doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190102003

## 工业纯钛 TA2 在含硫化物深海水环境中的应力腐蚀行为

杨小佳1,刘智勇1,张达威1,杜翠薇1,2,李晓刚1,2

(1.北京科技大学新材料技术研究院,北京100083; 2.北京科技大学腐蚀与防护教育部重点实验室,北京100083)

**摘** 要:深海水环境具有静水压力大、溶氧量低、侵蚀性离子复杂等特点,使得深海水环境具有较强的腐蚀性。目前, 钛及钛合金在深海环境下的腐蚀及应力腐蚀行为机理尚不清楚,这对钛合金在深海环境中的应用造成较大的威胁。文中采用电化学方法及U型弯试验研究了工业纯钛 TA2 在模拟深海环境下的电化学行为及应力腐蚀行为。结果表明,静水压力对 TA2 均匀腐蚀及阴极析氢反应均有所促进,随着静水压力增大,TA2 腐蚀电流密度及析氢电流密度均增加。硫化物的加入一定程度上降低了 TA2 钝化膜稳定性,并对阴极析氢反应有较为明显的促进。应力腐蚀试验表明深海硫化物作用下 TA2 具有一定的应力腐蚀敏感性。TA2 在深海条件下,虽然 SCC 以氢致开裂为主,但是由于氧含量与浅海等环境的不同,阳极溶解机制也是 TA2 在深海条件下 SCC 开裂的原因。

关键词: 钛合金; 深海水环境; 硫化氢; 电化学; 应力腐蚀

中图分类号: TG 172.5 文献标志码: A

文章编号:1007-9289(2019)04-0017-10

### Stress Corrosion Cracking Behavior of Industrial Pure Titanium TA2 in Sulfide Containing Deep Seawater Environment

YANG Xiaojia<sup>1</sup>, LIU Zhiyong<sup>1</sup>, ZHANG Dawei<sup>1</sup>, DU Cuiwei<sup>1,2</sup>, LI Xiaogang<sup>1,2</sup>

Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
 Key Laboratory for Corrosion and Protection (MOE), University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The deep seawater environments is highly corrosive due to the characteristics of large hydrostatic pressure, low dissolved oxygen and complex aggressive ions. The corrosion and stress corrosion mechanisms of titanium and titanium alloys in deep sea environment are still unclear, which poses a great threat to the application of titanium TA2 in simulated deep sea environments. The electrochemical behavior and stress corrosion behavior of industrial pure titanium TA2 in simulated deep sea environment were studied by electrochemical method and U-bend test. Results show that the hydrostatic pressure promotes the uniform corrosion of TA2 and the cathode hydrogen evolution reaction (HER). With the increase of hydrostatic pressure, the corrosion current density and cathode HER current density of TA2 increase. The addition of sulfides reduces the stability of the TA2 passive film to a certain degree, and promotes the cathode HER. The stress corrosion test shows that TA2 has stress corrosion sensitivity under the effect of sulfide ions in deep sea water. The SCC mechanism is mainly hydrogen-induced cracking for TA2 in deep seawater environment. However, due to the difference in oxygen content between deep sea and shallow sea, anodic dissolution mechanism is also one of the reasons for SCC.

Keywords: titanium alloy; deep seawater; hydrogen sulfide; electrochemistry; stress corrosion cracking

收稿日期: 2019-01-02; 修回日期: 2019-07-08

通信作者:张达威(1984—),男(汉),教授,博士;研究方向:超疏水涂层制备与防腐性能; E-mail: dawzhang@126.com

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2014CB643300)

Fund: Supported by National Basic Research Program of China (2014CB643300)

引用格式:杨小佳,刘智勇,张达威,等.工业纯钛 TA2 在含硫化物深海水环境中的应力腐蚀行为[J].中国表面工程, 2019, 32(4): 17-26. YANG X J, LIU Z Y, ZHANG D W, et al. Stress corrosion cracking behavior of industrial pure titanium TA2 in sulfide containing deep seawater environment[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 17-26.

#### 0 引 言

近年来,深海资源勘探、海洋开发以及国土 防御等已经普遍深入1500 m 以下的深海<sup>[1]</sup>。由于 深海水环境的复杂及强腐蚀性等特点,这对深海 开发装备的长期服役健康及安全提出了巨大挑 战<sup>[2-3]</sup>。钛及钛合金因具有优异的耐海水腐蚀性 能,使其在海洋舰船、石油勘探以及深海资源开 发中具有巨大的优势以及可观的应用前景<sup>[4]</sup>。然 而,钛及钛合金优异的耐蚀性能主要是由于表面 形成的稳定的钝化膜,在腐蚀介质中,只要保持 钛及钛合金表面氧化膜的完整性,它就能保护材 料基体免于腐蚀。然而,钛及钛合金表面保护性 的钝化膜的性质、组成以及厚度依赖于环境条 件<sup>[5-6]</sup>。一旦钝化膜的完整性遭到破坏并且不能迅 速恢复,钛合金将不再对腐蚀性介质免疫并且极 其容易发生严重的腐蚀。

