



铝合金在海洋微生物 SRB 作用下的腐蚀行为

陈海燕¹, 李霞², 张雪云¹, 曾键波¹, 陈丕茂³, 余景³

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006;

2. 广东石油化工学院 化工与环境工程学院, 茂名 525000;

3. 中国水产科学研究院 南海水产研究所, 广州 510300)

摘要: 采用电子扫描电镜(SEM)观察铝合金表面附着的细菌显微形貌, 利用分光光度法和微生物平板计数法研究 SRB 细菌的生长规律, 运用电化学工作站测试 6063 铝合金在海洋微生物 SRB 作用下的开路电位、阳极极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)的变化规律, 采用间歇式培养细菌方式进行自然腐蚀, 研究铝合金的腐蚀率和微生物腐蚀后的形貌特征。结果表明: 与无菌介质条件相比, 海洋微生物在 SRB 作用下的铝合金开路电位负移, 钝化性能变差, 使得铝合金腐蚀率变大, 腐蚀形式以点蚀为主; 铝合金表面附着的海洋微生物以球状细菌为主; 在海洋微生物 SRB 作用下, 铝合金的交流阻抗模值减小, 降低了铝合金的极化电阻和表面膜的电阻, 从而加速了铝合金的腐蚀进程。

关键词: 铝合金; 微生物腐蚀; 电化学阻抗谱; 咸淡水

中图分类号: TG174.3

文献标志码: A

Corrosion behavior of aluminum alloy under marine microbe SRB

CHEN Hai-yan¹, LI Xia², ZHANG Xue-yun¹, ZENG Jian-bo¹, CHEN Pi-mao³, YU Jin³

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. College of Chemical and Environmental Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;

3. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

Abstract: The microstructure of the bacteria that attached on the aluminum alloy surface was observed by scanning electron microscopy (SEM). The growth regularity of the SRB bacteria was measured by spectrophotometry and microbial plate count methods. The open-circuit potential, polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of aluminum alloy 6063 under the marine microbes SRB were studied by adopting electrochemical workstation. By using natural corrosion test, the corrosion rate and corrosion morphology of the alloy immersed in intermittent culture bacteria were analyzed. The results show that, compared with the sterile medium conditions the open-circuit potentials of the alloy shift negatively and the passivation performance worsen under the marine microbe SRB, which leads to larger corrosion tendency, higher corrosion rate, and pitting corrosion form. The marine microbes attached to the aluminum are mainly spherical bacteria. The AC impedance modulus of aluminum decreases under marine microbe SRB, thus, reducing the polarization resistance of aluminum alloy and resistance of surface film, and accelerating the process of corrosion of aluminum.

Key words: aluminum alloy; microbial corrosion; electrochemical impedance spectroscopy; estuary water

基金项目: “十二五” 国家科技支撑计划资助项目(2012BAD18B02, 2012BAD18B01-2); 国家公益性行业(农业)科研专项经费项目(201003068); 农业部南海渔业资源环境科学观测实验站开放基金资助项目(SSCS-201209); 广东省科技计划项目(2013B021100020); 广东省大学生创新项目(201411845208, 201411845148)

收稿日期: 2014-08-20; **修订日期:** 2014-12-29

通信作者: 陈海燕, 副教授, 博士; 电话/传真: 020-39322570; E-mail: gdutchy1@163.com

6063 铝合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性能好、加工成型容易等诸多优点,可制成各种截面的管材、型材和板材等,广泛应用于海洋工程结构部件,如船舶的上层建筑,游艇或快艇的艇身底部,鱼雷水缸、鱼雷壳体等^[1-2]。然而,海洋是一个极端复杂的环境,除了含有高浓度氯盐,还富集海洋微生物和宏观生物。统计表明,与海洋微生物附着有关材料的破坏占到涉海材料总量的 70%~80%,全球因微生物腐蚀造成的损失约为 30~50 亿美元,因此,研究 6063 铝合金材料的微生物腐蚀机制,有利于更好地了解金属与微生物之间发生的反应和微生物腐蚀(Microbiologically influenced corrosion, MIC)过程,为减轻微生物和 Cl⁻离子腐蚀失效制定的抑制和防护措施提供重要实验依据。

