

专题——微生物腐蚀与防护

海洋用金属材料的微生物腐蚀研究进展

刘丹, 杨纯田, 周恩泽, 杨洪英, 李中, 徐大可, 王福会

(东北大学, 沈阳 110819)

摘 要: 虽然海洋环境下所使用的金属材料的机械性能和耐蚀性能都较好, 但近年来关于海洋工程材料腐蚀失效的报道却越来越多。以海洋环境下金属材料的腐蚀为背景, 重点介绍了近年来逐渐引起人们重视的金属材料微生物腐蚀的研究进展。一些经典的腐蚀理论虽然能够解释一些微生物腐蚀现象, 但是目前微生物腐蚀逐渐成为很多工业环境下普遍存在的严重问题, 这些机理的片面性也就逐渐暴露出来。随着研究的深入, 人们对微生物腐蚀机理的认识更加全面、深入。研究者逐步提出了基于生物能量学和生物电化学的微生物腐蚀理论, 该理论引入了微生物胞外电子传递过程, 解释了微生物为什么和如何腐蚀金属材料, 并获得了学术界的普遍认可。为了解决传统抗微生物腐蚀方法的诸多不足, 开发新型抗菌材料、研发环保型杀菌剂和杀菌剂增效剂将会为微生物腐蚀防治提供新思路。

关键词: 海洋用金属材料; 微生物腐蚀; 生物被膜; 微生物腐蚀机理; 抗菌材料; D-氨基酸

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0166-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.018

Progress in Microbiologically Influenced Corrosion of Metallic Materials in Marine Environment

LIU Dan, YANG Chun-tian, ZHOU En-ze, YANG Hong-ying, LI Zhong, XU Da-ke, WANG Fu-hui

(Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: Although the metallic materials used in marine environment have good mechanical properties and corrosion resistance, there are more and more reports on corrosion failure of marine engineering materials in recent years. The work aims to introduce the research progress of microbiologically influenced corrosion (MIC) of metallic materials in the marine environment, which has attracted greater attention in recent years based on the corrosion of metallic materials in marine environment. Although the classical corrosion theories can explain some of the MIC phenomena, limitations of these mechanisms are exposed when MIC is becoming a serious concern in real industrial applications. With the progress of research, people have a more comprehensive and in-depth understanding on mechanism of MIC. Researchers have proposed the MIC theory based on bioenergetics and bioelectrochemistry. This theory introduces the extracellular electron transfer (EET), and explains why and how the microorganism corrodes the metallic materials and has been widely accepted by academic circles. In order to resolve the shortcomings of traditional anti-MIC methods, the development of novel antibacterial materials, and environment-friendly bacteri-

收稿日期: 2019-02-16; 修订日期: 2019-03-25

Received: 2019-02-16; Revised: 2019-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1660118, 51871050)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (U1660118, 51871050)

作者简介: 刘丹 (1988—), 男, 博士研究生, 研究方向为金属材料的微生物腐蚀。

Biography: LIU Dan (1988—), Male, Ph. D. student, Research focus: microbiologically influenced corrosion of metallic materials.

通讯作者: 杨洪英 (1960—), 女, 博士, 教授, 研究方向为生物冶金技术。邮箱: yanghy@mail.neu.edu.cn

Corresponding author: YANG Hong-ying (1960—), Female, Ph. D., Professor, Research focus: bioleaching, bioleaching of noble metal. E-mail: yanghy@mail.neu.edu.cn

cides and biocide enhancers might provide new prospects for the prevention and control of MIC.

KEY WORDS: metallic material; microbial corrosion; biofilm; corrosion mechanism; antibacterial material; D-Amino acids

海洋油气产业、海洋旅游产业、现代海洋渔业、海洋交通运输业是目前海洋经济的四大支柱产业,其中海洋油气是全球最大的海洋产业。随着人类需求的扩大和科技的进步,人们对海洋资源的探索和发现不断深入。同时,用于海洋资源探索、生产以及水上和水下作业的设备和材料也得到迅速发展,例如,海洋油气产业的发展伴随着大量的海上平台、管线、轮船、水下储存和岸上设备等的建造。由于这些设备都是在海洋这个特殊环境中发挥作用,因此材料的可靠性自然就成了关键所在^[1]。海洋环境复杂多变,条件苛刻,会对海洋工程金属材料产生不同程度的腐蚀,进而导致材料失效,对国民经济造成不可估量的损失。全球每年因海洋腐蚀造成的经济损失达数千亿美元,其中 20% 的腐蚀由微生物活动所引起。据报道,海上采油平台、采矿平台、油田气设备、海底管线以及码头等,都受到微生物不同程度的腐蚀^[2-4]。海洋环境下金属材料的微生物腐蚀所造成的影响不容忽视,它会严重影响海洋设备的使用寿命,造成结构损坏、管道泄漏、环境污染,甚至危及生命安全。

1 海洋用金属材料与微生物腐蚀

海洋用金属材料大致包括铜及铜合金^[5]、铝及铝合金^[6-7]、钢铁材料(包括碳钢、低合金钢、不锈钢等)^[8-9]等。铜及铜合金主要用作海水发电的热交换器^[10]、海水管系及泵和阀等配套管件^[11]、冷却水系统^[12]、海水淡化装置换热管^[13]、海上采油平台支柱外层^[14]等。例如,铜镍合金被广泛应用于海水热交换系统^[15]。铝及铝合金的最大优点是表面易形成钝化膜且质量轻,因此在海上运输业中得到广泛应用。自 20 世纪 70 年代以来,双相不锈钢(Duplex stainless steel, DSS)的应用发展迅猛。双相不锈钢是指在钢中同时含有铁素体和奥氏体,两相比比例为 1:1。双相不锈钢集铁素体和奥氏体的优点于一身,具有韧性和强度高、耐晶间腐蚀性能高、热导率高、膨胀系数小等优点^[16-18]。由于 DSS 所具有的种种特点,它被广泛应用于石油、天然气、造纸、海水淡化和污染控制等行业^[19]。针对条件苛刻的海洋腐蚀环境,其他常用的金属材料有马氏体不锈钢、铁-镍基合金、镍基合金等^[20]。

海洋环境中各种微生物分布广泛,不同工程材料在海洋环境服役的过程中,不可避免地受到微生物腐蚀的影响。近年来,海洋环境下金属材料的微生物腐蚀引起了越来越多的关注。Duan 等人^[21]曾在海洋环境服役的碳钢材料表面的锈层中分离出了脱硫弧菌 *Desulfobacterium autotrophicum*, 并通过电化学测试以及腐

