第62卷 第9期
2026年9月
金属学报
ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.62 No.9
Sep. 2026

螺旋桨铜合金的微观结构定量解析及深海压力下的失效动力学机制

杨慧敏[1] 李瑞雪[1] 周晨曦[1] 马宇轩[1] 赵旭辉[1] 雍兴跃[2] 刘景军[1]

1 北京化工大学 材料科学与工程学院 北京 100029
2 北京化工大学 化学工程学院 北京 100029

摘 要 在深海环境中，特别是在海水压力作用下，微观结构演变及其应力耦合失效是铜合金加速破坏的主要原因。本工作选择舰船螺旋桨常用的锰铝青铜(MAB)材料作为研究对象，采用模拟计算与实验相结合的方法，建立了具有Al原子表面偏析的MAB合金原子结构模型和不同海水压力作用下的应变耦合模型，进一步对不同压力下的失效机制进行了研究，并预测了腐蚀速率。采用分子动力学(MD)方法，研究了深海压力下Cl^-在合金表面的吸附行为及其对腐蚀的影响。结果表明，随着海水压力从0.1 MPa增加至10.0 MPa，MAB合金的位错密度和应变水平不断增大。当压力超过6.0 MPa时，合金位错密度和应变水平显著升高，(111)晶面的位错密度比初始条件下增加了6.08×10^{-3} nm^{-2}，弹性微应变水平增大了0.79%。铜合金失重速率随压力的增加不断增大。腐蚀产物的形貌由麻点状转变为鳞片状。密度泛函理论(DFT)计算结果表明，海水压力对合金结构稳定性具有显著影响，当海水压力大于临界压力(6.0 MPa)时，Cu原子的空位形成能与迁移-溶解活化能垒明显下降，溶解速率显著加快。压力的增加促进了Cl^-的化学吸附，但在10.0 MPa时，饱和吸附的Cl^-对溶解速率影响并不显著。

关键词 螺旋桨铜合金，内应力，深海压力，失效动力学，金属溶解，迁移-溶解能垒
中图分类号 TG178 **文章编号** 0412-1961(2026)09-1591-15

Effect of Seawater Pressures on Microstructure Quantitative Analysis and Failure Dynamics Mechanism of Copper Alloys for Ship Propellers

YANG Huimin[1], LI Ruixue[1], ZHOU Chenxi[1], MA Yuxuan[1], ZHAO Xuhui[1], YONG Xingyue[2], LIU Jingjun[1]

1 School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
2 School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Correspondent: LIU Jingjun, professor, Tel: (010)64441232, E-mail: liujingjun@mail.buct.edu.cn
YONG Xingyue, professor, Tel: (010)64441232, E-mail: yongxy@mail.buct.edu.cn

Manuscript received 2024-08-14, in revised form 2025-10-12

ABSTRACT The microstructure evolution and stress-coupling failure of copper alloys are the primary

收稿日期 2024-08-14 **定稿日期** 2025-10-12
作者简介 杨慧敏，女，1997年生，硕士
通讯作者 刘景军，liujingjun@mail.buct.edu.cn，主要从事金属材料微观结构与性能强化研究
雍兴跃，yongxy@mail.buct.edu.cn，主要从事流动海水腐蚀与防护研究
引用格式 杨慧敏, 李瑞雪, 周晨曦等. 螺旋桨铜合金的微观结构定量解析及深海压力下的失效动力学机制 [J]. 金属学报, 2026, 62: 1591−1605.
Yang H M, Li R X, Zhou C X, et al. Effect of seawater pressures on microstructure quantitative analysis and failure dynamics mechanism of copper alloys for ship propellers [J]. Acta Metall. Sin., 2026, 62: 1591−1605.
DOI: 10.11900/0412.1961.2024.00279

