

研究综述

· 特约稿 ·

海洋环境钛金属的应用现状及其防护技术研究

李金龙^{1,2}, 赖思颖^{1,3}, 董敏鹏¹

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 2.中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049; 3.云南大学 材料与能源学院, 昆明 650504)

摘要: 钛金属具有优异的耐海水和海洋大气腐蚀性能, 因此在海洋装备中有广泛应用。但是钛金属在严酷海洋环境中应用表现出一些不足之处, 如耐磨蚀性能差、易生物污损和电偶腐蚀等问题, 严重影响了钛金属结构件的长寿命和安全可靠服役。介绍了钛金属在海洋环境中的应用现状, 揭示了存在上述不足问题的本质原因。如海洋环境磨损与腐蚀的交互作用导致耐磨性能差的钛金属磨损损耗加剧, 钛金属良好的生物相容性使其产生严重的生物污损, 钛金属相比于其他金属具有较高的正电位, 在介质环境中与异种金属偶接时作为阴极被保护从而加速偶接合金的腐蚀。鉴于钛金属优异的海洋耐候性, 其在海洋环境中的应用必将越来越广泛, 但是合适的表面处理和涂层防护是必不可少的。综述了国内外钛金属在海洋环境应用相关防护技术的研究现状, 并对海洋环境中钛金属表面防护技术的发展方向和趋势进行了展望: 金属陶瓷涂层和可控纳米结构氧化物陶瓷涂层是海洋环境钛金属运动部件耐磨蚀保护有效的技术手段; 防污剂释放型和纳米缓释涂层技术是实现钛金属长效防生物污损很有前途的技术方法; 钛金属表面低导电表面改性层的设计和制备可降低与其接触异金属的电偶腐蚀速度。

关键词: 钛金属; 海洋环境; 耐磨性; 生物污损; 电偶腐蚀; 防护技术

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0001-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.001

Application Status and Corresponding Protection Technology of Titanium Alloy in Marine Environment

LI Jin-long^{1,2}, LAI Si-ying^{1,3}, DONG Min-peng¹

(1. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. School of Materials and Energy, Yunnan University, Kunming 650504, China)

ABSTRACT: Titanium and titanium alloy have an excellent corrosion resistance in seawater and marine atmosphere, and have been widely applied in ships, submarines, deep submersibles, oil and gas exploration and seawater desalination devices.

收稿日期: 2022-03-24; 修订日期: 2022-08-24

Received: 2022-03-24; Revised: 2022-08-24

基金项目: 国家自然科学基金委叶企孙科学基金重点项目 (U2141211)

Fund: The National Natural Science Foundation of China, Ye Qisun Science Foundation (U2141211)

作者简介: 李金龙 (1974—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为苛刻环境材料损伤行为、表面改性和涂层防护技术。

Biography: LI Jin-long (1974-), Male, Doctor, Researcher, Research focus: damage behavior of materials in harsh environment, surface modification and coating protection technology.

引文格式: 李金龙, 赖思颖, 董敏鹏. 海洋环境钛金属的应用现状及其防护技术研究[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 1-13.

LI Jin-long, LAI Si-ying, DONG Min-peng. Application Status and Corresponding Protection Technology of Titanium Alloy in Marine Environment[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 1-13.

However, the titanium has some disadvantages of poor wear resistance, proneness to biofouling and severe contact galvanic corrosion during service in the harsh marine environment with high temperature, high humidity and high salinity. These disadvantages restrict the long service life, safety and reliability of titanium structural parts. The application status of titanium in marine environment is reviewed and the natural reason for the above problems is revealed. The interaction of wear and corrosion in marine environment leads to the increase of the material loss of titanium with poor wear resistance. The good biocompatibility of titanium causes serious biological fouling. Compared with other metals, titanium has a high positive potential, which makes it to be protected as a cathode when coupled with other metals in the medium environment, thus accelerating the corrosion of the coupling alloy. The application of titanium in marine environment will be wider and the appropriate surface treatment and coating protection are essential to solve the above problems of the poor tribocorrosion resistance, serious biological fouling and galvanic corrosion for the titanium used in marine environment. The research status of protection technology to solve the above problems of titanium used in the marine environment is reviewed. The ceramic coating and controllable nanostructure oxide ceramic coating are the promising methods for tribocorrosion protection of titanium moving parts in marine environment. The antifouling agent release and nano slow release coatings are the promising technologies to achieve long-term biological fouling prevention of titanium. The design and preparation of the surface modification layer with the low conductivity on titanium surface can reduce the galvanic corrosion rate of the other metals in contact with titanium. The development trend is prospected for the surface protection technology on titanium in marine environment. The design and development of the technologies and equipment suitable for titanium surface treatment, such as the high temperature nitriding equipment and technology for titanium, and the deformation of complex titanium components with large size and thin walls caused by high-temperature nitriding also need to be focused on and resolved. For the nitride and oxide coatings with excellent tribocorrosion resistance, the design and preparation should focus on the development of multi-component, multi-scale structure coordination, surface and interface structure optimization, and achieve multi-functional integration and environmental adaptability. The anti galvanic corrosion technology in new electromagnetic field has a good application prospect. The research on the effect of magnetic field strength and magnetic field orientation on galvanic corrosion protection and the design of new magnetic field protection devices are expected to achieve long-term, safe and reliable service of titanium and other metal coupling equipment structures. It is urgent to carry out research on the establishment of damage evaluation device, evaluation method and damage mechanism of titanium materials under extreme environment, complex working conditions and strong coupling of multiple factors. It is an inevitable trend to develop the composite technologies of the multiple surface treatment for titanium parts used in extreme environments.

KEY WORDS: titanium; marine environment; wear resistance; biofouling; galvanic corrosion; protection technology

海洋具有潜在的巨大经济利益和战略性地位。开发海洋资源,必须要发展重大海洋工程装备,而海洋新材料将在其中发挥关键性作用,是海洋产业的基础和支撑。我国海洋材料开发刚刚起步,缺乏海洋材料体系建设和选材标准,材料问题已成为我国海洋工程装备发展中的主要瓶颈。钛金属走向工业化始于 20 世纪 50 年代美国杜邦公司首先采用克劳尔 (Kroll)

法商业化生产金属钛,被称为继铁和铝之后必将崛起的第三金属。钛金属最突出的特点是密度低、比强度高、耐蚀性能强,同时还具有高透声系数、优异的中子辐照衰减性能、无磁性和无冷脆性。钛金属的基本物理性质与其他金属比较见表 1。

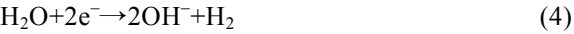
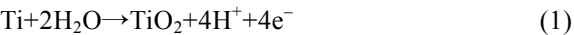
钛金属是一种高钝化性金属,可钝化性超过铝、铬、镍和不锈钢。而且钛的致钝电位低,临界钝化电

表 1 钛金属与其他常用金属材料物理性质对比^[1]

Tab.1 Comparison of physical properties between titanium and other commonly used metal materials^[1]

Parameters	Pure titanium	Ti6Al4V(TC4)	Steel (304 stainless steel)	Pure aluminium	Pure copper
Crystal structure	hcp	hcp/bcc	fcc	fcc	fcc
Melting point/°C	1 668	1 540-1 650	1 400-1 427	660	1 083
Density/(g·cm ⁻³)	4.51	4.42	8.03	2.70	8.93
Tensile strength/MPa	300-350	895	520	80-100	200-250
Specific strength	66.5-77.6	202.5	64.8	29.6-37	22.4-28
Electrical resistivity/(μΩ·cm)	47-55	171	72	2.7	1.7
Contrast conductivity of copper/%	3.1	1.1	2.4	64	100
Thermal conductivity/(cal/cm ⁻¹ ·s ⁻¹ ·°C ⁻¹)	0.041	0.018	0.039	0.487	0.923
Coefficient of thermal expansion/(10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	8.4	8.8	16.5	23	18.8

流小, 钝化电位区宽达 20 V, 钝态稳定性很强, 不受氯离子破坏。钛的钝化膜具有非常好的自愈合性, 当其破坏后能迅速自动修复, 形成新的钝化保护膜。钛金属在海水和海洋大气环境中具有极高的抗蚀性能, 其抗蚀性能远优于铝合金、不锈钢和镍基合金, 被称为“海洋金属”。海水环境中钛表面发生氧化反应形成钝化膜的反应如式(1)所示, 转移的电子被氧化剂如质子、溶解氧和水反应消耗, 即阴极反应如式(2) — (4)和图1所示。



针对海洋环境开发设计和应用的钛金属材料, 更强调耐海水腐蚀性能、良好的焊接性能、无磁性能、高比强度和低成本。目前海洋环境中应用的钛合金主要应用于如下领域: 1) 船舶、深潜器等设备中的耐压壳体、动力系统(蒸汽发生器、螺旋桨和螺旋桨轴)、热交换器、冷凝器、通海管路系统、声呐系统、泵阀系统和通信系统等; 2) 海上油气勘探与开发, 主要有钻井立管、锥形应力接头、钻管和井下作业流送管路等; 3) 海洋能源开发和利用, 涉及海水潮汐能发电机组部件, 海水温差发电机组的冷凝器、蒸发器、管路和泵阀系统; 4) 海水淡化装置及滨海建筑, 主要有热交换器、冷凝器、管路系统等。滨海建筑或跨海

