

铝合金微生物腐蚀研究进展

刘凤芹

(中共宝鸡市委党校现代科技与管理教研室)

摘 要 结合近年来铝合金微生物腐蚀研究现状,腐蚀行为和机理及微生物腐蚀防护领域研究成果,归纳总结微生物中代表性细菌和霉菌等在多种铝合金上的附着繁殖行为,其生命活动引起或加剧材料的腐蚀过程,介绍了微生物通过生物膜屏蔽、分泌腐蚀抑制剂、代谢产物抑制等过程控制铝合金腐蚀速率。重点讨论了铝合金的微生物腐蚀机理,主要包括阴极去极化机制、氧浓差电池机制、微电池作用、形成腐蚀化合物、氯离子诱导及酸腐蚀以及微生物抑制铝合金腐蚀的机理。总结发现,铝合金的微生物腐蚀是多种腐蚀机制共同作用的结果。最后介绍了目前铝合金微生物腐蚀防护控制方法,展望了未来铝合金微生物腐蚀的研究重点,为控制和防护铝合金的微生物腐蚀提供参考。

关键词 微生物;铝合金;腐蚀机制;细菌;霉菌

中图分类号 TG146.21;TG113;O353.11

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.09.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Progress on Microbial Corrosion of Aluminum Alloys

Liu Fengqin

(Department of Modern Science and Technology, Party School of C.P.C Baoji Municipal Committee)

Abstract: Based on the research status of microbial corrosion of aluminum alloys in recent years, corrosion behavior and mechanism and achievements in the field of microbial corrosion protection, the process of representative bacteria and molds in microorganisms was attached and propagated on a variety of aluminum alloys, and their life activities causing or aggravating the corrosion was reviewed. The corrosion rate of aluminum alloy is controlled by microorganisms shielding, secrete corrosion inhibitors and metabolite inhibition. The microbial corrosion mechanism of aluminum alloy was mainly summarized, including cathodic depolarization mechanism, oxygen concentration cell mechanism, micro cell effect, corrosion compound formation, chloride induction and acid corrosion, as well as the mechanism of microbial inhibition of aluminum alloy corrosion. In conclusion, microbial corrosion of aluminum alloys is synergy of multiple corrosion mechanisms. Finally, the current methods to prevent and control microbial corrosion of aluminum alloys were described, and the research emphasis in the future was prospected, providing theoretical guidance for the prevention and control of microbial corrosion of aluminum alloys.

Key Words: Microorganism, Aluminum Alloy, Corrosion Mechanism, Bacteria, Mycete

微生物腐蚀(Microbiologically influenced corrosion, MIC)是指由微生物活动引起、促进及加速材料腐蚀的现象^[1],是一种电化学过程,在能源、碳源、电子供体、电子受体及水的复合作用下完成。Al 在汽车、高铁、航空、航天、海洋船舶及化学工业中已大量应用,铝合金表面自然形成的 Al₂O₃ 薄膜虽能有效保护铝合金基体被进一步氧化腐蚀,却难以抵御微生物的附着、繁殖及腐蚀,可导致铝合金腐蚀的微生物主要有细菌、真菌和古细菌等。

20 世纪 70 年代, HEDRICK H G 等^[2] 研究发现,在细菌或真菌环境下,铝合金易发生微生物腐蚀。一架

美国波音 757 客机由于控制微生物腐蚀不当,机翼蒙皮使用不到 5 年就因微生物腐蚀造成漏油而报废^[3]。20 世纪 90 年代,国内某机场数架飞机因微生物繁殖堵塞油泵,造成发动机无法正常工作而停飞^[4]。用于航空飞机和燃料储蓄罐的 2 系(Al-Cu-Mg)和 7 系(Al-Zn-Mg-Cu)合金的微生物腐蚀已有很多报道。模拟飞机整体油箱环境对比试验证明^[4],有硫酸盐还原菌(SRB)和树脂枝生孢子两种微生物参与了腐蚀,主要腐蚀类型为点蚀,其中纯铝腐蚀程度最轻。对航空航天领域水基型切削工作液进行微生物基因检测,发现部分工作液中的微

收稿日期:2023-05-11;修改稿收到日期:2023-07-10
作者简介:刘凤芹,女,1984 年出生,讲师,陕西宝鸡(721000),E-mail: sxbjswdxlfq@126.com
引用格式:刘凤芹. 铝合金微生物腐蚀研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(9):1 186-1 193.
LIU F Q. Research progress on microbial corrosion of aluminum alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(9):1 186-1 193.

生物菌落总数高达 10^6 cfu/mL,主要为硫酸盐还原菌、伯克霍尔德氏菌、间孢囊菌等。外太空的飞行器燃料罐、船舶用铝合金材料腐蚀产物中均检测到真菌,其中霉菌腐蚀最为严重^[5]。陆上高铁门窗、踏板以及外壳等 7 系耐磨铝合金框架结构部位,日晒雨淋,高铁运行时氧气充足,很适合霉菌中的黑曲霉生长,导致 7 系铝合金发生选择性腐蚀。常见的海洋微生物种类有硫酸盐还原菌、铁氧化菌、产酸菌等^[6],铝合金在海水环境服役后,海洋微生物附着在铝合金表面,进行新陈代谢、繁殖并释放胞外聚合物(EPS)形成菌落^[7],产生严重的污损和海洋微生物膜层,生物膜厚度通常为 $50\sim150\ \mu\text{m}$,随后在天然水流系统中产生腐蚀^[8-9]。铝是用量仅次于铁的第二大金属,5 系(Al-Mg)和 6 系(Al-Mg-Si)铝合金因耐磨耐腐蚀性优异,成为舰船使用频率最高的铝合金^[10]。当前对铝及铝合金的微生物腐蚀研究及报道相对较少,随着铝合金用量增加和高性能铝合金新产品的不断研发,研究铝合金在不同微生物下的腐蚀行为和腐

