

我国钢材生物腐蚀研究现状与展望

邓绍云^{1,2}, 邱清华²

(1.广西船舶数字化设计与先进制造工程技术研究中心, 广西 钦州 535011;
2.北部湾大学 建筑工程学院, 广西 钦州 535011)

摘要: 钢材生物腐蚀是钢材腐蚀形式的一种, 是当今最为关注和热门的研究话题。采用文献综述的研究方法, 对生物腐蚀及生物对钢材腐蚀及其防护的概念和内涵进行了准确地界定, 回顾了我国钢材生物腐蚀的研究历程。对钢材生物腐蚀及其预防的研究文献进行了分类和归纳总结, 概述了我国钢材生物腐蚀的机理研究。梳理了我国钢材生物腐蚀及其预防的方法: 现场观察描述法、陈述研究法、评述研究法、实验研究法、实证分析研究法、文献综述法、原因分析研究法、预测研究法和对比研究法。综述了我国对钢材生物腐蚀的几个主要研究内容: 钢材生物腐蚀的分类、钢材生物腐蚀原因、钢材生物腐蚀机理、钢材生物腐蚀行为和钢材生物腐蚀防护等。对照国外研究现状, 客观评价我国研究与国外相比存在的优点和不足, 指出了研究的切入点主要在于两个方面: 一是没有深入探究多种腐蚀因子的耦合作用机制; 二是生态环保且长效的防护技术有待于进一步研究。最后, 展望了我国钢材生物腐蚀及其预防的研究方向。

关键词: 生物腐蚀; 钢材; 腐蚀机理; 预防方法

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0239-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.032

Status and Prospects of Bio-corrosion of Steel in China

DENG Shao-yun^{1,2}, QIU Qing-hua²

(1.Guangxi Ship Digital Design and Advanced Manufacturing Engineering Technology Research Center, Qinzhou 535011, China; 2.School of Architecture and Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China)

ABSTRACT: Biological corrosion is one of the corrosion forms of steel, which is the most concerned and popular research topic nowadays. The concept and connotation of bio-corrosion and corrosion of organisms on steel as well as protection were accurately defined by literature review, and the research history of bio-corrosion of steel in China was reviewed. The literature on bio-corrosion of steel and prevention was classified and summarized, and the mechanism of bio-corrosion of steel in China was reviewed. The methods of steel bio-corrosion and prevention in China were summarized, including field observation and description, statement research, review research, experimental research, empirical analysis, literature review, cause analysis, prediction research and comparative study. The main research contents of steel bio-corrosion in China were reviewed, including

收稿日期: 2018-12-12; 修订日期: 2019-06-26

Received: 2018-12-12; Revised: 2019-06-26

基金项目: 2018年广西船舶数字化设计与先进制造工程技术研究中心科研项目(2018SDDAMRC07); 北部湾大学高层次人才引进科研项目(2018KYQD31)

Fund: Supported by Guangxi Ship Digital Design and Advanced Manufacturing Engineering Technology Research Center Research Project in 2018 (2018SDDAMRC07), Scientific Research Start-up Project of a High-level Talent Introduction at Beibu Gulf University (2018KYQD31)

作者简介: 邓绍云(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋工程。

Biography: DENG Shao-yun (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine engineering.

通讯作者: 邱清华(1978—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为环境工程。邮箱: 270535354@qq.com

Corresponding author: QIU Qing-hua (1978—), Female, Master, Associate professor, Research focus: environmental engineering. E-mail: 270535354@qq.com

the classification of steel bio-corrosion, the causes of steel bio-corrosion, the mechanism of steel bio-corrosion, the behavior of steel bio-corrosion and the protection of steel bio-corrosion. With reference to the foreign research status, the advantages and disadvantages of China's research were objectively evaluated compared with those of foreign countries, and it was pointed out that the starting point of the research was in two aspects. First, the coupling mechanism of various corrosion factors was not explored in depth; Secondly, the long-term protection technology of ecological environment protection was required to be further studied. Finally, the research direction of bio-corrosion of steel and prevention in China are prospected.

KEY WORDS: bio-corrosion; steel; prevention; corrosion mechanism; literature review

钢铁作为一种金属材料,在人类生产建设中具有非常普遍的应用,例如应用于河工、海工建筑物或构筑物(如船舶、舰艇、海洋钻井平台、港口码头钢结构工程、钢筋混凝土结构等等)。钢铁材料服役时往往暴露于空气或浸没于水中,从而空气中或水中的生物将附着于其上,一方面可以改变钢结构或钢筋混凝土结构物的环境,另一方面这些生物在生长发育繁殖的过程中可能会释放一些有害物质,从而使钢铁发生侵蚀腐蚀或加剧钢铁的腐蚀,缩短钢铁的使用寿命,进而降低相应的钢结构或钢筋混凝土构筑物的使用功效。故研究生物腐蚀钢铁的作用机理,有利于阻断腐蚀作用过程,预防钢铁生物腐蚀,延长钢材或钢结构的使用寿命,具有十分重要的意义。

