

# SRB 对 X100 钢在鹰潭土壤模拟 溶液中腐蚀行为的影响

Effect of SRB on Corrosion Behavior of X100  
Steel in Simulated Solution of Yingtan Soil

胥聪敏,杨东平,张灵芝,史立强,李辉辉  
(西安石油大学 材料科学与工程学院 材料加工工程  
重点实验室,西安 710065)

XU Cong-min, YANG Dong-ping, ZHANG Ling-zhi, SHI Li-qiang, LI Hui-hui  
(Key Laboratory of Materials Processing Engineering, School  
of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou  
University, Xi'an 710065, China)

**摘要:** 采用失重法、线性极化曲线和阻抗谱电化学技术,结合扫描电子显微镜和能谱分析仪研究了 X100 钢在有/无 SRB 的鹰潭土壤模拟溶液中的腐蚀行为。结果表明:X100 钢在无菌与有菌时的腐蚀速率随时间延长均为:减小→增大→减小,腐蚀速率有菌时小于无菌,SRB 的存在减缓了 X100 钢的腐蚀;腐蚀速率的控制主要由腐蚀产物膜的均匀性与致密性决定,无菌介质中,腐蚀产物膜不致密、不均匀,保护性较差,在有菌介质中,钢表面形成致密均匀的结合膜,致密的膜对传质有一定的阻碍作用,从而减轻了 X100 钢的腐蚀;无菌时腐蚀产物主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ , 有菌时腐蚀产物为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$ 。

**关键词:** 鹰潭土壤;X100 钢;SRB;腐蚀行为

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.06.012

**中图分类号:** TG172.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)06-0071-08

**Abstract:** The corrosion behavior of X100 steel was studied in simulated solution of Yingtan soil with and without sulfate-reducing bacteria (SRB) by means of mass-loss measurement, linear polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, combined with scanning electron microscopy (SEM) and spectroscopy analyzer (EDS). The results show that the corrosion rate with and without SRB with time is: decrease→increase→decrease, the corrosion rate with SRB is less than without SRB, SRB inhibit the corrosion of X100 steel; Corrosion rate is controlled by uniformity and compactness of corrosion product films, Corrosion product film is loose, uneven and less protective in the solution without SRB. In the solution with SRB, however, a compact and homogeneous bonding film is formed on the steel surface, which could suppress the mass transfer so that to mitigate the steel corrosion. Corrosion products are  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  in the solution without SRB, while corrosion products are  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeS}$  in the solution with SRB.

**Key words:** Yingtan soil; X100 steel; SRB; corrosion behavior

微生物腐蚀 (Microbiologically Influenced Corrosion, MIC) 是指微生物生命活动直接或间接地促进了腐蚀过程所引起的金属破坏作用,在土壤、机械、油田、海水和电力等各个领域的设备中都有发现<sup>[1-3]</sup>,每年在工业中由微生物腐蚀造成的经济损失约为 300~500 亿美元<sup>[4-6]</sup>。在石油工业中,引起地下管线腐蚀的重要原因之一就是微生物腐蚀,而根据大量的样品分析表明,剥离涂层下管线钢的微生物腐蚀多与硫酸

盐还原菌 (SRB) 有关<sup>[7-9]</sup>,SRB 新陈代谢产生具有强腐蚀性、毒性和再活化性的硫化物,能够导致严重的腐蚀问题<sup>[10]</sup>,同时新陈代谢形成生物膜,其主要成分包括水、铁硫化物以及胞外高聚物 (EPS)<sup>[11,12]</sup>,EPS 是生物膜黏附在各种物质上的媒介,同时促进细菌获得营养物质维持其生长代谢<sup>[13]</sup>。微生物膜的完整均匀程度能够改变金属的表面性能,进而促进或抑制腐蚀敏感性<sup>[14,15]</sup>。目前对于 X70, X80 钢在酸性、近中性土

壤模拟溶液及土壤浸出液中的微生物腐蚀的研究工作比较多,如刘彤等<sup>[16]</sup>研究表明,在含 SRB 的介质中,钢表面形成对传质有一定阻碍作用的致密的生物膜,减轻 X70 钢的腐蚀。吴堂清等<sup>[17]</sup>的研究表明,在酸性土壤浸出液中 SRB 形成的微生物膜在前期对 X80 钢腐蚀起到抑制作用,后期微生物代谢产物促进管线钢的腐蚀。

迄今为止,关于硫酸盐还原菌腐蚀的报道大多是关于海洋、工业循环冷却水、油田等环境<sup>[18-21]</sup>,而对于一些特殊的土壤环境中,硫酸盐还原菌对腐蚀影响的研究较少。我国高腐蚀性土壤特征明显,东南地区以鹰潭土壤为酸性土壤的典型代表,其土壤导电率低、pH 值低(3~6)、氧含量低,此外土壤中的含水量和 CO<sub>2</sub> 含量较高<sup>[22-24]</sup>。X100 钢作为超前储备用钢,具有更高强度、耐压和低经济成本等优点,研究主要关注土壤物理和化学因素对金属腐蚀的影响,但对于酸性土壤中微生物腐蚀特征研究却没有。本工作拟对 X100 钢在鹰潭土壤中微生物腐蚀进行电化学、表面分析技术表征,详细地研究了鹰潭土壤中硫酸盐还原菌对 X100 钢腐蚀行为的影响,具有重要的研究意义。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 试样制备

