

# 黑曲霉菌对工业纯钛的腐蚀影响研究

王文溪<sup>1</sup>, 侯福星<sup>1</sup>, 王剑云<sup>1\*</sup>, 杨 政<sup>1</sup>, 王 丹<sup>2</sup>, 程 佳<sup>2</sup>

(1. 西安交通大学人居环境与建筑工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安泵阀总厂有限公司, 陕西 西安 710025)

**摘 要:**选取黑曲霉菌为典型微生物, 研究其对工业纯钛 TA2 腐蚀行为的影响, 采用表面分析技术(激光共聚焦显微镜及扫描电子显微镜), 结合电化学分析方法(电化学阻抗谱和动电位极化曲线), 研究了工业纯钛 TA2 在黑曲霉菌富集环境下的耐腐蚀特性。研究发现黑曲霉菌在 TA2 表面的附着生长改变了钛片的电化学特征, 其耐腐蚀性随浸泡时间的增加先增强后减弱, 生物膜在一定时间周期内可提高耐蚀性能。生物膜越厚, 其耐腐蚀性能越好。尽管如此, 在黑曲霉菌液浸泡 21 d 后, 钛片表面仍观察到极少量的点蚀坑, 预示出现了霉菌腐蚀。

**关键词:**工业纯钛; 黑曲霉菌; 微生物腐蚀; 生物膜; 电化学

中图分类号: TF823, TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)02-0046-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.007

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听  
语  
音  
与  
作  
者  
互  
动  
聊  
科  
研

## Effect of *Aspergillus niger* on the corrosion of industrially pure titanium

WANG Wenxi<sup>1</sup>, HOU Fuxing<sup>1</sup>, WANG Jianyun<sup>1\*</sup>, YANG Zheng<sup>1</sup>, WANG Dan<sup>2</sup>, CHENG Jia<sup>2</sup>

(1. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China;

2. Xi'an Pump & Valve Plant Co., Ltd., Xi'an 710025, Shaanxi, China)

**Abstract:** The study investigated the influence of *Aspergillus niger* on the corrosion behavior of industrial pure titanium TA2. Surface analysis techniques, including laser confocal microscopy and scanning electron microscopy, were employed alongside electrochemical analysis methods such as electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves to examine the corrosion resistance of TA2 in the presence of *Aspergillus niger* biofilms. The findings revealed that the adherence and growth of *Aspergillus niger* on the TA2 surface modified the electrochemical properties of the titanium, with its corrosion resistance initially improving and then declining over time. The biofilm enhanced corrosion resistance within a specific timeframe, and a thicker biofilm correlated with better resistance. However, after 21 days of immersion in the *Aspergillus niger* solution, minor pitting was observed on the titanium surface, indicating the initiation of microbial-induced corrosion.

**Key words:** commercial pure titanium, *Aspergillus niger*, microbiologically induced corrosion (MIC), biofilm, electrochemistry

## 0 引言

钛及其合金凭借其低密度、高比强度、高耐蚀

性的优点, 受到航空航天、船舶及海洋工程等领域的重视。钛及其合金在热力学上极其活泼, 在海洋环境中会迅速于表面形成一层致密的氧化膜, 这种

收稿日期: 2024-10-20

作者简介: 王文溪, 1999 年出生, 女, 云南昆明人, 硕士生, 主要从事微生物腐蚀的研究, E-mail: wx17772480230@163.com;

\*通讯作者: 王剑云, 1983 年出生, 女, 江苏南通人, 教授, 主要从事自修复材料和微生物腐蚀研究, E-mail: jianyun.wang@xjtu.edu.cn。

氧化膜对材料保护性极好,不易被破坏且自修复能力极强,从而使钛及其合金具有良好的耐蚀性<sup>[1-2]</sup>。许多海洋环境中的应用和研究都证实了钛及其合金优异的耐蚀性。然而也有研究表明,将钛合金在海洋大气环境中暴露六年后,虽未见较为明显的腐蚀现象,但其抗拉强度和断裂韧性等力学性能均出现一定程度的降低<sup>[3]</sup>。另有研究表明,当钛处于还原性酸以及草酸、醋酸等有机酸介质之中时,会发生一定程度的腐蚀现象<sup>[4-5]</sup>。

