

热带海水中材料的 微生物腐蚀与污损防护

REDAI HAISHUIZHONG CAILIAODE
WEISHENGWU FUSHI YU WUSUN FANGHU

柴柯 吴进怡 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

热带海水中材料的 微生物腐蚀与污损防护

柴 柯 吴进怡 著



北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2017

内 容 提 要

本书主要分析了热带海水中微生物对碳钢腐蚀行为及材料力学性能的影响,研究了热带海水中微生物对防腐涂层的分解作用及腐蚀进程的影响,介绍了高压脉冲电场作用下炭黑和碳纤维改性防腐涂层的抗微生物污损性能。

本书可供从事生物腐蚀与污损、涂料领域的工程设计人员、科研与管理人员参考,也可作为高等院校、科研院所相关专业的研究生教材及本科相关方向的毕业设计指导用书。

图书在版编目(CIP)数据

热带海水中材料的微生物腐蚀与污损防护/柴柯,
吴进怡著. —北京:冶金工业出版社, 2017. 10

ISBN 978-7-5024-7649-6

I. ①热… II. ①柴… ②吴… III. ①热带—船舶
污损—海水腐蚀—有机物腐蚀—防腐 IV. ①TG172. 5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 246554 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7649-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2017年10月第1版,2017年10月第1次印刷

169mm×239mm; 11.5印张; 224千字; 173页

44.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

海洋生物腐蚀与污损是一个整体过程。海洋中的微生物和动植物附着在海洋工程设施和船舶表面形成海洋生物污损。海洋生物污损是一个动态的累积过程，通常被描述为4个发展阶段：首先，分子间作用力使得浸没材料表面沉积一层大分子的蛋白质和多糖，形成调节膜；随后单细胞微生物（细菌，微藻等）黏附形成微生物膜；紧接是宏观生物的孢子和幼虫进一步附着，包括大型藻类的孢子、藤壶金星幼虫、管虫幼虫和贝类幼虫等；最后是附着的宏观生物的孢子和幼虫发育为成体，并继续附着在浸没材料的表面。其中，微生物膜的形成是海洋生物腐蚀与污损的关键环节。一方面，微生物的附着为宏观海洋生物如藤壶、牡蛎等的幼虫提供了食物，诱导了宏观生物污损的形成；另一方面，通过微生物膜内微生物的代谢活动及影响金属表面的电解质传输，微生物膜改变了金属表面的局部微环境。因此，金属表面与微生物膜界面的pH值、溶解氧浓度、有机物和无机物种类和浓度都大大有别于本体溶液。这些差别导致了电化学反应的发生，进而改变了金属腐蚀的速率，这种微生物参与的电学腐蚀过程称为微生物腐蚀。微生物腐蚀引起金属材料的缝隙腐蚀、点蚀、去合金腐蚀、冲刷腐蚀、增强的电偶腐蚀、应力腐蚀开裂和氢脆，是生物腐蚀的主要类型。另外，作者的研究表明海洋污损微生物还可以分解高分子防腐涂层，进而加速基底金属的腐蚀。热带海水中微生物的种类和数量都极为丰富，环境因素使得热带海水中材料

的微生物腐蚀与污损非常严重，因此，热带海水中材料的微生物腐蚀与污损防护的研究相当重要。

本书首先详细分析了热带海水中的微生物对碳钢的腐蚀行为及材料力学性能的影响，包括海水中的天然微生物对碳钢的腐蚀行为及材料力学性能的影响，海水中的单种微生物对碳钢的腐蚀行为及材料力学性能的影响，海水中两种微生物的协同作用对碳钢的腐蚀行为的影响；其次具体分析了热带海水中的微生物对防腐涂层的分解作用及腐蚀进程的影响；最后深入探讨了高压脉冲电场作用下炭黑和碳纤维改性防腐涂层的抗微生物污损性能。

