

# 海洋污损生物的附着对 Q235 碳钢 表面阴极保护钙质沉积层 形成的影响

Effect of Marine Fouling Organisms Adhesion on  
Formation of Calcareous Deposits Formed by Cathodic  
Protection on Surface of Q235 Carbon Steel

李晓龙<sup>1,2</sup>, 张 杰<sup>1</sup>, 张 鑫<sup>1,2</sup>, 汪江伟<sup>1</sup>, 徐会会<sup>1,2</sup>, 段继周<sup>1</sup>, 侯保荣<sup>1</sup>

(1 中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室,  
山东 青岛 266071; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

LI Xiao-long<sup>1,2</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>1,2</sup>, WANG Jiang-wei<sup>1</sup>,  
XU Hui-hui<sup>1,2</sup>, DUAN Ji-zhou<sup>1</sup>, HOU Bao-rong<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling,  
Institute of Oceanology, Chinese Academy of sciences, Qingdao 266071,  
Shandong, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences,  
Beijing 100049, China)

**摘要:** 采用全浸实验模拟实际海洋环境中污损生物的附着对阴极保护钙质沉积层形成的影响。采用扫描电子显微镜 (SEM)、电子能谱 (EDS)、电化学交流阻抗 (EIS)、失重法以及荧光显微镜观察等方法分析腐蚀形貌、钙质沉积层成分、腐蚀动力学以及污损生物附着情况。结果表明: 污损生物附着后所形成的钙质沉积层试样, 电化学阻抗模值大于裸钢试样, 但小于无污损生物附着所形成的钙质沉积层, 这表明污损生物附着能够抑制钙质沉积层的形成, 使形成的钙质沉积层保护性能下降。同一试样 Ca/Mg 比随着实验周期的增加逐渐减小, 说明大型的污损生物对钙质沉积层形成的抑制作用更强。结合失重实验可知大型污损生物的附着会抑制局部腐蚀。

**关键词:** 生物污损; Q235 碳钢; 阴极保护; 钙质沉积层; 腐蚀

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.001264

**中图分类号:** TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)06-0088-07

**Abstract:** The effect of fouling organisms adhesion on the formation of calcareous deposits in the ocean environment was simulated by immersion test. The corrosion morphologies, the calcareous deposits composition, the corrosion kinetics of Q235 steel and fouling organisms adhesion were investigated by the methods of SEM, EDS, EIS, mass loss method and fluorescence microscope observation. The results show that the electrochemical impedance modulus value and capacitive reactance arc of the samples of forming calcareous deposits after fouling organisms adhesion are greater than the bare steel samples, but it is less than the samples of forming calcareous deposits without fouling organisms adhesion. The results show that fouling organisms adhesion can inhibit the formation of calcareous deposits and cause calcareous deposits to protect metal performance degradation. The Ca/Mg ratio of same sample gradually decreases with the increase of experimental periods, and this shows that the ability of large fouling organisms to inhibit the formation of calcareous deposits is stronger. Mass loss experiments show that large fouling organisms can inhibit local corrosion.

**Key words:** biofouling; Q235 carbon steel; cathodic protection; calcareous deposit; corrosion

海洋是一个复杂的环境体系, 存在大量海洋微生物以及大型生物, 这些生物在金属结构物表面附着进

一步增加了金属材料发生局部腐蚀和点蚀的风险, 严重影响着金属结构物的使用寿命及安全, 同时也造成

了严重的经济损失<sup>[1-2]</sup>。生物污损作为一个科学问题引起关注已经超过 60 年了,自从这个问题提出以来,它就一直是从事海洋领域相关工作的学者、专家非常关注的一个问题,它对海洋工程、钢桩桥梁等造成严重的危害<sup>[3]</sup>。作为海洋环境中较为普遍的问题,生物污损的发生以及污损生物的种类也受环境和季节的变化影响<sup>[4]</sup>。不同种类的污损生物对金属构筑物的影响也就不同,诸多学者已经从多方面研究生物污损,例如,不同海域污损生物的种类以及随季节的变化,生物污损对不同金属腐蚀行为的影响,污损生物的防治方法等等,而把生物污损与阴极保护之间的相互影响研究少之甚少<sup>[5]</sup>。

作为保护金属构筑物,阻止金属发生腐蚀的有效方法之一,阴极保护已经在全世界范围内被广泛应用<sup>[6-7]</sup>。阴极保护通过向被保护体施加一定的直流电流或连接某一牺牲阳极材料或者两者同时应用而实现。金属在阴极极化的作用下,在表面生成一层由  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  组成钙质沉积层<sup>[8]</sup>。许多研究已经报道,钙质沉积层能够抑制金属的腐蚀,具有涂层的保护效果。Lee 等<sup>[9]</sup>发现钙质沉积层能够减少牺牲阳极的消耗,提高阴极保护的效率。不同的阴极极化方式及条件对钙质沉积层的成分以及保护效果有着显著的影响<sup>[6,10]</sup>。Deslouis 等<sup>[11]</sup>发现以  $\text{CaCO}_3$  为主要成分的钙质沉积层对金属的保护效果要优于以  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  为主要成分的钙质沉积层,但很少有人考虑污损生物附着对钙质沉积层形成的影响。

