

前 言

到目前为止，国际上对于深海的概念还未完全统一，海洋工程领域一般把离海平面 500m 以下称为“深海”，而国际海洋科学界则把 1000m 的永久性温跃层以下的区域称为深海，如果以 1000m 为界，深海占海洋总体积的 3/4。据统计，目前世界深海油气探明储量已占海洋油气储量的 65%以上；天然气水合物在海洋中的总量为 $(1\sim 5)\times 10^{15}\text{m}^3$ ；多金属结核在海洋中约有 5000 亿 t，主要富集在 4000~6000m 深度；富钴结壳在海洋中含量可达 10 亿 t，主要分布在 500~4000m 深度；上百处海底热液多金属硫化物矿床含量达 6 亿 t，分布在 1500~4000m 深度；深海已发现数千种新生物，绝大部分物种是深海环境所独有的，深海是人类科学探索和能源需求的宝库和未来。

深海是高压、无氧、低温或局部高温(400℃)环境，深海并不平静，经常出现类似于陆地上的飓风等各种激流。深海“风暴”的流速虽然只有 50cm/s 左右，但其能量大得惊人。在 6000m 深的海域发生的海底“风暴”，50cm/s 的速度看似很慢，与 25m/s 的台风速度相比，简直可以忽略不计，但是考虑到深海海水密度几乎是大气 的 1000 倍，按能量等于质量乘以速度计算，就可以想象海底“风暴”能量之巨大。最凶猛的海底“风暴”，其破坏力相当于风速高达 160km/h 的风暴，而风速超过 120km/h 时已是飓风了。深海“风暴”犹如强大的龙卷风，旋转着横扫海底，其破坏力极强，它会冲掉安装在海底的科学仪器，毁坏海底通信电缆，甚至可能危及海上石油钻井平台。而且深海高压极端环境使物质出现新特性，一般的物质在经历 100GPa 的高压过程中，平均将有五种不同的相变出现，这就意味着在深海高压环境下，材料组织和性能将发生诸多出人意料的变化，发生高压相变时物质的体积、电阻、声速或光波频率等常发生不连续的变化。

深海的腐蚀和磨损常常是耦合发生的，高压、低温(或热液区高温)、极端微生物附着、毒性气体都会加剧海水对服役材料的腐蚀，更会加剧海底风暴涌动的磨蚀及毁损过程并随着海底风暴的冲击在金属表面产生“犁沟”，形成新的裸露表面而进一步被腐蚀。深海苛刻的环境对于服役金属材料的蚀损机制研究一直是我国材料研究的空白。材料在深海的高压、无氧、低温或局部高温(400℃)环境中服役，处于高压极端环境中，本身性能如密度、导热导电性等物理性能，耐热、耐蚀、感光特性等化学性能，硬度、强度、塑性、韧性、抗冲击、抗疲劳、弹性等力学性能会发生重大变化。材料在高压下的腐蚀机制、摩擦系数、热衰退、热稳定性等与常温常压下不同，所表现出的腐蚀、磨损机制也与常压环境不同，尤其

在深海环境中温度梯度大(0~400℃)时金属材料的腐蚀速率、摩擦系数的稳定性变差,摩擦磨损加剧。因此,研究深海环境中的服役材料腐蚀过程与机理、海底风暴中的沙石与金属材料表面产生的磨粒磨损,高压下服役过程中产生的疲劳磨损,海水介质产生的腐蚀磨损现象和磨蚀行为机制均具有极大的现实意义和应用价值。目前,随着海洋开发趋向深海,油气勘探向地质条件和物理环境更加复杂的区域发展,一些高 H₂S 和 CO₂ 含量、高含硫深海热液环境区域已成为油气勘探的重点。鉴于深海环境的特殊性,研究材料在此深海高压有毒气体环境下的蚀损行为也显得极其重要。

深海蕴藏着世界未来发展所必须的丰富的能源与战略资源。随着我国海洋强国建设的加速、随着我国海洋科技向着深远化进军、随着我国石油钻采向着深海延伸、随着南海可燃冰的勘探和开采,我国对于深海装备国产化的需求更为迫切,从而对于深海材料国产化的需求也更为迫切,如果拙作能为国家向深海进军起到一点点推动作用,则将成为作者一生的骄傲。

本书的研究内容是作者课题组在国家重点基础研究发展计划(“973”计划)“严酷海洋环境用新型耐蚀耐磨金属材料研究”(项目号:2014CB643306)的实施过程中完成的。在项目研究及本书撰写过程中,张丽副教授、刘伯洋副教授、常雪婷副教授、陈海龔副教授、王东胜博士、周云博士给予了鼎力相助,钢铁研究总院在样品制备和检测过程中提供了帮助和指导,作者将把这份深深的谢意收藏到永远。

