度较低,同时也将附着区域的钢与外界电解质隔离。已有相关研究证明,藤壶胶对被附着金属存在遮蔽作用<sup>[9,15,25-26]</sup>。同时,EIS 测试结果(图 7)也证明藤壶附着具有遮蔽作用,导致钢的腐蚀产物的电阻和电荷

转移电阻上升,因此藤壶附着内部区域虽然氧浓度较低,但并不作为氧浓差电池的阳极。藤壶附着的遮蔽作用也解释了藤壶附着可降低钢在自腐蚀条件下的腐蚀速率的原因。

2) 藤壶代谢产物的化学性质促进了钢的局部腐蚀。已有研究表明,藤壶代谢产物呈酸性,且可通过藤壶胶的特殊结构分泌至藤壶附着的边缘位置,降低附着边缘处的 pH 值,并加速腐蚀<sup>[27-29]</sup>。也有研究表明,藤壶附着中心处的藤壶胶较薄,可被代谢产物穿透<sup>[30]</sup>,降低该处的 pH 值,并使穿透区域的钢作为氧浓差电池的阳极,促进该位置局部腐蚀坑的形成和扩展。如图 3a 所示,证明局部腐蚀可出现在藤壶附着的边缘和中心位置。

如上所述,在藤壶附着下钢表面将发生更严重的局部腐蚀。同时,局部腐蚀处的阴极保护不充分<sup>[5]</sup>,藤壶的遮蔽作用可导致附着区域的钢与外界电解质隔离<sup>[9,15,25-26]</sup>。对于存在藤壶附着的低合金钢,其被牺牲阳极保护的有效工作面积会减小。如图 9b 所示,越小的有效工作面积,其表面保护电流密度越高,极化电位与牺牲阳极越接近。存在藤壶附着的钢在牺牲阳极保护下的表面状态如图 10b 所示,在藤壶附着下钢试样的无藤壶附着区域与无藤壶附着的钢试样相比,具有更高的阴极保护电流或更负的阴极保护电位(图 9b),而藤壶附着区域和局部腐蚀区域则未得到有效的阴极保护(图 5c、f)。

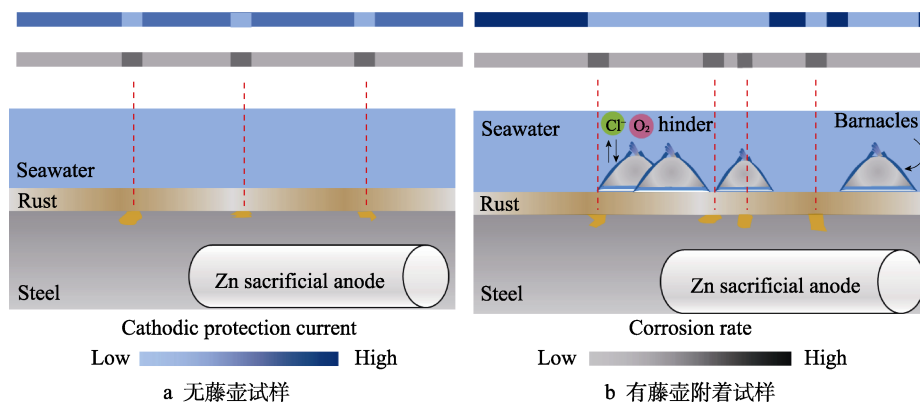


图 10 藤壶附着对低合金高强度钢牺牲阳极保护效果的影响作用示意图

Fig.10 Schematic diagram of barnacle adhesion on cathodic protection of low alloy high strength steel by sacrificial anode: a) without barnacle adhesion; b) with barnacle adhesion.

如图 9b 所示,当存在藤壶附着的被保护钢电位负移时,氧还原速率受到氧扩散控制,已达到最大值,而电流密度持续上升,表明存在析氢反应。析氢反应加速了电流密度的上升,也使钢表面的氢浓度上升,进而促进了钢表面氢的渗入。这一点也得到相关研究证明<sup>[1]</sup>,因此藤壶附着将促进未附着区域钢表面氢的渗入。已有研究表明,阴极保护将促进大型污损生物的附着<sup>[12]</sup>,钢表面高密度的生物附着将导致未附着区域存在较高的渗氢量。当钢的高应力区的氢浓度超过

临界氢浓度时,会导致氢脆,影响钢结构的安全服役,因此深入研究藤壶附着对钢在牺牲阳极保护下氢渗透行为的影响规律成为下一步研究工作的重要方向。

## 4 结论

1) 牺牲阳极保护的低合金高强度钢,其表面被藤壶附着后,附着边缘和中心位置的氧浓度将降低,并作为氧浓差电池的阳极,在自催化过程的协同作用

下,加速了以析氢反应为主的腐蚀过程,使钢在藤壶附着边缘和中心位置出现严重的局部腐蚀。同时,相较于附着中心位置,局部腐蚀更易发生于藤壶附着的边缘位置,特别是 2 个附着藤壶间的狭窄空隙。