factors contributing to their accelerated degradation in deep-sea environments, particularly under seawater pressure. In this study, high-manganese aluminum bronze (MAB), a material commonly used in ship propellers, is selected as the research subject. The atomic structure model of MAB alloy with aluminum atomic surface segregation and the strain-coupling model under varying seawater pressures are established through a combination of simulation and experimentation. The failure mechanism under different pressures is further examined, and the corrosion rate is predicted. As seawater pressure increases from 0.1 MPa to 10.0 MPa, the alloy's dislocation density and strain level progressively rise. When the pressure exceeds 6.0 MPa, these increases become more pronounced. The dislocation density of the alloy's (111) crystal surface increases by 6.08 × 10^{-3} nm^{-2}, while the elastic micro-strain level rises by 0.79%. Experimental results indicate that the mass loss rate of copper alloys escalates with increasing pressure. Additionally, the morphology of the corrosion products transitions from a spot-like to a lamellar structure. Density functional theory calculations reveal that seawater pressure significantly affects the stability of the alloy structure. When seawater pressure surpasses the critical threshold of 6.0 MPa, the copper vacancy formation energy and migration–dissolution activation barrier decrease substantially, leading to a notable increase in the dissolution rate. The molecular dynamics method is employed to investigate the adsorption behavior of Cl^- on the alloy surface under deep-sea pressure and its influence on corrosion. The results demonstrate that increasing pressure enhances the chemical adsorption of Cl^-. However, at 10.0 MPa, the saturated adsorption of Cl^- on the surface does not significantly affect the dissolution rate.

KEYWORDS copper alloy for ship propeller, internal stress, deep-sea pressure, failure dynamics, metal dissolution, migration–dissolution barrier

大型舰船螺旋桨常用的锰铝青铜(MAB)合金是一种具有一定量Al、Mn、Fe、Ni元素的铜基合金，其力学性能和耐腐蚀性能良好[1~3]。然而，随着海洋资源的广泛开发和利用，深海环境下的腐蚀问题已成为制约海洋工程和装备服役寿命的关键因素。尽管国内外已经针对铜合金的腐蚀问题进行了大量研究，但主要集中在微观腐蚀形貌分析[4~6]、显微组织调控[7~10]、工艺处理[11~13]、电化学腐蚀控制[14]等方面，而基于海水力学因素，特别是深海压力对铜合金微观结构的影响及其腐蚀耦合规律的研究还相对较少。因此，深入研究深海腐蚀环境下，铜合金在深海压力作用下的微观结构演变及其失效动力学机理，对于优化铜合金选材、开发有效的失效防护措施、延长服役寿命具有重要意义。

在深海环境下，螺旋桨铜合金的失效过程较为复杂，受多种因素影响，其中海水静压力、Cl^-对腐蚀行为的影响尤为显著。合金/溶液界面通常会随着静水压力增加而发生变化，这为揭示深海环境中合金的腐蚀机制提供了新见解。研究[15]表明，静水压力会非均匀压缩双电层，从而促进界面发生化学反应，进而加剧合金的局部腐蚀过程。Xiong等[16]研究了Fe/溶液界面上的双电层分布，发现静水压力的增大会提高双电层容量，导致平衡电位附近电流密度的增加。Liu等[17]通过分子动力学(MD)模拟研究了静水压力促进纯Fe在3.5%NaCl (质量分数，下同)溶液中腐蚀的机理，发现静水压力改变了金属/溶液界面处H_2O分子的密度，增强了H_2O分子与金属表面的相互作用，从而导致界面处金属阳离子密度增加，溶解加快。从热力学和动力学的角度分析，静水压力通过提高材料表面、环境中的离子及溶解气体的活度，显著促进了腐蚀反应的动力学过程[18]。此外，Ma等[19]研究了不同静水压力下Cr过渡金属层的溶解行为，发现静水压力促进了Cl^-在其表面的吸附，加速了过渡金属Cr层的溶解。Song和Tegus[20]通过研究Cu-20%Sn铜合金在NaCl溶液中的腐蚀过程，发现腐蚀电流密度随着Cl^-浓度的增加而增加，表明Cl^-浓度的增加促进了铜合金的腐蚀。研究[21]表明，在较高的静水压力下，铜合金的腐蚀电位与零电荷电位间的电位差增加、Cl^-在合金表面的吸附能力增强，导致合金溶解失效过程加快。当静水压力与拉伸应力交互作用时，金属离子在表面的水解过程加快，从而导致表面积累更多的H^+，进一步增加了腐蚀敏感性[22]。铜合金在服役过程中，面对复杂的深海环境和多变的海水应力载荷，铸造和加工过程中残余的应力场与服役环境中的力学作用相耦合，导致合金可能遭受更严重的腐蚀失效问题。因此，亟须研究螺旋桨铜合金在深海环境下的腐蚀机理，建立其微观结构模型，以及分析深海压力对其结构演变和应力耦合失效动力学过程的影响。