引起材料腐蚀的微生物主要包括好氧与厌氧细菌,厌氧细菌中硫酸盐还原菌(SRB)被认为是与金属腐蚀相关的主要细菌^[3-5]。与碳钢和不锈钢相比^[6-11],目前有关铝和铝合金的微生物腐蚀的文献报道较少^[12-13]。因此,本文作者在实验室中对海洋微生物进行培养,采用电化学测试技术和微生物培养方法,研究了海洋微生物作用下铝合金的腐蚀行为和腐蚀机制。

1 实验

1.1 实验材料

6063 铝合金的主要成分如表 1 所列。盐度为 18.43×10⁻³ 的海水取自广东柘林湾,含氧量为 6.71 mg/L, pH=7.26。

表 1 6063 铝合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of 6063 aluminum alloy (mass fraction, %)

Mg	Si	Cu	Fe	Al
0.75	0.4	0.1	0.15	Bal.

1.2 实验方法

1.2.1 试样制备

用作电化学测试的铝合金样品加工成尺寸为 10 mm×10 mm 正方形薄片,用焊接的方法将导电铜线焊到试样的非试验面上,非试验面用水中胶固封,没有固封的试验面采用 800 号以上的水磨砂纸逐级打磨,酒精除油,蒸馏水清洗后,吹干待用。

1.2.2 菌种培养

厌氧菌分离培养方法有两种,即培养基表面生长分离法和培养基内包埋生长分离法。如果采用培养基表面生长分离法则需要在取样接种时与氧隔绝。本研究中采用培养基内包埋生长分离法,按稀释分散原理将 SRB 菌接种于培养基中,细菌在培养基溶液内部生长,不需单独创建无氧环境。

SRB 菌种来自天然海水,采用 SRB 专用培养基进行富集培养,分离后置于冰箱中备用。SRB 专用培养基的组成如下: KH₂PO₄ 0.5 /L, NH₄Cl 1 g/L, CaCl₂·6H₂O 0.06 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.06 g/L, 70%乳酸钠 6 mL/L, 酵母膏 1 g/L, FeSO₄·7H₂O 4 mg/L, 柠檬酸钠 0.3 g/L,用氢氧化钠溶液调节 pH 值为 7.0±0.2。将配置好的培养基倒入锥形瓶中,用医用纱布包扎好瓶口,在 120 ℃ 高压蒸汽杀菌器灭菌。

测试所用的 SRB 菌海水介质如下:将 SRB 菌种和灭菌培养基以 1:10(体积比)混合,放入恒温振荡器中进行培养,每隔 4 h 取样。采用 VIS-7220N 分光光度计测量有菌培养液对波长 600 nm 光源的吸光度(OD600 optical density),采用微生物平板计数法统计培养基溶液的细菌个数。

为了研究 SRB 细菌的影响作用,需要将铝合金置于无菌介质中进行比照试验,其中无菌海水介质的制备方案如下:将灭菌海水和灭菌培养基以 1:10(体积比)混合,以确保比照试验在相同氯离子浓度条件下进行。

1.2.3 附着生物形貌

将试样打磨抛光,丙酮除油,75%酒精(体积分数)消毒,紫外灯灭菌后浸泡入 SRB 菌海水介质,待菌落数量达到高峰期后取出,用戊二醛固定生物膜,用 AMRAY-100B 电子显微镜对附着材料表面上的微生物的形态和分布进行观察。

1.2.4 电化学测试

将腐蚀介质(海水)分成两组进行电化学试验:一组在恒温振荡器中培养了 30 h 后的有菌介质中;另一组经紫外灯杀菌后的无菌介质(含培养基)中。在德国电化学工作站 IM6 上采用三电极法测量铝合金的开路电位,阳极极化曲线和交流阻抗,其中参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极用铂电极。

