

铜绿假单胞菌对CrCoNi中熵合金 微生物腐蚀行为的影响

冯浩¹ 李花兵¹ 路鹏冲¹ 杨纯田² 姜周华¹ 武晓雷³

¹ 东北大学冶金学院 沈阳 110819

² 沈阳材料科学国家研究中心东北大学联合研究分部 沈阳 110819

³ 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室 北京 100190

摘要 采用多种电化学实验手段及场发射扫描电子显微镜(FESEM)、激光共聚焦扫描显微镜(CLSM)等分析技术,结合活死细菌染色实验、点蚀坑深度分析方法,以316L不锈钢为对比,研究了CrCoNi中熵合金在含铜绿假单胞菌培养基中的微生物腐蚀行为。结果表明:铜绿假单胞菌能够在CrCoNi中熵合金表面形成不均匀的生物被膜,从而降低开路电位,减小极化电阻和电荷转移电阻,增大腐蚀电流密度;铜绿假单胞菌生物被膜在一定程度上破坏了钝化膜,导致浸泡在含铜绿假单胞菌培养基中的CrCoNi中熵合金的最大点蚀坑深度(4.8 μm)大于无菌培养基中CrCoNi中熵合金的最大点蚀坑深度(2.3 μm)。与316L不锈钢相比,CrCoNi中熵合金的开路电位较高,腐蚀电流密度和腐蚀速率较小,钝化膜的修复能力较强,在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡后的最大点蚀坑深度小于316L不锈钢(5.8 μm)。

关键词 CrCoNi中熵合金,铜绿假单胞菌,微生物腐蚀,生物被膜,点蚀

中图分类号 TG178

文章编号 0412-1961(2019)11-1457-12

Investigation on Microbiologically Influenced Corrosion Behavior of CrCoNi Medium-Entropy Alloy by *Pseudomonas Aeruginosa*

FENG Hao¹, LI Huabing¹, LU Pengchong¹, YANG Chuntian², JIANG Zhouhua¹, WU Xiaolei³

¹ School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China

² Shenyang National Laboratory for Materials Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China

³ State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Correspondent: LI Huabing, professor, Tel: (024)83689580, E-mail: lihb@smm.neu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51434004, 51774074 and U1435205), Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.N172512033) and Transformation Project of Major Scientific and Technological Achievements in Shenyang City (No.Z17-5-003)

Manuscript received 2019-01-29, in revised form 2019-04-04

ABSTRACT The CrCoNi medium-entropy alloy (MEA) has excellent strength and toughness, and can be used as the basis for the development of promising engineering alloys in the future. However, microbiologically influenced corrosion (MIC) of CrCoNi MEA has rarely been reported. Especially, *pseudomonas*

资助项目 国家自然科学基金项目 Nos.51434004, 51774074 和 U1435205, 中央高校基本科研业务费专项基金项目 No.N172512033 以及沈阳市重大科技成果转化项目 No.Z17-5-003

收稿日期 2019-01-29 **定稿日期** 2019-04-04

作者简介 冯浩,男,1992年生,博士生

通讯作者 李花兵, lihb@smm.neu.edu.cn, 主要从事高品质特殊钢冶炼工艺与品种开发的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2019.00030

aeruginosa (*P. aeruginosa*) is the typical bacteria associated with MIC, which is widely distributed in the ocean and soil. It can form biofilm on the surface of steel and accelerate the corrosion of carbon steels and stainless steels (SSs). In this study, the electrochemical experiments such as open current potential (OCP), linear polarization resistance (LPR), electrochemical frequency modulation (EFM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic polarization (CP) were used to investigate the MIC behavior of CrCoNi MEA caused by *P. aeruginosa*, in comparison with 316L SS. Surface analysis techniques such as FESEM and CLSM were used to observe the *P. aeruginosa* biofilm and pitting morphology on the coupon surface. The results show that *P. aeruginosa* could form an uneven biofilm on the surface of CrCoNi MEA coupons. The *P. aeruginosa* accelerated the corrosion rate of CrCoNi MEA, which was demonstrated by a negative shift of open circuit potential, a decrease of polarization resistance and charge transfer resistance, and an increase of corrosion current density in *P. aeruginosa* medium. The *P. aeruginosa* biofilm could destroy the passive film of the CrCoNi MEA coupons, which led to the maximum pit depth of the coupons exposed in *P. aeruginosa* medium (4.8 μm) for 14 d much deeper than that in sterile medium (2.3 μm). Compared with 316L SS, CrCoNi had higher open circuit potential, lower corrosion current density and corrosion rate, and higher reparability of passive film. Meanwhile, the maximum pit depth on the CrCoNi MEA coupons in *P. aeruginosa* medium was shallower than that of 316L SS (5.8 μm).

KEY WORDS CrCoNi medium-entropy alloy (MEA), *pseudomonas aeruginosa*, microbiologically influenced corrosion (MIC), biofilm, pitting corrosion

近年来,由多个等摩尔比或近等摩尔比组元组成的高熵合金引起了人们的广泛关注^[1]。由于其优异的强度和韧性^[2],以及高耐磨性^[3]、良好的热稳定性^[4],高熵合金得到了快速的发展。CrCoNi是一种仅含有3种元素的等摩尔比中熵合金,具有较低的摩尔熵($\Delta S_{\text{conf}}=1.10R$,其中 $R=8.314\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$,为气体常数)^[5];同时,它是一种单相 fcc 结构固溶体,具有超过大多数高熵合金和多相合金的强度和韧性^[6-10]。前期研究^[9]发现,CrCoNi中熵合金在NaCl溶液中具有有良好的耐腐蚀性能,与2205双相不锈钢相当。因此,可以将CrCoNi中熵合金作为基础合金,发展性能更加优异的工程合金^[11]。

微生物腐蚀是由微生物附着在材料表面并形成生物被膜引起的^[12],它的腐蚀成本大约占所有金属和建筑材料腐蚀成本的20%^[13]。据2016年美国腐蚀工程师协会公布的全球腐蚀调研结果,全球腐蚀成本大约占国民生产总值的3.4%^[14],估算达2.5万亿美元,其中海洋环境中腐蚀造成的经济损失约占总腐蚀成本的30%。在海洋环境中,由于存在多种微生物,暴露的金属表面容易形成海洋微生物被膜,提高了发生微生物腐蚀的可能性,给许多行业带来了巨大的经济损失^[15]。Xu等^[12,16]认为,生物被膜的形成是造成点蚀的主要原因。生物被膜除了能够影响金属表面电化学腐蚀的阳极或阴极反应,还可以改变腐蚀反应的类型,形成生物被膜内腐蚀环境。此外,微生物新陈代谢过程中产生的侵蚀性物质会改变金属表面的膜电阻,微生物生长和繁殖所建立的屏障层还会形成金属表面的浓差电池等^[17-19]。

铜绿假单胞菌(*pseudomonas aeruginosa*)是一种海洋中常见的好氧型杆状细菌,并且广泛分布于土壤、沼泽等环境,它在代谢过程中会排出有机酸、 CO_2 和 SO_4^{2-} 。同时,铜绿假单胞菌也是能够形成生物被膜的典型菌种,研究^[20-22]表明,它能加速碳钢、不锈钢等多种材料的腐蚀。Zhou等^[23]研究了铜绿假单胞菌对不锈钢微生物腐蚀行为的影响,发现铜绿假单胞菌生物被膜及其代谢产物的形成导致合金元素的氧化和溶解,破坏了钝化膜,加速了点蚀的发生。铜绿假单胞菌还会催化生成可溶性络合物 CrO_3 ^[22-24],不利于钝化膜的形成。但是,目前中/高熵合金的微生物腐蚀行为尚未见报道,铜绿假单胞菌对其微生物腐蚀行为的影响机制有待深入研究。

