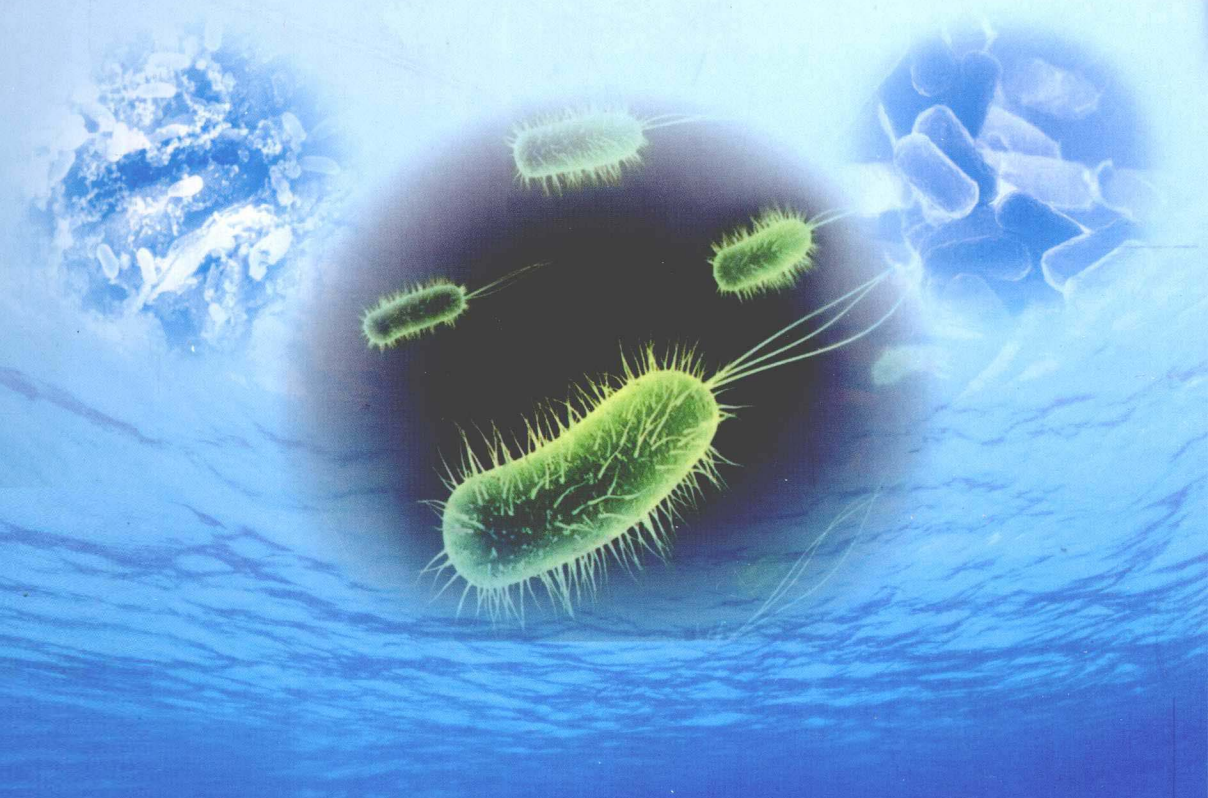




海洋材料的 微生物附着腐蚀

尹衍升 董丽华 刘涛 常雪婷 著



科学出版社

内 容 简 介

本书结合近年来对微生物腐蚀研究的进展情况,论述了海水环境中生物膜的生长与特征、微生物腐蚀机理和材料科学中微生物腐蚀,尤其是微生物附着表面的研究方法等几个方面的内容。全书共五章,内容包括材料的海洋微生物附着腐蚀概况、海洋微生物及其实验室研究技术、海洋微生物腐蚀机理及研究方法、海洋材料微生物附着腐蚀的防护技术、深海极端环境下材料腐蚀模式与研究趋势。

本书可供海洋工程、材料科学与工程及相关专业的研究人员、工程技术人员参考,也可作为高年级本科书、研究生参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

海洋材料的微生物附着腐蚀/尹衍升等著. —北京:科学出版社, 2012. 6
ISBN 978-7-03-034338-3

I. ①海… II. ①尹… III. ①海洋工程-工程材料-海洋微生物-腐蚀-研究 IV. ①P755. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 097359 号

责任编辑:牛宇锋 吴凡洁/责任校对:包志虹
责任印制:张倩/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012年5月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年5月第一次印刷 印张:14

字数:270 000

定价:60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

进入 21 世纪,海洋科学技术发展十分迅猛,并呈以下发展趋势:①研究方法趋向于多学科交叉、渗透和综合,从材料科学到装备制造,从基因技术到生物药物工程,从数值模拟技术到立体全球大生态等;②研究重点趋向于资源、环境与人类生存与发展密切相关的重大问题,并在深海资源勘探利用、海洋工程、海洋生物基因、海洋空间利用、海洋环境预报警报等领域酝酿取得重大成就;③研究手段不断采用高新技术,并趋向于全覆盖、立体化、自动化和信息化,从卫星遥感、航空遥感、船舶监测、浮标到潜标、深潜器,再到海底的实时观测,形成了全天候、全覆盖、立体的观测体系。

