

油气管线钢土壤环境硫酸盐还原菌腐蚀研究进展

韦博鑫^{1,2}, 许进¹, 高立群¹, 覃清钰^{1,2},
付琦^{1,2}, 于长坤¹, 孙成¹, 王振尧¹

(1.中国科学院金属研究所 辽宁沈阳土壤大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站,
沈阳 110016; 2.中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110016)

摘要: 结合国内外埋地管线钢微生物腐蚀的研究, 综述了腐蚀性土壤微生物种类和特点、环境因素对硫酸盐还原菌腐蚀的影响、生物腐蚀研究方法和进展, 以及微生物腐蚀防护与检测技术。最后, 对埋地管线钢微生物腐蚀研究进行了展望。埋地管线钢服役环境复杂, 受到土壤类型、杂散电流、阴极保护、应力、剥离涂层和微生物等多种因素的影响, 而各种因素之间又存在着相互的耦合作用。多因素耦合作用下埋地管线钢微生物腐蚀将成为土壤微生物腐蚀今后的主要研究方向。土壤微生物腐蚀研究涉及土壤学、材料学、腐蚀科学和微生物学等多学科, 是一个多学科交叉的研究课题, 而化学和电化学分析技术、微生物分析技术以及材料表征技术等联用也将为土壤微生物腐蚀行为和机制的研究提供更多的研究方法, 这也有助于更好地理解微生物/材料之间的相互作用机制。随着对微生物腐蚀研究的深入, 人们对硫酸盐还原菌腐蚀机理的认识也更加全面, “生物阴极催化还原”理论从生物能量学和生物电化学角度解释了微生物腐蚀的过程和机理。抗菌涂层开发和耐微生物腐蚀管线钢研发为 MIC 防治提供了一个新的研究路径。

关键词: 埋地管线钢; 土壤腐蚀; 微生物腐蚀; 硫酸盐还原菌; 材料因素; 腐蚀机理

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0030-15

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.003

Research Progress on Sulfate Reducing Bacteria Induced Corrosion of Pipeline Steel in Soil Environment

WEI Bo-xin^{1,2}, XU Jin¹, GAO Li-qun¹, QIN Qing-yu^{1,2}, FU Qi^{1,2},
YU Chang-kun¹, SUN Cheng¹, WANG Zhen-yao¹

(1. Liaoning Shenyang Soil and Atmosphere Corrosion of Material National Observation and Research Station,
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. School of Materials Science
and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The types and characteristics of corrosion microorganisms in soil environment, the influence of main environ-

收稿日期: 2020-10-19; 修订日期: 2020-12-21

Received: 2020-10-19; Revised: 2020-12-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51871228, 51771213, 51471176)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51871228, 51771213, 51471176)

作者简介: 韦博鑫 (1995—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为管线钢微生物腐蚀。

Biography: WEI Bo-xin (1995—), Male, Ph. D. student, Research focus: microbiological influenced corrosion of pipeline steel.

通讯作者: 许进 (1978—), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为土壤微生物腐蚀。邮箱: xujin@imr.ac.cn

Corresponding author: XU Jin (1978—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: soil and microbiological influenced corrosion.
E-mail: xujin@imr.ac.cn

引文格式: 韦博鑫, 许进, 高立群, 等. 油气管线钢土壤环境硫酸盐还原菌腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 30-44.

WEI Bo-xin, XU Jin, GAO Li-qun, et al. Research progress on sulfate reducing bacteria induced corrosion of pipeline steel in soil environment[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 30-44.

mental factors on the development of sulfate reducing bacteria (SRB) corrosion, the progress of microbial influenced corrosion (MIC) research methods, corrosion mechanism and corrosion protection and monitoring were described based on the worldwide research results. And the prospect of MIC of pipeline steel in soils was put forward. The service environment of buried pipeline steel is complex, which is affected by many factors, such as soil type, stray current, cathodic protection, stress, disbondment and microorganisms, and each factor has coupling effect on each other. In the future, the MIC of buried pipeline steel will still concentrate on the coupling effects of multiple factors. MIC in soil environment is an interdisciplinary subject involving soil science, material science, corrosion science and microbiology. The combination of chemical and electrochemical analysis technology, biotechnology and material characterization technology provides more research methods for the study of MIC action and mechanism in soil environment, and helps us to better understand microbial / material interaction. With the intensive study on MIC, researchers have a more comprehensive understanding on the corrosion mechanism of SRB. The theory of biocatalytic cathodic sulfate reduction further explains why and how microorganisms corrode steel in terms of bioenergy and bioelectrochemistry. The development of antibacterial coating and anti-MIC pipeline steel provides a new research path for MIC prevention and control.

KEY WORDS: buried pipeline steel; soil corrosion; microorganism influenced corrosion; sulfate reducing bacteria; material factor; corrosion mechanism

随着国民经济的发展和生态文明建设,油气在我国一次能源中的比例持续攀升,埋地管线的建设得到蓬勃发展。我国长输油气管道总里程以每年超过 5000 km 的速度逐年增长,预计到 2025 年将超过 24 万 km^[1]。我国油气输送管道沿线人口密集,生态环境脆弱,一旦发生事故,会造成泄露甚至爆炸,不仅影响能源供给,更会对环境、公共安全造成重大影响,并产生巨大的经济损失。研究表明土壤环境中微生物的存在不仅对土壤生态环境起到重要作用,还会影响埋地管道的腐蚀^[2-3]。腐蚀调查结果表明^[4-6],2014 年全国总腐蚀成本为 21 278.2 亿元人民币,约占当年国内生产总值的 3.34%,相当于我国每人承担 1555 多元的腐蚀成本,而其中微生物腐蚀造成的损失约占 20%。微生物腐蚀 (Microbial influenced corrosion, MIC) 是指微生物在新陈代谢过程中直接或间接对金属产生作用,进而影响金属腐蚀过程和机理,也是威胁埋地油气管道安全运行的最主要的一种腐蚀形式。油气管道 MIC 是“3M”综合作用的结果 (图 1),

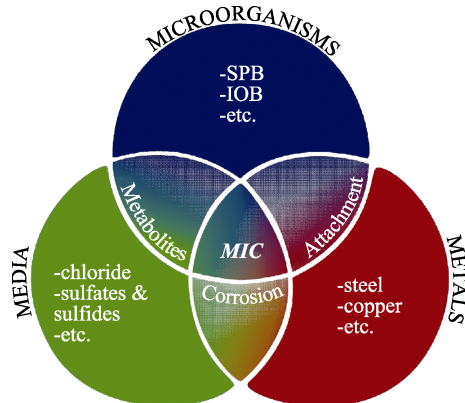


图 1 “3M”协同作用下 MIC^[7]

Fig.1 MIC under the coupling effects of microorganisms, media and metals^[7]

即微生物 (Microorganisms)、介质 (Media) 和金属 (Metals)。MIC 研究是集土壤学、材料学、腐蚀科学和微生物学等多学科交叉的课题,这也进一步增加了 MIC 研究的难度。同时,由于 MIC 和非生物腐蚀经常同时发生,这也进一步增大了 MIC 机理研究的复杂性。本文从土壤腐蚀微生物的种类和特征、环境因素对微生物腐蚀的影响、微生物腐蚀研究方法以及微生物腐蚀机理 4 个方面的最新研究进展进行了综述,并在此基础上提出对微生物腐蚀研究工作的建议。

1 土壤微生物腐蚀

1.1 土壤腐蚀微生物

土壤微生物种类繁多,它们与土壤中的碳、氮、铁、硫等元素循环息息相关,而与腐蚀相关的微生物多是土壤中铁硫循环的参与者^[8]。根据微生物对氧气的需求不同可以将腐蚀微生物分为厌氧型和好氧型。目前研究较多的腐蚀微生物主要有以下几类 (表 1): 厌氧型细菌包括硫酸盐还原菌 (Sulfate reducing bacteria, SRB)、硝酸盐还原菌 (Nitrate reducing bacteria, NRB)、铁还原细菌 (Iron reducing bacteria, IRB) 和产酸菌 (Acid-producing bacteria, APB) 等; 好氧型细菌包括硫氧化菌 (Sulfur oxidizing bacteria, SOB) 和铁氧化细菌 (Iron oxidizing bacteria, IOB) 等。以上并非是微生物分类学上的概念,而是一类具有特征代谢能力细菌的统称。SRB 是可以通过氧化有机化合物,将硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐甚至单质硫 (作为其电子传递链的最终电子受体) 还原为 H₂S 的一类细菌,从而获得其生理活动所需的能量^[8]。在众多引起微生物腐蚀的土壤细菌中,SRB 引起的腐蚀最严重,也是研究最广泛的一种细菌^[9-11]。据统计,

表 1 与金属腐蚀相关的微生物
Tab.1 Bacteria related to MIC of metal

Bacteria	Condition		Characteristic	Ref.
	pH	Temperature/℃		
Sulfate reducing bacteria (SRB)	5.0~9.0	20~40	Anaerobic	[15]
Nitrate reducing bacteria (NRB)	5.5~9.5	5~40	Anaerobic	[16]
Iron reducing bacteria (IRB)	4.0~8.0	10~50	Anaerobic	[17]
Acid producing bacteria (APB)	4.5~8.0	20~40	Anaerobic	[18]
Sulfur oxidizing bacteria (SOB)	6.5~7.5	20~40	Aerobic	[19]
Iron oxidizing bacteria (IOB)	6.0~8.0	20~40	Aerobic	[20]

油井腐蚀中 75%以上的腐蚀是由 SRB 引起的,而地下管线和线缆腐蚀中 50%是 SRB 腐蚀^[12]。SOB 与 SRB 作用刚好相反,是将还原态的硫化物(如 H_2S , 硫代硫酸盐等)或单质硫氧化成 H_2SO_4 的一类细菌。NRB 是指可以将硝酸盐还原为亚硝酸盐,并通过脱硝作用将亚硝酸盐还原为气态氮化合物或异化转化为 NH_4^+ 的一类细菌。近年来的研究表明^[13-14],土壤中 NRB 同样会造成较严重的微生物腐蚀。IRB 是一类利用有机物或 H_2 作为电子供体, Fe^{3+} (或者 Mn^{4+}) 等作为电子受体,从而获得能量的细菌。IOB 则是在厌氧条件下能有效利用 Fe^{2+} 进行能量代谢的一类细菌。而与上述细菌作用机理不同的是 APB。APB 对金属的腐蚀主要是使金属局部发生酸性溶解,这是因为其代谢产物包括多种有机酸和无机酸,可以造成局部酸化,从而使金属发生严重的点蚀。目前,上述类型的细菌仅为一小部分与金属腐蚀相关的已知细菌,而土壤环境中仍有大量其他种类的细菌未被发现和分离。因此,管线钢 MIC 的研究仍存在具大挑战。

