

脱硫弧菌引起的铝的微生物腐蚀机理研究

韩晓梅, 窦雯雯, 蒲亚男, 全雨, 宋翼, 陈守刚

(中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

摘要: **目的** 揭示培养周期内脱硫弧菌(一种硫酸盐还原菌)引起的铝的微生物腐蚀机理。**方法** 采用细胞计数、荧光显微镜、电子显微镜、X 射线能谱仪以及电化学测试等技术, 测试并分析铝在硫酸盐还原菌(SRB)培养基中的腐蚀行为和机理。**结果** 培养初期, SRB 没有引起铝的腐蚀速率加速。铝电极的线性极化电阻在 SRB 培养基中的值甚至高于无菌培养基。这是因为生物膜的累积阻碍了基体与溶液介质界面的电子传输。随着培养时间的延长, 铝在 SRB 培养基中的腐蚀速率明显提高。培养 7 天时, 铝电极在 SRB 培养基中的腐蚀电流比无菌培养基中高 3 个数量级。**结论** 随着时间的延长, 培养基中有机碳源等营养成分消耗过多, 导致 SRB 无法从培养基中获得足够的营养源, 进而转向从铝中获取自身呼吸作用所需的能量。同时, 由于生物膜的覆盖导致膜下微环境的改变, 局部酸性可能较大, 进而加速了点蚀的形成。

关键词: 纯铝; 生物膜; SRB; 有机碳源; 微生物腐蚀

中图分类号: TG172.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0255-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.032

Microbiologically Influenced Corrosion Mechanism of Aluminum by *Desulfovibrio vulgaris*

HAN Xiao-mei, DOU Wen-wen, PU Ya-nan, QUAN Yu, SONG Yi, CHEN Shou-gang

(School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: This paper aims to reveal the microbiologically influenced corrosion mechanism of aluminum caused by *Desulfovibrio* (a sulfate reducing bacteria) during an incubation period. Cell counting, fluorescence microscopy, electron microscopy, X-ray spectrometer, and electrochemical testing were used to test and analyze the corrosion behavior and corrosion mechanism of aluminum in sulfate reducing bacteria (SRB) culture medium. Results showed that SRB did not accelerate the corrosion rate of aluminum at the initial incubation period. The linear polarization resistance of the aluminum in the SRB culture medium was even higher than that in the abiotic medium, which was because the accumulation of biofilm hindered the electron transportation at the interface between the metal substrate and the solution medium. With the increase of cultivate time, the

收稿日期: 2020-02-02; 修订日期: 2020-03-25

Received: 2020-02-02; Revised: 2020-03-25

基金项目: 国家自然科学基金(51572249, U1806223); 山东省腐蚀科学重点实验室开放课题(KLCS201903); 中国博士后科学基金(2018M640655, 2019T120610)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51572249, U1806223); Open Project of Shandong Key Laboratory of Corrosion Science (KLCS201903) and China Postdoctoral Science Foundation (2018M640655, 2019T120610)

作者简介: 韩晓梅(1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物腐蚀。

Biography: HAN Xiao-mei (1995—), Female, Master, Research focus: microbiologically influenced corrosion.

通讯作者: 陈守刚(1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。邮箱: sgchen@ouc.edu.cn

Corresponding author: CHEN Shou-gang (1974—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion and protection, E-mail: sgchen@ouc.edu.cn

引文格式: 韩晓梅, 窦雯雯, 蒲亚男, 等. 脱硫弧菌引起的铝的微生物腐蚀机理的研究[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 255-262.

HAN Xiao-mei, DOU Wen-wen, PU Ya-nan, et al. Microbiologically Influenced Corrosion Mechanism of Aluminum by *Desulfovibrio vulgaris* [J]. Surface technology, 2020, 49(7): 255-262.

corrosion rate of aluminum in SRB culture medium accelerated significantly. When cultivated for 7 days, the corrosion current of aluminum in SRB culture medium was 3 orders of magnitude higher than that in abiotic medium. With the excessive consumption of organic carbon source and other nutrients over time, the culture medium is not enough to support the growth of SRB, which caused the SRB to obtain the energy from the aluminum to maintain its metabolism. At the same time, the local acidity of the substrate may be aggravated due to the change of the microenvironment caused by the coverage of the biofilm, which accelerates the formation of pitting corrosion.

KEY WORDS: bare aluminum; biofilm; SRB; organic carbon sources; microbiologically influenced corrosion

微生物腐蚀 (Microbiologically induced/influenced corrosion, MIC) 是指微生物的存在和活动引起或影响的腐蚀^[1]。微生物能够加速腐蚀过程的部分反应或者改变腐蚀的机理, 常会引起点蚀、脱合金腐蚀、电偶腐蚀以及氢脆等。腐蚀每年在全球造成的损失约为 4 万亿美元^[2], 其中, MIC 占比 50% 左右^[1]。1910 年, MIC 首次被报道^[3]。从此, MIC 越来越受到人们的重视。MIC 普遍存在于多个领域中, 几乎所有的自然环境和工业环境中都涉及了 MIC, 比如海洋环境、土壤环境、航天环境、海水淡化系统、石油管道系统以及航空燃料系统等。MIC 的研究涉及微生物学、海洋化学、电化学、材料学、环境工程等多个学科, 这增加了 MIC 机理研究的难度和复杂度。

