

# 深海腐蚀环境下钛合金海洋腐蚀的发展现状及展望

林俊辉<sup>1</sup>, 淡振华<sup>1</sup>, 陆嘉飞<sup>1</sup>, 丁毅<sup>1</sup>, 王莹<sup>2</sup>, 常辉<sup>1</sup>, 周廉<sup>1</sup>

(1. 南京工业大学, 江苏 南京 211816)

(2. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁 鞍山 114021)

**摘要:** 综述了钛合金及其他合金在深海极端腐蚀环境下的研究成果, 总结了深海环境下腐蚀特征及应力腐蚀开裂、低周疲劳及高压蠕变等主要腐蚀破坏形式, 指明上方海水的高静水压造成深海装备等的腐蚀失效和缺陷对于深海空间站等大型装备的安全性等至关重要。深海腐蚀的电极反应受到深海高静水压的影响的与普通水溶液腐蚀大为不同, 值得深入研究; 另一方面, 对近期利用材料计算工程方法对于深海极端环境下腐蚀过程的模拟进行了介绍和总结, 并总结了自主研发的专用深海腐蚀模拟装置的发展现状。基于钛合金在深海会发生的应力腐蚀开裂、低周疲劳、高静水压力导致的高压压缩蠕变及相应的电极反应方面研究, 提出了我国深海环境下钛合金腐蚀研究的主要问题和未来亟待解决的相关问题。

**关键词:** 深海腐蚀行为; 钛合金; 高压蠕变; 腐蚀模式

**中图分类号:** TG146.23

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)03-1090-10

由于对陆地资源的过度开采导致环境污染等一系列问题, 世界各国纷纷将目光转向海洋。海洋拥有着丰富的资源, 但大多数分布于深海海底, 故我国“第十三个五年规划纲要”提出深海是 4 个战略高技术部署的首要方向。然而, 海洋是一种天然的极端复杂环境, 海水含盐量高, 导电性强且富含微生物, 是一种天然的强腐蚀性介质<sup>[1,2]</sup>。深海环境较之浅层海水环境则更为复杂, 其独特性在于深海的巨大压力, 水深每增加 100 m, 压力就会增大约 1 MPa<sup>[3]</sup>。海洋腐蚀也会对例如深海潜艇、深海空间站等重大深海装备的服役安全性和稳定性等带来巨大的威胁。腐蚀每年造成的损失巨大, 约世界国家生产总值的 3%, 海洋腐蚀占据了 1/3<sup>[4,5]</sup>。相较于传统的钢等材料, 钛合金作为一种新型合金, 尽管发展时间较短, 但由于钛及其合金优异的耐海水腐蚀性、高比强度、高韧性、无磁性等优点被广泛应用于海工装备及大型承压结构装备, 如我国自主研发的“蛟龙号”深潜器。同时钛合金材质的深海管道耐腐蚀能力强, 大大减少维护和修理费用<sup>[6]</sup>。但钛合金材质的深海工程装备在深海中服役时, 不仅会受到海水腐蚀, 同样亦受到海水静水压力、海水流速、温度等诸多综合因素的影响, 因而钛合金的腐蚀行为与浅层海水或常规水溶液腐蚀大为不同<sup>[7]</sup>, 所以研究深海独特的腐蚀环境以及钛合金在深海环境下特殊的腐蚀行为及机理对于大型深海空间站服役性能评测具

有重要意义。此外, 钛合金深海高静水压力下会发生高压压缩蠕变, 从而导致其发生塑性变形以致于破坏设备的结构稳定性, 但是目前综合考虑蠕变和腐蚀双重因素对钛合金的性能影响研究还未有报道。

本文主要关注深海腐蚀环境下腐蚀环境特征变化、不同腐蚀模式特征变化及电极反应的特征变化等对于钛合金材料的影响。综述了钛合金在深海环境下的腐蚀特征变化及与其他合金的腐蚀差异性, 钛合金在深海会发生的腐蚀行为, 钛合金在高静水压力下的高压压缩蠕变行为, 同时提出了关于金属材料腐蚀计算模拟研究现状及钛合金腐蚀研究方面的发展趋势及理论上不足。

## 1 深海腐蚀环境下钛合金腐蚀研究现状

### 1.1 深海环境腐蚀特征的变化

在深海环境下金属材料主要受到深海静水压力、溶解氧含量、温度、含盐度、pH 值、流速等诸多因素的影响<sup>[7,8]</sup>。如图 1 所示, 随着海水深度的变化上述主要腐蚀因素均会发生相应变化。Sawant 等人<sup>[9]</sup>通过研究发现不同合金在浅层及深层海洋腐蚀速率不同, 合金的腐蚀速率受到了海洋中溶解氧含量的控制, 低溶解氧区域钝化膜的生成及修复能力被削弱。相较于传统的铁基合金, 钛及钛合金在深海环境下不易发生腐蚀<sup>[10,11]</sup>。随着海水深度增加, 海水温度会随之下降, 合金反应活性会

收稿日期: 2019-03-20

基金项目: 国防基础科研计划(JCKY2018414C020); 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室开放基金 (SKLMEA-K201806)

作者简介: 林俊辉, 男, 1995 年生, 硕士生, 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816, 电话: 025-83587270, E-mail: zhenhuan@njtech.edu.cn

下降。因此，不考虑其他变化的条件，合金的腐蚀速率会下降。但海水的含盐度约为 3.5%，浅层海洋与深海之间含盐度的差异微小。但盐离子受到海水静压作用活度增大，表现出对于钝化膜较强的攻击能力，主要通过海水溶液的比电导率以及氯离子对金属钝化膜的侵蚀来影响金属的腐蚀速率。对于 pH 值，浅层海水由于与空气进行对流以及植物的光合作用，通常 pH 值大于 8，而随着深度增加，pH 值下降。对于大多数金属，pH 值越低，海水的腐蚀性越强<sup>[12]</sup>。

深海区别于浅层海洋的最大特点是其巨大的静水压力。范林等人<sup>[13]</sup>研究得出了随着静水压力和预应力的升高，Ni-Cr-Mo-V 高强钢的腐蚀速率增大，表现在点蚀的萌生、发展和合并过程。静水压力促进了点蚀微孔的萌生和在表面的随机分布。胡裕龙等<sup>[14]</sup>研究常压至 4 MPa 静水压力交替变化对高强海洋用钢的腐蚀作用，得出静水压力交替作用改变了表面腐蚀产物的界面性能，从而加剧了钢的腐蚀。刘杰<sup>[8]</sup>通过模拟深海高压水环境实验装置对 2 种低合金钢腐蚀行为进行了研究，得到深海压力会加速低合金钢的阳极溶解速度，低合金钢由低静水压力下的均匀腐蚀转变为局部腐蚀。Beccaria 等<sup>[15,16]</sup>研究了不同的深海静水压力对

