

金属的微生物腐蚀

林建¹ 朱国文¹ 孙成² 韩恩厚² 高立群² 张淑泉²

(1. 大庆油田有限责任储运销售公司 大庆 163453;

2. 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 中科院金属研究所 沈阳 110016)

摘要 综述了近十余年来关于金属的微生物腐蚀研究方面的文献, 包括对腐蚀机理的认识, 国内外所取得的研究结果, 对微生物腐蚀的防治方法等.

关键词 微生物 金属腐蚀综述

中图分类号 文献标识码 A 文章编号 1002-6495(2001)05-0279-06

A REVIEW OF MICROBIOLOGICALLY INFLUENCED CORROSION OF METALS

LIN Jian¹, ZHU Guowen¹, SUN Cheng²,
HAN Enhou², GAO Liqun², ZHANG Shuquan²

(1. The Sales Storage and Transportation Sub - Company of Daqing Oilfield Limited Company, Daqing 163453;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT This paper initially reviews the mechanism of microbiologically influenced corrosion on metals with emphasis on electrochemical aspects. And then it introduces some research results on MIC at home and abroad for the last ten years, and also discusses the present situation related with the studies on prevention to MIC too.

KEY WORDS microbiologically influenced corrosion, metals, review.

第一篇关于微生物腐蚀的报告是在 1892 年由 Garrett^[1]发表的, 他发现由于微生物活动产生的氨、亚硝酸盐和硝酸盐导致电缆铅护套的腐蚀. 以后人们相继发现在地下、矿井、海港、湖泊、水坝及循环水系统中金属的腐蚀许多都与微生物的活动有关. 微生物腐蚀所造成的经济损失是惊人的, Iverson^[2]在 1972 年估算, 美国油井所发生腐蚀的 77% 以上是由硫酸盐还原菌(简称 SRB)所引起的, 1985 年估算美国因微生物腐蚀所造成的经济损失达 160~170 亿美元^[3]. 英国 Booth^[4]估算, 埋地金属腐蚀至少有 50% 是来自于微生物腐蚀. 金属微生物腐蚀研究真正在腐蚀科学界引起重视是在 80 年代初, 英美等国在 1981 年相继成立了专门的微生物腐蚀研究机构, 并分别在英(1983 年)、美(1985, 1990 年)、葡(1988

年)和丹麦(1991 年)等国举行了国际微生物腐蚀会议. 近十余年来各种专业期刊也不时有文章刊出, 内容涉及微生物腐蚀实例、特征、诊断与防治、生物膜的监控、材料耐微生物腐蚀性的评价、电化学方法与表面技术的应用等. 下面从五个方面对有关工作加以介绍.

1 微生物腐蚀机理

微生物腐蚀是一种电化学腐蚀, 所不同的是介质中因腐蚀微生物的繁衍和新陈代谢而改变了与之相接触的材料介面的某些理化性质. 如放在海水中的金属板数小时之后表面上便会形成一层粘滑的生物膜, 微生物在生物膜内的活动便引起了金属与水溶液界面间溶解氧、pH、有机及无机物质的改变, 形成电化学理论中最基本的氧浓差和其它浓差电池.

自然界影响金属腐蚀的微生物种类繁多, 生活在海水、淡水、土壤甚至一些极恶劣的环境中. 美国腐蚀工程师学会(NACE)^[5]将影响金属腐蚀的细菌分为 4 类, 不同的菌类产生不同的腐蚀机理.