本工作利用电化学手段结合表面分析方法,研究了模拟海洋环境中铜绿假单胞菌对CrCoNi中熵合金微生物腐蚀行为的影响规律,探讨了在该微生物环境中的腐蚀机制,以期对CrCoNi中熵合金在海洋等领域的实际应用提供理论依据和参考。

1 实验方法

1.1 材料与实验介质

实验所用材料为CrCoNi中熵合金和316L不锈钢,其化学成分如表1所示。从CrCoNi中熵合金和316L不锈钢上切取尺寸为10 mm×10 mm×5 mm的试样,分别经1150 $^{\circ}\text{C}$ 、2 h和1050 $^{\circ}\text{C}$ 、1 h固溶处理后,水冷至室温。将试样去除氧化皮并用1000号砂纸打磨后,用蒸馏水、无水乙醇清洗后烘干,然后用紫外灯灭菌30 min。

表1 CrCoNi中熵合金及316L不锈钢的化学成分
Table 1 Chemical compositions of CrCoNi medium-entropy alloy (MEA) and 316L stainless steel (SS)

Material	Cr	Co	Ni	C	Si	Mn	Mo	Fe
CrCoNi MEA	30.58	34.71	34.71	-	-	-	-	-
316L SS	16.78	-	10.50	0.02	0.43	1.18	2.09	Bal.

实验所用的测试溶液为无菌和含铜绿假单胞菌的2216E模拟海水液体培养基,铜绿假单胞菌(MCCC 1A00099)来自中国海洋微生物种保藏管理中心。2216E培养基的主要成分为:每升溶液含19.45 g NaCl、5.89 g MgCl₂、3.24 g Na₂SO₄、1.8 g CaCl₂、0.55 g KCl、0.16 g Na₂CO₃、0.08 g KBr、0.034 g SrCl₂、0.08 g SrBr₂、0.022 g H₃BO₃、0.004 g NaSiO₃、0.0024 g NaF、0.0016 g NH₄NO₃、0.008 g NaH₂PO₄、5.0 g 蛋白胨、1.0 g 酵母膏和0.1 g 柠檬酸铁。用温度为121 °C的高压灭菌锅对培养基灭菌20 min。接种后培养基中铜绿假单胞菌的初始浓度约为10⁶ cell/mL。

1.2 电化学测试

实验采用Gamry Reference 600电化学工作站进行开路电位(OCP)、线性极化电阻(LPR)、电化学阻抗谱(EIS)、电化学频率调制(EFM)和循环极化曲线(CP)测试。电化学测试在37 °C的2216E培养基中连续进行14 d。测试采用经典的三电极体系,辅助电极为Pt电极(15 mm×15 mm×0.4 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE,本工作所得电压值均为相对SCE),工作电极为用环氧树脂镶嵌的CrCoNi中熵合金和316L不锈钢试样,工作面积为1 cm²。在电化学测试中,开路电位(E_{ocp})的检测时间为2000 s,线性极化的扫描范围为($E_{ocp} \pm 5$) mV,扫描速率为0.125 mV/s。电化学阻抗谱的扰动电压为5 mV,频率范围为10⁻²~10⁵ Hz,测量结果用ZSimpWin软件进行拟合。电化学频率调制采用的基频为0.01 Hz,输入信号幅值为5 mV,扫描4圈。循环极化从 E_{ocp} 以下0.3 V开始以0.3333 mV/s的速率正向扫描,在电流密度达到1 mA/cm²时反向扫描,当达到保护电位(E_{prot})后停止。循环极化测试结束后,采用DSX510金相显微镜(OM)观察试样的腐蚀形貌。

1.3 腐蚀形貌分析

利用Ultra Plus型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察在含铜绿假单胞菌的培养基中分别浸泡7和14 d后试样的生物被膜形貌。首先将浸泡后的CrCoNi中熵合金和316L不锈钢试样放入2.5% (体积分数)戊二醛溶液中浸泡8 h以固定生物被膜,然后依次用50%、60%、70%、80%、90%、95%、

100% (体积分数)的乙醇溶液脱水10 min^[21]。在FE-SEM背散射(BSE)模式下观察试样表面的细菌形貌,并在二次电子(SE)模式下观察试样的表面形貌。利用C2 Plus型激光共聚焦扫描显微镜(CLSM)观察在含铜绿假单胞菌培养基中分别浸泡7和14 d后试样表面细菌的活性^[20]。用去离子水清洗试样表面,之后用染色剂(SYTO-9+PI (1:1))对试样表面的细菌进行染色,染色后的活细胞和死细胞分别呈现绿色和红色。

利用LSM 710型CLSM分别测量在无菌和含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后试样表面的点蚀坑深度。首先在超声波清洗器中依次用蒸馏水、无水乙醇对试样进行清洗,按照国家标准GB/T 4334.4-2000用HNO₃和HF混合溶液去除腐蚀产物,之后用橡皮擦拭试样表面,最后再次用蒸馏水、无水乙醇清洗试样。在CLSM下观察清洗后试样表面的点蚀坑形貌,并统计点蚀坑深度。通常点蚀的发生是随机的,每种试样的点蚀坑深度并不是一个特定的值^[25,26],而是不同深度的点蚀坑随机分布在试样表面。本实验中每种试样的平均点蚀坑深度由随机选取的10个点蚀坑求平均值得到。点蚀坑深度的累积概率可利用 $n/(N+1)$ 计算得到^[27,28],其中 n 是坑深从小到大排列的序号, N 是选取的点蚀坑的总数。Meng等^[26]给出了点蚀坑深度Gumbel分布的公式:

$$F = \exp \left\{ - \exp \left[- \frac{(d_i - \mu)}{\alpha} \right] \right\} \quad (1)$$

$$F = \frac{n}{N + 1} \quad (2)$$

$$-\ln(-\ln F) = \frac{d_i - \mu}{\alpha} \quad (3)$$

式中, F 为概率, d_i 为点蚀坑深度, μ 为中心参数, α 为尺度参数。

Zhang等^[29]提出点蚀坑深度的概率可以用下列双指数公式来描述:

$$P = 1 - \exp \left\{ - \exp \left[- \frac{(d_i - [\mu + \alpha \ln S])}{\alpha} \right] \right\} \quad (4)$$

$$P_{\max} = \mu + \alpha \ln S \quad (5)$$

式中, P 表示点蚀坑深度的概率, S 为试样的总面积, P_{\max} 为最大点蚀坑深度的概率。本实验中试样的总面积为 1 cm^2 , 由式(1) ~ (5) 可得点蚀坑概率的简化公式^[21]:

$$P = 1 - \exp \left\{ - \exp \left[- \frac{(d_i - \mu)}{\alpha} \right] \right\} \quad (6)$$

2 实验结果与分析

2.1 电化学测试结果

2.1.1 OCP、LPR 和 EFM 结果 CrCoNi 中熵合金与 316L 不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中 E_{OCP} 随时间的变化规律如图 1a 所示。在无菌培养基中, CrCoNi 中熵合金的 E_{OCP} 较为稳定, 大约维持在 -100 mV (vs SCE, 下同)。在含铜绿假单胞菌培养基中, CrCoNi 中熵合金和 316L 不锈钢的 E_{OCP} 分别在前 4 d 和前 3 d 内急剧下降, 其中 CrCoNi 中熵合金的 E_{OCP} 由 -126.8 mV 降至 -505.7 mV , 316L 不锈钢的 E_{OCP} 由 -132.3 mV 降至 -590.5 mV 。 E_{OCP} 的下降表明试样表面可能被 Cl 和生物被膜的代谢产物腐蚀^[22,30]。随后 2 种试样的 E_{OCP} 在 3~8 d 内逐渐上升, 其中 CrCoNi 中熵合金的 E_{OCP} 升至 -196.5 mV , 316L 不锈钢的 E_{OCP} 升至 -205.2 mV 。最后 6 d CrCoNi 中熵合金的 E_{OCP} 大约维持在 -170 mV , 而 316L 不锈钢的 E_{OCP} 大约维持在 -200 mV 。

