

铝基牺牲阳极材料污损失效概述

刘锦昆¹, 张天遂², 王俊强³, 张斐², 李广芳², 刘宏芳²

(1. 中石化石油工程设计有限公司, 山东 东营 257026; 2. 华中科技大学 a. 能量转换与存储材料化学教育部重点实验室 b. 材料化学与服役实效湖北省重点实验室 c. 化学与化工学院, 武汉 430074; 3. 中国特种设备检测研究院, 北京 100029)

摘要: 结合国内外以往海洋生物污损和铝基牺牲阳极服役情况的调查, 综述了铝基牺牲阳极材料污损失效的研究进展, 介绍并分析了污损生物导致铝基牺牲阳极失效的原因。针对污损失效现象尚无有效防护技术的现状, 结合以往的海洋生物污损控制方法, 探讨了牺牲阳极污损失效的防护技术, 为牺牲阳极污损失效的研究及控制提供参考。

关键词: 生物污损; 牺牲阳极; 污损失效; 阴极保护; 微生物腐蚀; 污损控制

中图分类号: TG172.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)07-0052-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.07.008

Summary of Aluminum-based Sacrificial Anode Materials Fouling Failure

LIU Jin-kun¹, ZHANG Tian-sui², WANG Jun-qiang³, ZHANG Fei², LI Guang-fang², LIU Hong-fang²

(1. Sinopec Petroleum Engineering & Consulting Corporation, Dongying 257026, China; 2. a. Key Laboratory of Material Chemistry for Energy Conversion and Storage, b. Ministry of Education, Key Laboratory of Material Chemistry and Service Effectiveness of Hubei Province, c. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. China Special Equipment Inspection and Research Institute (CSEI), Beijing 100029, China)

ABSTRACT: This paper combines the previous investigations on marine biofouling and the domestic and foreign service of aluminum-based sacrificial anodes, summarizes the research progress of aluminum-based sacrificial anode materials fouling failure, introduces and analyses the causes of aluminum-based sacrificial anodes fouling failure. In view of the current situation that there is no effective protection technology for fouling failure, this paper discusses its protection technologies in combination with the previous marine biological fouling control methods, which could provide reference for the research and control of sacrificial anode fouling failure.

KEY WORDS: biofouling; sacrificial anode; fouling failure; cathodic protection; microbiologically influenced corrosion; fouling control

收稿日期: 2020-07-27; 修订日期: 2020-08-26

Received: 2020-07-27; Revised: 2020-08-26

基金项目: 国家重点研发计划专项 (2016YFC0802301)

Fund: Special Project of National Key Research and Development Program of China (2016YFC0802301)

作者简介: 刘锦昆 (1967—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为海洋工程研究设计。

Biography: LIU Jin-kun (1967—), Male, Senior engineer, Research focus: ocean engineering research and design.

通讯作者: 刘宏芳 (1968—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料物理与化学、材料腐蚀与防护。

Corresponding author: LIU Hong-fang (1968—), Female, Ph. D, Professor, Research focus: materials physics and chemistry, materials corrosion and protection.

引文格式: 刘锦昆, 张天遂, 王俊强, 等. 铝基牺牲阳极材料污损失效概述[J]. 装备环境工程, 2021, 18(7): 052-061.

LIU Jin-kun, ZHANG Tian-sui, WANG Jun-qiang, et al. Summary of aluminum-based sacrificial anode materials fouling failure[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(7): 052-061.

随着我国海洋强国战略的不断推进,当前已有众多已经建成和正在建设的海上平台、海底管道、港口码头、跨海大桥等大型海洋基础设施。牺牲阳极是这些海洋基础设施经常采用的阴极保护方法^[1-3]。目前我国牺牲阳极具有庞大的市场需求,据统计,一座海上平台的牺牲阳极需求量将近 300 t,跨海大桥所用阳极的质量多达数千吨^[4]。此外,我国还是牺牲阳极出口大国,平均每年阳极出口量近万吨,获得产值巨大。当前发展成熟的牺牲阳极主要有纯镁及镁合金阳极、纯锌及锌合金阳极、铝合金阳极和铁合金阳极。相比于镁、锌和铁基阳极,铝基牺牲阳极由于其低密度、大电容量、长寿命、原料易得且制造工艺简单等优势,广泛应用于海洋环境下船舶和构筑物的阴极保护系统^[5]。

然而,铝合金牺牲阳极在实际应用中时常会出现阴极保护失效的情况^[6]。这种阴极保护失效是由于铝阳极电流效率大幅降低,从而不能有效保护碳钢基体的现象。对牺牲阳极系统而言,失效主要体现为两个方面:阳极严重的自腐蚀和阳极溶解抑制^[7-9]。这两者都会降低铝阳极保护电流效率,其中自腐蚀还会显著缩短阳极的使用寿命^[10]。目前关于提升铝基牺牲阳极电流效率的研究大部分集中在改善阳极材料本身的性能,如添加适量的有益元素,减少有害杂质元素,改善微观组织结构等^[11-15]。然而铝基牺牲阳极的保护效果不仅与材料本身有关,还与铝阳极的服役环境密切相关^[16]。

在实际工况条件下,存在多种使得铝基牺牲阳极保护失效的因素,其中海洋环境中的生物污损附着,是导致铝阳极阴极保护失效的重要原因之一^[17-18]。这种由生物污损导致牺牲阳极阴极保护失效的现象,被称为污损失效^[19]。海洋生物污损是一种由于海洋生物在人造构件上的附着与大量繁殖,从而严重影响构件性能的现象,其中海洋环境中的金属构件往往更容易受到污损生物的腐蚀破坏^[20]。根据污损生物的特性,海洋污损生物可分为 3 类:海洋微生物,如细菌、真菌及藻类;海洋软体生物,如海葵、海绵等;硬质海洋动物,如藤壶、牡蛎等。目前对于海洋污损生物所造成危害及其防护的研究大部分集中于船舰、管道和海上平台等设施^[18,21]。除此以外,还有一些调查和研究发现,生物污损会严重降低牺牲阳极材料的阴极保

护效率,尤其是海洋环境中大量使用的铝基牺牲阳极材料^[22-24]。目前关于生物污损造成牺牲阳极材料失效的实地调查和机理研究较为有限,但这部分的研究却十分重要。对于碳钢基体而言,污损生物主要通过促进腐蚀过程,从而导致碳钢材料的服役失效^[25]。但对于牺牲阳极而言,污损生物无论是促进腐蚀还是抑制腐蚀,均会对牺牲阳极的阴极保护系统造成不利影响。当牺牲阳极的自腐蚀被加剧时,其使用寿命将会大幅缩减^[26-27],而当阳极腐蚀被抑制时,阳极溶解受阻,导致阴极保护电流不能有效释放,其保护效率则会显著降低^[19],两者均会造成牺牲阳极保护效果的衰退,甚至丧失。此外,目前尚无清理牺牲阳极表面的污损生物的有效措施,而关于针对牺牲阳极的生物污损防护方法的研究几乎是空白。