铝及其合金、AISI300 等不锈钢腐蚀行为的影响，不同的压力会影响金属表面形成的腐蚀产物的特性从而影响金属的腐蚀速率。在深海高静水压力下，Cl<sup>-</sup>的活性较之浅海大大增加，Cl<sup>-</sup>更易渗入金属表面的钝化膜，致使钝化膜受到破坏，诱发金属产生点蚀。此外，在高静水压力下，离子水合作用困难，金属表面的离子水合物组成成分比例发生改变。因此，会影响金属表面腐蚀层的保护性能。静水压力会导致纯镍钝化膜不稳定并且活性增强，降低纯镍钝化膜形成速度，纯镍在深海环境下更容易发生腐蚀<sup>[17-19]</sup>，此外，高静水压力会加速金属表面涂层失去保护效果，从而使合金受到腐蚀<sup>[20]</sup>。综上，可以得出静水压力通过促进点蚀萌生、降低金属表面腐蚀产物的抗腐蚀性能、加速阳极溶解速度、破坏钝化膜等一系列方式影响金属的抗腐蚀性能。马荣耀<sup>[21]</sup>从热力学及动力学过程的角度，分析了静水压力对金属、深海环境因子活度、pH 值及化学平衡的影响，建立静水压力对金属腐蚀行为作用的理论基础模型。深海高静水压力会对多相合金、焊接组成的金属构件等造成区域性活度差异，不同种类的金属的活度差异则会导致其不同于无压力及低压力条件下的腐蚀行为差异出现。深海高静水压力同样会对海水中的 Cl<sup>-</sup>活度造成影响。除去外在功的影响，海水的热力学基本公式如下式(1)，海水中溶质组元 B 的化学势如下式(2)<sup>[22]</sup>：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_B dn_B \tag{1}$$

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, P, n_{C(C \neq B)}} \tag{2}$$

式中，S 为对应体系的熵，V 为对应体系的体积，G 为对应体系的吉布斯自由能，n<sub>B</sub>、μ<sub>B</sub> 分别为 B 物质的量及化学势，n<sub>C</sub> 指海水中其他溶质组元。

深海静水压力所能达到的数值对溶质组元的偏摩尔体积影响很小，故可以忽略其造成的影响，得到下式<sup>[21]</sup>：

$$a_B(P) = a_B(P^\theta) \exp \left[ \frac{\bar{V}_B(P^\theta)}{RT} (P - P^\theta) - \frac{1}{2} \cdot \frac{\bar{k}_B(P^\theta)}{RT} (P - P^\theta)^2 \right] \tag{3}$$

$$a_B(P) = a_B(P^\theta) \exp \left[ \frac{\bar{V}_B(P^\theta)}{RT} \cdot (P - P^\theta) \right] \tag{4}$$

式中，P 代表为体系压力，P<sup>θ</sup> 代表为标准态压力，a<sub>B</sub>(P) 及 a<sub>B</sub>(P<sup>θ</sup>) 分别为 B 在压力 P 及 P<sup>θ</sup> 时的活度，k<sub>B</sub>(P<sup>θ</sup>) 为 B 在压力 P<sup>θ</sup> 时的偏摩尔压缩性，V<sub>B</sub>(P<sup>θ</sup>) 为 B 在压力 P<sup>θ</sup> 时的偏摩尔体积，R 则为气体常数，T 代表温度。

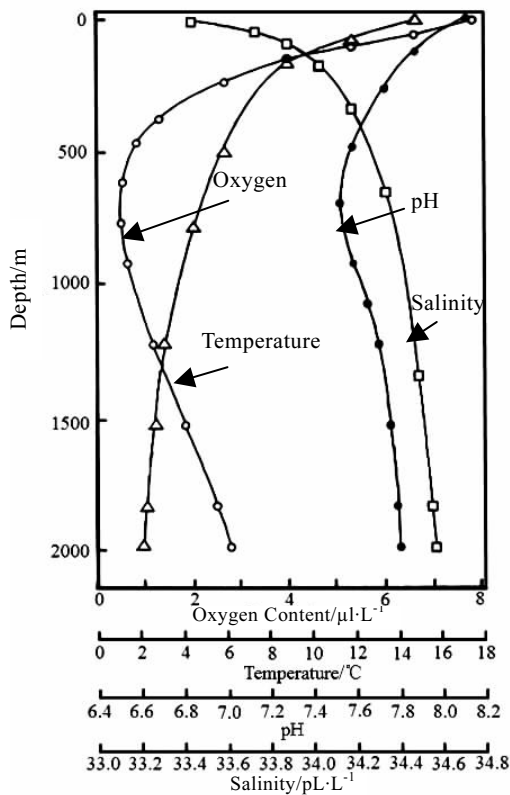


图1 海水深度与海水温度、pH 值、盐度及氧含量间的关系  
Fig.1 Relationship of seawater depth to temperature, pH, salinity and oxygen content<sup>[12]</sup>

通过导入相关数据<sup>[23-25]</sup>, 代入上式(3)和(4), 计算了不同压力下 Cl<sup>-</sup>在 0.725 mol/L 的氯化钠溶液中的活度, 结果如下图 2 所示<sup>[21]</sup>。可见, Cl<sup>-</sup>活度随着压力的升高而增加, 呈线性上升趋势。在深海高静水压力环境下, Cl<sup>-</sup>活度较之浅海更高, Cl<sup>-</sup>更加容易渗入金属表面钝化膜, 改变点蚀电位, 导致金属发生点蚀, 进而加快了金属的腐蚀速率及失效速率。

金属腐蚀一般是由 2 个主要的腐蚀过程构成, 析氢腐蚀以及吸氧腐蚀。因而, 研究深海高静水压力对海水中氢元素及氧元素的活度影响作用是必不可少的, 静水压力、氢元素、氧元素等因素会综合影响金属的腐蚀行为。在应力作用下, 氢元素会聚集在金属表面裂纹尖端的高应力区, 降低金属断裂表面能, 扩大金属表面裂纹, 增大腐蚀速率, 并且金属受到的应力越大, 断裂韧性越差<sup>[26]</sup>。根据 Sieverts 定律<sup>[27]</sup>, 静水压力会影响海水中氢元素的溶解度, 从而影响金属的氢致开裂程度。氢的溶解量会影响钢在深海环境中的应力腐蚀敏感性, 在高静水压力下, 氢浓度呈线性增加, 从而促进了金属的应力腐蚀<sup>[28,29]</sup>。

