

# 钛合金在舰船领域应用的氢脆风险分析

卢云飞, 郭倩, 段国庆, 石鹏飞, 周潼, 唐波, 胡科峰

(武汉第二船舶设计研究所, 湖北 武汉 430064)

**[摘要]** 目前在舰船领域,关于钛合金的氢脆风险研究较少。为此,基于钛合金在舰船领域应用日趋广泛的现实情况,采用电化学测试、腐蚀仿真计算、模型腐蚀试验等手段,综合分析了钛合金在舰船领域应用的氢脆风险。结果表明:钛合金在海水介质环境中与施加有效阴极保护的船体钢直接接触时,钛合金发生氢脆风险较大。建议对所有钛合金与船体钢在海水介质环境中接触部位实施电绝缘措施,以隔断电子回路。

**[关键词]** 钛合金; 氢脆; 舰船领域; 阴极保护

**[中图分类号]** TG172 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0266

**[文章编号]** 1001-1560(2022)09-0190-05

## Hydrogen Embrittlement Risk Analysis of Titanium Alloy Applied in the Realm of Warship

LU Yun-fei, GUO Qian, DUAN Guo-qing, SHI Peng-fei, ZHOU Tong, TANG Bo, HU Ke-feng

(Wuhan Second Ship Design & Research Institute, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** At present, there are only a few researches on the hydrogen embrittlement risk of titanium alloy in the realm of warship. Based on the reality that titanium alloys are more and more widely used in the field of warship, the hydrogen embrittlement risk of titanium alloy applied in the realm of warship was analysed by means of electrochemical test, corrosion simulation calculation and model corrosion test. Results showed that the hydrogen embrittlement risk of titanium alloy was high when it contacted directly with the cathodic-protected hull steel in seawater environment. It was recommended to take electrical insulation measures for all contact parts between titanium alloy and hull steel in seawater medium environment to cut off electronic circuits.

**Key words:** titanium alloy; hydrogen embrittlement; realm of warship; cathode protection

## 0 前言

钛合金具有较高的比强度和结构有效性、优良的抗冲击性、良好的可加工性、优异的耐腐蚀性能等特性,同时随着其价格的下降,钛合金在舰船领域应用越来越广泛<sup>[1,2]</sup>,如海水管道、阀及配件等。

现今,大部分舰船船体采用钢结构制作。与一般工程结构相比,舰船终年航泊大海上,舰船钢结构面临的腐蚀环境更加恶劣,因此,舰船钢结构的防腐蚀设计是舰船设计领域中的一个重要且必须解决的问题<sup>[3]</sup>。阴极保护技术是其中一项必不可少的防腐技术,通过导电介质向被保护结构提供阴极电流,使被保护的船体变成阴极,从而得到防腐保护<sup>[4]</sup>。

当钛合金材质的管道、设备或附件与采用阴极保护技术的船体结构在海水介质环境中直接接触时,若阴极保护电位控制过负,将导致钛合金表面发生阴极

析氢反应,大量氢在金属表面生成,一部分氢原子变成溶解型的吸附原子,在应力作用下这些氢富集在金属内部应力集中的区域,导致材料发生低应力条件下的脆断<sup>[1,5]</sup>,即氢脆。因此,钛合金在舰船领域应用发生氢脆<sup>[6,7]</sup>的主要条件是:(1)与采用了阴极保护技术的船体结构直接接触;(2)阴极保护电位负于某一临界值。

目前,国内外学者针对钛材在核电站凝汽器上的应用开展了基于氢脆敏感性的阴极保护参数研究<sup>[8,9]</sup>,然而在舰船领域,钛合金的氢脆风险研究还比较缺乏。为此,本工作采用电化学测试、腐蚀仿真计算等手段,综合分析了钛及其合金在舰船领域应用的氢脆风险,其研究结论对实际工程应用有着重要的指导意义。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

所用材料为钛合金 TA36,某船体钢和 Al-Zn-In-

[收稿日期] 2022-03-27

[通信作者] 胡科峰(1978-),高级工程师,硕士,从事舰船腐蚀与防护设计工作,E-mail:shy224@163.com

Mg-Ti 高效阳极 3 种材料。钛合金 TA36 主要成分(质量分数,%)为:0.7%~1.3% Al, 1.0%~1.4%Fe,Ti 余量。为接近实船具体情况,对钛合金 TA36 和船体钢表面涂漆处理,油漆选用实船上应用表现良好的某型改性环氧涂料。为加速电解质在涂层中的渗透,涂装后的试验材料在压力筒中进行涂层渗透预处理。