本工作选用价格低廉长时间应用于桥梁和建筑物中的 Q235 碳钢作为实验材料<sup>[12]</sup>,在青岛胶州湾进行了为期 28d 的实海挂片全浸实验。探明生物污损不同阶段附着的生物情况以及其对腐蚀速率的影响以及污损生物对钙质沉积层的而影响及其相互关系。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验地点与环境

实际海洋环境挂片全浸实验地点位于青岛胶州湾东岸的青岛中港码头,实验周期从 2016 年 4 月至 2016 年 5 月总共 28d,浸泡海水深度 2m 左右。该片海域海水流动缓慢,在挂片周期内实测海水温度 15~25℃,溶解氧浓度为 8.4mg/L,盐度 32‰,pH 值在 8.3 左右。

### 1.2 电极材料和试样制备

实验所使用的试样为 Q235 碳钢,Q235 碳钢试样密度 7.85g/cm<sup>3</sup>,所含主要化学成分(质量分数)为:0.4% Mn,99.31% Fe,0.12% Si,0.1% C,0.05% P,

0.02% S。试片一端焊接铜芯导线,其余面通过环氧树脂封装在圆形模具内。然后,分别使用 400#, 800#, 1000#, 1200# 水磨砂纸将 Q235 碳钢表面打磨光滑,使用无水乙醇清洗,吹干后,放入干燥器中备用。对比实验分为 3 类:A 为裸钢试样;B 为裸钢试样于实际海洋环境中生物附着 7,14d 和 28d 之后,分别取回实验室,外加电流进行阴极极化沉积钙质沉积层;C 为裸钢试样于实际海洋环境中生物附着 7,14d 和 28d 之后,再分别连接牺牲阳极于实际海洋环境中沉积钙质层沉积;D 为碳钢预先连接牺牲阳极,再于实际海洋环境中沉积钙质沉积层。

### 1.3 失重实验

每个周期取 3 个平行样品,按照国标 GB/T16545—1996 中规定的方法,将碳钢表面的附着生物和腐蚀产物轻轻去除,然后使用蒸馏水和 0.1mol/L 氢氧化钠溶液清洗,最后放在无水乙醇当中超声脱水,放入 60℃ 的干燥箱当中干燥 24h 之后称重。然后按照腐蚀速率的计算公式计算腐蚀速率,腐蚀速率计算公式如下:

$$v = 8.76(m_0 - m_1) / StD \quad (1)$$

式中: $v$  为腐蚀速率,mm/a; $m_0$  为实验前试样的质量,g; $m_1$  为实验后试样的质量,g; $S$  为试样的面积,cm<sup>2</sup>; $t$  为实验时间,h; $D$  为试样的密度,g/cm<sup>3</sup>。

### 1.4 电化学沉积

实验室常用的电化学沉积方法主要有恒电流极化和恒电位极化两种,本次电沉积实验根据之前所做工作<sup>[11]</sup>,采用恒电流极化方式进行电化学沉积。实验使用 DJS-292 双显恒电位仪,以石墨板作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,对不同实验周期的附着污损生物的不连接牺牲阳极的裸钢试样,采用  $-30\mu\text{A}/\text{cm}^2$  的电流密度,对其施加恒电流阴极极化表面沉积钙质层 72h,在钙质层沉积的过程中,每 12h 更换一次新鲜海水,以保证实验过程中海水中所含氧浓度充足<sup>[13]</sup>。在此条件下形成的钙质沉积层表面平整光滑,具有良好的结晶<sup>[14]</sup>;同时,此条件下形成的钙质沉积层的主要化学成分以碳酸钙为主,含有少量氢氧化镁<sup>[13]</sup>,具备良好的附着力,对金属的保护性能更加优良<sup>[6]</sup>。将制备好的钙质沉积层使用氮气干燥,然后放入干燥器中备用。

### 1.5 电化学测量

取样之后 1h 内,进行电化学测试,为保证实验合理性,每个实验试样上选取 3 个不同未知的测量点作为平行对比。电化学测试采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂电极作为对电极,所取试样作为工作电极,电化学测试使用的是 GAMRY1000

电化学工作站,在开路电位(OCP)条件下,对试样施加幅度为 10mV 扰动交流信号进行电化学交流阻抗(EIS)测试,EIS 测试的频率范围为  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz。极化曲线测试选取扫描速率为 0.5mV/s,测试选取的扫描起始电位为-0.25V(相对于开路电位)和终止电位为 0.25V(相对于开路电位)。所有电化学测试数据通过 ZSimpWin 软件进行拟合处理。

