

2022-05-28

## Biofouling Behaviors of Pure Titanium Surface Polarized at Different Potentials

Zhao-Xia Dai

Da-Jiang Zheng

1. Center for Marine Materials Corrosion and Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; zhengdajiang@xmu.edu.cn

Guang-Ling Song

1. Center for Marine Materials Corrosion and Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; guangling.song@hotmail.com

Dan-Qing Feng

Pei Su

---

### Recommended Citation

Zhao-Xia Dai, Da-Jiang Zheng, Guang-Ling Song, Dan-Qing Feng, Pei Su. Biofouling Behaviors of Pure Titanium Surface Polarized at Different Potentials[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(5): 2109061.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210906

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss5/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 不同电位下极化后的纯钛表面生物污损行为

戴昭霞<sup>1</sup>, 郑大江<sup>1\*</sup>, 宋光铃<sup>1\*</sup>, 冯丹青<sup>2</sup>, 苏 培<sup>2</sup>

(1. 厦门大学材料学院海洋材料腐蚀防护研究中心, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学海洋与地球学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 钛及其合金作为常用工程材料, 虽已广泛应用于海洋环境中, 但同时面临着严重的生物污损威胁, 因此有必要研究钛表面氧化膜在海水中的电化学行为和生物亲和性的关系, 以寻找降低污损的有效表面处理技术。本工作在人工海水中对 TA2 纯钛直接施加阴极电位  $-0.8 V_{SCE}$  和钝化电位  $0.5 V_{SCE}$  进行恒电位极化处理, 制备两种不同状态的表面膜, 进而跟踪监测纯钛在含小新月菱形藻/舟形藻培养基和天然海水/灭菌天然海水中的电化学行为, 并以小新月菱形藻和藤壶幼虫为目标生物, 初步探究不同电位下极化后的纯钛表面的生物粘附规律。

**关键词:** 纯钛; 表面膜; 海水; 电化学行为; 生物污损

## 1 引 言

海洋覆盖了 70% 的地球表面, 对于人类社会生存和经济发展具有重要意义。在开发海洋资源的过程中, 不可避免地使用了多种工程材料, 常见的有船体结构钢材、钛及其合金材料、高温合金及高温结构材料等。其中, 钛及其合金材料由于具有良好的断裂韧性、高强度、轻质量、耐腐蚀性、高温强度和低磁信号等突出性能, 在海洋环境中得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>, 但同时也面临着严重的生物污损问题。

生物污损指海洋生物在浸没海水中材料表面上的富集现象<sup>[4-6]</sup>, 是人类开始从事海洋资源开发初期就面临的巨大挑战, 其不仅对金属材料造成腐蚀破坏<sup>[7-9]</sup>, 还导致经济损失<sup>[10,11]</sup>。钛及其合金在海洋环境中易受海生物污损, L.Vedaprakash 等人<sup>[12]</sup>在印度科罗曼德海岸研究对比六种金属材料 (低碳钢、316L 不锈钢、铜、白铜、Grade I 钛和镀锌钢) 表面生物污损情况, 结果发现不锈钢和钛材显示出最高的生物污垢负荷, 分别高达  $176.36 \text{ g}/300 \text{ cm}^2$  和  $168.35 \text{ g}/300 \text{ cm}^2$ 。另有研究人员<sup>[13]</sup>发现钛合金在珊

瑚环境中的污损初期有大量硅藻粘附, 可能与表面 pH 值有关, 且金属基底参与钙化过程从而影响生物附着, 该过程和海水中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  相关。

现有诸多研究表明硅藻在材料表面生物污损发生过程中起着重要作用<sup>[14-16]</sup>。底栖硅藻的种类繁多, 具有分泌粘液的特点, 且拥有附着习性, 在生物污损发生初期的生物膜中多以硅藻类微藻为主。而在大型生物污损发生时, 藤壶、牡蛎和贻贝是主要的污损生物<sup>[12]</sup>, 其占比高达 72.33%。同时研究表明金属钛表面氧化膜与其污损性能紧密相关, 相应的防污方法多使用外加化学试剂进行表面改性处理<sup>[17-19]</sup>。但大多数对钛金属表面的改变比较大, 采用低电位对钛金属表面进行电化学调制形成的钝化膜与污损之间的行为鲜有研究。因此, 本工作以 TA2 纯钛为研究对象, 在人工海水中对钛施加较低的恒电位极化以调控表面膜状态, 继而研究不同电位下极化后的纯钛表面在不同环境中的电化学行为。为探究不同电位下极化后的纯钛表面生物污损行为规律, 选用微型污损代表性

**Cite as:** Dai Z X, Zheng D J, Song G L, Feng D Q, Su P. Biofouling behavior of pure titanium surface polarized at different potentials. *J. Electrochem.*, 2022, 28(5): 2109061.