深海水环境中静水压力、溶氧量、pH 值、温 度、离子含量等与浅海水环境有所不同,因此导 致深海水环境中钝化金属的腐蚀行为与浅海环境 中有所不同。如在实海的长期暴露试验研究表 明,316L不锈钢在深海水环境中会遭受较为严重 的点蚀及缝隙腐蚀,其腐蚀速率比在浅水环境中 大 2.5 倍以上,并且随着暴露深度的加大,其腐 蚀也越来越严重四。铝合金在深海环境中也同样面 临着严重的点蚀及缝隙腐蚀行为,并且静水压力 的增大将促进腐蚀的发生<sup>[8]</sup>。目前, 钛合金在深海 水环境下的腐蚀行为有一定的研究,如D.J. Blackwood 等<sup>[9]</sup> 研究了纯钛 TA2 及钛合金 TC4 在 高温低氧水环境下的应力腐蚀行为,结果表明 TA2及TC4在低氧条件下存在一定的缝隙腐蚀行 为,但应力腐蚀敏感性并不高,然而,该研究并 没有考虑深海静水压力的影响。整体来说,目前 对于钛及钛合金在深海水环境中的腐蚀行为缺乏 系统的研究,对深海特殊环境因素如微生物代谢 产生的硫化物及裂纹尖端局部酸化的条件的钛合 金应力腐蚀研究较少。

深海水环境中不可避免的含有 ppm 级别的少量的硫化物。其主要来源包括无机硫化物以及有机硫化物,比如: S<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>,SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup>以及 H<sub>2</sub>S,这些硫化物主要来源于微生物新陈代谢、海底淤泥退化、含硫有机物溶解,或者暴露在被含硫化物

石油污染的海域之下<sup>[10]</sup>。目前,虽然关于硫化氢 腐蚀机理建立了几个共同的特性,硫化氢腐蚀机 理仍然充满争议以及不确定性,硫化氢对金属的 腐蚀破坏机理主要有:①导致阴极析氢反应<sup>[11]</sup>; ②促进阳极金属溶解<sup>[12]</sup>;③裂纹尖端局部氢集中 以及点蚀起源<sup>[13]</sup>;④充当电子传递介质因为其高 的导电性<sup>[14]</sup>;⑤参与钝化膜形成并改变其钝化性 质<sup>[15-16]</sup>。这些原因导致了氢脆(HE),氢致开裂 (HIC),硫化物致氢致应力腐蚀开裂(SSCC)等。 另外,硫化氢浓度,暴露时间,溶解氧等对腐蚀 过程有很大的影响。

Zucchi 等[17] 证明了 1 ppm 浓度的硫化物足够 导致双相不锈钢产生氢脆;并且随着浓度增加, 氢脆越严重。Kittel 等<sup>[18]</sup> 研究了低合金钢在低压酸 性硫化氢环境下的应力腐蚀行为并评估了导致应 力腐蚀开裂至少需要 4 周以上的时间。Persaud 等[19] 研究了 600 (Ni-16Cr-9Fe) 及 800 (Fe-35Ni-21Cr) 在酸性硫化氢环境中的硫化氢致应力腐蚀开 裂行为,研究发现在裂纹尖端发现了硫化氢的存 在,并且由于硫化氢的阳极溶解作用导致电化学 反应促进 SSCC。除此之外, 硫化氢在某些条件下 会形成一些保护性的含硫氧化膜抑制金属的腐 蚀[20-24]。而且,硫化氢可以与水中溶解的氧反应形 成低氧环境, 被还原的硫单质会覆盖在金属表 面,进一步阻碍金属表面氧气及离子传输。在这 种条件下,由氧充当去极化剂并形成钝化膜的金 属很有可能在钝化膜遭到破坏后难以及时修复, 此时, 金属材料就很容易遭到腐蚀。如 Rao 等<sup>[25]</sup> 报道了钛合金在硫酸盐还原菌下的点蚀行为, Nady 等<sup>[26]</sup> 报道了纯钛在硫化物及氯离子共存条件 下其耐蚀性降低。对于钛及钛合金的深水装备, 硫化物的存在可能导致高的腐蚀风险。因此,研 究硫化物对钛及钛合金在深海水环境下的腐蚀行 为具有重要意义。

文中利用高压反应釜,通过电化学试验及 U型弯试验研究了TA2在含硫化氢的人工模拟深 海水中的腐蚀行为,通过分析静水压力及硫化物 对TA2电化学行为以及钝化膜形成过程的影响机 理,以及其与TA2的SCC行为的相关性,以期为 建立钛及钛合金深海装备的腐蚀防护技术提供直 接支持与参考。