1 钢材的生物腐蚀

生物对钢材的腐蚀是指,生物直接或间接附着于钢材上,因其生长、繁殖、代谢和死亡而产生相关物质,直接或间接造成钢材腐蚀的现象。简而言之,就是生物附着于钢材上,引起生物对钢材的污损和腐蚀的现象。人们对于钢材腐蚀的研究比较早,可以说是在19世纪甚至更早,人们就有相应的研究成果,也因为注意到钢铁的腐蚀而有钢铁的防腐措施、方法技术的探究和开发及利用。但对于钢铁的生物腐蚀,人们探索和研究比较晚。对于钢铁的腐蚀,人们先关注钢铁的物理化学腐蚀,即电化学腐蚀,直到20世纪五六十年代,人们发现海洋钢结构工程或矿业工程中的钢结构被细菌和微生物侵蚀和腐蚀后,才开始对其探索和研究。根据在中国知网上所能查找到的最早研究钢铁生物腐蚀的文献^[1]所知,美国海军研究人员通过对浸泡于海水中的钢结构长达16年的观察测量研究,收集了大量的研究实测资料,研究比较浸泡于巴拿马运河及太平洋中不同部位钢材的腐蚀现象及不同细菌、不同浸入深度、不同浸泡时间下钢材的生物腐蚀现象,得到大量的研究资料,并提炼出可靠的研究结果和研究结论,该研究结果指出了生物活性的控制作用,这些长期的(试验)数据资料揭示了污损物对轻度腐蚀的保护效果以及恒速率细菌腐蚀的发展。20世纪80年代起,开始出现我国科研工作者研究钢铁生物腐蚀问题的资料文献,但不多,每年较为均等,

一两篇,最多不过十篇,且研究文献较多集中于细菌等微生物对钢材腐蚀方面。研究方法方面,由原来较为简单的观察,侧重现象的描述性文献,逐渐发展成应用试验研究探究其中腐蚀机理和作用的原理性文献,较为集中于宏观腐蚀现象的研究文献,近年较为集中于应用较先进的仪器设备观察测量微观腐蚀过程的观测性资料文献。

2 钢材的腐蚀研究方法

人们在探究和研究某个问题时,必须遵循某种方法和方式,按照某种程序进行研究,才能得到相应的研究结论和结果。我国研究钢材生物腐蚀的方法众多,有些研究者采用一种研究方法,有些研究者综合运用两种或数种研究方法。

2.1 现场观察描述研究方法

现场观察描述的研究方法,是指对研究对象进行现场观察。此方法基于生物对钢材腐蚀的基本原因、基本现象规律和基本原理或机理,提出结论和结果。如文献[2-4]分别针对钢材暴露在空气、水、碱类润滑油及海水中的腐蚀现象进行了详细描述,为后期进一步探究腐蚀的原因和机理打下了坚实的基础。

2.2 陈述性研究方法

陈述性研究方法是指在研究过程中将所研究对象的特征、性质和状态如实性地用陈述性语言加以描述,并从中得到相应的结论和结果,以供人们参考。这种研究方法主要应用于文科等方面的研究上,对于理工应用较少。陈述性研究方法应用于我国钢材生物腐蚀的研究中主要是陈述钢材生物腐蚀的种类、原理、性质、特征、行为及产物等,如侯保荣^[5]对钢材在海水-海气变换界面区的腐蚀行为进行了详细陈述:海-气交换界面区的钢由于锈层本身的氧化还原反应,其阴极电流均较没有生锈的钢材大,这说明锈层的还原反应起着重要作用。根据锈层的还原时间和还原电位,可以在某种程度上评价钢材本身耐腐蚀性能的好坏。陈述性研究方法一般在文献综述研究方法中应用最多,如杨夏琼等^[6]陈述了碱性条件下, S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等4种形态的硫对钢材腐蚀的研

究现状, 并重点阐述了苛碱条件下 S^{2-} 对钢材腐蚀的研究进展。

2.3 评述分析方法

评论分析方法是研究对象某些情况、特性、状态及性质进行评论, 分析得到某些结果或结论, 可应用于钢材生物腐蚀的研究中。例如季明棠等^[7]针对我国滩海石油工业的迅速发展和上陆海底管线的兴建现状, 评述性分析了滩涂区海土对钢材的腐蚀, 分析了腐蚀的原因和严重程度等, 对后续研究具有指导性借鉴意义。

2.4 实验研究方法

实验研究方法是利用相似性原理建立实验模型, 在几何尺寸、时间、空间及效果上采用一定的材料、方法和手段进行实物性的验证研究, 以求根据实验结果得到某种研究结论的研究方法。钢材的生物腐蚀研究, 一般是在实验室中采用较小规模的模拟腐蚀环境和腐蚀条件, 进行一定时间的观测, 记录实验数据并分析, 归纳出某种具有一定规律性的结论。实验研究方法又可分物理实验研究方法、数学实验研究方法、生物实验研究方法、化学实验研究方法。对于钢材的生物腐蚀研究, 一般采用生物实验研究方法、化学实验研究方法或是两者合二为一(即生化实验研究方法)。例如蒋林宏^[8]模拟渤海某油田地层环境, 用美国岩心公司的 CRS-500-35 高温高压动态腐蚀速率测定仪对 7 种油田常用钢材进行了室内 CO_2 腐蚀速率测定。实验结果表明, 含 Cr 的钢材能够有效地减缓 CO_2 腐蚀, 并且随着含 Cr 量的增加, 抗腐蚀能力增强; 304 钢在实验条件下几乎不被腐蚀; L80、N80 和 J55 钢的腐蚀速率均远高于行业标准 (0.076 mm/a)。因此建议 S 油田在注水井和地面管线添加缓蚀剂, 油井和水源井选择 1Cr 或者更高含 Cr 等级的钢材, 重点井段套管和特种设备尽量选择 304 钢。

2.5 实证分析研究方法

实证分析研究法是指通过对研究对象的一些具体事例进行分析, 从中得出所需要的结果或结论。我国的钢材生物腐蚀研究, 一般是对钢材腐蚀现场进行调查分析, 以证实生物对钢材腐蚀方式、腐蚀现象及腐蚀状态等的作用。例如张孝戎等^[9]举例意大利文物保护专家 Nugarli 博士等人长期关注研究了微生物对户外青铜文物及其保护材料的腐蚀作用, 认为引起腐蚀的主要是一些真菌, 他用该实例证实了微生物对金属文物的腐蚀作用是存在的, 尤其是当金属文物被置于潮湿的环境下, 生物腐蚀与化学腐蚀相互促进, 对金属文物的破坏程度非常严重。