收稿日期: 2021-09-06, 修订日期: 2021-10-18. \* 通讯作者, Tel: (86)18205913095, E-mail: zhengdajiang@xmu.edu.cn; Tel: (86-592)2186802, E-mail: guangling.song@hotmail.com

国家自然科学基金项目 (No. 51901198, No. 51731008) 资助

生物小新月菱形藻、舟型藻和大型污损生物藤壶幼虫为目标生物进行生物附着实验,以探索不同钛表面膜状态对生物污损的影响。希望此研究能为开发原位降低钛材表面生物附着量的表面处理技术提供新思路。

## 2 实验

### 2.1 电极制备与人工海水配制

采用 TA2 纯钛制作工作电极,样品大小为 10 mm × 10 mm × 3 mm,成分见表 1,用铜线作为导线进行连接。除一个端面作为工作面外,其余部分用环氧树脂进行封装,常温固化。电极分别用 400 #、800 # 和 1200 # 砂纸打磨,再用去离子水冲洗,无水乙醇进行超声,冷风吹干置于干燥箱中备用。

人工模拟海水按照 ASTM D1141-98 标准配制,成分见表 2,本文所使用试剂的纯度均为分析纯。

### 2.2 微藻培育

培育微藻所需的 f/2 培养基由三部分组成<sup>[20]</sup>: 母液(1 L 人工海水, 75 mg · L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub>, 5 mg · L<sup>-1</sup> NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, 30 mg · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O), 微量元素(3.15 μg · L<sup>-1</sup> FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 4.36 μg · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>EDTA · 2H<sub>2</sub>O, 9.8 μg · L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 6.3 μg · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 22.0 μg · L<sup>-1</sup> ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 10.0 μg · L<sup>-1</sup> CoCl<sub>2</sub> ·

6H<sub>2</sub>O, 180.0 μg · L<sup>-1</sup> MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O), 维生素(0.5 μg · L<sup>-1</sup> Thiamine HCl, 100 μg · L<sup>-1</sup> Thiamine Vitamin B1, 0.5 μg · L<sup>-1</sup> Thiamine Vitamin B12)。母液在高压蒸汽灭菌锅(上海申安医疗器械厂)中于 121 °C 温度下加热 20 分钟,其余溶液均用孔径 0.22 μm 滤膜进行过滤,去除溶液中其他微生物。整个实验过程中,需要无菌环境时,均在无菌超净工作台(苏州安泰空气技术有限公司, SW-CJ-2FD)中完成。

本实验中的小新月菱形藻藻种由光语生物科技有限公司提供,舟形藻藻种由厦门大学海洋学院提供,将藻种按照 1:3 比例进行扩培,温度为 23 °C,光照与黑暗时间比为 12:12,小新月菱形藻和舟形藻均用 f/2 培养基在光照培养箱(上海一恒科学仪器有限公司, MGC-250BP-2)中完成培育。

### 2.3 海水介质

天然海水为厦门海域(经度:118.10°, 纬度:24.43°)粗砂过滤净化海水。灭菌天然海水的制备方法为将天然海水置于高压灭菌锅中于 121 °C 温度下加热 20 分钟,自然冷却至室温后备用。

### 2.4 测试表征方法

#### 2.4.1 电化学测试

电化学实验在 Iviumstat.h 工作站(荷兰 IVIUM 科技有限公司, Iviumstat.H)采用三电极体系进行测试。工作电极为 TA2 纯钛,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片电极,本论文若未做特别说明,所有施加电位均是相对于饱和甘汞电极。

在人工海水中对 TA2 纯钛进行 2 h 恒电位极化,极化电位为 -0.8 V 和 0.5 V,极化后的样品名称依次记为 Ti<sub>0.8</sub> 和 Ti<sub>0.5</sub>。

动电位极化测试的扫描电位范围为 -1.0 ~ 1.2 V,采用标准扫描速率 0.167 mV · s<sup>-1</sup>。开路电位测试时长设置为 600 s。交流阻抗测试频率范围为 10<sup>5</sup> ~ 10<sup>2</sup> Hz,施加振幅为 10.0 mV 的正弦波电位扰动,每个数量级的采点数为 7。

#### 2.4.2 浸泡实验

将烧杯置于高压灭菌锅中于 121 °C 温度下加热 20 分钟进行灭菌处理,随后将极化后的样品 Ti<sub>0.8</sub> 和 Ti<sub>0.5</sub> 固定在烧杯内壁,分别添加含小新月菱形藻/舟形藻培养液和天然海水/灭菌天然海水进行浸泡,溶液的体积均为 300 mL。

#### 2.4.3 表面光学观察

电化学极化后的样品表征由扫描电子显微镜

表 1 TA2 纯钛化学成分 (wt%)

Table 1 Chemical composition (wt%) of TA2 pure titanium

Ti	Fe	C	N	O
Remainder	0.25	0.02	0.03	0.05

表 2 人工模拟海水成分

Table 2 Composition of artificial seawater.

Composition	Concentration (g · L <sup>-1</sup> )
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub>	25.20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	44.09
CaCl <sub>2</sub>	1.16
NaHCO <sub>3</sub>	30.201
KBr	0.101
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30.027
SrCl <sub>2</sub>	0.025
NaF	0.003

(飞纳电镜, Phenom XL)进行观察。浸泡试样从溶液取出后置于三维视频显微镜(德国徕卡显微系统有限公司, DVM6)下进行光学观察,并于 50 倍和 300 倍观察倍数下进行样品冲洗前和冲洗后的表面形貌拍摄。

## 2.5 生物附着实验

### 2.5.1 微藻粘附实验

小新月菱形藻培育条件同 2.2。将纯钛(在  $-0.8 V_{SCE}$  和  $0.5 V_{SCE}$  电位下极化 2 h 的纯钛,每一组设置三个平行样)平置于结晶皿中,并加入处于对数生长期小新月菱形藻藻液 100 mL,让其静置浸泡,每日定时用全自动正置显微镜观察其表面上粘附的微藻数量,每个样品随机选取 16 个视野进行拍摄,视野大小为  $357 \mu\text{m} \times 267 \mu\text{m}$ ,实验结束后用 Image J 软件进行计数统计。

