316L 不锈钢在南海环境中的缝隙腐蚀行为研究

李慧心¹,李大朋¹,王毛毛²,常炜¹,张雷³,宋积文⁴,王修云²

(1.中海油研究总院有限责任公司,北京 100028; 2.安科工程技术研究院(北京)有限公司,北京 100083;3.北京科技大学 新材料技术研究院,北京 100083;4.中海油信息科技有限公司,北京 100027)

摘要:目的 研究 316L 不锈钢在南海环境中的缝隙腐蚀行为。方法 利用自主设计的实海实验装置,在南海 170 m 水深的位置开展 316L 不锈钢缝隙腐蚀实验。利用光学显微镜观察试样的腐蚀形貌,利用扫描电子显 微镜观察缝隙腐蚀试样表面微生物的附着情况。通过对比点蚀试样与缝隙腐蚀试样的腐蚀形貌,并观察缝 隙腐蚀试样腐蚀形貌随腐蚀时间的变化,分析研究 316L 不锈钢在南海环境中的缝隙腐蚀行为。结果 实海 工况下浸泡 120 h 后,点蚀试样腐蚀轻微,机械划痕清晰可见,缝隙腐蚀试样表面有腐蚀产物生成,并出现 明显的局部损伤。随着腐蚀时间的延长,缝隙腐蚀试样表面的局部损伤发展为浅表局部腐蚀,缝隙口堆积 锈红色腐蚀产物,并形成闭塞电池。腐蚀 408 h 后,在 CI⁻的催化及微生物膜的加速作用下,缝隙口生成许 多细小的点蚀坑,并聚集形成点蚀带,缝隙内部呈现波纹状腐蚀形貌,缝隙外部腐蚀相对轻微。荧光照片 可见缝隙腐蚀试样表面有微生物附着。结论 316L 不锈钢在南海环境中具有较高的缝隙腐蚀敏感性。 关键词: 316L 不锈钢;实海环境;缝隙腐蚀;腐蚀行为;微生物;点蚀 中图分类号: TG172.5 文献标识码:A 文章编号: 1672-9242(2021)01-0098-06 DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2021.01.015

Crevice Corrosion of 316L Stainless Steel in Coastal Waters of South China Sea

LI Hui-xin¹, LI Da-peng¹, WANG Mao-mao², CHANG Wei¹, ZHANG Lei³, SONG Ji-wen⁴, WANG Xiu-yun²

CNOOC Research Institute Co., Ltd., Beijing 100028, China; 2. Safetech Research Institute, Beijing 100083, China;
 Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
 CNOOC Information Technology Co., Ltd., Beijing 100027, China)

ABSTRACT: The aim of this study is to investigate the crevice corrosion of 316L stainless steel in coastal water of South China Sea. Crevice corrosion and pitting corrosion samples were immersed in coastal waters at the depth of about 170m in South China Sea. Optical microscope, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectrometry and fluorescence test were carried out to characterize the corrosion products of 316L stainless steel. The results showed that 316L stainless steel is susceptible to crevice corrosion in marine environment. After the initial 120h of immersion, corrosion products and localized damage were observed on the crevice sample surface, while scratch marks were still clearly visible on the pitting sample surface. As the dis-

收稿日期: 2020-09-04; 修订日期: 2020-09-29

Received: 2020-09-04; Revised: 2020-09-29

基金项目:"十三五"国家科技重大专项(2016ZX05028-004);国家工信部创新专项项目(2019GXB01-01)

Fund: Supported by the Major National Science and Technology Project in the 13th Five-year Plan (2016ZX05028-004) and Special Innovation Projects Sponsored by MIIT (2019GXB01-01)

作者简介:李慧心(1992-),女,博士,主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: LI Hui-xin (1992-), Female, Doctor, Research focus: corrosion and protection of marine structures.

通讯作者:李大朋(1987-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: LI Da-peng (1987-), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: corrosion and protection of marine structures.

solved oxygen inside crevice depleted at the initial stage and the oxygen outside was difficult to diffuse inward, an oxygen concentration cell formed between the parts of steel insides and outside crevice, then the crevice corrosion was promoted. Because of the catalysis of CI^- ions and metabolism of microorganism, steel inside crevice suffered from pitting corrosion. Corrosion products accumulated and a groove formed at crevice mouth after a longer period of immersion.