#### 1 试验方法

#### 1.1 试验材料

所用材料均切自于同批轧制纯钛 TA2 板材, 其化学成分 (质量分数)为0.33%Al、0.045%Fe、 0.010%Ni、0.010%、Cr 0.010%Sn、0.038%C、 0.0075%N、0.0035%O、0.0021%H及Ti为平衡 相。电化学试样采用尺寸为10mm×10mm× 2mm方块试样,试样通过环氧树脂封装并保留 1.0 cm<sup>2</sup>工作面积,U型弯形状尺寸及加工精度执 行标准GB/T15970.3。每组试验之前,试样均通 过碳化硅砂纸以此打磨到2000号,用丙酮擦拭表 面除油并吹干待用,试验前,按GB/T15970.3标 准加载试样,然后用酒精擦拭试样表面。将加载 好的试样依次放入上述模拟的浅海和深海环 境中。

#### 1.2 模拟深海环境及 U 型弯浸泡试验

试验均在模拟的海洋环境中进行,模拟海水 溶液采用 ASTM D1141 - 98(2013) 人工海水代用 品配方,通过控制压力、溶氧量和温度来模拟浅 海 (表层海水) 和深海 (500、1000 m) 的海洋环 境,其中浅海环境中压力为 0.1 MPa, 溶解氧为 7 mg/L, 温度为 25 ℃, pH 为 8.2; 500 m 深海环 境中压力为 5 MPa, 溶解氧为 2.3~3.2 mg/L, 温度 为4 ℃, pH 为 8.2; 1000 m 深海环境中压力为 10 MPa, 温度为4℃, 溶解氧为2.6~3.7 mg/L, pH为8.2。模拟深海严酷硫化物污染环境通过控 制硫化钠的加入量来调整浓度,硫化物浓度为 0~8 mmol/L, pH 通过盐酸调节为 3, 通过雷磁公 司的 PH 计 (PHS-3E) 进行测量。模拟深海环境中 的静水压力用高纯氮气加压,溶解氧用高纯氮气 为其除氧,用雷磁公司生产的便携式溶解氧测定 仪 (JPB-607A) 测定;温度用低温恒温槽控制。将 加载好的 U 型弯试样依次放入上述模拟的浅海和 含硫化物的 500 m 深海环境中,浸泡周期为  $300 \ d_{\circ}$ 

#### 1.3 电化学测试

所有电化学测试均在带有电极的高压反应釜 中进行,高压釜中放置 400 mL 容量的敞口圆柱玻 璃平底杯用来盛电解液,电化学工作站采用 PARSTAT 3F,试验采用三电极体系,固体 Ag/ AgCl 做参比电极, 铂片做辅助电极。电化学测试 装置放在法拉第屏蔽箱中以减少外界电磁干扰。 在测试之前,所有样品均在-900 mV 下保持 180 s 用来除去最新形成的氧化膜。连续监测开路电位 2 h,电化学阻抗谱测试采用 100 kHz 到 10 mHz 频率测试范围并施加 10 mV 交流电作为信号源。 动电位扫描范围为-500 mV (相对于 OCP) 到 4.5 V (相对于 SCE),扫描速率为 10 mV/min。在动电位 扫描及电化学阻抗测试之前,先测试开路电位 2 h来使电位达到一个相对稳定值。在试验之前, 通过向溶液里面通入氮气除氧来控制溶氧量,所 有的溶剂均采用分析纯试剂,溶液采用去离子 水,所有试验至少重复两次。

#### 1.4 金相及 XRD 试验

TA2 钛合金用 AbO3 抛光后,采用 HF:HNO3: H2O=1:2:50 的比例来配置侵蚀液,用棉花擦 拭 20 s 待表面变灰白后用大量水冲洗,之后用酒 精清洗,并吹干,采用扫描电镜 (FEI QUANTA 250) 观察金相。XRD 试验采用固体样品,采用日 本 MACSCIENCECO 公司的 X 射线衍射仪进行分 析测试,扫描角度为 20°~100°;测试结果利用 MDI Jade 6.0 软件进行寻峰分析。

#### 1.5 腐蚀形貌表征

通过数码相机拍摄 U 型弯试样腐蚀后除去腐 蚀产物前后的宏观形貌,将 U 型弯弧顶部分截取 之后,通过扫描电镜 (FEI QUANTA 250) 观察 U 型弯腐蚀后的微观裂纹。

#### 2 结果与讨论

### 2.1 静水压力对 TA2 在模拟海水环境下的电化学 行为规律

图 1 为试验 TA2 的金相及晶粒取向,由金相 照片可知, TA2 为单一的 α 相组织,晶粒尺寸约 为 50~100 μm; XRD 结果表明晶粒取向主要为 (101)、(002)、(103)及(102)方向。

