

# TC4 钛合金实海污损生物附着行为与腐蚀机理研究

李友炽<sup>a,b</sup>, 邓培昌<sup>b,c</sup>, 王贵<sup>a,b</sup>, 胡杰珍<sup>a,b</sup>, 吴敬权<sup>a,b\*</sup>

(广东海洋大学 a.机械工程学院 b.湛江市海洋工程及装备腐蚀与防护重点实验室  
c.化学与环境学院, 广东 湛江 524088)

**摘要:** **目的** 研究 TC4 钛合金在实海中的生物腐蚀行为, 以期为钛合金在海洋工程装备中的应用提供科学依据。**方法** TC4 钛合金在广东湛江调顺岛实海中进行浸泡挂样, 观察污损生物附着行为以及试样腐蚀形貌, 结合极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS) 和 XRD 分析污损生物附着对 TC4 钛合金腐蚀的影响, 探索 TC4 钛合金在实海中的生物腐蚀机理。**结果** TC4 钛合金具有良好的生物兼容性, 大型污损生物附着以藤壶为主, 数量多达 4.5 pcs/cm<sup>2</sup>, 覆盖面积占比呈 “J” 型变化。试样表面无藤壶附着位置或藤壶与藤壶空隙之间无明显蚀坑, 而藤壶附着位置出现蚀坑, 随着时间延长形成溃疡坑。污损生物演替改变溶解氧向钛合金表面传输的效率, 同时造成钛合金表面介质性质不均匀化, 影响钝化膜的形成与再生, 腐蚀电位、腐蚀电流及容抗弧半径波动变化。藤壶等污损生物不均匀附着形成 “封闭滞留层”, 导致出现富氧区和贫氧区, 构成氧浓差电池, 富氧区发生还原反应, 贫氧区发生氧化反应, 从而促进腐蚀。TC4 钛合金表面形成含有 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的钝化膜, 而 CaCO<sub>3</sub> 主要来源于钙质外壳污损生物。**结论** 该海域污损生物附着以藤壶为优势物种, 不同生长阶段的藤壶腐蚀机制不同, 结构完整的活体藤壶钙质外壳和致密藤壶胶能够有效隔离外界腐蚀介质而抑制腐蚀, 死亡藤壶则因壳体结构不完整与有机体被分解而促进腐蚀。污损生物附着使 TC4 钛合金表面发生复杂物化、生化和电化过程, 导致试样在海洋环境中发生局部腐蚀, 腐蚀速度非线性波动变化。

**关键词:** TC4 钛合金; 电化学; 污损生物; 藤壶; 附着腐蚀

**中图分类号:** TG174; TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)24-0110-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.24.010

## Fouling Organism Attachment Behavior and Corrosion Mechanism of Titanium Alloy in the Sea

LI Youchi<sup>a,b</sup>, DENG Peichang<sup>b,c</sup>, WANG Gui<sup>a,b</sup>, HU Jiezheng<sup>a,b</sup>, WU Jingquan<sup>a,b\*</sup>

(a. College of Mechanical Engineering, b. Zhanjiang Key Laboratory of Corrosion and Protection of Ocean Engineering Equipment, c. College of Chemistry and Environment, Guangdong Ocean University, Guangdong Zhanjiang 524088, China)

**ABSTRACT:** Titanium and its alloy are widely used in marine engineering equipment, and the marine environment is an extremely complicated natural environment. The complex marine environment has caused many severe tests of titanium alloy materials. Among them, biological attachment corrosion is one of the difficult problems that need to be solved. Therefore, this

收稿日期: 2024-01-12; 修订日期: 2024-08-18

**Received:** 2024-01-12; **Revised:** 2024-08-18

**基金项目:** 广东省自然科学基金 (2021A1515012129); 湛江市科技计划项目 (2022B01007); 湛江市科技计划项目 (2024B01068)

**Fund:** Natural Science Foundation of Guangdong Province (2021A1515012129); The Zhanjiang Science and Technology Plan Project (2022B01007); The Zhanjiang Science and Technology Plan Project (2024B01068)

**引文格式:** 李友炽, 邓培昌, 王贵, 等. TC4 钛合金实海污损生物附着行为与腐蚀机理研究[J]. 表面技术, 2024, 53(24): 110-119.

LI Youchi, DENG Peichang, WANG Gui, et al. Fouling Organism Attachment Behavior and Corrosion Mechanism of Titanium Alloy in the Sea [J]. Surface Technology, 2024, 53(24): 110-119.

\*通信作者 (Corresponding author)

article has selected TC4 titanium alloys for research on biological adhesion and corrosion behavior, so as to provide a scientific basis for pollution-loss biological prevention and material corrosion protection.

The polished TC4 titanium alloy samples were encapsulated with threaded joints and epoxy resin, and then put into the real sea of Tiaoshun Island in Zhanjiang, Guangdong. The research team observed the attachment and growth behavior of fouling organisms in different test cycles by soaking and hanging samples. The corrosion morphology of TC4 titanium alloy in different test periods was observed by ultra-depth-of-field microscope, and the influence of fouling organism attachment on the corrosion behavior of TC4 titanium alloy was analyzed by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The composition of corrosion products was analyzed by XRD, and the mechanism of biological adhesion corrosion of TC4 titanium alloy was explored.

Results showed that TC4 titanium alloy had good biocompatibility in marine environments. Among them, macrofouling organism gave priority to barnacles, and the number of which was as high as  $4.5 \text{ pcs/cm}^2$ . The proportion of barnacles to sample area changed in a "J" shape. There was no obvious corrosion pit where was no barnacle attachment position or the gap between barnacles and barnacles on the surface of sample, but the barnacle attachment position had corrosion pit, which formed ulcer pit with time. The succession of fouling organism changed the efficiency of dissolved oxygen transfer to the surface of titanium alloy, and at the same time caused the inhomogeneity of the surface medium properties of titanium alloy, thus affecting the formation and regeneration of passive films. The electrochemical impedance and polarization results showed that the corrosion potential, corrosion current and capacitive reactance arc radius fluctuated. Fouling organisms such as barnacles were unevenly attached to form a "closed retention layer", which lead to oxygen-rich areas and oxygen-poor areas, forming an oxygen concentration difference battery. The reduction reaction occurred in the oxygen-rich region and the oxidation reaction occurred in the oxygen-poor region, thus promoting corrosion. A passive film containing  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was formed on the surface of TC4 titanium  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{CaCO}_3$  mainly came from calcareous shell fouling organisms.

In conclusion, barnacles are the dominant species for marcofouling organisms in this sea area. The corrosion mechanism of barnacles in different growth stages is different. The calcareous shell and dense barnacle glue of living barnacles with complete structure can effectively isolate the external corrosion medium to inhibit corrosion, while the dead barnacles promote corrosion because of the incomplete shell structure and the decomposition of organisms. The adhesion of fouling organisms makes the surface of TC4 titanium alloy undergo complex physicochemical, biochemical and electrochemical processes, which leads to local corrosion of the sample in marine environment, and the corrosion rate is nonlinear.

