

X80 管线钢在硫酸盐还原菌作用下的腐蚀行为

万红霞¹, 李婷婷¹, 宋东东², 陈长风¹

(1. 中国石油大学(北京), 北京 102249; 2. 暨南大学, 广州 510632)

摘要: **目的** 通过实验模拟硫酸盐还原菌(SRB)对 X80 钢的腐蚀, 探究硫酸盐还原菌的腐蚀过程。**方法** 通过细菌培养实验, 计数得到固着 SRB 和浮游 SRB 的生长曲线以及溶液中 pH 值的变化曲线。通过腐蚀电化学测试, 研究了 SRB 对 X80 腐蚀的影响。通过浸泡实验, 获得 SRB 对腐蚀速率的影响。采用扫描电镜和激光共聚焦显微镜对 SRB 腐蚀后的表面形貌和最大点蚀深度进行了分析, 利用 EDS 和 XPS 对腐蚀产物的成分进行了分析。**结果** 在接种 SRB 的溶液中, X80 钢表面固着的 SRB 比浮游的 SRB 多; 随着培养时间增长, 溶液 pH 增大。接种 SRB 环境中, X80 钢阻抗和线性极化电阻均小于无菌环境中的值, 有菌环境中腐蚀电流密度大于无菌环境中的值。随着浸泡时间增长, 最大点蚀坑深度变深。通过 EDS 能谱分析发现, 在含有 SRB 的环境中, S 元素和 O 元素的含量较无菌环境中高, XPS 结果表明, SRB 环境中腐蚀产物多为 Fe 的硫化物。**结论** 固着 SRB 使试样表面的铁溶解为铁离子, 铁离子与溶液中的硫酸根离子在 SRB 生命活动的作用下生成铁的硫化物, 从而促进了 X80 钢的腐蚀。

关键词: X80 管线; 硫酸盐还原菌; 微生物腐蚀; 腐蚀行为; 腐蚀产物

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0281-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.032

Effect of SRB on Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel

WAN Hong-xia¹, LI Ting-ting¹, SONG Dong-dong², CHEN Chang-feng¹

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the corrosion process of sulfate-reducing bacteria by simulating the corrosion of X80 pipeline steel under the action of sulfate-reducing bacteria. Growth curves of sessile SRB and planktonic SRB as well as the pH change curves in solution were obtained through bacterial culture experiment. The electrochemical test was carried out to study the effect of SRB on X80 corrosion. Through immersion experiment, the effect of SRB on corrosion rate was obtained. The surface morphology and the maximum pitting depth after SRB corrosion were analyzed by SEM and laser confocal microscope. The components of the corrosion products were analyzed by EDS and XPS. In the solution inoculated with SRB, there were more sessile SRB fixed on the surface of X80 steel than planktonic SRB. With the growth of culture time, the pH of solution increased. In SRB inoculated environment, the impedance and linear polarization resistance of X80 steel were lower than that of sterile environment, but the corrosion current density was higher than that of sterile environment. With the increase of

收稿日期: 2019-08-27; 修订日期: 2020-07-16

Received: 2019-08-27; **Revised:** 2020-07-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51701055); 中国石油大学(北京)科研启动基金项目(2462018YJRC021)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51701055) and Science Foundation of China University of Petroleum, Beijing(2462018YJRC021)

作者简介: 万红霞(1986—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为石油管道腐蚀。邮箱: wanhongxia88@163.com

Biography: WAN Hong-xia(1986—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: oil pipeline corrosion. E-mail: wanhongxia88@163.com

引文格式: 万红霞, 李婷婷, 宋东东, 等. X80 管线钢在硫酸盐还原菌作用下的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 281-290.

WAN Hong-xia, LI Ting-ting, SONG Dong-dong, et al. Effect of SRB on corrosion behavior of X80 pipeline steel[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 281-290.

immersion time, the maximum pitting depth became deeper. According to EDS energy spectrum, the content of S element and O element in the environment containing SRB was higher than that in the sterile environment. XPS results showed that the corrosion products in the environment containing SRB were mostly Fe sulfide. Sessile SRB dissolves iron on the surface of the sample into iron ions and under the action of SRB's life activities, iron ions react with sulfate ions in the solution to form iron sulfide, thus promoting the corrosion of X80 steel.

KEY WORDS: X80 pipeline; SRB; microbial corrosion; corrosion behavior; corrosion products

微生物腐蚀 (microbiologically influenced corrosion, MIC) 是指微生物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的过程^[1-4]。微生物广泛存在于土壤、海水等自然环境中, 微生物腐蚀常发生在埋地管道、海港、大坝、发电厂、污水处理系统和油田中, 且在油田中尤为严重^[5-7]。微生物腐蚀对石油、天然气的运输和生产造成了重大危害, 是影响地下管道使用寿命的重要原因之一, 给社会造成了巨大的经济损失。据统计, MIC 占金属材料腐蚀的 20%, 在石油和天然气的运输行业, MIC 造成的损失比例达 15%~30%^[8-9]。

硫酸盐还原菌 (SRB) 被认为是油田系统中最主要的腐蚀性厌氧微生物^[10-11], 且油田厌氧环境中存在大量硫酸盐, 硫酸盐是 SRB 代谢必要物质, SRB 的细胞质内通过氧化还原硫酸盐所释放的能量维持自身生命活动^[12-14]。关于 SRB 的具体腐蚀机制, 一直是近几十年来的讨论热点。早期 Pankhania^[15]提出: 在无氧或极少氧的情况下, 金属腐蚀的阴极过程是氢还原过程, 即氢原子会形成氢分子, 但这一过程需要的活化能非常高, 在热力学上难以进行, 而 SRB 由于含有氢化酶, 可以利用阴极表面的吸附氢原子将硫酸根离子还原, 并从中获取生存能量, 在阴极过程中去除氢分子, 导致阴极去极化, 加速金属的腐蚀。但是后来有研究发现, 不是所有 SRB 体内都含有氢化酶。顾停月等^[16-17]从生物能量学角度, 提出了生物阴极催化硫酸盐还原机理。该机理认为, SRB 能利用分子氢、低级脂肪醇、低级脂肪酸、高级脂肪酸、脂肪烃和单芳香族化合物等作为碳源, 但当环境中碳源匮乏时, 与金属基体直接接触的 SRB 可以直接从金属表面获得电子, 造成金属的腐蚀。Chen 等^[18]发现在饥饿条件下, 浮游 SRB 的数量会减少, 碳钢表面出现大量点蚀坑, 并且在坑周围附着大量 SRB。Torres-Sanchez 等^[19]研究发现同样的结果, 存在 SRB 的 AISI 304 不锈钢表面会产生高密度的点蚀。另外关于 SRB 代谢产物对腐蚀的影响也得到了人们的重视, 如 SRB 厌氧发酵产生的有机酸, 会与金属发生反应, 造成腐蚀^[20-21]。附在金属表面的硫化亚铁与金属基体之间存在电化学的偶合作用, 会形成腐蚀电偶, 使金属基体作为阳极而发生腐蚀^[22-23]。Lee 等^[24]研究发现, 含有 FeS 的生物膜与低碳钢的金属基体接触时, 会加速低碳钢的腐蚀。