1.2 电化学测试

使用电化学方法对涂漆处理的钛合金 TA36、船体钢和 Al-Zn-In-Mg-Ti 高效阳极等 3 种材料进行极化曲线测试。

采用三电极体系,电解池采用 1 000 mL 的四孔烧瓶。工作电极为待测试样,先用铜导线焊接在试样背面无涂层一侧,然后用环氧树脂将试样进行封装,只露出 1 cm<sup>2</sup>的工作面积。对电极为铂铌丝电极,参比电极为饱和甘汞电极。

采用 Model 2273 电化学测试系统进行极化曲线测量,电位扫描速率为 0.333 mV/s。

1.3 腐蚀仿真计算

采用 Beasy 腐蚀仿真软件计算分析,当钛合金材质的管道设备与采用牺牲阳极保护的船体钢结构在海水介质环境中直接接触时,钛合金及船体钢表面的腐蚀电位分布情况分别选取上述 3 种材料的极化曲线作为仿真计算的边界条件。

1.4 模型腐蚀试验

采用模型腐蚀试验验证钛合金材质的管道设备与采用牺牲阳极保护的船体钢结构在海水介质环境中直接接触时钛合金及船体结构表面的腐蚀电位分布情况。模型根据某船上建局部结构制作,船体结构、卡箍、基座等材料为某船体钢材料,管道设备为钛合金 TA36,钛合金 TA36 和船体钢表面进行涂漆处理。涂装后的试验材料在压力筒中进行涂层渗透预处理。在船体钢结构表面中间部位焊接一根铜导线,焊接部位使用环氧树脂进行封装。钛合金管道设备通过卡箍、基座等与船体结构实现电连接。模型的牺牲阳极为高活化铝阳极。采用 Cu/CuSO<sub>4</sub> 饱和溶液参比电极测量结构不同位置的保护电位分布。通过不同位置处保护电位的测量,验证腐蚀仿真计算分析的准确性。为便于讨论,无特殊注明,腐蚀电位值均换算成相对于饱和甘汞电极(SCE)的电位。

腐蚀试验参照 GB/T 19291-2003“金属和合金的腐蚀 腐蚀试验一般原则”开展<sup>[10]</sup>,试验介质为模拟海水溶液。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线

图 1 为表面涂漆处理的钛合金 TA36 和船体钢以及 Al-Zn-In-Mg-Ti 高效阳极 3 种材料的极化曲线测试结果,表 1 为拟合后的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$ 、自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$ ,以及塔菲尔曲线的阳极斜率  $b_a$  和阴极斜率  $b_c$ 。

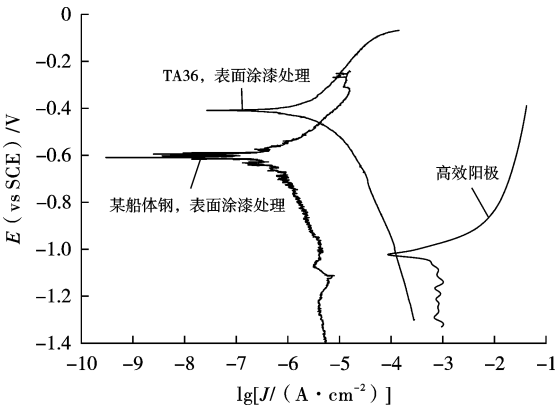


图 1 3 种试验材料的极化曲线  
Fig. 1 The polarization curves of 3 experimental materials

表 1 极化曲线的电化学参数拟合结果  
Table 1 Fitting results of polarization curves

| 材质          | $b_a/$<br>(mV·dec <sup>-1</sup> ) | $b_c/$<br>(mV·dec <sup>-1</sup> ) | $E_{\text{corr}}/$<br>V | $J_{\text{corr}}/$<br>(mA·cm <sup>-2</sup> ) |
|-------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|
| TA36,表面涂漆处理 | 233                               | 161                               | -0.409                  | $2.061\times10^{-6}$                         |
| 某船体钢,表面涂漆处理 | 169                               | 434                               | -0.605                  | $5.741\times10^{-7}$                         |
| 高效阳极        | 67                                | 36                                | -1.026                  | $1.545\times10^{-4}$                         |