实验材料为 X100 管线钢,其化学成分(质量分数/%)为 C 0.04, Si 0.20, Mn 1.50, P 0.011, S 0.003, Mo 0.02, Fe 余量,室温力学性能为:抗拉强度 850MPa,屈服强度为 752MPa,屈强比为 0.89,伸长率为 24%。试样直接取自直缝焊管,通过线切割加工成 50mm×25mm×2mm 的片状和 11mm×11mm×3mm 的正方形试样。正方形试样用于电化学测量,片状试样用于失重实验和腐蚀形貌观察。

### 1.2 实验溶液

选取我国典型的东南酸性土壤——鹰潭土壤环境为模拟研究介质,根据鹰潭土壤的主要理化数据配制的模拟溶液成分为:CaCl<sub>2</sub>:0.222g/L, NaCl:0.936g/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:0.284g/L, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O:0.394g/L, KNO<sub>3</sub>:0.596g/L, NaHCO<sub>3</sub>:0.302g/L,溶液 pH 值为 4。实验溶液均用分析纯 CaCl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, KNO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> 及去离子水配得。

实验所用硫酸盐还原菌菌种是通过富集培养的方式从某炼油厂的循环冷却水系统中分离出来的。使用修正的 Postgate'C 培养基对水样中 SRB 进行富集培养,培养基成分为:0.5g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 2.0g/L

Mg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1g/L CaCl<sub>2</sub>, 0.5g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.0g/L NH<sub>4</sub>Cl, 3.5g/L 乳酸钠, 1.0g/L 酵母膏。用 1mol/L NaOH 调节 pH 值为 7.2±0.2。实验前将培养后的 SRB 菌种在 30℃ 恒温箱中进行活化。接菌时将 50mL 细菌培养液接种到 950mL 的土壤模拟溶液中。

### 1.3 电化学测量

电化学采用 EG&G 公司的 PARSTAT 2273 电化学测试系统,实验采用三电极体系,工作电极为 X100 钢,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),石墨为辅助电极,对腐蚀了不同时间的 X100 钢进行极化曲线的测量,动电位极化曲线的扫描速率为 1mV/s,依据 Tafel 曲线外推法比较自腐蚀电流密度  $i_{corr}$ ,观察期变化规律;交流阻抗谱测试所用频率范围为 5mHz~100kHz,激励信号为 10mV 的正弦波,测量结果用 Zsimpwin 数据处理软件进行曲线拟合和处理。

### 1.4 腐蚀形貌观察与失重实验

X100 钢试样腐蚀到一定时间后取出,对无菌溶液中的试样进行如下处理:用乙醇脱水,干燥;对含 SRB 溶液中的试样进行如下处理:将附着有生物膜的试片先在 4%(质量分数)戊二醛溶液(用无菌水配制)中固定 15min,然后分别用 25%, 50%, 75% 和 100% 的乙醇溶液进行逐级脱水 15min,干燥。用 JSM-6390A 扫描电镜观察表面形貌,并进行腐蚀产物的电子能谱(EDS)分析。用毛刷将试样表面坚实的腐蚀产物刮去,但要注意避免损伤试样金属基体,然后用除锈液(500mL 盐酸+500mL 去离子水+3.5g 六次甲基四胺)进行彻底除锈,用无水酒精清洗吹干后放置在干燥器中充分干燥,用电子分析天平称量,计算损失的质量及腐蚀速率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 腐蚀速率的测定

图 1 为 X100 钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间后的平均腐蚀速率。由图 1 可知,X100 钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡 35, 60d 后无菌和有菌的平均腐蚀速率分别为:0.2149, 0.1453mm·a<sup>-1</sup> 和 0.1201, 0.1137mm·a<sup>-1</sup>,根据 NACE RP-0775-91 标准可知,无菌情况下属于严重腐蚀,有菌情况下属于中度腐蚀。无菌与有菌时从 35d 到 60d 平均腐蚀速率均减小。同时发现,X100 管线钢在无菌溶液中的平均腐蚀速率要大于有菌溶液中的平均腐蚀速率,说明 SRB 的存在抑制了腐蚀。

### 2.2 电化学分析

图 2(a),(b)为 X100 钢在无菌和有菌的鹰潭土壤

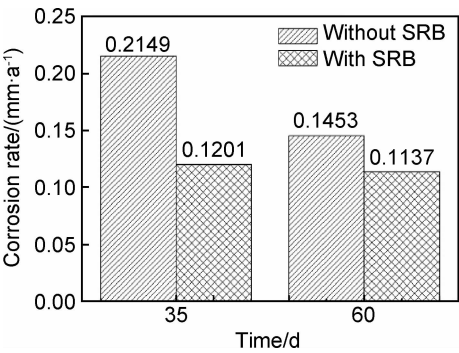


图 1 X100 钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间后的平均腐蚀速率

Fig. 1 Average corrosion rates for X100 steel in simulated solution of Yingtan soil after different exposure time

模拟溶液中浸泡不同时间后的动电位极化曲线图。表 1 为 X100 钢在无菌和有菌的鹰潭土壤模拟溶液中不同浸泡时间下的极化曲线拟合结果。从图 2 可以看出,在无菌与有菌下都不存在钝化区,说明在整个实验