本书是作者多年来在海洋微生物腐蚀与污损防护领域研究成果的总结。

本书可供从事生物腐蚀与污损、涂料领域的工程设计人员、科研人员和管理人员参考，也可作为高等院校、科研院所相关专业的研究生教材及本科相关方向的毕业设计指导用书。

由于作者水平有限，书中若有不妥之处，敬请读者批评指正。

作 者

2017年3月

目 录

1 热带海洋气候下海水中微生物对 25 钢腐蚀行为的影响	1
1.1 试验材料和试样	1
1.2 海洋环境模拟	1
1.3 测试及分析方法	1
1.3.1 平均腐蚀速率测定	1
1.3.2 腐蚀表面分析	2
1.3.3 腐蚀产物中微生物组成鉴定	2
1.4 微生物对 25 钢腐蚀行为的影响	4
1.4.1 平均腐蚀速率	4
1.4.2 腐蚀表面分析	5
1.4.3 微生物分析	12
1.4.4 微生物腐蚀机理	14
2 热带海洋气候下海水中微生物腐蚀对 25 钢力学性能的影响	17
2.1 试验材料和试样	17
2.2 海洋环境模拟	17
2.3 测试及分析方法	17
2.3.1 力学性能测定	17
2.3.2 拉伸断口形貌分析	18
2.4 微生物腐蚀对 25 钢力学性能的影响	18
2.4.1 拉伸性能	18
2.4.2 拉伸断口形貌分析	19
2.4.3 冲击性能	20
2.4.4 海水中微生物腐蚀对 25 钢力学性能的影响原理	21
3 热带海洋环境下海水中微生物对 45 钢腐蚀行为的单因素影响	23
3.1 实验方法	23
3.2 微生物对 45 钢腐蚀行为的单因素影响	23
3.2.1 平均腐蚀速率	23

3.2.2	腐蚀产物及表面形貌分析	24
3.2.3	微生物分析	27
3.3	腐蚀机理	28
4	海水中弧菌对 45 钢腐蚀行为及力学性能的影响	30
4.1	试验材料和试样	30
4.2	微生物来源和培养	30
4.3	试验介质	31
4.4	测试及分析方法	31
4.5	海水中弧菌对 45 钢腐蚀行为及力学性能的影响	31
4.5.1	弧菌海水中弧菌生长	31
4.5.2	腐蚀产物中弧菌生长	32
4.5.3	平均腐蚀速率	32
4.5.4	表面分析	33
4.5.5	力学性能	35
4.5.6	机理分析	36
5	海水中假单胞菌对 45 钢腐蚀行为及力学性能的影响	39
5.1	试验材料和试样	39
5.2	微生物来源和培养	39
5.3	试验介质	39
5.4	测试及分析方法	40
5.5	假单胞菌对 45 钢腐蚀行为及力学性能的影响	40
5.5.1	腐蚀产物中微生物的生长变化	40
5.5.2	平均腐蚀速率	41
5.5.3	表面分析	41
5.5.4	力学性能	44
5.5.5	影响机制	45
6	海水及培养基中假单胞菌对 45 钢电化学腐蚀行为的影响	47
6.1	试验材料和试样	47
6.2	微生物来源和培养	48
6.3	挂样环境	48
6.4	测试及分析方法	48
6.4.1	菌液中微生物数量测定	48

6.4.2	平均腐蚀速率测定及腐蚀表面观察	48
6.4.3	电化学测试方法	49
6.5	海水及培养基中假单胞菌对 45 钢电化学腐蚀行为的影响	49
6.5.1	微生物分析	49
6.5.2	平均腐蚀速率分析	50
6.5.3	自腐蚀电位分析	50
6.5.4	电化学阻抗谱分析	51
6.5.5	腐蚀产物及表面形貌分析	59
6.5.6	极化曲线分析	62
6.5.7	影响机制	65
7	氧化硫硫杆菌和假单胞菌协同作用对 45 钢腐蚀行为的影响	68
7.1	试验材料和试样	68
7.2	微生物来源和培养	68
7.3	测试及分析方法	69
7.3.1	腐蚀速度测定	69
7.3.2	电化学测试	69
7.3.3	表面形貌测试	69
7.4	氧化硫硫杆菌和假单胞菌协同作用对 45 钢腐蚀行为的影响	69
7.4.1	微生物分析	69
7.4.2	平均腐蚀速度	70
7.4.3	表面形貌分析	71
7.4.4	腐蚀电位	74
7.4.5	电化学阻抗谱	75
7.4.6	极化曲线	80
7.4.7	腐蚀机理	82
8	铁细菌和弧菌协同作用对 45 钢腐蚀行为的影响	84
8.1	试验材料和试样	84
8.2	微生物来源和培养	84
8.3	测试及分析方法	85
8.3.1	腐蚀速度测定	85
8.3.2	电化学测试	85
8.3.3	表面形貌测试	85
8.4	铁细菌和弧菌协同作用对 45 钢腐蚀行为的影响	85