1.2 埋地管线钢微生物腐蚀

人们对于微生物腐蚀已有百年以上的研究历史。早在 19 世纪 90 年代初, Garrett^[21]就报道了有关微生物腐蚀的研究。1934 年, Von Wolzogen Kuhr 等^[22]首次报道了微生物腐蚀导致的服役管线失效案例。他们认为 SRB 是硫酸盐富集土壤环境中管道腐蚀的主要原因,并且提出了“阴极去极化”理论以解释 MIC 机理。大量现场分析和实验室研究结果表明, SRB 是诱发和加速管线钢腐蚀的典型细菌,也是对埋地管线钢腐蚀影响最大、被研究最多的一种腐蚀性细菌^[23]。Sarioğlu 等^[24]的研究结果表明,在 SRB 作用下,管线钢的腐蚀速率增大了 6 倍左右。近年来,我国也报道了大量由 SRB 导致管线腐蚀失效的案例。2013 年,新疆地区一条 X52 输油管道发生爆管泄露,事故的最终调查认为微量游离水或积水聚积在管道起伏低洼处,为 SRB 大量繁殖提供了有利环境,最终导致管线发生 MIC 腐蚀而失效^[25]。随后,牛涛等^[26]报道了 1 条 X60 级埋地输气管线钢管在使用 13 个月 after 发生了腐蚀穿孔。取样分析表明,腐蚀孔附近的腐蚀产

物表面含有大量 S。最终认定 SRB 腐蚀是引起管线腐蚀穿孔事故的主要原因。金属尤其是钢铁材料的 MIC 已经成为腐蚀领域中的一个研究热点。根据“3M 理论”, MIC 发生需要介质(土壤环境)、材料(埋地金属)和微生物 3 个基本条件。因此,针对这 3 种基本因素,研究人员对埋地管线钢 SRB 腐蚀开展了大量研究。

1.2.1 土壤类型

我国土壤类型众多,不同土壤对微生物的生理活性和腐蚀影响各不相同。吴堂清等^[27-28]研究了酸性土壤环境中 SRB 对管线钢腐蚀行为的影响。他们发现接菌初期(24 h),由于土壤的强酸性导致 SRB 细菌数量下降 1 个数量级,随着 SRB 对新环境的逐渐适应, SRB 开始繁殖,并呈现指数级增长。他们还指出,实验前期 SRB 活性生物膜对管线钢腐蚀起抑制作用,而后期 SRB 则加速了钢的腐蚀。孙福洋等^[29]对西北典型盐渍性土壤中 X100 管线钢 SRB 腐蚀行为进行了研究。他们发现 SRB 新陈代谢改变了基体表面的微环境,使得表面腐蚀产物产生明显裂纹,从而加剧了管线钢的腐蚀。Liu 等^[30]在实验室模拟加拿大粘土覆盖下 SRB 对 X52 管线钢的腐蚀影响。结果表明, SRB 显著加速了裸钢的腐蚀,平均腐蚀速率可达 0.68 mm/a。随着土层厚度的增加,钢表面固着 SRB 细胞的数量逐渐减少,腐蚀速率也随之降低。他们最终认为土壤层阻碍了 SRB 与钢基体的接触。虽然一些学者对具体类型土壤中管线钢的 MIC 进行了一些研究,但是由于土壤本身组成的复杂性,相应的腐蚀规律也很难进行归纳。

1.2.2 交流电流

随着交流电腐蚀问题日益突出,交流电引起的管线钢的腐蚀逐渐受到各国研究人员的关注。当土壤中存在交流电时,会对土壤中管线钢的腐蚀造成直接影响^[31]。与此同时,管线实际服役环境中,交流电腐蚀和微生物腐蚀有可能同时发生。交流电还会对 SRB 的新陈代谢及金属表面微生物膜的吸附状态产生影响,进而影响金属的腐蚀。Seok Hong 等^[32]认为,交流电对微生物膜的影响分为两方面,当交流电处于负

半周期时,由于电排斥力会促进微生物膜中细菌(通常细菌带负电)的脱附,而正半周期通过电吸引力加强金属表面微生物膜中细菌的粘附,但过大的阳极电流具有杀菌作用。卿永长等^[33-34]研究了交流电和 SRB 对 Q235 钢的腐蚀影响。结果表明,交变电场降低了微生物膜的吸附性,促进了微生物膜的脱附。实验前期,活性生物膜对钢腐蚀起抑制作用,而实验后期,由于微生物膜活性降低,导致部分膜层脱落,最终促进了钢腐蚀。他们认为交流电整流效应、交变电场作用以及点蚀自催化效应等共同加速了金属腐蚀。钟方丽等^[35]则从微生物角度出发,研究了交流电对生物膜胞外聚合物(EPS)提取过程的影响。他们发现,小于 10 A/m^2 的电流对生物膜内微生物细胞的影响较小,多糖和蛋白质的提取量较少;而大于 10 A/m^2 的电流对微生物细胞活性的影响较大,可提取的蛋白质和多糖量明显增多,特别是蛋白质的量。虽然对于交流电作用下金属微生物腐蚀进行了一些研究,但多集中于对金属腐蚀影响的研究,而对于交流电对金属表面生物膜形成和发展,以及与金属基体间相互作用机理等研究相对较少,这些方面还需要更加深入的研究。

1.2.3 阴极保护

阴极保护(CP)是埋地管线防护最有效的方法之一。通过施加阴极电流引起埋地管线钢发生极化,使得受保护管线地电位整体发生负移并进入免蚀区,从而阻止和减缓埋地管线钢腐蚀^[36]。在微生物存在下,生物膜的形成会使得极化电阻增大,达到相同的电位所需的极化电流也增大。因此,阴极保护对金属 MIC 行为的影响一直是研究的重点^[36]。Li 等^[15]的实验结果表明,即使在管线处于 CP 下,SRB 也会加速腐蚀。孙成等^[37]的研究发现,钢在接种 SRB 的土壤中的腐蚀速率远高于无菌土壤中的腐蚀速率。在相同的阴极电位下,接菌土壤中的钢的阴极电流密度大于无菌土壤中的阴极电流。李国华等^[38]研究了阴极极化对埋地 Q235 钢 SRB 腐蚀行为的影响。在相同的外加电位下, Q235 钢在接菌土壤中所需要的阴极极化电流密度更大。随着阴极极化电位不断负移, Q235 钢周围土壤中的 SRB 数量逐渐减少,但即使阴极电位为 $-1.05 \text{ V (vs. CSE)}$ 时, Q235 钢试件周围土壤中 SRB 仍能够存活。在相同的阴极极化电位下 SRB 增大了 Q235 钢的腐蚀。SRB 和微生物膜的电负性,以及导电性代谢产物硫化物(如 FeS)的存在都对钢阴极保护过程产生影响,从而改变了钢的腐蚀机理和阴极保护效率,然而对于此方面机理研究相对较少。可见,微生物作用下埋地管线阴极保护的可靠性,以及微生物和阴极极化相互作用关系等研究仍然值得关注。

1.2.4 应力

近年来国内外相继报道了多起管线腐蚀开裂事故,现场失效分析证实了微生物直接或间接参与了

SCC 裂纹萌生和扩展过程。因此,微生物作为 SCC 研究的主要影响因素引起各国学者的关注。Abedi 等^[9]对伊朗一条 X52 管线进行失效分析时发现,SRB 是管线腐蚀开裂的主要原因。他们还发现 SRB 作用下的宏观裂纹尖端呈圆形,与大家知道的纯粹 SCC 诱发的尖锐条状裂纹明显不同。根据 Slobodian 等^[39]和 Serednyts'kyi 等^[40]的研究,图 2 给出了 SRB 在裂纹尖端腐蚀电化学过程各阶段示意图^[41]。第一阶段,氧的阴极去极化反应和尖端铁的阳极溶解反应;第二阶段,水在金属活性表面的催化分解,氢离子的释放和

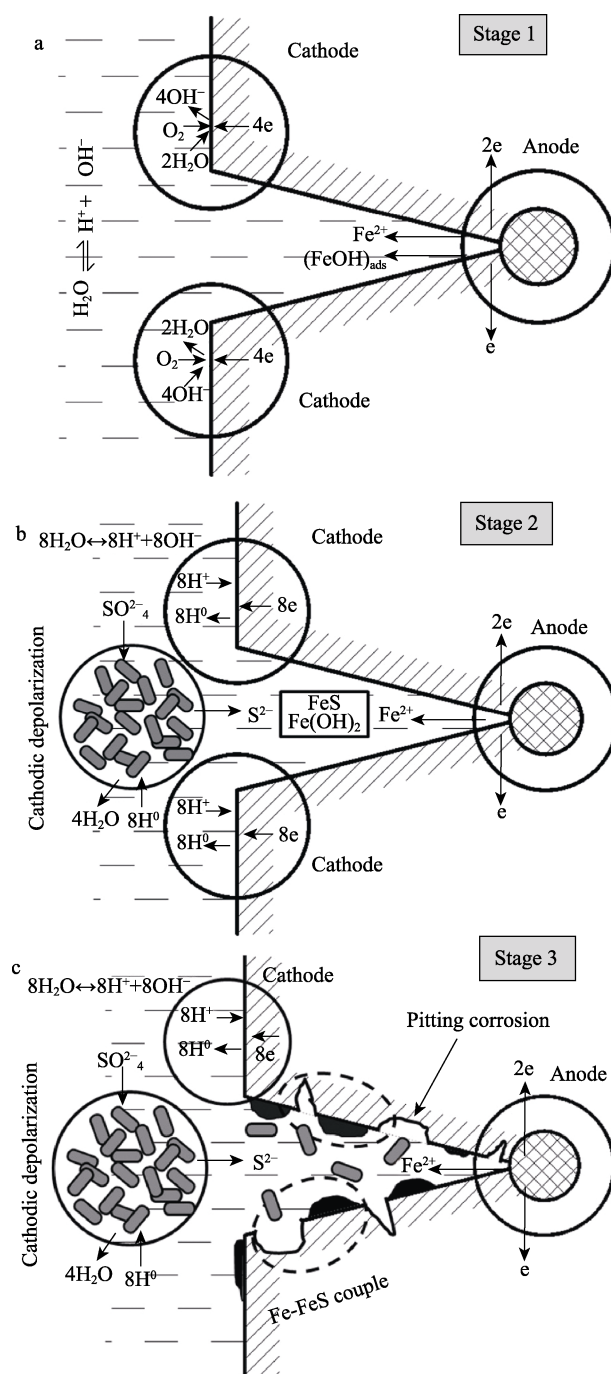


图 2 SRB 在裂纹尖端腐蚀电化学过程示意图^[41]

Fig.2 Electrochemical modes of the corrosion process of a cracking tip in the presence of SRB^[41]