CrCoNi 中熵合金与 316L 不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中线性极化电阻的倒数随时间的变化规律如图 1b 所示。根据 Stern-Geary 公式^[21,31-33]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 R_p \times (\beta_c - \beta_a)} \quad (7)$$

式中, i_{corr} 为腐蚀电流密度, R_p 为极化电阻, β_a 和 β_c 分别为阳极和阴极 Tafel 斜率。可知 i_{corr} 与 $1/R_p$ 成正比。由图 1b 可知, 在无菌培养基中 CrCoNi 中熵合金的腐蚀电流密度基本不变。在含铜绿假单胞菌培养基中, CrCoNi 中熵合金和 316L 不锈钢的腐蚀电流密度先升高后降低, 最终逐渐稳定, 并且 CrCoNi 中熵合金的腐蚀电流密度低于 316L 不锈钢, 此结果与 E_{OCP} 结果基本一致。利用电化学频率调制研究 CrCoNi 中熵合金与 316L 不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中腐蚀速率随时间的变化规律, 结果如图 1c 所示。可以看出, 在无菌培养基中 CrCoNi 中熵合金的腐蚀速率在 14 d 内波动较小, 大约维持在 0.0025 mm/a 。在含铜绿假单胞菌培养基中 CrCoNi

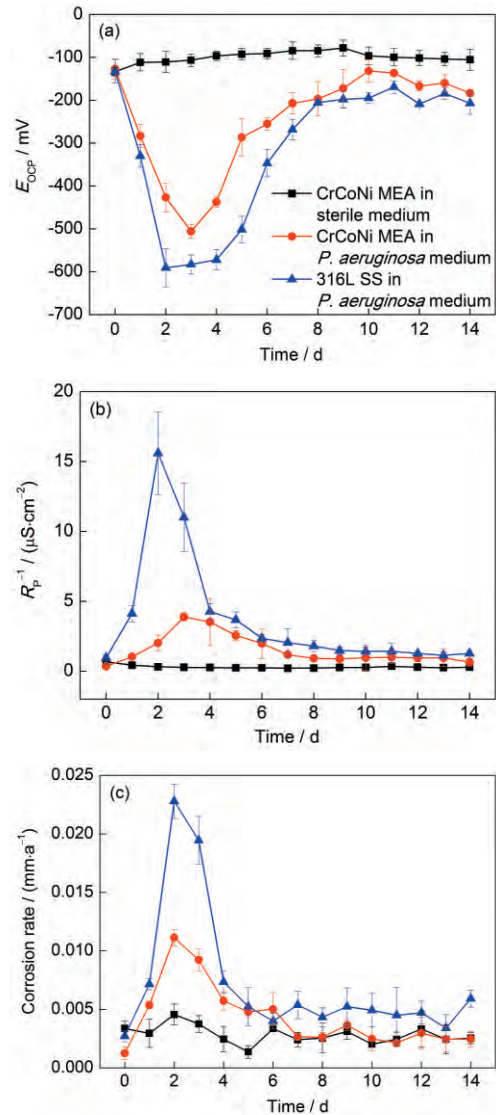


图 1 CrCoNi 中熵合金与 316L 不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中的开路电位 (E_{OCP})、线性极化电阻的倒数 ($1/R_p$) 和腐蚀速率随时间的变化规律

Fig.1 E_{OCP} (a), $1/R_p$ (b) and corrosion rate (c) vs exposure time for CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*) medium (E_{OCP} —open circuit potential, R_p —linear polarization resistance)

中熵合金和 316L 不锈钢的腐蚀速率在浸泡前期(0~2 d)急剧上升, 分别升至 0.0111 和 0.0228 mm/a ; 在浸泡中期(3~8 d)分别下降至 0.0027 和 0.0054 mm/a ; 在浸泡后期分别大约维持在 0.0025 和 0.0050 mm/a , 此结果与 OCP、LPR 测试结果基本一致。

无菌及含铜绿假单胞菌培养基的 pH 值随时间变化情况如图 2 所示。可以看出, 无菌培养基的 pH 值在 14 d 内基本维持在 7.4 左右, 而含铜绿假单胞菌培养基的 pH 值在前 7 d 逐渐上升, 之后维持在 8.2 左右。因此, 腐蚀的加速并不是由细菌代谢产生的有

机酸造成的。

2.1.2 EIS 结果 图3为CrCoNi中熵合金与

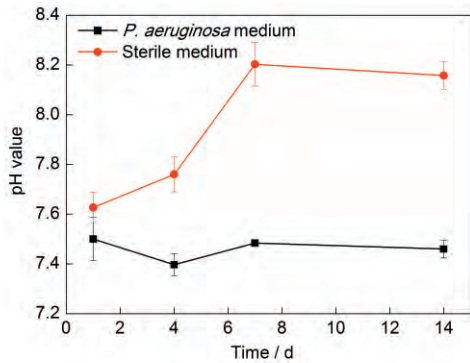


图2 无菌及含铜绿假单胞菌培养基在14 d内的pH值变化曲线

Fig.2 pH value change curves of the sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 14 d

316L 不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡不同时间的Nyquist图和Bode图。由Nyquist图(图3a、c和e)可以看出,铜绿假单胞菌使CrCoNi中熵合金的容抗弧半径减小,表明其耐腐蚀性能降低^[23];此外,在含铜绿假单胞菌培养基中的CrCoNi中熵合金的容抗弧半径大于316L不锈钢,表明CrCoNi中熵合金的耐微生物腐蚀性能优于316L不锈钢。

由图3a可以看出,随着时间的延长,在无菌培养基中CrCoNi中熵合金的容抗弧半径逐渐增大,尤其在浸泡4 d的增加幅度较大,而浸泡7和14 d的增加幅度较小,说明随着时间的推移,钝化膜形成并逐渐变厚^[23]。由图3c可以看出,除浸泡7 d外,在含铜绿假单胞菌培养基中CrCoNi中熵合金的容抗弧半

