

微弧氧化处理对钛-钢电偶腐蚀行为的影响

胡裕龙¹, 卜世超¹, 王智峤²

(1.海军工程大学 基础部, 武汉 430033; 2.海军研究院 特种勤务研究所, 北京 100073)

摘要: **目的** 采用微弧氧化(MAO)在TA2表面形成陶瓷绝缘层,以显著减弱或消除TA2与10CrNiCu钢连接构件的电偶电池作用。**方法** 采用不同氧化时间获得了2种MAO膜厚度的试样,通过电偶对试样的挂片实验及模拟电偶对的电化学实验,研究了微弧氧化处理对10CrNiCu/TA2电偶对在3.5%NaCl溶液中腐蚀行为的影响,研究了模拟电绝缘电偶对的电化学实验方法。**结果** 在TA2与10CrNiCu之间形成的MAO膜可显著降低它们之间的电偶电池作用,MAO膜厚度的增加可以提高电绝缘的效果,当MAO膜厚度约为25 μm时,电偶对挂片试样中10CrNiCu的腐蚀速度仅比自腐蚀时大约7%。当整体微弧氧化的TA2与10CrNiCu短路连接时,随着浸泡时间的延长,其电偶电流反而会大于10CrNiCu/TA2电偶对。在10CrNiCu/TA2电偶对中串联MAO样品以模拟电绝缘层时,MAO膜的质量对电绝缘效果有明显的影响,质量良好的MAO膜可显著抑制电偶腐蚀。**结论** MAO膜的电绝缘效果良好,当MAO膜厚度大于25 μm时,可基本消除TA2与10CrNiCu之间的电偶电池作用。由于湿态MAO样品与电阻有明显的差异,串联湿态MAO样品的电偶对与实际的10CrNiCu/TA2接头也有明显差异,在电偶对中串联绝缘材料不能准确模拟电绝缘异金属连接接头。

关键词: 电偶腐蚀; 钢; 钛; 微弧氧化; 电绝缘

中图分类号: TG174.44; TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)07-0122-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.07.013

Effect of Micro-arc Oxidation Treatment on Behavior of Galvanic Corrosion between Titanium and Steel

HU Yu-long¹, BU Shi-chao¹, WANG Zhi-qiao²

(1.Department of Foundation, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China;

2.Institute of Special Services, Naval Research Academy, Beijing 100073, China)

ABSTRACT: The work aims to reduce significantly or eliminate the action of galvanic cell in the joint between TA2 and 10CrNiCu steel by depositing the ceramic coating with insulation property on the TA2 surface through micro-arc oxidation (MAO) treatment. Two kinds of MAO coating samples with different thickness were obtained by using different anodizing time. The effect of MAO treatment on corrosion behavior of 10CrNiCu/TA2 galvanic couple in 3.5%NaCl solution was investigated through coupon tests of the galvanic couple samples and electrochemical tests of simulated galvanic couple. The electrochemical test method of simulated galvanic couple with electric insulation properties was also studied. The MAO coating on TA2 surface between TA2 and 10CrNiCu could reduce significantly the action of galvanic cell, and the action of electric insulation increased as the MAO coating thickness improved. When the MAO coating thickness was about 25 μm, the corrosion rate of 10CrNiCu in

收稿日期: 2018-10-12; 修订日期: 2019-03-11

Received: 2018-10-12; Revised: 2019-03-11

作者简介: 胡裕龙(1973—),男,博士,副教授,主要研究方向为金属腐蚀与防护。邮箱: huy10702@hotmail.com

Biography: HU Yu-long (1973—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection of metal. E-mail: huy10702@hotmail.com

the galvanic couple sample was only 7% higher than the free corrosion rate. When TA2 treated by entire MAO was connected with 10CrNiCu by short-circuit, the galvanic current of as-obtained couple might be higher than that of 10CrNiCu/TA2 couple with the increase of immersion time. When the MAO sample was added into 10CrNiCu/TA2 couple by series connection to simulate the electric insulation coating, the quality of MAO coating might influence the action of insulation obviously. MAO coating with high quality could inhibit galvanic corrosion significantly. The MAO coating has good electric insulation, and the action of galvanic cell between TA2 and 10CrNiCu can be eliminated completely when the thickness of MAO coating is larger than 25 μm . Wet MAO is obviously different from electric resistance, so the 10CrNiCu/TA2 galvanic couple by series connection with wet MAO is also different from the actual 10CrNiCu-TA2 joint treated by electric insulation and the actual electric insulation joint between different metals cannot be simulated accurately by adding insulation material into galvanic couple by series connection.

KEY WORDS: galvanic corrosion; steel; titanium; micro-arc oxidation; electric insulation

海洋环境中, 电偶腐蚀是异金属连接部件的主要腐蚀问题。钛及钛合金耐腐蚀性能优异, 具有比强度高、耐疲劳、透声性和生物相容性优异、非磁性、热膨胀系数小等特性, 被广泛运用于航空航天、原子能工业等高端领域, 也逐渐应用于船舶工业, 尤其是舰船^[1-2]。随着钛合金在舰船海水系统等易腐蚀部件的不断应用, 虽然解决了易腐蚀件自身的腐蚀问题, 但也带来了新的腐蚀问题。舰船的船体等主结构为钢, 钛合金的应用易引起与之连接的钢等负电位金属的严重电偶腐蚀, 因此必须对钛与钢的电偶腐蚀进行有效的防护。

微弧氧化 (MAO) 作为一种新型的表面处理技术, 可在铝、钛等有色金属表面形成具有绝缘性良好, 耐蚀、耐磨的微弧氧化膜^[3-14]。微弧氧化处理为钛-钢电偶腐蚀的防护提供了一个方向, 即对钛的异金属接触面进行微弧氧化, 使钢-钛间产生一定的电阻, 则可能显著缓解钢-钛电偶腐蚀^[15-17]。

本文对 TA2 采用微弧氧化处理, 与 10CrNiCu 钢连接组成电偶对, 通过在 3.5%NaCl 溶液中的挂片实验、电化学实验以及实验后的表面分析, 研究微弧氧化处理对 TA2-10CrNiCu 电偶腐蚀行为的影响。另外, 目前研究电绝缘处理对电偶腐蚀影响的电化学实验方法主要是采用电偶对中串联电阻的方法^[18]。由于电阻与绝缘材料 (尤其是湿态绝缘材料) 存在明显差异, 本文同时研究了串联绝缘材料模拟电绝缘电偶对的电化学实验方法。

1 实验材料及方法

1.1 微弧氧化试样的制备

实验使用的是南京宝泰有限公司生产的 TA2 板, 加工成 20 mm×20 mm×5 mm 的方形试样, 表面最后用 800# 金相砂纸磨平。微弧氧化使用的电源为 50 Hz 脉冲电源, 氧化时正电压 500 V, 负电压 -40 V, 氧化处理的电解液由 9.25 g/L 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液和 1.375 g/L 的 KOH 溶液组成。采用不同氧化时间

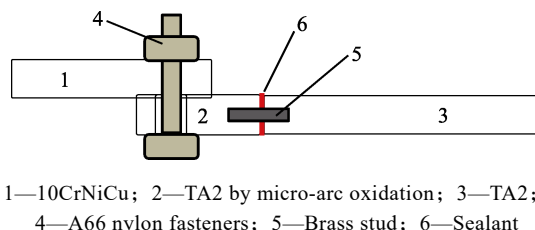
(10 min 和 3 min), 制得两种不同厚度氧化膜的试样, 分别标记为 MAO-1 和 MAO-2。采用 Keyence VHX-5000 型 3D 数码显微镜、X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪、Quanta-200 型扫描电子显微镜观察微弧氧化膜的表面、截面形貌, 分析膜的成分和相组成。

1.2 微弧氧化 TA2 与 10CrNiCu 钢的电偶腐蚀实验

1.2.1 挂片实验

将 10CrNiCu 钢切割成 40 mm×30 mm×5 mm 尺寸, 再依次用 240#、400#、600#、800# 金相砂纸磨平各个面, 测量试片的尺寸, 然后依次用丙酮、无水乙醇清洗, 吹风机吹干, 置于干燥皿中。干燥 48 h 后, 用精度为 0.0001 g 的分析天平称量。将 TA2 板材切割成 80 mm×30 mm×7 mm 尺寸, 在磨床上磨平各个表面, 先用洗洁精清洗试样, 再依次用丙酮、无水乙醇清洗, 吹风机吹干, 置于干燥皿中待用。

微弧氧化 TA2 连接的电偶腐蚀挂片试样装配图如图 1 所示, 将微弧氧化的 TA2 (2) 与 TA2 (3) 用铜螺柱 (5) 连接, 并在连接处涂以密封胶 (6), 以防铜螺柱与实验介质接触, 影响钢的腐蚀。将微弧氧化 TA2 与 10CrNiCu 钢 (1) 试样用 M6 的 A66 尼龙螺栓 (4) 连接。TA2 (3) 与 10CrNiCu 的面积比约为 2.2:1。分别采用 MAO-1 和 MAO-2 制备挂片试样, 试样中 MAO 膜的暴露面积为 6.69 cm^2 。



1—10CrNiCu; 2—TA2 by micro-arc oxidation; 3—TA2; 4—A66 nylon fasteners; 5—Brass stud; 6—Sealant

图 1 用 MAO 试样连接的电偶对试样示意图
Fig.1 Schematic diagram of galvanic couple sample connected with MAO

挂片实验的溶液为 3.5%NaCl 溶液, 同时进行单独 10CrNiCu 钢的挂片实验。实验后, 将电偶对试样拆开, 用毛刷刷洗 10CrNiCu 钢表面, 再用 80 °C 柠檬酸铵溶液(每升溶液含 200 g 柠檬酸铵)清洗锈层, 然后依次用自来水、蒸馏水、无水乙醇清洗, 干燥后置于干燥皿中放置 48 h, 之后称量、分析。

