# 典型金属材料深海腐蚀行为规律与 研究热点探讨

# 丁康康,范林,郭为民,张彭辉,侯健,许立坤

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室,山东 青岛 26600)

摘要:综述了碳钢与低合金钢、不锈钢、铜合金、铝合金以及钛合金等典型金属材料深海腐蚀行为规律的 研究进展。结合深海环境的苛刻与独特性,探讨了深海腐蚀环境试验及实海原位电化学测试技术等领域研 究方向,尤其是中国临近海域深尺度、涵盖当前实际需求材料的大规模深海环境试验以及耐受高静水压、 集电化学数据采集与远程数据传输于一体的实海电化学测试技术。此外,从阴极保护、仿真预测、应力腐 蚀、涂层防护等方面介绍了实验室深海模拟试验方面的研究热点,进一步展望了典型材料深海腐蚀数据积 累及适用性研究发展前景。 关键词:深海腐蚀;金属;实海暴露;模拟加速腐蚀试验 DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.01.021 中图分类号:TG172.5 文献标识码;A

文章编号: 1672-9242(2019)01-0107-07

## Deep Sea Corrosion Behavior of Typical Metal Materials and Research Hotspot Discussion

DING Kang-kang, FAN Lin, GUO Wei-min, ZHANG Peng-hui, HOU Jian, XU Li-kun (State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266000, China)

**ABSTRACT:** Research progresses on deep-sea corrosion behaviors and characteristics of carbon / low alloy steels, stainless steels, copper, aluminum and titanium alloys were reviewed. Considering the harshness and uniqueness of deep-sea environments, several important research directions in the relative areas of deep-sea field exposure tests and in-situ electrochemical testing technology were discussed, which mainly included the large-scale environmental test of the deeper sea in China and the real sea electrochemical testing technology achieving the acquisition and remote transmission of electrochemical data under the higher hydrostatic pressure. Meanwhile, research focuses of laboratory deep-sea simulation test field were introduced from aspects of cathodic protection, simulation prediction, stress corrosion and coating protection. At last, further developing prospects of typical materials deep-sea corrosion data accumulation and applicability research were forecast.

KEY WORDS: deep-sea corrosion; metal; field exposure; simulated accelerated corrosion test

随着科技的进步和地球资源的日益枯竭,人类一 直在追求拓展深空、深海和深地活动空间。深海油气、 矿产和生物资源的开发勘探,深海工程建设与深海装 备的开发应用,已经成为我国发展海洋经济的重点内 容。如今,我国自主设计、集成的载人潜水器"蛟龙" 号已经深潜至 7000 m。海洋石油 981 号半潜式深水 钻井平台,其作业深度达 3050 m,已进军南海,开 始深海作业。与此同时,深海腐蚀问题也日益突显出

收稿日期: 2018-09-21; 修订日期: 2018-10-18

作者简介:丁康康(1990-),男,山东青岛人,硕士,工程师,主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

来,深海环境的独特与苛刻性,导致深海装备面临着 严重的腐蚀危害<sup>[1-4]</sup>,甚至有可能成为开发深海资源、 利用深海空间与建设深海工程系统的技术瓶颈,从而 影响我国海洋经济和深海装备的顺利发展。

碳钢与低合金钢、铝合金、铜合金、不锈钢乃至 钛合金在深海装备与管线中应用较广,尤其是依靠表 面钝化膜提高耐蚀性的高强材料,较易受到深海高压 低氧条件的影响,这几类典型材料的深海腐蚀行为规 律研究已引起国内外相关科研人员的重视<sup>[1,5-14]</sup>。深海 腐蚀环境试验及室内模拟技术已经成为当今材料腐 蚀学科中的研究热点,随着腐蚀机理的深入探究与相 关数据的持续积累,为我国深海工程设施的设计、选 材提供了有力依据,有效保障其长期运行的稳定性与 安全可靠性。

