

抗微生物腐蚀管材在 SRB/CO₂ 环境中 膜特征及其腐蚀行为

赵国仙¹, 丁浪勇¹, 刘冉冉¹, 王映超¹, 张思琦¹, 董博星¹, 宋洋²

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065;
2. 西安摩尔石油工程实验室股份有限公司, 西安 710065)

摘要: **目的** 通过试验观察硫酸盐还原菌 (SRB)/饱和 CO₂ 对抗微生物腐蚀管材的腐蚀特征, 探究 SRB 对 CO₂ 腐蚀的影响。**方法** 通过细菌计数得到有、无饱和 CO₂ 环境中浮游 SRB 的生长曲线。通过浸泡试验, 获得 SRB、饱和 CO₂、SRB+饱和 CO₂ (3 种不同环境) 对腐蚀速率的影响。采用 SEM、EDS 及 XRD 对试样在 3 种不同环境中腐蚀后的表面形貌、腐蚀产物的成分及物相组成进行分析。通过腐蚀电化学测试, 研究 3 种不同环境中对抗微生物腐蚀管材腐蚀的影响。**结果** CO₂ 腐蚀和 SRB 腐蚀相互抑制, 同时 CO₂ 作为 SRB 生长的迟效碳源, 为 SRB 的二次生长提供能量。整个腐蚀过程受 CO₂ 腐蚀、细菌正常生长代谢形成生物膜、膜层易开裂和脱落等影响。浸泡 15 d 后, 极化电阻呈现 $R_{p(\text{SRB})} > R_{p(\text{SRB}+\text{饱和 CO}_2)} > R_{p(\text{CO}_2)}$ 规律。在含 SRB 环境中, 由于 SRB 参与腐蚀反应后, 将硫酸盐还原产生 H₂S, H₂S 与 Fe²⁺ 反应生成 FeS, 少许 FeS 与空气接触会生成单质 S, 使得该环境中检测出的 S 元素比无菌环境中高。**结论** SRB+饱和 CO₂ 环境中, 生物膜的形成提高了腐蚀产物膜的结合力, 导致穿越膜层的腐蚀性离子减少, 减缓了腐蚀, 所以 SRB 的存在对抗微生物腐蚀管材的 CO₂ 腐蚀具有明显抑制作用。

关键词: 抗微生物腐蚀管材; 硫酸盐还原菌; CO₂; 生物膜

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0220-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.018

Film Characteristics and Corrosion Behavior of Anti-microbial Corrosion Pipe in SRB/CO₂ Environment

ZHAO Guo-xian¹, DING Lang-yong¹, LIU Ran-ran¹, WANG Ying-chao¹,
ZHANG Si-qi¹, DONG Bo-xing¹, SONG Yang²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Petroleum, Xi'an 710065, China;

2 Xi'an Moore Petroleum Engineering Laboratory Limited Company, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT: The work aims to observe the corrosion characteristics of sulfate reducing bacteria (SRB)/saturated CO₂ on anti-microbial corrosion pipe through experiments, so as to explore the effect of SRB on CO₂ corrosion. Through the bacterial culture experiment in the biochemical incubator at a constant temperature of 40 °C, the 15-day growth curve of planktonic SRB in the environment with and without saturated CO₂ was obtained by the method of blood plate counting. The effects of SRB, saturated CO₂ and SRB + saturated CO₂ (three different environments) on the corrosion rate were obtained by immersion

收稿日期: 2022-08-16; 修订日期: 2023-01-11

Received: 2022-08-16; Revised: 2023-01-11

引文格式: 赵国仙, 丁浪勇, 刘冉冉, 等. 抗微生物腐蚀管材在 SRB/CO₂ 环境中膜特征及其腐蚀行为[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 220-231.
ZHAO Guo-xian, DING Lang-yong, LIU Ran-ran, et al. Film Characteristics and Corrosion Behavior of Anti-microbial Corrosion Pipe in SRB/CO₂ Environment[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 220-231.

corrosion test in the biochemical incubator with a constant temperature of 40 °C. The surface morphologies after corrosion in three different environments were analyzed by scanning electron microscope (SEM). The composition and phase composition of corrosion products in three different environments were analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). The corrosion electrochemical tests were carried out in a 40 °C water bath to study the effects of three different environments on the corrosion of microbial corrosion pipes. The results of bacterial culture in the presence and absence of saturated CO₂ showed that CO₂ could be used as a delayed carbon source for the growth of SRB and provide energy for the secondary growth of SRB. The results of corrosion immersion test showed that the corrosion rate was the highest in saturated CO₂ environment, the second in SRB environment and the lowest in SRB + saturated CO₂ environment. The results of SEM analysis indicated that the corrosion product film formed in CO₂ environment showed serious cracking phenomenon, and the corrosion was the most serious. Many bacteria gathered together in SRB environment and adhered to EPS to form a similar network biofilm, which was more and relatively continuous than that in the SRB + saturated CO₂ environment. The results of EDS analysis showed that in the environment containing SRB, the sulfur element detected in the environment was higher than that in the aseptic environment due to the reduction of sulfate to H₂S after the corrosion reaction of SRB, the reaction of H₂S with Fe²⁺ to form FeS and the contact of a little FeS with air to form simple substance S. The results of XRD analysis showed that in saturated CO₂ environment, the corrosion products were mainly in FeCO₃, Fe₂O₃ and Fe₃O₄, in the SRB environment, the corrosion products were mainly FeS, FePS₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃ and simple substance S, and in the SRB + saturated CO₂ environment, only Fe diffraction peaks were detected. The electrochemical test results showed that in the three environments, the slope of cathodic Tafel was larger than that of anode Tafel, and the corrosion was controlled by cathodic reaction. The whole corrosion process was affected by CO₂ corrosion, normal bacterial growth and metabolism, and the film was easy to crack and fall off. After immersion for 15 days, the polarization resistance showed the law of $R_{p(\text{SRB})} > R_{p(\text{SRB}+\text{saturated CO}_2)} > R_{p(\text{CO}_2)}$ corrosion and SRB corrosion affected each other. In SRB + saturated CO₂ environment, the formation of the biofilm improves the adhesion of the corrosion product film, reduces the corrosive ions passing through the film, and slows down the corrosion, so the existence of SRB can obviously inhibit the CO₂ corrosion of the anti-microbial corrosion pipe.

KEY WORDS: anti-microbial corrosion pipe; sulfate reducing bacteria; CO₂; biofilm

微生物腐蚀 (Microbiologically Influenced Corrosion, MIC) 是指微生物活动引起的腐蚀^[1], 其广泛存在于土壤、海水、油田等^[2-4]诸多环境中, 引起腐蚀失效、油品泄漏、土壤污染等重大危害^[5-8]。据统计, 腐蚀造成的经济损失中, 20%是由 MIC 造成的^[9-10]。

硫酸盐还原菌 (SRB) 是微生物腐蚀中的常见细菌^[11]。近年来, 已有很多学者对 SRB 腐蚀进行了研究^[12-15], 发现 SRB 腐蚀的主要特征为点蚀, 其形成的原因是因为材料表面形成的生物被膜^[16], 底层生物被膜从金属获取电子, 还原硫酸根, 使金属腐蚀加剧^[17]。Li 等^[15]研究发现, 在含 SRB 环境中, 由于 SRB 生物膜和腐蚀产物膜具有阴离子选择性, 导致微生物代谢产生的 H⁺被困于膜层之下, 导致点蚀。另有研究发现, 管道在 CO₂ 和 SRB 共存环境中, 容易形成垢下腐蚀, 出现大量点蚀, 导致更严重的微生物腐蚀^[18]。SRB 作为近几年研究的热点, 虽已有大量 SRB 腐蚀的报道, 但因为涉及微生物学、生物电化学、材料学等多个领域, 造成目前 SRB 腐蚀机理有阴极去极化理论^[19]、代谢产物腐蚀理论^[20]、生物阴极催化理论^[21]、胞外电子传递理论^[22]等多种理论和很多争议。

研究人员^[23-25]发现, 加入 Cu 可使材料具有耐 SRB 腐蚀性能, 据此研发出耐微生物腐蚀双相不锈钢

(2205-Cu)^[26]。然而在 SRB 和 CO₂ 共存环境中, 抗微生物腐蚀管材的腐蚀研究还未有报道, 所以本研究采用抗微生物腐蚀管材, 研究在含 SRB/CO₂ 环境中的腐蚀产物膜和生物膜特征及其腐蚀行为, 为抗 SRB 管材的开发提供理论基础。

1 试验

1.1 材料

试验用抗微生物腐蚀管材的化学成分 (以及质量分数计) 为: C 0.132%, Si 0.123%, Mn 0.290%, P 0.005%, S 0.003%, Ni 0.470%, Cr 2.470%, Mo 0.200%, V 0.046%, Cu 1.203%, Fe 余量。