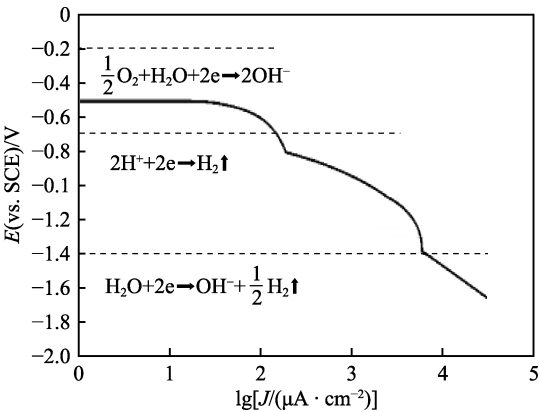


图 1 钛在 3.5%NaCl 溶液中的阴极极化曲线^[2]
Fig.1 Cathodic polarization curves of titanium in 3.5wt.% NaCl solution^[2]

大桥桥基采用钛-钢复合板进行耐腐蚀防护。海洋环境应用钛合金的关键部件和牌号如表 2 所示^[1,3]。

随着我国海洋经济开发和海洋国土安全的发展与需求, 海洋材料与装备是拓展海洋空间、开发海洋资源和维护海洋权益的物质前提。钛金属因其优异的综合性能在海洋装备中将应用越来越广泛, 对提高装备作业能力、安全性和可靠性具有重要意义, 是建设海洋强国的重要战略材料之一。但严酷海洋环境中服役的钛合金在特定的应用环境中也存在一些问题, 必须引起足够重视和做好预防处理。

表 2 海洋环境钛合金应用领域
Tab.2 Application fields and main grades of titanium alloys in marine environment

应用领域	应用部件及材质
深潜器和船舶	深潜器的耐压壳体, 如 Ti6Al4V (中国蛟龙号, 日本深海 2000 和 6500 深潜器), Ti4Al2V 和 Ti2Al2.5Zr (俄罗斯阿尔法级到拉托级潜艇), Ti6Al7Nb1Ta0.8Mo (美国海崖号深潜器)
	动力系统, 如螺旋桨 (铸造 Ti6Al4V), 燃气轮机压气机转子、轮盘和叶片 (Ti6.5Al1.5Zr3.5Mo0.3Si), 高压容器 (Ti6Al2Zr1Mo3Nb), 发动机轴件 (Ti3Al2Mo2Zr)
	管路, 如冷凝器管路、热交换管路和其他管件 (Ti)
海上油气勘探	隔水管 (Ti6Al4VELI)、钻管 (Ti6Al4V)、锥形应力接头 (Ti6Al4V ELI)、井下作业流送管 (Grade 2、Grade 7、Grade 9、Grade 12、Grade 18、Grade 28 纯钛)、焊接盘管 (钛合金)
海洋能源开发和利用	温差发电机组冷凝器和蒸发器 (厚度为 0.4~0.6 mm 的 1 级纯钛), 海水管路、海水循环泵、阀以及壳体等结构部件 (钛合金)
海水淡化装置及滨海建筑	海水淡化装置和滨海电站用热交换器、冷凝器和管路系统 (纯钛), 东京湾跨海大桥桥墩 (钛钢复合板)

1 钛合金运动部件磨蚀损伤及其防护技术

1.1 钛合金磨蚀损伤行为

钛金属兼具钢的强度高和铝的质地轻的优点, 但钛合金难加工和耐磨性能差。耐磨性能差的主要原因是钛合金硬度低和塑性剪切应力低, 表面加工硬化能力差^[4]。钛的导热系数为 0.041 cal/(cm·s·℃), 远小于

钢的 0.19 cal/(cm·s·℃), 导致摩擦过程中闪温和热量难以快速释放, 进而导致材料黏性增大, 极易发生黏着磨损。钛合金的弹性模量低, 约为钢铁的 50%, 硬弹比明显低于钢铁材料, 也是其耐磨性能差的一个原因。海洋环境使役的钛合金运动部件大多承受海水和海洋大气腐蚀, 海水、泥沙和盐雾等介质环境对钛合金耐磨性能有显著影响。钛合金优异的耐海水性能来自于表面形成的钝化膜, 耐磨性能差的钛合金在摩擦磨损过程中极易导致钝化膜移除, 钝化膜的移除速度大于自修复速度就会导致暴露于海洋环境的钛合金

被加速腐蚀, 裸露的基体金属和磨屑中的金属会与未磨损钝化层在介质环境中形成诸多原电池, 同时磨损加速界面金属的活化, 大大促进基体金属的腐蚀。腐蚀导致金属表面产生疏松的氧化物, 进一步加速材料的磨损失效, 形成腐蚀介质特有的磨损与腐蚀交互作用现象, 如图 2 所示。钛合金运动部件的磨损腐蚀是其应用中最为关键的问题。

相关研究显示材料在力学和化学/电化学多因素交互作用下的损伤速率相比其单独作用时会成倍增加, 其主要原因是腐蚀能够加速磨损, 磨损也可以促进腐蚀, 也就是说腐蚀和磨损呈“正交互”关系, 二者协同作用加速了材料的失效和损耗。很多研究也证实钛合金磨蚀的“正交互”关系^[6]。郑超等^[7]研究了钛合金在纯水和 3.5%NaCl 溶液中的磨损腐蚀行为, 发现腐蚀和磨损交互作用加速了材料流失。Dong 等^[8-9]

研究发现, 钛合金在摩擦启动后开路电位迅速降低并趋于保持一个稳定的低值, 当摩擦结束后, 开路电位重新升高回到摩擦启动前的数值。这说明了摩擦导致钛合金表面钝化膜的移除, 并且在摩擦过程中钝化膜并没有完成修复。当摩擦启动后, 钛合金的腐蚀电流由 $1.733 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 迅速增加到 $1.994 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, 腐蚀电流增加了 2 个数量级, 说明磨损对腐蚀有明显的促进作用。王林青等^[10]研究也发现, 摩擦导致开路电位下降和腐蚀电流呈数量级增加的现象 (见图 3), 研究还显示磨损腐蚀交互作用导致材料较高的磨损率, 随外加电位增加, 磨损腐蚀交互作用所占总材料损失的比例由 12% 增加到 66%。

相关研究报道也发现磨损和腐蚀出现所谓“负交互”关系, 即腐蚀和磨损协同作用减少了材料损失量。丁红燕等^[11]研究发现 TC11 钛合金在海水中微动磨

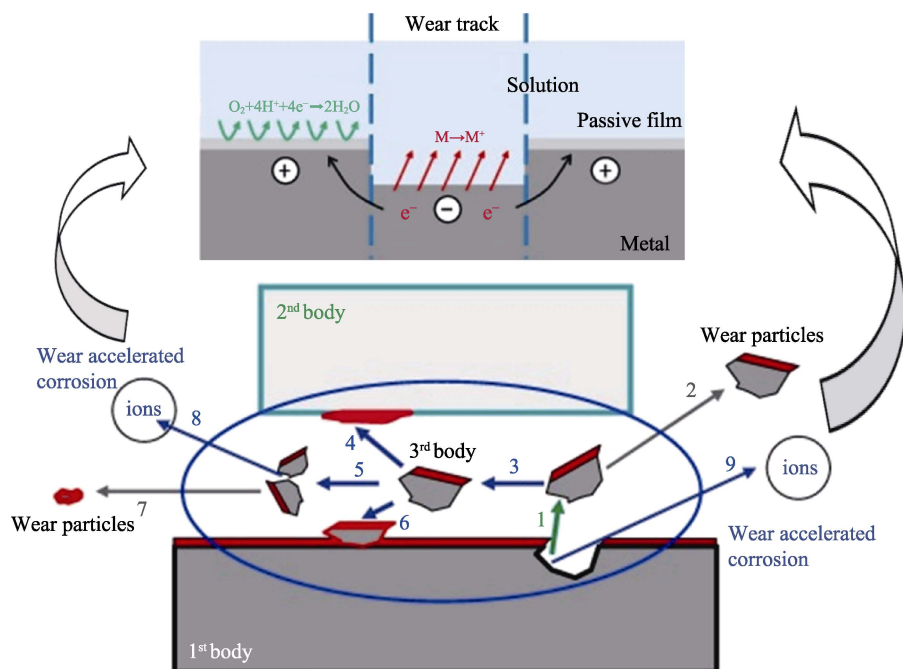


图 2 磨损与腐蚀协同作用加速材料损伤失效示意图^[5]

Fig.2 Schematic diagram of the synergistic effect of wear and corrosion on accelerating material damage failure^[5]