1.1 硫酸盐还原菌引起的厌氧腐蚀

国家自然科学基金项目(No. 59899143-1), 国家重点基础专项经费(G19990650)资助

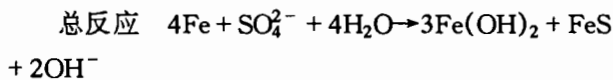
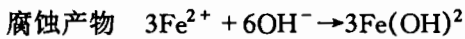
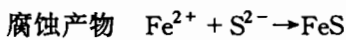
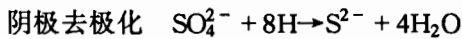
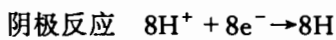
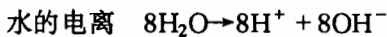
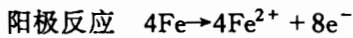
收到初稿: 2000-09-28; 收到修改稿: 2001-01-17

作者简介: 孙成, 1965 年生, 在职博士生, 副研究员

Tel: 024-23915867 E-mail: chengsun@icpm.syb.ac.cn

硫酸盐还原菌 SRB 是微生物中对腐蚀影响最大,研究最多,人们最为注意的厌氧腐蚀诱发根源。根据电化学反应,铁和钢在接近自然条件和无氧环境中的腐蚀率应该是很低的,氮大量的典型事例,特别是埋地钢管和海水中结构件的腐蚀率要高出一倍厌氧腐蚀的好多倍的事实,证明这主要是由于 SRB 和它们活动产生的硫化物所致。尽管文献很多,然而在这种环境下真正的腐蚀机理仍是讨论的课题,现将被公认的观点介绍如下。

最早解释铁厌氧腐蚀原因的是 Von Wolgozen Kühr^[6]等人在 1974 年提出的,认为埋地铸铁管的点蚀是由于 SRB 的活动通过氢化酶由金属表面去氢,其反应公式如下:



这种理论被认为是经典的去极化理论,由 SRB 活动产生的硫化氢、硫化亚铁和细菌氢化酶保证了阴极反应所需要的氢^[7],也决定了阴极去极化及金属腐蚀的速度。由于硫化氢在金属表面的沉积相对地增加阴极涵盖面积,有利于氢的还原,也加速了金属的局部腐蚀。

最近又有一些新的理论提出,如生物硫化物作用、金属与硫化铁膜之间电池的形成、元素硫的作用、磷化铁的作用、阳极局部酸化等。Iverson^[8]提出,SRB 的厌氧腐蚀是代谢产物磷化物作用的结果,在厌氧条件下 SRB 产生具有较高活性及挥发性的磷化物,与基体反应生成磷化铁(FeP),酸化时便有磷化氢气体放出,参与阴极去极化过程。

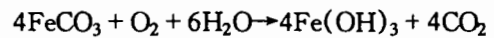
硫化铁膜的性质对点蚀的形成起着重要作用,如当具有保护性的(Fe、Ni)S 和 FeCO₃ 形成时,其腐蚀率是很低的。然而当这些膜转变为另一种硫化铁(Fe₇S₈ 或 Fe₉S₁₀)时,则保护性便很差了,而形成点蚀。

1.2 好氧腐蚀

好氧菌为铁氧化菌、硫化菌和铁细菌等,通过硫细菌产生硫酸可以发生好氧腐蚀,硫酸是通过各种无机硫化物的氧化而产生。这些细菌可在硫酸浓度达到 10~12%^[9]时尚能存活,这些条件下铁和低碳钢可遭受到严重的腐蚀。

另一种原因是在好氧条件下金属表面细菌繁衍而形成高低不平不规则的生物膜,(由微生物粘液、固体粒子、腐蚀产物及微生物代谢产物所组成)并逐渐长大结瘤。由于微生物的活动使生物膜内的环境发生了变化,如氧浓度、pH 值、酸碱度等,使金属表面形成阴极区和阳极区,导致点蚀和局部腐蚀的形成。

铁氧化菌可在含氧量极低(<0.5 ppm)的环境中进行分裂,因此在河水、湖水、地下水及土壤中常有存在。其与金属腐蚀的关系主要为铁氧化菌能将二价的铁离子氧化成三价的铁离子:



沉积在金属表面,形成稳定的被覆层,构成氧浓差电池。

习惯上将细菌腐蚀分为厌氧腐蚀与好氧腐蚀,实际上在生物膜与细菌群体之中,多种菌是共处一起的,也就是说在发生厌氧腐蚀的同时,也在发生好氧腐蚀。这种混合菌的腐蚀机理尚须做更深入的研究工作。