蚀产物分析,确定了该细菌能够导致碳钢的腐蚀。Li 等人^[22]研究了超级奥氏体不锈钢 S32654 的微生物腐蚀行为。在模拟海洋环境下,铜绿假单胞菌 *Pseudomonas aeruginosa* 对 S32654 不锈钢产生了明显的腐蚀。铝是化学活性较高的金属,表面极易生成钝化膜,具有较高的耐蚀性。但据 Guan 等人^[22]报道,铝合金材料也暴露出微生物腐蚀的问题。硫酸盐还原菌(Sulphate-reducing bacteria, SRB)的存在能够显著加速铝腐蚀,材料表面会形成更多更深的点蚀坑。

综上所述,很多性能优良且耐蚀性好的金属材料在海洋环境中都曝露出微生物腐蚀的问题。因此,研究金属材料在海洋环境下的微生物腐蚀行为并揭示其腐蚀机理,对于新型耐腐蚀材料的开发以及金属材料的腐蚀防护具有重要意义。

2 微生物腐蚀与生物被膜

微生物主要通过形成的生物被膜对金属材料造成腐蚀,学术界对此基本已经达成共识。微生物通过在材料表面富集和繁殖形成生物被膜,通常在几小时内就会形成菌落,24 h 内就能形成初期生物被膜。如图 1 所示^[23],生物被膜的生长可分为五个阶段,即条件膜形成阶段、可逆吸附阶段、不可逆吸附阶段、生物被膜形成阶段及部分膜脱落阶段。微生物的生物被膜主要由细菌、真菌以及藻类等微生物自身及其分泌的多聚糖、蛋白质、核酸、代谢产物等所构成^[24-25]。Lagree 等人^[26]采用折射率匹配的方法,结合共聚焦显微镜,原位观察了白色念珠菌 *Candida albicans* 的生物被膜以及生物被膜下的真菌细胞形态,得到了膜下细胞 3D 立体的清晰形态,这对研究真菌影响的金属材料腐蚀具有重要意义^[27]。生物被膜内具有复杂的电化学和生物电化学环境。Rittmann 等人^[28]从污染物处理角度研究了生物被膜下电化学性质,他们通过一系列实验验证了生物被膜可以催化实现物质之间的电

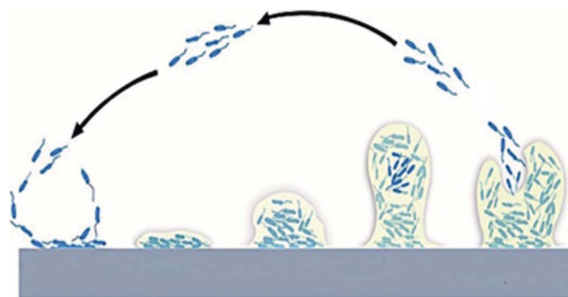


图 1 生物被膜的形成过程
Fig.1 Formation process of biofilm

子传递,例如生物被膜能够以氢气为电子供体,催化还原高氯酸盐等环境污染物。虽然他们的目的是实现生物被膜的高效利用,而非材料的腐蚀防护,但是他们所阐述和遵循的胞外电子传递的观点,与微生物腐蚀理论中胞外电子传递是调控微生物腐蚀的重要因素的观点一致。Lee 等人^[29]研究了生物被膜作为生物阴极时生物被膜下的胞外电子传递速率,认为生物被膜下电位梯度较小,欧姆电导理论能够很好地解释胞外电子传递机制,其电子传递速率主要由生物被膜电导率(K_{bio})和生物被膜厚度(L_f)介导的。

海洋环境下生物被膜通常包含多种微生物,并且这些微生物往往是共生关系^[30]。例如,一些厌氧和好氧菌就可以在厌氧和富氧的界面区域共生生活^[31]。Yuan 等人^[32]采用原子力显微镜观察研究了好氧的铜绿假单胞菌和厌氧的 SRB 在海水环境下对 304 不锈钢的腐蚀情况,结果发现,在两种细菌混合的情况下,在材料表面形成生物被膜的覆盖面积、厚度和不均一性都有所提升,且造成材料表面出现明显点蚀。铁氧化细菌(iron-oxidizing bacteria, IOB)也是一种好氧型细菌,研究发现,IOB 和 SRB 混合环境对 316L 不锈钢造成了更严重的腐蚀^[33]。

总体而言,生物被膜下的环境与膜外环境有很大差异,研究微生物被膜在材料表面的成膜规律、结构特点以及生物被膜和电化学行为之间的关系,对于研究微生物腐蚀机理、发展金属材料在海洋环境中的应用至关重要,也能够为控制和防治微生物腐蚀提供理论依据。

3 微生物腐蚀行为及机理研究

微生物对金属材料的局部腐蚀包括点蚀(Pitting corrosion)、缝隙腐蚀和去合金腐蚀^[34]等几种类型,其中点蚀被认为是对海洋金属材料最具危害性的腐蚀形式^[35]。学术界对点蚀的研究已经持续了几十年,但是关于微生物点蚀模型和点蚀理论报道仍然比较少。

金属材料的微生物腐蚀是一个相当复杂的过程。传统的腐蚀理论认为微生物并未直接参与到金属腐蚀过程中,而是微生物的代谢产物对金属产生腐蚀作用。近年来,随着研究的不断深入,发现微生物对金属的腐蚀作用是微生物直接或间接参与了金属材料的腐蚀过程^[36]。基于之前的研究成果,Gu 等人^[37]提出了生物能量学和生物电化学的微生物腐蚀理论,并且受到学术界的广泛认同。

3.1 传统的微生物腐蚀理论

3.1.1 氧浓差电池腐蚀理论

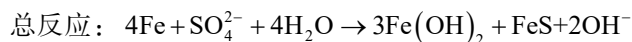
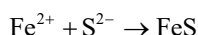
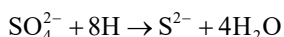
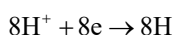
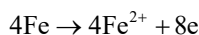
微生物及其代谢产物等在金属表面附着,从而形成厚度和分布不均一的生物被膜,其代谢活动所产生的胞外多聚物(EPS)具有扩散屏障作用,从而阻碍