SRB 虽然是研究最广泛的一种细菌, 但由于 SRB 生命活动的复杂性, 其造成金属腐蚀的原因一直没有一个具体的理论, 而且 SRB 的种类繁多, 目前已有 12 个属 40 多个种, 不同地区的 SRB 所属种类也不同, 其对腐蚀的影响可能也会不同。重庆涪陵有着全球第二大的页岩油气田, 地下管道中存在大量腐蚀性微生物, 分析微生物腐蚀对石油管道的影响尤为重要。本研究采用从西部涪陵油田分离提纯的 SRB, 探究其对 X80 钢腐蚀行为的影响。

1 实验

1.1 实验材料及溶液

本实验所用的材料为产自宝钢的 X80 高强管线钢, 其化学成分为: C 0.070%, Si 0.216%, Mn 1.80%, P 0.0137%, S 0.0009%, Ni 0.168%, Cu 0.221%, Mo 0.182%, N 0.003%, Nb 0.105%, Al 0.026%, Ti 0.013%, Cr 0.266%, Fe 余量。SRB 培养采用 ATCC1249 培养基, 其成分为: 酵母粉 1.0 g/L, 乳酸钠 ($C_3H_5O_3Na$) 3.5 g/L, 柠檬酸钠 ($C_6H_5Na_3O_7$) 5.0 g/L, 硫酸镁 ($MgSO_4$) 2.0 g/L, 硫酸钙 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) 1.0 g/L, 氯化铵 (NH_4Cl) 1.0 g/L, 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4) 0.5 g/L。实验前, 将培养基溶液放入高压灭菌锅中灭菌, 温度为 121 °C, 保温 30 min, 之后通入 N_2 除氧 1 h, 待溶液冷却后, 在真空操作箱中加入硫酸亚铁铵 ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$) 1 g/L。

电化学和浸泡实验所用 X80 钢的大小均为 10 mm×10 mm×3 mm, 电化学试样背面焊接 Cu 导线, 除工作面之外, 其余面用环氧树脂密封。电化学和浸泡试样均用砂纸逐级打磨至 1500#, 使其划痕沿同一方向。接着用去离子水和酒精冲洗, 吹干, 放入干燥皿中待用。

1.2 微生物接种与计数

实验所用 SRB 取自西部涪陵油田, 采用 ATCC1249 培养基对其进行富集培养, 每隔一周定期更换一次培养基, 然后将 SRB 菌液放入 38 °C 的恒温箱中培养, 保持 SRB 的生理活性。

培养基溶液灭菌方式同 1.1, 试验所用装入经 121 °C 高温、30 min 保温灭菌 (试样先在医用酒精中灭菌 2 h, 然后放置于无菌操作台上紫外灭菌 30 min),

冷却后,放入无菌厌氧超净台上,通 N_2 除氧。待培养基除氧后,用移液管将培养基分别倒入灭菌后的平口烧杯中,再将培养的 SRB 菌液用无菌注射器按 1% 的体积比加入到培养基中,盖好瓶塞,在瓶口处用密封条密封。以上操作均在真空箱中进行,且边上放置燃着的酒精灯。接种好 SRB 后,将密封好的烧杯放置于 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中培养,分别在 1、2、3、6、10、14 d 的试验周期,取出其中一个烧杯进行浮游 SRB 和固着 SRB 的计数,并对溶液进行 pH 值的测量。浮游 SRB 计数方法:用紫外灭菌后的吸管吸取一滴溶液至血小板计数器中,在 400 倍的光学显微镜下观察并计数。固着 SRB 计数方法:用棉签将试样上的生物膜刮掉放入离心管中,用 PBS 溶液稀释 10 倍,震荡 1 min,之后测试方法同浮游 SRB。每次计数完成后,用 pH 计测定溶液的 pH 值。

1.3 电化学测试

实验前将实验溶液及电化学装置进行高温灭菌,高温灭菌条件同 1.1 小节。试样、铂片、饱和甘汞电极先用医用酒精灭菌 2 h,然后置于超净台上紫外灯灭菌 30 min。实验分为两组:a)接种 SRB 的有菌实验组;b)未接种 SRB 的无菌对照组。有菌实验是在真空无菌超净台上,将 SRB 菌液按 1% 的体积比添加到高温灭菌除氧后的培养基中,无菌对照组则不添加 SRB 菌液。电化学测试在 CHI660D 工作站上进行,测试采用三电极测试体系,工作电极为 X80 钢,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极。电化学实验分别进行了线性极化电阻、阻抗和极化曲线测试。线性极化电阻和阻抗的测试时间分别为 0、1、2、3、6、8、11、14 d。接着对浸泡 14 d 之后的试样进行了极化曲线的测试。首先对工作电极进行开路电位 (OCP) 测试,待开路电位稳定后,对其进行线性极化电阻测试,扫描范围为 $\pm 10\text{ mV}$ (vs. OCP),扫描速率为 0.166 mV/s 。EIS 测试参数为:交流扰动信号为 10 mV 的正弦波,扰动频率为 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$ 。测试结果用

ZSimpWin 软件进行拟合。极化曲线测试参数为:扫描速率 0.5 mV/s ,测试电位区间 $-0.5\pm 0.5\text{ V}$ (vs. OCP)。

1.4 浸泡试验

为了观察 SRB 对 X80 钢腐蚀形貌的影响,进行了有菌组和无菌组为期 7 d 和 14 d 的浸泡实验。每组实验有三个平行试样,其中两个试样用于浸泡后试样表面腐蚀产物膜和生物膜的观察,一个试样用于腐蚀产物 XPS 分析。实验前对试样进行称量,并量好尺寸,做好标记。

为了观察两组实验试样表面形成的腐蚀产物膜以及生物膜,对浸泡 7 d 和 14 d 的试样进行形貌观察。对于有菌组,试样取出后,用 5% 戊二醛的磷酸缓冲盐溶液固化 5 h,再用 25%、50%、75% 和 100% 的酒精进行逐级脱水处理,每次脱水时间为 5~10 min,脱水结束后,将试样自然晾干。对于无菌组,试样取出后,依次用去离子水和酒精清洗,然后自然晾干。采用 KYKY-EM6X00 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样表面微观形貌,并通过能谱 (EDS) 对试样表面产物进行元素分析。为了观察 X80 钢试样的点蚀深度,对观察完表面形貌的样品进行除锈,除锈液为 500 mL 浓盐酸+500 mL 去离子+3.5 g 六次甲基四胺,然后用去离子水、酒精冲洗,吹干。对除锈后的试样进行称量,对比浸泡前后的质量,计算 X80 钢在两种环境中的腐蚀速率,然后用 OLS40-SU 激光共聚焦显微镜观察点蚀深度。采用 K-AlpHa X 光电子能谱仪对浸泡 14 d 的有菌试样表面腐蚀产物进行 XPS 分析。

2 实验结果及分析

2.1 SRB 的生长规律及溶液 pH 值的变化

图 1a 是浸泡不同周期之后,浮游 SRB 和固着 SRB 的生长曲线。在浸泡后的前 2 d,浮游和固着 SRB 数量差距不大,浸泡第 3 d 后,固着细菌含量要大于