近年来,我国通过实施国家科技攻关项目、国家高技术发展计划(863)、国家重点基础研究计划(973)和国家海洋勘测专项、科技兴海和国际海洋科学合作计划等,大大推进了海洋科学技术的发展,在一些领域取得了具有独创性的成果,海洋科技进入了一个新的发展阶段。但在总体上,我国海洋科技水平与国际海洋强国相比还存在较大的差距。主要表现在:①海洋科技发展不平衡,总体水平与发达国家相比差距有 10~15 年;②海洋科技对海洋经济的贡献率低,只有 30%左右,而发达国家达到 60%~70%;③科技成果的转化率低,不足 20%;④海洋科技投入不足。海洋科技力量和资源利用整合度低,最直接的原因就是设备材料难以适应严酷的海洋环境。海洋科技领域的发展是一项系统的工程,往往是诸多领域科技发展的集成,但就最重要的基础而言,常常依赖于材料科技的发展和突破,尤其依赖于专用海洋材料的研究和进展。与陆地使用材料不同的是,涉海材料用在海洋中,特别是在深海极端环境下,受到海水重压甚至高温及海洋微生物的侵蚀、硫化物腐蚀,要求必须具有高强度、耐海水热液腐蚀、抗硫化腐蚀、抗微生物附着、高韧性等特点。因此,系统研究海洋材料的微生物附着腐蚀机理与防护将有助于国家海洋战略的发展。

微生物对材料的腐蚀和分解是一个复杂的科学问题,微生物在其材料表面的附着和生物膜的形成,均加速了此类材料的腐蚀和侵蚀过程,进而限制了此类材料的使用。2002 年,美国一项腐蚀损失调查表明,腐蚀损失占其国内生产总值的 3.1%,其中,微生物腐蚀损失巨大,约占所有金属和建筑材料腐蚀破坏的 20%,每年因微生物腐蚀引起的腐蚀损失为 30 亿~50 亿美元。在天然气工业,管线腐蚀的 15%~30%都与微生物腐蚀相关。而我国每年因微生物腐蚀造成的损失也高达 500 亿元人民币。

从国内外对海水中生物膜与微生物附着腐蚀的研究现状来看,生物污损和微生物附着腐蚀控制的最有效措施是长期使用杀菌剂。由于环保要求和不完全有效等原因,杀菌剂的使用会越来越受到限制,发展新型的、更有效的控制措施和新型材料势在必行。生物污损和微生物腐蚀都是通过生物膜发生作用的,控制生物污损和微生物腐蚀的有效途径是控制生物膜生长。深入了解生物膜的特征和发展过程是发展有效的生物膜控制技术的基础,是减少生物污损和生物诱导腐蚀影响的关键。因此,对生物膜的性质、生物膜附着于涉海材料所形成的特殊界面、形成界面后涉海材料的腐蚀机理、动力学和生长规律及其快速检验等新理论和新技术进行深入系统的研究是十分必要且非常迫切的研究课题,已经成为海洋材料科学的重要研究方向。

全书共五章,各章内容均按基础理论、基本概念到实验研究编排。第5章与前几章不同之处是增加了研究趋势预测和实验研究设想的内容,目的是给读者以共同的启示和引起共鸣,同时也表明作者在深海研究领域还是新兵,对未知的领域仍然很陌生,同时也坦诚地说明研究的难度和不完善性。

本书的形成与中国海洋大学材料科学研究所和上海海事大学海洋材料研究院历届研究生的工作密不可分。更令作者鼓舞的是本书有幸获得了国家科学技术学术著作出版基金的资助,借此机会一并表达由衷的谢意。

科学研究是动态的、发展的,而著作一经出版便成凝固的文字。毋庸置疑,由于作者的知识水平和学术水平所限,书中难免存在不足之处,作者热忱欢迎读者批评指正。愿本书能成为我国深海材料制备及防护科学与技术研究领域的一颗铺路石子,为我国深海科技发展作出微薄的贡献。

本书的编写是从材料科学与海洋科技交叉渗透的角度出发的,但仍希望从事海洋微生物学、环境工程、食品工程、海洋化工等学科的研究生和科技工作者均能在本书的有关章节中找到与自己研究领域相关的内容和思路提示。若能如此,作者将感到莫大的荣幸和欣慰。

作 者

2011年6月于上海滴水湖畔

目 录

前言

第 1 章 材料的海洋微生物附着腐蚀概况	1
1.1 引言	1
1.2 海洋材料的概述	1
1.2.1 传统海洋材料	3
1.2.2 新型海洋材料	4
1.3 海洋环境中材料的腐蚀	5
1.3.1 海洋飞溅带的腐蚀	6
1.3.2 海洋潮差区的腐蚀	7
1.3.3 海水全浸层的腐蚀	7
1.3.4 深海及海泥中的无氧腐蚀层	8
1.4 海洋微生物的附着生长	9
1.4.1 海洋微生物的运动轨迹	9
1.4.2 海洋微生物的生命活动	12
参考文献	13
第 2 章 海洋微生物及其实验室研究技术	17
2.1 引言	17
2.2 海洋微生物之病毒	18
2.3 海洋微生物之古菌	19
2.3.1 产甲烷细菌	19
2.3.2 嗜热酸细菌	21
2.3.3 嗜盐细菌	22
2.4 海洋微生物之细菌	23
2.4.1 细菌的结构	25
2.4.2 细菌的繁殖和代谢	26
2.4.3 细菌的分类	27
2.5 海洋微生物之真核微生物	30
2.5.1 微藻	30
2.5.2 化能异养真核微生物	32
2.6 海洋微生物之极端环境微生物	35