实验室一般通过压力反应釜充入气体进行加压来模拟深海环境, 通过 Redlich-Kwong equation of state<sup>[30]</sup> 一系列关系方程式及 Henry 定律<sup>[31]</sup>演算得到 Krichevsky-Kasarnovsky 方程<sup>[32]</sup>:

$$\ln \frac{\hat{f}_i(P)}{x_i} = \ln H_i(P_1^S) + \frac{\bar{v}_i^\infty(P^\theta)}{RT} \cdot (P - P_1^S) \quad (5)$$

式中,  $\hat{f}_i(P)$ 为在压力  $P$  下的  $i$  的逸度,  $x_i$ 则是气体的溶解度,  $H_i$ 为气体的 Henry 系数,  $P_1^S$ 为饱和蒸气压,  $\bar{v}_i^\infty(P^\theta)$ 为压力  $P^\theta$ 下无限稀释状态下的偏摩尔体积。

通过式(5), 可以计算出在高压条件下, 气体中组元在液体中的活度等。将溶解氧的偏摩尔体积视作常数, 导入相关数据<sup>[33]</sup>, 通过式(4)计算得到溶解氧在不

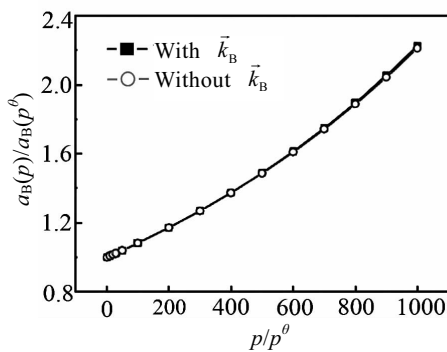


图 2 0.725 mol/L 的 NaCl 溶液中 Cl<sup>-</sup>活度随压力变化的趋势  
Fig.2 Activity of Cl<sup>-</sup> in 0.725 mol/L NaCl solution at different pressures<sup>[21]</sup>

同压力下的活度如图 3 所示<sup>[21]</sup>。如同 Cl<sup>-</sup>活度, 随着静水压力的增加, 氧的活度也随之增加, 因而便会对金属的腐蚀起到促进作用。

深海静水压力的变化会对海水的电离平衡产生影响, 通过导入相关数据<sup>[23-25]</sup>, 通过计算得到下图 4 中电离平衡常数和离子积常数变化。随着静水压力的增大, 海水电离的平衡常数及离子积常数增大, 从而导致  $c(H^+)$ 、 $c(OH^-)$ 增大。因而, 海水的 pH 值随着压力的增大而减小。对于大多数金属, pH 值越小, 则越容易发生腐蚀。

目前对于金属材料深海腐蚀研究的方法一般分为两类: 实海暴露法和室内模拟法。实海暴露即将材料投放至需要实验深度的深海中, 结果真实可靠, 但是实验时间长、影响因素复杂、成本昂贵, 并且无法保证实验成功, 因而广泛通过室内的深海腐蚀环境模拟装置<sup>[13,17-19]</sup>对几个因素进行控制来模拟金属材料在深

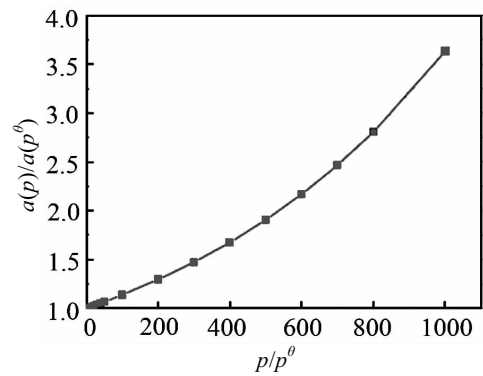


图 3 溶解氧活度随压力变化的趋势图  
Fig.3 Activity of dissolved oxygen at different pressures<sup>[21]</sup>

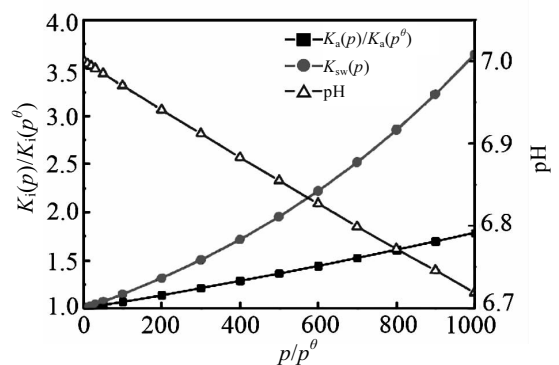


图 4 不同压力下纯水电离反应的平衡常数、离子积常数及呈中性时的 pH 值图

Fig.4 Equilibrium constants, ion product constants, and neutral pH values for ionization reactions of pure water at different pressures<sup>[21]</sup>

海中的腐蚀行为。模拟得出的结果具有一定的意义,但深海环境十分复杂,目前装置仍无法做到各个因素的精确控制。压缩蠕变试验装置<sup>[34]</sup>可以模拟深海高静水压力下材料的蠕变行为,通过外通海水,实现材料在海水腐蚀介质环境下的蠕变实验。

## 1.2 钛合金深海环境下的腐蚀模式及其特征

### 1.2.1 钛合金应力腐蚀开裂

钛合金的耐腐蚀性是由于钛和氧气很容易反应生成一层致密的  $\text{TiO}_2$  薄膜,但在缺氧环境下,一旦钛合金表面钝化膜被破坏将很难自我修复。在深海环境下,氧的溶解度较小,钛合金结构装备会受到深海高静水压力的作用,高强钛合金的应力腐蚀敏感性高于其他种类的钛合金。钛合金的应力腐蚀会导致构件突然失效断裂,因而会发生严重事故。钛合金的应力腐蚀机理一般为2种,即阳极溶解型和氢致开裂型<sup>[35-37]</sup>,如图5所示<sup>[38]</sup>。阳极溶解型:金属表面存在着不同特性的保护膜,这层膜在腐蚀介质或应力作用下发生破裂,使基体金属裸露在腐蚀介质中,金属基体作为阳极发生腐蚀反应。由于裸露的金属面积较小,从而形成大阴极小阳极的腐蚀电池,使得金属的腐蚀速度大大提高。氢致开裂型:吸附在金属表面的氢原子经过反应生成分子,再通过气泡的形式逸出。而另外的氢原子变成溶解型的吸附原子,之后溶解在金属当中。在外加应力的影响作用下,这些溶解的氢原子聚集在应力集中区,从而导致金属材料发生低应力条件下的脆断。全宏韬<sup>[39]</sup>对 Ti62A、TC4 ELI、TA5 3种典型钛合金材料进行了深海环境下应力腐蚀研究,相较于浅层低静水压力的海水环境,在  $4\text{ }^\circ\text{C}/8\text{ MPa}$  的海水环境条件下,3种材料的应力腐蚀敏感指数均有不同程度的降低, Ti62A、TC4 ELI、TA5 的应力腐蚀敏感指数都小于25%,因而3种材料都无显著地应力腐蚀倾向。续文龙<sup>[40]</sup>利用 Comsol 模拟 TC4 钛合金在深海7 km左右环境条件下的氢扩散情况,得出在深海环境中钛材料应力腐蚀的类型主要为氢致开裂。王奎<sup>[41]</sup>通过空气、海水及25 MPa压力下的深海3种环境对 TA2、TC4、Ti80 进行实验。得到 TA2、TC4、Ti80 在海水环境中没有显著应力腐蚀敏感性。但是,在3种环境条件中,在25 MPa深海中的综合性能最差。可见,海水及压力仍会促进钛合金应力腐蚀开裂。由图5<sup>[38]</sup>可知,随着静水压力的增大,点蚀坑深度也随之增加,并且在坑底存在微裂纹,这些微裂纹则会造成应力腐蚀开裂。