图 2 为 TA2 在 0、5、10 和 15 MPa 下的开路 电位,从开路电位可以看出 TA2 在深海水环境下 开路电位随着时间均向较正的方向移动,并且随 着静水压力增大,其开路电位有比较明显的增



(a) Metallographic



图 1 TA2 钛合金金相及晶粒取向







Fig.2 Open circuit potential variation of TA2 in simulated seawater environments with different hydrostatic pressure

大,这说明在海水环境下,TA2 呈现出明显的自 钝化行为,深海静水压力在一定程度上促进了其 钝化行为。

图 3 为 TA2 在模拟不同深度的海水环境下的 电化学阻抗谱图, Nyquist 图显示 TA2 在海水环



图 3 TA2 在模拟不同深度海水环境下的电化学阻抗谱

Fig.3 Electrochemical impedance spectroscopies of TA2 in simulated seawater environment with different hydrostatic pressure

境中呈现出明显的钝化行为,并且随着静水压力 增大,其阻抗值逐渐减小。Bode 相位角图显示出 体系在中频和低频呈现两个时间常数分布特征, Bode 模值中低频呈现出明显的线性行为,表明中 低频存在常相位角元件 CPE<sup>[20]</sup>。

为进一步阐释阻抗谱的响应规律,采用 图 3(a)中的拟合电路对阻抗谱进行拟合,其中 *R*s为溶液电阻,*R*f及*Q*f代表钝化膜的电阻及电 容,*R*ct及*Q*ct分别代表电荷转移电阻及双电层电 容。考虑到电极界面时间常数的弥散性分布特 征,采用常相位元件 CPE代替电容,常相位元件 的阻抗表述为*Z*cPE=*C*(*j*2π*f*)<sup>*n*-1</sup>,其中*C*为电容常 数,*j*为虚数单位,*f*为阻抗频率,参数*n*为 CPE 幂指数。拟合的电路单元的参数列入表1中,从 卡方检验结果可以看出误差值较小,说明采用此 电路拟合的结果较好。从表1中可以看出随着静 水压力增大,溶液电阻*R*s数值较为相近,电荷转 移电阻*R*ct及双电层电容*Q*dt数值均有所降低,表

表1 电化学阻抗谱拟合参数

Table 1 Fitting parameters of electrochemical impedance spectroscopy

Hydrostatic pressure / MPa	$R_{\rm s}/(\Omega\cdot{ m cm}^2)$	$Q_{ m ct}$ / (s <sup><math>lpha</math></sup> · cm <sup>2</sup> )	$n_1$	$R_{ m ct}$ / ( $\Omega \cdot  m cm^2$ )	$Q_{\rm f}/\left({\rm s}^{\alpha}\cdot\Omega\cdot{\rm cm}^2 ight)$	$n_2$	$R_{\rm f}/({\rm k}\Omega{\cdot}{ m cm}^2)$	$\chi^2$
0	8.90	9.36×10 <sup>-4</sup>	1.00	121.0	8.75×10 <sup>-5</sup>	0.92	333	1.86×10 <sup>-4</sup>
5	8.77	2.34×10 <sup>-4</sup>	0.97	107.0	7.14×10 <sup>-5</sup>	0.89	337	2.45×10 <sup>-4</sup>
10	8.89	2.22×10 <sup>-4</sup>	0.92	91.06	$8.418 \times 10^{-4}$	0.91	188	3.52×10 <sup>-4</sup>
15	9.95	2.17×10 <sup>-4</sup>	0.90	68.08	2.12×10 <sup>-4</sup>	0.90	164	4.22×10 <sup>-4</sup>

明静水压力一定程度上促进了 TA2 在海水中的电 荷转移过程,也即促进了钛合金失去电子的过 程;同时,钝化膜电阻 *R*f 从 333 kΩ·cm<sup>2</sup>下降到 164 kΩ·cm<sup>2</sup>,电容从 8.75×10<sup>-5</sup> s<sup>α</sup>·Ω·cm<sup>2</sup> 升至 2.12×10<sup>-4</sup> s<sup>α</sup>·Ω·cm<sup>2</sup>,表明随着静水压力增大,钛合 金耐海水腐蚀性能降低,这可能是由于静水压力 促进了侵蚀性离子对钝化膜的溶解作用。

图 4 为 TA2 在模拟不同深度海水环境下的动 电位扫描曲线,相关动力学参数见表 2。从极化 曲线 及表 2 可以看出,随着静水压力增大, TA2 在海水中的腐蚀电位有所升高,这与开路电 位趋势一致,表明在热力学上,随着静水压力增 大,TA2 腐蚀趋势降低。随着静水压力增大,腐 蚀电流密度及维钝电流密度均逐渐增大,表明静