过程中,X100 钢在无菌与有菌的鹰潭土壤模拟溶液中一直处于活化状态,没有钝态出现。从表 1 可看出,自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  在无菌情况下是先减小后增大,有菌时一直减小,说明 X100 钢的腐蚀倾向在无菌溶液中为随时间延长先增大后减小,在有菌溶液中时为一直增大,但两者的腐蚀倾向总体都是在增加。自腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  在无菌和有菌溶液中均为先迅速减小后缓慢增大再缓慢减小,由 Farady 第二定律可知,腐蚀电流密度与腐蚀速率之间成正比,这说明 X100 钢的腐蚀速率在无菌与有菌溶液中随时间延长的变化趋势均为:迅速减小→缓慢增大→缓慢减小,但两者整体趋势都是腐蚀速率趋于减小。同时对比无菌溶液与有菌溶液的自腐蚀电流密度发现,无菌溶液的自腐蚀电流密度均大于有菌溶液,即 X100 管线钢在无菌溶液中的腐蚀速率高于在有菌溶液,这说明 SRB 代谢活动所产生的生物膜影响了 X100 管线钢电极表面的腐蚀过程,生物膜的存在对腐蚀有一定的抑制作用。

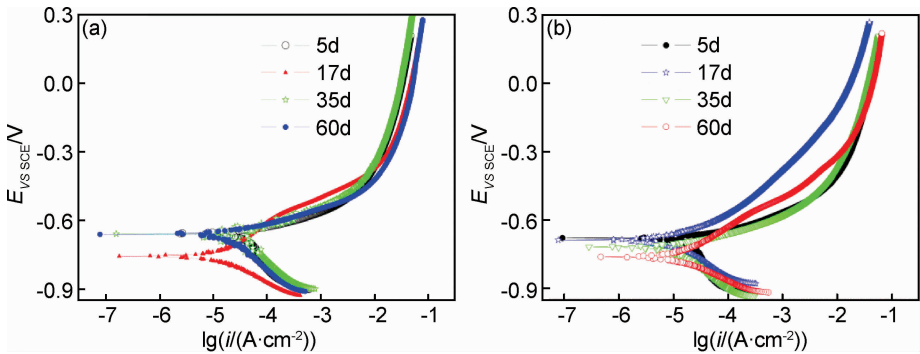


图 2 X100 钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间后的极化曲线 (a) 无菌;(b) 有菌

Fig. 2 Polarization curves for X100 steel in simulated solution of Yingtan soil after different exposure time (a) without SRB;(b) with SRB

表 1 X100 钢在无菌与含 SRB 的鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间后的极化曲线拟合结果

Exposure time/d	Without SRB		With SRB	
	$i_{\text{corr}}/$	$E_{\text{corr}}/$	$i_{\text{corr}}/$	$E_{\text{corr}}/$
	$(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	mV	$(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	mV
5	83.23	-656.643	37.20	-679.233
17	14.39	-756.042	10.16	-688.331
35	23.19	-677.275	16.90	-718.795
60	20.11	-658.919	14.16	-762.913

为进一步监测腐蚀过程中不同腐蚀时间后各式样表面腐蚀产物的变化情况,进行了交流阻抗测试。图 3 为 X100 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中的电化学阻抗图谱。实验结果采用图 4 所示不同的等效电路进行

拟合,采用 Zsimpwin 软件进行数据拟合得到的各等效电路参数如表 2 和表 3 所示。其中, $R_s$  为模拟溶液电阻, $Q_{\text{dl}}$ 代表双电层电容的常相位元件, $R_t$  为电荷转移电阻, $Q_f$  为腐蚀产物膜或生物膜电容, $R_f$  为腐蚀产物膜或生物膜电阻, $n_f$  表示电容指数, $n_{\text{dl}}$  表示双电层电容指数, $L$  为电感。从图 3 的 Nyquist 图可以看出,测出的曲线偏离半圆的轨迹,存在“弥散效应”,弥散效应反映出了电极界面双电层偏离理想电容的性质,即把电极界面双电层简单地等效成一个纯电容是不准确的<sup>[25]</sup>,本研究均采用常相位元件  $Q$  代替电容元件。

如图 3 所示,在无菌环境中阻抗谱表现为一个时间常数,表明 X100 钢电极的腐蚀行为主要由电极表面电极反应过程决定,随时间变化阻抗半径先增大后减小再增大,表明管线钢的腐蚀速率先减小后增大再减小,17d 和 60d 时等效电路如图 4(a)所示。在 5d 和