了环境中的氧向金属材料表面迁移,与此同时,腐蚀产物也会在局部堆积,从而也形成氧浓差电池。微生物的代谢过程和腐蚀产物向外迁移过程也被阻止,导致浓度差异电池的形成。氧浓差电池的形成使材料的局部腐蚀成为可能,并且加速了腐蚀过程^[38]。

3.1.2 代谢产物腐蚀理论

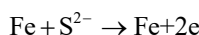
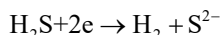
微生物的新陈代谢过程通常会产生一些有机酸或无机酸等酸性腐蚀物质。有机酸的产生通常发生在氧充足的区域,由好氧菌代谢产生,一般为短链脂肪酸。在生物被膜存在的情况下,酸性产物的转移受阻,在金属和生物被膜的界面上对金属产生腐蚀。在无氧环境下,一些厌氧型细菌会代谢产生有机酸或硫化物,从而促使金属材料局部腐蚀加速。目前研究比较热门的厌氧细菌就是 SRB,它广泛存在于海洋环境、地下水、土壤和管道等缺氧环境中,是一类典型金属腐蚀微生物^[39]。关于其腐蚀机理,有学者提出了不同的解释:

1) 阴极去极化。该理论由荷兰学者库尔等人于 20 世纪 30 年代首次提出,其基本反应如下:



该理论认为,金属作为阳极被腐蚀而失去电子,而电子的传递不能像离子一样进入水溶液,必须有电子受体作为电子的最终去向。无氧环境下,水被电解产生质子,而质子就作为电子受体得到电子,形成分子氢,SRB 消耗了该分子氢,并通过细菌分泌的氢化酶降低了整个反应的活化能,从动力学上加速了所谓的阴极去极化反应。细菌获得了还原当量,能够还原环境中的硫酸盐而产生硫化物。该理论对 SRB 的腐蚀过程给出了解释,但是并未明确 SRB 在腐蚀中所起的作用。

2) 代谢产物去极化。Craig 等人^[40]认为,细菌代谢产物的去极化包括 H_2S 和 FeS 去极化。厌氧环境下,阴极产生 H_2S ,从而使腐蚀加快,阳极反应也因 FeS 的生成而加快。反应如下:



3.2 基于生物能量学和生物电化学的微生物腐蚀理论

上述的这些理论虽然在一定程度上解释了 SRB 的微生物腐蚀过程,但是随着研究的不断深入,人们慢慢发现了这些理论的局限性。以 SRB 为例,顾停月^[41]和徐大可^[41]指出,传统的腐蚀机理只能解释某些能分泌氢化酶的 SRB 的腐蚀行为,有很多 SRB 并不能

产生氢化酶,但是仍然会对金属产生腐蚀。因此传统的阴极去极化理论并不能适用于所有 SRB 的腐蚀现象。在对传统的阴极去极化理论提出质疑的同时,他们提出了生物阴极催化硫酸盐还原机理 (Biocatalytic cathodic sulfate reduction, BCSR) [37,42-43], 该理论引入了胞外电子传递 (Extracellular electron transfer, EET) 的概念,从生物电化学和生物能量学角度来解释微生物为什么以及如何造成金属腐蚀。

SRB 作为一种典型的厌氧型细菌,生命活动需从周围环境摄取碳源作为其能量供给[44]。但是贴近金属表面的 SRB 生物被膜由于受到扩散和上层生物被膜消耗碳源的限制,导致其无法有效获得碳源。为了获得维持其生存的能量,底层生物被膜就需要从金属中捕获电子来进行厌氧呼吸,从而还原硫酸根,这一从金属获得电子的过程,导致了严重的微生物腐蚀。Xu 等[45]设计了“饥饿”实验来研究 C1018 碳钢在

Desulfovibrio vulgaris 处于饥饿状态下的腐蚀行为,去除 90%和 99%的碳源后,SRB 对碳钢 C1018 造成了更严重的腐蚀。Jia 等[46]也采用同样的“饥饿”实验方法,对比研究了在不同碳源含量的培养基中 *P. aeruginosa* 对碳钢 C1018 的腐蚀情况,结果发现,去除了 90%碳源后,细菌对样品的腐蚀程度最大。饥饿试验证明了微生物腐蚀金属是为了获得维持自己生存的能量。

微生物如何从金属表面捕获电子? 细菌细胞外的电子传递方式主要分为直接电子传递和间接电子传递[3,41-42,47]。如图 2 所示,直接电子传递包括两种方式:一种是细菌通过细胞膜上的导电蛋白从金属中获取电子;另一种是通过细菌自身与鞭毛类似的导电纳米线进行远距离的电子传递。而间接电子传递是通过细菌自身分泌的可溶性氧化还原分子,即电子载体,进行电子传递。