由于水平所限,作者在撰写过程中一定存在着诸多谬误和引述的失误,衷心希望专家和读者在审阅时给予原谅和批评。尽管我们可以用深海材料研究难度大而原谅自己的研究深度较浅和水平不高,但我们也由衷地承认,研究过程和形成文字的结论一定存在着我们没有发现的错误,也恭请专家和读者给予斧正和指导。

作 者

于上海临港新城

2017年8月28日

目 录

前言

第 1 章 深海环境下的材料应用及腐蚀现状	1
1.1 深海环境与材料应用.....	1
1.1.1 影响材料应用的深海一般环境因素.....	1
1.1.2 影响材料应用的深海极端环境.....	3
1.2 深海腐蚀研究现状.....	6
1.2.1 深海腐蚀研究方法.....	6
1.2.2 材料深海腐蚀研究现状.....	10
1.3 小结.....	12
参考文献.....	12
第 2 章 深海极端环境下的微生物及实验室培养	14
2.1 深海生物圈.....	15
2.1.1 深海热液区生物群.....	15
2.1.2 深海极端环境微生物.....	17
2.1.3 深海沉积物中的微生物.....	18
2.1.4 北极地区深海微生物.....	19
2.2 深海菌类及其实验室培养.....	20
2.2.1 深海极端环境微生物的采集及鉴定.....	21
2.2.2 深海极端环境微生物的培养.....	22
2.3 小结.....	27
参考文献.....	28
第 3 章 深海工程装备材料的发展现状	32
3.1 深海装备用材料的应用.....	32
3.1.1 高强度合金钢在深海的应用.....	33
3.1.2 钛合金在深海的应用.....	33
3.1.3 陶瓷基复合材料在深海的应用.....	34
3.2 深海石油钻采关键材料.....	36
3.2.1 深海石油钻铤材料.....	37
3.2.2 深海高强浮力材料.....	38
3.2.3 深海防腐涂料.....	40
3.3 小结.....	42

参考文献	42
第 4 章 金属材料在深海环境下的应用	44
4.1 深海环境下的金属材料应用	44
4.1.1 金属材料的概念	44
4.1.2 深海环境特点	45
4.1.3 深海用金属材料的特性	48
4.2 金属材料在深海环境中的研究进展	50
4.2.1 高性能金属材料研究进展	50
4.2.2 金属材料深海腐蚀研究进展	51
4.3 几种典型金属材料在深海环境中的服役行为	54
4.3.1 纯铝在深海中的应用	54
4.3.2 铝合金在深海中的应用	56
4.3.3 低碳钢在深海中的应用	57
4.3.4 等温淬火球墨铸铁在深海中的应用	58
4.3.5 铜镍合金在深海中的应用	59
4.3.6 钛合金在深海中的应用	60
4.3.7 管线钢在深海中的应用	60
4.3.8 深海用金属材料的研发难点	63
4.4 实验室研究进展	64
4.4.1 材料电化学性能	64
4.4.2 显微结构分析	67
4.7 小结	68
参考文献	69
第 5 章 深海极端环境下材料应用及其性能分析	71
5.1 深海科学探索	71
5.1.1 热液区的科学探索	71
5.1.2 深海探测装备的发展	72
5.1.3 深海探测装备材料的研发	73
5.2 深海极端环境实验室模拟研究	75
5.2.1 深海工程用材料的选择	75
5.2.2 电化学测试方法	75
5.2.3 深海模拟反应釜浸泡试验	77
5.2.4 深海低温海水 AM355 腐蚀性能分析	79
5.2.5 深海不同 pH 值海水 AM355 腐蚀性能分析	84
5.2.6 深海弱酸环境下 Cl ⁻ 浓度对 AM355 腐蚀行为的影响	95
5.2.7 不同静水压力对 AM355 腐蚀行为的影响	99

5.2.8 不同静水压力下 AM355 点蚀形貌特征·····	102
5.2.9 不同静水压力下 AM355 应力腐蚀形貌分析·····	106
5.3 结语·····	109
参考文献·····	110

彩图

第 1 章 深海环境下的材料应用及腐蚀现状

引 言

随着近些年深潜器对深海的多次探索,人类对深海的认知逐渐丰富起来,由于深海所蕴藏的丰富生物、矿产资源及人们从未停止的求知欲,对深海的进一步探索与开发正成为全球众多国家的重要发展战略。深海探索及开发工程设备将是这一战略得以实施的前提条件,正如我们所知,海水中的氯离子、氧气及其他的一些化学组分对设备材料的腐蚀具有重要的影响。因此,全面深入地了解深海环境与材料腐蚀相关的成分特征对我们开发设备的选材具有重要意义。下面就深海环境下与材料腐蚀相关的因素分别给予论述。

