

# 钝性纯Ti在人工海水中的电化学活化行为研究

严少坤<sup>1</sup> 郑大江<sup>1</sup> 韦江<sup>1</sup> 宋光铃<sup>1</sup> 周廉<sup>2</sup>

1 厦门大学材料学院 厦门大学海洋材料腐蚀防护研究中心 厦门 361005

2 南京工业大学先进金属材料研究院 南京 211800

**摘要** 通过恒电位极化、电化学阻抗 (EIS) 和动电位扫描曲线,跟踪监测了TA2纯Ti在人工海水溶液中的电化钝化与特定电位的活化过程,研究了不同海水成分对该过程的影响。结果表明,在1.6 V (SCE)附近出现电流峰,有一定的活化过程。结合SEM和析氧监测结果对电流峰进行了分析,显示1.4~1.6 V (SCE)电位范围内形成的膜层会出现明显缺陷,并且TA2表面没有气泡冒出。Mott-Schottky拟合结果显示,在出现电流峰的电位区间,钛表面膜的半导体性质发生了转变。

**关键词** 纯Ti 钝化膜 电化学测试 海水成分

**中图分类号** TG178

**文章编号** 1005-4537(2019)02-0123-07

## Electrochemical Activation of Passivated Pure Titanium in Artificial Seawater

YAN Shaokun<sup>1</sup>, ZHENG Dajiang<sup>1</sup>, WEI Jiang<sup>1</sup>, SONG Guangling<sup>1</sup>, ZHOU Lian<sup>2</sup>

*1 Center for Marine Materials Corrosion & Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China*

*2 Institute of Advanced Metallic Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China*

Correspondent: SONG Guangling, E-mail: guangling.song@hotmail.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (51671163)

Manuscript received 2018-04-17, in revised form 2018-05-10

**ABSTRACT** As one of the most corrosion resistant metallic material, Ti or its alloy may find a variety of applications in the marine industry. It is important to understand the passivation mechanism of Ti in seawater. In this paper, the activation process of a passivated pure titanium TA2 in artificial seawater was investigated by means of potentiostat polarization, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The influence of seawater composition on the activation behavior was also studied. The result showed that the activation occurred around 1.6 V (SCE). Scanning electron microscope (SEM) and oxygen evolution monitoring indicated that obvious defects emerged on the surface of TA2 but no bubble was detected by applied potentials in the range of 1.4~1.6 V (SCE). According to Mott-Schottky analysis of the passivated and activated TA2 surface, the activation might be attributed to a transition of the semiconducting performance of the surface film on TA2.

**KEY WORDS** pure titanium, passive film, electrochemical measurement, seawater composition

Ti及其合金不仅具有优异的耐蚀性,同时还具有很高的比强度,能够大大减轻产品的重量,降低能

耗<sup>[1-3]</sup>。近年来,钛合金在海洋中的应用日臻成熟。在海洋工程应用中,钛合金不仅能够实现工程上的轻量化,满足复杂环境下的服役条件,并且具有良好的抗冲蚀的能力,已大量应用于海洋装备紧固件、海上石油和天然气开采装置、海水淡化装置零部件,以及海水冷却发电装置和高压、高流速的海水管路系统等<sup>[4-7]</sup>。同时钛合金也是超大潜深潜艇和深海空

**资助项目** 国家自然科学基金 (51671163)

**收稿日期** 2018-04-17 **定稿日期** 2018-05-10

**作者简介** 严少坤,男,1992年生,硕士生

**通讯作者** 宋光铃, E-mail: guangling.song@hotmail.com, 研究方向为腐蚀与防护

**DOI** 10.11902/1005.4537.2018.050

间站耐压壳体的必选材料。由于深海探索仪器需要长时间浸泡在上千米深的海水下,要求其使用的材料具有更优异的性能。

随着Ti及其合金在海洋领域应用的不断扩大,海洋腐蚀与钝化的相关理论研究亟待进一步深化和系统化。热力学角度上,Ti很容易与氧反应生成氧化膜。Ti优异的钝化性质主要由这层氧化膜提供。人们已经对Ti的表面氧化膜做了大量研究,包括氧化膜的厚度、成分、半导体性质及微观形貌等方面<sup>[8-12]</sup>,以及这层氧化膜在不同电解质、电位下的阳极氧化性质<sup>[13]</sup>。阳极氧化能有效地促进氧化膜生长,并且由于成本低廉、操作简单,已经成为十分普遍的电化学处理手段<sup>[14]</sup>。施加的阳极氧化电位能够在氧化膜与溶液界面形成电场, $Ti^{4+}$ 和 $O^{2-}$ 在电场的作用下加速迁移形成Ti的氧化物,加速氧化膜生长<sup>[14]</sup>。Souza等<sup>[15]</sup>通过调制阳极电位成功制备了具有相当厚度的钛氧化膜。Wake等<sup>[6]</sup>则通过施加大约1.0 V (vs Ag/AgCl)的阳极电位来预防钛表面遭受海洋生物污损,并发现这种阳极化处理方法能大幅提高Ti的防污效果,认为可能是生成的非晶态 $TiO_2$ 膜和氧自由基共同作用的结果。事实上,这些阳极化表面处理手段都是通过改变Ti的表面膜成分、性质以及微观结构,从而达到提高耐腐蚀性能或防污性能的目的。