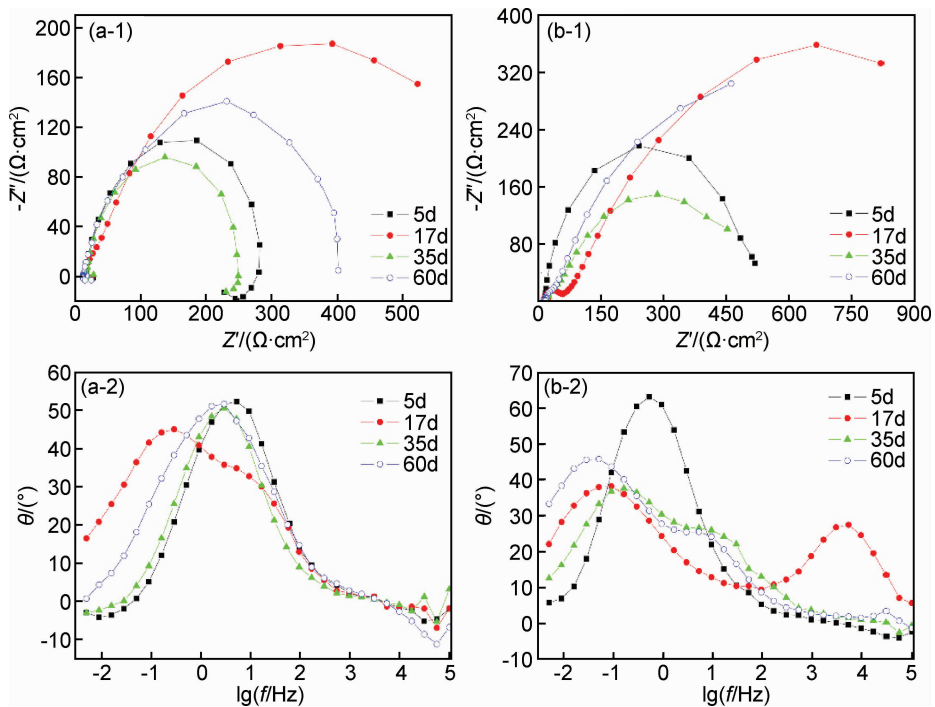


图 3 X100 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间后的电化学阻抗图谱 1-Nyquist 图;2-频率相位角图  
(a) 无菌; (b) 有菌

Fig. 3 EIS of X100 steel in simulated solution of Yingtan soil after different exposure time 1-Nyquist plots; 2-frequency and phase angle plots  
(a) without SRB; (b) with SRB

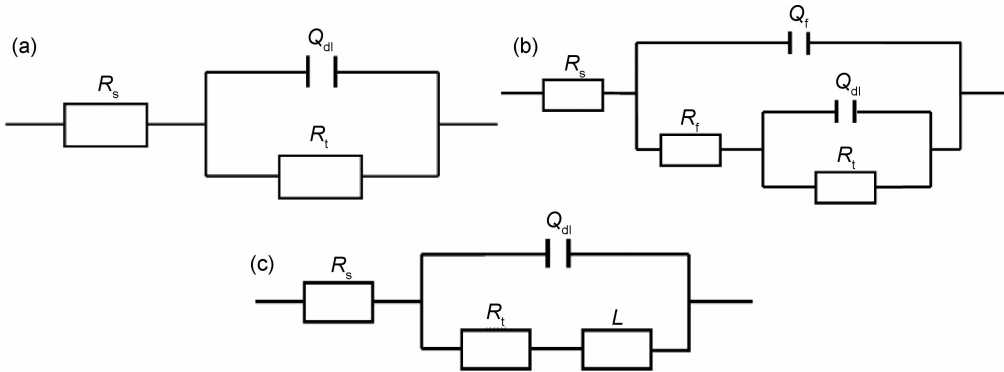


图 4 X100 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间下的等效电路图  
(a) 有菌(5d), 无菌(17, 60d); (b) 有菌(17, 35, 60d); (c) 无菌(5, 35d)

Fig. 4 Equivalent circuit of X100 steel in simulated solution of Yingtan soil after different exposure time  
(a) with SRB(5d); without SRB(17, 60d); (b) with SRB(17, 35, 60d); (c) without SRB(5, 35d)

表 2 X100 管线钢在无菌鹰潭土壤模拟溶液中  
浸泡不同时间后的 EIS 拟合结果

Table 2 Fitted results of EIS for X100 steel in without SRB simulated solution of Yingtan soil after different exposure time

Time/d	$R_s/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_{dl}/$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_t/$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$L/$ ( $\text{H} \cdot \text{cm}^2$ )
5	17.02	0.0009097	0.883	272.4	11230
17	13.71	0.005393	0.6365	681.7	—
35	18.05	0.001413	0.8783	237.9	31350
60	13.92	0.001962	0.8166	397.3	—

35d 时,电极表现出感抗,等效电路如图 4(c)所示。有菌环境中,在浸泡初期(5d)X100 钢的阻抗谱只有一个时间常数,表现为一个高频容抗弧的频谱特征,等效电路如图 4(a)所示。中后期(17,35,60d)表现为两个时间常数,表现为一个高频容抗弧和一个中低频容抗弧的双容抗弧特征,表明 X100 钢表面附着有微生物膜,腐蚀在微生物膜和钢表面同时发生,等效电路如图 4(b)所示。阻抗半径也先增大后减小再增大,说明管线钢的腐蚀速率先减小后增大再减小。

表 3 X100 管线钢在含 SRB 的鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同天数后的 EIS 拟合结果

Table 3	Fitted results of EIS for X100 steel in with SRB simulated solution of Yingtan soil after different exposure time						
Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_i/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_i$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{dl}$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
5	15.49	—	—	—	0.003788	0.9085	508.2
17	18.20	0.0000112	0.8410	41.44	0.005122	0.5664	1674.0
35	18.51	0.0013900	0.7551	45.73	0.006278	0.7011	464.5
60	15.22	0.0034280	0.7090	43.99	0.011510	0.7234	939.9

