

金属材料的微生物腐蚀与防护研究进展

杨家东^{1,2}, 许凤玲², 侯健², 蔺存国², 陈守刚¹

(1. 中国海洋大学 材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266100;

2. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 青岛分部, 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266101)

摘要: 探讨了金属材料在微生物作用过程中的腐蚀与防护。通过在实验室内构建微生物环境来模拟自然状态下金属材料的腐蚀行为。回溯了微生物腐蚀的研究历史, 结合近年来的研究进展, 重点阐述了生物膜在金属腐蚀过程中的特性, 并针对滨海工业用循环冷却水系统中金属材料的MIC, 介绍了相关的防腐蚀技术并展望了未来的发展趋势。自然海水中, 微生物倾向于附着在材料表面形成生物膜, 它在金属/溶液界面扮演着双重角色。金属的微生物腐蚀通常由多种微生物协同作用, 具有复杂的作用机制, 应该综合运用各种物理、化学手段, 尤其是防护性涂层方法才能达到控制腐蚀的目的。

关键词: 金属材料; 微生物腐蚀; 生物膜; 腐蚀防护

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.01.012

中图分类号: TJ04; TS206 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)01-0059-07

Research Progress in Microbial Corrosion of Metal Materials and Its Prevention

YANG Jia-dong^{1,2}, XU Feng-ling², HOU Jian², LIN Cun-guo², CHEN Shou-gang¹

(1. Institute of Materials Science and Technology, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266101, China)

ABSTRACT: This work investigated the corrosion and protection of metals in the process of microbial activities. Through constructing microbial environment in the laboratory, the natural corrosion behavior of metals was simulated. The research history of microbial corrosion was reviewed, and the characteristics of biofilms during the corrosion process of metals were illustrated in detail, based on the research progress in recent years. Moreover, the

收稿日期: 2014-08-31; 修订日期: 2014-12-10

Received: 2014-08-31; Revised: 2014-12-10

基金项目: 青岛市南区科技发展资金项目(2013-12-014-ZH)

Fund: Supported by the Science and Technology Development Fund Project of South District of Qingdao(2013-12-014-ZH)

作者简介: 杨家东(1990—), 男, 河南人, 硕士, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: YANG Jia-dong(1990—), Male, from Henan, Master, Research focus: corrosion and protection of metals.

通讯作者: 陈守刚(1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境纳米材料及海洋防腐防污功能涂层。

Corresponding author: CHEN Shou-gang(1974—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: environmental nanomaterials and marine anticorrosive functional coatings.

microbiologically influenced corrosion of metal materials for coastal industrial circulating cooling water system was introduced, relevant anti-corrosion technology was presented, and the future development trend in this field was prospected. In natural seawater, microorganisms tend to adhere to the material surface and form biofilms, which play a dual role in the metal/solution interface. The microbial corrosion of metals is usually a result of synergistic effect of various microorganisms, and has complex mechanisms. Thus, many physical and chemical methods, especially the protective coatings should be comprehensively used so as to achieve the purpose of controlling the corrosion of metals.

KEY WORDS: metal material; microbial corrosion; biofilm; corrosion prevention

海洋环境下金属腐蚀的两个电化学过程,即阳极和阴极反应,常常受到附着在金属表面微生物膜协同作用的影响^[1],而引起微生物腐蚀(MIC)。据统计^[2],微生物腐蚀的作用不容小觑,大约20%的腐蚀损失是由其引起的,全世界因微生物腐蚀造成的直接损失每年估计为300~500亿美元,我国每年因腐蚀造成的直接损失也高达2800亿元人民币^[3],其中相当一部分是由微生物造成的。微生物腐蚀给国民经济带来巨大的危害,越来越受到人们的重视。

目前,海洋环境中与腐蚀相关的微生物主要有:铁细菌(Iron Bacteria)、硫酸盐还原菌(Sulfate-reducing Bacteria)、产酸菌(Acid-producing Bacteria)、和腐生菌(Slime-producing Bacteria)等,微生物通过生命活动,直接或间接地影响金属的腐蚀过程^[4],主要表现为3种方式:新陈代谢影响金属/溶液界面的腐蚀反应过程;改变周围的环境条件,如溶解氧、盐度、pH值等;通过代谢产物促进或抑制腐蚀。

1 微生物腐蚀历史回溯

1891年Garrett第一次提出微生物腐蚀后,Gaines于1910年从埋设地下管线的腐蚀产物中提取出铁嘉氏杆菌(*Gallinoella Ferruginea*),指出了细菌参与管道腐蚀的证据^[5]。荷兰学者Von Wlzoze Kühr自1922年开始做了大量关于SRB的研究工作,并于1934年提出了著名的阴极去极化理论,自此,科技界才开始关注微生物作用下的腐蚀。