海洋环境是个十分复杂的腐蚀系统,将会给浸海材料带来巨大考验<sup>[6]</sup>。其中海水成分尤为复杂,Ti在海水中的钝化行为可能受海水离子成分的影响。而从离子含量来说,已被报道的对钛表面膜有破坏作用的F和Br等,相比于Cl在海水中的含量则显得微乎其微,但并不能忽略这些离子的影响。研究<sup>[17]</sup>表明,纯Ti在酸性F溶液中遭受腐蚀溶解的临界浓度为0.03 g/L,而海水中的F浓度约为0.003 g/L,与临界浓度只相差一个数量级,在特殊海洋环境下(如酸化、离子富集等)<sup>[18-21]</sup>,可能会达到Ti表面钝化膜的溶解临界条件,因此研究Ti及其合金在海洋环境中各种离子对钛金属表面钝化膜的电化学行为影响尤为重要。

目前,关于Ti在海洋介质中电化学行为的研究仍不充分。许多学者对比研究了钛合金和其它金属在海洋介质中的腐蚀速率差异,对钛表面钝化膜的研究相对较少。实际上,由于这层钝化膜具有相当强的保护作用,使Ti在许多环境中表现得十分稳定,从而使其腐蚀破坏的测量和评估变得较为困难<sup>[22,23]</sup>。虽然Ti在海洋介质中表现为钝性,在深海、缝隙和微生物局部环境等苛刻条件下,Ti的钝化行

为很有可能发生转变,甚至发生腐蚀,因此不能忽视Ti在实际海洋环境中的钝化行为转变。

本工作以常用的TA2纯Ti为研究对象,通过研究TA2纯Ti在海水中的电化学行为,监测其在阳极氧化条件下的钝化过程;对TA2纯Ti表面钝化膜进行分析,以期掌握海水离子成分对Ti钝化电化学行为的影响规律,进而为Ti及其合金在海洋领域的安全应用提供依据,也为海洋工程装备结构材料的研制和保护提供理论支撑。

## 1 实验方法

### 1.1 电极样品及电解液制备

将TA2纯Ti样品表面用砂纸逐级打磨至1500#,用钻孔机在试样一面钻取1~2 mm深的小孔。无水乙醇超声清洗样品表面,再用去离子水冲洗干净,吹风机吹干。将样品放入30% (质量分数)硝酸溶液中,60 °C下水浴加热1 h后取出,用去离子水冲洗,吹干表面。将铜线插入小孔作为导线,焊锡加强样品和导线间的结合度,并使用环氧胶密封样品,常温固化。暴露的工作面积为1.414 cm<sup>2</sup>,工作面再次打磨至1500#,然后用去离子水冲洗样品表面,吹风机冷风吹干备用。

实验中所用的人工海水溶液按照ASTM D1141-98标准进行配制。另外,以人工海水中Cl<sup>-</sup>总含量为标准,配制31.94 g/L等浓度的NaCl溶液作为对照组,在其中分别添加ASTM D1141-98标准记录的不同海水离子成分,并且所有的阳离子都以Na<sup>+</sup>替代,不考虑Na<sup>+</sup>对Ti的影响。用0.1 mol/L NaOH调节所有溶液的pH值为8.2,所用化学药品纯度均为分析纯。

### 1.2 电化学表征

1.2.1 动电位扫描 所有的电化学测试均采用三电极体系,采用Iviumstat.h电化学工作站进行测试。本文若未作特别说明,所施加的电位均为相对于饱和甘汞电极(SCE)电位,Pt电极作为辅助电极。对人工海水,31.94 g/L NaCl以及添加Br<sup>-</sup>,F<sup>-</sup>,Mg<sup>2+</sup>,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,Ca<sup>2+</sup>,Sr<sup>2+</sup>和H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>-</sup>等离子成分的NaCl溶液进行动电位极化曲线扫描测试。扫描电位范围为-1~3.5 V,扫描速率为0.1667 mV/s。

1.2.2 连续恒电位下的EIS监测 对TA2纯Ti在人工海水溶液中进行0.5 h的恒电位极化测试,随后在该电位下进行电化学阻抗谱(EIS)测量。EIS测试过程中,施加的正弦电位扰动振幅为5 mV,频率范围为10<sup>5</sup>~10<sup>2</sup> Hz。从某一恒电位开始重复7组上述计时安培(CA)和EIS实验,之后在更高的恒电