2.6.1	海洋极端环境的形成	35
2.6.2	海洋极端环境中奇异的生物	37
2.7	海洋微生物的实验室技术	40
2.7.1	无菌技术	40
2.7.2	用固体培养基分离培养	41
2.7.3	用液体培养基分离培养	44
2.7.4	单细胞(单孢子)分离法	45
2.7.5	选择培养分离	45
2.7.6	海洋微生物生长和测定	46
2.7.7	海洋微生物腐蚀实验分析	49
	参考文献	56
第3章	海洋微生物腐蚀机理及研究方法	57
3.1	海洋微生物的特性	57
3.2	海洋微生物腐蚀机理	58
3.2.1	海洋微生物附着腐蚀的研究进展及研究方向	59
3.2.2	海水环境中生物膜的生长与特征	61
3.2.3	微生物腐蚀机理的概述	63
3.2.4	微生物腐蚀界面理论	67
3.3	海洋微生物腐蚀的研究方法	71
3.3.1	微生物研究方法	71
3.3.2	微生物膜的化学分析	74
3.3.3	电化学研究方法	75
3.3.4	表面分析方法	77
3.4	硫酸盐还原菌引起的微生物腐蚀	80
3.4.1	硫酸盐还原菌对不锈钢腐蚀的影响	80
3.4.2	硫酸盐还原菌腐蚀作用机理	84
3.4.3	环境因素对SRB生长的影响与SRB的变异	86
3.4.4	硫酸盐还原菌腐蚀防控措施	87
3.5	需钠弧菌引起的微生物腐蚀	88
3.5.1	需钠弧菌对不锈钢腐蚀的影响	88
3.5.2	需钠弧菌对铜腐蚀的影响	96
3.5.3	需钠弧菌的腐蚀机理研究	103
3.6	海洋其他优势菌种引起的微生物腐蚀	114
3.6.1	其他海洋菌种对铁铝金属间化合物腐蚀的影响	114
3.6.2	Fe ₃ Al表面微生物膜附着量分析	128

3.6.3	Fe ₃ Al 表面微生物膜附着动力学	131
3.6.4	Fe ₃ Al 表面微生物膜结合力分析	135
3.7	海洋微生物腐蚀的研究展望	137
	参考文献	138
第 4 章	海洋材料微生物附着腐蚀的防护技术	142
4.1	物理方法	142
4.2	化学方法	143
4.3	生物方法	146
4.4	其他方法	147
4.5	纳米技术的应用	147
4.5.1	国外应用研究	148
4.5.2	绿色纳米防污剂的应用	149
4.5.3	仿生技术的应用	155
4.6	海洋防污涂料的应用	159
4.6.1	防污剂研究的发展与现状	160
4.6.2	树脂基料的发展及现状	162
4.6.3	防污涂料的研究现状	165
4.6.4	防污涂料及技术的最新研究进展	167
4.7	防污涂层的应用及进展	168
4.7.1	抗蛋白质吸附涂层	169
4.7.2	蛋白质降解薄膜	172
4.7.3	防细菌附着涂层	172
4.7.4	杀菌涂层	174
4.7.5	聚阳离子涂层	175
4.7.6	纳米载体材料	177
4.7.7	释放和接触式抗菌涂层	178
4.7.8	酶基防污涂层	179
4.7.9	抗污涂层表面的微观形貌	180
	参考文献	181
第 5 章	深海极端环境下材料腐蚀模式与研究趋势	185
5.1	深海腐蚀研究	189
5.1.1	模拟装置设计与制备	189
5.1.2	深海菌类及其实验室培养	193
5.2	深海材料的研究趋势	199
5.2.1	金属材料的深海腐蚀	199

5.2.2 非金属材料的深海腐蚀	200
5.3 深海探测与材料	204
5.3.1 深海技术发展问题	204
5.3.2 深海材料技术	205
参考文献	207

第 1 章 材料的海洋微生物附着腐蚀概况

1.1 引言

随着全球经济的迅猛发展和资源开采技术的进一步开发及应用,人类面临越来越严重的能源危机。陆地上的石油资源、森林资源及各种矿产资源逐渐趋于枯竭。能源争夺所引发的战争连年不断,给全世界人民的生产生活带来巨大的痛苦。在这种情况下,占地球面积 70% 的海洋逐渐成为各国科学家、政治家及经济学家所重视的新的“战场”。海洋面积广阔、资源丰富,能为人类带来巨大的能源支持,但是,由于海洋环境苛刻、海水对材料腐蚀严重、海洋生物加剧腐蚀进行、深海环境下水压过强、海洋设备尺寸巨大等多方面因素,各国目前的海洋技术皆不够发达,海洋产业受到极大限制,尚处于开发初期。在这种形势下,立足于海洋产业,发展海洋经济,成为各国科研工作的重中之重,而制约海洋科技发展的重要因素就是海洋新材料的研发和应用。