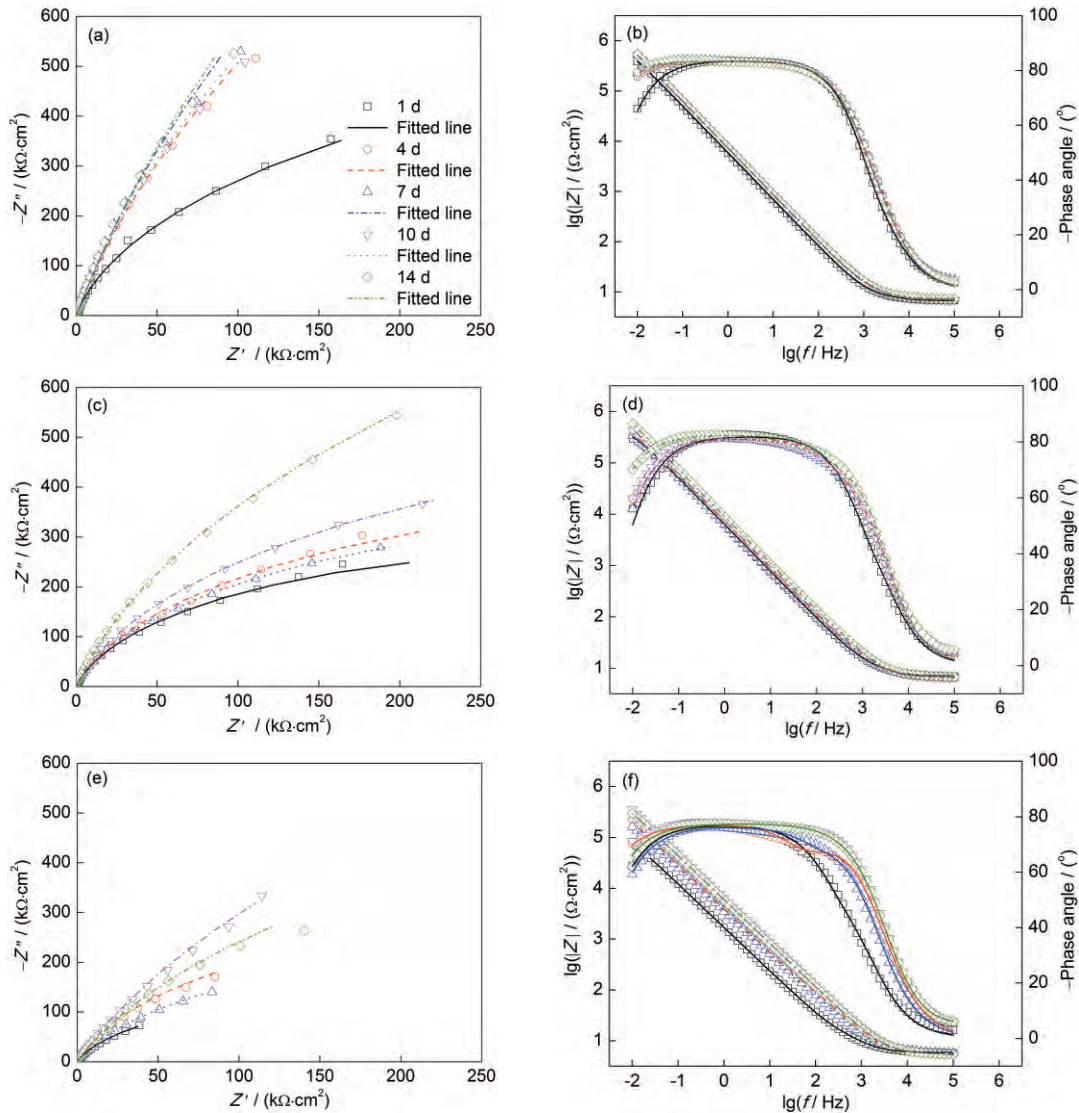


图3 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡不同时间的Nyquist图和Bode图
Fig.3 Nyquist (a, c, e) and Bode (b, d, f) plots of CrCoNi MEA in sterile medium (a, b) and *P. aeruginosa* medium (c, d), and 316L SS in *P. aeruginosa* medium (e, f) for different time (Z' —real part of impedance, Z'' —imaginative part of impedance, f —frequency, Z —modulus impedance)

径随着时间的延长不断增大,表明试样表面形成钝化膜和生物被膜并逐渐变厚。浸泡 7 d 后,容抗弧半径的减小是由于铜绿假单胞菌形成的生物被膜诱发腐蚀,导致钝化膜受到了破坏。由图 3e 可以看出,在含铜绿假单胞菌培养基中 316L 不锈钢的容抗弧半径不断波动,这可能与 Cl⁻ 和铜绿假单胞菌引起的钝化膜的破坏和再修复有关^[22]。由图 3b 和 d 可以看出,在无菌和含铜绿假单胞菌培养基中 CrCoNi 中熵合金的 Bode 图没有明显差异;而由图 3f 可以看出,在含铜绿假单胞菌培养基中 316L 不锈钢的 Bode 图波动较大,表明随着时间的推移,316L 不锈钢的极化阻抗不断波动,钝化膜不断地发生破坏和再修复,这也说明铜绿假单胞菌会显著影响 316L 不锈钢的耐微生物腐蚀性能。

采用 ZsimpWin 软件对电化学阻抗谱数据进行拟合,等效电路如图 4 所示^[22,34]。其中 R_s 为溶液电阻, R_f 为膜层电阻, R_{ct} 为双电层电荷转移电阻, Q_f 为膜层电容, Q_{dl} 为双电层电容。对于在无菌培养基中的试样, R_f 为试样表面钝化膜的电阻;对于在含铜绿假单胞菌培养基中的试样, R_f 为钝化膜与铜绿假单胞菌生物被膜的复合电阻。将常相位元件应用于等效电路,其阻抗(Z_{CPE})可由下式计算^[22]:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (8)$$

式中, Y_0 表示 Q 的大小; ω 为角频率(rad/s); n 为弥散系数($0 < n < 1$), n 越小表明弥散效应越明显, n 越接近 1 表明体系越接近理想电容^[35]。等效电路拟合结果如表 2 所示。可以看出,前期 R_{ct} 降低,表明电子传递速率加快,铜绿假单胞菌促进了金属的阳极反应。此外,在含铜绿假单胞菌培养基中 CrCoNi 中熵合金的 R_{ct} 小于在无菌培养基中,表明铜绿假单胞菌生物被膜具有较高的电荷传递速率,明显促进了 CrCoNi 中熵合金的腐蚀^[21]。

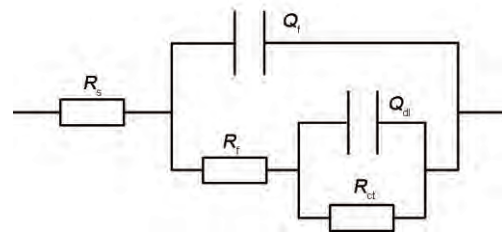


图 4 电化学阻抗谱(EIS)等效电路图
Fig.4 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) equivalent circuit diagram (R_s —resistance of solution, Q_f —capacitance of oxide film layer, R_f —resistance of oxide film layer, Q_{dl} —capacitance of electrical double-layer, R_{ct} —charge transfer resistance of electrical double-layer)

表 2 CrCoNi 中熵合金与 316L 不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中 EIS 拟合参数
Table 2 Fitting parameters for EIS of CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium

Sample	Duration d	R_s	$Q_f Y$	n_f	R_f	$Q_{dl} Y$	n_{dl}	R_{ct}	$\Sigma \chi^2$
		$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$		$\Omega \cdot \text{cm}^2$	$\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n$		$10^6 \Omega \cdot \text{m}^2$	10^{-3}
CrCoNi MEA in sterile medium	1	6.73	20.20	0.93	13.1	10.40	0.92	1.22	0.22
	4	7.09	18.85	0.93	46.2	6.03	0.92	7.14	0.34
	7	7.26	18.20	0.93	35.6	6.39	0.91	9.73	0.41
	10	7.01	18.58	0.93	29.5	6.62	0.92	7.85	0.27
	14	7.34	18.68	0.93	41.0	5.97	0.92	13.46	0.28
CrCoNi MEA in <i>P. aeruginosa</i> medium	1	8.07	22.24	0.90	26.0	9.40	0.89	1.38	0.18
	4	6.49	21.79	0.90	144.2	5.02	0.91	0.83	0.74
	7	6.58	23.57	0.90	131.7	6.31	0.91	0.77	0.67
	10	6.73	20.46	0.91	195.3	4.15	0.92	1.14	0.65
	14	6.90	17.86	0.91	314.0	2.86	0.93	2.76	0.68
316 SS in <i>P. aeruginosa</i> medium	1	5.85	79.50	0.86	30.9	41.90	0.85	0.29	0.64
	4	5.42	43.27	0.85	607.2	9.24	0.92	1.06	1.08
	7	5.85	52.09	0.85	521.0	6.17	0.88	0.55	0.67
	10	4.86	64.74	0.87	802.5	24.97	0.86	2.58	0.23
	14	4.81	79.43	0.86	689.3	26.08	0.86	1.46	0.17