1.3 粘稠性细菌膜生成菌引起的腐蚀

粘稠性细菌膜生成菌指凡是细菌的细胞具有粘稠特性的一类细菌,已观察到 90% 以上的细菌具有倾向于贴附物体表面生长的特性,同时伴随着粘液状物质的排泄而形成胞外高聚物(EPS)。EPS 由高聚糖、蛋白质、糖蛋白和脂蛋白组成,它的粘性使得易附各种颗粒物质,如粘土、石膏、腐殖质和碎片等,这些物质构成了基质,而基质的理化性质决定了生物膜中的生命活动。在生物膜中,微生物生活在一个与自由悬浮状态完全不同的环境中,其密度远高于悬浮状态,在较纯的系统中甚至于高出 5~6 个数量级。此类细菌具有好氧的特性,当其在金属表面分裂和新陈代谢时,常形成氧浓差或其它浓度差电池,在金属表面形成阳极区及阴极区,造成局部腐蚀。由于此细菌的粘稠性,可在各种管线内壁上形成相当厚的细菌膜,影响管线的正常运行。此外由于此类细菌的好氧特性,会导致细菌膜变成无氧环境,创造了 SRB 生存与分裂的环境,进而导致混合性细菌腐蚀。

1.4 其它,包括藻类和蕈类

藻类和蕈类因其进行光和作用与新陈代谢,间接地提供了其它厌氧与好氧性细菌生存的环境,也因此提供了金属易于发生局部腐蚀的环境。在淡水与海水中都有有藻类存在,自然界常见的各种水系统中,在氢与碳存在条件下,只要受到阳光的照射,出现的第一个生物体便为藻类。象其它含叶绿素的

植物一样,藻类的生长需要阳光、水和二氧化碳。藻类可为细菌提供食物及繁殖和栖身之处,此外,藻类本身还有结垢问题,由于藻类粒子富集着碳水化合物的微粒,它们与水中其它物质如有机物、粒土和灰尘的积聚一旦附着于金属构件上便会形成沉积物,从而提高局部充气电池,氧浓差电池(藻类产生的氧气)等而带来的腐蚀作用,最初的占领者是好氧细菌,它们迅速的耗尽局部溶解氧,特别是底部沉积物中,水难以进入,便慢慢地变成厌氧区,形成由 SRB 诱发的厌氧腐蚀。

2 微生物对各种腐蚀类型的影响

2.1 不参与金属的均匀腐蚀

均匀腐蚀意味着金属表面的阴极区与阳极区是不可分的,如钢铁的生锈与银的失光等。局部腐蚀表明宏观上的阴极与阳极区是物理可分的。微生物对均匀腐蚀没有影响主要是因为它们的尺寸很小,通常为 0.2 到 5 μm 宽,1 到 10 μm 长,以及它们极小的活动范围^[10]。

2.2 明显参与晶间的腐蚀

晶间腐蚀是沿着金属或合金的晶粒边界的择优或选择性腐蚀。这些区域是在冶金或加工过程中如焊接或应力释放时形成的,是一些杂质较多的敏感区。晶间腐蚀常常发生在奥氏体不锈钢及高镍铬合金中。John 提出许多微生物腐蚀的典型事例表明,微生物喜欢在焊缝处和热影响区中生活和繁殖。并认为这是因为能级的变化,而微生物能够鉴别出这种变化,而这些能级变化处正是阳极区。

2.3 主要参与局部腐蚀

生物膜主要由细菌细胞、细菌粘液、水、无机物等构成。它影响许多物质传递,特别是从溶液到金属的溶解氧,因此在生物膜界面下的氧因生物活动而逐渐耗尽,于是厌氧菌找到了适应的生存环境,同时也形成了金属局部腐蚀的环境。