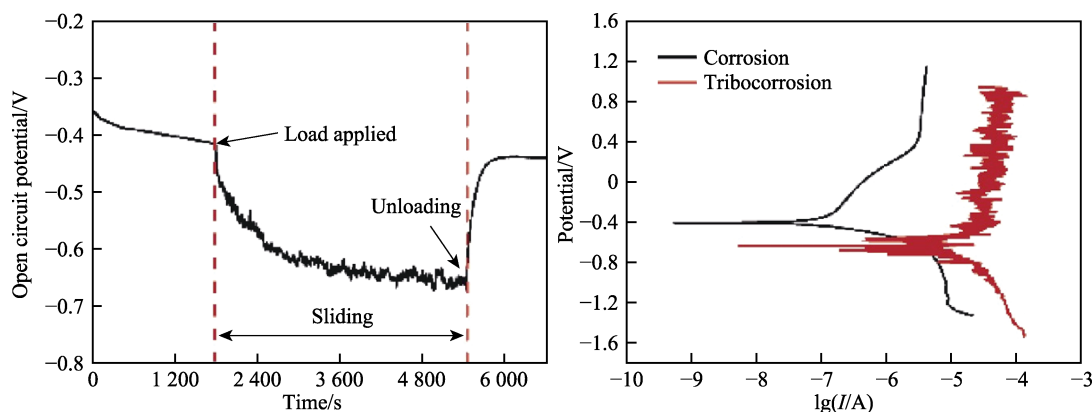


图 3 钛合金磨蚀过程中开路电位 (a) 和腐蚀电流 (b) 变化^[10]

Fig.3 Changes of open circuit potential (a) and corrosion current (b) during the abrasive process of titanium alloy^[10]

损,在载荷 20~40 N 的情况下材料损失量小于纯水中的损失量,磨损腐蚀呈现“负交互”规律。其原因主要归结为微动条件下,海水中硫、磷和氯等活性成分产生膜层起到了减小摩擦和降低磨损的作用。钛合金磨损腐蚀诸多报道均表明,在海水中摩擦时钛合金表面的摩擦因数显著降低^[12],这主要是海水起到了明显的润滑作用。但海水的润滑是有条件和有限的,在特定的载荷和工况下润滑效果明显,重载高速或微动工况下润滑效果反而降低。在钛合金磨损腐蚀过程中海水是把“双刃剑”,即有强腐蚀又有润滑效果,总体上腐蚀起到更为重要作用加速材料的流失。腐蚀与磨损的正、负交互作用也不是一成不变的,它们往往会

在不同的材料、工况及介质环境等条件下相互影响、过渡和转换。Zhang 等^[13]研究了奥氏体 304 不锈钢在人工海水环境中的腐蚀与磨损交互作用机制,发现摩擦磨损导致不锈钢表面奥氏体相变,形成了高强度马氏体相,马氏体和奥氏体间有电位差会伴随发生微电偶腐蚀促进了微观腐蚀,起到正交互作用。腐蚀导致马氏体溶解后,高硬度马氏体形成会抑制磨损,表明腐蚀与磨损之间产生了负交互作用。腐蚀过程阻止了 γ 相钝化膜的形成,金属表面润滑性下降,再次加剧磨损,腐蚀与磨损之间再次产生正交互作用,304 不锈钢在整个过程中发生了腐蚀与磨损的正、负交互作用的过渡与转换,如图 4 所示。

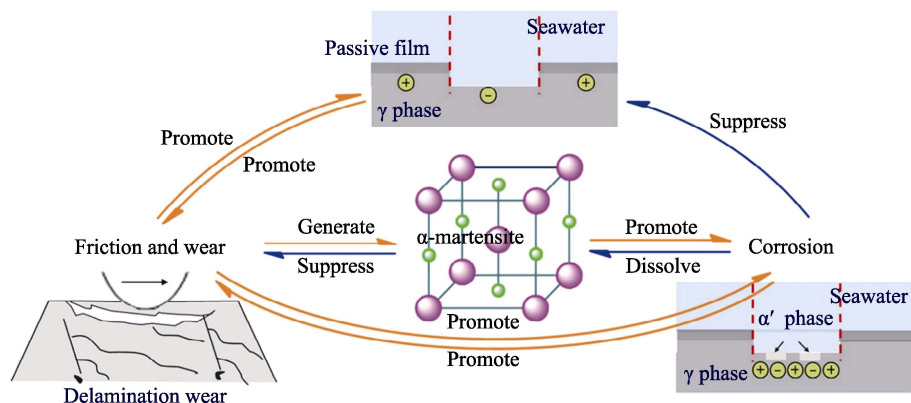


图 4 磨损过程中奥氏体-马氏体转变对磨损影响的示意图^[13]

Fig.4 Schematic diagram of effect of α -martensite on tribocorrosion during sliding^[13]

1.2 钛合金耐磨蚀防护技术

为提高钛金属的耐磨性能,对钛合金进行表面强化处理是行之有效的技术手段,现有的表面处理技术多数可以用于钛金属的表面强化。钛金属表面处理技术的应用和发展大致经历了 3 个阶段:第一阶段是以电镀、化学镀和热扩散(渗氮渗碳等)为代表的传统表面技术;第二阶段是以等离子体和电子束涂层技术、激光表面强化、热喷涂及微弧氧化技术等为标志的现代表面处理技术;第三阶段是多种表面处理技术复合应用,表面改性层的多元、多层、梯度结构和超厚等设计和制备,满足高速、重载和复杂介质苛刻环境钛金属的表面防护需求。

电镀技术主要采用镀镍和硬铬来提高钛金属耐磨性能,但电镀技术的镀层硬度和结合强度不高,而且容易产生氢脆。微弧氧化处理可以在钛金属表面原位形成氧化钛陶瓷层来提高钛合金的耐磨性能,涂层厚度一般为几十微米,但涂层表面多孔,需要进行后续封孔处理。化学表面热处理方法主要有渗氮、渗碳、渗氧和渗硼等技术。渗氮处理是最常用的钛金属表面化学热处理方法,包括气体渗氮、等离子渗氮和激光渗氮。钛金属氮化处理温度比钢铁材料高很多,需要 800 °C 以上温度才能获得足够深度的氮化物层,钛金属表面渗入的氮元素,形成 α 相和 $\alpha+\beta$ 相的氮和钛固溶体,最外层形成薄的氮化钛层。氮化处理获得硬化层

的厚度一般不超过 200 μm ,氮化层的硬度约为 10 GPa。钛金属的渗碳处理主要采用等离子辉光渗碳和电火花放电渗碳。渗碳处理的温度更高,在 900~1100 °C 之间,在钛表面形成碳化钛的硬化层。钛金属化学表面热处理温度高,处理时间长,高温长时间的氮化处理容易影响钛金属的疲劳性能,化学热处理后钛合金的耐蚀性能有所降低。离子注入表面强化处理提高钛金属的耐磨性主要通过注入 N、O、C 和 B 等元素,注入表面改性层的厚度不超过 1 μm ,可以改善钛金属的耐磨性能和抗疲劳性能。但对于高速重载服役的钛金属部件改性层太薄,起不到长久防护作用。

采用碳氮化物基金属陶瓷涂层和可控纳米结构氧化物陶瓷涂层等对海洋环境中关键运动部件进行耐磨蚀保护是目前国内外发展的趋势。如欧美国家开发的海水液压泵和液压马达传动关键部件表面沉积耐磨陶瓷涂层,获得了良好的抗磨蚀性能^[14-16]。海洋环境防护涂层失效的主要原因源于微缺陷导致贯穿孔的形成,使氯离子渗入并作用于基底材料,因此控制并减少贯穿孔的形成是提高涂层海水环境中性能的必备要求。通过多层膜和非晶纳米晶结构的设计和优化可有效打断涂层的柱状晶生长,避免腐蚀通道的形成,抑制层与层之间裂纹的产生和扩展,非晶和纳米晶都有明显的钝化趋势,非晶的腐蚀电位高于纳米晶,纳米晶的钝化区比非晶长,表面钝化膜更容易形

成^[17-18]。在非晶基体上形成纳米晶能促进钝化膜的形成,阻止腐蚀反应的进行。另一方面,非晶部分晶化后,原子发生结构弛豫,结合能增大,使得合金中的原子与溶液中的离子的反应速率减慢^[19]。

近年来众多研究采用物理气相沉积涂层进行钛金属的耐磨蚀防护处理,气相沉积可镀涂层的种类多,涂层性能突出。邓凯等^[20]采用物理气相沉积 DLC 涂层、微弧氧化和离子注入等技术对 TC11 进行表面处理,发现在海水中 TC11 的摩擦因数和磨损量均明显降低,其中 DCL 涂层抗微动磨蚀性能最好。Vladimir 等^[21]对比了物理气相沉积钨掺杂的 W-DLC 涂层、热喷涂涂层和离子注入处理 TC4 钛合金的耐磨蚀性能,发现 W-DLC 涂层的抗磨蚀性能最好。Wang 等^[22-23]采用多弧离子镀技术设计制备了 TiSiCN 耐磨蚀涂层。涂层具有 TiN 和 TiC 纳米晶-Si₃N₄/SiC 非晶-Ti₃SiC₂ MAX 相的耦合结构,涂层硬度可达 30~40 GPa。涂层磨损与腐蚀交互作用解析发现交互作用占涂层总损失量最低为 3.7%,说明该涂层具有优异的抗磨损腐蚀交互作用能力。何倩等^[24]在 TC4 钛合金表面制备了不同调制周期的 CrSiN 纳米多层薄膜,发现调制周期为 45 nm 时,涂层的硬度和弹性模量最大,抗微动磨损腐蚀性能最好。耐磨蚀涂层与渗氮技术结合可以满足高速重载等苛刻环境钛金属的长效防护需求。早在 1983 年芬兰科学家 Korhonen