### 2.5.2 藤壶幼体附着实验

TA2 纯钛用于附着实验的一面打磨至 400 #,无水乙醇、去离子水冲洗,冷风吹干,在人工海水中不同极化电位下( $-0.8 V_{SCE}$  和  $0.5 V_{SCE}$ )极化 2 h。用切割机切取塑料管,将切口打磨至平整,无水乙醇、去离子水冲洗,冷风吹干,管高约 2 cm。将石蜡放入烧杯中,而后将烧杯置于水浴加热锅中加热至融化状态,在塑料管表面裹上一层石蜡,后置于通风橱中,让其自然冷却凝固。用硅橡胶将塑料管粘在纯钛表面上,等待固化。

藤壶成体从厦门厦金湾海区采集,室内阴干一夜,后转移至装有过滤海水的水桶中,并用强光照射水体,藤壶成体在强光照射刺激下释放藤

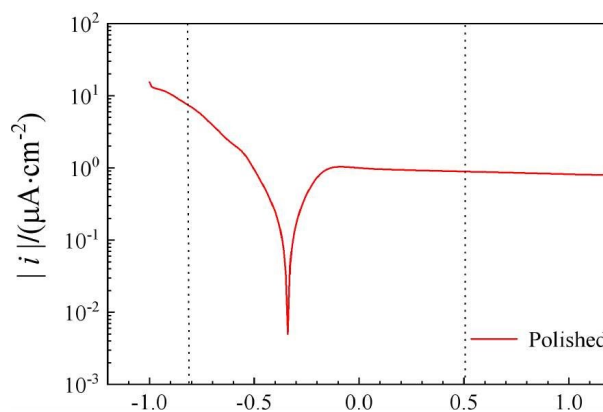


图 1 纯钛在人工海水中的动电位极化曲线(网络版彩图)  
**Figure 1** Potentiodynamic polarization curve of pure Ti in artificial seawater. (color on line)

壶幼体,幼体收集完毕后,以每毫升一只幼体密度进行培养,金藻为饵料,饵料密度约为  $2 \times 10^5 \text{ cell} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,培养至变态期用于附着实验。培养期间每天更换一次过滤海水。

在每一样品表面上加入约 5 mL 含 20 只左右藤壶幼体海水,所有样品置于周转箱中,并加入足够的海水,防止水体蒸发。3 天之后,将样品取出,用过滤海水缓慢冲洗,以去除未附着藤壶幼体,用光学显微镜进行附着藤壶幼体计数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 纯钛在人工海水中的极化行为

图 1 为纯钛在人工海水中的极化曲线,该图可分为阴极区和阳极区,其中阴极反应包括  $\text{H}^+$  的还原以及  $\text{H}^+$  和  $\text{O}_2$  的混合还原。这个电位区间,钛

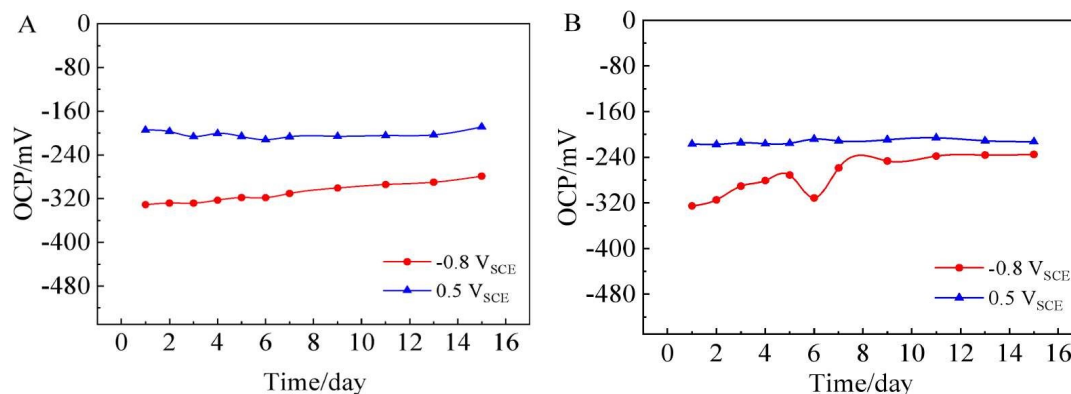


图 2 不同电位下极化后的纯钛在含小新月菱形藻培养基(A)和含舟形藻培养基(B)中的开路电位(网络版彩图)  
**Figure 2** OCP monitoring of pure Ti polarized at different potentials in f/2 culture medium containing *Nitzschia closterium f. minutissima* (A) or *Navicula* (B) (color on line)

