

SRB 对 AZ91 镁合金在两种培养基中 腐蚀行为的影响

Influence of SRB on Corrosion Behaviour of
AZ91 Magnesium Alloy in Two Kinds
of Culture Media

方世杰^{1,2}, 刘耀辉², 乔 健³, 张 伟¹

(1 洛阳理工学院 机电工程系, 河南 洛阳 471023;

2 吉林大学 材料科学与工程学院 汽车材料教育部重点实验室, 长春
130022; 3 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

FANG Shi-jie^{1,2}, LIU Yao-hui², QIAO Jian³, ZHANG Wei¹

(1 Department of Mechanical and Electrical Engineering, Luoyang Institute of Science
and Technology, Luoyang 471023, Henan, China; 2 Key Laboratory of Automobile
Materials of Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering,
Jilin University, Changchun 130022, China; 3 Changchun Institute of Optics, Fine
Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

摘要: 采用浸泡法、扫描电镜(SEM)和 X 射线能谱仪(EDS)研究了硫酸盐还原菌(SRB)在两种培养基中,对 AZ91 镁合金腐蚀行为的影响及其腐蚀机理。结果表明:在培养温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下,SRB 可以在 AZ91 表面附着、生长并形成生物膜,生物膜的存在抑制了 AZ91 的腐蚀。AZ91 在含硫酸亚铁铵和维生素 C 的培养基中所形成的生物膜,其结构疏松,对基体的保护作用较弱。同时硫酸亚铁铵中的 Fe^{2+} 明显促进了 SRB 的新陈代谢,但是会在镁合金表面形成 FeS 沉淀,显著加速 AZ91 的腐蚀。

关键词: AZ91 镁合金;硫酸盐还原菌;生物膜;腐蚀;培养基

中图分类号: TB172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)09-0056-06

Abstract: Soaking method, SEM and EDS analyses were applied to evaluate the influence and mechanism of sulfate-reducing bacteria (SRB) for the corrosion of AZ91 magnesium alloy in two kinds of culture media. The results show that, SRB can adhere and grow on the surface of AZ91, and then form a biofilm. The biofilm inhibits the corrosion of AZ91 at $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. The biofilm formed in the culture medium with $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ is loose, and plays a weak protective role for the matrix. Furthermore, Fe^{2+} ions in $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ improve the metabolism of SRB significantly, however, they can form the deposition of FeS , which accelerates the corrosion of AZ91.

Key words: AZ91 magnesium alloy; SRB; biofilm; corrosion; culture medium

AZ91 镁合金是目前工业中应用最为广泛的镁合金材料,占镁合金件总用量的 90% 左右^[1]。与其他金属材料相比,AZ91 的耐腐蚀性能较差,需要经过表面耐腐蚀处理后才能正常使用。即使这样,零件表面的保护层也往往容易受到磕、碰、划等机械损伤,使基体直接暴露于腐蚀环境中;同时在镁合金件的实际使用过程中也发现,腐蚀主要发生在基体上,因此对于 AZ91 镁合金基体的腐蚀研究具有重要意义。长期以来,金属的微生物腐蚀主要集中于核能、发电、石油及

海洋工业等领域,微生物腐蚀研究也仅限于碳钢、不锈钢、铜、镍等金属或合金上^[2-4]。但随着镁合金在航空航天、汽车工业中的大量应用,微生物对镁合金的腐蚀影响已经开始引起人们的关注^[5]。在诸多微生物当中,硫酸盐还原菌(Sulfate-Reducing Bacteria, SRB)是目前被公认的对金属腐蚀危害最大,也是研究最为广泛的微生物物种之一^[6]。已有文献研究表明,硫酸盐还原菌能够引起 ZM-5 铸造镁合金的腐蚀^[5]。

本实验以 AZ91 镁合金为研究材料,以 SRB 单一

菌种为实验微生物,在两种培养基溶液中,使用挂片浸泡法,并通过扫描电镜、能谱分析及腐蚀失重等综合手段研究了 SRB 对 AZ91 腐蚀行为的影响,并对其腐蚀机理进行了探讨。

1 实验

1.1 菌种来源

实验菌种为 SRB,取自中科院金属研究所。菌种经多次分离、纯化,并选择生物活性较高的 SRB 纯培养作为实验菌种。

1.2 实验材料

实验材料为 AZ91 镁合金。挂片尺寸 $20\text{mm} \times 15\text{mm} \times 2\text{mm}$,使用 200,400,600,800# SiC 水砂纸逐级打磨到 800#,实验前将挂片放入洁净工作台中用紫外线灭菌 20min。