**KEY WORDS:** TC4 titanium alloy; electrochemistry; fouling organism; barnacle; adhesion corrosion

钛及钛合金屈服强度高、密度低,具有良好的力学性能以及优异的耐蚀性和抗冲刷性<sup>[1-3]</sup>,被广泛运用于海洋工程领域,特别是海水管路和海水冷却发电装置等<sup>[4-6]</sup>。虽然钛合金具有良好的耐蚀性,但在恶劣的海洋环境中同样面临着海水腐蚀问题。海水腐蚀是由多种因素造成的,包括:盐度、温度、pH 以及生物污损等,其中生物污损是重要的因素之一<sup>[7]</sup>。

生物污损是一个复杂的过程,涉及微生物(包括细菌、原生动物和微藻)和大型污损生物(包括藤壶、牡蛎等大型无脊椎动物和大型藻类)<sup>[8-9]</sup>。微生物在材料表面附着会诱发腐蚀(MIC),这已经被广泛研究<sup>[10-15]</sup>。如钛合金在流动海水中形成的生物薄膜为  $20\sim 50 \mu\text{m}$ ,短期内对材料具有保护作用<sup>[16]</sup>。Shewanella 藻类通过削弱钛合金钝化膜,使  $\text{Cl}^-$  更具侵略性,会加剧腐蚀<sup>[17]</sup>。嗜盐菌 *N.tibetense* 在 Q235 钢表面非均匀局部聚集,形成氧浓差腐蚀电池诱发局部腐蚀,且 *N.tibetense* 能以 Fe 为能源物质获取电子,加速电化学反应的电荷转移,进而加速腐蚀进程,氧浓度差腐

蚀电池和 *N.tibetense* 对铁金属直接消耗两种机制耦合共同促进碳钢腐蚀<sup>[18]</sup>。细菌产生的胞外聚合物(EPS)可以使 B30 铜镍合金表面形成较厚的双氧化层(外层沉积  $\text{Cu}_2\text{O}$  层和内部氧化镍层),能有效减缓试样腐蚀速率<sup>[19]</sup>。微生物附着对金属的腐蚀影响已经得到较好的研究,不同微生物的生命活动对不同金属材料的腐蚀行为亦有所差异<sup>[20-23]</sup>。马士德等<sup>[24]</sup>在三亚对工业纯钛( $\text{TA}_2$ )进行海水腐蚀研究,结果表明致密、稳定的钛氧化物膜起到了防腐作用,但污损生物群落演替导致防腐作用难以保证长期性和稳定性,尤其是局部环境。同时,已有研究表明,大型污损生物短期内对不锈钢具有保护作用,但大型污损生物一般是长期且不均匀附着,易在污损生物与金属材料的边缘缝隙间形成氧浓度差,从而导致局部腐蚀<sup>[25-27]</sup>。在以往的大型污损生物研究中,研究材料一般为不锈钢和碳钢,缺乏对钛合金的研究和分析<sup>[28-30]</sup>。不同材料受海水理化性质和污损生物群落演替影响,腐蚀行为存在差异,且海水中材料腐蚀和污损生物的生命活

动高度依赖特定的地理位置<sup>[31]</sup>。实验室中通过培养污损生物进行研究往往不能还原特定海域的海水理化性质和生物多样性。因此,有必要在亚热带湛江湾实海研究污损生物附着行为对钛合金的腐蚀影响。

本研究选取 TC4 钛合金在湛江调顺岛实海中挂样,观察污损生物附着行为以及试样腐蚀形貌,结合电化学测试和 XRD 研究污损生物附着对 TC4 钛合金的腐蚀影响,探索生物腐蚀机理,为钛合金在海洋工程装备中的应用提供一定的参考。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

TC4 钛合金化学成分如表 1 所示。

表 1 TC4 钛合金化学成分

Tab.1 Chemical composition of TC4 titanium alloy  
wt. %

Element	Al	V	Fe	C	N	O	Ti
Content	6.01	4.02	0.20	0.02	0.01	0.12	Bal

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品制备

试样加工尺寸为  $\Phi 56\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ,用 240#、400#、800#、1000#砂纸将试样表面打磨平整,将试样浸泡在丙酮中,放入超声波清洗仪清洗 15 min 后,使用无水乙醇和蒸馏水对试样进行洗涤,干燥封装、编号后放入干燥箱备用。试样密封装置采用带螺纹管节,内部装有金属试样,使用弹簧将导线压在金属试样表面,管节一端使用环氧树脂密封,另一端采用密封圈密封。由于密封作用,试样实际上只有一面暴露于海水中。

#### 1.2.2 实验内容与方法

样品封装后,于 2022 年 9 月 6 日投放在广东湛江调顺岛海域,浸入海水中深度为 2 m,该海域全年月平均水温  $16.3\sim 32.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,盐度  $24.2\%\sim 6.9\%$ , $\text{pH}=8.10\sim 8.22$ ,浊度  $8.60\sim 13.6\text{ FTU}$ 。该海域涨、落潮平均流速分别为  $0.2\text{ m/s}$  和  $0.24\text{ m/s}$ ,涨潮流速小于落潮流速,其比值为 0.84。其中,大潮涨、落潮段平均流速分别为  $0.27\text{ m/s}$  和  $0.30\text{ m/s}$ ;小潮涨、落潮段平均流速分别为  $0.14\text{ m/s}$  和  $0.18\text{ m/s}$ 。

本实验分为 8 组,每组设置 3 个平行样,取样周期为 5、10、20、30、45、60、75 和 90 d,每个实验周期都从海水中取回 3 个平行样,首先进行电化学测试,电解池采用三电极体系,参比电极 (RE) 为饱和 KCl 甘汞电极 (SCE),辅助电极 (CE) 为  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$  铂电极,试样为工作电极 (WE),有效面积  $24.62\text{ cm}^2$ ,电解质为海水。在开路电位下对

试样进行 EIS 测试,频率范围为  $0.01\sim 10^5\text{ Hz}$ ,信号幅值为  $5\text{ mV}$  正弦波。极化曲线扫描速率为  $0.5\text{ mV/s}$ ,扫描区间  $\pm 0.01\text{ V}$  (相对开路电位),采用 Zview 软件对 EIS 进行等效电路拟合和分析。接着使用 Nikon 数码相机拍摄宏观形貌,将螺纹管节拆开取出试样,采用 XRD 对试样各个浸泡阶段腐蚀产物进行分析,扫描  $2\theta$  角度  $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ,扫描速率  $4 (^{\circ})/\text{min}$ ,步长  $0.04$ 。藤壶等大型污损生物使用镊子去除钙质外壳后,蒸馏水反复冲洗,然后按照 GB/T 16545—2015《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》配制除锈液去除藤壶基板和清洗试样表面,随后用无水乙醇洗涤,并用蒸馏水洗涤,干燥,最后使用徕卡超景深显微镜观察表面微观形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品形貌观察与分析

图 1 是 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的宏观形貌。5 d,试样表面依然光亮,有幼体藤壶附着。10 d,藤壶基底直径增大,“生物泥”肉眼可见。20 d,藤壶数量与个体大小呈上升趋势,个别藤壶基底直径达  $7\text{ mm}$ ,试样约 50%面积被覆盖,“生物泥”厚度明显增大,水螅、管栖多毛类泥管和石灰质管等开始附着,这些均为我国南海污损生物季节性优势物种<sup>[32]</sup>,也是“生物泥”的主要构成,如图 2 所示。细菌和硅藻等微生物膜及有机或无机颗粒的运动、黏附和沉积作用,使微生物膜增厚形成“生物泥”<sup>[24]</sup>。30~45 d,未观察到其他新物种附着,藤壶基底直径增大、数量增加,覆盖面积达 90%以上,表明钛合金具有较好的生物相容性,是海洋生物的理想栖息地<sup>[33]</sup>。同时,部分藤壶死亡形成空壳,藤壶空壳在海水冲刷下脱落,但藤壶基底并未脱离试样,表明藤壶胶具有较强的黏性<sup>[34-35]</sup>。60~75 d,此时藤壶依然是试样表面污损生物的优势物种,此时污损生物覆盖面积比高达 99%。温差过大可造成藤壶大面积死亡<sup>[36-39]</sup>,而本实验是在秋冬季进行,75~90 d 时湛江海域进入冬季,受季节影响温度骤变,导致藤壶大部分死亡,死亡率达 95%。