KEY WORDS: 316L stainless steel; in situ marine exposure; crevice corrosion; corrosion behavior; microorganism, pitting

随着能源需求的日益增加和海洋勘探技术的不断发展,油气勘探开发正不断由陆地和浅水向深海发展,这也对海洋环境材料的服役安全提出了更高、更复杂的要求^[1]。316L不锈钢由于具有优异的耐腐蚀性能和良好的力学性能,广泛应用于海洋工程及石油工业中^[2]。然而,在海洋温度、溶解氧、Cl⁻及微生物等腐蚀因素的影响下^[3-7],不锈钢会面临点蚀、缝隙腐蚀及应力腐蚀开裂等腐蚀问题及安全风险^[8],制约着其在海洋工程应用中的可靠性及安全服役寿命。因此,不锈钢在天然海水环境中的腐蚀行为成为近年腐蚀科学的研究热点。

实海实验耗资大,技术要求高,周期较长,是目前在海洋环境下对金属材料进行耐海水腐蚀性能评价的唯一可靠办法^[9]。天然海水中不仅存在大量的无机盐类成分,还包括丰富的海洋微生物等活性物质。 溶解氧、pH及矿化度等化学因素,温度、压力及流速等物理因素和微生物等生物因素交互作用,并不断变化,构成了复杂的天然海洋腐蚀环境^[10],是实验室无法完全模拟的真实环境。韩恩厚等^[11]对比了316L不锈钢在天然海水和人造海水中长时间腐蚀后的缝隙腐蚀电流变化,结果表明,天然海水中的缝隙腐蚀 电流比人工海水中要高1~2个数量级。

彭文山等[14]探究了我国港口海域海水的差异性 以及不锈钢在不同港口海域海水中的腐蚀行为,发现 316L 不锈钢具有点蚀及缝隙腐蚀敏感性,且在不同 港口海域海水中的腐蚀各有差异。Wang 等^[12]研究发 现,水深改变南海海水的温度及溶解氧含量等环境因 素,从而影响 2Cr13 不锈钢表面钝化膜的稳定性。 Luciano 等^[13]在意大利海域 3350 m 深海环境中研究 了 316L 不锈钢的腐蚀行为,发现 316L 不锈钢的腐 蚀以点蚀和缝隙腐蚀为主。国内外针对不锈钢在天然 海水中腐蚀行为的研究多集中于浅海及 500 m 以下 的深水环境[15-17]。南海近海海域作为我国海洋油气资 源开发的重要区域,其水深约为170m,相应的溶解 氧含量、水温和微生物种类均与深水区和浅海海域有 所不同。为了保证 316L 不锈钢油气设施安全运行, 有必要对 316L 不锈钢在南海环境中的缝隙腐蚀行为 进行研究。

文中利用自主设计的实海实验装置,通过开展点 蚀与缝隙腐蚀实验,研究了316L不锈钢在南海170m 水深环境中的腐蚀行为,明确了316L不锈钢在南海 环境中的缝隙腐蚀敏感性,并探讨了微生物膜对 316L不锈钢缝隙腐蚀的影响。

1 实验

1.1 材料

选用 316L 不锈钢进行点蚀和缝隙腐蚀实验,其 化学成分(质量分数)为:C 0.016%,Si 0.52%,Mn 1.6%,S 0.003%,P 0.028%,Cr 17.2%,Mo 2.4%, Ni 13.4%,Fe 余量。点蚀试样为 50 mm×20 mm×5 mm 的挂片,缝隙腐蚀试样为 50 mm×25 mm×3 mm 的挂 片。测试前,用砂纸将试样测试面逐级打磨至 1200#, 并进行丙酮除油,用去离子水和无水乙醇冲洗,冷风 吹干后,存放于密封的干燥皿中备用。