本工作以MAB合金为研究对象，采用模拟计算与实验相结合的方法，在合金微观结构和成分偏析表征的基础上，基于密度泛函理论(DFT)，在原子水

平上构建了铜合金微观结构模型,并对其微观结构演变以及海水压力耦合作用下的失效机制进行了定量研究和腐蚀速率预测。通过失重实验研究了海水压力(0.1~10 MPa)对铜合金腐蚀行为的影响;采用MD方法,模拟了不同海水压力下铜合金与3.5%NaCl溶液的界面行为,并探究了压力对腐蚀加速的作用机制。本工作旨在进一步揭示在合金内应力、海水压力、Cl^-浓度等多种关键因素耦合作用下铜合金的失效行为和加速机制,为优化深海环境下螺旋桨防护措施提供理论依据。

1 实验方法

1.1 实验材料

实验所用材料为螺旋桨锰铝青铜合金,其主要化学成分(质量分数,%)为:Mn 0.12,Al 0.08,Ni 0.02,Fe 0.03,Cu余量。该铜合金是一种复杂的多相合金,微观组织由α相、β相和多种形状的金属间化合物κ相组成。其中,α相是具有fcc结构的富Cu固溶相,β相和κ相作为强化相主要以弥散相形式分布于α相中[23~25]。腐蚀初期,β相和κ相在含Cl溶液中易发生脱合金腐蚀;随着腐蚀时间的延长,合金的腐蚀行为倾向于从β相、κ相扩展到α相[26,27]。

1.2 微观结构表征

采用H-9500高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、配备能谱仪(EDS)的EV0MA15扫描电子显微镜(SEM)观察铜合金的形貌和结构。使用2500VB2 X射线粉末衍射仪(XRD,CuK_α)表征合金的晶格畸变程度和内应力,并对其进行Rietveld精修拟合[28],工作电压40 kV,工作电流200 mA,波长(λ)0.15406 nm,步长0.02°,扫描速率6.0°/min;扫描范围10°~90°。合金的晶粒尺寸、位错密度(ρ)及微应变(ε)分别由式(1)~(3)确定[28,29]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta'\cos\theta} \tag{1}$$

$$\rho = \frac{1}{D^2} \tag{2}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta'}{4\tan\theta} \tag{3}$$

式中,D为粒子直径,β'为半峰宽(FWHM),θ为衍射角。

1.3 模型建立及模拟计算

1.3.1 DFT计算　使用Materials Studio软件中的Dmol3模块建立合金的几何构型,采用Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)函数的广义梯度近似(GGA)方法进行优化[30]。利用DFT半核赝势(DSPP)方法引入相对论效应对核电子进行处理。本工作选择双重数值加极化(DNP)基集。进行合金结构优化时,收敛公差和自洽场(SCF)的收敛标准均设置为2.72 × 10^{-3} eV/atom。采用Monkhorst-Pack方法在(2 × 2 × 1) k点网格上对合金表面的Brillouin区进行采样,fcc结构Cu的晶格常数为0.366 nm,与先前DFT计算结果[31,32]一致。为了防止与相邻板的相互作用,建立了一个在z方向上1.5 nm的真空层。顶部的两层原子被完全释放以表示合金的表面,而其他层的原子则被固定以模拟合金的内部结构。将合金的形成能(ΔE_f)定义为合金的形成趋势,采用如下公式计算[33]:

$$\Delta E_f = E_{total} - \Sigma N E_{alloy} \tag{4}$$

式中,E_{total}为合金模型的总能量,E_{alloy}为单个原子完全取代合金结构时的能量,N为模型中某一类型原子的数量。将内聚能(ΔE_c)定义为将结构划分为单个真空原子总能量变化的倒数,采用如下公式计算[33]:

$$\Delta E_c = \Sigma N E_{alloy-v} - E_{total} \tag{5}$$

式中,$E_{alloy\text{-}v}$为真空中的单原子能量。合金的空位能(ΔE_{vac})采用如下公式计算[33]:

$$\Delta E_{vac} = E_{vac} + E_{single} - E_{total} \tag{6}$$

式中,E_{vac}为存在空位模型的能量,E_{single}为单个Cu原子的能量。

通过吸附能、表层与内部之间的结合能表征不同Cl^-浓度对合金腐蚀倾向性的影响,在DMol3模块设置体系的总电荷来实现Cl^-的带电状态[34]。选择DNP基组能够准确地描述Cl^-的电子分布,并通过自洽场(SCF)计算和优化电子密度和原子位置。计算完成后通过Mulliken电荷分析验证Cl^-的电荷状态,确保其接近–1,通过以下公式计算Cl^-在表面的吸附[34]:

$$E_{ad}^{Cl^-} = \frac{E_{total+Cl^-} - \left(E_{total} + E_{Cl^-}\right)}{m} \tag{7}$$

式中,$E_{total+Cl^-}$为Cl^-吸附的合金模型的总能量;E_{Cl^-}为吸附Cl^-的能量;m为吸附的Cl^-数量;$E_{ad}^{Cl^-}$为Cl^-的平均吸附能,表示单个Cl^-从参考状态吸附到表面时体系总能量的变化,$E_{ad}^{Cl^-}$为负值时表示放热过程,正值时表示吸热过程。第一层与剩余层之间的结合能表示Cl^-与表面原子相互作用后对表面的破坏程度,结合能(E_b)定义为[34]:

$$E_b = \frac{E_{total+Cl^-} - \left(E_{slab1} + E_{slab2}\right)}{n} \tag{8}$$

式中,E_{slab1}为吸附Cl^-的第一个层的能量;E_{slab2}为第一层以外其余部分的能量;n为每一层的原子总数,3 × 3超晶胞的n为9。

将功函数(Φ)定义为从任何金属表面去除电子所需的最小功[35]。功函数数值越低意味着对任何给定材料表面上发生的任何过程的反应性更高,腐蚀越容易发生,即功函数是腐蚀行为的敏感参数[36],使

用如下表达式计算：

$$\Phi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{Fermi}} \tag{9}$$

式中，E_{vacuum}为电子在真空中相对于Fermi能级的能量，E_{Fermi}为金属内部的Fermi能级。考虑耐腐蚀性能时，通常认为电化学电位(ψ)与反映电子稳定性的功函数密切相关[37]，它们的关系表示为：

$$\Phi = \psi - \Delta\varphi_{\text{m/s}} \tag{10}$$

式中，$\Delta\varphi_{\text{m/s}}$表示金属与溶液界面的接触电位差，对于同一种合金浸没在同一种溶液中的情况，$\Delta\varphi_{\text{m/s}}$为一个常数[38]。

采用类导体屏蔽模型(COSMO)，将海水静态条件下的介电常数(78.5)用于定义溶剂环境，以模拟溶剂环境的介电响应[39]。采用跃迁法的线性同时转移/二次同时转移(LST/QST)方法用于定位原子迁移-溶解过程中的过渡态并进行优化，LST方法执行最大能量的单次插值，QST方法在约束最小化的情况下寻找最大能量，以将其精确优化到过渡状态[40]。通过Sobereva方法计算了基于过渡态理论的反应速率常数[41]，其热力学等效方程为：

$$k^{\text{TST}}(T) = \sigma \frac{k_{\text{b}}T}{h}\left(\frac{RT}{p^{\theta}}\right)^{\Delta n} \exp\left(\frac{\Delta G^{0,\#}(T)}{k_{\text{b}}T}\right) \tag{11}$$