图 3 是 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间藤壶附着数量及面积占比。从图 3 可以看出 10 d 时藤壶附着数量最少,为  $1.3\text{ pcs/cm}^2$ ,结合图 1 可知在试验初期,试样表面较为光滑,幼体藤壶附着强度较小<sup>[36]</sup>,部分幼体藤壶在海水冲刷下脱落或死亡脱落。20 d 时,试样表面藤壶数量明显增多,个体基底直径明显增大。随着试验时间延长,试样表面粗糙度和“生物泥”厚度逐渐增大,且部分藤壶生长成熟,开始繁殖<sup>[40]</sup>,使得试样表面藤壶附着数量在 30 d 时最多,为  $4.5\text{ pcs/cm}^2$ 。之后藤壶基底直径不断增大,附着空间被压缩,幼体藤壶挤压脱落以及部分藤壶死亡脱落,藤壶附着数量波动变化,但整体覆盖面积占比基本不变。

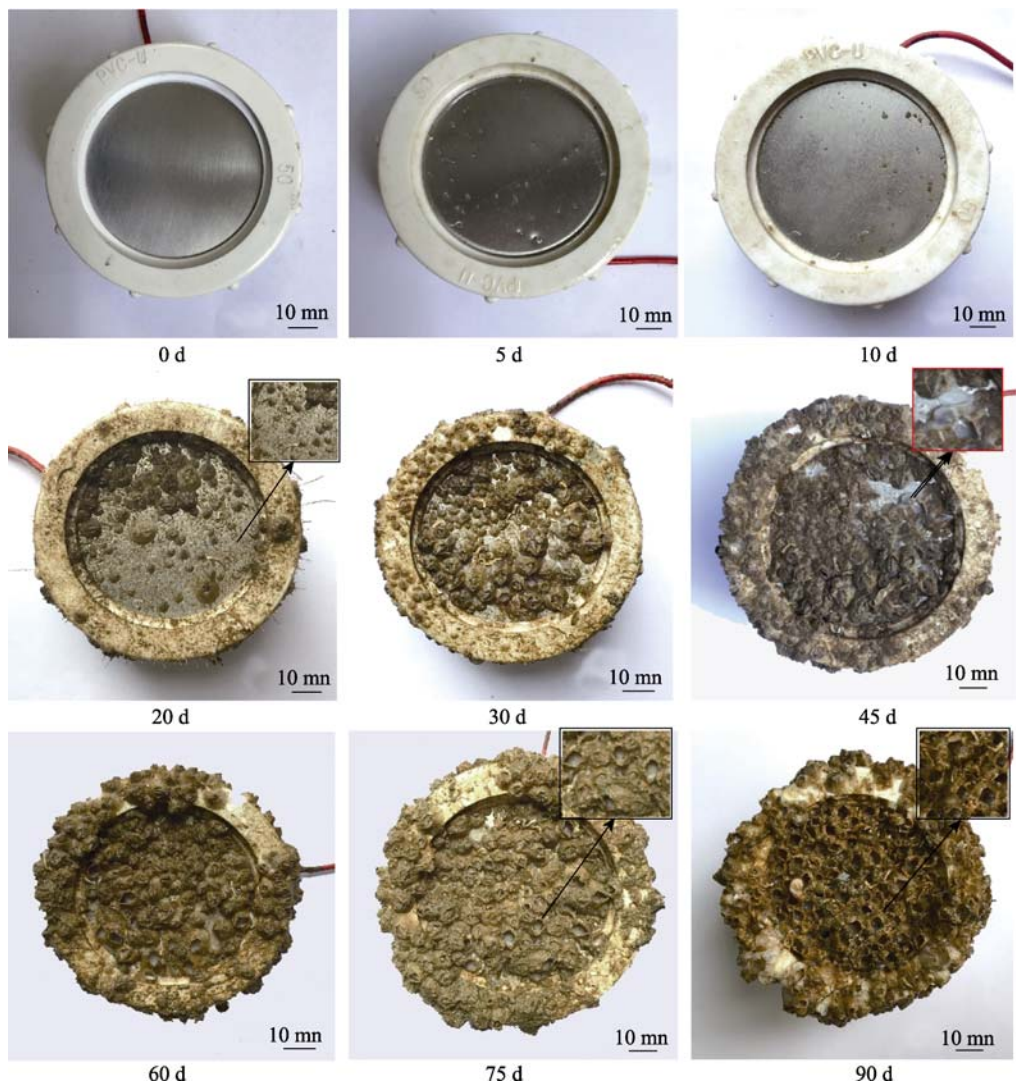
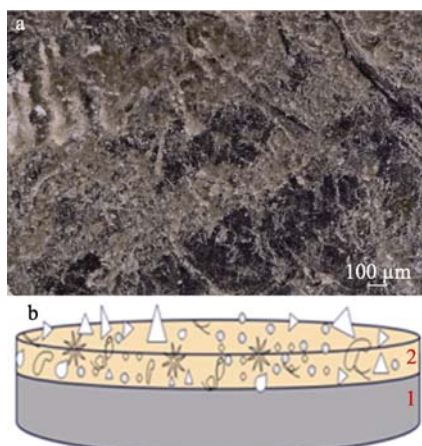


图 1 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的宏观形貌  
Fig.1 Macro-morphology of TC4 titanium alloy immersed in seawater for different time



1. Matrix; 2. "Biological mud": microorganisms, organic or inorganic particle deposits, microalgae, bryozoa larvae, mud pipes and calcareous pipes of polychaetes

图 2 “生物泥”微观形貌图 (a) 以及 “生物泥”组成结构示意图 (b)  
Fig.2 Microscopic diagram of "biological sludge" (a), schematic diagram for composition and structure of "biological sludge"(b)

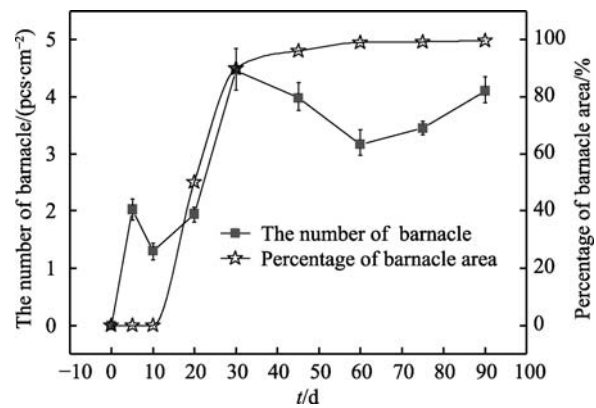


图 3 TC4 钛合金试验周期藤壶附着数量与面积占比  
Fig.3 Number barnacle attachment and percentage of area in TC4 titanium alloy test cycle

图 4 是 TC4 钛合金去除表面附着物后的微观形貌图。结合图 1 和图 4 可知,在海水中浸泡的前 10 d,钛合金表面主要是由微生物组成的生物膜,同时也是钛合金钝化膜形成阶段,微生物膜的形成造成介质不均匀性导致钛合金钝化膜不均匀,表面呈现密集的小



而浅的缺陷；在海水中浸泡 30 d 后，钛合金表面主要污损生物演替为藤壶，随藤壶生长与死亡，在生长过程中藤壶体现出较好的阻隔作用，钛合金钝化膜基本完整，表面呈现小而浅的缺陷；藤壶死亡后，藤壶阻隔性下降，藤壶内部有机质分解造成低氧海水环