1.2.5 腐蚀率

在室温下将金属材料分别放入各腐蚀介质中浸泡 100 d 后取出试样,将试样在质量分数为 15%盐酸溶液浸泡 3~5 min 后进行化学除膜,取出后用橡皮擦和刷子清除腐蚀产物,干燥后称量。其中有菌介质采用间歇式培养方式如下:将灭菌后的铝合金试样在

25 °C 环境下培养液中浸泡 30 h 后取出, 更换培养液, 重新接种, 结合分光光度计监测介质中细菌的生长情况。每 30 h 转换传代 1 次, 如此培养 80 个周期。

2 结果与分析

2.1 微生物生长规律和附着形貌

分光光度法和微生物平板计数法, 分别测得的 SRB 细菌培养基溶液的吸光度和细菌个数(N)变化曲线, 可以用来表征 SRB 细菌的生长规律, 如图 1 所示。SRB 细菌的生长规律分为 4 个周期: 迟缓期、对数生长期、稳定生长期和衰亡期。海水中的 SRB 细菌在 0~20 h 内处于生长迟缓期; 20~52 h 处于对数生长期, 此时细菌数量(N)激增; 52~80 h 达到一个平衡状态, 细菌死亡率跟出生率基本一致, 处于稳定生长期; 80 h 后, 由于培养基中营养不足, 死亡的细菌数量多于新增的细菌数量, 所以细菌总数急剧下降, 处于衰亡期。

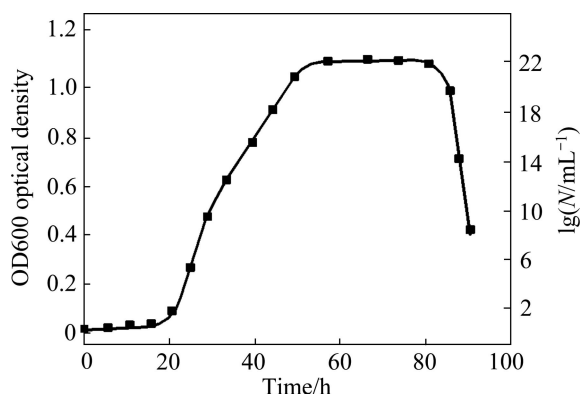


图 1 细菌生长曲线

Fig. 1 Growth curves of bacteria

经过富集 SRB 细菌的海水介质浸泡 50h 后, 铝合金表面附着的微生物显微形貌如图 2 所示, 铝合金表面有大量的颗粒状腐蚀产物, 附着的细菌为半透明圆球形状, 球状细菌直径为 1~2 μm 。

2.2 开路电位

将铝合金 6063 试样分别置于 SRB 细菌海水介质、无菌海水介质, 开路电位随时间变化的曲线如图 3 所示。由图 3 可看出, 无菌海水条件下, 铝合金开路电位随着时间的增加呈现先降低再增加, 最后稳定的趋势, 因为铝合金刚浸入盐度为 18.43×10^{-3} 的海水中, 海水的氯离子对铝合金表面进行侵蚀致使开路电位下降, 但铝合金表面的氧化膜具有一定的自愈能力,

