

热带雨林环境中霉菌对 PCB-Cu 腐蚀行为的影响

白子恒, 李雪鸣, 胡玉婷, 王吉瑞, 卢琳, 董超芳, 肖葵

(北京科技大学 新材料技术研究院 腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究 PCB-Cu 在热带雨林环境下的霉菌腐蚀行为。**方法** 利用平板培养法筛选出 PCB 表面出现频率较高的两株真菌 *Fusarium solani* 和 *Daldinia eschscholtzii*。利用干重法研究 Cu^{2+} 对其生理活性的影响, 利用扫描电子显微镜观测 PCB-Cu 表面的生物成膜情况, 并利用动电位极化曲线研究其腐蚀电化学行为。**结果** 两株真菌在 6 天时, 均能在 PCB-Cu 表面形成生物膜, 且在菌丝密集处, 出现腐蚀产物的堆积。同时, 薄液膜内 Cu^{2+} 浓度的升高能抑制菌体的繁殖。相比于无菌组, 两株菌株均能够在前期抑制 PCB-Cu 自腐蚀电位 E_{corr} 的升高, 在后期抑制 PCB-Cu 自腐蚀电位 E_{corr} 的降低。**结论** 霉菌孢子接种到 PCB-Cu 表面后, 由于初期 PCB-Cu 表面薄液膜中的 Cu^{2+} 含量较少, 对菌体的抑制作用较低, 因此菌体活性较好, 其分泌物抑制了 PCB-Cu 表面氧化膜的生成, 从而在初期促进了 PCB-Cu 的腐蚀。但随着腐蚀反应的进行, PCB-Cu 表面薄液膜中 Cu^{2+} 浓度逐渐升高, 菌体的活性受到抑制, 因此腐蚀性分泌物含量下降, 而此时附着在 PCB-Cu 表面的生物膜对基体起到了保护作用, 从而开始抑制腐蚀。

关键词: 微生物腐蚀; 霉菌; 印制电路板; 大气腐蚀; 铜; 电化学行为

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0271-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.030

Effect of Mold on the Corrosion Behavior of PCB-Cu in Tropical Forest Environment

BAI Zi-heng, LI Xue-ming, HU Yu-ting, WANG Ji-rui, LU Lin, DONG Chao-fang, XIAO Kui

(Corrosion and Protection Center, Institute of Advanced Materials and Technology,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to study the corrosion behavior of mold on PCB-Cu in tropical forest environment. Two fungi strains with the most high occurrence frequency, *Fusarium solani* and *Daldinia eschscholtzii* were selected from surfaces of PCBs via PDA culture. The dry weight method was used to study the effect of Cu^{2+} on biological activity. The biofilms on surface of PCB-Cu were observed by SEM and the polarization curves were adopted to investigate the electrochemical corrosion behavior. After 6 days, both fungi strains could form biofilm on PCB-Cu surface and accumulate corrosive products at mycelium concentration. At the same time, the increase of Cu^{2+} concentration in thin liquid membrane could inhibit the growth of bacteria. Compared with aseptic group, both strains could inhibit the increase of PCB-Cu self-corrosive potential E_{corr} in the early stage and the decrease of PCB-Cu self-corrosive potential E_{corr} in the later stage. After inoculation of fungal spores on

收稿日期: 2018-10-31; 修订日期: 2019-02-15

Received: 2018-10-31; Revised: 2019-02-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51671027, 51271032); 国家材料环境腐蚀平台 (2005DKA10400)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51671027, 51271032), and the National Environmental Corrosion Platform (2005DKA10400)

作者简介: 白子恒 (1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: BAI Zi-heng (1992—), Male, Doctoral candidate, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 肖葵 (1969—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。邮箱: xiaokui@ustb.edu.cn

Corresponding author: XIAO Kui (1969—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: corrosion and protection. E-mail: xiaokui@ustb.edu.cn

PCB-Cu surface, the activity of fungi is better because the content of Cu^{2+} in the thin liquid film on PCB-Cu surface is lower in the initial stage, and the secretion inhibits the formation of oxide film on PCB-Cu surface, thus promoting the corrosion of PCB-Cu in the initial stage. However, with the corrosion reaction proceeding, the concentration of Cu^{2+} in the thin liquid film on PCB-Cu surface gradually increases, and the viability of fungi is inhibited, so the content of corrosive secretion decreases. At this time, the biofilm adhering to PCB-Cu surface protects the matrix and begins to inhibit corrosion.