1.6 荧光显微镜观察

使用 BX51 荧光电子显微镜对实验周期为 1 周和 2 周的试样表面附着的污损微生物的变化进行观察,在观察前要对所取试样进行预处理。首先使用磷酸盐缓冲溶液(PBS)将试样表面的附着的黏土冲洗干净,然后用含 5% 戊二醛磷酸盐缓冲溶液(PBS)固定 20min。在进行荧光观察前,试样还需要在荧光染料吖啶橙染色 30min,因为荧光染料吖啶橙在见光易分解,所以整个染色过程都在避光环境当中进行,整个观察过程同时也要注意避免光照。

1.7 扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)

取样时首先使用磷酸盐缓冲溶液(PBS)将试样表面附着的黏土冲洗干净,然后用含 5% 戊二醛磷酸盐缓冲溶液(PBS)固定 20min。然后依次使用 70%, 80%, 90% 和 100% 的浓度梯度乙醇溶液逐级脱水 30min,最后进行二氧化碳临界真空干燥,试样的表面进行喷金处理,放置在 S-3400N 型扫描电镜上观测,

对试样表面附沉积的钙质沉积层进行 EDS 测试。将试样表面腐蚀产物清除之后进行 SEM 分析观察试样表面腐蚀形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 表面附着污损生物变化分析

在不同实验周期,碳钢试样表面污损生物的附着情况如图 1 所示。由图 1 可知,在海水中暴露前两周的试样 A,B 和 C 已经发生了十分严重的腐蚀,厚厚的锈层清晰可见,腐蚀产物较为疏松,而没有锈层的地方也已经附着上了一层黄色生物膜。试样 D,表面非常完整地生成一层致密的灰白色钙质沉积层。试样 A 和 B 生物附着周期内,均没有钙质沉积层保护,生物附着过程相同。图 2 为实验周期 7d 试样表面荧光显微照片,荧光显微镜下观察到的亮点代表着所存在的微生物个体或者群落。由图 2 可知,试样 D 表面附着大量细菌和微藻等微生物,数量明显少于试样 A,这也说明阴极保护能够抑制细菌在其表面的附着<sup>[15-17]</sup>。但是,由于海洋环境中的细菌种类很多,因此,实验室条件无法统计菌群数量<sup>[18]</sup>。实验周期 4 周时,试样 D 表面的钙质沉积层清晰可见;而试样 B 表面暴露出厚厚的致密锈层;试样 C 表面附着了大量玻璃海鞘以及石莼等大型海洋生物。

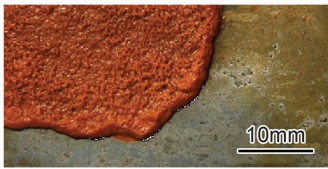
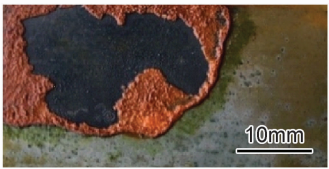
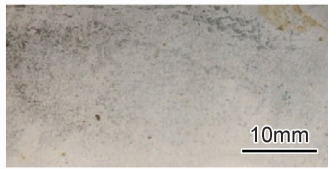
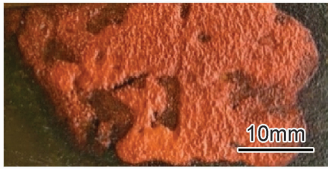
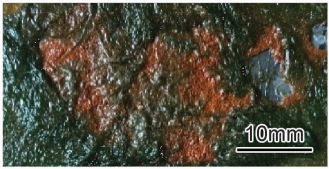
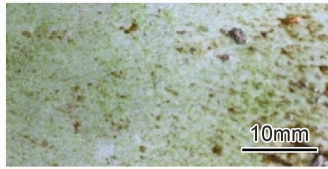
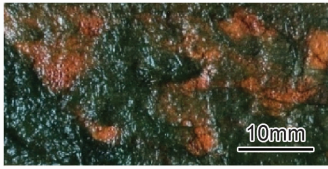

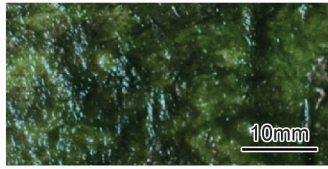
Period/d	Sample A,B	Sample C	Sample D
7			
14			
28			