将抗微生物腐蚀管材加工成尺寸为 50 mm×10 mm×3 mm 的挂片和 12 mm×12 mm 的圆柱形试样, 分别为浸泡试样和电化学试样。用铜导线与电化学试样背面连接, 环氧树脂密封后风干。试验前, 将浸泡及电化学试样用砂纸逐级打磨至 1200#, 再用去离子水、无水乙醇清洗, 风干后, 放入干燥皿中备用。

1.2 细菌培养

SRB 菌种来自某油田的现场水, 采用 SRB 培养

基对其进行富集培养,培养基的配方为:酵母粉 1.0 g/L,乳酸钠 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) 3.5 g/L,柠檬酸钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) 5.0 g/L,硫酸镁 (MgSO_4) 2.0 g/L,硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1.0 g/L,氯化铵 (NH_4Cl) 1.0 g/L,磷酸氢二钾 (K_2HPO_4) 0.5 g/L,蒸馏水。将配好的新鲜培养基用 HCl 调节 pH 值至 7.0,采用高温高压灭菌锅在 121 °C 下灭菌 20 min,冷却 1 h。待灭菌锅压力指数降为 0 后,取出培养基,通入 N_2 对其除氧 1 h。除氧完成后,在真空操作箱中向培养基加入经紫外消毒的硫酸亚铁铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 1 g/L。将现场水以 5% (质量比) 比例接种到培养基中密封,摇匀放置于恒温 (37 °C) 生化培养箱中培养 7 d。将培养 7 d 后的细菌,再以 5% 比例接种到灭菌除氧完成后的新鲜培养基继续培养 7 d,此步骤重复 3 次,以得到较为纯正的 SRB,最后将较为纯正的 SRB 以 5% 比例接种到灭菌除氧完成后的培养基培养 3 d,然后保存于 4 °C 冰箱中,使用前在恒温 (30 °C) 生化培养箱中活化 24 h。

1.3 浸泡试验

试验前,将容器及培养基进行高温灭菌,灭菌条件同 1.2 小节所述,再将橡胶塞、挂片等在紫外灯下灭菌 30 min,防止其他杂菌感染。浸泡试验分为 3 组:SRB 组、饱和 CO_2 组、SRB+饱和 CO_2 组。每组试验有 5 个平行试样,其中 3 个用于腐蚀速率计算,一个用于表面形貌及腐蚀产物分析,一个用于物相组成分析。

在 3 种环境中进行试验时,若含 SRB,操作时无菌移液管将培养基倒入灭菌后的 1 L 容器内,将灭菌后的挂片悬挂于容器中,再用无菌注射器抽取 20 mL (2% 的体积分数) 活化后的菌液注射于容器中,并用橡胶塞密封。若不含 SRB,则将挂片直接悬挂于含 1 L 培养基的容器。试验时,均需在溶液中通入氮气除氧 1 h,除氧完成后,将容器放入 40 °C 恒温生化培养箱中进行为期 15 d 的浸泡试验。若试验中含 CO_2 ,需每天早、中、晚 3 次通入 CO_2 气体 2 h,使溶液为常压 CO_2 饱和溶液。在浸泡过程中,对于含 SRB 的容器,需每天采用血球计数板法测细菌数量。

试验结束后,每组取出 3 个挂片,用去离子水冲洗,然后在清洗液 (配比为盐酸 100 mL、六次甲基四胺 10 g、加蒸馏水至 1 L) 中超声波清洗 5 min,再用无水乙醇脱水,晾干,放入干燥皿中 24 h 后,用分析天平称量,以计算均匀腐蚀速率。对于含 SRB 组,剩余的 2 个挂片用 5% 戊二醛固化 5 h,再用 25%、50%、75%、100% 的酒精每次逐级脱水 15 min,脱水结束后,冷风吹干;对于不含 SRB 组,剩余的 2 个挂片直接用酒精逐级 (同前) 脱水即可,然后冷风吹干备用。

采用 NovaNanoSEM 场发射扫描电子显微镜对浸泡后的试样表面形貌及成分进行分析,采用布鲁克 D8A 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对试样腐蚀产物进行物相分析。

均匀腐蚀速率 r_c 的计算见式 (1)。

$$r_c = \frac{8.76 \times 10^4 (m_0 - m_1)}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (1)$$

式中: m_0 为试样试验前的质量, g; m_1 为试样试验后的质量, g; A 为试样在溶液中的工作面积, cm^2 ; t 为试验时间, h; ρ 为材料密度, $\rho = 7.86 \text{ g/cm}^3$ 。

1.4 电化学测试

试验前,将培养基及五口瓶高温灭菌,灭菌条件同 1.2 小节,再将电化学试样、碳棒、甘汞电极在紫外灯灭菌 1 h。试验分组、接菌方式以及通气方式同 1.3 小节,电化学试验在 40 °C 恒温水浴锅中进行。电化学测试采用三电极体系,耐微生物腐蚀管材为工作电极 (工作面积为 1.13 cm^2),饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,碳棒为辅助电极。对浸泡 0 d 的裸片进行极化曲线的测试,对浸泡 0、1、4、7、10、15 d 的电化学试样分别进行交流阻抗谱 (EIS) 测试。电化学测试在 VersaSTAT 3 电化学工作站上进行, EIS 在开路电位稳定后进行测试,激励信号为 10 mV 的正弦波,测试频率范围为 100 000~0.01 Hz,极化曲线扫描速度为 1 mV/s,测试电位相对于开路电位 $\pm 300 \text{ mV}$ 。

2 结果及分析

2.1 SRB 的生长规律

浸泡不同时间,浮游 SRB 的生长曲线如图 1 所示。由图 1 可见,当培养基不含 CO_2 时,由于营养物质充足,浮游 SRB 在前 4 d 生长旺盛,第 4 d 达到最大值,为 $5.6 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 。之后由于营养物质的减少,细菌死亡速度大于生长速度,随着时间的延长,浮游 SRB 数量逐渐减少。当培养基含饱和 CO_2 时,在前 4 d, CO_2 对细菌的生长有抑制作用。在第 4 d,由于细菌适应了该环境,浮游 SRB 数量迅速增加,甚至超过在无 CO_2 环境中,达到 $3.69 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 。此后在 4~11 d 处于相对平稳状态,在第 12 d 还出现了二次生长现象。根据陈旭等^[27]的研究表明,这是因为 CO_2 作为 SRB 生长的迟效碳源,为 SRB 的二次生长提供了能量。

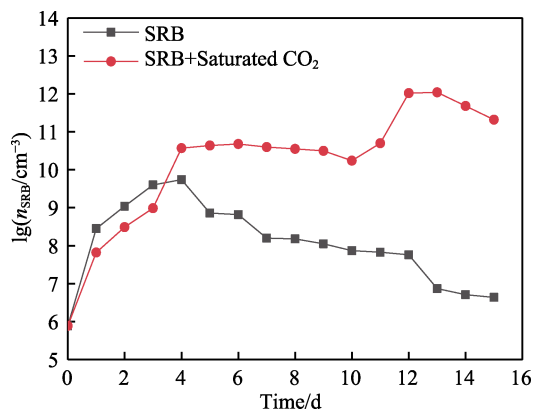


图 1 在饱和 CO_2 和无 CO_2 环境中 SRB 数量随时间的变化
Fig.1 Variation of the number of SRB over time in saturated CO_2 and non- CO_2 environments

2.2 腐蚀速率对比

抗微生物腐蚀管材在 3 种不同环境中浸泡 15 d 后, 其均匀腐蚀速率的计算结果如图 2 所示。由图 2 可见, 在饱和 CO₂ 环境中, 抗微生物腐蚀管材的腐蚀速率为 0.169 5 mm/a, 显著高于试样在 SRB 环境及 SRB+饱和 CO₂ 环境中的腐蚀速率, 而在 SRB 环境及 SRB+饱和 CO₂ 环境下的腐蚀速率相近。对比 3 种不同环境下试样的腐蚀速率发现, SRB 对 CO₂ 腐蚀具有抑制作用, 这个研究结果与范梅梅^[28]的研究结论相一致。

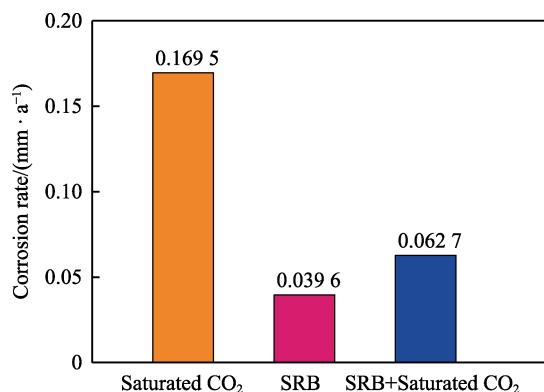


图 2 抗微生物腐蚀管材在不同环境中的腐蚀速率
Fig.2 Corrosion rate of anti-microbial corrosion pipe in different environments