在过去的几十年里, 人们对 MIC 的认识已经有了很大的进步。研究人员提出了多种腐蚀机制以解释 MIC 过程^[4-5], 为材料的防护提供思路^[6]。Gu Ting-yue 等人将厌氧条件下的 MIC 过程分为了胞外电子传递型微生物腐蚀 (extracellular electron transfer MIC, EET-MIC) 和代谢产物型微生物腐蚀 (metabolite MIC, M-MIC)。EET-MIC 依赖于直接电子传递过程或者间接电子传递过程将细胞外的电子转移至细胞内部, 比如 SRB 将胞外转移至细胞质的电子用于硫酸盐的还原^[7]。M-MIC 则依赖于微生物的代谢产物作用于金属表面, 使腐蚀发生或者加速, 比如有机酸腐蚀等^[8]。

影响腐蚀的微生物种类较多, 大致分为细菌、真菌、微藻以及古菌等。其中硫酸盐还原菌 (Sulfate Reducing Bacteria, SRB) 被认为是引起微生物腐蚀最常见以及最严重的细菌^[9]。因为 SRB 是有记录的引起腐蚀失效案例最多的细菌, 远多于其他微生物^[10]。SRB 能够引起几乎所有常用的金属发生腐蚀, 比如铁、铝、锌、铜和钛等^[11-12]。SRB 通常利用周围环境中的有机碳作为能量来源, 以供自身的呼吸作用, 促进体内的硫酸盐还原反应。已有研究发现, 当环境中的有机碳缺乏时, 它将会直接从碳钢表面获取电子来维持自身的新陈代谢^[7]。然而其他金属 (比如铝) 是否能够为 SRB 的活动提供能量, 目前尚无相关报道。

铝及其合金是用途最广、最经济的材料之一, 是航天飞机、石油精炼以及医疗器械等常用的材料。尽管铝的表面容易形成钝化膜, 但是面临微生物的侵蚀

时, 仍难以避免发生腐蚀。已有多篇文献报道了铝合金的微生物腐蚀行为^[13-14]。Guan Fang 等人^[15]发现 SRB 加速了 5052 铝合金的腐蚀速率, 并提出了钝化膜的破坏模型。Liu Feng-ling 等人^[13]发现, 在 SRB 的作用下, Al-Zn-In-Sn 的腐蚀速率是 Al-Zn-In-Mg-Ti 合金的 2~3 倍。

细菌在金属表面附着以及生物膜的形成是金属发生微生物腐蚀的关键步骤。然而, 已有报道表明, 铝合金中合金元素的组成能够影响细菌的附着和生物膜的形成^[16]。为了避免其他金属元素以及溶液中的作用, 本文选择纯铝 (99.99%) 为研究对象, 同时选择严格厌氧的环境, 将纯铝样品与 SRB 共培养。通过细胞计数、细胞分布、腐蚀形貌分析、点蚀状况分析以及电化学分析等手段, 研究 SRB 引起的铝的腐蚀机理。

1 实验

1.1 实验材料与菌体

实验采用纯度 $\geq 99.99\%$ 的纯铝块, 切割尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。依次采用 180、400、600 粒度的碳化硅砂纸将样品打磨抛光后, 用乙醇、去离子水清洗。除样品顶部, 其他表面均采用惰性聚四氟乙烯喷涂。使用前, 将样品置于厌氧箱中, 紫外线 (UV) 照射至少 15 min。

实验采用的 SRB 菌株是 *Desulfovibrio vulgaris* (*D. vulgaris*), 该菌株在具有以下成分的 ATCC 1249 培养基中生长: 2.0 g/L MgSO_4 、 $5.0\text{ g/L Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 1.0 g/L CaSO_4 、 $1.0\text{ g/L NH}_4\text{Cl}$ 、 $0.5\text{ g/L K}_2\text{HPO}_4$ 、 $3.5\text{ g/L NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ 、 $1.0\text{ g/L (NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$ 和 1.0 g/L 酵母提取物。

1.2 细菌培养

将培养基、镊子、厌氧小瓶等实验物品在 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 的灭菌锅 (GI54DWS, Zealway, China) 中高压灭菌 30 min。培养基和 L-半胱氨酸溶液通氩气脱氧 1 h。将灭菌后的实验物品移至厌氧纯化手套箱 (SUPER, MIKROUNA, GERMANY) 中, 以保证后续厌氧操作。向培养基中添加 100 mg/L 过滤除菌的 L-半胱氨酸, 以去除培养基中残留的溶解氧并避免可能的氧气进入。将 SRB 按 2% 接种量注入含 50 mL 培养基的厌氧小瓶中。

1.3 细菌生长状态测定

在细菌的 7 天培养期间, 利用 SRB 测试试剂盒 (Biotechnology Solutions, Houston, USA), 采用 MPN 计数法 (最大可能计数法) 测定细胞浓度。同时, 每天使用气体检测器 (GAXT-H-DL, BW Technologies by Honeywell, USA) 测量厌氧小瓶顶空 (气相) 中的 H_2S 浓度。

采用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS ULTRA 55, Germany) 表征生物膜的形态。观察生物膜前, 将试样移至 2.5% 的戊二醛中固定 4 h, 然后依次使用系列浓度乙醇溶液 (体积分数为 25%、50%、75%、100%) 脱水 10 min。真空干燥后, 喷镀金膜, 提高生物膜导电性。

1.4 腐蚀产物的特征和点蚀形态

采用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, AXIS ULTRA DLD, Japan) 分析样品表面腐蚀产物的化学成分。利用浓硝酸 (根据 ASTM G1-03 标准)^[17] 去除表面生物膜和腐蚀产物后, 用激光共聚焦扫描显微镜 (MODEL VK-X250K, Keyence, Japan) 测量试样表面凹坑形态。