20世纪60年代以来,各国学者对微生物腐蚀进行了一系列研究。Postgate^[6]系统地探究了硫酸盐还原菌的营养需求、生理和生态特征,奠定了微生物腐蚀的研究基础。Booth和Ievrson等人在微生物腐蚀机理方面作了大量探索,形成了典型的SRB厌氧腐蚀理论^[7]。到了20世纪80年代,表面分析技术日趋发展,使得人们可以精确地测量生物膜的厚度和结构组成。出于工业发展的需要,微生物腐蚀的研究也从单纯地分析表面失效事故变成日益成熟的交叉学科^[8-9]。其范围涉及微生物学、电化学、材料科学

和表面化学等,大大加深了人们对于MIC的认识。进入20世纪90年代,各种表面分析技术(EDAX, XPS, XRD)、电化学技术(EIS, EMPA)、微观成像技术(AFM, ESEM, SECM, SVM)和生物技术(PCR, 16S rRNA)等都被应用到微生物腐蚀领域^[8],在腐蚀界掀起了一股研究热潮。此后,微生物腐蚀研究朝着微观化和宏观生态学方向不断发展,已形成相对完整的理论。如今,鉴于海洋环境的特殊性和生物物种多样性,有关微生物腐蚀的各类研究更是如火如荼,不时有文章刊出^[10-12]。

2 生物膜生成及其对微生物腐蚀的影响

2.1 生物膜的成长过程

自然海水中,微生物倾向于附着在材料表面生长,并在其上形成生物膜,这是由不同的机理决定的。微生物具有自我保护的反馈机制,当环境中有毒物质,如缓蚀剂、杀菌剂出现时,会刺激菌体聚集成团,分泌大量黏液而抵御毒物的侵入。细菌以生物膜的方式聚集在一起有利于捕获环境中的营养物质,而且通过种间协作,不同种类的细菌集聚生长能够充分利用双方的代谢产物,形成能量循环,达到“合作共赢”的模式,如产酸菌(APB)和硫酸盐还原菌(SRB)的协作关系。这种特性使得生物膜群落独立于外部环境,抗干扰能力显著增强^[13]。

生物膜的成分较复杂,主要为含水量在95%以上的凝胶相^[14],由细菌、胞外高聚物(EPS)、腐蚀产物和悬浮颗粒等共同组成^[15]。它的形成是一个高度自发的动态过程,随着细菌的生长和消亡,周围环境不断变化。一般来说,生物膜的生成主要涉及4个步骤^[16],如图1所示。

1) 海水中溶解态的无机粒子和有机物,如蛋白质等被吸附在材料表面形成一条件膜;

2) 浮游状态的微生物因静电作用或范德华力与条件膜接触,逐步“定居”在物体表面上;

3) 附着的细胞在表面不断增殖,分泌胞外高聚

物,同时也有其他的微生物粘附到表面,生物膜不断生长、变厚,直至成熟;

4) 在外部条件的作用下,部分生物膜脱落,被水流带到其余地方继续生长。

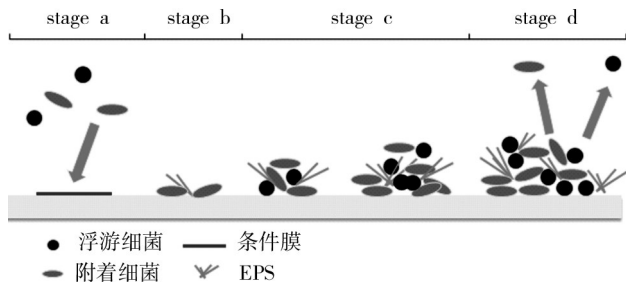


图1 生物膜演化模型

Fig.1 Evolution model of biofilm

2.2 生物膜的特性

最初形成的条件膜很薄^[17],厚度一般为20~80 nm。该膜的形成改变了金属表面的静电状态和润湿性质,利于细菌和其他微生物在界面上聚集生长,它是生物膜进一步发展的基础^[18]。伴随着生物膜的成熟,金属表面的离子种类和氧化-还原电位急剧变化,并在膜内造成pH梯度,相继发生各种传质过程和复杂的化学反应。许多研究者从不同角度阐述了生物膜的特性,K. Xu等^[19]利用微电极技术测定生物膜中溶解氧、铁、锰等离子的浓度,探讨其变化规律。王庆飞等^[20]则介绍了生物膜的形成过程,并对生物膜和金属腐蚀的关系进行了论证,金属遭受微生物腐蚀的程度跟EPS的数量相关。D. Xu^[21]探究了SRB生物膜在饥饿状态下对碳钢腐蚀速率的影响,测试表明,溶液中少量的有机碳更能刺激SRB对金属的腐蚀。可以说,生物膜的生成对微生物腐蚀起着至关重要的作用,这主要表现在以下4个方面:

1) 由微生物生长和繁殖所建立的屏蔽层封锁金属/溶液界面粒子的传质途径。生物膜不断累积变厚,对某些腐蚀性粒子,如 O_2 , Cl⁻等,形成扩散屏蔽层,同时也能阻止膜内的代谢产物和腐蚀产物扩散到膜外,造成独特的腐蚀微环境^[22]。