2.3 表面微观形貌及腐蚀产物分析

在不同环境中浸泡 15 d 后, 抗微生物腐蚀管材

表面的微观形貌及 EDS 分析结果见图 3 和表 1。

在饱和 CO₂ 环境中, 试样表面腐蚀后的微观形貌如图 3a 所示。将图 3a 中区域 A 进行放大 (如图 3b 所示) 可见, 试样表面形成的腐蚀产物膜完全覆盖了整个试样表面, 但腐蚀产物存在龟裂现象, 给离子交换提供了通道, 导致腐蚀性离子穿过膜层, 对基底持续造成腐蚀, 腐蚀最为严重。通过 EDS 分析发现, 此时腐蚀产物膜主要含有 C、N、O、P、S、Cr、Fe、Cu 等元素, 检测出的少量 Ca 元素可能来源于试样表面沉积的少许 CaCO₃ 沉淀。少量 S、P 元素可能来源于试样表面残留的培养基中的含硫化合物^[12]和含磷化合物。

在 SRB 环境中, 试样表面腐蚀后的微观形貌如图 3c—e 所示。可以看出, 试样表面覆盖一层完整的腐蚀产物膜, 且在膜层上方还形成了一层相对连续且致密的网状生物膜, 局部区域有许多棱片状腐蚀产物堆砌成冰花状。对图 3c 中的区域 B 进行放大 (如图 3d 所示) 可见, 表面腐蚀产物膜存在明显龟裂现象, 细菌零散分布于膜层上方。对图 3d 中区域 C 进行放大 (如图 3e 所示) 可见, 在网状交结部分, 多个细菌聚集在一起, 与 EPS 黏附于一体, 构成生物膜, EPS 为细菌分泌的高分子聚合物^[12]。Gui 等^[14]研究发现, 多个细菌聚集, 在表面相互溶解, 增加了与金属表面的接触面积, 从而获得并共享更多的电子, 造成微生物腐蚀, 即生物催化阴极硫酸盐还原 (BCSR) 机理^[29]的胞外电子传递过程。通过 EDS 分析发现,

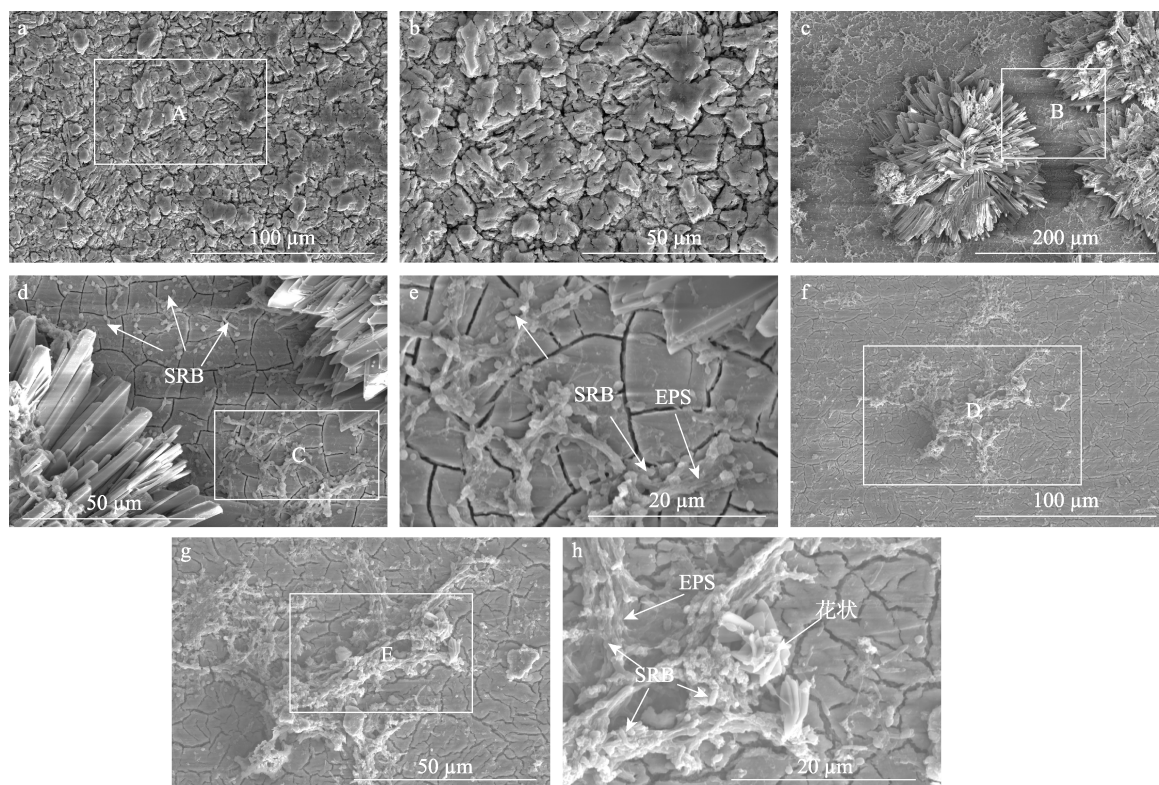


图 3 抗微生物腐蚀管材在不同环境中的表面 SEM 图像

Fig.3 Surface SEM images of anti-microbial corrosion pipes in different environments:
(a, b) CO₂; (c, d, e) SRB; (f, g, h) SRB+CO₂

在 SRB 环境中, 腐蚀产物膜表面主要为 C、O、P、S、Ca、Cr、Fe 等元素。与饱和 CO₂ 环境相比, O、S、P 等元素显著上升, 同时还检测出 C 元素, 这是因为 C、O、P、S 为细菌细胞中的主要元素^[15]。生物膜主要成分为 C、O、P、S 等元素的化合物, 组成十分复杂^[30]。在该环境中检测出的 S 元素含量远高于基体, 原因在于 SRB 参与腐蚀生成了硫化物和单质 S 所致; 而 O、P 含量很高, 是因为腐蚀产物中检测出铁的氧化物 (Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃) 和铁的磷硫化物 (FePS₃); Ca 元素的增多, 是因为 EPS 对金属阳离子 (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺) 具有螯合作用, 形成了矿化产物^[31], 增加了生物膜的不均一性, 造成局部腐蚀^[32-33]。

在 SRB+饱和 CO₂ 环境中, 腐蚀产物和生物膜形貌如图 3f—h 所示。可以看出, 试样表面同样覆盖一层完整的腐蚀产物膜, 该膜层与在 SRB 环境中的腐蚀产物膜极为相似, 依然存在龟裂现象, 但膜层更为平滑, 局部区域有生物膜形成, 见图 3f。腐蚀速率结果显示, SRB 抑制了 CO₂ 腐蚀, 是因为生物膜的形成, 提高了腐蚀产物膜的结合力 (龟裂现象明显比饱和 CO₂ 环境中减小), 使得穿越膜层的腐蚀性离子减少, 减缓了腐蚀。对比图 3c 和图 3f 可以清楚地观察到, 在 SRB+饱和 CO₂ 环境中的生物膜远少于 SRB 环境中形成的生物膜。根据 SRB 在 2 种不同环境中的生长规律发现, CO₂ 在前 3 d 对细菌生长有抑制作用, 是 CO₂ 影响了生物膜的形成。对图 3f 中区域 D 进行放大 (见图 3g) 可见, 在 SRB+饱和 CO₂ 环境中形成的生物膜, 更多的细菌相互溶解, 连成一片, 覆盖于腐蚀产物膜层上方。对图 3g 中区域 E 进行放大 (如图 3h 所示), 同样发现在网状交结部分存在多个细菌缠绕, 聚集在一起, 黏附于 EPS 上并镶嵌于网中, 与 SRB 环境中现象一致, 在生物膜周围还出现少许较小的棱片状腐蚀产物堆砌而成的花状, 和 SRB

环境中的冰花状腐蚀产物结构极为相似, 可能为其形核初期。经 EDS 分析, 在 SRB+饱和 CO₂ 环境中腐蚀产物膜表面主要为 C、N、O、P、S、Ca、Mg、Cr、Fe、Cu、Si 等元素, 其中 O、P 元素相比 SRB 环境大幅度减少。其原因为: 1) 在该环境腐蚀产物膜中形成的化合物减少, XRD 图谱分析只检测出少量氧化物, 未检测出含磷化合物; 2) O、P 元素为细菌细胞的主要元素, 生物膜中含有 O、P 元素构成的化合物, 在该环境中形成的生物膜减少, 所以 O、P 元素的含量减少。S 元素比 SRB 环境中略高, 是因为培养基在试样表面残留的含硫化合物和生物膜中含有 S 元素组成的化合物所致。