氢的去极化,以及铁的阳极溶解;第三阶段,腐蚀产物的沉淀、FeS-Fe 微电偶形成,以及点蚀形成。吴堂清等^[42-49]系统地研究了外加应力作用下管线钢的 MIC 腐蚀行为,并提出了“微生物致裂(MAC)”的概念。他们基于 Gutman 的力学-化学交互作用理论、微生物能量学和腐蚀电化学理论,给出了土壤环境中 2 种典型细菌 SRB 和 NRB 致裂的热力学和动力学解释。从热力学和动力学上来看,外加应力和微生物共同作用导致 Fe 基金属具有更高的腐蚀趋势和裂纹扩展速率。他们还发现 SRB 及其代谢产物硫化物加速了管线钢表面点蚀的萌生,SRB 和外应力共同作用诱发了蚀坑底部的“二次点蚀”和裂纹壁上的“二次开裂”,进而对管线钢 SCC 产生协同加速作用。赵健等^[50]研究了应变速率对 SRB 作用下 X70 应力腐蚀开裂行为的影响。研究结果表明,当应变速率为 $5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 时,接菌土壤溶液中试样的应力腐蚀敏感性远大于无菌条件下试样的应力腐蚀敏感性,SRB 的存在对管线钢 SCC 起到很大程度的促进作用。当应变速率为 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 时,SRB 对于管线钢 SCC 的影响较小,而力学因素起主导作用。

1.2.5 剥离涂层

目前,大量关于管线钢微生物腐蚀的研究都集中于裸钢的研究。实际上,在服役过程中埋地管线通常采用防腐涂层与阴极保护联合防护的方式。但是涂层在施工和服役过程中,不可避免地发生多种形式的破坏和失效,如剥离、针孔或大的缺陷、起始于针孔的剥离等。一旦这些缺陷涂层发生剥离,腐蚀性介质就会渗透进入涂层内部,同时剥离涂层会对阴极保护电流产生屏蔽效应,最终使得剥离涂层下的管线钢发生腐蚀^[2]。因此,研究管线钢在剥离涂层下的微生物腐蚀行为并揭示其腐蚀机理,对于埋地管线的腐蚀与防护更具有实际意义。Xu 等^[51-54]研究表明,SRB 的存在增大了阴极保护电流密度,同时加速了剥离涂层下管线钢的腐蚀。Wu 等^[55]也通过电化学测试证明了剥离涂层下缝隙内的 SRB 对 X80 钢的腐蚀加速作用。Liu 等^[56]通过土壤薄液膜模拟实验研究了剥离涂层下管线钢的腐蚀。结果表明,SRB 加速了薄液膜下 X52 管线钢的腐蚀。同时,还发现 CO_2 气体可以促进 SRB 的生长和生物膜的形成,SRB 和 CO_2 对钢的腐蚀具有协同加速作用。目前,剥离涂层下管线钢微生物腐蚀的研究相对较少,多集中于单因素影响(如应力等),而多因素耦合作用下剥离涂层下的管线钢微生物腐蚀行为和机理研究将成为今后研究的重点。

1.2.6 其他微生物

近年研究表明,硝酸盐还原菌(NRB)也会加速埋地钢的腐蚀^[57-58]。Etique 等^[59]实验结果发现,NRB 可以通过耦合硝酸盐的还原将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。他们还从热力学角度探讨了硝酸盐还原导致金属氧化的可行性。Wan 等^[57]采用电化学方法研究了 X80 钢的

NRB 腐蚀行为。结果表明,NRB 加速了 X80 钢的腐蚀,腐蚀形貌以点蚀为主。Li 等^[60]的研究结果也表明 NRB 加速了 X80 钢表面点蚀的形成。他们认为点蚀的形成可能是由于 NRB 加速了铁的阳极溶解。同时 NRB 可以将生物膜或损坏的腐蚀产物膜中的硝酸盐还原并获得电子,最终加速钢的腐蚀。Xu 等^[58]对比研究了碳钢 NRB 和 SRB 腐蚀。结果表明,在严格的厌氧条件下,NRB 比 SRB 更具有腐蚀性。接菌 NRB 体系中的钢试样在第 7 天时的腐蚀速率达到 0.89 mg/cm^2 ,最大蚀坑深度为 $14.5 \mu\text{m}$ 。

目前大量的研究多集中于单一菌种的影响,而实际土壤环境中微生物种类繁多,对于埋地管线钢腐蚀产生影响的也并非单一菌群。埋地管线钢表面微生物膜内寄居多种微生物,各种微生物之间可能会发生共生、竞争、拮抗等不同的作用,从而对钢腐蚀产生影响^[61]。因此,土壤环境中混合菌对 MIC 耦合作用的研究也将成为 MIC 行为和机理研究的挑战和机遇。

2 微生物腐蚀研究方法

2.1 电化学测试技术

微生物吸附在电极表面会形成生物膜,对金属电极表面的电化学行为产生影响。因此,线性极化测试(LPR)、交流阻抗谱法(EIS)和电化学噪声(EN)等电化学测试技术,常用于实验室和现场评价微生物腐蚀^[51]。

根据 Stern-Geary 公式,线性极化电阻 R_p 的电化学定义如式(1)所示。腐蚀电流密度 J_{corr} 可由式(2)计算,其中 B 为常数,且 $B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)}$, β_a 和 β_c 分别是阳极极化和阴极极化曲线的 Tafel 斜率。

$$R_p = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (1)$$

$$J_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

线性极化测量只需施加小的极化电位,通常 $|\Delta E|$ 小于 10 mV 。该方法对腐蚀体系中金属试样的影响较小,且可以快速得到相应的腐蚀参数。该方法常用于管线实时腐蚀信息监测和服役寿命评估。在大多数情况下,对于给定腐蚀体系, β_a 和 β_c 的值在 $60 \sim 120 \text{ mV}$ 之间。因此,在一些研究中,通常选取 β_a 和 β_c 的值都等于 120 mV ,即 $B=26 \text{ mV}$ 。但采用 LPR 评价管线腐蚀速率时,应该注意,对于微生物存在条件下的 B 值并非一个固定值。Sun 等^[62]采用 LPR 和失重法研究了 X80 管线钢在铜绿假单胞菌、醋酸杆菌和普通脱硫弧菌存在下的 B 值。结果表明,在 3 种不同细菌存在的条件下, B 值分别为 (35.60 ± 0.55) 、 (33.00 ± 1.00) 、 $(58.60 \pm 0.55) \text{ mV}$ 。因此,采用线性极化对管线钢微生物腐蚀进行测量和评价时,通常采用的 B 值(26 mV)

并不适用, 需要根据具体的试验条件, 重新测量和计算极化曲线的 β_a 和 β_c 值, 以获得更准确的 B 值。

电化学阻抗谱 (EIS) 是施加一个频率不同的小振幅的正弦交流电, 测量阻抗值随正弦波频率 ω 的变化, 或者是阻抗的相位角 Φ 随 ω 的变化, 进而获得电极界面相关电化学过程的信息, 如电极过程动力学、双电层和扩散等。EIS 是获取电极过程动力学信息和电极界面结构信息, 从而判断金属腐蚀变化的一种常用方法^[63]。虽然可以通过观察阻抗值的变化趋势, 获得双电层电容、扩散等相关腐蚀动力学信息, 但是该方法需要具备一些专业知识的人员对 EIS 数据进行拟合处理。因此, 该方法更适用于实验室微生物腐蚀机理研究。

电化学噪声 (EN) 是指电化学动力系统演化过程中系统状态参量 (如电极电位和外测电流密度) 随机非平衡波动现象^[64]。EN 技术能够原位、连续、无损地监测局部腐蚀萌生与发展, 将其应用于腐蚀监测领域的关键是通过合适的信号处理方法提取有效的特征参数, 然后关联其与特定腐蚀机制或腐蚀发展过程^[65]。Zhao 等^[66]认为线性极化电阻和电化学阻抗谱抑制样品表面生物膜的附着和生长, 并影响内部电场, 而电化学噪声作为一种被动的电化学测量技术对生物膜没有负面影响。同时 EN 测试所得的腐蚀速率与失重数据最为接近。与 LPR 和 EIS 相比, EN 更适

合用于 MIC 研究, 但由于数据处理需要丰富的相关经验和复杂的处理过程, 从而限制了其应用。

2.2 先进表面分析技术

土壤微生物腐蚀研究涉及土壤学、材料学、腐蚀科学和微生物学等多种学科, 是一个多学科交叉的研究课题, 而化学和电化学分析技术、微生物分析技术以及材料表征技术等联用也将为土壤微生物腐蚀行为和机制的研究提供更多的研究方法, 这也有助于更好地理解微生物/材料之间的相互作用机制。

2.2.1 荧光标记显微技术

近些年来, 生物技术与光学显微技术也广泛应用于 MIC 研究。采用不同荧光染料可标记细胞活死状态或生物膜中的不同成分 (如核酸、蛋白质、多糖等), 并利用激光共聚焦显微镜 (Confocal laser scanning microscope, CLSM) 可以显像微生物和生物膜的三维结构, 从而使得微生物膜立体化和易可视化^[67]。图 3 和图 4 为接菌土壤中 X80 钢表面活死细胞平面和断层空间荧光成像图, 其中绿色代表活细胞, 红色为死细胞。从图 3 和图 4 中可以看出, 试样表面可以观察到大量固着的活细胞和死细胞, 且固着的活细胞数量远远多于死细胞数量。利用 CLSM 测试软件还可以测量样品表面微生物膜的厚度。

虽然荧光显微技术可以对样品表面微生物膜的

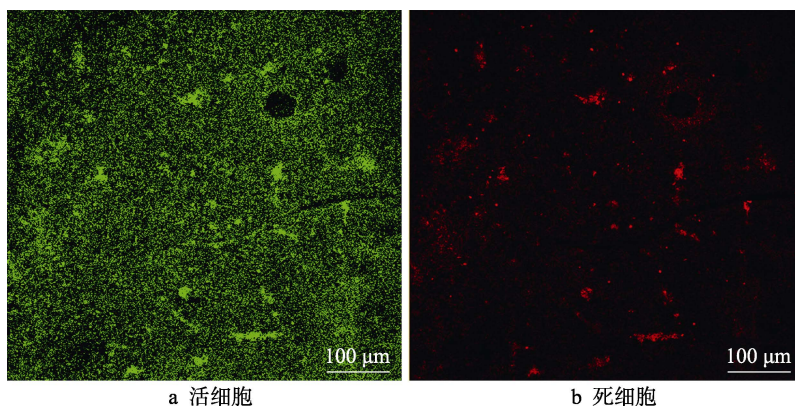


图 3 接菌土壤中 X80 钢试样表面 SRB 活死细胞的 CLSM 图

Fig.3 2D-CLSM images of SRB biofilms on X80 coupon surfaces in SRB containing soil: a) live cells of SRB, b) dead cells of SRB