# 1 典型金属材料深海腐蚀行为规律

## 1.1 碳钢与低合金钢深海腐蚀研究

与浅海相比,深海环境中静水压力、温度、盐度、 溶解氧浓度和 pH 值等因素随着海水深度的变化而发 生变化,这些因素对碳钢与低合金钢腐蚀行为的影响 机制错综复杂,也必然导致其在深海环境条件下的腐 蚀行为与浅海存在显著差异[7,15]。印度国家海洋技术 研究所 Venkatesan 等<sup>[16]</sup>用实海挂片方法研究了碳钢 在印度洋 500、1200、3500、5100 m 深度的腐蚀行为, 结果表明,深海环境中氧浓度是影响均匀腐蚀过程的 主要因素,中碳钢在深海中的腐蚀速度随溶解氧浓度 的降低而减小。美国怀尼米港海军建造营中心的土木 工程实验室曾在 1962—1970 年期间,在太平洋开展 大规模海水环境试验,结果表明,碳钢与低合金钢在 1828 m 深海的腐蚀速度是在表层海水中的 33% 左右, 762 m 深处的腐蚀速度也比 1828 m 低, 钢暴露 1 年 的平均腐蚀速度与氧浓度成直线关系<sup>[1]</sup>。实海试验结 果反映了溶解氧浓度在碳钢和低合金钢深海腐蚀进 程的关键作用,但也有学者指出,深海高静水压力 的作用也不容忽视。比如、中船重工七二五所研究 人员[13]和中国科学院金属研究所的孙海静等[17]通 过室内模拟试验研究了深海静水压对低合金钢腐蚀 行为的影响,发现高静水压不甚影响其阴极过程,但 能够提高 Cl<sup>-</sup>活性,加快阳极溶解速度。Yang 等<sup>[18]</sup> 也进行了 Ni-Cr-Mo-V 钢的深海腐蚀行为研究,认为 高静水压能够降低其耐蚀性,通过加速点蚀萌生速 度,降低点蚀生长速度,使腐蚀表面形态趋于均匀。

## 1.2 铝合金深海腐蚀研究

铝合金在海洋环境中能够发生钝化,腐蚀质量损失数值较小,但通过腐蚀质量损失的大小仍可以初步评价铝合金在各种海水环境中耐蚀性能。Venkatesan<sup>[15]</sup>研究了 1060 铝合金在印度洋海域不同深度暴 露 168 天后腐蚀情况,发现随深度增加(500~ 5100 m),其腐蚀速率逐渐增大。此外,2000 系铝合 金在太平洋和印度洋不同深度海水环境中的腐蚀速 率也呈现类似规律<sup>[19]</sup>。仅依据现有的数据不能说明深 海中铝合金的腐蚀速率随着深度的增加而线性增大, 其中存在不少反常情况,因此铝合金深海腐蚀评价还 要结合点蚀、缝隙腐蚀等其他数据<sup>[1]</sup>。

铝合金海洋腐蚀形式以点蚀和缝隙腐蚀为主,高 强度铝合金在应用过程中还存在应力腐蚀问题。印度 深海暴露结果表明,铝镁合金在各种深度下比纯铝或 铝铜合金的腐蚀率更低。Al-1100 在深海环境下产生 了点蚀, 且在 5100 m 点蚀最严重, 铝镁合金表现为 均匀腐蚀及少量稀疏的点蚀,铝及铝-镁-硅合金 Al-6061-T6 在深海暴露后表面表现为泥裂特征<sup>[3,16]</sup>。特 别的是,5000 系和 6000 系铝合金在浅海具有很好的 耐蚀性,但在深海中点蚀和缝隙腐蚀敏感性却增加<sup>[20]</sup>。 Beccaria 等<sup>[21]</sup>认为局部腐蚀加重的原因是由于压力 的增加引起离子半径和金属离子水解程度的变化,改 变了金属离子活性以及金属配合物的组成,导致铝的 化合物具有更高的反应常数。Boyd 等<sup>[22]</sup>和 Reinhart<sup>[23]</sup> 则分别调查了铝镁合金在太平洋表层海水和深海中 的腐蚀行为,发现深海环境下 5000 系列铝镁合金点 蚀速率加快,在700m深海水环境下点蚀速率最大, 为表层海水的3倍,而在1700m深处则降为2倍, 并认为影响5000系列铝镁合金点蚀的主要因素是氧 含量。深海中不同系列铝合金应力腐蚀的研究表明, 在屈服强度为 50%和 75%的应力条件下, 760 m 深 海中暴露 402 天后,除 7000 系外,其他系列铝合金 均无应力腐蚀敏感性,7000 系铝合金中7075、7079、 7178 存在应力腐蚀开裂现象[1,19]。

## 1.3 铜合金深海腐蚀研究

铜合金在深海环境下仍以均匀腐蚀为主[16,24],基 于质量损失计算的腐蚀速度能可靠地应用于结构设 计,但这并不适用于脱成分腐蚀敏感的铜基合金。已 有实海挂片试验结果显示,不同深度海水中,除含砷 海军黄铜、铝黄铜、镍黄铜、铝青铜以及硅青铜外, 所有含 10%~42% 锌的黄铜都出现脱成分腐蚀。有研 究指出,深海中铜合金比在表层海水中腐蚀更缓慢, 但这种倾向不明显,除紫铜和硅青铜外,其他铜合金 的腐蚀速度随氧浓度的增加而增加<sup>[1]</sup>。Sawant 等<sup>[12]</sup> 研究了铜、黄铜及铜镍合金在阿拉伯海和孟加拉海湾 浅海、1000~2900 m 深处暴露 1 年的腐蚀行为,发现 除了黄铜的腐蚀速度与深度没有关系外,其他材料在 2900 m 深处比在 1000 m 和浅海环境下的腐蚀速度更 低。同时, 文中也指出了铜合金腐蚀速率受到溶解氧 含量的控制。北京科技大学李晓刚课题组借助中国船 舶重工集团公司第七二五研究所环试平台在中国南 海海域开展了 500 m 和 1200 m 级实海暴露实验<sup>[14]</sup>,