1.5 电化学测试

作为工作电极的试样面积为 1 cm^2 , 铂网、饱和甘汞电极分别作为对电极和参比电极。将电极置于 450 mL 密封玻璃瓶中, 注入 200 mL 培养基和 4 mL SRB 菌液以浸没电极。测试包括开路电位 (OCP)、线性极化电阻 (R_p)、电化学阻抗谱 (EIS) 以及动电位极化曲线。将装置连接到常规三电极体系的电化学工作站 (Reference 600, Gamry, USA) 进行测试, 在系统稳定至少 30 min 后确定 OCP 值, 并确保电势上下波动差值小于 20 mV。LPR 和动电位极化曲线均以 0.167 mV/s 的扫描速率进行。EIS 通过在 $10^{-2}\sim 10^5$ 的频率范围内施加幅值为 10 mV 的正弦电流信号来进行测量, 并用 ZSimDemo 软件对数据进行分析。

2 结果与讨论

2.1 细菌培养

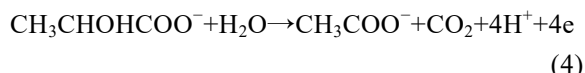
SRB 的呼吸作用以硫酸盐作为电子受体, 发生还原反应首先生成 HS^- , 如式 (1) 所示^[18]:



HS^- 可以与 H^+ 结合生成 H_2S , 或分解生成 S^{2-} , 如式 (2) 和式 (3) 所示:



同时, 当 SRB 所处环境中有机碳源充足时, 通常以碳源为电子供体, 发生如下反应^[19]:



当碳源缺乏时, SRB 可能转向金属摄取自身呼吸

作用需要的电子^[20]。

随着培养时间的延长, 因为碳源等营养物质消耗殆尽, 同时受自身代谢产物的毒性作用, SRB 的生长繁殖会经历对数生长期、稳定生长期和衰亡期^[21]。培养期间, 厌氧瓶中 SRB 的浮游细胞和铝表面的固着细胞浓度如图 1 所示。可以看出, 浮游细胞浓度呈现先升高、后降低的趋势, 在 3~4 天期间达到峰值, 4 天之后开始下降。培养期间, 铝表面的固着细胞浓度与培养基中浮游细胞浓度变化趋势一致, 均呈现先增加、后减少的变化规律。如上所述, SRB 增殖需要有机碳源。随着培养时间的延长, 厌氧瓶有限空间中的有机碳源浓度随之降低, 同时有害的代谢产物浓度增加, 导致 SRB 的浮游细胞和铝表面的固着细胞浓度在后期出现降低。

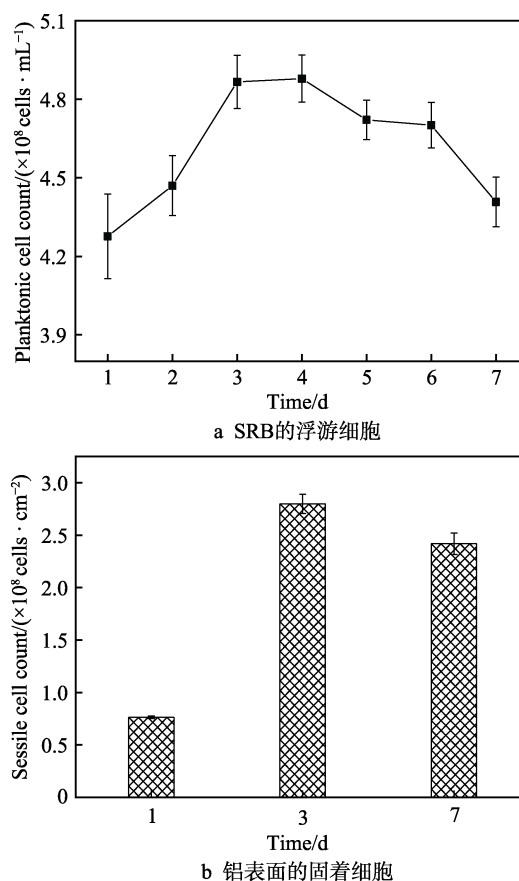


图 1 培养期间厌氧瓶中 SRB 浮游细胞和铝表面固着细胞的浓度

Fig.1 Planktonic SRB cell count in anaerobic vial (a) and sessile SRB cell count on Al coupons surface (b) during incubation

培养 1、3、7 天后, 铝试样表面固着细胞的荧光显微镜照片如图 2 所示。培养 1 天后, 大量的活细胞 (绿点) 出现在铝表面。培养 3 天后, 可以看到更多的细菌附着在样品表面。随着培养时间的延长, 培养基中有机碳源含量逐渐减少。培养 7 天后, 细菌生长处于衰亡状态, 细菌活性逐渐下降, 甚至死亡, 可以看到明显的死细胞 (红点)。荧光结果与图 1 固着细胞计数结果一致。

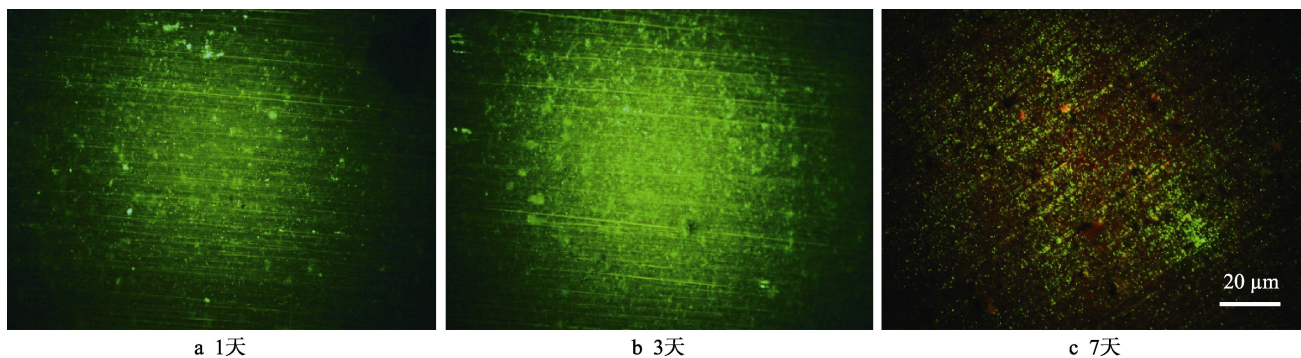


图2 培养1、3、7天后铝试样表面固着细胞的荧光显微镜照片

Fig.2 FM images of SRB sessile cells on Al coupons in SRB culture medium after 1-day (a), 3-day (b), 7-day (c) incubation.