不可忽视的是,在海洋的开发利用过程中,由于海水中复杂的化学以及生物环境,易导致服役结构中的金属部分出现严重的腐蚀与生物污损。这一现象涉及到微生物生命活动及其代谢产物对金属材料腐蚀速率的促进或减缓<sup>[6-8]</sup>。微生物腐蚀(Microbiologically Induced Corrosion, MIC)是指与腐蚀体系中存在的微生物作用有关的金属腐蚀,本质上是一个涉及电化学的复杂反应,与微生物的生长、其在材料表面的粘附及其代谢活动紧密相连,这一过程导致金属与溶液之间界面的电化学特性发生变化。在缺乏有机碳源的情况下,微生物甚至能从金属基体中提取电子<sup>[9]</sup>,以此作为生长的能量来源,并通过生物化学过程加速金属腐蚀。霉菌的生存能力非常顽强,并且霉菌通过产生大量的孢子进行繁殖,孢子可以在极端条件下存活,一旦条件适宜,就能迅速萌发成新的霉菌。在环境温度超过 8 ℃ 时,霉菌便具备了生长的条件<sup>[10]</sup>,且对许多种恶劣环境有很强的耐受性。当材料表面有霉菌所需的营养素时,霉菌便能迅速繁殖,形成大量菌丝<sup>[11]</sup>。霉菌腐蚀作为一种自然界中普遍存在的现象,其过程相较于非生物因素引起的腐蚀更为复杂,包括霉菌的附着、繁殖、电化学作用以及界面化学反应等多个环节。在高温高湿的环境下,霉菌和细菌的生长和繁殖尤为活跃,因此,长期处于这种环境下的设备遭受霉菌腐蚀的风险也相应增加。尽管钛及其合金具有很好的耐腐蚀性,但目前关于海洋环境中钛基材料的微生物腐蚀的研究还比较少<sup>[12]</sup>。关于金属材料微生物腐蚀的研究大都集中在铁、铜、铝及其合金之中<sup>[13-15]</sup>,而对钛基材料的研究相对较少,关于霉菌所导致的钛及其合金的微生物腐蚀相关研究少见报道。但在已有研究中发现,鉴于在有机酸介质中钛基材料会发生一定程度的腐蚀现象,微生物作用产生的有机酸协同生物膜所出现的局部浓度差效应可能会引起钛及其合金的局部腐蚀<sup>[4]</sup>,因此对微生物,尤其是霉菌在海洋环境中对钛的腐蚀影响有必要进行深入的探究。

## 1 试验

### 1.1 工业纯钛 TA2 预处理

试验所用钛材试片为西安泵阀总厂提供的工业纯钛 TA2。TA2 是一种纯度较高的  $\alpha$  型工业纯钛,主要成分为钛,含有少量其他杂质。试片为圆片状,直径 25 mm,厚 2 mm。试验前将试片分别用 180<sup>#</sup>、320<sup>#</sup>、640<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1 200<sup>#</sup>、1 500<sup>#</sup>砂纸依次打磨,并抛光至镜面,利用超声清洗将试片上的杂质洗净,用无水乙醇和丙酮去除表面的油脂,最后用去离子水反复冲洗,洗净后晾干,放入超净工作台内进行紫外辐射灭菌 30 min,用于后续试验。

### 1.2 黑曲霉菌的培养

研究所用真菌为黑曲霉菌 *Aspergillus niger* CGMCC35487。固体培养基为葡萄糖马铃薯琼脂培养基(PDA),其组成为马铃薯浸粉 3 g/L,葡萄糖 20 g/L,琼脂 14 g/L;液体培养基为葡萄糖马铃薯肉汤培养基(PDB),其组成为葡萄糖 10 g/L,蛋白胨 10 g/L,氯化钠 5 g/L,马铃薯浸粉 5 g/L。培养基经高温灭菌(121 ℃, 20 min),自然冷却后备用。

使用无菌接种环从保存的黑曲霉菌种斜面上挑取少量菌丝接到 PDA 培养基表面,然后放入恒温培养箱中(28 ℃)培养 4 d;之后每次挑取单菌落接种于新 PDA 培养基中,连续活化两次后用于下一步液体培养基接种培养。在活化好的 PDA 平板培养基里选取单个菌落,采用打孔法转接到无菌 PDB 培养基中,摇床中培养(30 ℃, 160 r/min)。

### 1.3 微生物腐蚀试验

#### 1.3.1 黑曲霉菌在试片表面附着和生长

将无菌试片平放入刚接入黑曲霉菌的固体培养基 PDA 培养基上,试片上表面稍微高于培养基表面,利用体视显微镜(Leica SAP0)观察黑曲霉菌的生长以及在钛片上的附着情况。

#### 1.3.2 黑曲霉菌在试片表面的生物膜特征

在液体培养基 PDB 中按 1.2 中所述接入黑曲霉菌,同时将无菌试片悬挂于瓶中间,且保证整个试片没入 PDB 内。在摇床中连续培养(30 ℃, 160 r/min) 21 d。期间,在第 7、14 d 和 21 d 测试培养基的 pH 值,并取出悬挂的钛片,利用激光共聚焦显微镜(Laser Scanning Confocal Microscopy, LSCM, 蔡司, LSM980)观察试片表面生物膜的情况。具体过程为:取出钛片后,用磷酸盐缓冲盐水(phosphate buffered saline, PBS)冲洗 2 次,去除表面游离菌株和