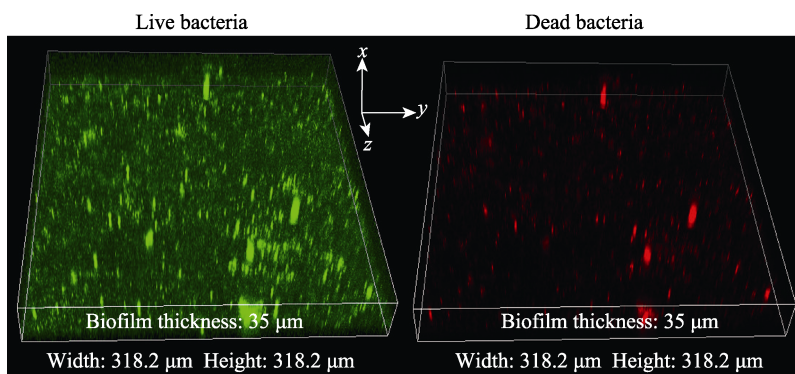


图 4 接菌土壤中 X80 钢试样表面 SRB 生物膜的三维 CLSM 图像

Fig.4 3D-CLSM images of SRB biofilms on X80 coupon surfaces in SRB containing soil

形成过程进行可视化研究,但是在 MIC 研究过程中,该技术仍存在着挑战。例如,当金属材料表面形成多种细菌混合生物膜时,该技术无法分辨单一细菌微生物膜的形成过程以及单一细菌在微生物膜成膜过程中的贡献。此外,由于腐蚀产物膜与生物膜都同时存在于腐蚀金属表面,腐蚀产物膜具有很差的透光性,这也对样品表面微生物膜的荧光观察造成困难^[63]。

2.2.2 聚焦离子束 (FIB) 技术

众所周知, MIC 与微生物膜的结构和性质关系密切。微生物首先附着在金属表面,并分泌代谢产物从而形成微生物膜,最终诱发 MIC。因此,微生物膜的结构、组成及成膜过程都会对金属腐蚀反应热力学与动力学产生影响。同时,细菌在生物膜中的分布和界面处的物质信息也是了解 MIC 过程的关键。长期以来,由于微生物活动的复杂性以及缺乏微生物膜与金

属界面之间交互作用的深刻认识,因此限制了微生物腐蚀机理的认知和理解^[68]。随着纳米技术的发展,纳米尺度制造业发展迅速,通过 FIB 技术对样品进行纳米尺度加工已实现暴露后亚表面特征的无损成像,为深入研究 MIC 机制提供了更精确的微观分析方法,并有助于更好地理解细菌/金属界面的相互作用。在传统的截面样品制备中,通常采用金相砂纸打磨截面,该方法很容易对细菌细胞造成破坏。而 FIB 可以在保持样品完整形态的同时,利用高强度聚焦离子束对材料进行纳米加工,配合扫描/透射电镜 (SEM/TEM) 等高倍数电子显微镜观察微生物膜的结构和分布情况,这也为科研人员从纳米尺度理解 MIC 机理提供了有效的工具。李迎超等^[69]利用 FIB-SEM 研究了细菌细胞和腐蚀产物层的形态,以及生物膜和腐蚀产物中细菌的分布和材料特性 (图 5)。他们发现腐

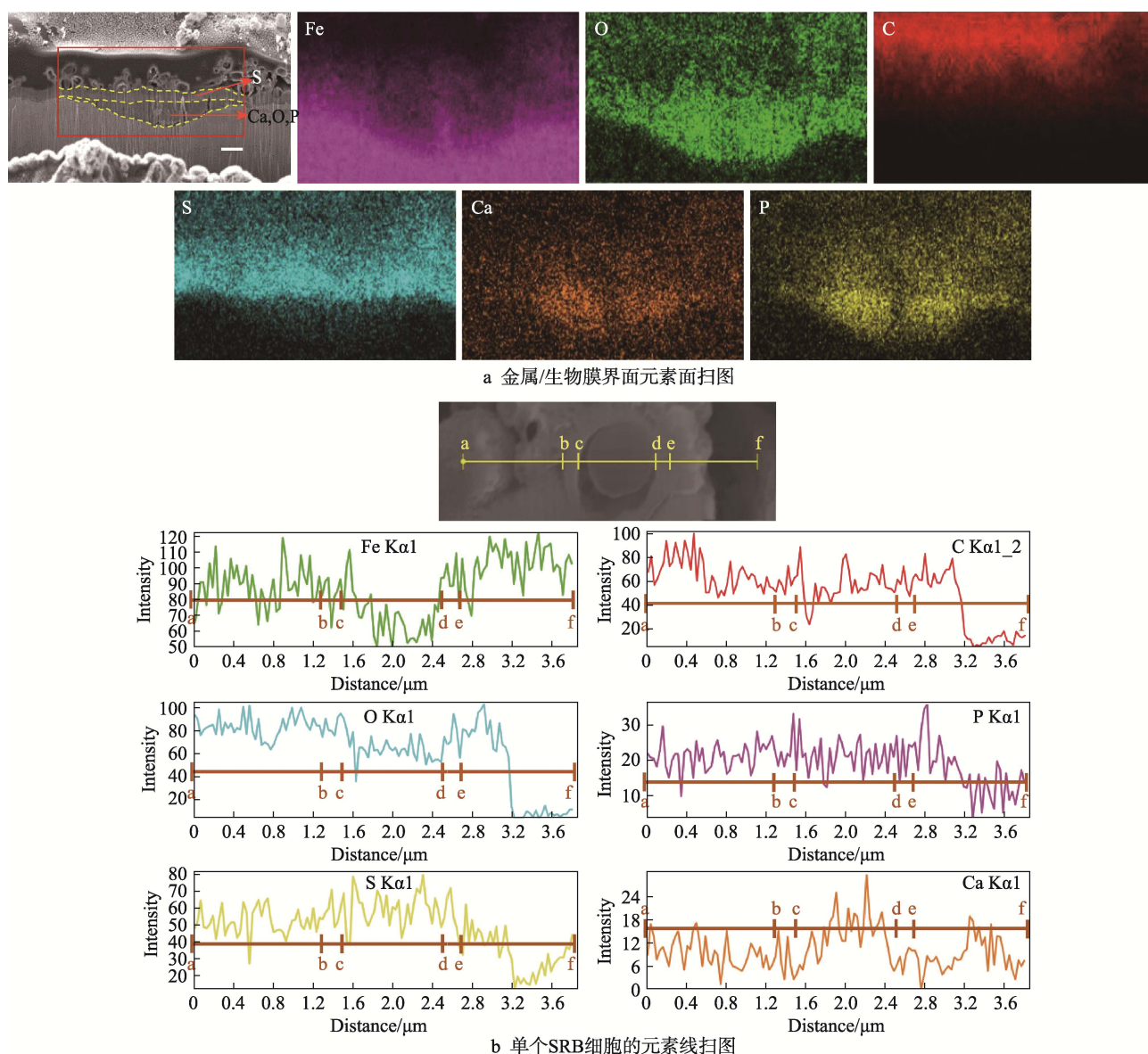


图 5 聚焦离子束结合扫描电镜研究 MIC 结果^[69]

Fig.5 MIC results of carbon steel studied using FIB-SEM^[69]: a) element mapping at the interface between iron sample and biofilm, b) linear element mapping of a single SRB cell

蚀产物和生物膜下的样品表面覆盖着完整的 FeS 层。他们还分析了细菌在生物膜中的分布和 MIC 点蚀的纵向元素分布, 并提出了细菌分布、生物膜和产物离子选择性的点蚀机理, 同时认为 SRB 生理活动产生的 H^+ 在生物膜下的累积是导致点蚀发生的主要原因。FIB 技术为深入理解微生物引起的点蚀机理研究提供了强有力的证据。Li 等^[70]也结合 FIB 铣削技术和 SEM/TEM 对地衣芽孢杆菌细胞/X80 钢的界面情况进行了分析, 并且通过 FIB-TEM 表征揭示了细胞的超微结构。FIB 结合其他微观分析技术必将成为今后 MIC 研究中不可或缺的一种表征技术。

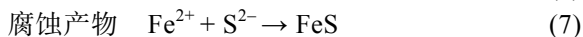
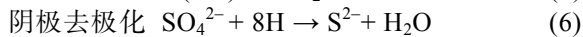
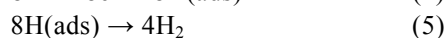
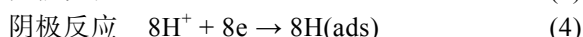
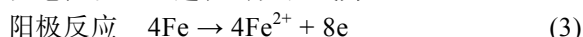
3 硫酸盐还原菌腐蚀机理研究

腐蚀是金属与周围环境发生化学或电化学反应, 遭受破坏而引起性能劣化的现象。微生物可通过多种方式影响金属的腐蚀过程^[71]: (1) 影响腐蚀过程的阴/阳极反应, 如分泌能够促进阴极还原的酶; (2) 微生物生理活动过程产生促进 (或抑制) 金属腐蚀的化合物; (3) 改变金属表面状态, 微生物吸附在金属表面并形成微生物膜改变了金属表面腐蚀微环境; (4) 改变腐蚀反应类型, 如微生物引起局部腐蚀。

在土壤环境中, SRB 是引起微生物腐蚀最主要也是最严重的一种厌氧菌^[72]。研究人员对 SRB 腐蚀机理进行了大量的研究, 并提出多种腐蚀机理。但是, 由于 SRB 与金属之间的相互作用复杂, 涉及多种生物和物理化学过程。所以, 单一的机制并不能完全解释 SRB 引起的 MIC, 有时需要多种机理共同进行解释说明。下面主要对一些得出普遍承认的 SRB 腐蚀机理进行阐述。

3.1 阴极去极化理论

1934 年 Von Wolzogen Kuhr 和 Van der Vlugt^[73]首次提出“阴极去极化理论”(CDT), 对 SRB 腐蚀机理进行了解释。CDT 理论认为 SRB 通过消耗“氢化酶”来消耗阴极氢, 同时把 SO_4^{2-} 还原成 HS^- , 通过这种阴极去极化作用使得金属持续发生阳极溶解, 从而加速金属腐蚀。在腐蚀过程中, 阳极溶解转变成 Fe^{2+} 进入溶液, Fe^{2+} 分别与 S^{2-} 和 OH^- 反应生成腐蚀产物 FeS 和 $Fe(OH)_2$ 并堆积在金属表面, 致使其内外形成浓差电池。以上过程的反应式为:



总腐蚀反应



图 6 总结了基于 CDT 理论的 SRB 腐蚀过程。细

菌通过氢化酶从铁表面的阴极区域除去氢, 同时还原 SO_4^{2-} 。这个过程产生的腐蚀产物是 FeS 和 $Fe(OH)_2$ 。SRB 通过还原 SO_4^{2-} , 催化吸附的氢原子 $H(ads)$ 复合成氢气 (H_2), 提高阴极反应速率。因此, SRB 作用下阴极反应的去极化会间接加速腐蚀反应的进行。CDT 理论从电化学角度解释了 SRB 引起的 MIC 腐蚀过程, 但仍然存在难以解决的问题。例如, 基于 CDT 理论, 4 mol Fe^{2+} 发生反应生成 1 mol FeS, 理论比值应为 4。然而, Javaherdashti 等^[74]的研究指出这个比率在 0.9~1 之间变化, 远远偏离理论值。由于 MIC 过程的复杂性, 金属界面的物理和化学参数随微生物的代谢发生不断变化。因此, 很难用单一的电化学理论来解释 MIC 机制。

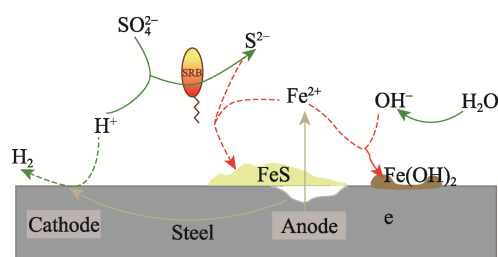


图 6 SRB 阴极去极化理论示意图

Fig.6 Schematic of the cathodic depolarization theory of SRB

3.2 代谢产物腐蚀理论

H_2S 和 FeS 是 SRB 的典型代谢产物, 也是导致金属腐蚀加速的原因之一^[75]。Romero 等^[76]报道生物膜具有扩散阻挡作用, 减缓了 H_2S 的溢出, SRB 生物膜中的细菌可以达到 10^8 cfu/cm², 可以产生大量的腐蚀性 H_2S , 从而造成严重的局部腐蚀。Jia 等^[77]通过厌氧瓶顶空容积试验, 验证了 H_2S 变化对固着细胞数、培养基 pH 值、腐蚀失重和点蚀的影响。研究发现, 较大的顶部空间会导致更多的 H_2S 逸出, 增大了游离和固着的细胞数量, 从而导致更严重的 MIC。

FeS 是 SRB 腐蚀的典型产物。研究表明^[78], 如图 7 所示, SRB 生物膜由 SRB 细胞、胞外聚合物、

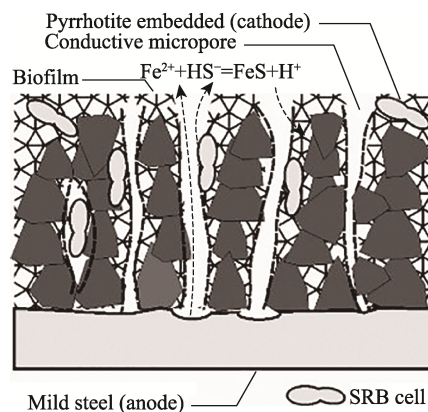


图 7 SRB 生物膜结构示意图^[78]

Fig.7 Schematic of SRB-biofilm^[78]

铁硫化物等组成, 且存在大量的孔隙和微小的裂缝, 这些缺陷的存在会降低微生物膜的稳定性, 从而导致膜发生破裂。同时, 由于 FeS 的嵌入, 微生物膜的导电性升高, 在电解质与铁基体之间形成连续的电子传递路径, 而代谢产物硫化物 (阴极) 和裸露的钢基体 (阳极) 之间形成了一个电偶对, 进而加速了钢基体的腐蚀。

3.3 胞外电子传递理论

一些研究表明^[79-82], 微生物能直接从金属表面获取电子, 从而加速金属的腐蚀。Sherar 等^[83]发现, 当培养基中缺乏有机碳源时, “饥饿”的 SRB 会利用菌毛将它们与钢表面连接, 并通过菌毛从铁基体中直接获取电子。Venzlaff 等^[79]通过电化学技术证实了 SRB 的直接电子传递过程。Xu 和 Gu^[80]研究也进一步证实, 当培养基中缺少碳源时, SRB 可以将铁作为电子供体, 并利用菌毛从碳钢表面转移电子进行硫酸盐还原并获取自身所需的能量, 从而氧化铁基体。在 SRB 引起的 MIC 中, 有机碳源 (如乳酸) 需要扩散到 SRB 细胞的细胞质中并被氧化, 给 SO_4^{2-} 还原过程提供电子。当缺乏碳源时, 电子供体 Fe 的氧化反应发生在细胞外, 而 SO_4^{2-} 还原则发生在细胞内。这也意味着 Fe 首先在细胞外发生氧化并释放的电子, 随后电子穿过细胞壁进入细胞质以完成硫酸盐的还原过程。一般认为, 腐蚀过程中的微生物通过两种方式 (图 8) 获取电子: (1) 利用细胞膜结合的氧化还原蛋白 (如 c 型细胞色素、导电纳米线 (pili)) 进行的直接电子转移^[81-82]; (2) 利用电子载体 (如氢) 或电子转移介质 (如核黄素和黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD)) 的电子转移^[84-85]。

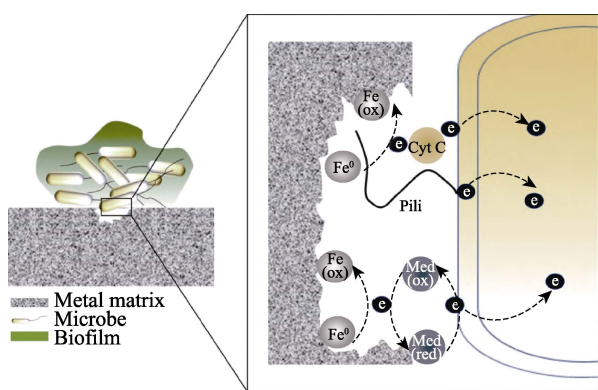


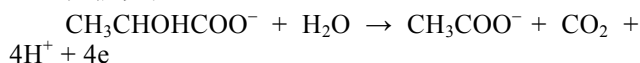
图 8 微生物腐蚀金属的电子传递方式^[3]
Fig.8 Electronic transfer pathway of MIC^[3]

3.4 生物阴极还原理论

根据 CDT 理论, SRB 加速 MIC 过程必须需要氢化酶。而有很多的 SRB 并不能产生氢化酶, 也同样加速了金属的腐蚀^[58]。因此, 传统的 CDT 理论并不能用于解释所有的 SRB 引起的 MIC。随着表面分析

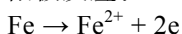
测试技术的发展, 人们对 MIC 的相界面反应过程有了更加深入的了解, 并逐渐意识到生物膜在 MIC 过程中扮演着重要的作用。顾停月和徐大可^[80,86]提出了生物催化硫酸盐还原机理 (BCSR) 理论, 首次从生物能量学角度对 MIC 进行解释。BCSR 理论认为, 当周围环境中存在充足的碳源 (如乳酸) 时, SRB 优先利用有机物质乳酸作为电子供体, 阳极发生乳酸氧化反应 (反应 (10))。当介质中缺少碳源时, SRB 不能通过氧化碳源来获取自身所需的能量, 使其处于生长停滞阶段。但是, 此时 SRB 的能量代谢过程仍然在继续, SRB 可以将 Fe 作为电子供体并从中“捕食”电子, 同时将 SO_4^{2-} 还原 (反应 (11) 和反应 (12)), 以获取自身新陈代谢所需的能量。主要发生的腐蚀反应如下。

阳极反应:



$$(E = -0.0163V - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot p_{\text{CO}_2}}{[\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-]}) \quad (10)$$

阳极反应:



$$(E = -0.447V + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Fe}^{2+}]) \quad (11)$$

阴极反应:



$$(E = 0.252V - \frac{2.591RT}{F} \text{pH} - \frac{RT}{8F} \ln \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{SO}_4^{2-}]}) \quad (12)$$

从反应热力学角度来看, 在 25 °C、pH=7、溶质浓度为 1 mol/L、气体分压为 0.1 MPa 的条件下, 反应 (10) 的电极电位为 $E_0' = -0.430 \text{ V}$ (vs. SHE), 反应 (11) 的电极电位为 $E_0' = -0.447 \text{ V}$ (vs. SHE), 反应 (12) 的电极电位为 $E_0' = -0.217 \text{ V}$ (vs. SHE)。可以看出, Fe^{2+}/Fe 的电极电位值 (-0.447 V) 比 $\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ 的值 (-0.430 V) 更负。因此, Fe 氧化释放的能量略高于乳酸。BCSR 理论从微生物自身的能量交换着手, 分析金属的腐蚀过程, 从生物电化学和生物能量学角度来解释微生物为什么以及如何造成金属腐蚀, 为探索 MIC 防治的新方法、杀菌剂的研发以及新型抗菌材料的研发提供了理论指导。

4 管线钢微生物腐蚀防护与监测技术

MIC 是材料、环境和微生物共同作用的结果, 因此抑制 MIC 就应该从这 3 个方面来着手。目前, 对于金属 MIC 防治提出了多种方法^[87]: (1) 物理方法, 即采用紫外线、磁场等物理措施进行杀菌处理, 如在管道输送系统中安装紫外线杀菌装置等; (2) 化学

方法,即使用杀菌剂等化学试剂直接杀死环境介质中的微生物,如戊二醛和四羟甲基硫酸磷等杀菌剂对 MIC 均有抑制作用;(3)防护性涂层,即采用喷涂等方法在金属表面形成一层特殊的防护层,从而降低微生物在金属表面吸附;(4)电化学方法,即利用电化学原理对金属进行防护,如对管线施加阴极电流以抑制金属微生物腐蚀,通常在 SRB 存在的环境中,阴极保护电位需要达到 -0.95 V (vs. CSE) 或更负才能达到抑制作用;(5)生物防治法,即通过微生物之间的竞争和拮抗等关系来防止微生物腐蚀,如 NRB 对 SRB 的抑制作用。实际服役环境中,埋地管线土壤环境 MIC 防护面临较大的挑战。由于土壤服役环境的限制,物理法和化学法难以用于环境杀菌。杀菌剂的使用会改变土壤微环境,既增加环境的负荷,又会引发破坏生态环境的风险。此外,对于微生物来说,长期使用杀菌剂易诱导微生物变异,产生耐药菌。因此,抗菌涂层开发和耐微生物腐蚀管线钢研发为 MIC 防治提供了一个新的研究路径。

合金的抗 SRB 腐蚀性能与合金中抗菌元素密切相关,而重金属元素和大部分稀土元素(如铜、铈、钨、钼、钨、钼、镍等)都具有抗菌作用^[88-89]。因此,在合金成分中添加适量的抗菌元素,一旦细菌与材料接触或者材料受到侵蚀,其抗菌元素就会释放重金属离子穿透细胞膜,干扰细胞代谢过程或各种酶的活力,从而抑制微生物的生长繁殖。同时,上述抗菌元素也具有良好的耐腐蚀性能。史显波等^[90-92]设计了一种含铜管线钢。由于钢表面富 Cu 相的析出赋予此类钢优异的抗菌功能,使其具备一定的耐微生物腐蚀性能。他们发现在接菌土壤溶液中浸泡 20 d 后,含铜抗菌 X80 管线钢表面点蚀数量和最大点蚀深度均远小于 X80 管线钢。同时,抗菌涂层也是一种重要的控制和抑制金属微生物腐蚀的主要手段。Xu 等^[93]研发了一种新型抗菌 $\text{MoO}_3\text{-SiO}_2$ 纳米复合镀层。该涂层在厌氧条件下,通过在表面形成 Mo(V)-S 配合物,可以有效地抑制 SRB 的生长。Zhang 等^[94]采用热喷涂方法制备出了一种低孔隙率(0.76%)的新型铁基非晶涂层。