位下进行相同的7组CA和EIS重复实验,记录阻抗数据。每个恒定电位下累计测试时间约为5 h。

**1.2.3 表面形貌观察** 将TA2纯钛试样用金相砂纸打磨至3000#,然后用抛光液(270 mL SiO<sub>2</sub>悬浊液(60 nm 粒径)+30 mL 双氧水(30%,质量分数)+10滴HF(40%,质量分数))和3 μm 金刚石喷雾将样品表面抛光成镜面,最后用W0.25 金刚石抛光膏精细抛光。放入丙酮中超声清洗5 min,取出后用清水、乙醇清洗试样表面,吹风机冷风吹干。采用扫描电子显微镜(SEM, SU-70)对人工海水中恒电位极化2 h后的样品表面进行观察,设置加速电压为10 kV,真空度约10<sup>-3</sup> Pa。SiO<sub>2</sub>悬浊液和金刚石喷雾购买自沈阳科晶自动化设备有限公司。

**1.2.4 析氧监测** 为了观察TA2纯Ti在人工海水中的氧析出状况,采用DVM6型3D显微镜对不同恒电位极化过程中的样品表面进行实时观察并拍照,同时记录电流数据,总极化时间为2 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同海水成分对纯Ti电化学性能的影响

图1为TA2纯Ti在人工海水、NaCl和含有不同海水离子成分的NaCl溶液中的动电位极化曲线。总体来看,TA2纯Ti在不同溶液中的阳极钝化区电流密度约为1 μA·cm<sup>-2</sup>。并且,当电位达到大约1.0 V时,电流密度开始升高,此时金属表面不仅仅存在氧化膜的形成过程,还出现了较高电位导致的表面局部溶解,表明表面开始由钝化向活化状态发生转变。随电位升高,氧化膜溶解速率加快。1.6 V时的电流密度出现峰值后开始下降,说明在电流峰附近发生了表面状态转变,由峰电流处的活化状态转变为峰

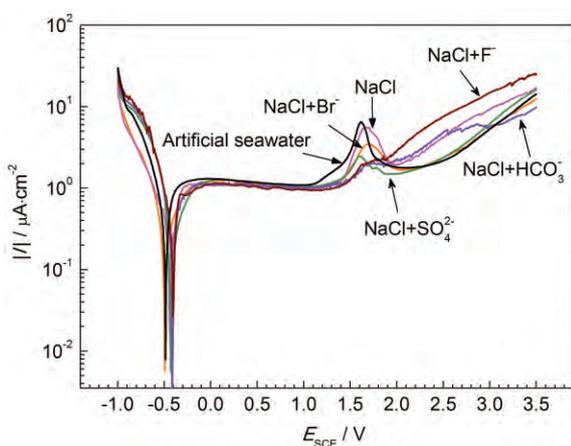
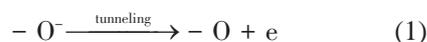


图1 TA2纯Ti在人工海水和含不同海水离子的NaCl溶液中的动电位扫描曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of TA2 in artificial seawater and various NaCl solutions with different seawater ions

后的二次钝化状态。Ti在中性和酸性环境中也会出现类似的阳极电流峰<sup>[24,25]</sup>。对于极化曲线中出现的电流峰,目前已有一些文献做了报道和解释。Rahim等<sup>[26]</sup>认为Ti在强碱性溶液中1.5 V<sub>NHE</sub>时出现明显的阳极峰,可能与氧化膜的破裂和部分氧析出有关。本研究将TA2纯Ti分别在1.4和1.6 V恒电位下极化2 h,虽未观察到有气泡从表面析出,但仍无法确定该电流峰与析氧无关,因为即使在氧化膜破裂的瞬间有析氧反应发生,此时形成的氧分子或氧原子也会因为Ti强烈的氧化作用立刻被消耗或溶解于水中。理论上,在高表面电场作用下,氧可通过隧穿效应形成,并且该反应过程为析氧反应的控制步骤,反应式如下<sup>[27]</sup>:



电流峰的形成很大程度上和表面膜的破裂和修复有关。由于形成了修复膜,析氧电位将会升高,使得O<sub>2</sub>析出的过程变得困难,所以当电位扫过电流峰区域时,未观察到有任何气泡从钛表面析出。可以推测,电流峰附近氧化膜修复可能与析氧存在某种竞争关系,伴随膜的破裂可能会发生析氧反应,随后又由于膜的修复,析氧反应受到抑制。当电位进一步升高越过电流峰后,氧化膜的成膜和修复作用将超过表面溶解而占据主导作用,电流进一步被抑制。

观察TA2纯Ti在人工海水中不同恒电位极化下的表面析氧状况,可见2.3 V极化1 h的纯Ti表面存在气泡,而极化2 h的表面气泡消失(图2a和b)。说明2.3 V接近临界析氧电位,气泡在表面生成后,未进一步生长而溶解在溶液中。由2.3和2.5 V极化表面的气泡数量和大小可以判断,此时的析氧反应较弱,而且几乎没有新的气泡生成。这可能是因为极化过程中,施加在Ti表面氧化膜的电压降较大,析氧反应的过电位较小。直到3.2 V恒电位极化时,气泡数量才大量增加,但仍会长时间停留在TA2表面,此时的析氧较强。图3中TA2在人工海水中恒电位极化2 h最后监测到的电流密度也显示,2.1~2.7 V范围内电位-电流密度呈线性关系,说明该电位区间析氧反应对反应电流密度的贡献不大(2.1和2.2 V恒电位极化过程中没有O<sub>2</sub>析出);而3.2 V恒电位极化电流密度上升较为明显,可以认为在3.2 V或更高的电位区内,析氧反应对电流密度有较大贡献,甚至成为影响电流密度的主导因素。