1.3 培养基准备、培养条件和实验方法

实验采用两种成分的培养基溶液,溶液 I: API 培养基+0.3g/L 硫酸亚铁铵+0.1g/L 维生素 C;溶液 II: API 培养基。API 培养基为美国石油协会(American Petroleum Institute, API)推荐的标准培养基^[7],具体成分如下:0.5g/L Na_2SO_4 ,1.0g/L NH_4Cl ,0.1g/L CaCl_2 ,0.5g/L $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,2.0g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,3.5g/L $\text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$,1.0g/L 酵母浸粉。溶液 pH 值均调节为 7.20, $(121 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下蒸汽灭菌 20min。含菌溶液的初始菌量浓度为 6.50×10^3 个/mL,将试样放入溶液中,在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下连续浸泡 14d。对比实验使用无菌溶液,放入试样,密封后与含菌溶液一起培养。为了表述方便,在溶液号后加“-0”表示无菌溶液,加“-1”表示含菌溶液,具体的溶液编号及成分如表 1 所示,表中的“+”表示含有,“-”表示不含有。

表 1 实验溶液的成分

Table 1 Composition of experimental solution

Solution sample	Composition of experimental solution			
	API culture	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.3g/L	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0.1g/L	SRB
I-0	+	+	+	-
I-1	+	+	+	+
II-0	+	-	-	-
II-1	+	-	-	+

1.4 菌量和腐蚀速率测量

溶液菌量计数使用 XB-K-25 型血球计数板测量。腐蚀挂片总数为 12 片,分为 4 组,每组 3 片,腐蚀速率

取 3 个挂片的平均值。腐蚀失重使用 0.0001g 电子天平,在 $1\% \text{AgNO}_3 + 15\% \text{CrO}_3$ 溶液中煮沸 15min 以去除腐蚀产物,清洗、干燥后,用失重法计算平均腐蚀速率,计算公式如下:

$$v = 8.76 \times \frac{w - w_0}{At\rho} \quad (1)$$

式中: v 表示试样平均腐蚀速率,mm/a; w 为试样起始质量,g; w_0 为去除腐蚀产物后试样质量,g; t 为实验时间,h; A 为试样面积, m^2 ; ρ 为金属密度, g/cm^3 。

2 结果与讨论

溶液 I 中的硫酸亚铁铵和维生素 C 是 API 培养基中普遍采用的添加成分。前者提供的 Fe^{2+} 能与 SRB 的代谢物 S^{2-} 反应生成黑色的 FeS ,作为判断细菌活性和 H_2S 生成的重要依据^[8]。同时 Fe^{2+} 也是 SRB 细胞中多种酶的活性基成分,与维生素 C 一样,均能够刺激 SRB 的生长和繁殖。

2.1 平均腐蚀速率

AZ91 在 4 种溶液中连续浸泡 14d 的平均腐蚀速率见表 2。AZ91 在溶液 I 中的腐蚀速率均高于溶液 II,前者的腐蚀速率是后者的 15~18 倍;在含菌溶液中的腐蚀速率均低于相应的无菌溶液;将腐蚀速率按从大到小排列: $v_{\text{I-0}} > v_{\text{I-1}} > v_{\text{II-0}} > v_{\text{II-1}}$ 。这表明,AZ91 在含菌溶液中的腐蚀敏感性均低于相应的无菌溶液。由于维生素 C 促进细菌生长,但不会直接腐蚀金属;而硫酸亚铁铵中少量的 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 能为细菌生长提供少量营养,但不具有大幅提高合金腐蚀速率的作用,因此硫酸亚铁铵中的 Fe^{2+} 是造成 AZ91 腐蚀速率大幅提高的原因。

表 2 AZ91 分别在 4 种溶液中连续浸泡 14d 后的平均腐蚀速率

Table 2 Average corrosion rates of AZ91 immersed in the four solutions for 14d, respectively

Sample	Average corrosion rate/ $(\text{mm} \cdot \text{a}^{-1})$
I-0	3.979
I-1	2.914
II-0	0.221
II-1	0.187

2.2 腐蚀形貌特征

浸泡 14d 后,4 种挂片去除腐蚀产物后的表面形貌见图 1。试样 I-0 表面形成大面积、网络状连续分布的溃疡状腐蚀;试样 I-1 表面也形成较大面积的溃疡状腐蚀,但腐蚀区分布不连续;试样 II-0 和 II-1 表面仅在局部区域出现点蚀坑,点蚀坑数量较少。