图 1 不同周期附着污损生物变化  
Fig. 1 Changes of fouling organisms in different periods

2.2 表面钙质沉积层成分分析

一般认为钙质沉积层中 Ca/Mg 的比值是其保护

性能的重要量度<sup>[10]</sup>,Ca/Mg 的比值大者,对金属的保护性能较好,而且钙质沉积层中氢氧化镁的含量较大

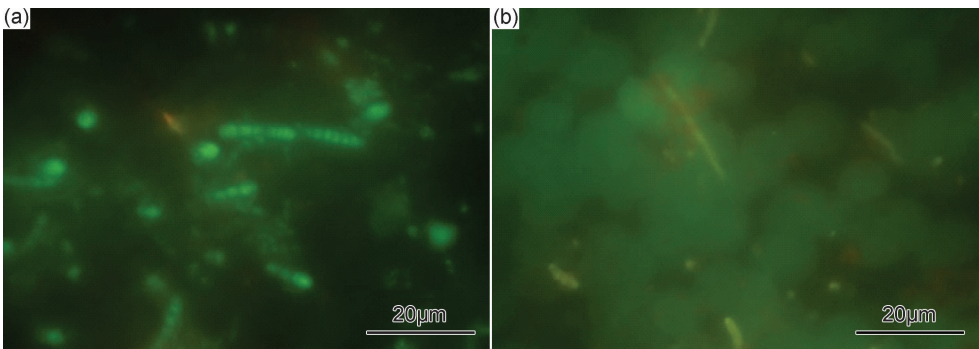


图 2 实验周期 7d 试样表面荧光显微照片 (a)试样 A,B,C;(b)试样 D

Fig. 2 Surface fluorecence microscopy of sample in experimental period of 7days (a)sample A,B,C;(b)sample D

的,其附着力不佳,较易擦掉,降低了对金属的保护效果。由碳酸钙组成钙质沉积层具有较强的附着力,即使在阴极保护停止后,该钙质沉积层对金属表面仍有较强的保护能力<sup>[6]</sup>。表 1 为不同实验周期钙质沉积层能谱分析,通过能谱分析可知同一周期试样 D,B,A 的 Ca/Mg 的比值逐渐减小,这说明在生物附着的情况

下,金属表面仍然能够形成钙质沉积层<sup>[19]</sup>,所形成的钙质沉积层保护性能逐渐减弱。同一试样不同周期 Ca/Mg 的比值逐渐降低,这说明随着大型污损生物的附着,对钙质沉积层的形成抑制作用增大,另外,镁元素含量增加,说明金属表面形成的钙质沉积层氢氧化镁的含量增加,钙质沉积层保护性能减弱。

表 1 不同实验周期钙质沉积层能谱分析(质量分数/%)

Table 1 EDS of calcareous deposits in different experimental periods(mass fraction/%)

Period/d	Sample B			Sample C			Sample D		
	Ca	Mg	Ca/Mg	Ca	Mg	Ca/Mg	Ca	Mg	Ca/Mg
7	19. 61	1. 01	19. 46	0. 79	0. 68	1. 16	19. 19	0. 20	93. 94
14	11. 03	4. 66	2. 42	2. 36	2. 84	0. 83	14. 72	0. 44	33. 38
28	6. 11	5. 16	1. 18	—	—	—	5. 92	2. 60	2. 28

2.3 失重分析

表 2 为不同实验周期试样的平均腐蚀速率。由表 2 可知,同一取样周期,试样 D 平均腐蚀速率远小于试样 A,B 和 C,这说明碳钢表面形成的钙质沉积层具有良好的保护作用;试样 A,B 和试样 C 的平均腐蚀速率相差不大,这也是大量污损生物附着于阴极保护的表面,导致阴极保护间歇不连续的结果,从而使钙质沉积层无法均匀形成保护。同时,随着大型生物的附着,两者的平均腐蚀速率相差越小,由于大型污损生物会更多占据试样表面与钙质沉积层在表面的沉积形成竞争,加速金属的腐蚀,从而减少钙质沉积层的规模<sup>[19]</sup>,因此,大型生物的附着对于金属表面钙质沉积层形成

的抑制作用大于藻类和细菌。同一种试样,取样周期从 7d 到 28d,平均腐蚀速率逐渐变小,这说明了大型污损生物的附着降低了碳钢的平均腐蚀速率<sup>[20]</sup>。

2.4 电化学分析

2.4.1 电化学阻抗(EIS)分析

图 3 为不同实验条件下试样的电化学交流阻抗图以及电化学拟合等效电路。其中, $R_{sol}$ 代表溶液电阻; $Q_{dl}$ 代表电极表面双电层电容; $R_{ct}$ 代表电极表面电荷转移电阻; $Q_f$ 代表电极表面膜层电容; $R_f$ 代表电极表面膜层电阻。由图 3(a)可知,试样 A 电化学交流阻抗只呈现一个规则的容抗弧,而且容抗弧随着实验周期的增加呈现逐渐减小的趋势,由此可知,随着大型污损生物在碳钢试样表面的附着,导致碳钢试样腐蚀速率增加。由图 3(b)~(d)比较可知,电化学交流阻抗容抗弧随着实验周期的增加都呈现逐渐减小的趋势,这都是随着大型污损生物在碳钢试样表面的附着,导致碳钢试样腐蚀速率增加;但是通过图 3(a)~(c)比较可知,同一实验周期,试样 B 的容抗弧大于试样 C 大于试样 A,这表明在污损生物附着的前提下金属表面依