该涂层具有优良的抗腐蚀、抗菌性能。他们发现喷涂涂层试样表面生物膜厚度和表面活细胞数量急剧降低(图 9)。虽然新型抗菌管线钢和抗菌涂层都表现出优异的抗微生物腐蚀性能,但是其发展和应用还存在巨大的挑战。一方面,从科学研究的角度来看,抗菌元素在微生物腐蚀过程中的作用机理,以及对细菌生物膜形成和发展过程的影响机理等尚无明确结论;另一方面,抗菌元素的含量通常受其在合金基体中固溶性的限制,过量添加会削弱合金的机械性能,而材料性能的均衡性也是该方法面临的主要问题。我国管线钢正朝着高压、高强和大口径方向发展,这也对管线钢材料的力学性能、焊接性能和耐蚀性能提出了更高的要求。因此,如何在不影响其他性能的前提下,通过增加抗菌、耐蚀元素的含量来提高这些合金的抗菌和耐蚀性能是关键问题。添加一种或几种抗菌元素并同时获得综合性能优异的管线钢材料,开发复合型耐微生物腐蚀管线钢将是未来耐微生物腐蚀管线钢研发的重要方向。

由于管线服役环境的特殊性和复杂性,微生物腐蚀的防治要综合应用多种手段才能达到较好的控制效果。目前对 MIC 防护的研究主要集中在机理与抗菌材料开发,土壤微生物检测技术的研究是整个腐蚀研究领域中最薄弱的环节之一,仍具有巨大的挑战。一方面,土壤腐蚀监测的智能化较低,急需研发长效的土壤环境 MIC 原位监测设备,如何通过“移动端+大数据+云计算”的体系框架,实现管道 MIC 监测的数字化、网格化与智能化是今后研究需重点解决的难题;另一方面,土壤环境生物多样性的变化规律与土壤 MIC 的关系未被考虑。20 世纪 50 年代末,国家科学技术委员会组织并建立了“全国大气、海水、土壤腐蚀试验站网”,开始了我国土壤环境腐蚀试验研究工作。经过系统建设,我国的土壤腐蚀野外站在长期连续基础数据获取、自然现象和规律认知、推动领域方向发展等方面发挥了重要作用。但是,目前的主要问题是缺少生物多样性动态变化的实时监测方法和技术、研究方法不统一、数据整合困难等。国家

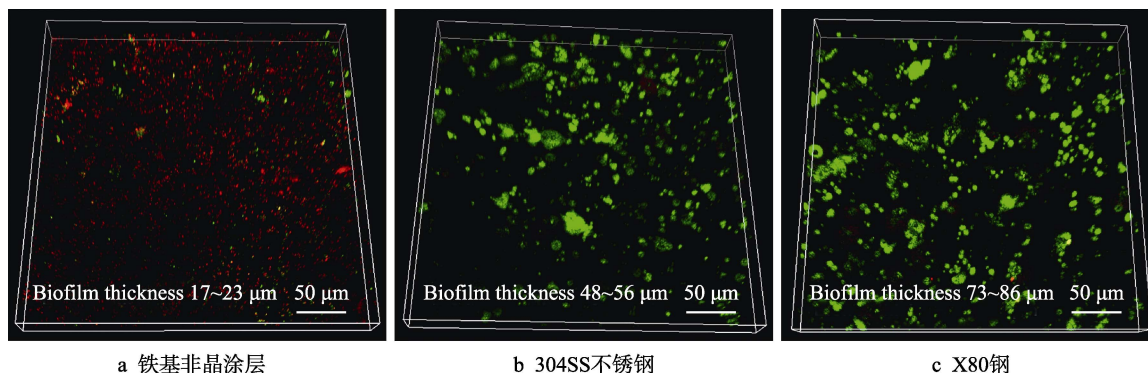


图 9 SRB 菌液中浸泡 21 d 后试样表面的 CLSM 活/死细胞图像^[94]

Fig.9 CLSM live/dead cell images of coupon surface after 21 days immersion in SRB-inoculated media^[94].

a) Fe-based amorphous coating, b) 304SS stainless steel, c) X80 steel

腐蚀野外观测站应布设生物多样性监测网络观测点,利用生物信息学技术,围绕土壤微生物群落和功能基因组的组成与多样性,开展长期定点的动态监测。通过土壤微生物多样性监测,将有助于阐明土壤微生物组成、多样性、功能基因的时空变化特征和驱动机制,建立土壤微生物多样性变化与管线材料腐蚀速率的关系及相关的模型,预测环境条件变化下土壤微生物的演变规律,为土壤微生物腐蚀检测技术开发与相关机理研究提供科学依据。土壤环境 MIC 是一个复杂的生物/化学过程,随着表面分析技术和生物信息学方法的快速应用及发展,将会进一步促进微生物检测技术向更深和更广的方向发展^[95]。

5 展望

随着我国基础设施建设和能源消费的日益增长,埋地管线钢的 MIC 逐渐受到人们的重视。尽管对 MIC 现象进行了大量的研究,但对于各影响因素(生物的还是非生物的)与 MIC 过程的相关性,以及主导 MIC 过程的腐蚀机理等仍然存在争议。随着材料科学、微生物学、电化学和表面分析技术的进步和发展,更先进和精确的研究手段为科研人员更好地理解 MIC 的动态过程,以及这些过程如何影响腐蚀电化学反应的机理提供了可能性。由于土壤环境的复杂性,土壤微生物腐蚀研究仍存在巨大的挑战,涉及以下几个主要问题:

1) 埋地管线钢腐蚀受到土壤类型、含水量、应力、杂散电流和材料性能等多因素的影响。目前大量的研究仍主要集中于单因素的研究,多因素耦合作用下埋地管线钢微生物腐蚀规律研究的报道较少。而多种因素相互作用机理的研究对深入揭示土壤服役环境中管线钢使用性能更具有实际的指导意义。

2) 土壤微生物腐蚀研究方法仍面临巨大的挑战,需要新的研究方法和测试手段以配合土壤微生物腐蚀的深入研究。在未来,结合基因技术、分子生物学、光谱电化学及微区腐蚀观察等原位技术手段,从多角度研究微生物的呼吸代谢、电子传递途径和金属界面反应机制等。

3) 自然界中,单一的微生物菌落群很难存在,往往是多种微生物通过生理相互作用共同存在于生物膜内。微生物群落通过释放多种信号分子得以相互“沟通”,形成合作或竞争群体,共同对金属材料腐蚀产生影响。因此,实际情况下通常是多种机制以不同的方式在腐蚀过程中共同发生作用。揭示混合菌种间的相互作用机理、生物多样性的变化规律和如何影响腐蚀过程,以及与单一菌种腐蚀间的区别,将是今后深入研究微生物腐蚀机理的方向。对于多种微生物对金属腐蚀耦合作用的研究,更有助于揭示实际环境中的 MIC 机理,将为 MIC 的防治方法和策略提供理论支持。

参考文献:

- [1] HUO Chun-yong, JI Ling-kang. Development and applications of pipeline steel in long-distance gas pipeline of China[M]. New York: John Wiley & Sons, 2015.
- [2] 程玉峰. 保障中俄东线天然气管道长期安全运行的若干技术思考[J]. 油气储运, 2020, 39(1): 1-8.
CHENG Frank. Technical insights into the long-term integrity and sustainability of China-Russia eastern gas pipeline[J]. Oil & gas storage and transportation, 2020, 39(1): 1-8.
- [3] 刘丹, 杨纯田, 周恩泽, 等. 海洋用金属材料的微生物腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 166-174.
LIU Dan, YANG Chun-tian, ZHOU En-ze, et al. Progress in microbiologically influenced corrosion of metallic materials in marine environment[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 166-174.
- [4] HOU Bao-rong, LI Xiao-gang, MA Xiu-min, et al. The cost of corrosion in China[J]. NPJ materials degradation, 2017, 1(4): 1-10.
- [5] 柯伟. 中国工业与自然环境腐蚀调查的进展[J]. 腐蚀与防护, 2004(1): 1-8.
KE Wei. Progress in public inquiry concerning corrosion in Chinese industrial and natural environments[J]. Corrosion and protection, 2004(1): 1-8.
- [6] 侯保荣. 中国腐蚀成本[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
HOU Bao-rong. The cost of corrosion in China[M]. Beijing: Science Publishing, 2017.
- [7] LITTLE B J, BLACKWOOD D J, HINKS J, et al. Microbially influenced corrosion: Any progress?[J]. Corrosion science, 2020(170): 108641.
- [8] 黄烨, 刘双江, 姜成英. 微生物腐蚀及腐蚀机理研究进展[J]. 微生物学通报, 2017, 44(7): 1699-1713.
HUANG Ye, LIU Shuang-jiang, JIANG Cheng-ying. Microbiologically influenced corrosion and mechanisms [J]. Microbiology China, 2017, 44(7): 1699-1713.
- [9] ABDUL R P, KHADEEJA A J, KASHIF R, et al. Controlling the biocorrosion of sulfate-reducing bacteria (SRB) on carbon steel using ZnO/chitosan nanocomposite as an eco-friendly biocide[J]. Corrosion science, 2019 (148): 397-406.
- [10] XU Da-ke, HUANG W, RUSCHAU G, et al. Laboratory investigation of MIC threat due to hydrotest using untreated seawater and subsequent exposure to pipeline fluids with and without SRB spiking[J]. Engineering failure analysis, 2013, 28: 149-59.
- [11] 许进, 白云龙, 徐大可, 等. 土壤环境中管线钢硫酸盐还原菌腐蚀[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 263-270.
XU Jin, BAI Yun-long, XU Da-ke, et al. Sulfate reducing bacteria influenced corrosion of pipeline steel in soil[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 263-270.
- [12] 张亮, 宋积文, 陈胜利, 等. 海洋石油平台导管架阴极保护监测数据分析与讨论[J]. 装备环境工程, 2018, 15(3): 20-23.
ZHANG Liang, SONG Ji-wen, CHEN Sheng-li, et al.