2) 形成浓差电池。金属表面的生物膜是不完整的,常以菌落形式出现。生物膜的不均一性容易在表面形成氧浓差微电池,而微生物通过呼吸代谢消耗附近的溶解氧,造成局部贫氧区,更加剧了这种作用。研究发现^[10],膜下微生物活动旺盛的区域倾向于形成腐蚀电池的阳极区,而周围无微生物或其代谢活动弱的区域成为阴极区,此时产生腐蚀微电

流,腐蚀发生。

3) 改变金属表面无机钝化层的结构,促进防护性膜层的移除。生物膜中的EPS沉积在金属表面与金属离子发生络合作用,而改变表面的状态结构,影响氧化层的稳定性。碳钢在碱性溶液中易发生点蚀,致使碳钢表面生成一不溶性的腐蚀沉积物,而生物膜中某些化能营养型铁还原菌^[23]恰可以将 $Fe(OH)_3$ 还原为水溶性的 Fe^{2+} ,改变无机膜层的结构。虽然铜镍合金在自然海水中有较好的防污效果,但长期浸泡实验发现^[24],其表面也易遭受细菌的污损,而生物膜的不均匀粘附进一步增大了其表面状态的差异性,使无机钝化层产生裂痕。

4) 影响金属/溶液界面的氧化还原状态。因生物膜以及细菌的新陈代谢,使溶解氧在氧化性介质中的传质经常受到影响。生物膜中微电极实验表明^[25],在距离金属表面180 μm 处 O_2 浓度降为0。由此形成特殊的还原性条件,有利于厌氧微生物的依附生长,所以,膜下金属表面的氧化还原状态与附着型微生物的活动息息相关。

2.3 腐蚀过程中生物膜的双重角色

微生物能急剧改变金属/溶液界面的电化学性质,其生命活动具有两面性,或者促进腐蚀,抑或抑制腐蚀。虽然生物膜和无机产物膜在金属/溶液界面同时存在,两者却朝着相反的方向生长,这种差异性使得金属易于发生局部腐蚀^[8],包括点蚀、晶间腐蚀和缝隙腐蚀。在研究厌氧菌生物膜下不锈钢的腐蚀时发现^[26],除去试片表面的生物膜和腐蚀产物后,点蚀电位正移,而随着生物膜的积累,就会发生点蚀。

另一方面,生物膜的存在也能影响基体的钝化行为,抑制腐蚀恶化。例如,SRB在代谢过程中产生大量侵蚀性的硫化物,它和基体接触,能够生成一薄层铁硫化物^[27-28],钝化金属表面,提供连续的保护作用。Li等^[29]调查了18-8SS不锈钢在SRB生物膜下的腐蚀,研究表明,生物膜在不锈钢表面呈鳞片状分布,随着SRB进入对数期后膜层致密,阻碍了侵蚀性粒子向膜内的扩散,一定程度上抑制了腐蚀的发展。Yuan^[30]和Xu^[31]等人则研究了铜镍合金在海水中的腐蚀行为,发现当环境中假单胞菌和EPS存在时能显著降低合金的腐蚀速率,这可能与好氧菌的呼吸耗氧降低了腐蚀微电池的阴极反应有关。虽然微生物在抑制腐蚀方面的报道屡见不鲜,但大都局限于表面现象的分析,其具体作用机制尚无定论,主

要的解释有:通过耗氧微生物及其代谢产物除去阴极反应的去极化剂,降低腐蚀速率,如假单胞菌(*Pseudomonas*)的耗氧过程;其他异养型菌种通过种间竞争抑制厌氧菌的生长,如枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)分泌的多肽能显著抑制硫酸盐还原菌 *Desulfovibrio sp.* 生长^[32];生成防护性膜层,如金属氧化物或细菌分泌的粘性多糖类缓蚀剂。

2.4 生物膜模拟方法

自然环境复杂多变,生物因素难以控制和定量描述,因此建立模拟生物环境的实验室方法来评价材料腐蚀中生物因素的作用,有利于人们很好地理解腐蚀过程,对揭示材料腐蚀的机制具有重要意义。Hostis^[33]在金表面沉积了一层多孔性凝胶,该凝胶具有较好的粘性、亲水性以及一定的吸附能力,以此来模拟生物膜的物理行为;王庆飞等人^[20]也在低合金钢表面制成了海藻酸钙水凝胶,依此来模拟生物膜下材料的腐蚀行为。实验表明,由于生物膜的扩散屏蔽作用能在一定程度上缓和钢材的腐蚀,但并未改变低合金钢在腐蚀过程中阴极的极化类型和控制步骤。Wang等^[34]探讨了涂有褐藻多糖胶体的高钼钢在无菌海水中的变化规律,其自腐蚀电位要比无多糖胶体电极的电位高约 200 mV,说明微生物膜单纯的物理作用也可以导致金属腐蚀电位的正移。