表 2 不同实验周期试样的平均腐蚀速率

Table 2 Average corrosion rate of samples in different experimental periods

Period/d	Average corrosion rate/(mm·a <sup>-1</sup> )		
	Sample A,B	Sample C	Sample D
7	0. 2859	0. 2570	0. 03906
14	0. 1869	0. 2001	0. 02577
28	0. 1425	0. 1368	0. 01966



然能够形成钙质沉积层的结果。通过图 3(b)~(d) 比较可知,同一实验周期,试样 D 容抗弧大于试样 B 和试样 C,这表明在污损生物附着的前提下金属表面依然能够形成钙质沉积层对金属的保护性能弱于无污损

生物附着前提下形成的钙质沉积层。

2. 4. 2 极化曲线分析

图 4 为试样的 Tafel 曲线图。由图 4(a)可知,试样 A 的腐蚀电位在实验周期内变化不大,未超过 0.05V,

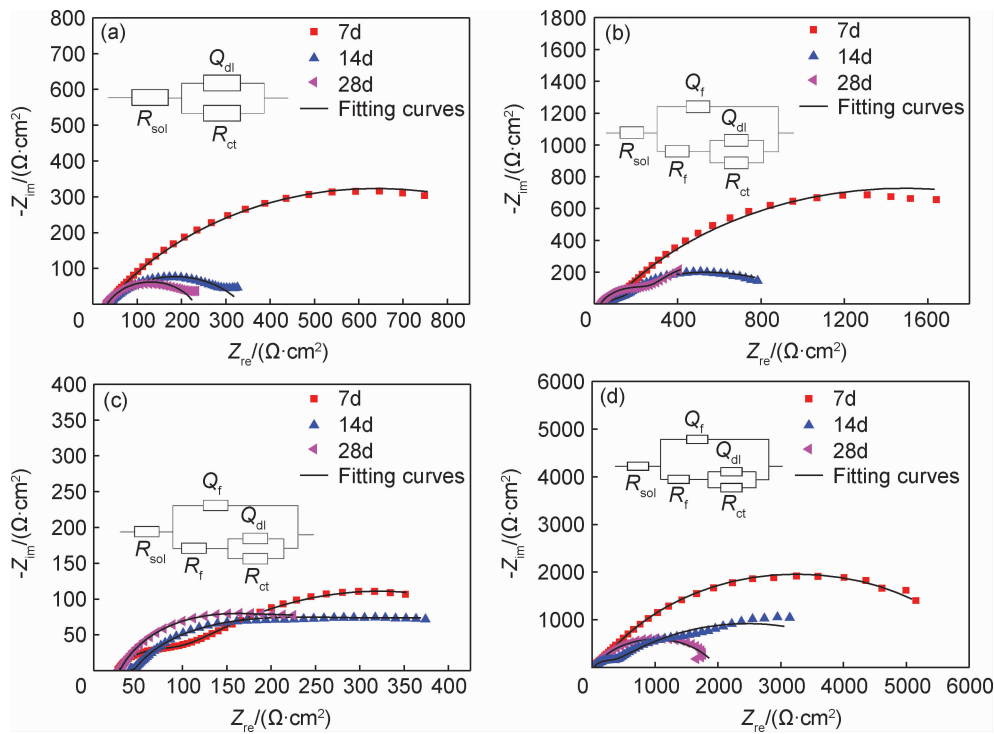


图 3 不同实验周期下试样的电化学交流阻抗图 (a)试样 A;(b)试样 B;(c)试样 C;(d)试样 D  
Fig. 3 EIS of samples in different experimental periods (a)sample A;(b)sample B;(c)sample C;(d)sample D