KEY WORDS: microbiologically influenced corrosion; mold; printed circuit boards; copper; electrochemical behavior

PCB (Printed circuit board, PCB) 作为电路板材料, 其服役性能对外界污染性气体和细小颗粒物较为敏感, 少量的污染物即可引起 PCB 的腐蚀^[1]。通常在热带雨林环境中, 空气中分布着大量的霉菌孢子, 其附着在 PCB 上之后, 会造成 PCB 的腐蚀^[2], 因此有必要研究霉菌的生命活动对 PCB 腐蚀行为的影响。

一般地, 在大气环境下, PCB 的霉菌腐蚀行为是通过材料表面的薄液膜进行的^[3]。研究发现, 当薄液膜中的 Cl^- 含量增高时, 黑曲霉 *Aspergillus niger* 对铝合金的腐蚀作用也会随之加重^[4]。Xiao 等^[5]研究发现, 即使在通有 25 V 偏压的 PCB 上, 霉菌依然可以生长繁殖, 且生长的菌丝会导通 PCB 板的正负极, 引起 PCB 的短路。微生物可以在各种环境中, 如海水、土壤、石油管道和循环水等, 对金属材料的安全构成威胁^[6-10]。孙艳等^[11]对不同海域碳钢锈层中的微生物进行分离纯化, 发现在不同自然区域, 锈层中微生物的种群分布有所不同, 说明同一种材料在不同自然区域内, 其微生物腐蚀行为可能有所不同。除此之外, 霉菌对金属材料的腐蚀行为既具有加速的作用, 又有抑制作用。李慧艳等^[12]发现, 杂色曲霉 *A. versicolor* 对 Aermet 100 钢和 300 M 钢都具有加速腐蚀的作用, 而对超高强不锈钢则具有抑制腐蚀作用。郭章伟等^[13]认为微生物对材料腐蚀的抑制作用是通过微生物膜进行的, 微生物的腐蚀行为与生物膜的行为密不可分^[14-15]。

然而, 对于 PCB 在自然环境下, 尤其是霉菌分布较多的热带雨林环境下, 其表面附着的主要霉菌菌株及其腐蚀行为的研究, 则开展得相对较少。因此, 本文以西双版纳大气站为背景, 采用平板培养方法, 对暴露 3 个月的不同表面处理的 PCB 板进行表面菌株的分离提纯, 选取出现频率较高的真菌菌株, 并采用动电位极化曲线, 对其电化学腐蚀行为进行分析。

1 试验

1.1 试验材料

真菌分离源采用三种不同表面状态的 PCB 板, 其中 PCB-Cu 为裸铜板, 不经任何表面处理; PCB-ImAg (Immersion Ag, ImAg) 为浸银处理, 表面为镀银层; PCB-ENIG (Electroless nickel immersion gold, ENIG) 为化学镀镍金处理, 表面为镀镍金层。选择在模拟配电箱中暴露 3 个月 (西双版纳旱季) 后

的 PCB 平板, 置于无菌培养皿中运回北京实验室进行菌株分离。

1.2 菌株分离纯化及基因序列比对

三种不同处理的 PCB 分别作为不同的分离源, 以其中一个分离源为例, 主要步骤如下: 用无菌去离子水轻微冲洗 PCB 表面, 洗去浮尘。用接种环刮蹭试样表面后, 再将接种环在含有 5 mL 无菌去离子水的无菌 PE 管中涮洗; 用移液枪吸取 100 μL PE 管中的液体滴到 PDA 固体培养基中, 涂布平板后, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中培养, 3 天后, 将原始 PDA 平板培养基上长出的单一真菌菌落, 分别接种到新的 PDA 培养基上, 再经两次分离纯化后, 送检 ITS 基因序列。经 Blast 对比, 取相似度最高的菌株作为 ITS 序列比对结果。所用引物为 ITS1 (5'-TCCGTAGGTGAACCT-GCGG-3') 和 ITS4 (5'-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3')。

1.3 菌悬液的配制方法

将 MEA 液体培养基与无机盐溶液培养基以体积比 1 : 9 混合, 作为配制孢子悬液的液体。配制适量浓度为 $1 \times 10^8 \text{ L}^{-1}$ 的孢子悬液, 再将新鲜配制的孢子悬液于 30 $^{\circ}\text{C}$ 、130 r/min 的条件下活化 4 h, 作为试验所需的菌悬液。

1.4 扫描电镜观测方法

PCB-Cu 置于培养皿中, 使用高温灭菌的不锈钢喷壶, 将配制好的菌悬液喷洒到 PCB 样品表面, 并将其用封口膜封口, 以避免外来杂菌的污染, 置于 30 $^{\circ}\text{C}$ 、85% RH 的湿热箱中培养 6 天。取出后, 用 2.5% 戊二醛固定 8 h, 之后用系列乙醇 (50%、75%、90% 和 100%) 脱水, 每组脱水 8 min, 置于 FEI Quanta 250 型电镜下, 观测霉菌在 PCB-Cu 表面的生长情况。

1.5 干重法测试铜离子对霉菌生长的影响

使用无水硫酸铜配制 Cu^{2+} 离子质量浓度分别为 0、50、100、200、400 mg/L 的 MEA 液体培养基, 每组锥形瓶中盛放相应浓度的 200 mL 液体 MEA 培养基, 并接种 1 mL 的菌悬液 (1.3 节), 30 $^{\circ}\text{C}$ 、130 r/min 的条件下培养 6 天。6 天后, 利用干重法测试溶液中所有菌体的质量, 将培养基中的所有菌体和培养基用抽滤机过滤, 留下菌体, 并置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 中烘干, 称取菌体的质量。