表 2 为无菌时阻抗数据拟合结果,可以看出溶液电阻  $R_s$  在  $13 \sim 18 \Omega \cdot \text{cm}^2$  范围内变化,变化很小,表明腐蚀过程基本稳定。 $R_s$  是  $R_t$  的  $10 \sim 25$  倍,因此  $R_t$  的变化是判断腐蚀快慢的主要因素。不同阶段  $R_t$  值分别为  $272.4, 681.7, 237.9, 397.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_t$  变化趋势为增大→减小→增大。 $R_t$  越大,腐蚀速率越小,因此 X100 钢的腐蚀速率随时间的变化趋势为:减小→增大→减小,这与试样表面生成的腐蚀产物膜的完整性和致密性有关。

表 3 为有菌时阻抗数据拟合结果,可以看出  $R_s$  在  $15 \sim 19 \Omega \cdot \text{cm}^2$  范围内变化,变化很小,表明腐蚀过程基本稳定。不同阶段  $R_t$  值分别为  $508.2, 1674.0, 464.5, 939.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $R_t$  变化趋势为增大→减小→增大。因此 X100 钢在有菌溶液中的腐蚀速率随时间延长的变化趋势为:减小→增大→减小,这与试样表面的腐蚀产物膜、微生物膜的完整性和致密性有关。

从表 2,3 可以看出,有菌溶液中的  $R_t$  值要大于无

菌溶液中的  $R_t$  值,因此 X100 管线钢在无菌溶液中的腐蚀速率高于在有菌溶液中,这说明 SRB 代谢活动所产生的生物膜影响了 X100 管线钢电极表面的腐蚀过程,生物膜的存在对钢的侵蚀具有保护作用。以上分析与极化曲线的分析结果是一致的。

2.3 腐蚀形貌观察及腐蚀机理分析

图 5,6 为 X100 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡不同时间的 SEM 形貌。无菌环境中从图 5(a)~(d)可以看出,5d 时布满了较为致密的竹叶状腐蚀产物,表面还有少许团簇状腐蚀产物。17d 时腐蚀产物变得更为致密,外层团簇状腐蚀产物增多。35d 时腐蚀产物分层明显,内层腐蚀产物更为致密,但存在裂纹,外层腐蚀产物继续增多且形状多为片状,片状腐蚀产物表面存在颗粒状腐蚀产物。60d 时外层腐蚀产物部分已脱落,裸露出内层致密但存在裂纹的腐蚀产物。可以看出,腐蚀产物的致密性与完整性的变化与腐蚀速率的变化基本相对应。

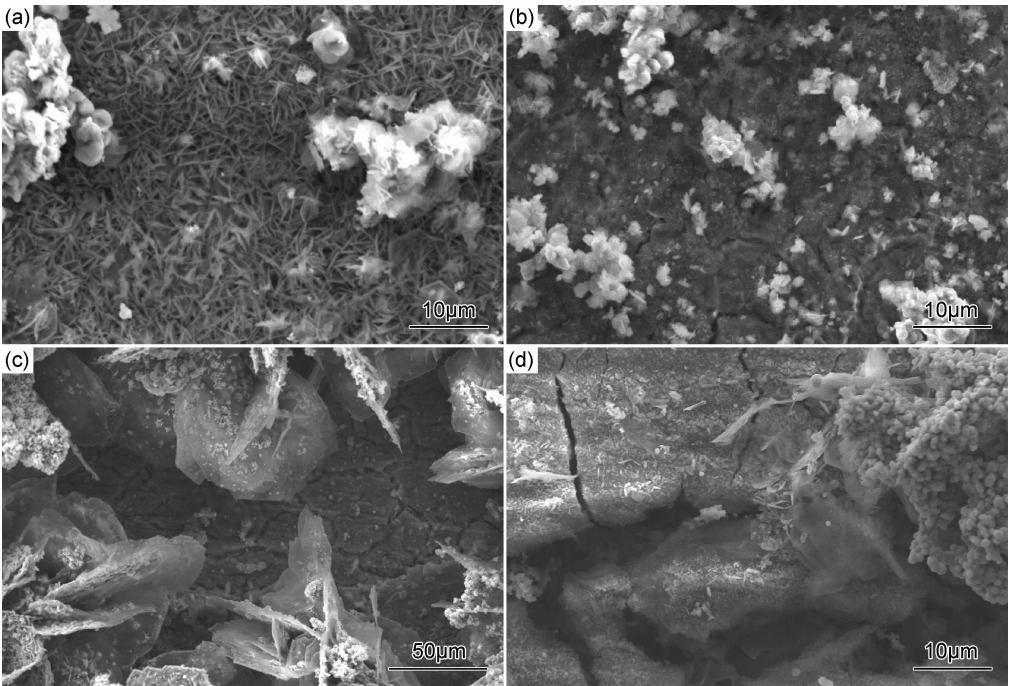


图 5 X100 管线钢在鹰潭无菌土壤模拟溶液中浸泡不同时间的 SEM 形貌  
(a)5d;(b)17d;(c)35d;(d)60d  
Fig. 5 SEM morphologies of X100 steel in simulated solution of Yingtan soil without SRB after different days exposure  
(a)5d;(b)17d;(c)35d;(d)60d