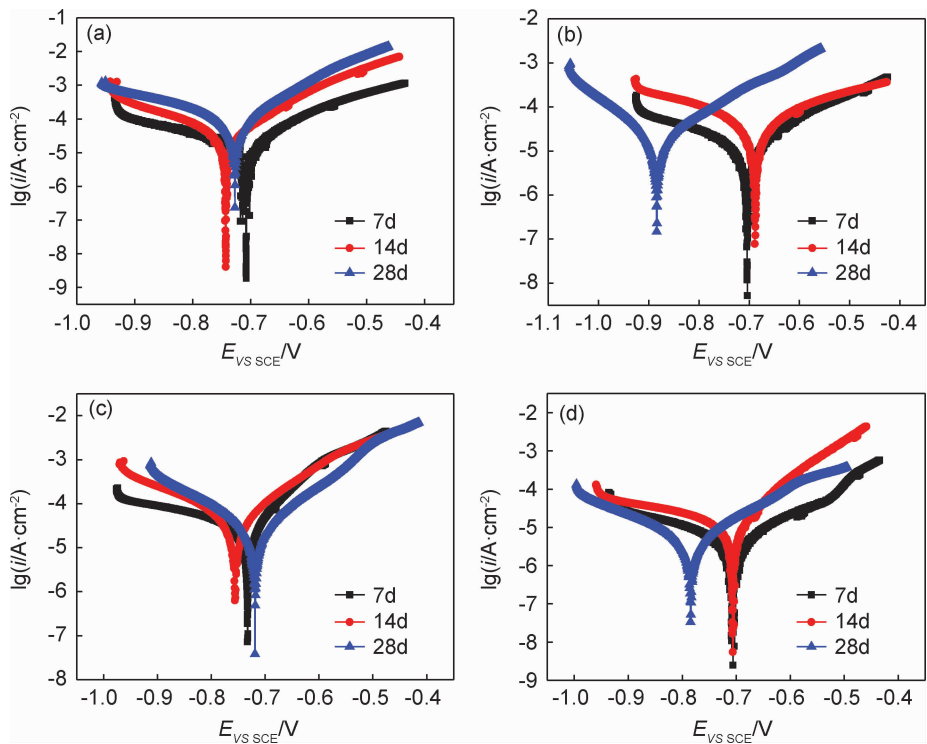


图 4 不同实验周期下试样的 Tafel 曲线 (a)试样 A;(b)试样 B;(c)试样 C;(d)试样 D  
Fig. 4 Tafel curves of samples in different experimental periods (a)sample A;(b)sample B;(c) sample C;(d)sample D

而自腐蚀电流由 7d 到 28d 逐渐正移,这表明碳钢试样的腐蚀速率逐渐增加。由图 4(b)可知,试样 B 的自腐蚀电流 7d 到 28d 逐渐正移,7d 时自腐蚀电流较负,14d 和 28d 自腐蚀电流较为接近,与细菌相比而言,藻类和大型污损生物的附着占据试样更多表面与钙质沉积层在表面的沉积形成竞争,对金属表面钙质沉积层形成的抑制也会更强<sup>[19]</sup>,同时,所形成钙质沉积层保护性能下降,使腐蚀速率增加,28d 时腐蚀电位相对 7d 和 14d 而言负移,这表明大型污损生物的附着加速了腐蚀速率。由图 4(c)可知,试样 C 的腐蚀电位随实验周期增加先负移后正移,自腐蚀电流先正移后负移,这可能由于 28d 时玻璃海鞘等诸多大型污损生物附着于碳钢试样表面导致。由图 4(d)可知,7d 和 28d 时,试样 D 自腐蚀电流和腐蚀电位基本一致,这表明前两周金属表面所形成致密的钙质沉积层,对金属起到了良好保护作用,而 28d 的自腐蚀电流相对于 7d 和 14d 正

移,腐蚀电位负移,这表明浒苔等污损生物在金属表面的大量附着致使钙质沉积层有所破坏,导致金属的腐蚀速率增加。

2.5 腐蚀形貌分析

图 5 为不同实验周期不同实验条件下的碳钢试样清理掉腐蚀产物之后的腐蚀形貌扫描电镜图片。试样 A 和试样 B 前期生物附着抑制,腐蚀形貌相似,因此用同一张图表示。实验周期 7d 时,试样 D 表面于实验室抛磨的痕迹清晰可见,只是发生了轻微的点蚀,而试样 A 和试样 D 都发生了严重腐蚀,出现了较大腐蚀坑。实验周期 14d 和 28d 时,试样 D 于实验室抛磨的痕迹依然清晰可见,但是点蚀坑的数量逐渐增加,面积逐渐增大,深度加深,这也说明碳钢的腐蚀速率随着大型污损生物的附着逐渐增加,这与电化学测试结果相一致;而试样 A 和试样 C 的表面点蚀坑消失,表面已经被完全腐蚀,出现致密的花纹。