1.6 极化曲线测试

移取 2 mL 菌悬液，涂抹于焊接后的 PCB-Cu 样品表面，并置于培养皿中，封口膜封口，再放置于 30 ℃、85% RH 湿热箱中培养。不同周期取出后进行动电位极化曲线测试，测试周期分别为 3、7、11、16 和 22 天。测试采用三电极体系，测试电解质为 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液，PCB-Cu 板作为工作电极，Pt 片作为辅助电极，饱和甘汞电极作为参比电极。扫描速率为 0.92 mV/s。

2 结果及讨论

2.1 PCB 表面附着的菌株

不同表面 PCB 板上所得的基因序列比对结果列于表 1—3 中，比对结果的最大相似度均为 99%。同时，李雪鸣等^[3]曾对 PCB-HASL (Hot air solder leveling, HASL) 在西双版纳环境下表面附着的霉菌菌株进行分离纯化，得到了 PCB-HASL 表面附着的菌株结果，见表 4。肖建军等^[16]曾在西双版纳那大气环境中将不同培养基表面沉积的真菌菌株进行分离纯化，发现分离的菌株中，出现频率较高的菌株为弯孢霉属 *Curvularia* spp.、枝孢霉属 *Cladosporium* spp. 等，同时也发现了曲霉属 *A. spp.* 等。这说明沉积在 PCB 表面上的菌株，主要来源于大气。

同时，四种不同表面处理的 PCB 均分离出镰刀菌属 *Fusarium* spp. 和黑轮层炭壳菌属 *Daldinia* spp.。其中，镰刀菌属 *F. spp.* 中出现次数最多的菌株为 *F. equiseti* 和 *F. solani*；黑轮层炭壳菌属 *Daldinia* spp. 中出现次数最多的为 *D. eschscholtzii*。因此，*F. equiseti*、*F. solani* 和 *D. eschscholtzii* 为西双版纳环境下，最容易附着在 PCB 表面上的菌株，其生命活动

表 1 PCB-ImAg 表面附着的真菌菌株
ITS 基因序列比对结果
Tab.1 Sequence comparison of ITS gene of fungi strains on surfaces of PCB-ImAg

| No. | ITS identification results |
|-----|----------------------------|
| 1 | <i>Fusarium solani</i> |

表 2 PCB-ENIG 表面附着的真菌菌株
ITS 基因序列比对结果
Tab.2 Sequence comparison of ITS gene of fungi strains on surfaces of PCB-ENIG

| No. | ITS identification results |
|-----|-------------------------------|
| 1 | <i>Fusarium equiseti</i> |
| 2 | <i>Daldinia eschscholtzii</i> |
| 3 | <i>Mortierella alpine</i> |
| 4 | <i>Penicillium decumbens</i> |

表 3 PCB-Cu 表面附着的真菌菌株
ITS 基因序列比对结果
Tab.3 Sequence comparison of ITS gene of fungi strains on surfaces of PCB-Cu

| No. | ITS identification results |
|-----|--------------------------------|
| 1 | <i>Fusarium equiseti</i> |
| 2 | <i>Fusarium solani</i> |
| 3 | <i>Daldinia eschscholtzii</i> |
| 4 | <i>Aspergillus tubingensis</i> |

表 4 PCB-HASL 表面附着的真菌菌株
ITS 基因序列比对结果^[3]
Tab.4 Sequence comparison of ITS gene of fungi strains on surfaces of PCB-HASL^[3]

| No. | ITS identification results |
|-----|-------------------------------------|
| 1 | <i>Fusarium equiseti</i> |
| 2 | <i>Fusarium solani</i> |
| 3 | <i>Fusarium verticillioides</i> |
| 4 | <i>Daldinia eschscholtzii</i> |
| 5 | <i>Aspergillus fumigatus</i> |
| 6 | <i>Cladosporium cladosporioides</i> |
| 7 | <i>Sarocladium implicatum</i> |

对 PCB 板潜在的腐蚀影响最大。由于 PCB-Cu 未经表面镀层处理，因此相对于其他几种表面处理的 PCB，最容易发生腐蚀，需对其腐蚀行为进行进一步的研究。

2.2 菌株的形貌及生物膜形貌

F. solani 和 *D. eschscholtzii* 在 PDA 培养基上 4 天时的形貌见图 1。菌株 *F. solani* 隶属于镰刀菌 *Fusarium*、丛赤壳科 *Nectriaceae*、肉座菌目 *Hypocreales*、肉座菌亚纲 *Hypocreomycetidae*、粪壳菌纲 *Sordariomycetes*、盘菌亚门 *Pezizomycotina*。菌株 *F. solani* 在 PDA 培养基上培养 1 天后，其菌丝开始萌生，2 天后菌丝向四周扩散，且菌丝发达，质地疏松。菌株 *D. eschscholtzii* 隶属于黑轮层炭壳属 *Daldinia*、炭角菌科 *Xylariaceae*、炭角菌目 *Xylariales* *Ascomycota*、炭角菌亚纲 *Xylariomycetidae*、粪壳菌纲 *Sordariomycetes*、盘菌亚门 *Pezizomycotina*。*D. eschscholtzii* 菌在初期生长较缓慢，培养 3 天后，菌丝开始向周围扩散，4 天后菌体直径达到约 4 cm。这两种菌株的菌丝均为有隔菌丝，孢子为芽生，且孢子呈梭形或者是椭圆形。菌体的菌丝质地疏松，且菌丝发达，均可以产生色素。