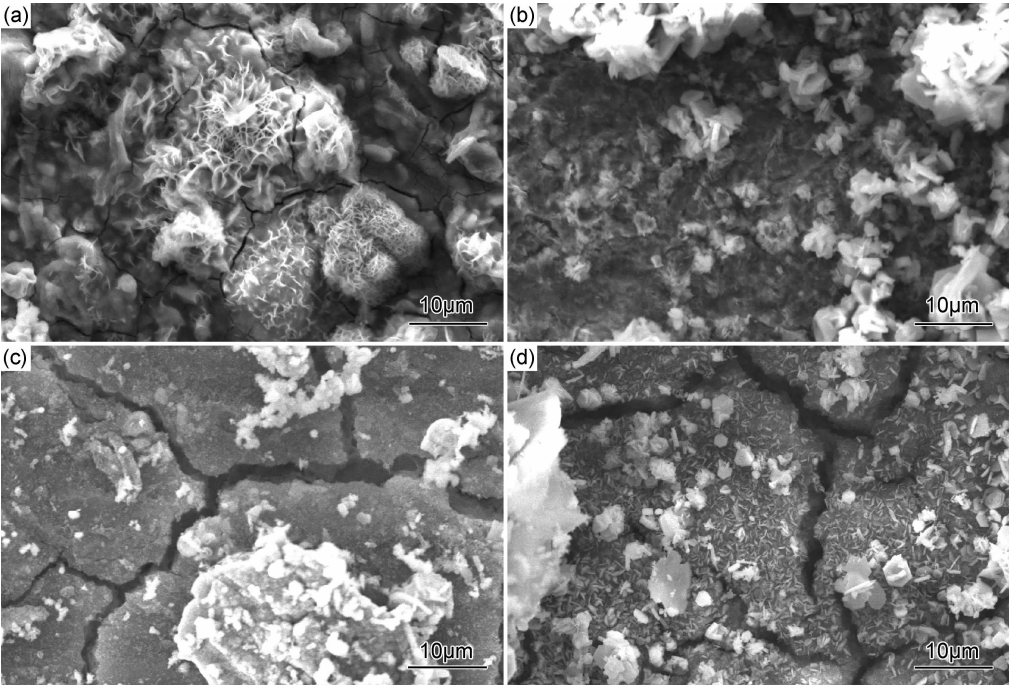


图 6 X100 管线钢在鹰潭有菌土壤模拟溶液中浸泡不同时间的 SEM 形貌  
(a)5d;(b)17d;(c)35d;(d)60d

Fig. 6 SEM morphologies of X100 steel in simulated solution of Yingtan soil with SRB after different days exposure  
(a)5d;(b)17d;(c)35d;(d)60d

有菌环境中从图 6(a)~(d)可以看出,5d 时表面形成了一层致密的微生物膜,17d 时微生物膜上夹杂有团簇状的腐蚀产物,可看成是致密性更好的一种结合膜,35d 时曝露出带有裂纹的内层腐蚀产物,局部位置还存在结瘤状腐蚀产物,60d 时内层腐蚀产物表面布满大量条状和片状腐蚀产物,相比 35d 时更致密。可以看出,腐蚀产物的致密性与完整性的变化与腐蚀速率的变化也基本相对应。

腐蚀速率的控制主要由腐蚀产物膜的均匀、致密性决定,在有菌时腐蚀产物膜是微生物代谢产生的一系列物质组成的微生物膜与腐蚀产物一起结合成的结

合膜,其相比无菌时生成的腐蚀产物膜更致密,能够更好地抑制腐蚀,因此无菌时的腐蚀速率要大于有菌时的腐蚀速率,SRB 抑制了 X100 钢的腐蚀。

图 7,8 为 60d 时的腐蚀产物 EDS 和 XRD 分析图,通过对 X100 钢在鹰潭土壤模拟溶液中腐蚀 60d 所得腐蚀产物进行能谱分析知,无菌时腐蚀产物中含有较高质量分数的 O(21.84%)和 Fe(78.16%),通过 XRD 分析知该腐蚀产物主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeO}$  (OH);含 SRB 时腐蚀产物中含有较多的 O, S, Fe 和 Cr 元素,其中 S 的含量远高于管线钢中的硫含量,且通过 XRD 分析可知,该腐蚀产物主要为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$ 。

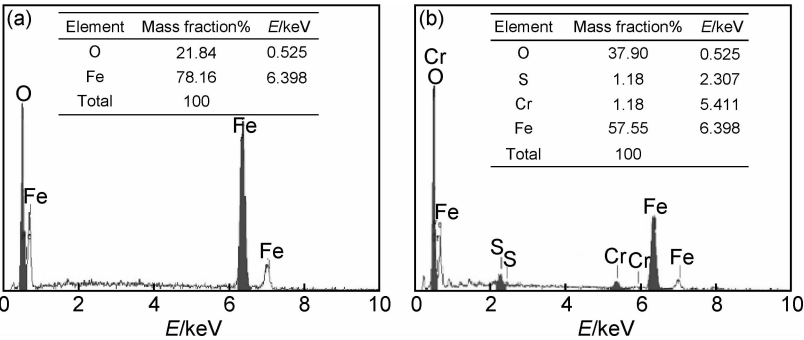


图 7 X100 钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡 60d 后的 EDS 分析  
(a) 无菌;(b) 有菌