文中针对海洋环境中广泛使用的铝基牺牲阳极材料,结合国内外以往海洋生物污损和铝基牺牲阳极服役情况的调查,综述了铝基牺牲阳极材料污损失效的形成原因和研究进展。在此基础上,探讨了其防护方法,为牺牲阳极污损失效的研究及控制提供参考。

1 海洋环境下铝基牺牲阳极污损失效的调查案例

实际调查研究发现,铝基牺牲阳极的污损失效大部分出现在海洋环境。国内外许多海洋平台等设施的阴极保护系统中出现了由于生物污损导致的牺牲阳极失效的现象^[28]。文中将结合实际调查中出现的案例,具体分析牺牲阳极失效的原因。

青岛海鸥浮码头 2015 年大修期间,研究人员在检修牺牲阳极时发现了一种奇怪的“阳极苞”现象^[22]。这种“阳极苞”是由于铝基牺牲阳极被海洋污损生物牢固包覆所形成的结果。调查发现,其中最外层为苔藓动物形成的硬壳,污损生物以棕色苔藓虫为主,硬壳之下存在大量白色膏状腐蚀产物,且牺牲阳极碳钢管骨架裸露。阳极苞的结构如图 1 所示。对“阳极苞”的微观结构和成分分析的结果发现,最外层硬壳为微孔絮状,其孔径为 1~3 μm ,可能是污损生物代谢作用形成的孔道,壳体由含有羰基、羟基、羧基的有机质构成。大量的白色腐蚀产物中,Al 和 O 的含量最高,此外还含有 S 和少量 Na、Cl 等元素。这种白色腐蚀

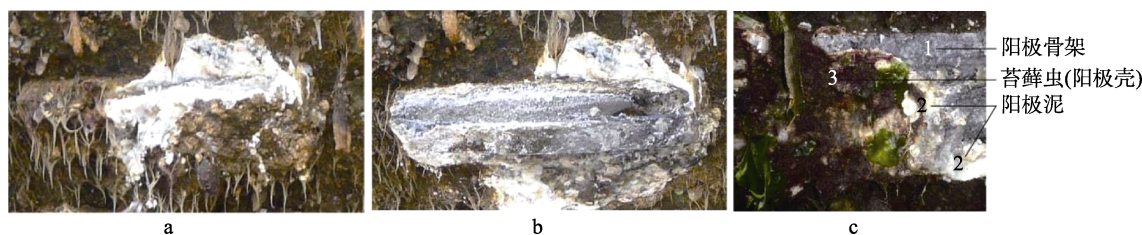


图 1 青岛海鸥浮码头“阳极苞”的外观和内部结构^[29]

Fig.1 Appearance and internal structure of "anode bract" of Qingdao seagull floating dock^[29]

产物所构成的阳极泥显示出明显的非晶体结构。该青岛码头的牺牲阳极阴极保护系统在服役的 5 a 期间, 阴极保护电位从最初的 $-1030 \sim -1010$ mV 降低到 $-760 \sim -660$ mV (vs. Ag/AgCl) [29]。

这种“阳极苞”的现象并非偶然, 在我国现除青岛海鸥浮码头外, 其他海域海上平台同样出现过大量类似的“阳极苞”现象。在南海涠洲油田 [30], 胜利油田渤海埕岛海上采油平台以及南海东方油气田中, 均发现了类似的现象, 且污损生物对该部分海域铝基牺牲阳极所造成的失效影响更大 [31]。在胜利油田埕岛油田平台中, 不少采油平台的水下部分(钢基体和牺牲阳极)表面遭受大量污损生物的覆盖, 其中污损生物最大附着厚度达到 20 cm。在南海涠洲油田, 仅投产运行 1 a 的采油平台, 水下结构表面已被污损生物严重附着 [32]。针对南海涠洲油田 W12-1 采油平台的污损生物调查结果显示, 遭受污损生物覆盖的牺牲阳极, 附着生物的缝隙间涌出白色腐蚀产物, 而该牺牲阳极已经不能有效释放保护电流。超声测厚仪对该采油平台的大量监测位点的检测结果显示, 大量附着的污损生物已经使得该平台牺牲阳极的阴极保护系统无法提供保护电流, 而与牺牲阳极相连的钢结构表面出现了腐蚀 [33]。牡蛎、藤壶、珍珠贝是该处附着生物的主要类型, 而清除牺牲阳极表面附着的污损生物, 并使阳极重新活化已经成为解决该问题的当务之急。在南海东方油气田, 采油平台钢桩上的牺牲阳极同样被大量污损生物牢固覆盖, 当附着微生物被剥离时, 内部的牺牲阳极仍为其原始形态 [34]。这意味着被覆盖的牺牲阳极几乎没有发挥任何阴极保护的作用。

在国内外的其他海上采油平台中, 牺牲阳极的污损失效现象同样广泛存在。R. G. J. Edyvean [35] 研究了北海海域的生物污损, 结果表明, 北海海域的生物污损对该地区的海洋平台及牺牲阳极系统构成很大的威胁。Ian K. Bartol [36] 的研究结果表明, 涨潮落潮会显著影响对牡蛎等污损生物对采油平台的附着。S. George [37] 的调查结果表明, 墨西哥北部石油钻井平台受到多种污损生物的严重影响。刚果某公司检测了非洲西海岸某采油平台的牺牲阳极系统, 结果发现, 原本设计使用寿命为 20 a 的铝基牺牲阳极, 仅仅使用 10 a 就出现了保护电流明显下降, 保护效果丧失的情况, 随后被迫增加牺牲阳极的使用量 [19]。此外, 铝基材料牺牲阳极也会影响一些海洋生物的生命活动。有研究发现, 海水中铝阳极溶出的铝离子会被某些贻贝生物吸收 [38], 这或许会使得一些污损生物选择性地吸附在铝基牺牲阳极表面。

2 铝基牺牲阳极污损失效原因分析

铝基牺牲阳极在海洋环境中受到生物污损的影响, 从而导致阴极保护失效的原因主要有两种: 海洋

污损生物直接促进了牺牲阳极的腐蚀; 污损生物的覆盖导致牺牲阳极溶解受阻, 不能有效释放保护电流。污损生物无论是促进腐蚀还是抑制腐蚀, 均会对牺牲阳极的阴极保护系统造成不利影响, 这两种因素最终均可导致牺牲阳极服役效果下降。