另外,图1显示,与空白对照组(NaCl)相比,微量的F(0.003 g/L NaF)在低电位下并没有对Ti表面钝性造成大的影响。而在较高的外加电位作用下,F可能会对Ti表面钝化膜起到一定的腐蚀溶解作

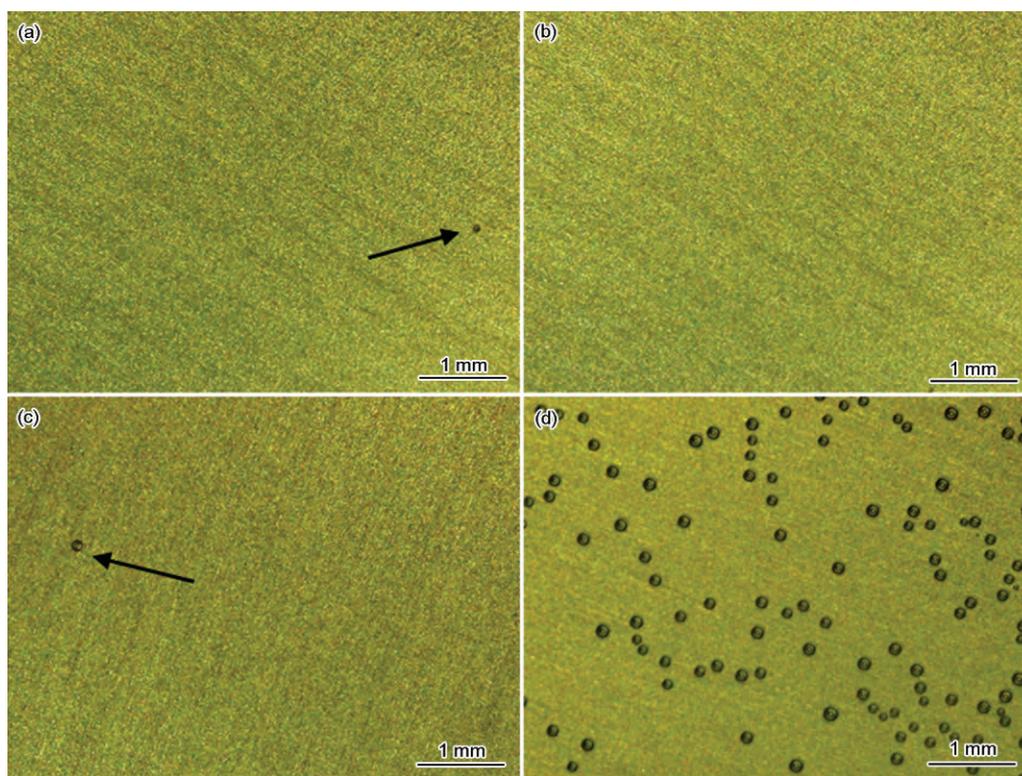


图2 TA2纯Ti在人工海水中不同恒电位下极化不同时间后的析氧照片

Fig.2 Oxygen evolution images of TA2 polarized at 2.3 V for 1 h (a) and at 2.3 V (b), 2.5 V (c) and 3.2 V (d) for 2 h in artificial seawater

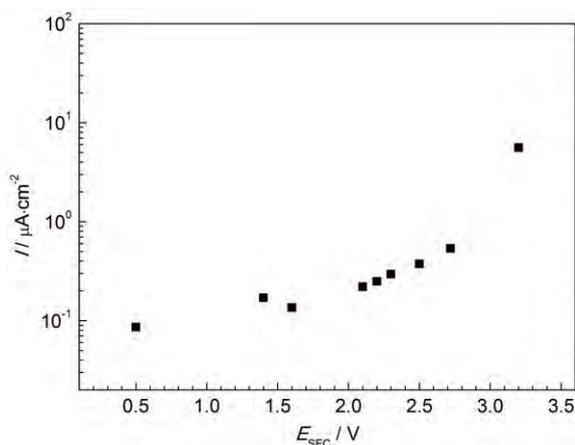


图3 TA2纯Ti在人工海水中不同恒电位下极化2 h后的监测电流密度

Fig.3 Last monitoring current density of TA2 polarized at different constant potentials for 2 h in artificial seawater

用,因此极化曲线在高电位表现出更大的电流密度。从表面气泡析出量和电流密度变化(图2和3)可见,在析氧较弱的电位区,氧化膜的溶解对电流密度的贡献占主要部分;而在3.2 V恒电位极化时,析氧反应则对电流密度有较大影响。其它海水离子成分对Ti的影响不明显。