等^[25]为了缓解“鸡蛋壳效应”,提出了 PN-PVD 复合处理技术,该复合处理技术融合了等离子体渗氮技术和物理气相沉积技术的各自优势。经过复合处理后,基体由于渗氮层的存在,硬度提高,从硬质涂层到基体之间的硬度梯度以及受载时的应力梯度呈连续平缓下降的趋势,使得材料表面性能得到改善的同时,硬质涂层的附着性能也大为提高。Dong 等^[8]采用氮化处理和多弧离子镀 TiSiCN 复合技术对 TC4 合金进行表面强化处理,发现 TiSiCN 涂层和复合处理均有优异的抗磨损腐蚀交互作用能力,复合处理 TC4 钛合金摩擦时,开路电位降低幅度更小,腐蚀电流更低,与 TiSiCN 涂层相比抗磨蚀性能提高了 1 倍,如图 5 所示。Rahmatian 等^[26]采用高温扩散的方法在 Ti6Al4V 合金表面制备了双层渗硼涂层 (TiB₂+TiB) 来提高钛合金的抗磨蚀性能,发现双渗硼层的形成使钛合金磨蚀磨损率大幅降低。Zhao 等^[27]制备了一种新型的抗磨蚀涂层,通过阳极氧化技术处理硬质 TiN 涂层,在涂层近表面 200 nm 深处形成了 TiO₂ 纳米管嵌入 TiN 涂层的复合结构,该复合涂层与 TiN 涂层相比,摩擦因数大幅度降低,腐蚀电流降低了 1 个数量级,耐腐蚀性能大幅度提高,磨蚀磨损率降低了 1/2,同时该涂层还具有优异的抗菌和防生物污损性能。通过对硬质涂层的表面微结构功能化修饰可以实现钛合金表面耐磨、抗腐蚀和防生物污损多功能一体化涂层的设计和制备。

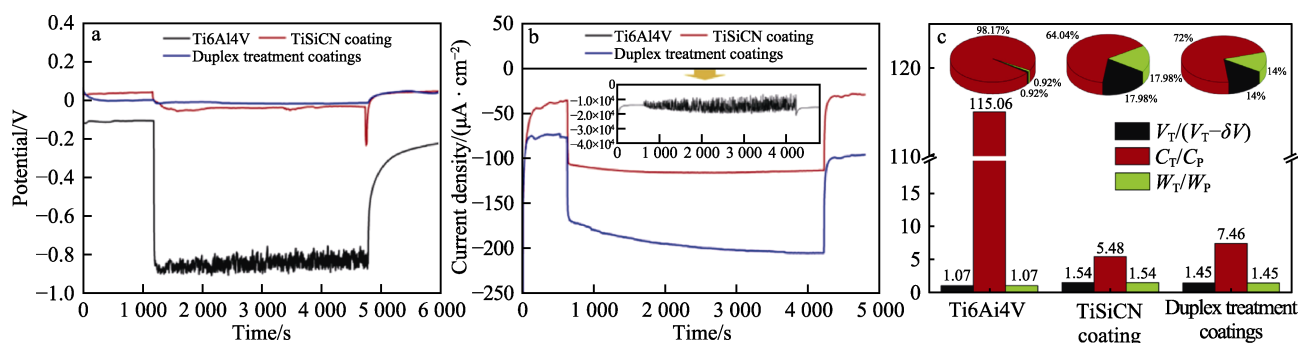


图5 Ti6Al4V、TiSiCN 涂层和 TiSiCN/氮化物复合处理涂层磨蚀过程中 OCP 值 (a) 和电流密度 (b) 的变化,磨损与腐蚀协同损伤分析 (c) ^[8]

Fig.5 Evolution of OCP values (a), current density under cathodic protection (b) and dimensionless factors of synergetic damage (c) of Ti6Al4V, TiSiCN coating and TiSiCN/nitride duplex treatment coatings ^[8]

2 钛合金生物污损问题及其防护技术

2.1 钛合金生物污损行为

海洋环境中钛金属与钢、铝和铜材料相比,钛金属防污性能最差。主要原因是钛金属具有良好的生物相容性,几乎所有海生物都可在其表面附着,导致严重的生物污损发生^[28-29]。图 6a 给出了印度曼达帕姆港纯钛金属实海挂片 1 a 后的形貌,钛表面附着了大量的海生物,生物污损极为严重^[30]。图 6b 是工业纯钛在我国某海域试验站海水全浸 0.5 a 后挂片表面即出现严

重的生物污损特征^[31]。图 6c 给出了不同材料在海水长时间浸泡 1 a 后,其表面海生物附着程度对比,除了锡金属外,钛合金的生物污损程度远高于铜、铝和不锈钢等材料^[29]。海洋生物污损过程一般可以划分为 4 个阶段^[32],主要包括:(1)条件膜的形成,蛋白质或多糖等有机分子和无机化合物最先吸附在材料表面;(2)微生物膜的形成,细菌和单细胞藻类等微生物沉积在条件膜上,在材料表面吸附和繁殖;(3)海藻孢子和原生动物的附着,一般发生在材料浸入水中数周;(4)藤壶等大型生物在其表面附着和生长,这些生物生长快速适应能力强,一般发生在材料浸入水

中数月。钛合金虽然极易发生生物污损,但其表面氧化膜致密稳定,氧化膜起到了防腐蚀作用,但在污损群落变化,特别是局部环境 pH 变化后,其防腐蚀作用难以保证其稳定性和长期性。微生物附着和繁殖会分泌黏液,容易黏附水中的有机物和泥沙,导致钛合金部件摩擦因数增加,从而使系统的阻力增大和传热效果降低,影响部件和虽然不会影响钛合金在海水中的钝化,也不会促进钛合金的腐蚀,但是会使钛合金发生缝隙腐蚀的趋势增加,增加船舶的阻力,海生物的脱落也会堵塞热交换器的管路,造成严重的危害。

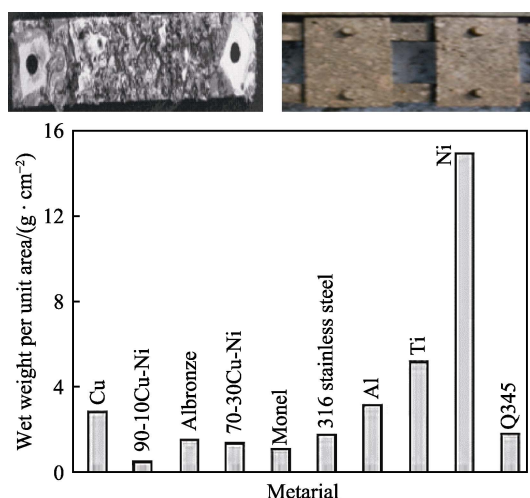


图 6 钛金属实海挂片表面生物污损
 形貌 (a 印度曼达帕姆港, b 我国某海水站)
 和不同金属材料生物污损程度对比 (c) [27-29]

Fig.6 Surface biological fouling morphology
 (a. Mandapam Port, India, b. Water Station of
 China) and comparison of biological fouling
 degree of different metals (c) [27-29]

2.2 钛合金防生物污损技术

钛金属防生物污损的主要技术手段可以分为物理方法和化学方法两种^[33-36]。物理方法包括超声波法、微泡法、高流速法、激光照射法和紫外照射法等。超声波法通常是把频率高于 20 kHz 的声波作用于黏液层形成后向藻类附着演变阶段,放置后续海生物附着于繁殖。微泡法是向海水中注入 CO₂ 微泡,融入 CO₂ 的碳酸水可对藤壶幼虫的附着阶段起到抑制作用。高流速法是利用高速水流阻止海生物的附着。激光照射法和紫外照射法是基于光催化和紫外线直接破坏微生物基体结构,造成细胞死亡起到防止海生物附着的效果。物理方法多借助外围装置实现防污效果,对钛金属部件的实际使用工况有要求和限制。化学方法包括直接注入杀菌剂方法、外加电位防污法、防污涂层法等。直接注入法是在海水中直接注入液氯、次氯酸钠、二氧化氯和臭氧等实现杀菌防污效果。电解防污法是在钛金属部件表面施加电压使海水电

解,产生 ClO⁻可有效抑制海生物附着。防污涂层法是在钛金属部件表面制备杀菌防污涂层实现防污效果,不需要引入外部装置,涂层直接沉积于工件表面,不影响工件的安装和正常工作,而且可以实现长效防腐性能,是很有前途的防污损技术。