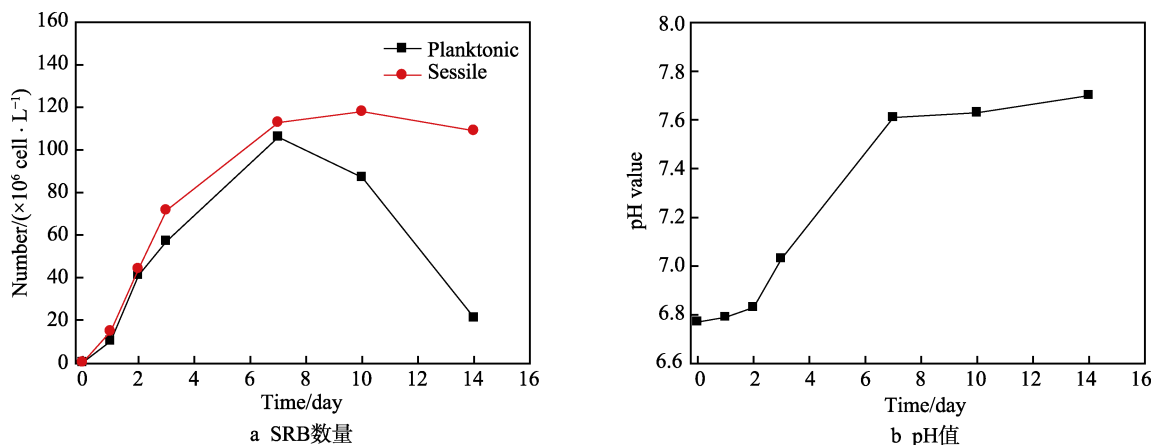


图 1 SRB 数量和 pH 值随时间的变化

Fig.1 Variations of SRB numbers (a) and pH value (b) with time

浮游细菌, 浮游 SRB 的数量在 7 d 时达到最大值, 为 10.6×10^7 cell/L, 之后随时间延长而逐渐下降。这与 SRB 生理周期一致: 前 7 d, SRB 处于生长旺盛期, 呈指数增长, 然后达到稳定期; 浸泡第 10 d 之后, SRB 进入衰亡期, 数量减少。而对于固着 SRB, 随培养周期延长, 数量增多, 然后达到稳定值 11.29×10^7 cell/L, 之后数量趋于稳定, 并且远大于浮游细菌。溶液 pH 值的变化如图 1b 所示, 由图可以看出, 在前两天内, pH 值比较平稳, 在 3 d 后, pH 值骤然增大, 7 d 后保持稳定。这是因为 7 d 前, SRB 生长繁殖过程会消耗 H^+ , 从而提高 pH 值。7 d 之后, SRB 生长繁殖较为缓慢, 因而 pH 变化较为缓慢。

2.2 SRB 对 X80 钢电化学行为的影响

图 2 为 X80 钢在无菌 (a 和 b 图) 和有菌环境 (c 和 d 图) 中浸泡不同时间的阻抗谱。对于无菌对照组, 在浸泡的前 7 d, 其阻抗随浸泡时间的延长而增大。这可能是由于随着时间的增大, 表面形成了腐蚀产物膜。之后随浸泡时间增加, 阻抗容抗弧略有减小, 并

趋于稳定。从 Bode 图也可以看出, 随着浸泡时间的增加, 模值增大, 然后趋于较为稳定的区间。有菌环境浸泡的前 3 d, Nyquist 图呈现明显的半弧状, 且弧度随浸泡时间的延长而增大。这可能是由于浸泡初期, 有菌环境中的 X80 钢表面形成了腐蚀产物膜, 导致阻抗增大。随着浸泡时间的延长, 微生物在 X80 钢表面附着, 并形成一层微生物膜, 导致阻抗中 Nyquist 图的弧度变化。这可能是由于腐蚀产物膜和微生物膜结合在一起比较致密导致的。对比有菌环境与无菌环境中的 Nyquist 图可见, 有菌时的容抗弧半径小于无菌时的值, 说明在 SRB 环境中, X80 钢更容易发生腐蚀。为了进一步对阻抗数据进行分析, 采用 ZSimWin 软件对阻抗谱进行了拟合, 等效电路可用两个时间常数的模型进行拟合, 其拟合结果如图 3 所示。其中 R_s 为溶液电阻, Q_{dl} 为双电层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。在两种环境中, Q_f 和 Q_b 代表的意义不一样: 在无菌环境中, Q_f 表示的是腐蚀产物膜形成的容抗; 而在有菌环境中, Q_b 表示的是腐蚀产物膜和微生物膜共同作用下形成的容抗。

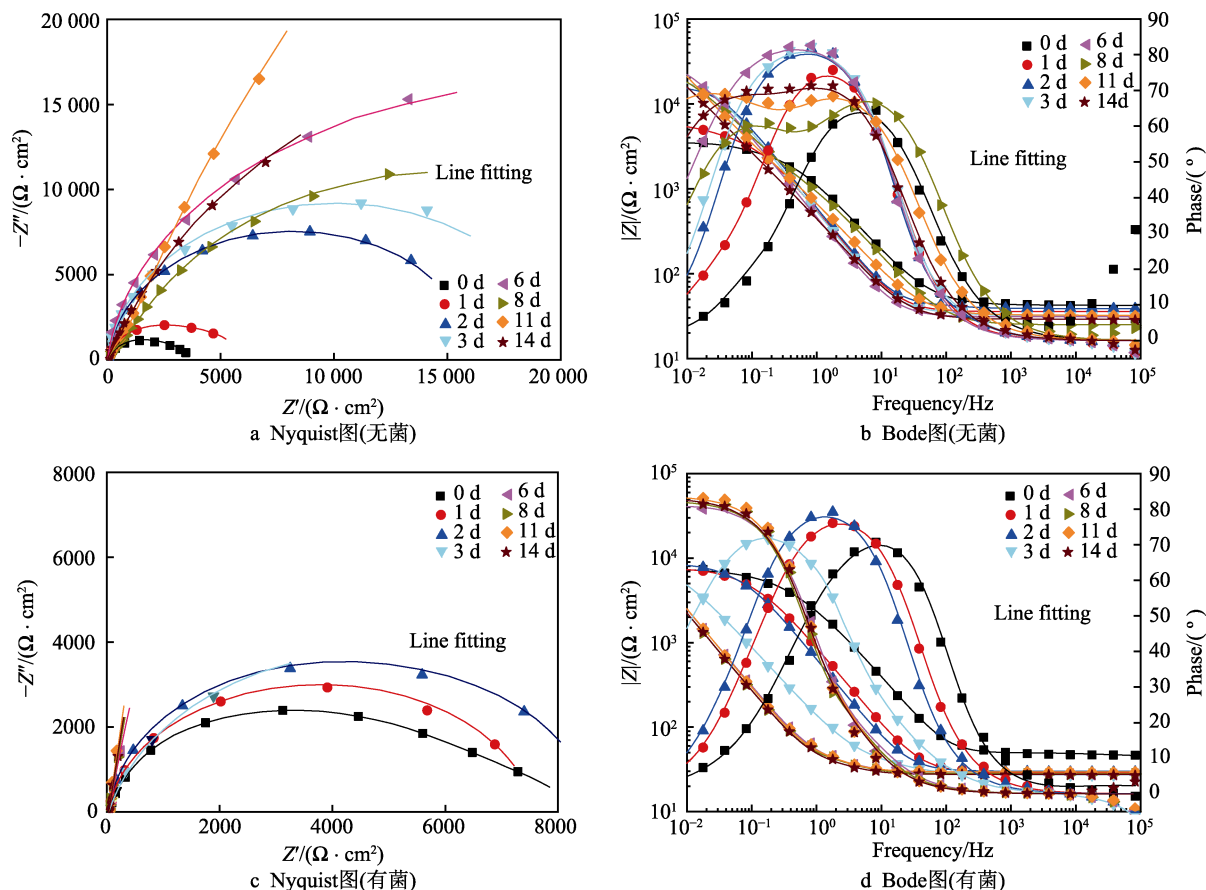


图 2 X80 钢在无菌和有菌环境中的 Nyquist 和 Bode 图

Fig.2 Nyquist and Bode plots of X80 steel in the sterile (a, b) and SRB inoculated (c, d) environment