水压力在一定程度上促进了 TA2 的均匀腐蚀及阳 极溶解行为,这与交流阻抗得到的结果一致。随 着动电位向正的方向扫描,电位趋于 1.5~2 V 时 电流会有一个明显的增大,这是由于这个阶段有 氧析出反应造成的。动电位扫描至 4.5 V 曲线上并 无明显的点蚀电位。

阴极部分主要为析氢反应,由 Butler-Volmer 方程可知:

$$\eta_{\rm c} = -\frac{2.3 {\rm R}T}{\alpha n {\rm F}} lg I_0 + \frac{2.3 {\rm R}T}{\alpha n {\rm F}} lg i_{\rm C} \tag{1}$$

其中, η<sub>c</sub> 为阴极过电位, R 为理想气体常数, 其值为 8.314 J/(mol·K), T 为开尔文温度, 即 试验温度 298 K, α 为对称系数, 这里取值 0.5, n 为电荷系数, 这里取 2, F 是法拉第常数, 其值 为 96 485 C/mol, *I*<sub>0</sub> 为析氢交换电流密度, *i*<sub>C</sub> 为腐 蚀电流密度; 该公式也即是 Tafel 方程:

$$\eta_{\rm c} = a + b l g i_{\rm c} \tag{2}$$

$$a = -\frac{2.3 \text{R}T}{\alpha n \text{F}} lg I_0 \tag{3}$$

因此,可计算出阴极析氢电流密度,其结果 也列入表2中,随着静水压力增大析氢电流密度 有所增大,这表明静水压力促进了TA2电极阴极 析氢反应。

试验中模拟深海水环境条件的氧含量相对较低,氧含量也可能是促进阴极析氢反应的原因之

表 2	TA2 在模拟不同深度海水环境下的动电位扫描曲线拟合参数
-----	------------------------------

 Table 2
 Fitting parameters of potentiodynamic curve for titanium alloy TA2 in simulated sweater environment with different depth

Hydrostatic pressure / MPa	$E_{(VS.Ag/Agcl)} / mV$	$I_{\rm corr} / (\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$	$I_{\rm pass}$ / ( $\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2}$ )	$\beta_{\rm c}$ / mV	$I_0 / (nA \cdot cm^{-2})$
0	-437±25	0.53±0.04	1.32±0.01	118±10	3.0±0.5
5	-365±19	1.10±0.06	$1.09{\pm}0.01$	180±12	6.1±1.1
10	-326±15	$1.01{\pm}0.09$	1.18±0.05	156±5	9.15±0.5
15	-265±13	$0.83 \pm 0.08$	1.24±0.05	160±10	10.89±1.7

一,将结果与之前的工作<sup>[6]</sup>进行对比,发现在有 无氧的情况下,其电化学行为变化并不明显,这 进一步证明了静水压力对 TA2 的影响行为。

# 2.2 硫化物及静水压力耦合作用对 TA2 在模拟海 水环境下的电化学行为规律

图 5 为 TA2 在硫化物及静水压力耦合作用下的开路电位,图中显示,TA2 在浸泡初期开路电位变化规律与不加硫化物相同,一段时间之后, 10 及 15 MPa 静水压力作用下的开路电位又逐渐降低,并且,随着静水压力的增大,开路电位最终稳定值逐渐降低。这可能是由于硫化物的加入,剥夺了水中的氧气,从而形成低氧环境,在静水压力作用下,钝化膜稳定性变差,因此TA2 腐蚀趋势增大。





Fig.5 Open circuit potential of TA2 under the coupling effects of sulfide and hydrostatic pressure

图 6 为 TA2 在硫化物及静水压力耦合作用下 的电化学阻抗谱,电化学阻抗谱显示出与不加硫 化物相同的规律,即随着静水压力增大,阻抗弧 半径逐渐减小,TA2 耐蚀性能下降。同样 Bode 相 位角图显示出中低频两个时间常数,Bode 模值图 显示中低频呈现 CPE 行为。利用图 6(a) 中与不加 硫化物相同的拟合电路对阻抗值进行拟合,拟合 的结果列于表 3 中,从卡方检验结果可以看出误



图 6 TA2 在硫化物及静水压力耦合作用下的电化学阻抗谱 Fig.6 Electrochemical impedance spectroscopy of TA2 under the coupling effects of sulfide and hydrostatic pressure

差值较小,说明采用此电路拟合的结果较好。从 表 3 中可以看出随着静水压力增大,溶液电阻阻 值大小变化不大,电荷转移电阻 Ret 减小,与之相 关连的双电层电容 Qat 增大,表明在硫化物作用 下,静水压力促进了 TA2 失去电子的过程,这与 不加硫化物规律一致。钝化膜电阻 Rf 减小,与之 相关联的钝化膜电容 Qf 增大,这表明在硫化物作 用下 TA2 钝化膜耐蚀性随着静水压力增大而有所 降低。