由图 1 和表 1 可以看出,涂漆处理的钛合金 TA36 自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  约为-409 mV,涂漆处理的船体钢自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  约为-605 mV,高效阳极的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  约为-1 026 mV,即表面涂漆处理的钛合金 TA36 自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  最正,表面涂漆处理的船体钢自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  次之,高效阳极的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  最负。因此,当表面涂漆处理的钛合金 TA36 与表面涂漆处理的船体钢发生偶接时,钛合金 TA36 为阴极,船体钢为阳极,电流从阳极流入阴极;当表面涂漆处理的钛合金 TA36 与布置了牺牲阳极且表面涂漆处理的船体钢发生偶接时,钛合金 TA36、船体钢为阴极,牺牲阳极为阳极,电流从阳极流入阴极。从自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  结果来看,表面涂漆处理的钛合金 TA36 自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  约为  $2.061\times10^{-6}$  mA/cm<sup>2</sup>,表面涂漆处理的船体钢自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  约为  $5.741\times10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup>,高效阳极的自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  约为  $1.545\times10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>,即表面涂漆

处理的钛合金 TA36 和船体钢,在表面漆膜质量存在差异的情况下,自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  略有差别,但总体来说,在油漆封闭作用下,钛合金 TA36 和船体钢的自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  值较小,远小于高效阳极的自腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  值。

## 2.2 腐蚀仿真计算

根据某船上建局部结构,建立数字模型如图 2 所示。其中圆柱状物体为涂漆处理的钛合金 TA36 材料,其余为涂漆处理的船体钢材料。腐蚀数值仿真模型评估时模型结构及牺牲阳极物理特性的表征方式是通过向相应模型模块单元加载边界条件来实现的,该边界条件即材料的极化曲线数据<sup>[9]</sup>。对于高效阳极取其极化曲线阳极极化区的部分特征点的电位和对应的电流值对材料进行赋值,对于受到保护的钛合金 TA36 和船体钢,取其阴极极化区的部分特征点的电位和对应的电流值对材料进行赋值。具体计算的边界条件见图 1 所示的极化曲线。

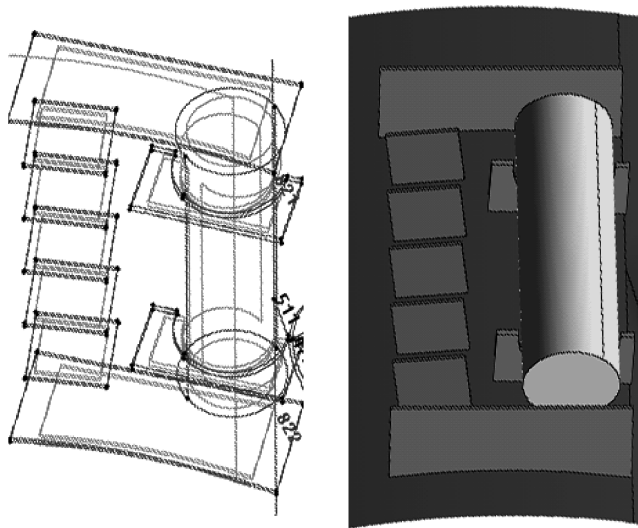


图 2 腐蚀仿真计算模型

Fig. 2 The corrosion simulation calculation model

### 2.2.1 钛合金与船体钢直接接触

根据图 1 的极化曲线结果,涂漆处理的钛合金 TA36 的自腐蚀电位较正,为阴极;涂漆处理的船体钢的自腐蚀电位较负,为阳极。电流从阳极流入阴极。图 3 为腐蚀仿真计算分析所得到的钛合金 TA36 与船体钢直接接触时,钛合金 TA36 及船体钢表面的腐蚀电位分布情况。从图 3 可以看出,钛合金 TA36 表面腐蚀电位范围为  $-583 \sim -579 \text{ mV}$ 。船体钢表面腐蚀电位范围为  $-592 \sim -580 \text{ mV}$ 。