线性极化电阻可以看作是一种无损表征材料耐蚀性的手段之一。图 4 为 X80 钢在无菌环境和有菌环境中的线性极化电阻 R_p 随时间的变化规律。在无菌环境中, 起初线性极化电阻 R_p 随时间增大而增大,

在第 6 d 时达到最大值, 浸泡 6 d 之后, 线性极化电阻 R_p 减小, 且围绕一个稳定值波动。这可能是由于浸泡前半周期, X80 钢表面生成了腐蚀产物膜, 导致线性极化电阻增大。后半周期产生的腐蚀产物膜相对

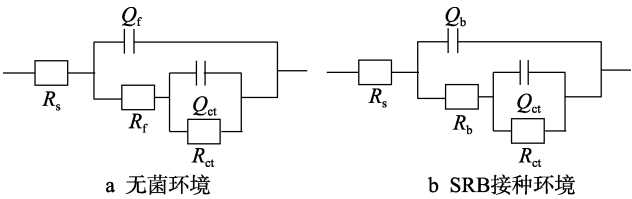


图 3 X80 钢阻抗等效电路
Fig.3 Impedance equivalent circuit of X80 steel: a) aseptic environment; b) SRB inoculated environment

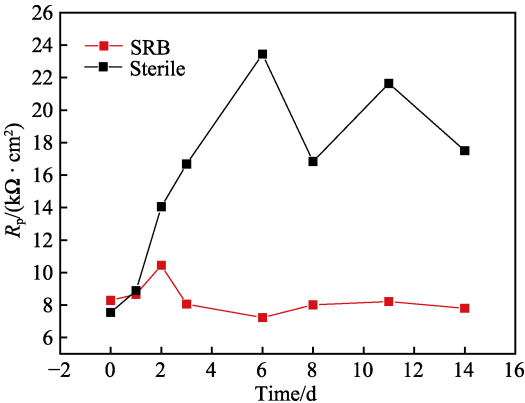


图 4 X80 钢在无菌和有菌环境中的线性极化电阻
Fig.4 Polarization resistance R_p of X80 steel in the sterile and SRB inoculated environment

较为稳定，因而线性极化电阻趋于一个值且有波动，这与阻抗结果(图 2a)一致。而在有菌环境中，前 3 d， R_p 随时间延长而增大，后期 R_p 趋于稳定，其结果与阻抗变化一致。这主要是由于随着浸泡时间的延长，表面形成的腐蚀产物膜和微生物膜共同作用的结果。对比无菌环境和有菌环境中线性极化电阻可知，无菌环境中线性极化电阻明显大于有菌环境中的值，进一步说明 X80 钢在无菌环境中耐蚀性更好，在含 SRB 的环境中易发生腐蚀。

为了进一步研究 X80 钢在无菌环境和有菌环境中的腐蚀行为，对浸泡 14 d 后的 X80 钢进行了极化曲线测试，测试结果如图 5 所示。从极化曲线可以明显看出，在含有 SRB 的环境中的极化曲线位于无菌环境中极化曲线的右下方，说明 X80 钢在有菌环境中腐蚀倾向更大。通过对比有菌与无菌环境中的极化曲线发现，两种环境中的阴极极化曲线形状区别不大，这是由于在实验初期，溶液中存在少量氧气，两种环境中阴极过程均为吸氧反应控制。但有菌环境中阳极极化曲线斜率明显大于无菌环境中的斜率，说明浸泡 14 d 后，有菌环境中阳极反应受到了抑制。推测是由于随浸泡时间的增长，SRB 大量繁殖，并且固着在试样表面形成了生物膜，图 2c 中有菌环境阻抗结果也可以证实。由于致密的生物膜附着在试样表面，反应由阳极控制，使离子传输困难，为了得到腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 以及阴阳极 Tafel 斜率 β_c 和 β_a ，使用强极化区 Tafel 直线外推法进行拟合，拟合结果如表 1 所示。X80 钢在有菌环境中电位低于

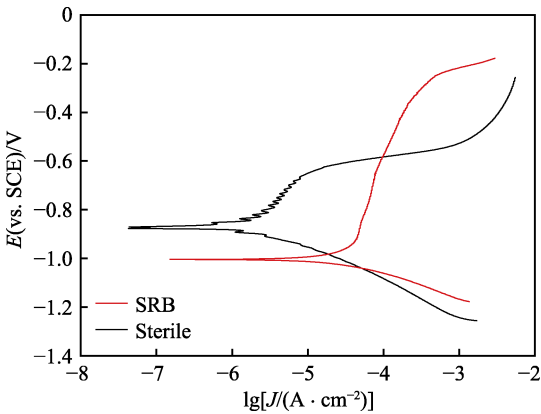


图 5 X80 钢浸泡 14 d 后在无菌和有菌环境中的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of X80 steel in the sterile and SRB inoculated environment after immersion for 14 d

表 1 X80 钢在有菌和无菌环境中极化曲线的拟合结果
Tab.1 Fitting results of polarization curves of X80 steel in the sterile and SRB inoculated environment

Environment	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	β_a/V	β_c/V
Sterile	-0.881	1.38×10^{-6}	0.28	-0.08
SRB	-0.998	1.12×10^{-5}	0.08	-0.69

无菌环境中的值，腐蚀电流密度为 $1.12 \times 10^{-5} \text{ A/m}^2$ ，大于无菌环境中的 $1.38 \times 10^{-6} \text{ A/m}^2$ 。主要是由于有菌环境代谢产物 HS^- 更容易使材料发生腐蚀，且试验后期，SRB 可能会从 Fe 中获得电子来维持新陈代谢，因而有菌环境中更容易发生腐蚀。由此可见 SRB 促进了 X80 钢腐蚀。

2.3 腐蚀速率对比

图 6 为 X80 钢在无菌和有菌环境中的腐蚀速率。浸泡 7 d 和 14 d 后，通过腐蚀速率的计算可以发现，X80 钢在有菌环境中的腐蚀速率均明显大于无菌环境中的值。