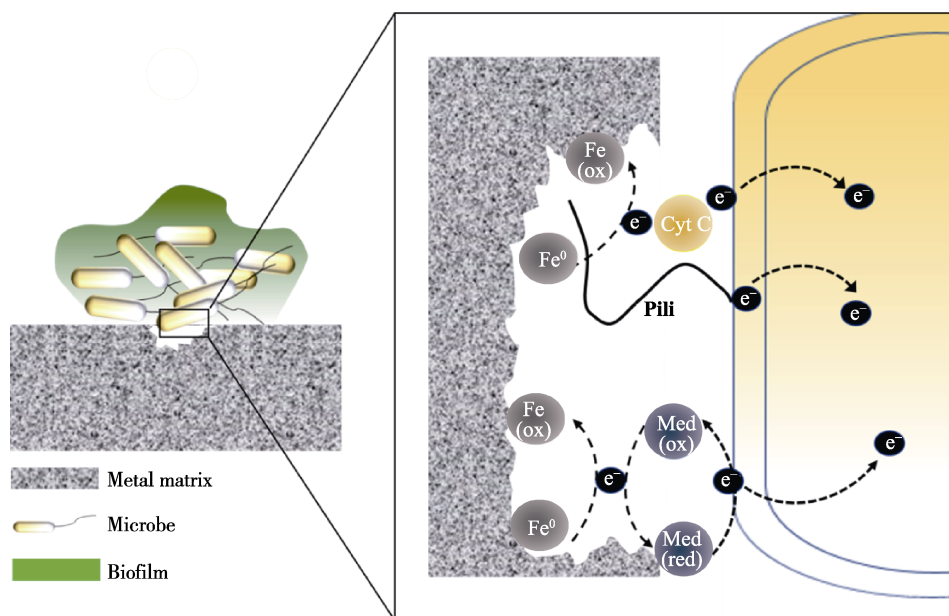


图 2 微生物腐蚀金属的电子传递方式
Fig.2 Electronic transfer pathway of MIC

基于氧化还原导电蛋白分子的直接电子传递 (Direct electron transfer, DET) 是由细胞外膜的氧化还原酶所介导和催化的一种电子传递方式[48]。电子由金属基体传递至金属和细胞外膜的界面,在细胞外膜上的氧化还原酶,如细胞色素 c 氧化酶 (Cytochrome oxidase, CcO), 的催化下还原分子氧[49]。此时氧化还原酶相当于电子通道,使电子由此“通道”进入胞内。Lovley 及 Reguera 等人[50]于 2005 年首次提出了生物导电纳米线 (pili) 的概念。微生物导电纳米线是微生物自身产生的具有导电功能的长丝状物质,可以帮助微生物进行胞外远距离电子传输。在厌氧环境下的能量传输过程中,导电纳米线发挥着至关重要的作用[51]。导电纳米线已经被证实和多种微生物的胞外电子传递有关,但目前只阐明了奥奈达希瓦氏菌 *Shewanella*

oneidensis 和硫还原地杆菌 *Geobacter sulfurreducens*[52]的导电纳米线的导电机理。无论是氧化还原导电蛋白,还是导电纳米线,都从理论上阐明了微生物可以通过直接电子传递的方式从金属中获取电子,金属失去电子发生氧化反应,也就是被腐蚀的过程。众多学者也通过实验证明了微生物可以通过直接方式从金属中获取电子。Enning 等[53]确定了 SRB 以直接电子传递的方式从金属铁矿中夺取电子,腐蚀产生的具有半导体性质的矿壳产物也证实了这一观点。Venzlaff 等[54]探究了纯铁在 SRB 环境下的腐蚀行为,结果证明,附着于金属表面的细菌作为生物阴极,通过相关细胞蛋白从金属获取电子,造成金属腐蚀,并推测该蛋白可能为细胞色素。

间接电子传递 (Mediated electron transfer, MET)

则是以“电子开关”或者电子传递中介体为载体的电子传递方式^[42]。电子传递中介体即电子载体，它是一类具有氧化还原性质的可溶性化合物，其氧化态（Oxidation state of mediation, $\text{Med}_{(\text{ox})}$ ）可以获取电子，将电子释放传递给电子受体后，又恢复至还原态（Reduction state of mediation, $\text{Med}_{(\text{red})}$ ），以此方式进行电子传递。电子载体分为外源性和内源性，外源性电子载体通常是外加到微生物体系，而内源性电子载体是由微生物自身分泌产生的，如黄素、醌类化合物、吩嗪以及黑色素等物质^[55-57]。很多学者已经证实了电子载体通过加速胞外电子的传递，从而加速微生物腐蚀。Zhang 等人^[42]在研究硫酸盐还原菌 *D. vulgaris* 对 304 不锈钢腐蚀的影响时，通过添加外源性电子载体黄素腺嘌呤二核苷酸（FMN）和黄素腺嘌呤二核苷酸（FAD），证实了这两种电子载体能加速不锈钢样品的腐蚀。Jia 等人^[58]也用同样的方法研究了厌氧环境下 *P. aeruginosa* 对碳钢 C1018 腐蚀的影响，结果发现，添加一定浓度的 FAD 或 FMN，细菌的生长速度没有明显改变，但是材料的腐蚀程度却明显增大。

4 微生物腐蚀与防护

金属材料的微生物腐蚀是材料和环境这两个因素共同作用的结果，因此，抑制和防止材料的微生物腐蚀就应该从这两个方面来着手。海洋环境中常用的微生物腐蚀防护措施有阴极保护、电解防污技术、防污涂料以及防护性镀层等，在海洋环境中的不同区域，往往采取不同的防护措施。如在海水浸没区域，常采用牺牲阳极的阴极保护，一般采用-950 mV 或者更负的电位来实现阴极保护；而在海底，管线一般采取电解防污，如电解海水产生次氯酸等^[59]。防污涂料属于化学防污的方法，是在防护漆或者涂料中添加抗菌成分，从而实现防污抗菌的作用^[60]。防护性镀层是采用电沉积法在材料表面镀上一层比标准电极电位更负的金属，例如锌常用于钢铁材料的腐蚀防护^[61]。近年来，众多研究从材料和环境的角度出发，提出了很多新的研究思路，其中包括抗菌材料和杀菌剂增效剂。抗菌材料是在材料设计时就添加适量的抗菌元素，使得材料本身具有抗菌性能，这是应对金属材料微生物腐蚀的一种新方法。以不锈钢为例，在其成分中添加适量的抗菌 Cu 元素，一旦细菌与材料接触或者材料受到侵蚀，其抗菌元素就会释放到环境中，从而起到杀菌作用。杀菌剂增效剂的使用可以大幅降低杀菌剂的使用量，对环境友好，同时又可以提升杀菌剂的杀菌效果，是一种防治微生物腐蚀的新理念。

4.1 抗菌金属材料

大部分重金属和稀土元素都具有强烈的杀菌作用，例如 Cu、Ag、Ce、La 等^[62-64]。日本最早报道了抗菌不锈钢的研发，但其技术一直未被其他国家突破。

稀土元素具有抗菌效果，且其抗菌谱广，对大部分革兰氏阳性和阴性细菌均具有抑制作用，如金黄色葡萄球菌、大肠杆菌^[65-66]等。稀土在钢材中的应用已经有了很长一段历史，但是关于其在钢材中的抗菌效果的报道则出现较晚。杨柯等人^[67]以 00Cr18Ni9 不锈钢为基础，在其中添加了 0~5% 的铈（Ce），成功制备了含 Ce 抗菌不锈钢，实验表明，该种不锈钢在不经时效热处理的情况下，对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌具有很好的抗菌性。Yuan 等人^[68]在 316L 不锈钢中添加了 0.15%La，成功制备了含 La 抗菌不锈钢。