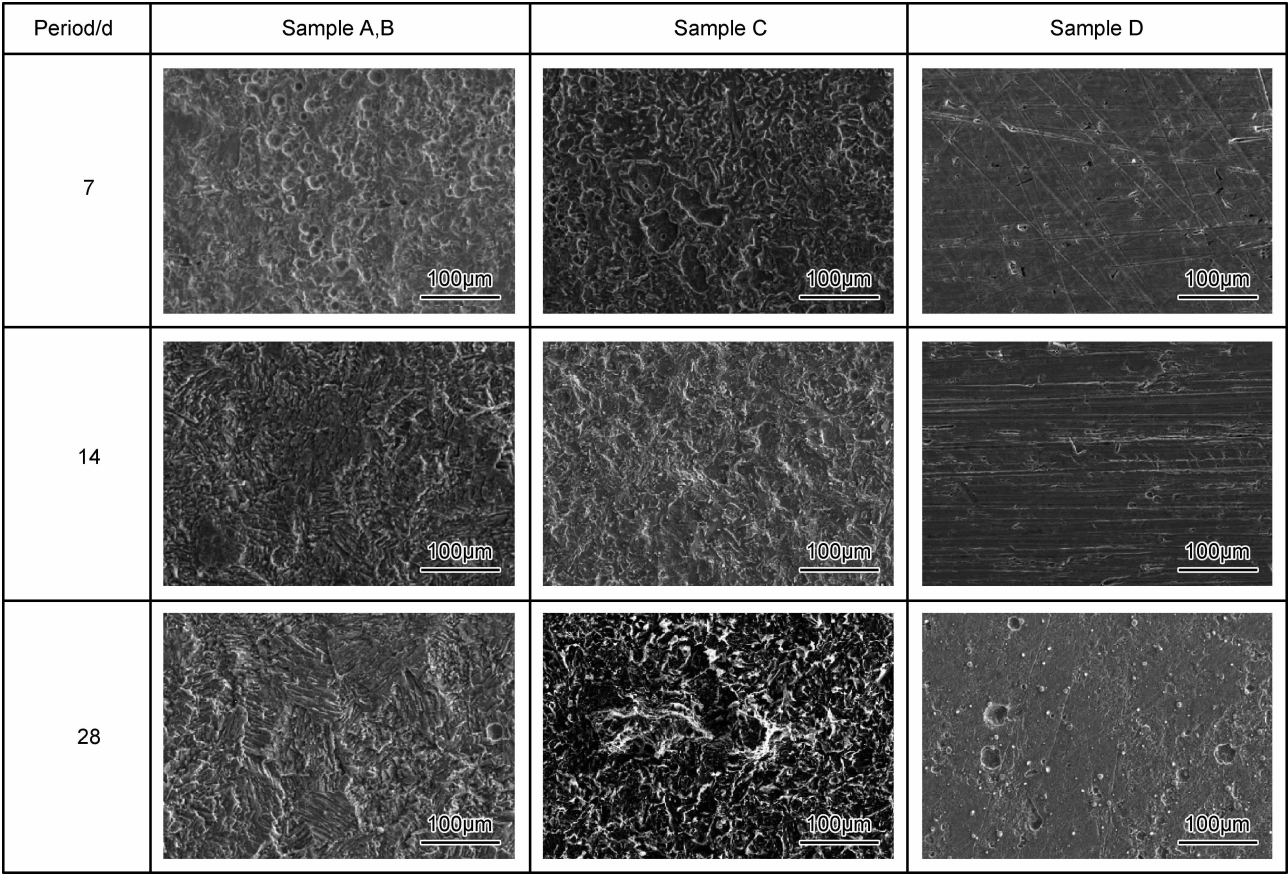


图 5 不同实验周期试样表面腐蚀形貌

Fig. 5 Surface corrosion morphologies of samples in different experimental periods

3 结论

(1)碳钢于实际海洋环境中附着生物之后,钙质沉积层仍能沉积于碳钢表面。

(2)污损生物的附着会使阴极保护间歇不连续,所形成的钙质沉积层也会不均匀并且规模减小,7d 时连接阴极保护的腐蚀速率为 0.03906mm/a,而生物附着后连接阴极保护后的腐蚀速率为 0.2570mm/a,14d 时

连接阴极保护的腐蚀速率为 0.02577mm/a,而生物附着后连接阴极保护后的腐蚀速率为 0.2001mm/a,28d 时连接阴极保护的腐蚀速率为 0.01966mm/a,而生物附着后连接阴极保护后的腐蚀速率为 0.1368mm/a,腐蚀速率增大,保护性减弱。

(3)在阴极保护的情况下,碳钢的平均腐蚀速率由 7d 微生物附着时的 0.03906mm/a 减小到 28d 大型生污损生物附着后的 0.01966mm/a,而从 7d 到 28d,碳钢局部腐蚀坑变深,因此,大型污损生物的附着能够促进碳钢局部腐蚀,减小碳钢试样的平均腐蚀速率。