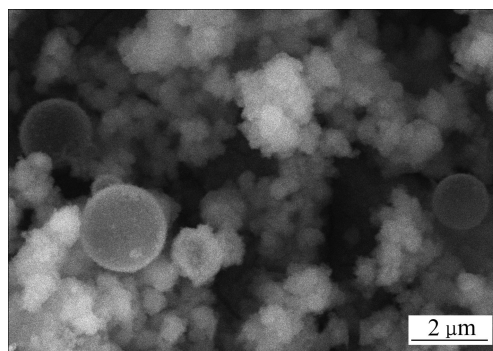


图 2 6063 铝合金附着的微生物 SEM 像

Fig. 2 SEM image of microbe attached to 6063 aluminum

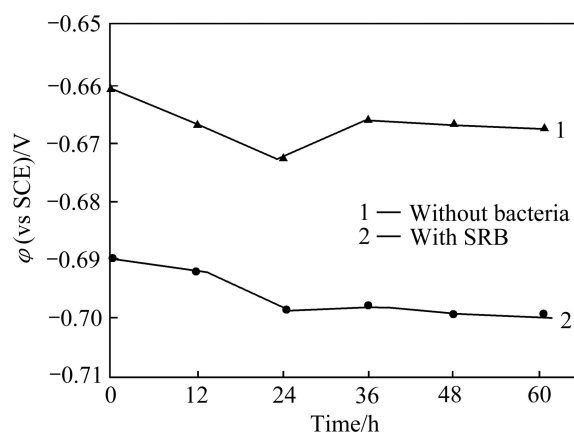


图 3 铝合金 6063 在不同介质海水中的开路电位随时间的变化曲线

Fig. 3 Changing curves of open circuit potentials with time for 6063 aluminum alloy in seawater without bacteria and with SRB

钝化膜的形成使开路电位增加后趋于稳定。在有菌介质中, 开路电位先降低后趋于稳定, 这是由于随着时间的增加, SRB 细菌数量激增, SRB 细菌的腐蚀原理为 $4\text{Al} + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 12\text{OH}^-$; 当 SRB 的量较多时, 易形成大阴极小阳极的腐蚀电极, 引起铝合金电极表面局部区域的钝化膜受到破坏而加速了腐蚀。对比图 3 中两条曲线可看出, 细菌大幅度降低了铝合金的开路电位, 铝合金发生腐蚀的可能性变大。

2.3 阳极极化曲线

采用恒电位法, 以 40 mV/min 的电位扫描速度测试铝合金的阳极极化曲线, 结果如图 4 所示。在无菌介质中, 极化曲线经历了活化溶解区、过渡区、钝化区, 其钝化区的电位范围较大, 维钝电流密度约为 $5.52 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, 表明铝合金在无菌海水中能形成较

稳定的钝化膜。但在 SRB 细菌的作用下, 曲线 2 从活化区直接进入钝化区, 在钝化区内的维钝电流密度非常大(约为 $1.01 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$), 表面钝化膜在 SRB 细菌作用下呈不稳定状态, 铝合金腐蚀动力变大。由图 4 还可看出, 在 SRB 细菌影响下, 材料自腐蚀电位变小, 导致铝合金的热力学稳定性降低。

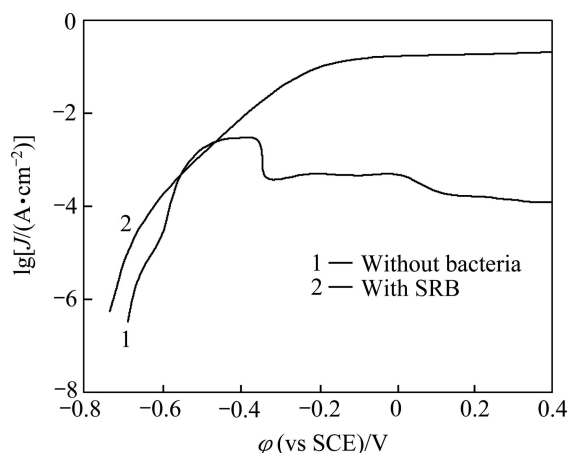


图 4 不同介质中 6063 合金的阳极极化曲线

Fig. 4 Anode polarization curves of 6063 alloy in different mediums

2.4 电化学阻抗谱

EIS 的测量进一步揭示金属材料微生物腐蚀的电化学机制^[14-15], 输入的正弦波电流扰动信号频率范围为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$, 振幅设为 5 mV, 测试温度为 25 °C。材料在经腐蚀介质浸泡 30 h 后的阻抗如图 5 所示。采用 ZSIMPWIN 软件对各体系的阻抗谱进行拟合, 最佳等效电路如图 6 所示。图 6 中: R_s 为从参比电极的鲁金毛细管口到被研究电极之间的溶液电阻; R_t 为铝合金表面膜层的电阻; Q_t 为铝合金表面膜层的常相位角元件; R_p 为极化电阻; C_p 为双电层电容。