研究了 H62 黄铜、QAI9-2 铝青铜、QSn6.5-0.1 锡青 铜在深海暴露 3 年的腐蚀行为。结果表明,随着水深 的增加,H62 黄铜的腐蚀速率呈线性降低,QAI9-2 铝青铜和 QSn6.5-0.1 锡青铜的腐蚀速率随水深的增 加先降低后升高,腐蚀速率的最小值出现在水深 800~1200 m 之间,腐蚀速率的大小依次为:H62 黄 铜>QSn6.5-0.1 锡青铜>QAI9-2 铝青铜。由此可知, 国内外相关领域的研究结果呈现较好的一致性,铜合 金深海腐蚀规律相对单一,且已有数据表明,任何一种铜合金均对应力腐蚀不敏感<sup>[1]</sup>,所有这些均为深海 环境下铜合金的选材和应用提供了数据基础和指导。

## 1.4 不锈钢深海腐蚀研究

对不锈钢来说,随着海水深度的增加,其腐蚀速 率一般呈减小趋势,且数值相差不大<sup>[25]</sup>。印度洋海域 深海不锈钢挂片试验表明,500、1200、3500、5100 m 深度条件下不锈钢仍能形成致密钝化膜,暴露 168 天 后的腐蚀速率接近 0<sup>[15]</sup>。Reinhart<sup>[26]</sup>则研究了 1000、 1500、2000 m 的海水深度对 AISI 300 和 400 系列不 锈钢腐蚀的影响,得到类似结果。

不锈钢在海水中多发生局部腐蚀,其在深海环境 下同样可能发生点蚀、缝隙腐蚀乃至隧道腐蚀。301 不锈钢在太平洋海域 1615 m 深处暴露 1064 天后,隧 道腐蚀几乎横过整个试样,但 AISI304 在 5300 m 深 度暴露相同时间,则未发生隧道腐蚀。由此可知,不 同材质的不锈钢在深海条件下发生缝隙腐蚀的几率 是不一致的<sup>[26]</sup>。

在深海条件下,不锈钢构件承受很大的静压力, 应力腐蚀敏感性升高,力学性能劣化,威胁深海结构 物/装备的服役安全。已有研究表明,AISI405 与焊接 并敏化处理的AISI316不锈钢分别在1830 m和762 m 处暴露近 400 天后,抗拉强度、屈服强度和伸长率出 现严重下降;15-7AMV、RH1150 和 RH950 在 1719 m 的深海下暴露 751 天发生应力腐蚀开裂;AISI201 和 AISI300 系列不锈钢在不同深海条件下,力学性能并 未受到不良影响<sup>[27]</sup>。这进一步反映了不锈钢深海局部 腐蚀敏感性与材质密切相关。整体上,从几种腐蚀的 出现率和严重程度而言,AISI300 系不锈钢优于 AISI400 系不锈钢和沉淀硬化不锈钢<sup>[1]</sup>。

### 1.5 钛合金深海腐蚀研究

钛合金在海水环境中具有优异的抗腐蚀和抗点 蚀性能,深海条件下基本不发生腐蚀<sup>[16,24]</sup>。美国土木 工程实验室研究了钛合金深海应力腐蚀敏感性,结果 显示,除了对焊接的 13V-11Cr-3Al 合金外,当对其 他任何未焊接的和焊接的合金施加数值等于屈服强 度的 75%的应力,并在表层海水暴露 180 天、在 762 m 深处暴露 402 天和在 1828 m 深处暴露 1751 天时,均 未发生应力腐蚀开裂破坏<sup>[1]</sup>。