### 2.2.2 钛合金与带牺牲阳极保护的船体钢直接接触

根据 CB/T 3855-2013“海船牺牲阳极阴极保护

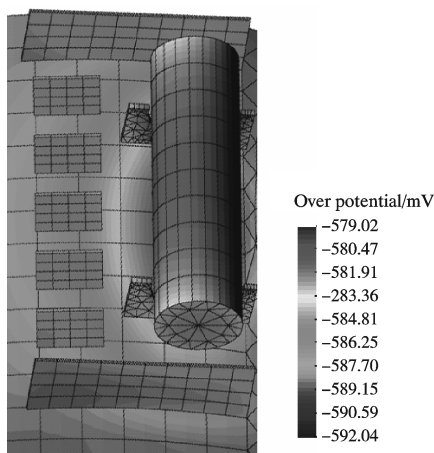


图 3 钛合金 TA36 与船体钢直接接触时腐蚀电位分布

Fig. 3 The potential distribution diagram of simulated sample when titanium alloy connected with hull-structural steel

设计和安装”的相关要求,钢质舰船船体的电位应在  $-0.85 \sim -1.10 \text{ V}$  (vs CSE) 范围内<sup>[11]</sup>,即,  $-0.80 \sim -1.05 \text{ V}$  (vs SCE) 范围内。

图 4 为钛合金 TA36 与带牺牲阳极保护的船体钢直接接触,并通过牺牲阳极布置使船体钢表面电位达到  $-800 \text{ mV}$  以下时,钛合金 TA36 表面腐蚀电位的分布情况。从图 4 可以看出,在牺牲阳极保护作用下,船体钢表面腐蚀电位范围为  $-828 \sim -806 \text{ mV}$ ,符合 CB/T 3855-2013 的要求。钛合金 TA36 表面腐蚀电位范围为  $-820 \sim -806 \text{ mV}$ 。

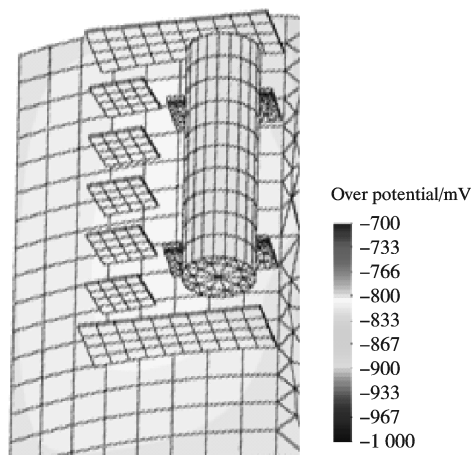


图 4 钛合金 TA36 与带牺牲阳极保护的船体钢直接接触时腐蚀电位分布

Fig. 4 The potential distribution diagram of simulated sample when titanium alloy connected with hull-structural steel protected by sacrificial anodes

若通过调整牺牲阳极布置数量及布置位置,进一步降低船体钢表面腐蚀电位,如图 5 所示。从图 5 可以看出,船体钢表面腐蚀电位范围为  $-865 \sim -844 \text{ mV}$ ,

符合 CB/T 3855-2013 的要求。钛合金 TA36 表面腐蚀电位范围则为  $-859 \sim -845$  mV。

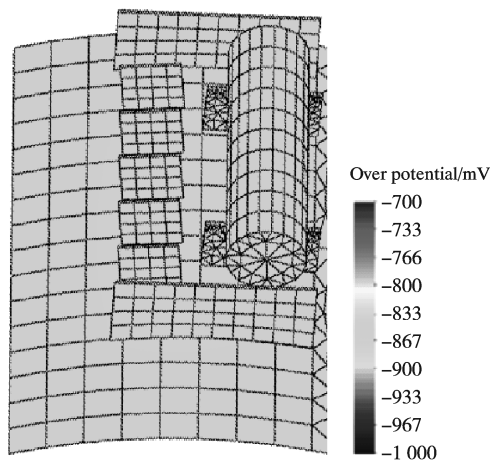


图5 钛合金 TA36 与保护电位更负的船体钢直接接触时腐蚀电位分布

Fig. 5 The potential distribution diagram of simulated sample when titanium alloy connected with hull-structural steel protected by more sacrificial anodes