松散杂质,再用灭菌蒸馏水冲洗 2 次,然后在质量浓度为 2.5% 的戊二醛溶液中定影 15 min,并添加 SYTO-9 染色剂 20  $\mu\text{L}$ ,对钛片表面生物膜进行染色。在共聚焦显微镜下观察钛片表面的生物膜形貌,并记录生物膜厚度。

#### 1.4 电化学试验

1.3.2 节带菌浸泡试验中共使用 19 个钛片,在第 7 d 和第 14 d 时分别使用 6 个钛片,其中 3 个钛片用于生物膜测试,3 个钛片用于电化学试验测试。第 21 d 时,3 个钛片用于生物膜测试,3 个钛片用于电化学试验测试,还有 1 个钛片用于表面形貌分析。电化学试验测试中,每个周期另有 3 个钛片浸泡于不含黑曲霉菌的 PDB 培养基中,以作为对照。

使用科思特 GS1250H 电化学工作站进行电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化曲线测试。电化学测试在 3.5% NaCl 电解液中进行,试验中采用三电极体系,工业纯钛 TA2 为工作电极,银/氯化银电极和铂电极分别充当参比电极和对电极。在工作电极上施加一个 10 mV 的交流扰动电压,扫描频率范围为  $10^{-2} \sim 10^5$  Hz。在动电位极化试验中,将初始电位设置为相对开路电位 -250 mV,终止电位为相对开路电位 250 mV,扫描速率为 0.5 mV/s。

#### 1.5 试片表面形貌观察

第 21 d 时,将浸泡在含有黑曲霉菌的 PDB 培养基中的钛取出,冲洗去除表面疏松物质,并将其浸入 2 mL 戊二醛溶液(质量浓度为 2.5%)中固定形成的生物膜。然后将样品用乙醇(50%、80%、90%、95% 和 100%)进行脱水处理。待干燥后用扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌。

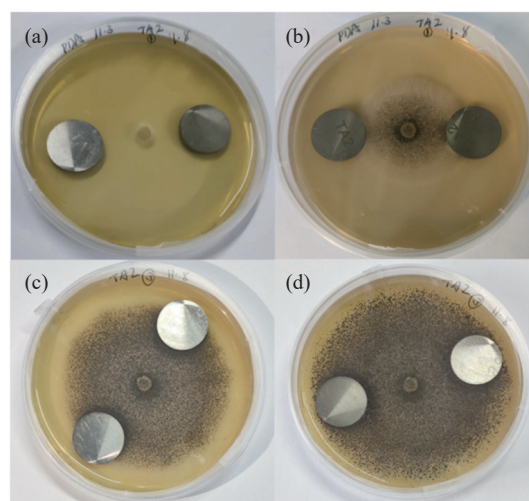
## 2 结果与分析

### 2.1 黑曲霉菌在钛及钛合金表面附着过程

图 1 为黑曲霉菌在含钛片的 PDA 固体培养基上生长 1、4、7 d 和 10 d 后的直观形貌。由图 1 所示,钛片的存在对黑曲霉菌的生长没有抑制作用,随着时间的推移,黑曲霉菌落向四周逐渐蔓延生长,最终黑曲霉菌布满整个固体培养基。通过体视显微镜观察,发现(图 2)菌丝从第 4 d 开始接触到钛片并沿着边缘继续攀爬生长,钛片上的菌丝清晰可见。

### 2.2 黑曲霉菌在钛及钛合金表面形成的生物膜特征

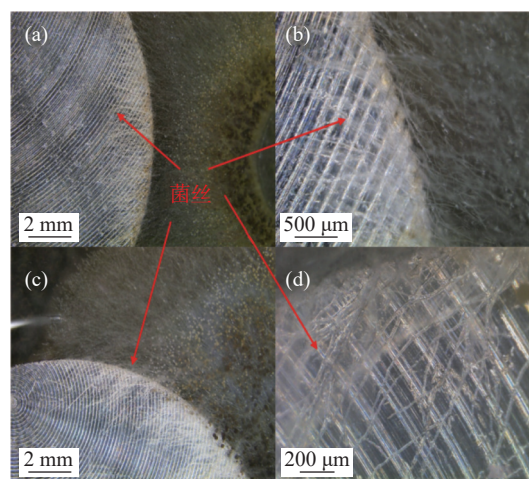
图 3 是黑曲霉菌在生长过程中 PDB 培养基 pH



(a) 1 d; (b) 4 d; (c) 7 d; (d) 10 d

图 1 黑曲霉菌在 PDA 中的生长情况

Fig. 1 The growth of *Aspergillus niger* in PDA



(a)(c) 钛片不同边缘区域; (b)(d) 分别是 (a)(c) 的放大形貌

图 2 黑曲霉菌生长 4 d 后钛片边缘附着的黑曲霉菌丝

Fig. 2 *Aspergillus niger* filaments attached to the edge of titanium sheet 4 days after the growth of *Aspergillus niger*