目前防污剂释放型涂层统治市场,可控溶解型防污涂层结合纳米缓释技术可以更好地实现低毒环保和高效长效防污而成为防污技术中的研究热点之一。最常用的防污剂是氧化亚铜,铜元素可降低生物机体中主酶的活化作用,缩短生物的寿命,也可以直接将生物的细胞蛋白质沉淀为金属蛋白质。但铜的释放量仍难以定量定位精确控制,常导致过量释放,对环境造成污染。王浩楠等^[37]利用铜离子杀菌效果和钛铜电偶腐蚀的原理,设计了钛基金属表面用铜/铝多层复合阳极,可在钛表面持续析出铜离子,从而抑制海生物在钛表面的附着。李兆峰等^[38]采用微弧氧化技术在钛表面制备出非晶和纳米晶复合涂层,涂层中含有 TiO₂ 和 Cu₂O 纳米晶,该涂层具有良好的防生物污损性能。Bai 等^[39]利用多弧离子镀技术在 Ti6Al4V 表面制备了 TiSiN/Cu 多层涂层,涂层具有超高的硬度,硬度最高可达 40 GPa,具有优异的耐磨性能。同时利用 TiN 纳米晶与 Si₃N₄ 非晶耦合结构障碍层,通过迷宫状晶界微通道实现对 Cu 离子的微量可控释放,获得长效抗菌和防污损性能,如图 7 所示。纳米银材料具有良好的抑菌效果,银离子和纳米银产生的活性氧簇基团 (ROS) 可破坏细胞膜和 DNA^[40]。但关于纳米银为什么能够与细胞膜结合并穿过细胞膜到达细胞内部尚未有定论。相关研究报道显示,物理气相沉积 TiN、CrN、TaN 和 ZrN 与 Ag 和 Cu 复合涂层可以获得优异的杀菌效果^[41-47]。Zhu 等^[48]利用多弧离子镀技术在钛合金表面沉积制备了超硬 TiSiN/Ag 涂层。涂层具有非晶纳米晶镶嵌和多层多界面结构,Ag 层呈不连续分布,Ag 具有超强的扩散能力,可扩散至 TiSiN 层中,纳米压入测试涂层硬度可达 40~50 GPa。多层多界面结构有效抑制了裂纹的扩展,避免贯穿性裂纹在涂层中的形成,可防止海水渗入导致涂层早期失效,掺 Ag 涂层对三角藻的贴附具有显著的抑制作用。Wang 等^[49]受铁电/压电效应的启发,提出一种抗生物污染涂层的新策略,采用微弧氧化技术将 BaTiO₃ 颗粒包埋在 TiO₂ 涂层里,该涂层具有优异的抗生物污损性能。当船在海洋中航行时,波浪冲击引起的压电响应还将提高涂层的抗菌性能,有望通过刺激产生友好且持久的抗生物污损性能。钛合金的生物污损很严重,给海洋环境中钛合金的应用带来很大的影响,生物污损腐蚀与腐蚀磨损协同作用将导致更严重的损伤失效,是未来研究的难点和亟需解决的瓶颈问题。环境自适应和响应的防污涂层开发也是钛合金防污技术的发展趋势。

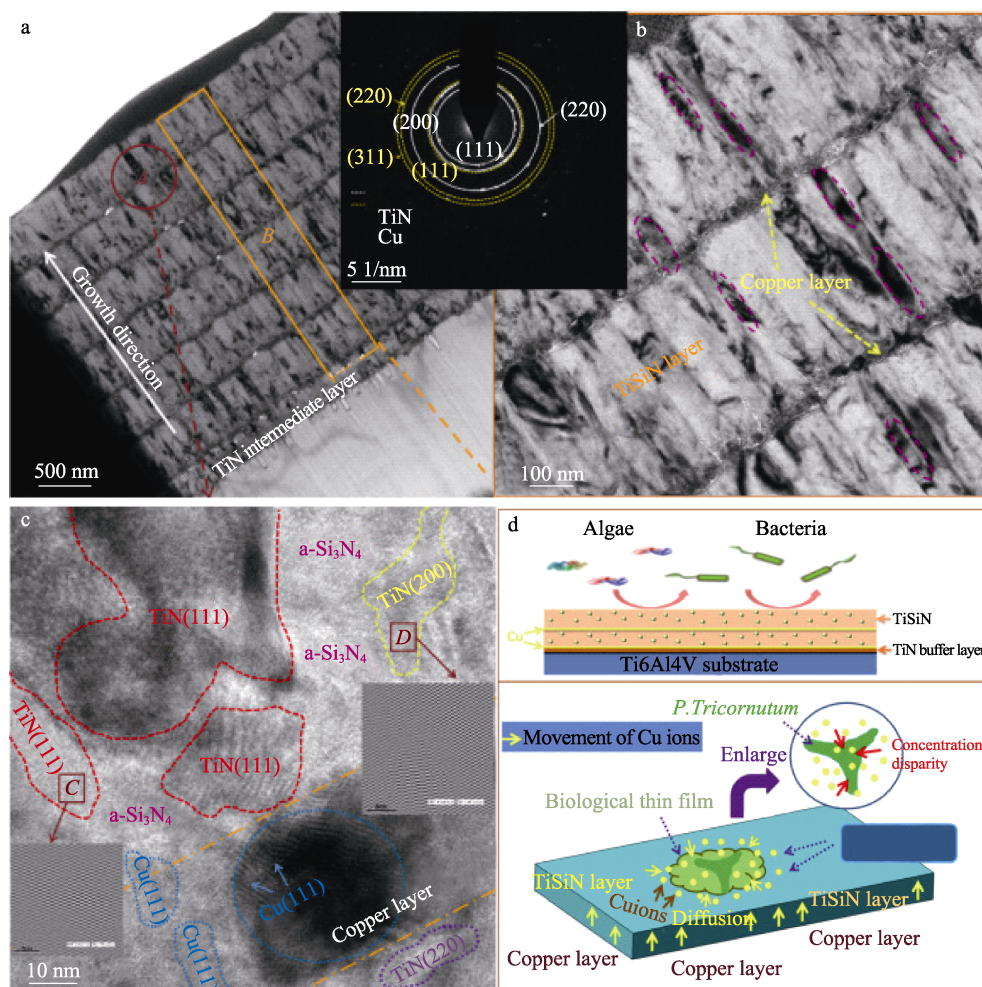


图7 多弧离子镀制备 TiSiN/Cu 涂层的微结构和防污损机理^[39]
Fig.7 Microstructure and anti-fouling mechanism of TiSiN/Cu coatings
prepared by multi-arc ion plating^[39]

3 钛合金异金属接触电偶腐蚀问题及其防护技术

3.1 钛合金异金属接触电偶腐蚀行为

电偶腐蚀是指异种金属在电解液环境中由于腐蚀电位差异形成原电池腐蚀的现象, 又称接触腐蚀或双金属腐蚀。钛金属相比其他合金具有较高的正电位(表3)^[3]。钛在浸入海水的瞬间电位为 -0.8 V , 几分钟后由于表面氧化膜的形成迅速增加到 -0.1 V , 经过100 d的电位稳定后, 测试其稳态腐蚀电位可高达 $+0.38\text{ V}$ ^[1]。钛金属的稳态腐蚀电位远高于大多数金属材料, 在自来水、海水和盐溶液中与异种金属偶接时作为阴极被保护, 从而加速偶接合金的腐蚀^[50], 其腐蚀原理如图8所示。

电偶腐蚀的程度主要根据电偶电流密度(J_g)的大小来划分, 按平均电偶电流密度的大小将电偶腐蚀程度分为5级, 分别是: 不腐蚀的A级($J_g \leq 0.3\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$); 轻微腐蚀的B级($0.3\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2 < J_g \leq 1.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$);

明显腐蚀的C级($1.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2 < J_g \leq 3.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$); 严重腐蚀的D级($3.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2 < J_g \leq 10.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$)和E级($J_g > 10.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$); 钛金属与其他金属材料发生电偶腐蚀的程度如表4所示^[51]。钛合金与结构钢接触形成电偶对时, 电偶电流密度在 $1.0\sim 15\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间, 电偶腐蚀等级为B—E级。钛合金与结构钢接触会发生严重的电偶腐蚀, 需要对结构钢进行防护后方可使用。钛合金与铝合金接触形成电偶对时, 电偶电流密度大多大于 $3.0\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 电偶腐蚀等级为D—E级。因此, 与钛合金接触的铝合金会产生严重的腐蚀, 必须对铝合金防护后方可使用。钛合金与不锈钢和镍基合金接触形成电偶对时, 电偶电流密度小于 $0.3\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 电偶腐蚀等级为A。一般海洋环境中, 钛金属是允许不加防护与不锈钢和镍基合金直接接触使用。钛金属与铜合金接触, 由于两者的电位差不是很大, 铜合金同时具有一定的自钝化能力, 并不一定会发生严重的电偶腐蚀, 黄铜和紫铜合金受钛的电偶腐蚀作用较小。铜镍合金(B10和B30)与钛偶合时, 电偶腐蚀作用会随着钛-铜镍合金面积比的增大而增加。