Cu 离子具有很好的抗菌作用^[69]，19 世纪末，法国就已经出现了利用 Cu 离子杀灭细菌的报道。杨柯等人^[70-71]在 0Cr17 和 0Cr18Ni9 不锈钢的基础上添加了一定比例的铜，成功研发了含铜抗菌不锈钢，极大推动了抗菌不锈钢的发展。实验证明，这些不锈钢具备一定的抗腐蚀性能，且具有广谱抗菌作用，对大部分革兰氏阴性和阳性菌的杀菌率可达 99% 以上^[72]。最近，该团队又新开发出一种耐微生物腐蚀的 2205-Cu 双相不锈钢，该不锈钢通过抗菌以及抑制生物被膜形成的作用，有效抑制了微生物对材料的腐蚀。将该 2205-Cu 双相不锈钢与海洋铜绿假单胞菌 *P. aeruginosa* 共培养 7 d 后，发现其对细菌的杀死率可达 96.9%；共培养 14 d 后，2205-Cu 双相不锈钢的最大点蚀深度为 1.4 μm ，而未添加 Cu 的 2205 双相不锈钢的最大点蚀深度可达 9.5 μm ^[73]。

4.2 杀菌剂及杀菌剂增效剂

杀菌剂可以用于抑制腐蚀性微生物的生长，然而杀菌剂的大量使用会对环境造成很大威胁。目前绿色环保杀菌剂种类较少，且生产成本较高。另外，随着杀菌剂使用剂量的提升，一方面导致用药成本增加，另一方面会造成细菌产生耐药性。Xu 等人^[74]提出了使用 D-型氨基酸作为杀菌剂增效剂。D-氨基酸可以快速驱散附着于材料表面的生物被膜，使依附在生物被膜内部的很难被杀死的粘附细菌转变为易被杀死的游离态细菌。在降低了杀菌剂使用量的前提下，提高了杀菌剂的杀菌效率。Peter 等人^[75]比较研究了单独使用杀菌剂以及杀菌剂和 D-氨基酸混和条件下粪肠球菌 *Enterococcus faecalis* 生物被膜的生长情况。结果发现，单独使用次氯酸钠等杀菌剂时，并没有明显抑制 *E. faecalis* 生物被膜的生长；而共同使用杀菌剂和 D-氨基酸时，有效抑制了粪肠球菌生物被膜的形成。Jia 等人^[76]使用 D-酪氨酸（D-Tyrosine）作为杀菌剂环丙沙星的增效剂，研究了其抑制 *P. aeruginosa* 导致的 C1018 碳钢的微生物腐蚀。失重测试和点蚀坑深度数据都表明，D-Tyrosine 作为杀菌剂增效剂有效抑制了细菌所引起的碳钢腐蚀。虽然 D-氨基酸作为杀菌剂增效剂的效果已获得广泛认可，但是目前还没有其在实际应用的案例报道。

5 结语

我国海域辽阔, 海洋资源丰富, 设备和材料作为海洋资源开发的基础和关键, 一定程度上制约着海洋产业的发展。而海洋用材料面临的主要问题就是材料的腐蚀, 每年我国因材料腐蚀造成的损失占国内生产总值的5%^[77]。因此, 深入研究海洋用材料的防腐或缓蚀技术, 对于延长海洋设备的使用寿命、保障海洋工程服役设备的安全、降低安全事故的发生具有重大意义。海洋环境中, 材料的腐蚀行为相当复杂, 它涉及了环境、时间和空间等多维问题, 对其腐蚀机理的研究和探索将会为海洋用材料的腐蚀防治提供理论基础。一些经典的腐蚀机理已经不同程度暴露出其局限性, 并不能解释所有的腐蚀现象, 因此, 对于腐蚀机制的把握还需要更深入的研究和探索。综合来看, 海洋金属材料的微生物腐蚀涉及以下几个主要问题:

1) 微生物腐蚀的行为研究。海洋微生物种类繁多, 不同腐蚀微生物对于材料的腐蚀机理存在一定的差异, 并且微生物对材料的腐蚀总是多种微生物和环境因素共同作用的结果, 加之海洋环境复杂多变, 因此开展微生物对材料腐蚀行为的研究具有一定的复杂性。宏基因组等组学技术将极大地帮助科研人员解析复杂的微生物腐蚀现象。

2) 海洋用材料微生物腐蚀的机理研究。准确把握微生物对金属材料的腐蚀机理对于材料的缓蚀和防护具有重要意义。目前关于微生物腐蚀的相关研究还停留在腐蚀行为评价的阶段, 只有深入了解微生物腐蚀的机制, 才能更好地设计耐微生物腐蚀的材料和更有效地防治微生物腐蚀。通过交叉融合分子生物学技术, 使用基因敲除技术, 已经从基因水平确定了细胞外电子传递是调控微生物腐蚀的一个重要因素, 从而将微生物腐蚀的机理研究提升到分子水平^[78]。该项工作首次从基因水平确认了微生物是如何腐蚀金属的, 这为研究电活性微生物的腐蚀机理奠定了理论基础, 同时为微生物腐蚀的检测提供了新思路。

综上, 海洋用材料的微生物腐蚀问题是我国海洋工程亟待解决的问题。尽管国内外众多学者一直在致力于这方面的研究, 但是仍然有诸多问题需要解决, 而我国在这方面的研究和进展与国外相比还存在一定差距。因此, 适当加强多学科研究机构和人员之间的合作交流, 深入地研究微生物腐蚀机制, 对于海洋用金属材料的发展具有重要意义。

参考文献:

[1] STEWART M G, AL-HARTHY A. Pitting corrosion and structural reliability of corroding RC structures: Experimental data and probabilistic analysis[J]. Reliability engineering & system safety, 2008, 93(3): 373-382.

[2] LI X, ZHANG D, LIU Z, et al. Materials science: Share corrosion data[J]. Nature, 2015, 527: 441.

[3] LIU J, JIA R, ZHOU E, et al. Antimicrobial Cu-bearing 2205 duplex stainless steel against MIC by nitrate reducing *pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2018, 132: 132-138.

[4] DONG Y, JIANG B, XU D, et al. Severe microbiologically influenced corrosion of S32654 super austenitic stainless steel by acid producing bacterium *acidithiobacillus caldus* SM-1[J]. Bioelectrochemistry, 2018, 123: 34-44.

[5] DRACH A, TSUKROV I, DECEW J, et al. Field studies of corrosion behaviour of copper alloys in natural seawater[J]. Corrosion science, 2013, 76: 453-464.

[6] VERA R, VERDUGO P, ORELLANA M, et al. Corrosion of aluminium in copper-aluminium couples under a marine environment: Influence of polyaniline deposited onto copper[J]. Corrosion science, 2010, 52(11): 3803-3810.