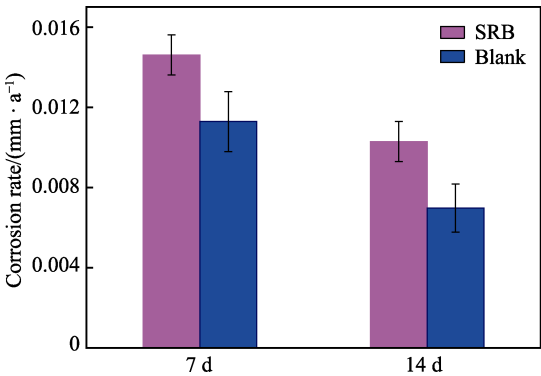


图 6 X80 钢在无菌和有菌环境中的腐蚀速率
Fig.6 Corrosion rate of X80 steel in sterile and inoculated SRB environment

2.4 表面形貌观察及腐蚀产物分析

图 7 为 X80 钢在有菌和无菌环境中浸泡 7 d 后的表面形貌以及 EDS 能谱分析。由图 7a 可以看出，有

菌环境中浸泡 7 d 后, SRB 与胞外聚合物 (EPS)、腐蚀产物交织在一起生成致密的生物膜。其中 EPS 为细菌分泌于体外的一些高分子聚合物, 主要成分与微生物的胞内成分相似, 如多糖、蛋白质、核酸、脂质和磷脂等聚合物; 腐蚀产物主要由铁的化合物构成。经能谱 (EDS) 分析发现, 含有 SRB 腐蚀后的表面层主要为 Fe、C、O、S 元素, C 主要来自于 SRB 生命体及其分泌的胞外聚合物, O 和 S 元素的富集可

以推断 X80 钢发生腐蚀后, 其腐蚀产物主要为铁的硫化物和氧化物。如图 7b 所示, 浸泡 7 d 的无菌试样表面有一层薄的腐蚀产物膜生成, 表面较光滑, 腐蚀产物较少。通过 EDS 分析发现, 无菌试样表面元素主要为 Fe 和 O, 并有少量 S 元素。由于 X80 钢在无菌环境中的浸泡试验经过了除氧处理, 因而 O 元素峰较少。S 元素峰的存在, 可能源于残留在 X80 钢表面的硫酸盐。

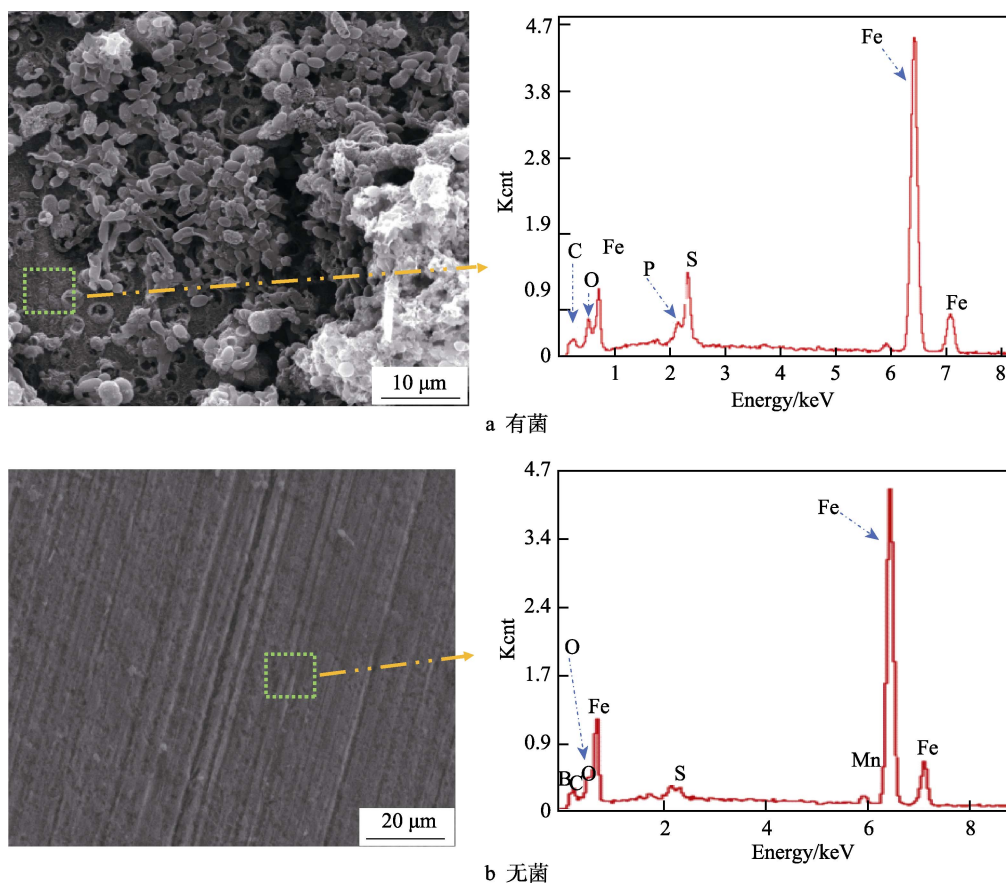


图 7 X80 钢在有菌和无菌环境中浸泡 7 d 后的表面 SEM 形貌和 EDS 分析

Fig.7 SEM morphology and EDS analysis of X80 steel after immersion for 7 d in sterile (a) and SRB inoculated environment (b)

为了研究 X80 钢在 SRB 作用下浸泡长周期的腐蚀形貌, 对其进行了为期 14 d 的浸泡试验, 浸泡 14 d 后的表面形貌以及 EDS 能谱分析结果如图 8 所示。在有菌环境中, X80 钢表面腐蚀产物膜变厚, 腐蚀产物膜与微生物膜结合得比较致密, 但局部腐蚀产物膜出现裂纹 (图 8a); 对于无菌环境, 可以发现表面覆盖一层较薄的腐蚀产物 (图 8b), 腐蚀产物较浸泡 7 d 后多。经能谱发现, 有菌环境中腐蚀产物膜主要含有 Fe、S、O、C、N 等, 且 S 元素峰明显增强, 可以推断其腐蚀产物膜主要是铁的硫化物和氧化物, 铁的硫化物明显增多, C 和 N 可能来自于 SRB 产生的代谢产物或是微生物膜。由 X80 钢在无菌环境中浸泡 14 d 后的能谱分析可见, 其成分主要是 Fe, 并有少量的 O 和 S。少量 O 峰的出现主要是由于培养

基经过除氧, 溶液环境中氧含量很少, 而探测到的 S 元素可能是因为试样表面残留了培养基中的含硫化合物。对比浸泡 7 d 和 14 d 后的腐蚀形貌可以发现, 浸泡 7 d 后, X80 钢表面附着较多的 SRB, 而浸泡 14 d 后, 表面附着的 SRB 明显减少, 但腐蚀产物膜和微生物膜明显增多。从 EDS 能谱发现, 腐蚀产物中 S 含量明显增多, 主要是由于 SRB 代谢产生的硫化物所致。

为分析腐蚀产物成分, 对有菌介质中浸泡 14 d 的试样表面腐蚀产物进行了 XPS 分析, 图 9 为 Fe 和 S 的 XPS 精细谱。结合能较高的轨道峰对应于元素的氧化态, 结合能较低的轨道峰对应于元素的还原态。从拟合结果中可以发现, Fe 的腐蚀产物主要以 Fe 的氧化物和氢氧化物的形式存在, 主要为 Fe_2O_3 、