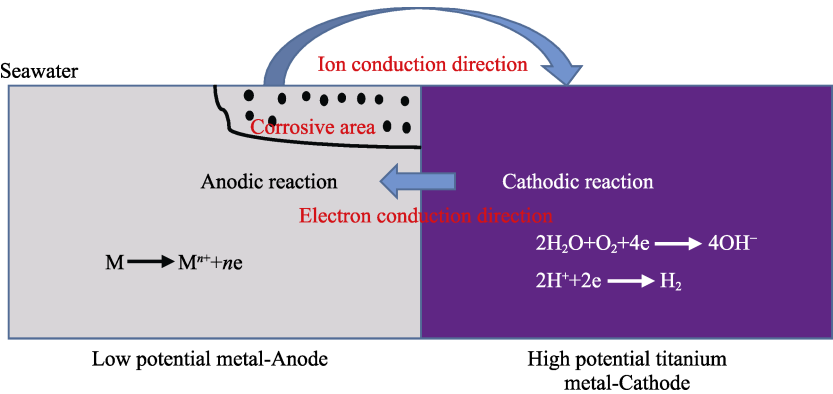


图 8 钛金属与异金属接触电偶腐蚀原理

Fig.8 Principle of contact galvanic corrosion between titanium and different metals

表 3 钛金属和其他金属材料在流动海水中的电偶序^[3]

Tab.3 Coupling sequence of titanium and other metal materials in flowing seawater^[3]

Material	Static potential	Material	Static potential
Graphite	+0.25	90-10Cu-Ni (706 copper alloy)	-0.28
Pt	+0.15	Naval brass (422 copper alloy)	-0.29
Zr	-0.04	G bronze	-0.31
316 stainless steel (Blunt)	-0.05	Aluminum and brass (687 copper alloy)	-0.32
316 stainless steel (Blunt)	-0.08	Cu	-0.36
Monel 400	-0.08	Navy rolled brass (464 copper alloy)	-0.40
Hartz alloy C	-0.08	410 stainless steel (Active)	-0.52
Ti	-0.10	304 stainless steel (Active)	-0.53
Ag	-0.13	430 stainless steel (Active)	-0.56
410 stainless steel (Blunt)	-0.15	Carbon steel	-0.61
316 stainless steel (Active)	-0.18	Cast iron	-0.61
Ni	-0.20	Aluminum 3003-H	-0.79
430 stainless steel (Blunt)	-0.22	Zn	-1.03
70-30Cu-Ni (715 copper alloy)	-0.25		

表 4 钛合金与其他材料的电偶电流密度与电偶腐蚀等级^[51]

Tab.4 Current density and rank of galvanic corrosion between titanium alloy and other materials^[51]

No.	Couple	Calvanic current density/($\mu A \cdot cm^{-2}$)	Rank	No.	Couple	Calvanic current density/($\mu A \cdot cm^{-2}$)	Rank
1	TC2-2A12	6.37	D	17	TC15-30CrMnSiNi2A	0.79	B
2	TC2-7A04	9.87	D	18	TB8-30CrMnSiA	11.6	E
3	TC21-2A12	3.95	D	19	Ti-15-3-30CrMnSiA	14.7	E
4	TC21-2A70	5.91	D	20	Ti-15-3-30CrMnSiNi2A	12.7	E
5	TC21-7B04	6.33	D	21	TC4-0Cr13Ni8Mo2Al	1.17×10^{-2}	A
6	TA15-2B06	7.67	D	22	TC21-1Cr15Ni4Mo3N	3.44×10^{-2}	A
7	TA15-7B04	8.42	D	23	TA15-1Cr15Ni4Mo3N	3.32×10^{-2}	A
8	TB8-2A12	10.9	E	24	TB8-Cr17Ni2	1.27×10^{-2}	A
9	Ti-15-3-2A12	14.7	E	25	Ti-15-3-Cr17Ni2	-0.05	A
10	Ti-15-3-7A09	20.6	E	26	TC4-T300/QY8911	1.73×10^{-3}	A
11	TC2-30CrMnSiA	3.49	D	27	TC4-T300/5405	1.61×10^{-3}	A
12	TC6-40CrNi2Si2MoVA	3.45	D	28	TA15-T300/QY8911	5.12×10^{-3}	A
13	TC21-30CrMnSiA	5.21	D	29	TA15-T300/5405	4.20×10^{-3}	A
14	TC21-30CrMnSiNi2A	1.18	C	30	TB8-T300/5222	2.28×10^{-3}	A
15	TC21-A100	0.47	B	31	Ti-15-3-T300/AG80	0.00	A
16	TC15-30CrMnSiA	4.88	D				

3.2 钛合金电偶腐蚀防护技术

金属材料电偶腐蚀发生需要具备3个条件:(1)两种金属存在电位差(电位差小于50 mV时发生电偶腐蚀的可能性很小,电位差大于0.25 V就会发生明显的电偶腐蚀^[52]);(2)存在电子通道,即两种金属直接或间接实现接触;(3)存在离子通道,两种金属同处于电解质介质中。针对钛金属预防电偶腐蚀问题,防护技术的设计和开发主要是使上述其中一个条件不成立就可以避免电偶腐蚀的发生。钛金属电偶腐蚀防护技术主要包括如下几方面。

1)合理的选材和结构设计。选用与钛合金电位差相近的金属材料接触,如不锈钢、镍基耐蚀合金和铜合金等。控制钛合金与其相接触金属材料的面积比,适当减少钛合金的面积或增大与其接触金属材料的面积,避免大阴极和小阳极金属接触结构的设计。当钛与其他金属的接触面积比大于4:1时,对其他金属材料将是危险的。而当钛与其他金属接触面积比小于1时,电偶腐蚀作用可明显减轻。

2)电绝缘防护技术。对于不可避免采用电位差大的异金属接触,在阴阳极材料接触部位添加绝缘垫片进行电绝缘处理来消除电子导电通道,或者使用缓蚀剂增大腐蚀介质电阻来消除离子导电通道。在连接件之间铺垫防接触腐蚀胶布也有显著的防电偶腐蚀作用。

3)表面处理技术。表面处理技术是解决钛电偶腐蚀的主要技术手段之一,如对钛金属进行阳极氧化处理和涂覆低电位涂层处理可以显著降低电偶腐蚀速度。西北有色金属研究院采用电化学氧化处理,在Ti80合金表面制备了浅黑色氧化钛膜,改膜层绝缘电阻达到200 M Ω ,降低了钛合金与其他金属配对时的电偶腐蚀电流^[1]。张晓云等^[53]对TC21钛合金表面进行阳极氧化处理,降低了与高强钢偶接的电偶腐蚀倾向。周科等^[54]采用微弧氧化技术在钛合金表面制备了氧化钛陶瓷涂层,涂覆的涂层具有优良的阻隔性能,能有效缓解与30CrMnSiA钢的电偶腐蚀。对于钛合金接触材料的表面处理也可以降低电偶腐蚀倾向。尹作升等^[55]采用阳极氧化处理在2024和2124铝合金表面制备了一层致密氧化膜,降低了铝合金与TC4钛合金的电偶腐蚀程度。刘建华等^[56]对铝合金和高强钢进行表面镀铜处理,使其与钛合金偶接时的腐蚀电流维持在较低的水平。赵平平等^[57]研究Zn针对钛-铝连接时的电偶腐蚀问题,发现对阳极2024进行防护比对阴极ZTi60进行防护,具有更好的抑制电偶腐蚀的效果。

4)电磁场调控防腐蚀新技术,即利用电磁学等物理技术减缓金属连接件电偶腐蚀行为。通过外加磁场对引起电偶腐蚀中离子从阳极到阴极的迁移过程产生影响,从而控制电偶对材料的电偶腐蚀。

Kountouras等^[58]研究外加磁场对Zn-316L不锈钢电偶对材料的腐蚀行为,发现控制磁场方向与电偶对接面平行时可减缓电偶腐蚀程度,而磁场方向与接触面垂直时可以加速电偶腐蚀。开发电磁场防电偶腐蚀新技术有比较好的应用前景,有望实现钛合金与异种金属偶接装备结构的长效安全可靠服役。

4 发展趋势及展望

钛金属由于具有优异的耐海水和海洋大气腐蚀性能,在海洋环境中的应用必将越来越广泛。为解决钛金属在海洋环境中表现出的耐磨蚀性能差、易生物污损和电偶腐蚀的问题,合适的表面处理和涂层防护是必不可少的。

1)现有传统表面处理技术多可用于钛金属的表面处理,但传统表面处理技术存在许多不适应钛金属处理的技术难点,开发适合钛金属表面处理的技术和装备是一个主要研究方向。如钛金属氮化处理温度要远高于钢铁材料的氮化处理,温度一般要超过800℃。传统的氮化装备达不到这么高的温度,就需要对装备的设计和制造进行改进才能满足需求,同时高温氮化导致大尺寸和薄壁等复杂钛金属部件的变形问题也需要重点关注和解决。