培养期间厌氧瓶顶空的 H_2S 浓度如图3所示。可以看出, H_2S 浓度具有先升高、后下降的趋势。培养1天后, H_2S 的质量浓度为 2798 mg/L, 4天后达到最高值 (3300 mg/L), 7天后降至 3079 mg/L。 H_2S 是 SRB 呼吸作用的产物, 具有毒性, 不利于 SRB 的生长。

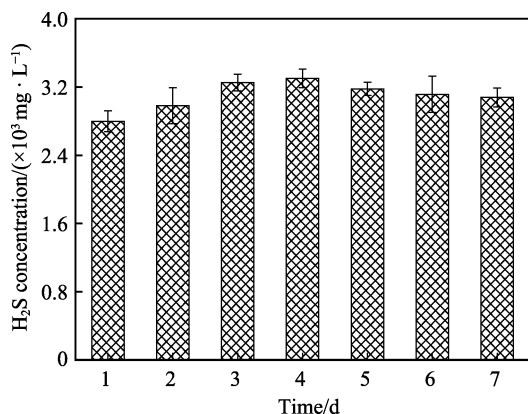
图3 培养期间厌氧瓶顶空的 H_2S 浓度

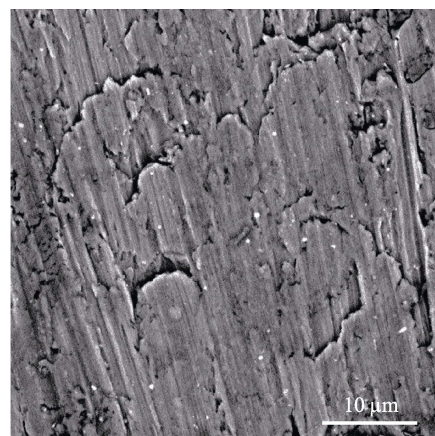
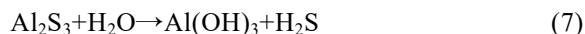
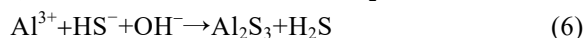
Fig.3 H_2S concentration in anaerobic vial headspace during incubation

2.2 腐蚀形貌

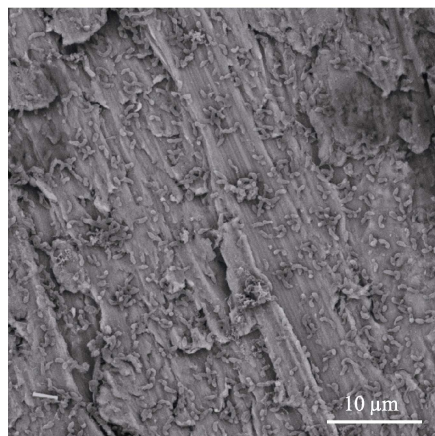
铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天后的 SEM 形貌如图4所示。在无菌培养基中浸泡 7 天的试样表面无物质粘附, 仍能看见表面磨样划痕, 但样品表面并不光滑。这是因为在试验进行过程中, 比如磨制样品期间, 样品送入厌氧箱的过程以及实验结束后进行 SEM 观察时, 铝样品不得不在空气中停留, 导致非光滑的腐蚀产物氧化铝的形成, 使得 SEM 镜头下样品的表面较为粗糙。在含 SRB 的培养基中浸泡 7 天之后, 大量 SRB 细胞粘附于试样表面, 除此之外, 同样观察到腐蚀产物的存在。除了上述原因之外, 在含有 SRB 的培养基中, SRB 以 SO_4^{2-} 作为末端电子受体, 阴极发生硫酸盐还原反应。同时, 随着培养时间的延长, 碳源消耗殆尽, SRB 转向铝摄取自身所需电子, 使得铝发生阳极氧化反应, 如式(5)所示^[15,22]:



随后 Al^{3+} 与 HS^- 形成 Al_2S_3 , 但是 Al_2S_3 不稳定, 会在溶液中水解生成氢氧化铝和 H_2S :



a 无菌培养基



b 含有SRB培养基

图4 铝样品在无菌培养基和含有的 SRB 培养基中浸泡 7 天后的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of Al coupons after 7-day incubation in abiotic culture medium (a) and SRB culture medium (b)

浸泡在 SRB 培养基中铝试样的 Al2p 光谱如图5所示, 主要被分解为 4 个峰, 具体拟合参数见表1。位于 75.98、75.24、74.72、73.95 eV 的峰分别代表了 AlOOH 、 Al_2O_3 、 Al_2S_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[23]。