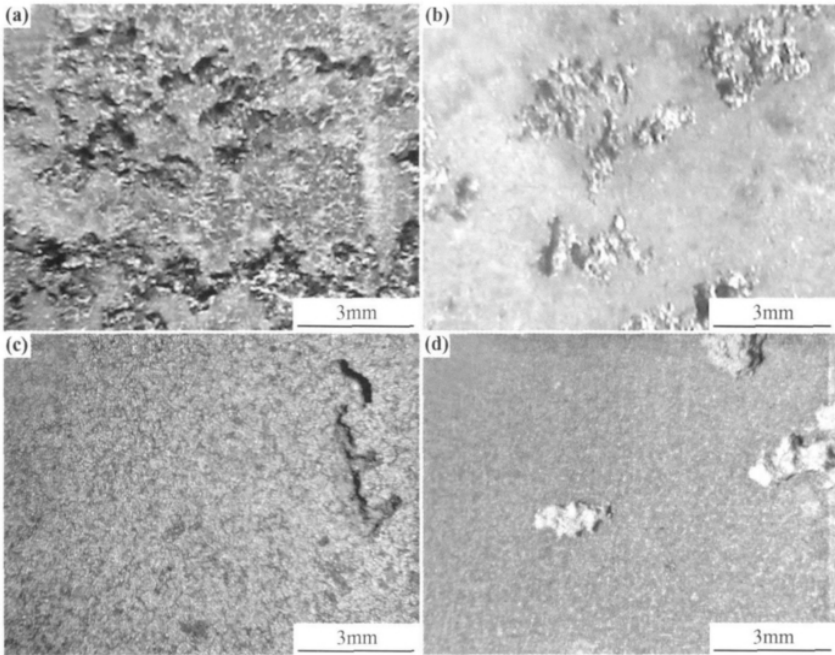


图 1 浸泡 14d 后, 试样 I-0 (a), I-1 (b), II-0 (c) 和 II-1 (d) 去除腐蚀产物后的表面形貌
Fig. 1 Surface morphologies of sample I-0 (a), I-1 (b), II-0 (c) and II-1 (d) via removal of corrosion products after 14d immersion

2.3 腐蚀形貌特征

浸泡 14d 后, 试样 I-1 表面及溶液中均覆盖黑色沉淀物; 试样 II-1 表面及溶液中只形成乳黄色沉积物, 两种含菌溶液均有刺鼻的 H_2S 产生。无菌试样 I-0 和

II-0 表面无黑色沉淀, 溶液也无 H_2S 气体产生。

图 2 和图 3 分别给出了 4 种试样表面的腐蚀产物形貌及 XRD 分析。由 XRD 分析可知, 无菌试样 I-0 和 II-0 表面的腐蚀产物成分相同, 由 $NH_4MgPO_4 \cdot$

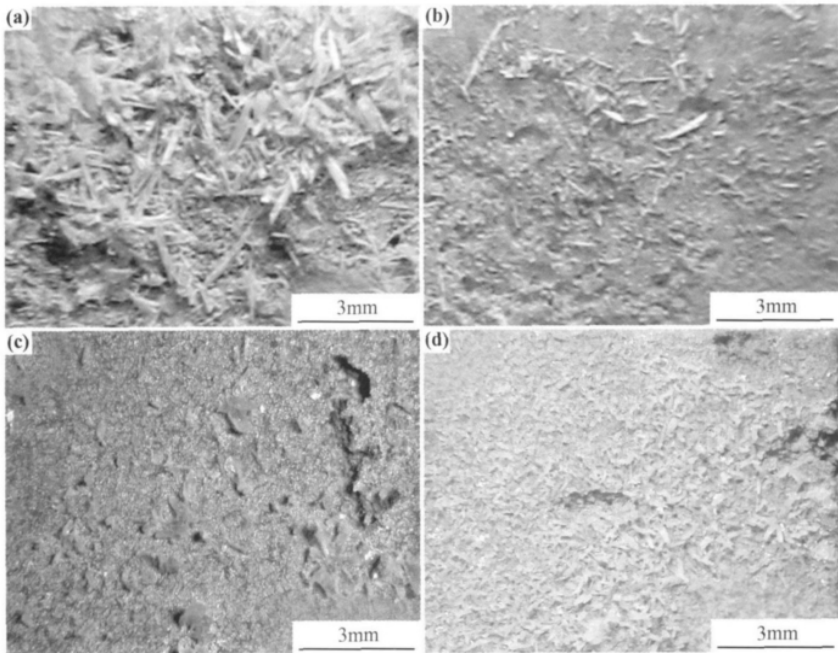


图 2 浸泡 14d 后, 试样 I-0 (a), I-1 (b), II-0 (c) 和 II-1 (d) 的表面腐蚀产物形貌
Fig. 2 Surface morphologies of corrosion products of sample I-0 (a), I-1 (b), II-0 (c) and II-1 (d) after 14d immersion