2.6 文献综述研究方法

文献综述法是应用较多的一种研究方法, 该种方

法是在具备一定研究成果资料的基础上, 通过检索搜集这些资料, 进行分析归纳和总结, 指出研究的不足、缺陷、存在的问题, 提出希望或指明后续研究方向和切入点等。我国钢材生物腐蚀研究也是如此, 例如王庆飞等^[10]通过文献综述的方法, 综述了金属材料海生物腐蚀研究领域中有生物膜的结构与功能、海水环境微生物腐蚀机理研究和宏观海生物附着引起的局部腐蚀等几个方面近年来的进展情况, 并结合我国开展海生物腐蚀研究的现状, 提出建议。文献综述研究方法应用于绝大多数的硕博论文, 在相应硕博论文中的前部分, 一般都会对国内外相关的研究文献进行综合评述, 如靳军涛在其博士论文^[11]中, 选择铸铁管为研究对象, 综述了国内外对生物膜发育与腐蚀过程的同步变化特征、腐蚀功能菌及胞外聚合物 (EPS) 对腐蚀的生物影响作用以及生物膜作用下的特殊腐蚀组分对腐蚀的化学作用等研究进展。

2.7 原因分析研究方法

原因分析研究法是对事物的某一方面进行详尽剖析, 分析出发生该事件的机理、原由以及其避免或预防的对策、措施及方法等。有研究者将该研究方法应用于钢材生物腐蚀的原因分析。例如曹增辉^[12]通过内管内检测情况和现场样品分析, 确定了内管外腐蚀原因; 通过焊接接头材料性能测试, 分析了外管焊接接头的力学性能和金相组织等; 通过挂片腐蚀实验、电化学腐蚀实验和微区电化学腐蚀实验, 研究了内管外腐蚀影响因素的腐蚀规律和外管焊接接头的电偶腐蚀; 通过管道剩余强度评价和剩余寿命预测, 判断了内管是否可以继续服役。

2.8 预测研究方法

预测研究是指对研究对象的一些不确定性影响因素和发展动态的可能性, 进行具有某种发展趋势和依据性的预测和憧憬的研究方法。其应用于钢材生物腐蚀的研究主要体现在对钢材生物腐蚀程度的预测, 或钢结构、相关结构的耐腐蚀预测, 及预测在生物腐蚀环境或条件下工程结构的使用寿命等。例如邢青^[13]针对海水中钢质船舶的腐蚀问题, 分析了实验室模拟条件下, 腐蚀速率随着压力和时间变化的规律, 得到了适合于船用低合金钢在青岛海域腐蚀规律的函数关系式, 利用幂函数 $D-Ax^n$ 回归的方法, 拟合模拟压力下的挂片结果, 并预测了模拟压力下和实际海域的腐蚀结果, 误差率均控制在 20% 以内, 在误差预测的可行范围内, 可以反映腐蚀的规律。说明幂函数回归的方法可以用来对船用钢的腐蚀规律进行预测。王焘等^[14]对 2014 年以前的腐蚀预测模型研究文献和研究资料进行了概述和展望, 本着通过预测腐蚀发展趋势, 加强对材料的健康管理, 减轻腐蚀、减少损失的研究目标, 在概述腐蚀预测模型的基础上, 阐述了腐

蚀预测模型的主要类型和建模方法,指出了腐蚀预测模型的发展方向。

2.9 对比比较研究方法

对比比较研究方法是针对研究对象整体或某一方面所存在的问题、性质、状态、过程等,从对比分析中得出某些结论或结果。对比比较研究方法应用于钢材生物腐蚀研究中,一般体现在不同环境、条件下钢材腐蚀现象和腐蚀程度及状态,或相同的环境和条件下不同金属材料的腐蚀程度及状态。如柯珍^[15]在其硕士论文中,对硫酸铵污染土对钢材的不同程度腐蚀和状态及现象做出了较为细致和详细的对比比较分析,将熵值法与灰色关联结合,对腐蚀失重与腐蚀速率的影响因素进行了关联度分析,并与实际试验现象进行对比。结果表明,其能较真实地反映现实状况,其中,对腐蚀失重与腐蚀速率影响最大的因素为腐蚀龄期,其次为硫酸铵含量。

3 研究内容梳理

钢材的生物腐蚀属于钢材腐蚀中的一种类型,更是材料腐蚀的一个方面,它的研究是腐蚀科学发展中的一个里程碑,因为钢材的电化学腐蚀研究较早,已有较为丰硕的研究成果,而对于钢材生物腐蚀研究较晚,存在较大的研究空白和较好的研究前景。

3.1 钢材生物腐蚀原因研究

钢材与环境介质之间的化学或电化学作用及生物直接或间接引起的变质或破坏的过程称为钢材腐蚀。钢材腐蚀概念的界定就能基本界定钢材腐蚀的原因,也能进一步说明钢材的生物腐蚀原因。生物对钢材的腐蚀是由于生物生长、发育和繁殖等活动过程,导致钢材的性质和功能发生不利于人类需求的变化,即钢材的内在价值(包括形状、结构、状况、强度、韧性、塑性、刚度、使用功能、使用寿命等)受到削弱,进一步使钢结构等建筑或其他工程构筑物的使用效率得到损减,甚至严重破坏。生物的附着、生长、发育、繁殖等生理活动将改变原有钢材结构物所处的机械、力学、物理、化学、生物环境,进而改变钢材的微细结构及钢结构的各构件之间的原有结构和布置,产生力学、机械性、结构性、甚至物理化学微细处、局部的,最后是整体性的损伤和破坏^[16-20]。