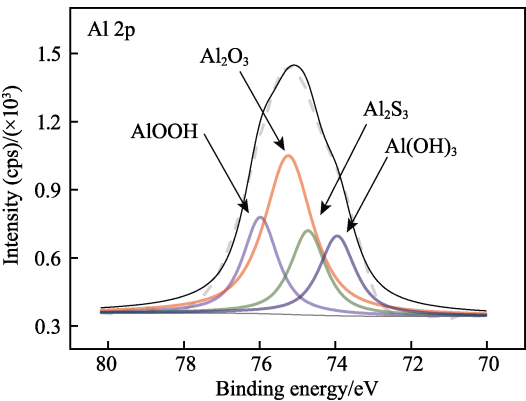


图 5 含有 SRB 培养基中浸泡 7 天后铝表面的 XPS 光谱
Fig.5 XPS spectra of Al coupon after 7-day incubation in SRB culture medium

表 1 Al2p 的 XPS 光谱拟合参数
Tab.1 Fitting parameters for Al2p from XPS spectra

| Valence state | Substrates | Binding energy/eV | Proposed components |
|---------------|------------|-------------------|--------------------------------|
| Al2p | Al | 75.98 | AlOOH |
| | | 75.24 | Al ₂ O ₃ |
| | | 74.72 | Al ₂ S ₃ |
| | | 73.95 | Al(OH) ₃ |

铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天后，去除腐蚀产物的 CLSM 形貌如图 6 所示。可以看出，在无菌培养基中浸泡 7 天后，试样表面没有出现明显的腐蚀坑。与无菌环境相比，浸泡在含 SRB 培养基中的试样表面局部出现明显点蚀坑，深度达到 16.4 μm，说明 SRB 的存在导致了铝表面点蚀的发生。SRB 附着于铝表面，会形成一层胞外多聚物构成的生物膜，生物膜的不均匀覆盖导致膜底部微环境发生变化。培养 3 天时，由于培养时间较短，培养基中有机碳源尚充足，SRB 可以通过摄取有机碳源作为能量来源。此时 SRB 尽管数量最多，但还没有表现出对铝基体的攻击性，因此，铝表面未发现有点蚀坑的存在。经过 7 天的培养后，有机碳源消耗殆尽，同时生物膜的隔离作用导致生物膜底部 SRB 无法从培养基中摄取能量。此时，固着 SRB 开始转向铝表面，摄取铝氧化后所释放的电子。同时，因为生物膜底部微环境的改变，生物膜-金属界面处的 pH 值和离子浓度等化学环境因素可能发生改变，导致纯铝表面原来存在的钝化膜遭到破坏，从而进一步促进点蚀的形成^[24-25]。

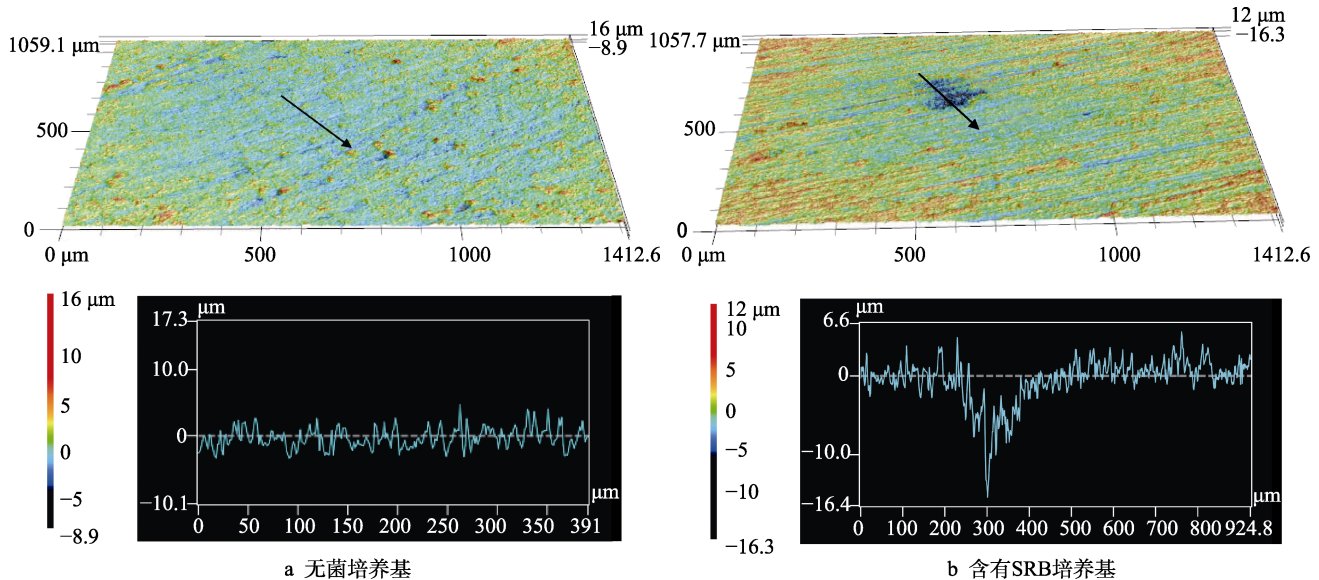


图 6 铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天后去除腐蚀产物的 CLSM 形貌
Fig.6 CLSM morphology of Al coupons after 7-day incubation in abiotic culture medium (a) and SRB culture medium (b) after removing corrosion products

2.3 电化学性能

铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天期间，OCP 的变化趋势如图 7 所示。从图 7 中可以看出，在无菌培养基中，样品的 OCP 基本保持不变；而浸泡在含 SRB 培养基中的试样，OCP 呈现先升高后降低的趋势。铝样品在无菌培养基和含有的 SRB 培养基中浸泡 7 天期间的 R_p 变化趋势如图 8 所示。从图 8 中可以看出，无菌培养基中， R_p 值呈现升高趋势；而含 SRB 培养基中， R_p 值呈现先升高后