Fig. 7 EDS analysis of X100 steel in simulated solution of Yingtan soil after 60 days exposure  
(a) without SRB;(b) with SRB



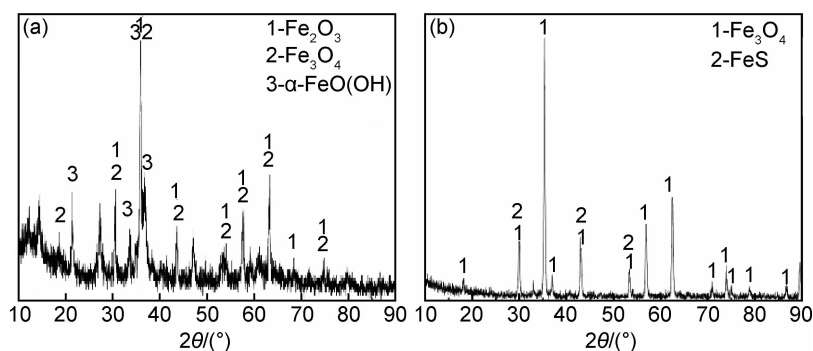


图 8 X100 钢在鹰潭土壤模拟溶液中浸泡 60d 后的 XRD 分析 (a) 无菌; (b) 有菌

Fig. 8 XRD analysis of X100 steel in simulated solution of Yingtan soil after 60 days exposure (a) without SRB; (b) with SRB

### 3 结论

(1) 腐蚀速率的控制主要由腐蚀产物膜的均匀性与致密性决定, 无菌介质中, X100 钢表面生成的腐蚀产物膜不致密、不均匀, 保护性较差, 在有菌介质中, 钢表面形成致密均匀的结合膜, 致密的膜对传质有一定的阻碍作用, 腐蚀速率有菌时小于无菌, SRB 的存在减缓了 X100 钢的腐蚀; 无菌时腐蚀产物主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ , 有菌时腐蚀产物为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}$ 。

(2) X100 钢在无菌与有菌时的腐蚀速率随时间延长的变化趋势均为: 减小  $\rightarrow$  增大  $\rightarrow$  减小, 这与试样表面的腐蚀产物膜、微生物膜的完整性和致密性有关; 腐蚀倾向在无菌溶液中为随时间延长先增大后减小, 有菌时为一直增大。

#### 参考文献

- [1] PETER A V. Understanding microbially influenced corrosion as biofilm-mediated changes in surface chemistry[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1999, 10(3): 369–372.
- [2] 段东霞, 刘光洲, 王军, 等. 杀菌剂对混合型腐蚀微生物的杀灭效果研究[J]. *腐蚀与防护*, 2006, 27(2): 63–65.  
DUAN Dong-xia, LIU Guang-zhou, WANG Jun, et al. The effect of biocides on mix cultured MIC bacteria[J]. *Corrosion & Protection*, 2006, 27(2): 63–65.
- [3] YUAN S J, PEHKONEN S O. AFM study of microbial colonization and its deleterious effect on 304 stainless steel by pseudomonas NCIMB 2021 and desulfovibrio desulfuricans in simulated seawater [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(6): 1372–1385.
- [4] WALSH D, POPE D, DANFORD M. The effect of microstructure on biologically influenced corrosion[J]. *JOM*, 1993, 45(9): 22–30.
- [5] 赵莉. 冷却水中微生物腐蚀及其控制研究[D]. 上海: 上海电力学院, 2011.  
ZHAO Li. Research microbial corrosion and its control in cooling water[D]. Shanghai: Shanghai University of Electric Power, 2011.
- [6] 凌云, 陈志刚. 材料的微生物腐蚀研究与进展[J]. *江苏理工大学学报*, 2000, 21(1): 53–56.  
LING Yun, CHEN Zhi-gang. Research and progress of microbial corrosion of materials[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology*, 2000, 21(1): 53–56.
- [7] HECTOR A V, LIZ K H. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future[J]. *International Microbiology*, 2005, 8(3): 169–180.
- [8] 许立铭, 董泽华, 罗逸, 等. 硫酸盐还原菌对碳钢腐蚀的影响研究[J]. *华中理工大学学报*, 1996, 24(4): 78–81.  
XU Li-ming, DONG Ze-hua, LUO Yi, et al. The influence of sulfate reducing bacteria on the corrosion of carbon steel[J]. *Huazhong University of Technology*, 1996, 24(4): 78–81.
- [9] 武素茹, 段继周, 赵晓栋, 等. 碳钢在富集硫酸盐还原菌海水中的腐蚀行为研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2007, 19(4): 247–250.  
WU Su-ru, DUAN Ji-zhou, ZHAO Xiao-dong, et al. Corrosion of carbon steel in sulfate-reducing bacteria enriched seawaters[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2007, 19(4): 247–250.
- [10] WAN Y, ZHANG D, LIU H Q, et al. Influence of sulphate-reducing bacteria on environmental parameters and marine corrosion behavior of Q235 steel in aerobic conditions[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(5): 1528–1534.
- [11] SOUAD B, MOHAMED A L, SAMIR H. Effect of biofilm on naval steel corrosion in natural seawater[J]. *J Solid State Electrochem*, 2011, 15(3): 525–537.
- [12] 刘宏芳, 刘涛, 郑碧娟, 等. EPS 活性对 13Cr 铜钝化膜点蚀敏感性的影响[J]. *华中科技大学学报*, 2009, 37(7): 122–125.  
LIU Hong-fang, LIU Tao, ZHENG Bi-juan, et al. Influence of EPS's activity on 13Cr stainless steel's pitting sensitivity[J]. *Huazhong University of Science and Technology*, 2009, 37(7): 122–125.
- [13] BEECH I B, ZINKEVITCH V, TAPPER R, et al. Study of the interaction of sulphate-reducing bacteria exopolymers with iron using X-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ionization mass spectrometry[J]. *J Microbiol Methods*, 1999, 36(1/2): 3–10.
- [14] 樊友军, 皮振邦, 华萍, 等. 微生物腐蚀的作用机制与研究方法现状[J]. *材料保护*, 2001, 34(5): 28–30.