蚀机制,并采取有效的铝合金微生物防护措施,确保铝合金在微生物工况下的安全服役具有重要意义。

1 铝合金微生物腐蚀种类

铝合金自身形成的氧化膜无法阻止微生物病原体在铝表面的生长^[4]。研究发现,造成铝合金微生物腐蚀的主要为细菌腐蚀、真菌腐蚀及多菌协同腐蚀。细菌中报道最多的为硫酸盐还原菌、腐生菌、芽孢杆菌等,真菌中报道最多的为霉菌、枝孢菌等。常见铝合金的微生物腐蚀以局部腐蚀为主,腐蚀形式多表现为点蚀、电偶腐蚀、应力腐蚀等。

1.1 细菌腐蚀

细菌是导致铝合金发生微生物腐蚀的主要菌种,通常以生物膜的形式存在于材料表面^[11]。SRB 是厌氧细菌腐蚀铝合金的典型代表,引起的微生物腐蚀分布广泛且影响最大^[12]。细菌腐蚀行为特征见表 1。

表 1 细菌腐蚀行为特征

Tab.1 Behavior characteristics of bacterial corrosion			
细菌种类	铝合金	腐蚀特征	改善方法
SRB	2024	在油水中加速 2024 腐蚀;以煤油为营养,代谢产物 S ₂ -破坏钝化膜,产生较大的点蚀坑;生物膜可改变 2024 电极表面的界面状态,碳源含量影响细胞分裂繁殖,饥饿的 SRB 更具有侵略性 ^[13-15] 。	减少油水、煤油等 SRB 的营养物质,控制繁殖。
SRB	7075	SRB 产生的生物膜隔离 7075 膜内膜外介质,形成局部厌氧区,促进 SRB 的生长,加快了腐蚀,主要产生点蚀,同时存在电偶腐蚀现象 ^[16] 。	减少生物膜聚集,控制 SRB 数量。
蜡状芽孢杆菌 + 粘质沙雷氏菌	2024	十六烷作为唯一碳源,在 2024 表面形成氧浓差电池,存在大量 C-O-Al 键和细菌产生的 EPS,引起局部腐蚀 ^[17] 。	减少或者替换十六烷碳源,减少 EPS 聚集。
蜡状芽孢杆菌	6061/纯铝	6061 晶间存在 Al-(Fe/Ti)-Si 沉积物,使表面的局部区域轻微碱化,发生点蚀,而纯铝则无点蚀 ^[18] 。	优先选择纯铝
假单胞菌	6061	Al-Mg-Si 和 Al ₂ O ₃ 强化使 6061 应力腐蚀更为严重 ^[18] 。	减少外载荷、减少内残余应力。

1.2 真菌腐蚀

真菌腐蚀行为特征见表 2。腐蚀铝合金的真菌主要是霉菌种,典型的霉菌包括:黑曲霉、黄曲霉、米根霉、桔青霉、树脂霉等^[14]。霉菌膜在铝合金表面不均匀分布产生不同的代谢产物,都会加速铝合金氧化膜的损坏,缩短铝合金的服役时间^[19-20]。

表 2 真菌腐蚀行为特征

Tab.2 Behavior characteristics of fungal corrosion			
真菌种类	铝合金	腐蚀特征	改善方法
霉菌	5052	在模拟海水中大量生长,菌丝附着在 5052 表面,阻碍离子扩散和电子转移,5052 中 Mg ²⁺ 会更多地和溶液中 OH ⁻ 结合,加速腐蚀 ^[21-22] 。	避免海水环境应用,及时清除附着的菌丝。
黑曲霉	2024	代谢的草酸使 2024 腐蚀速率增加 4 倍,通过菌丝附着在材料表面,点蚀坑更多更深 ^[23] 。	及时清除附着的菌丝。
树脂霉	2024	产生有机负离子导致 2024 钝化膜破裂造成腐蚀 ^[11] 。	中和有机负离子。

1.3 多菌协同腐蚀

目前,多种微生物共存对铝合金的腐蚀影响已有研究。张洪波等^[24]研究发现,复合菌落对 2A12 铝合金的腐蚀影响规律与菌落种类、代谢特点及多种菌落间相互作用有关。ATALAH J 等^[25]研究发现,多种微生物共同分泌的酶能加速促进铝合金的腐蚀。李佳等^[19]通过对高强铝合金在多种溶液中的电化学行为的研究发现,微生物代谢产物[H₂PO₄⁻]、[HPO₄²⁻]和[NO₃⁻]具有缓蚀和促蚀两方面的作用,主要为细菌和霉菌的协同作用。

2 微生物抑制腐蚀铝合金

研究表明,某些情况下生物膜的形成可以抑制 Al、Cu 等金属腐蚀的发生^[26-28]。CLAUDIA A G 等^[29]提取培养的 3 种细菌均能够影响 2024 铝合金表面氧化保护层的均匀性,电化学测试表明,藤黄微球菌能够增加铝合金的腐蚀电流密度而增加腐蚀性,而表皮葡萄球菌

却能够抑制铝合金表面的腐蚀,不同的微生物对同一种铝合金既能促进腐蚀,也能抑制腐蚀。VIDELA H A 等^[30]研究表明,假单胞菌和沙雷氏菌属在某些环境下对铝合金具有保护作用。SHEN Y Y 等^[31]研究发现,在海水中假单胞菌能促进 2A14 铝合金表面 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 保护膜的形成,抑制点蚀的发生。NAGI-UB A 等^[32-33]用电化学阻抗和电化学噪声对微生物诱导腐蚀进行了评估,发现希瓦氏菌在人工海水中对 2024 铝合金、黄铜弹壳等的腐蚀起到抑制作用。可见,根据铝合金所处工况不同,微生物对铝合金腐蚀也有抑制作用,抑制方式通常是多种方式共同作用。