式中，k^{TST}为反应速率常数，T为反应温度，σ为反应路径的简并度，k_{b}为Boltzmann常数，h为Planck常数，R为气体常数，p^{θ}为标准气压。$\Delta G^{0,\#}(T)$为反应的标准Gibbs自由活化能(单分子反应$\Delta n = 0$，$\frac{RT}{p^{\theta}}$以标准态浓度的倒数为单位)，由跃迁态的DFT计算得到。在计算$\Delta G^{0,\#}(T)$的过程中，将反应坐标自由度对应的虚频从过渡态的振动分配函数中去除，从而从动力学处理中去除。本工作中，$\sigma = 1$，$p^{\theta} = 100$ kPa，$R = 8.314$ J/(mol·K)。

1.3.2 *分子动力学模拟* 采用MD模拟研究了合金与NaCl溶液在不同深海压力(0.1、4.0、6.0、8.0和10.0 MPa)下的界面结构，探讨了不同深海压力下合金表面附近Cu^{2+}和H_2O分子的分布。为简化研究，依据Gibbs-Capman-Stern (GCS)理论模拟界面附近的离子分布[42]。模拟系统由NaCl水溶液组成，在2.66 nm × 3.07 nm × 5.31 nm的正交盒中，包含一个6 × 12的具有Al原子表面偏析的MAB (MAB-Al_{scg})超晶胞。在固相中，4层不带电的原子排列在盒子的底部；在溶液相中，537个H_2O分子和6个NaCl分子组成3.5%NaCl溶液，28个Cu^{2+}代表溶解的第一层Cu原子，另有一定量的Cl^-和OH^-代表阴极反应产物，保持溶液处于电中性。这些离子都是自由弛豫的，并随机地放置在电解质区域中[43,44]。第二代分子势能原子模拟力场(COMPASSII)用于描述分子与原子之间的相互作用，其可靠性和准确性已在先前的研究[45,46]中得到证明。为了将计算成本降至最低，使用0.95 nm的截止值。所有模拟都以至少500 ps的间隔进行，以确保系统有足够的时间达到平衡。

1.4 腐蚀失重实验

在自制的模拟实验装置上进行不同海水压力条件下的失重实验。装置由深海高压釜装置、气体增压系统、循环控温系统、仪表电器控制台组成。实验介质为按照GB/T 10834—2008标准中的人造海水配方配制的人工海水，pH值为8.2~8.4，实验周期为10 h。腐蚀失重实验采用50 mm × 25 mm × 5 mm片状试样，试样表面用SiC耐水砂纸逐级打磨，然后用去离子水、无水乙醇清洗吹干待用。实验结束后，根据GB/T 16545—2015标准，对合金试样进行3 min超声处理，然后进行酸洗(HCl与H_2O的体积比为1∶1)以去除表面腐蚀产物。样本清洁、干燥、称重后，根据JB/T 7901—1999标准计算腐蚀速率：

$$R' = \frac{KW}{St\rho'} \tag{12}$$

式中，R'为腐蚀速率，mm/a；K为常数($K = 8.76 \times 10^7$)；W为质量损失，g；S为样品的表面面积，m^2；t为腐蚀时间，h；ρ'为合金密度，kg/mm^3。本工作所使用的人工海水(1000 L)组成为：NaCl 24530 g，$MgCl_2$ 5200 g，Na_2SO_4 4090 g，KCl 695 g，$NaHCO_3$ 201 g，KBr 101 g，$CaCl_2$ 1160 g。