由图 5(a)可看出铝合金在有菌海水中的容抗弧半径小于在无菌海水的, 说明细菌的存在降低了铝合金的阻抗模值, 铝合金在海水体系的阻抗谱的拟合最佳等效电路如图 6 所示。根据等效电路, 法拉第阻抗的表达式为

$$Z_a = R_s + \frac{1}{Y_{Q_t} + \frac{1}{R_t} + \frac{1}{Y_{C_p} + \frac{1}{R_p}}} \quad (1)$$

式中: R_s 为从参比电极的鲁金毛细管口到被研究电极之间的溶液电阻; Y_{Q_t} 为铝合金表面膜层的常相位角元件的导纳; R_t 为铝合金表面膜层的电阻; Y_{C_p} 为双电层电容导纳; R_p 为极化电阻。等效电路各参数的拟合值如表 2 所列。

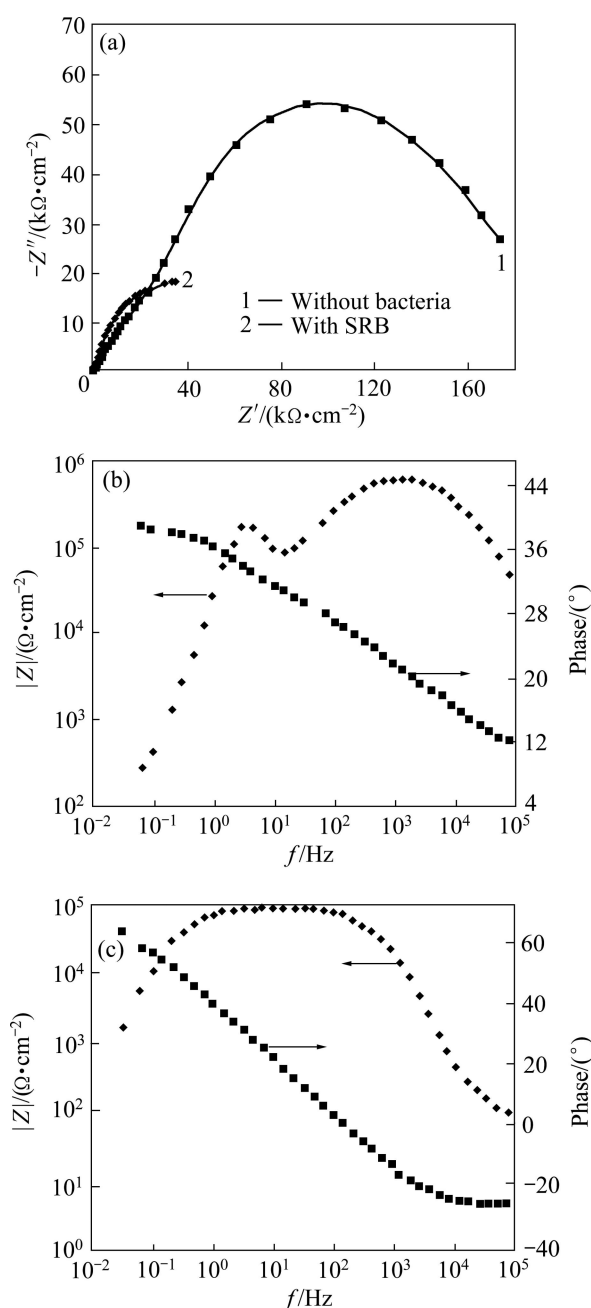


图 5 6063 铝合金浸泡在各介质中 30 h 后的电化学阻抗谱
Fig. 5 EIS diagrams of 6063 aluminum alloy after 30 h immersion in different mediums: (a) Nyquist diagrams; (b) Bode diagrams in seawater without bacteria; (c) Bode diagrams in seawater with SRB