8.4.1	微生物分析	85
8.4.2	平均腐蚀速度	86
8.4.3	表面形貌分析	87
8.4.4	腐蚀电位	91
8.4.5	电化学阻抗谱	91
8.4.6	极化曲线	96
8.4.7	腐蚀机理	97
9	海水中假单胞菌对纳米二氧化硅改性聚硅氧烷树脂涂层分解作用以及 腐蚀进程的影响	100
9.1	试验材料和试样	100
9.2	微生物来源和培养	100
9.3	测试及分析方法	101
9.3.1	电化学测试	101
9.3.2	涂层形貌测试	101
9.3.3	红外光谱分析	101
9.4	海水中假单胞菌对纳米二氧化硅改性聚硅氧烷树脂涂层分解作用 以及腐蚀进程的影响	102
9.4.1	电化学阻抗谱	102
9.4.2	扫描电镜分析	105
9.4.3	红外光谱结果	106
9.4.4	分解及腐蚀机制	106
10	假单胞菌对环氧树脂清漆涂层的分解作用及腐蚀进程的影响	109
10.1	试验材料和试样	109
10.2	微生物的分离和鉴定	109
10.3	浸泡溶液的制备	110
10.4	测试及分析方法	110
10.4.1	电化学测试	110
10.4.2	涂层基底腐蚀状态观察	110
10.4.3	偏光显微镜检测	111
10.4.4	涂层微观形貌观察	111
10.4.5	接触角测试	111
10.4.6	红外光谱分析	111
10.5	假单胞菌对环氧树脂清漆涂层的分解作用及腐蚀进程的影响	111

10.5.1	细菌鉴定结果分析	111
10.5.2	涂层基底腐蚀状态分析	111
10.5.3	电化学阻抗谱数据分析	112
10.5.4	接触角分析	118
10.5.5	偏光显微镜观察分析	119
10.5.6	扫描电镜分析	121
10.5.7	红外光谱分析	124
10.5.8	分解及腐蚀机制	125
11	高压脉冲电场作用下炭黑改性涂层的杀菌性能及电化学反应	127
11.1	试验材料和试样	127
11.2	测试及分析方法	128
11.2.1	杀菌率测试	128
11.2.2	电化学测试	128
11.2.3	表面形貌观察	129
11.3	高压脉冲电场作用下炭黑改性涂层的杀菌性能及电化学反应	129
11.3.1	黄杆菌杀菌率	129
11.3.2	电化学阻抗谱分析	129
11.3.3	涂层的表面形貌观察	135
12	高压脉冲电场结合炭黑复合涂层对硅藻活性的影响研究	137
12.1	试验材料和试样	137
12.2	硅藻的来源和培养	137
12.3	测试及分析方法	138
12.3.1	硅藻细胞失活率的测定	138
12.3.2	涂层力学性能测定	139
12.4	高压脉冲电场结合炭黑复合涂层对硅藻活性的影响	139
12.4.1	高压脉冲电场参数变化对炭黑复合涂层上海链藻细胞活性的影响	139
12.4.2	高压脉冲电场参数变化对复合涂层上舟形藻细胞活性的影响	141
12.4.3	炭黑添加量对复合涂层力学性能的影响	142
12.4.4	高压脉冲电场对炭黑复合涂层上硅藻的作用机理	144
12.4.5	炭黑对复合涂层力学性能的影响机理	146