# 2 深海腐蚀研究热点探讨

## 2.1 实海环境腐蚀试验

深层海水的理化性质与表层海水存在显著差异, 为了积累各种材料在深海环境中的腐蚀数据,为深海 海洋工程及装备/设施的设计、选材提供依据,必须 进行深海实海环境的腐蚀试验研究。随着海水深度的 增加,材料的腐蚀数据积累和表征方法研究的难度也 增大。目前,世界上仅有少数国家开展了材料的深海 实海环境腐蚀试验<sup>[3-5]</sup>。美国(怀尼米港试验站)、 前苏联、日本(北九州试验点、别府试验点)、英国 等在20世纪60年代就开始了材料的深海环境腐蚀试 验研究,随后挪威、印度等国家也在开展了这方面的 研究工作[1,6-12,16]。然而,近年来,深海技术发展成为 整个海洋科学的前沿,且多应用于军事方面,因此可 以查到的相关环试资料越发减少。此外,不同的海域 实际腐蚀环境千差万别,国外的研究数据不能代表我 国相邻海域的实际情况。为此,中国船舶重工集团公 司第七二五研究所深海试验站科研人员于 2008 年在 我国南海海域进行了深海腐蚀试验装置的投放工作, 首次在 500~1200 m 不同深度成功投放了三套深海腐 蚀试验装置,标志着我国在材料深海环境腐蚀老化性 能研究上进入了实施阶段,拉开了国内深海环境试验 的序幕,开展更深海域、长周期深海腐蚀数据积累工 作仍需国内同行的不懈努力[27]。

此外,当前的实海环境试验大都采用失重挂片方 法,无法实时显示或表征深海中材料的腐蚀动力学过 程和老化状态,只能在实验结束后通过取样分析来判 断腐蚀程度,缺乏深海电化学测试手段。为提升深海 腐蚀研究水平,必须开展实海在线/原位电化学研究。 当前,进行了金属深海腐蚀电化学测量的只有挪威和 印度两国,二者的方法和侧重点不同。印度于印度洋 进行 5000 m 的深海暴露试验的同时从 500 m 和 1200 m 深海处取得海水送到实验室,作为介质对钢 做极化扫描。虽然所得到的测试结果并不能完全可 信,但作为相对比较是可行的<sup>[29]</sup>。1982—1984 年挪 威船舶研究所在北挪威海的多个地点 400~1200 m 深 度范围内进行了材料深海阴极保护参数的研究,这是 真正意义上的实海测试。试验采用单点锚系结构,利 用多通道海流计的定向舵板,固定牺牲阳极、参比电 极和阴极,定期采集保护电位、保护电流以及相关的 环境因素,得到了挪威外海不同深度的钢的保护电流 密度<sup>[30]</sup>。

在国外测试技术的基础之上, 郭为民与侯健等人 分别研制了金属材料深海腐蚀电位与电偶电流多通 道测试装置,可以同时进行数十种金属材料的腐蚀 原位监测,为金属材料深海腐蚀机理研究以及具体 材料在深海环境中的配伍应用提供了有力的技术支 持<sup>[29,31]</sup>。需要注意的是,当前深海原位电化学测试装 置只能实现腐蚀电位或电流的简单采集,尚无法实现 恒电位/恒电流极化以及交流阻抗等可以进行快速腐 蚀评价的电化学测量技术。中国石油大学的李强等<sup>[32]</sup> 已经设计出一种可在 300 m 水深条件下进行各类腐 蚀电化学在线监测作业的水密电子舱,但如何实现耐 受更大水压、抗外界信号干扰且集电化学数据采集、 存储与远程(无线)传输于一体的深海电化学测试装 置仍是一个技术难题。

## 2.2 室内模拟加速试验

深海自然环境试验系统复杂、试验费用高,除试 验装置的投放、运行与回收外,其可靠性还与地质、 环境、装置、人为等多种因素相关,存在样板丢失、 装置回收率低等问题。据统计,国际上进行此类海洋 环境试验,其装置的回收率最高为76%<sup>[5]</sup>。因此,开 展室内模拟深海加速腐蚀试验不可或缺。室内模拟加 速腐蚀方法是在实验室内采用小试样和人工配制的 海水介质,通过模拟海水环境,用化学或电化学加速 方法研究影响材料腐蚀的主要因素和控制规律。由于 在深海环境下影响材料腐蚀的因素众多,其环境与实 验室模拟环境有一定差异,因此除了能模拟深海环境 下的一些物理参数外,很难在实验室条件下完全模 拟实际材料的深海腐蚀行为[33]。通过控制其中一个 或几个因素,在较短时间内探索材料在深海模拟溶 液中的腐蚀规律,并通过不同材料的平行比较,推 测材料的深海耐蚀性行为,对研究不同材料在该条 件下的腐蚀机理、腐蚀规律和腐蚀失效原因具有重 要的参考价值<sup>[3]</sup>。