2.1 海洋微生物对牺牲阳极材料的腐蚀

牺牲阳极材料在海水中受到的微生物腐蚀 (Microbiologically influenced corrosion, MIC) 是导致其阴极保护失效的主要原因之一 [27]。微生物腐蚀是由微生物的自身生命活动及其代谢产物直接或间接地加速金属材料腐蚀过程的现象 [39-40]。海水中存在大量能够对金属材料产生腐蚀效果的微生物, 铝基牺牲阳极材料作为一种溶解活性较强的金属材料, 同样会受到多种微生物的影响。增加铝基牺牲阳极活化溶解的同时, 减少阳极的自腐蚀一直是改善阳极性能的重要方式 [41]。铝基牺牲阳极性能的下降, 往往与海洋环境中微生物促进的自腐蚀相关。其中硫酸盐还原菌 (Sulfate reducing bacteria, SRB) 是广泛存在于海水和海泥中的能引起金属严重腐蚀的一类厌氧细菌。目前关于 SRB 引起的腐蚀及其防护方法的研究还主要集中于碳钢 [42-43]。然而, SRB 不仅能够加剧碳钢的腐蚀, 还能对铝基牺牲阳极的腐蚀产生促进作用。目前关于硫酸还原菌对铝牺牲阳极腐蚀的影响仅有一些少量的报道。

Liu 等 [26] 研究了 Al-Zn-In-Mg-Ti 和 Al-Zn-In-Sn 两种铝基牺牲阳极在含有 SRB 海泥中的腐蚀行为, 结果表明, 铝基牺牲阳极表面附着了大量 SRB 及其代谢产物 (如图 2 所示), 铝阳极在含有 SRB 海泥中的腐蚀速率明显大于无菌海泥, 并伴随更严重的点蚀, 说明 SRB 对铝基牺牲阳极的腐蚀溶解起到了促进作用 [24]。此外, Liu 等 [44] 还研究发现, SRB 同样可以对其他牺牲阳极的腐蚀造成影响, 锌阳极在有 SRB 和无 SRB 的海泥中能够形成腐蚀原电池, 含菌海泥中的锌阳极为电偶对的阳极, 而无菌部分为电偶对的阴极。Song 等 [45] 研究了硫酸盐还原菌和海藻希瓦氏菌对牺牲阳极腐蚀的影响, 结果表明, 在两种细菌共存条件下, 希瓦氏菌能够消耗环境中的氧气, 为硫酸盐还原菌提供适宜的生存环境, 从而使得牺牲阳极的腐蚀速率加快。Guan 等 [46] 报道了 SRB 诱导的 Al-Zn-In-Cd 牺牲阳极铝合金和 5052 铝合金的腐蚀机理, 结论表明, SRB 能明显促进两种铝基材料在海水中的腐蚀, 但腐蚀机理不同。对于 Al-Zn-In-Cd 牺牲阳极铝合金, SRB 通过胞外电子传递的方式促进腐蚀的阴极过程, 从而加剧腐蚀, 且其腐蚀产物在 SRB 的作用下, 从 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 转变为 Al_2S_3 和 NaAlO_2 。5052 铝合金的腐蚀则是由于 SRB 代谢产物引起的阳极加速作用导致。

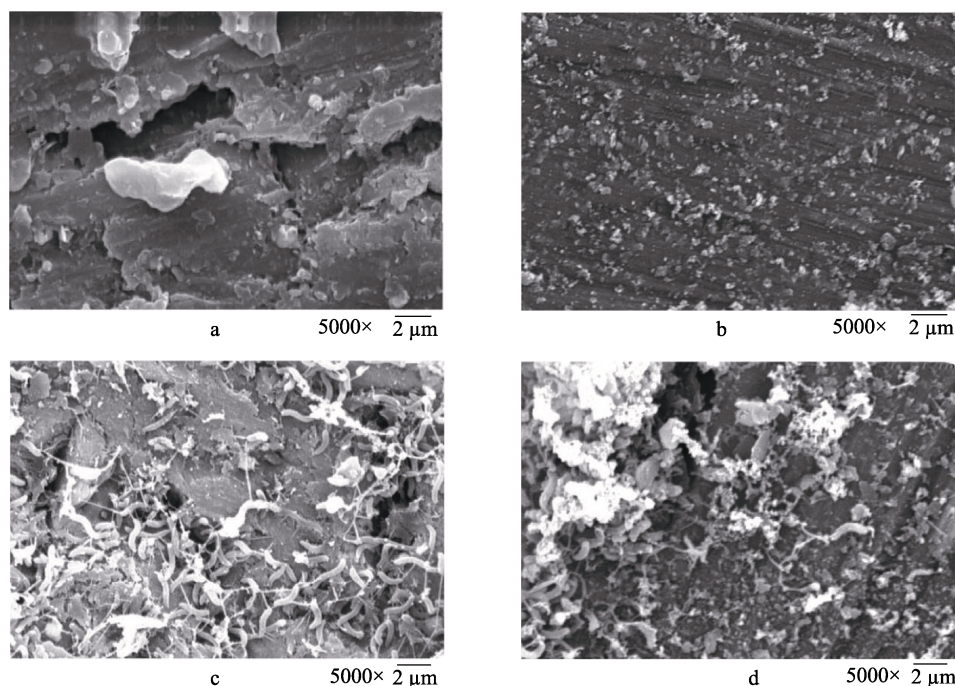


图 2 海泥中硫酸盐还原菌对铝基牺牲阳极的腐蚀形貌^[26]
Fig.2 Corrosion morphology of aluminum sacrificial anodes by sulfate reducing bacteria in sea mud^[26]

关于硫酸盐还原菌导致金属材料腐蚀机理的研究目前已比较成熟,相关的作用机理对铝基牺牲阳极同样适用。SRB 导致的腐蚀与其在金属表面形成的生物膜密切相关,一般认为微生物膜的形成经历以下阶段^[25]: 1) 无机离子的矿化作用与有机大分子的吸附在金属表面形成纳米级的吸附膜; 2) 环境中的微生物向材料表面移动并吸附; 3) 微生物在材料表面生长、繁殖、代谢,并形成早期生物膜; 4) 生物膜逐渐成熟稳定; 5) 随时间推移,细菌出现衰亡,部分生物膜脱落。