值的变化。如图 3 所示, pH 的演变过程可以分为 2 个阶段: 代谢产物积累阶段, PDB 培养基初始(0 d) pH 值为 5.86, 随着黑曲霉菌不断生长, 7 d 后 pH 值降至 5.36。这是由于初期环境中营养物质丰富, 黑曲霉菌迅速繁殖生长并开始分泌有机酸代谢产物, 使培养基溶液的 pH 值相比初始时下降; pH 回升阶段, 14 d 时, 菌体的生长进入平稳期, 菌体可能开始消耗部分有机酸, 使得 pH 值稍有回升, 但变化不显著; 21 d 时, pH 值显著升高至 6.92, 可能是因为培养基中营养物质逐渐消耗, 导致黑曲霉菌的代谢活动减缓。一方面, 黑曲霉菌可能开始利用培养基中的酸性物质生成一些碱性代谢产物, 导致 pH 值升高。



另一方面, 部分有机酸可能被黑曲霉菌降解或被其他途径消耗, 从而减少了对培养基 pH 的影响。

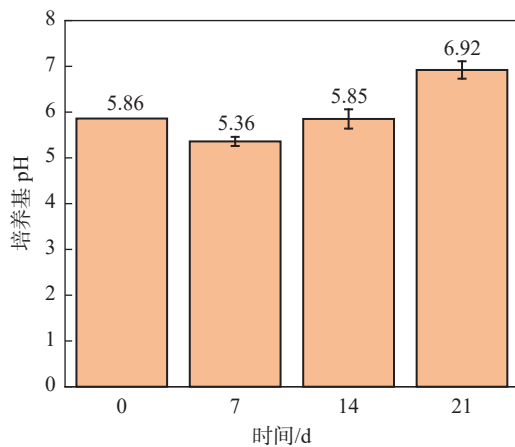


图 3 黑曲霉菌生长过程中培养基 pH 值的变化

Fig. 3 Change of pH value in the medium during the growth of *Aspergillus niger*

图 4、5 是浸泡于黑曲霉菌液中钛片上附着的生物膜厚度及其形貌变化。如图 4、5 所示, 第 7 d 时, 钛片表面的生物膜呈现稀疏网状结构, 比较薄, 而且没有完全覆盖钛片表面。到第 14 d 时, 生物膜明显更加致密, 由复杂多层网状结构构成, 其致密度和膜厚达到最大, 最厚的地方达到 83  $\mu\text{m}$  左右。但由于钛片是以悬挂的方式浸泡的, 因此钛片上附

着的生物膜厚度并不均匀, 存在一定的波动性。21 d 时发现附着不牢固的微生物和比较疏松的生物膜发生脱落, 生物膜层的厚度有所下降, 但仍然明显高于 7 d 时钛片表面生物膜的膜厚。整个时间周期内, 生物膜厚度随浸泡时间的延长呈现先增厚后减薄的趋势。生物膜厚度在 7 d 时为 30.29 ~ 34.95  $\mu\text{m}$ , 14 d 时增至 39.26 ~ 83.10  $\mu\text{m}$ , 21 d 时又开始下降。由此也说明, 钛片具有很好的生物相容性, 使黑曲霉菌易于在其表面附着生长, 形成生物膜。

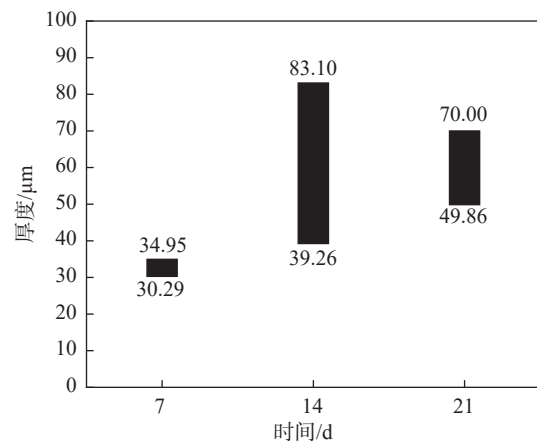
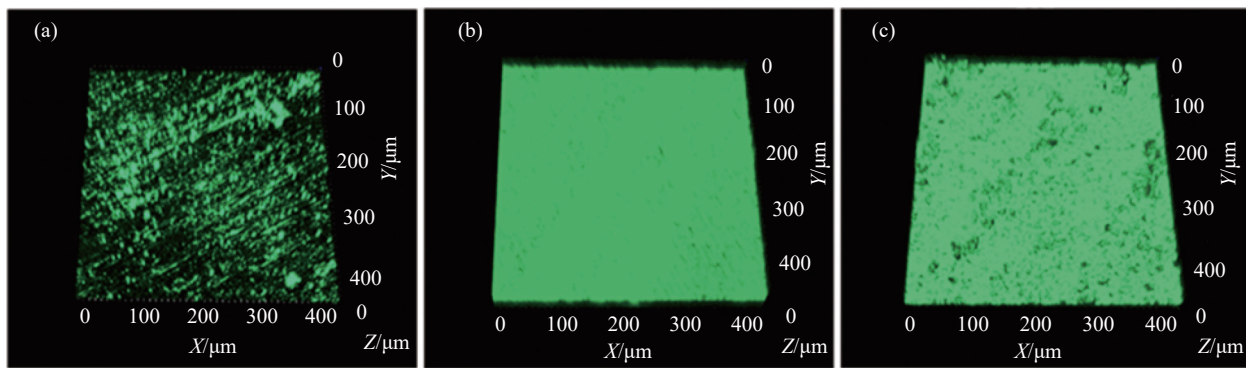