3.2 钢材生物腐蚀机理研究

根据研究文献[21-25]分析可知,钢材生物腐蚀的机理有以下几个:

1) 机械性损伤。很多生物,如啮齿类动物锋利的牙齿可以给钢材等结构物制造一定的伤痕,这些伤痕可以引起应力集中,进一步引起钢材构造物某一微处出现应力超过极限强度而发生破坏,这种破坏随着

时间的流失而逐步扩展和加剧,最后使钢材构件损坏破坏,甚至废弃;此外,一些植物的根伸入钢材的裂隙,并随着根系的生长发展而逐步将钢材裂隙越撑越大,最后让钢结构失去原有的强度和韧性及稳定性而破坏。

2) 电化学作用。生物的附着作用改变了原有钢材所处的物理化学环境,使钢材表面形成水膜,水膜中存在阴、阳离子,这些阴阳离子在一定条件下形成微弱的定向电流,继而逐渐将钢材电解腐蚀。

3) 生物(包括动物和植物)附着于钢材表面甚至裂隙处,其生长、发育和繁殖等生理活动过程中产生相应的分泌物,这些分泌物中含有一定的电解质成分或有机酸、碱及无机酸、碱等物质,这些物质将进一步与铁发生生化反应而腐蚀钢材。

4) 细菌微生物的作用。细菌和微生物可以深入钢材表面凹陷、裂隙和缺损处,释放出带有酸碱及其他电解质成分的物质,让钢材表面形成电化学电解环境,从而逐步耗损钢材有效成分,达到腐蚀钢材的目的。

5) 水(包括淡水和海水等水体)中已有的酸、碱和盐等电解质物质的存在使钢材表面或凹陷、裂隙等缺损处形成电解溶液环境,而生物的生存、生长、发育和繁殖等生理活动将助长和加剧这种电化学腐蚀作用。

6) 有些生物,如微生物和细菌,以铁质为生存的必需物质,从而腐蚀钢材。

3.3 钢材生物腐蚀行为探究

钢材生物腐蚀是一个较为持续和漫长及逐步加剧和深入的动态过程,其行为主要有以下几个表现:

1) 生物活动加速腐蚀。附着于钢材构件上的生物(包括动物、植物和微生物等)的生命活动,产生或加剧了钢材腐蚀的电化学电解环境。

2) 生物摄取有关钢材有机防腐涂料而加速腐蚀。将有机物涂覆于钢构件表面时,有些有机物与附着于钢材构件上的生物(如植物或细菌等微生物)发生作用而被消耗掉,如有些有机防腐剂在细菌的分解作用下而消耗,从而使钢材失去防腐保护而开始腐蚀,甚至加剧腐蚀,从而导致防腐效果变差^[26]。

3) 生物新陈代谢产物加速腐蚀。生物新陈代谢的产物包括硫酸、硫化物、有机酸等,它们会增加环境的腐蚀性,加剧钢材腐蚀的电化学反应^[27]。

4) 生物的生命活动,因耗氧或产氧变化,或因耗盐或产盐,导致钢材所处物理、化学环境的变化,形成氧浓差电池,加速腐蚀^[28]。

5) 生物的生命活动影响阴阳极过程,进而加剧钢材构件的腐蚀变化过程。生物活动促进了腐蚀的电极反应生化动力学过程,例如硫酸盐还原菌的存在能促进金属腐蚀的阴极去极化过程^[29]。又如硫代谢细菌的存在可以使钢材所处环境的pH值降低^[30]。

3.4 钢材生物腐蚀的防护研究

钢材生物腐蚀从属于钢材腐蚀,是人们最新研究的一种钢材腐蚀,其防护也是最近这些年人们才开始关注和研究的课题。钢材生物腐蚀的防护研究一般从断绝其腐蚀途径着手,这和其他腐蚀防护的手段基本相同,不过其关键在于探究生物腐蚀的机理和行为,这就要求对腐蚀生物的具体种类和行为及途径清楚明白,并采用相应的手段和方法加以阻断或缓解。

胡维玲等^[31]基于电化学微探针和微弱信号检测技术,采用四电极体系、双恒电位仪、锁相相关测定系统以及三维微调装置,建立了模拟和测量系统,首次实现利用导电涂膜直接电解海水法防护生物腐蚀。海洋中的钢结构建筑物,因海水盐电解质存在和海洋生物(包括微生物)存在的双重腐蚀因素耦合作用,加剧腐蚀,其防护极为重要,了解海洋钢结构建筑物的腐蚀特征、腐蚀影响因素、腐蚀条件和腐蚀机理,是海洋工程设施生物腐蚀、污损和防护技术研究的关键。为此,2010年,段继周等^[32]综述了海洋环境腐蚀规律、海洋微生物腐蚀和生物污损现象,简要介绍了微生物腐蚀和污损的主要研究进展和发展方向,生物污损控制的主要技术和发展趋势。王毅等^[33]分析了污损生物的分布与特征,得出了污损生物群落的组成和结构对海域、季节、水深、工程结构类型等的依赖性和复杂性。提出了对海水环境生物腐蚀污损研究工作的建议,这些建议有利于建立各海域的生物腐蚀污损数据库,大力研制发展绿色生物腐蚀污损控制技术,加强对海洋生物腐蚀污损基础性研究工作的投入及建立海洋生物腐蚀评价标准和规范等。改良钢结构易受腐蚀的环境,如将钢材表面修正为平整光洁^[34]。干燥环境利于钢材生物腐蚀的防护^[35]。对于海洋中的钢结构,可以采用气泡屏障法防护,以免钢材腐蚀,将这种方法与化学法相结合,如将含可溶性丁基氧化锡的煤油化学品释放到气泡,形成气泡屏障,防附着效果会大大提高^[36]。也可以采用物理涂层防腐法进行保护。例如周强^[37]从环保的角度出发,有目的性和针对性地研制一种用于钢表面防腐的双组分复合水性环氧防腐涂料。超声波也可以用于钢结构的腐蚀防护,特别对于海洋中的钢结构防护上,可以用超声波驱除或驱赶海洋生物,也可以用超声波除去钢结构表面污垢进行预防腐蚀^[38]。利用一定的射线将附着于钢结构的生物(如一定的细菌等微生物)杀死,让这些生物无法因生长繁殖等生理作用加剧钢材的腐蚀^[39]。电化学防腐是普遍采用的金属防腐方法^[40],同样可以用于钢材生物腐蚀的防护工作上,且目前电化学防腐法越来越成熟^[41]。