海洋环境涉及气象、流体、物理、化学及生物等多领域复杂因素。传统金属材料越来越不能满足先进海洋设备和机械的使用条件。高速船体材料、高耐腐蚀海洋建筑材料及深海探测材料都面临更新换代的局面。改进传统海洋材料,针对海洋环境设计高性能、耐腐蚀、环保、绿色的新材料及对新材料的可应用性进行深度的探索已经迫在眉睫。

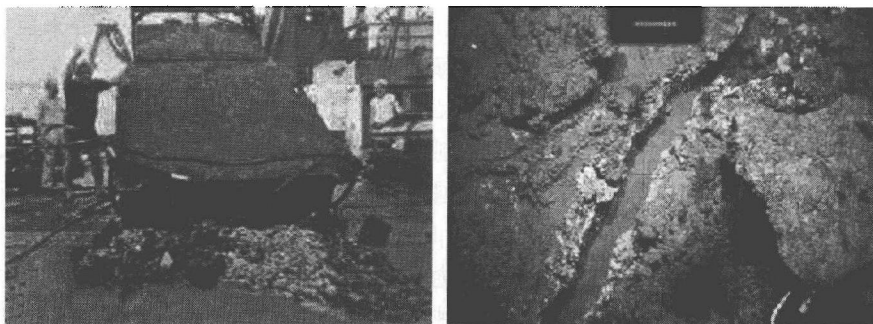
在海洋中,材料应用最主要的破坏形式就是腐蚀。其中,与海洋微生物附着有关材料破坏占到涉海材料总量的 70%~80%,每年因微生物腐蚀造成的损失高达上千亿美元^[1]。要研发新型海洋材料,必须从机理上考查其抗微生物附着腐蚀性能,并透彻研究材料表面与微生物之间发生的反应。该类研究对于从材料微观结构上提高其耐海水及海洋微生物腐蚀能力至关重要。

1.2 海洋材料的概述

所谓海洋材料,宏观上是指能从海洋中提取的材料和专属用于海洋开发的各类特殊材料。以往,我们只是在材料家族中为海洋挑选已经存在的普通材料,当该材料适应不了海洋的特殊环境时,人们再去研究如何防护和改进,总是处在一种被动的寻求状态,而没有像航天航空、生物材料那样旗帜鲜明地提出来而进行专门研究。随着海洋科技开发的广度和深度的不断拓展,适时提出海洋材料的概

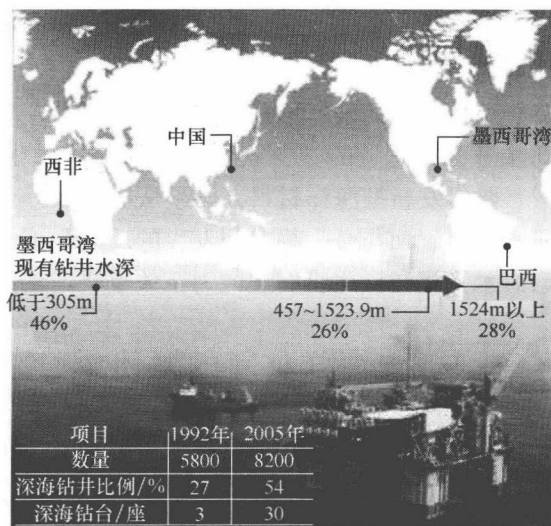
念和战略，对于海洋和材料两大领域都具有重要意义。

目前，海洋材料按原料来源可分为以下两类。第一类是指用提取于海洋环境的原料所制备的材料。例如，印度 Iyer 等^[2]从中印度洋盆地提取火山熔岩富铁材料，通过研究这种材料中的多金属结核 (poly-metallic nodule)，成功从海洋中提取战略金属 (镍、铜、钴、锰和铁等)，具有巨大的经济开发潜力；日本从海洋矿物中开发甲烷水合物 (可燃冰)^[3]，将其作为新能源的化石燃料 (见图 1.1)，并将分别于 2012 年和 2014 年度在日本近海进行海洋提取试验；杜希萍^[4]研究了七种海洋真菌的次级代谢产物，得到多种抗肿瘤、抗菌、抗氧化等活性物质；厦门大学刘四光等^[5]利用微波法在海洋小球藻 (*Chlorella autotrophica*) 中提取多糖，这种方法不仅不会破坏多糖的结构，还具有耗时短、多糖产率较高的优势。第二类是指原料来源于陆地，但是针对海洋具体环境条件设计并制造的材



(a) 深海采到的锰结核

(b) 深海中的“可燃冰”



(c) 全球主要深海石油勘探区

图 1.1 海洋中丰富的能源材料储备

料。例如,意大利学者 Lavinio^[6]设计并制备的钛基纤维复合材料符合深海环境的必备条件,可承受 3500m 深度以下的水压,并可进行正常测量。作者研究团队研发的铁铝金属间化合物及其复合材料也属于这类材料。

根据海洋材料的创新性又可以将之分为传统海洋材料和新型海洋材料两个领域。传统海洋材料是指以往人们从材料家族中为海洋挑选出的、已经存在的、普通的或针对性制备的材料。当该材料适应不了海洋的特殊环境时,人们再去研究如何防护和改进,而新型海洋材料则指人们将海洋材料作为一个研究领域进行专门研究。随着海洋科技开发的广度和深度的不断拓展,海洋和材料两大领域互相融合交叉,新型海洋材料的设计和研发都具有重大意义。