13 高压脉冲电场作用下碳纤维改性涂层的杀菌性能及电化学行为	148
13.1 试验材料和试样	148
13.2 测试及分析方法	149
13.2.1 黄杆菌杀菌率测试	149
13.2.2 电化学测试	149
13.2.3 表面形貌观察	150
13.3 高压脉冲电场作用下碳纤维改性涂层的杀菌性能及电化学行为	150
13.3.1 黄杆菌杀菌率	150
13.3.2 电化学阻抗谱分析	150
13.3.3 涂层的表面形貌观察	150
14 高压脉冲电场参数对于碳纤维复合涂层杀菌性能的影响	157
14.1 试验材料和试样	157
14.2 微生物来源和培养	157
14.3 测试及分析方法	158
14.3.1 碳纤维复合涂层介电性能的测定	158
14.3.2 杀菌率测试	158
14.3.3 高压脉冲电场对碳纤维复合涂层影响的检测	159
14.4 高压脉冲电场参数对于碳纤维复合涂层杀菌性能的影响	159
14.4.1 碳纤维长度和含量对复合涂层表面能的影响	159
14.4.2 碳纤维长度和含量对复合涂层介电常数的影响	161
14.4.3 碳纤维长度和含量对复合涂层介电损耗的影响	161
14.4.4 高压脉冲电场电压对于碳纤维复合涂层杀菌性能的影响	164
14.4.5 高压脉冲电场频率对于碳纤维复合涂层杀菌性能的影响	164
14.4.6 高压脉冲电场占空比对于碳纤维复合涂层杀菌性能的影响	165
14.4.7 高压脉冲电场对复合涂层表面形貌的影响	166
14.4.8 高压脉冲电场对复合涂层分子结构的影响	167
14.4.9 影响机理	168
参考文献	173

1 热带海洋气候下海水中微生物 对 25 钢腐蚀行为的影响

1.1 试验材料和试样

实验材料为经均匀化退火后的 25 钢圆钢（齐齐哈尔市宏顺重工集团有限公司出产），其化学成分见表 1-1。经线切割后，失重试样、表面分析试样规格尺寸分别为 50mm×25mm×3mm 和 15mm×10mm×3mm，在试样一端打一直径为 3mm、圆心距边缘 5mm 的孔。试样表面均用 200 号至 1200 号砂纸逐级打磨后，分别经丙酮除油、蒸馏水冲洗、酒精脱水处理，最后干燥恒重，失重试样称取原始质量（准确到 1mg），测量尺寸（准确到 0.02mm）。

表 1-1 25 钢成分

元素	C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Nb	Cu	W	Al	V	Ti
质量分数 $w/\%$	0.24	0.53	0.32	0.027	0.019	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—

1.2 海洋环境模拟

取海口市假日海滩海滨浴场海水，部分海水经 121℃ 高温蒸汽灭菌 20min 后，分别进行以下两组实验：A 组（自然海水组）取自然海水至玻璃实验箱内，将失重试样和表面分析试样用绝缘丝悬挂其中；B 组（无菌海水组）取冷却至室温的灭菌海水至特制无菌玻璃实验箱内，以相同方法将样品悬挂其中，作无微生物影响的对照组，以确定微生物对腐蚀的单因素影响。

挂片采用 7d、14d、28d、91d、184d 和 365d，每个试验周期每种试样做 5 个平行试样。实验箱内海水温度保持恒定为 26℃，每 7d 更换一次海水，每次换水前后均对自然海水和灭菌海水理化指标进行测定，测定结果显示无菌海水和自然海水理化性能基本相同，盐度大约为 33‰，溶解氧大约为 6mg/L，pH 值大约为 8.1。挂片的实验箱静置于无菌室内。