- Analysis and discussion on cathodic protection monitoring data of offshore oil platform jacket[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(3): 20-23.
- [13] HALIM A, WATKIN E, GUBNER R. Short term corrosion monitoring of carbon steel by bio-competitive exclusion of thermophilic sulphate reducing bacteria and nitrate reducing bacteria[J]. Electrochimica acta, 2012(77): 348-362.
- [14] ALNABULSI K M, ALABBAS F M, RIZK T Y, et al. Microbiologically assisted stress corrosion cracking in the presence of nitrate reducing bacteria[J]. Engineering failure analysis, 2015(58): 165-172.
- [15] LI S Y, KIM Y G, JEON K S, et al. Microbiologically influenced corrosion of carbon steel exposed to anaerobic soil[J]. Corrosion, 2001, 57(9): 815-828.
- [16] JIA R, YANG D, XU Jin, et al. Microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm under organic carbon starvation[J]. Corrosion science, 2017(127): 1-9.
- [17] DUAN J, WU S, ZHANG X, et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater[J]. Electrochimica acta, 2008, 54(1): 22-28.
- [18] XU Da-ke, LYU Ying-chao, GU Ting-yue. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria[J]. Bioelectrochemistry, 2016(110): 52-58.
- [19] OKABE S, ODAGIRI M, ITO T, et al. Succession of sulfur-oxidizing bacteria in the microbial community on corroding concrete in sewer systems[J]. Applied environment microbiology, 2007, 73(3): 971-980.
- [20] LIU Hong-wei, GU Ting-yue, ZHANG Guo-an, 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.
- [21] GARRETT J H. The action of water on lead: Being an inquiry into the cause and mode of the action and its prevention[M]. HK: Lewis, 1891.
- [22] JAVAHERDASHTI R. Microbiologically influenced corrosion: An engineering insight[M]. London: Springer, 2008.
- [23] 王正泉, 徐玮辰, 周子扬, 等. X65 管线钢在成品油管道沉积物中的微生物腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 245-254.
- WANG Zheng-quan, XU Wei-chen, ZHOU Zi-yang, et al. Microbial corrosion behavior of X65 pipeline steel in product pipeline sediments[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 245-254.
- [24] SARIOĞLU F, JAVAHERDASHTI R, AKSÖZ N. Corrosion of a drilling pipe steel in an environment containing sulphate-reducing bacteria[J]. International journal of pressure vessels and piping, 1997, 73(2): 127-131.
- [25] 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. Corrosion behavior of sulfate reducing bacteria in X52 pipeline steel[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [26] 牛涛, 杨建伟, 王林, 等. 硫酸盐还原菌作用下 X60 管线钢的腐蚀穿孔机制[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(10): 1060-1064.
- NIU Tao, YANG Jian-wei, WANG Lin, et al. Pitting mechanism of X60 pipeline steel under the action of SRB[J]. Corrosion protection, 2014, 35(10): 1060-1064.
- [27] 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. Microbiologically induced corrosion of X80 pipeline steel in an acid soil solution (I): Electrochemical analysis[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(4): 346-352.
- [28] 吴堂清, 杨圃, 张明德, 等. 酸性土壤浸出液中 X80 钢微生物腐蚀研究(II): 腐蚀形貌和产物分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 353-358.
- WU Tang-qing, DING Wan-cheng, ZENG De-chun, et al. Microbiologically induced corrosion of X80 pipeline steel in an acid soil solution (II): Corrosion morphology and corrosion product analysis[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(4): 353-358.
- [29] 孙福洋, 杨旭, 鲁元, 等. 盐渍性土壤中 SRB 对 X100 管线钢微生物腐蚀行为的影响[J]. 管道技术与设备, 2018, 153(5): 49-53.
- SUN Fu-yang, YANG Xu, LU Yuan, et al. Influence of SRB on microbiological corrosion of X100 pipeline steel in saline soil[J]. Pipeline technique and equipment, 2018, 153(5): 49-53.
- [30] LIU Hong-wei, CHENG Yu-feng. Microbial corrosion of X52 pipeline steel under soil with varied thicknesses soaked with a simulated soil solution containing sulfate-reducing bacteria and the associated galvanic coupling effect[J]. Electrochimica acta, 2018(266): 312-325.
- [31] XU Jin, BAI Yu-long, WU Tang-qing, et al. Effect of elastic stress and alternating current on corrosion of X80 pipeline steel in simulated soil solution[J]. Engineering failure analysis, 2019(100): 192-205.
- [32] HONG S H, JEONG J, SHIM S, et al. Effect of electric currents on bacterial detachment and inactivation[J]. Biotechnol bioeng, 2008, 100(2): 379-386.
- [33] 卿永长, 杨志伟, 鲜俊, 等. 交流电和微生物共同作用下 Q235 钢的腐蚀行为[J]. 金属学报, 2016, 52(9): 1142-1152.
- QING Yong-chang, YANG Zhi-wei, XIAN Jun, et al. Corrosion behavior of Q235 steel under the interaction of alternating current and microorganisms[J]. Acta metallurgica sinica, 2016, 52(9): 1142-1152.
- [34] QING Yong-chang, BAI Yun-long, XU Jin, et al. Effect of alternating current and sulfate-reducing bacteria on corrosion of X80 pipeline steel in soil-extract solution[J]. Materials, 2019, 12(1): 144-159.
- [35] 钟方丽, 曹宏斌, 李鑫钢. 交流电场对生物膜胞外聚合物提取过程的影响[J]. 中国环境科学, 2003, 23(3): 243-246.

- ZHONG Fang-li, CAO Hong-bin, LI Xin-gang. Effect of alternating electric field on the extraction of extracellular polymeric substances of biofilm[J]. China environmental science, 2003, 23(3): 243-246.
- [36] 管方, 翟晓凡, 段继周, 等. 阴极极化对硫酸盐还原菌腐蚀影响的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(1): 1-10.
- GUAN Fang, ZHAI Xiao-fan, DUAN Ji-zhou, et al. Progress on influence of cathodic polarization on sulfate-reducing bacteria induced corrosion[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(1): 1-10.
- [37] SUN Cheng, XU Jin, WANG Fu-hui. Effects of SRB on cathodic protection of Q235 steel in soils[J]. Materials & corrosion, 2015, 61(9): 762-767.
- [38] 李国华, 孙成, 齐文元, 等. 含硫酸盐还原菌土壤中阴极保护对 Q235 钢腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(6): 379-383.
- LI Guo-hua, SUN Cheng, QI Wen-yuan, et al. Effects of cathodic protection on corrosion of Q235 steel in SRB containing soils[J]. Corrosion science and protection technology, 2005, 17(6): 379-383.
- [39] SLOBODYAN I M, BODAK V S, SEREDNYTS'KYI Y A, et al. Effect of sulfate-reducing bacteria on the electrochemical conditions at a crack tip[J]. Material science, 1994, 29(5): 507-513.
- [40] SEREDNYTS'KYI Y A. Mechanism of corrosion of 40KH steel near a crack tip in the presence of sulfate-reducing bacteria[J]. Material science, 1997, 33(1): 29-34.
- [41] WU Tang-qing, SUN Cheng, YAN Mao-cheng, et al. Sulfate-reducing bacteria-assisted cracking[J]. Corrosion review, 2019, 37(3): 231-244.
- [42] 吴堂清, 周昭芬, 王鑫铭, 等. 微生物致裂的热力学和动力学分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(3): 227-234.
- WU Tang-qing, ZHOU Zhao-fen, WANG Xin-ming, et al. Thermodynamic and dynamic analyses of microbiologically assisted cracking[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(3): 227-234.
- [43] WU Tang-qing, YAN Mao-cheng, YU Li-bao, et al. Stress corrosion of pipeline steel under disbonded coating in a SRB-containing environment[J]. Corrosion science, 2019 (157): 518-530.
- [44] WU Tang-qing, YAN Mao-cheng, XU Jin, et al. Mechano-chemical effect of pipeline steel in microbiological corrosion[J]. Corrosion science, 2016(108): 160-168.
- [45] WU Tang-qing, XU Jin, SUN Cheng, et al. Microbiological corrosion of pipeline steel under yield stress in soil environment[J]. Corrosion science, 2014(88): 291-305.
- [46] WU Tang-qing, SUN Cheng, XU Jin, et al. A study on bacteria-assisted cracking of X80 pipeline steel in soil environment[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2018, 53(4): 265-275.
- [47] WU Tang-qing, SUN Cheng, KE Wei. Interpreting microbiologically assisted cracking with E_e -pH diagrams[J]. Bioelectrochemistry, 2018,(120): 57-65.
- [48] WU Tang-qing, XU Jin, YAN Mao-cheng, et al. Synergistic effect of sulfate-reducing bacteria and elastic stress on corrosion of X80 steel in soil solution[J]. Corrosion science, 2014, 83(7): 38-47.
- [49] 吴堂清, 周昭芬, 王鑫铭, 等. 弹塑性应力作用下 X80 管线钢的菌致开裂行为[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 285-295.
- WU Tang-qing, ZHOU Zhao-fen, WANG Xin-ming, et al. Bacteria assisted cracking of X80 pipeline steel under the actions of elastic and plastic stresses[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 285-295.
- [50] 赵健, 谢飞, 宫克, 等. X70 管线钢在硫酸盐还原菌作用下的应力腐蚀开裂行为[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 108-114.
- ZHAO Jian, XIE Fen, GONG Ke, et al. Stress corrosion cracking behavior of X70 pipeline steel under the action of sulfate reducing bacteria[J]. Surface technology, 2017, 46(10): 108-114.
- [51] XU Jin, WANG Kai-xiong, SUN Cheng, et al. The effects of sulfate reducing bacteria on corrosion of carbon steel Q235 under simulated disbonded coating by using electrochemical impedance spectroscopy[J]. Corrosion science, 2011, 53(4): 1554-1562.
- [52] XU Jin, SUN Cheng, YAN Mao-cheng, et al. Corrosion of carbon steel Q235 in a crevice under a simulated disbonded coating[J]. Corrosion, 2014, 70(7): 686-694.
- [53] XU Jin, SUN Cheng, YAN Mao-cheng, et al. Electrochemical behavior of steel A36 under disbonded coating in the presence of sulfate-reducing bacteria[J]. Materials chemistry and physics, 2013, 142(2): 692-700.
- [54] XU Jin, SUN Cheng, YAN Mao-cheng, et al. Variations of microenvironments with and without SRB for steel Q235 under a simulated disbonded coating[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2013, 52(36): 12838-12845.
- [55] WU Tang-qing, YAN Mao-cheng, LYU Li-bao, et al. Stress corrosion of pipeline steel under disbonded coating in a SRB containing environment[J]. Corrosion science, 2019(157): 518-530.
- [56] LIU Hong-wei, CHENG Y F. Mechanistic aspects of microbially influenced corrosion of X52 pipeline steel in a thin layer of soil solution containing sulphate-reducing bacteria under various gassing conditions[J]. Corrosion science, 2018(133): 178-189.
- [57] WAN Hong-xia, SONG Dong-dong, ZHANG Da-wei, et al. Corrosion effect of *Bacillus cereus* on X80 pipeline steel in a Beijing soil environment[J]. Bioelectrochemistry, 2018(121): 18-26.
- [58] XU Da-ke, LI Ying-chao, SONG Feng-mei, 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.
- [59] ETIQUE M, JORAND F P A, ZEGEYE A, et al. Abiotic process for Fe oxidation and green rust mineralization driven by a heterotrophic nitrate reducing bacteria (*Kle-*