4 与国外研究现状对照分析

国外对于生物腐蚀的关注在19世纪80年代就开

始了^[42]。对于钢材生物腐蚀的研究早在20世纪30年代就有记载,文献^[43]记载了美国海军部门20世纪30年代始,开展生物腐蚀试验观察长达16年之久,并取得相应的研究成果。相应的阴极氢去极化理论和生物腐蚀经典概念在20世纪40年代的文献^[44]中陈述详尽。欧美等发达国家及日本早在20世纪五六十年代就已经筛选出对金属具有腐蚀作用的细菌等微生物,并详细研究了这些典型微生物对金属腐蚀作用的条件及机理,这些成果至今广泛被我国研究工作者引用,如文献^[45]。

而我国对于钢材生物腐蚀的关注远远晚于欧美等国,直到20世纪80年代初,1980年10月中国腐蚀与防护学会下属海水生物腐蚀与防护学术委员会才成立^[46]。虽然我国科研工作者对钢材生物腐蚀研究起步较晚,但不断在借鉴国外研究成果的基础上推陈出新。与国外一样,微生物(包括细菌和真菌等等)对钢材的腐蚀被视为研究的重点,各种对钢材具有腐蚀性能的微生物逐渐被发觉、监视和研究,例如 *Agrobacterium* sp^[47]、*Bacteria*^[48]、铁细菌^[49]和硫氧化菌^[50]等也开始被我国科研工作者关注和研究。在生物腐蚀的研究方法方面,实验研究法是最为普遍的方法,但实验过程中需要相应的设备和仪器,在这些设备和仪器的设计和制造方面,国外也早于中国,如 PropellaTM 反应器^[51]和 RotatorqueTM 反应器^[52]都是由国外传播到我国,被我国科研工作者充分利用且取得了丰硕成果。对于钢材生物腐蚀的研究方法与技术,如生物膜技术,SEM、TEM、DEX 技术,物理化学表征研究方法 & 微生物群落结构研究方法等,也是开发于国外而被我国科研工作者借鉴和应用,并随着我国国力的雄厚逐渐赶超世界先进水平。

5 存在的问题与思考

钢材已应用于社会经济发展、工业建设等各行各业,特别是在当今海洋强国战略实施下的中国,钢结构将应用于大地和海洋各处。但钢材在没有一定防护措施的情况下,将会发生腐蚀现象,这些腐蚀作用将降低钢结构的使用效率和使用寿命,从而大大降低工程效率和社会效益。

钢材生物腐蚀是腐蚀中的一种形式,特别是深处海洋中的钢结构更是应该预防和防止其腐蚀,以便能更好地发挥其功能和效用。钢材的应用环境千差万别,所作用于其腐蚀效应的生物诸多,这些生物能与所在环境的其他因素耦合,共同腐蚀甚至加剧钢材的腐蚀。故必须对钢材的生物腐蚀现象及腐蚀机理探究明了。在了解钢材的生物腐蚀机理的基础上,再采用相应的防护技术 and 方法,才能有效地进行防护。