### 1.2.2 深海环境下钛合金的缝隙腐蚀及冲刷腐蚀

不同深度的海水具有不同的流速,流速能够使氧气更易到达金属表面,减小扩散层厚度,并且去除附

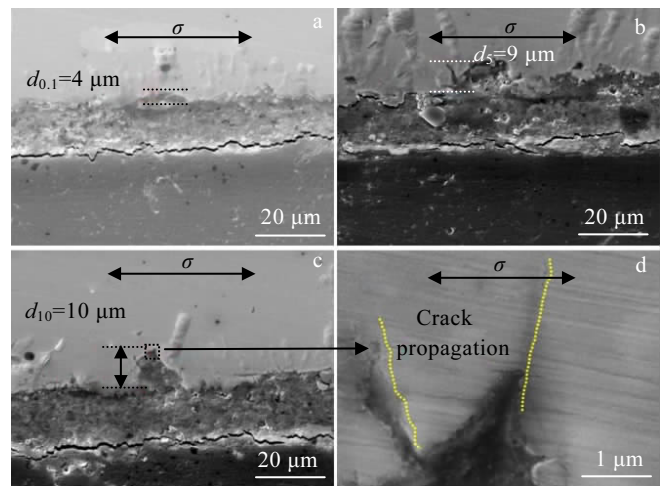


图5 X70钢在不同静水压力下于3.5% NaCl溶液中,施加应力 $\sigma=0.6\sigma_b$ ,浸泡200 h后横截面点蚀形貌

Fig.5 Cross-sectional pitting morphologies of X70 steels under different hydrostatic pressures stress  $\sigma=0.6\sigma_b$ , after soaking in 3.5% NaCl solution for 200 h: (a) 0.1 MPa, (b) 5 MPa, and (c, d) 10 MPa<sup>[38]</sup>

着在金属表面的腐蚀产物,金属裸露在海水中,进而加快金属腐蚀反应的速率。在深海,海水流速显著低于浅层海水的流速,因而设备受流速的影响作用较小。对于易钝化金属,受流速影响,海水中氧的传输能力增强,阴极去极化过程加速,金属的成膜速度加快,流速会增强金属的耐蚀性能,例如易钝化金属钛<sup>[42-44]</sup>。在狭窄的缝隙中金属离子( $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ )水解使缝隙内溶液酸化诱发缝隙腐蚀,增加了缝隙内腐蚀介质的活性,缝隙内低氧浓度和外侧高氧气浓度区域会形成腐蚀微电池,加快腐蚀速率<sup>[39,45,46]</sup>。海水中的厌氧型还原菌亦会对金属材料造成腐蚀,尤其是能在低氧或者无氧的深海区域生存的SRB<sup>[46]</sup>。在缺氧的条件下,附着在设备金属表面的SRB会产生阴极去极化作用,从而加快析氢腐蚀反应。

### 1.2.3 低周疲劳研究

为了能够承受深海的高静水压力,需要增加金属材料的强度。然而,随着金属材料强度的提高,塑性和断裂韧性则会下降<sup>[47]</sup>。循环载荷作用下钛合金结构的抗疲劳性能是评估结构安全性的重要依据,因而需要研究由于低周疲劳引起的结构失效,周期性的交变应力作用及应力过载均会造成金属材料的塑性变形。王雷<sup>[48]</sup>通过研究不同应变幅值下TC4 ELI的低周疲劳性能从而对钛合金耐压结构进行安全性评估,实验得出TC4 ELI会有循环软化的特性,并且随着应变幅值的增大,裂纹源逐渐从材料表面转变为材料内部,表

现出更为明显的塑性断裂特征。Yang<sup>[49]</sup>通过研究不同应力比下钛合金的缺口疲劳行为,随着应力比的增加,钛合金疲劳强度下降。但对于深海服役的结构装备,例如深海空间站、深海潜艇等,将会面临更为复杂的工作环境,因而需要考虑深海综合因素影响下的寿命预测评估方式。

#### 1.2.4 钛合金高压压缩蠕变

蠕变是恒定的外力作用在金属材料时,其应力与变形随时间变化的现象<sup>[50]</sup>。对于钛合金蠕变的研究一般分为高温拉伸蠕变、室温拉伸蠕变以及本文主要关注的室温压缩蠕变 3 个方向。因为钛合金首先被广泛应用于航空航天行业,因而首先对于钛合金的高温拉伸蠕变进行大量的研究<sup>[51-53]</sup>。通常钛合金的高温拉伸蠕变曲线分为 3 个阶段:初始蠕变阶段、稳态蠕变阶段以及加速蠕变阶段。位错攀移是钛合金在高温下的主要蠕变机制。高温下,位错受到阻碍时可以沿着垂直于滑移面方向攀移,位错因而可以继续移动。曾立英<sup>[54]</sup>通过在 500、550、600 °C, 300 MPa 应力下对 Ti-60 进行高温蠕变实验,得出蠕变变形主要是位错攀移控制。其他不同牌号的钛合金在高温下的蠕变变形机制也主要受到位错攀移控制<sup>[52,55]</sup>。此外,周晓舟<sup>[56]</sup>通过研究 TC18 的高温蠕变性能得出蠕变变形机制受温度影响作用,在 350~400 °C,蠕变应力指数小于 2,钛合金蠕变变形主要受到位错滑移控制。在 450 °C,蠕变应力指数等于 3,钛合金蠕变变形主要受到位错攀移控制。此外,在高温低应力环境下,蠕变受到空位扩散的影响。温度升高,空位浓度增大,扩散原子获得更高的能量,从而引起从高势能向低势能的扩散<sup>[57]</sup>。