1.1 深海环境与材料应用

1.1.1 影响材料应用的深海一般环境因素

1. 深海溶解氧

海水中的溶解氧在材料的腐蚀中扮演了重要的角色,对于不能形成钝化保护膜的金属而言,溶解氧作为去极化剂是腐蚀反应过程中阴极反应的主要形式,而对于会形成钝化保护膜的金属来说,溶解氧的减少会使得钝化膜破坏后不容易修复并发生局部腐蚀。按照溶解氧垂直分布的特征,通常把海洋分成3层:①表层。风浪的搅拌作用和垂直对流作用,使氧在表层水和大气之间的分配,较快地趋于平衡。个别海区在50m深的水层之上,由于生物的光合作用,出现了氧含量的极大值。②中层。表层之下,由于下沉的生物残骸和有机体在分解过程中消耗了氧,使氧含量急剧降低,通常在700~1000m深处出现氧含量的极小值(此深度因区域不同而异)。③深层。在氧含量为极小值的水层之下,氧含量随深度而增加。海洋深处的氧,主要靠高纬度下沉的表层水来补充。如果没有这种表层水的补充,仅靠氧分子从表层向深处扩散,其速率很缓慢,难以满足有机物分解的需要,势必造成深层水缺氧甚至于无氧。

2. 海水温度

温度随着海水深度的增加而降低, 并且降低速率逐渐减慢, 在 500m 处海水的温度不到 10℃, 到 4000m 时温度区间为 1~4℃ 左右, 整个大洋的水温差不过 3℃ 左右^[1]。

通常, 随着温度的升高, 物质的化学活性将提高, 腐蚀介质存在去极化剂的情况下发生材料的氧化反应, 因而腐蚀速率将加快。但对某些金属而言, 温度对其腐蚀的影响较为复杂。如 Bazzi 等^[2]研究了 6063 和 3003 铝合金在 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中的腐蚀行为, 发现 3003 铝合金的腐蚀速率随温度的上升出现了先升后降的趋势, 升高到 55℃ 时, 腐蚀速率开始减小, 到 65℃ 时, 腐蚀速率降到与室温情况下相同; 而 6063 铝合金却随着温度的升高, 腐蚀速率反而降低。

3. 海水盐度

海水中的盐度通常在 3.2%~3.6% 之间, 在深海环境下, 海水中的盐度约为 3.5%, 变化幅度非常小, 因此, 可以认为盐度在整个海洋环境下对材料的腐蚀是一个常量。

盐度不同, 溶液的电导率不同, 另外 Cl⁻ 的吸附将使材料的钝化膜发生局部破坏。除此之外, 盐度还与溶液中氧的溶解度相关。如盐度低于 3% 时, 随盐度增加溶液电导率增加, 腐蚀速率增加, 而盐度高于 3.5% 时, 氧的溶解度及扩散速率降低, 反而使腐蚀速率减小^[3]。

4. 深海水压

随着水深的增加, 静水压将增加, 水深每增加 10m, 水压将增加一个大气压。水压的变化会引起离子半径和金属离子水解程度的变化, 且改变金属离子的活度以及金属配合物的组成。这些因素都可能改变电极的阴极过程和阳极过程。

5. 深海微生物

深海微生物的数量相比于近海或海洋表面较少, 深海挂片往往观察不到大型微生物附着, 如 Luciano 通过 SEM 观察, 在挂片试样表面未发现生物污损的腐蚀破坏^[4], 但也有挂片试样观察到了微生物的附着, 特别是在沉于海底的金属表面如沉船的表面均有微生物的腐蚀^[5-7], 且其附着微生物种类的复杂性不亚于近海或浅海生成的生物膜。由于微生物的附着及其生命新陈代谢活动, 材料表面的腐蚀环境将发生改变, 从而改变其腐蚀特征。因而, 在进行深海工程材料选择时, 微生物腐蚀也是一个必须考虑的问题。

1.1.2 影响材料应用的深海极端环境

极端环境(extreme environment)泛指存在某些特殊物理和化学状态的自然环境,包括高温、低温、强酸、强碱、高盐、高压、高辐射和极端缺氧等,适合在极端环境中生活的微生物称为极端微生物(extremophiles)。海洋极端环境一般是指与正常海洋环境截然不同的物理化学环境,主要包括海底热泉、海底冷泉和泥火山环境,其次还包括高盐度(卤水)、强酸化、缺氧和滞流等海洋环境。海洋极端微生物通常为化能自养生物(chemoautotroph),在分类体系上属于细菌和古细菌类,生活在无光、无氧或少氧环境,能利用一些海底热催化反应过程中产生的还原性小分子(H_2 、 H_2S 和 CH_4 等)合成能量进行有机碳固定和新陈代谢,具有独特的基因类型、特殊生态群落、特殊生理机理和特殊代谢产物,有些属于内共生生物(endosymbiont)。此外,海洋极端微生物还为其环境内的宏体生物提供食物源,共同构成独特的海底极端环境食物链结构和生物群落。