因为环境的复杂性及生物多样性,海洋生物腐蚀一直是人们关注但尚未完全解决的问题,虽然某些防护方法取得了一些进步,但存在一些未解决的问题,

如有效期短、毒物破坏海洋环境、成本高等。随着海洋开发利用的步伐加快,海洋生物腐蚀问题的解决具有紧迫性。多种方法结合往往比单一方法更为有效,其中,环保型低毒长效防腐蚀方法具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] 布尔门 J D, 索韦尔 C R, 小赫默 C W, 等. 结构钢在海水中的生物腐蚀[J]. 国外舰船技术(材料类), 1979(3): 13-22.
BERM J D, SOWER C R, XHEM C W, et al. Bio-corrosion of structural steel in seawater[J]. Foreign ship technology(materials), 1979(3): 13-22.
- [2] 马维骧. 金属的腐蚀与生锈[J]. 化学, 1950(6): 107-111.
MA Wei-xiang. Corrosion and rust of metals[J]. Chemistry, 1950(6): 107-111.
- [3] 沙必时. 含有微量水份及碱类的润滑油对于钢的腐蚀作用[J]. 化学世界, 1952(4): 24-30.
SHA Bi-shi. Corrosion of steel with lubricating oils containing traces of water and alkalis[J]. Chemical world, 1952(4): 24-30.
- [4] 沙必时. 由生物产生的腐蚀催速剂: 硫化物[J]. 化学世界, 1952(4): 17-20.
SHA Bi-shi. Corrosive accelerators produced by organisms: Sulfur compounds[J]. Chemical world, 1952(4): 17-20.
- [5] 侯保荣. 钢材在海水-海气变换界面区的腐蚀行为[J]. 海洋与湖泊, 1995(5): 514-519.
HOU Bao-rong. Corrosion behavior of steel in seawater-sea gas conversion interface zone[J]. Ocean and lake marsh, 1995(5): 514-519.
- [6] 杨夏琼, 陈朝轶, 李军旗, 等. 硫对钢材碱性腐蚀的研究综述[J]. 表面技术, 2015, 44(9): 89-95.
YANG Xia-qiong, CHEN Chao-yi, LI Jun-qi, et al. Review of sulfur corrosion of steel in alkaline environment[J]. Surface technology, 2015, 44(9): 89-95.
- [7] 季明棠, 邓天影, 顾全英, 等. 钢材在渤海滩涂区海水中的腐蚀研究[J]. 海洋科学集刊, 1997(1): 109-113.
JI Ming-tang, DENG Tian-ying, GU Quan-ying, et al. Corrosion testing of steel in the beach soil of Bohai sea[J]. Studia marina sinica, 1997(1): 109-113.
- [8] 蒋林宏. 渤海 S 油田常用油套管钢材的 CO₂ 腐蚀实验研究[J]. 金属腐蚀控制, 2016(8): 73-76.
JIANG Lin-hong. Experimental study of CO₂ corrosion of conventional tubing and casing steels in Bohai oil field area S[J]. Total corrosion control, 2016(8): 73-76.
- [9] 张孝戎, 郝新本. 微生物对金属文物的腐蚀作用[J]. 文物, 1998(2): 91-93.
ZHANG Xiao-rong, HAO Xin-ben. Corrosion of microorganisms on metal cultural relics[J]. Relics and museology, 1998(2): 91-93.
- [10] 王庆飞, 宋诗哲. 金属材料海洋环境生物污损腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002(3): 5.
WANG Qing-fei, SONG Shi-zhe. Progress in marine biologically influenced corrosion study[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2002(3): 5.
- [11] 靳军涛. 再生水管道生物腐蚀及其生物-化学耦合机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
JIN Jun-tao. The biological-chemical coupling mechanism of microbially influenced corrosion in reclaimed wastewater pipeline[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [12] 曹增辉. 海底双层混输管道内管外腐蚀原因与行为研究[D]. 重庆: 西南大学, 2017.
CAO Zeng-hui. Study on causes and behaviors of extra-tube corrosion in submarine double-layer mixed pipeline[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [13] 邢青. 船用钢海水腐蚀模型及评价方法研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2015.
XING Qing. Study on corrosion model and evaluation method of marine steel in sea water[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2015.
- [14] 王焘, 张雅君, 许萍, 等. 腐蚀预测模型的概述及展望[J]. 市政技术, 2014(5): 156-158.
WANG Tao, ZHANG Ya-jun, XU Ping, et al. Summary and prospect of corrosion prediction model[J]. Municipal engineering technology, 2014(5): 156-158.
- [15] 柯珍. 硫酸铵污染土对水泥土和钢材的腐蚀试验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
KE Zhen. Experimental study on cemented soil and steel corrosion by ammonium sulfate pollution soil[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.
- [16] 田野, 高振敦, 王海琴. 浅析钢结构的腐蚀原因与防护措施[J]. 四川水泥, 2015(11): 53.
TIAN Ye, GAO Zhen-dun, WANG Hai-qin. Analysis of corrosion causes and protective measures of steel structures[J]. Sichuan cement, 2015(11): 53.
- [17] 杜晓方, 付慧. 钢材的腐蚀与防腐[J]. 商丘职业技术学院学报, 2013(2): 65-67.
DU Xiao-fang, FU Hui. Steel corrosion and anticorrosion[J]. Journal of Shangqiu vocational and technical college, 2013(2): 65-67.
- [18] 陈露. 腐蚀后钢材材料性能退化研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2010.
CHEN Lu. Study on the deterioration properties of corroded steel[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2010.
- [19] 胡裕龙, 王智峤, 赵欣, 等. 静水压力交变对高强度船体钢腐蚀行为的影响[J]. 海军工程大学学报, 2018(5): 59-75.
HU Yu-long, WANG Zhi-qiao, ZHAO Xin, et al. Effect of alternation of hydrostatic pressure on corrosion behavior of high strength hull steel[J]. Journal of Naval University of Engineering, 2018(5): 59-75.
- [20] 张盾, 王毅, 王鹏, 等. 海水环境生物腐蚀污损与防护[J]. 装备环境工程, 2016, 13(4): 22-27.