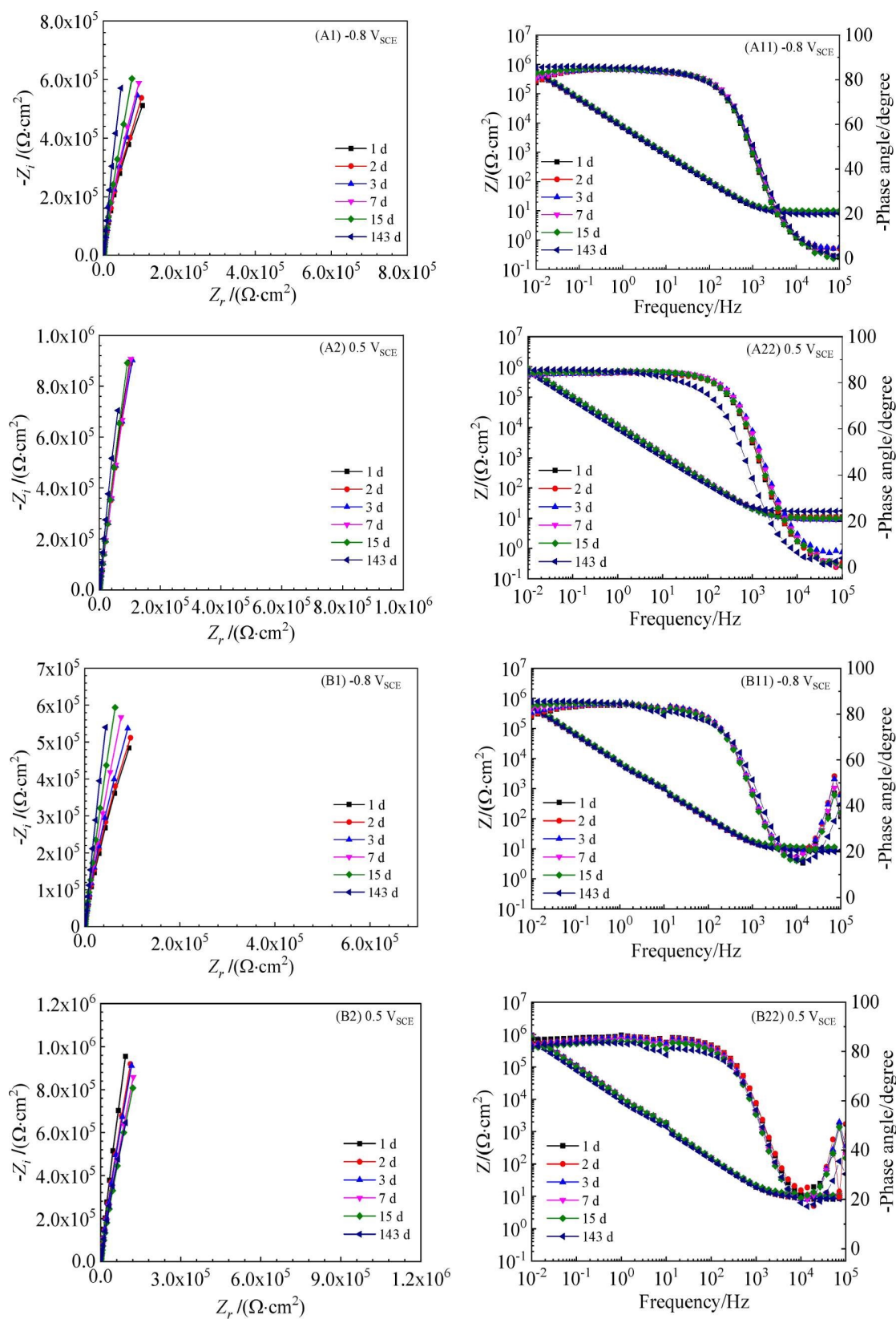


图 3 不同电位下极化后的纯钛在含微藻环境中的 EIS 图: (A1, A11, A2, A22) 含小新月菱形藻培养基, (B1, B11, B2, B22) 含舟形藻培养基。(网络版彩图)

Figure 3 EIS plots of pure Ti polarized at different potentials in f/2 culture medium containing *Nitzschia closterium f.minutissima* (A1, A11, A2, A22) or *Navicula* (B1, B11, B2, B22). (color on line)



表面成膜相对不易,已有的表面膜会被一定程度地还原。在阳极区中,  $-0.12 \sim 1.33$  V 电位区间内电流几乎没有变化,其维钝电流密度约是  $10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,表明在人工海水中钛表面形成耐蚀性优异的钝化膜。由于膜层受极化电位影响较大,因此选择阴极区电位( $-0.8$  V)和钝化区电位( $0.5$  V)进行恒电位极化,使钛表面具有两种不同的表面膜: $-0.8$  V 的表面膜较弱,不稳定; $0.5$  V 的膜是稳定的钝化膜。图 S1 为不同恒电位极化 2 h 后相应的样品表面 SEM 图,由于样品表面的粗糙度远大于表面膜厚度,样品表面几乎没有什么区别。

### 3.2 不同电位下极化后的纯钛在微藻环境中的电化学行为

图 2 为不同电位下极化后的纯钛在含小新月菱形藻/舟形藻培养基中的开路电位随时间的变化曲线,如图所示,在含小新月菱形藻培养基中, $\text{Ti}_{0.8}$  的开路电位随时间正移, $\text{Ti}_{0.5}$  开路电位在  $-200$  mV 左右波动。在舟形藻环境中, $\text{Ti}_{0.8}$  除第 6 天的电位有所负移外,其余的开路电位值同样出现正移的现象, $\text{Ti}_{0.5}$  开路电位值始终稳定在  $-225$  mV 附近。