1.3 测试及分析方法

1.3.1 平均腐蚀速率测定

每个腐蚀试验周期结束后，取出失重试样，依照 GB 5776—1986 清除腐蚀产

物, 计算平均腐蚀速率。

腐蚀产物的清除方法如下:

(1) 试样从海水取出后立即用水冲洗并用硬毛刷除去表面疏松的腐蚀产物。

(2) 浸入酸中清洗腐蚀产物, 酸液配比: 盐酸 (密度 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$) 500mL, 六次甲基四胺 20g, 加水至 1L, 在室温下清除干净为止。

(3) 取出用自来水冲洗干净然后利用无水乙醇超声波脱水。

(4) 取出及时吹干, 放在干燥器中 24h 后称重。

(5) 称重后, 每种试样取一块重复上述酸洗处理, 再次称重, 两次称重之差规定为处理过程中金属的损失, 用于校正腐蚀失重。平均腐蚀速率计算:

$$\text{平均腐蚀速率}(\text{mm}/\text{a}) = (K \times W) / (A \times T \times D) \quad (1-1)$$

式中 $K = 3.65 \times 10^3$;

W ——试样腐蚀失重, g;

A ——试样面积, cm^2 ;

T ——试验时间, d;

D ——材料密度, g/cm^3 。

1.3.2 腐蚀表面分析

取腐蚀后的表面分析试样, 用蒸馏水轻轻漂洗, 酒精脱水后烘干, 使用扫描电镜 (SEM) 观察腐蚀表面和横截面形貌, 并采用 X 射线衍射 (XRD) 方法和能谱 (EDS) 半定量分析确定腐蚀产物的化学成分和元素组成, 试样横截面垂直界面方向的成分变化通过线性扫描方法确定。腐蚀产物分析完毕后, 用硬毛刷除去试样表面疏松的腐蚀产物, 同样按 GB 5776—1986 清除腐蚀产物, 采用 SEM 观察试样暴露出的表面基体形貌。

用化学分析法测腐蚀产物中 S、C 含量, 取样后, 把腐蚀产物分成表层和紧贴碳钢的内锈层两部分, 分析内锈层中 S、C 含量。腐蚀产物中 S、C 的测定方法是将内锈层磨碎并用蒸馏水清洗, 去除表面吸附的硫酸盐。随后用酒精三次脱水, 经管式燃烧炉燃烧法测定硫化物中的硫, 再计算腐蚀产物中的 S、C 含量。

1.3.3 腐蚀产物中微生物组成鉴定

1.3.3.1 分离用培养基的准备

根据海洋环境中可能存在的微生物, 采用如下培养基对腐蚀产物中的细菌进行分离培养:

(1) 2216E 培养基。该培养基用于分离需氧菌和兼性厌氧菌, 配方如下: 蛋白胨, 5g; 酵母浸粉, 1g; 琼脂, 20g; 陈海水, 1000mL。培养基配好后用 NaOH 将 pH 值调整为 7.8, 121°C , 高压灭菌 20min 后, 制作为琼脂平板备用。

(2) 柠檬酸铁铵培养基。该培养基用于分离铁细菌，配方如下：柠檬酸铁铵，10g； $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ，0.5g； $(NH_4)_2SO_4$ ，0.5g； K_2HPO_4 ，0.5g； $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ，0.2g； $NaNO_3$ ，0.5g；琼脂，20g；陈海水，1000mL。培养基配好后用NaOH将pH值调整为7.0，121℃，高压灭菌20min后，制作为琼脂平板备用。

(3) 硫代硫酸钠培养基。该培养基用于分离硫细菌，配方如下： $(NH_4)_2SO_4$ ，4g； KH_2PO_4 ，4g； $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ，0.5g； $CaCl_2$ ，0.25g； $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ，0.01g； $NaS_2O_3 \cdot 5H_2O$ ，10g；琼脂粉，20g；海水，1000mL，121℃，高压灭菌20min后，制作为琼脂平板备用。