在图 3 中可以观察到, 3 种环境中试样表面的腐蚀产物膜都发生了龟裂现象。通过 EDS 分析发现, 膜中均存在 Cr 元素的富集。张仁勇等^[34]研究发现, Cr 的富集程度越高, 越能有效抑制腐蚀的发生。由表 1 可见, Cr 在 SRB 环境中的富集程度最高, 在 SRB+饱和 CO₂ 环境中次之, 在饱和 CO₂ 环境中最小, 说明其抑制腐蚀的效果在 SRB 环境中最好, 导致腐蚀速率最小。

2.4 截面微观形貌分析

抗微生物腐蚀管材在不同环境中浸泡 15 d 后的截面微观形貌如图 4 所示。由图 4 可见, 3 种环境中的腐蚀产物层均为单层膜结构, 未出现分层现象, 其中腐蚀产物膜在饱和 CO₂ 环境 (见图 4a) 中最厚, 平均厚度约为 18.25 μm; 在 SRB 环境中 (见图 4b) 和 SRB+饱和 CO₂ 环境中 (见图 4c) 腐蚀产物膜厚度相近, 平均厚度分别约为 8.17、8.14 μm。从截面微观形貌的厚度也可看出, 抗微生物腐蚀管材在饱和 CO₂ 环境中腐蚀最严重, SRB 对 CO₂ 腐蚀有抑制作用。

表 1 腐蚀产物的元素组成
Tab.1 Elemental composition of corrosion products

Environment	wt. %										
	C	N	O	P	S	Ca	Mg	Cr	Fe	Cu	Si
Saturated CO ₂	4.8	1.8	3.6	2.9	4.7	0.8	/	8.7	69.1	3.6	/
SRB	1.0	/	21.3	33.4	6.5	2.1	/	21.6	11.3	/	/
SRB+Saturated CO ₂	20.1	12.9	8.3	10.1	17.0	1.0	0.7	18.7	8.9	1.6	1.4

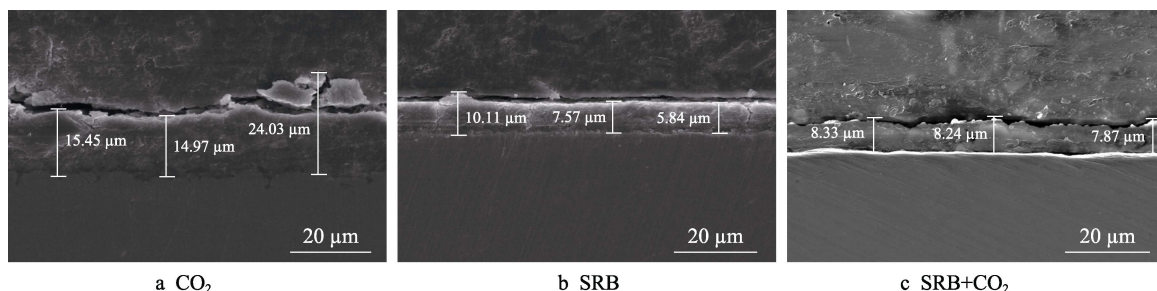


图 4 抗微生物腐蚀管材在不同环境中的截面微观形貌

Fig.4 Cross-sectional micro-morphology of anti-microbial corrosion pipe in different environments

2.5 表面腐蚀产物分析 XRD 分析

抗微生物腐蚀管材在不同环境中浸泡 15 d 后, 试样表面腐蚀产物的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可见, 在饱和 CO₂ 环境中, 腐蚀产物主要为 FeCO₃、Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄。其中, FeCO₃ 为 CO₂ 环境中的主要腐蚀产物, 而 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 是因为腐蚀产物接触空气被氧化所致。在 SRB 环境中, 腐蚀产物主要为 FeS、FePS₃、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 和单质 S。其中, FeS 的形成是因为 SRB 参与腐蚀, 将硫酸盐还原产生 H₂S^[35], 通过一系列反应, 最终生成 FeS 腐蚀产物膜所致, FePS₃ 的形成是 SRB 代谢产生的磷化物与铁基体反应生成的磷化铁^[36]与硫化物反应所致^[37], 而单质 S 是因为腐蚀产物与空气接触, 少许 FeS 形成更稳定的 Fe(OH)₃, 并生成单质 S, Fe(OH)₃ 进一步水解形成 Fe₂O₃^[38], Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 的形成也是因为腐蚀产物接触空气所致。在 SRB+饱和 CO₂ 环境中, 腐蚀产物层只检测出极轻微的 FeS 衍射峰和少量 Fe₃O₄, 未检测出 FeCO₃。Fe₃O₄ 的形成同样是因为腐蚀产物接触空气所致, 极轻微的 FeS 衍射峰的形成是因为 SRB 参与腐蚀所致, 而 FeS 的溶度积远高于 FeCO₃, FeS 的形成会阻碍 FeCO₃ 的形成^[39], 所以在 SRB+饱和 CO₂ 环境中未检测出 FeCO₃。

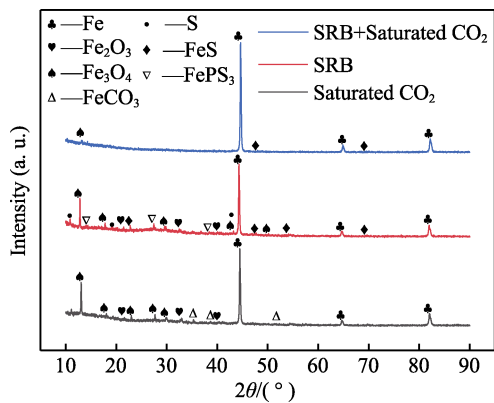


图 5 抗微生物腐蚀管材在不同环境中的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of anti-microbial corrosion pipe in different environments

2.6 电化学测试结果

为了研究抗微生物腐蚀管材在不同环境中的腐蚀行为, 在饱和 CO₂、SRB、SRB+饱和 CO₂ 等 3 种环境中测试试样的极化曲线, 结果如图 6 所示。用 Tafel 直线外推法进行拟合得到腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 以及阴、阳极 Tafel 斜率 B_c 和 B_a , 结果见表 2。

由图 6 可见, 在 3 种环境中, 极化曲线均以活化溶解为主。在 SRB 环境中, 极化曲线位于饱和 CO₂ 和 SRB+饱和 CO₂ 环境中的极化曲线的左下方, 说明

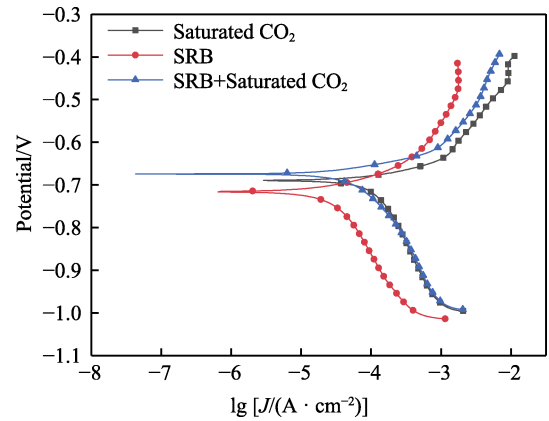


图 6 抗微生物腐蚀管材在不同环境中的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of anti-microbial corrosion pipes in different environments

表 2 不同环境中极化曲线拟合结果
Tab.2 Polarization curve fitting results in different environments

Test environment	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	B_a/mV	B_c/mV
Saturated CO ₂	-690.4	133.25	49.50	328.39
SRB	-715.9	31.74	65.82	295.53
SRB+Saturated CO ₂	-674.4	51.5	46.67	184.71

抗微生物腐蚀管材在 SRB 环境中的腐蚀倾向最小。对比 3 种不同环境中的极化曲线发现, 阴、阳极极化曲线形状几乎一致, 表明电极阴、阳极过程性质没有因为微生物的附着而发生明显改变, 只是改变了腐蚀进程^[40]。SRB+饱和 CO₂ 环境和饱和 CO₂ 环境相比, 阴极去极化曲线将近重合, 而阳极去极化曲线左移, 说明 SRB 的加入形成的生物膜, 提高了腐蚀产物膜的结合力, 阻碍了阳极反应的控制过程, 使得腐蚀速率减小。

由表 2 可见, 在 3 种不同环境中, 阴极的 Tafel 斜率均大于阳极 Tafel 斜率, 说明腐蚀受阴极反应控制。在饱和 CO₂ 环境中的腐蚀电流密度为 133.25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在 SRB+饱和 CO₂ 环境中的腐蚀电流密度和 SRB 环境中的腐蚀电流密度相近, 分别为 51.5、31.74 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 且腐蚀电流密度在饱和 CO₂ 环境中比另 2 种环境高出 1 个数量级。说明抗微生物腐蚀管材的腐蚀速率在饱和 CO₂ 环境中最大, 在 SRB+饱和 CO₂ 环境和 SRB 环境中相近, 也表现出 SRB 对 CO₂ 腐蚀有抑制作用, 和浸泡腐蚀速率相对应。