将两种菌株接种在 PCB-Cu 表面后，其 SEM 形貌如图 2 所示。可以看出，在大气环境下，两株真菌都可以在 PCB-Cu 表面附着，6 天时即可形成生物膜。在菌丝周围可见腐蚀产物的堆积，说明两株真菌的生长繁殖都会影响 PCB 板的腐蚀进程。

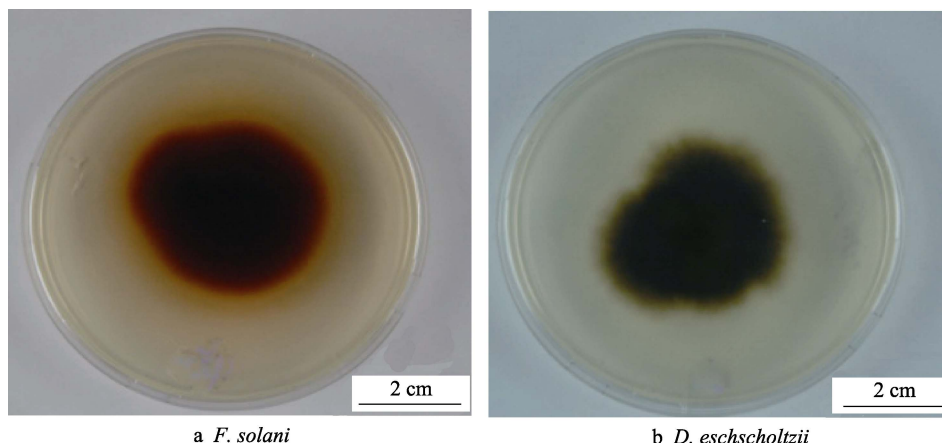
a *F. solani*b *D. eschscholtzii*

图1 接种 PDA 培养基 4 天后的生长形貌图
Fig.1 Growth morphology of fungi on PDA after 4 days

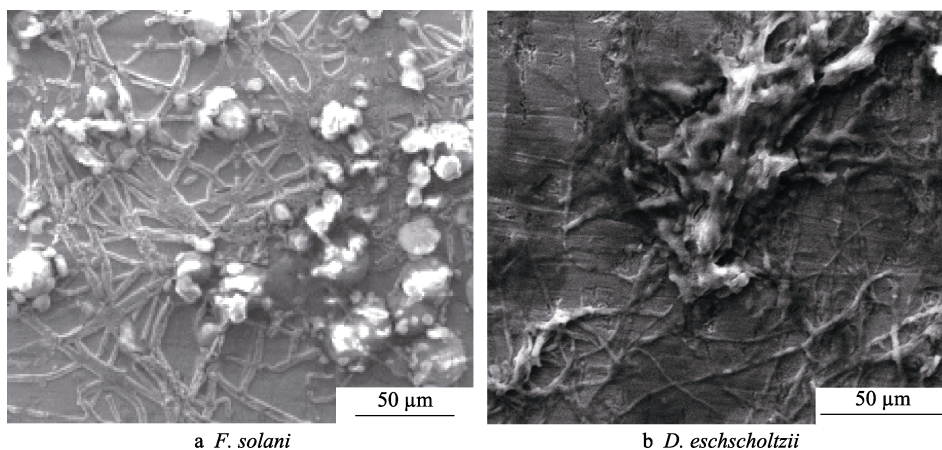
a *F. solani*b *D. eschscholtzii*

图2 接种 PCB-Cu 表面 6 天后的 SEM 形貌图
Fig.2 SEM morphology of fungi on PCB-Cu after 6 days

2.3 铜离子对霉菌生长的影响

从图 3 可知, *D. eschscholtzii* 随着铜离子浓度的增大,干重曲线先增大后减小。当铜离子含量为 50 mg/L 时,干重具有最大值;而铜离子含量大于等于 200 mg/L 时, *D. eschscholtzii* 干重量基本为零。这表明当液体中铜离子含量为 50 mg/L 时,其对 *D. eschscholtzii* 的

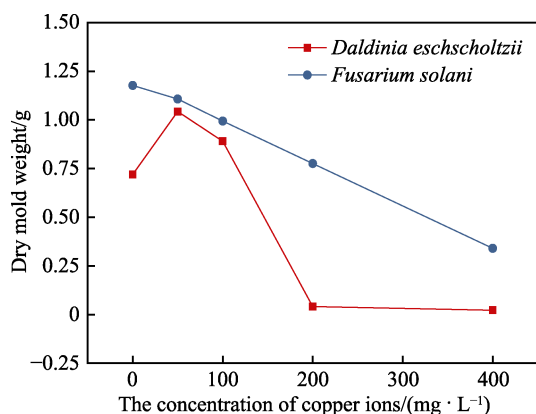


图3 不同浓度铜离子下两株真菌的干重曲线
Fig.3 Dry weight curves of *D. eschscholtzii* and *F. solani* with different copper ions concentration