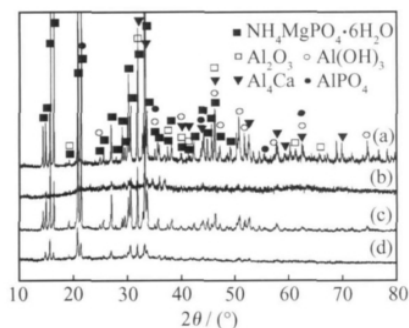


图3 浸泡14d后,试样I-0 (a),I-1 (b),II-0 (c)和II-1 (d)的表面腐蚀产物XRD分析

Fig. 3 XRD analyses of corrosion products on sample I-0 (a), I-1 (b), II-0 (c) and II-1 (d) surface after 14d immersion

$6\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_4Ca 和 AlPO_4 构成。从衍射峰强度判断, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主要腐蚀产物。其他腐蚀产物皆为含 Al 化合物, Al 来自于金属阳极的溶解, 由于 AZ91 中的 Al 含量较低, 且 Al 相对于 Mg 较耐腐蚀, 因此所形成的含 Al 化合物的含量较低。挂片 I-1 和 II-1 只能检测到微弱的 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 峰, 表明腐蚀产物含量较少, 其他腐蚀产物从 XRD 图谱已不能识别, 需要结合 EDS 进行进一步分析。4 种试样表面均形成 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀产物膜, 但是腐蚀产物的形态和分布具有明显差异。试样 I-0 表面腐蚀产物为粗大的竹叶状晶体, 长度约为 2~3mm, 膜结构疏松; 试样 I-1 的腐蚀产物为细小的针

状晶, 长度约为 0.5~1mm, 数量较少; 试样 II-0 的腐蚀产物为短粗的柱状晶, 长度约为 1mm, 膜结构疏松; 试样 II-1 表面腐蚀产物为细密的短针状晶体, 长度约为 0.5mm, 膜结构致密。

2.4 腐蚀表面 SEM 形貌及 EDS 能谱分析

图 4 和图 5 分别给出了腐蚀 14d 后, 4 种试样表面的微观形貌和能谱分析。挂片 I-0 表面含有元素 C, O, Mg, Al, P, Ca, Fe 和 Zn, 与 XRD 分析结果对比, EDS 进一步检测到了 Fe 和 Zn。试样 I-1 表面除了检测到上述元素外, 还检测到 S。试样 II-0 表面含有元素 C, O, Mg, Al, P, Ca, Cl 和 K; 试样 II-1 表面没有检测到 Cl, 其他成分与试样 II-0 相同。

Iverson^[9]认为, EDS 同时检测到 Fe 和 S 时, 应有 FeS 生成。目前关于 SRB 影响下的低碳钢腐蚀理论之一, 就是 FeS 作为大阴极与钢构成电偶腐蚀, 促进碳钢的溶解^[8]。从合金在海水中的电偶序可知, 镁合金的非平衡电位约为 -1.20V, 碳钢约为 -0.40V, 前者远远小于后者, 表明镁合金的电偶腐蚀倾向大于碳钢。因此挂片 I-1 上的 FeS 沉积物会与镁合金构成电偶腐蚀, FeS 作为阴极促进了阳极的溶解。