抗微生物腐蚀管材在饱和 CO₂、SRB、SRB+饱和 CO₂ 等 3 种环境中浸泡不同天数的阻抗谱如图 7 所示。由图 7a 可以看出, 在饱和 CO₂ 环境中, 浸泡前 4 d, 阻抗弧随浸泡天数的增加而增大, 是因为试样表面形成的腐蚀产物膜逐渐完整。之后, 随着浸泡天数的增加, 其阻抗弧逐渐减小, 是因为腐蚀产物膜内应力导致外层膜破裂^[41]所致。从 Bode 图也可以看出, 浸泡前 4 d, 随着浸泡天数的增加, 由于形成的

腐蚀产物膜逐渐完整, 导致低频阻抗模值 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 逐渐增大, 最大相位角对应频率减小, Bode 曲线向低频移动。4 d 之后, $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 随浸泡天数的增加逐渐减小。Bode 图中 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 与腐蚀速率呈负相关^[42]。

在 SRB 环境中的 Nyquist 图和 Bode 图分别如图 7b 所示。可以看出, 浸泡 1 d 时, 其阻抗弧最大, 第 4 d 其阻抗弧迅速减小, 并趋于稳定。结合细菌生长曲线, 发现浸泡 1 d, 细菌迅速繁殖, 可能是大量细菌附着在工作电极表面, 导致阻抗在浸泡 1 d 时达到最大值, 之后在该环境中由于细菌生长代谢混合而成的腐蚀产物膜和生物膜疏松, 黏附力差, 易脱落, 导

致阻抗弧在第 4 d 迅速减小。在 Bode 图中, $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 也体现出相同的规律, 在浸泡 1 d 达到最大值, 在第 4 d 迅速减小, 并趋于稳定。这种变化还体现在 Bode 图中相位角中, 明显发现相位角在第 4 d 迅速向低频移动。

在 SRB+饱和 CO_2 环境中的 Nyquist 图和 Bode 图分别如图 7c 所示。由 Nyquist 图可见, 和在 SRB 环境中相比, 同样是在第 1 d 阻抗弧最大, 在第 4 d 阻抗弧逐渐减小, 第 7 d 阻抗弧更小。同时, 第 7 d 在高频出现新的容抗弧, 7 d 之后还出现阻抗弧增大现象。出现以上现象的原因可能是, 浸泡初期 (1 d),

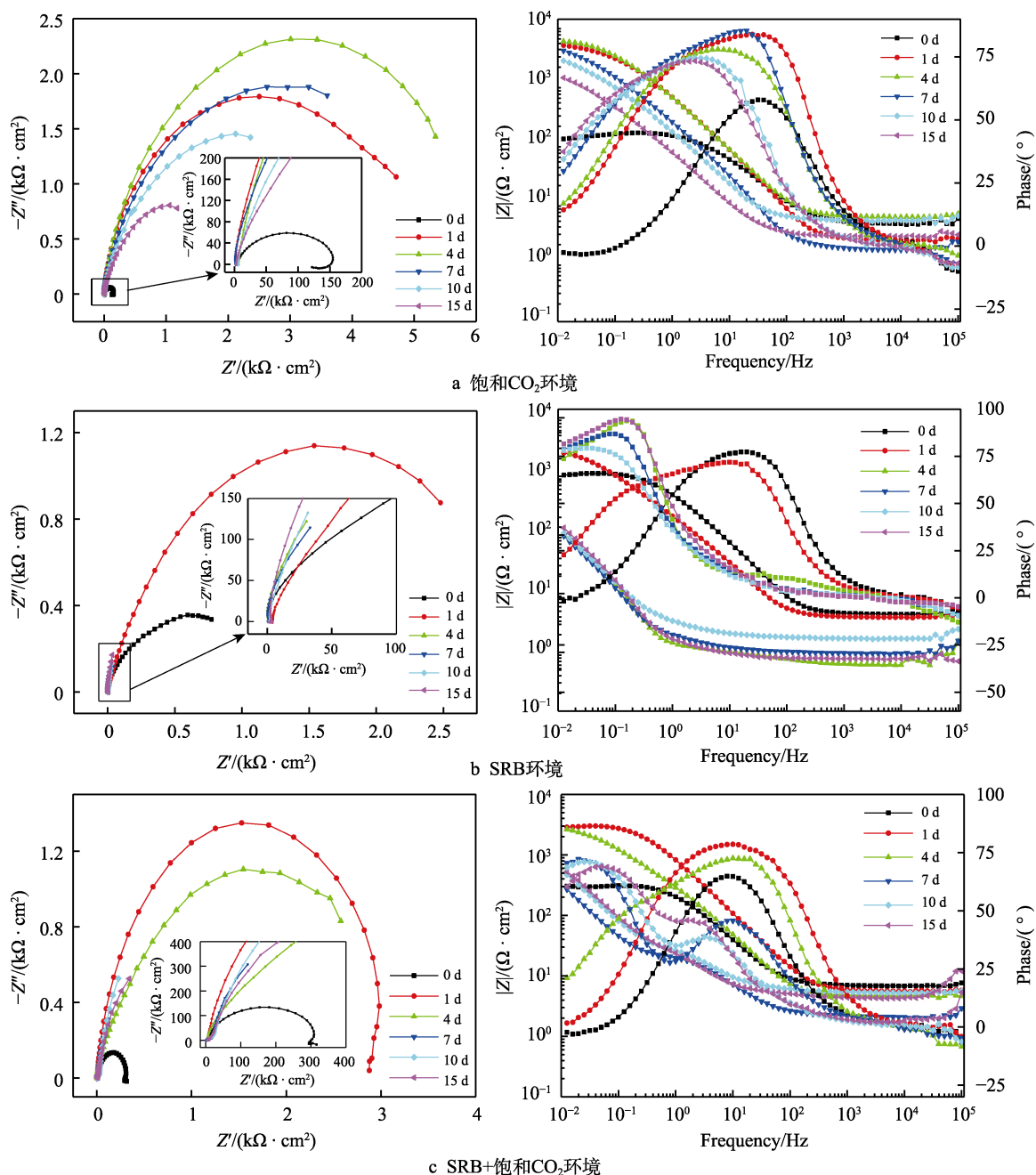


图 7 抗微生物腐蚀油套管在不同环境中的 Nyquist 和 Bode 图

Fig.7 Nyquist and Bode diagrams of anti-microbial corrosion pipes in different environments
(a) Saturated CO_2 environment; (b) SRB environment; (c) SRB+ saturated CO_2 environment

细菌迅速生长附着在工作电极表面,致使阻抗弧在第 1 d 达到最大,和在 SRB 环境中现象一致。根据细菌在饱和 CO₂ 环境中的生长规律可发现,CO₂ 对细菌生长有抑制作用(前 4 d),使得工作电极表面细菌明显减少,细菌生长代谢产生的腐蚀产物膜和生物膜减少,此时腐蚀由 CO₂ 主导,所以呈现出和饱和 CO₂ 环境中一样的规律。到第 4 d,阻抗弧减小,4 d 之后,细菌在饱和 CO₂ 环境中正常生长,维持较高数量,细菌生长代谢产生的腐蚀产物膜和生物膜在 CO₂ 腐蚀产物膜上积累,所以出现新的容抗弧。但是由于这些产物疏松易脱落,导致第 7 d 时阻抗弧迅速减小,7 d 后,由于形成的生物膜逐渐增多,对 CO₂ 腐蚀有一定的抑制作用,阻抗弧再次增大。在 Bode 图中,|Z|_{0.01 Hz} 和阻抗弧有相同规律,在第 1 d 达到最大值,第 4 d 逐渐减小,第 7 d 迅速减小,7 d 之后略有增大。在 Bode 图中,相位角中 4 d 之后出现了 2 个时间常数,有 2 个相位角极大值,而这种变化与新容抗弧的出现有关。

阻抗谱的等效电路如图 8 所示。在饱和 CO₂ 和 SRB+饱和 CO₂ 环境中的等效电路分别见图 8a、b、d,在只有 SRB 环境中的等效电路如图 8c 所示。

图 8 中, R_s 为溶液电阻, Q_{CPE} 为电极与溶液之间的双电层电容, R_{ct} 为电荷传递电阻, L 为与在电极表面的吸附物质相关的电感, R_L 为吸附物覆盖层引起的电阻, Q_f 为腐蚀产物膜电容, R_f 为腐蚀产物膜电阻, Q_{dl} 为双电层电容, C_f 为腐蚀产物膜和生物膜共同形成的电容, R_b 为腐蚀产物膜和生物膜共同形成的电阻, C_{dl} 为双电层电容, Q_b 为腐蚀产物膜和生物膜共同形成的电容。图 8 中的 Q_{CPE} 、 Q_f 、 Q_{dl} 、 Q_b 分别为常相位角元件,包含 2 个参数:电容导纳 Y 和无量纲指数 n 。