(4) 厌氧菌（硫酸盐还原菌SRB）的分离采用GB/T 14643.5—1993。

1.3.3.2 鉴定用试剂和培养基的制作

A 革兰氏染液的配制

(1) 草酸铵结晶紫染色液。将13.87g结晶紫加入到100mL 95%的酒精溶液之中，配制成结晶紫饱和酒精溶液，取该饱和酒精溶液2mL，加入纯化水18mL稀释10倍，再加入1%的草酸铵水溶液80mL，混合过滤即成。

(2) 革兰氏碘溶液。将碘化钾2g置研钵中，加纯化水约5mL，使之完全溶解。再加入碘片1g，予以研磨，并徐徐加水。至完全溶解后，注入瓶中，补加纯化水至全量为300mL即成。

(3) 沙黄水溶液。将3.41g沙黄加入到100mL 95%的酒精溶液之中，配制成沙黄饱和酒精溶液，将沙黄饱和酒精溶液以纯化水稀释10倍即成。

B 细胞色素氧化酶试纸的制备

将质地较好的滤纸用1%的盐酸二甲基对苯撑二胺浸润，在室内悬挂风干，干后剪成0.5cm×5cm大小的纸条，放在密封的容器中。4℃冰箱中保存，备用。

C 葡萄糖发酵产气培养基。

该培养基用于细菌利用葡萄糖产酸、产气能力的测试，葡萄糖，10g；蛋白胨，5g；1%溴百里草酚兰，3mL；酵母粉，1g；陈海水1000mL，分装于试管（每个试管都加有一枚倒立的小发酵管）10磅高压灭菌10min后备用。

1.3.3.3 试样的采集与处理

使用盛满自然海水（取自海南省海口市假日海滩）的实验箱，海水温度保持为26℃左右。将挂片用绝缘丝悬挂于实验箱内，实验期间，实验箱的内海水每周更换一次。试样浸泡7d、28d、91d、184d、365d后用灭菌的塑料刮片无菌刮取碳钢腐蚀产物，称重，用无菌海水做10倍系列稀释，并涂布于各种分离培养基平板上。对于分离需氧菌的平板放置于室温下培养48~72h后计数，对于兼性厌氧菌和铁细菌分离的平板放置在蜡烛缸内室温下厌氧培养48~72h后计数，对于硫细菌分离的平板放置于室温下培养7~8d后计数。计数后，将数据换算成

每克刮取物中含的细菌数量。每种碳钢的每个时间点均取 3 个试样。

1.3.3.4 细菌的鉴定

在各分离板中,选择菌落清晰、分散而且菌落数在 30~300 个之间的平板,随机地挑取 30 个菌落,用与之相同的分离培养基和分离条件进行纯培养后,置 4℃ 冰箱中保存,供细菌鉴定之用。参照《伯杰细菌鉴定手册》中所列的菌属,并结合细菌的生存环境、细菌培养条件、菌落形态、细菌的形态、革兰氏染色特征、糖发酵特征,氧化酶试验等将需氧及兼性厌氧细菌鉴定到属,对于本方法不能鉴定的需氧及兼性厌氧菌列为未知菌属。对于硫酸盐还原菌本研究没有进行细菌的详细分类,仅对其进行总体的定性和定量研究。对于铁细菌挑取 10 个菌落进行鉴定,主要是根据细菌的形态进行分类。

1.4 微生物对 25 钢腐蚀行为的影响

1.4.1 平均腐蚀速率

自然海水的盐度约为 3.3%,溶解氧约为 6mg/L, pH 值约为 8.1。因降雨等因素,每周海水理化指标略有差别,但波动不大。测试结果显示,灭菌后海水的盐度、溶解氧、pH 值和自然海水差别不大,可以认为对实验结果没有影响。