挂片 I-0 表面检测到 Fe 和 Zn, 但是目前 Fe 和 Zn 在无菌溶液中以何种形式存在, 如何对基体腐蚀产生作用尚不清楚, 还有待于进一步的研究。

试样 II-0 表面检测到 Cl, 表明有 Cl^- 的吸附和聚集。 Cl^- 半径极小, 有强穿透性和高的活性, 是强侵蚀

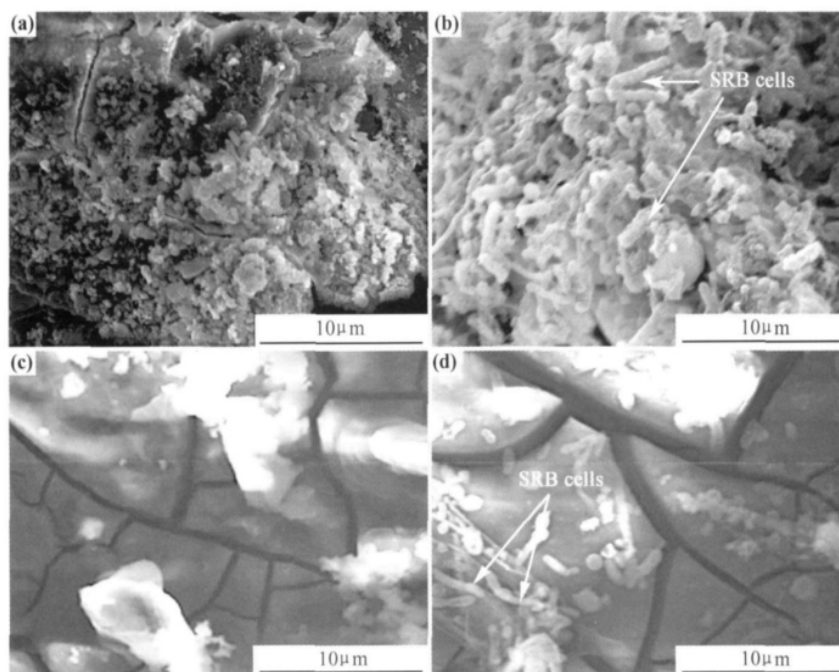


图4 浸泡14d后,试样I-0 (a),I-1 (b),II-0 (c)和II-1 (d)表面的SEM形貌

Fig. 4 SEM micrographs of sample I-0 (a), I-1 (b), II-0 (c) and II-1 (d) after 14d immersion

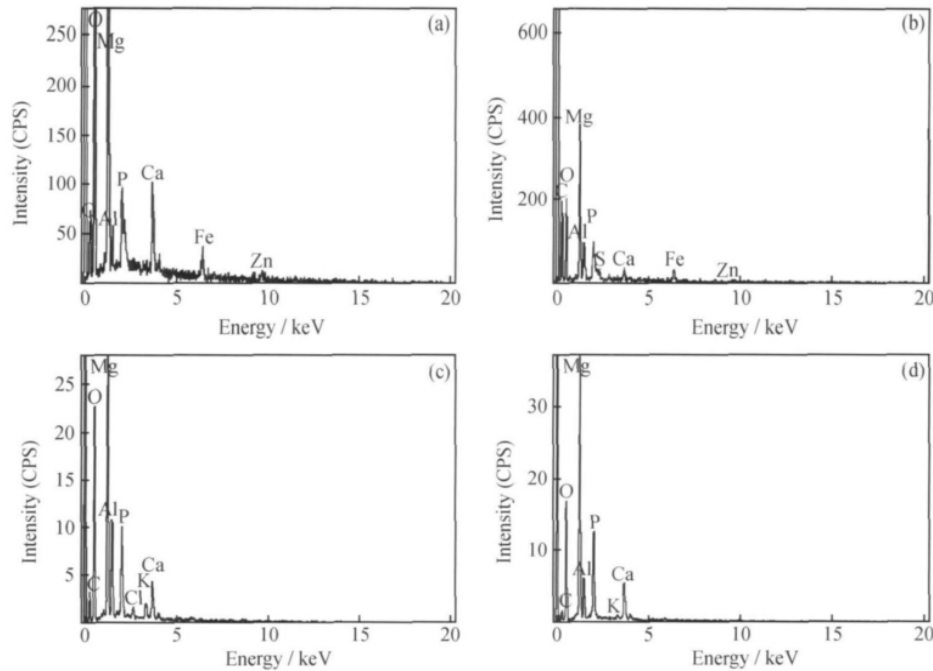


图 5 浸泡 14d 后, 试样 I-0 (a), I-1 (b), II-0 (c) 和 II-1 (d) 表面的 EDS 能谱分析

Fig. 5 EDS analyses of sample I-0 (a), I-1 (b), II-0 (c) and II-1 (d) after 14d immersion

性离子。 Cl^- 对镁合金的腐蚀作用有两个方面: 一是 Cl^- 在保护膜的缺陷中聚集, 使膜溶解而引起基体的点蚀; 另一方面 Cl^- 可以直接参与阳极的溶解过程, 它在参与阳极溶解的过程中有如下规律^[10]:

$$i_a = k \cdot [\text{Cl}^-] \cdot \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \cdot \eta_a\right) \quad (2)$$

式中: i_a 为阳极电流密度; k 为波尔兹曼常数; $[\text{Cl}^-]$ 为氯离子浓度; β 为阳极反应的传递系数; n 为反应电子数; F 为法拉第常数; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度; η_a 为阳极的超电势。 Cl^- 对阳极溶解具有活化作用, 随 Cl^- 浓度增加, 阳极溶解电流密度增加。但是 Mitrovic-Scepanovic^[11] 的研究表明, 当 Cl^- 浓度达到 $0.002 \sim 0.02 \text{ mol/L}$ 时才能使镁合金活化, 引发点蚀。本实验的 Cl^- 离子的浓度约为 0.0121 mol/L , 在此临界浓度范围中, 因此 Cl^- 能够诱发挂片 II-0 的点蚀。