在浸泡 1~15 d 时,由于电极表面形成了腐蚀产物膜或腐蚀产物膜和生物膜共同形成的膜层,所以此阶段电极反应过程由双电层与腐蚀产物膜或腐蚀产物膜和生物膜共同形成的膜层影响。此时,体系的极化电阻 R_p 由式(2)计算。

$$R_p=R_{ct}+R_f(R_b)$$

其中, R_p^{-1} 可用于评价材料的腐蚀速率^[43]。

$$R_p=R_{ct}+R_f(R_b) \tag{2}$$

采用 ZSimWin 软件对在饱和 CO₂、SRB、SRB+饱和 CO₂ 等 3 种环境中的阻抗谱进行拟合。浸泡时间 0 d 时的 EIS 拟合结果见表 3。

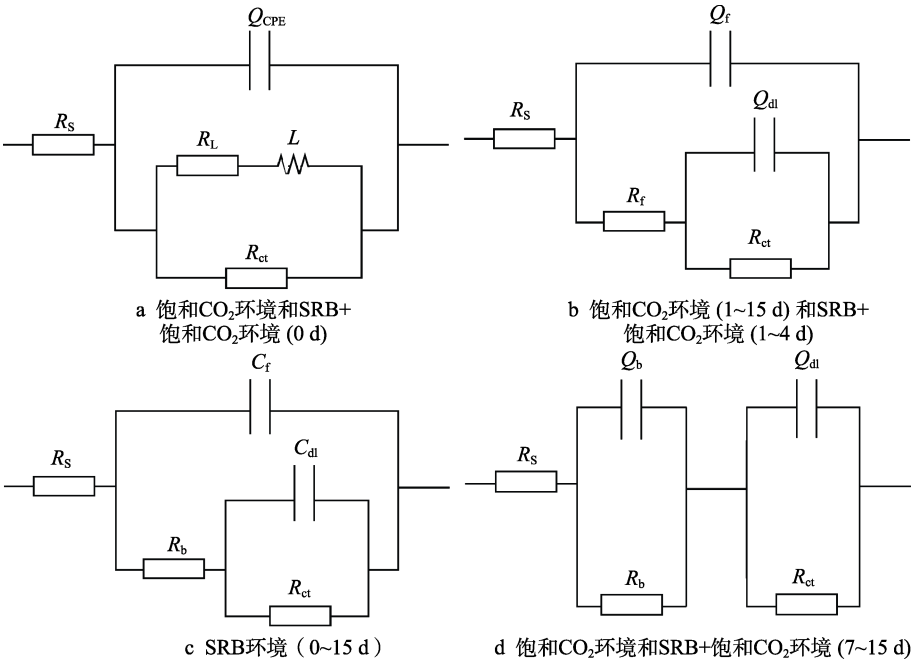


图 8 抗微生物腐蚀管材阻抗等效电路

Fig.8 Impedance equivalent circuit of anti-microbial corrosion pipe: a) 0 d saturated CO₂ environment and SRB+saturated CO₂ environment; b) 1-15 d saturated CO₂ environment and 1-4 d SRB+saturated CO₂ environment; c) 0-15 d SRB environment; d) 7-15 d SRB+saturated CO₂ environment

表 3 不同环境中浸泡时间 0d 时 EIS 的拟合结果

Tab.3 Fitting results of EIS when soaking time is 0d in different environments

Different environment	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{CPE}/(10^{-4} \text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{CPE}	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_b/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
Saturated CO ₂	4.592	4.948	0.844 1	122.8	8.846	29.89	/	/	/
SRB	4.552	/	/	597.9	/	/	499.5	2.048×10^{-4}	3.402×10^{-4}
SRB+ Saturated CO ₂	6.92	6.592	0.895 6	318.6	10 100	2 265	/	/	/

由表 3 可知, 浸泡时间为 0 d 时, 在饱和 CO_2 、SRB、SRB+饱和 CO_2 等 3 种环境中, $(R_{ct}+R_b)_{\text{SRB}} > R_{ct}(\text{SRB+饱和 } \text{CO}_2) > R_{ct}(\text{饱和 } \text{CO}_2)$ 。说明 SRB 对 CO_2 腐蚀有抑制作用, 抗微生物腐蚀管材腐蚀倾向在 CO_2 环境中最大, SRB+饱和 CO_2 环境中次之, SRB 环境中最小, 与图 2 腐蚀速率的计算结果一致。

在不同环境中浸泡 1~15 d 的 EIS 拟合结果和计算得到的体系极化电阻 R_p 分别见表 4—6。将不同环

境中 R_p^{-1} 随时间的变化绘制成曲线, 如图 9 所示。由表 4 和图 9 可见, 在饱和 CO_2 环境中, 1~15 d 腐蚀产物膜电阻 (R_f) 在 $308.5 \sim 797.1 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 内变化, 1~10 d 电荷传递电阻 (R_{ct}) 在 $4\ 757 \sim 6\ 384 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 内变化, 10 d 之后, 电荷传递电阻 (R_{ct}) 大幅度减小至 $216.8 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这使得在 1~10 d 时, 饱和 CO_2 环境中的极化电阻 R_p 远大于另外 2 种环境, 所以腐蚀速率最小。10 d 之后, 其 R_p^{-1} 最大, 电化学反应阻力降低, 金属腐蚀最严重^[44]。

表 4 在饱和 CO_2 环境中 EIS 拟合结果
Tab.4 EIS fitting results in saturated CO_2 environment

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_f/Y_b/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_f/n_b	$R_f(R_b)/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{dl}/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1	2.429	1.959×10^{-4}	1	689.9	2.554×10^{-4}	0.596 1	4 757	5 264.9
4	6	2.438×10^{-4}	0.945 5	797.1	1.853×10^{-4}	0.503 8	6 384	7 181.1
7	1.775	5.609×10^{-4}	1	532.5	6.539×10^{-3}	0.661 9	5 093	5 625.5
10	5.26	9.448×10^{-4}	0.949 3	308.5	8.135×10^{-3}	0.493 1	6 301	6 609.5
15	2.848	2.486×10^{-3}	0.902	402.4	1.735×10^{-3}	0.562 2	216.8	619.2

表 5 在 SRB 环境中的 EIS 拟合结果
Tab.5 EIS fitting results in SRB environment

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_b/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1	4.11	4.739×10^{-4}	338.6	1.005×10^{-3}	2 128	2 466.6
4	0.755 8	1.461×10^{-2}	0.391 4	1.058×10^{-1}	449.2	449.6
7	1.050	3.267×10^{-2}	0.904 1	9.089×10^{-2}	582.2	583.1
10	1.849	3.210×10^{-2}	2.363	7.302×10^{-2}	737.3	739.7
15	0.876 0	4.662×10^{-2}	0.669 1	5.372×10^{-2}	1 661	1 661.7

表 6 在 SRB+饱和 CO_2 环境中的 EIS 拟合结果
Tab.6 EIS fitting results in SRB+ saturated CO_2 environment

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_f/Y_b/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_f/n_b	$R_f(R_b)/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{dl}/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
1	5.61	1.886×10^{-4}	0.939 8	2 128	2.501×10^{-4}	0.957 1	914.2	3 042.2
4	4.785	3.589×10^{-4}	0.971	241.4	7.605×10^{-4}	0.648 9	3 317	3 558.4
7	2.174	4.131×10^{-2}	0.964 6	1 209	4.859×10^{-3}	0.837 4	18.6	1 227.6
10	5.385	7.384×10^{-3}	0.755	23.7	2.215×10^{-2}	0.947 7	1 883	1 906.7
15	5 511	8.611×10^{-3}	0.917 3	14.8	1.711×10^{-2}	0.710 8	1 510	1 524.8