境，从而使钛合金钝化膜再生困难，并且藤壶下钛合金与藤壶外钛合金之间形成强烈的氧浓差，构成氧浓差电池，藤壶下钛合金发生较快腐蚀，呈现大而深的腐蚀坑。

图 5 是试样表面 3D 微观图。试验中后期（45~

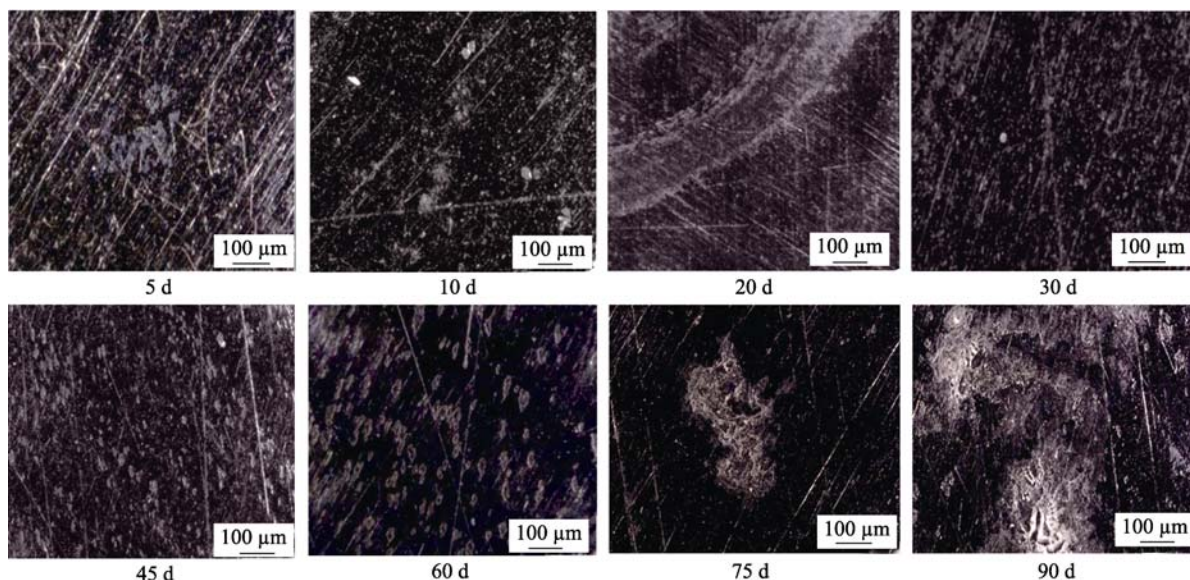


图 4 TC4 钛合金去除附着物后表面微观形貌

Fig.4 Surface micromorphology of TC4 titanium alloy after removal of attachment

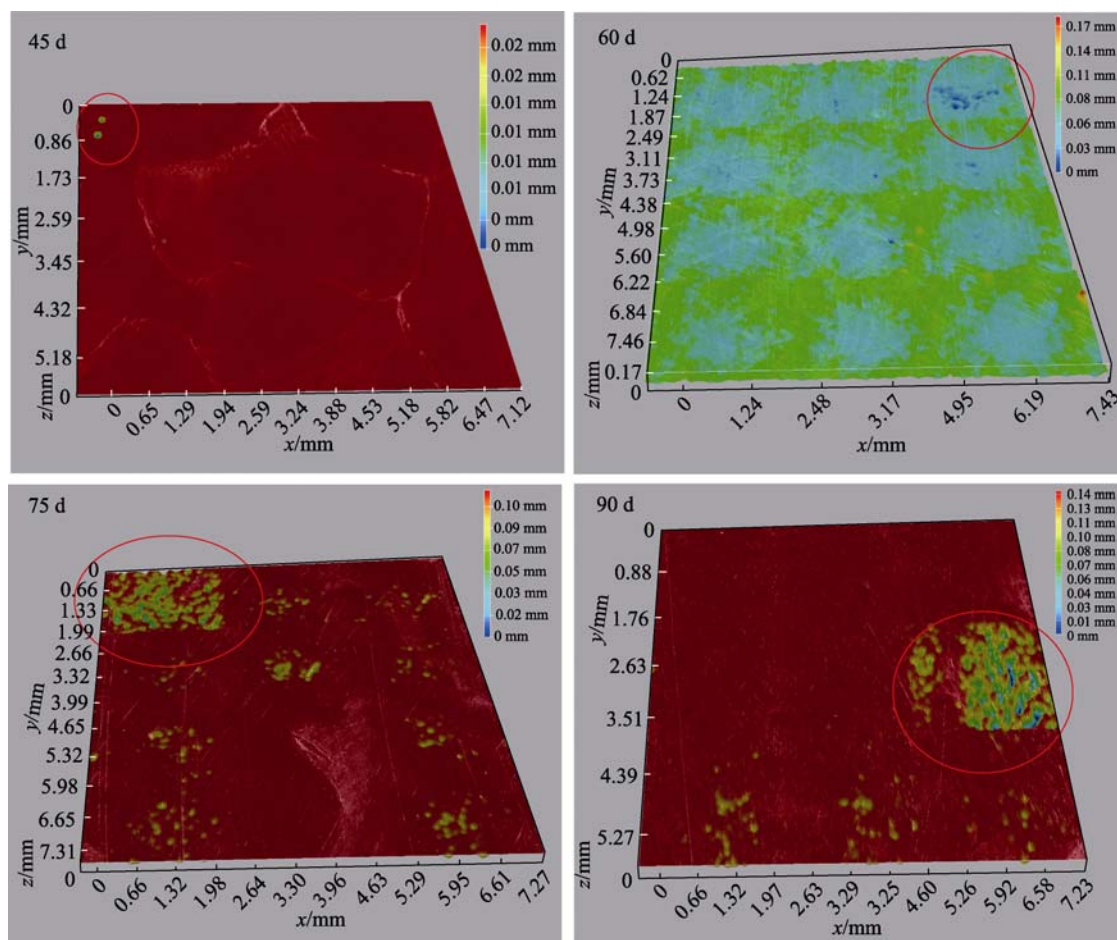


图 5 TC4 钛合金试验中后期局部腐蚀形貌图

Fig.5 Local corrosion morphology of TC4 titanium alloy in the middle and late stages of test

90 d), 试样表面无藤壶附着位置或藤壶与藤壶空隙之间无明显蚀坑, 而藤壶附着位置出现蚀坑。随着时间延长, 藤壶附着位置点蚀更加密集或形成溃疡坑, 60 d 时溃疡坑直径高达 1.5 mm, 90 d 时蚀坑最深可达 0.14 mm。藤壶引起腐蚀需要具备三个条件: 附着藤壶死亡、微生物对死亡藤壶有机体作用和构成宏观电池<sup>[41]</sup>。海洋污损生物附着以及生命活动新陈代谢产生大量代谢产物和酸性物质, 富集在试样表面形成生物膜, 从而在金属和生物膜之间形成局部厌氧区, 进而破坏钝化膜, 为海水中的腐蚀性离子提供通道, 促进腐蚀<sup>[42]</sup>。由图 1 和图 5 可知, 藤壶在 30 d 开始出现死亡, 钙质外壳被破坏, 有机体被海水中微生物分解, 为  $\text{Cl}^-$  与材料表面的接触、传输提供路径, 从而导致钝化膜破裂。同时, 藤壶壳内第一触角位置易形成活化点成为阳极, 壳外金属表面作为阴极构成宏观电池, 促进局部腐蚀。不同生长阶段的藤壶对 TC4 钛合金的腐蚀机制有所不同, 结构完整的活体藤壶钙质外壳和致密藤壶胶能够有效隔离外界腐蚀介质, 死亡藤壶则因壳体结构不完整与有机体被微生物分解, 反而促进腐蚀。

## 2.2 电化学测试结果与分析

### 2.2.1 极化曲线

图 6 是 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的极化曲线, 图 7 是 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的自腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 和自腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ )。由图 6~7 可知, TC4 钛合金在海水中初始腐蚀电位较负, 为 -284.2 mV, 随着试验时间延续, 腐蚀电位急剧正移, 腐蚀电流伴随腐蚀电位而升高, 在第 10 d, 腐蚀电流达到最大, 该阶段金属表面阳极溶解过程加速, 从而提高了钛合金腐蚀速度。第 10~45 d, 钛合金腐蚀电位逐渐下降, 腐蚀电流亦逐渐下降, 结合图 1 可知试样表面污损生物附着由微、小型生物淤泥层向藤壶等大型污损生物层转变, 金属表面阳极溶解过程受到抑制, 从而减缓钛合金腐蚀速度。第 45 d 后, 以