对于 SRB 而言,其生物膜下的腐蚀过程还具有自己的特点: 1) 作为厌氧菌,SRB 形成生物膜时,会代谢产生大量胞外聚合物 (EPS),有助于厌氧环境的形成,而且 EPS 能够络合溶解的金属离子,在增加生物膜致密性的同时,促进腐蚀的发生^[47]。2) 生物阴极理论 (Biocatalytic cathodic sulfate reduction, BCSR) 认为,生物膜下的 SRB 能够直接吸收阳极金属材料的电子,诱导并促进腐蚀发生^[48-50]。该理论认为,微生物腐蚀的阴极过程发生在 SRB 的细胞中,并解释了微生物为什么要腐蚀金属以及腐蚀的具体过程。该理论同样可以解释铝合金在存在 SRB 环境中的腐蚀行为。Chen 等^[51]研究了铝合金在海洋微生物作用下的腐蚀行为,结果显示,海水中的 SRB 能够破坏铝合金钝化膜,减小铝合金的钝化效果,加快以点蚀为主的腐蚀。Guan 认为 SRB 在铝合金表面能够改变金属材料与海水介质的界面特性,同时 SRB 参与电子传递过程并造成的阴极去极化效应,加剧了铝合金的腐蚀^[52] (如图 3 所示),相应的腐蚀过程可

表示如下:

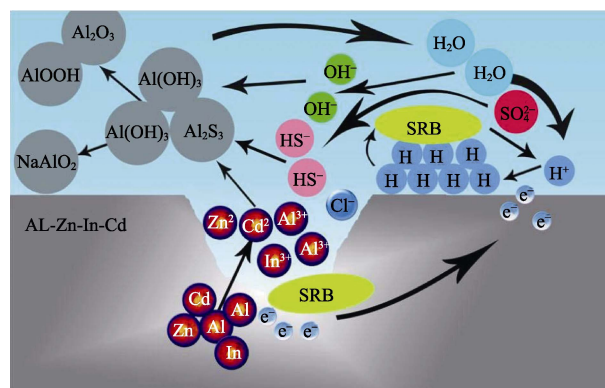
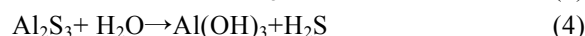
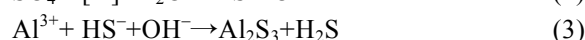


图 3 硫酸盐还原菌对铝基牺牲阳极材料腐蚀机理^[46]
Fig.3 Corrosion mechanism of SRB on sacrificial aluminum anode^[46]

根据以上分析和讨论可以看出,海水和海泥中的 SRB 能够促进牺牲阳极材料的腐蚀,这种由于海水细菌直接导致的牺牲阳极材料的腐蚀会缩短牺牲阳极的使用寿命,进而减小阴极保护效果。

2.2 海洋污损生物附着导致的牺牲阳极溶解抑制

尽管海水中存在能直接促进牺牲阳极材料腐蚀

的细菌,但海水还存在很多能够吸附在金属材料表面,对牺牲阳极的溶解产生抑制效果的污损生物^[53-54]。大量污损生物附着在铝基牺牲阳极表面,导致阳极的裸露面积显著减少,从而使得阴极保护电流不能有效释放,这是牺牲阳极材料阴极保护失效的另一个重要原因。

吸附在材料表面并抑制牺牲阳极溶解的污损生物不仅限于细菌等微生物,还包括大型海洋污损生物。在海洋的全浸区,铝基材料表面发现有大量牡蛎、苔藓虫、石灰虫和海藻等大量污损生物的吸附^[55]。污损生物在牺牲阳极表面的附着大致可以分为初期、发展、稳定3个阶段。污损生物层由初期的细菌形成的微生物膜逐步发展为含有多种大型污损生物的生物群落,相应的吸附厚度和致密程度也不断增加,牢固的污损生物吸附最终导致牺牲阳极材料的“窒息”。具体的污损生物群落形成描述如下^[56]:铝基牺牲阳极浸入海水中后,短时间内被大分子有机物等聚合物覆盖,形成最初的调节膜。随后海水中的细菌开始附着,附着的细菌在表面生长繁殖,进一步产生EPS等代谢产物,增加细菌和基体材料之间的粘附,并形成稳定的微生物膜,该过程是一个较长期的不可逆吸附。牺牲阳极表面存在的稳定细菌生物膜为大型污损生物的孢子和幼虫的吸附提供了基础。海洋藻类孢子和浮游生物幼虫依靠微生物膜提供的营养和粘附条件,在牺牲阳极表面不断生长发育,最终形成复杂的大型污损生物群落。在我国南部海域以及一些热带海域,

由于没有季节的变化,海水中的季节性优势物种种类单一,缺乏更替^[19],稳定的污损生物吸附层在牺牲阳极表面一旦形成,几乎不可能自然脱落。那么这种在阳极表面长期且致密吸附的污损生物就会导致“生物封闭滞流层”效应^[57]。铝基牺牲阳极表面由最初的金属/海水的敞开体系转变为最终的金属/生物层/海水的封闭或半封闭体系,扩散渗透成为离子传递的主要方式。局部封闭的环境对大型钢材基体而言,可能会造成氧浓差腐蚀,而对于尺寸较小的牺牲阳极材料,这种几乎全封闭的环境会极大地抑制金属阳极溶解的发生。此外,还有研究表明,一些海洋细菌所形成的早期微生物膜对铝基材料就已经有明显的溶解抑制作用^[58]。

根据以上分析,混合电位理论机理分析(如图4所示)可以很好地解释阳极溶解抑制对阴极保护系统的危害。在污损生物附着前,与牺牲阳极相连接的碳钢的耦合电位低,碳钢腐蚀电流密度与自腐蚀状态相比,也明显降低,说明此时碳钢处于良好的阴极保护状态。当牺牲阳极表面被污损生物附着后,由于污损生物的覆盖,导致铝阳极溶解反应的极化电阻增大,阳极溶解反应受阻。在腐蚀的阴极过程不变的情况下,铝基牺牲阳极的自腐蚀电位升高,进一步导致碳钢-铝阳极的耦合电位升高。此时碳钢所处的保护电位正移,耦合电位下的腐蚀电流密度上升,碳钢基体腐蚀速率加快,并逐渐接近自然状态下的腐蚀速率,牺牲阳极的阴极保护效果出现明显衰退。