2.1 生物膜屏障抑制

通常微生物会明显增加铝合金的局部腐蚀速率,但是也有研究发现,生物膜的存在会延缓均匀腐蚀^[34-35],这是因为在铝合金表面的微生物膜能阻碍界面接触腐蚀介质或氧气。生物膜除了呼吸作用主动消耗氧之外,也可以作为物理阻挡层,保护铝合金免受各种腐蚀剂或氯离子的影响。ÖRNEK D 等^[36-37]采用交流阻抗法研究了 2024 铝在人工海水中的点蚀现象,发现有生物膜时,2024 铝表面的点蚀区域可以重新钝化,并使腐蚀电位发生正移。MANSFELD F^[38]研究了微生物与金属界面之间的关系,发现降低 2024 铝合金腐蚀速率,核心就是抑制生物膜中活细胞的生长,并在此基础上提出了利用可再生生物膜来控制金属腐蚀。相同生物膜对不同金属的抑制效果也不一样。EIMUTIS J 等^[39]研究了芽孢杆菌生物膜对铝、锌和低合金钢的防腐蚀影响,发现该生物膜减缓了铝腐蚀,加速了锌腐蚀,但对低合金钢无明显影响。好氧微生物对铝合金腐蚀的抑制主要表现在生物膜通过好氧呼吸作用消耗铝合金表面的溶解氧,降低铝合金表面能接触的氧浓度,生物膜阻挡氧向铝合金扩散,从而减缓铝合金表面的溶解反应,抑制铝合金的腐蚀^[18]。

2.2 分泌物抑制剂

微生物可以通过分泌腐蚀抑制剂来减缓金属腐蚀,研究发现在枯草芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌和大肠杆菌的缓蚀作用下,2024 铝合金的腐蚀电位都有所正移。JAYARAMAN A 等^[34]研究发现,枯草芽孢杆菌分泌的聚合谷氨酸酯和地衣芽孢杆菌分泌的聚天冬氨酸均对 2024 铝合金有缓蚀作用,其中聚合谷氨酸酯可使 2024 铝合金的腐蚀速率减缓 90%,这些菌中都含有铝螯合羧基团,可以与铝结合生成铝/阴离子多肽氧化膜,阻隔微生物的黏附与侵蚀,并减少界面上的电子传输,从而减缓铝合金的腐蚀。ÖRNEK D 等^[36-37]将 2024 铝合金放入聚天冬氨酸与无菌培养基中比较腐蚀行为,发现聚

天冬氨酸能降低腐蚀速率,证明了微生物分泌产物具有一定的缓蚀作用,可见某些生物膜可分泌缓蚀剂或抗菌剂,从而减缓或者抑制铝金属的腐蚀。

2.3 代谢产物抑制

微生物对铝合金腐蚀的抑制会随着时间的和微生物的数量变化而改变,在某些情况下,微生物的代谢产物可以发挥保护作用。EIMUTIS J 等^[39]将铝合金放在青霉、黑曲霉和芽孢杆菌 3 种菌种环境中,两年后进行电化学阻抗试验,发现代谢产物和氧化膜的共同作用产生了比单独铝合金氧化膜更大的容抗,抑制了铝基体的局部腐蚀,其中青霉的抑制作用最明显,芽孢杆菌较低。也就是说代谢产物可以降低某些腐蚀正相关参数,如电子转移速率、 O_2 含量、铝释放速率等。李佳等^[19]研究发现, Mg^{2+} 与霉菌代谢产生的 CO_3^{2-} 以及溶液中形成的稳定磷酸盐化合物,初期对 AlMg 合金都能起到保护作用,但后期霉菌代谢产物中的有机酸却加速了 AlMg 合金的腐蚀。也有研究报道^[40-41],在 SRB 生长的初期或者 SRB 较少时,在 LY12CZ 铝合金基体表面形成的生物膜可一定程度上抑制点蚀的发生,但 SRB 大量繁殖后,有机酸等代谢产物会破坏铝合金表面自然形成的氧化膜而加速腐蚀。微生物的代谢产物若能与铝合金离子耦合,形成一层稳定的保护膜,即可达到抑制铝合金腐蚀目的^[42-43]。

3 铝合金微生物腐蚀机理

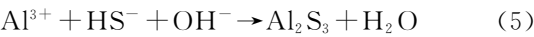
铝合金表面自然形成的氧化膜在酸雨、生物膜覆盖等特殊环境中容易破坏。近年来,微生物腐蚀正在成为铝合金腐蚀领域中的研究热点,并且提出了许多微生物腐蚀机理。

3.1 阴极去极化

GUAN F 等^[44]首先提出了 SRB 阴极去极化理论。该理论认为,金属作为阳极被腐蚀失去电子,但电子的传递不像离子一样进入水溶液,要有电子受体作为电子的最终去向。无氧条件下,水被电解产生质子,质子作为电子受体得到电子,形成分子氢,SRB 消耗分子氢,并通过自身分泌的氢化酶降低整个反应的活化能,从动力学上加速了阴极去极化反应。SRB 获得了还原当量,能够还原硫酸盐而产生硫化物,该理论给出了 SRB 的腐蚀过程解释,随后 Booth 等证实了 SRB 细胞中存在氢化酶,氢化酶能够利用铝合金表面产生的氢将 SO_4^{2-} 还原为 H_2S ,起到阴极去极化的作用,增加腐蚀速度。此外还发现,SRB 可以参与电子转移过程,通常使用 SO_4^{2-} 作为末端电子受体, $[\text{H}]$ 是电子转移过程中的介质,反应如下:



[H]由阴极反应生成,铝在阳极是阳极溶解过程。在随后与水分子和其他化学物质的反应中,Alⁿ⁺以不同的化合价进入薄膜,主要是n=3,但也有n=1或n=2,随着铝离子与HS⁻的持续反应,以及随后Al₂S₃的水解,Al³⁺从金属表面向溶液中扩散加速,导致Al在此条件下更快地溶解,反应如下:



铝在SRB介质中的加速腐蚀过程有两个关键点,一是吸附在Al表面的有机化合物的消耗使得腐蚀离子更容易通过,这解释了在SRB介质中金属表面S含量较高的现象。另一个是SRB代谢产物,如HS⁻或一些有机酸,促进金属在溶液中的溶解,这可以用式(5)和式(6)表示,可见SRB代谢活动改变了Al与溶液之间的界面特性,影响了阳极和阴极电化学过程,这个过程在SRB的作用下促进了[H]的消耗和SRB对H的捕获和利用,SRB阴极去极化过程简化为:



SRB对H的加速捕获和利用反过来促进了SRB的代谢活性。SRB在海洋工程用铝合金中腐蚀行为的研究较多,其作用机理为H₂S或其他酸性代谢产物改变了基体表面的局部环境,SRB代谢过程会消耗阴极氢,导致腐蚀加速^[45]。后续的研究中又陆续发现了如H₂S、FeS和磷化物等不少新的去极化作用机制,使微生物腐蚀去极化理论不断充实发展^[45]。

3.2 氧浓差电池

团簇状分布的生物膜和腐蚀产物覆盖在铝合金表面,由于与铝合金表面的接触处氧浓度不同,构成了氧浓差电池,无氧区构成阳极,与未覆盖区形成局部电池,加速了微生物腐蚀。IMO E O等^[46]研究了烟曲霉菌对铝的腐蚀行为,发现生物膜的不均一性产生不同的氧浓差电池,引起铝腐蚀速率的增减。好氧菌在铝合金表面氧相对缺乏区成为阳极,在氧含量相对较高区成为阴极。EPS常阻止腐蚀性阴离子向阳极区扩散,此时,如果好氧菌呼吸耗氧的速率大于氧气向铝合金表面扩散的速率,氧浓度差的存在恰好满足了局部腐蚀的初始条件。当好氧铁细菌(IOB)将铝合金表面残留的氧消耗殆尽后,就为SRB营造了一个适宜生存的厌氧环境,SRB接触到铝合金可获取电子而大量繁殖,活性大增,分泌大量腐蚀性酸性物质,堆积在电极表面,电荷转移

速度增大,阻抗R_p减小,形成了一个闭塞的腐蚀原电池结构,从而加速了2024铝合金的腐蚀^[35]。JIRÓN L U等^[47]研究了黑曲霉在6061铝合金表面生长机制,发现随着黑曲霉生长消耗氧气,导致局部氧浓度不同,诱导铝合金局部腐蚀比较严重,局部腐蚀机理图见图1。

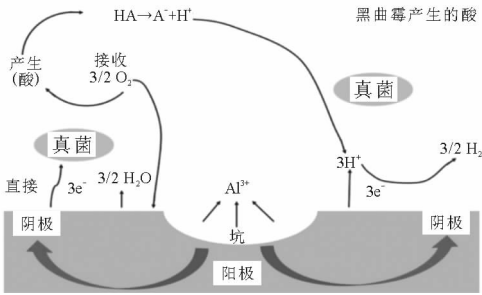


图1 黑曲霉对6061铝合金氧浓差局部腐蚀机理^[47]
Fig.1 Localized corrosion mechanism of 6061 aluminum alloy corrosion induced by mildew in the presence of oxygen^[47]

3.3 微电池作用

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,因此微生物腐蚀都以孔蚀为特征。微生物新陈代谢,造成铝合金表面微观结构产生微缺陷,形成腐蚀微电池,从而加速铝合金局部腐蚀。崔艳雨等^[14-15]结合电化学测试技术与表面形貌分析等方法,发现在5℃的SRB溶液中,铝合金的腐蚀电流密度较小,在30℃的SRB溶液中,铝合金的腐蚀电流密度变大,SRB的活性较高,且产生的代谢产物较多,腐蚀产物膜疏松多孔,腐蚀介质很快到达基体表面,加速铝腐蚀。

3.4 形成腐蚀性化合物

微生物要腐蚀首先需在铝合金表面附着定植,而后形成生物膜,在生物膜的催化作用下,阴极还原过程直接消耗铝合金表面阳极溶解产生的电子,而微生物作为电子的唯一受体,在体内进行整个还原过程,生物膜的形成是一个伴随着微生物的生长、消亡以及环境不断变化的动态过程^[19],并通过微生物代谢所产生的酸、碱等腐蚀性化合物对所附着的铝合金进一步腐蚀。新陈代谢产物一般由蛋白质、多糖、核酸和脂类等聚合物组成,生物膜和新陈代谢形成的腐蚀性化合物活动改变了铝合金表面的界面特征,也为腐蚀性介质提供了渗透途径^[20-21]。GUAN F等^[44]证明了SRB代谢活性改变了铝合金与介质溶液之间的界面特性,阴极产生的氢可以被SRB捕获和利用并促进代谢活性。SRB对2024铝合金的腐蚀主要是由于SRB代谢腐蚀性物质,破坏氧化铝膜而发生化学腐蚀。霉菌在铝合金表面吸附之后,很快就会形成一层附着力很强的生物膜在铝合金表面特定的活性位点上附着,随着自身生命活动及与铝材反

应形成一种复杂凝胶状腐蚀性混合物,主要成分是腐蚀产物、水及 EPS,霉菌代谢产物中的有机酸能和表面析出的 Al^{3+} 形成 AlPO_4 , 恶化腐蚀环境,增加了腐蚀电池的电动势和腐蚀的敏感性,腐蚀速率加快。