1.2.1 传统海洋材料

传统应用于海洋中的材料主要是金属及合金类材料,如钢铁材料、铝及铝合金材料和铜及铜合金材料等^[7]。传统金属材料在海洋中耐腐蚀性较差,极易在富含氧和各种离子的海水中发生物理化学反应,并导致整个体系的破坏(见图 1.2),但是应用十分广泛,属于急需改进或替换的材料。由于物理性能优越、可加工性强、价格低廉、国内外存储量高、环境友好等优点,钢铁材料占据着无可替代的海洋工程材料领导地位。但是,由于海洋环境的特殊性和腐蚀性,各国专家对于如何提高钢铁材料在海洋中的抗腐蚀、抗附着性能的研究从未停止。铝及铝合金质量轻,大量用于海上交通运输,其在海水中的腐蚀行为主要取决于:①海水环境因素的影响;②铝合金自身的组织结构和表面状态,主要是指铝合金表面钝化膜的组成和覆盖情况。钝化膜越完整,抵抗海水腐蚀的能力就越强,否则就容易受到外界腐蚀性介质的侵蚀。而钝化膜的破裂最初往往发生在表面结构有缺陷的地方^[8,9],因此铝合金的耐海水腐蚀性能都取决于钝化膜的完好程度及其破裂后的自修复能力。铜及铜合金由于具有较好的机械加工性能、较高的正电位、极好的热传导性能和优异的耐腐蚀特性,成为一种重要的海洋材料。铜及铜合金能够耐腐蚀和抗污损的主要原因是在海水中发生了电化学反应,反应的过程主要生成了铜离子。这些有毒的铜离子不断向海水中释放,可以有效防止海洋生物的附着,但是也会严重影响海洋环境。

常用在海洋环境中的材料还有无机非金属材料,主要是水泥混凝土,这种材料在海洋建筑工程中的应用十分广泛,但是由于海洋环境下存在大量的盐类,容易对混凝土结构造成腐蚀,并最终影响这种材料的性能和使用寿命(见图 1.3),而频繁更换建筑工程材料造成的经济损失更是相当巨大。

常用在海洋环境中的有机材料类主要包括塑料类和橡胶类材料,这些材料耐腐蚀性较强,且材质比较轻,适用于海洋中建设的油气开发海上平台。橡胶防腐涂料大多采用氯磺化聚乙烯和氯化橡胶作为基体材料合成,虽然这种防腐涂料防腐

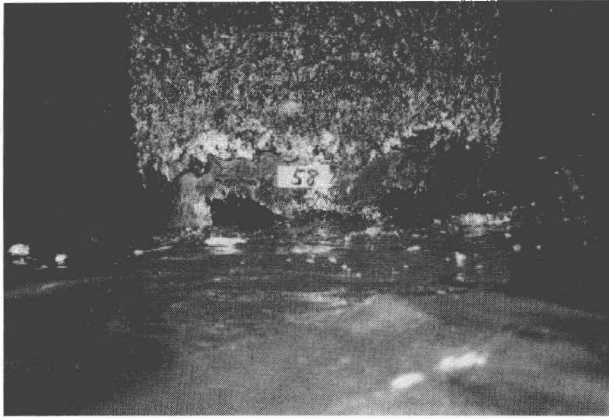


图 1.2 传统金属材料在海洋环境中的破坏
(由中国科学院海洋研究所拍摄)

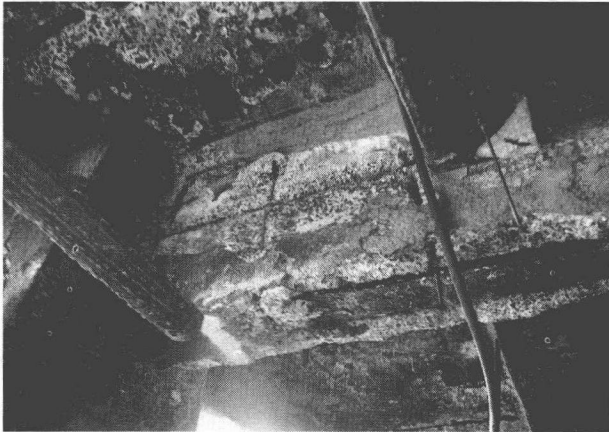


图 1.3 混凝土工程材料在海洋环境中的破坏
(由中国科学院海洋研究所拍摄)

效果显著，但是由于不能满足某些特定环境下的要求，导致可应用性受到限制。

1.2.2 新型海洋材料

新型海洋材料的研发途径主要有两个：一是使用市场上已用的产品，设计使之增加系统可靠性及可应用性；二是通过研究材料性能，建立一个新型的材料体系。而上述的设计及应用都必须符合市场要求，价格合适，能够进入消费体系，才能被海洋工业生产领域所接受和认知。在这里，将新型海洋材料按照新型合金类材料及新型复合材料分别进行介绍。