海底热泉是地壳活动在海底反映出来的现象。它分布在地壳张裂或薄弱的地方,如大洋中脊的裂谷、海底断裂带和海底火山附近。大西洋、印度洋和太平洋都存在大洋中脊,它高出洋底约 3000m,是地壳下岩浆不断喷涌出来形成的。洋脊中都有大裂谷,岩浆从这里喷出来,并形成新洋壳。两块大洋地壳从这里张裂并向相反方向缓慢移动。在洋中脊里的大裂谷往往有很多热泉,热泉的水温在 $300^{\circ}C$ 左右。大西洋的大洋中脊裂谷底,其热泉水温度最高可达 $400^{\circ}C$ 。在海底断裂带也有热泉,有火山活动的海洋底部,也往往有热泉分布。除大洋中脊有火山活动外,在大陆边缘,受洋壳板块俯冲挤压形成山脉的同时,往往有火山喷发,在它的附近海底也会有热泉分布。

海底热泉是一种非常奇异的现象(见彩图 1):蒸汽腾腾、烟雾缭绕、烟囱林立,好像重工业基地一样,而且在“烟囱林”中有大量生物围绕着烟囱生存。烟囱里冒出烟的颜色大不相同,有的呈黑色,有的是白色的,还有清淡如暮霭的轻烟。

在海底,通过沉积物上升的热水液脉一般规模不大,热液场一般呈方圆不足数公里大小的斑点状分布。它们直接受海底火山活动的控制和影响。热液场的生物群按一定的规律分布,门类一级的生物组合以热泉为中心向四周呈带状分布。中心为热泉喷发点,水温高达 $350^{\circ}C$,大量的硫化物或是汽化的热水喷发形成海底特有的“黑-白烟筒”景观(见彩图 2)。在水温稍低的热泉处,发现有多种适宜在 $60^{\circ}C$ (或 $80^{\circ}C$) 到 $110^{\circ}C$ 温度之间生存的细菌和原菌,这些菌类贴附在沉积物表面,形成微薄的层状微生物菌席。它们属于非常原始的生物种类,其起源和海底火山活动的地质背景休戚相关。这类低级的菌被称作厌氧化合岩石自养或异养菌类。这些可能表明生命的发生和这种特殊的岩石自养耐热菌有关。

不同纬度、地形和深度的海洋，具有不同的物理及化学条件，因此造就了特色不一、各式各样的海洋生物。在 1979 年以前，许多科学家都认为深海海底是永恒的黑暗、寒冷及宁静，不可能有所谓的生命。但是在 1979 年，科学家首次在大西洋中部发现另一种热泉，结构完全不同，他们把它命名为“失落的城市”，再度引发了科学家对海底热泉的研究热潮(见彩图 3)。

另外，自 1977 年首次在东太平洋海隆的加拉帕戈斯群岛海域发现海底热液区以来，由于该区域丰富的生物和矿产资源，正引起各国科研人员的普遍重视，是深海研究与开发非常重要的一部分。虽然热液区只是深海中特殊的区域，不是某一种深海影响腐蚀的因素，鉴于该区域液体、气体成分的特殊性以及它们与腐蚀的密切相关性，同时，对热液区环境进行模拟与腐蚀也是本书的一部分重要内容，下面对热液区的液相、气相成分作单独的介绍。

到目前为止，人类已在全球海底发现了超过 200 多处类似的海底热泉系统，在各大洋包括大西洋、印度洋、太平洋、红海、北冰洋等发现了 140 余处热液活动区，它们主要集中于新生大洋地壳(洋中脊)或大陆裂谷盆地。而在活动大陆边缘如西太平洋弧后盆地-岛弧、海山也有广泛分布，包括高温(250~400℃)与低温(8~40℃)热液等多种类型。海底黑烟囱的形成过程为^[8]：冷海水沿着洋壳的断裂、裂隙向下渗透，深度可达 2~3 km，在下渗过程中氧和矿物脱离海水，并被加热，热源主要有 3 种：地壳深部的岩浆房、新生的热地壳或者玄武岩蛇纹石化放出的热量，淋滤出玄武岩中的多种金属元素(如铁、锌、铜、铅等)和硫化物，随后海水又沿着裂隙上升喷出，与冷海水混合，由于化学成分和温度的差异，形成浓密的烟囱，最后沉淀堆积成硫化物和硫酸盐组成的硫化物丘体。1978 年美国的“阿尔文”号载人潜艇在东太平洋洋中脊的轴部采得由黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿组成的硫化物，由此开始了现代海底热液烟囱的研究，1979 年又发现了数十个冒着黑色和白色烟雾的烟囱。根据喷出热液的成分和温度，烟囱可以分为黑烟囱、白烟囱和黄烟囱。黑烟囱是高温型(>300℃)，流体是以铜、锌、铁等金属的硫化物为主形成的烟囱体(含非常多的粒状磁黄铁矿和少量的闪锌矿、黄铁矿)；白烟囱是中、低温型(<300℃)，流体是以硫酸盐和非晶硅为主，含少量金属硫化物。当烟囱生长到一定高度后，会发生孔道堵塞、风化和崩塌作用，形成烟囱碎屑丘体，随着烟囱不断倒塌堆积，基底丘体变得越来越大，逐渐形成块状硫化物堆积，这些堆积物包含金、铜、锌、铅、汞、锰、银等多种具有重要经济价值的金属矿产。因此，了解热液区的热液成分对于服役于该区域装备的选材具有重要意义。表 1-1~表 1-3 列举了若干热液区的热液组成及气体种类和含量。