图 7 为硫化物及静水压力耦合作用下的动电 位扫描曲线,相关电化学动力学参数列于表 4

Table 3         Fitting parameters of the electrochemical impedance spectroscopy							
$R_{\rm s}$ / ( $\Omega \cdot { m cm}^2$ )	$Q_{ m dl} / ({ m s}^{lpha} \cdot \Omega \cdot { m cm}^2)$	<i>n</i> 1	$R_{ m ct} / (\Omega \cdot  m cm^2)$	$Q_{\rm f}/({ m s}^{lpha}\cdot{ m cm}^2)$	<i>n</i> <sub>2</sub>	$R_{\rm f}/({\rm k}\Omega{\cdot}{ m cm}^2)$	$\chi^2$
7.85	8.75×10 <sup>-5</sup>	0.97	2.45×10 <sup>5</sup>	2.17×10 <sup>-5</sup>	0.87	852	1.46×10 <sup>-4</sup>
3.16	9.60×10 <sup>-5</sup>	0.90	2.09×10 <sup>5</sup>	1.31×10 <sup>-5</sup>	1.00	504	1.56×10 <sup>-4</sup>
8.20	$1.04 \times 10^{-4}$	0.88	3.89×10 <sup>2</sup>	8.02×10 <sup>-5</sup>	0.91	333	2.12×10 <sup>-4</sup>
5.50	6.77×10 <sup>-4</sup>	0.80	1.98×10 <sup>2</sup>	$1.31 \times 10^{-4}$	0.90	161	3.34×10 <sup>-4</sup>

中。从动电位扫描曲线及拟合结果看出随着静水 压力增大,TA2腐蚀电位相差不大,与未加硫化 物的腐蚀电位相比总体有所升高,这表明在热力 学上腐蚀趋势略有所降低。

随静水压力增大,腐蚀电流密度及维钝电流 密度呈增大趋势,相比不加硫化物,其腐蚀电流 密度有所减小。可能是硫化物对 TA2 均匀腐蚀行 为有所抑制,主要是由于硫化物参与钝化膜的形 成。而维钝电流密度相比不加硫化物时有所增 大,表明硫化物促进了钝化膜的阳极溶解行为, 但硫化物的加入并没有改变 TA2 的点蚀电位。阴 极析氢电流密度随着静水压力增大而增大,同未



图 7 TA2 在硫化物及静水压力耦合作用下的动电位扫描曲线 Fig.7 Potentiodynamic curves of TA2 under coupling effect of sulfide and hydrostatic pressure

表 4 TA2 在硫化物及静水压力耦合作用下电化学曲线动力学	参数
--------------------------------	----

Table 4	Kinetic parameters of	TA2 under coupling of	sulfide and hydrostatic	e pressure

_		-			-		
	Hydrostatic pressure / MPa	$E_{\rm (VS.Ag/Agcl)} / { m mV}$	$I_{\rm corr}$ / ( $\mu A \ {\rm cm}^{-2}$ )	$I_{\rm pass}$ / ( $\mu {\rm A~cm^{-2}}$ )	$\beta_{c} / mV$	$I_0 / (nA cm^{-2})$	
	0	-275±10	0.299±0.05	1.35±0.01	245±5	9.8±0.8	
	5	$-254\pm50$	$0.08 \pm 0.06$	2.88±0.03	190±6	15.8±0.9	
	10	-247±28	0.12±0.08	4.17±0.07	186±9	36.5±1.8	
	15	-272±23	0.26±0.03	6.31±0.06	182±10	39.2±1.5	

加硫化物相比,析氢电流密度有较为明显的增 大,表明加入硫化物进一步促进了阴极析氢反应。

# 2.3 硫化物及静水压力耦合作用对 TA2 在模拟海 水环境下的 SCC 行为规律

通过研究静水压力及硫化物对 TA2 钛合金电 化学行为发现,随着静水压力增大,钛合金均匀 腐蚀行为有所增加,但并无点蚀发生,同时静水 压力及硫化物的加入促进了阴极析氢反应,而钛 合金易与氢反应形成脆性相 TiH<sub>2</sub>,这种脆性相的 存在可能造成 TA2 在应力作用下产生应力腐蚀破 坏。静水压力会增加析氢反应速率,但也会阻碍 H 向溶液的脱吸附。因此,考虑在深海静水压力 下通过加入不同浓度硫化物从而形成不同浓度的 氢,以此来研究氢对 TA2 耐应力腐蚀行为的影响。 图 8(a)~(g) 分别为 TA2 U 型弯在 0、0.25、0.5、