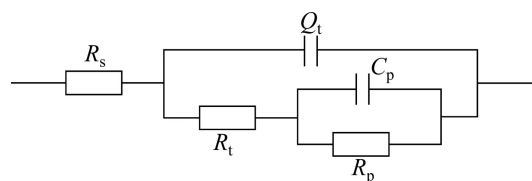


图 6 浸泡 30 h 电极的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit models of electrodes immersed for 30 h

表 2 等效电路中各参数拟合值

Table 2 Parameter values of elements in equivalent circuit models

Medium	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$Q_t/(\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$	n	$C_p/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
Without bacteria	8.09	7.664×10^4	1.253×10^5	1.724×10^{-6}	0.75	5.819×10^{-7}
With SRB	5.08	5.547×10^4	6.491×10^4	5.695×10^{-5}	0.8098	5.548×10^{-5}

在无菌条件下,从表 2 的元件参数可知,铝极表面膜的 R_t 电阻很大($7.664\times 10^4\ \Omega/\text{cm}^2$),说明试样表面形成了较为完整的阻挡膜,对基体起到了保护作用;同时极化电阻 R_p 也较大($1.253\times 10^5\ \Omega/\text{cm}^2$),表明在腐蚀过程中铝合金发生腐蚀反应受到的阻滞也较大。当海水中富集 SRB 细菌时,由于细菌的生命活动造成铝合金表面氧化膜发生局部溶解或破裂,导致电阻 R_t 变小;活化极化电阻 R_p 大幅度降低,腐蚀过程的极化率变小,腐蚀过程受到的动力学限制减小,速率变大;从表面氧化膜层的常相位角元件参数 Q_t 值来看,由于材料表面附着疏松不均匀生物膜,导致铝合金表面形成许多微小凹坑,从而使得铝合金电极表面的比面积增大,故细菌导致铝合金表面的介电常数 Q_t 增大。

2.5 腐蚀率和腐蚀后形貌

6063 铝合金分别在有菌介质和无菌介质中自然腐蚀 100 d 后,腐蚀率结果如表 3 所列。从表 3 可看出:无菌条件下,6063 铝合金在无菌海水的腐蚀率较小,为 0.0560 mm/a;微生物 SRB 的作用下,铝合金的腐蚀率达到 0.6011 mm/a,铝合金的腐蚀明显加剧,铝合金表面附着较多的微生物菌落,随着浸泡时间的延长,微生物新陈代谢的活动以及其产物的长期积累,铝合金表面和介质之间的界面状态,如 pH 值、溶氧、含氮量以及铝合金表面的粗糙度等,都发生了很大的变化,大幅度降低了铝合金开路电位,削弱其钝化性能,从而大大降低了铝合金的耐腐蚀性能。图 7 所示为铝合金经菌海水和无菌海水腐蚀前后的 SEM 像。

对比图 7(a)和(b)表明,经 100 d 无菌海水腐蚀的样品与腐蚀前变化不大,泡浸后的材料表面打磨划痕仍然存在,但与腐蚀前打磨光滑的样品相比,在无菌海水的活性 Cl^- 离子作用下,铝合金的表面呈粗糙乳白哑光状态。由图 7(b)可观察到铝合金表面局部区域表面氧化物膜层呈破裂状态。图 7(c)所示为铝合金被 SRB 细菌腐蚀后的表面形貌,在细菌和活性氯离子作用下,铝合金表面覆盖着灰黑色腐蚀产物,清除产物后,在电子扫描电镜下可观察到材料表面出现了直径为 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 的腐蚀小孔,表明 SRB 细菌的存在引起材料表面钝化膜被破坏,使铝合金发生了严重的点腐蚀。