[7] LU Z, WANG P, ZHANG D. Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment[J]. Corrosion science, 2015, 91: 287-296.

[8] STIPANICEV M, TURCU F, ESNAULT L, et al. Corrosion of carbon steel by bacteria from north sea offshore seawater injection systems: Laboratory investigation[J]. Bioelectrochemistry, 2014, 97: 76-88.

[9] WIKIEL A J, DATSENKO I, VERA M, et al. Impact of desulfovibrio alaskensis biofilms on corrosion behaviour of carbon steel in marine environment[J]. Bioelectrochemistry, 2014, 97: 52-60.

[10] ROMÁNSZKI L, DATSENKO I, MAY Z, et al. Polystyrene films as barrier layers for corrosion protection of copper and copper alloys[J]. Bioelectrochemistry, 2014, 97: 7-14.

[11] 宋德军, 胡光远, 卢海, 等. 镍铝青铜合金的应用与研究现状[J]. 材料导报, 2007(S3): 450-452.
SONG De-jun, HU Guang-yuan, LU Hai, et al. Survey of progress on the research and practice of nickel-aluminium braze[J]. Materials review, 2007(S3): 450-452.

[12] 尹立辉. 服役黄铜管及实海金属试片腐蚀电化学检测研究[D]. 天津: 天津大学, 2004.
YIN Li-hui. Research on corrosion electrochemical detecting of brass tubes in service and seawater metal samples[D]. Tianjin: Tianjin University, 2004.

[13] 李超, 张建丽, 黄桂桥, 等. 国产海水淡化装置铝黄铜换热管腐蚀调查分析[J]. 装备环境工程, 2014(3): 105-109.
LI Chao, ZHANG Jian-li, HUANG Gui-qiao, et al. Corrosion analyses of aluminum brass tube heat exchanger in homemade equipment for seawater desalination[J]. Equipment environment engineering, 2014(3): 105-109.

[14] 朱建军. 低镍白铜在海洋环境中的应用[J]. 江苏冶金, 2003(6): 21-22.
ZHU Jian-jun. Application of B10 in Marine environ-

- ment[J]. Jiangsu metallurgy, 2003(6): 21-22.
- [15] 朱小龙, 林乐耘, 雷廷权. 70Cu-30Ni 合金海水腐蚀产物膜形成过程[J]. 金属学报, 1997(12): 1256-1261.
ZHU Xiao-long, LIN Le-yun, LEI Ting-quan. Process of formation of corrosion films on alloy 70Cu-30Ni[J]. Acta metallurgica sinica, 1997(12): 1256-1261.
- [16] 谭华. 双相不锈钢焊缝组织演变与腐蚀行为研究[D]. 上海: 复旦大学, 2012.
TAN Hua. Investigation on Corrosion behaviors and microstructure evolution of duplex stainless steels welded joint[D]. Shanghai: Fudan University, 2012.
- [17] TSAI W T, CHEN M S. Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution[J]. Corrosion science, 2000, 42(3): 545-559.
- [18] NILSSON J O. Super duplex stainless steels[J]. Materials science and technology, 1992, 8: 685-700.
- [19] SARLAK H, ATAPOUR M, ESMAILZADEH M. Corrosion behavior of friction stir welded lean duplex stainless steel[J]. Materials & design, 2015, 66: 209-216.
- [20] 王文明, 张毅. Cl⁻浓度对双相钢和镍基合金腐蚀速率的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012(7): 596-600.
WANG Wen-ming, ZHANG Yi. Concentration on corrosion rates of duplex stainless steels and Ni-based alloys[J]. Corrosion protection, 2012(7): 596-600.
- [21] DUAN J, WU S, ZHANG X, et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater[J]. Electrochimica acta, 2008, 54(1): 22-28.
- [22] GUAN F, ZHAI X, DUAN J, et al. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy[J]. Surface and coatings technology, 2017, 316: 171-179.
- [23] 陈士强. 微生物所致典型海洋工程金属材料局部腐蚀机理研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2015.
CHEN Shi-qiang. The study of localized corrosion mechanism of typical engineering metal material in seawater containing microorganism[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, 2015.
- [24] LITTLE B, WAGNER P, MANSFELD F. An overview of microbiologically influenced corrosion[J]. Electrochimica acta, 1992, 37(12): 2185-2194.
- [25] VIDELA H A. Prevention and control of biocorrosion[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2002, 49(4): 259-270.
- [26] LAGREE K, DESAI J V, FINKEL J S, et al. Microscopy of fungal biofilms[J]. Current opinion in microbiology, 2018, 43: 100-107.
- [27] KOJIC E M, DAROUICHE R O. Candida infections of medical devices[J]. Clinical microbiology reviews, 2004, 17(2): 255-267.
- [28] RITTMANN B E. Biofilms, active substrata, and me[J]. Water research, 2018, 132: 135-145.
- [29] LEE H S. Electrokinetic analyses in biofilm anodes: Ohmic conduction of extracellular electron transfer[J]. Bioresource technology, 2018, 256: 509-514.
- [30] HALL-STOODLEY L, COSTERTON J W, STOODLEY P. Bacterial biofilms: From the natural environment to infectious diseases[J]. Nature reviews microbiology, 2004, 2(2): 95-108.
- [31] GREENE E A, HUBERT C, NEMATI M, et al. Nitrite reductase activity of sulphate-reducing bacteria prevents their inhibition by nitrate-reducing, sulphide-oxidizing bacteria[J]. Environmental microbiology, 2003, 5(7): 607-617.
- [32] YUAN S J, PEHKONEN S O. AFM study of microbial colonization and its deleterious effect on 304 stainless steel by *pseudomonas* NCIMB 2021 and *desulfovibrio desulfuricans* in simulated seawater[J]. Corrosion science, 2009, 51(6): 1372-1385.
- [33] XU C, ZHANG Y, CHENG G, et al. Pitting corrosion behavior of 316L stainless steel in the media of sulphate-reducing and iron-oxidizing bacteria[J]. Materials characterization, 2008, 59(3): 245-255.
- [34] XU F, DUAN J, LIN C, et al. Influence of marine aerobic biofilms on corrosion of 316L stainless steel[J]. Journal of iron and steel research, international, 2015, 22(8): 715-720.
- [35] BHANDARI J, KHAN F, ABBASSI R, et al. Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures—A technical review[J]. Journal of loss prevention in the process industries, 2015, 37: 39-62.
- [36] HEITZ E. Mechanistically based prevention strategies of flow-induced corrosion[J]. Electrochimica acta, 1996, 41(4): 503-509.
- [37] GU T. New Understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications[J]. Journal of microbial & biochemical technology, 2012, 4(4): III - V.
- [38] CALDWELL D, KORBER D, LAWRENCE J. Confocal laser microscopy and digital image analysis in microbial ecology[J]. Advances in microbial ecology, 1993, 12: 1-67.
- [39] HAMILTON W A. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion[J]. 1985, 39: 195-217.
- [40] CRAIG B D, MCNEIL M B, LITTLE B J. Discussion of mackinawite formation during microbial corrosion[J]. Corrosion, 1991, 47: 329-329.
- [41] XU D, LI Y, SONG F, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *bacillus licheniformis*[J]. Corrosion science, 2013, 77: 385-390.
- [42] ZHANG P, XU D, LI Y, et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14-21.
- [43] XU D, GU T. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2014, 91: 74-81.