1.2 方案

每组实海腐蚀实验设置3组平行试样,包括点蚀 试样和缝隙腐蚀试样。实验周期分别为120、168、 408、576 h。自主设计的实海实验装置如图1所示。 该装置的反应容器内安装有试样支架,由环氧树脂板 和带有绝缘套的不锈钢棒构成,并由螺帽固定。将处 理过的试样安装在试样支架上,试样间采用短绝缘套 隔开。试样安装完成后,利用绞车将实验装置下放至 南海170 m 水深的海水中。爆破阀在装置到达指定水 深后爆破,海水进入装置,实验开始。



图 1 自主设计的实海实验装置

1.3 腐蚀产物膜表征方法

实验结束后,取出点蚀试样和缝隙腐蚀试样,经

Fig.1 Schematic diagram of in situ marine corrosion experiments setup

去离子水清洗、酒精脱水后,冷风吹干。利用光学显 微镜观察试样的腐蚀形貌,利用扫描电子显微镜观察 腐蚀产物膜的微观形貌,并结合能谱仪分析腐蚀产物 膜的微区成分。

将用于微生物观察的试样从实验装置中取出后, 直接用灭菌后的 PBS 缓冲溶液洗去表面吸附物质, 然后用含 4%戊二醛的 PBS 溶液固定 30 min,并逐级 脱水。用 0.1 mg/L DAPI 溶液对试样进行染色处理后, 在荧光显微镜下观察试样表面的微生物附着情况。

2 结果及分析

2.1 缝隙结构对 316L 腐蚀的影响

316L 不锈钢在 170 m 深的实海工况下浸泡

0

a 点蚀试样

120 h, 点蚀试样表面仍具有良好的金属光泽, 没有 明显的腐蚀痕迹。缝隙腐蚀试样缝隙结构内部有少量 腐蚀产物生成, 如图 2 所示。在光学显微镜下观察, 点蚀试样(见图 3a)原始机械划痕清晰可见, 表面 生成一个锈斑状圆环,中心有一处黑色斑点,可能成 为后期钝化膜破裂及点蚀萌生的位置。缝隙腐蚀试样 表面有明显的腐蚀痕迹,缝隙结构内部形成尺寸约为 225 μm×100 μm 的局部损伤(见图 3b)。

利用扫描电子显微镜观察 316L 不锈钢在实海工 况浸泡 120 h 后的微观腐蚀形貌,结果如图 4 所示。 图 4a 为 316L 不锈钢点蚀试样在静置的海水中腐蚀 120 h 后的微观形貌,试样表面存在薄膜状物质。EDS 结果显示,该区域主要元素为 C 和 O,推测试样表面 可能有微生物附着^[18-19]。图 4b 为 316L 不锈钢缝隙腐



b 缝隙腐蚀试样

```
图 2 316L 不锈钢在实海工况浸泡 120 h 后的宏观腐蚀形貌
```

Fig.2 Pictures of pitting corrosion sample and crevice corrosion sample of 316L stainless steel after exposure for 120h in seawater of South China Sea: a) pitting corrosion sample; b) crevice corrosion sample







b 缝隙腐蚀试样

图 3 光学显微镜下 316L 不锈钢在实海工况浸泡 120 h 后的腐蚀形貌 Fig.3 Optical images of pitting corrosion sample and crevice corrosion sample of 316L stainless steel after exposure for 120h in seawater of South China Sea: a) pitting corrosion sample; b) crevice corrosion sample



a 点蚀试样

b 缝隙腐蚀试样

图 4 316L 不锈钢在实海工况下浸泡 120 h 后的微观腐蚀形貌

Fig.4 SEM morphology of pitting corrosion sample and crevice corrosion sample of 316L stainless steel after exposure for 120 h in seawater of South China Sea: a) pitting corrosion sample; b) crevice corrosion sample

蚀试样的微观腐蚀形貌,试样表面有腐蚀产物堆垛, 且出现了腐蚀产物膜的破损。由此可知,缝隙结构形成 的闭塞环境破坏了 316L 不锈钢表面钝化膜的稳定性, 加速了不锈钢的腐蚀进程,导致局部腐蚀风险升高。