3.5 氯离子诱导及酸腐蚀

与陆地腐蚀相比,海洋腐蚀还包含 Cl^- 、溶解氧、pH 值和湿度等影响因素,所受的腐蚀损伤更加严重。 Cl^- 是诱发铝合金局部腐蚀主要影响因素之一^[43]。宋诗哲等^[48]研究了铝合金在不同 pH 值 NaCl 溶液中腐蚀行为,揭示了 5 系 Al-Mg 合金在厦门港显示较强局部腐蚀敏感性的原因, Cl^- 与 SRB 在铝合金表面为竞争吸附关系,细小的 Cl^- 透过膜层的孔隙扩散进入膜层内部,吸附在铝合金基体表面诱导点蚀,与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的腐蚀产物反应生成可溶性的铝和含羟基的络合离子 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 。羟基也会吸附表面产生感抗,随后表面腐蚀产物膜破裂,铝合金表面腐蚀形貌呈花状,不同工况下的 SRB 代谢活性不同,易于生成不同形貌的腐蚀产物。曹发和^[49]通过纯铝在不同 Cl^- 浓度中的试验也表明,电阻随 Cl^- 增加而增加, Cl^- 不是腐蚀速率的控制步骤,活性 SRB 是腐蚀速率的主要控制步骤。熊福平^[50]发现黑曲霉在铝合金表面形成的生物膜疏松多孔,且含有大量的 Cl^- ,点蚀坑底部铝溶解产生 Al^{3+} , Cl^- 不仅诱导点蚀,还与 Al^{3+} 反应生成铝的络合离子 ($\text{AlO}-\text{HCl}^+$),使点蚀不断向铝基体深处发展。同时,黑曲霉会产生一些有机酸,小分子有机酸发生电离产生 H^+ , H^+ 积累在点蚀坑中或者其他区域,产生局部强酸,加深了铝合金原有坑孔的酸腐蚀,见图 2。从三维显微镜观察,接种黑曲霉后铝合金的点蚀坑较深且半径较大,

点蚀不断向纵横方向发展。

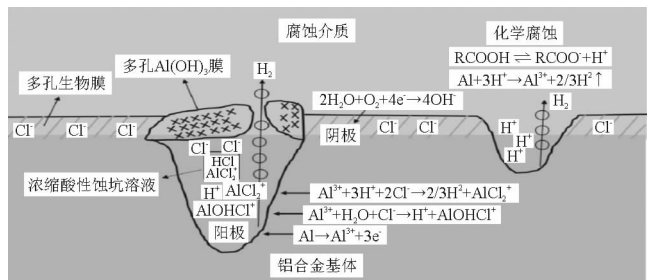


图 2 铝合金氯离子诱导与酸局部腐蚀机理^[50]
Fig.2 Chloride induction and acid localized corrosion mechanism of aluminum alloys^[50]

3.6 抑制腐蚀机理

由于不同的微生物在不同环境中的生长代谢不同,以及环境中多种微生物相互作用的复杂性,微生物也会对铝合金表现出抑制腐蚀现象^[45]。微生物抑制腐蚀作用通常是多种机制共同作用的结果,如生物驱除、微生物呼吸对氧的消耗、形成自组装膜或“螯合物-腐蚀产物”保护层等。GAO Y 等^[51]研究发现 3 种代表性弧菌物种在生物膜的附着下都显示出对 5083 腐蚀的抑制作用。弧菌种生物膜降低了腐蚀电流密度,抑制了 5083 的点蚀。基于表面分析,弧菌物种在 5083 表面上形成了厚而均匀的生物膜。根据电化学试验结果,此时生物膜能阻挡腐蚀性离子扩散和氧气消耗。此外,随着生物膜的成熟,其抑制效率随着暴露时间的增加而增加,14 d 后,对副溶血性弧菌的抑制效果达到 69.1%,对溶藻弧菌的抑制效果达到 59.9%,对 EF187016 菌的抑制效果达到 53.44%,见图 3。从生物膜保护的角度为 5083 铝合金抑制腐蚀机制提供了新的见解。

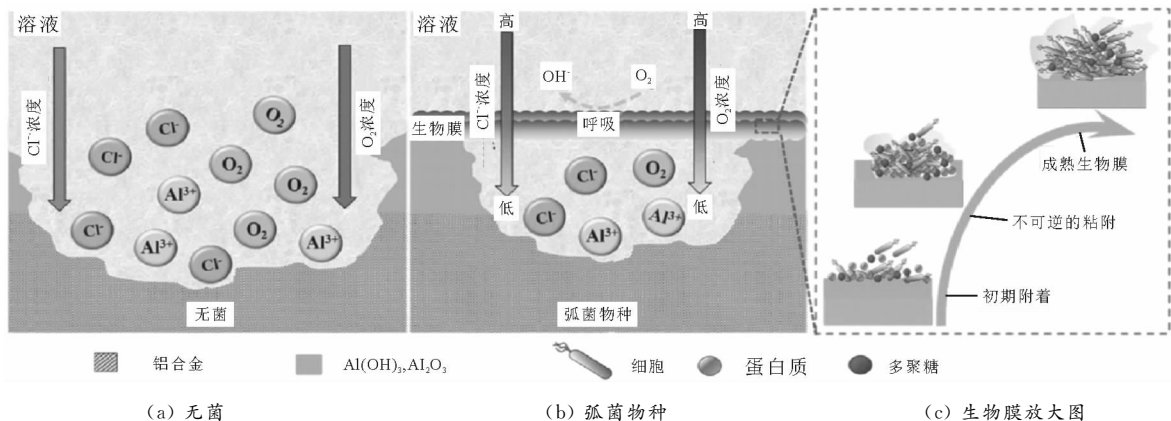


图 3 微生物抑制铝合金腐蚀的机理图^[51]

Fig.3 Schematic illustration of the proposed MIC mechanism of Al^[51]

4 铝合金微生物腐蚀防护

微生物腐蚀的根源在于微生物在铝合金表面形成的生物膜,所以微生物腐蚀的防治主要是消除附着在铝

合金表面的生物膜。目前,针对铝合金微生物腐蚀防护主要是使材料自身具备抗微生物腐蚀性,可以添加合金元素形成抗微生物腐蚀铝合金,或者对铝合金表面进行处理^[52-53],包括表面物理附着抗菌成分、表面仿生构筑

纳米结构,以及表面化学接枝抗菌剂,实现铝合金表面抗菌功能化,也可以在铝合金其表面涂镀涂层或加载具有抗菌特性的膜来隔绝微生物,表 3 为铝合金微生物腐蚀防护主要方法。