表 3 铝合金在各介质的腐蚀率

Table 3 Corrosion rate of aluminum alloy sample in different mediums

Medium	Corrosion rate/(mm·a ⁻¹)
Without bacteria	0.0560
With SRB	0.6011

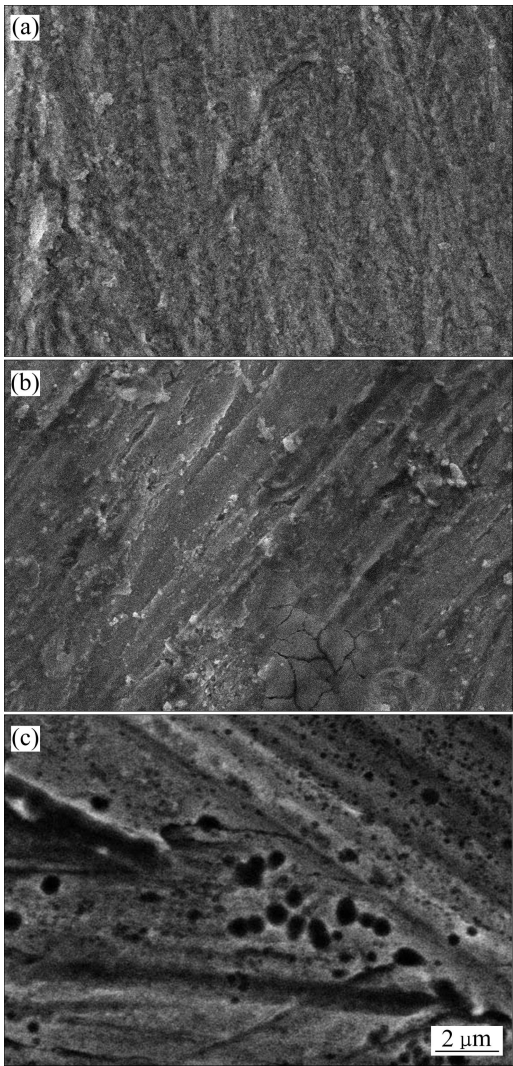


图 7 6063 铝合金浸泡在各介质中 100 d 后的 SEM 像
Fig. 7 SEM images of 6063 aluminum alloy immersed in medium after 100 d: (a) Before corrosion; (b) After corrosion in seawater without bacteria; (c) After corrosion seawater with SRB

3 结论

1) 在盐度为18.43的海水中,铝合金上附着的微生物以球状菌为主,这种微生物的存在降低了6063铝合金的开路电位,使得铝合金的热力学稳定性变差,腐蚀倾向加大,腐蚀速度加快,腐蚀形式以点蚀为主。