2.2 316L 不锈钢缝隙腐蚀行为

316L 不锈钢缝隙腐蚀试样在实海工况浸泡不同 周期后的宏观腐蚀形貌如图 5 所示。浸泡 168 h 后, 316L 不锈钢的缝隙口位置有明显腐蚀产物堆积,缝 隙外部及缝隙区域中心仍具有金属光泽,如图 5b 所 示。随着浸泡周期的延长,试样表面逐渐失去金属光 泽(见图 5c),缝隙口出现一条明显的点蚀带。在 光学显微镜下可以看到,在实海工况浸泡 168 h 后, 试样表面的局部损伤发展为浅表局部腐蚀(见图 5a), 出现尺寸约 70 μm 的点蚀坑,点蚀坑外仍可见清晰的 机械划痕。随着腐蚀时间的延长,点蚀坑的尺寸不断 增大,并伴有新的局部腐蚀位置形成。浸泡 576 h 后 的缝隙腐蚀试样(见图 5c),基体表面形成尺寸约



c 576 h

图 5 316L 不锈钢缝隙腐蚀试样在实海工况浸泡不同周期 后的宏观腐蚀形貌

Fig.5 Pictures of crevice corrosion samples of 316L stainless steel after different exposure time in seawater of South China Sea

为 65 μm×175 μm 的点蚀坑,同时多个小的点蚀坑分 布在其周围。

观察实海工况下浸泡 408 h 后的 316L 不锈钢缝 隙腐蚀试样的微观腐蚀形貌,如图 6a 所示。图中 A、 B、C 区域分别对应缝隙腐蚀试样的缝隙外部、缝隙 口、缝隙内部。缝隙外部腐蚀相对轻微,机械划痕 清晰可见;缝隙内部处于闭塞环境,呈现波纹状腐 蚀形貌。位于缝隙口的 B 区域表面分布许多细小的 点蚀坑,这些点蚀坑聚集在一起形成点蚀带。对比 缝隙结构内外的主要元素分布,如图 6b 所示。缝隙 内外 Fe、C、Cr 元素的含量相当,缝隙内部的 O 元 素明显高于缝隙外部,可能与缝隙结构内部微生物 的代谢活动有关。



图 6 316L 不锈钢缝隙腐蚀试样在实海工况浸泡 408 h 后 的微观腐蚀形貌及 EDS 分析结果

Fig.6 SEM morphology (a) and EDS (b) of crevice corrosion sample of 316L stainless steel after exposure for 408 h in seawater of South China Sea

316L 不锈钢缝隙腐蚀试样浸泡 408 h 后的微生物荧光照片如图 7 所示。光点均匀分布在试样表面, 说明有微生物在缝隙腐蚀试样表面附着,尤其是缝 隙口的位置,更利于微生物聚集和生存。微生物的 新陈代谢活动及其所形成的生物膜加速金属的局部 腐蚀^[20-23]。一方面,基体表面微生物膜的生成和堆 积,形成浓差电池,加速腐蚀;另一方面,微生物 的代谢活动可能参与电化学反应,改变基体表面的 电化学状态。



图 7 316L 不锈钢缝隙腐蚀试样在实海工况下浸泡 408 h 后的微生物荧光照片

Fig.7 Fluorescence micrograph of crevice corrosion sample of 316L stainless steel after exposure for 408 h in seawater of South China Sea

腐蚀初期,试样表面的溶液成分及溶解氧含量分 布均一,腐蚀在缝隙结构的内、外部均匀地进行。阳 极反应为金属溶解,即Fe(s)→Fe²⁺(aq)+e;阴极反应 为氧的还原,即O₂(g)+2H₂O(l)+4e→OH⁻(aq)。闭塞结 构造成缝隙内的海水滞留,随着腐蚀的发生,缝隙内 的溶解氧迅速消耗殆尽,而缝隙外部的溶解氧又很难 扩散进去,缝隙内金属的再钝化受到阻碍。缝隙内外 构成宏观的氧浓差电池,缝隙内部的金属作为阳极优 先腐蚀,缝隙外部为阴极。缝隙口的金属与外部溶液 更容易进行离子交换,形成腐蚀产物,宏观形貌表现 为缝隙口堆积了明显的腐蚀产物。