图 4 不同浸泡时间钛材表面生物膜厚度

Fig. 4 Titanium surface biofilm thickness of different soaking time



(a) 7 d; (b) 14 d; (c) 21 d

图 5 在黑曲霉菌液中浸泡不同时间后钛片表面的微生物膜

Fig. 5 Microbial membrane on the surface of titanium sheet after soaking in *Aspergillus niger* solution for different time

## 2.3 电化学测试结果

### 2.3.1 交流阻抗

钛片在不含黑曲霉菌的 PDB 培养基中浸泡和黑曲霉菌液中浸泡的阻抗谱如图 6(a) 所示。在开路电位稳定后, 对浸泡于不同介质中的钛片进行 EIS 扫描。可以看出, 在黑曲霉菌的影响下, 界面动力学已有所改变, 结合 2.2 节的结果, 认为形成的生物膜层对钛片的电化学性能产生了影响。由于工业

纯钛 TA2 良好的耐蚀性能, 在 Nyquist 图中展现的是不规则半圆的一部分。一般而言, 半圆的直径越大, 耐腐蚀性能越好。由 Nyquist 图可以看出, 在 7、14、21 d 时, 在黑曲霉菌液浸泡的钛片的 Nyquist 图曲线半径均大于在纯培养基中浸泡的 Nyquist 图曲线半径, 说明 TA2 在含有黑曲霉菌液中浸泡后, 其耐腐蚀性能相较于在纯培养基中浸泡后的耐腐蚀性能更好, 通过 Zview2 电路图拟合出的电荷转移电

阻也证明了该结论,黑曲霉菌的存在能提高其耐蚀性能。随着浸泡时间的延长,TA2 在黑曲霉菌液中浸泡后的耐腐蚀性能先增强后减弱,21 d 时 TA2 的耐腐蚀性能与 7 d 时的相近,但是略强于 7 d 时的耐腐蚀性能,这可能是由于在 14 d 时,TA2 表面的微生物膜厚度达到顶峰,生物膜有一定的保护作用,TA2 的耐腐蚀性能达到最优。随着时间的增长,在浸泡 21 d 时,疏松的生物膜逐渐脱落,只有紧密的生物膜附着在 TA2 的表面,生物膜减薄,此时 TA2 的耐腐蚀性弱于 14 d 的,但与 7 d 时的耐腐蚀性能

相当。此外,由图 6 (b)可以得出,在黑曲霉菌环境下,Bode 图相位角随频率的变化呈现先略微增大后逐渐减小的趋势,因此说明在黑曲霉菌环境下的极化电阻经历了先略微增大随后逐步减小的过程。值得注意的是,在 14 d 时相位角随频率的变化最为显著,这也与 EIS 的结果一致。然而,在无菌条件下的极化电阻变化并不显著,说明无菌环境下并没有生物膜形成。由此可得出生物膜的变化与钛片的耐蚀性具有一定的关联。

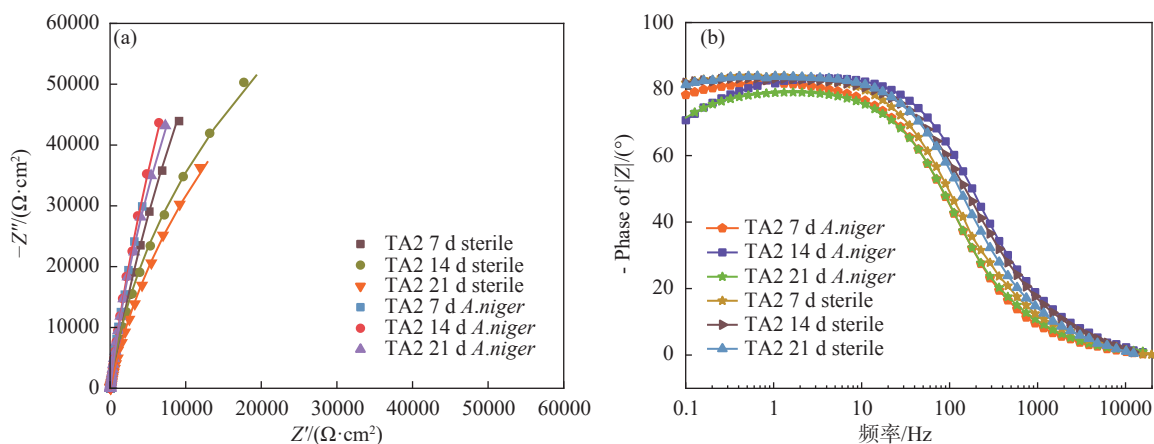
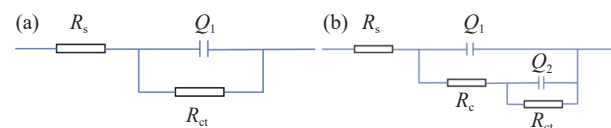