- [44] LAMPREIA J, FAUQUE G, SPEICH N, et al. Spectroscopic studies on APS reductase isolated from the hyperthermophilic sulfate-reducing archaeobacterium *archaeoglobus fulgidus*[J]. Biochemical and biophysical research communications, 1991, 181: 342-347.
- [45] XU D, GU T. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2014, 91: 74-81.
- [46] JIA R, YANG D, XU J, et al. Microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing *pseudomonas aeruginosa* biofilm under organic carbon starvation[J]. Corrosion science, 2017, 127: 1-9.
- [47] LOVLEY D R. The microbe electric: Conversion of organic matter to electricity[J]. Current opinion in biotechnology, 2008, 19(6): 564-571.
- [48] SAKAI K, XIA H, KITAZUMI Y, et al. Assembly of direct-electron-transfer-type bioelectrodes with high performance[J]. Electrochimica acta, 2018, 271: 305-311.
- [49] STEININGER C, REINER-ROZMAN C, SCHWAI GHOFER A, et al. Kinetics of cytochrome c oxidase from *R. sphaeroides* initiated by direct electron transfer followed by tr-SEIRAS[J]. Bioelectrochemistry, 2016, 112: 1-8.
- [50] REGUERA G, MCCARTHY K D, MEHTA T, et al. Extracellular electron transfer via microbial nanowires[J]. Nature, 2005, 435(7045): 1098-1101.
- [51] MALVANKAR N S, LOVLEY D R. Microbial nanowires for bioenergy applications[J]. Current opinion in biotechnology, 2014, 27: 88-95.
- [52] GORBY Y A, YANINA S, MCLEAN J S, et al. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms[J]. Proceedings of the national academy of sciences, 2006, 103(30): 11358-11363.
- [53] ENNING D, VENZLAFF H, GARRELF S J, et al. Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust[J]. Environmental microbiology, 2012, 14(7): 1772-1787.
- [54] VENZLAFF H, ENNING D, SRINIVASAN J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2013, 66: 88-96.
- [55] QIAO Y J, QIAO Y, ZOU L, et al. Biofilm promoted current generation of *pseudomonas aeruginosa* microbial fuel cell via improving the interfacial redox reaction of phenazines[J]. Bioelectrochemistry, 2017, 117: 34-39.
- [56] MIN D, CHENG L, ZHANG F, et al. Enhancing extracellular electron transfer of *shewanella oneidensis* MR-1 through coupling improved flavin synthesis and metal-reducing conduit for pollutant degradation[J]. Environmental science & technology, 2017, 51(9): 5082-5089.
- [57] CHEN J J, CHEN W, HE H, et al. Manipulation of microbial extracellular electron transfer by changing molecular structure of Phenazine-type redox mediators[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(2): 1033-1039.
- [58] JIA R, YANG D, XU D, et al. Electron transfer mediators accelerated the microbiologically influence corrosion against carbon steel by nitrate reducing *pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Bioelectrochemistry, 2017, 118: 38-46.
- [59] 王毅, 张盾. 船舶微生物腐蚀与防护研究进展[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 33-38.
- WANG Yi, ZHANG Dun. Research progress on microbial influenced corrosion and protection of ships[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 33-38.
- [60] HELLIO C, YEBRA D. Advances in marine antifouling coatings and technologies[M]. New York: CRC Press, 2009.
- [61] ZHAI X, MA X, MYAMINA M, et al. Electrochemical study on 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one-added zinc coating in phosphate buffer saline medium with *escherichia coli*[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2015, 19(8): 2213-2222.
- [62] SUN D, SHAHZAD M B, LI M, et al. Antimicrobial materials with medical applications[J]. Materials & processing report, 2015, 30(sup6): 90-95.
- [63] HONG D, CAO G, QU J, et al. Antibacterial activity of Cu₂O and Ag co-modified rice grains-like ZnO nanocomposites[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(12): 2359-2367.
- [64] MEKALA R, DEEPA B, RAJENDRAN V. Preparation, characterization and antibacterial property of rare earth (Dy and Ce) doping on ZrO₂ nanoparticles prepared by co-precipitation method[J]. Materials today: Proceedings, 2018, 5(2): 8837-8843.
- [65] DE D, MANDAL S M, GAURI S S, et al. Antibacterial effect of lanthanum calcium manganate (La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃) nanoparticles against *pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853[J]. Journal of biomedical nanotechnology, 2010, 6(2): 138-144.
- [66] JING F J, HUANG N, LIU Y W, et al. Hemocompatibility and antibacterial properties of lanthanum oxide films synthesized by dual plasma deposition[J]. Journal of biomedical materials research part A, 2008, 87(4): 1027-1033.
- [67] 敬和民, 吴欣强, 刘永前, 等. 含铈不锈钢的抗菌性能[J]. 中国稀土学报, 2006(2): 223-226.
- JING He-min, WU Xin-qiang, LIU Yong-qian, et al. Antibacterial properties of cerium-bearing stainless steel[J]. Journal of the Chinese rare earth society, 2006(2): 223-226.
- [68] YUAN J P, LI W, WANG C. Effect of the La alloying addition on the antibacterial capability of 316L stainless steel[J]. Materials science and engineering: C, 2013, 33(1): 446-452.
- [69] IBRAHIM M, WANG F, LOU M, et al. Copper as an antibacterial agent for human pathogenic multidrug resistant *burkholderia cepacia* complex bacteria[J]. Journal of bioscience and bioengineering, 2011, 112(6): 570-576.
- [70] ZHANG D, REN L, ZHANG Y, et al. Antibacterial activity against *porphyromonas gingivalis* and biological characteristics of antibacterial stainless steel[J]. Colloids surf