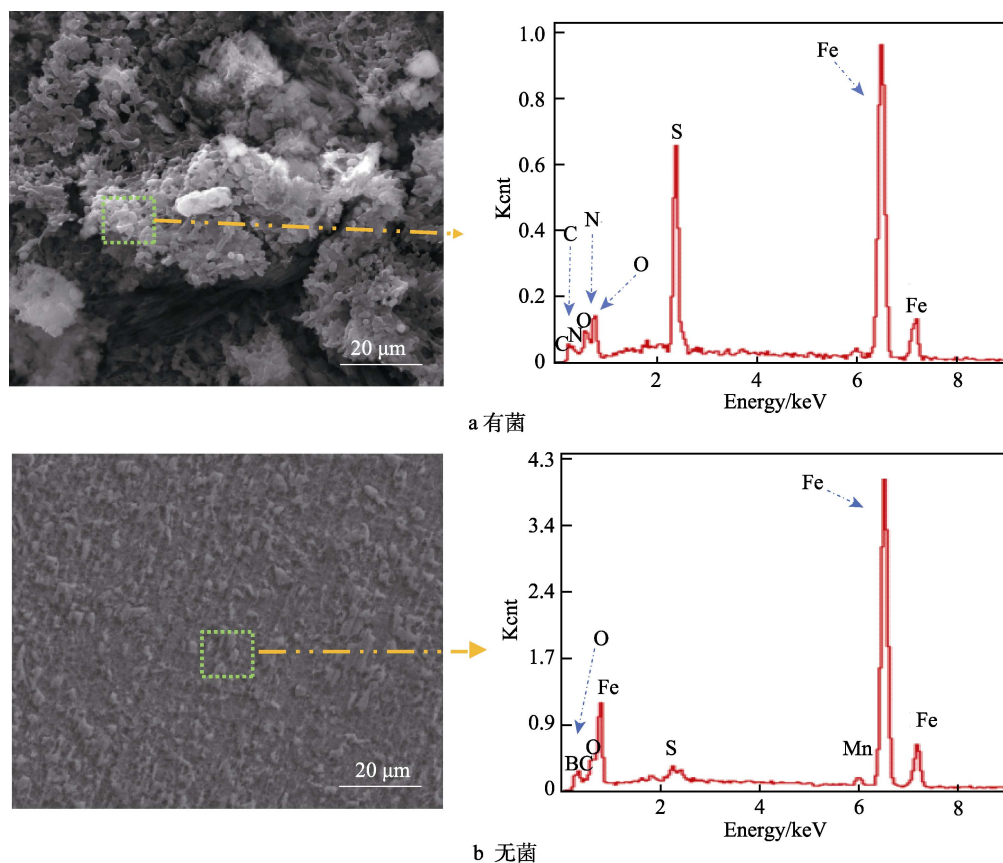


图 8 X80 钢在有菌和无菌环境中浸泡 14 d 后的表面 SEM 形貌和 EDS 分析

Fig.8 SEM morphology and EDS analysis of X80 steel after immersion for 14 d in sterile (a) and SRB inoculated environment (b)

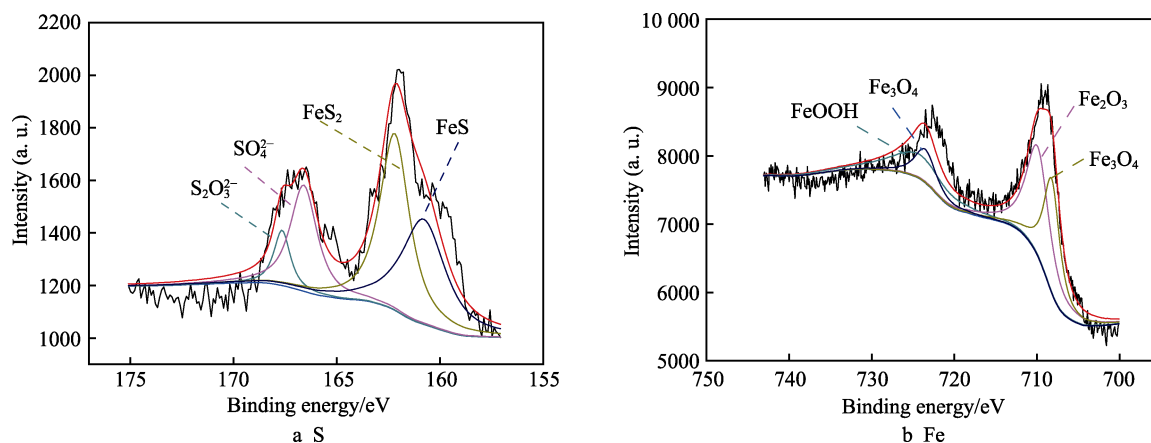


图 9 X80 钢浸泡 14 d 后 Fe 和 S 的 XPS 精细谱

Fig.9 Fine XPS spectra of Fe and S in X80 steel after 14 d immersion

Fe_3O_4 和 FeOOH 。对 S 的峰进行分析可知, S 主要以 FeS 、 FeS_2 等化合物形式存在。通过 XPS 能谱分析进一步说明, 其腐蚀产物主要是 Fe 的氧化物和 Fe 的硫化物。

2.5 点蚀深度分析

为了进一步研究 SRB 对 X80 钢腐蚀形貌的影响, 对有菌环境中 X80 钢除锈后, 进行了点蚀深度测试,

结果如图 10 所示。图 10 同时给出了 X80 钢在含有 SRB 环境中浸泡 7 d 和 14 d 后的激光共聚焦形貌。可知, 浸泡 7 d 后, X80 钢表面形成的最大点蚀深度为 $8.6 \mu\text{m}$ (图 10a), 浸泡 14 d 后的最大点蚀深度为 $15.2 \mu\text{m}$ (图 10b)。对于无菌环境, 从带锈形貌来看, X80 钢表面腐蚀产物较少, 除锈后未看见明显的点蚀。说明在有菌环境中, SRB 是造成点蚀的主要原因, 并随着浸泡时间的延长, 点蚀深度明显增加。