## 2.2 成膜电位对纯Ti表面钝化膜电化学性能的影响

连续恒电位极化下的电化学阻抗监测结果,通

常能直观地表现阻抗随极化时间和极化电位的变化规律,从而真实地反映纯Ti表面氧化膜在人工海水中的钝化行为。图4为恒电位下极化5 h的部分试样的阻抗谱Nyquist图。通过等效电路(见图5中插图,其中, $R_s$ 为溶液电阻, $R_p$ 为溶液和金属界面的反应电阻, $Q$ 为恒相位角元件)对电化学阻抗结果进行拟合,不同电位下的 $R_p$ 值变化见图5。可以看出,在阴极极化条件下,Ti的表面膜表现出较小的 $R_p$ ,此时氧化膜生长不充分甚至被抑制。当电位进入阳极极化区时,对氧化膜生长的抑制作用开始转变为促进作用,并且这种促进作用十分显著,0.5 V恒电位极化电位下获得的 $R_p$ 与阴极极化条件下相比要大得多,阻抗值大幅上升至 $10^6$ 数量级,而相应的钝化电流密度很小。这种由不充分成膜表面向形成高阻值钝化膜表面的显著转变过程,与纯Ti本身有很强的钝化倾向有关。钝化区内,纯Ti表面的主要电化学反应过程是氧化膜的形成,即表面的成膜过程,只要施加微弱的阳极电位,钛表面就能生成阻值很高的钝化膜,并且在一定电位范围内随电位升高钝化膜会持续生长。超过1.0 V后极化电流密度有所上升,表面开始由钝化向活化状态发生转变。随电位升高,钛表面膜的导电性也逐渐增强。

1.4 V恒电位极化下的阻抗圆弧半径(图4)和

$R_p$ 相比0.5 V下的明显减小,而1.6 V时的 $R_p$ 又有所增加。这与图1中在人工海水条件下的极化曲线在1.6 V峰位置测得的较大电流密度有所不同,这可能是由于动电位极化曲线测试与连续恒电位极化下的

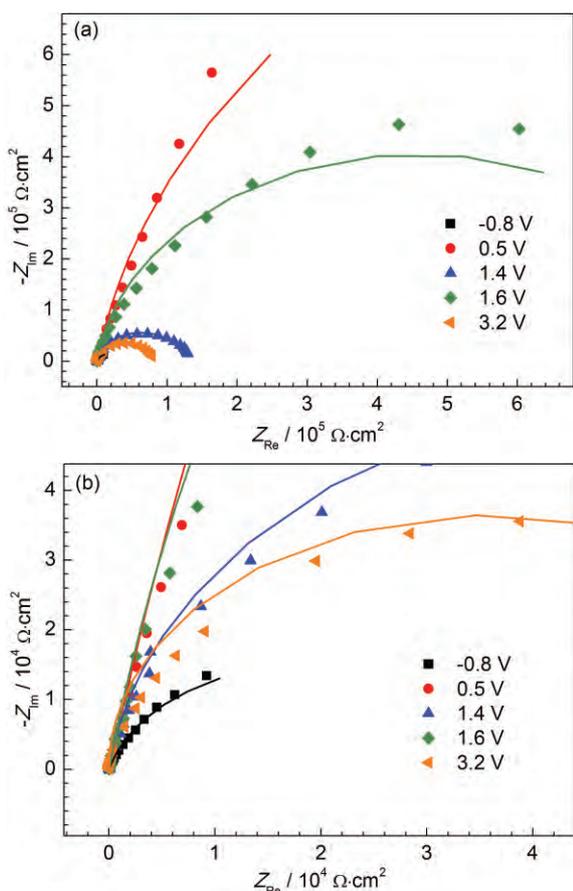


图4 TA2在人工海水溶液中不同极化电位极化5 h后的Nyquist图及放大图像

Fig.4 General Nyquist plots (a) and partial enlarged drawings (b) of TA2 polarized in artificial seawater at different polarization potentials for 5 h

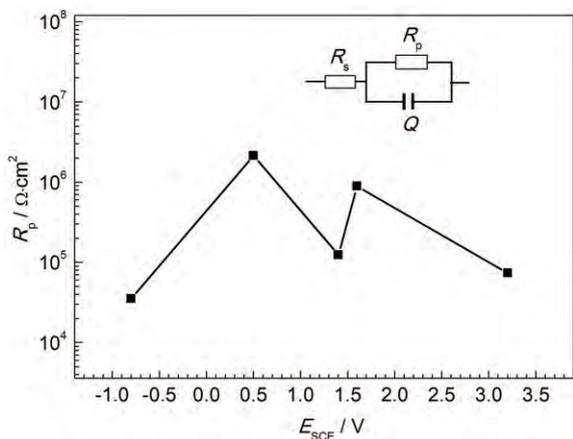


图5 TA2在人工海水中经过5 h极化后的等效电路图和电化学阻抗拟合值

Fig.5 Equivalent circuit and  $R_p$  values obtained by fitting EIS of TA2 after polarization in artificial seawater for 5 h