表 1-1 热液区气体组分^[9]

热液区 取样地点	取样 年度	温度 /°C	H ₂ /(mmol/L)	H ₂ S /(mmol/L)	CH ₄ /(mmol/L)	CO ₂ /(mmol/L·kg)	NH ₃ /(μmol/L·kg)
Hulk	1999	341	0.31	6.5	na	na	499
	2000	na	0.2	5.3	1.4	29	420
Dante	1999	350	0.52	13	na	na	529
	2000	341	0.29	8.3	1.4	26	442
S&M	2000	367	0.48	13	1.5	32	446
LOBO	2000	342	0.14	7.3	1.2	20.5	383

表 1-2 热液区液体组分及 pH 值^[10]

热液区 取样地点	温度/°C	pH	Na	Cl	Br	Mn/ (μmol/kg)	Fe/ (μmol/kg)	H ₂ S/ (mmol/L)
Pika	330	2.86	456±7	602±3	nd	114	2740	0.001
Urashima	280	3.01	456±19	623±7	392	704	3380	8.3

表 1-3 热液区液体组分及 pH 值^[11]

热液区 取样地点	取样 年度	温度 /°C	pH	Na/ (mmol/L)	Cl/ (mmol/L)	Mn/ (μmol/kg)	Fe/ (μmol/kg)	H ₂ S/ (mmol/L)
Menez Gwen 37°50' N	1994	284	4.4	313	380	59	<2	<1.5
	1997	271	4.5	313	400	68	18	<1.5
Lucky Strike 37°17' N	1994	185	3.4	344	413	77	70	0.6
	1997	324	5.0	444	554	450	920	3.4
Rainbow 36°14' N	1997	365	2.8	553	750	2250	24000	1.0
TAG 26°N	1993	363	3.1	550	650	710	5170	3~4

从表 1-4 可以看出, 热液区的气体组分包括 H₂、H₂S、CO₂、CH₄、NH₃, 热液区液体的温度、组分在不同时间测试会有所变化, 不同的热液区气体组分和成分有所不同, 具体而言, pH 值变化范围在 1~7 之间, Cl⁻浓度在 220~750mmol/L, H₂S 气体浓度变化范围为 0~20mmol/L, CO₂ 含量基本处于 20~40mmol/(L·kg), NH₃ 含量基本为 400~500μmol/(L·kg), 而温度变化范围则比较大, 就所列表中数据所示, 温度变化在 150~400℃。

表 1-4 热液区液体组分及 pH 值^[12]

热液区取样地点	热液口名称	温度 /°C	pH	Na/ (mmol/L)	Cl/ (mmol/L)	Br	Mn/ (μmol/kg)	Fe/ (μmol/kg)	H ₂ S/ (mmol/L)
Volcano Southern Mariana Arc	NW Rota-1	201	1.1	nd	nd	nd	114	2740	0.001
Southern Mid-Atlantic Ridge	Sisters Peak	400	nd	209	224	392	704	3380	8.3
	Red Lion	349	nd	480	552	873	730	803	nd
	Nibelungen	372	2.9	nd	567	894	962	5240	1.1
Central Indian Ridge	Kairei	365	3.4	530	620	970	857	6010	3.9
	Edmond	382	3.1	725	927	1390	1430	13900	4.8
Southern East Pacific Rise	Brandon	401	3.1	248	297	490	6970	429	7.9
	Brandon	368	3.2	451	558	880	12500	462	6.7

1.2 深海腐蚀研究现状

如前所述，深海的环境复杂，包括溶解氧、温度、盐度、压力等都会对材料的腐蚀行为造成影响。因此，要保证材料在深海服役环境下的安全性，就要对深海环境下材料的腐蚀性能进行研究和测试。一般来说，深海腐蚀的研究可分为实验室模拟实验和深海实际挂片实验。