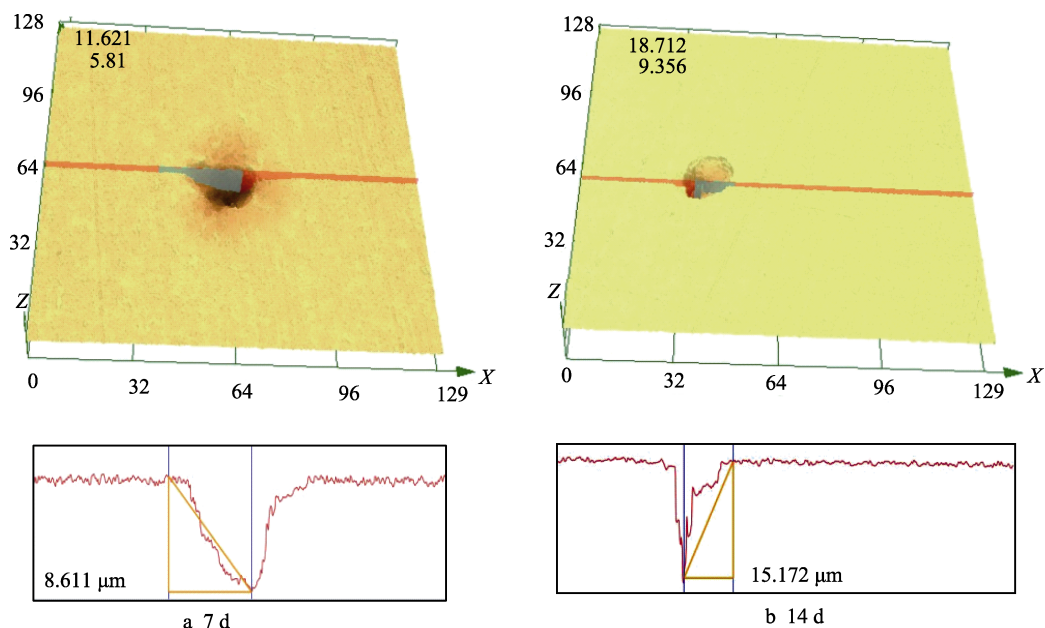


图 10 X80 钢在有菌环境中浸泡 7 d 和 14 d 的最大点蚀深度

Fig.10 CLSM images and the largest pit depth statistics of X80 steel after immersion 7 d (a) and 14 d (b) in SRB inoculated environment

3 讨论

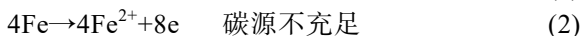
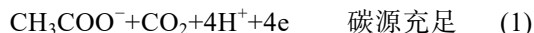
实验初期, SRB 从培养箱接种到试验培养基内, 溶液环境中可能存在少量氧气。由于 SRB 是兼性厌氧微生物, 低浓度的氧抑制了 SRB 的生长, 所以初期 SRB 增长比较缓慢, 属于适应阶段, 溶液 pH 也几乎未变 (图 1)。在中性溶液中, 阴极会发生吸氧反应, 氧气的消耗为 SRB 的生长创造了有利环境, 在无氧环境中, SRB 迅速繁殖, SRB 数量呈现对数增长 (图 1a)。X80 钢表面固着 SRB 数量要大于浮游 SRB 数量, 这可能是由于在水生环境中, 营养物质主要集中在固体表面, 而且细菌群体本身会有一个聚集作用, 所以 SRB 更趋向于吸附在固体表面 (图 7a)。随着 SRB 的增多, 溶液 pH 值也增高^[25]。从电化学结果可以看出, 在接种 SRB 的环境中, 阻抗 (图 2)、线性极化电阻 (图 4) 均比无菌环境中要低, 说明 SRB 的存在会促进腐蚀。在接种 SRB 环境中的腐蚀电位小于无菌环境中的值, 腐蚀电流密度高于无菌环境中的值 (图 5 和表 1), 同样说明 SRB 会促进腐蚀。

关于 SRB 的腐蚀机制, 过去常由阴极去极化理论 (CDT) 解释^[26], 在厌氧环境中, 阳极发生铁的溶解, 阴极发生 H^+ 的还原过程, 在氢化酶作用下, SRB 可以利用阴极表面的吸附氢原子还原硫酸根, 发生阴极去极化过程, 从而促进阳极反应的进行, 加速腐蚀。但是阴极去极化理论只对体内含有氢化酶的 SRB 适用, 对于不含氢化酶的 SRB, 上述机制不能解释其腐蚀机理, 并且有研究发现, H 的消耗对于 Fe 的氧化没有促进作用^[27-28]。对于微生物的腐蚀机制, 近些年最为广泛接受的是生物催化硫酸盐阴极还原理论

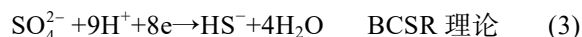
(BCSR)^[29-30]。

在浸泡试验过程中, 大量 SRB 附着在 X80 钢表面, 在表面形成腐蚀产物膜和微生物膜 (图 7 和 8), 阻碍代谢产物等物质进入。附着于腐蚀产物膜和微生物膜上的 SRB 可以通过溶液中的培养基作为碳源获得电子, 从而维持自身生命活动所需能量。但位于腐蚀产物膜和微生物膜底部的 SRB, 当局部碳源消耗完之后, 内部的 SRB 处于饥饿状态, 金属基体成为唯一的电子供体, 提供 SRB 生命活动所需的能量。其反应方程式如下。

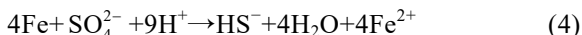
阳极:



阴极:



总反应:



硫酸盐的还原过程由于需要很高的活化能, 难以发生。在生物燃料电池技术 (MFC) 中提到, SRB 起到了一种生物阴极的作用^[31], 在 SRB 的生物催化作用下, Fe 失去的电子通过 SRB 细胞壁运输, 最终在 SRB 细胞质中被用于硫酸盐还原的过程, 即胞外电子传递过程 (EET)^[32]。胞外电子传递主要有以下途径^[33-34]: 1) 直接电子传递; 2) 细菌纳米导线; 3) 基于可溶性介体的电子穿梭。其中, 前两种属于直接电子转移, 第三种属于间接电子转移。在第一种直接电子传递过程中, SRB 直接与 Fe 基体接触, 通过胞外传递电子, 在细胞上存在电子传递相关的局部位点

(如细胞色素 C), 可参与运输电子, 使直接电子传输更加迅速。对于细菌纳米导线的作用, Sherar 等人^[6]发现, 在没有有机碳源的培养基中, SRB 细胞会形成菌毛, 附着在铁表面; 在碳源充足情况下, 则没有发现菌毛。SRB 在饥饿条件下, 通过菌毛将从 Fe 表面获取的电子传递到细胞质中, 参与 SO_4^{2-} 的还原, 获得能量, 从而在饥饿条件下得以生存^[14]。SRB 造成的腐蚀涉及间接电子转移过程, 随着电子介质的加入, SRB 对 C1018 碳钢和不锈钢造成了更严重的腐蚀, 点蚀也变得更深^[4]。

从腐蚀产物分析可以看出, 在接种 SRB 环境中, 腐蚀产物中存在大量的 S (图 8), 且通过 XPS 分析可见, 腐蚀产物中主要是铁的氧化物和铁的硫化物 (图 9)。对比接种 SRB 和无菌环境中 X80 钢除锈后的表面形貌可见, 在含有 SRB 环境中, X80 钢容易产生点蚀, 且点蚀深度随浸泡时间延长而增大 (图 10)。在 SRB 的作用下, SO_4^{2-} 被还原, 并且与 Fe^{2+} 结合成 FeS 和 FeS_2 , SRB 与金属基体之间存在着直接或间接的胞外电子传递过程, SRB 在局部通过氧化金属基体获得电子, 促进腐蚀, 从而导致点蚀加深。

4 结论

1) 在接种 SRB 的溶液中, X80 钢表面固着 SRB 数量大于浮游 SRB 数量。SRB 在其代谢过程中还原 SO_4^{2-} , 消耗溶液中的 H^+ , 从而使溶液 pH 值升高。

2) X80 钢在接种 SRB 环境中的阻抗模值和线性极化电阻均低于无菌环境中的值, 说明 SRB 促进了 X80 钢的腐蚀。此外, 有菌环境中的腐蚀电流密度大于无菌环境, 同样说明 SRB 促进 X80 钢腐蚀。