2)碳氮化物基金属陶瓷涂层和可控纳米结构氧化物新型涂层材料,是对钛金属关键运动部件海洋环境耐磨蚀保护的发展趋势,重点发展多组分、多尺度结构协同、表界面结构优化、实现多功能一体化、环境自适应涂层材料的设计。针对钛金属易生物污损问题,设计开发防污剂释放型和可控溶解型防污涂层结合纳米缓释技术是研究重点,可以更好地实现低毒环保和高效长效防污损性能。开发电磁场防电偶腐蚀新技术有比较好的应用前景,研究磁场强度和磁场取向对电偶防护的影响,设计新型磁场防护装置,有望实现钛合金与异种金属偶接装备结构的长效安全可靠服役。

3)随着海洋资源的开发和利用,针对深海、极地和热带海洋等极端环境服役的海工装备面临更为复杂苛刻的工况,需要开展极端环境、复杂工况和多种因素耦合作用下钛金属材料的损伤评价装置搭建、评价方法建立和损伤机理揭示研究。生物污损腐蚀与腐蚀磨损多因素协同作用将导致钛金属更为严重的损伤失效,钛合金生物污损与腐蚀磨损协同损伤和防护技术研究是钛合金海洋环境应用必须考虑的问题,也是未来研究的难点和热点方向。钛金属表面处理技术种类很多,每种处理技术都有自己的优缺点,针对极端环境用钛金属部件开发多种表面处理技术复合和协同防护是必然趋势,如氮化/离子注入/激光冲击强化与气相沉积涂层复合技术、表面织构化与涂层复合技术、微弧氧化与涂层复合处理技术等。

参考文献:

- [1] 常辉. 海洋工程钛金属材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
CHANG Hui. Titanium Alloys of Marine Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.
- [2] 孙静, 齐元甲, 刘辉, 等. 海洋环境下钛及钛合金的腐蚀磨损研究进展[J]. 材料保护, 2020, 53(1): 151-156.
SUN Jing, QI Yuan-jia, LIU Hui, et al. Research Progress on Tribo-Corrosion of Titanium and Titanium Alloys in Seawater Environment[J]. Materials Protection, 2020, 53(1): 151-156.
- [3] 杜翠, 杜楠. 钛合金选用与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
DU Cui, DU Nan. Selection and Design of Titanium Alloy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [4] 应扬, 李磊, 赵彬, 等. 钛合金的摩擦磨损性能及其改善方法[J]. 有色金属材料与工程, 2019, 40(3): 49-54.
YING Yang, LI Lei, ZHAO Bin, et al. Friction and Wear Properties of Titanium Alloys and the Improving Methods[J]. Nonferrous Materials and Engineering, 2019, 40(3): 49-54.
- [5] CAO Shou-fan, MISCHLER S. Modeling Tribocorrosion of Passive Metals – A Review[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2018, 22(4): 127-141.
- [6] CHEN Jun, ZHANG Qing, LI Quan-an, et al. Corrosion and Tribocorrosion Behaviors of AISI 316 Stainless Steel and Ti₆Al₄V Alloys in Artificial Seawater[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(4): 1022-1031.
- [7] 郑超, 魏世丞, 梁义, 等. TC4 钛合金在 3.5%NaCl 溶液中的微动腐蚀特性[J]. 稀有金属, 2018, 42(10): 1018-1023.
ZHENG Chao, WEI Shi-cheng, LIANG Yi, et al. Fretting Corrosion Characteristics of TC4 Titanium Alloy in 3.5% NaCl Solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018, 42(10): 1018-1023.
- [8] DONG Min-peng, ZHU Ye-biao, WANG Chün-ting, et al. Structure and Tribocorrosion Properties of Duplex Treatment Coatings of TiSiCN/Nitride on Ti₆Al₄V Alloy[J]. Ceramics International, 2019, 45(9): 12461-12468.
- [9] DALMAU BORRÁS A, RODA BUCH A, ROVIRA CARDETE A, et al. Chemo-Mechanical Effects on the Tribocorrosion Behavior of Titanium/Ceramic Dental Implant Pairs in Artificial Saliva[J]. Wear, 2019, 426-427: 162-170.
- [10] 王林青, 周永涛, 王军军, 等. TC4 钛合金在模拟海水中腐蚀-磨损交互行为研究[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(2): 206-212.
WANG Lin-qing, ZHOU Yong-tao, WANG Jun-jun, et al. Corrosion-Wear Interaction Behavior of TC4 Titanium Alloy in Simulated Seawater[J]. Tribology, 2019, 39(2): 206-212.
- [11] 丁红燕, 戴振东. 钛合金在海水中的微动磨损特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(5): 778-781.
DING Hong-yan, DAI Zhen-dong. Fretting Wear Characteristics of Titanium Alloy in Seawater[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(5): 778-781.
- [12] CHEN Jun, ZHANG Qing. Effect of Electrochemical State on Corrosion-Wear Behaviors of TC4 Alloy in Artificial Seawater[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4): 1011-1018.
- [13] ZHANG Yue, YIN Xiang-yu, WANG Jian-zhang, et al. Influence of Microstructure Evolution on Tribocorrosion of 304SS in Artificial Seawater[J]. Corrosion Science, 2014, 88: 423-433.
- [14] ZHOU Fei, WANG Yuan, LIU Feng, et al. Friction and Wear Properties of Duplex MAO/CrN Coatings Sliding Against Si₃N₄ Ceramic Balls in Air, Water and Oil[J]. Wear, 2009, 267(9-10): 1581-1588.
- [15] 邓飞飞, 程旭东, 张子军, 等. 水润滑低摩擦因数陶瓷涂层摩擦副的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(9): 24-27.
DENG Fei-fei, CHENG Xu-dong, ZHANG Zi-jun, et al. Research of Low Friction Coefficient Ceramic Coating Pairs under Water-Lubrication[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(9): 24-27.
- [16] 焦素娟, 周华, 杨华勇, 等. 水润滑条件下等离子陶瓷涂层的磨损机理研究[J]. 中国机械工程, 2003, 14(6): 514-516.
JIAO Su-juan, ZHOU Hua, YANG Hua-yong, et al. Investigation on Wear Mechanism of Plasma-Sprayed Ceramic under Water-Lubricated Condition[J]. China Mechanical Engineering, 2003, 14(6): 514-516.
- [17] ANANTHAKUMAR R, SUBRAMANIAN B, KOBAYASHI A, et al. Electrochemical Corrosion and Materials Properties of Reactively Sputtered TiN/TiAlN Multilayer Coatings[J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 477-485.
- [18] GENG Xin, YANG Fan, CHEN Yi-qiang, et al. Silver Assisted Crack Healing in SiC[J]. Acta Materialia, 2016, 105: 121-129.
- [19] 卢柯. 非晶态合金向纳米晶体的相转变[J]. 金属学报, 1994, 30(1): B001-B021.
LU Ke. Phase Transformation from an Amorphous Alloy into Nanocrystalline Materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1994, 30(1): B001-B021.
- [20] 邓凯, 于敏, 戴振东, 等. TC11 及表面改性膜层在海水中的微动磨损研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(5): 1099-1104.
DENG Kai, YU Min, DAI Zhen-dong, et al. Fretting Wear of TC11 and Surface Modified Layers in Seawater[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(5): 1099-1104.
- [21] TOTOLIN V, PEJAKOVIĆ V, CSANYI T, et al. Surface Engineering of Ti₆Al₄V Surfaces for Enhanced Tribocorrosion Performance in Artificial Seawater[J]. Materials & Design, 2016, 104: 10-18.
- [22] WANG Yue, LI Jin-long, DANG Chao-qun, et al. Influence