下降的趋势。这是因为中性无菌介质中，铝表面钝化膜完好。随着时间的累积，培养基中不溶性粒子逐渐吸附在表面，导致 R_p 值逐渐升高。而在含 SRB 的培养基中，SRB 培养的最初阶段，生物膜逐渐形成。生物膜基质中含有丰富的胞外聚合物，累积的生物膜由于导电性较差，形成电子传输的阻碍。因此尽管 SRB 的浓度和代谢产物 H_2S 的浓度都在上升，腐蚀速率却在下降（ R_p 升高）。随着时间的延长，营养物质逐渐减少，SRB 开始转向铝作为能量获取的来源，此过程能够加速金属与生物膜界面的电子转移过程，从而加

速铝的腐蚀速率 (R_p 降低)。此外,生物膜下微环境的改变导致钝化膜的破坏,也加速了铝基体的腐蚀速率。

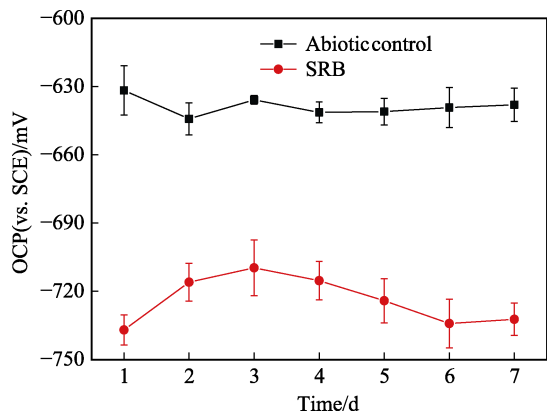


图7 铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天期间的 OCP 变化趋势

Fig.7 OCP variation trend of Al coupons after 7-day incubation in abiotic culture medium and SRB culture medium

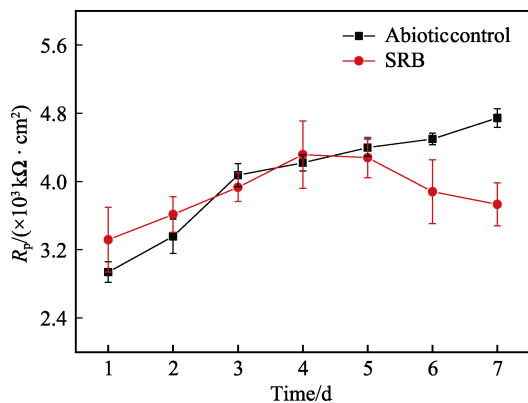


图8 铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天期间的 R_p 变化趋势

Fig.8 R_p variation trend of Al coupons during 7-day incubation in abiotic culture medium and SRB culture medium.

在无菌培养基和含 SRB 培养基中浸泡 7 天后, Al 试样的 EIS 及其拟合曲线如图 9 所示,所采用等效电路如图 10 所示。等效电路的 R_s 、 R_b 、 R_p 、 R_{ct} 分别代表溶液电阻、生物膜电阻、钝化膜电阻以及电荷转移电阻, Q_b 和 Q_p 表示生物膜和钝化膜的常相位角元件 (CPE), C_{dl} 表示双电层电容, 对应拟合参数列于表 2。SRB 培养基中试样的 R_{ct} 明显低于无菌培养基中的值, 佐证了后期生物膜中的固着细胞从铝基体获取电子维持代谢活动, 加速了金属腐蚀。在 EIS 拟合电路中, 常相位角元件 (CPE) 由式 (8) 计算:

$$Z_Q = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (8)$$

式中: ω 为角频率, rad/s; j 为虚数; Y_0 和 n 为 CPE 参数^[26]。

铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天后的动电位极化曲线如图 11 所示, 相应的拟合参数列于表 3。可以看出, 与无菌培养基相比, 样品在含 SRB 培养基中的极化曲线发生明显右移, 腐蚀

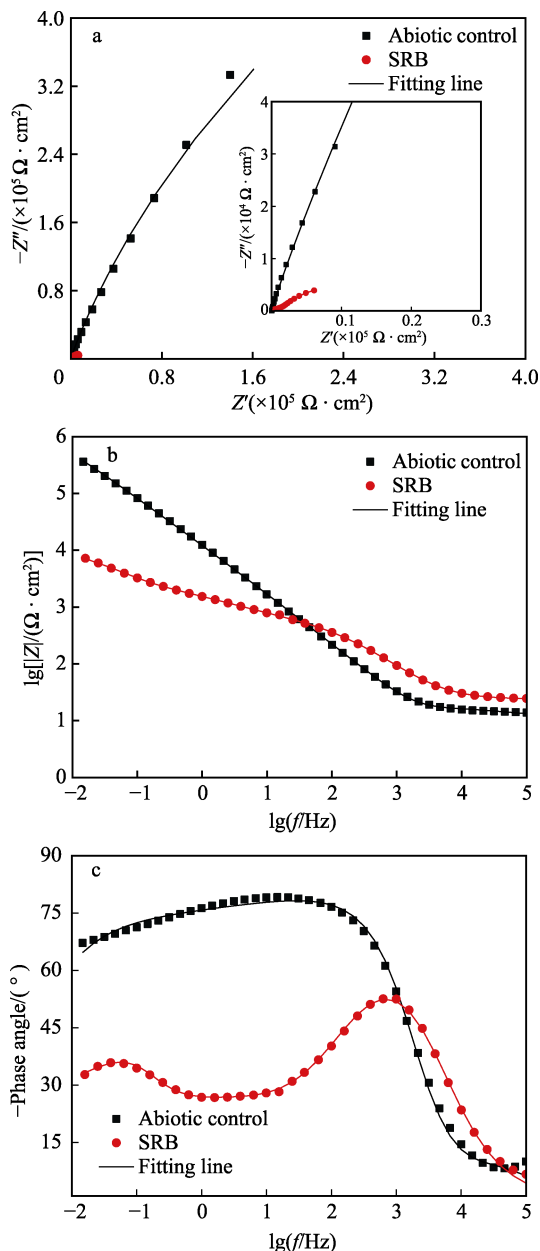


图9 铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天后的 EIS

Fig.9 EIS of Al coupons after 7-day incubation in abiotic culture medium and SRB culture medium