1.2.2 电化学实验

进行如下电偶对的电偶腐蚀实验:

a) 10CrNiCu/MAO 电偶对的电偶腐蚀实验。实验装置示意图如图 2a 所示, MAO 试样的面积为 6.4 cm^2 , 10CrNiCu 试样面积为 4 cm^2 。作为对比, 同时进行 10CrNiCu/TA2 电偶对的电偶腐蚀实验。

b) 为模拟实际构件的电偶腐蚀, 电偶腐蚀实验时, 在 10CrNiCu/TA2 电偶对的外电路串联 MAO 样

品或电阻, 实验装置如图 2b 所示。串联 MAO 样品时, 为了便于连接, 图 2b 中部件 1 的 MAO 试片两侧沿厚度方向用铜片夹持。串联湿态 MAO 样品时, 将铜片夹持的 MAO 样品浸泡在 3.5%NaCl 溶液中。进行串联电阻实验时, 将部件 1 换成电阻。实验时, 10CrNiCu 和 TA2 试样面积均为 4 cm^2 , 部件 1 中的 MAO 片的尺寸为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。

用环氧树脂涂封试样的非试验面, TA2 和 10CrNiCu 的试验面磨平至 800#金相砂纸, 实验前用丙酮和无水乙醇清洗试样工作面。实验溶液为 3.5%NaCl 溶液, 实验温度为 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。使用 CST500 电偶腐蚀测量仪定期测量电偶对中两种金属的电位和电偶电流, 定期测定电偶对的电化学阻抗谱(EIS)。电化学阻抗谱测试使用 CS350 电化学工作站, 测量时的电位偏振为 10 mV, 频率为 $10^5 \sim 10^{-2}\text{ Hz}$ 。电化学测试时, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 辅助电极为铂片($20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的薄片)。

2 实验结果及分析

2.1 MAO 膜的表征分析

MAO-1 和 MAO-2 膜的表面、截面扫描电镜(SEM)形貌及 Si、Ti 元素面分析如图 3 所示。多孔的 MAO 膜厚薄不均匀, 内层比外层致密, 在基体表面有一厚度不到 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的薄阻挡层。MAO-1 的平均膜厚约为 $25\text{ }\mu\text{m}$, 孔隙较大, 厚度较为均匀; MAO-2 的孔隙较小, 平均膜厚约为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 薄的部位仅约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 厚。MAO-1 和 MAO-2 膜的 XRD 谱如图 4 所示。 $2\theta=27.44^\circ$ 和 25.303° 分别为金红石相和锐钛矿相 TiO_2 的特征

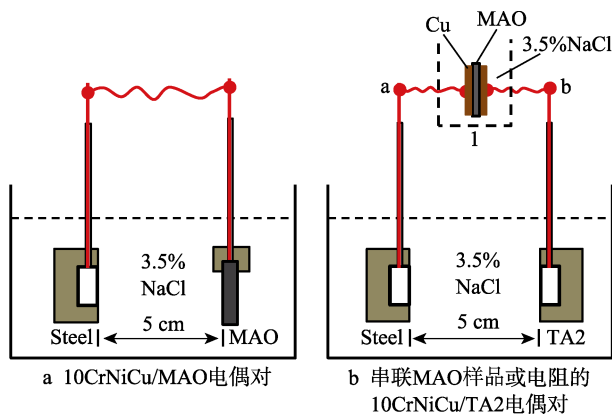


图 2 电偶对的腐蚀实验示意图

Fig.2 Schematic diagram of corrosion test of galvanic couple:
a) 10CrNiCu/MAO galvanic couple; b) 10CrNiCu/TA2 galvanic couple in series with MAO sample or resistance

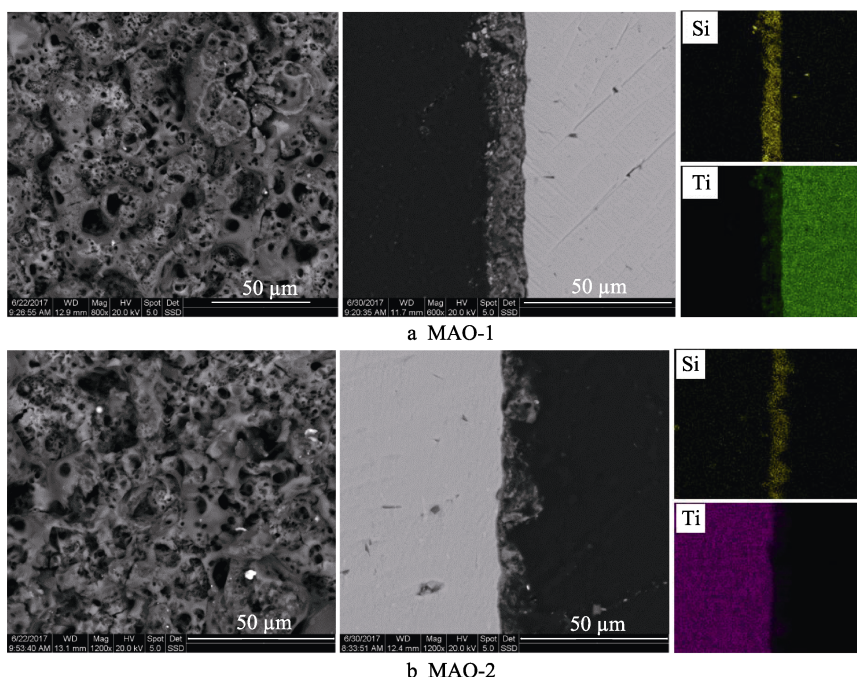


图 3 MAO 膜的表面、截面 SEM 形貌及 Si、Ti 元素面分析

Fig.3 SEM images of surface and cross-section of MAO coatings and Si, Ti element distribution

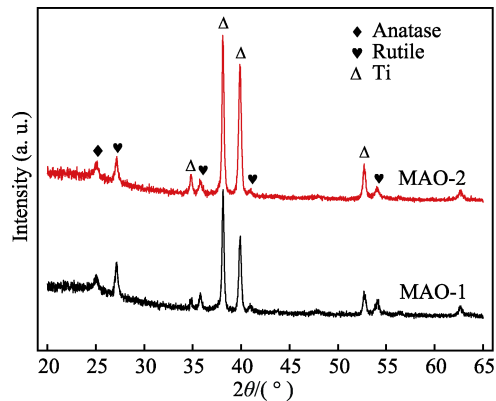


图 4 MAO 膜的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of MAO coatings

峰，在 XRD 谱中未发现有关 Si 的特征峰。由图 3 的面分析结果可知，MAO 膜含有大量的 Si，由于微弧氧化处理的电解液为 Na_2SiO_3 溶液，MAO 膜中的 Si 应主要为非晶态 SiO_2 ^[5,13]。以上表明，MAO 膜主要由金红石相 TiO_2 、锐钛矿相 TiO_2 和非晶态 SiO_2 组成。在 $2\theta \approx 30^\circ$ 处，MAO-1 谱上有一微小的峰，说明多孔 MAO 膜中可能存在硅酸钛^[19-20]。

2.2 挂片实验结果及分析

将 10CrNiCu/MAO/TA2 电偶对挂片试样和 10CrNiCu 钢试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡，测得的腐蚀速率如表 1 所示。其中电偶对挂片实验时间为 3089.5 h，单独 10CrNiCu 钢试样的实验时间为 3203.5 h。将实验后的电偶对试样拆开，采用柠檬酸铵溶液清洗 10CrNiCu 试样。10CrNiCu/MAO/TA2 电偶对试样及其中 10CrNiCu

的形貌如图 5 所示，10CrNiCu 的表面局部 3D 形貌分析如图 6 所示。

由表 1 可知，在 10CrNiCu/MAO-1/TA2 电偶对中，3 组平行试样中 10CrNiCu 的腐蚀速率差别小，电偶对中 10CrNiCu 的腐蚀速率仅比 10CrNiCu 自腐蚀速率大 7%，这表明 10CrNiCu/MAO-1/TA2 电偶对中仅存在微弱电偶电池作用。在 10CrNiCu/MAO-2/TA2 电偶对中，3 组平行试样中 10CrNiCu 的腐蚀速率差别较大，且电偶对中 10CrNiCu 的腐蚀速率显著大于 10CrNiCu 的自腐蚀速率，这表明 10CrNiCu/MAO-2/TA2 电偶对中存在明显的电偶电池作用，平行试样间的腐蚀差异可能与 MAO-2 表面的氧化膜质量有关，也可能与 10CrNiCu 钢与 MAO-2 的接触面处发生了缝隙

表 1 挂片实验中 10CrNiCu 钢的腐蚀速率
Tab.1 Corrosion rates of 10CrNiCu steel in coupon tests

Sample	Weight loss/g	Area/ cm ²	Average corrosion rate/(mm·a ⁻¹)	
			Individual	Mean
10CrNiCu	0.5993	30.1575	0.069 14	0.070 15
	0.5986	29.8754	0.069 71	
	0.6008	31.1526	0.067 10	
Galvanic couple 10CrNiCu/ MAO-1/TA2	0.5476	29.0140	0.074 42	0.075 05
	0.5483	28.7939	0.075 14	
	0.5480	28.6268	0.075 58	
Galvanic couple 10CrNiCu/ MAO-2/TA2	0.8931	27.3625	0.129 43	0.103 00
	0.6422	29.4255	0.085 94	
	0.7264	30.4614	0.093 61	