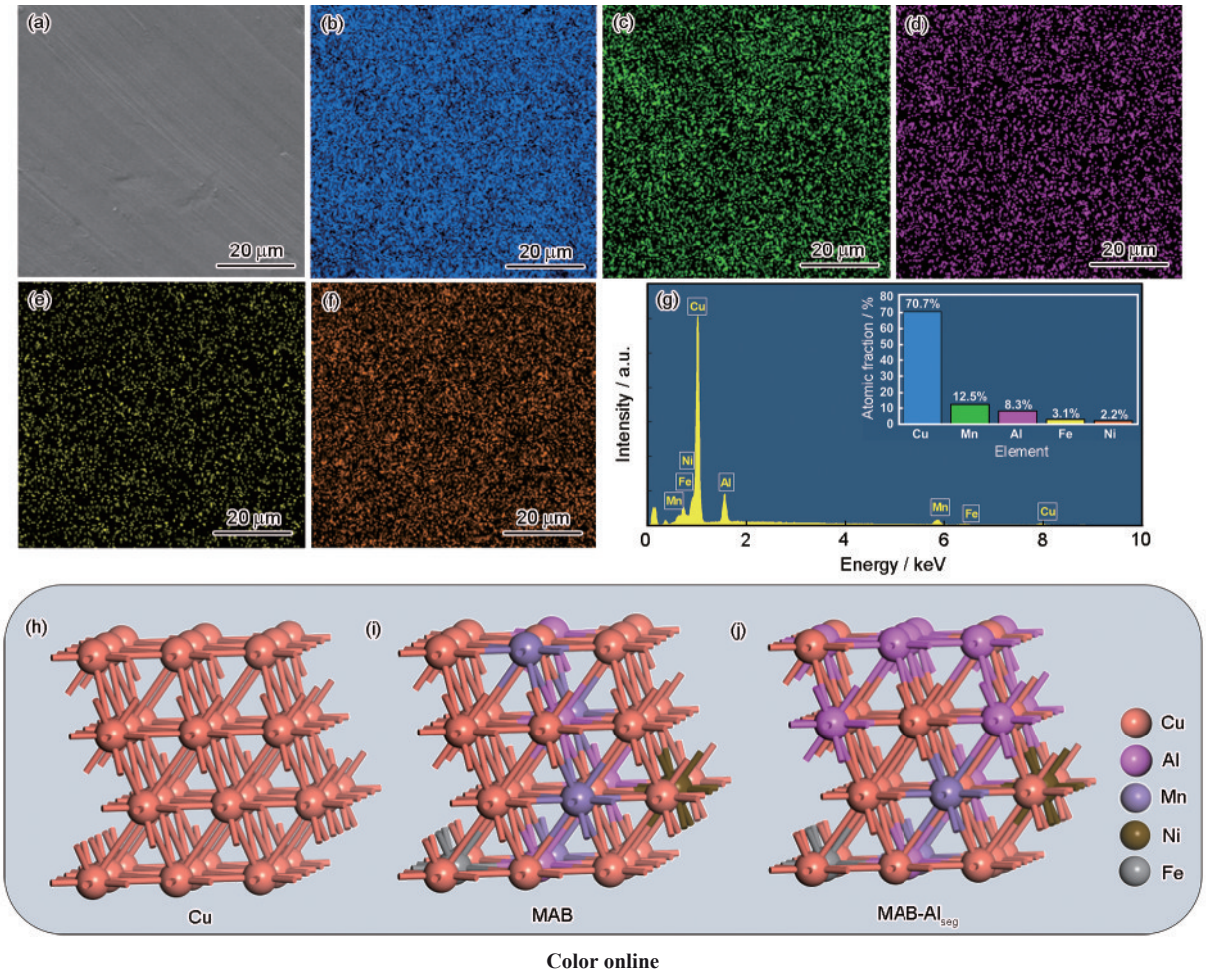
2 结果与讨论

2.1 铜合金原子级微观结构的构建及其内应力作用下的溶解行为

图1a~f为合金形貌的SEM像及元素EDS面分布图。可以看出，合金中的主要元素为Cu、Mn、Al以及少量的Fe、Ni，元素呈均匀分布状态。如图1g所示，合金中各种元素相对含量(质量分数，%)为：Cu 70.7，Mn 12.5，Al 8.3，Fe 3.1，Ni 2.2。根据上述合金的成分比例，采用DFT构建了铜合金的原子级微观结构模型。首先建立了具有fcc结构的纯Cu晶体模型，如图1h所示。随机选取上述晶格位点并用Mn、Al、Fe和Ni原子替代部分Cu原子，使合金元素尽量均匀分布。通过几何优化和能量迭代，使体系总能量收敛，直至体系自由能最小，最终形成了MAB合金模型，如图1i所示。在此基础上，考虑到Al原子在铜合金表面的偏析现象[47]，采用随机占位法，将合金表面的Cu替换为Al原子，并逐步增加合金表面的Al原子数量，计算不同Al原子数量的体系

的自由能。结果表明,当表面Al原子占比达29.7%时,体系总能量最低。因此,建立了MAB-Al_{seg}合金模型,如图1j所示。由内聚能的计算结果(表1)可知,两种合金模型的内聚能均接近纯Cu的内聚能(3.35 eV/atom),这表明合金结构模型是能够稳定存在的。此外,基于合金的置换机制,形成能可用于证明合金结构的形成趋势[48]。在合金形成能的计算中,MAB-Al_{seg}合金的形成能(–3.63 eV)比MAB合金更负,因此MAB-Al_{seg}合金结构具有更高的热力学稳定性,其表面易于形成部分Al原子富集的偏析结构。

图2a为MAB合金的Rietveld精修拟合XRD谱。可以看出,在43.31°、50.45°、74.13°和89.94°处出现了4个明显的衍射峰,与具有fcc结构的金属Cu (PDF#98-000-0172)的(111)、(200)、(220)、(311)晶面位置基本一致,说明合金具有典型的fcc结构[49]。此外,可根据合金4个XRD峰的位置、宽度等参数来研究不同晶面的微应变水平和位错密度变化情况。如图2b和c所示,MAB合金(111)和(200)晶面