### 2.3 模型腐蚀试验

通过模型腐蚀试验验证钛合金与采用牺牲阳极保护的船体钢结构在海水介质环境中直接接触时船体结构表面的腐蚀电位分布情况,验证腐蚀仿真计算分析的准确性。根据图 5 仿真计算模型特征,制作实物模型,布置参比电极,具体如图 6 所示。将布置好电极的结构模型投入到装有模拟海水的试验水箱中,并对腐蚀电位进行监测。监测结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,结构模型船体钢表面的腐蚀电位值在浸泡后期基本稳定在  $-862$  mV 左右,在仿真计算结果  $-865 \sim -844$  mV 范围内。可见结构模型试验结果与仿真结果基本一致。

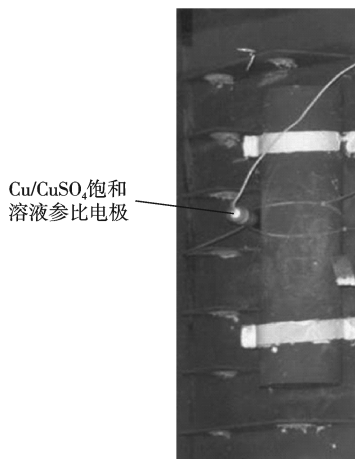


图6 腐蚀试验模型

Fig. 6 The corrosion test model

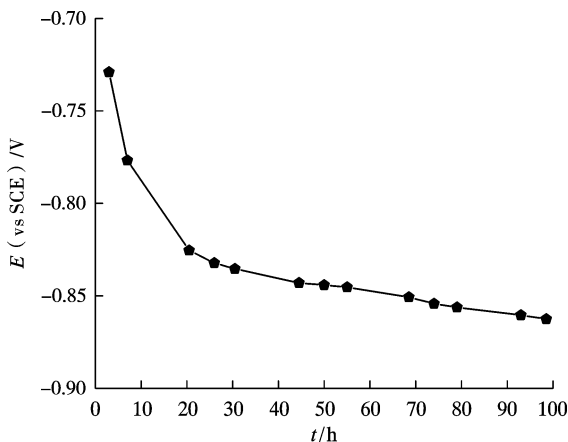


图7 模型腐蚀电位监测结果

Fig. 7 The corrosion potential monitoring results of the test model

### 2.4 钛合金表面电位分析

根据前期项目组对 Ti31、Ti75、Ti80 等 3 种钛合金最负阴极保护电位的研究,Ti31 低强钛合金、Ti75 中强钛合金在深海服役条件下,其最负阴极保护电位均为  $-762$  mV 左右,Ti80 高强钛合金在深海服役条件下,其最负阴极保护电位为  $-722$  mV 左右。在不施加阴极保护的条件下,钛合金 TA36 与船体钢直接接触时,钛合金 TA36 表面腐蚀电位范围为  $-583 \sim -579$  mV,正于另 3 种钛合金的最负阴极保护电位,氢脆风险较小。在施加有效阴极保护的条件下,即船体钢表面腐蚀电位负于  $-800$  mV 时,钛合金 TA36 表面腐蚀电位范围同样负于  $-800$  mV,也即负于另 3 种钛合金的最负阴极保护电位,氢脆腐蚀风险较大<sup>[12]</sup>。

## 3 结 论

钛合金在海水介质环境中与施加有效阴极保护的船体钢直接接触时,钛合金表面氢脆腐蚀风险较大。建议对所有钛合金与船体钢在海水介质环境中接触部位通过非金属隔离、绝缘涂层喷涂等手段做好电绝缘措施,如在金属表面进行表面处理,在异种金属连接部位之间添加绝缘材料等,以隔断电子回路,或将金属接头进行绝缘包覆处理等,以隔离海水介质。

### [ 参 考 文 献 ]

- [ 1 ] 陈 军,王廷询,周 伟,等.国内外船用钛合金及其应用[J].钛工业进展,2015,32(6):8-12.  
CHEN J, WANG T X, ZHOU W, et al. Domestic and foreign marine titanium alloy and its application[J]. Titanium Industry Progress, 2015, 32(6): 8-12.
- [ 2 ] 王 镐,祝建雯,何 瑜,等.钛在舰船领域的应用现状及