Note: Y —admittance magnitude of the constant phase element (CPE), n_f —CPE power index of oxide film layer, n_{dl} —CPE power index of electrical double-layer, χ^2 —Chi-squared value

2.1.3 循环极化结果 图5为CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡7和14 d的循环极化曲线,其参数如表3和4所示。可以看出,浸泡7和14 d,在含铜绿假单胞菌的培养基中CrCoNi中熵合金的 i_{corr} 均大于无菌培养基。铜绿假单胞菌使腐蚀电位降低、腐蚀电流密度增大,说明其显著促进了金属的阳极溶解反应,这与Yuan等^[36]的研究结果一致。铜绿假单胞菌能在试样表面生成生物被膜,研究^[23,37,38]表明,一方面生物被膜与试样直接接触,通过直接电子传递,促进阴极和阳极反应;另一方面,铜绿假单胞菌能分泌可作为电子传递载体的吩嗪,通过介质电子传递,也会促进阴极和阳极反应,从而加速腐蚀。在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡7和14 d的CrCoNi中熵合金的点蚀

电位($E_{b,10}$) (0.515和0.497 V)均低于无菌培养基(0.737和0.627 V),表明铜绿假单胞菌促进了点蚀的发生。在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡7和14 d,316L不锈钢的 i_{corr} 均大于CrCoNi中熵合金。用 ΔE ($E_{b,10}-E_{prot}$)表征钝化膜的修复能力, ΔE 越大,钝化膜的修复能力越差^[23]。由图5可以看出,CrCoNi中熵合金的 E_{prot} 与 $E_{b,10}$ 接近,导致滞后环很小,说明其钝化膜的修复能力很强。而316L不锈钢的 ΔE 远大于CrCoNi中熵合金,表明316L不锈钢钝化膜的修复能力远不如CrCoNi中熵合金。

图6为CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d并进行循环极化测试后的宏观形貌。可以看出,CrCoNi中熵合金试样表面没有明显的点蚀坑,而316L不锈钢试样表面点蚀

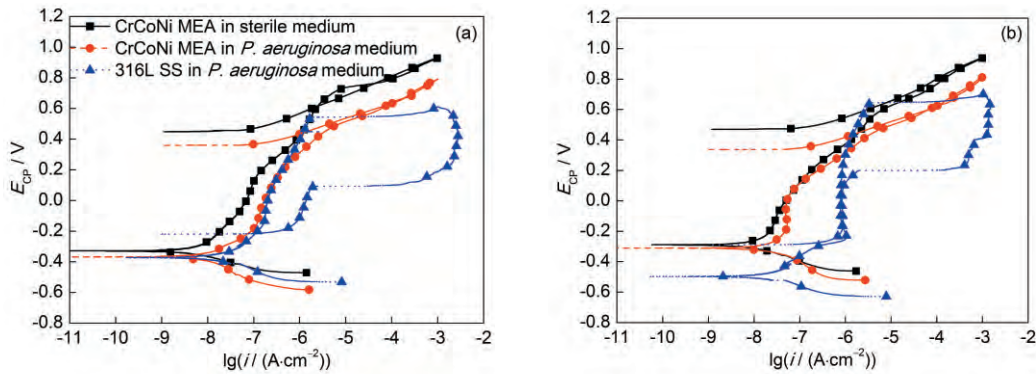


图5 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡7和14 d后的循环极化曲线
Fig.5 Cyclic polarization curves of CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 7 d (a) and 14 d (b) (E_{cp} —potential, i —current density)

表3 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡7 d的循环极化曲线参数
Table 3 Parameters obtained from cyclic polarization curves for CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 7 d

Sample	i_{corr} nA·cm ⁻²	E_{corr} V	$E_{b,10}$ V	E_{prot} V	ΔE V
CrCoNi MEA in sterile medium	4.36	-0.328	0.737	0.764	0.028
CrCoNi MEA in <i>P. aeruginosa</i> medium	9.38	-0.368	0.515	0.623	0.016
316L SS in <i>P. aeruginosa</i> medium	25.58	-0.373	0.545	-0.215	0.758

Note: i_{corr} —corrosion current density, E_{corr} —corrosion potential, $E_{b,10}$ —pitting potential when the current density reached 10 $\mu A/cm^2$, E_{prot} —protective potential, ΔE —recovery ability of passive film ($\Delta E=E_{b,10}-E_{prot}$)

表4 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d的循环极化曲线参数
Table 4 Parameters obtained from cyclic polarization curves for CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 14 d

Sample	i_{corr} nA·cm ⁻²	E_{corr} V	$E_{b,10}$ V	E_{prot} V	ΔE V
CrCoNi MEA in sterile medium	12.4	-0.289	0.627	-	-
CrCoNi MEA in <i>P. aeruginosa</i> medium	30.9	-0.310	0.497	0.598	0.026
316L SS in <i>P. aeruginosa</i> medium	33.1	-0.497	0.646	-0.174	0.819

坑较多,并且尺寸较大,可见CrCoNi中熵合金的耐腐蚀性能远优于316L不锈钢。

2.2 腐蚀形貌分析

2.2.1 生物被膜特征 图7为CrCoNi中熵合金及316L不锈钢在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡7 d后的FESEM和CLSM像。可以看出,铜绿假单胞菌生物被膜不均匀地覆盖在试样表面,并且316L不锈钢表面的细菌数量略多于CrCoNi中熵合金。

在浸泡前期,试样表面铜绿假单胞菌大量生长,试样表面局部形成致密的生物被膜。细菌生长消耗了大量的 O_2 ,导致生物被膜下贫氧。钝化膜不能被及时修复,生物被膜底层细菌为了生长会不断从裸露的基体获得电子,加剧了试样的点蚀^[12,17,39,40],从而导致 E_{ocp} 迅速下降并且增大腐蚀速率(图1)。图8为CrCoNi中熵合金及316L不锈钢在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后的FESEM和CLSM像。可以