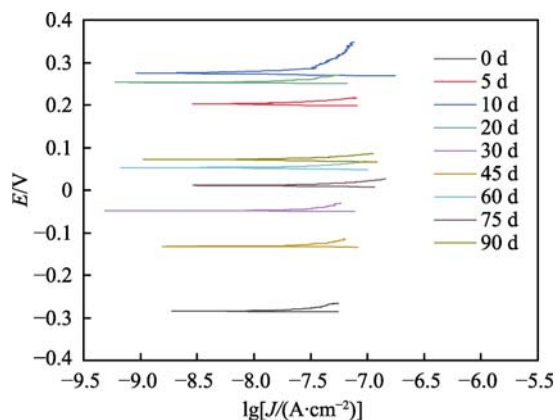


图 6 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的极化曲线  
Fig.6 Polarization curves of TC4 titanium alloy immersed in seawater for different time

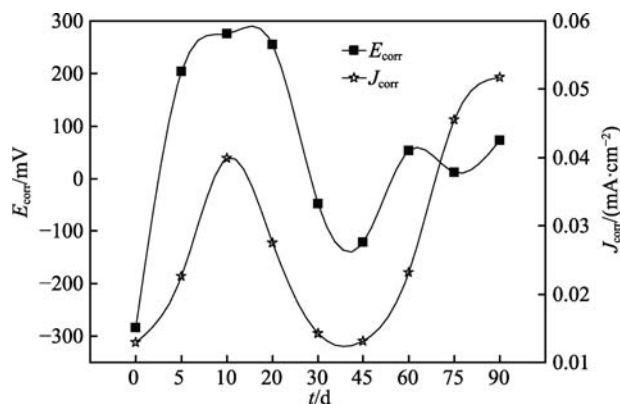


图 7 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的  
自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  和自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$   
Fig.7 Self-corrosion potential  $E_{\text{corr}}$  and self-corrosion  
current  $J_{\text{corr}}$  of TC4 titanium alloy immersed in  
seawater for different time

藤壶为主的大型污损生物大面积死亡, 改变了钛合金表面腐蚀环境, 导致腐蚀电位升高, 且腐蚀电流升高。

### 2.2.2 EIS

图 8 为 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的 EIS 图。由图 1、2、7 和图 8 中的 Nyquist 图可知, TC4 钛合金在浸泡初期 (0~10 d), 生物膜附着与金属表面钝化膜致密化同时发生, 容抗弧半径先减小再增大, 第 10 d 时达到最大, 此时材料耐蚀性较好。试验中期 (20~45 d), 容抗弧半径逐渐减小, 但幅度相对较小, 生物膜的形成-脱落以及藤壶为主大型污损生物的附着-生长, 影响了钝化膜再生。试验后期 (60~90 d), 容抗弧半径波动变化但明显小于试验前中期 (0~45 d), 表明试验后期材料耐蚀性较差, 腐蚀趋势较大。

为定量分析 TC4 钛合金与溶液界面之间的变化关系, 采用图 9 的等效电路图对 EIS 进行拟合。试样浸泡前, 没有生物膜和污损生物附着, 采用模型  $R_s(CPE_1 R_{ct})$ ; 试样浸泡后, 受生物膜和污损生物附着影响, 采用模型  $R_s(CPE_1(R_f(CPE_2 R_{ct})))$ 。其中,  $R_s$  是溶液电阻,  $CPE_1$  是膜电容,  $R_f$  是膜电阻,  $R_{ct}$  是电荷转移电阻,  $CPE_2$  是溶液双电层电容。

以  $R_s(CPE_1 R_{ct})$  和  $R_s(CPE_1(R_f(CPE_2 R_{ct})))$  两种物理模型拟合的等效电路参数如表 2 所示。电化学测试溶液取自海中, 受气候影响不同试验周期海水浊度、盐度等理化参数并不一致, 导致溶液体系相对不稳定, 其中溶液电阻  $R_s$  最大值为  $258.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 最小值为  $25.47 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 最大偏差为  $233.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。 $R_p$  为极化电阻, 等于电荷转移电阻  $R_{ct}$  与膜电阻  $R_f$  的代数和, 用于衡量材料抵抗腐蚀介质穿透能力的大小, 与金属腐蚀速度呈负相关。从拟合结果来看, 在试验初期 (0~10 d), 第 5 d 的  $R_p$  明显小于第 10 d, 表明该阶段是钛合金表面钝化膜增厚、致密化过程。第 10~45 d 的  $R_p$  依旧处于较高水平, 结合图 1 可知第 10 d 后污损生物附着由微、小型生物淤泥层向藤壶为主的大型污



损生物层转变,大型污损生物层相对生物淤泥层输氧效率高,钝化膜再生能力较强,阻滞了阳极溶解,腐蚀速度有所降低。试验后期(60~90 d),藤壶大量死亡,死亡藤壶造成钛合金表面介质性质不均匀化<sup>[43]</sup>,

影响钛合金表面钝化膜形成与再生,使  $R_p$  降低,从而导致腐蚀速度增大。整个试验中,污损生物群落更替影响了钛合金表面钝化膜的形成与再生,从而影响整个腐蚀进程。

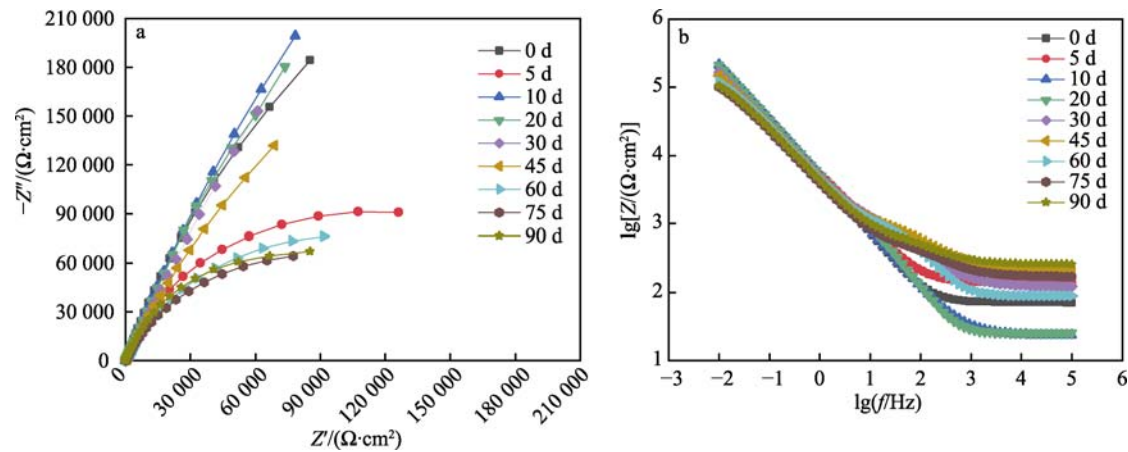


图 8 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的 EIS 图  
Fig.8 EIS diagram of TC4 titanium alloy immersed in seawater for different time

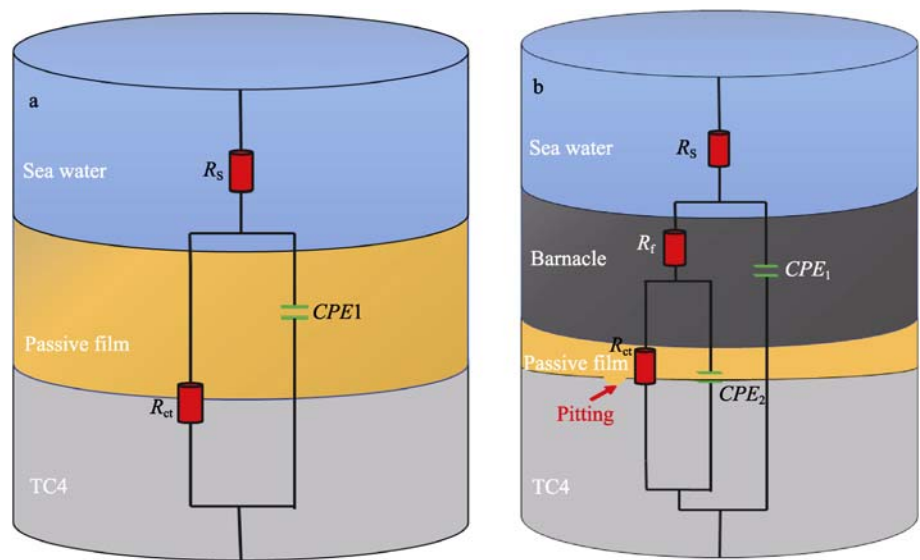


图 9 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的等效电路图  
Fig.9 Equivalent circuit of TC4 titanium alloy immersed in seawater for different time