1.2.1 深海腐蚀研究方法

实验室模拟实验较易开展，早期的深海模拟器主要是以压力为参数，用于研究材料、装置等在深海压力环境中的稳定性。1970年前后，美国海军开始制造当时世界上最大的深海模拟器，其腔体直径 4.5m，长度 14m，容积 198m³，可注水 200m³。加压介质为水、海水、油三种，鉴于海水具有腐蚀性，在非必要时，一般采用油作为加压介质。压力从几百至 30000psi^①可调，可以模拟 9000m 深的海底环境^[13]。随着深海模拟器的发展，通过对制造材料的选取与控制，可实现压

① 1psi=6894.75Pa

力与温度参数的同时改变以模拟更苛刻的深海环境。例如，美国西南研究院制造的可变温度与压力的深海模拟器用于研究深海石油开采。其圆柱形腔体内径 16 英寸(1 英寸=2.54cm)，高 10 英尺(1 英尺=0.3048m)，壁厚 11 英寸，由抗拉强度 100000psi 的 3/4Ni-1/2Mo-1/3Cr-V 合金制造而成，可进行电化学性能测试、疲劳试验和应力腐蚀试验，可模拟 30000psi、260℃ 的深海环境。我国浙江大学陈鹰教授课题组采用钛合金制造的卧式深海模拟器，高压釜长 364mm，内径 20mm，壁厚 20mm，可实现 400℃、60MPa 的环境模拟，且具备开放、流动或封闭三种工作方式^[14]。本书作者所在课题组自主设计，委托德国加工的深海模拟器可模拟深海 12000m 海深，将在后续章节进行详细描述。

深海模拟器的制造技术关键在密封结构设计、加工精度的控制及优良的高强耐蚀材料。大量实践证明钛合金、Hastelloy C 合金、Inconel 625 三种材料在海水中具有优异的性能，这类合金本身容易形成致密钝化膜，在海水中基本不会发生腐蚀，所以是目前深海模拟器常用的制造材料。

实验室研究工作虽然易于开展，其缺点在于模拟环境和实际的海洋环境往往相差较远，实际的深海环境包含许多因素，如水压、温度、pH 值、溶解氧以及洋流等等，所以实验室的结果可能和实海挂片的结果存在一定的偏差。因此，工业发达国家早在 20 世纪 60 年代就开始了材料的实际深海腐蚀试验研究，如美国怀尼米港试验站，苏联，日本北九州、别府试验点，荷兰赫尔德试验站等。试验装置可分为潜式试验装置、锚挂式试验装置两种，图 1-1 为美国海军于 1962~1970 年在加利福尼亚州怀尼米港外海太平洋海底进行全面材料腐蚀试验使用的潜式装置，深度为 762~1829m^[15]。

如图 1-1 所示，腐蚀试样集中固定在一个巨大的试样框架上，在到达深海试验场后，将试验装置投放到海底海床上。回收时，通过声控释放装置断开海底的锚固物，由上浮标将连接绳带上来，通过吊钩最后提起试样框架。试样框架的投放和回收依靠作业船和缆绳。这种装置具有以下优点：试样框架受海流影响小，结构稳定，试样不会丢失，布放深度准确；试样框架尺寸大，可以一次投放较多数量的试样；浮标浮力要求小，体积小；易更换释放器和信号装置及内部电池。缺点在于装置对海底要求较高，要求平整，易出现吸底现象，所有的试样均在同一海深^[16]。

锚挂式试验装置是苏联、印度、挪威等国家使用的腐蚀试验装置。以印度国家海洋技术研究所印度洋开展的深度为 500~5100m 的海水腐蚀试验为例，其深海腐蚀试验装置结构如图 1-2 所示^[17]。