- bsiella mobilis*[J]. Environmental science & technology, 2014, 48(7): 3742-3751.
- [60] LI Zhong, WAN Hong-xia, SONG Dong-dong, et al. Corrosion behavior of X80 pipeline steel in the presence of *Brevibacterium halotolerans* in Beijing soil[J]. Bioelectrochemistry, 2019(126): 121-129.
- [61] USHER K M, KAKSONEN A H, COLE I, et al. Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2014(93): 84-106.
- [62] SUN Yu-peng, YANG Chun-tian, YANG Chun-guang, et al. Stern-gear constant for X80 pipeline steel in the presence of different corrosive microorganisms[J]. Acta metallurgica sinica(english letters), 2019, 32(12): 49-55.
- [63] 许萍, 任恒阳, 汪长征, 等. 金属表面混合微生物腐蚀及分析方法研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 216-224.
- XU Ping, REN Heng-yang, WANG Chang-zheng, et al. Research progress on mixture microbial corrosion and analytical method on metal surface[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 216-224.
- [64] 张涛, 杨延格, 邵亚薇, 等. 电化学噪声分析方法的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(1): 1-18.
- ZHAN Tao, YANG Yan-ge, SHAO Ya-wei, et al. Advances of the analysis methodology for electrochemical noise[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(1): 1-18.
- [65] 张震, 吴欣强, 谭季波. 电化学噪声原位监测应力腐蚀开裂的研究现状与进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(3): 223-229.
- ZHANG Zhen, WU Xin-qiang, TAN Ji-bo. Review of electrochemical noise technique for in situ monitoring of stress corrosion cracking[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(3): 223-229.
- [66] ZHAO Yang, ZHOU En-ze, LIU Yu-zhi, et al. Comparison of different electrochemical techniques for continuous monitoring of the microbiologically influenced corrosion of 2205 duplex stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Corrosion science, 2017(126): 142-151.
- [67] STOODLEY P, BOYLE J D, DEBEER D, et al. Evolving perspectives of biofilm structure[J]. Biofouling, 1999, 14(1): 75-90.
- [68] 吕美英, 李振欣, 杜敏, 等. 微生物腐蚀中生物膜的生成、作用与演变[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 59-68.
- LYU Mei-ying, LI Zhen-xin, DU Min, et al. Formation, function and evolution of biofilm in microbiologically influenced corrosion[J]. Surface technology, 2019, 48(11): 59-68.
- [69] LI Ying-chao, FENG Si-qiao, LIU Hua-min, et al. Bacterial distribution in SRB biofilm affects MIC pitting of carbon steel studied using FIB-SEM[J]. Corrosion science, 2020, 64: 108512.
- [70] LI Jun, LIU Zhi-yong, DU Cui-wei, et al. Revealing bio-inorganic interface in microbiologically influenced corrosion with FIB-SEM/TEM[J]. Corrosion science, 2020 (173): 108763.
- [71] LIU Hong-wei, FU Chao-yang, GU Ting-yue, et al. Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water[J]. Corrosion science, 2015(100): 484-495.
- [72] LEE W, LEWANDOWSKI Z, NIELSEN P H, et al. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review[J]. Biofouling, 2009, 8(3): 165-194.
- [73] VON W, KÜHR C V. De grafiteering van gietijzeralelectro biochemischproces in anaerobe gronden[J]. Water, 1934(18): 147-165.
- [74] JAVAHERDASHTI R. Impact of sulphate-reducing bacteria on the performance of engineering materials[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2011, 91(6): 1507-1517.
- [75] LI Da-ping, ZHANG Lei, YANG Jian-wei, et al. Effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of pipeline steel under the coexistence of H₂S and CO₂[J]. International journal of minerals, metallurgy, and materials, 2014, 21(4): 388-394.
- [76] DE ROMERO M, DUQUE Z, RODRÍGUEZ L, et al. A study of microbiologically induced corrosion by sulfate-reducing bacteria on carbon steel using hydrogen permeation[J]. Corrosion, 2005, 61(1): 68-75.
- [77] JIA Ru, TAN Jie-long, JIN Peng, et al. Effects of biogenic H₂S on the microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by sulfate reducing *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Corrosion science, 2018(130): 1-11.
- [78] DONG Ze-hua, SHI Wei, RUAN Hong-mei, et al. Heterogeneous corrosion of mild steel under SRB-biofilm characterised by electrochemical mapping technique[J]. Corrosion science, 2011, 53(9): 2978-2987.
- [79] VENZLAFF H E D, SRINIVASAN J, MAYRHOFFER K J J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2013(66): 88-96.
- [80] XU Da-ke, GU Ting-yue. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2014(91): 74-81.
- [81] MEHANNA M, BASSEGUY R, DELIA M L, et al. Role of direct microbial electron transfer in corrosion of steels[J]. Electrochemistry communication, 2009, 11(3): 568-571.
- [82] REGUERA G, MCCARTHY K D, MEHTA T, et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires[J]. Nature, 2005, 435(7045): 1098-1101.
- [83] 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): 955-960.
- [84] JIA Ru, YANG Dong-dong, XU Da-ke, et al. Electron transfer mediators accelerated the microbiologically influence corrosion against carbon steel by nitrate reducing

- Pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Bioelectrochemistry, 2017(118): 38-46.
- [85] ZHANG Pei-yu, XU Da-ke, LI Ying-chao, et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Bioelectrochemistry, 2015,(101): 14-21.
- [86] GU Ting-yue. New understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications[J]. Journal of microbial & biochemical technology, 2012, 4(4): 417.
- [87] 史显波, 杨春光, 严伟, 等. 管线钢的微生物腐蚀[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(1): 9-17.
SHI Xian-bo, YANG Chun-guang, YAN Wei, et al. Microbiologically influenced corrosion of pipeline steels[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(1): 9-17.
- [88] SUN D, SHAHZAD M B, LI M, et al. Antimicrobial materials with medical applications[J]. Materials & processing report, 2015, 30(6): 90-95.
- [89] HONG D, CAO G, QU J, et al. Antibacterial activity of Cu₂O and Ag co-modified rice grains-like ZnO nanocomposites[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(12): 2359-2367.
- [90] SHI Xian-bo, XU Da-ke, YAN Mao-cheng, et al. Study on microbiologically influenced corrosion behavior of novel Cu-bearing pipeline steels[J]. Acta metallurgica sinica, 2017, 53: 153.
- [91] SHI Xian-bo, YAN Wei, YAN Mao-cheng, et al. Effect of Cu addition in pipeline steels on microstructure, mechanical properties and microbiologically influenced corrosion[J]. Acta metall sin(engl lett), 2017, 30: 601.
- [92] SHI Xian-bo, YAN Wei, XU Da-ke, et al. Microbial corrosion resistance of a novel Cu-bearing pipeline steel[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34: 2480.
- [93] XU Jiang, SUN Teng-teng, JIANG Shu-yun, et al. Antimicrobial and biocorrosion-resistant MoO₃-SiO₂ nanocomposite coating prepared by double cathode glow discharge technique[J]. Applied surface science, 2018(447): 500-511.
- [94] ZHANG L M, YAN M C, ZHANG S D, et al. Significantly enhanced resistance to SRB corrosion via Fe-based amorphous coating designed with high dose corrosion-resistant and antibacterial elements[J]. Corrosion science, 2020, 164: 108305.
- [95] 李香真, 郭良栋, 李家宝, 等. 中国土壤微生物多样性监测的现状和思考[J]. 生物多样性, 2016, 24(11): 1240-1248.
LI Xiang-zhen, GUO Liang-dong, LI Jia-bao, et al. Soil microbial diversity observation in China: Current situation and future consideration[J]. Biodiversity science, 2016, 24(11): 1240-1248.
- (上接第 15 页)
- [50] LV Q, SI W, YANG Z, et al. Nitrogen-doped porous graphdiyne: A highly efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(35): 29744-29752.
- [51] ZHUO S, SHI Y, LIU L, et al. Dual-template engineering of triple-layered nanoarray electrode of metal chalcogenides sandwiched with hydrogen-substituted graphdiyne[J]. Nature communications, 2018, 9(1): 1-12.
- [52] ZHAO Y, WAN J, YAO H, et al. Few-layer graphdiyne doped with sp-hybridized nitrogen atoms at acetylenic sites for oxygen reduction electrocatalysis[J]. Nature chemistry, 2018, 10(9): 924-931.
- [53] SHANG H, ZUO Z, YU L, et al. Low-temperature growth of all-carbon graphdiyne on a silicon anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. Advanced materials, 2018, 30(27): 1801459.
- [54] WANG D, BIERWAGEN G P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection[J]. Progress in organic coatings, 2009, 64(4): 327-338.
- [55] FAN W, WANG H, WANG C, et al. Epoxy coating capable of providing multi-component passive film for long-term anti-corrosion of steel[J]. Applied surface science, 2020: 146417.
- [56] 任芳, 朱光明, 任鹏刚. 纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 263-272.
REN Fang, ZHU Guang-ming, REN Peng-gang. The latest advances in preparation and application of nano graphene composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2014, 31(2): 263-272.
- [57] 曾尤, 王函, 成会明. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展及其应用前景[J]. 新型碳材料, 2016, 31(6): 555-567.
ZENG You, WANG Han, CHENG Hui-ming. Research progress and potential applications for graphene/polymer composites[J]. New carbon materials, 2016, 31(6): 555-567.
- [58] STRATE O M, PATON K R, KHAN U, et al. Reinforcement in melt-processed polymer-graphene composites at extremely low graphene loading level[J]. Carbon, 2014, 78: 243-249.
- [59] WANG H, XIE G, YING Z, et al. Enhanced mechanical properties of multi-layer graphene filled poly (vinyl chloride) composite films[J]. Journal of materials science & technology, 2015, 31(4): 340-344.
- [60] DING R, CHEN S, LV J, et al. Study on graphene modified organic anti-corrosion coatings: A comprehensive review[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 806: 611-635.
- [61] LIN D, ZHANG X, YUAN S, et al. Robust waterborne superhydrophobic coatings with reinforced composite interfaces[J]. ACS applied materials & interfaces, 2020, 12(42): 48216-48224.
- [62] YE Y, CHEN H, ZOU Y, et al. Study on self-healing and corrosion resistance behaviors of functionalized carbon dot-intercalated graphene-based waterborne epoxy coating[J]. Journal of materials science & technology, 2021, 67: 226-236.