图 6 TA2 钛片的 Nyquist 图(a)和 Bode 图(b)

Fig. 6 Nyquist(a) and Bode(b) plots of TA2 titanium sheets

图 7 是基于在不含黑曲霉菌和在黑曲霉菌液中浸泡的钛片测试时模拟 EIS 图的等效电路图,其中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_c$  为生物膜或腐蚀产物的电阻,  $R_{ct}$  为表面失去电子的电荷转移电阻。电极和溶液之间的双电层电容不是纯电容,因此用常相位角元件  $Q$  表示,拟合的各项参数如表 1 所示。



(a) 不含黑曲霉菌; (b) 含黑曲霉菌

图 7 模拟 EIS 图的等效电路图模型

Fig. 7 Equivalent circuit diagram model simulating EIS diagram

表 1 拟合参数

Table 1 Fitting parameter table

| TA2            | t/d | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Q_1 \times 10^5/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$ | $n_1$ | $R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Q_2 \times 10^5/(\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$ | $n_2$ | $R_{ct}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|----------------|-----|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------|
| 不含菌(Sterile)   | 7   | 65.68                            | 3.36                                                                  | 0.92  |                                  |                                                                       |       | 265 300                                     |
|                | 14  | 34.98                            | 2.63                                                                  | 0.93  |                                  |                                                                       |       | 326 000                                     |
|                | 21  | 64.04                            | 3.68                                                                  | 0.90  |                                  |                                                                       |       | 223 900                                     |
| <i>A.niger</i> | 7   | 30.13                            | 2.08                                                                  | 0.98  | 22.23                            | 2.99                                                                  | 0.92  | 572 370                                     |
|                | 14  | 25.07                            | 3.07                                                                  | 0.93  | 78.17                            | 0.3984                                                                | 0.99  | 886 780                                     |
|                | 21  | 27.70                            | 2.86                                                                  | 0.93  | 58.6                             | 0.602                                                                 | 0.98  | 579 350                                     |

### 2.3.2 动电位极化

图 8 为在黑曲霉菌液中浸泡 7、14、21 d 的 TA2 样品的动电位极化图。从图 8 可以看出,在阴极区,无论是否有黑曲霉菌的存在,TA2 的三个时间周期中阴极极化曲线均未展现出显著差异,说明黑曲霉菌并未对 TA2 的阴极腐蚀机制产生影响。

从阳极区可以观察到黑曲霉菌存在下,TA2 在阳极区出现明显的钝化区,这可能与黑曲霉菌在金属表面附着并形成生物膜有关,表 2 列出了通过动电位极化 Tafel 曲线拟合计算得到的参数,其中包含了腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 、腐蚀电流  $i_{\text{corr}}$ 、阳极斜率  $|\beta_a|$  和阴极斜率  $|\beta_c|$  的数值。

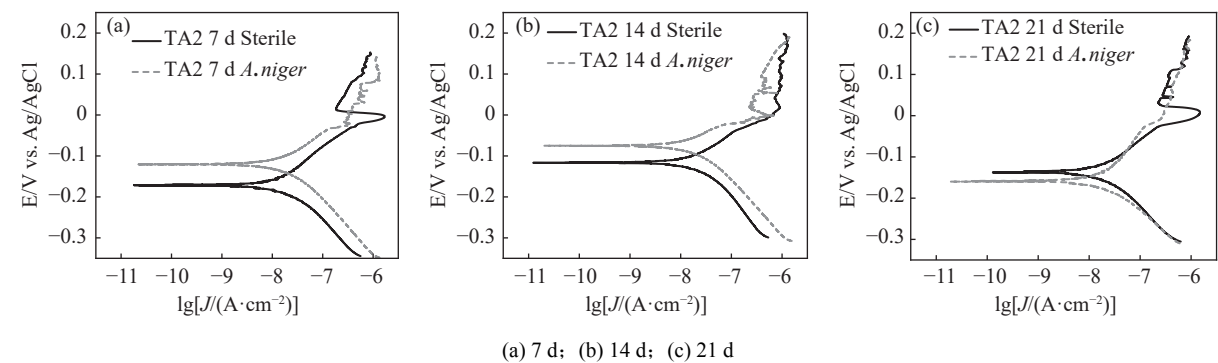


图 8 浸泡于 PDB 培养基和黑曲霉菌液中钛片的动电位极化曲线  
Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of titanium sheets immersed in PDB medium and *Aspergillus niger* solution