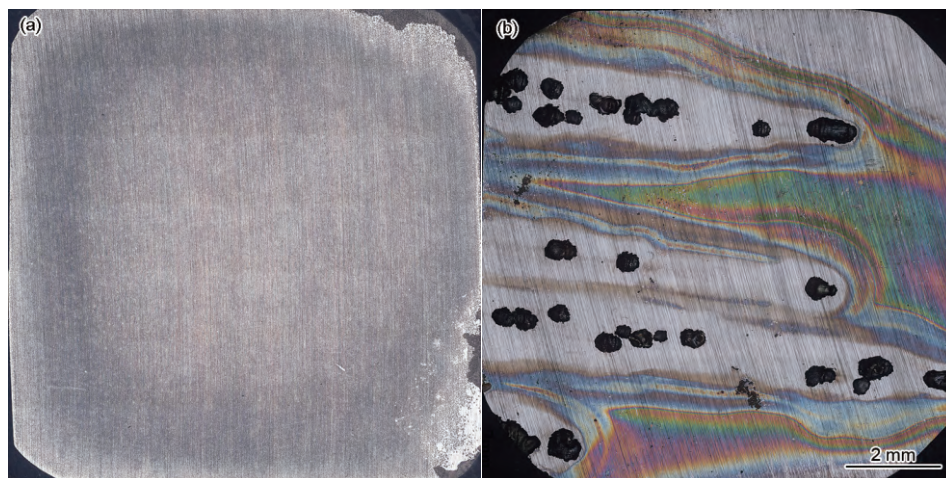
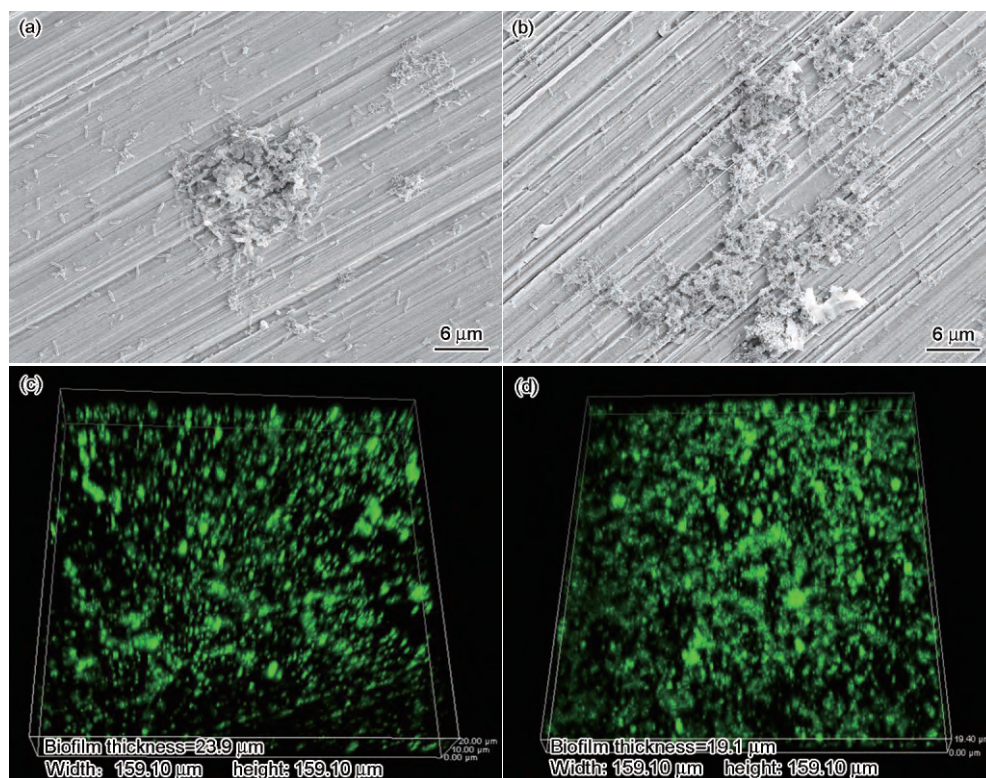


图6 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d并进行循环极化后的宏观形貌
Fig.6 Macroscopic morphologies after cyclic polarization of CrCoNi MEA (a) and 316L SS (b) in *P. aeruginosa* medium for 14 d



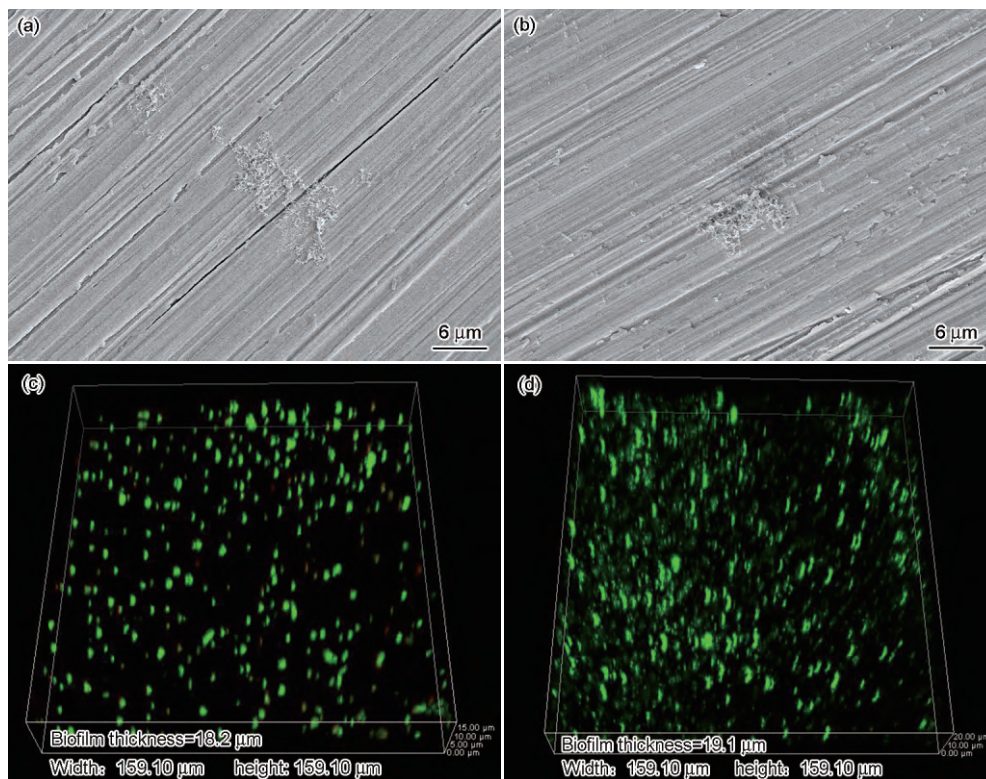
Color online

图7 CrCoNi中熵合金及316L不锈钢在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡7 d后的FESEM和CLSM像
Fig.7 FESEM (a, b) and CLSM (c, d) images of biofilm of CrCoNi MEA (a, c) and 316L SS (b, d) in *P. aeruginosa* medium for 7 d

看出,试样表面的细菌数量大幅减少,并且出现了少量死细菌。这是由于在浸泡后期,培养基中的营养物质被大量消耗,细菌的生长也进入了衰亡期,试样表面局部形成不致密的生物被膜。 O_2 逐渐扩散到试样表面,可在一定程度上修复钝化膜,减轻了试样的点蚀。

2.2.2 点蚀坑深度统计 图9为CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后最大点蚀坑的CLSM像。每种试样共随机取10个点蚀坑,计算得出点蚀坑深度的平均值和最大值,列于表5中。由图9和表5可以看出,

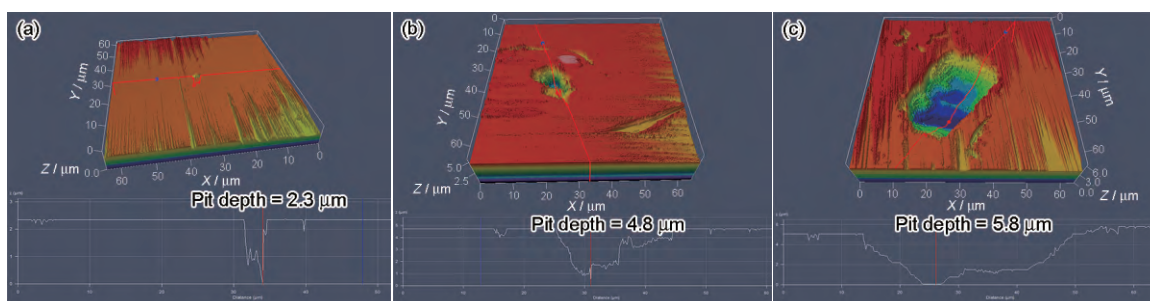
在无菌培养基中CrCoNi中熵合金的点蚀坑平均深度与最大深度最小,分别为1.9和2.3 μm ;在含铜绿假单胞菌培养基中CrCoNi中熵合金的点蚀坑平均深度与最大深度次之,分别为3.3和4.8 μm ;而在含铜绿假单胞菌培养基中316L不锈钢的点蚀坑平均深度与最大深度均最大,分别为3.9和5.8 μm 。可以看出,在含铜绿假单胞菌培养基中CrCoNi中熵合金点蚀坑深度大于无菌培养基中CrCoNi中熵合金的点蚀坑深度,表明铜绿假单胞菌生物被膜加剧了CrCoNi中熵合金的腐蚀。另外,在含铜绿假单胞菌培养基中316L不锈钢点蚀坑深度大于CrCoNi中熵