为进一步获取膜层信息,测试不同电位下极化后的纯钛在含小新月菱形藻/舟形藻培养基中随

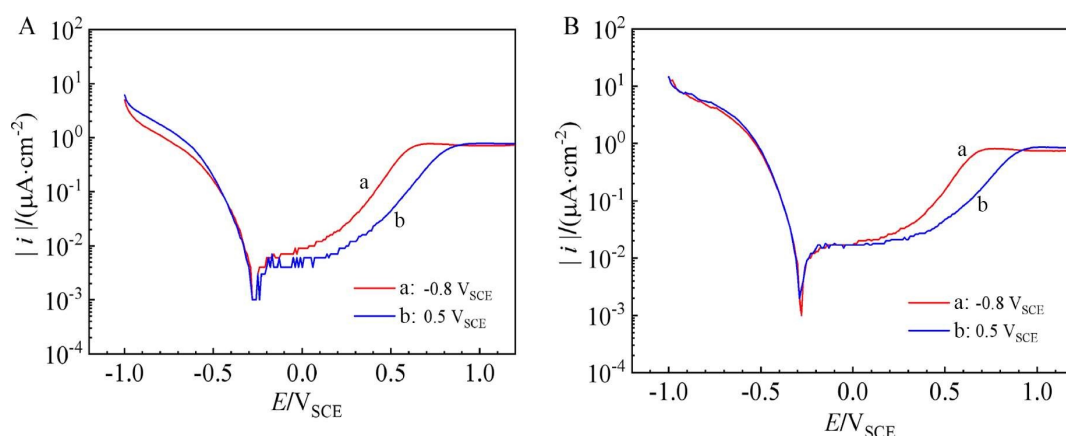


图 4 不同电位下极化后的纯钛在含微藻环境中浸泡 143 天后的动电位极化曲线:(A) 含小新月菱形藻培养基,(B) 含舟形藻培养基。

Figure 4 Potentiodynamic polarization curves of pure Ti polarized at different potentials after immersion in f/2 culture medium containing *Nitzschia closterium f. minutissima* (A) or *Navicula* (B) for 143 days.

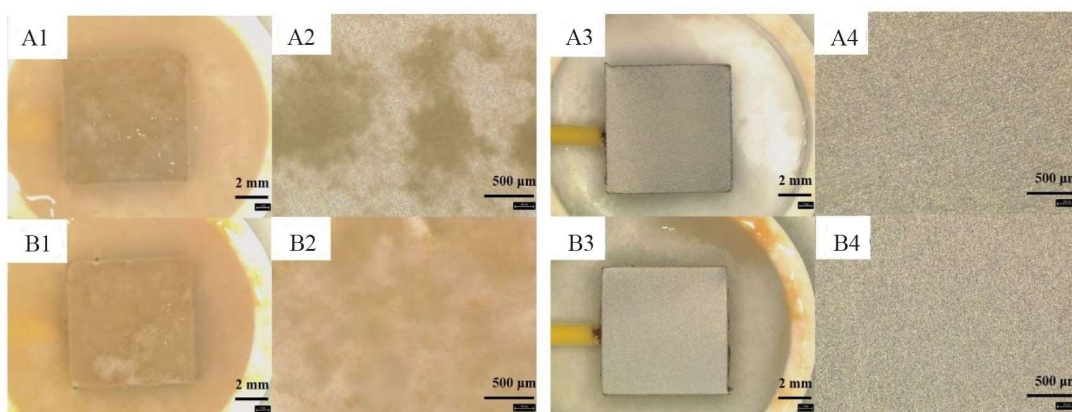


图 5 不同电位下极化后的纯钛在含小新月菱形藻培养基中浸泡 143 天后的光学照片: 冲洗前:(A1, A2)  $\text{Ti}_{0.8}$ , (B1, B2)  $\text{Ti}_{0.5}$ , 冲洗后:(A3, A4)  $\text{Ti}_{0.8}$ , (B3, B4)  $\text{Ti}_{0.5}$

Figure 5 Optical photographs of pure Ti polarized at different potentials after immersion in f/2 culture medium containing *Nitzschia closterium f. minutissima* for 143 days: (before washing): (A1, A2)  $\text{Ti}_{0.8}$ , (B1, B2)  $\text{Ti}_{0.5}$ , (after washing): (A3, A4)  $\text{Ti}_{0.8}$ , (B3, B4)  $\text{Ti}_{0.5}$ .

时间变化的电化学阻抗谱图,结果如图 3 所示。可以看出 Nyquist 图都是只有一个半径的容抗弧,不同电位下极化后的纯钛容抗弧的变化趋势有所不同, Ti<sub>0.8</sub> 的容抗弧有小幅增大趋势而 Ti<sub>0.5</sub> 的容抗弧基本重合。相应的 Bode 图中显示 Ti<sub>0.8</sub> 的低频相位角增加,也说明表面耐蚀性随浸泡时间的增加而增加。为准确获取阻抗值随浸泡时间变化规律,通过 ZSimpWin 软件进行拟合,等效电路采用单时间常数  $R_s(Q_{dl}R_{ct})$  电路,其中  $R_s$  为电解质溶液的阻抗值,  $R_{ct}$  为电解质溶液和金属界面处的电荷转移电阻,  $Q_{dl}$  为常相位角元件,表示电解质溶液和金属界面处双电层电容,  $n$  为电容的理想度,拟合结果列于表 S1 和表 S2 中。由表可知 Ti<sub>0.8</sub> 电荷转移电阻与浸泡时间呈现正相关关系,这可能是因为在表面膜在溶液中继续与溶解氧发生钝化造成,而 Ti<sub>0.5</sub> 在整个实验期间  $R_{ct}$  数值均保持在  $10^7$  数量级。这些结果进一步证明, 0.5 V 钛表面膜很稳定,但 -0.8 V 极化处理后的钛表面膜并不稳定,在开路电位下会不断成长,逐渐变得稳定。