3) 接种 SRB 环境中的 X80 钢表面产生了较厚的腐蚀产物, 且最大点蚀坑深度随浸泡时间延长而增大; 无菌环境中, 表面腐蚀产物较少, 腐蚀较为轻微。有菌环境中, 腐蚀产物主要为铁的氧化物和硫化物, 说明 SRB 可以使溶液中的 SO_4^{2-} 得到电子, 发生还原反应, SRB 与金属基体之间的电子传递过程, 促进金属点蚀的发生和发展。

参考文献:

- [1] WAN H X, SONG D D, ZHANG D W, et al. Corrosion effect of bacillus cereus on X80 pipeline steel in a Beijing soil environment[J]. Bioelectrochemistry, 2017, 121: 18-26.
- [2] WAN H X, SONG D D, DU C W, et al. Effect of alternating current and *bacillus cereus* on the stress corrosion behavior and mechanism of X80 steel in a Beijing soil solution[J]. Bioelectrochemistry, 2019, 127: 49-58.
- [3] LI Z, WAN H X, SONG D D, et al. Corrosion behavior of X80 pipeline steel in the presence of *Brevibacterium halotolerans* in Beijing soil[J]. Bioelectrochemistry, 2019, 126: 121-129.
- [4] ZHANG P Y, XU D K, LI Y C, et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm [J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14-21.
- [5] VIDE LA H A. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion[J]. Corrosion reviews, 1990, 9: 103-141.
- [6] SHERAR B W A, POWER I M, KEECH P G, et al. Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion [J]. Corrosion science, 2011, 53(3): 955-960.
- [7] SUN C, XU J, WANG F H. Interaction of sulfate-reducing bacteria and carbon steel Q235 in biofilm[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2011, 50(22): 12797-12806.
- [8] JAVAHERDASHTI R. A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria: Past, present and future[J]. Anti-corrosion method and materials, 1999, 46: 173-180.
- [9] 蒋波, 杜翠薇, 李晓刚, 等. 典型微生物腐蚀的研究进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008(25): 1-4.
JIANG Bo, DU Cui-wei, LI Xiao-gang, et al. Development of typical microbiologically influenced corrosion research[J]. Corrosion & protection in petrochemical industry, 2008(25): 1-4.
- [10] JIA R, TAN J L, JIN P, et al. Effects of biogenic H_2S on the microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by sulfate reducing *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Corrosion science, 2018, 130: 1-11.
- [11] LIU J, ZHENG J S, XU L M. The corrosion behavior of 70/30 copper-zinc alloy under the biofilm of sulfate-reducing bacteria[J]. Materials and corrosion, 2001, 52 (11): 833-837.
- [12] LIU H W, GU T Y, ZHANG G A, et al. Corrosion of X80 pipeline steel under sulfate-reducing bacterium biofilms in simulated CO_2 -saturated oilfield produced water with carbon source starvation[J]. Corrosion science, 2018, 136: 47-59.
- [13] CARLSON H K, STOEVA M K, JUSTICE N B, et al. Monofluorophosphate is a selective inhibitor of respiratory sulfate-reducing microorganisms[J]. Environmental science & technology, 2015, 49(6): 3727-3736.
- [14] XU D K, LI Y C, SONG F M, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheniformis*[J]. Corrosion science, 2013, 77: 385-390.
- [15] PANKHANIA I P, MOOSAVI A N, HAMILTON W A.

- Utilization of cathodic hydrogen by *Desulfovibrio vulgaris* (Hildenborough)[J]. Microbiology, 1986, 132(12): 3357-3365.
- [16] XU D K, LI Y C, GU T Y. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria[J]. Bioelectrochemistry, 2016, 110: 52-58.
- [17] XU D K, GU T Y. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2014, 91: 74-81.
- [18] CHEN Y J, TANG Q, SENKO J M, et al. Long-term survival of *Desulfovibrio vulgaris* on carbon steel and associated pitting corrosion[J]. Corrosion science, 2015, 90: 89-100.
- [19] TORRES-SANCHES R, GARCA-VARGAS J, ALFONSO-ALONSO A, et al. Corrosion of AISI 304 stainless steel induced by thermophilic sulfate reducing bacteria (SRB) from a geothermal power unit[J]. Materials and corrosion, 2001, 52(8): 614-618.
- [20] HUTTUNEN-SAAIRIVIRTA E, et al. Corrosion behaviour of copper under biotic and abiotic conditions in anoxic ground water: Electrochemical study[J]. Electrochim acta, 2016, 203: 350-365.
- [21] DOU W W, JIA R, JIN P, et al. Investigation of the mechanism and characteristics of copper corrosion by sulfate reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2018, 144: 237-248.
- [22] ANTONY P J, RAMAN R K S, MOHANRAM R, et al. Influence of thermal aging on sulfate-reducing bacteria (SRB)-influenced corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel[J]. Corrosion science, 2008, 50(7): 1858-1864.
- [23] POURBAIX A. Local corrosion processes in the presence of sulphate-reducing bacteria: Measurements under biofilms[J]. Corrosion science, 1993, 35(1): 693-698.
- [24] LEE W, CHARACKLIS W G. Corrosion of mild steel under anaerobic biofilm[J]. Corrosion, 1993, 49: 186-199.
- [25] ELLIOTT P, RAGUSA S, CATCHESIDE D. Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage[J]. Water research, 1998, 32(12): 3724-3730.
- [26] PAKIET M, KOWALCZYK I, GARCIA R L, et al. Gemini surfactant as multifunctional corrosion and biocorrosion inhibitors for mild steel[J]. Bioelectrochemistry, 2019, 128: 252-262.
- [27] MORI K, TSURUMARN H, HARAYAMA S. Iron corrosion activity of anaerobic hydrogen-consuming microorganisms isolated from oil facilities[J]. Journal of bio-science & bioengineering, 2010, 110(4): 426-430.
- [28] SPRUIT C J P, WANKLYN J N. Iron sulphide ratios in corrosion by sulphate-reducing bacteria[J]. Nature, 1951, 168(4283): 951-952.
- [29] GU T Y, JIA R, UNSAL T, et al. Toward a better understanding of microbiologically influenced corrosion cause by sulfate reducing bacteria[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35: 631-636.
- [30] LI Q S, WANG J H, XING X T, et al. Corrosion behavior of X65 steel in seawater containing sulfate reducing bacteria under aerobic conditions[J]. Bioelectrochemistry, 2018, 122: 40-50.
- [31] ZHOU M, WANG H, HASSETT D J, et al. Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts[J]. Journal of chemical technology & biotechnology, 2013, 88(4): 508-518.
- [32] GU T Y, XU D K, ZHANG P, et al. In microbiology for minerals metals, materials and environment, microbiologically influenced corrosion and its impact on metal and other materials[M]. Florida: CRC Press, 2015.
- [33] CESAR I, TORRES, MARCUS A K, et al. A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria[J]. FEMS microbiology reviews, 2010, 34(1): 3-17.
- [34] KATO S. Microbial extracellular electron transfer and its relevance to iron corrosion[J]. Microbial biotechnology, 2016, 9(2): 141-148.