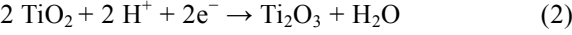
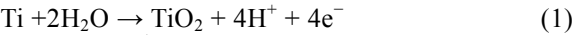
表 2 TC4 钛合金等效电路图拟合参数  
Tab.2 Fitting parameters of TC4 titanium alloy equivalent circuit diagram

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_1$		$R_f/(10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE_2$		$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
		$Y_0/(10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n_1$		$Y_0/(10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$n_2$	
0	69.69	—	—	—	4.66	0.84	1 132.00
5	141.96	2.14	0.92	2.43	2.15	0.78	1 002.33
10	59.42	1.98	0.93	22.60	2.25	0.79	3 052.10
20	25.47	1.45	0.98	64.30	3.00	0.70	1 589.90
30	122.83	2.06	0.75	43.90	3.22	0.81	1 616.40
45	205.68	2.00	0.69	10.80	3.65	0.85	1 046.83
60	87.95	0.61	0.92	2.06	4.83	0.81	998.40
75	170.23	2.05	0.73	1.82	4.01	0.82	513.90
90	258.57	1.85	0.74	1.90	3.78	0.81	575.00

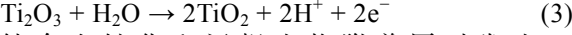
2.3 腐蚀产物及机理分析

图 10 是 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的 XRD 图。TC4 钛合金为钛铝合金, 在海水环境中, TC4 钛合金表面形成含有  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的钝化膜, 而  $\text{CaCO}_3$  主要来源于钙质外壳污损生物。 $\text{CaCO}_3$  衍射峰从第 10 d 出现, 到第 20 d 峰型尖锐, 此演变规律与污损生物演替规律相同。在 20~45 d,  $\text{CaCO}_3$  衍射峰呈增强-减弱-增强的波动变化, 这是因为钙质外壳污损生物局部附着, 而 XRD 分析区域与钙质外壳污损生物附着区域错落所致。

图 11 是 TC4 钛合金在海水中的腐蚀机理图。钛合金具有优良的耐蚀性是因为表面易形成钝化膜, 钛合金在海水中的钝化反应如下:



$\text{Ti}_2\text{O}_3$  稳定性较差, 会再次被氧化成  $\text{TiO}_2$ :



钛合金钝化和污损生物附着同时发生。

Venkatesan 等<sup>[44]</sup>研究表明海洋污损生物附着是长期且复杂的自然选择、生态演替过程。通常材料浸没在海水后, 几分钟内被多聚糖和糖蛋白等有机分子与无机化合物快速黏附, 形成基膜。浮游细菌利用范德华力等弱作用力在基膜上附着, 通过新陈代谢产生具有黏性的细胞外高聚物<sup>[45]</sup>, 使附着逐渐牢固, 最终形成生物膜。生物膜形成成为藤壶幼虫等大型污损生物附着提供了良好条件。生物膜形成和大型污损生物附着使试样表面形成“生物封闭滞留层”, 试样不再直接与海水接触。“生物封闭滞留层”是封闭或半封闭状态, 污损生物在试样表面所占面积越大, 对材料整体性保护越好<sup>[46]</sup>。但由于大型污损生物不均匀附着以及存在

耗氧和产氧生物, 易造成不同区域氧浓度差异, 形成氧浓差电池, 富氧区作为阴极接受电子发生还原反应 (式 (4)), 贫氧区作为阳极失去电子发生氧化反应 (式 (5)), 由表 1 可知 TC4 钛合金主要成分为 Ti 和 Al, 则阳极发生的主要反应如式 (6)~(7) 所示, 形成局部腐蚀 (式 (8)~(9)), 表现为如图 5 所示的溃疡坑或较为密集点蚀。

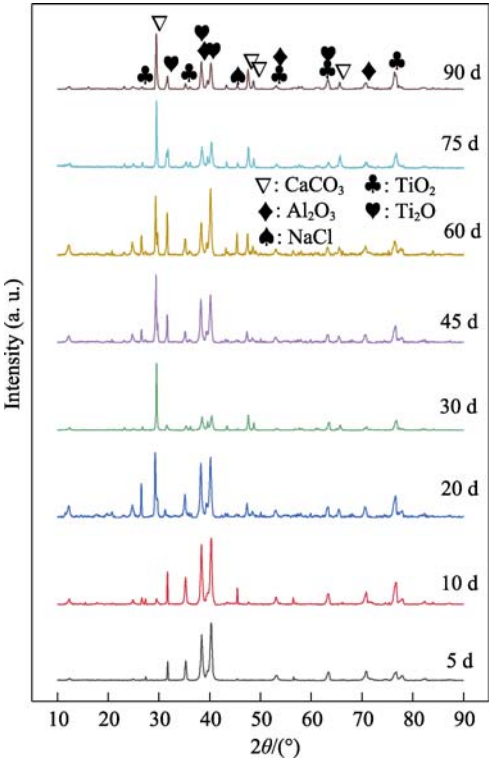


图 10 TC4 钛合金在海水中浸泡不同时间的 XRD 图  
Fig.10 XRD patterns of TC4 titanium alloy immersed in seawater for different time

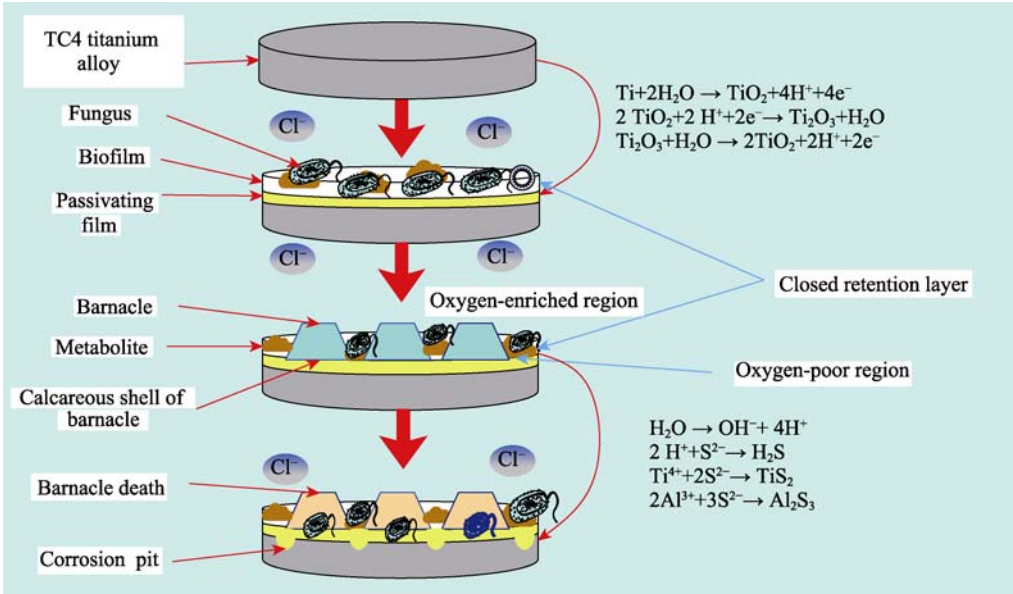
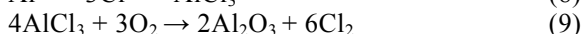