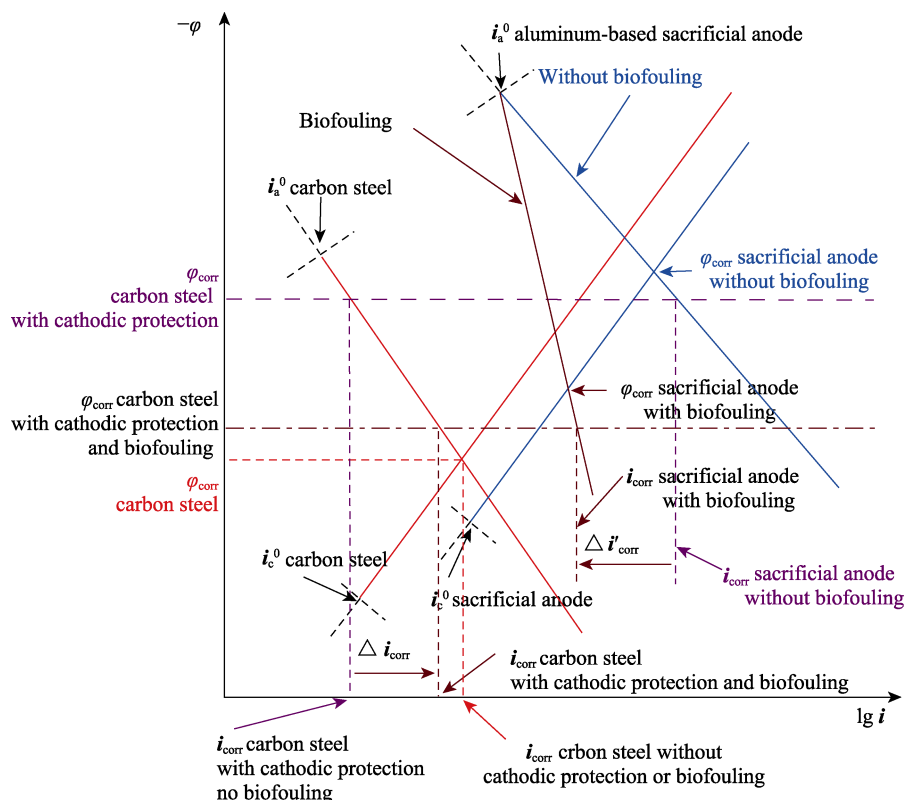


图4 混合电位理论解析铝基牺牲阳极材料污损失效机理

Fig.4 Analysis of fouling failure mechanism of aluminum-based sacrificial anode materials by mixed potential theory

3 铝基牺牲阳极材料污损失效的防护方法的探讨

目前关于铝基牺牲阳极材料污损失效的防护方法的研究工作非常有限。牺牲阳极材料由于其特殊的性质和用途,使得常规的生物污损防护方法对其并不适用^[59]。防止牺牲阳极污损失效的关键是防止污损生物在材料表面的吸附和生长繁殖,然而合适的防护方法必须达到两个方面的要求:有效阻止污损生物的附着;不能影响牺牲阳极的正常溶解和释放阴极保护电流。因此舰船和海洋平台钢桩管道等常用的涂层防护法以及超疏水表面处理对于铝基牺牲阳极并不适用^[60-63]。此外,牺牲阳极的服役环境往往是开放的海水环境,且吸附的污损生物层厚度远大于其腐蚀产物层或细菌微生物膜的厚度^[33,56],那么杀菌剂或许也不是污损失效的有效防护方法。因此探索有针对性的牺牲阳极污损失效的防护方法十分迫切,且具有一定的难度和挑战性。文中结合近年来一些生物污损防护法,讨论可用于牺牲阳极污损失效的防护措施。

在金属材料中添加抗菌元素是一种抑制微生物腐蚀和生物污损的常用方法。其中铜、银、锌是抗菌金属材料中最为常见的添加元素。许多研究表明,添加了铜或银元素的不锈钢或碳钢材料表现出优异的抗菌性能^[64-65]。然而对于铝基牺牲阳极,额外的元素添加必须非常慎重,因为铝基牺牲阳极材料中的微量元素会对阳极的溶解和放电性能造成明显的影响。铜元素虽然是一种被广泛认可的抗菌元素,但微量铜元素的添加会极大地破坏铝基牺牲阳极的溶解性能,降低阴极电流释放效果^[6]。相关研究表明,过量的Cu会使铝基牺牲阳极产生具有强附着力的腐蚀产物^[4],阻止铝阳极的进一步溶解,反而会加重阴极保护失效的情况。Manfred Köller等^[66]将银量子点与铂族元素(Pt、Pd、Ir)结合,制备了能够高效抗菌的牺牲阳极薄膜。Manfred Köller的研究表示,该牺牲阳极薄膜中的银量子点能够快速溶解并高效释放银离子,从而产生良好的抗菌和抗生物吸附的性能。然而由于需要用到贵金属元素,该方法在实际应用中或许面临成本极高的问题。

除添加抗菌元素外,电解防污技术也是一种适用于海洋环境下常用而有效的生物污损防护方法。通过电解海水在电解池的阳极上生成氯气,同时电解池的阴极生成氢氧化钠,氯气与氢氧化钠反应生成次氯酸钠,起到高效的杀菌除污效果。牺牲阳极附近的次氯酸钠浓度达到0.01 mg/L时,即可产生显著的抗生物污损效果^[67]。除化学防护方法外,磁场等物理因素在一定程度上可以对微生物的附着和对金属的腐蚀造成影响^[68]。在低频静磁场作用下,SRB等细菌的生命活动会受到抑制。弱磁场存在时,SRB等细菌的生长明显减慢,对金属的腐蚀作用减弱^[69]。因此,电解

防污和磁场抑制的方法对于牺牲阳极的污损失效的防护或许有一定的可行性。

4 结语

铝基牺牲阳极污损失效的现象在海洋环境下广泛存在,对钢材基体的服役造成了极大的安全隐患。目前关于铝阳极污损失效的调查已获得一些典型的案例,污损生物的种类和分布及其造成牺牲阳极失效原因的研究也取得了一定的成果。随着现代分子生物学技术和表征分析技术的不断发展^[70],牺牲阳极污损失效的成因将进一步被揭开。然而,实际应用中尚缺乏有效的污损失效防护措施,铝基牺牲阳极由于其独特性,使得相应的防护方法的研究面临一定的困难和挑战。对该领域的研究将进一步提升海洋设施的安全运行,有助于我国海洋强国战略的不断推进。

参考文献:

- [1] 刘学庆, 张经磊, 侯保荣. 海洋工程用铝基牺牲阳极发展概况[J]. 海洋科学, 2000, 24(8): 38-41.
LIU Xue-qing, ZHANG Jing-lei, HOU Bao-rong. Development of aluminum based sacrificial anode for marine project[J]. Marine sciences, 2000, 24(8): 38-41.
- [2] 张国庆, 钱思成, 张有慧, 等. Al-Zn-In 系铝合金牺牲阳极电化学性能研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(8): 1-6.
ZHANG Guo-qing, QIAN Si-cheng, ZHANG You-hui, et al. Electrochemical properties of Al-Zn-In aluminum alloy sacrificial anodes[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(8): 1-6.
- [3] ROSSI S, BONORA P L, PASINETTI R, et al. Laboratory and field characterization of a new sacrificial anode for cathodic protection of offshore structures[J]. Corrosion, 1998, 54(12): 1018-1025.
- [4] 孙明先, 马力, 张海兵, 等. 铝合金牺牲阳极材料的研究进展[J]. 装备环境工程, 2018, 15(3): 9-13.
SUN Ming-xian, MA Li, ZHANG Hai-bing, et al. Research progress in aluminum alloy sacrificial anode materials[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(3): 9-13.
- [5] 屈钧娥, 齐公台. 铝合金牺牲阳极材料研究现状[J]. 材料导报, 2001, 15(11): 24-26.
QU Jun-e, QI Gong-tai. Current status of research on aluminum alloy sacrificial anodes[J]. Materials review, 2001, 15(11): 24-26.
- [6] 刘晓军, 白荣国, 刘飞华, 等. 铝合金牺牲阳极失效分析[J]. 全面腐蚀控制, 2011, 25(5): 35-38.
LIU Xiao-jun, BAI Rong-guo, LIU Fei-hua, et al. Failure analysis on aluminum sacrificial anode[J]. Total corrosion control, 2011, 25(5): 35-38.