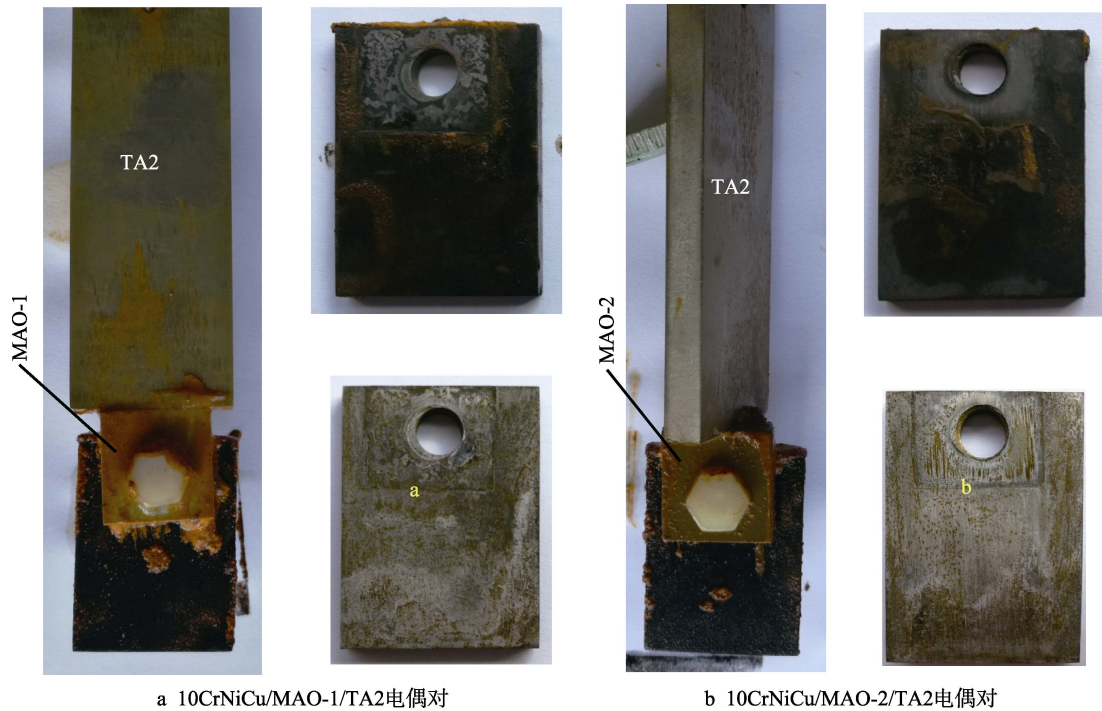


图 5 电偶对挂片试样实验后的形貌

Fig.5 Morphology of (a) 10CrNiCu/MAO-1/TA2 and (b) 10CrNiCu/MAO-2/TA2 galvanic couples after coupon test

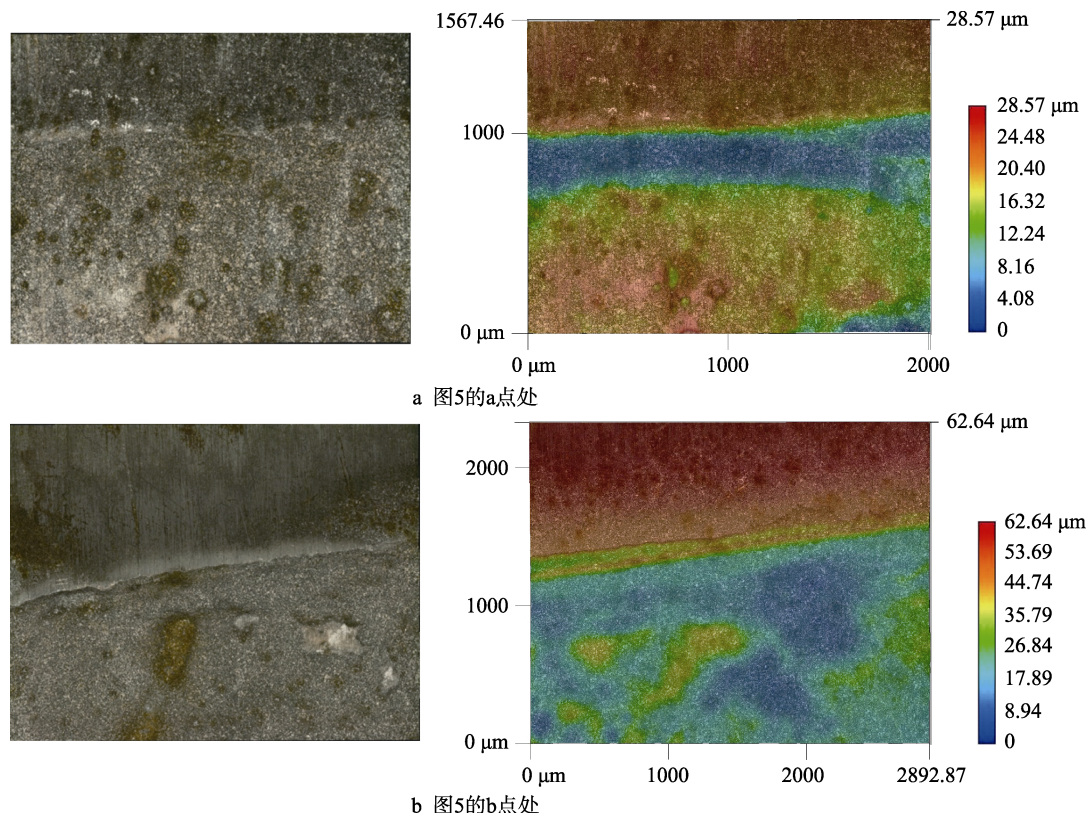


图6 电偶对中的 10CrNiCu 钢的局部 3D 显微形貌

Fig.6 Local 3D images of 10CrNiCu steel in galvanic couples: a) point a in Fig.5; b) point b in Fig.5

腐蚀有关。司卫华的结果表明^[21], 921A 与 Ti28 (或 Ti6321) 按面积比 1 : 1 在海水中形成电偶对时, 921A 的腐蚀速率约是自腐蚀时的 2.2 倍。本实验中, 10CrNiCu/MAO-2/TA2 中 10CrNiCu 的腐蚀速率为自腐蚀时的 1.468 倍, 腐蚀速率最大的为自腐蚀时的 1.845 倍。对比可知, MAO-1 氧化膜较厚, 在 10CrNiCu-TA2 之间起到良好的电绝缘作用, 已基本消除电偶电池作用。MAO-2 氧化膜较薄, 能起到一定的电绝缘作用, 但电绝缘作用与 MAO 膜的质量有关。

从图 5 和图 6 可看出, 电偶对中的 10CrNiCu 钢表面腐蚀不均匀, 靠近 MAO 样品处的钢表面腐蚀程度大。MAO-1 下面的钢有轻微的腐蚀, 这与 MAO-1 的孔隙较大有关。与 MAO-1 连接的钢表面也有约 20 μm 深的腐蚀沟槽, 说明连接处发生了一定的缝隙腐蚀, 图中其他部位腐蚀较为均匀, 平均腐蚀深度约为 10 μm。MAO-2 下面的钢表面明显可见砂纸的磨痕, 腐蚀很轻微。与 MAO-2 连接的钢表面处的沟槽不明显, 图中其他部位的腐蚀也较为均匀, 平均腐蚀深度约为 20~30 μm, 这与 MAO-2 孔隙较小和较强的电偶电池作用有关。由于 MAO-2 孔隙较小, MAO-2 边缘的缝隙腐蚀不明显。此外, 明显的电偶电池作用使钢的腐蚀程度显著增大, 同时也减轻了 MAO-2 边缘处的缝隙腐蚀。

2.3 电偶电位及电偶电流分析

进行了 4 种电偶对的腐蚀实验: 10CrNiCu/TA2

电偶对、10CrNiCu/MAO 电偶对、串联干态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对和串联湿态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对。实验时, 平行电偶对试样为 2 个或 3 个, 标记为 1#、2# 和 3#。

2.3.1 10CrNiCu/TA2 电偶对

10CrNiCu/TA2 电偶对的面积比为 1 : 1, 电偶电位变化曲线如图 7a 所示。在浸泡初期, 电位迅速下降, 3 h 后电位变化变缓, 直到 48 h 仍在降低。两个平行试样的平行性良好, 48 h 时的电位约为 -662 mV。10CrNiCu/TA2 电偶对的电偶电流变化曲线如图 7b 所示, 约 24 h 后电偶电流趋于稳定, 稳定电偶电流约为 25 μA。

2.3.2 10CrNiCu/MAO 电偶对

电偶对中 MAO 样品与 10CrNiCu 的面积比为 2.75 : 1, 电偶电位变化曲线如图 8 所示。从图 8 可知, 在浸泡初期, 10CrNiCu/MAO-1 电偶对的电偶电位迅速下降, 5 h 后下降趋势减缓, 12 h 后趋于稳定, 稳定电位约为 -640 mV。10CrNiCu/MAO-2 电偶对的变化趋势与 10CrNiCu/MAO-1 电偶对基本相同, 约 24 h 后电位趋于稳定, 稳定后的电位约为 -657 mV, 明显比 10CrNiCu/MAO-1 电偶对电位负, 但稍正于 10CrNiCu/TA2 电偶对。这表明, TA2 表面的 MAO 膜对电偶腐蚀行为有明显的影 响, 且 MAO 膜厚度越大, 对电偶腐蚀影响越大。

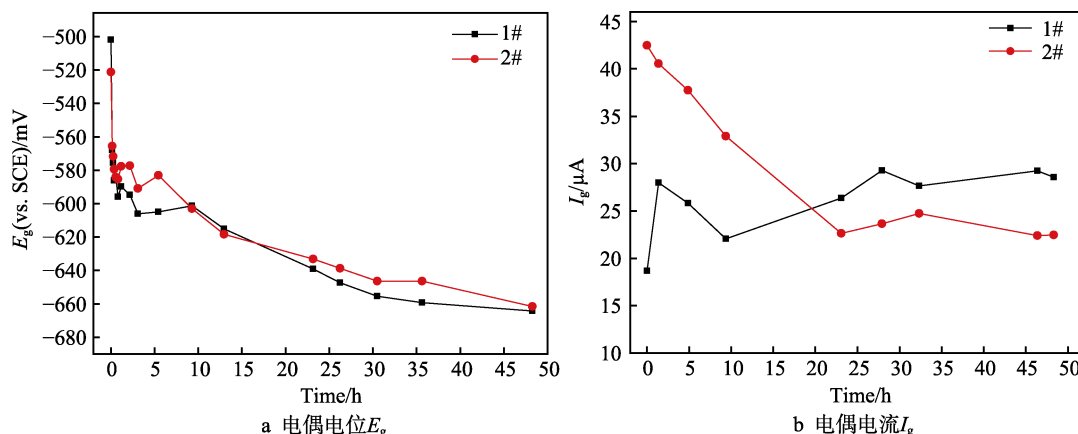


图 7 10CrNiCu/TA2 电偶对的电偶电位和电偶电流变化图

Fig.7 Change curves of (a) galvanic potential and (b) galvanic current of 10CrNiCu/TA2 galvanic couples