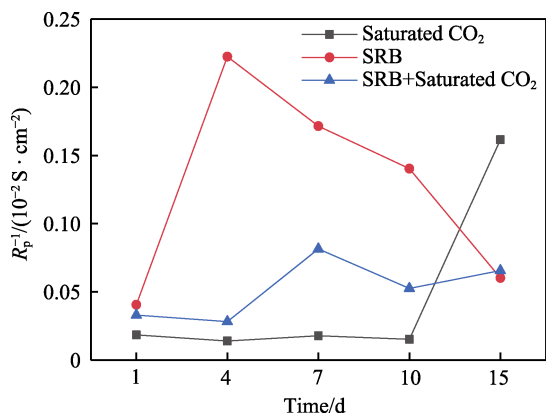


图 9 R_p^{-1} 随时间的变化曲线
Fig.9 Variation curve of R_p^{-1} with time

由表 5 和图 9 可见, 在 SRB 环境中, 在第 1 d, 腐蚀产物膜和生物膜共同形成的电阻 R_b 为 $338.6 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。浸泡 4 d 之后, 由于腐蚀生成的 FeS 具有导电性, 减小了基体与腐蚀介质间的电子转移阻力^[45], 使得 R_b 明显减小, 在 $0.391\ 4 \sim 2.363 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 内变化。同时, 由于细菌生长代谢形成的腐蚀产物膜和生物膜逐渐完整, 阻止了 Fe 原子的阳极溶解过程, 使得阳极反应受到抑制^[12], 致使电荷传递电阻 R_{ct} 在第 1 d 为 $2\ 128 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 第 4 d 迅速减小至 $449.2 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 4 d 之后逐渐增大至 $1\ 661 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在 SRB 环境中的整个试验时间内, R_b 远小于 R_{ct} , 所以极化电阻 R_p 主要受 R_{ct} 影响。1~10 d 内, 极化电阻 R_p 先减小后增大, 且小于另外 2 种环境, 其腐蚀速率最大。10 d 之后, 极

化电阻 R_p 随 R_{ct} 增大而增大, R_p^{-1} 最小, 腐蚀速率最小。

由表 6 和图 9 可见, 在 SRB+饱和 CO₂ 环境中, 1~4 d 腐蚀产物膜电阻 R_f 从 2 128 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 减小至 241.4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 电荷传递电阻 R_{ct} 从 914.2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 升高至 3 317 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。4 d 之后, 细菌生长代谢表面形成新的腐蚀产物膜和生物膜, 使得第 7 d 时 R_b 升高至 1 209 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。7 d 之后, 由于腐蚀产物膜和生物膜的逐渐增多, 阻碍了阳极反应, 使得 R_{ct} 迅速升高, 在 1 510~1 883 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 范围内变化, 但是同时伴随导致 R_b 减小, 导电性 FeS 的生成, R_b 迅速减小。这些结果使得 1~10 d 时, 极化电阻 $R_{p(\text{饱和 CO}_2)} > R_{p(\text{SRB+饱和 CO}_2)} > R_{p(\text{SRB})}$, 所以试样在 SRB 环境中的腐蚀速率最大, 在 SRB+饱和 CO₂ 环境中次之, 在饱和 CO₂ 环境中最小。10 d 之后, $R_{p(\text{饱和 CO}_2)}^{-1} > R_{p(\text{SRB+饱和 CO}_2)}^{-1} > R_{p(\text{SRB})}^{-1}$, 腐蚀速率在饱和 CO₂ 环境中最大, SRB+饱和 CO₂ 环境中次之, SRB 环境中最小。该结论和浸泡腐蚀速率一致。

3 结论

1) SRB 生长前 4 d, CO₂ 对 SRB 的生长有抑制作用。当细菌适应 CO₂ 环境后, SRB+饱和 CO₂ 环境中的细菌数量高于 SRB 环境。CO₂ 作为 SRB 生长的迟效碳源, 为细菌生长提供能量, 使得细菌出现二次生长。

2) 腐蚀质量损失试验和电化学测试结果均表明, 由于局部生物膜的形成阻止了腐蚀性离子顺利穿越膜层, 所以 SRB 的存在对 CO₂ 腐蚀具有明显的抑制作用。

3) 抗微生物腐蚀管材在饱和 CO₂、SRB、SRB+饱和 CO₂ 等 3 种不同环境中, 阴极 Tafel 斜率均大于阳极 Tafel 斜率, 腐蚀受阴极反应控制。SRB+饱和 CO₂ 环境中, 因为 SRB 腐蚀形成的生物膜阻碍了阳极反应过程, 致使 SRB 对 CO₂ 腐蚀有抑制作用, 所以抗微生物腐蚀管材在 SRB 环境中的腐蚀倾向最小。

4) 在饱和 CO₂ 环境中, 试样表面腐蚀产物膜的形成和之后腐蚀产物膜内应力导致的外层膜破裂, 造成阻抗弧随浸泡天数增加先增大、后减小。SRB 环境中, 由于细菌迅速繁殖附着在工作电极表面, 生长代谢形成的腐蚀产物膜和生物膜黏附力差, 易脱落, 造成阻抗弧先增大、后减小, 然后趋于稳定。在 SRB+饱和 CO₂ 环境中, 试样受 CO₂ 腐蚀, 细菌正常生长代谢形成新的腐蚀产物膜和生物膜提升腐蚀产物膜结合力, 阻碍腐蚀, 膜层又疏松易脱落等的影响, 导致随着浸泡天数增加, 阻抗弧先增大、后减小、再增大。

5) 抗微生物腐蚀管材在饱和 CO₂、SRB、SRB+饱和 CO₂ 等 3 种环境中浸泡 15 d 之后, 由于极化电阻呈现 $R_{p(\text{SRB})} > R_{p(\text{SRB+饱和 CO}_2)} > R_{p(\text{CO}_2)}$ 规律, 所以在饱和 CO₂ 环境中腐蚀速率最大, 在 SRB 环境中腐蚀速率最小。

参考文献:

- [1] 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. Research Progress of Microbial Corrosion and Corrosion Mechanism[J]. Microbiology China, 2017, 44(7): 1699-1713.
- [2] 黄怀炜. 油田集输管线微生物(SRB/TGB)腐蚀试验研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.
HUANG Huai-wei. Experimental Study on Microbial (SRB/TGB) Corrosion of Oil Gathering Pipeline[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020.
- [3] 董续成, 管方, 徐利婷, 等. 海洋环境硫酸盐还原菌对金属材料腐蚀机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(1): 1-12.
DONG Xu-cheng, GUAN Fang, XU Li-ting, et al. Progress on the Corrosion Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria in Marine Environment on Metal Materials[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(1): 1-12.
- [4] 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.
- [5] SHARMA M, LIU Hong-wei, TSEMETZIS N, et al. Diagnosing Microbiologically Influenced Corrosion at a Crude Oil Pipeline Facility Leak Site—A Multiple Lines of Evidence Approach[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2022, 172: 105438.
- [6] 王学刚, 许显坤, 安引军. 钢制成品油储罐微生物腐蚀分析与防护[J]. 中国设备工程, 2019(16): 78-79.
WANG Xue-gang, XU Xian-kun, AN Yin-jun. Analysis and Protection of Microbial Corrosion of Steel Product Oil Storage Tank[J]. China Plant Engineering, 2019(16): 78-79.
- [7] BHAT S, KUMAR B, PRASAD S R, et al. Failure of a New 8-in Pipeline from Group Gathering Station to Central Tank Farm[J]. Materials Performance, 2011, 50(5): 50-54.
- [8] ZHANG Hai-ya, LIU Di-bo, ZHAO Lv-tong, et al. Review on Corrosion and Corrosion Scale Formation Upon Unlined Cast Iron Pipes in Drinking Water Distribution Systems[J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 117: 173-189.
- [9] LIU Tao, CHENG Y F, SHARMA M, et al. Effect of Fluid Flow on Biofilm Formation and Microbiologically Influenced Corrosion of Pipelines in Oilfield Produced Water[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 156: 451-459.
- [10] SACHAN R, SINGH A K. Comparison of Microbial Influenced Corrosion in Presence of Iron Oxidizing Bacteria (Strains DASEWM1 and DASEWM2)[J]. Construction