2.4 参与择优腐蚀

择优腐蚀也称选择性溶解,是金属或合金中的某些元素、相结构的选择性失去。如黄铜脱锌、400 合金的脱镍等,微生物参与这种腐蚀过程^[11],J. Stoecker 用化学的方法证明硫化菌和硫酸化菌可能参与了海湾海水中 400 合金的脱镍过程。

3 微生物腐蚀研究的若干进展

3.1 土壤中自然环境埋藏试验

我国自然环境(大气、海水、土壤)材料腐蚀试验始于 20 世纪 50 年代中期,60 年代中期中断后又于

82 年恢复。土壤腐蚀试验中的微生物研究工作由吕人豪课题组完成^[12],几十年来他们做了许多工作。

3.1.1 土壤中参与腐蚀的菌类 土壤中参与腐蚀的细菌有硫酸盐还原菌(SRB)、中性硫化菌(SOB)、嗜酸硫化菌、好氧异养菌和真菌五种。其中 SRB 是主要的厌氧腐蚀菌,在各试验站中广泛分布,沼泽地、滨海盐土等土壤湿度大的粘土中较多,如辽宁 16 个试验站中以稻田土中为最多,达到 2.5×10^4 个/克土,在风沙土中为最少,为 6.5×10^1 个/克土。好氧异养菌也在各站广泛分布,在 $10^7 \sim 10^4$ 个/克土范围,主要取决于土壤透气性和地面植被状况。中性与嗜酸硫化菌是好氧自养菌,更多地受作为能源的还原性硫化物和能源的影响,一般在 $10 \sim 10^3$ 个/克土之间,有的站为零。真菌为一种好氧菌,但数量较少,一般站 10^2 个/克土,少者为零,在酸性土壤中较多,可达 10^4 个/克土。

3.1.2 微生物对钢铁的腐蚀 受微生物腐蚀试件的周围及腐蚀产物中有比背景土中更大的菌量聚集,因而利用菌量比(试件周边土菌量/背景土菌量)作为微生物参与腐蚀的重要标志。多年的研究证明,钢铁试件的腐蚀率愈高,其 SRB 的菌量比比值也愈大,说明 SRB 主要参与了钢铁的腐蚀。对全国 14 个站 24 年的统计数据表明,7 个站中 SRB 的比值大于 5,4 个站的比值大于 2,3 个站的比值小于 1,后者是因为土壤中较多的好氧嗜酸 SOB 分裂并产酸抑制了 SRB 的繁殖而使比值小于 1。硫化亚铁是 SRB 参与钢铁腐蚀的特征性腐蚀产物,上述 14 个站中的 10 个发现有硫化亚铁的存在,11 个站出现不同程度的厌氧腐蚀与好氧腐蚀交替存在情况。

3.2 SRB 对碳钢腐蚀的室内试验

3.2.1 SRB 生物膜与碳钢腐蚀性关系 刘宏芳等人^[14,15]利用江汉油田和吉林油田污水中分离纯化的 SRB,在 Q230 低碳钢上培养出生物膜。利用气相色谱/质谱联用技术(GS/MS)及电子探针研究发现,生物膜中有脂肪酸、磷铁化合物、硫铁化合物。采用静态挂片法得出,在 3% NaCl 水溶液中碳钢的腐蚀率与结膜时间和厚度密切相关,4~8 天生长期的生物膜致密性高、碳钢腐蚀性小,而较长与较短生长期的生物膜,都促进了腐蚀。研究者认为膜下 SRB 代谢产生的有机酸富集及所造成的局部环境差异促成了点蚀的形成。