新型的海洋用金属材料包括改进的传统金属材料及开发适应于海洋特种环境的新型材料。目前海洋中应用最为广泛的材料还是各类合金类碳钢及改良后的不锈钢材料。研究表明,高Cr的不锈钢耐海水侵蚀性能优于低Cr钢,且Ni-Cr钢的耐海水侵蚀性能更好^[10]。因此,新型的不锈钢可以通过以下三个方面提高其耐蚀性^[11]:①增加Ni、Cr含量;②降低含C量,提高耐蚀性;③在不锈钢中加入Mo,提高表面钝化膜对Cl⁻的抵抗力。Arenas及Damborenea^[12]研究了Zn-Ti-Cu在NaCl模拟海洋环境中的耐蚀性,发现该类合金在没有缓蚀剂存在的环境下,在轧制方向上会出现局部腐蚀,而在浸泡溶液中添加铝酸铈缓蚀剂后,材料表面会出现含有TiZn₁₅的3D层片。Mahmoud^[13]研究了Cu-Fe合金在氯化钠环境中的点蚀现象,他指出,合金在不同浓度NaCl溶液中的点蚀电位与NaCl溶液浓度关系如下:

$$E_{\text{pit}} = a - blgC_{\text{Cl}^-} \quad (1.1)$$

式中, a 、 b 为常数,取决于NaCl的浓度。

另外,金属钛物理性能十分优秀且化学性能也很稳定,钛及钛合金具有强度高、相对密度小、耐热性强、耐海水和海洋气氛腐蚀等许多有益的特性,被誉为“未来的金属”。海洋中存在大量NaCl、KCl等盐类分子,对海洋工程材料有严重的腐蚀性,导致许多优良工程用金属不能适应这种强电解质环境,制约了海洋工业的发展及各类海洋建筑的建设。研究发现,钛金属抗海水腐蚀能力远超其他各类金属。Gurrappa^[14]讨论了Ti-6Al-4V在化学、海洋及工业中的应用性,发现钛合金无论在高温或低温环境中,均可极好地抑制氧化腐蚀现象。Narayanan和Seshadri^[15]使用电化学方法在Ti-6Al-4V的基体上制备了阳极氧化涂层,并通过点蚀破坏试验得知,含有Ca的涂层耐蚀性明显低于不含有Ca的涂层。Li等^[16]研究了TiN及(Ti,Al)N涂层在模拟海洋盐类溶液环境中的电化学腐蚀行为,试验结果证明,这两类涂层都能达到很好的抗腐蚀效果,且(Ti,Al)N在盐类溶液环境中还有自修复功能。但是,钛及钛合金材料昂贵的价格及与其他类型材料较差的可连接性也直接制约了其在海洋工程领域的推广使用。从20世纪80年代起,Fe-Al金属间化合物作为一种新型的材料,被广泛研究,其制备工艺逐渐被完善,并且各国研究人员将其作为一种优秀的添加物,与各类陶瓷基材料及高分子材料进行复合,以达到材料之间优势互补、互相增强的作用。Fe-Al金属间化合物本身也是一种优良的工程材料,其优秀的机械性能和耐腐蚀性吸引很多专家的关注,在各种环境下的腐蚀行为及添加合金元素对其腐蚀性能的影响成为研究热点。

1.3 海洋环境中材料的腐蚀

材料在海洋环境中必然要经受各种恶劣条件的腐蚀和侵蚀作用,其中不仅包

括海浪冲刷、海水溅射、海水腐蚀,还包括海洋中各种微生物附着腐蚀和海洋大型生物,如贝类、软体类的附着腐蚀作用。另外,不同海域海水成分及生物种类不同,以及不同深度海水中含氧量、光照和海水流速等方面的差异,要求应用于不同海域的海洋材料具备不同的抗腐蚀性能和机械性能。研究各种因素对海洋材料的腐蚀作用,对于更好地研发新型海洋材料,具有重要意义。

海洋环境十分复杂(海浪、潮汐、大气等),海水含有多种物质,影响海洋微生物腐蚀的因素也有很多,且随着季节变更,占主导地位的因素也不断变化。存在于这个体系中的物质大致可分为两种类型:一类是溶解物质,包括溶解无机盐类、有机化合物和气体;另一类是不溶于液相的物质,包括以气相存在于水体中的气泡和以固相存在于水体中的无机和有机物质,其固相的颗粒大小不一,从微细的胶体到较大的悬浮颗粒。这两种类型的物质在海水中的含量随空间和时间而变化而变化。

要想提高材料的耐腐蚀性能,设计针对海洋环境使用的新型材料,归根结底是要先了解材料在海洋中的腐蚀形式和腐蚀机理,只有在根本上切断材料腐蚀的途径,才能真正达到防腐耐用的目的。在不同深度、不同海域的各类海洋环境中,材料被海水腐蚀的形式也各不相同。海洋各类极端环境主要包括:海洋大气及飞溅区,海洋潮差区,浅海高卤离子、氧元素含量的海水浸蚀区,深海及海泥中的无氧腐蚀区等。

1.3.1 海洋飞溅带的腐蚀

最初提出的海洋飞溅带这一概念是泛指在海水平均高潮位(M. H. W. L)以上部分,腐蚀最严重的部位(峰值)取决于海洋气象条件,并没有明确的范围。Fuente等^[17]确定在海水M. H. W. L以上0~1m处为飞溅带,最大处在M. H. W. L以上0.5m。而Jonsson等^[18,19]也指出,港湾内飞溅带严重区应在M. H. W. L以上0.45~0.6m处。