1、2、4 和 8 mmol/L 硫化钠及模拟深海 500 m 静



(e) 2.0 mmol/L

(f) 4.0 mmol/L

(g) 8.0 mmol/L

图 8 TA2 U 型弯在不同浓度硫化物及 5 MPa 静水压力作用下浸泡 300 d 腐蚀前后宏观形貌

Fig.8 Macroscopic morphologies of TA2 U-bend before and after immersing for 300 days of immersion in different concentrations of sulfide and 5 MPa hydrostatic pressure seawater environment

水压力作用下浸泡 300 d 腐蚀前后除锈前后的宏 观形貌;除锈前表面粘附的黄色锈蚀产物为挂样 用曲别针锈蚀剥落沉积在 TA2 U 型弯表面导致, 除锈后 U 型弯表面依然光亮如新,表明 TA2 在硫 化物及静水压力下浸泡 300 d 并没有明显的应力 腐蚀破坏。

图 9 为 TA2 U 型弯在不同浓度硫化物及模拟 深海 500 m 静水压力作用下浸泡 300 d 弧顶部分 微观腐蚀形貌,结果显示,U型弯在浸泡周期 内,均出现一定数量的微观裂纹,裂纹主要集中 在 U 型弯弧顶部分,即应力最大的地方,裂纹方 向基本垂直于受力方向。表明 TA2 在模拟深海 500 m 环境下有一定的应力腐蚀敏感性。对弧顶 部分裂纹长度及数量进行统计分析,统计结果列 于表5中。

结合微观腐蚀形貌及表 5 与图 10, 硫化物浓



(e) 2.0 mmol/L

(g) 8.0 mmol/L

图 9 TA2 U 型弯在不同浓度硫化物及模拟深海 500 m 静水压力作用下浸泡 300 d 腐蚀前后微观形貌

Fig.9 Morphologies of TA2 U-bend before and after immersing for 300 days in different concentrations of sulfide and 5 MPa hydrostatic pressure seawater environment

	Table 5 Av	erage crack leng	th and quantit	y at the top of	U-bend		
<b>D</b> (			Sulfide co	oncentration / (	$mmol \cdot L^{-1})$		
Parameters	0	0.25	0.5	1	2	4	8
Number / a	15	18	31	44	45	53	83
Average crack length / $\mu m$	4.5	4.79	4.6	5.1	5.4	5.5	7.3
90 80 Average number of crack 70 Average length of cracks	ss s	ロ - 7.5 ク - 7.0 単 、 2	度对 影响 观裂	U 型弯弧顶 , 随着硫化 纹平均长度	〔微观裂纹数 〕物浓度增力 「整体呈逐渐	数量及平均 大,微观裂约 所增加趋势。	长度有一定 文数量及微 。以裂纹数

表5 U型弯弧顶裂纹长度及数量统计

90 80 70 60 50 40	-D- Average number of cracks -O- Average length of cracks	- 7.5 7.0 IIII 6.5	度对 U 影 响, 观裂为应 水 中的 腐蚀每
30	0000	- 5.5 - Average	腐蚀每 3 结
20 10		4.5	и (1
0	2 4 0 8 Sulfides concentration / (mmol·L <sup>-1</sup> )		阴极机





÷ 炇 t 立力腐蚀敏感性因子指标来评判 U 型弯在海 的腐蚀行为可以发现,TA2 在海水中的应力 效感性随着硫化物浓度增加而逐渐增大。

#### 论

1) 深海静水压力对 TA2 钛合金均匀腐蚀及 所氢反应均有所促进,随着静水压力增大, TA2 钛合金腐蚀电流密度、维钝电流密度及析氢 电流密度均增加。

Number of cracks

(2) 深海静水压力作用下,硫化物的加入对 TA2 均匀腐蚀行为影响不大,但维钝电流密度随 着静水压力增大呈现明显的增加趋势,表明硫化 物的加入对钛合金钝化膜有一定的影响;另外, 硫化物的加入对阴极析氢反应有较为明显的 促进。

(3)TA2 钛合金在深海水环境中有一定的应力 腐蚀敏感性,表现为随着硫化物浓度增加,应力 腐蚀敏感性增大。其应力腐蚀行为主要以氢致开 裂为主,但是由于氧含量与浅海等环境的不同, 阳极溶解机制也是 TA2 在深海条件下 SCC 开裂的 原因。