25 钢在 A 组(自然海水组)和 B 组(无菌海水组)中浸泡各个周期的平均腐蚀速率如图 1-1 所示。

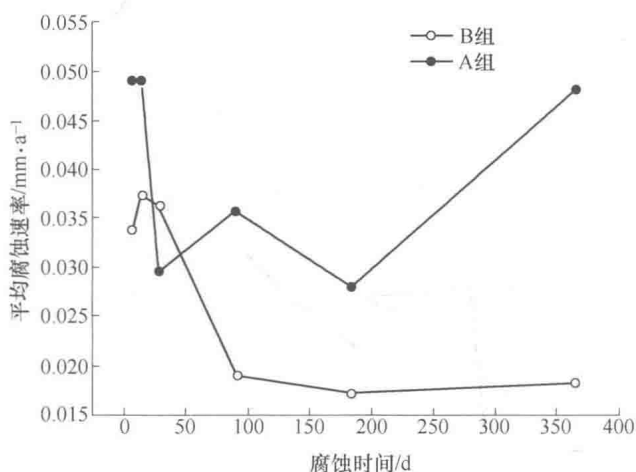


图 1-1 25 钢在 A 组(自然海水组)和 B 组(无菌海水组)中的平均腐蚀速率随时间的变化情况

由图 1-1 可以看出,25 钢 A 组和 B 组试样的腐蚀规律有较大差别。A 组试样在腐蚀实验初期,材料的平均腐蚀速率随浸泡时间延长最初保持不变,继而大幅

下降。随浸泡时间进一步延长,材料的平均腐蚀速率略有波动。当浸泡时间达到 365d 时,平均腐蚀速率大幅增加至接近腐蚀初期 7d 数值,为 184d 时平均腐蚀速率的 1.7 倍。B 组试样在腐蚀实验初期,材料的平均腐蚀速率随浸泡时间延长略有增大,但随浸泡时间进一步延长而下降,当时间超过 91d 后,延长浸泡时间对材料平均腐蚀速率影响不大。

除 28d 实验周期外,其他腐蚀周期下,A 组的平均腐蚀速率均大于 B 组。浸泡时间为 7d 时,A 组的平均腐蚀速率为 B 组的 1.4 倍;腐蚀 14d 时,A 组的平均腐蚀速率仍大于 B 组,但差值略有缩小;浸泡 28d 时,A 组的平均腐蚀速率小于 B 组;浸泡 91d 时,A 组的平均腐蚀速率为 B 组的 1.9 倍;进一步延长浸泡时间,B 组的平均腐蚀速率变化不大,但 A 组的平均腐蚀速率有波动。浸泡时间为 365d 时,A 组的平均腐蚀速率快速上升至 0.048mm/a,为 B 组的 2.6 倍。自然海水和灭菌海水除微生物外,其他腐蚀条件相同,因此上述结果可充分说明微生物对碳钢在海水中腐蚀所起到的显著作用。