- and Building Materials, 2020, 256: 119438.
- [11] JAVAHERDASHTI R. A Review of some Characteristics of MIC Caused by Sulfate-Reducing Bacteria: Past, Present and Future[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 1999, 46(3): 173-180.
- [12] 万红霞, 李婷婷, 宋东东, 等. X80 管线钢在硫酸盐还原菌作用下的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 281-290.
- WAN Hong-xia, LI Ting-ting, SONG Dong-dong, et al. Effect of SRB on Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel[J]. Surface Technology, 2020, 49(9): 281-290.
- [13] 张斐, 王海涛, 何勇君, 等. 成品油输送管道微生物腐蚀案例分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(6): 795-803.
- ZHANG Fei, WANG Hai-tao, HE Yong-jun, et al. Case Analysis of Microbial Corrosion in Product Oil Pipeline[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(6): 795-803.
- [14] CUI L Y, LIU Z Y, XU D K, et al. The Study of Microbiologically Influenced Corrosion of 2205 Duplex Stainless Steel Based on High-Resolution Characterization[J]. Corrosion Science, 2020, 174: 108842.
- [15] 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, 167: 108512.
- [16] 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.
- [17] GU Ting-yue. New Understandings of Biocorrosion Mechanisms and Their Classifications[J]. Journal of Microbial & Biochemical Technology, 2012, 4(4): 3-6.
- [18] 吴亚楠, 张帆, 刘宏伟, 等. 月桂酸和硫脲在饱和 CO_2 和 SRB 共存污水中缓蚀行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(3): 219-225.
- WU Ya-nan, ZHANG Fan, LIU Hong-wei, et al. Corrosion Inhibition Performance of Lauric Acid and Thiourea for Carbon Steel in a CO_2 -Saturated and SRB-Containing Artificial Sewage[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(3): 219-225.
- [19] VON W, KUHR C V. De Grafiteering van Gietijzer als Electrobiochemisch Process in Anaerobe Gronden[J]. Water, 1934(18): 147-165.
- [20] 娄云天, 何盛宇, 陈旭东, 等. 海洋环境中油气管道的微生物腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 129-138.
- LOU Yun-tian, HE Sheng-yu, CHEN Xu-dong, et al. Research Progress on Microbiologically Influenced Corrosion of Oil and Gas Pipelines in Marine Environment[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 129-138.
- [21] 李光泉, 李广芳, 王俊强, 等. 临海管道微生物腐蚀损伤机制与防护[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(4): 429-438.
- LI Guang-quan, LI Guang-fang, WANG Jun-qiang, et al. Microbiologically Influenced Corrosion Mechanism and Protection of Offshore Pipelines[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(4): 429-438.
- [22] 黄路遥. 典型钢铁材料海洋铜绿假单胞菌腐蚀行为及胞外电子传递机制研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
- HUANG Lu-yao. Study on Corrosion Behavior and Extracellular Electron Transfer Mechanism of Marine Pseudomonas Aeruginosa in Typical Steel Materials[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.
- [23] 史显波, 严伟, 单以银, 等. 耐微生物腐蚀管线钢新材料的研究与发展[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(12): 1044-1049.
- SHI Xian-bo, YAN Wei, SHAN Yi-yin, et al. Research and Development of New Pipeline Steels with Resistance to Microbiologically Influenced Corrosion[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2020, 32(12): 1044-1049.
- [24] 尹路, 徐大可, 杨春光, 等. 银、铜复合添加对 2205 双相不锈钢耐硫酸盐还原菌腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 316-323.
- YIN Lu, XU Da-ke, YANG Chun-guang, et al. Effect of Cu and Ag on Microbiologically Influenced Corrosion Resistance of 2205 Duplex Stainless Steel in Sulfate Reducing Bacteria[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 316-323.
- [25] LIU Hong-wei, XU Da-ke, YANG Ke, et al. Corrosion of Antibacterial Cu-Bearing 316L Stainless Steels in the Presence of Sulfate Reducing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2018, 132: 46-55.
- [26] 中科院金属所. 中科院金属所成功研发一种新型耐微生物腐蚀双相不锈钢[J]. 表面工程与再制造, 2015, 15(5): 65.
- Institute of Chinese Academy of Sciences. A New Type of Dual-Phase Stainless Steel with Microbial Corrosion Resistance Has been Successfully Developed by Institute of Metals, Chinese Academy of Sciences[J]. Surface Engineering & Remanufacturing, 2015, 15(5): 65.
- [27] 陈旭, 高凤娇, 宋武琦, 等. CO_2 对 X70 钢在近中性 pH 值溶液中硫酸盐还原菌腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(2): 103-109.
- CHEN Xu, GAO Feng-jiao, SONG Wu-qi, et al. Effects of CO_2 on SRB Influenced Corrosion Behavior of X70 Steel in Near-Neutral pH Solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(2): 103-109.
- [28] 范梅梅. 二氧化碳存在条件下 SRB 在管道内腐蚀状况研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- FAN Mei-mei. Study on Corrosion of SRB in Pipeline in the Presence of Carbon Dioxide[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [29] XU Da-ke, LI 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.
- [30] 高建富. 循环冷却水中硫酸盐还原菌对不锈钢的腐蚀研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2013.
- GAO Jian-fu. Study on Corrosion of Stainless Steel by Sulfate Reducing Bacteria in Circulating Cooling Water[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2013.
- [31] 吕茜娣, 廖柯熹, 陈晓明, 等. SRB 对 20 碳钢在气田采出水中腐蚀行为的影响[J]. *材料保护*, 2019, 52(8): 88-94.
- LYU Xi-di, LIAO Ke-xi, CHEN Xiao-ming, et al. Effects of SRB on Corrosion Behavior of Carbon Steel 20 in Produced Water of Gasfield[J]. *Materials Protection*, 2019, 52(8): 88-94.
- [32] SPADAFORA A, PERRI E, MCKENZIE J A, et al. Microbial Biomineralization Processes Forming Modern Ca: Mg Carbonate Stromatolites[J]. *Sedimentology*, 2010, 57(1): 27-40.
- [33] 叶琴, 李克娟, 郭佩佩, 等. 油田污水中碳钢表面生物膜生长规律及腐蚀电化学行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2013, 25(3): 195-201.
- YE Qin, LI Ke-juan, GUO Pei-pei, et al. Evolution of SRB Biofilm and Its Influence on Corrosion of Q235 Carbon Steel in Oilfield Sewage[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2013, 25(3): 195-201.
- [34] 张仁勇, 施岱艳, 姜放, 等. 3Cr 钢在 CO₂ 环境中的腐蚀试验研究[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(S2): 147-150.
- ZHANG Ren-yong, SHI Dai-yan, JIANG Fang, et al. Experimental on Corrosion of 3Cr Steel in CO₂ Environment[J]. *Corrosion & Protection*, 2012, 33(S2): 147-150.
- [35] 李鑫, 尚东芝, 于浩波, 等. 油气管道 SRB 腐蚀研究新进展[J]. *表面技术*, 2021, 50(2): 211-220.
- LI Xin, SHANG Dong-zhi, YU Hao-bo, et al. Research Progress on Oil & Gas Pipeline Corrosion Induced by SRB[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(2): 211-220.
- [36] 卿永长, 杨志炜, 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.
- [37] RAO T S, SAIRAM T N, VISWANATHAN B, et al. Carbon Steel Corrosion by Iron Oxidising and Sulphate Reducing Bacteria in a Freshwater Cooling System[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(8): 1417-1431.
- [38] 青松铸, 张晓琳, 文崧, 等. 长宁页岩气集气管道内腐蚀穿孔原因探究[J]. *材料保护*, 2021, 54(6): 166-169.
- QING Song-zhu, ZHANG Xiao-lin, WEN Zhan, et al. Research on Causes of Corrosion Perforation in Changning Shale Gas Gathering Pipelines[J]. *Materials Protection*, 2021, 54(6): 166-169.
- [39] 赵国仙, 王映超, 张思琦, 等. H₂S/CO₂ 对 J55 钢腐蚀的影响机制[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(5): 785-790.
- ZHAO Guo-xian, WANG Ying-chao, ZHANG Si-qi, et al. Influence Mechanism of H₂S/CO₂-Charging on Corrosion of J55 Steel in an Artificial Solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(5): 785-790.
- [40] 顾彩香, 于阳, 吉桂军, 等. 304 不锈钢在混合菌种共同作用下的腐蚀行为[J]. *船舶工程*, 2011, 33(4): 100-103.
- GU Cai-xiang, YU Yang, JI Gui-jun, et al. Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel under the Combination Action of Mixed Bacteria[J]. *Ship Engineering*, 2011, 33(4): 100-103.
- [41] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. N80 油套管钢 CO₂ 腐蚀产物膜的力学性能[J]. *金属学报*, 2003, 39(2): 175-181.
- CHEN Chang-feng, LU Min-xu, ZHAO Guo-xian, et al. Mechanical Properties of CO₂ Corrosion Scale on N80 Well Tube Steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(2): 175-181.
- [42] 舒韵, 闫茂成, 魏英华, 等. X80 管线钢表面 SRB 生物膜特征及腐蚀行为[J]. *金属学报*, 2018, 54(10): 1408-1416.
- SHU Yun, YAN Mao-cheng, WEI Ying-hua, et al. Characteristics of SRB Biofilm and Microbial Corrosion of X80 Pipeline Steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(10): 1408-1416.
- [43] FELIU V, GONZÁLEZ J A, ANDRADE C, et al. Equivalent Circuit for Modelling the Steel-Concrete Interface. I. Experimental Evidence and Theoretical Predictions[J]. *Corrosion Science*, 1998, 40(6): 975-993.
- [44] 谢丝莉. X70 钢在不同土壤环境中的交流腐蚀行为研究[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2022, 39(3): 6-10.
- XIE Si-li. Effects of AC on Corrosion Behavior of X70 Steel in Different Soil Environments[J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2022, 39(3): 6-10.
- [45] 于利宝, 闫茂成, 马健, 等. 富 Fe 红壤中管线钢的硫酸盐还原菌腐蚀行为[J]. *金属学报*, 2017, 53(12): 1568-1578.
- YU Li-bao, YAN Mao-cheng, MA Jian, et al. Sulfate Reducing Bacteria Corrosion of Pipeline Steel in Fe-Rich Red Soil[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(12): 1568-1578.

责任编辑: 刘世忠