- ZHANG Dun, WANG Yi, WANG Peng, et al. Biocorrosion and biofouling in seawater and their protection[J]. Equipment environmental engineering, 2016, 13(4): 22-27.
- [21] 陈帝, 白国军, 梁海滨, 等. 多联内机蚁巢腐蚀机理及预防措施[J]. 计量与测试技术, 2018(5): 92-93.
- CHEN Di, BAI Guo-jun, LIANG Hai-bin, et al. Ant-nest corrosion mechanism of VRF indoor unit and prevention measures[J]. Metrology & measurement technique, 2018 (5): 92-93.
- [22] 谢飞, 王兴发, 王丹, 等. 生物膜作用下管线钢应力腐蚀开裂行为研究进展[J]. 材料导报, 2018(9): 1541-1548.
- XIE Fei, WANG Xing-fa, WANG Dan, et al. Research progress on stress corrosion cracking behavior of pipeline steel under biofilm[J]. Materials review, 2018(9): 1541-1548.
- [23] 韩小明. 常见金属材料腐蚀研究[J]. 农业开发与装备, 2018(5): 59-61.
- HAN Xiao-ming. Study on corrosion of common metal materials[J]. Agricultural development & equipment, 2018(5): 59-61.
- [24] 席强, 郑百林, 贺鹏飞, 等. 深海金属氢致应力腐蚀断裂韧性计算方法研究[J]. 钢铁钒钛, 2018(1): 40-45.
- XI Qiang, ZHENG Bai-lin, HE Peng-fei, et al. Research on calculation method for hydrogen induced stress corrosion fracture toughness of metal in deep sea[J]. Iron steel vanadium titanium, 2018(1): 40-45.
- [25] 褚武扬, 乔利杰, 高克玮. 阳极溶解型应力腐蚀[J]. 科学通报, 2000(24): 2581-2588.
- ZHU Wu-yang, QIAO Li-jie, GAO Ke-wei. Anodic dissolution stress corrosion[J]. Science bulletin, 2000(24): 2581-2588.
- [26] 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(4): 1-4.
- JIANG Bo, DU Cui-wei, LI Xiao-gang, et al. Development of typical microbiologically influenced corrosion research[J]. Corrosion & protection in petrochemicals, 2008 (4): 1-4.
- [27] 姚蓉, 张秋利, 秦芳玲, 等. 铁细菌对 J55 钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2016(3): 206-209.
- YAO Rong, ZHANG Qiu-li, QIN Fang-ling, et al. Effect of iron bacteria on corrosion behavior of J55 steel[J]. Corrosion & protection, 2016(3): 206-209.
- [28] 陈昊宇. 油田回注水微生物腐蚀控制研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2011.
- CHEN Hao-yu. Research on microbial corrosion control of oilfield reinjection water[D]. Dongying: China University of Petroleum(East China), 2011.
- [29] 刘黎. X52 输油管道硫酸盐还原菌腐蚀行为研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- LIU Li. Study on corrosion behavior of sulfate reducing bacteria in X52 oil pipeline[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [30] 张倩. 碳钢和不锈钢的硫代谢细菌腐蚀行为的研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2013.
- ZHANG Qian. Study on corrosion behavior induced by sulfur bacteria on the carbon steel and stainless steel[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [31] 胡维玲, 吴玲玲, 周静, 等. 利用导电涂膜直接电解海水法防护生物腐蚀 1 模拟与测量技术[J]. 电化学, 1999(3): 299-303.
- HU Wei-ling, WU Ling-ling, ZHOU Jing, et al. Direct electrolysis of seawater on conducting film for microbial anticorrosion 1. simulation and measurement technique [J]. Electrochemistry, 1999(3): 299-303.
- [32] 段继周, 侯保荣. 海洋工程设施生物腐蚀、污损和防护技术研究进展[J]. 公路交通科技, 2010(S1): 118-121.
- DUAN Ji-zhou, HOU Bao-rong. Research progress of biocorrosion biofouling and their control techniques for marine steel and reinforced concrete infrastructure[J]. Journal of highway and transportation research and development, 2010(S1): 118-121.
- [33] 王毅, 张盾. 船舶微生物腐蚀与防护研究进展[J]. 装备环境工程, 2018(10): 33-38.
- WANG Yi, ZHANG Dun. Research progress on marine microbial corrosion and protection[J]. Equipment environmental engineering, 2018(10): 33-38.
- [34] 汪洪涛, 魏英华. 城市供水用大口径钢质顶管的腐蚀防护技术[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016(3): 288-290.
- WANG Hong-tao, WEI Ying-hua. Corrosion protection technology of large diameter steel pipe jacking for urban water supply[J]. Corrosion science and protection technology, 2016(3): 288-290.
- [35] 徐庆达. 浅谈潮湿环境下金属腐蚀防护技术[J]. 化工管理, 2016(29): 221.
- XU Qing-da. Discussion on metal corrosion protection technology in humid environment[J]. Chemical enterprise management, 2016(29): 221.
- [36] 中国海洋石油总公司资讯中心. 深海钢结构防腐技术获突破[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2013(5): 64.
- Information Center of China National Offshore Oil Corporation. Breakthrough in anti-corrosion technology of deep sea steel structure[J]. Corrosion & petrochemical industry, 2013(5): 64.
- [37] 周强. 水性复合双组分环氧防腐涂料的制备及其在钢表面的防腐应用[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018.
- ZHOU Qiang. Preparation of two component water-based composite epoxy anticorrosive coating and its anti-corrosion application on steel surface[D]. Ma'an Shan: Anhui University of Technology, 2018.
- [38] 赵佳. 螺旋管换热器超声波防腐阻垢技术研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- ZHAO Jia. Study on ultrasonic anti-corrosion and scale-retardation technology of spiral tube heat exchange[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [39] 严彪, 张晴, 严鹏飞, 等. X 射线光电子能谱检测热喷涂锌铝合金防腐性能的研究[J]. 上海有色金属, 2014