阻抗监测过程两者在同一电位下获得的氧化膜状态不同造成的:前者氧化膜溶解速率在1.4 V时还没达到最大值就已进入下个测试电位,因此测得的电流峰位置有所滞后(可能出现在1.6 V);后者则是在恒电位下通过相当长时间(5 h)的连续阻抗监测获得的结果,表面氧化膜可能更接近真实情况,因此溶解速率在1.4 V附近就可达到最大值。也就是说,通过阻抗监测拟合得到1.6 V的 $R_p$ 结果,对应的可能是极化曲线电流峰下降时的某一电位(>1.6 V);而1.4 V的 $R_p$ 结果对应的则可能是动电位扫描1.6 V附近峰位置的某一电位。1.6 V长时间阻抗监测的 $R_p$ 表明,在电流峰后纯Ti表面重新进入钝化状态,氧化膜的电化学性质发生了明显的改变。如果对TA2样品持续在某一恒电位下极化2 h时,所获得的氧化膜基本能代表稳态下的真实表面状况,较接近连续阻抗监测的结果。从表面形貌(图6)来看,试样表面破坏十分微小。将样品进行抛光的目的是为了能更清晰

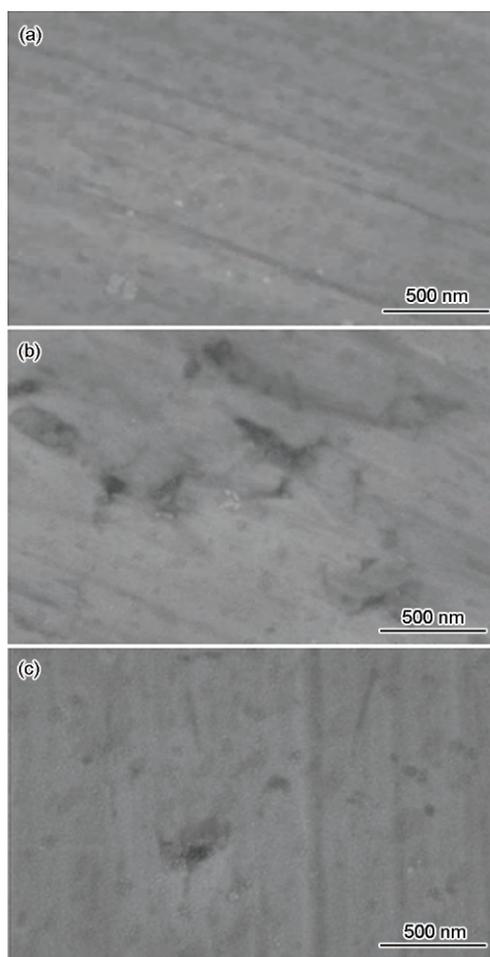


图6 TA2抛光样品在人工海水中不同恒电位下极化2 h的SEM像

Fig.6 SEM images of polished TA2 samples polarized at 0.5 V (a), 1.4 V (b) and 1.6 V (c) for 2 h in artificial seawater

地分辨表面形貌。在 0.5 V 恒电位下极化 2 h 后表面钝化膜几乎无缺陷, 1.4 V 恒电位下极化 2 h 表面膜则发生了较为明显的破坏, 1.6 V 恒电位极化表面的缺陷又变得不明显 ( $<0.5 \mu\text{m}$ )。对比缺陷尺寸和图 3 中 1.4 和 1.6 V 恒电位极化的电流大小, 可以认为动电位极化曲线测试确实存在电流峰滞后现象, 并且电流峰与氧化膜的破坏有关。1.4 V 恒电位极化 2 h 的表面具有更大的表面反应活性 (缺陷更明显), 对应电流峰位置。由于 1.6 V 恒电位下的成膜作用大于膜溶解作用, 因此表面缺陷减少, 对应峰后电流。

### 2.3 成膜电位对膜半导体性能的影响

金属表面钝化膜的钝化性质与其半导体特征息息相关, 因此可以通过钝化膜的半导体行为来推测、反映氧化膜性质。Mott-Schottky 模型可以用来描述载流子在半导体膜中的分布状况。在高频条件下, 表面状态和氧化膜的 Helmholtz 电容可以被忽略不计。因此通过对 EIS 结果进行等效电路拟合, 得到的  $Q$  值可以近似等价于空间电荷层电容  $C_{sc}$ , 在 0.1~1.4 V、1.8~3.2 V 电位区间  $C_{sc}^{-2}$  和极化电位  $E$  之间存在如下线性关系<sup>[28,29]</sup>:

$$C_{sc}^{-2} = 2 \left[ \frac{E - E_{FB} - kT/q}{\epsilon \epsilon_0 q N_D} \right] \quad (2)$$

式中,  $N_D$  是载流子密度;  $\epsilon$  是  $\text{TiO}_2$  的介电常数 (取值  $56^{[12]}$ );  $\epsilon_0$  是真空介电常数 ( $8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ );  $E_{FB}$  是半导体的平带电位;  $k$  是 Boltzmann 常数 ( $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ );  $q$  是单位电荷量 ( $q=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ );  $T$  是绝对温度 (298 K)。通过 Origin 软件分段线性拟合, 可得到拟合直线斜率及截距, 进而根据式 (2) 计算可得到载流子密度  $N_D$ 。结果显示, 在 0.1~1.6 V 极化电位范围内, 生成的表面氧化膜内载流子密度为  $3.006 \times 10^{20} \text{ 个/cm}^3$ , 而在 1.8~3.2 V 电位范围内生成的氧化膜内则为  $0.481 \times 10^{20} \text{ 个/cm}^3$ 。