3.2.2 介质中影响碳钢腐蚀性的元素

a. Fe^{2+}

当介质中的 Fe^{2+} 离子浓度低于 50 mg/L 时,SRB 的存在对碳钢起保护作用^[16],此时腐蚀产物致

密,阻碍了介质与 Fe 之间的反应,而且生物膜内的细菌数少于介质中的细菌数.当介质中 Fe^{2+} 的浓度高于 50 mg/L 时,SRB 腐蚀产物膜厚且疏松,FeS 成为腐蚀微电池的阴极,对碳钢的腐蚀起促进作用.包括 SRB 等混合厌氧菌种的生物膜在完全厌氧条件下^[17],介质中的铁离子是以硫化铁的形式存在,当铁离子浓度很低以至为零时(0.1 至 10 mg/L),硫化铁与碳钢表面无直接联系,当浓度达到 60 mg/L 时,硫化铁穿过生物膜到达金属表面,阴极与阳极间电流随铁离子的增加(10~60 mg/L)而急剧增加,达到 50 mg/L 时形成金属的局部腐蚀.

b. 硫代硫酸盐

在含有 SRB 和硫代硫酸盐的水溶液介质中对低碳钢(0.16 mass.% < C < 0.22 mass.%)点蚀行为研究中发现^[18],硫代硫酸盐是主要的点蚀因素,使低碳钢的点蚀率达到 4 cm/a,而在没有硫代硫酸盐时的点蚀率最高为几个 mm/a.主要是因为硫代硫酸盐改变了生物膜内环境的 pH 值,在只有 SRB 存在时生物膜内 pH 值稳定在 5.4,膜外为 6.7.在有硫代硫酸盐存在时,膜内的 pH 值降至 3 以下,而且酸化不断地发生,同时膜外的 pH 值不变.由此构成膜内为阳极,膜外为阴极的腐蚀电池,随着膜内酸化的不断进行,金属阳极的溶解也不断地进行.

3.2.3 SRB 腐蚀产物膜与金属腐蚀的关系

使用 BS970 (C < 0.18 mass%) 和 50D (C = 0.15 mass%) 两种低碳钢,对在有与没有 SRB 介质中形成的腐蚀产物膜作为对比试验^[19],发现在两种条件下硫化物膜的外层都是 FeS 和 FeS_2 .在有 SRB 介质中硫化物膜是以 FeS 为主,内层很薄.在无 SRB 介质中硫化物膜则以 FeS_2 为主,膜与金属表面的结合力差,结构疏松,容易成片状脱落,膜内的腐蚀产物主要为羟基铁及氧化铁.而前者的腐蚀产物主要为硫化铁.有 SRB 介质中腐蚀金属表面与腐蚀产物层间是一个充满含有弱酸的流体空腔,腐蚀性阴离子 SO_4^{2-} 、 Cl^- ,以及硫化物 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等迁移到空腔内刺激金属溶解.硫离子也是腐蚀性的,同时能与氯和铁离子发生协同作用.在微生物不同生长阶段腐蚀产物膜因硫化物膜良好的粘结力而提高了保护作用,但随着金属表面杂质的介入而提高了腐蚀性.

3.3 不锈钢和 Ti 的微生物腐蚀研究

不锈钢微生物腐蚀的典型事例多发生在新鲜水的储存装置、核电站循环水系统、化工厂中的冷却水系统中.众多研究报告集中反映了 3 个方面问题:①微生物腐蚀多发生在相对钼含量较低的合金中;②点蚀或裂缝腐蚀常发生在焊缝周围;③靠近腐蚀位

置常发现不连续的局部沉积物.对焊缝处易发生微生物腐蚀的解释是因为表面粗糙度及化学成分的差异而促进了微生物的繁殖.

在局部沉积物处常见到粘液型细菌,如假单胞菌(pseudomonas)和铁细菌,这些细菌消耗扩散到沉积物处的氧,并因而产生氧浓差气电池而引发裂缝腐蚀.沉积物下方形成适合 SRB 生长的厌氧环境,这些因素促使钝化膜的破坏而诱发裂缝腐蚀和点蚀.

高钼不锈钢如 904LAl-6X 和 254SMo 等对纯化培养的脱硫弧菌、生丝菌等的腐蚀也是敏感的,腐蚀类型为局部腐蚀和晶间腐蚀^[20].