Color online

图8 CrCoNi中熵合金及316L不锈钢在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后的FESEM和CLSM像

Fig.8 FESEM (a, b) and CLSM (c, d) images of biofilm of CrCoNi MEA (a, c) and 316L SS (b, d) in *P. aeruginosa* medium for 14 d



Color online

图9 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后最大点蚀坑的CLSM像

Fig.9 Images of the maximum pit depth measured by CLSM on coupon surface of CrCoNi MEA in sterile medium (a), CrCoNi MEA in *P. aeruginosa* medium (b), and 316L SS in *P. aeruginosa* medium (c) for 14 d

合金,表明CrCoNi中熵合金的耐微生物腐蚀性能优于316L不锈钢。

图10为CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后点蚀坑深度的累积概率。可以看出,在无菌培养基中CrCoNi中熵合金的点蚀坑深度在1.5~2.3 μm之间,在含铜绿假单胞菌培养基中CrCoNi中熵合金的点蚀坑深度在2.2~4.8 μm之间,而在含铜绿假单胞菌培养基中316L不锈钢的点蚀坑深度在2.8~5.8 μm之间。由此可知,铜绿假单胞菌增大了CrCoNi中熵合金的点蚀坑深度。CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后点蚀坑深度的Gumbel分布情况如图11所示,Gumbel分布的参数如表6所示。可以看出,在无菌培养基中的CrCo-

Ni中熵合金只有1个线性区域,而在含铜绿假单胞菌培养基中的CrCoNi中熵合金和316L不锈钢有2个线性区域。这表明在无菌情况下,只存在1种腐蚀机制控制的点蚀行为,即培养基中Cl⁻造成的腐蚀,且此时发生的多为亚稳态点蚀;而在含铜绿假单胞菌条件下,存在2种腐蚀机制控制的点蚀行为^[41],即除了由于Cl⁻造成试样表面发生腐蚀外,还存在由于铜绿假单胞菌生物被膜覆盖而引起的微生物腐蚀,此时发生的亚稳态点蚀更容易转变为稳态点蚀^[20]。

图12为CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后形成稳态点蚀的概率分布。在无菌培养基中试样发生点蚀概率的斜率大于含铜绿假单胞菌培养基,即在无菌条件

表5 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后的点蚀坑深度
Table 5 Pit depths of CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 14 d

Sample	Average pit depth	Maximum pit depth
CrCoNi MEA in sterile medium	1.9±0.3	2.3
CrCoNi MEA in <i>P. aeruginosa</i> medium	3.3±0.8	4.8
316L SS in <i>P. aeruginosa</i> medium	3.9±0.9	5.8

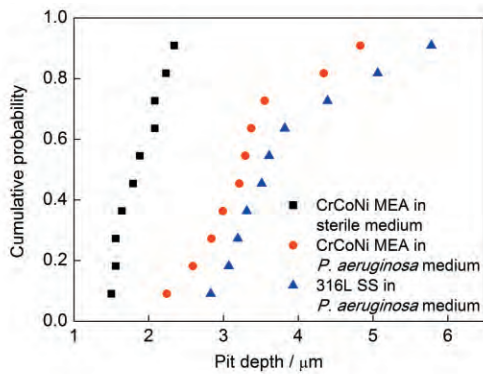


图10 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后点蚀坑深度的累积概率

Fig.10 Cumulative probability plots for the pit depth of CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 14 d

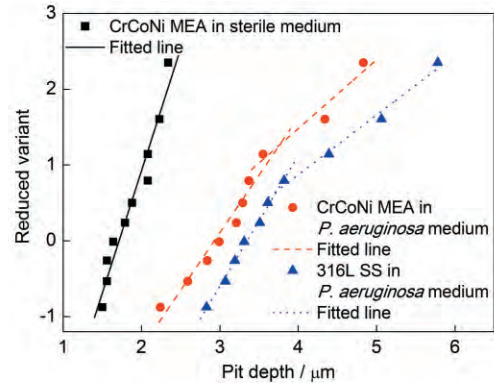


图11 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后点蚀坑深度的Gumbel分布

Fig.11 Gumbel probability plots for the pit depth of CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 14 d

表6 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后的Gumbel分布参数

Table 6 Gumbel distribution parameters of CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 14 d

Sample	Metastable pit		Stable pit	
	α	μ	α	μ
CrCoNi MEA in sterile medium	0.31	1.71	-	-
CrCoNi MEA in <i>P. aeruginosa</i> medium	0.66	2.93	1.10	2.37
316L SS in <i>P. aeruginosa</i> medium	0.58	3.35	1.27	2.89

Note: α —central parameter, μ —scale parameter

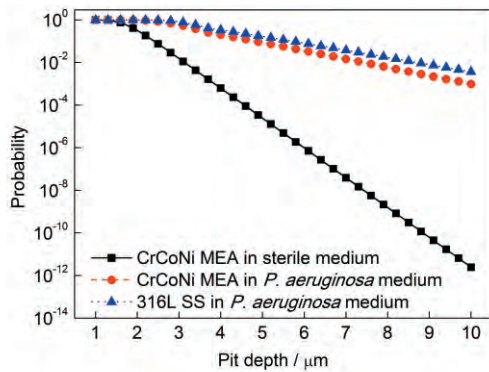


图12 CrCoNi中熵合金与316L不锈钢在无菌及含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后形成稳态点蚀的概率分布

Fig.12 Probabilities of various pit depths of CrCoNi MEA and 316L SS in sterile medium and *P. aeruginosa* medium for 14 d

下形成较大点蚀坑的概率较小。铜绿假单胞菌导致CrCoNi中熵合金发生微生物腐蚀。在含铜绿假单胞菌培养基中CrCoNi中熵合金发生点蚀概率的斜率小于316L不锈钢,即在有菌条件下,CrCoNi中熵合金形成较大点蚀坑的概率小于316L不锈钢,表明CrCoNi中熵合金的耐微生物腐蚀性能优于316L不锈钢。

3 结论

(1) 铜绿假单胞菌可在CrCoNi中熵合金表面生成不均匀的生物被膜。生物被膜的存在会在一定程度上破坏试样表面的钝化膜,加速点蚀的发生。在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后的CrCoNi中熵合金的最大点蚀坑深度达到了4.8 μm ,远大于在无菌培养基中CrCoNi中熵合金的最大点蚀坑深度2.3 μm 。

(2) 电化学测试结果表明,铜绿假单胞菌的生物催化会加速阳极反应,降低开路电位、线性极化电阻和电荷转移电阻,增加腐蚀电流密度和腐蚀速率。

(3) CrCoNi中熵合金的耐微生物腐蚀性能优于316L不锈钢。与316L不锈钢相比,CrCoNi中熵合金表面钝化膜的修复能力更强,并且在含铜绿假单胞菌培养基中的线性极化电阻更大、腐蚀电流密度更小,同时在含铜绿假单胞菌培养基中浸泡14 d后的最大点蚀坑也小于316L不锈钢(5.8 μm)。

参考文献

[1] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys [J]. Prog. Mater. Sci., 2014, 61: 1
 [2] Gao M C, Qiao J W. High-entropy alloys (HEAs) [J]. Metals, 2018, 8: 108