深海材料室内模拟加速腐蚀试验研究典型装置 为芬兰 CORMET 公司制造的深水腐蚀试验装置,可 以实现不同压力和水质条件下的电化学性能测试、疲 劳试验和应力腐蚀试验<sup>[3,34]</sup>。中国船舶重工集团公司 第七二五研究所、北京科技大学、中国海洋大学与中 科院金属所等国内多家研究院所在这方面进行了卓 有成效的研究工作,取得了许多重要数据<sup>[13,17,35-37]</sup>。 当前,深海室内模拟试验的一些研究热点主要集中在 以下几个方面。

## 2.2.1 阴极保护

近些年来对深海环境下材料及构件阴极保护的 研究受到了格外的重视,然而当前国内外尚无材料在 深海条件下的阴极保护电位判据标准<sup>[38]</sup>,阴极保护电 流密度也受深海压力、温度、流速等多因素影响<sup>[39-40]</sup>。 深海的低温、缺氧和交变压力,往往造成牺牲阳极活 性和电流效率的降低<sup>[41-43]</sup>。比如,Hu等<sup>[43]</sup>研究了深 海交变压力对牺牲阳极性能的影响,发现牺牲阳极 溶解产生的阳离子(Al<sup>3+</sup>,Zn<sup>2+</sup>)与氧气还原产生的 OH<sup>-</sup>离子反应生成的沉积物(Al(OH)<sub>3</sub>,Zn(OH)<sub>2</sub>) 容易附着在阳极表面,导致阳极工作电位正移,活性 降低。为解决深海环境牺牲阳极材料性能下降问题, 国内外专家进行了卓有成效的探索。在这方面,中国 船舶重工集团公司第七二五研究所已经研发出专用 于深海环境的铝合金牺牲阳极材料和 Al-Zn-In-Mg-Ga-Mn 高活化牺牲阳极,并在海洋工程装备上安装应 用,取得了一定的效果,但仍需进一步改进,以满 足服役于不同深海环境的工程装备防腐需求。同 时,亟需智能化、便于操作的阴极保护监检测技术, 以确保牺牲阳极深海阴极保护效果和工程装备结 构的安全<sup>[38]</sup>。

#### 2.2.2 仿真预测

随着海水深度的增加,材料的腐蚀数据积累和表 征方法研究的难度也增大,尤其是深海自然环境试 验,成本高、回收率低、周期长,无法实现深海工程 材料的快速腐蚀评价与筛选。当前,室内模拟装置试 验技术已经较为成熟,多种非现场评价方法可以研究 高静水压、温度、盐度、溶解氧浓度、pH 值和钙镁 离子沉积等环境因素对材料深海腐蚀行为规律的影 响<sup>[21,44-45]</sup>,在此基础上建立海水腐蚀参数与海水腐蚀 速度相关数据库与仿真预测模型,可以实现室内快速 评价典型金属材料深海腐蚀行为规律,具有重大价 值。在这方面,国内已经开展了先期工作,比如,侯 健等[2]在系统总结了溶解氧、温度、盐度等深海腐蚀 环境因素特征及变化规律的基础上,利用 A3 钢腐蚀 速度与海洋环境参数间的函数表达式,预测了我国南 海不同深度条件下 A3 钢的腐蚀速度。中国海洋大学 的王佳课题组<sup>[46]</sup>则采用灰关联、人工神经网络和数据 库方法研究了5种海洋工程钢材在5000m深海环境 中的腐蚀行为,建立并使用 MCM-CORRDB03 和 MCM-GOCEANDB03两个数据库预测了相关钢材在 不同深海环境腐蚀速率。然而,上述两个腐蚀预测模 型均未考虑静水压力本身对腐蚀过程的影响。此外, 不同类金属材料的深海腐蚀行为存在较大差异,其主 要环境作用因素并不相同,数据库与预测模型有待进 一步完善和印证。

#### 2.2.3 应力腐蚀

与陆上装备和浅海装备相比, 深海装备最大的不同是受到巨大的静压力作用, 有可能使材料发生应力腐蚀, 导致力学性能严重衰减。已有研究结果表明, 多数合金在深海环境中对应力腐蚀不敏感, 包括铜合金、镍合金、除 7 系以外的铝合金、钛合金等<sup>[1,8,10]</sup>。容易发生应力腐蚀断裂的材料普遍具有很高的强度, 例如, AISI 4140(42CrMo)钢、18Ni 马氏体时效钢、15-7 AMV 沉淀硬化不锈钢和 7075、7079、7178 铝合金以及 13V-11Cr-3Al 钛合金等<sup>[1]</sup>。然而, 深海环境决定了必须使用这些具有高应力腐蚀敏感性的高强合金, 因此, 探明相关材料在深海水环境中服役时的耐腐蚀性能及其机制, 尤其是应力腐蚀行为和规律是解决深海水环境腐蚀防护技术的关键之一。胡建朋等<sup>[47]</sup>