表 3 铝合金微生物腐蚀防护主要方法

Tab.3 Methods of microbial corrosion protection for aluminum alloys			
防护种类	方法	机理	效果
合金型抗菌	将 Cu、Ag、RE 等抗菌金属元素加入铝合金中	Cu、Ag、RE 等离子自身都有抗菌性,抗菌机理主要包括静电吸附、金属溶出、光催化及复合作用 ^[54-56] 。	Al-Mg-Si 铝合金中加入 Ag,再经热处理,可得到抗菌效果好的 Ag 合金型抗菌铝合金 ^[57] 。铝合金中加入 0.4%~0.8% 的 Cu 和 0.04%~0.08% 的稀土(La,Ce),能达到 98% 的抗菌率 ^[58] 。含 Cu 铝合金经过特殊热处理,可获得兼具良好力学性能和抗菌性能的新型结构/功能一体化铝合金。
合金表面处理抗菌	改变铝合金的表面状态	对铝合金表面采用阳极氧化、微弧氧化后,进行表面抗菌化处理	铝合金表面阳极氧化制备出多孔 Al ₂ O ₃ 氧化膜,在孔内部填充抗菌 Ag 和 TiO ₂ 纳米线,抗菌膜层对绿脓杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率可达 86.4% 和 77.4% ^[59] 。在多孔 Al ₂ O ₃ 氧化膜孔洞中沉积 Cu ^[60] ,在多孔中填充 Ag 络合物 ^[61] ,可抗革兰氏阳性菌和阴性菌。对 2024 表面微弧氧化后,SRB 成团聚集在孔中可减缓腐蚀 ^[62] 。利用高场阳极氧化法在铝箔表面仿生构筑纳米突起结构,突起顶端尺寸最小为 34 nm,对大肠杆菌的抗菌率达到 52% 以上 ^[63] 。
表面涂层抗菌	表面覆盖抗菌、超滑或者超疏水涂层	涂层本身杀菌,或者使铝合金表面具有“荷叶效应”,不易被微生物附着。	将具有抗菌性与生物相容性的羟基磷灰石采用等离子束辅助沉积在铝表面,可制备出具有生物相容性的抗菌铝合金 ^[64] 。将抗菌沸石混入醋酸乙烯漆中,涂覆到铝箔上 6~10 mm 厚,对大肠杆菌表现出良好的抗菌效果 ^[65] 。将三甲氧基硅烷基-丙基二甲基十八烷基季铵盐的环氧树脂通过模压注入铝合金表面,得到压入抗菌涂层的铝合金,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率都达到了 99% 以上 ^[65] 。将 TiO ₂ 混入钛酸丁脂中制备溶胶,然后在铝合金表面制备了一层抗菌活性高的 TiO ₂ 抗菌薄膜层 ^[66] 。除了在铝合金表面制备抗菌涂层,还有研究者对铝合金表面进行修饰,防止细菌粘附。
其他抗菌方法	杀菌剂、生物防治、物理防治等	对微生物进行灭杀和清除微生物的营养物,利用微生物之间的共生、竞争以及拮抗的关系防止腐蚀。	航空公司普遍使用 KATHON FP1.5 和 BIOBORJF 生物杀菌剂杀菌 ^[4] 。吡啶硫酮锌直接杀死铝合金上的黑曲霉,防止铝合金的腐蚀。投放反硝化细菌和硝酸盐都可抑制 SRB 的生长繁殖。采用物理刮擦法去除表面生物膜。采用阴极保护抑制微生物的附着。利用紫外线和超声波等直接杀伤合金上的微生物细胞。

5 展 望

铝合金使用量仅次于钢,广泛应用于航空航天、交通运输、建筑工程及海洋工程等行业,铝合金的 MIC 逐渐受到重视。尽管对铝合金的 MIC 现象进行了一些研究,但对于各影响因素(生物的、非生物等的)与 MIC 过程的相关性,以及主导 MIC 过程的腐蚀机理等仍然存在争议,涉及以下几个主要问题:①铝合金种类多,根据各化学成分的不同对微生物的腐蚀行为研究将是研究重点;②微生物种类远不止一种,微生物群落形成合作或竞争群体,增殖速率、营养类型、呼吸类型、代谢产物共同对铝合金造成腐蚀,研究方法仍面临巨大的挑战,需要新的研究方法和测试手段以配合铝合金多种微生物协同腐蚀机理的深入研究,多因素耦合作用下的腐蚀才真正符合铝合金的实际服役环境;③未来,结合基因学、分子生物学、材料学等理论,研究微生物起抑制作用时究竟是物理阻隔还是化学作用等都值得探讨。如何将有益微生物固定在铝合金表面进行持续防腐也是实际应用的难点和研究重点。

参 考 文 献

[1] TAMBURRI M N, WASSON K, MATSUDA M. Ballast water de-oxygenation can prevent aquatic introductions while reducing ship corrosion[J]. Biological Conservation, 2002, 103: 331-341.

[2] HEDRICK H G. Reviews: Microbiologically influenced corrosion [J]. Materials Protection, 1970, 9(1): 27-30.

[3] 李瑜, 余红伟, 魏微, 等. 航空燃料系统微生物危害及防护[J]. 广州

化工, 2013, 41(7): 27-28, 55.

[4] 杨天贺. 民航飞机燃油箱的腐蚀故障分析[J]. 内蒙古煤炭经济, 2020(10): 157-158.

[5] DARREN G, ABDELRAHMAN Z, OYENIKE M, et al. A brief review on bioethanol production using marine biomass, marine microorganism and seawater[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2018, 14: 53-55.

[6] HAN X M, DOU W W, CHEN S G, et al. Stable slippery coating with structure of tubes and pyramids for inhibition of corrosion induced by microbes and seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 388: (125 596): 1-10.