2) EIS分析结果表明,微生物的存在降低了铝合金的极化电阻和表面膜的电阻,从而加速了铝合金的腐蚀进程。

REFERENCES

- [1] 董超芳, 安英辉, 李晓刚, 生海, 肖葵. 7A04铝合金在海洋大气环境中初期腐蚀的电化学特性[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 346–352.
DONG Chao-fang, AN Ying-hui, LI Xiao-gang, SHENG Hai, XIAO Kui. Electrochemical performance of initial corrosion of 7A04 aluminum alloy in marine atmosphere[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 346–352.
- [2] PARK W S, CHUN M S, HAN M S, KIM M H, LEE J M. Comparative study on mechanical behavior of low temperature application materials for ships and offshore structures (Part I): Experimental investigations[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(18): 5790–5803.
- [3] 陈海燕, 林振龙, 陈丕茂, 秦传新, 唐振朝, 余景. 紫铜在海洋微生物作用下的电化学腐蚀行为[J]. 材料工程, 2014, 374(7): 22–27.
CHEN Hai-yan, LIN Zhen-long, CHEN Pi-mao, QIN Chuan-xin, TANG Zhen-zhao, YU Jing. Electrochemical corrosion behavior of copper in marine microbial medium[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 374(7): 22–27.
- [4] 王宏智, 陈君, 周建奇, 姚素薇, 张卫国. 紫铜海水管焊接部位在海水中的腐蚀特征[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 645–650.
WANG Hong-zhi, CHEN Jun, ZHOU Jian-qi, YAO Su-wei, ZHANG Wei-guo. Corrosion characteristics of welded joints of copper pipe in seawater[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 645–650.
- [5] 苑海涛, 弓爱君, 高瑾, 李成, 王子佳, 刘明娜. 硫酸盐还原菌的微生物腐蚀及其防护研究进展[J]. 化学与生物工程, 2009, 21(1): 11–14.
YUAN Hai-tao, GONG Ai-jun, GAO Jin, LIN Cheng, WANG Zi-jia, LIU Ming-na. Review on microbiologically influenced corrosion by sulfate-reducing bacteria and the protective measures[J]. Chemistry & Bioengineering, 2009, 21(1): 11–14.
- [6] 黄桂桥, 郭鹏, 邢辉斌. 微生物对碳钢海水腐蚀影响的电化学研究[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(5): 331–334.
HUANG Gui-qiao, GUO Peng, XING Hui-bin. Electrochemical study on microbiologically influenced corrosion of carbon steel in seawater[J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(5): 331–334.
- [7] 柴柯, 罗琦, 吴进怡. 海水及培养基中假单胞菌对45钢电化学腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(6): 481–490.
CHAI Ke, LUO Qi, WU Jin-yi. Effect of *Pseudomonas* on electrochemical corrosion behavior of 45 steel in seawater and a culture medium[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(6): 481–490.
- [8] XU Li-ping, ZHANG Er-lin, YANG Ke. Biocorrosion property and cytocompatibility of calcium phosphate coated Mg alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(8): 2014–2020.
- [9] 方世杰, 刘耀辉, 王强, 于思荣, 宋雨来. SRB对AZ91镁合金在含氯离子溶液中腐蚀的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2008, 36(7): 92–96.
FANG Shi-jie, LIU Yao-hui, WANG Qiang, YU Si-rong, SONG Yu-lai. Influence of SRB on corrosion of AZ91 magnesium alloy in solution containing chlorine ions[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 36(7): 92–96.
- [10] 李慧艳, 董超芳, 邹士文, 肖葵, 孙敏, 钟平, 李晓刚. 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(4): 129–135.
LI Hui-yan, DONG Chao-fang, ZOU Shi-wen, XIAO Kui, SUN Min, ZHONG Ping, LI Xiao-gang. Corrosion behavior of ultra high strength steels in different single mould environments[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(4): 129–135.
- [11] YUAN S J, PEHKONEN S O. Microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by aerobic pseudomonas NCIMB2021 bacteria: AFM and XPS study[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2007, 59(1): 87–99.
- [12] 段冶, 李松梅, 杜娟, 刘建华. Q235钢在假单胞菌和铁细菌混合作用下的腐蚀行为[J]. 物理化学学报, 2010, 26(12): 3203–3211.
DUAN Ye, LI Song-mei, DU Juan, LIU Jian-hua. Corrosion behavior of Q235 steel in the presence of pseudomonas and iron bacteria[J]. Acta Phys Chim Sin, 2010, 26(12): 3203–3211.
- [13] CHANG Xue-ting, CHEN Shou-gang, GAO Guan-hui, CHENG Sha, LIU Tao. Electrochemical behavior of microbiologically influenced corrosion on Fe₃Al in marine environment[J]. Acta Metall Sinica (English Letters), 2009, 22(4): 313–320.
- [14] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 34–59.
SUN Qiu-xia. Material corrosion & protection[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 34–59.
- [15] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 37–84.
CAO CHU-nan, ZHANG Jian-qing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002: 37–84.

(编辑 龙怀中)