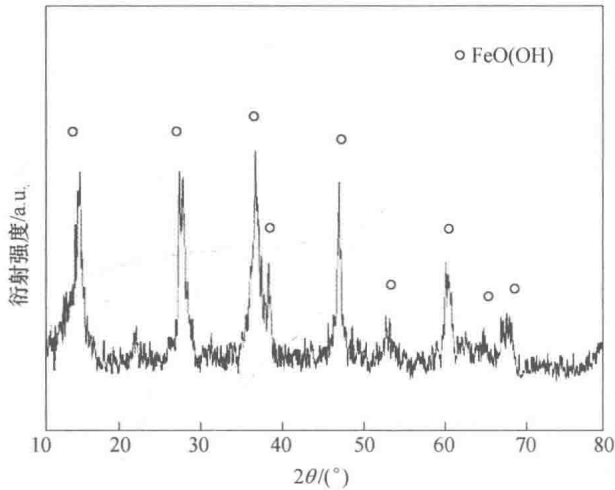
1.4.2 腐蚀表面分析

各周期腐蚀试验结束后,首先对试样表面进行肉眼观察,发现在自然海水和无菌海水中腐蚀后,试样表面腐蚀产物附着情况有较大差别。A 组试样浸泡 7d 后表面形成一层较薄的黄褐色腐蚀产物层,用刮样刀片轻轻刮取腐蚀产物发现,腐蚀产物层就像一个“壳”,这说明 7d 后微生物已经在试样表面形成较完整的生物膜。由 XRD 分析可知,腐蚀产物干燥后为 $\text{FeO}(\text{OH})$,如图 1-2 (a) 所示,由于三种碳钢材料的腐蚀产物 XRD 谱相近,因此只给出 45 钢的 XRD 图谱,下同。随着浸泡时间的延长,A 组试样表面腐蚀产物逐渐变厚,当浸泡 91d 和 184d 后,腐蚀产物分为两层,内层呈黑色淤泥状,外层呈黄褐色,较为松散,XRD 分析表明,黑色内层腐蚀产物和黄褐色外层腐蚀产物干燥后均为 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和 Fe_2O_3 ,如图 1-2 (b) 所示。浸泡 365d 后,腐蚀产物外层仍呈黄褐色,较为松散。XRD 分析表明,该层腐蚀产物干燥后仍为 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和 Fe_2O_3 ;内层黑色产物却出现了不同,靠近外锈层区呈淤泥状,而靠近基体一侧层板结状,试样干燥后磨去黄褐色腐蚀产物层,露出的黑色腐蚀产物中部分呈现白色。由 XRD 谱(图 1-2 (c))分析可知,腐蚀产物为 CaCO_3 和 FeFe_2O_4 。腐蚀时间小于 184d 时,清洗掉试样表面腐蚀产物后,肉眼未观察到明显的腐蚀坑。腐蚀 365d 试样,剥去锈层后,可以观察到部分试样表面局部区域出现较深腐蚀坑,且腐蚀坑随碳钢含碳量增加而增多、增大、增深。腐蚀坑底部可观察到有金属光泽的粉末。由于局部腐蚀,部分试样边角出现缺损。

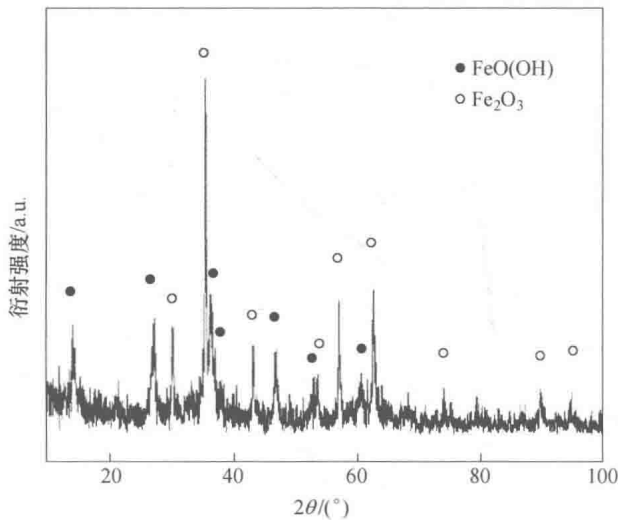
B 组试样浸泡不同周期后,表面附着产物较少,观察试样可清晰地看到基体。XRD 分析表明,浸泡 7d 后表面成分为 Fe,随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物

缓慢增厚, 腐蚀产物为 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和 Fe_2O_3 , 为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的脱水形式。

为了进一步确定 A 组试样内层黑色腐蚀产物的成分, 可刮取黑色腐蚀产物进行烘干、研碎、洗涤、烘干处理后, 采用燃烧法测定其中的 S、C 含量。结果表明, 浸泡 91d 后, 与碳钢基体材料相比, 黑色腐蚀产物的 S 含量提高了一个数量级, C 含量也远高于铁基体。浸泡 365d 后, 内层黑色腐蚀产物 S、C 含量又出现了进一步的提高, 不同型号碳钢材料腐蚀产物的 S、C 含量也有着明显的差异, 见表 1-2。由表 1-2 可知, 浸泡 365d 后, 与碳钢基体材料相比, 黑色腐蚀产物中 S 含量提高了 2 个数量级, C 含量也提高了 1 个数量级; 不同型号碳钢材料腐蚀产物中的 S、C 含量是随着基体材料的含碳量的增加而减小。



(a)



(b)