拟合得到的  $C^{-2} \sim E$  直线斜率为正, 氧化膜表现为 n 型半导体性质 (见图 7)。计算得到的 TA2 纯钛在人工海水中形成半导体膜的  $N_D$  约为  $10^{19-20} \text{ cm}^{-3}$ , 这一结果与其它类似实验条件下得出的结果相近<sup>[30-32]</sup>。高电位成膜过程中存在析氧反应, 此时的界面电容不再单一地与成膜反应相关。在析氧电位下拟合电容结果会受到影响, 使得  $C^{-2} \sim E$  关系在 1.8~3.2 V 内的 M-S 拟合不能满足严格的线性关系, 因此高电位下的半导体氧化膜载流子计算并不十分准确。但由于在析氧反应较弱的低电位区域, 仍是成膜起主要作用, 因此仍能基本反映氧化膜的半导体性质。M-S 拟合直线结果在不同电位区存在差异, 这是由于电流峰前后半导体性质发生了转变。高电位下氧空位被消耗使得氧化膜变得更加致密,

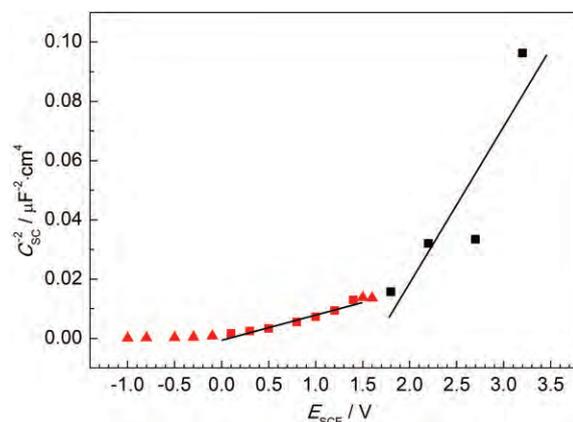


图 7 依据 Mott-Schottky 模型在 0.1~1.4 V 和 1.8~3.2 V 范围内对 EIS 线性拟合结果 (三角形数据点不参与拟合)

Fig.7 Linear fitting results of EIS based on Mott-Schottky model in the potential ranges of 0.1~1.4 V and 1.8~3.2 V (triangle data points were excluded)

同时电子导电性降低, 载流子密度减小, 因此 1.8 V 后形成的氧化膜可能比较低电位下形成的氧化膜耐腐蚀性更强。可以认为, 电流曲线上的电流峰是表面氧化膜性质发生转变的过渡区域。

值得注意的是,  $R_p$  在 1.4~1.6 V 区间内上升后, 在 3.2 V 高电位下又再次减小。这是由于 3.2 V 的阻抗测试结果受到析氧反应影响, 反映的是析氧反应动力学信息, 并不能反映真实的氧化膜状态。此时测得的电流密度则是界面析氧反应和氧化膜溶解所产生电流密度的总和, 并不是单独的某个过程在起作用, 因此电位越高的析氧反应对 M-S 拟合的影响越大。

### 3 结论

(1) 动电位极化曲线在 1.4~1.6 V 附近出现的活化电流峰可能与钝化膜局部破坏有关, 并可能伴随微量的析氧反应发生。

(2) 在析氧反应较弱的电位区域, 主要是氧化膜的溶解对电流密度起主要贡献; 而在析氧反应较为明显的电位区域, 则是析氧反应和氧化膜溶解对电流密度共同起作用。

(3) TA2 纯钛在人工海水溶液中阴极极化下, 氧化膜生长缓慢, 阳极钝化区内 TA2 的初始钝化趋势较强。在 1.0 V 以后, 氧化膜开始出现局部溶解并逐渐增强。

(4) 施加的电位超过电流峰电位区域后, 氧化膜的半导体性质发生了转变, 电子导电性减弱, 生成耐腐蚀性能更强的半导体膜。析氧反应会对  $R_p$  和 M-S 拟合结果造成影响。