然而,随着对深海开发的迫切需求,钛合金制深海装备越来越受到重视,在深海环境下,深海装备不仅会受到来自深海的腐蚀作用,还会受到高静水压力的作用。在高静水压力的作用下,材料会发生压缩蠕变变形,装备结构便会产生失稳甚至损坏,从而影响深海装备的安全性及使用寿命。因而需要对钛合金的室温蠕变进行深入研究。室温蠕变与高温蠕变具有很大的区别。高温下位错可借助于空位扩散而攀移,使得位错得以继续运动,从而材料依旧发生蠕变变形;而在室温下,无法为扩散提供需要的能量而使得攀移无法进行,因而室温下的蠕变曲线一般只有初始蠕变阶段以及稳态蠕变阶段。位错滑移以及孪晶被认为是控制室温蠕变发生的机制。

Peng<sup>[58]</sup>等人在中低温不同应力水平下对纯钛合金进行了拉伸蠕变实验,发现纯钛合金在室温下,施加应力水平低于屈服强度时,仍然会发生较为明显的

蠕变变形。Oberson<sup>[59]</sup>通过对在室温条件下的  $\alpha$ -钛合金蠕变实验得出蠕变主要变形机制是位错滑移和时间依赖型孪晶。陈博文<sup>[60]</sup>对室温下 Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo 和 TC4 钛合金进行了高压压缩蠕变行为机制的研究,发现蠕变过程只存在减速蠕变和稳态蠕变阶段,并且存在相应的应力阈值。当外加应力低于钛合金的应力阈值时,会出现蠕变饱和的现象,此时钛合金的蠕变变形量非常小。当施加应力高于应力阈值时,则钛合金会出现稳态蠕变阶段,钛合金的蠕变变形量以一个恒定的速率增加。王雷<sup>[61]</sup>对双态和网篮组织的 TC4 ELI 钛合金进行了不同应力水平下的压缩蠕变实验得到 TC4 ELI 对应力有很强的敏感性,随着应力增大,钛合金更容易从蠕变的第 1 阶段发展到第 2 阶段。图 6 为双态组织 TC4 ELI 钛合金蠕变前后的 TEM 照片,从图 6a、6b 可以明显看出在蠕变前,钛合金内位错分布少,位错密度低,应力集中在局部区域。图 6c、6d 是施加 695 MPa ( $0.7R_{pc0.2}$ ) 应力下的 TEM 照片。可以发现经过蠕变后,钛合金内位错密度显著增大,位错运动受到阻碍,并塞积在相界处。图 6e、6f 则是施加 893 MPa ( $0.9R_{pc0.2}$ ) 应力下的 TEM 照片,位错密度较 695 MPa 应力下的急剧增大,此时外加应力高于应力阈值,更多方向的位错滑移系在外加应力的作用下被开动,蠕变因而可以继续继续进行。

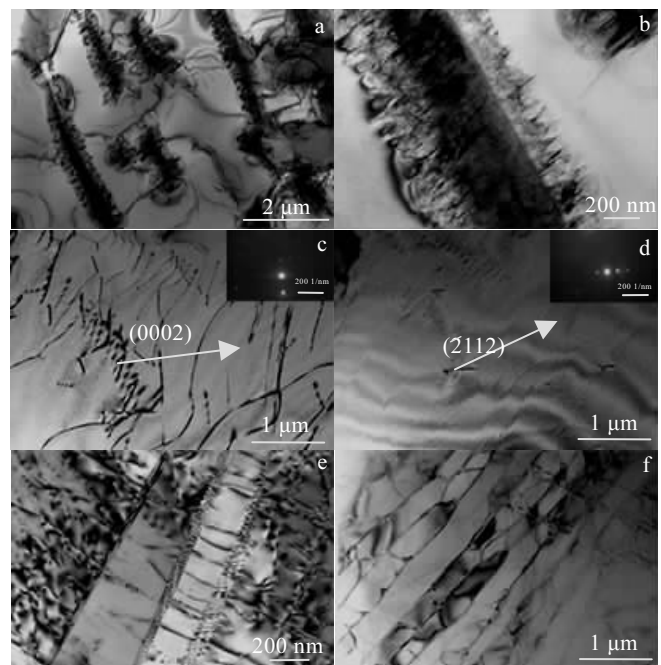


图 6 双态组织 TC4 ELI 蠕变前后 TEM 照片  
Fig.6 TEM images of duplex-TC4 ELI alloy before (a, b) and after (c~f) creep at 695 MPa (c, d) and 893 MPa (e, f)<sup>[61]</sup>

目前对于钛合金室温下高压压缩蠕变已有部分研究，但一般都是只考虑模拟深海恒定高静水压力下的压缩蠕变试验，还未有以海水为介质的、以及模拟深海实际工作情况交变压力下的模拟实验的力学及化学性能综合交互作用研究。

1.2.5 深海环境下钛合金电极反应特征

钛合金因其表面一层致密的氧化膜从而带有比一般合金更正的电位，在深海环境中，海水是天然的导电介质。在使用过程中，钛合金与其他合金不可避免地会发生接触，由于合金之间存在不同的电位差，从而会构成电池。作为电位更正的钛合金通常被作为阴极被保护起来，而偶接合金则会被快速地腐蚀。当电位差大于 0.25 V 时则会发生严重的电偶腐蚀<sup>[62]</sup>。当钛合金表面存在微小缺陷时，缺陷因为电位低而成为阳极，并且缺陷面积很小，因而腐蚀电流会高度集中，腐蚀因而快速向内发展而形成腐蚀孔。另外，钝化膜表面为阴极，因此会纵向往内部腐蚀<sup>[45,63-65]</sup>。

深海高静水压力会对 Cl<sup>-</sup>，氧元素等环境因子产生影响，同样，深海高静水压力亦影响平衡电极电位，从而影响金属的腐蚀速率。在忽略材料的体积模量、离子的偏摩尔压缩性等条件影响，只考虑应力的作用下，得到如下式(6~8)<sup>[21]</sup>。通过公式，便可得到静水压力改变对平衡电极电位影响的数值。根据文献[21]的方法计算结果得到下图 7。静水压力的增大，对析氢、吸氧反应的平衡电极电位影响较大，静水压力使析氢反应的平衡电极电位降低，使吸氧反应的平衡电极电位升高。相较于空气加压环境条件，溶解氧条件下吸氧反应的平衡电极电位变化幅度较小。这是因为压缩后的空气不仅能够增大溶解氧的活度，还能增大氧的溶解度，并且溶解度变化对平衡电极电位的影响大于溶解氧活度变化对平衡电极电位的影响。静水压力对电极反应交换电流密度的影响在不考虑压力对化学反应速率及传输系数的条件下，可得公式如下<sup>[21]</sup>：

$$\Delta\varphi_e = \frac{RT}{nF} \sum_v \ln \frac{f_g(P)}{f_g(P^\theta)} + \frac{\sum_v V_{m,s}(P^\theta)}{nF} \cdot \int_{P^\theta}^P \exp\left(-\frac{P-P^\theta}{K(P^\theta)}\right) dP + \frac{\sum_v \bar{V}_1(P^\theta)}{nF} \cdot (P-P^\theta) - \frac{1}{2} \frac{\sum_v \bar{k}_1(P^\theta)}{nF} \cdot (P-P^\theta)^2 \quad (6)$$

$$\frac{i_{0,c}(P)}{i_{0,c}(P^\theta)} = \exp\left\{\frac{anF[\varphi_e(P)-\varphi_e(P^\theta)]}{RT}\right\} \quad (7)$$

$$\frac{i_{0,c}(P)}{i_{0,c}(P^\theta)} = \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF[\varphi_e(P)-\varphi_e(P^\theta)]}{RT}\right\} \quad (8)$$