电流密度达到 $2.41 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 远远高于无菌培养基中的腐蚀电流密度 ($4.30 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$)。这也印证了培养后期 SRB 明显加速了铝的腐蚀。

基于以上结果和分析, SRB 导致铝的腐蚀过程可以总结为以下几个过程: 培养初期, SRB 细胞在铝表面附着, 分泌胞外多聚物, 形成导电性较差的生物膜。这一层生物膜阻碍了电子在铝基体与溶液界面上的传递, 从而导致 SRB 培养前期铝的腐蚀速率较低, 甚至低于无菌介质中铝的腐蚀速率。随着培养时间的延长, 培养基中的营养盐逐渐被 SRB 消耗, 同时 SRB 自身代谢产物对其自身的毒害作用致使 SRB 固着细胞数和浮游细胞数逐渐下降。此时, 固着 SRB 转向

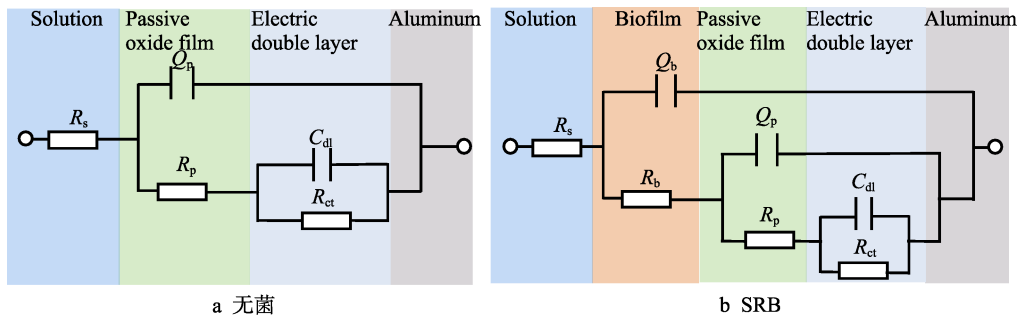


图 10 铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天后 EIS 的等效电路模型
Fig.10 Equivalent circuit for analyzing EIS plots of Al coupons after 7-day incubation: a) abiotic culture medium; b) SRB culture medium

表 2 EIS 曲线拟合结果
Tab.2 Fitting results of EIS curve

| | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y_b/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$ | n_b | $R_b/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y_p/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$ | n_p | $R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|----------------|----------------------------------|---|-------|----------------------------------|---|-------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Abiotic medium | 12.31 | — | — | — | 1.41×10^{-5} | 0.78 | 6.58 | 2.43×10^6 |
| SRB medium | 23.87 | 8.37×10^{-6} | 0.83 | 4.24×10^2 | 8.37×10^{-6} | 0.43 | 6.60×10^3 | 2.86×10^4 |

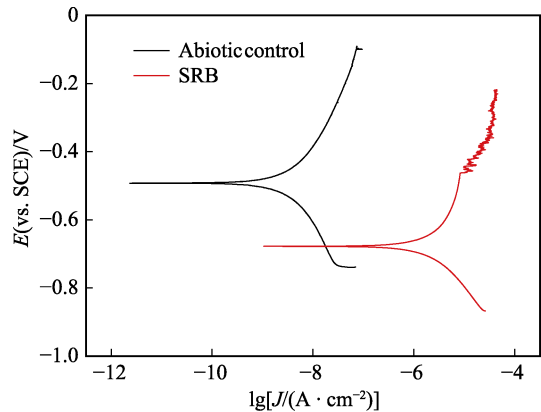


图 11 铝样品在无菌培养基和含有 SRB 的培养基中浸泡 7 天后的动电位极化曲线
Fig.11 Potentiodynamic polarization curves of Al coupons after 7-day incubation in abiotic culture medium and SRB culture medium

表 3 动电位极化曲线拟合结果
Tab.3 Fitting results of potentiodynamic polarization curves.

| Condition | $J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ | E_{corr}/V | $\beta_a/(\text{V} \cdot \text{decade}^{-1})$ | $\beta_c/(\text{V} \cdot \text{decade}^{-1})$ |
|----------------|---|----------------------------|---|---|
| Abiotic medium | 4.30×10^{-9} | -0.50 | 0.29 | -0.27 |
| SRB medium | 2.41×10^{-6} | -0.68 | 0.39 | -0.19 |

铝基体表面摄取能量，由此导致铝的腐蚀速率由降低趋势转为上升趋势。与此同时，由于生物膜的累积，导致膜下微环境的变化，比如局部酸度过大。微环境的改变是点蚀形成的主要原因，所以培养后期，铝表面形成了较为明显的点蚀坑。

3 结论

1) 尽管铝表面很容易形成钝化膜，但是在无氧

环境中 SRB 的作用下，钝化膜会很快破坏，形成明显的点蚀坑。培养周期内，点蚀坑深度可达 16.4 μm。
2) 培养初期，由于培养基中营养充分，未发现 SRB 加速铝的腐蚀，由于导电不良的生物膜的阻碍作用，SRB 介质中的铝的线性极化电阻甚至高于无菌介质中铝的电阻值。
3) 培养后期，随着营养物质的消耗殆尽，固着 SRB 细胞转向铝作为能量来源，此时，铝的腐蚀速率增加明显，SRB 培养基中铝的腐蚀电流高于无菌培养基中的 3 个数量级。