- FAN You-jun, PI Zhen-bang, HUA Ping, et al. Microbial corrosion and its research methods[J]. *Materials Protect*, 2001, 34(5): 28—30.
- [15] 梅鹏, 刘涛, 吴堂清, 等. 红壤浸出液中 X100 管线钢微生物腐蚀特征[J]. *全面腐蚀控制*, 2013, 27(6): 23—25.
- MEI Peng, LIU Tao, WU Tang-qing, et al. Character of microbio-logically induced corrosion of X100 pipeline steel in red soil extract solution[J]. *Total Corrosion Control*, 2013, 27(6): 23—25.
- [16] 刘彤, 张艳飞, 陈旭, 等. SRB 对 X70 钢在土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(2): 112—118.
- LIU Tong, ZHANG Yan-fei, CHEN Xu, et al. Effect of SRB on corrosion behavior of X70 steel in a simulated soil solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2014, 34(2): 112—118.
- [17] 吴堂清, 丁万成, 曾德春, 等. 酸性土壤浸出液中 X80 钢微生物腐蚀研究: (I) 电化学分析[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(4): 346—352.
- WU Tang-qing, DING Wan-cheng, ZENG De-chun, et al. Microbiolol-gically induced corrosion of X80 steel pipeline steel in an acid soil solution: (I) electrochemical analysis[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2014, 34(4): 346—352.
- [18] FLORIAN M, BRENDA L. A technical review of electrochemical techniques applied to microbiologically influenced corrosion[J]. *Corrosion Science*, 1991, 32(3): 247—272.
- [19] SUN C, XU F J, WANG H, et al. Effect of sulfate reducing bacteria on corrosion of stainless steel 1Cr18Ni9Ti in soils containing chloride ions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(1—2): 330—336.
- [20] SUN Cheng, XU Jin, WANG Fu-hui. Interaction of sulfate-reducing bacteria and carbon steel Q235 in biofilm[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(22): 12791—12806.
- [21] 赵晓栋, 吴鹏, 姜江, 等. 硫酸盐还原菌对海泥中 Q235 钢腐蚀界面的影响[J]. *材料研究学报*, 2007, 21(3): 230—234.
- ZHAO Xiao-dong, WU Peng, JIANG Jiang, et al. Study of effect of sulfate-reducing bacteria on corrosion interface between Q235 steel and sea mud[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2007, 21(3): 230—234.
- [22] 陈永强, 俞劲炎. 不同利用方式下红壤内在性质的演[J]. *土壤通报*, 2004, 35(2): 149—151.
- CHEN Yong-qiang, YU Jin-yan. The evolution of red soil under different ways of using inner nature[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(2): 149—151.
- [23] 梅华生, 王长朋, 张帷, 等. 电化学充氢对 X80 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中应力腐蚀行为的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2013, 33(5): 388—394.
- MEI Hua-sheng, WANG Chang-peng, ZHANG Wei, et al. Effect of hydrogen charging on stress corrosion cracking of X80 pipeling steel in simulated Yingtan soil solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2013, 33(5): 388—394.
- [24] 刘智勇, 王长朋, 杜翠薇, 等. 外加电位对 X80 管线钢在鹰潭土壤模拟溶液中应力腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2011, 47(11): 1434—1439.
- LIU Zhi-yong, WANG Chang-peng, DU Cui-wei, et al. Effect of applied potentials on stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated Yingtan soil solution[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(11): 1434—1439.
- [25] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. *Introduction of Electrochemical Impedance Spectroscopy* [M]. Beijing: Science Press, 2002.

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划项目(2013JK0895); 陕西省重点学科专项资金资助项目(ys37020203)

收稿日期: 2014-09-10; 修订日期: 2015-03-19

通讯作者: 胥聪敏(1977—), 女, 博士, 副教授, 主要从事材料腐蚀及防护方面的研究, 联系地址: 陕西省西安市雁塔区电子二路 18 号西安石油大学材料科学与工程学院(710065), E-mail: cmxu@xsyu.edu.cn