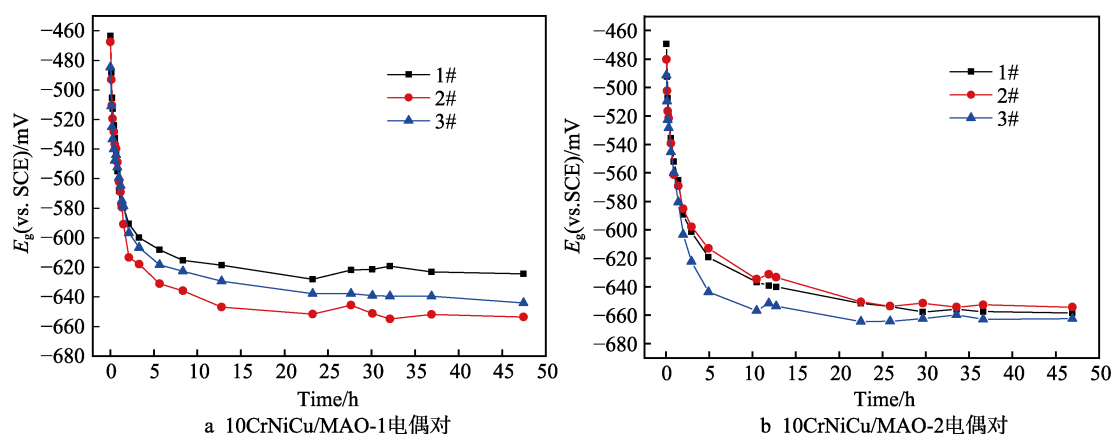


图 8 10CrNiCu/MAO 电偶对的电位变化曲线

Fig.8 Change curves of galvanic potential of (a) 10CrNiCu/MAO-1 and (b) 10CrNiCu/MAO-2 galvanic couples

10CrNiCu/MAO 电偶对的电偶电流变化曲线如图 9 所示。对于 10CrNiCu/MAO-1 电偶对, 在 3.4~12.8 h 内, 电偶电流变化不大; 在超过约 12 h 后, 电偶电流逐渐变大。对于 10CrNiCu/MAO-2 电偶对, 在前 4 h 内, 电偶电流从 50 μA 左右快速下降至 15 μA 左右; 在超过 12 h 后, 电偶电流逐渐变大。在偶接初期, 电偶对的驱动电位差大, 致使电偶电流较大;

随着阴、阳极相互极化, 电位差迅速降低, 致使电偶电流迅速变小。10CrNiCu/MAO-2 电偶对的电偶电流变化趋势与 10CrNiCu/MAO-1 电偶对基本相同, 在超过 12 h 后, 由于 MAO 膜阻抗逐渐变小, 而使电偶电流不断变大。10CrNiCu/MAO-1 电偶对的电偶电流明显小于 10CrNiCu/MAO-2 电偶对, 约为 10CrNiCu/MAO-2 电偶对的 50%。这应与 MAO-1 膜较厚、电阻

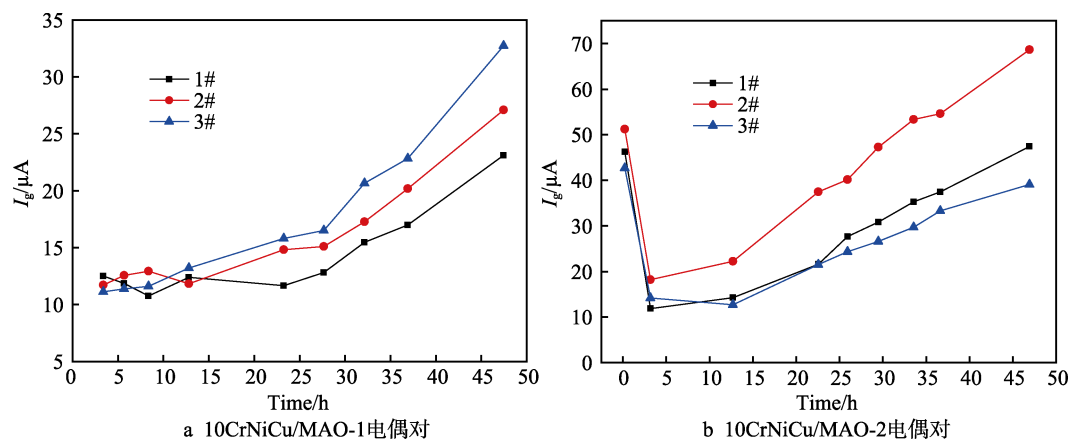


图 9 10CrNiCu/MAO 电偶对的电偶电流变化曲线

Fig.9 Change curves of galvanic current of (a) 10CrNiCu/MAO-1 galvanic couple and (b) 10CrNiCu/MAO-2 galvanic couples

较大有关。

司卫华的研究结果表明^[21],面积比 1 : 2 的 921A/TA28 电偶对的电偶电流约为面积比 1 : 1 的 921A/TA28 电偶对的 1.5 倍。综合考虑面积比的影响可知,在实验初期,10CrNiCu/MAO 电偶对的电偶电流小于 10CrNiCu/TA2 电偶对。实验 48 h 时,10CrNiCu/MAO-1 和 10CrNiCu/MAO-2 电偶对的平均电偶电流分别为 27.7 μA 和 51.7 μA ,三个 10CrNiCu/MAO-2 电偶对的平均电偶电流分别约为 10CrNiCu/TA2 的 1.9、2.7、1.6 倍,简单估算可知,此时 10CrNiCu/MAO-2 电偶对的电池作用与 10CrNiCu/TA2 电偶对相近。从电偶电流的变化趋势来看,在实验初期,10CrNiCu/MAO 电偶对的电池作用显著弱于 10CrNiCu/TA2 电偶对,但随着实验的延长,10CrNiCu/MAO 电偶对的电池作用会大于 10CrNiCu/TA2 电偶对,这与 MAO 膜的组成和多孔性有关。多孔 MAO 膜中含有非晶态 SiO_2 或硅酸钛,与硅酸钛分子筛有一定的类似。硅酸钛分子筛的吸附性能好,能良好地吸收水分子,可离子交换^[20]。随着浸泡时间的延长,多孔 MAO 膜吸收水,发生离子交换,提高了 MAO 膜的导电性,使电偶电流逐渐增大。此外,多孔 MAO 膜的比表面积大,促进表面的氧去极化阴极反应,也使电偶电流增大。

2.3.3 串联干态 MAO 的 10CrNiCu/TA2 电偶对

为模拟连接部位微弧氧化的 TA2 与 10CrNiCu 钢连接时的电偶腐蚀情况,进行了串联 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对实验,TA2 与 10CrNiCu 的面积比为 1 : 1。实验时,分别测量电偶对中 TA2 和 10CrNiCu 的电位,并计算电位差及测量电偶对的电偶电流。串联干态 MAO 样品电偶对的电偶电流均很小,均小于 1 μA 。

对于串联 MAO-1 的实验,电偶对中 TA2 和 10CrNiCu 的电位、电位差随时间的变化曲线如图 10 所示。从图 10 中可以看到,在实验初期,各个样品的电位变化都较快,TA2 的电位都快速变正,2#和 3#样品中 10CrNiCu 的电位快速变负。当实验时间大于 5 h,TA2 的电位继续变正,10CrNiCu 的电位继续变负,但电位变化明显变缓。1#、2#电偶对中 TA2 的电位变化与 TA2 自腐蚀时基本相同,电偶对中 10CrNiCu 的电位变化与自腐蚀时也基本相同,表明 TA2 对 10CrNiCu 腐蚀的影响很小。3#电偶对的电位差约为 300 mV (实验 50 h),表明 TA2 对 10CrNiCu 腐蚀有明显的影

响。对于串联 MAO-2 的实验,电偶对中 TA2 和 10CrNiCu 的电位、电位差随时间的变化曲线如图 11 所示。从图 11 中可以看出,在实验初期(前 2 h),TA2 的电位快速变正,2#和 3#样品中 10CrNiCu 的电位快速变负,随后 10CrNiCu 的电位下降变缓。当实验时间大于 5 h 后,10CrNiCu 的电位基本趋于稳定。1#串联干态 MAO-2 的电偶对的电位差约为 550 mV,

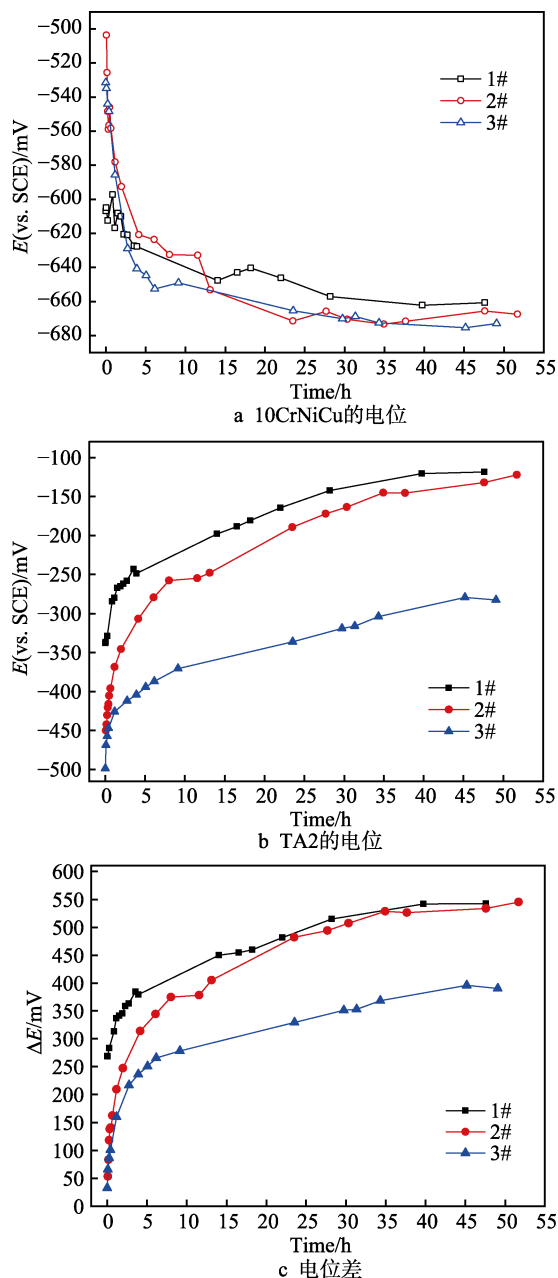
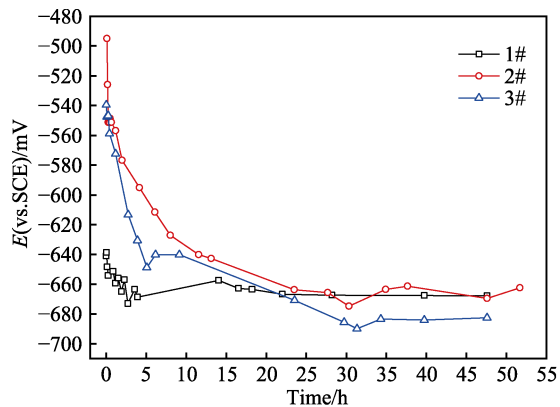