- surf B biointerfaces, 2013, 105(4): 51-57.
- [71] NAN L, CHENG J, YANG K. Antibacterial behavior of a Cu-bearing type 200 stainless steel[J]. Journal of materials science & technology, 2012, 28(11): 1067-1070.
- [72] 杨柯, 董加胜, 陈四红, 等. 含 Cu 抗菌不锈钢的工艺与耐蚀性能[J]. 材料研究学报, 2006(5): 523-527.
- YANG K, DONG Jia-sheng, CHEN Si-hong, et al. The craftwork performance and resistance to corrosion of the Cu-containing antibacterial stainless steels[J]. Chinese journal of materials research, 2006(5): 523-527.
- [73] XIA J, YANG C, XU D, et al. Laboratory investigation of the microbiologically influenced corrosion (MIC) resistance of a novel Cu-bearing 2205 duplex stainless steel in the presence of an aerobic marine *pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Biofouling, 2015, 31(6): 481-492.
- [74] XU D, LI Y, GU T. D-methionine as a biofilm dispersal signaling molecule enhanced tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulfate mitigation of *Desulfovibrio vulgaris* biofilm and biocorrosion pitting: D-methionine enhanced biofilm mitigation[J]. Materials and corrosion, 2014, 65(8): 837-845.
- [75] ZILM P S, BUTNEJSKI V, ROSSI-FEDELE G, et al. D-amino acids reduce *enterococcus faecalis* biofilms in vitro and in the presence of antimicrobials used for root canal treatment[J]. Plos one, 2017, 12(2): 1-14.
- [76] JIA R, YANG D, XU D, et al. Mitigation of a nitrate reducing *pseudomonas aeruginosa* biofilm and anaerobic biocorrosion using ciprofloxacin enhanced by D-tyrosine[J]. Scientific reports, 2017, 7(1): 1-11.
- [77] 王聪, 马丹竹, 屈洋, 等. 腐蚀现状与解决理论研究进展[J]. 当代化工, 2015(11): 2645-2647.
- WANG Cong, MA Dan-zhu, QU Yang, et al. Research progress of pipe corrosion situation and corresponding solutions[J]. Contemporary chemical industry, 2015(11): 2645-2647.
- [78] HUANG Y, ZHOU E, JIANG C, et al. Endogenous phenazine-1-carboxamide encoding gene PhzH regulated the extracellular electron transfer in biocorrosion of stainless steel by marine *pseudomonas aeruginosa*[J]. Electrochemistry communications, 2018, 94: 9-13.
- (上接第 149 页)
- [16] YANG W, XU D P, CHEN J, et al. Characterization of self-sealing MAO ceramic coatings with green or black color on an Al alloy[J]. RSC advances, 2017, 7(3): 1597-1605.
- [17] YANG W, WANG J L, XU D P, et al. Characterization and formation mechanism of grey micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy[J]. Surface and coatings technology, 2015, 283: 281-285.
- [18] YANG W, XU D P, YAO X F, et al. Stable preparation and characterization of yellow micro arc oxidation coating on magnesium alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 745: 609-616.
- [19] 郝建民, 魏小漪, 陈永楠, 等. 1060 铝合金微弧氧化黑色陶瓷膜显色特性及着色机理[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 44-49.
- HAO Jian-min, WEI Xiao-yi, CHEN Yong-nan, et al. Color characteristic and formation mechanism of black ceramic coating by micro arc oxidation on 1060 aluminum alloy[J]. Surface technology, 2014, 43(1): 44-49.
- [20] 王胜, 阎峰云. 镁合金微弧氧化制备浅绿色陶瓷膜[J]. 有色金属工程, 2014, 4(3): 36-38.
- WANG Sheng, YAN Feng-yun. Light green ceramic film prepared by micro-arc oxidation of magnesium alloy[J]. Nonferrous metals engineering, 2014, 4(3): 36-38.
- [21] 金光, 李玉海, 张罡, 等. LY12 铝合金天蓝色微弧氧化膜层的制备及其耐磨性能[J]. 金属热处理, 2009, 34(5): 61-63.
- JIN Guang, LI Yu-hai, ZHANG Gang, et al. Preparation and wear resistance of sky-blue film on LY12 aluminum alloy by micro-arc oxidation[J]. Heat treatment of metals, 2009, 34(5): 61-63.
- [22] YANG X W, MA A, LIU H, et al. Microstructure and corrosion resistance of yellow MAO coatings[J]. Surface engineering, 2018, 35(4): 1-9.
- [23] GB/T 10834—2008, 船舶漆-耐盐水性测定-盐水和热盐水浸泡法[S].
- GB/T 10834—2008, Ship coatings-determination of resistance to salt water-saltwater and hot salt water immersion method[S].
- [24] LI J M, CAI H, JIANG B L. Growth mechanism of black ceramic layers formed by microarc oxidation[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201(21): 8702-8708.
- [25] BECERIK D A, AYDAY A, KUMRUOGLU L C, et al. The Effects of Na₂SiO₃ concentration on the properties of plasma electrolytic oxidation coatings on 6060 aluminum alloy[J]. Journal of materials engineering and performance, 2012, 21(7): 1426-1430.
- [26] 王晓波, 全凤美, 姜云波, 等. LF6 铝合金表面微弧氧化膜层表征及耐腐蚀性研究[J]. 热加工工艺, 2017(8): 185-188.
- WANG Xiao-bo, QUAN Feng-mei, JIANG Yun-bo, et al. Characterization and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on LF6 aluminum alloy[J]. Hot working technology, 2017(8): 185-188.
- [27] 赵晴, 周永峰, 周海飞, 等. α -Al₂O₃ 微粒对铸造 Al-Si 合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(3): 120-126.
- ZHAO Qing, ZHOU Yong-feng, ZHOU Hai-fei, et al. Effect of α -Al₂O₃ microparticles on corrosion resistance of microarc oxidation coating formed on Al-Si cast alloy in electrolyte[J]. Surface technology, 2016, 45(3): 120-126.