#### 参考文献

- [1] HASSON N. Deep water offshore oil exploration regulation: the need for a global environmental regulation regime[J]. Washington & Lee Journal of Energy Climate & the Environment, 2013.
- ZHANG Y, YIN X, YAN F. Effect of halide concentration on tribocorrosionbehaviour of 304SS in artificial seawater[J].
   Corrosion Science, 2015, 99: 272-280.
- [3] LI X G, ZHANG D W, LIU Z Y, et al. Share corrosion data[J]. Nature, 2015, 527: 441-442.
- [4] PANG J, BLACKWOOD D J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater[J]. Corrosion Science, 2015, 105: 17-24.
- [5] PERINI N, CORRADINI P G, NASCIMENTO V P, et al. Characterization of AISI 1005 corrosion films grown under cyclic voltammetry of low sulfide ion concentrations[J]. Corrosion Science, 2013, 74(4): 214-222.
- [6] YANG X J, DU C W, et al. Influence of sulfides on the passivation behavior of titanium alloy TA2 in simulated seawater environments[J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 198-209.
- [7] DUAN T, PENG W, DING K, et al. Long-term field exposure corrosion behavior investigation of 316L stainless steel in the deep sea environment[J]. Ocean Engineering, 2019, 189: 106405.
- [8] TRAVERSO P, CANEPA E. A review of studies on corrosion of metals and alloys in deep-sea environment[J]. Ocean Engineering, 2014, 87: 10-15.
- [9] PANG J, BLACKWOOD D J. Corrosion of titanium alloys

in high temperature near anaerobic seawater[J]. Corrosion Science, 2016, 105: 17-24.

- [10] KITTEL J, ROPITAL F, et al. Corrosion mechaniss in aqueous solutions containing dissolved H<sub>2</sub>S. part 1: characterisation of H<sub>2</sub>S reduction on a 316L rotating disc electrode[J]. Corrosion Science, 2013, 66(1): 324-329.
- [11] MA H, CHENG X, CHEN S, et al. An ac impedance study of the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solutions containing hydrogen sulfide[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 451(1): 11-17.
- [12] DMYTRAKH I M, SMIYAN O D, SYROTYUK A M, et al. Relationship between fatigue crack growth behaviour and local hydrogen concentration near crack tip in pipeline steel[J]. International Journal of Fatigue, 2013, 50(6): 26-32.
- [13] JUGENSEN, BARKER B O. The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark)[J]. Limnology and Oceanography, 1977, 22(5): 814-832.
- [14] VENZLAFF H, ENNING D, SRINIVASAN J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteriaJ[J]. Corrosion Science, 2012, 66(1): 88-96.
- [15] MA H, CHENG X, Li G, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions[J]. Corrosion Science, 2000, 42(10): 1669-1683.
- [16] YANG X, SHAO J, LIU Z, et al. Stress-assisted microbiologically influenced corrosion mechanism of 2205 duplex stainless steel caused by sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108746.
- [17] ZUCCHI F, GRASSI V, MONTICELLI C, et al. Hydrogen embrittlement of duplex stainless steel under cathodic protection in acidic artificial sea water in the presence of sulphideions[J]. Corrosion Science, 2006, 48(2): 522-530.
- [18] KITTEL J, SMANIO V, FREGONESE M, et al. Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage[J]. Corrosion Science, 2010, 52(4): 1386-1392.
- [19] PERSAUD S Y, CARCEA A G, NEWMAN R C. An electrochemical study assisting the interpretation of acid sulfate stress corrosion cracking of NiCrFealloys[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 383-391.
- [20] YUAN S, LIANG B, ZHAO Y, et al. Surface chemistry and corrosion behaviourof 304 stainless steel in simulated seawa-

ter containing inorganic sulphide and sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion Science, 2013, 74(3): 353-366.

- [21] ZIMER A M, RIOS E C, MENDES P D C D, et al. Investigation of AISI 1040 steel corrosion in H 2 S solution containing chloride ions by digital image processing coupled with electrochemical techniques[J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3193-3201.
- [22] HUYNH N, BOTTLE S E, NOTOYA T, et al. Inhibitive action of the octyl esters of 4- and 5-carboxybenzotriazole for copper corrosion in sulfate solutions[J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 259-274.
- [23] BAI P, ZHAO H, ZHENG S, et al. Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H2S environments[J]. Corrosion Science, 2015, 93: 109-119.

- [24] HIRSCHORN B, ORAZEM M E, TRIBOLLET B, et al. Constant phase element behavior caused by resistivity distributions in films II. applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(12): C452-C457.
- [25] RAO T S, KORA A J, ANUPKUMAR B, et al. Pitting corrosion of titanium by a freshwater strain of sulphate reducing bacteria (Desulfovibrio vulgaris)[J]. Corrosion Science, 2005, 47(5): 1071-1084.
- [26] NADY H, EL-RSBIEI M M, Samy M. Corrosion behavior and electrochemical properties of carbon steel, commercial pure titanium, copper and copper-aluminum-nickel alloy in 3.5% sodium chloride containing sulfide ions[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2016: S1110062115301252.