参考文献：

[1] LITTLE B J, MANSFELD F B, ARPS P J, et al. Microbiologically influenced corrosion[M]. Hoboken: Wiley Online Library, 2007.
[2] LI Xiao-gang, ZHANG Da-wei, LIU Zhi-yong, et al. Share corrosion data[J]. Nature, 2015, 527(7579): 441.
[3] GAINES R H. Bacterial activity as a corrosive influence in the soil[J]. Industrial & engineering chemistry, 1910, 2(4): 128-130.
[4] KING R A, MILLER J D A. Corrosion by the sulphate-reducing bacteria[J]. Nature, 1971, 233(5320): 491-492.
[5] VON WOLZOGEN KÜHR C, VAN der VLUGT L. De grafiteering van gietijzerselectro biochemischproces in anaerobe Gronden[J]. Water, 1934, 18: 147-165.
[6] 张永兴, 陈守刚, 李航. 氮化硅掺杂环氧树脂复合涂层的制备及耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47 (1): 100-108.
ZHANG Yong-xing, CHEN Shou-gang, LI Hang. Preparation of silicon nitride doped epoxy-based composite coat-

- ings and their corrosion resistance[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 100-108.
- [7] XU Da-ke, GU Ting-yue. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 91: 74-81.
- [8] KING R A, MILLER J D A. Corrosion by the sulphate-reducing bacteria[J]. Nature, 1971, 233: 491-492.
- [9] 尹路, 徐大可, 杨春光. 银、铜复合添加对 2205 双相不锈钢耐硫酸盐还原菌腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2019, 48 (7): 316-323.
- YIN Lu, XU Da-ke, YANG Chun-guang. Effect of Cu and Ag on microbiologically influenced corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel in sulfate reducing bacteria[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 316-323.
- [10] LEE W, LEWANDOWSKI Z, NIELSEN P H, et al. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild-steel—A review[J]. Biofouling, 1995, 8(3): 165-194.
- [11] DOU Wen-wen, JIA Ru. Investigation of the mechanism and characteristics of copper corrosion by sulfate reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2018, 144: 237-248.
- [12] 刘丹, 杨纯田, 周恩泽. 海洋用金属材料的微生物腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 166-174.
- LIU Dan, YANG Chun-tian, ZHOU En-ze. Progress in microbiologically influenced corrosion of metallic materials in marine environment[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 166-174.
- [13] LIU Feng-ling, ZHANG Jie, SUN Cai-xia, et al. The corrosion of two aluminium sacrificial anode alloys in SRB-containing sea mud[J]. Corrosion science, 2014, 83: 375-381.
- [14] MA Jing-ling, WEN Jiu-ba. The effects of lanthanum on microstructure and electrochemical properties of Al-Zn-In based sacrificial anode alloys[J]. Corrosion science, 2009, 51(9): 2115-2119.
- [15] GUAN Fang, ZHAI Xiao-fan, DUAN Ji-zhou, et al. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy[J]. Surface and coatings technology, 2017, 316: 171-179.
- [16] 吕美英, 李振欣, 杜敏. 微生物腐蚀中生物膜的生成、作用与演变[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 59-68.
- LYU Mei-ying, LI Zhen-xin, DU Min. Formation, function and evolution of biofilm in microbiologically influenced corrosion[J]. Surface technology, 2019, 48(11): 59-68.
- [17] ASTM G1-03(2011), Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens[S].
- [18] VENZLAFF H, ENNING D, SRINIVASAN J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2013, 66: 88-96.
- [19] THAUER R K, STACKEBRANDT E, HAMILTON W A. Sulphate-reducing bacteria: Environmental and engineered systems[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [20] JIA Ru, TAN Jie-long, JIN Peng, et al. Effects of biogenic H₂S on the microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by sulfate reducing *desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Corrosion science, 2018, 130: 1-11.
- [21] 匡飞, 王佳, 张盾. 硫酸盐还原菌的生长过程及其对 D36 钢海水腐蚀行为的影响[J]. 材料开发与应用, 2008, 23(3): 285-295.
- KUANG Fei, WANG Jia, ZHANG Dun. Effects of growing sulfate-reducing bacteria on corrosion behavior[J]. Development and application of materials, 2008, 23(3): 285-295.
- [22] LIU Feng-ling, ZHANG Jie, SUN Cai-xia, et al. Effect of sulphate reducing bacteria on corrosion of Al-Zn-In-Sn sacrificial anodes in marine sediment[J]. Materials and corrosion, 2012, 63(5): 431-437.
- [23] GUAN Fang, DUAN Ji-zhou, ZHAI Xiao-fan. Interaction between sulfate-reducing bacteria and aluminum alloys—Corrosion mechanisms of 5052 and Al-Zn-In-Cd aluminum alloys[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 36: 55-64.
- [24] LIU Hong-fang, ZHENG Bi-juan, XU Dan-dan, et al. Effect of sulfate-reducing bacteria and iron-oxidizing bacteria on the rate of corrosion of an aluminum alloy in a central air-conditioning cooling water system[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2014, 53(19): 7840-7846.
- [25] BEECH I B, SUNNER J A, HIRAOKA K. Microbe-surface interactions in biofouling and biocorrosion processes[J]. International microbiology, 2005, 8(3): 157-168.
- [26] DOU Wen-wen, LIU Jia-lin, CAI Wei-zhen. Electrochemical investigation of increased carbon steel corrosion via extracellular electron transfer by a sulfate reducing bacterium under carbon source starvation[J]. Corrosion science, 2019, 150: 258-267.