[3] Jiang H, Jiang L, Qiao D X, et al. Effect of niobium on microstructure and properties of the CoCrFeNb_xNi high entropy alloys [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2017, 33: 712
 [4] Zhang C, Zhang F, Diao H Y, et al. Understanding phase stability of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys [J]. Mater. Des., 2016, 109: 425
 [5] Feng H, Li H B, Wu X L, et al. Effect of nitrogen on corrosion behaviour of a novel high nitrogen medium-entropy alloy CrCoNi manufactured by pressurized metallurgy [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2018, 34: 1781
 [6] Miao J W, Guo T M, Ren J F, et al. Optimization of mechanical and tribological properties of FCC CrCoNi multi-principal element alloy with Mo addition [J]. Vacuum, 2018, 149: 324
 [7] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S, et al. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures [J]. Nat. Commun., 2016, 7: 10602
 [8] Dan Sathiaraj G, Skrotzki W, Pukenas A, et al. Effect of annealing on the microstructure and texture of cold rolled CrCoNi medium-entropy alloy [J]. Intermetallics, 2018, 101: 87
 [9] Slone C E, Chakraborty S, Miao J, et al. Influence of deformation induced nanoscale twinning and FCC-HCP transformation on hardening and texture development in medium-entropy CrCoNi alloy [J]. Acta Mater., 2018, 158: 38
 [10] Ma Y, Yuan F P, Yang M X, et al. Dynamic shear deformation of a CrCoNi medium-entropy alloy with heterogeneous grain structures [J]. Acta Mater., 2018, 148: 407
 [11] Liu X W, Laplanche G, Kostka A, et al. Columnar to equiaxed transition and grain refinement of cast CrCoNi medium-entropy alloy by microalloying with titanium and carbon [J]. J. Alloys Compd., 2019, 775: 1068
 [12] Xu D K, Li Y C, Song F M, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheniformis* [J]. Corros. Sci., 2013, 77: 385
 [13] Zhang P Y, Xu D K, Li Y C, et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm [J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14
 [14] Gu C X, Xia R, Zhu G J, et al. Study on corrosion of marine microbial of stainless steel [J]. Ship Eng., 2017, 39(10): 57
 (顾彩香, 夏瑞, 朱冠军等. 不锈钢海洋微生物腐蚀研究 [J]. 船舶工程, 2017, 39(10): 57)
 [15] Wikieł A J, Datsenko I, Vera M, et al. Impact of *Desulfovibrio alaskensis* biofilms on corrosion behaviour of carbon steel in marine environment [J]. Bioelectrochemistry, 2014, 97: 52
 [16] Xu D K, Li Y C, Gu T Y. Mechanistic modeling of biocorrosion caused by biofilms of sulfate reducing bacteria and acid producing bacteria [J]. Bioelectrochemistry, 2016, 110: 52
 [17] Shi X B, Xu D K, Yan M C, et al. Study on microbiologically influenced corrosion behavior of novel Cu-bearing pipeline steels [J]. Acta Metall. Sin., 2017, 53: 153
 (史显波, 徐大可, 闫茂成等. 新型含Cu管线钢的微生物腐蚀行为研究 [J]. 金属学报, 2017, 53: 153)

- [18] Wang M F, Liu H F, Xu L M. Applied research on the competitive growth of bacteria in biological control of MIC [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2004, 24: 159
(汪梅芳, 刘宏芳, 许立铭. 细菌竞争生长在微生物腐蚀防治中的应用研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24: 159)
- [19] Dong Z H, Guo X P, Liu H F, et al. Study on electrochemistry characteristics in MIC by wire beam electrodes [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002, 22: 48
(董泽华, 郭兴蓬, 刘宏芳等. 用丝束电极研究SRB微生物诱导腐蚀的电化学特征 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22: 48)
- [20] Xia J, Yang C G, Xu D K, et al. Laboratory investigation of the microbiologically influenced corrosion (MIC) resistance of a novel Cu-bearing 2205 duplex stainless steel in the presence of an aerobic marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm [J]. Biofouling, 2015, 31: 481
- [21] Li H B, Zhou E Z, Ren Y B, et al. Investigation of microbiologically influenced corrosion of high nitrogen nickel-free stainless steel by *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Corros. Sci., 2016, 111: 811
- [22] Li H B, Yang C T, Zhou E Z, et al. Microbiologically influenced corrosion behavior of S32654 super austenitic stainless steel in the presence of marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2017, 33: 1596
- [23] Zhou E Z, Li H B, Yang C T, et al. Accelerated corrosion of 2304 duplex stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm [J]. Int. Biodeterior. Biodegrad., 2018, 127: 1
- [24] Zhao Y, Zhou E Z, Xu D K, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of 2205 duplex stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm using electrochemical noise [J]. Corros. Sci., 2018, 143: 281
- [25] Shibata T. 1996 W.R. Whitney award lecture: Statistical and stochastic approaches to localized corrosion [J]. Corrosion, 1996, 52: 813
- [26] Meng G Z, Wei L Y, Zhang T, et al. Effect of microcrystallization on pitting corrosion of pure aluminium [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 2151
- [27] Gholami M, Hoseinpoor M, Moayed M H. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel [J]. Corros. Sci., 2015, 94: 156
- [28] Zhang T, Chen C M, Shao Y W, et al. Corrosion of pure magnesium under thin electrolyte layers [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 7921
- [29] Zhang T, Liu X L, Shao Y W, et al. Electrochemical noise analysis on the pit corrosion susceptibility of Mg-10Gd-2Y-0.5Zr, AZ91D alloy and pure magnesium using stochastic model [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 3500
- [30] Moradi M, Song Z L, Yang L J, et al. Effect of marine *Pseudoalteromonas* sp. on the microstructure and corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel [J]. Corros. Sci., 2014, 84: 103
- [31] Vasyliov G S. The influence of flow rate on corrosion of mild steel in hot tap water [J]. Corros. Sci., 2015, 98: 33
- [32] Aljohani T A, Hayden B E. A simultaneous screening of the corrosion resistance of Ni-W thin film alloys [J]. Electrochim. Acta, 2013, 111: 930
- [33] Zou Y, Wang J, Zheng Y Y. Electrochemical techniques for determining corrosion rate of rusted steel in seawater [J]. Corros. Sci., 2011, 53: 208
- [34] Mu X, Wei J, Dong J H, et al. *In situ* corrosion monitoring of mild steel in a simulated tidal zone without marine fouling attachment by electrochemical impedance spectroscopy [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2014, 30: 1043
- [35] Yu L B, Yan M C, Ma J, et al. Sulfate reducing bacteria corrosion of pipeline steel in Fe-rich red soil [J]. Acta Metall. Sin., 2017, 53: 1568
(于利宝, 闫茂成, 马健等. 富Fe红壤中管线钢的硫酸盐还原菌腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2017, 53: 1568)
- [36] 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]. Corros. Sci., 2007, 49: 4352
- [37] Li Y C, Xu D K, Chen C F, et al. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2018, 34: 1713
- [38] Huang Y, Zhou E Z, Jiang C Y, et al. Endogenous phenazine-1-carboxamide encoding gene *PhzH* regulated the extracellular electron transfer in biocorrosion of stainless steel by marine *Pseudomonas aeruginosa* [J]. Electrochim. Commun., 2018, 94: 9
- [39] Venzlaff H, Enning D, Srinivasan J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria [J]. Corros. Sci., 2013, 66: 88
- [40] Xu D K, Gu T Y. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm [J]. Int. Biodeterior. Biodegrad., 2014, 91: 74
- [41] Park J J, Pyun S I. Stochastic approach to the pit growth kinetics of Inconel alloy 600 in Cl⁻ ion-containing thiosulphate solution at temperatures 25—150 °C by analysis of the potentiostatic current transients [J]. Corros. Sci., 2004, 46: 285

(责任编辑:肖素红)