表 2 浸泡于 PDB 培养基和黑曲霉菌液中的钛片的动电位极化拟合数据  
Table 2 Potentiodynamic polarization fitting data of titanium sheets immersed in PDB medium and *Aspergillus niger* solution

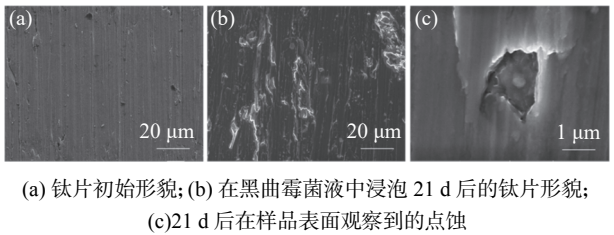
|                   | 时间/d | $i_{\text{corr}} \times 10^8 / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $E_{\text{corr}} / \text{V}$ | $ \beta_a  / (\text{mV} \cdot \text{deg}^{-1})$ | $ \beta_c  / (\text{mV} \cdot \text{deg}^{-1})$ |
|-------------------|------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Aspergillus niger | 7    | 1.27                                                            | -0.120                       | 237.91                                          | 126.66                                          |
|                   | 14   | 1.93                                                            | -0.075                       | 78.81                                           | 124.88                                          |
|                   | 21   | 1.16                                                            | -0.162                       | 147.36                                          | 126.66                                          |
| PDB培养基            | 7    | 1.30                                                            | -0.171                       | 78.75                                           | 79.90                                           |
|                   | 14   | 2.09                                                            | -0.117                       | 113.83                                          | 131.39                                          |
|                   | 21   | 2.23                                                            | -0.138                       | 117.12                                          | 124.80                                          |

从表 2 腐蚀电流中可以看出, TA2 在黑曲霉菌液中浸泡 7 d 后, 其腐蚀电流为  $1.27 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ , 到第 14 d 时, 腐蚀电流升至  $1.93 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ , 随着时间延长, 腐蚀电流又减至  $1.16 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ , 说明在浸泡过程中, 钛片的腐蚀特性在不断变化, 这些变化推断与钛片表面形成的生物膜层直接相关。而浸泡于不含黑曲霉菌的 PDB 培养基中的钛片, 其腐蚀电流随着浸泡时间的延长而不断增加, 这可能是由于 PDB 培养基本身呈弱酸性, 钛片在其中长时间浸泡后其耐蚀性逐渐下降。7、14 d 和 21 d 时, 对比分别浸泡于两种介质中的钛片的腐蚀电流发现, 在菌液中浸泡后的钛片的腐蚀电流均小于在 PDB 培养基中浸泡的钛片的腐蚀电流, 这也再次证明, 钛片表面形成的生物膜层在一定的时间周期内可以提高钛片的耐腐蚀性能。

2.4 试片表面形貌

图 9 是钛片在浸泡前以及在黑曲霉菌液中浸泡 21 d 后的扫描电镜形貌。如图 9 所示, 钛片未浸泡前表面比较光滑, 仅留有抛光打磨留下的痕迹。但浸泡于黑曲霉菌液 21 d 后, 其表面变得粗糙, 微米尺度上出现凹凸不平, 沿着打磨痕迹的方向明显有物质附着(图 9b), 可能是腐蚀产物连同生物膜一

起覆盖在了样品表面, 分布不均, 这与激光共聚焦显微镜上观察到的结果一致。进一步观察发现钛片表面出现少量深度很浅的点蚀坑(图 9c), 这说明钛片在黑曲霉菌液浸泡过程中, 随着黑曲霉菌在其表面附着成膜, 最终还是导致了一定程度的腐蚀发生。



(a) 钛片初始形貌; (b) 在黑曲霉菌液中浸泡 21 d 后的钛片形貌;  
(c) 21 d 后在样品表面观察到的点蚀  
图 9 钛片在黑曲霉菌液中浸泡 21 d 样品表面的腐蚀形貌  
Fig. 9 Corrosion morphology of titanium sheet on the surface of the sample containing *Aspergillus niger* for 21 days

3 结论

以 TA2 为研究对象, 利用激光共聚焦显微镜和 SEM 等表面分析技术分析了黑曲霉菌对于 TA2 的生物膜及样品表面形貌, 利用电化学技术研究了黑曲霉菌对 TA2 腐蚀速率的影响, 得到以下结论:

- 1) 黑曲霉菌可以在 TA2 表面附着并形成生物膜, 14 d 时生物膜厚度最大, 随后逐渐减薄。
- 2) 钛片的腐蚀特性与生物膜的形成直接相关,

电化学测试结果表明,随着浸泡时间的增加,TA2 在含有黑曲霉菌的溶液中耐腐蚀性能先增加后减弱,黑曲霉菌与生物膜共同作用下,耐腐蚀性在 14 d 达到最优,14 d 后耐腐蚀性能下降,推断与生物膜厚度的减少有关。