21Cr-3Mo 不锈钢在天然海水中曝露时的腐蚀电位随时间的增加而升高,达到 400mV,而在人工海水中则保持不变^[21],这与金属界面的微生物膜有关.此时金属与生物膜界面的 pH 值降低;微生物有机催化剂形成;产生细菌酸催化作用;生物膜内产生过氧化氢.

对 304、316、316L、6% Mo 不锈钢、钛管和环形焊接管在冷却水系统中进行 4 年现场使用条件试验,水的流速分别为:连续流动流速为 1.2~1.8 m/s;连续流动流速为 0.15~0.3 m/s;间断式流动;静止.结果表明,缓慢的连续流动和间断式流动对微生物繁殖是更敏感的.四种条件都有微生物繁殖发生.几种材料 6% 钼不锈钢和钛对微生物是最不敏感的,而 300 型不锈钢是最敏感的^[22].

对 304L 型不锈钢管在 40~150℃ 地热电厂冷凝器中所做的周期为 2、4、6、8 个月现场试验表明,经过 4 个月周期以上的试件出现点蚀^[23].由生物试验鉴别出在点蚀处有 SRB 类的脱硫肠状菌及脱硫弧菌,同时这些地方的 S 及 C 的浓度也高.

3.4 Al 及其合金的微生物腐蚀

Al 及其合金微生物腐蚀报告中的典型事例主要在航空油箱和有不同盐含量水溶液热交换器管.所有事例都有点蚀发生.主要的细菌是假单胞菌属、气杆菌属产气菌、普通脱硫弧菌、分枝孢子菌等.腐蚀位置多发生在油箱底部的油水混合处的水相部位及油水界面处.腐蚀机理与钢铁腐蚀情况类似,①细菌腐蚀性代谢物(有机酸及硫化氢)的产生,②氧浓差电池的形成;③硝酸盐(铝防腐剂)到亚硝酸盐的转变^[24].

在对纯 Al、Ly12 及 Lc4 Al 合金在模拟飞机整体油箱环境试验中证明^[25],有 SRB 和树脂枝孢菌两种微生物参与了腐蚀.以点蚀为主要腐蚀特征,其中纯铝最轻、Ly12 次之、Lc4 最重.

3.5 Cu 及其合金的微生物腐蚀

关于 Cu 及其合金的微生物腐蚀文献较少,可能是一般认为 Cu 对微生物是有毒的,然而实际情况并非如此.例如硫杆菌属能在 Cu 含量为 2% 浓度条件下存活.

Cu 及其合金微生物腐蚀的典型事例如输送管系统及热交换器.一项调查发现热交换器腐蚀的增加是在生物膜中细菌死亡之后,认为是由于细菌死后产生的氨和二氧化碳导致了 Cu 及其合金的点蚀与应力腐蚀开裂.

SRB 产生的硫化氢也被认为是导致铜及其合金发生点蚀及应力腐蚀开裂的因素,是因为疏松易剥落的腐蚀产物层 CuS 及 CuS_{1+x} 的形成.点蚀发生在硫化铜膜脱落之处^[26].

微生物诱发饮用水系统铜管点蚀的事例也被观察到^[27],无论是在冷水及热水中都有发生,通常在黑色氧化铜沉积物下有生物膜存在,严格的机理目前尚不清楚.

3.6 研究现状及存在的问题

关于金属的微生物腐蚀研究中主要集中在腐蚀机理与影响因素;测试与研究方法;工程与生产实践中对微生物腐蚀的防治等方面.对微生物腐蚀机理研究工作做得比较多,人们从不同的角度和使用不同的方法开展工作.有的如前面所述,从微生物种类方面研究,有的从电化学方面研究,有的从材料方面研究,目前随着研究的进展而日趋深入.可以认为是微生物对金属的腐蚀是属化学腐蚀及电化学腐蚀范畴,主要引起局部腐蚀.然而现在一些研究者在试验中采用失重法,氧化还原电位和腐蚀电位等传统方法测量的是均匀腐蚀率,所得结果与实际情况往往有所偏离.