试样 II-1 表面没有检测到 Cl^- , 由于 SRB 会吸收部分 Cl^- 来调节细胞中水的渗透压, 以维持细菌正常的代谢, 因此降低了 Cl^- 的浓度, 影响了 Cl^- 向金属表面的富集。但是溶液中含有 H_2S , Garner 等人^[12] 认为 SRB 产生的 H_2S 是点蚀活化剂, 促进金属点蚀。密闭容器中, SRB 产生的 H_2S 有 1/3 以氢硫酸, 2/3 以 HS^- 形式存在, 溶液中的 H_2S 在空气/水界面处保持动态平衡^[13]。Salvarezza 等人^[14] 的研究表明硫化物加入到含 Cl^- 溶液中, 碳钢的耐蚀性下降, 硫化物对金属的活化由 HS^- 引起。从耐腐蚀性上讲, AZ91 远低于

碳钢, 因此试样 II-1 的点蚀是由 HS^- 的活化作用或由 HS^- 与 Cl^- 的共同作用引起的。

由 SEM 形貌可知, 试样 I-1 和 II-1 表面出现典型的杆状 SRB 细胞, 表明 SRB 可以在 AZ91 表面附着并形成生物膜, 生物膜由 SRB 细胞、胞外高聚物和腐蚀产物组成。试样 I-1 生物膜中的细菌数量较多, 分布较密; 试样 II-1 膜中细菌数量明显较少, 分布稀疏。这种差异来自于溶液成分的不同, 由于溶液 I-1 中含有硫酸亚铁铵和维生素 C, 两者刺激了 SRB 的生长和繁殖。而溶液 II-1 中由于缺少这两种成分, 细菌生长、代谢相对迟缓, 因此生物膜中细菌数量较少。结合腐蚀速率测量可知, 生物膜的存在延缓了金属的腐蚀。这是因为生物膜具有吸收或阻挡溶液中侵蚀性离子 (Fe^{2+} 和 Cl^-) 向合金表面的扩散和吸附, 因此延缓了基体的腐蚀。

2.5 菌量和溶液 pH

表 3 给出了浸泡 14d 后, 生物膜和溶液菌量、腐蚀前后溶液的 pH 值。试样 II-1 生物膜及溶液菌量均大于试样 I-1 的相应菌量, 然而 SEM 观察却显示试样 II-1 生物膜中的 SRB 细胞数量明显高于试样 I-1。这是因为溶液 I-1 中含有的硫酸亚铁铵和维生素 C 促进了细菌的生长和繁殖, SRB 在对数生长期大量繁殖, 菌量的剧增大量消耗了溶液中的营养物质, 同时产生大量细菌代谢产物 H_2S ; 进入生长衰退期后, 有毒物质 H_2S 的不断积累抑制了细菌的生长, 同时由于营养匮

乏使得生物膜中活菌数量大幅减少。而在溶液 II-1 中不含硫酸亚铁铵和维生素 C, 细菌生长相对迟缓, 处于生长对数期时细菌增长量也相对较小, 所以营养消耗和 H_2S 产量也较少, 从而使得生物膜中活菌数量反而较多。由于 SRB 的大量繁殖加剧了溶液 I-1 中的 N

和 P 消耗, 从而显著抑制 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的生成; 而在溶液 II-1 中, 由于 N 和 P 的供应充足, 同时生物膜中的细菌不断消耗金属表面的营养, 使得 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶粒不容易长大, 形成较为细小致密的腐蚀产物。

表 3 浸泡 14d 后试样表面生物膜和溶液中的菌量以及溶液的 pH 值

Table 3 SRB cells number in biofilm and SRB medium, and pH values of solutions after 14d immersion

Sample	I-0	I-1	II-0	II-1
Cells number in solution/(cells · mL ⁻¹)	—	7.52×10^7	—	1.45×10^8
Cells number in biofilm/(cells · cm ⁻²)	—	6.53×10^7	—	1.05×10^8
Initial pH value in solution	7.20	7.20	7.20	7.20
pH value in solution after 14d immersion	8.89	9.06	7.85	8.19