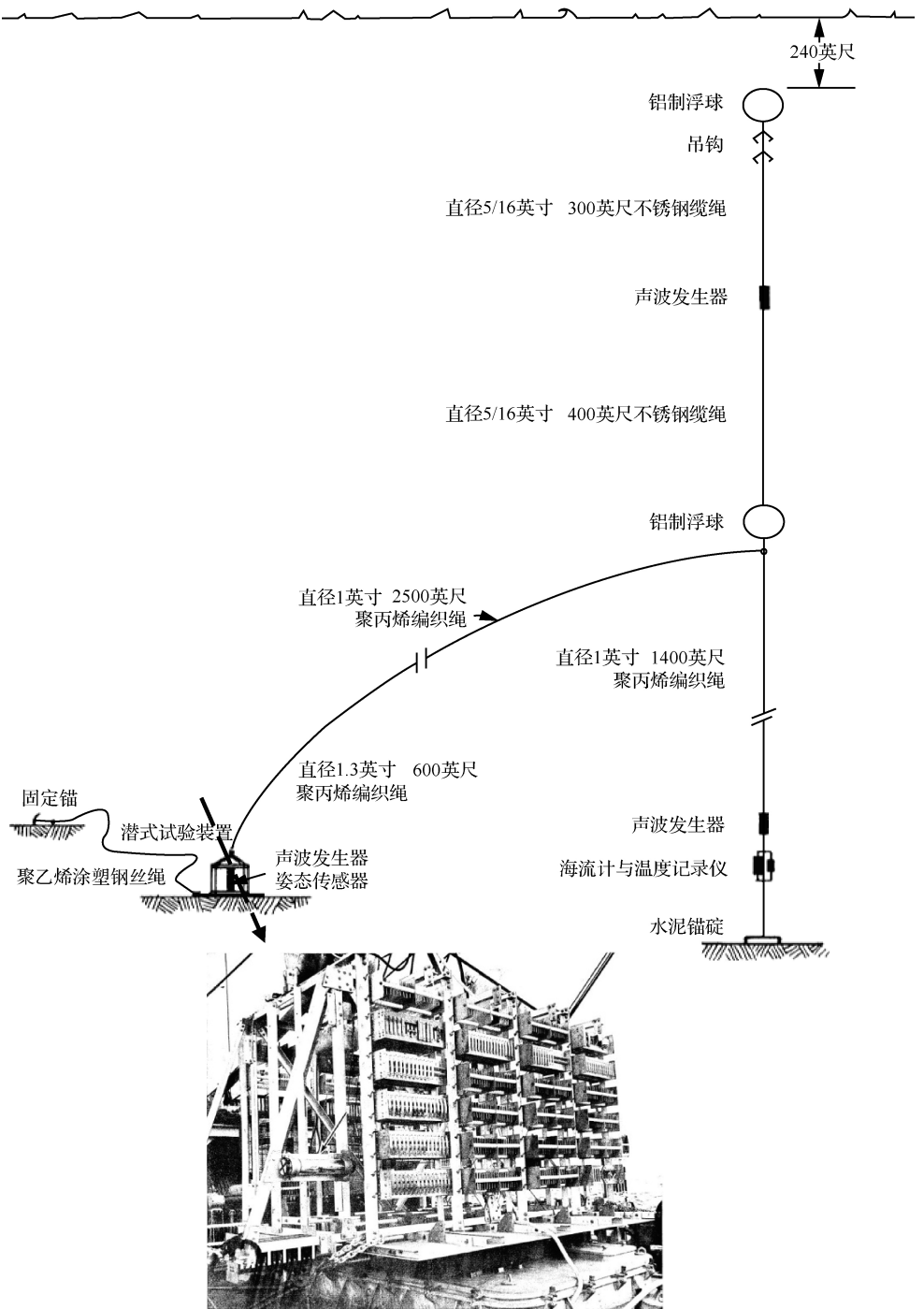


图 1-1 潜式试验装置及其投放示意图

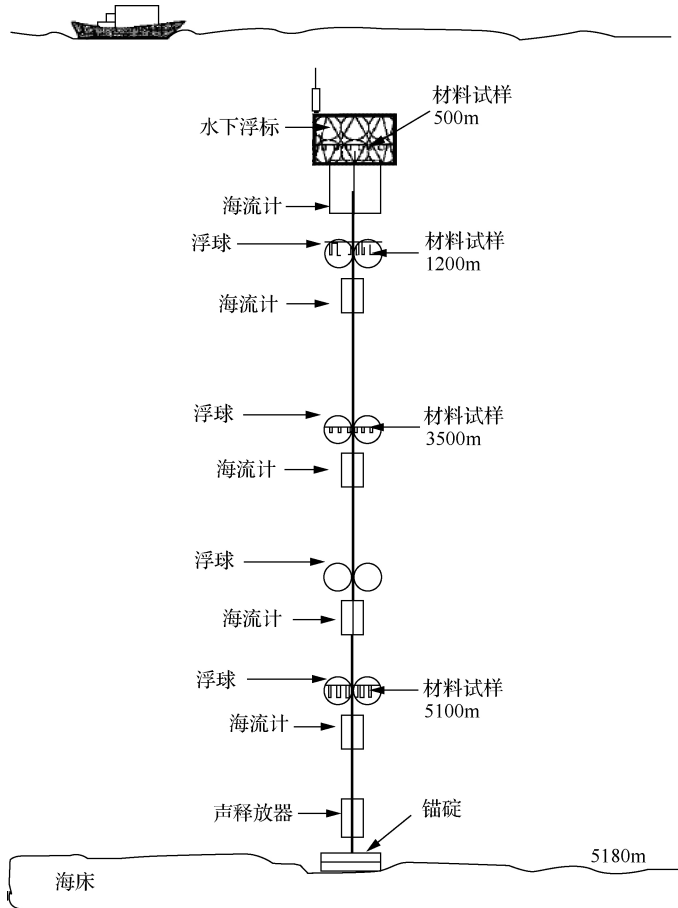


图 1-2 锚挂式试验装置示意图

该系统主要由多个玻璃浮球构成，每个浮球可提供 25kg 浮力，且能承受 60MPa 的压力。顶端及不同深度浮球的作用是使缆绳各段张力均匀，试样用绳索串挂在浮球上，缆绳是由直径为 12mm 的 Kevlar 纤维制成。投放时装置靠锚碇重力沉入海床。声释放器安装在锚碇上方，可以接受船上发出的声学信号释放锚碇，使锚挂系统浮出海面回收试样。此外，为了确保实验过程中金属试样相互不接触，采用尼龙绳和塑料对试样进行固定。锚挂式试验装置的特点是：同一试验场可做不同深度的海水腐蚀试验，试验效率也更高，对试验海底平整度要求不高，试样不会被海底沉积物覆盖，但试样受海流或洋流的影响可能出现大幅度地摆动，试样上浮容易，但试样数量容量小，且绳索固定不如螺栓固定牢固。

2008 年，我国材料环境腐蚀国家野外科学观测研究站网深海锚挂式腐蚀试验装置在南海海域投放，深度分别为 500m、800m、1200m，装置主要由浮球、声释放器、锚碇、缆绳、试样片组成，其中某些浮球中装有电池、记录器等仪器^[18]。

对比实验室模拟装置, 实际海洋挂片实验的结果具有更好的说服力, 可获得最直接的深海工程材料所需的腐蚀数据, 其缺点在于投资巨大, 且由于实验周期较长, 受较多因素的影响, 投放有可能失败, 而造成巨大损失。在分析腐蚀机理时, 因影响因素太多, 存在较大的困难, 而实验室模拟条件虽然和实际海况有较大差别, 但有利于我们分析单一因素对腐蚀的影响, 投入较少。

1.2.2 材料深海腐蚀研究现状

基于以上两种实验方法, 各国科研工作者对各种材料的深海腐蚀做了大量的工作。