### 致谢

感谢南京工业大学常辉教授课题组提供的

样品。

### 参考文献

- [1] Cui C X, Hu B M, Zhao L C, et al. Titanium alloy production technology, market prospects and industry development [J]. Mater. Des., 2011, 32: 1684
- [2] Williams J C, Starke E A Jr. Progress in structural materials for aerospace systems [J]. Acta Mater., 2003, 51: 5775
- [3] Flemming H C. Biofouling in water systems-cases, causes and countermeasures [J]. Appl. Microbiol. Biotechnol., 2002, 59: 629
- [4] Gorynin I V. Titanium alloys for marine application [J]. Mater. Sci. Eng., 1999, A263: 112
- [5] Been J, Faller K. Using Ti-5111 for marine fastener applications [J]. JOM, 1999, 51(6): 21
- [6] Wake H, Takahashi H, Takimoto T, et al. Development of an electrochemical antifouling system for seawater cooling pipelines of power plants using titanium [J]. Biotechnol. Bioeng., 2006, 95: 468
- [7] Wang G F. Development of anti-corrosion and fouling of seawater pipe system of marine ship [J]. Dev. Appl. Mater., 2016, 31(4): 108 (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)
- [8] Delplancke J L, Garnier A, Massiani Y, et al. Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation [J]. Electrochim. Acta, 1994, 39: 1281
- [9] Sun L D, Zhang S, Sun X W, et al. Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays [J]. J. Electroanal. Chem., 2009, 637: 6
- [10] Carley A F, Chalker P R, Riviere J C, et al. The identification and characterisation of mixed oxidation states at oxidised titanium surfaces by analysis of X-ray photoelectron spectra [J]. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1987, 83: 351
- [11] Fushimi K, Okawa T, Azumi K, et al. Heterogeneous growth of anodic oxide film on a polycrystalline titanium electrode observed with a scanning electrochemical microscope [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 524
- [12] Schmidt A M, Azambuja D S, Martini E M A. Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 2901
- [13] Aladjem A. Anodic oxidation of titanium and its alloys [J]. J. Mater. Sci., 1973, 8: 688
- [14] Tanaka S, Fukushima Y, Nakamura I, et al. Preparation and characterization of microporous layers on titanium by anodization in sulfuric acid with and without hydrogen charging [J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5: 3340
- [15] Souza M E P, Ballester M, Freire C M A. EIS characterisation of Ti anodic oxide porous films formed using modulated potential [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201: 7775
- [16] Zheng J Y. Influence of marine biofouling on corrosion behaviour [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2010, 30: 171 (郑纪勇. 海洋生物污损与材料腐蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30: 171)
- [17] Nakagawa M, Matsuya S, Shiraiishi T, et al. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use [J]. J. Dent. Res., 1999, 78: 1568
- [18] Zhan Y Y, Hu W B, Zhang W J, et al. The impact of CO<sub>2</sub>-driven ocean acidification on early development and calcification in the sea urchin *Strongylocentrotus intermedius* [J]. Mar. Pollut. Bull., 2016, 112: 291
- [19] Spalding C, Finnegan S, Fischer W W. Energetic costs of calcification under ocean acidification [J]. Global Biogeochem. Cycle., 2017, 31: 866
- [20] Liao J S, Fukui H, Urakami T, et al. Effect of biofilm on ennoblement and localized corrosion of stainless steel in fresh dam-water [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 1393
- [21] Ouyang W Z, Xu C C. Studies on localized corrosion and desalination treatment of simulated cast iron artifacts [J]. Stud. Conserv., 2005, 50: 101
- [22] Mansfeld F, Liu G, Xiao H, et al. The corrosion behavior of copper alloys, stainless steels and titanium in seawater [J]. Corros. Sci., 1994, 36: 2063
- [23] Aragon E, Woillez J, Perice C, et al. Corrosion resistant material selection for the manufacturing of marine diesel exhausts scrubbers [J]. Mater. Des., 2009, 30: 1548
- [24] Cai Z, Nakajima H, Woldu M, et al. In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods [J]. Biomaterials, 1999, 20: 183
- [25] Basame S B, White H S. Pitting corrosion of titanium. The relationship between pitting potential and competitive anion adsorption at the oxide film / electrolyte interface [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147: 1376
- [26] Rahim M A A, Khalil W. An approach to the effect of hydrogen loading on the anodic behaviour of Ti in NaOH solutions [J]. Materialwiss. Werkstofftech., 1999, 30: 487
- [27] Boddy P J. Oxygen evolution on semiconducting TiO<sub>2</sub> [J]. J. Electrochem. Soc., 1968, 115: 199
- [28] Da Fonseca C, Boudin S, da Cunha Belo M. Characterisation of titanium passivation films by *in situ* AC impedance measurements and XPS analysis [J]. J. Electroanal. Chem., 1994, 379: 173
- [29] Lin Y H, Du R G, Hu R G, et al. A correlation study of corrosion resistance and semiconductor properties for the electrochemically modified passive film of stainless steel [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2005, 21: 740 (林玉华, 杜荣归, 胡融刚等. 不锈钢钝化膜耐蚀性与半导体特性的关联研究 [J]. 物理化学学报, 2005, 21: 740)
- [30] Gnedenkov S V, Gordienko P S, Sinebrukhov S L, et al. Anticorrosion, antiscale coatings obtained on the surface of titanium alloys by microarc oxidation method and used in seawater [J]. Corrosion, 2000, 56: 24
- [31] Xu J, Liu L L, Lu X L, et al. Effect of carbon doping on electrochemical behaviour of nanocrystalline Ti<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> film in NaCl solution [J]. Electrochem. Commun., 2011, 13: 102
- [32] Jiang Z L, Dai X, Middleton H. Effect of silicon on corrosion resistance of Ti-Si alloys [J]. Mater. Sci. Eng., 2011, B176: 79