3 微生物的作用机理

由于微生物种类复杂多变,基本上所有常用的工程金属材料和合金,包括铁、低碳钢、不锈钢、铝及铝合金、镍及镍合金、铜及铜合金等在海水都会发生微生物腐蚀^[35]。科学工作者先后对微生物腐蚀进行了大量研究,目前关于微生物腐蚀的作用机理主要分为以下两种情况。

3.1 好氧菌腐蚀机理

1) 产酸腐蚀:微生物在新陈代谢过程中会产生一些酸性代谢产物,包括各种无机酸和有机酸。在两类酸中尤以无机酸的影响最为显著,这些代谢产物造成了材料表面恶劣的腐蚀环境,从而加剧了金属材料的腐蚀。常见的产酸菌如醋酸梭菌代谢产生醋酸,硫酸化菌氧化环境中的元素硫、硫代硫酸盐和亚硫酸盐等,产生硫酸,使周围环境的pH值降低。还有氧化铁杆菌,它可以加速金属电化学,使 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 形成氧化物沉淀,从而加速钢铁腐蚀

的阳极过程^[36]。

2) 形成氧浓差电池:好氧菌腐蚀的重要途径之一,在金属表面产生氧浓差电池。微生物附着处表面的氧相对缺乏而成为阳极,附近表面的氧含量相对较高而成为阴极。EPS可以阻止腐蚀性阴离子向阳极区扩散,此时,如果微生物呼吸耗氧的速率大于氧气向金属表面扩散的速率,阴极反应的机理就会发生改变,而氧浓度差的存在恰好满足了局部腐蚀的初始条件,使得腐蚀得以发生和发展。

3.2 厌氧菌腐蚀机理

在众多的厌氧微生物中,硫酸盐还原菌因其代谢生成的硫化物具有较强的腐蚀性而“臭名昭著”,它是微生物腐蚀中最重要的一类细菌。有关SRB对金属腐蚀的机理主要有阴极去极化理论、硫化物诱导阳极溶解、 Fe/FeS 微电池和阳极区固定理论等。

1) 阴极去极化理论:1934年Kühr首先提出了硫酸盐还原菌阴极去极化作用,随后Booth等证实了SRB细胞中氢化酶的存在。理论认为氢化酶能够利用金属表面产生的氢使 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ,从而在腐蚀过程中起到阴极去极化的作用,加速腐蚀,如图2所示。该理论也有一定的局限性,因为去极化的实质是消耗阴极反应生成的 H_2 ,促使平衡向消耗质子的方向移动,而现在的研究^[37]证明腐蚀过程主要由速率步骤控制,且反应具有不可逆性,氢化酶的具体作用机制受到质疑。在后续的研究中又陆续发现了不少新的去极化作用机制,如 H_2S , FeS 和磷化物等,使去极化剂理论得到发展,不断充实。

2) 硫化物诱导阳极溶解:硫酸盐还原菌在代谢过程中生成大量的硫化物,恶化腐蚀环境,增加了腐蚀电池的电动势和金属腐蚀的敏感性,腐蚀加速。King等^[38]发现,在一定范围内,溶液中浓度较高的

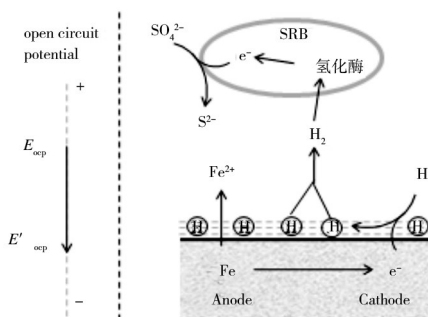


图2 硫酸盐还原菌氢化酶阴极去极化机理

Fig.2 Mechanism of cathodic depolarization by hydrogenase of SRB. E_{ocp} in anaerobic media without SRB, E'_{ocp} in anaerobic media with SRB

Fe^{2+} 能提高SRB的活性,促进其对低碳钢的腐蚀。Kuang等人^[39]的研究也表明,SRB在对数期和稳定期产生多种含硫化合物,加速了碳钢的阳极溶解,对腐蚀过程起主导作用。

3) Fe/FeS微电池作用:SRB代谢产生的 S^{2-} 与铁作用生成FeS吸附在其表面作为阴极,与铁阳极形成腐蚀电池,同时,阴极去极化的析氢反应也能在FeS表面进行,使腐蚀发生。

4) 阳极区固定理论:Pope等人^[40]认为大部分微生物都固定在由细菌引起的腐蚀坑周围,这使得腐蚀电池的阳极区得以固定,从而解释为何微生物腐蚀主要以孔蚀为特征。

4 微生物腐蚀的防护

滨海工业用循环冷却水系统在运行过程中常常受到微生物的污损,不仅影响设备的安全运行,还增加了清理、修补和更换的费用,带来巨大的经济损失。考虑到现场作用,具体的防腐蚀手段包括物理、化学和涂层方法。