图 4 为不同电位下极化后的纯钛在含小新月菱形藻/舟形藻培养基中浸泡 143 天后的动电位极化曲线,可知 Ti<sub>0.8</sub> 钝化区间范围大致为 0.8 ~ 1.2 V,维钝电流密度约为  $0.7 \mu A \cdot cm^{-2}$ ;而 Ti<sub>0.5</sub> 样品在 1.0 ~ 1.2 V 区间,维钝电流密度也为  $0.7 \mu A \cdot cm^{-2}$ 。两种表面状态或表面膜趋于一致。而在 1 V 电位之前, -0.8 V 极化的钛表面阳极极化电流高于 0.5 V 极化的表面,进一步验证了这两种表面不同的稳定状态。

为使溶液更接近实际应用环境,选用厦门海域天然海水作为测试溶液,研究了不同电位下极化后的纯钛在天然海水中的电化学行为,结果与在微藻环境中类似(见 SI 中 S1 部分),经过长时间浸泡后, Ti<sub>0.8</sub> 的电化学数值有接近 Ti<sub>0.5</sub> 的趋势,表明 Ti<sub>0.8</sub> 在天然海水/灭菌天然海水中,随时间发生了不同程度的钝化,其表面膜逐步趋近于稳定状态。

### 3.3 生物粘附

图 5 为不同电位下极化后的纯钛在含小新月菱形藻培养基中浸泡 143 天后冲洗前后的表面形貌图,可知试样表面基本被微藻藻体及其生命活动代谢产物覆盖,表现出肉眼可见的生物污损,用去离子水进行表面冲洗以观察清晰试样,发现表面附着物在水流下易被移除,说明污损物质的粘

附力较为微弱,此外试样表面依旧保持良好的金属光泽和完整形貌,未见明显破坏现象。由此说明,这两种不同钛表面状态对微藻的污损影响有限,还没达到肉眼可分辨的差别。

但是在浸泡早期,不同极化后的样品表面对生物污损还是有比较明显的差别。图 6 和图 7 为不同电位下极化后的纯钛表面小新月菱形藻附着密度图和藤壶幼体附着率。小新月菱形藻附着密度结果在浸泡 1 天后, Ti<sub>0.8</sub> 的粘附率高于 Ti<sub>0.5</sub>,但其粘附率随着浸泡时间的延长逐渐趋近于 Ti<sub>0.5</sub>。在藤壶幼虫粘附实验中 Ti<sub>0.8</sub> 附着率为 69.36%,而 Ti<sub>0.5</sub> 附着率为 59.72%。由此可见在生物粘附的初

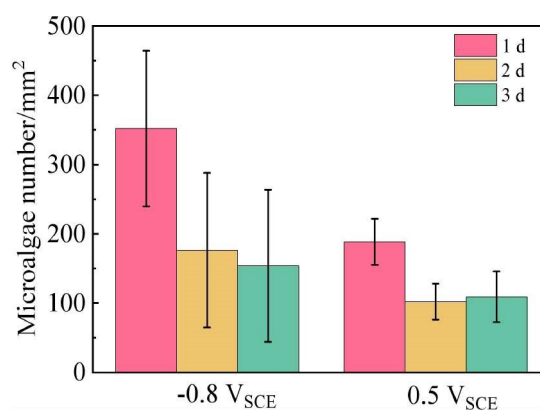


图 6 不同电位下极化后的纯钛在含小新月菱形藻培养基中浸泡不同时间表面的微藻粘附密度

Figure 6 Microalgae adhesion density comparison of pure Ti polarized at different potentials after immersion in f/2 culture medium containing *Nitzschia closterium f. minutissima* for different time.

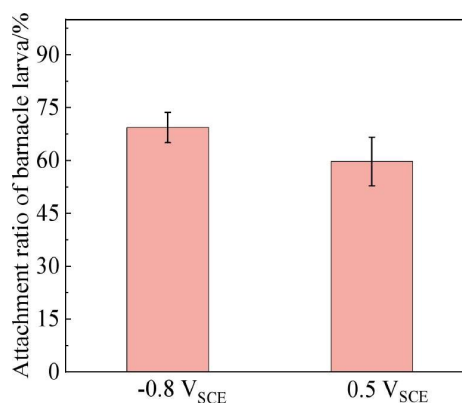


图 7 不同电位下极化后的纯钛表面藤壶幼体附着率

Figure 7 Attachment ratio of barnacle cyprid on the surface of pure Ti polarized at different potentials