金属在飞溅带受到的严重腐蚀有它的特殊性,如没有海生物附着、供氧充分、浪花的冲击和润湿及日光照射形成干湿交替的环境等^[20]。由文献[21]可知,海盐粒子在飞溅带上积聚的量要比海洋大气中高3~5倍,甚至十几倍,而且在峰值附近含盐粒子量更高。飞溅带的金属表面被海雾、水滴润湿的电量值远大于大气带,而且有较高的干湿交替频率。因此,在飞溅带水膜润湿时间长、干湿交替频率高和海盐粒子的大量积聚,加上飞溅的海水粒子冲击是造成激烈腐蚀的主要外因。

飞溅带上含盐粒子量在各个月份均远大于大气带,且飞溅带峰值附近的含盐粒子量也远大于飞溅带其他位置。通过比较处在飞溅带的金属表面和处于大气带的钢样表面的水膜湿润时间及干湿交替频率可以发现,飞溅带处材料表面的润湿

时间更长, 电流也更大。通过文献 [22] 报道的飞溅带处带锈试样极化曲线可知: ①飞溅带带锈试样在阳极极化曲线上显示锈对阳极过程的影响不大, 即锈不具保护作用; ②脱氧(通氮)条件下无锈试样的阴极极化曲线显示出很小的阴极电流; ③飞溅带带锈试样的阴极极化曲线显示, 脱氧条件下的阴极电流小于未脱氧条件下的阴极电流, 即脱氧条件下在阴极过程中已排除了氧的去极化作用, 而剩有腐蚀产物的还原作用^[23], 它是钢在飞溅带腐蚀严重的重要内因。

1.3.2 海洋潮差区的腐蚀

在海洋潮差区中应用的金属使用环境十分恶劣, 海洋工程结构除经受海水腐蚀外, 还要承受海浪、风暴等力学因素的作用, 因此在这一腐蚀环境下, 材料和构件的腐蚀疲劳是影响其结构安全的重要因素之一^[23]。

金属材料在海洋潮差区受到环境腐蚀和循环载荷的同时作用所引起的损伤, 往往比它们单独作用所引起的损伤相加要严重得多。例如, 在海水环境中进行疲劳试验的碳钢试件的寿命, 比先浸泡在海水里一定时间, 再取出进行疲劳试验的寿命短得多。可见腐蚀加速了疲劳损伤, 疲劳损伤又进一步加速了腐蚀进程。

如今, 人们在分析材料在海洋中应用出现裂纹扩展问题时, 最常用到的是塑性钝化模型和裂纹尖端因反向塑性区等原因导致的裂纹闭合效应理论。观察结果表明, 裂纹尖端钝化是一个渐进的过程, 钝化半径与外载荷大小成正比。在前人研究的基础上, 美国海军实验室的 Sadananda 和 Vasudevant 等^[24]经过多年的研究, 从理论上证明了无论在平面应变还是平面应力条件下, 在裂纹张开过程中产生的塑性区不能都导致裂纹的闭合。并且指出, 由表面粗糙度、氧化等因素导致的裂纹提前闭合虽然存在, 但在大部分情况下对裂纹尖端应力只有小的影响^[25]。

总结以往对铝、钢、钛等金属材料在海洋潮差区中应用时发生的裂纹扩展行为研究结果发现, 相同的载荷和环境变化对不同材料的裂纹扩展行为的影响程度差别很大, 即使是同一种材料(如钛合金), 不同的成分或成分相同但组织不同也会表现出完全不同的裂纹扩展特性^[26]。

1.3.3 海水全浸层的腐蚀

在海水全浸层区域中, 材料腐蚀速率可能比在海洋大气中更为迅速, 尤其是保护涂层在此区腐蚀最为严重。海水中盐的含量很高, 作为离子来讲, 在阴离子中 Cl^- 占 55%, 含量最高, 其他离子为 SO_4^{2-} 约占 8%, HCO_3^- 占 0.4%, Br^- 占 0.2%等; 阳离子中 Na^+ 占 31%, Mg^{2+} 占 4%, Ca^{2+} 占 1%。高浓度 Cl^- 的存在是各种金属在海洋环境中遭受严重腐蚀的主要原因。由于 Cl^- 较多, 使得铁等各种金属难以钝化, 即使像不锈钢这种高合金成分的材料由于钝化膜的稳定性

变差,也极易发生点蚀。另外,波浪的作用使得水深 200m 之内海水中的含氧量达到饱和。海水中氧的含量高和 pH 几乎为中性,使得金属在海水中的腐蚀主要由氧的还原所产生的阴极反应控制。

由文献 [27]、[28] 结果可知,金属材料在海水全浸层中多发生均匀腐蚀。这与在金属表面上所产生的任意形态的全面腐蚀不同,均匀腐蚀一般属于微观电池腐蚀,其腐蚀行为按其腐蚀速率受控制的情况分为:受阴极反应控制和受紧密附着的钝化膜控制两大类。因此在这一区域中,金属的腐蚀行为与金属所处的腐蚀状态环境条件变化及其自身钝化性有关。对非钝性金属来说,腐蚀在表面上进行,表面生成一层腐蚀产物(锈层),腐蚀稳定态较快到达,环境因素变化对它的腐蚀性能影响较小。钝化能力强的金属,如不锈钢、铝合金等材料表面浸泡在有大量卤族元素离子存在的海水环境中时,通常会形成一层氧化膜,这个膜层的结构特性由裸露合金的化学成分,材料内部及表面的空位、位错等微观缺陷以及第二相离子、夹杂等宏观缺陷的存在和扩散,海水中 pH、卤化物含量、温度、流速等因素决定。在海水中形成的钝化膜随着浸泡时间的延长而增厚,钝性增强。某些点的钝化膜会在浸泡过程中发生破坏,建立起活化-钝化腐蚀电池,因此环境条件变化对钝化能力强的金属的电位影响较大。