- of Carbon Contents on the Structure and Tribocorrosion Properties of TiSiCN Coatings on Ti₆Al₄V[J]. Tribology International, 2017, 109: 285-296.
- [23] WANG Yue, LI Jin-long, DANG Chao-qun, et al. Influence of Bias Voltage on Structure and Tribocorrosion Properties of TiSiCN Coating in Artificial Seawater[J]. Materials Characterization, 2017, 127: 198-208.
- [24] 何倩, 孙德恩, 曾宪光. TC4 钛合金表面沉积 CrSiN/SiN 纳米多层膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀磨损性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 74-80.
HE Qian, SUN De-en, ZENG Xian-guang. Wear Corrosion Resistance of CrSiN/SiN Nano-Multilayer Coatings Deposited on TC4 Titanium Alloy in 3.5%NaCl Solution[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 74-80.
- [25] KORHONEN A S, SIRVIO E H, SULONEN M S. Plasma Nitriding and Ion Plating with an Intensified Glow Discharge[J]. Thin Solid Films, 1983, 107(4): 387-394.
- [26] RAHMATIAN B, GHASEMI H M, HEYDARZADEH SOHI M, et al. Tribocorrosion and Corrosion Behavior of Double Borided Layers Formed on Ti-6Al-4V Alloy: An Approach for Applications to Bio-Implants[J]. Corrosion Science, 2023, 210: 110824.
- [27] ZHAO Chun-lei, GAO Wen-jing, WANG Jun, et al. A Novel Biomedical TiN-Embedded TiO₂ Nanotubes Composite Coating with Remarkable Mechanical Properties, Corrosion, Tribocorrosion Resistance, and Antibacterial Activity[J]. Ceramics International, 2023, 49(10): 15629-15640.
- [28] 张文毓. 钛及钛合金防污技术国内外研究现状[J]. 全面腐蚀控制, 2016, 30(7)20-24, 42
ZHANG Wen-yu. Domestic and Foreign Research Present Situation of Titanium and Its Alloy Antifouling Technology[J]. Total Corrosion Control, 2016, 30(7)20-24, 42
- [29] 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 Zheng-xian, WANG Hao-nan, ZHAO Wen. Current Research Situation and Development Trend of the Biofouling and Antifouling Technology on Titanium Alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2015, 32(6)1-7
- [30] PALRAJ S, VENKATACHARI G. Effect of Biofouling on Corrosion Behaviour of Grade 2 Titanium in Mandapam Seawaters[J]. Desalination, 2008, 230(1-3): 92-99.
- [31] 马士德, 郭为民, 刘欣, 等. 工业纯钛(TA2)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 Shi-de, GUO Wei-min, LIU Xin, et al. Biofouling and Corrosion Analyses of Industrial Pure Titanium (TA2) Immersed in Seawater at Sanya Marine Environmental Test Station in South China Sea[J]. Marine Sciences, 2018, 42(10): 23-30.
- [32] 李莎. 碳/金属(银、铜)复合材料的制备及防污性能[D]. 天津: 天津大学, 2014.
LI Sha. Preparation and Antifouling Properties of Carbon/Metal (Silver, Copper) Composites[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [33] 张洪荣, 原培胜. 船舶防污技术[J]. 舰船科学技术, 2006, 28(1): 10-14.
ZHANG Hong-rong, YUAN Pei-sheng. Pollution Prevention Technology for Ships[J]. Ship Science and Technology, 2006, 28(1): 10-14.
- [34] FUKUSHIMA N. Development of Anti-fouling Methods for Gate Facilities[J]. Journal of IHI Technologies, 2013, 53(3): 82-87.
- [35] SHIODA K. Prevention of Biofouling on the Bottom of Ships by Air Micro-Bubbles[J]. Marine Engineering, 2012, 47(5): 675-678.
- [36] KAWABE A. Development of Antifouling Technologies for Heat Exchanger[J]. Sessile Organisms, 2004, 21: 55-84.
- [37] 王浩楠, 陈云飞, 王毅飞, 等. 钛制管路防污方法研究进展[J]. 钛工业进展, 2017, 34(6): 14-19.
WANG Hao-nan, CHEN Yun-fei, WANG Yi-fei, et al. Research Progress of Antifouling Methods for Titanium Pipes[J]. Titanium Industry Progress, 2017, 34(6): 14-19.
- [38] 李兆峰, 蒋鹏, 张建欣, 等. 钛合金表面微弧氧化纳米防污涂层及性能研究[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(6): 48-53.
LI Zhao-feng, JIANG Peng, ZHANG Jian-xin, et al. Preparation and Performance of Nano Anti-Fouling Coatings by Microarc Oxidation[J]. Development and Application of Materials, 2012, 27(6): 48-53.
- [39] BAI Xue-bing, LI Jin-long, ZHU Li-hui. Structure and Properties of TiSiN/Cu Multilayer Coatings Deposited on Ti₆Al₄V Prepared by Arc Ion Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 372: 16-25.
- [40] 郭章伟. 纳米银防污剂制备及其对海洋微生物附着的抑制[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
GUO Zhang-wei. Preparation of Nano-Silver Antifouling Agent and Its Inhibition on Marine Microbial Adhesion[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015.
- [41] PATHAK S, LI N, MAEDER X, et al. On the Origins of Hardness of Cu-TiN Nanolayered Composites[J]. Scripta Materialia, 2015, 109: 48-51.
- [42] BAGHRICHE O, RTIMI S, ZERTAL A, et al. Accelerated Bacterial Reduction on Ag-TaN Compared with Ag-ZrN and Ag-TiN Surfaces[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 174-175: 376-382.
- [43] RAGHAVAN R, WHEELER J M, ESQUÉ-DE LOS OJOS D, et al. Mechanical Behavior of Cu/TiN Multilayers at Ambient and Elevated Temperatures: Stress-Assisted Diffusion of Cu[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 620: 375-382.
- [44] DU Dong-xing, LIU Dao-xin, ZHANG Xiao-hua, et al. Characterization and Mechanical Properties Investigation of TiN-Ag Films Onto Ti-6Al-4V[J]. Applied Surface Science, 2016, 365: 47-56.
- [45] RTIMI S, BAGHRICHE O, SANJINES R, et al.

- Photocatalysis/Catalysis by Innovative TiN and TiN-Ag Surfaces Inactivate Bacteria under Visible Light[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123-124: 306-315.
- [46] PEDROSA P, LOPES C, MARTIN N, et al. Electrical Characterization of Ag: TiN Thin Films Produced by Glancing Angle Deposition[J]. Materials Letters, 2014, 115: 136-139.
- [47] KELLY P J, LI H, BENSON P S, et al. Comparison of the Tribological and Antimicrobial Properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(5): 1606-1610.
- [48] ZHU Ye-biao, DONG Min-peng, CHANG Ke-ke, et al. Prolonged Anti-Bacterial Action by Sluggish Release of Ag from TiSiN/Ag Multilayer Coating[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 783: 164-172.
- [49] WANG Ruo-yun, ZHOU Tong, LIU Jie, et al. Designing Novel Anti-Biofouling Coatings on Titanium Based on the Ferroelectric-Induced Strategy[J]. Materials & Design, 2021, 203: 109584.
- [50] 解辉, 武兴伟, 刘斌, 等. 钛合金/其他金属在海洋环境中的电偶腐蚀行为的研究进展[J]. 材料保护, 2022, 55(4): 155-166.
- XIE Hui, WU Xing-wei, LIU Bin, et al. Research Progress in the Galvanic Corrosion Behavior of Titanium Alloy/other Metals in Marine Environment[J]. Materials Protection, 2022, 55(4): 155-166.
- [51] 张晓云, 汤智慧, 孙志华, 等. 钛合金的电偶腐蚀与防护[J]. 材料工程, 2010, 38(11): 74-78.
- ZHANG Xiao-yun, TANG Zhi-hui, SUN Zhi-hua, et al. Galvanic Corrosion and Protection between Titanium Alloy and other Materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, 38(11): 74-78.
- [52] SNIHIROVA D, HICHE D, LAMAKA S, et al. Galvanic Corrosion of Ti6Al4V-AA2024 Joints in Aircraft Environment: Modelling and Experimental Validation[J]. Corrosion Science, 2019, 157: 70-78.
- [53] 张晓云, 赵胜华, 汤智慧, 等. 表面处理对 TC21 钛合金与铝合金和钢电偶腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2006, 34(12): 40-45, 60.
- ZHANG Xiao-yun, ZHAO Sheng-hua, TANG Zhi-hui, et al. Effect of Surface Treatment on Galvanic Corrosion between TC21 Titanium Alloy and Aluminium Alloys and Steels[J]. Journal of Materials Engineering, 2006, 34(12): 40-45, 60.
- [54] 周科, 王树棋, 娄霞, 等. TA15 合金微弧氧化陶瓷涂层制备与电偶腐蚀性能[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 72-80.
- ZHOU Ke, WANG Shu-qi, LOU Xia, et al. Preparation and Galvanic Corrosion Resistance of Microarc Oxidation Ceramic Coatings on TA15 Alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 72-80.
- [55] 尹作升, 裴和中, 张国亮, 等. 阳极极化处理对 2024 铝合金电偶腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 36-37.
- YIN Zuo-sheng, PEI He-zhong, ZHANG Guo-liang, et al. Effect of Anodic Treatment on Galvanic Corrosion of 2024 Al Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 36-37.
- [56] 刘建华, 吴昊, 李松梅, 等. 表面处理对 TC2 钛合金电偶腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(1): 13-17.
- LIU Jian-hua, WU Hao, LI Song-mei, et al. Effect of Surface Treatments on Galvanic Corrosion Behavior of Titanium Alloy TC2 Coupled with Aluminum Alloys and Steels[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(1): 13-17.
- [57] 赵平平, 宋影伟, 董凯辉, 等. 钛-铝连接时的电偶腐蚀及控制措施[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1529-1539.
- ZHAO Ping-ping, SONG Ying-wei, DONG Kai-hui, et al. Galvanic Corrosion of Ti-Al Coupling and Control Measurements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1529-1539.
- [58] KOUNTOURAS D T, VOGIATZIS C A, TSOUKNIDAS A, et al. Preventing or Accelerating Galvanic Corrosion through the Application of a Proper External Magnetic Field[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2014, 49(7): 603-607.

责任编辑: 万长清