生长繁殖有促进作用;当大于 200 mg/L 时,菌体已经无法繁殖。从图中还可以看出, *F. solani* 的干重随着铜离子浓度的增大持续减小,说明铜离子对 *F. solani* 的生长具有抑制作用。

Cu 元素作为生物生命活动中必须的微量元素,少量的 Cu^{2+} 可以促进微生物的生长繁殖^[17]。但是过量的 Cu^{2+} 会穿透细胞壁进入细胞内,并与蛋白质当中的巯基 ($-\text{SH}$) 反应,使蛋白质变性凝固^[18],从而破坏两种霉菌的呼吸系统和物质传输系统。另外,一些菌体细胞本身带有负电荷^[19],而金属阳离子带有正电荷,由于异性电荷相吸,使霉菌的生存环境发生改变,生命代谢活动发生紊乱,不利于生存。

2.4 霉菌的电化学行为及其腐蚀机理

PCB-Cu 接种不同菌株后不同周期下的极化曲线如图 4 所示,零电流电位区域的局部放大图见图 5。段传成等^[20]研究发现,自腐蚀电位 E_{corr} 随着极化曲线扫描速率的增大呈线性降低,但在扫描速率为 1 mV/s 时, E_{corr} 的降低幅度不大。因此本研究中的零电流电位基本可以反映自腐蚀电位 E_{corr} 的变化趋势。

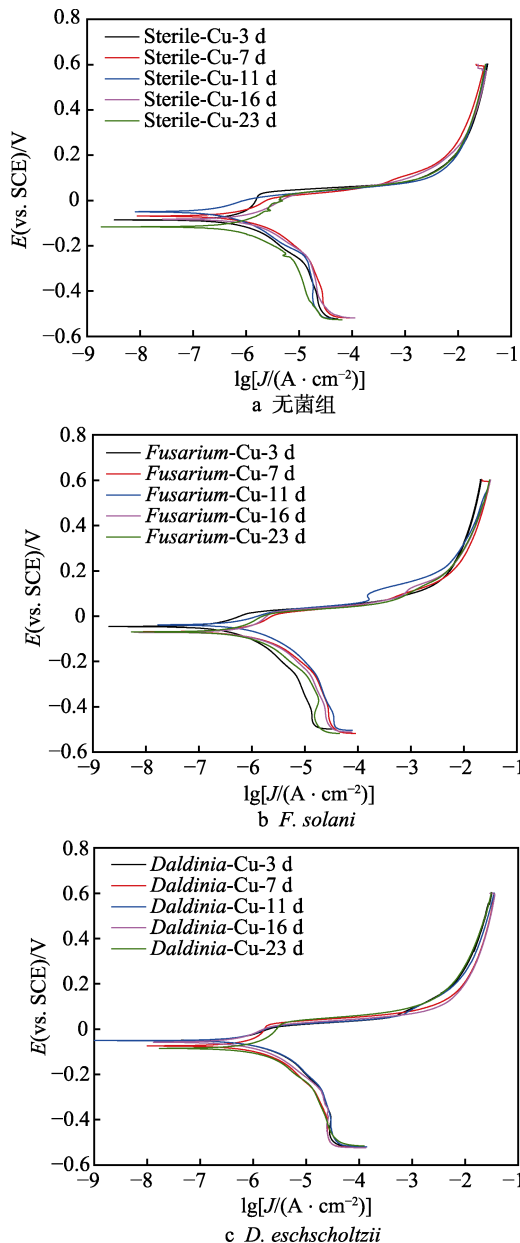


图 4 PCB-Cu 接种不同菌株后不同周期的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of PCB-Cu with *F. solani* and *D. eschscholtzii* for different time: a) sterile; b) *F. solani*; c) *D. eschscholtzii*

从图 5a 可知, 空白试样的自腐蚀电位 E_{corr} 呈现先升高后降低的趋势。裸铜板在空气中很容易发生氧化, 在表面生成具有良好保护作用的氧化物膜层, 对基底起到一定的保护作用, 所以在 3~11 天内, 无菌组的 E_{corr} 上升。而 *F. solani* 作用下的裸铜板在 3~11 天内, 其自腐蚀电位 E_{corr} 的升高幅度明显低于无菌组, 说明 *F. solani* 会抑制铜表面氧化膜的形成, 起到促进腐蚀的作用。11 天后, 无菌组的氧化膜发生破裂, 对基底的保护作用降低, 使基底腐蚀倾向增大, 故无菌组的 E_{corr} 在 11 天后开始降低。而 11~23 天内, *F. solani* 菌组的自腐蚀电位 E_{corr} 下降的幅度低于无菌组, 且 23 天时, *F. solani* 组的自腐蚀电位 E_{corr} 高于