图 11 TC4 钛合金在海水中浸泡腐蚀机理图  
Fig.11 Corrosion mechanism diagram of TC4 titanium alloy immersed in seawater





Sangeetha 等<sup>[47]</sup>认为藤壶胶能够破坏钝化膜,为海水中的  $\text{Cl}^-$  等卤素腐蚀性离子提供通道,导致腐蚀不断发展。而 Eashwar 等<sup>[48]</sup>认为藤壶死亡是材料发生局部腐蚀的先决条件。图 1 中第 30 d 开始发现有藤壶死亡,结合图 5 的 3D 微观图局部腐蚀情况可知与 Eashwar 等的研究更相符。藤壶死亡后,藤壶有机体被好氧细菌分解产生酸性物质,降低了藤壶壳内溶液 pH,而酸性物质沿着藤壶壳基底中心向试样表面渗透,最后发生局部腐蚀。

### 3 结论

1) 钛合金在海水中的腐蚀规律受污损生物演替规律影响。不同生长阶段的藤壶对 TC4 钛合金的腐蚀机制有所不同,结构完整的活体藤壶钙质外壳和致密藤壶胶能够有效隔离外界腐蚀介质,死亡藤壶则因壳体结构不完整与有机体分解,促进腐蚀发生。

2) 污损生物群落更替影响钛合金表面溶解氧传输效率,从而影响钝化膜的形成与再生,同时造成钛合金表面介质性质不均匀化,促成局部腐蚀发生。

3) 藤壶等污损生物不均匀附着形成“封闭滞留层”,导致出现富氧区和贫氧区,构成氧浓差电池。富氧区作为阴极接受电子发生还原反应,贫氧区作为阳极失去电子发生氧化反应,促进局部腐蚀。TC4 钛合金在海水、钝化膜和污损生物附着协同作用下,腐蚀速度非线性波动变化。

#### 参考文献:

- [1] 王海杰, 王佳, 彭欣, 等. 钛合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(1): 75-80.  
WANG H J, WANG J, PENG X, et al. Corrosion Behavior of Three Titanium Alloys in 3.5%NaCl Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(1): 75-80.
- [2] 訾群. 钛合金研究新进展及应用现状[J]. 钛工业进展, 2008, 25(2): 23-27.  
ZI Q. New Development of Titanium Alloy and Its Application Actuality[J]. Titanium Industry Progress, 2008, 25(2): 23-27.
- [3] 张晓琼, 王涛. 轻型合金超高速冲击防护性能和失效机理研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(21): 24-35.  
ZHANG X Q, WANG T. Research Progress on Hyper Velocity Impact Protection and Failure Mechanism of Lightweight Alloy[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(21): 24-35.
- [4] GORYNIN I V. Titanium Alloys for Marine Application[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 263(2): 112-116.
- [5] WAKE H, TAKAHASHI H, TAKIMOTO T, et al. Development of an Electrochemical Antifouling System for Seawater Cooling Pipelines of Power Plants Using Titanium[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2006, 95(3): 468-473.
- [6] 王广夫. 舰船海水管路系统防腐防污技术进展[J]. 材料开发与应用, 2016, 31(4): 108-112.  
WANG G F. Development of Anti-Corrosion and Fouling of Seawater Pipe System of Marine Ship[J]. Development and Application of Materials, 2016, 31(4): 108-112.
- [7] LAQUE F L. Topics for Research in Marine Corrosion[J]. Materials Performance, 1982, 21: 13-18.
- [8] WAHL M. Marine Epibiosis. I. Fouling and Antifouling: Some Basic Aspects[J]. Marine Ecology Progress Series, 1989, 58: 175-189.
- [9] ALMEIDA VINAGRE P, SIMAS T, CRUZ E, et al. Marine Biofouling: A European Database for the Marine Renewable Energy Sector[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2020, 8(7): 495-522.
- [10] XU D K, ZHOU E Z, ZHAO Y, et al. Enhanced Resistance of 2205 Cu-Bearing Duplex Stainless Steel towards Microbiologically Influenced Corrosion by Marine Aerobic Pseudomonas Aeruginosa Biofilms[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(8): 1325-1336.
- [11] MACHUCA L L, BAILEY S I, GUBNER R, et al. Effect of Oxygen and Biofilms on Crevice Corrosion of UNS S31803 and UNS N08825 in Natural Seawater[J]. Corrosion Science, 2013, 67: 242-255.
- [12] MACHUCA L L, JEFFREY R, BAILEY S I, et al. Filtration-UV Irradiation as an Option for Mitigating the Risk of Microbiologically Influenced Corrosion of Subsea Construction Alloys in Seawater[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 89-99.
- [13] 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: 52-58.
- [14] 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]. Corrosion Science, 2016, 111: 811-821.
- [15] 李川, 罗茜, 张薇. 典型舰船用金属材料腐蚀与防护研究进展[J]. 装备环境工程, 2023, 20(8): 80-89.  
LI C, LUO X, ZHANG W. Research Progress on Corrosion and Protection of Typical Warship Metal Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(8): 80-89.
- [16] AL-MUHANNA K, HABIB K. Marine Bio-Fouling of Different Alloys Exposed to Continuous Flowing Fresh Seawater by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J].