- 展望[J].钛工业进展,2003,20(6):42-44.
- WANG G, ZHU J W, HE Y, et al. Status and prospect of titanium in ship applications[J]. Titanium Industry Progress, 2003,20(6):42-44.
- [3] 张晓东,胡裕龙,卜世超,等.船体钢海水腐蚀研究进展[J].装备环境工程,2018,15(6):33-40.
- ZHANG X D, HU Y L, BU S C, et al. Research progress in seawater corrosion of hull structural steel[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018,15(6):33-40.
- [4] 孙建红,郑 炜,王晓鹏,等.水面舰艇船体防腐和阴极保护的优化设计方法[J].中国舰船研究,2007,2(4):60-63.
- SUN J H, ZHENG W, WANG X P, et al. Optimum design of anti-corrosion and cathodic protection for ships[J]. Chinese Journal of Ship Research, 2007,2(4):60-63.
- [5] 王 奎.模拟深海环境钛合金应力腐蚀性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2014.
- WANG K. Simulated deep-sea environment in titanium stress corrosion[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2014.
- [6] 杨兆艳.阴极极化对海水中 907 钢氢脆敏感性影响研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2009.
- YANG Z Y. Studying the effect of cathodic polarization on the susceptibility of 907 steel to hydrogen embrittlement[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009.
- [7] 魏先平.海洋用 Inconel 718 合金性能研究及成分优化[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.
- WEI X P. Study on properties and composition optimization of marine Inconel 718 alloy[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [8] 王廷勇,马兰英,汪相辰,等.某核电站凝汽器在海水中阴极保护参数的研究及应用[J].中国腐蚀与防护学报,2016,36(6):624-630.
- WANG T Y, MA L Y, WANG X C, et al. Investigation of cathodic protection parameters of candidate materials of condenser for a nuclear power station and its application in seawater[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2016,36(6):624-630.
- [9] 张 鹏.滨海电厂凝汽器阴极保护数值仿真研究[D]. 湛江:广东海洋大学,2015.
- ZHANG P. Research on numerical simulation of cathodic protection for coastal power plant condenser[D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2015.
- [10] GB/T 19291-2003,金属和合金的腐蚀 腐蚀试验一般原则[S].
- GB/T 19291-2003, Corrosion of metals and alloys-General principles for corrosion testing[S].
- [11] CB/T 3855-2013,海船牺牲阳极阴极保护设计和安装[S].
- CB/T 3855-2013, Design and installation of sacrificial anode cathodic protection for ships[S].
- [12] 胡茹萌,杜 敏.海水中阴极极化对 X80 钢应力腐蚀及氢脆敏感性的影响[J].装备环境工程,2018,15(3):1-8.
- HU R M, DU M. Effects of cathodic polarization on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of X80 steel in seawater[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018,15(3):1-8.

[ 编校:范宏义 ]

## (上接第 184 页)

- [2] 雷大法.超亲水易清洁涂层在厨电产品上的应用:2019 年中国家用电器技术大会论文集[C].北京:中国家用电器协会,2019:847-851.
- LEI D F. Application of super-hydrophilic clean coating in kitchen electrical products: 2019 China Home Appliance Technology Conference Proceedings[C]. Beijing: China Household Electrical Appliances Association, 2019:847-851.
- [3] 王立莹.易清洁涂层技术在吸油烟机上的应用:2020 年中国家用电器技术大会论文集[C].北京:中国家用电器协会,2020:1 339-1 343.
- WANG L Y. Application of Easy-Clean Coating Technology on Kitchen Ventilator: 2020 China Home Appliance Technology Conference Proceedings[C]. Beijing: China Household Electrical Appliances Association, 2020:1 339-1 343.
- [4] 龚红升,蒋卫中,周智维,等.高耐磨亲水亲油易清洁纳米涂层的制备及性能[J].广东化工,2017,44(14):69-71.
- GONG H S, JIANG W Z, ZHOU Z W, et al. Preparation and Properties of High Wear, Hydrophilic, Lipophilic, Easy to Clean Nano Coating[J]. Guangdong Chemical, 2017, 44(14):69-71.
- [5] 蒋 乐.硅酸锂基有机无机复合涂层的制备与性能研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- JIANG L. Preparation and characterization of lithium silicate base organic-inorganic composite coating[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [6] 夏云鹏,朱承飞,范迪民,等.SUS304,SUS430 不锈钢的高温氧化过程[J].材料保护,2013,46(12):27-29.
- XIA Y P, ZHU C F, FAN D M, et al. SUS304, SUS430 stainless steel high temperature oxidation process[J]. Materials Protection, 2013, 46(12):27-29. [ 编校:范宏义 ]