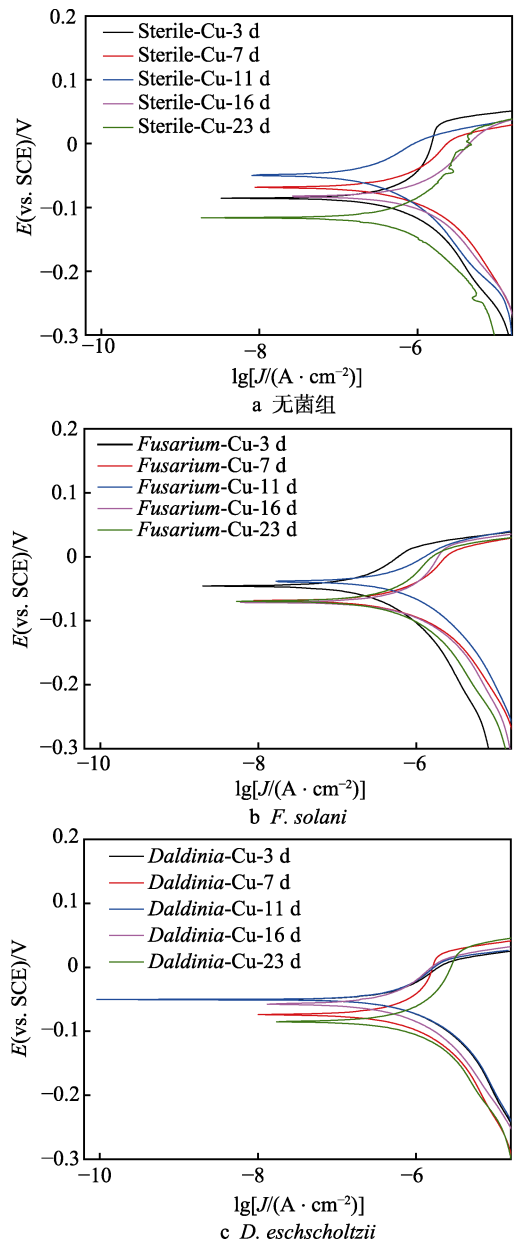
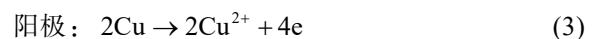
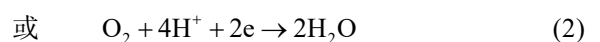


图 5 PCB-Cu 接种不同菌株后不同周期的极化曲线局部放大图

Fig.5 Enlargement of polarization curves of PCB-Cu with *F. solani* and *D. eschscholtzii* for different time: a) sterile; b) *F. solani*; c) *D. eschscholtzii*

无菌组。说明 11 天后, *F. solani* 开始具有抑制腐蚀的作用。

通常, PCB-Cu 在大气薄液膜环境中发生式 (1) — (3) 腐蚀电化学反应。



初期, 阳极反应 (式 3) 刚开始进行时, PCB 表面的铜离子含量较低, 对 *F. solani* 的抑制作用较差, 其分泌物中的有机酸成分会加速 PCB-Cu 表面氧化膜的破裂, 从而促进腐蚀。然而, 随着腐蚀反应的进行,

PCB-Cu 表面的 Cu^{2+} 逐渐游离出来, 使得薄液膜和生物膜内 Cu^{2+} 的浓度不断升高 (式 3), 从而抑制了霉菌的分泌活动, 明显降低了腐蚀性产物的分泌量。而此时, 真菌繁殖形成的生物膜附着在 PCB 上 (图 2a), 对基体起到了保护作用。Zhang 等^[21]研究发现黑曲霉 *A. niger* 会对不锈钢起到抑制腐蚀的作用, 机理之一为生物膜的阻挡作用。Xiong 等^[22]研究发现, 芽孢杆菌 *Bacillus subtilis* 的存在会使 PCB-HASL 表面氧含量降低, 结果造成 PCB 表面电荷转移电阻增大。因此在后期, *F. solani* 生成的生物膜阻碍了氧气向 PCB 表面的扩散, 抑制了 PCB 的阴极去极化过程 (式 1、2), 起到了抑制腐蚀的作用。

D. eschscholtzii 组在 3~11 天内的自腐蚀电位 E_{corr} 先降低后升高, 且在 11 天时, *D. eschscholtzii* 组的自腐蚀电位 E_{corr} 没有超过 3 天时的电位; 相比较而言, *F. solani* 组则高于其自身 3 天时的电位。这表明 *D. eschscholtzii* 对 PCB-Cu 氧化膜的破坏作用大于 *F. solani*。研究发现^[23], 真菌的分泌物当中含有柠檬酸、乳酸、草酸等有机酸成分, 可以加速金属的腐蚀, 其分泌量与金属腐蚀速率呈正相关。同时, Xiao 等^[5]认为霉菌产生的胞外聚合物也可以加速 PCB 的腐蚀。初期, 薄液膜内的 Cu^{2+} 含量较低, 虽然对 *F. solani* 起到了抑制繁殖的作用, 但是对 *D. eschscholtzii* 的繁殖则起到了促进作用 (图 3), 使得 *D. eschscholtzii* 中的腐蚀性分泌物的含量大于 *F. solani*, 因而 *D. eschscholtzii* 的加速腐蚀作用更强。11 天后, 随着 Cu^{2+} 含量升高 (式 3), PCB-Cu 表面不再适合 *D. eschscholtzii* 生长, 其腐蚀性分泌物含量开始下降; 同时, 附着在 PCB-Cu 表面的生物膜开始起到了抑制腐蚀的作用 (图 2b)。因此 11 天后, *D. eschscholtzii* 组的 E_{corr} 下降幅度低于无菌组。