pH 值测量显示, 浸泡 14d 后 4 种溶液的 pH 值差别不大, 在 7.85~9.06 之间, 呈弱碱性。这表明金属腐蚀程度的差异并不是由于溶液 pH 值的变化引起的。但不同介质 pH 值改变的机理却不同。无菌溶液 pH 值的升高来自于阴极区的析氢反应, 析氢反应要消耗溶液中的 H^+ , 从而使 pH 值增加。同为无菌溶液, 溶液 I-0 的 pH 值要高于溶液 II-0, 尽管目前尚不知道无菌溶液中加入 Fe^{2+} 是如何加剧试样 I-0 腐蚀的, 但是这种阳极溶解速率的增加, 会导致阴极析氢反应速率增加, 阴极反应消耗的 H^+ 更多, 所以溶液的 pH 更大。含菌溶液的情况相对复杂, 由于细菌的存在会产生复杂的化学反应, 这些化学反应都有可能影响溶液的 pH 值。根据实验现象和实验结果可以推测含菌介质 pH 升高的原因可能分为以下两个过程: (1) 在浸泡初期, 细菌数量较少, 金属表面的阴极反应仍以析氢反应为主。(2) 随着 SRB 数量和活性的增加, 细菌将 SO_4^{2-} 还原成 S^{2-} , 随后 S^{2-} 同溶液中的 H^+ 结合生成 H_2S 气体释放。 H_2S 气体的释放使得溶液的 pH 值进一步升高。将含菌溶液的 pH 值与相应的无菌溶液相比较可知, 前者的 pH 值均大于相应的后者的 pH 值, 原因很可能是 H_2S 的释放引起 pH 值的进一步增大。溶液 I-1 的 pH 值大于溶液 II-1, 这是由于金属表面产生了 FeS 沉淀, 成为电偶腐蚀的阴极, 促进了镁阳极的溶解并且加剧阴极的析氢反应, 使得溶液的 pH 值增大; 同时 Fe^{2+} 能够提高 SRB 细胞活性, 使得细胞代谢物 H_2S 产量增加, 溶液中的 H^+ 浓度进一步下降, 最终导致溶液 I-1 的 pH 值大于溶液 II-1。

综上所述, 培养基中的 Fe^{2+} , Cl^- 和 HS^- 等侵蚀性离子, 是引起镁合金腐蚀敏感性增加的主要原因。生物膜的形成会对基体产生双重作用: 一方面是 SRB 产生的 HS^- 对基体的腐蚀作用; 另一方面是生物膜对侵蚀性离子的吸收和阻挡作用, 即对基体的保护作用。

由于溶液的腐蚀性大于生物膜的腐蚀性, 使得生物膜对基体的腐蚀作用被掩盖, 而对基体的保护作用显现出来。在这些侵蚀性离子中, Fe^{2+} 的侵蚀作用最强, SRB 的存在对溶液中的 Fe^{2+} 产生如下影响: (1) 部分 Fe^{2+} 作为营养源被 SRB 细胞吸收利用; (2) Fe^{2+} 与 H_2S 反应生成 FeS 沉淀沉积到瓶底; (3) 生物膜胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substance, EPS) 中的阴极官能团能和 Fe^{2+} 结合生成络合物, 阻挡了 Fe^{2+} 向金属表面的吸附, 因此 SRB 的存在抑制了 AZ91 的腐蚀。

3 结论

(1) SRB 可以在 AZ91 表面附着、生长并形成生物膜, 生物膜的存在抑制了 AZ91 的腐蚀。

(2) AZ91 在含硫酸亚铁铵和抗坏血酸的 API 培养基中所形成的生物膜, SRB 数量较多, 分布均匀, 腐蚀产物较少, 膜结构疏松, 对基体的保护作用较弱; 在 API 培养基中形成的生物膜, 其 SRB 数量较少, 细胞分布不均匀, 但腐蚀产物较多且膜结构致密, 对基体具有较好的保护作用。

(3) 溶液中硫酸亚铁铵中的 Fe^{2+} 明显促进了 SRB 的新陈代谢, 但是会在镁合金表面形成 FeS 沉淀, 显著促进 AZ91 的腐蚀。

参考文献

- [1] SONG G, ATRENS A, WU X, et al. Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride[J]. Corrosion Science, 1998, 40(10): 1769—1791.
- [2] CHONGDAR S, GUNASEKARAN G, KUMAR P. Corrosion inhibition of mild steel by aerobic biofilm[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(24): 4655—4665.

(下转第 67 页)