2) 藤壶附着仅使阴极保护状态下钢的平均腐蚀速率略有增加。由于藤壶附着对腐蚀环境的遮蔽作用,从平均腐蚀速率的角度看其降低牺牲阳极保护效率的影响有限,但对局部腐蚀的影响不可忽略。

3) 藤壶可导致被附着钢的有效工作面积减小,在牺牲阳极保护后,藤壶附着下钢试样的无藤壶附着区域与无藤壶附着的钢试样相比,具有更高的阴极保护电流密度和更负的极化电位。

#### 参考文献:

- [1] XU Yong, HUANG Yan-liang, YANG Dan, et al. Investigation of the Calcareous Deposits Formation Controlled by Interfacial pH and Its Effect on the Hydrogen Entry into AISI 4135 Steel in Seawater[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(7): 5824-5841.
- [2] ABOOTALEBI O, KERMANPUR A, SHISHESAZ M R, et al. Optimizing the Electrode Position in Sacrificial Anode Cathodic Protection Systems Using Boundary Element Method[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(3): 678-687.
- [3] HOU Bao-rong, LI Xiao-gang, MA Xiu-min, et al. The Cost of Corrosion in China[J]. *NPJ Materials Degradation*, 2017, 1: 4.
- [4] XU Yong, HUANG Yan-liang, CAI Fan-fan, et al. Study on Corrosion Behavior and Mechanism of AISI 4135 Steel in Marine Environments Based on Field Exposure Experiment[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 830: 154864.
- [5] PERMEH S, LAU K, TANSEL B, et al. Surface Conditions for Microcosm Development and Proliferation of SRB on Steel with Cathodic Corrosion Protection[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 243: 118209.
- [6] 张杰, 胡秀华, 郑传波, 等. 海洋微藻环境中钙质层对 Q235 碳钢腐蚀行为的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2018, 38(1): 18-25.  
ZHANG Jie, HU Xiu-hua, ZHENG Chuan-bo, et al. Influence of Calcareous Deposit on Corrosion Behavior of Q235 Carbon Steel in Marine Microalgae Containing Medium[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2018, 38(1): 18-25.
- [7] EDYVEAN R G J, MAINES A D, HUTCHINSON C J, et al. Interactions between Cathodic Protection and Bacterial Settlement on Steel in Seawater[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1992, 29(3/4): 251-271.
- [8] PERMEH S, LAU K, BOAN M E, et al. Cathodic Polarization Behavior of Steel with Different Marine Fouling Morphologies on Submerged Bridge Elements with Cathodic Protection[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2020, 32(7): 04020184.
- [9] KORYAKOVA M D, NIKITIN V M, SPESHNEVA N V, et al. Fouling and Corrosion of High-Alloyed Steel in Seaport Water[J]. *Protection of Metals*, 2001, 37(3): 249-253.
- [10] THOMPSON A A, WOOD J L, PALOMBO E A, et al. From Laboratory Tests to Field Trials: A Review of Cathodic Protection and Microbially Influenced Corrosion[J]. *Biofouling*, 2022, 38(3): 298-320.
- [11] EASHWAR M, SUBRAMANIAN G, CHANDRASEKARAN P, et al. The Interrelation of Cathodic Protection and Marine Macrofouling[J]. *Biofouling*, 1995, 8(4): 303-312.
- [12] BLACKWOOD D J, LIM C S, TEO S L M. Influence of Fouling on the Efficiency of Sacrificial Anodes in Providing Cathodic Protection in Southeast Asian Tropical Seawater[J]. *Biofouling*, 2010, 26(7): 779-785.
- [13] HOLM E R. Barnacles and Biofouling[J]. *Integrative and Comparative Biology*, 2012, 52(3): 348-355.
- [14] CHEUNG P J, RUGGIERI G D, NIGRELLI R F. A New Method for Obtaining Barnacle Cement in the Liquid State for Polymerization Studies[J]. *Marine Biology*, 1977, 43(2): 157-163.
- [15] SANGEETHA R, KUMAR R, DOBLE M, et al. Barnacle Cement: An Etchant for Stainless Steel 316L[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 79(2): 524-530.
- [16] LOWENSTAM H A, WEINER S. *On Biomineralization*[M]. New York: Oxford University Press, 1989.
- [17] ALCÁNTARA J, CHICO B, SIMANCAS J, et al. An Attempt to Classify the Morphologies Presented by Different Rust Phases Formed during the Exposure of Carbon Steel to Marine Atmospheres[J]. *Materials Characterization*, 2016, 118: 65-78.
- [18] MA Yuan-tai, LI Ying, WANG Fu-hui. The Effect of B-FeOOH on the Corrosion Behavior of Low Carbon Steel Exposed in Tropic Marine Environment[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(3): 844-852.
- [19] VAN WESTING E P M, FERRARI G M, DE WIT J H W. The Determination of Coating Performance with Impedance Measurements—II. Water Uptake of Coatings[J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(6): 957-977.
- [20] BARCHICHE C, DESLOUIS C, GIL O, et al. Role of Sulphate Ions on the Formation of Calcareous Deposits on Steel in Artificial Seawater; The Formation of Green Rust Compounds during Cathodic Protection[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(13): 3580-3588.
- [21] SIMONI L, CASELANI J Q, RAMOS L B, et al. The Influence of Calcareous Deposits on Hydrogen Uptake and Embrittlement of API 5CT P110 Steel[J]. *Corrosion Science*, 2017, 118: 178-189.
- [22] SMITH W, PAUL S. Natural Deposit Coatings on Steel during Cathodic Protection and Hydrogen Ingress[J]. *Coatings*, 2015, 5(4): 816-829.
- [23] DE LA FUENTE D, DÍAZ I, ALCÁNTARA J, et al.