则通过模拟南海某海域环境研究了 304 不锈钢在模 拟深海和浅海中的应力腐蚀开裂(SCC)行为,发现 304 不锈钢在深海和浅海的 SCC 机制不同,在深海中 为氢致开裂, 浅海中则主要为阳极溶解。深海环境是 一种相对缺氧的环境,因此,氢在深海应力腐蚀中所 起的作用不容忽视,高静水压力通过影响氢的吸脱附 与渗透过程可能改变材料应力腐蚀敏感性。为此,张 博<sup>[48]</sup>利用自制试验装置研究了 10CrSiNiCu 低合金钢 模拟深海环境下的氢渗透-应力腐蚀机制,并提出了 一种利用电化学阻抗谱低频端感抗检测氢在金属表 面吸附能力的测试方法。此外,孙飞龙等<sup>[49]</sup>则采用电 化学预充氢的方法,研究了高压下 X70 钢的氢渗透 行为以及充氢对 X70 钢在深海环境中应力腐蚀敏感 性的影响规律。结果表明,高静水压力促进了氢在 X70 钢中的渗透, X70 钢的应力腐蚀敏感性随充氢电 流密度的增加先降低后升高,其 SCC 敏感性的临界 吸附氢浓度  $C=2.68\times10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>。类似的深海应力腐 蚀研究结果为深海装备的选材提供了依据,但对于我 们理解材料在深海环境中的应力腐蚀规律及其电化 学机制还远远不够。尤其是近年来,随着深海工程技 术快速发展,现有文献报道已不能完全覆盖实际需求 材料种类,亟待扩充。

#### 2.2.4 涂层防护

有机涂层是深海环境中对海洋工程结构防护的 最重要手段之一,当服役环境由浅海变为深海时,海 水静压力增大,导致各种腐蚀性介质如水、氧气和电 解质离子等在涂层中的传输行为不同于常压,引起涂 料的防护性能、使用寿命以及涂层下金属腐蚀行为发 生明显的变化<sup>[50]</sup>。一般认为,高压海水渗透和海水压 力交变是导致防腐涂料在深海环境中加速失效的两 大腐蚀因素<sup>[51]</sup>。高静水压会加快海水渗透过程,缩短 涂料发挥屏蔽保护作用的时间,从而削弱对基底金属 的防护性能<sup>[52-54]</sup>。海军装备研究院的方志刚等<sup>[55]</sup>利用 自制的深海环境模拟试验装置,研究了静水压力对深 海工程涂料性能的影响,发现与浅表海水环境相比, 高静水压下涂层具有不同的吸水特征,其与金属基体 间的附着力降低,防护性能的劣化过程明显加快。此 外,水下航行器等深海装备在潜行过程中存在的高流 速冲刷和压应力交替变化等特殊工况,会使涂料的微 观结构不断发生变化,导致附着力、柔韧性等力学性 能严重降低。高瑾等[35]采用电化学阻抗谱技术与局部 交流阻抗技术探讨了交变压力对深海用涂层防护性 能的影响,发现压力交变能加快电解质溶液向涂层金 属界面的扩散,加速涂层下金属的腐蚀过程,且缺陷 周围涂层的剥离面积增大。因此,有必要开展具备耐 高压海水渗透性和耐海水压力交变性防腐蚀涂料的 开发与应用技术研究。国内外研究人员已经加大相关 工作的研究,但许多技术仍处于起步阶段[56-58]。

## 3 展望

21 世纪是海洋的世纪,伴随着海洋强国的战略 部署和"一带一路"思想的提出,海洋开发不断向深度 和广度扩展,深海材料必将发展成为我国未来的新兴 战略型支柱产业。材料是发展深海工程装备的基础和 先导,因此,有必要进行典型材料深海自然环境腐蚀 试验,尤其是中国临近海域深尺度、涵盖当前实际需 求材料的大规模深海环境试验与电化学原位监测研 究。此外,材料在深海条件下的腐蚀规律和机理的研 究,也离不开实验室深海模拟加速试验,通过典型材 料在深海模拟加速环境下的腐蚀规律研究,与自然环 境试验相互补充,建立深海材料腐蚀机理(预测)模 型与数据库,为我国深海工程、装备或设施的设计、 选材、防护以及新材料的开发提供依据。