添加不仅可提高钢的耐全面腐蚀性能,而且还可提高钢的耐点蚀性能。

(2)在宏观阴极区,含 Cu 低合金钢和普通碳钢的主要组成相同,但 Cu 的添加促进 α -FeOOH 的形成,从而提高宏观阴极区的锈层对基体的保护能力。

(3)Cu 在蚀坑内可形成难溶盐,对锈层中的孔洞和裂纹有修复作用,并提高蚀坑内的电位,从而提高钢的耐点蚀性能。

参考文献

- [1] 黄建中,左禹. 材料的耐蚀性和腐蚀数据[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 93—104.
- [2] 松岛岩. 低合金钢耐蚀钢—开发、发展及研究[M]. 靳裕康,译. 北京:冶金工业出版社,2004. 100—132.
- [3] 张恒,陈学群,常万顺. 冶金因素对钢点蚀扩展的影响[J]. 北京科技大学学报,2008,30(10):1133—1135.
- [4] 王建民,陈学群,常万顺,等. 冶金因素对低合金钢点蚀扩展的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报,2006,38(11):1143—1149.
- [5] 黄桂桥. Cr 对钢耐海水腐蚀性的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2002,12(2):86—89.
- [6] 崔秀岭,王相润,马巾华,等. 飞溅区 15MnMoVN 锈层的研究[J]. 钢铁研究学报,2006,4(7):43—49.
- [7] MELCHERS, ROBERT E. Effect of small compositional changes on marine immersion corrosion of low alloy steels [J]. Corrosion Science, 2004,46(7):1669—1691.
- [8] CHOI YOON-SEOK, SHIM JAE-JOO, KIM JUNG-GU. Corrosion behavior of low alloy steels containing Cr, Co and W in synthetic potable water[J]. Materials Science & Engineer, 2004, A385(1):148—156.
- [9] REFFASS M, SABOT R, SAVALL C, et al. Localised corrosion of carbon steel in $\text{NaHCO}_3/\text{NaCl}$ electrolytes: role of Fe(II)-containing compounds[J]. Corrosion Science, 2006, 48(3): 709—726.
- [10] FITZGERALD K P, NAIRN J, SKENNERTON G, et al. Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper[J]. Corrosion Science, 2006,48(9):2480—2509.
- [11] OCAMPO C L M, MATTOS O R, MARGARIT-MATTOS I C P, et al. Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment [J]. Hyperfine Interact, 2006,167(1): 739—746.
- [12] 曹国良,常万顺,李国明,等. 脱氧对碳钢耐点蚀性能的影响[J]. 材料工程,2009,(11):27—30.
- [13] DILLMANN P, BALASUBRAMANIAM R, BERANGER G. Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses [J]. Corrosion Science, 2002, 44(10): 2231—2242.
- [14] 同泽深,史万学,林春荣. 1979 年腐蚀与防护学术报告会议论文集[C]. 北京:科学出版社,1982.
- [15] 杨熙珍,杨武. 金属腐蚀电化学热力学电位-pH 图及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,1991. 105—106.
- [16] 马巾华,崔秀岭. 低合金钢在海水局部腐蚀锈层结构的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1981,1(1):19—24.
- [3] RAO T S, KNAIR K V. Microbiologically influenced stress corrosion cracking failure of admiralty brass condenser tube in a nuclear power plant cooled by freshwater[J]. Corrosion Science, 1998, 40(11): 1821—1836.
- [4] WAGNER P, LITTLE B. Impact of alloying on microbiologically influenced corrosion—a review[J]. Materials Performance, 1993, 32(9): 65—68.
- [5] 朱绒霞,李亚会. 航空发动机滑油系统镁合金微生物腐蚀与防护[J]. 轻金属,2004,(12): 35—36.
- [6] MIRANDA E, BETHENCOURT M, BOTANA F J, et al. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator[J]. Corrosion Science, 2005, 48(9): 2417—2431.
- [7] BOOTH G H, EFORD L, WAKERLY D S. Microbiological battery induced by sulfate-reducing bacteria[J]. British Corrosion Journal, 1988, 23(3):242—245.
- [8] ANGELL P, URBANIC K. Sulphate-reducing bacterial activity as a parameter to predict localized corrosion of stainless alloys[J]. Corrosion Science, 2000, 42(5): 897—912.
- [9] IVERSON W P. Research on the mechanisms of anaerobic corrosion[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2001, 47(2): 63—70.
- [10] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京:科学出版社,1978.
- [11] MITROVIC-SCEPANOVIC V, BRIGHAM R J. Localized corrosion initiation on magnesium alloy [J]. Corrosion, 1992, 48(9): 780—784.
- [12] GARNER A, NEWMAN R C. Thiosulfate pitting of stainless steels[A]. Corrosion 91[R]. Houston, TX: NACE International, 1991. 186.
- [13] GIBSON G R. Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria[J]. Journal of Applied Bacteriology, 1990, 69(6): 769—797.
- [14] SALVAREZZA R C, VIDELLA H A. Passivity breakdown of mild steel in sea water in the presence of sulfate reducing bacteria [J]. Corrosion, 1980, 36(10): 550—554.

基金项目:吉林省科技发展重点项目(20040315);河南省教育厅自然科学研究计划项目(2010B430019)

收稿日期:2010-01-20;修订日期:2011-07-08

作者简介:方世杰(1973—),男,工学博士,副教授,主要从事金属的腐蚀与防护研究,联系地址:河南省洛阳市洛阳理工学院王城校区机电工程系(471023),E-mail:fangshijie8827@163.com