在测试方法上,人们使用常见的电化学方法研究金属的微生物腐蚀,但是在实践中遇到许多困难.试验证明,腐蚀电位、氧化还原电位、极化电阻、双区电解池、电化学阻抗谱及极化曲线等方法的单独使用,都不能提供腐蚀率及腐蚀机理的解释.如腐蚀电位及氧化还原电位,都只能提供有关环境变化的趋势;极化电阻和电化学阻抗只能提供材料的均匀腐蚀率信息;双区电解池技术只能给出微生物对阴极与阳极作用的信息;极化曲线方法可提供微生物对腐蚀的影响,但对微生物的活性有影响…….现在的发展方向是电化学技术与微生物技术、物理分析、表面分析、电化学表面成象技术等的使用.如环境扫描电镜、原子力显微镜、激光共焦显微镜、红外光谱等.

在生产中常遇到微生物腐蚀的事例,如铺设在海底的输油管道的腐蚀;地下长输管线经过含水率达到饱和的土壤时的腐蚀;古代石碑和雕像等历史文物都在遭受到各种微生物的腐蚀.其防治方法下面将介绍.

4 微生物腐蚀的防治

随着人们对微生物腐蚀危害性认识的深入,大量的防治或减少微生物腐蚀损害的方法不断地被采用.合适防治方法的选择要依据许多因素,如环境的性质(土壤、冷却水、海水),腐蚀微生物种类、材料的性质等.实际上使用的方法有如下几种.

4.1 改变环境和工艺参数

例如通过改变环境来避开厌氧区或改变 pH 值以防止酸的积聚.一个好的例子是用沙子、砾石,或白垩作为埋地管线的非腐蚀性回填土,这样便提供了排水和相应透气性好的环境,白垩也提供了一个防止酸积累的碱性环境.同样地,在水系统中为了避免污浊的环境,作为改变工艺参数的例子,可以在热交换器管中提高水速达到生物膜的部分分离.当然改变工艺参数不总是可行的,还必须注意由此而引起的其它的腐蚀问题,例如提高水速以后是否会引起某些金属或合金的磨蚀.

4.2 有机涂层

有机涂层广泛地用于如埋地管线、建筑物外墙、海洋结构材料的防护.但是所有的涂层材料都存在着或多或少的降解.同时须注意涂装前对基材表面的处理及涂料的选取,以防止出现空洞,空洞处可以引起微生物的繁殖并引起局部腐蚀的发生.国外有人提出在有机涂料中再添加杀菌剂如苯酸氯酚和汞化合物可以长久防护细菌的腐蚀.

4.3 阴极保护

阴极保护广泛用于埋地钢管和海洋构件,为了控制 SRB 引起的钢铁厌氧腐蚀,通常推荐保护电位至少降至 $-1 \text{ V}(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$ 代替 $-0.85 \text{ V}(\text{Cu}/\text{CuSO}_4)$.阴极保护常与有机涂层联合使用,因为有机涂层可以降低保护电流几十倍.此外阴极保护也有效地弥补了有机涂层的缺欠.

4.4 杀菌剂

许多工业部门常采用杀菌剂在工业水系统中作为防治细菌腐蚀的方法.杀菌剂分为二类:①氧化类如氯、臭氧和二氧化氯;②非氧化类如二硫氰酸盐、丙烯醛、盐酸十二烷基胍、甲醛、戊二醛、四元铵盐等.

然而,细菌能够用不同方式适应杀菌剂,例如产

生酶、改变细菌内部结构、或改变细胞壁的成份等。为了解决这个问题,在实践中可交替使用几种杀菌剂。此外,尽管所有杀菌剂对浮游生物种群是有效的(如在水生物中),但是在对生物膜中的细菌却是极少有效的。同时,杀菌剂的使用由于它们的毒性而越来越受到环保法的限制。