[7] BRIAN J F, MOLMERET M, FAHS A, et al. Characterization and anti-biofilm activity of extracellular polymeric substances produced by the marine biofilm-forming bacterium Pseudoalteromonas ulvae strain TC14[J]. Biofouling, 2016, 32(5/6): 547-560.

[8] GIFFORD S M, SHARMA S, RINTA-KANTO J M, et al. Quantitative analysis of a deeply sequenced marine microbial metatranscriptome[J]. The ISME Journal, 2011, 5(3), 461-472.

[9] HANG S J, CHEN H, WANG W H, et al. Progress in isoindolone alkaloid derivatives from marine microorganism: Pharmacology, preparation, and mechanism[J]. Marine Drugs, 2022, 20(6): 1-21.

[10] GAO W B, WANG D P, SEIFI M, et al. Anisotropy of corrosion and environmental cracking in AA5083-H128 Al-Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2018, 730: 367-379.

[11] SMIRNOV V F, BELOV D V, SOKOLOVA T N, et al. Microbiological corrosion of aluminum alloys[J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2008, 44(2): 192-196.

[12] MANSFELD F, LITTLE B. A technical review of electrochemical techniques applied to microbiologically influenced corrosion[J].

Corrosion Science, 1991, 32(3): 247-272.

- [13] CUI Y Y, JIA L, DING Q M. Research of microorganism corrosion properties of 2024-T31 aluminum-magnesium alloy in oil-water system[J]. International Journal of Corrosion, 2017(7): 1-9.
- [14] 崔艳雨, 宁丽纳, 揭泽鹏, 等. 温度对 2024 铝合金在油-水体系中微生物腐蚀行为的影响[J]. 轻合金加工技术, 2015, 43(5): 47-53.
- [15] 崔艳雨, 宁丽纳. 飞机油箱用材 7075 铝合金在积水环境中的微生物腐蚀规律[J]. 材料保护, 2014, 47(12): 29-32.
- [16] WU X L, LIU J H, CHEN X Y. Surface analysis of aluminum alloys influenced by sulfate-reducing bacteria[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 12(5): 867-873.
- [17] RAJASEKAR A, TING Y P, ARULIAH R. Microbial corrosion of aluminum 2024 aeronautical alloy by hydrocarbon degrading bacteria bacillus cereus ACE4 and serratia marcescens ACE2[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49: 6 054-6 061.
- [18] GIACOBONE A F, RODRIGUEZ S A, BURKART A L, et al. Microbiological induced corrosion of AA6061 nuclear alloy in highly diluted media by bacillus cereus RE10[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011, 65(8): 1 161-1 168.
- [19] 李佳, 崔艳雨, 石博. 7075-T6 镁铝合金的微生物腐蚀行为研究[J]. 腐蚀研究, 2013, 27(9): 56-60.
- [20] 胡滨, 刘敏, 邵伟. 铝合金的微生物腐蚀及预防措施[J]. 安徽化工, 2001, 112(4): 41-43.
- [21] QU Q, WANG L, LI L, et al. Effect of the fungus, aspergillus niger, on the corrosion behaviour of AZ31B magnesium alloy in artificial seawater[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 249-259.
- [22] 王蕾. 两株典型真菌对 AZ31B 镁合金的腐蚀行为影响研究[D]. 昆明: 云南大学, 2015.
- [23] DAI X Y, WANG H, JU L K, et al. Corrosion of aluminum alloy 2024 caused by Aspergillus niger[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 115: 1-10.
- [24] 张洪波, 张勇, 樊伟杰, 等. 三种典型菌种复合环境下 2A12 铝合金的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(2): 13-19.
- [25] ATALAH J, BLAMEY L, KÖHLER H, et al. Study of an antarctic thermophilic consortium and its influence on the electrochemical behavior of aluminum alloy 7075-T6 [J]. Bioelectrochemistry, 2020, 133: (107 450): 1-9.
- [26] LIU J L, JIA R, ZHOU E Z, 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.
- [27] GUO Z W, LIU T, CHENG Y F, et al. Adhesion of bacillus subtilis and pseudoalteromonas lipolytica to steel in a seawater environment and their effects on corrosion[J]. Colloids and Surfaces, 2017 (5): 157-165.
- [28] QU Q, YUE H, LEI W, et al. Corrosion behavior of cold rolled steel in artificial seawater in the presence of bacillus subtilis C2[J]. Corrosion Science, 2015, 91: 321-329.
- [29] CLAUDIA A G, SANCY M, BLAMEY J M, et al. Electrochemical characterization of aluminum alloy AA2024-T3 influenced by bacteria from antarctica[J]. Electrochimica Acta, 2017, 247: 71-79.
- [30] VIDELA H A, GUIAMET P S. Protective action of serratia marcescens in relation to the corrosion of aluminum and its alloys[J]. Biodeterioration Research, 1987(1): 275-281.
- [31] SHEN Y Y, DONG Y H, YANG Y, et al. Study of pitting corrosion inhibition effect on aluminum alloy in seawater by biomineralized film[J]. Bioelectrochemistry, 2020, 132: 107-115.
- [32] NAGIUB A, MANSFELD F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition using electrochemical noise analysis[J]. Corrosion Science, 2001, 43(11): 2 001-2 009.
- [33] NAGIUB A, MANSFELD F. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition (MICI) with EIS and ENA[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(13/14): 2 319-2 333.
- [34] JAYARAMAN A, HALLOCK P J, CARSON R M, et al. Inhibiting sulfate-reducing bacteria in biofilms on steel with antimicrobial peptides generated in situ[J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1999, 52(2): 267-275.
- [35] ISMALL K M, GEHRIG T M, JAYARAMAN A, et al. Corrosion control of mild steel by aerobic bacteria under continuous flow conditions[J]. Corrosion, 2000, 58(5): 417-423.
- [36] ÖRNEK D, JAYARAMAN A, SYRETT B, et al. Pitting corrosion inhibition of aluminum 2024 by Bacillus biofilms secreting polyaspartate or γ -polyglutamate[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 58(5): 651-657.
- [37] ÖRNEK D, WOOD T K, HSU C H, et al. Corrosion control using regenerative biofilms (CCURB) on brass in different media[J]. Corrosion Science, 2002, 44(10): 2 291-2 302.
- [38] MANSFELD F. The interaction of bacteria and metal surfaces[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(27): 7 670-7 680.
- [39] EIMUTIS J, RIMANTAS R, ALBINAS L, et al. Microbially influenced corrosion acceleration and inhibition. EIS study of Zn and Al subjected for two years to influence of Penicillium frequentans, Aspergillus niger and Bacillus mycoides[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(3): 305-311.
- [40] ÖRNEK D, JAYARAMAN A, WOOD T K, et al. Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminium 2024 in artificial seawater[J]. Corrosion Science, 2001, 43(11): 2 121-2 133.
- [41] CAI H. Microbiologically Influenced Corrosion and Titanate Conversion Coatings on Aluminum Alloy 2024-T3[D]. Lorian Mansfeld: University of Rhode Island, 2006.
- [42] PONMARIAPPAN S, MARUTHAMUTHU S, PALANIAPPAN R. Inhibition of corrosion of mild steel by staphylococcus sp[J]. Trans. SAEST, 2004, 39(4): 99-108.
- [43] GUNASEKARAN G, CHONGDAR S, GAONKAR S N, et al. Influence of bacteria on film formation inhibiting corrosion[J]. Corros. Sci., 2004, 46(8): 1 953-1 967.
- [44] GUAN F, ZHAI X, DUAN J, et al. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of 5052 aluminum alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 316: 171-179.
- [45] XU D K, LI Y H, GU T Y. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria[J]. Bioelectrochemistry, 2016, 110: 52-58.
- [46] IMO E O, ORJI J C, NWEKE C O. Influence of aspergillus fumigatus on corrosion behaviour of mild steel and aluminium[J]. Int. J.