- (3): 100-104.
YAN Biao, ZHANG Qing, YAN Peng-fei, et al. Study on corrosion of zinc-aluminum alloys prepared by thermal spray with X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Shanghai nonferrous metals, 2014(3): 100-104.
- [40] 赵慧萍, 赵文娟, 张晓芳. 金属电化学腐蚀与防腐浅析[J]. 化学工程与装备, 2013(10): 135-136.
ZHAO Hui-ping, ZHAO Wen-juan, ZHANG Xiao-fang. Analysis of electrochemical corrosion and anti-corrosion of metals[J]. Chemical engineering & equipment, 2013 (10): 135-136.
- [41] 白煜磊, 王潇, 张志向. 电化学法研究金属防腐的新进展[J]. 天津化工, 2018(1): 3-5.
BAI Yu-lei, WANG Xiao, ZHANG Zhi-xiang. New progress in metal anti-corrosion research by electrochemical method[J]. Tianjin chemical industry, 2018(1): 3-5.
- [42] GARRETT J H. The action of water on lead[J]. The British Medical Journal, 1891, 1: 1026.
- [43] VERNON W. The corrosion of metals[J]. Journal of the royal society of arts. 1949, 97(4798): 578-610.
- [44] BUTLIN K R, ADAMS M E, THOMAS M. Sulphate-reducing bacteria and internal corrosion of ferrous pipes conveying water[J]. Nature, 1949, 163(4131): 26.
- [45] BJÖRDAL C G. Microbial degradation of waterlogged archaeological wood[J]. J cult herit, 2012, 13: 118-122.
- [46] 李义陵. 中国腐蚀与防护学会下属海水生物腐蚀与防护学术委员会成立[J]. 上海有色金属, 1980(6): 85.
- LI Yi-ling. The academic committee of marine corrosion and protection under the chinese society of corrosion and protection was established[J]. Shanghai nonferrous metals, 1980(6): 85.
- [47] DUTKIEWICZ C, FALLOWFIELD H. Assessment of microbial involvement in the elevation of copper levels in drinking water[J]. Journal of applied microbiology, 1998, 85(3): 597-602.
- [48] XU K, DEXTER S C, LUTHER I G W. Voltammetric micro-electrodes for biocorrosion studies[J]. Corrosion, 1998, 54(10): 814-823.
- [49] STAROSVTSKY D, ARMON R, YAHALOM J, et al. Pitting corrosion of carbon steel caused by iron bacteria[J]. International bio-deterioration & bio-degradation, 2001, 47(2): 79-87.
- [50] SHETTMORE M, BUNDY K, MOWAT F. Bioluminescent bacterial assays of implant corrosion product toxicity[C]// Biomedical engineering conference. [s. l.]: IEEE, 1997.
- [51] SALES B B, SAAKES M, POST J W, et al. Direct power production from a water salinity difference in a membrane-modified super-capacitor flow cell[J]. Environmental science & technology, 2010, 44(14): 5661-5665.
- [52] BANI E, BRADY K M, GREEN-BERG E P. Chelator-induced dispersal and killing of *Pseudomonas aeruginosa* cells in a bio-film[J]. Applied and environmental microbiology, 2006, 72(3): 2064-2069.

(上接第 238 页)

- [43] 刘运泳, 李爽, 于丽娅, 等. 联盟医院医疗器械配置现状与未来需求分析[J]. 中国公共卫生, 2017, 33(9): 1404-1407.
LIU Yun-yong, LI Shuang, YU Li-ya, et al. Current situation and future demand of allocation of medical devices in member hospitals of medical alliance: Across-sectional study[J]. China J public health, 2017, 33(9): 1404-1407.
- [44] 涂湖南. 医用止血钳钳口压力测量方法研究[J]. 计量与测试技术, 2016, 43(9): 23-24.
TU Hu-nan. The research of measurement technology for clamping force of medical hemostats[J]. Metrology & measurement technique, 2016, 43(9): 23-24.
- [45] 姜卓. 医用不锈钢器材激光淬火技术研究[J]. 热处理, 2015, 30(6): 37-40.
JIANG Zhuo. Laser hardening for stainless steel medical facilities[J]. Heat treatment, 2015, 30(6): 37-40.
- [46] 孙维超, 许雯, 沈育伟, 等. 医用不锈钢剪刀的激光焊接[J]. 热处理, 2016, 31(1): 11-14.
SUN Wei-chao, XU Wen, SHEN Yu-wei, et al. Laser welding of medical stainless steel scissors[J]. Heat treatment, 2016, 31(1): 11-14.
- [47] HEIJNSDIJK E, DANKEHNAN J, GOUMA D. Effectiveness of grasping and duration of clamping using laparoscopic graspers[J]. Surgical endoscopy and other interventional techniques, 2002, 16(9): 1329-1331.
- [48] HEIJNSDIJK E A M, VISSER H D, DANKEHNAN J, et al. Slip and damage properties of jaws of laparoscopic graspers[J]. Surgical endoscopy and other interventional techniques, 2004, 18(6): 974-979.
- [49] HU T, THOLEY G, DESAI J P, et al. Evaluation of a laparoscopic grasper with force feedback[J]. Surg endosc, 2004, 18(5): 863-867.
- [50] MARUCCI D D, CARTMILL J A, WALSH W R, et al. Patterns of failure at the instrument-tissue interface[J]. Journal of surgical research, 2000, 93(1): 16-20.
- [51] 蔡承默. 腹腔镜夹钳-软组织界面夹持行为研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
CAI Cheng-mo. Research on grasping behavior of the interface between mis grasper and soft tissue[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2016.
- [52] ROSHAN R, JAYNE D, LISKIEWICZ T, et al. Effect of tribological factors on wet adhesion of a microstructured surface to peritoneal tissue[J]. Acta biomaterialia, 2011, 7(11): 4007-4017.
- [53] KALIA V, SIDDIQUI N, KALRA G. Comparative Analysis of radiosurgery and scalpel blade surgery in impacted mandibular third molar incisions: A clinical trial[J]. J maxillofac oral surg, 2018, 17(4): 458-465.
- [54] COLQUITT J L, PICKETT K, LOVEMAN E, et al. Surgery for weight loss in adults[J]. Cochrane database syst rev, 2014, 8(8): 243.