#### 参考文献:

- SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook[M]. Park Ridge: Noyes Data Corporation, 1979.
- [2] 侯健, 郭为民, 邓春龙. 深海环境因素对碳钢腐蚀行为 的影响[J]. 装备环境工程, 2008, 5(6): 82-84.
- [3] 周建龙,李晓刚,程学群,等. 深海环境下金属及合金 材料腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(1):47-51.
- [4] 陈宇俊, 解江, 张泽, 等. 海底光缆环境影响因素综述
  [J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2018, 36(S1): 232-236.
- [5] 郭为民, 李文军, 陈光章. 材料深海环境腐蚀试验[J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 10-15.
- [6] DEXTER S C. Handbook of Oceanographic Engineering Materials[M]. New York: Wiley InterScience, 1979.
- [7] DEXTER S C. Effect of Variations in Sea Water upon the Corrosion of Aluminum[J]. Corrosion, 1980, 36(8): 423-432.
- [8] SPARKS C P, CABILLIC J P, SCHAWANN J C. Longitudinal Resonant Behavior of Very Deep Water Risers[J]. Journal of Energy Resources Technology, 1983, 105(3): 282-289.
- [9] LAQUE F L. Marine Corrosion[M]. London: John Wiley and Sons Inc, 1975.
- [10] CHADLER K A. Marine and Offshore Corrosion(Marine Engineering Series)[M]. London: Butter Worth, 1985.
- [11] WARREN B A. The Deep Water of the Central Indian Basin[J]. Journal of Marine Research, 1982, 40(S1): 823-859.
- [12] SAWANT S S, VENKAT K, WAGH A B. Corrosion of Metals and Alloys in the Coastal and Deep Waters of the Arabian Sea and the Bay of Bengal[J]. Indian Journal of

Technology, 1993, 31(12): 862-866.

- [13] 刘杰,李相波,王佳. 模拟深海压力对 2 种低合金钢腐 蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2011, 47(6): 697-705.
- [14] 孙飞龙,李晓刚,卢琳,等. 铜合金在中国南海深海环 境下的腐蚀行为研究[J]. 金属学报, 2013, 49(10): 1219-1226.
- [15] VENKATESAN R. Studies on Corrosion of Some Structural Materials in Deep Environment[D]. Bangalore: Department of Metallurgy, Indian Institute of Science, 2000.
- [16] VENKATESAN R, VENKATASAMY M A, BHASKARAN T A, et al. Corrosion of Ferrous Alloys in Deep Sea Environments[J]. British Corrosion Journal, 2002, 37(4): 257-266.
- [17] 孙海静, 刘莉, 李瑛. 深海静水压力环境下低合金高强 度钢腐蚀行为研究[J]. 电化学, 2013, 19(5): 418-424.
- [18] YANG Y, ZHANG T, SHAO Y, et al. Effect of Hydrostatic Pressure on the Corrosion Behaviour of Ni-Cr-Mo-V High Strength Steel[J]. Corrosion Science, 2010, 52(8): 2697-2706.
- [19] 彭文才, 侯健, 郭为民. 铝合金深海腐蚀研究进展[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(1): 59-62.
- [20] 黄雨舟, 董丽华, 刘伯洋. 铝合金深海腐蚀的研究现状 及发展趋势[J]. 材料保护, 2014, 47(1): 44-47.
- [21] BECCARIA A M, POGGI G. Influence of Hydrostatic Pressure on Pitting of Aluminium in Sea Water[J]. British Corrosion Journal, 1985, 20(4): 183-186.
- [22] BOYD W K, FINK F W. Corrosion of Metals in Marine Environments[M]. Columbus: Metals and Ceramics Information Center, 1978.
- [23] Reinhart F M. Corrosion of Materials in Hydrospace. Part V-Aluminum Alloys[R]. Virginia: US Naval Civil Engineering Lab Port Hueneme, 1969.
- [24] 中国腐蚀与防护学会. 金属腐蚀手册[M]. 上海: 上海 科学技术出版社, 1987.
- [25] SAWANT S S, WAGH A B. Corrosion Behaviour of Metals and Alloys in the Waters of the Arabian Sea[J]. Corrosion Prevention and Control, 1990, 37(6): 154-157.
- [26] REINHART F M. Corrosion of Materials in Hydrospace. Part IV-Stainless Steels[R]. Virginia: US Naval Civil Engineering Lab Port Hueneme, 1971.
- [27] 王伟伟, 郭为民, 张慧霞. 不锈钢深海腐蚀研究[J]. 装 备环境工程, 2010, 7(5): 79-83.
- [28] 邓春龙. 深海腐蚀研究试验装置成功投放[J]. 装备环 境工程, 2008, 5(5): 95-95.
- [29] 郭为民, 邓春龙, 李文军. 金属材料深海腐蚀电位测试 方法及其装置: 中国, CN101074917[P]. 2007-11-21.
- [30] FISCHER K P. Field Testing of CP Current Requirements at Depth Down to 1300 m on the Northern Norwegian Continental Shelf from 63° to 67°N[C]// NACE. Houston, 1999.