图 10 串联干态 MAO-1 的 10CrNiCu/TA2 电偶对的电位、电位差变化曲线

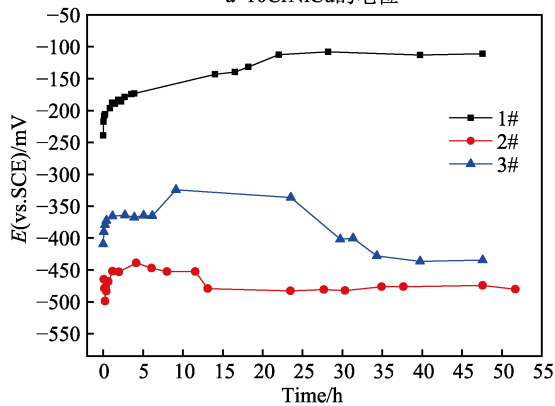
Fig.10 Change curves of potential and potential difference for 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with dry MAO-1: a) potential of 10CrNiCu; b) potential of TA2; c) potential difference

表明 TA2 对 10CrNiCu 腐蚀的影响很小;而 2#和 3#串联干态 MAO-2 的电偶对的电位差仅分别约为 170 mV 和 250 mV,表明 TA2 对 10CrNiCu 腐蚀有明显的影

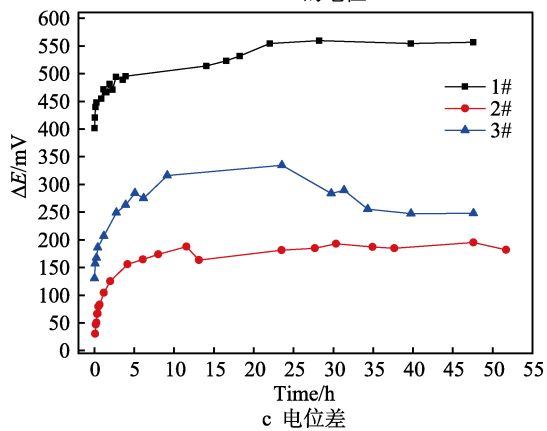
以上表明,在微弧氧化膜处于干态时,TA2 表面 MAO 膜的厚度对电偶腐蚀的影响差异较小,而 MAO 膜的质量会产生明显的变化。这表明当 MAO 膜质量良好时,在干态下,MAO-1 和 MAO-2 对电偶腐蚀的影响基本相同,与 MAO 膜的厚度关系不大,但增大 MAO 膜厚度可以显著提高电偶腐蚀防护效果的稳定性。



a 10CrNiCu 的电位



b TA2 的电位



c 电位差

图 11 串联干态 MAO-2 的 10CrNiCu/TA2

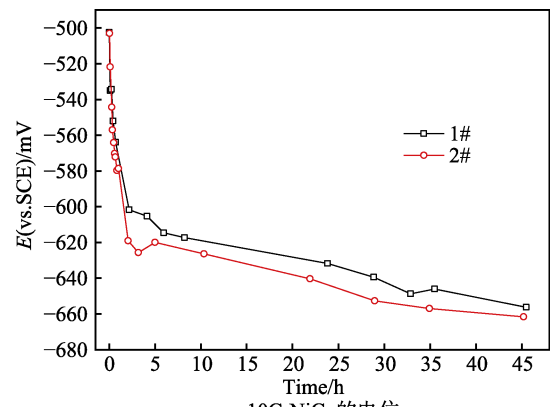
电偶对的电位、电位差变化曲线

Fig.11 Change curves of potential and potential difference of 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with dry MAO-2: a) potential of 10CrNiCu; b) potential of TA2; c) potential difference

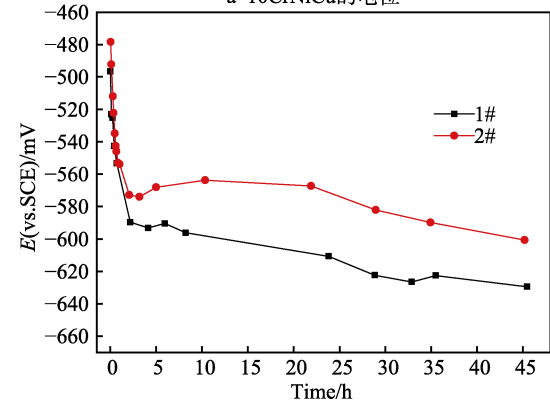
2.3.4 串联湿态 MAO 的 10CrNiCu/TA2 电偶对

实验中分别测量了串联湿态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对 TA2 和 10CrNiCu 钢的电位、电偶电流随时间的变化曲线, 电偶对 TA2 与 10CrNiCu 的面积比为 1:1。串联湿态 MAO-1 电偶对的变化曲线如图 12 所示, 串联湿态 MAO-2 电偶对的变化曲线如图 13 所示。

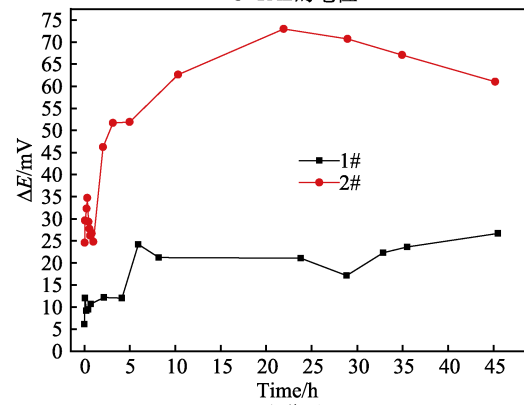
从图 12 可知, 实验初期, 10CrNiCu 和 TA2 的电位都迅速变负, 3 h 后电位变化变缓, 逐渐趋于稳定。但 2 个平行电偶对试样中 TA2 的电位变化有一定的



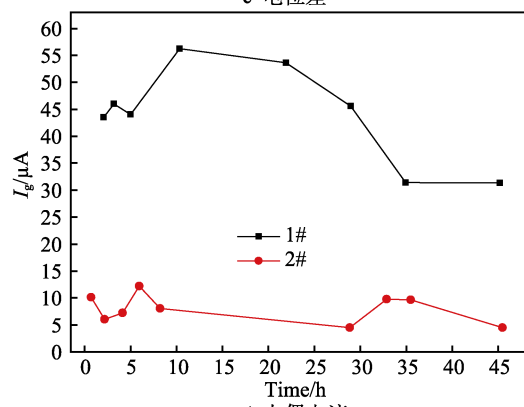
a 10CrNiCu 的电位



b TA2 的电位



c 电位差



d 电偶电流

图 12 串联湿态 MAO-1 的 10CrNiCu/TA2 电偶对的电位、电位差、电偶电流变化曲线

Fig.12 Change curves of potential, potential difference and galvanic current of 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with wet MAO-1: a) potential of 10CrNiCu; b) potential of TA2; c) potential difference; d) galvanic current

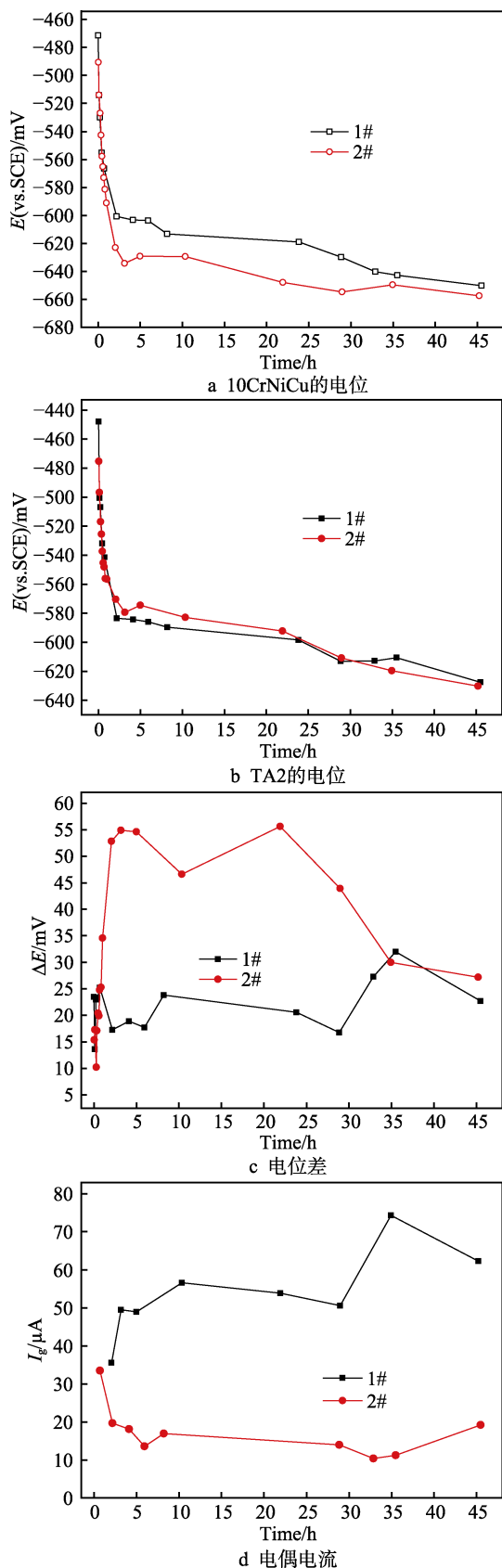


图 13 串联湿态 MAO-2 的 10CrNiCu/TA2 电偶对的电位、电位差、电偶电流变化曲线

Fig.13 Change curves of potential, potential difference and galvanic current for 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with wet MAO-2: a) potential of 10CrNiCu; b) potential of TA2; c) potential difference; d) galvanic current