式中， $\varphi_e(P)$ 和  $\varphi_e(P^\theta)$ 代表压力  $P$  和  $P^\theta$  时的平衡电极电位， $F$  是法拉第常数， $f_g(P)$ 代表压力为  $P$  时气相的逸度， $f_g(P^\theta)$ 则是  $P^\theta$  的逸度。 $V_{m,s}(P^\theta)$ 代表固相的摩尔体积， $\bar{V}_1(P^\theta)$ 以及  $\bar{k}_1(P^\theta)$ 则分别代表了液相的偏摩尔体积和压缩性。 $I_{0,a}$ 是阳极的交换电流密度， $i_{0,c}$ 则代表了阴极的交换电流密度。

据此对图 7 所列典型电极反应的交换电流密度进行计算，所示结果如图 8。从图可知，随着静水压力的变化，对于不同反应的交换电流密度的影响也不同，对于析氢反应，其交换电流密度增大。而吸氧反应则由于平衡电极电位的增大，其交换电流密度因此减小。

1.3 钛合金深海腐蚀的计算模拟研究进展

随着科学技术的飞速进步，对于材料的研究也越发的深入，不仅注重材料的宏观结构与性能，也更加注重材料的微观性能。计算机模拟可以对一些困难甚至无法进行的实验进行模拟，从而达到验证理论正确性的目的，例如设计新材料成分、性能测定、原理分析等。一般有分子动力学法、元胞自动机法以及相场法等<sup>[66]</sup>。目前，利用材料计算的方法进行材料行为模拟研究的手段愈发成熟。例如利用第一性原理计算系统研究了 ODS 钢中氧化物/铁素体界面捕氢行为<sup>[67]</sup>，计算出了氢原子容易固溶在电荷密度较高的间隙位置，而且易被氧化物沉淀相与基体间界面所吸收。以密度泛函理论为基础的第一性原理计算研究合金的热物理和电子性质及晶格动力学<sup>[68]</sup>，此外，平发平<sup>[69]</sup>利用第一性原理平面波赝势法系统研究过渡族合金元素对 TiO<sub>2</sub> 氧化性能的影响，发现过渡族合金元素会使 TiO<sub>2</sub> 氧化性能提高，从而使得 TiO<sub>2</sub> 稳定性下降。

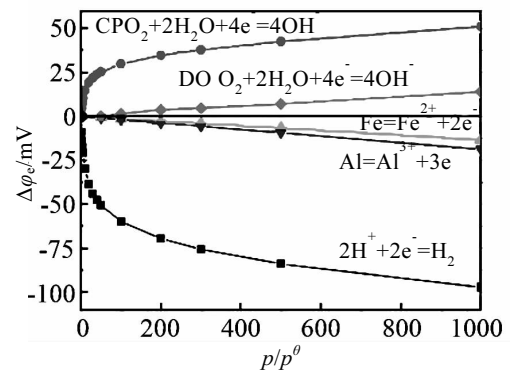


图 7 某些电极反应的平衡电极电位随压力变化趋势图  
Fig.7 Equilibrium electrode potentials of some electrode reactions at different pressures<sup>[21]</sup>

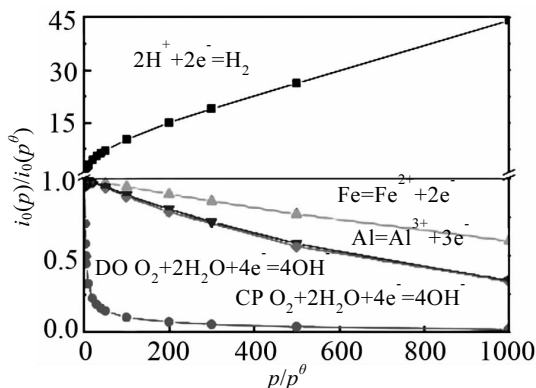


图 8 某些电极反应的交换电流密度随压力变化趋势图

Fig.8 Exchange current densities of certain electrode reactions at different pressures<sup>[21]</sup>

此外高通量计算可以用来预测设计合金的多种物理性能指标, 推动设计新型的优异性能的合金的发明进程<sup>[70,71]</sup>。计算扩散动力学可以准确计算多元合金的综合扩散动力学数据, 因而还能应用于材料成分设计以及微观组织优化, 目前可通过计算得到的包括扩散区的溶质分布及再分布、扩散通道、Kirkendall 面及各原子面的成分、位移、速度及其微观稳定性和扩散孔洞的形成与否及其位置等各方面数据<sup>[72]</sup>。相场法可以用来处理多组分材料的复杂微观结构<sup>[73]</sup>, 相较于传统的相场模拟, Landau 模型来描述形状记忆合金的 cubic-monoclinic-II (CM-II) 马氏体相变引起的微观组织变化更加精确<sup>[74]</sup>。Aryanfar<sup>[75]</sup>通过结合经电子结构计算得出的热力学及动力学数据构成的化学反应动力学模型来预测用于轻水反应堆的氧化锆的腐蚀过程, 得到了结合氢扩散, 热解离等因素的新型动力学模型。Li<sup>[76]</sup>通过元胞自动机法并引入了 Block 算法, 在考虑扩散、界面反应及溶液反应等综合因素下, 研发了模拟亚稳态坑生长及其向稳定生长过渡的点腐蚀计算模型, 扩散、点蚀坑半径的增加等因素均能增强点蚀坑进入稳定生长阶段的可能性。Trindade<sup>[77]</sup>研发以固态扩散为核心基础的计算程序用以模拟块状金属中多相内部腐蚀过程以及低合金钢中发生的晶间腐蚀, 模拟出的结果与实验结果有较高一致性。但目前将材料计算模拟与深海腐蚀相结合的研究较少, 未能很好的深层次探讨深海环境下腐蚀裂纹萌生与腐蚀特定环境间的交互作用机制、应力再分配对于区域腐蚀过程的作用模式等。