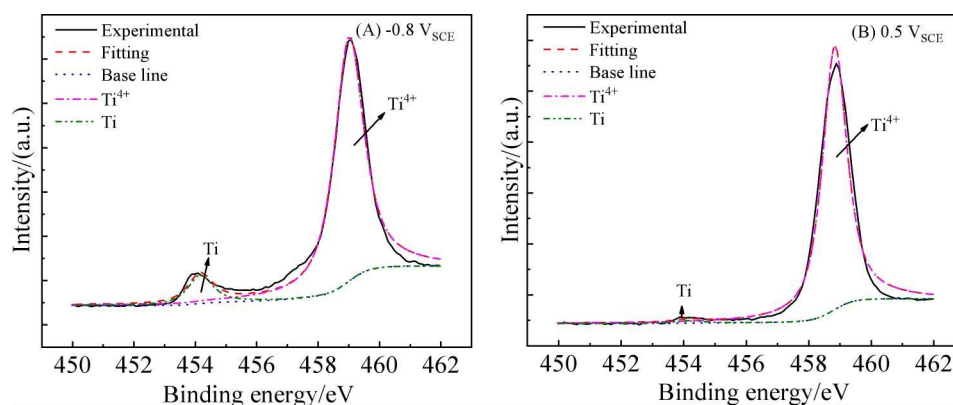


图 8 不同电位下极化后的纯钛表面 XPS 结果中 Ti2p 谱: (A)  $Ti_{0.8}$ , (B)  $Ti_{0.5}$  (网络版彩图)

Figure 8 Ti2p spectra of pure Ti polarized at different potentials. (A)  $Ti_{0.8}$ , (B)  $Ti_{0.5}$ . (color on line)

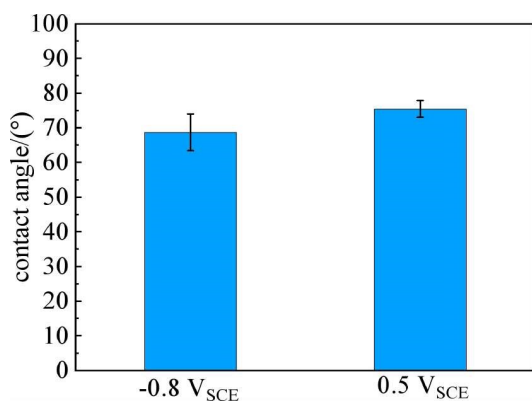


图 9 不同电位下极化后的纯钛表面接触角

Figure 9 Contact angle data on the surface of pure Ti polarized at different potentials

始阶段, 由于恒电位极化处理后的表面膜状态差异,  $Ti_{0.8}$  试样表面生物粘附率高于  $Ti_{0.5}$ , 这种差异可能是表面膜成分的不同造成的, 通过 XPS 结果(图 8)测试显示,  $-0.8 V$  极化后的样品表面膜中存在较多的纯钛, 说明表面氧化膜很薄, 而且可能不完整,  $0.5 V$  极化后的样品表面则主要以二氧化钛为主, 进一步测试两种样品表面的接触角(图 9)可发现,  $-0.8 V$  极化后的样品表面平均接触角为  $68.7^{\circ}$ ,  $0.5 V$  化后的样品表面平均接触角为  $75.4^{\circ}$ , 前者相对更为亲水, 使得微生物更容易吸附到样品表面。但  $Ti_{0.8}$  在溶液中有继发钝化的倾向, 因此随着时间的推移, 其表面生物粘附率和  $Ti_{0.5}$  的差值缩小。

## 4 结论

在钝化区电位下极化形成的膜层表面生物粘

附率低于阴极区电位下极化获得的膜层表面生物粘附率, 初始耐污损能力较强。钝化区形成的膜层能在含海藻溶液或天然海水中稳定存在, 而阴极区残留的膜层在溶液浸泡时, 会逐渐转变成相对稳定的表面膜, 使抗污能力有时提高。

## 参考文献(References):

- [1] Dupuis J, Chenon M, Faure S, Razan F, Gloriant T. Mechanical properties and corrosion resistance of some titanium alloys in marine environment[J]. MATEC Web Conf., 2013, 7: 01009.
- [2] Wang H(王镐), Li X J(李献军). New developments of titanium in ocean engineering application[J]. Chin. Titanium Ind.(中国钛业), 2012, (1): 11-14.
- [3] Chen J(陈军), Wang T X(王廷询), Zhou W(周伟), Li Q(李倩), Ge P(葛鹏), Xin S W(辛社伟). Domestic and foreign marine titanium alloy and its application[J]. Titanium Ind. Prog.(钛工业进展), 2015, 32(6): 8-12.
- [4] Muller W E, Wang X H, Proksch P, Perry C C, Osinga R, Garderes J, Schroder H C. Principles of biofouling protection in marine sponges: a model for the design of novel biomimetic and bio-inspired coatings in the marine environment?[J]. Mar. Biotechnol., 2013, 15(4): 375-398.
- [5] Chambers L D, Stokes K R, Walsh F C, Wood R J K. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. Surf. Coat Technol., 2006, 201(6): 3642-3652.
- [6] Kirschner C M, Brennan A B. Bio-inspired antifouling strategies[M]. Palo Alto: Annual Reviews, 2012: 211-229.
- [7] Shalaby H M, Al-Mazeedi H, Gopal H, Tanoli N. Failure of titanium condenser tube[J]. Eng. Failure Anal., 2011, 18 (8): 1990-1997.