差异,电偶电流也有明显的差异。45 h 时,10CrNiCu 的电位为-659 mV,比 10CrNiCu 与 TA2 短路连接时(48 h 时的电位为-664 mV)的正约 5 mV。

从图 13 可知,10CrNiCu 和 TA2 的电位变化情况与串联湿态 MAO-1 的电偶对基本相同。在实验初期,10CrNiCu 和 TA2 的电位都迅速变负,3 h 后电位变化变缓,逐渐趋于稳定。45 h 时,10CrNiCu 电位为-654 mV,比 10CrNiCu 与 TA2 短路连接时的正约 10 mV。在 2 个平行电偶对试样中,TA2 的电位变化基本相同,而 10CrNiCu 的电位变化有一定的差异,这使电偶对的电偶电流变化有明显的差异。

从电位差、电偶电流变化曲线可知,电位差大的电偶对,电偶电流小。总体来说,湿态的 MAO 样品在电偶对起到了一定的电绝缘作用,串联湿态 MAO-2 的电偶对的电偶电流大于串联湿态 MAO-1 的电偶对,说明提高 MAO 样品的厚度,可以提高电偶腐蚀的防护效果。但从电偶电流和电位差看,相比于膜厚约 10 μm 的 MAO-2,膜厚约 25 μm 的 MAO-1 提高电偶腐蚀防护效果的幅度不明显。从电偶电流的结果看,串联湿态 MAO-1 的 2#电偶对的电偶电流小于 10CrNiCu 与 TA2 短路的电偶对,串联湿态 MAO-2 的 2#电偶对的电偶电流虽明显大于串联湿态 MAO-1 的 2#电偶对,但也小于 10CrNiCu 与 TA2 短路的电偶对。这表明串联湿态 MAO 样品可显著抑制电偶腐蚀。串联湿态 MAO-2 的 1#电偶对和串联湿态 MAO-1 的 1#电偶对的电偶电流均大于 10CrNiCu 与 TA2 短路的电偶对。1#试样大的电偶电流可能与 MAO 膜的质量不足有关,还可能与用铜片夹持的 MAO 样品在 NaCl 溶液中形成的电池有关。与 TA2 连接的铜片电位高,与 10CrNiCu 连接的铜片电位低,两个铜片间的电位差促进了溶液中离子的迁移和 MAO 膜中电子的迁移,而使电偶电流增大。

2.4 电化学阻抗谱的测定结果及分析

2.4.1 10CrNiCu/TA2 电偶对

测量 10CrNiCu/TA2 电偶对、串联 $R=510\ \Omega$ 电阻的 10CrNiCu/TA2 电偶对的电化学阻抗谱(EIS),结果如图 14 所示,10CrNiCu/TA2 电偶对的面积比为 1:1。采用等效电路 $R_s(QR_p)(Q_1R_1)$ 进行拟合,其中 R_s 为溶液电阻, R_p 为电偶对的极化电阻, (Q_1R_1) 部分是辅助电极引起的阻抗。 R_p 是 10CrNiCu 和 TA2 的复合极化电阻,由于 TA2 的耐蚀性优异,极化电阻很大,电偶对的极化电阻 R_p 应与单独 10CrNiCu 腐蚀时的极化电阻基本相同。拟合结果如表 2 所示。表 2 表明,串联 $R=510\ \Omega$ 电阻后,电偶对的极化电阻 R_p 有所降低。孙宝库研究表明^[18],由于 TA2 很强的阴极极化能力,在 B10/TA2 中,串联电阻 $R \leq 5\ \text{k}\Omega$ 时,增大了两极间的电位差,而使其电偶电流反而大于直接偶接时的电流,导致 B10 的腐蚀速度大于直接偶接时的

腐蚀速度。本研究串联的电阻为 $510\ \Omega$ ，虽然增大了回路的电阻，但增大了两极间的电位差，增大了电偶电流，从而使 10CrNiCu 腐蚀加速，降低了电偶对的极化电阻 R_p 。

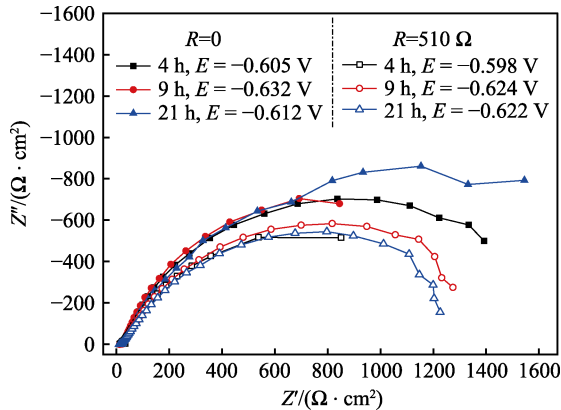


图 14 串联 0 和 $510\ \Omega$ 电阻的 10CrNiCu/TA2 电偶对的电化学阻抗谱
Fig.14 EIS of 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with 0 and $510\ \Omega$ resistance

表 2 10CrNiCu/TA2 电偶对电化学阻抗谱的拟合结果
Tab.2 Fitting results of EIS for 10CrNiCu/TA2 galvanic couples

Time/h	Short-circuit connection ($R=0$)/($\Omega\cdot\text{cm}^2$)			Series connection with $R(R=510\ \Omega)$ /($\Omega\cdot\text{cm}^2$)		
	R_s	R_p	R_1	R_s	R_p	R_1
4	12.68	1715	29.12	16.99	1372	72.32
9	12.82	1708	25.09	18.68	1505	42.75
21	9.638	2101	29.61	12.61	1566	5.986

2.4.2 10CrNiCu/MAO 电偶对

10CrNiCu/MAO 电偶对的 EIS 谱如图 15 所示，电偶对中 10CrNiCu 与 MAO 的面积比为 2.75 : 1。采用等效电路 $R_s(QR_p)(Q_1R_1)$ 进行拟合，MAO 提高了 TA2 表面的阻抗，单独 10CrNiCu 腐蚀时的极化电阻也应与电偶对的极化电阻基本相同。拟合结果如表 3 所示。

从图 15 和表 3 可看出，在实验 6 h 时，10CrNiCu/MAO-1 电偶对的极化电阻 R_p （平均值为 $1324\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ）与 10CrNiCu/MAO-2 电偶对的极化电阻 R_p （平均值为 $1306\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ）基本相等，但在实验 24 h 和 48 h 时，10CrNiCu/MAO-1 电偶对的极化电阻 R_p 则显著大于 10CrNiCu/MAO-2 电偶对，这表明，10CrNiCu/MAO-1 电偶对的电偶腐蚀效应明显低于 10CrNiCu/MAO-2 电偶对。说明在实验时间内，提高 MAO 膜的厚度，显著抑制了 10CrNiCu/MAO 短路连接时的电偶腐蚀。

与表 2 的结果对比可知，10CrNiCu/MAO 电偶对的极化电阻 R_p 明显小于 10CrNiCu/TA2 电偶对，这主要与 10CrNiCu/MAO 电偶对较大的面积比有关，还可能与 MAO 膜的性质有关。随着浸泡时间的延长，

多孔 MAO 膜的导电性增大，使电偶电流逐渐增大，导致电偶对的极化电阻 R_p 变小。

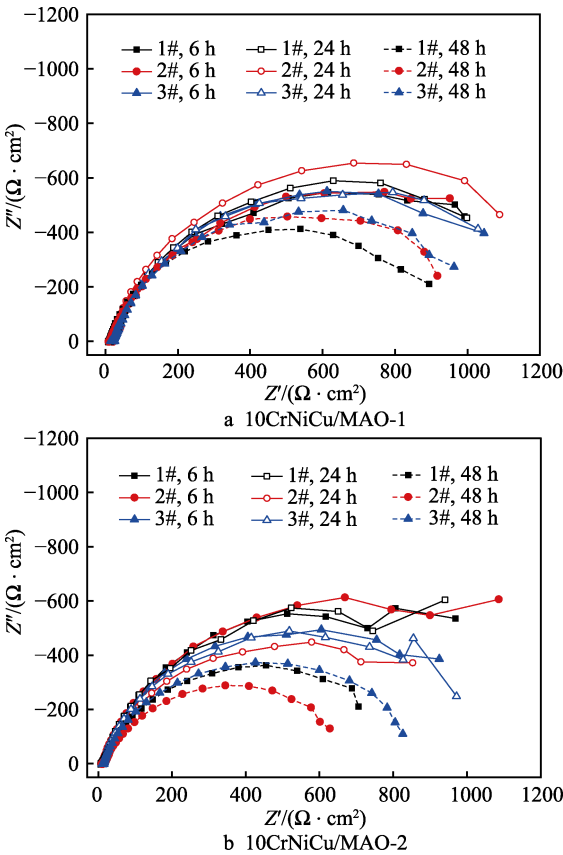


图 15 10CrNiCu/MAO 电偶对的
电化学阻抗谱的 Nyquist 图
Fig.15 Nyquist diagrams of EIS for 10CrNiCu/MAO galvanic couples

表 3 10CrNiCu/MAO 电偶对的电化学阻抗谱拟合结果
Tab.3 Fitting results of EIS for 10CrNiCu/MAO galvanic couples