- [7] 王云伟, 边春华, 吕顺, 等. 核电厂海水系统牺牲阳极失效分析[J]. 全面腐蚀控制, 2016, 30(12): 24-27.
WANG Yun-wei, BIAN Chun-hua, LV Shun, et al. Failure analysis of sacrificial anode in nuclear power[J]. Total corrosion control, 2016, 30(12): 24-27.
- [8] 刘斌. 晶界偏析对铝合金牺牲阳极电化学性能及溶解行为的影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.
LIU Bin. Effects of grain boundary segregation on electrochemical properties and dissolution behavior of sacrificial anodes of Aluminum alloys[D]. Wuhan: Huazhong University of science and Technology, 2006.
- [9] 朱元良, 赵艳娜, 齐公台, 等. 热处理对铝合金牺牲阳极电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1300-1305.
ZHU Yuan-liang, ZHAO Yan-na, QI Gong-tai, et al. Effect of heat treatment on electrochemical performance of aluminium alloy sacrificial anode[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2006, 16(7): 1300-1305.
- [10] 赵婷婷, 冉伟, 齐公台. 铝合金牺牲阳极电流效率的损耗分析[J]. 材料保护, 2007, 40(4): 58-60.
ZHAO Ting-ting, RAN Wei, QI Gong-tai. Analysis of loss in current efficiency of aluminum alloy sacrificial anode in aqueous sodium chloride[J]. Materials protection, 2007, 40(4): 58-60.
- [11] 廖海星, 齐公台, 喻克雄. 铝合金牺牲阳极电流效率损耗的微观分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 325-327.
LIAO Hai-xing, QI Gong-Tai, YU Ke-xiong. A microscopical analysis for current efficiency of aluminum alloy sacrificial anode[J]. Corrosion science and protection technology, 2004, 16(5): 325-327.
- [12] 翟秀静, 符岩, 郎晓珍, 等. 添加元素对铝基牺牲阳极的影响[J]. 有色金属, 2006, 58(1): 42-45.
ZHAI Xiu-jing, FU Yan, LANG Xiao-zhen, et al. Effect of rare earth elements on aluminum alloy sacrificial anode[J]. Nonferrous metals, 2006, 58(1): 42-45.
- [13] 张盈盈, 齐公台. 稀土金属固溶处理对铝阳极组织和性能的影响[J]. 金属功能材料, 2005, 12(2): 25-29.
ZHANG Ying-ying, QI Gong-tai. Study on property of aluminum anode containing Re in KOH solution[J]. Metallic functional materials, 2005, 12(2): 25-29.
- [14] 赵婷婷. 锆、硅对 Al-Zn-In 系阳极性能和溶解行为的影响[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
ZHAO Ting-ting. Effects of zirconium and silicon on the properties and dissolution behavior of Al-Zn-In anodes[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [15] Pourgharibshahi M, Lambert P. The role of indium in the activation of aluminum alloy galvanic anodes[J]. Materials and corrosion. 2016, 67: 857-866.
- [16] 王芷芳, 徐连军. 牺牲阳极应用需要重视的若干问题[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(5): 388-391.
WANG Zhi-fang, XU Lian-jun. Several issues in application of sacrificial anode cathodic protection[J]. Corrosion and protection, 2011, 32(5): 388-391.
- [17] 董硕, 白秀琴, 袁成清. 海洋平台污损生物诱导腐蚀分析及其研究进展[J]. 材料保护, 2018, 51(21): 116-124.
DONG Shuo, BAI Xiu-qin, YUAN Cheng-qing. Analysis of induced corrosion by fouling organisms on offshore platform and its research progress[J]. Materials protection, 2018, 51(21): 116-124.
- [18] 郑纪勇. 海洋生物污损与材料腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(2): 171-176.
ZHANG Ji-yong. Influence of marine biofouling on corrosion behaviour[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2010, 30(2): 171-176.
- [19] 孙彩霞. 模拟污损生物附着对 Zn 阳极腐蚀性能影响的研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2014.
SUN Cai-xia. Study on the influence of simulated fouling attachment on Zn anodic corrosion properties[D]. Yantai: Yantai University, 2014.
- [20] 马士德, 李伟华, 孙虎元, 等. 海洋腐蚀的生物控制[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(3): 5-7.
MA Shi-de, LI Wei-hua, SUN Hu-yuan, et al. The biological control of ocean corrosion[J]. Total corrosion control, 2006, 20 (3): 5-7.
- [21] 陈广利. 浅滩浮式生产储油轮(FPSO)海生物的防治措施[J]. 城市建设理论研究, 2013(1): 1-2.
CHEN Guang-li. The prevention and control measures of floating production and storage oiler (FPSO)[J]. Chengshi jianshe lilun yan jiu, 2013(1): 1-2.
- [22] 马士德, 刘欣, 段继周, 等. Al 牺牲阳极生物污损"阳极苞"的解析[C]// 2015 中国涂料工业协会防腐涂料分会年会暨第四届中国涂料技术创新高峰论坛论文集. 重庆, 2015.
MA Shi-de, LIU Xin, DUAN Ji-zhou, et al. Analysis of Al sacrificial anode biological fouling on "anode bract"[C]// 2015 Annual meeting of anti-corrosion coatings branch of China coating industry association and the 4th China coating technology innovation summit forum. Chongqing: [s. n.], 2015.
- [23] 黄燕滨, 刘学斌, 丁华东, 等. 海洋环境 Al-Zn-In-Mg-Ti 牺牲阳极腐蚀防护研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 46-48.
HUANG Yan-bin, LIU Xue-bin, DING Hua-dong, et al. Research on corrosion protection of Al-Zn-In-Mg-Ti sacrificial anode materials in sea environment[J]. Equipment environmental engineering, 2010, 7(5): 46-48.
- [24] 刘奉令. 海泥中硫酸盐还原菌对铝、铝牺牲阳极材料的腐蚀影响研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
LIU Feng-ling. Effect of sulphate reducing bacteria on corrosion of Zn, Al sacrificial anode materials in marine sediment[D]. Chongqing: Chongqing University, 2010.
- [25] 刘宏伟, 徐大可, 吴亚楠, 等. 微生物生物膜下的钢铁