在这一区域中,生物污损,特别是贝壳类生物的污损反而会减轻钢的腐蚀,这是由于它降低了海水的流速,并且阻碍了氧的扩散。此外,阴极区还会生成一种碳酸钙型的矿物质膜,起着与污损生物类似的保护作用。

1.3.4 深海及海泥中的无氧腐蚀层

海底沉积物的物理性质、化学性质和生物性质随海域和海水深度不同而异,因此海底泥土区环境状况很复杂。在这一区域中,氧含量变小,甚至出现无氧区,为硫酸盐还原菌(SRB)等厌氧菌的存活和大量繁殖提供十分有利的条件。与陆地土壤不同,海底泥土区含盐度高、电阻率低,海底泥浆是一种良好的电解质,对金属的腐蚀性要比陆地土壤高。由于海底泥土区 Cl^- 含量高且供氧不足,一般钝性金属(如 Cr-Ni 不锈钢)的钝化膜是不稳定的。因此腐蚀的主要形式是微生物附着腐蚀引起的材料表面点蚀和海底沉积物引起的间隙腐蚀。

文献 [29] 显示,深海海泥浸泡条件下的碳钢、低合金钢试样,在不到一年的暴露时间内,试件表面就产生了相当数量的宏观蚀点(macro-pitting)。实船统计资料表明,金属结构某些处于深海区域的部分,如舱底板区、输油管道、海上平台肋骨区等,点蚀是主要的腐蚀形貌之一,某些部位蚀坑直径甚至可达 50mm^[30]。而船舶、石油平台由点蚀引发的穿孔最终导致的严重事故也屡见不鲜。近年来,随着人们对海底探索的不断深化、对事故统计分析的进一步细化,

海洋材料的点蚀问题的受重视程度亦在逐步上升。

在深海以及海泥的无氧环境中, 硫酸盐还原菌等厌氧型微生物大量聚集, 微生物附着腐蚀发挥其最大的影响作用。von Khur Wolzogen 和 van der Vlugt^[31] 首先提出在无氧的环境中硫酸盐还原菌是通过阴极去极化作用对金属进行腐蚀的理论。该理论认为, 由于硫酸盐还原菌的新陈代谢过程消耗氢, 会改变溶液中质子和氢的浓度平衡, 从而使质子的运动速率增加, 加速了金属的氧化过程。

1.4 海洋微生物的附着生长

微生物附着腐蚀是指由微生物附着在涉海材料表面所引起或加速的腐蚀 (MIC)^[32]。海洋微生物种类繁多, 据统计有 100 万~2 亿种, 而且相对于陆地微生物而言, 它们能够耐受海洋特有的高盐、高压、低营养、低光照等极端条件, 在物种、基因组成和生态功能上具有多样性, 因此其腐蚀形式和机理也是多样的^[33] (见图 1.4)。

海洋微生物对海洋材料进行腐蚀的过程都是开始于微生物在材料表面的附着, 而附着的过程大体分为以下几个步骤: 微生物向材料表面运动, 微生物采用某种机制附着于材料表面, 微生物在材料表面进行新陈代谢及繁殖并释放胞外聚合物形成菌落, 旧的材料表面及菌落脱离并露出新的材料表面。

目前, 各国专家针对微生物附着过程进行了大量的研究。澳大利亚学者 Marshall^[34] 将细菌看做活的胶体颗粒, 使用物理化学和生物化学的方法考查了细菌在固定表面的附着行为。他认为微生物在固体表面的黏附作用包含吸引力和排斥力两部分, 而且微生物在表面的附着会引起固体表面的性能改变和限制微生物生长的物质聚集。英国 Clint 和 Wicks^[35] 考查了水中微生物在材料表面的富集, 通过考查放置在海水溶液中一定时间的材料表面接触角确定材料表面能, 然后利用相关的转换方程, 用表面能表征海水中的微生物及营养物质在材料表面的聚集性能。法国学者 Sonia 等^[36] 使用理论研究法及喷气冲击技术考查了施氏假单胞菌 (*Pseudomonas stutzeri*) 及表皮葡萄球菌 (*Staphylococcus epidermidis*) 两种海洋微生物在玻璃及涂有锡涂层玻璃表面的附着性能。附着试验标明, 施氏假单胞菌在这两种材料表面的附着速率都要高于表皮葡萄球菌, 且两种微生物在疏水性的锡 (ITO) 涂层表面附着性强于亲水性的玻璃表面。他们还认为, 微射流冲击技术可以用于评估细菌在材料表面的附着强度, 并可用于证实附着可逆性。

1.4.1 海洋微生物的运动轨迹

在海洋环境中, 各种微生物是怎样附着在涉海材料表面的呢?