- [8] Rao T S, Kora A J, Anupkumar B, Narasimhan S V, Feser R. Pitting corrosion of titanium by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria (*Desulfovibrio vulgaris*)[J]. *Corros. Sci.*, 2005, 47(5): 1071-1084.
- [9] Khan M S, Li Z, Yang K, Xu D K, Yang C G, Liu D, Lekbach Y, Zhou E Z, Kalnaowakul P. Microbiologically influenced corrosion of titanium caused by aerobic marine bacterium *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2019, 35(1): 216-222.
- [10] Schultz M P, Bendick J A, Holm E R, Hertel W M. Economic impact of biofouling on a naval surface ship [J]. *Biofouling*, 2011, 27(1): 87-98.
- [11] Schultz M P. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering[J]. *Biofouling*, 2007, 23(5): 331-341.
- [12] Vedaprakash L, Dineshran R, Ratnam K, Lakshmi K, Jayaraj K, Babu S M, Venkatesan R, Shanmugam A. Experimental studies on the effect of different metallic substrates on marine biofouling[J]. *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, 2013, 106: 1-10.
- [13] Greenberg T, Itzhak D. Marine biofouling of titanium alloys in the coral reef environment[J]. *Corros. Rev.*, 2005, 23(4-6): 405-413.
- [14] Li Y(李燕), Gao Y H(高亚辉), Li X S(李雪松), Yang J Y(杨金莹), Que G H(阙国和), Lv J R(吕建仁). Research progress on marine diatom adhesion [J]. *Chin. Bull. Life Sci.(生命科学)*, 2008, (5): 768-772.
- [15] Landoulsi J, Cooksey K E, Dupres V. Review-Interactions between diatoms and stainless steel: focus on biofouling and biocorrosion[J]. *Biofouling*, 2011, 27(10): 1105-1124.
- [16] Zheng J Y(郑纪勇), Sun Z Y(孙智勇), Qiu R(邱日), Hou J(侯健), Wang L(王利), Zhang J W(张金伟), Lin C G(蔺存国). Investigation on initial fouling of microscopic organisms in several harbors of China[J]. *Equip. Environ. Eng.(装备环境工程)*, 2019, 16(4): 1-7.
- [17] Howell A, Saxon G. The practical application and innovation of cleaning technology for condensers[M]. New York: Amer Soc Mechanical Engineers, 2005. 109-117.
- [18] Priya C, Aravind G, Thilagaraj W R. Efficiency of surface modified Ti coated with copper nanoparticles to control marine bacterial adhesion under laboratory simulated conditions[J]. *Bull. Mater. Sci.*, 2016, 39(2): 345-351.
- [19] Manoj T P, Rasitha T P, Vanithakumari S C, Anandkumar B, George R P, Philip J. A simple, rapid and single step method for fabricating superhydrophobic titanium surfaces with improved water bouncing and self cleaning properties[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 512: 145636.
- [20] Guillard R R, Ryther J H. Studies of marine planktonic diatoms: I. *Cyclotella nana* Hustedt, and *Detonula confervacea* (Cleve) Grun[J]. *Can. J. Microbiol.*, 1962, 8: 229-239.

## Biofouling Behaviors of Pure Titanium Surface Polarized at Different Potentials

Zhao-Xia Dai<sup>1</sup>, Da-Jiang Zheng<sup>1\*</sup>, Guang-Ling Song<sup>1\*</sup>, Dan-Qing Feng<sup>2</sup>, Pei Su<sup>2</sup>  
(1. Center for Marine Materials Corrosion and Protection, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** Titanium (Ti) and its alloys are commonly used as engineering materials. Although they have been widely used in marine environments, they are also facing serious threats of biofouling. Therefore, it is necessary to investigate the relationship between electrochemical behavior and bioaffinity of titanium oxide film in seawater to explore effective surface treatment technology to reduce biofouling. In this work, the cathodic potential of  $-0.8 V_{SCE}$  and the passivation potential of  $0.5 V_{SCE}$  were directly applied to the TA2 Ti in artificial seawater for potentiostatic polarization treatment to prepare two kinds of surface films with different states and then to monitor the electrochemical behaviors of the samples in different solutions, including culture medium with *Nitzschia closterium f.minutissima* or *Navicula*, natural seawater and sterilized natural seawater. *Nitzschia closterium f.minutissima* and barnacle cyprid were selected to explore the adhesion performance of the pure Ti polarized at different potentials. The results showed that the surface film of Ti sample polarized at  $0.5 V_{SCE}$  was very stable in all the solutions, but the surface film of Ti sample polarized at  $-0.8 V_{SCE}$  was not stable in the early stage, and it would continue to grow under open circuit potential and gradually become stable after a long time immersion. Corrosion did not occur in all samples after 143 days of immersion. Biological adhesion test showed that lots of microalgae bodies and their metabolites covered life activity, and adhered to the two kinds of Ti sample surface after 143 days of immersion. These biological fouling attachments on the surface of Ti sample could be easily removed by washing with deionized water, implying that the adhesion strength of these attachments was relatively weak. No obvious damage was observed on the surface of Ti samples. This indicated that the two different titanium surface states have limited influence on the fouling of microalgae after a long time. However, the Ti sample polarized at  $0.5 V_{SCE}$  had a lower *Nitzschia closterium f.minutissima* adhesion density and barnacle cyprids adhesion rate in the first three days, due to the differences in the composition and hydrophilicity of the two surface films. These results indicating that the antifouling property of Ti may be affected by different polarization treatments at the initial stage, while this effect was limited in a long-term immersion.

**Key words:** pure titanium; surface film; seawater; electrochemical behavior; biofouling