- 材料腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(5): 409-418.
- LIU Hong-wei, XU Da-ke, WU Ya-nan, et al. Research progress in corrosion of steels induced by sulfate reducing bacteria[J]. Corrosion science and protection technology, 2015, 27(5): 409-418.
- [26] LIU F, ZHANG J, SUN C, et al. The corrosion of two aluminium sacrificial anode alloys in SRB-containing sea mud[J]. Corrosion science, 2014, 83: 375-381.
- [27] 宋秀霞, 张杰, 杨东方, 等. 海水微生物对 Zn-Al-Cd 牺牲阳极腐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2013(1): 58-63.
- SONG Xiu-xia, ZHANG Jie, YANG Dong-fang, et al. Effects of microorganism on corrosion of Zn-Al-Cd sacrificial anode in natural seawater[J]. Journal of materials engineering, 2013(1): 58-63.
- [28] LIN H, WANG J, LIU W, et al. Fouling community characteristics in subtropical coastal waters of the southwestern East China Sea[J]. Acta oceanologica sinica, 2017, 36(10): 70-78.
- [29] 马士德, 张杰, 段继周, 等. Al 基牺牲阳极的生物污损——“阳极苞”的解析[J]. 海洋科学, 2018, 42(10): 16-22.
- MA Shi-de, ZHANG Jie, DUAN Ji-zhou, et al. Biofouling of Al based sacrificial anode——analysis of “anode bract”[J]. Marine science, 2018, 42(10): 16-22.
- [30] 姚平, 鲍祺, 赵霞, 等. 中国南海涠洲油田 W114A 平台服役 15 年的水下钢结构腐蚀防护调查[J]. 海洋科学, 2011, 35(1): 54-58.
- YAO Ping, BAO Qi, ZHAO Xia, et al. Corrosion and protection of the W114 offshore platform after a 15-year service in Weizhou oil field of the South China[J]. Marine sciences, 2011, 35(1): 54-58.
- [31] 路国章, 孙宁松, 孙虎元, 等. 我国浅海石油平台腐蚀调查[C]// 腐蚀与控制: 第三届海峡两岸材料腐蚀与防护研讨会论文集. 青岛, 2002.
- LU Guo-zhang, SUN Ning-song, SUN Hu-yuan, et al. Corrosion investigation of Offshore oil platforms in China[C]// Corrosion and control: Proceedings of the 3rd cross-strait conference on material corrosion and protection. Qingdao: [s. n.], 2002.
- [32] 马士德, 段继周, 李伟华, 等. 南海西部涠洲油田 W12-1 平台水下钢结构腐蚀与防护特检研究报告[C]// 第三届中国国际腐蚀控制大会论文集. 长垣, 2005.
- MA Shi-de, DUAN Ji-zhou, LI Wei-hua, et al. The Steel Construction Corrosion and Protection Research Papers: Weizhou Oilfield Platform W12-1 underwater South China Sea and Western Region[C]// The 3rd China International Corrosion Control Conference. Changyuan: [s. n.], 2005.
- [33] 马士德, 段继周, 李伟华, 等. 南海油田 W12-1 平台水下钢结构腐蚀与防护检测情况讨论[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(2): 26-28.
- MA Shi-de, DUAN Ji-zhou, LI Wei-hua, et al. The steel construction corrosion and protection research papers: Weizhou oil-field platform W12-1 underwater South China Sea[J]. Total corrosion control, 2006, 20(2): 26-28.
- [34] 姚平, 鲍祺, 王洪仁, 等. 中国南海东方气田海上平台水下钢结构腐蚀与防护研究[J]. 全面腐蚀控制, 2010, 24(1): 8-14.
- YAO Ping, BAO Qi, WANG Hong-ren, et al. The survey of corrosion and protection of dongfang platform in China South Sea[J]. Total corrosion control, 2010, 24(1): 8-14.
- [35] EDYVEAN R G J. Biodeterioration problems of North Sea oil and gas production—A review[J]. International biodeterioration, 1987, 23(4): 199-231.
- [36] BARTOL I K, MANN R, LUCKENBACH M. Growth and mortality of oysters (*Crassostrea virginica*) on constructed intertidal reefs: effects of tidal height and substrate level[J]. Journal of experimental marine biology and ecology, 1999, 237(2): 157-184.
- [37] LEWBEL G S, HOWARD R L, GALLAWAY B.J. Zonation of dominant fouling organisms on northern gulf of Mexico petroleum platforms[J]. Marine environmental research, 1987, 21(12): 199-224.
- [38] MAO A, MAHAUT M L, PINEAU S, et al. Assessment of sacrificial anode impact by aluminum accumulation in mussel *Mytilus edulis*: A large-scale laboratory test[J]. Marine pollution bulletin, 2011, 62(12): 2707-2713.
- [39] VIDELA H A, SWORDS C, EDYVEAN R G J. Features of SRB-induced corrosion of carbon steel in marine environments[C]// Symposium on marine corrosion in tropical environments. Orlando, Florida: ASTM special technical publication, 2000.
- [40] WANG H, JU L K, CASTANEDA H, et al. Corrosion of carbon steel C1010 in the presence of iron oxidizing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Corrosion science, 2014, 89(DEC): 250-257.
- [41] SAERI M R, KEYVANI A. Optimization of manganese and magnesium contents in as-cast aluminum-zinc-indium alloy as sacrificial anode[J]. Journal of materials science & technology, 2011, 27(9): 785-792.
- [42] 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.
- [43] WANG J, HOU B, XIANG J, et al. The performance and mechanism of bifunctional biocide sodium pyrrhione against sulfate reducing bacteria in X80 carbon steel corrosion[J]. Corrosion science, 2019, 150: 296-308.
- [44] 刘奉令, 张胜涛, 张杰, 等. 海泥中 SRB 对纯锌阳极腐蚀行为的影响[J]. 材料研究学报, 2010, 24(4): 77-84.
- LIU Feng-ling, ZHANG Sheng-tao, ZHANG Jie, et al. Effects of SRB on corrosion of pure zinc anode in marine sediment[J]. Chinese journal of materials research, 2010,