4.5 生物方法

微生物的生存与繁殖要依赖许多条件,如 pH 值、氧浓度、温度、光条件等,这些条件的变化便可以控制腐蚀菌的生存。但注意不要因此而引起金属及合金电化学腐蚀。

4.6 物理方法

如过滤水、机械除去生物膜等,但这些方法往往比化学方法更低效或更昂贵。

5 结束语

微生物腐蚀是自然界存在的一个普遍现象,到目前为止人们还未能完全认识到微生物腐蚀研究的重要性和了解微生物参与腐蚀过程的机理。一方面是由于这是一个很复杂的课题,涉及生物学、生物化学、材料科学、物理化学、电化学等多种学科领域;另一方面是目前的试验手段还不足以解决如此复杂的生物学、生物化学、界面化学等问题。世界上绝大多数现象都包括在自然界物质循环过程中,这种循环便是各种生命得以延续的原因。人类能够认识和改变这种过程,但绝不能阻止。象其它学科一样,随着科学技术的发展,人类对微生物参与金属腐蚀问题的认识也将逐渐清晰。

参考文献:

- [1] Garrett J H. The Action of Water on Lead Lewis, London, 1891
- [2] Iverson W P. Biological Corrosion, Advances in Corrosion Science and Technology, Plenum, London, 2, 1972
- [3] Iverson W P. Advances in Microbiology, 1987, 32(1)
- [4] Booth g H. Bacterial Corrosion, Discovery 1964, 6:524
- [5] NACE TPC3 Publication, in "Microbiologically Influenced Corrosion and Biofouling in Oilfield Equipment" NACE, Houston, 1990. 2
- [6] Von Wolzogen kuhr, G. A. H, Vander Vlugt, L. R. De Graphiteering Van Gietijzer Ais Electrobiochemish Proces in Anacrobe Gronden, water, 1934, 18:147
- [7] Costello T A. S. Arf. T. Sci. To. 202, 1974
- [8] Iverson, W P, et al. Microbial Corrosion, The Metals Society, 1983. 46
- [9] D. Marcus, J. Oudac, Corrosion Mechanism in Theory and Practic, Wew York, 1995. 480
- [10] JohH G. Micrological Influence and Electrochemical Types of Corrosion; Back to Basis. Corrosion 94, paper No. 259 (Houston, TX: NACE, 1994)
- [11] J. Stoecker, Guide for the Investigation of MIC, Materials Performance, , 1984, 23(8): 48
- [12] 吕人豪等. 全国土壤腐蚀试验网站资料选编, 第二集, 上海: 上海交通大学出版社, 1992. 100
- [13] 周寒柏, 吕人豪. 中国腐蚀与防护学会成立十五周年文集, 北京, 1994. 383
- [14] 刘宏芳, 刘烈炜, 许立铭. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(5): 291
- [15] 刘宏芳, 许立铭. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1): 43
- [16] 刘宏芳, 董泽华, 许立铭. 腐蚀与防护, 1998, 19(5): 210
- [17] W C Lee. Corrosion 90, Houston, TX: NACE, International, 1990 Paper No. 126.
- [18] X Campaignolle, P Caumetle. Corrosion 96, The NACE International, 1996, No. 273,
- [19] Hector A, Videla, Monica F L de Mele. Corrosion 99, Houston, TX: NACE International, 1999, Paper, No. 163,
- [20] Scott P J B, GoldieJ, Davies M. Mater. Performance, 1991, 1: 55
- [21] Scotto V, Di Cento R. Corrsion. Sci, 1991, 25(3): 185
- [22] C M Felda, A A Skein. Corrosion 94, Houston TX: NACE, International 1994, Paper No. 275
- [23] R Torres - scachez etc. Corrosion 96, No. 293 (Houston TX: International, 1996)
- [24] Pope D H, Duquette D J. Mater - ials Performance 4, 1984. 14
- [25] 陈兴尧, 刘建华, 张琦等. 96 中国材料研讨会论文集, 1997. 514
- [26] Mcneil M B, J M, Little B - J. Corrosion, 1991, 9: 674
- [27] BJ Webster etc. Corrosion 96 Houston, TX: NACE International 1996, Paper No. 294