3) 尽管在 14 d 时生物膜的形成对耐蚀性起到提升作用,但最终还是在黑曲霉菌环境中钛材表面

观察到很少量的点蚀。

笔者研究为了加速钛材的腐蚀,将钛片浸泡在有利于黑曲霉菌生长的富营养环境中,后续将进一步研究在模拟的海洋高湿热环境下黑曲霉菌对钛材长周期的腐蚀影响,从而为提高钛材在海洋环境下的耐生物腐蚀性能提供理论参考。

## 参考文献

- [1] SUN J, QI Y J, LIU H, *et al.* Research progress on tribo-corrosion of titanium and titanium alloys in seawater environment[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(1): 151-156.  
(孙静, 齐元甲, 刘辉, 等. 海洋环境下钛及钛合金的腐蚀磨损研究进展[J]. *材料保护*, 2020, 53(1): 151-156.)
- [2] DONG Y C, FANG Z G, CHANG H, *et al.* Service performance of titanium alloy in marine environment[J]. *Materials China*, 2020, 39(3): 185-190.  
(董月成, 方志刚, 常辉, 等. 海洋环境下钛合金主要服役性能研究[J]. *中国材料进展*, 2020, 39(3): 185-190.)
- [3] LI J Q, ZHANG D Y, CHEN X B, *et al.* Laser directed energy deposited, ultrafine-grained functional titanium-copper alloys tailored for marine environments: Antibacterial and anti-microbial corrosion studies[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 166: 21-33.
- [4] JIANG C M, YANG S X, GUO D, *et al.* Simulated microgravity accelerates alloy corrosion by aspergillus sp. via the enhanced production of organic acids[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2022, 88(19): 1-16.
- [5] DENG C, ZHAO Z X, HU H S, *et al.* Comparisons of  $\Gamma^-$  and  $\text{Cl}^-$  concentrations on the corrosion behavior of TA4 titanium alloy in azeotropic acetic acid solutions[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2368(1): 012009.
- [6] SAN N O, NAZIR H, DÖNMEZ G. Evaluation of microbiologically influenced corrosion inhibition on Ni-Co alloy coatings by aeromonas salmonicida and clavibacter michiganensis[J]. *Corrosion Science*, 2012, 65: 113-118.
- [7] ZHANG D, WU J J. Research progress on the mechanisms of microbiologically influenced corrosion in marine environment[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2020, 51(4): 821-828.  
(张盾, 吴佳佳. 海洋环境微生物腐蚀机理研究进展[J]. *海洋与湖沼*, 2020, 51(4): 821-828.)
- [8] VICTORIA S N, SHARMA A, MANIVANNAN R. Metal corrosion induced by microbial activity-Mechanism and control options[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2021, 98(6): 100083.
- [9] JIA R, YANG D Q, XU D K, *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.
- [10] LI Z D, BI Z Y. Effects of environmental conditions such as temperature, salinity and pH on mold growth[J]. *Asian Journal of Clinical Medicine*, 2019, 2(4): 33-38.  
(李卓地, 毕振云. 温度、盐度及 pH 等环境条件对霉菌生长的影响[J]. *亚洲临床医学杂志*, 2019, 2(4): 33-38.)
- [11] LIU S D, KONG W X, WANG J. Investigation of typical marine mould corrosion environment-A case study of “Dong Fang Hong 2” [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(21): 141-143.  
(刘士栋, 孔维轩, 王佳. 典型海洋霉菌腐蚀环境调查-以“东方红 2”为例[J]. *广州化工*, 2016, 44(21): 141-143.)
- [12] KHAN M S, LI Z, YANG K, *et al.* Microbiologically influenced corrosion of titanium caused by aerobic marine bacterium *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(1): 216-222.
- [13] ZHANG Y X, CHEN C Y, LIU H W, *et al.* Research progress on mildew induced corrosion of Al-alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2021, 41(1): 13-21.  
(张雨轩, 陈翠颖, 刘宏伟, 等. 铝合金霉菌腐蚀研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2021, 41(1): 13-21.)
- [14] TIAN F, BAI X Q, HE X Y, *et al.* Research progress on microbiological induced corrosion of metallic materials under ocean environment[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(8): 182-196.  
(田丰, 白秀琴, 贺小燕, 等. 海洋环境下金属材料微生物腐蚀研究进展[J]. *表面技术*, 2018, 47(8): 182-196.)
- [15] CHEN J N. The study on microbiologically influenced corrosion behavior and mechanism of hull structure material 907 steel in seawater[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Science (Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences), 2019.  
(陈菊娜. 船体结构材料 907 钢在海水中微生物腐蚀行为及机理研究[D]. 青岛: 中国科学院大学 (中国科学院海洋研究所), 2019.)