伴随着腐蚀产物在缝隙口不断堆积,离子的扩散和对流受到阻碍,从而形成闭塞电池。缝隙结构内产生的金属阳离子难以迁出,导致正电荷过剩。 为了保持电荷平衡,缝隙外的 Cl⁻不断向缝隙内迁移 并富集,与缝隙内的 Fe²⁺形成高浓度的金属氯化物。 氯化物和 Fe²⁺不断水解,降低缝隙内的 pH 值,造成 缝隙内的海水酸化,促使缝隙内金属进一步活化溶 解。此外,由于缝隙结构利于微生物的聚集和生存, 微生物的代谢活动降低了试样表面氧化膜的修复能 力,增加缝隙腐蚀敏感性^[20]。在 Cl⁻的催化及微生物 膜的加速作用下,点蚀位置不断长大、加深,最终 形成稳定的点蚀坑。

3 结论

1)在南海环境中,316L不锈钢缝隙腐蚀比点蚀 更容易发生,具有较高的缝隙腐蚀敏感性,缝隙口位 置腐蚀最严重。

2) 实海工况下, 应避免 316L 不锈钢设备设施形 成缝隙结构。缝隙结构形成的闭塞环境, 导致海水滞 留, 缝隙外的溶解氧无法扩散到缝隙内部, 阻碍了缝 隙内金属的再钝化过程, 并在缝隙内外构成宏观的氧 浓差电池,缝隙内的金属作为阳极优先腐蚀。腐蚀产 物在缝隙口不断堆积,阻碍离子扩散,形成闭塞电池, Cl⁻不断向缝隙内迁移,并富集。在 Cl⁻催化及微生物 膜作用下,缝隙内的腐蚀不断发展,最终形成稳定的 点蚀坑。

参考文献:

 胡玉婷,董鹏飞,蒋立,等.海洋大气环境下 TC4 钛合 金与 316L 不锈钢铆接件腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与 防护学报, 2020, 40(2): 167-174. HU Yu-ting, DONG Peng-fei, JIANG Li, et al. Corrosion behavior of riveted joints of TC4 Ti-alloy and 316L stainless steel in simulated marine atmosphere[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(2): 167-174.
 刘殿宇, 王毛毛,张亮,等. 316L 不锈钢在海洋深水环 境中的局部腐蚀规律[J]. 装备环境工程, 2019, 16(1):

102-106.
LIU Dian-yu, WANG Mao-mao, ZHANG Liang, et al.
Localized corrosion law of 316L stainless steel in deep seawater[J]. Equipment environment engineering, 2019, 16(1): 102-106.

- [3] EFC-33 B0762, Marine corrosion of stainless steels[S].
- [4] 张晖,李成涛,宋利君,等. pH 对 316L 不锈钢电化 学性能的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(7): 593-596.
 ZHANG Hui, LI Cheng-tao, SONG Li-jun, et al. Effect of pH on electrochemical properties of 316L stainless steel[J]. Corrosion & protection, 2013, 34(7): 593-596.
- [5] 刘彬,段继周,侯保荣.天然海水中微生物膜对 316L
 不锈钢腐蚀行为研究[J].中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(1):48-53.

LIU Bin, DUAN Ji-zhou, HOU Bao-rong. Microbiologically influenced corrosion of 316L SS by marine biofilms in seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(1): 48-53.

[6] 王晶,尚新春,路民旭,等. 316L 不锈钢在不同环境中 点蚀形核研究[J]. 材料工程, 2015, 43(9): 12-18.
WANG Jing, SHANG Xin-chun, LU Min-xu, et al. Pitting nucleation of 316L stainless steel in different environment[J]. Journal of materials engineering, 2015, 43(9): 12-18.

[7] ZHU Jin-yang, LI Da-peng, CHANG Wei, et al. In situ marine exposure study on corrosion behaviors of five alloys in coastal waters of western Pacific Ocean[J]. Journal of materials research and technology, 2020, 9(4): 8104-8116.