- Journal of Saudi Chemical Society, 2016, 20(4): 391-396.
- [17] LI Z, WANG J, DONG Y Z, et al. Synergistic Effect of Chloride Ion and *Shewanella* Algae Accelerates the Corrosion of Ti-6Al-4V Alloy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 71: 177-185.
- [18] 钱鸿昌. 高盐环境典型钢铁材料嗜盐古菌微生物腐蚀行为机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
- QIAN H C. Study on Microbiologically Influenced Corrosion Behavior and Mechanism of Typical Steel and Iron Materials by Halophilic Archaea in High Salinity Environment[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [19] TORRES BAUTISTA B E, WIKIEL A J, DATSENKO I, et al. Influence of Extracellular Polymeric Substances (EPS) from *Pseudomonas NCIMB 2021* on the Corrosion Behaviour of 70Cu-30Ni Alloy in Seawater[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 737: 184-197.
- [20] DUAN J Z, WU S R, ZHANG X J, et al. Corrosion of Carbon Steel Influenced by Anaerobic Biofilm in Natural Seawater[J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(1): 22-28.
- [21] HAMZAH E, HUSSAIN M Z, IBRAHIM Z, et al. Influence of *Pseudomonas Aeruginosa* Bacteria on Corrosion Resistance of 304 Stainless Steel[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2013, 48(2): 116-120.
- [22] LI S L, QU Q, LI L, et al. *Bacillus Cereus* S-EPS as a Dual Bio-Functional Corrosion and Scale Inhibitor in Artificial Seawater[J]. Water Research, 2019, 166: 115094.
- [23] LIU T, GUO Z W, ZENG Z S, et al. Marine Bacteria Provide Lasting Anticorrosion Activity for Steel via Biofilm-Induced Mineralization[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(46): 40317-40327.
- [24] 马士德, 郭为民, 刘欣, 等. 工业纯钛(TA<sub>2</sub>)在南海三亚海洋环境试验站海水全浸的生物污损与腐蚀[J]. 海洋科学, 2018, 42(10): 23-30.
- MA S D, GUO W M, LIU X, et al. Biofouling and Corrosion Analyses of Industrial Pure Titanium (TA<sub>2</sub>) Immersed in Seawater at Sanya Marine Environmental Test Station in South China Sea[J]. Marine Sciences, 2018, 42(10): 23-30.
- [25] BLACKWOOD D J, LIM C S, TEO S L M, et al. Macrofouling Induced Localized Corrosion of Stainless Steel in Singapore Seawater[J]. Corrosion Science, 2017, 129: 152-160.
- [26] DE BRITO L V R, COUTINHO R, CAVALCANTI E H, et al. The Influence of Macrofouling on the Corrosion Behavior of API 5L X65 Carbon Steel[J]. Biofouling, 2007, 193-201.
- [27] BLACKWOOD D J, LIM C S, TEO S L M. Influence of Fouling on the Efficiency of Sacrificial Anodes in Providing Cathodic Protection in Southeast Asian Tropical Seawater[J]. Biofouling, 2010, 26, 779-785.
- [28] 闫丽艳, 丁瑶, 李文强, 等. 碳钢用双吗啉甲基脲基复配气相缓蚀剂及其缓蚀性能[J]. 包装工程, 2023, 44(17): 276-283.
- YAN L Y, DING Y, LI W Q, et al. Bis-morpholium-methyl-urea Compound Vapor Corrosion Inhibitor and Its Corrosion Inhibition Performance for Carbon Steel[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(17): 276-283.
- [29] NEVILLE A, HODGKIESS T. Localised Effects of Macrofouling Species on Electrochemical Corrosion of Corrosion Resistant Alloys[J]. British Corrosion Journal, 2000, 35(1): 54-59.
- [30] NEVILLE A, HODGKIESS T. Comparative Study of Stainless Steel and Related Alloy Corrosion in Natural Sea Water[J]. British Corrosion Journal, 1998, 33(2): 111-120.
- [31] DEXTER S. Biofouling and Biocorrosion[J]. Bulletin of Electrochemistry, 1996, 12: 1-7.
- [32] 严涛, 张慧, 李韵秋, 等. 污损性管栖多毛类生态特点及研究展望[J]. 生态学报, 2014, 34(21): 6049-6057.
- YAN T, ZHANG H, LI Y Q, et al. An Overview of Fouling Sedentary Polychaetes[J]. Acta Ecologica Sinica, 2014, 34(21): 6049-6057.
- [33] 李争显, 王浩楠, 赵文. 钛合金表面海生物污损及防护技术的研究现状和发展趋势[J]. 钛工业进展, 2015, 32(6): 1-7.
- LI Z X, WANG H N, ZHAO W. Current Research Situation and Development Trend of the Biofouling and Antifouling Technology on Titanium Alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2015, 32(6): 1-7.
- [34] RAMAN S, KUMAR R. Interfacial Morphology and Nanomechanics of Cement of the Barnacle, *Amphibalanus Reticulatus* on Metallic and Non-Metallic Substrata[J]. Biofouling, 2011, 27(6): 569-577.
- [35] LI C, WANG G, CHEN K Y, et al. Mechanical Analysis of a Scraping Method to Remove Attached Barnacles[J]. Journal of Marine Science and Engineering, 2020, 8(3): 150.
- [36] CRISP D J, BOURGET E. Growth in Barnacles[M]// Advances in Marine Biology. Amsterdam: Elsevier, 1985: 199-244.
- [37] 铁镛, 刘贵昌, 刘晓军, 等. 环境温度对东方小藤壶(*Chthamalus challenger*)生命表征的影响[J]. 海洋环境科学, 2010, 29(2): 191-195.
- TIE D, LIU G C, LIU X J, et al. Influence of Environmental Temperature on Vital Status of Barnacle: *Chthamalus Challenger*[J]. Marine Environmental Science, 2010, 29(2): 191-195.
- [38] SOUTHWARD A J. On the Behaviour of Barnacles III. Further Observations on the Influence of Temperature and Age on Cirral Activity[J]. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 1957, 36(2): 323-334.
- [39] 李友炽, 王贵, 吴敬权, 等. 海洋污损生物藤壶生长过程及附着强度研究[J]. 海洋科学, 2023, 47(8): 60-67.
- LI Y C, WANG G, WU J Q, et al. Study on the Growth Process and Attachment Strength of Marine-Fouling Barnacles[J]. Marine Sciences, 2023, 47(8): 60-67.

- 制备及其耐蚀性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(2): 381-388.
- SI W T, ZHANG J H, GAO R J. Preparation of Superamphiphobic Surface on AZ31B Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2024, 44(2): 381-388.
- [47] CHENG X Y, HE Y, FAN Y, et al. Strengthening the Mechanical Properties and Corrosion Resistance of NiW Coatings by PDA-Functionalized H-BN Nanosheets[J]. Diamond and Related Materials, 2024, 141: 110567.
- [48] ZIELIŃSKA K, STANKIEWICZ A, SZCZYGIEL I. Electroless Deposition of Ni-P-Nano-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings in the Presence of Various Types of Surfactants [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 377(1): 362-367.
- [49] GUO L S, YU B X, ZHOU P, et al. Fabrication of Low-Cost Ni-P Composite Coating on Mg Alloys with a Significant Improvement of Corrosion Resistance: Critical Role of Mitigating the Galvanic Contact between the Substrate and the Coating[J]. Corrosion Science, 2021, 183: 109329.
- [50] CAI M, FAN X Q, YAN H, et al. In Situ Assemble Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx MXene@MgAl-LDH Heterostructure towards Anticorrosion and Antiwear Application[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 130050.
- [51] 岳丽杰, 薛广成, 谢鲲, 等. TWIP 钢表面 Ni-P 化学镀层组织结构及性能研究[J]. 表面技术, 2024, 53(16): 89-102.
- YUE L J, XUE G C, XIE K, et al. Investigation on Microstructure and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Coating on TWIP Steel[J]. Surface Technology, 2024, 53(16): 89-102.
- [52] ZHANG X X, GU Q Y, YANG S C, et al. Corrosion Resistance of WC-Co-GO Cemented Carbides in NaCl Solution[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 119: 106544.
- [53] BELTOWSKA-LEHMAN E, INDYKA P, BIGOS A, et al. Ni-W/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites Obtained by Ultrasonic DC Electrodeposition[J]. Materials & Design, 2015, 80: 1-11.
- [54] KUNDU S, DAS S K, SAHOO P. Friction and Wear Behavior of Electroless Ni-P-W Coating Exposed to Elevated Temperature[J]. Surfaces and Interfaces, 2019, 14: 192-207.

(上接第 119 页)

- [40] WENDT D E, KOWALKE G L, KIM J, et al. Factors that Influence Elastomeric Coating Performance: The Effect of Coating Thickness on Basal Plate Morphology, Growth and Critical Removal Stress of the Barnacle *Balanus Amphitrite*[J]. Biofouling, 2006, 22(1): 1-9.
- [41] 马士德, 谢肖勃, 黄修明, 等. 藤壶附着对海水中金属腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(1): 74-78.
- MA S D, XIE X B, HUANG X M, et al. Effect of Barnacle Attachment on Heavy Metal Corrosion in Seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1995, 15(1): 74-78.
- [42] ZHENG X W, ZHUANG X, LEI Y H, et al. Corrosion Behavior of the Ti-6Al-4V Alloy in Sulfate-Reducing Bacteria Solution[J]. Coatings, 2019, 10(1): 24.
- [43] DENG P C, SHANGGUAN J Y, HU J Z, et al. Effect of Barnacles on the Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel[J]. Metals, 2023, 13(10): 1649-1658.
- [44] VENKATESAN R, SRIYUTHA MURTHY P. Macrofouling Control in Power Plants[M]//Springer Series on Biofilms. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008
- [45] LEWIS J A. Marine Biofouling and Its Prevention on Underwater Surfaces[J]. Materials Forum, 1998, 22: 41-61.
- [46] 马士德. 金属/海水界面两个主要过程的关系[J]. 海洋湖沼通报, 1979, 1(2): 85-89.
- MA S D. The Relationship of Two Main Process on Metal/Sal.water[J]. Transaction of Oceanology and Limnology, 1979, 1(2): 85-89.
- [47] SANGEETHA R, KUMAR R, DOBLE M, et al. Barnacle Cement: An Etchant for Stainless Steel 316LL[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 79(2): 524-530.
- [48] EASHWAR M, SUBRAMANIAN G, CHANDRASEKARAN P, et al. Mechanism for Barnacle-Induced Crevice Corrosion in Stainless Steel[J]. Corrosion, 1992, 48(7): 608-612.