由于人们对材料在深海环境中的腐蚀情况知之甚少, 许多研究机构对各种材料进行了大量、长时间的实海挂片实验。1962~1970年, 加利福尼亚的海军工程中心(Naval Construction Battalion Center)在怀尼米港的西南方向 81 海里及西部方向 75 海里对 475 种合金材料、20000 多种试样进行了挂片实验, 试样包括钢、铸铁、不锈钢、铜、镍、铝等多种材料, 挂片深度分别为 762m 和 1829m。实验结果表明, 除了铝合金(深海中的点蚀深度加大及出现了缝隙腐蚀, 而浅海挂片试样未出现缝隙腐蚀)外, 水深对腐蚀的影响要么可以忽略, 要么就是减轻了^[19]。

Venkatesan 等将表面不会形成钝化膜的低碳钢浸泡于 500~5100m 深的海水 68 天后, 发现深海中碳钢的腐蚀速率明显低于浅海表面碳钢的腐蚀速率, 而在所有深海挂片试样中, 500m 深处的腐蚀速率最低, 归因于此处的溶解氧最小^[20]。需要注意的是, 不同的海域其溶解氧随水深的变化规律是不一样的, Venkatesan 进行试验的海域为印度洋, 而我国南海实测数据显示, 水深 750m 左右时海水中的含氧量最低, 约为 2.5mg/L。

Beccaria 及其合作者发现 Al 及 6061-T6 铝合金随着水压的升高, 发生局部腐蚀的倾向均有所增加, 且 6061-T6 的点蚀深度增加, 而由于 Mg-Al 氧化层的形成, 总体上腐蚀倾向有所减少^[21-24]。

实验室模拟方面, Yang 发现随着水压的增加, Ni-Cr-Mo-V 高强钢的腐蚀速率增加, 极化曲线表明, 阴极过程和水压的大小关系不大, 而腐蚀电位负移, 腐蚀电流加大^[25]。通过腐蚀形貌的观察及压力的有限元分析, 认为水压将使得点蚀更易于向点蚀周边轮廓的法向方向扩展, 进而使得相邻的点蚀相互连通并由此发展为全面腐蚀, 而点蚀的深度则与水压关系不大^[26]。和实海挂片相比, 除了模拟试验易于开展、投入较少外, 另一明显的优点就是可以方便地进行在线电化学方法的测试, 对于深入研究腐蚀机制有很大的帮助。

关于深海微生物腐蚀, 由于深海微生物的取样、保种、培养等方面需要较高