- Appl. Microbiol. Biotechnol. Res., 2018(6): 61-69.
- [47] JIRÓN L U, CORVO F S, ROSA D L, et al. Localized corrosion of aluminum alloy 6061 in the presence of *Aspergillus niger*[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, 133: 17-25.
- [48] 宋诗哲, 唐子龙. Al-Mg 合金在不同 pH 值的 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995(3): 218-229.
- [49] 曹发和. 高强度航空铝合金局部腐蚀的电化学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [50] 熊福平. 湿热海洋环境中铝合金 7075-T6 霉菌腐蚀机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [51] GAO Y, FENG D Q, MASOUMEH M. Inhibiting corrosion of aluminum alloy 5083 through *Vibrio* species biofilm[J]. Corrosion Science, 2021, 180: 109 188.
- [52] 汪铭, 丁新更, 曹旭丹, 等. 不锈钢基片上制备 Ag^+/TiO_2 抗菌薄膜的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(3): 379-382.
- [53] 刘嘉玲. 基于原位接枝季铵盐抗菌材料的制备及其抗菌性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2017.
- [54] FENG Q L, WU J, CHEN G Q, et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2000, 52(4): 662-668.
- [55] HASAN J, WEBB H K, TRUONG V K, et al. Selective bactericidal activity of nanopatterned superhydrophobic cicada psaltoda claripennis wing surfaces[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(20): 9 257-9 262.
- [56] CHUNG K K, SCHUMACHER J F, SAMPSON E M, et al. Impact of engineered surface microtopography on biofilm formation of *Staphylococcus aureus*[J]. Biointerphases, 2007, 2(2): 89-94.
- [57] 高青. 抗菌 Al-Mg-Si 合金组织与性能研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2015.
- [58] 杨春光, 杨柯, 赵金龙, 等. 一种非热处理型抗菌铝合金及其制备工艺. 中国: CN201710372388.1[P]. 2017-05-24.
- [59] TOMIOKA T, YOSHIDA A. Anti-microbial aluminum product and method for producing the same. USA: US09073432[P]. 2001-01-02.
- [60] ZHANG Y M, HU Y, WANG G Q, et al. Preparation and antimicrobial properties of surface antibacterial layer of aluminum[J]. Advanced Materials Research, 2014, 941-944: 1 659-1 663.
- [61] CHI G J, YAO S W, FAN J, et al. Antibacterial activity of anodized aluminum with deposited silver[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157(2): 162-165.
- [62] ZHENG B J, ZHAO Y, XUE W B, et al. Microbial influenced corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on AA2024[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 216: 100-105.
- [63] WU Y W, HAN C Y, YANG J H, et al. Polypropylene films modified by air plasma and feather keratin graft[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(2): 506-510.
- [64] FENG Q L, KIM T N, WU J, et al. Antibacterial effects of Ag-HAp thin films on alumina substrates[J]. Thin Solid Films, 1998, 335(1-2): 214-219.
- [65] DOGAN H, KORAL M, INAN T Y. Ag/Zn zeolite containing antibacterial coating for food-packaging substrates[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2009, 25(3-4): 207-220.
- [66] 张维丽, 刘恒权, 王臻, 等. 铝合金表面液相沉积抗菌层的性能研究[J]. 材料保护, 2015, 38(8): 19-20.

(编辑: 栗万仲)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《特种铸造及有色合金》杂志是中国科学技术协会主管, 中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊, 是对国内外公开发行的中文核心期刊, 中国科技论文统计与分析用刊, SA、CA、MA、AJ、Scopus 等国内外权威数据库及检索系统收录期刊, 并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国 60 年有影响力的期刊、湖北省十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿, 征稿内容包括: 各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料的成形理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验, 此外还包括各相关学科和交叉学科, 如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术和技术研究成果等。

特种铸造及有色合金杂志社(武汉)有限公司



地址: 武汉市江岸区九万方路 26 号

邮编: 430019

电话: 027-85358206, 85486024

传真: 027-85358127

投稿网址: www.special-cast.com邮箱: tzzz@special-cast.com