### 参考文献

- [1] 侯保荣, 海洋环境腐蚀规律及控制技术[J]. 科学与管理, 2005, 24(5): 7-8.  
HOU B R. The law and control of corrosion in marine environment[J]. Science and Management, 2005, 24(5): 7-8.
- [2] 李松梅, 王彦卿, 刘建华, 等. 枝孢霉菌对 A3 钢腐蚀的影响[J]. 材料工程, 2008(7): 55-58.  
LI S H, WANG Y Q, LIU J H, et al. Influence of cladosporium on corrosion behavior of steel A3[J]. Journal of Materials Engineering, 2008(7): 55-58.
- [3] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3642-3652.
- [4] VEDAPRAKASH L, DINESHRAM R, RATNAM K, et al. Experimental studies on the effect of different metallic substrates on marine biofouling[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 106(3): 1-10.
- [5] 张杰, 刘奉令, 李伟华, 等. 硫酸盐还原菌对海底泥中 Al-Zn-In-Mg-Ti 阳极的腐蚀影响[J]. 材料工程, 2011(4): 43-48.  
ZHANG J, LIU F L, LI W H, et al. Effect of sulphate reducing bacteria on corrosion of Al-Zn-In-Mg-Ti anode in marine sediment[J]. Journal of Materials Engineering, 2011(4): 43-48.
- [6] 温国谋, 郑辅养. 海水中阴极保护时钙质沉积层的形成及其应用[J]. 腐蚀与防护, 1995, 16(1): 50-53.  
WEN G M, ZHENG F Y. Formation and application of calcareous deposits formed by cathodic protection in sea water[J]. Corrosion and Protection, 1995, 16(1): 50-53.
- [7] WORMSEN A, AVICE M, FJELDSTAD A, et al. Base material fatigue data for low alloy forged steels used in the subsea industry. part 1: in air S-N data[J]. International Journal of Fatigue, 2015, 80: 477-495.
- [8] 宋积文, 兰志刚, 王在峰, 等. 海洋环境中阴极保护设计与阴极产物膜[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(4): 265-267.  
SONG J W, LAN Z G, WANG Z F, et al. Cathodic protection design and cathodic protection films in seawater [J]. Corrosion and Protection, 2010, 31(4): 265-267.
- [9] LEE R U, AMBROSE J R. Influence of cathodic protection parameters on calcareous deposit formation[J]. Corrosion, 1988, 44(12): 887-891.
- [10] 郑辅养, 温国谋, 方炳福, 等. 阴极极化模式对钙质沉积层形成的影响[J]. 腐蚀与防护, 1995, 16(6): 253-256.  
ZHENG F Y, WEN G M, FANG B F, et al. Effect of cathodic polarization mode on formation of calcareous deposits [J]. Corrosion and Protection, 1995, 16(6): 253-256.
- [11] DESLOUIS C, FESTY D, GIL O, et al. Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedances techniques: 2-deposit of Mg(OH)<sub>2</sub> without CaCO<sub>3</sub>[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(11): 1837-1845.
- [12] 王旭, 肖葵, 程学群, 等. Q235 钢的污染海洋大气环境腐蚀寿命预测模型[J]. 材料工程, 2017, 45(4): 51-57.  
WANG X, XIAO K, CHENG X Q, et al. Corrosion prediction model of Q235 steel in polluted marine atmospheric environment [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(4): 51-57.
- [13] 汪江伟, 张杰, 陈守刚, 等. 钙质层对 Q235 碳钢在含双眉藻 f/2 培养基中腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(6): 535-542.  
WANG J W, ZHANG J, CHEN S G, et al. Influence of calcareous deposit on corrosion behavior of Q235 carbon steel in f/2 culture medium with amphora [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(6): 535-542.
- [14] DESLOUIS C, FALARAS P, GIL O, et al. Influence of clay on calcareous deposit in natural and artificial sea water [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(15): 3173-3180.
- [15] EDYVEAN R G J, MAINES A D, HUTCHINSON C J, et al. Interactions between cathodic protection and bacterial settlement on steel in seawater[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1992, 29(3-4): 251-271.
- [16] LÓPEZMORENO A, SEPÚLVEDASÁNCHEZ J D, MERCED E M, et al. Calcium carbonate precipitation by heterotrophic bacteria isolated from biofilms formed on deteriorated ignimbrite stones: influence of calcium on EPS production and biofilm formation by these isolates[J]. Biofouling, 2014, 30(5): 547-560.
- [17] CACHET H, EL MOUSTAFID T, HERBERT D, et al. Characterization of deposits by direct observation and by electrochemical methods on a conductive transparent electrode. Application to biofilm and scale deposit under cathodic protection[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(24): 3851-3857.
- [18] DONOFRIO A, CRAWFORD J M, STEWART E J, et al. Siderophores from neighboring organisms promote the growth of uncultured bacteria[J]. Chemistry & Biology, 2010, 17(3): 254-264.
- [19] EASHWAR M, SUBRAMANIAN G, CHANDRASEKARAN P, et al. The interrelation of cathodic protection and marine macrofouling[J]. Biofouling, 1995, 8(4): 303-312.
- [20] 马士德, 孙虎元, 黄桂桥. 海洋污损生物对碳钢腐蚀的影响规律[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 20(3): 177-182.  
MA S D, SUN H Y, HUANG G Q. Effect of marine fouling creatures on corrosion of carbon steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 20(3): 177-182.

基金项目:国家自然科学基金(41376003;41006054);中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA13040405)

收稿日期:2016-10-26;修订日期:2017-11-27

通讯作者:张杰(1976—),男,研究员,博士,研究方向为海洋腐蚀与防护,联系地址:山东省青岛市市南区南海路7号中国科学院海洋研究所(266071),E-mail:zhangjie@qdio.ac.cn

(本文责编:杨雪)