4.1 物理方法

在循环冷却水系统中,通过对水源的防污、除垢可以有效减少细菌的来源,常用的灭菌方式如紫外线照射和超声波处理。一般的紫外线灯在210~313 nm波长内有很强的辐射^[41],这个范围恰可以为细菌的核酸所吸收,促进其形成胸腺嘧啶二聚体,破坏菌体生殖途径。当超声波频率在90~20 kHz以上时,即可杀灭细菌^[42]。另外利用阴极保护的方法,可以在被保护的金属表面附近形成碱性环境,一定程度上也能抑制微生物的附着。

4.2 化学方法

化学杀灭法是最简便而又行之有效的控制MIC的方法。目前常用的杀菌剂按其功能和作用机理可以分为氧化型和非氧化型杀菌剂,见表1。氧化型杀菌剂主要有氯气、二氧化氯和次氯酸钠等,通过氧化细胞内的活性酶,可以将菌体完全分解为二氧化碳和水。非氧化型杀菌剂又可分为醛类、季铵盐类、季磷盐类、氯代酚类、有机硫化物类及复配型类。Fernandes等^[43]发现,20 mg/L的戊二醛可以有效减少海水中SRB的数量。中船重工七二五所在抑制海洋生物污损方面也做了许多尝试,其设计的船舶压载水处理系统^[44]利用电解海水制氯法能有效地杀死海

水中的微生物。

4.3 防护性涂层

在金属表面覆盖涂层能够使其光滑的表面不易被细菌附着,同时也具有杀菌防除的作用。目前,我国使用的水性防腐涂料主要有水性环氧涂料、水性无机富锌涂料、水性丙烯酸涂料以及水性聚氨酯涂料等四大类^[45]。在涂料中添加各类溶出型或缓释型杀菌剂,均有利于细菌的防除。这类涂料在使用过程中不断有防污剂渗出,具有一定的使用寿命,一般来说从几个月到几年不等^[46]。近年来还出现了一些新型的纳米防污涂料,如光催化 TiO_2 微纳米涂料等^[47-48]。

表1 循环冷却水系统中常用的杀菌剂^[8]

Table 1 Biocides used in recirculating cooling water systems

杀菌剂	性质	用量/(mg·L ⁻¹)
氯气	有效杀灭细菌和海藻,pH依赖型	0.1~0.2
二氧化氯	有效杀灭细菌,真菌和海藻	0.1~1.0
臭氧	有效杀灭细菌和海藻,pH依赖型	0.2~0.5
戊二醛	有效杀灭细菌,真菌和海藻,pH广谱型	10~70
异噻唑啉酮	有效杀灭细菌和海藻	0.9~10
季铵盐	有效杀灭细菌和海藻,表面活性剂	8~35
四羟甲基磺酸磷	有效杀灭细菌,真菌和海藻;低毒	

5 展望

金属的微生物腐蚀是一个相当复杂的过程。目前,人们对于MIC的研究尚处在探究微生物影响腐蚀共同特征的阶段,在今后相当长一段时间内其作用机理及其防护对策依旧是研究的重点。由于自然环境的变化,腐蚀通常由多种微生物协同影响,所以应该综合应用各种防腐手段才能达到控制腐蚀的目的,而防护性涂层方法无论在作用面积,还是持续效果方面都有其他方法无可比拟的优势,是主要发展的方向。基因探针和生物传感器作为一种新型的测量技术,可在实验现场原位快速监测生物膜内的细菌,是发展的方向之一,而随着研究的不断深入,利用微生物尤其是生物膜来抑制MIC也是研究的热点^[49-50]。

参考文献:

- [1] 武素茹,段继周,杜敏,等. 硫酸盐还原细菌和铁还原细菌混合生物膜对碳钢腐蚀的影响[J]. 材料开发与应用, 2008, 23(3):53—55.
WU Su-ru, DUAN Ji-zhou, DU Min, et al. Corrosion of Carbon Steel Influenced by SRB and IRB Anaerobic Biofilm[J]. Development and Application of Materials, 2008, 23(3):53—55.
- [2] XU Cong-min, ZHANG Yao-heng, CHENG Guang-xu, et al. Localized Corrosion Behavior of 316L Stainless Steel in the Presence of Sulfate-reducing and Iron-oxidizing Bacteria[J]. Materials Science and Engineering, 2007:235—241.
- [3] 柯伟. 中国工业与自然环境腐蚀调查的进展[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(1):1—8.
KE Wei. Progress in Public Inquiry Concerning Corrosion in Chinese Industrial and Natural Environments[J]. Corrosion & Protection, 2004, 25(1):1—8.
- [4] 林建,朱国文,孙成,等. 金属的微生物腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(5):279—284.
LIN Jian, ZHU Guo-wen, SUN Cheng, et al. A Review of Microbiologically Influenced Corrosion of Metals[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(5):279—284.
- [5] 凌云,陈志刚. 材料的微生物腐蚀研究与进展[J]. 江苏理工大学学报, 2000, 21(1):53—56.
LING Yun, CHEN Zhi-gang. Research and Progress of Microbiologically Influenced Corrosion[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology, 2000, 21(1):53—56.
- [6] POSTGATE J R. The Sulphate Reducing Bacteria and Edition[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
- [7] 樊友军,皮振邦,华萍,等. 微生物腐蚀的作用机制与研究方法现状[J]. 材料保护, 2001, 34(5):18—20.
FAN You-jun, PI Zhen-bang, HUA Ping, et al. Research Methods and Mechanism of Microbiologically Influenced Corrosion[J]. Materials Protection, 2001, 34(5):18—20.
- [8] VIDELA H A, HERRERA L K. Microbiologically Influenced Corrosion: Looking to the Future[J]. International microbiology, 2005, 8(3):169—180.
- [9] 刘光洲,吴建华. 海洋微生物腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(10):430—433.
LIU Guang-zhou, WU Jian-hua. Advances in the Study of Microbiologically Influenced Corrosion in Marine Environment[J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(10):430—433.
- [10] COETSER S E, CLOETE T E. Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems[J]. Critical Reviews in Microbiology, 2005, 31(4):213—232.
- [11] SUNGUR E I, CANSEVER N, COTUK A. Microbial Corrosion of Galvanized Steel by a Freshwater Strain of Sulphate Reducing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3):1097—1109.
- [12] SUN Cheng, XU Jin, WANG Fu-hui. Interaction of Sulfate-reducing Bacteria and Carbon Steel Q235 in Biofilm[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(22):12797—12806.
- [13] GOLLASCH S. The Importance of Ship Hull Fouling as a Vector of Species Introductions into the North Sea[J]. Biofouling, 2002, 18:105—121.
- [14] GEESEY G G. Microbial Exopolymers: Ecological and Economic Considerations[J]. ASM American Society for Microbiology News, 1982, 48(1):9—14.
- [15] CHARACKLIS W G. Fouling Biofilm Development: a Process Development[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1981, 23(9):1923—1960.
- [16] HEYER A, D'SOUZA F, LEON MORALES C F, et al. Ship Ballast Tanks a Review from Microbial Corrosion and Electrochemical Point of View[J]. Ocean Engineering, 2013, 70:188—200.
- [17] BAUTISTA B E T, CARVALHO M L, SEYEUX A, et al. Effect of Protein Adsorption on the Corrosion Behavior of 70Cu-30Ni Alloy in Artificial Seawater[J]. Bioelectrochemistry, 2014, 97:34—42.
- [18] 王伟. 海洋环境中微生物膜与金属电化学状态相关性研究[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所, 2003.
WANG Wei. Correlation Studies between Biofilm and Metallic Electrochemical State in Seawater[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2003.
- [19] XU K, DEXTER S C, LUTHER G W. Voltammetric Microelectrodes for Biocorrosion Studies[J]. Corrosion, 1998, 54(10):814—823.
- [20] 王庆飞,宋诗哲. 金属材料海洋环境生物污损腐蚀研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3):184—188.
WANG Qing-fei, SONG Shi-zhe. Progress in Marine Biologically Influenced Corrosion Study[J]. Journal of Chinese Society For Corrosion and Protection, 2002, 22(3):184—188.
- [21] XU D, HUANG W, RUSCHAU G, et al. Laboratory Investigation of MIC Threat Due to Hydrotest Using Untreated Seawater and Subsequent Exposure to Pipeline Fluids with and without SRB Spiking[J]. Engineering Failure Analysis, 2013, 28:149—159.
- [22] VIDELA H A, CHARACKLIS W G. Biofouling and Microbial Influenced Corrosion[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1992, 29(3):195—212.
- [23] LOVLEY D R. Microbial Fe(III)-reduction in Subsurface Environments[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1997, 20