## 2 展望

相较于环境影响因素复杂的深海, 在浪花飞溅区、海岸环境、海水浸泡等环境条件下的钛合金腐蚀数据已有一定积累。但深海环境下 Cl<sup>-</sup> 离子等腐蚀性离子的活性变化、高海水静压对于 TiO<sub>2</sub> 钝化膜生成及修复、高水平压应力作用下的应力腐蚀开裂、高压压缩蠕变等腐蚀过程的作用影响着深海服役装备的安全性和稳定性。同时深海环境下金属材料的腐蚀行为及机理仍存有诸多欠缺。因而鉴于目前的研究现状, 未来研究应着重于:

1) 完善深海腐蚀环境模拟装置, 如加强控制溶解含氧量, 模拟深海海水流速, 施加应力模式准确控制, 提高模拟实验数据的精确性对于作为实际情况应用的参考数据具有重大意义, 并建立针对深海腐蚀环境的腐蚀模拟标准实验方法。此外, 未来对于深海环境的水文参数的调查也是准确模拟深海腐蚀的关键性问题。

2) 通过建立特定材料计算方法及模型, 精确模拟钛合金等材料在深海环境下的腐蚀规程, 从而得到在高净水压力的深海环境下钛合金发生的腐蚀行为及腐蚀机理。但由于影响深海腐蚀过程的因素众多, 对于深海环境下钛合金的腐蚀模拟研究计算难度较大, 未来应着重解决力与化学交互作用机理、应力再分配特征、合金微观组织-深海腐蚀环境-服役性能的集合影响等相关问题, 使得能够通过计算模拟的方式对深海实验进行模拟, 那么对于各种金属在深海的腐蚀研究将会有重大的突破。

3) 对于深潜器等耐压结构, 深入研究装备的腐蚀行为及机理, 海水介质下高交变压力对钛合金蠕变行为的影响研究及疲劳性能等综合特性才能合理与准确地预测装备的服役寿命, 为实际装备选材与结构制造提供有价值的依据。

## 参考文献 References

[1] Cheng Peng(程 鹏), Huang Xianqiu(黄先球), Zhang Wanling(张万灵) *et al.* WISCO Technology(武钢技术)[J], 2014, 52(5): 59

[2] Lin Zhen(林 臻), Li Guozhang(李国璋), Bai Hongbai(白鸿柏) *et al.* New Technology & New Process(新技术新工艺)[J], 2013(8): 68

[3] Traverso P, Canepa E. *Ocean Engineering*[J], 2014, 87: 10

[4] Ke Wei(柯 伟). *Corrosion Protection*(腐蚀与防护)[J], 2004, 25(1): 1

[5] Hou Baorong(侯保荣). *Science and Management*(科学与管理)[J], 2004, 24(5): 7

[6] Chen Jun(陈 军), Wang Tingxun(王廷询), Zhou Wei(周 伟) *et al.* Titanium Industry Progress(钛工业进展)[J], 2015, 32(6): 8

- [7] Zhou Jianlong(周建龙), Li Xiaogang(李晓刚), Cheng Xuequn(程学群) *et al. Corrosion Science and Protection Technology* (腐蚀科学与防护技术)[J], 2010, 22(1): 47
- [8] Liu Jie(刘杰), Li Xiangbo(李相波), Wang Jia(王佳). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(6): 695
- [9] Sawant S S, Venkat K, Wagh A B. *Indian Journal of Technology*[J], 1993, 31(12): 862
- [10] Venkatesan R, Venkatasamy M A, Bhaskaran T A *et al. British Corrosion Journal*[J], 2002, 37(4): 257
- [11] Venkatesan R, Dwarakadasa E S, Ravindran M. *Corrosion Prevention and Control*[J], 2004, 51(3): 98
- [12] Dexter S C. *Corrosion*[J], 1980, 36: 423
- [13] Fan Lin(范林), Ding Kangkang(丁康康), Guo Weimin(郭为民) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(6): 679
- [14] Hu Yulong(胡裕龙), Wang Zhiqiao(王智峤), Zhao Xin(赵欣) *et al. Journal of Naval University of Engineering*(海军工程大学学报)[J], 2018, 30(5): 69
- [15] Beccaria A M, Poggi G. *British Corrosion Journal*[J], 1985, 20(4): 183
- [16] Beccaria A M, Poggi G, Castello G. *British Corrosion Journal*[J], 1995, 30(4): 283
- [17] Liu Bin(刘斌), Cong Yuan(丛园), Zhang Tao(张涛) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2009, 21(1): 5
- [18] Liu Bin(刘斌), Zhang Jie(张杰), Zhang Tao(张涛) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2010, 22(2): 85
- [19] Liu Bin(刘斌), Zhang Tao(张涛), Shao Yawei(邵亚薇) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2011, 23(3): 239
- [20] Liu Haoyu(刘浩宇). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2010, 30(5): 374
- [21] Ma Rongyao(马荣耀), Zhao Lin(赵林), Wang Changgao(王长罡) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(2): 281
- [22] Zhang Zhengbin(张正斌), Liu Liansheng(刘莲生). *Marine Physical Chemistry*(海洋物理化学)[M]. Beijing: Science Press, 1989: 55
- [23] Millero F J, Kembro A, Lo S A. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1980, 84(21): 2728
- [24] Owen B B, Brinkley S R. *Chemical Reviews*[J], 1941, 29(3): 461
- [25] Millero F J, Laferriere A L, Chetirkin P V. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1977, 81(18): 1737
- [26] Xi Qiang(席强), Zhen Bailin(郑百林), He Pengfei(贺鹏飞) *et al. Iron Steel Vanadium Titanium*(钢铁钒钛)[J], 2018, 39(1): 40
- [27] Oriani R A. *Fusion Technology*[J], 1994, 26(4): 235
- [28] Wan H, Du C, Liu Z *et al. Ocean Engineering*[J], 2016, 114: 216
- [29] Yang Z X, Kan B, Li J X *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2018, 822: 123
- [30] Jin Kexin(金克新), Zhao Chuanjun(赵传钧), Ma Peisheng(马沛生). *Chemical Thermodynamics*(化工热力学)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1990: 128
- [31] Chen Zhongxiu(陈钟秀), Gu Feiyan(顾飞燕), Hu Wangming(胡望明). *Chemical Thermodynamics*(化工热力学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 71
- [32] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, de Azevedo E G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*[M]. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999: 589
- [33] Zhou T L, Battino R. *Journal of Chemical & Engineering Data*[J], 2001, 46(2): 331
- [34] Chen Bowen(陈博文). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: Nanjing Tech University, 2017
- [35] Yang Dong(杨东), Guo Jinming(郭金明). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2011, 28(2): 4
- [36] Meng Xiaoxiong(孟晓雄), Huo Shizhong(火时中). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 1989, 9(1): 29
- [37] Cao S, Zhu S, Lim C V S *et al. Corrosion Science*[J], 2017, 125: 29
- [38] Yang Zixuan(杨子旋). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018
- [39] Tong Hongtao(仝宏韬). *Proceedings of the National Conference on Corrosion Electrochemistry and Test Methods*(全国腐蚀电化学及测试方法学术交流会论文集)[C]. Beijing: National Committee on Corrosion Electrochemistry and Test Methods, 2018
- [40] Xu Wenlong(续文龙), Zhen Bailin(郑百林), Xi Qiang(席强). *Proceedings of the 4th Marine Materials and Corrosion Protection Conference*(第四届海洋材料与腐蚀防护大会论文集)[C]. Zhanjiang: Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017
- [41] Wang Kui(王奎). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2014
- [42] Zhen Chao(郑超), Wei Shicheng(魏世丞), Liang Yi(梁义) *et al. Materials Protection*(材料保护)[J], 2018, 51(3): 103