3 结论

1) 西双版纳环境中, PCB 表面出现频率最高的菌株为镰刀菌属 *F. equiseti*、*F. solani* 和黑轮层炭壳菌属 *D. eschscholtzii*。

2) *F. solani* 和 *D. eschscholtzii* 都可以在 PCB-Cu 表面形成生物膜, 影响 PCB-Cu 的腐蚀进程。

3) *F. solani* 和 *D. eschscholtzii* 对 PCB-Cu 的腐蚀影响表现为先促进后抑制。附着前期, 其分泌物会破坏 PCB-Cu 表面氧化膜, 起到促进腐蚀的作用。而后期, 附着在 PCB-Cu 表面的生物膜会抑制氧的去极化过程, 从而起到抑制腐蚀的作用。

参考文献:

[1] XIAO K, GAO X, YAN L, et al. Atmospheric corrosion factors of printed circuit boards in a dry-heat desert environment: Salty dust and diurnal temperature difference[J].

Chemical engineering journal, 2017, 336: 92-101.

[2] 邹士文, 肖葵, 董超芳, 等. 霉菌对化学浸银处理印制电路板腐蚀行为影响[J]. 科技导报, 2012, 30(11): 21-26.

ZOU Shi-wen, XIAO Kui, DONG Chao-fang, et al. Effect of mold on corrosion behavior of immersion silver finished printed circuit board[J]. Science & technology review, 2012, 30(11): 21-26.

[3] 李雪鸣, 胡玉婷, 易盼, 等. 热带雨林环境中典型霉菌对 PCB-HASL 腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 126-132.

LI Xue-ming, HU Yu-ting, YI Pan, et al. Effect of typical molds on PCB-HASL corrosion behaviors in tropical rain-forest environment[J]. Surface technology, 2018, 47(9): 126-132.

[4] DAI X, WANG H, JU L K, et al. Corrosion of aluminum alloy 2024 caused by aspergillus niger[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2016, 115: 1-10.

[5] XIAO K, YI P, DONG C, et al. Role of mold in electrochemical migration of copper-clad laminate and electroless nickel/immersion gold printed circuit boards[J]. Materials letters, 2018, 210: 283-286.

[6] ZHAO Y, ZHOU E, XU D, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of 2205 duplex stainless steel by marine *pseudomonas aeruginosa* biofilm using electrochemical noise[J]. Corrosion science, 2018, 143: 281-291.

[7] 刘宏伟, 刘宏芳. 铁氧化菌引起的钢铁材料腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(3): 195-206.

LIU Hong-wei, LIU Hong-fang. Research progress of corrosion of steels induced by iron oxidizing bacteria[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2017, 37(3): 195-206.

[8] 白子恒, 肖葵, 颜利丹. 空间站微生物腐蚀研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 37(1): 9-13.

BAI Zi-heng, XIAO Kui, YAN Li-dan. Recently development of microbial corrosion of space station[J]. Materials China, 2018, 37(1): 9-13.

[9] 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 environment engineering, 2018, 15(10): 33-38.

[10] 陈士强, 张盾. 管线钢的海水微生物腐蚀[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 39-44.

CHEN Shi-qiang, ZHANG Dun. Microbial influenced corrosion of pipeline steel in seawater[J]. Equipment environment engineering, 2018, 15(10): 39-44.

[11] 孙艳, 吴佳佳, 张盾, 等. 不同海域、不同腐蚀区带 Q235 碳钢实海挂片腐蚀产物层内微生物调查[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(4): 333-342.

SUN Yan, WU Jia-jia, ZHANG Dun, et al. Investigation of microorganisms in corrosion product scales on Q235 carbon steel exposed to tidal and full immersion zone at Qingdao-and Sanya-sea waters[J]. Journal of Chinese so-