- [8] 张亮,宋积文,王毛毛,等. 模拟海管环境下 5 种耐蚀 合金的腐蚀规律[J]. 材料保护, 2019, 52(8): 30-38. ZHANG Liang, SONG Ji-wen, WANG Mao-mao, et al. Corrosion behavior of five corrosion resistant alloys under simulated sea pipe environment[J]. Materials protection, 2019, 52(8): 30-38.
- [9] 韩恩厚. 海洋工程材料和结构的腐蚀与防护[M]. 北京:

化学工业出版社, 2016.

HAN En-hou. Corrosion and protection for marine, offshore and coastal structures[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.

[10] 曹攀,周婷婷,白秀琴,等.深海环境中的材料腐蚀与防护研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2015,35(1): 12-20.

CAO Pan, ZHOU Ting-ting, BAI Xiu-qin, et al. Research progress on corrosion and protection in deep-sea environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(1): 12-20.

- [11] WANG Xin-hua, FAN Lin, DING Kang-kang, et al. Pitting corrosion of 2Cr13 stainless steel in deep-sea environment[J]. Journal of materials science & technology, 2021, 64: 187-194.
- [12] LUCIANO G, LETARDI P, TRAVERSO P, et al. Corrosion behavior of Al, Cu, and Fe alloys in deep sea environment[J]. Metallurgia Italiana, 2013, 105(1): 21-29.
- [13] 彭文山,刘少通,郭为民,等.两种不锈钢在港口海水 环境中的腐蚀行为和规律研究[J].装备环境工程, 2020,17(7):76-83.
 PENG Wen-shan, LIU Shao-tong, GUO Wei-min, et al. Corrosion behavior and regularities of two stainless steels in seawater environment of different harbors[J]. Equipment environment engineering, 2020, 17(7): 76-83.
- [14] DING Kang-kang, GUO Wei-min, QIU Ri, et al. Corrosion behavior of Q235 steel exposed in deepwater of South China Sea[J]. Journal of materials engineering and performance, 2018, 27: 4489-4496.
- [15] DUAN Ti-gang, PENG Wen-shan, DING Kang-kang, et al. Long term field exposure corrosion behavior investigation of 316L stainless steel in the deep sea environment[J]. Ocean engineering, 2019, 189: 106405.
- [16] CANEPA E, STIFANESE R, MEROTTO L, et al. Corrosion behavior of aluminium alloys in deep-sea environment: A review and the KM3NeT test results[J]. Marine

structures, 2018, 59: 271-284.

[17] 宋积文, 王毛毛, 张亮, 等. 2205 双相不锈钢在南海深 水环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(12): 898-915.

SONG Ji-wen, WANG Mao-mao, ZHANG Liang, et al. Corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel in deep seawater of South China Sea[J]. Corrosion & protection, 2019, 40(12): 898-915.

- [18] 刘彬. 海洋好氧生物膜在不锈钢电极表面的附着与腐 蚀行为研究[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所, 2011. LIU Bin. Microbiologically influenced adhesion and corrosion of 316L stainless steel by marine microorganism[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, 2011.
- [19] STAROSVETSKY J, STAROSVETSKY D, POKROY B, et al. Electrochemical behavior of stainless steels in media containing iron-oxidizing bacteria (IOB) by corrosion process modeling[J]. Corrosion science, 2008, 50: 540-547.
- [20] 武素茹.海洋厌氧微生物膜对碳钢的腐蚀机理与过程
 [D].青岛:中国海洋大学,2007.
 WU Su-ru. Corrosion mechanism and process of carbon steel influenced by marine anaerobic microorganism[D].
 Qingdao: Ocean University of China, 2007.
- [21] LITTLE B J, Lee J S. Microbiologically influenced corrosion[M]. NewYork: Wiley-InterScience, 2007.
- [22] 顾彩香,于阳,吉桂军,等. 304不锈钢在混合菌种共同 作用下的腐蚀作用[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.
- [23] ROE F L, LEWANDOWSKI Z, FUNK T. Simulating microbiologically influenced corrosion by depositing extracellular biopolymers on mild steel surface[J]. Corrosion, 1996, 52(10): 744-752.