Time/h	Sample code	10CrNiCu/MAO-1/ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)			10CrNiCu/MAO-2/ ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)		
		R_s	R_p	R_1	R_s	R_p	R_1
6	1#	16.00	1302	12.85	11.91	1359	5.69
	2#	19.06	1327	22.90	7.66	1484	11.42
	3#	18.81	1289	11.82	12.82	1130	8.06
24	1#	15.84	1337	16.70	7.339	1311	25.46
	2#	8.646	1418	31.86	15.40	1035	66.6
	3#	17.40	1279	14.10	10.28	1024	54.47
48	1#	8.575	941.6	6.662	7.433	739.9	64.79
	2#	9.725	1014	63.03	12.73	628.7	42.55
	3#	16.76	1013	73.95	11.88	794.3	54.94

2.4.3 串联干态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对

电偶对中 TA2 与 10CrNiCu 的面积比为 1 : 1，采用万用表测量干态 MAO-1 的电阻约为 $100\ \text{k}\Omega$ ，干态 MAO-2 的电阻约为 $105\ \text{k}\Omega$ ，两者的阻值差异不大。

根据孙宝库等的结果^[18]可知,若串联 MAO 时,绝缘良好,电阻超过了 20 k Ω ,两极间的电偶腐蚀效应可忽略不计。

测量电偶对的 EIS 谱,测量时工作电极的夹头夹在图 2b 中的 a 点,所得的 EIS 谱如图 16 所示,采用等效电路 $R_s(QR_p)(Q_1R_1)$ 进行拟合,拟合结果如表 4 所示。

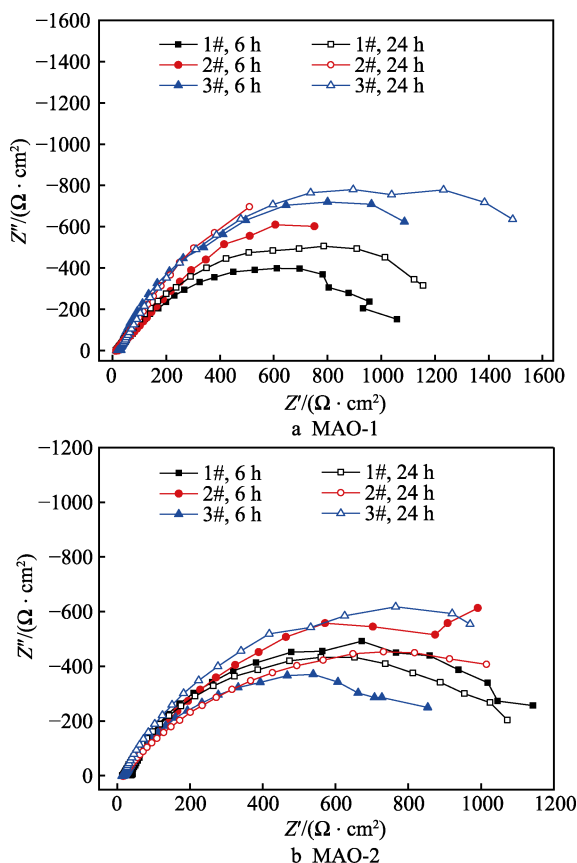


图 16 串联干态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对的 EIS 谱 Nyquist 图

Fig.16 Nyquist diagrams of EIS for 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with dry MAO

表 4 串联干态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对 的电化学阻抗谱拟合结果

Tab.4 Fitting results of EIS for 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with dry MAO

Time/ h	Sample code	Dry MAO-1/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			Dry MAO-2/($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		
		R_s	R_p	R_1	R_s	R_p	R_1
6	1#	18.51	1080	19	12.46	1182	33.42
	2#	19.1	2142	74.71	17.89	975.9	9.611
	3#	16.92	2366	5.721	15.82	1794	2.246
24	1#	13.95	1304	103.6	15.13	1112	36.46
	2#	13.08	2463	159.5	14.05	1316	5.420
	3#	20.54	2229	7.291	13.01	1773	2.56

由表 4 可知,三个试样的结果平行性较差,这与 MAO 膜的性质有关,也可能与 MAO 膜均匀性差、

耐磨性不高有关。由图 3 和图 4 可知,MAO 膜内有较多的非晶态 SiO_2 ,且厚薄不均,耐磨性不高,使部件 1 的实际电阻远小于 MAO 膜的电阻,导致部件 1 没有起到绝缘作用。串联 MAO-2 的电偶对的极化电阻 R_p 显著小于 2#、3# 串联干态 MAO-1 的电偶对,这表明串联 MAO-2 的电偶对中存在明显的电偶电池,1# 串联 MAO-1 的电偶对中也存在明显的电偶电池。

2.4.4 串联湿态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对

电偶对中 TA2 与 10CrNiCu 的面积比为 1:1,潮湿态的电阻采用 CST1500 绝缘电阻测试仪测量,电位激励为 $\pm 20 \text{ mV}$,测量频率为 6 kHz。测量时把 MAO 样品从浸泡的 3.5%NaCl 中取出(浸泡时间约为 24 h),用滤纸擦干表面的水,迅速在空气用铜片夹住 MAO 样品进行测量。潮湿态 MAO-1 和 MAO-2 的电阻分别约为 780 Ω 和 560 Ω ,潮湿态 MAO-1 的电阻稍大于潮湿态 MAO-2。

测量电偶对的 EIS 谱,测量时工作电极的夹头夹在图 2b 中的 a 点,所得的 EIS 谱如图 17 所示,采用等效电路 $R_s(QR_p)(Q_1R_1)$ 进行拟合,拟合结果如表 5 所示。

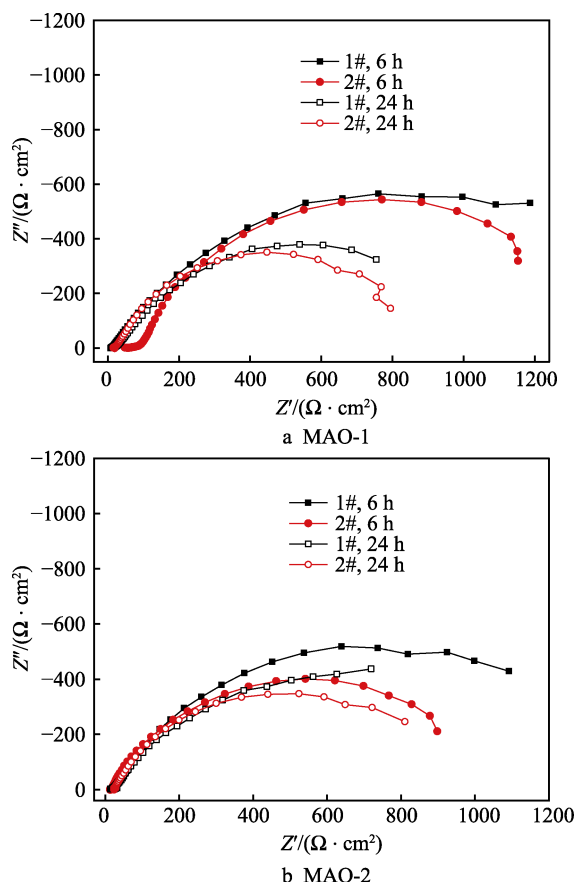


图 17 串联湿态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对 EIS 谱 Nyquist 图

Fig.17 Nyquist diagrams of EIS for 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with wet MAO

表 5 串联湿态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对 EIS 谱拟合结果

Tab.5 Fitting results of EIS for 10CrNiCu/TA2 galvanic couples in series with wet MAO

Time/ h	Sample code	Wet MAO-1/(Ω·cm ²)				Wet MAO-2/(Ω·cm ²)			
		<i>R_s</i>	<i>R_l</i>	<i>R_p</i>		<i>R_s</i>	<i>R_l</i>	<i>R_p</i>	
6	1#	8.016	8.242	1809	1540	22.89	4.183	1521	1296
	2#	19.31	55.8	1271		14.06	3.537	1070	
24	1#	13.24	52.09	1080	958	14.59	21.17	1269	1063
	2#	14.01	30.83	835.9		19.32	26.33	875.1	

从表 5 可看出, 串联湿态 MAO-1 的 10CrNiCu/TA2 电偶对的极化电阻 R_p 与串联湿态 MAO-2 的电偶对的基本相同, 但显著小于 10CrNiCu/TA2 电偶对的极化电阻。由图 12 和 13 可知, 串联湿态 MAO 样品时, 可能产生比 10CrNiCu/TA2 电偶对大的电偶电流, 这使串联湿态 MAO-1 的 10CrNiCu/TA2 电偶对的极化电阻 R_p 较小。这也表明, 实验中串联湿态 MAO 样品的部件 1 没有起到明显的作用。由于湿态 MAO 样品的电阻小, 或用铜片夹持的 MAO 样品在 NaCl 溶液中形成了电池, 使电偶电流增大, 电偶对的极化电阻 R_p 减小。这也表明图 2b 的串联 MAO 样品的效果与图 1 是不同的, 图 2b 的串联 MAO 样品方法不能完全模拟实际的表面绝缘处理的异金属连接情况。要考察串联湿态 MAO 样品时的电偶腐蚀行为, 还需改进串联的方法, 避免串联部件受电池作用的影响, 真正反映异金属连接面绝缘层的影响。

2.5 微弧氧化对 10CrNiCu/TA2 电偶对腐蚀的影响分析

从挂片实验结果可知, 10CrNiCu/MAO-2/TA2 电偶对中 10CrNiCu 钢的腐蚀速率为其自腐蚀时的 1.47 倍, 而 10CrNiCu/MAO-1/TA2 电偶对中的 10CrNiCu 钢的腐蚀速率仅为其自腐蚀时的 1.07 倍。这表明 MAO 膜厚的增大可提高电绝缘作用, MAO-1 膜在 10CrNiCu-TA2 之间起到了良好的电绝缘作用, 电偶电池作用已基本消除。即当 MAO 膜厚达到 25 μm 后, 可基本消除 10CrNiCu-TA2 之间的电偶电池作用。