- ciety for corrosion and protection, 2018, 38(4): 333-342.
- [12] 李慧艳, 董超芳, 邹士文, 等. 超高强钢在不同单一霉菌环境中的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(2): 129-135.
- LI Hui-yan, DONG Chao-fang, ZOU Shi-wen, et al. Corrosion behavior of ultra high strength steels in different single mould environments[J]. Chinese society for corrosion and protection, 2013, 33(2): 129-135.
- [13] 郭章伟, 郭娜, 刘涛, 等. 微生物抑制腐蚀机理及生物矿化机理研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 144-150.
- GUO Zhang-wei, GUO Na, LIU Tao, et al. Microbial corrosion inhibition mechanism and biomineralization mechanism[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 144-150.
- [14] 黄烨, 刘双江, 姜成英. 微生物腐蚀及腐蚀机理研究进展[J]. 微生物学通报, 2017, 44(7): 1699-1713.
- HUANG Ye, LIU Shuang-jiang, JIANG Cheng-ying. Microbiologically influenced corrosion and mechanisms[J]. Microbiology China, 2017, 44(7): 1699-1713.
- [15] LI Y, XU D, CHEN C, et al. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(10): 1713-1718.
- [16] 肖建军, 赵远荣, 刘剑, 等. 西双版纳自然环境试验站环境真菌的鉴定[J]. 环境技术, 2014, 32(5): 10-12.
- XIAO Jian-jun, ZHAO Yuan-rong, LIU Jian, et al. Identification of environment fungi from Xishuangbanna natural environment test station[J]. Environmental technology, 2014, 32(5): 10-12.
- [17] 刘伟成, 李祥云, 蒋霞敏, 等. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} 对雨生红球藻生长的影响[J]. 水产科学, 2006, 25(6): 283-286.
- LIU Wei-cheng, LI Ming-yun, JIANG Xia-min, et al. The effect of Cu^{2+} Zn^{2+} Co^{2+} on growth of hamatococcus pluvi-
nalis[J]. Fishers science, 2006, 25(6): 283-286.
- [18] 张景春. 等离子渗金属技术制备表面渗铜层抗菌不锈钢及性能研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2011.
- ZHANG Chun-jing. Study on process and properties of antibacterial stainless steel by plasma permeating technique[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2011.
- [19] 肖继波, 胡勇有. 菌株 HX5 对多种染料的吸附作用[J]. 环境科学学报, 2005, 25(4): 525-529.
- XIAO Ji-bo, HU Yong-you. Biosorption of various dyes by strain HX5[J]. Acta scientiae circumstantiae, 2005, 25(4): 525-529.
- [20] 段传成, 程从前, 赵杰. 电位扫描速率对测试 304 不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(3): 197-199.
- DUAN Chuan-cheng, CHENG Cong-qian, ZHAO jie. Effects of potential scanning rate on tested corrosion resistance of 304 stainless steel[J]. Corrosion and protection, 2013, 34(3): 197-199.
- [21] ZHANG D, QIAN H, XIAO K, et al. Corrosion inhibition of 304 stainless steel by paecilomyces variotii and aspergillus niger in aqueous environment[J]. Corrosion engineering science and technology, 2016, 51(4): 285-290.
- [22] XIONG R, XIAO K, YI P, et al. The influence of bacillus subtilis on tin-coated copper in an aqueous environment[J]. RSC advances, 2018, 8(9): 4671-4679.
- [23] JADHAV U, HONG H. Use of aspergillus niger 34770 culture supernatant for tin metal removal[J]. Corrosion science, 2014, 82(2): 248-254.

(上接第 262 页)

- [20] 黄宁. PVDF 氟碳涂料的红外谱图解析及其组分分析[J]. 涂料工业, 2003, 33(12): 45-48.
- HUANG Ning. Infrared spectrogram analysis of fluorocarbon coating and its component analysis[J]. Paint & coatings industry, 2003, 33(12): 45-48.
- [21] 徐小连, 徐承明, 陈义庆, 等. 耐划伤 PVDF 彩板的工艺研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(1): 73-75.
- XU Xiao-lian, XU Cheng-ming, CHEN Yi-qing, et al. Production technology of anti-scratch PVDF prepainted steel sheet[J]. Corrosion science and protection technology, 2008, 20(1): 73-75.
- [22] ELASHMAWII I S, HAKEEM N A. Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF[J]. Polymer engineering and science, 2008, 48(5): 895-901.
- [23] 杨瑞成, 申鹏, 穆元春, 等. 聚丙烯酸/蒙脱土/ TiO_2 复合材料的紫外光降解[J]. 兰州理工大学学报, 2010, 36(3): 18-21.
- YANG Rui-cheng, SHEN Peng, MU Yuan-chun, et al. Ultraviolet degradation of composite polyacrylic acid-montmorillonite- TiO_2 [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2010, 36(3): 18-21.
- [24] LITTLE B, RAY R. Fungal influenced corrosion of metals in humid environments[J]. Fungal influenced corrosion of metals in humid environments, 1999, 56: 244-247.
- [25] 龙泉芝, 熊云, 刘晓, 等. 环境因素对枝孢霉菌生长特性的影响[J]. 后勤工程学院学报, 2015, 31(1): 73.
- LONG Quan-zhi, XIONG Yun, LIU Xiao, et al. Effects of environmental factors on growth characteristics of *amorphotheca resinae*[J]. Journal of Logistical Engineering University, 2015, 31(1): 73.
- [26] HUNG C S, ZINGARELLI S, NADEAU L J. Carbon catabolite repression and Impranil polyurethane degradation in *pseudomonas protegens* strain Pf-5[J]. Appl environ microbi, 2016, 82(20): 6080-6090.
- [27] 夏越美, 傅耘. 电子产品常用有机涂层防霉特性研究[J]. 装备环境工程, 2007, 4(2): 32-35.
- XIA Yue-mei, FU Yun. Mould proofing characteristic of common organic coatings in electronics[J]. Equip environ eng, 2007, 4(2): 32-35.