- (3):305—313.
- [24] PETER T, GILBERT A. Review of Recent Work on Corrosion Behavior of Copper Alloys in Seawater[J]. *Materials Performance*, 1982, 21(2):47—50.
- [25] LEWANDOWSKI Z, LEE W C, CHARACKLIS W G, et al. Dissolved Oxygen and pH Microelectrode Measurements at Water-immersed Metal Surfaces[J]. *Corrosion*, 1989, 45(2):92—98.
- [26] XU Cong-min, ZHANG Yao-heng, CHENG Guang-xu, 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—250.
- [27] SCHUTT H U, RHODES P R. Corrosion in an Aqueous Hydrogen Sulfide, Ammonia, and Oxygen system[J]. *Corrosion*, 1996, 52(12):947—952.
- [28] YUAN Shao-jun, LIANG Bin, ZHAO Yu, et al. Surface Chemistry and Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel in Simulated Seawater Containing Inorganic Sulphide and Sulphate-reducing Bacteria[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74:353—366.
- [29] LI Fu-shao, AN Mao-zhong, DUAN Dong-xia. Corrosion Inhibition of Stainless Steel by a Sulfate-reducing Bacteria Biofilm in Seawater[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2012, 19(8):717—725.
- [30] YUAN S J, CHOONG A M F, PEHKONEN S O. The Influence of the Marine Aerobic Pseudomonas Strain on the Corrosion of 70/30 Cu - Ni Alloy[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(12):4352—4385.
- [31] XU Feng-ling, LIN Cun-guo, WEI Ren-chao, et al. The Influence of the Aerobic Bacterium on the Electrochemical Corrosion Behavior of B10 Alloys[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2013, 8:8700—8707.
- [32] JAYARAMAN A, MANSFELD F B, WOOD T K. Inhibiting Sulfate-reducing Bacteria in Biofilms by Expressing the Antimicrobial Peptides Indolicidin and Bactenecin[J]. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 1999, 22(3):167—175.
- [33] HOSTIS E L, COMPSRE C. Characterization of Biofilms Formed on Gold in Natural Seawater by Oxygen Diffusion Analysis[J]. *Corrosion*, 1997, 53(1):4—10.
- [34] WANG W, LI X, WANG J, et al. Influence of Biofilms Growth on Corrosion Potential of Metals Immersed in Seawater[J]. *Materials and Corrosion*, 2004, 55(1):30—35.
- [35] 朱绒霞, 李增理. 工业材料的微生物腐蚀[J]. *腐蚀与防护*, 1999, 20(10):435—437.
- ZHU Rong-xia, LI Zeng-li. Microbiological Corrosion of Industrial Materials[J]. *Corrosion & Protection*, 1999, 20(10):435—437.
- [36] DAVID S, ROBERT A, JOSEF Y, et al. Pitting Corrosion of Carbon Steel Caused by Iron Bacteria[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2001, 47(2):79—87.
- [37] LANDOULSI J, KIRAT K E, RICHARD C. Enzymatic Approach in Microbial-Influenced Corrosion: A Review Based on Stainless Steels in Natural Waters[J]. *Environmental science & technology*, 2008, 42(7):2233—2242.
- [38] KING R A, MILLER J D A, SMITH J S. Corrosion of Mild Steel by Iron Sulfides[J]. *British Corrosion Journal*, 1973, 8(3):137—141.
- [39] KUANG Fei, WANG Jia, YAN Li, et al. Effects of Sulfate-reducing Bacteria on the Corrosion Behavior of Carbon Steel[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(20):6084—6088.
- [40] POPE D H, MORRIS E A. Some Experiences with Microbiologically Influenced Corrosion of Pipelines[J]. *Materials Performance*, 1995, 34(5):23—28.
- [41] 李家俊, 刘玉民, 张香文, 等. 油田回注水中硫酸盐还原菌对金属腐蚀的机理及其防治方法[J]. *工业水处理*, 2007, 27(11):4—7.
- LI Jia-jun, LIU Yu-min, ZHANG Xiang-wen, et al. Mechanism of Metal Corrosion Caused by Sulfate-reducing Bacteria in the Reinjection Water in Oilfields and Its Prevention and Cure[J]. *Industrial Water Treatment*, 2007, 27(11):4—7.
- [42] 庄文, 初立业, 邵宏波, 等. 油田硫酸盐还原菌酸化腐蚀机制及防治研究进展[J]. *生态学报*, 2011, 31(2):575—582.
- ZHUANG Wen, CHU Li-ye, SHAO Hong-bo, et al. Acid Corrosion Mechanism of the Sulfate-reducing Bacteria and Protecting Studies in Oilfield[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, 31(2):575—582.
- [43] FERNANDES A M, FRANCA F P D, SRVULO E F C. Effect of Glutaraldehyde on the Adsorption of Sulfate-reducing Bacteria to Stainless Steel Surfaces[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1996, 7(2):116—118.
- [44] 青岛双瑞防腐防污工程有限公司. 一种船舶压载水处理系统陆基试验的模拟装置: 中国, 101717155[P]. 2010-06-02.
- SunRui Marine Environment Engineering Co., Ltd. A Land-based Analog Device of Ship Ballast Water Treatment System: China, 101717155[P]. 2010-06-02.
- [45] 万众, 张燕, 杨凯, 等. 水性金属防腐涂料的发展及其应用[J]. *现代涂料与涂装*, 2008, 11(11):51—53.
- WAN Zhong, ZHANG Yan, YANG Kai, et al. Development and Application of Waterborne Anti-Corrosive Paint for Metal Surface[J]. *Modern Paint & Finishing*, 2008, 11(11):51—53.

(下转第113页)