- [43] Luo Xiaobing(罗小兵), Qian Jiang(钱江), Su Hang(苏航) *et al. Corrosion Protection*(腐蚀与防护)[J], 2015, 36(6): 555
- [44] Cheng Haoli(程浩力), Liu Dejun(刘德俊). *Corrosion Protection*(腐蚀与防护)[J], 2012, 33(3): 212
- [45] Huang Xiaoxia(黄晓霞), Li Rongqiang(李荣强), Zhang Yanxia(张艳霞). *Materials Protection*(腐蚀与防护)[J], 2008(6): 56
- [46] Cao Pan(曹攀), Zhou Tingting(周婷婷), Bai Xiuqin(白秀琴) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2015, 35(1): 12
- [47] Wan Z Q, Wang Y J, Bian R G *et al. Journal of Ship Mechanics*[J], 2004, 8(6): 63
- [48] Wang Lei(王雷), Wang Kun(王琨), Li Yanqing(李艳青) *et al. Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2018(2): 17
- [49] Yang K, Zhong B, Huang Q *et al. International Journal of Fatigue*[J], 2018, 116: 80
- [50] Zeng Liying(曾立英), Yang Guanjun(杨冠军), Hong Quan(洪权) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2011, 32(2): 81
- [51] Boehlert C J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 510: 434
- [52] Barboza M J R, Neto C M, Silva C R M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 369(1): 201
- [53] Nie X, Liu H, Zhou X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 651: 37
- [54] Zeng Liying(曾立英), Yang Guanjun(杨冠军), Hong Quan(洪权) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(S1): 682
- [55] Wang Qi(王琪), Wen Zhi(文智), Jiang Chuan(江川) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2014, 19(2): 171
- [56] Zhou Xiaozhou(周晓舟), Yi Danqing(易丹青), Liu Huiqun(刘会群) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016(6): 98
- [57] Hayes R W, Viswanathan G B, Mills M J. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(20): 4953
- [58] Peng J, Zhou C Y, Dai Q, He X H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 611(9): 123
- [59] Oberson P G, Ankem S. *International Journal of Plasticity*[J], 2009, 25(5): 881
- [60] Chen Bowen(陈博文), Huang Jie(黄杰), Dan Zhenhua(淡振华) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2018, 47(24): 73
- [61] Wang Lei(王雷), Qu Ping(屈平), Li Yanqing(李艳青) *et al. Journal of Ship Mechanics*(船舶力学)[J], 2018, 22(4): 464
- [62] Qi Luping(漆路平), Ding Yi(丁一), Liao Qingliang(廖庆亮) *et al. Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2017(3): 35
- [63] Lv Qun(吕群). *Journal of Jiujiang University*(九江师专学报)[J], 1997(5): 71
- [64] Liang Chenghao(梁成浩), Jin Shouxun(金守训). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 1995, 15(3): 210
- [65] Zhang Xiaoyun(张晓云), Sun Zhihua(孙志华), Tang Zhihui(汤智慧) *et al. Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2004, 33(2): 26
- [66] Zhao Wenjuan(赵文娟), Ding Ye(丁桦). *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2007(8): 68
- [67] Feng Yuchao(冯宇超), Xing Weiwei(邢炜伟), Wang Shoulong(王寿龙) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 54(2): 325
- [68] Tao X, Guo Z, Xu G *et al. Computational Materials Science*[J], 2015, 102: 167
- [69] Ping Faping(平发平), Hu Qingmiao(胡青苗), Yang Rui(杨锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 29(4): 385
- [70] Guo Shu(郭舒), Han Enhou(韩恩厚), Wang Haitao(王海涛) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(4): 73
- [71] Sun Qiaoyan(孙巧艳), Du Yong(杜勇), Liu Libin(刘立斌) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2018, 37(4): 297
- [72] Cui Yuwen(崔予文), Xu Guanglong(徐广龙) *et al. Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2013, 58(35): 3680
- [73] Steinbach I. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2009, 17(7): 073 001
- [74] Lee D W, Xu G, Cui Y. *Scripta Materialia*[J], 2014, 90-91(6): 2
- [75] Aryanfar A, Thomas J, Ven A V D *et al. JOM*[J], 2016, 68(11): 2900
- [76] Li L, Li X, Dong C *et al. Electrochimica Acta*[J], 2009, 54(26): 6389
- [77] Trindade V B, Christ, Hans-Jürgen, Krupp U. *Revista Escola de Minas*[J], 2009, 62(2): 185

## Research Status and Prospect on Marine Corrosion of Titanium Alloys in Deep Ocean Environments

Lin Junhui<sup>1</sup>, Dan Zhenhua<sup>1</sup>, Lu Jiafei<sup>1</sup>, Ding Yi<sup>1</sup>, Wang Ying<sup>2</sup>, Chang Hui<sup>1</sup>, Zhou Lian<sup>1</sup>

(1. Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

(2. State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114021, China)

**Abstract:** This paper reviewed the research results of titanium alloys in deep ocean corrosive environment. The present research status of titanium alloys in the deep ocean environments was summarized from corrosive characteristics of the deep oceans and corrosion modes such as the stress cracking corrosion and low-frequency fatigue corrosion. The failures and leakages of the titanium alloys for the applications in the deep ocean environments caused by high hydrostatic pressure from above the seawaters is of importance for the applications of the deep sea stations. On the other hand, corresponding electrode reactions of titanium alloy in deep oceans are dramatically affected by the high hydrostatic pressures. The application of integrated materials calculations and simulations in the fields of metallic corrosion and the testing equipments for simulating the specific corrosion condition in the deep oceans were introduced. At the same time, the main problems and future development of corrosion researches of titanium alloy in the deep ocean environments were summarized and analyzed.

**Key words:** deep sea corrosion behavior; titanium alloys; high pressure creep; corrosion models

---

Corresponding author: Dan Zhenhua, Ph. D, Professor, College of Materials Sciences and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, P. R. China, Tel: 0086-25-83587270, E-mail: zhenhuadan@njtech.edu.cn