- [31] 侯健, 郭为民. 金属材料深海电偶电流多通道测试装置: 中国, CN101451945[P]. 2009-06-10.
- [32] 李强,李焰. 深海腐蚀检测用水密电子舱设计[J]. 海洋 科学, 2013, 37(11): 64-68.
- [33] GRAY K O. Laboratory Simulation of the Deep-ocean Environment[J]. Journal of Hydronautics, 2012, 1(1): 54-59.
- [34] 李焰,李强. 一种深海现场腐蚀电化学测试装置及其 测试方法: 中国, CN103712907A [P]. 2014-04-09.
- [35] 高瑾, 钱海燕, 孙晓华, 等. 海水压力对深海用环氧涂 层防护性能的影响[J]. 化工学报, 2015(11): 4572-4577.
- [36] 王金龙.模拟深海压力实验装置的制备以及压力对 Q235 碳钢和 316L 不锈钢腐蚀行为的影响[D].青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [37] 刘杰. 模拟深海环境下有机涂层/低合金钢体系失效过 程的研究[D]. 青岛:中国海洋大学, 2011.
- [38] 邢少华, 李焰, 马力, 等. 深海工程装备阴极保护技术 进展[J]. 装备环境工程, 2015, 12(2): 49-53.
- [39] FESTY D. Cathodic Protection on Steel in Deep Sea:Hydro-gen embrittlement risk and cathodic protection criteria[C]//NACE. Las Vegas, 2001.
- [40] CHEN S, HARTT W,WOLFSON S. Deep Water Cathodic Protection:Part 2-Field Deployment Results[J]. Corrosion, 2003, 59(8): 721-732.
- [41] 赵聪敏. 模拟深海环境下铝合金牺牲阳极电化学性能的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [42] 胡胜楠. 模拟深海环境下 Al-Zn-In 牺牲阳极性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- [43] HU S, ZHANG T, SHAO Y, et al. Effect of Cyclic Hydrostatic Pressure on the Sacrificial Anode Cathodic Protection[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2011, 58(5): 238-244.
- [44] 郦晓慧,王俭秋,韩恩厚,等.一种具有自动控制功能的高温高压水循环腐蚀实验系统:中国, CN102401780A[P]. 2012-04-04.
- [45] GRAY K O. Laboratory Simulation of the Deep-ocean Environment[J]. Journal of Hydronautics, 2012, 1(1): 54-59.
- [46] 王佳,孟洁,唐晓,等. 深海环境钢材腐蚀行为评价技术[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(1): 1-7.
- [47] 胡建朋,刘智勇,胡山山,等.304不锈钢在模拟深海和 浅海环境中的应力腐蚀行为[J].表面技术,2015,44(3):
   9-14.
- [48] 张博. 模拟深海环境 10CrSiNiCu 钢腐蚀及氢损伤行为 研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学, 2014.
- [49] SUN F, CHENG X, LIU Z, et al. Stress Corrosion Cracking of X70 Steel in Deep Sea Environments[C]// EUROCORR 2013. Estoril, 2013.
- [50] 刘斌,方志刚,王涛,等. 模拟深海压力环境下有机涂 料/基底金属腐蚀电化学行为研究 I.海水压力对水在涂

层中传输行为和涂层防护性能的影响[J]. 电化学, 2010, 16(4): 401-405.

- [51] 刘斌. 深海环境下防腐蚀涂料性能评价技术研究[J]. 上海涂料, 2011, 49(5): 34-36.
- [52] 王成, 吴航, 杨怀玉, 等. 有机涂层在模拟深海环境中的电化学行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(4): 351-353.
- [53] 唐俊文, 邵亚薇, 张涛, 等. 循环压力对环氧涂层在模 拟深海环境中失效行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学 报, 2011, 31(4): 275-281.
- [54] 刘杰,李相波,王佳. 在模拟深海高压环境中人工破损 涂层的电化学阻抗谱响应特征[J]. 腐蚀科学与防护技

术, 2010, 22(4): 333-337.

- [55] 方志刚, 刘斌, 王涛. 静水压力对深海工程涂料防护性 能的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(12): 51-53.
- [56] 曹攀,周婷婷,白秀琴,等.深海环境中的材料腐蚀与防护研究进展[J].中国腐蚀与防护学报,2015,35(1): 12-20.
- [57] 吕喜军,相政乐,刘海超,等. 3LPP 防腐层在海底管道 的应用研究[J]. 石油工程建设, 2010, 36(6): 15-19.
- [58] HOWELLI G R, CHENG Y F. Characterization of High Performance Composite Coating for the Northern Pipeline Application[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(2): 148-152.