- 24(4): 77-84.
- [45] 宋秀霞. 硫酸还原菌和海藻希瓦氏细菌对锌牺牲阳极材料的腐蚀影响研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2012.
SONG Xiu-xia. Effect of *Sulphate* reducing bacteria and *Shewanella* algae on corrosion of zinc sacrificial anode material[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2012.
- [46] 管方, 段继周, 翟晓凡, 等. 硫酸盐还原菌诱导的两种铝合金腐蚀机制研究[C]// 第十届全国腐蚀大会摘要集. 南昌, 2019.
GUAN Fang, DUAN Ji-zhou, ZHAI Xiao-fan, et al. Study on corrosion mechanism of two aluminum alloys induced by sulfate reducing bacteria[C]// The 10th National Corrosion Conference. Nanchang: [s. n.], 2019.
- [47] SUN C, XU J, WANG F. Interaction of sulfate-reducing bacteria and carbon steel Q235 in biofilm[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2011, 50(22): 12797-12806.
- [48] 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.
- [49] LI Y, XU D, CHEN C, et al. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review[J]. *Journal of materials science & technology*, 2018, 34(10): 1713-1718.
- [50] XU D, GU T. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. *International biodeterioration & biodegradation*, 2014, 91: 74-81.
- [51] 陈海燕, 李霞, 张雪云, 等. 铝合金在海洋微生物 SRB 作用下的腐蚀行为[J]. *中国有色金属学报*, 2015(4): 1080-1085.
CHEN Hai-yan, LI Xia, ZHANG Xue-yun, et al. Corrosion behavior of aluminum alloy under marine microbe SRB[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2015(4): 1080-1085.
- [52] GUAN F, ZHAI X, DUAN J, et al. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 316: 171-179.
- [53] 黄桂桥. 铝合金在海洋环境中的腐蚀研究(I)——海水潮汐区 16 年暴露试验总结[J]. *腐蚀与防护*, 2002, 23(2): 20-22-25.
HUANG Gui-qiao. Corrosion of aluminium alloys in marine environment (I)—A summary of 16 years exposure testing in seawater full immersion zone[J]. *Corrosion and protection*, 2002, 23(4): 20-22-25.
- [54] 田俊杰, 刘刚, 曲政. 石油平台海生物污损的防治方法[J]. *腐蚀与防护*, 2003, 24(10): 450-451.
TIAN Jun-jie, LIU Gang, QU Zhen. Control of organism fouling in offshore oil platforms[J]. *Corrosion & protection*, 2003, 24(10): 450-451.
- [55] 黄桂桥. 铝合金在海洋环境中的腐蚀研究(II)——海水全浸区 16 年暴露试验总结[J]. *腐蚀与防护*, 2002, 23(2): 47-50.
HUANG Gui-qiao. Corrosion of aluminium alloys in marine environment (II)—A summary of 16 years exposure testing in seawater full immersion zone[J]. *Corrosion and protection*, 2002, 23(2): 47-50.
- [56] 许凤玲, 刘升发, 侯保荣. 海洋生物污损研究进展[J]. *海洋湖沼通报*, 2008(1): 146-152.
XU Feng-lin, LIU Sheng-fa, HOU Bao-rong. Marine fouling and the protection[J]. *Transactions of oceanology and limnology*, 2008(1): 146-152.
- [57] 马士德. 金属/海水界面两个主要过程的关系[J]. *海洋湖沼通报*, 1979(2): 87-91.
MA Shi-de. Relationship between two major processes at the metal/seawater interface[J]. *Transactions of oceanology and limnology*, 1979(2): 87-91.
- [58] 杜向前, 段继周, 张杰, 等. 天然海水微生物膜对 5083 铝合金腐蚀行为的影响[C]// 中国海洋湖沼学会第十次会员代表大会暨 2012 海洋腐蚀与生物污损学术研讨会论文集. 青岛, 2012.
DU Xiang-qian, DUAN Ji-zhou, ZHANG Jie, et al. Effect of natural seawater biofilm on corrosion behavior of 5083 Aluminum alloy[C]// Proceedings of the 10th member representative conference of china marine limnology & 2012 marine corrosion and biological fouling symposium. Qingdao: [s. n.], 2012.
- [59] SELIM M S, SHENASHEN M A, EL-SAFETY S A. Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings[J]. *Progress in materials science*, 2017, 87: 1-32.
- [60] GENZER J, EFIMENKO K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: A review[J]. *Biofouling*, 2006, 22(5): 339-360.
- [61] HE T, JAŃCZEWSKI D, JANA S, et al. Efficient and robust coatings using poly (2-methyl-2-oxazoline) and its copolymers for marine and bacterial fouling prevention[J]. *Journal of polymer science part A: Polymer chemistry*, 2016, 54(2): 275-283.
- [62] INDRANI B. Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms[J]. *Advanced materials*, 2011, 23(6): 690-718.
- [63] 高青阳, 赵锐, 王焕焕, 等. Al-Mg-Ga 牺牲阳极的电化学性能研究[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(3): 29-34.
GAO Qing-yang, ZHAO Rui, WANG Huan-huan, et al. Electrochemical properties of Al-Mg-Ga sacrificial anode[J]. *Equipment environmental engineering*, 2018, 15(3): 29-34.
- [64] HONG I T, KOO C H. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS

- 304 stainless steel[J]. Materials science and engineering: A, 2005, 393(1/2): 213-222.
- [65] DAN Z G, NI H, XU B F, et al. Microstructure and antibacterial properties of AISI 420 stainless steel implanted by copper ions[J]. Thin solid films, 2005, 492(1-2): 93-100.
- [66] BELLOVA M R P, KHARE S M J Y M C, SENGSTOCK C, et al. Antibacterial activity of microstructured sacrificial anode thin films by combination of silver with platinum group elements (platinum, palladium, indium)[J]. Materials science & engineering, 2017, 74(1): 536-541.
- [67] 逯艳英, 吴建华, 孙明先, 等. 海洋生物污损的防治——电解防污技术的新进展[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(12): 530-534.
- LU Yan-ying, WU Jian-hua, SUN Ming-xian, et al. Prevention of ocean halobios fouling—development of electrolytic anti-fouling technology[J]. Corrosion & protection, 2001, 22(12): 530-534.
- [68] LIU H, GU T, ZHANG G, et al. The effect of magnetic field on biomineralization and corrosion behavior of carbon steel induced by iron-oxidizing bacteria[J]. Corrosion science, 2016, 102: 93-102.
- [69] ZHENG B, LI K, LIU H, GU T. Effects of magnetic fields on microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2014, 53(1): 48-54.
- [70] SUFLITA J M, AKTAS D F, OLDHAM A L, et al. Molecular tools to track bacteria responsible for fuel deterioration and microbiologically influenced corrosion[J]. Biofouling, 2012, 28(9-10): 1003-1010.