- tion Based on Stress Equivalence Method[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2012, 2(9): 85—89.
- [2] 陈跃良, 刘旭. 聚合物基复合材料老化性能研究进展[J]. *装备环境工程*, 2010, 4(7): 49—56.
CHEN Yue-liang, LIU Xu. Progress of Aging Performance Research of Polymer Matrix Composites[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2010, 4(7): 49—56.
- [3] 王宝忠. 飞机设计手册第10册[M]. 北京: 航空工业出版社, 2000.
WANG Bao-zhong. Handbook of Aircraft Design in Tenth Volume[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2000.
- [4] 王建华, 周恒, 付杰斌. 教练机低成本复合材料结构应用探索研究[J]. *教练机*, 2013(2): 25—30.
WANG Jian-hua, ZHOU Heng, FU Jie-bin. Exploration and Research on Application of Low Cost Composite Structure on Trainer Aircraft[J]. *Trainer*, 2013(2): 25—30.
- [5] 王彬. 低成本复合材料公务机制造技术分析[J]. *航空制造技术*, 2013, 6: 58—61.
WANG Bin. Analysis of Low Cost Composites Business Aircraft Manufacturing Technology[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2013, 6: 58—61.
- [6] RASTOGI N, SONI S R, DENNY J J. Analysis of Composite Patch Repaired Metallic Structures: An Overview[R]. AIAA-98-1883.
- [7] POST N L, CAIN J, MCDONALD K J. Residual Strength Prediction of Composite Materials: Random Spectrum Loading[J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 2008(75): 629—637.
- [8] SABELKIN V, MALL S, HANSEN M A. Investigation into Cracked Aluminum Plate Repaired with Bonded Composite Patch[J]. *Composite Structures*, 2007(79): 55—66.
- [9] HOSSEINI O H. Effects of Composite Patches on Fatigue Crack Propagation of Single-side Repaired Aluminum Panels[J]. *Composite Structures*, 2006(76): 243—251.
- [10] WANG Q Y, SRIRAMAN M R, KAWAGOISHI N, et al. Fatigue Crack Growth of Bonded Composite Repairs in Giga Cycle Regime[J]. *International Journal of Fatigue*, 2006(28): 1197—1201.
- [11] 徐胜, 任三元, 鲁国富. 腐蚀损伤结构复合材料修补构型优选试验研究[J]. *装备环境工程*, 2011, 4(8): 104—108.
XU Sheng, REN San-yuan, LU Guo-fu. Experimental Research of Shape Selection of Composite Patch for Corroded Structure[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2011, 4(8): 104—108.
- [12] 张玎, 杨晓华, 匡林. 复合材料补片胶接修补剥蚀金属结构技术研究[J]. *装备环境工程*, 2010, 6(7): 204—207.
ZHANG Ding, YANG Xiao-hua, KUANG Lin. Study of Composite Patch Glued Joint Repair Technology for Exfoliation Corrosion of Metallic Structure[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2010, 6(7): 204—207.
- [13] 邓凡臣, 柴亚南, 林国伟, 等. 复合材料加筋单元初始分层损伤参数影响分析[J]. *科学技术与工程*, 2012, 12(5): 1020—1024.
DENG Fan-chen, CHAI Ya-nan, LIN Guo-wei, et al. Analysis of the Damage Parameters Impact of Reinforced Composite Materials Initial Delamination[J]. *Science Technology and Engineering*, 2012, 12(5): 1020—1024.
- [14] 卢秉贺, 李萍. 基于Hypersizer的复合材料结构铺层设计和铺层过渡设计[J]. *科学技术与工程*, 2011, 11(22): 5482—5485.
LU Bing-he, LI Ping. Stacking Design and Stacking Transition Design of Composite Structure Based on Hypersizer[J]. *Science Technology and Engineering*, 2011, 11(22): 5482—5485.
- [15] 单杭英, 杨忠清, 孙中涛, 等. 飞艇吊舱的综合优化设计[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013(1): 60—64.
SHAN Hang-ying, YANG Zhong-qing, SUN Zhong-tao, et al. Synthetic Optimum Design of Airship Pod[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2013(1): 60—64.

(上接第65页)

- [46] MUTHUKUMAR N, MARUTHAMUTHU S, PALANISWAMY N. Water-soluble Inhibitor on Microbiologically Influenced Corrosion in Diesel Pipeline[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2006, 53(2): 260—270.
- [47] 马洁, 刘辉, 石英, 等. 不同形状TiO₂纳米材料在耐NaCl溶液及微生物腐蚀中的应用[J]. *应用化学*, 2008, 25(7): 815—819.
MA Jie, LIU Hui, SHI Ying, et al. Effect of the Morphology of TiO₂ Nano-additive on the Corrosion Resistance of Ni-P-Cr Composite Coatings to Seawater and Microbial Environment[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(7): 815—819.
- [48] 张慧桥, 黄晓波, 田伟红, 等. Ti 6 Al 4 V 表面 Ti-Cu-N 纳米薄膜溅射沉积及其抗菌性能研究[J]. *表面技术*, 2014, 43(4): 1—5.
ZHANG Hui-qiao, HUANG Xiao-bo, TIAN Wei-hong, et al. Antibacterial Properties of Ti-Cu-N Composite Films Deposited on Ti6Al4V Alloy by Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(4): 1—5.
- [49] STADLER R, FUERBETH W, HARNEIT K, et al. First Evaluation of the Applicability of Microbial Extracellular Polymeric Substances for Corrosion Protection of Metal Substrates[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(1): 91—99.
- [50] DAGBERT C, MEYLHEUC T, BELLON-FONTAINE M N. Pit Formation on Stainless Steel Surfaces Pre-treated with Biosurfactants Produced by *Pseudomonas Fluorescens*[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(1): 35—40.