- Corrosion Mechanisms of Mild Steel in Chloride-Rich Atmospheres[J]. *Materials and Corrosion*, 2016, 67(3): 227-238.
- [24] DE MESSANO L V R, SATHLER L, REZNIK L Y, et al. The Effect of Biofouling on Localized Corrosion of the Stainless Steels N08904 and UNS S32760[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009, 63(5): 607-614.
- [25] PALANICHAMY S, SUBRAMANIAN G. Hard Foulers Induced Crevice Corrosion of HSLA Steel in the Coastal Waters of the Gulf of Mannar (Bay of Bengal), India[J]. *Journal of Marine Science and Application*, 2014, 13(1): 117-126.
- [26] SULLAN R M A, GUNARI N, TANUR A E, et al. Nanoscale Structures and Mechanics of Barnacle Cement[J]. *Biofouling*, 2009, 25(3): 263-275.
- [27] EASHWAR M, SUBRAMANIAN G, CHANDRASEKARAN P, et al. Mechanism for Barnacle-Induced Crevice Corrosion in Stainless Steel[J]. *CORROSION*, 1992, 48(7): 608-612.
- [28] LASKOWSKI M. Oxygen Consumption during the histamine-Histaminase Reaction[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1942, 145(2): 457-461.
- [29] BLACKWOOD D J, LIM C S, TEO S L M, et al. Macrofouling Induced Localized Corrosion of Stainless Steel in Singapore Seawater[J]. *Corrosion Science*, 2017, 129: 152-160.
- [30] 马士德, 谢肖勃, 黄修明, 等. 藤壶附着对海水中金属腐蚀的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1995, 15(1): 74-78.
- MA Shi-de, XIE Xiao-bo, HUANG Xiu-ming, et al. The Effect of Barnacle Adhesion on Metal Corrosion in Seawater[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 1995, 15(1): 74-78.

责任编辑：彭颖

(上接第 225 页)

- [37] HUSSEIN R O, NIE X, NORTHWOOD D O, et al. Spectroscopic Study of Electrolytic Plasma and Discharging Behaviour during the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(10): 105203.
- [38] SHOKOUHFAR M, DEHGHANIAN C, MONTAZERI M, et al. Preparation of Ceramic Coating on Ti Substrate by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolytes and Evaluation of Its Corrosion Resistance: Part II[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2416-2423.
- [39] 刘百幸, 彭振军, 梁军. TC4 合金微弧氧化膜的摩擦磨损性能及其失效机理研究[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(1): 50-56.
- LIU Bai-xing, PENG Zhen-jun, LIANG Jun. Investigation of Friction and Wear Performance and Failure Mechanism of PEO Coating on TC4 Alloy[J]. *Tribology*, 2019, 39(1): 50-56.
- [40] WANG Ya-ming, LEI Ting-quan, GUO Li-xin, et al. Fretting Wear Behaviour of Microarc Oxidation Coatings Formed on Titanium Alloy Against Steel in Unlubrication and Oil Lubrication[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(23): 8113-8120.
- [41] YEROKHIN A L, LYUBIMOV V V, ASHITKOV R V. Phase Formation in Ceramic Coatings during Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium Alloys[J]. *Ceramics International*, 1998, 24(1): 1-6.
- [42] 王宏元, 朱瑞富, 王志刚, 等. 纯钛微弧氧化阳极工艺过程模型的建立及实验研究[J]. *材料工程*, 2012, 40(7): 34-38.
- WANG Hong-yuan, ZHU Rui-fu, WANG Zhi-gang, et al. Research on a Theoretical Model of Anode in Pure Titanium Microarc Oxidation Process[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012, 40(7): 34-38.
- [43] 高镜涵, 李菲晖, 巩运兰, 等. 铝合金阳极氧化技术研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2018, 40(8): 18-23.
- GAO Jing-han, LI Fei-hui, GONG Yun-lan, et al. Recent Research Progress of Surface Treatments and Anodic Oxidation of Aluminum Alloys[J]. *Plating & Finishing*, 2018, 40(8): 18-23.

责任编辑：马梦遥