对于 10CrNiCu/MAO 电偶对, 在实验初期, 10CrNiCu/MAO 电偶对的电偶电流小于 10CrNiCu/TA2 电偶对, 但随着时间的延长, 10CrNiCu/MAO 电偶对的电流可能会大于 10CrNiCu/TA2 电偶对, MAO 膜厚度的增大可延缓 10CrNiCu/MAO 电偶对电偶电流的增大。当微弧氧化的 TA2 与 10CrNiCu 短路连接时, 在浸泡初期, TA2 表面微弧氧化可明显抑制 10CrNiCu-TA2 连接的电偶腐蚀, 但长时间浸泡后, TA2 表面微弧氧化可能反而会促进钢/钛连接的电偶腐蚀。这可能与 MAO 膜的组成和多孔性有关。多孔 MAO 膜中含有非晶态 SiO₂ 或硅酸钛, 随着浸泡时间的延长, MAO 膜的导电性增大, 使电偶电流逐渐增

大。因此, 当整体微弧氧化的钛与钢连接的构件在海水中使用时, 如连接处表面的 MAO 膜破损, 导致钛与钢短路, 则会产生明显的电偶腐蚀, 长时间在海水中使用后, 其电偶电池作用可能大于钛与钢的直接连接。

对于串联干态 MAO-1 的 10CrNiCu/TA2 电偶对, 电偶对的极化电阻 R_p 明显高于直接短接电偶对的 R_p , 表明串联干态 MAO 样品有显著的电绝缘效果, 可显著抑制电偶效应。串联干态 MAO-1 (膜厚约 25 μm) 电偶对的极化电阻 R_p 总体大于串联干态 MAO-2 (膜厚约 10 μm) 的电偶对, 表明提高 MAO 膜的厚度可以提高电偶腐蚀的防护效果。串联湿态 MAO 样品的 10CrNiCu/TA2 电偶对的电化学实验结果表明, 串联湿态 MAO-1 的 10CrNiCu/TA2 电偶对的极化电阻 R_p 基本等于串联湿态 MAO-2 的电偶对, 与挂片实验结果存在明显的不一致。这主要是由于电化学实验时串联湿态 MAO 样品的部件不能有效模拟挂片时的连接状态。对比挂片实验和电化学实验可知, 串联电阻或绝缘材料的异金属连接模拟构件与实际的电绝缘处理异金属连接构件不完全相符, 模拟电绝缘处理电偶对的电化学实验方法还有待进一步研究。

3 结论

1) 当 TA2 与 10CrNiCu 钢连接时, 对 TA2 的连接部位进行微弧氧化处理, 可以起到良好的电绝缘效果, 显著降低 10CrNiCu-TA2 之间的电偶电池作用。MAO 膜厚的提高可以提高电绝缘的效果, 当 MAO 膜厚大于 25 μm 后, 可基本消除 10CrNiCu-TA2 之间的电偶电池作用。

2) 当 10CrNiCu 钢与整体微弧氧化的 TA2 连接并发生短接时, 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡后, 会产生明显的电偶电池。由于多孔 MAO 膜的导电性逐渐增大, 促进了氧去极化阴极反应而使电偶电流逐渐增大, 反而会促进 10CrNiCu-TA2 连接的电偶腐蚀。

3) 在 10CrNiCu/TA2 电偶对中串联干态 MAO 样品, 有显著的电绝缘效果, 可显著抑制电偶效应。在 10CrNiCu/TA2 电偶对中串联湿态 MAO 样品, 可起到一定的电绝缘作用。由于湿态 MAO 样品的电阻小, 或用铜片夹持的 MAO 样品在 NaCl 溶液中形成了电池, 可使电偶电流增大, 导致电偶对的极化电阻 R_p 减小。串联湿态 MAO 部件的模拟实验方法与实际异金属连接构件的腐蚀状态不完全相符, 不能真正反映异金属连接面绝缘层的影响。

参考文献:

[1] 常辉, 王向东, 周廉. 钛合金及其在舰船装备上的应用现状与趋势[J]. 中国材料进展, 2014, 33(9-10): 603-607.
CHANG Hui, WANG Xiang-dong, ZHOU Lian. Present

- situation and development trend of titanium alloy and its applications in ships[J]. *Materials China*, 2014, 33(9-10): 603-607.
- [2] 赵永庆. 我国创新研制的主要船用钛合金及其应用[J]. *中国材料进展*, 2014, 33(7): 398-404.
ZHAO Yong-qing. The new main titanium alloys used for shipbuilding developed in China and their applications[J]. *Materials China*, 2014, 33(7): 398-404.
- [3] 唐仕光, 陈泉志, 李少波, 等. 金属复合材料微弧氧化研究进展[J]. *表面技术*, 2016, 45(11): 23-31.
TANG Shi-guang, CHEN Quan-zhi, LI Shao-bo, et al. Research progress of micro-arc oxidation on metal composite[J]. *Surface technology*, 2016, 45(11): 23-31.
- [4] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. *金属热处理*, 2000(1): 1-3.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Review of micro arc oxidation technique on surface of non-ferrous metals[J]. *Metal heat treatment*, 2000(1): 1-3.
- [5] 薛文斌, 邓志威, 陈如意, 等. 钛合金在硅酸盐溶液中微弧氧化陶瓷膜的组织结构[J]. *金属热处理*, 2000(2): 5-7.
XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, CHEN Ru-yi, et al. Microstructure of ceramic coating formed by micro arc oxidation in silicate solution on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Metal heat treatment*, 2000(2): 5-7.
- [6] TENG F, TAI I, WANG M, et al. The structures, electrochemical and cell performance of titania films formed on titanium by micro-arc oxidation[J]. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 2014, 45(4): 1331-1337.
- [7] WANG H, ZHU R, LU Y, et al. Structures and properties of layered bioceramic coatings on pure titanium using a hybrid technique of sandblasting and micro-arc oxidation[J]. *Applied surface science*, 2013, 282: 271-280.
- [8] LI Q, YANG W, LIU C, et al. Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 316: 162-170.
- [9] GNEDENKOV S V, VOVNA V I, GORDIENKO P S, et al. Chemical composition of antifriction micro-arc oxide coatings on titanium alloy BT16[J]. *Protection of metals*, 2001, 37(2): 168-172.
- [10] SHOKOUHFAR M, DEGHANIAN C, MONTAZEN M, et al. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: part II[J]. *Applied surface science*, 2012, 258: 2416-2423.
- [11] FAZEL M, SALIMIJAZI H, GOLOZAR M, et al. A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process[J]. *Applied surface science*, 2015, 324: 751-756.
- [12] 周鹏, 林乃明, 田伟, 等. TC4 合金微弧氧化层的耐磨性和耐蚀性[J]. *表面技术*, 2015, 44(11): 14-20.
ZHOU Peng, LIN Nai-ming, TIAN Wei, et al. Wear and corrosion resistance of microarc oxidation coatings on TC4 alloy[J]. *Surface technology*, 2015, 44(11): 14-20.
- [13] 王亚明, 蒋百灵, 雷廷权, 等. Ti6Al4V 表面微弧氧化陶瓷涂层的结构和摩擦学特性[J]. *摩擦学学报*, 2003, 23(5): 12-16.
WANG Ya-ming, JIANG Bai-ling, LEI Ting-quan, et al. Microstructure and tribological properties of microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy in Na₂SiO₃ system aqueous solution[J]. *Tribology*, 2003, 23(5): 12-16.
- [14] 罗军明, 吴小红, 徐吉林. 电解液组分对 TiC_p/Ti6Al4V 复合材料微弧氧化膜耐蚀性及耐磨性影响[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(4): 418-424.
LUO Jun-ming, WU Xiao-hong, XU Ji-lin. Electrolytic composition on wear resistance and corrosion resistance of the micro-arc oxidation coatings on TiC_p/Ti6Al4V composites[J]. *Journal of inorganic materials*, 2017, 32(4): 418-424.
- [15] 白清友, 刘海萍, 毕四富, 等. 船用钛合金微弧氧化膜的性能及其研究进展[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(1): 7-11.
BAI Qing-you, LIU Hai-ping, BI Si-fu, et al. Performance and research progress of oxide ceramic coating by micro arc oxidation on shipbuilding titanium alloy[J]. *China surface engineering*, 2013, 26(1): 7-11.
- [16] 高心心, 郭建章, 潘大伟, 等. 三种流速下高强度钢与微弧氧化钛电偶腐蚀研究[J]. *装备环境工程*, 2017, 14(2): 90-94.
GAO Xin-xin, GUO Jian-zhang, PAN Da-wei, et al. Galvanic corrosion between high strength steel and TA2 (micro arc oxidation) under three flow rates[J]. *Equipment environmental engineering*, 2017, 14(2): 90-94.
- [17] 杜敏, 郭庆锐, 周传静. 碳钢/Ti 和碳钢/Ti/海军黄铜在海水中电偶腐蚀的研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2006, 26(5): 263-266.
DU Min, GUO Qing-kun, ZHOU Chuan-jing. Galvanic corrosion of carbon steel/titanium and carbon steel/titanium/naval brass in seawater[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2006, 26(5): 263-266.
- [18] 孙宝库. 海水管系材料电偶腐蚀及电绝缘控制技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
SUN Bao-ku. Galvanic corrosion and electric insulation between different materials of seawater pipelines[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009.
- [19] VALTCHEV V, MINTOVA S, MIHAILOVA B, et al. Comparison of physicochemical properties of zorite and ETS-4[J]. *Materials research bulletin*, 1996, 31(2): 163-169.
- [20] GUOQING G, KATSUKI K, SHIGEHARU M. Synthesis and permeation properties of ion-exchanged ETS-4 tubular membranes[J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2001, 50: 109-120.
- [21] 司卫华. 钛合金与钢的电偶腐蚀行为研究[J]. *材料开发与应用*, 2013, 28(2): 34-38.
SI Wei-hua. An investigation on galvanic corrosion between exhaust system of titanium alloy and hull steel[J]. *Development and application of materials*, 2013, 28(2): 34-38.