Color online

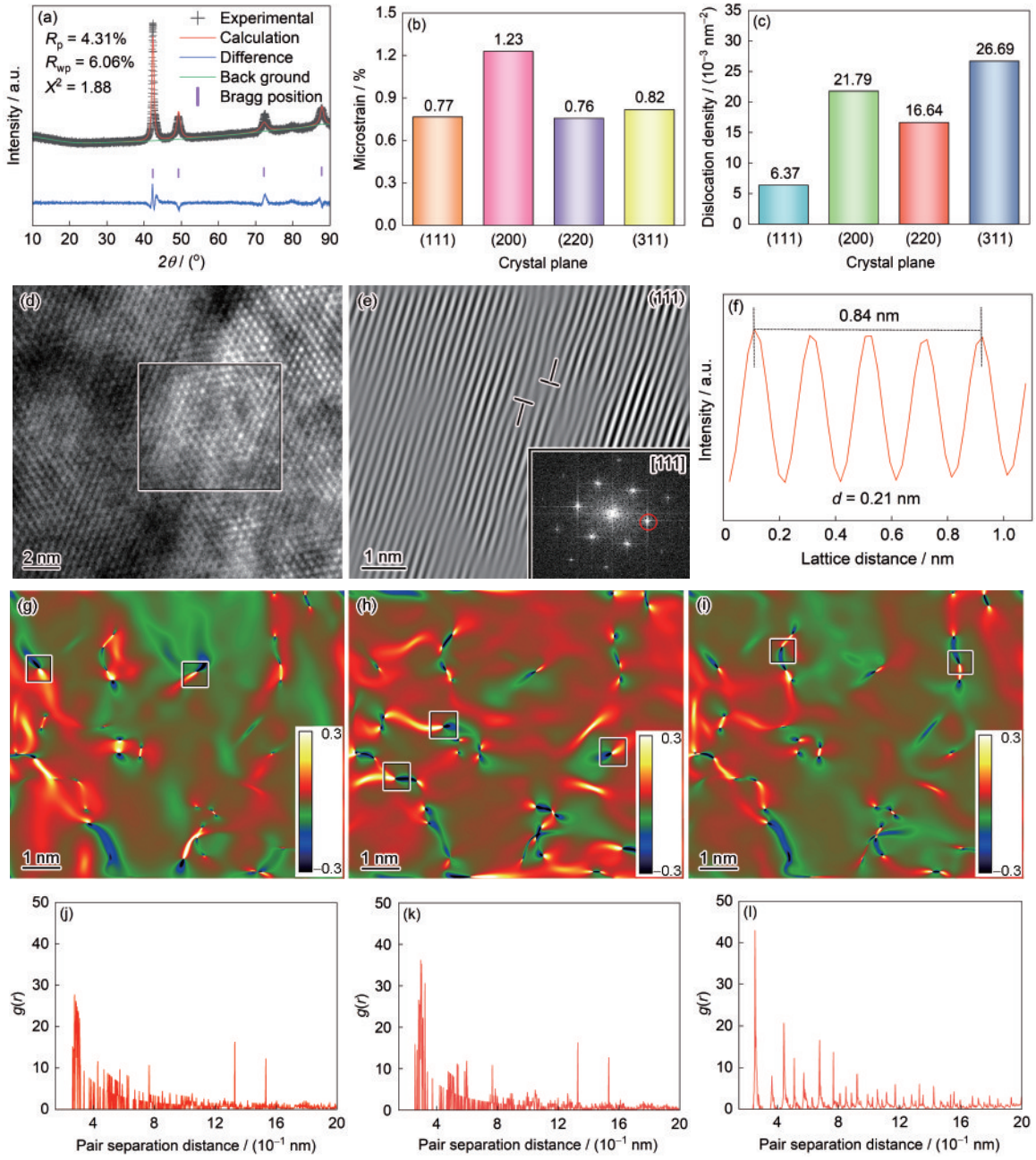
图1 锰铝青铜(MAB)合金的微观形貌、EDS分析及纯Cu、MAB合金和MAB-Al_{seg}合金结构模型(MAB-Al_{seg}合金为部分表面Cu原子被Al原子替代的MAB合金)

Fig.1 SEM image (a); EDS mappings of Cu (b), Al (c), Mn (d), Fe (e), and Ni (f); EDS spectrum (g) of manganese aluminum bronze (MAB) alloy; and schematics of atomic structure models of pure Cu (h), MAB alloy (i), and MAB-Al_{seg} alloy (j) (Inset in Fig.1g is EDS point result of MAB alloy elements. MAB-Al_{seg} alloy is an MAB alloy with partial substitution of surface Cu atoms by Al atoms)

表1 纯Cu、MAB合金和MAB-Al_{seg}合金模型的总能量、键能、形成能及内聚能

Table 1 Total energy, binding energy, formation energy, and cohesive energy of pure Cu, MAB alloy, and MAB-Al_{seg} alloy models

Structure	Total energy eV	Binding energy eV	Formation energy eV	Cohesive energy eV·atom^{-1}
Pure Cu	–218001.33	–115.09	–	3.35
MAB	–220162.94	–117.87	–1.14	3.42
MAB-Al_{seg}	–224480.77	–122.97	–3.63	3.53



Color online

图2 MAB合金和MAB-Al_{seg}合金的晶格结构和内应力分析

Fig.2 Analyses of lattice structures and internal stresses of MAB (a–i) and MAB-Al_{seg} (j–l) alloys

(a) refined XRD pattern (R_p—profile *R*-factor, R_{wp}—weighted profile *R*-factor, X^2—Chi-squared)

(b, c) microstrains (b) and dislocation densities (c) of different crystal planes

(d, e) HRTEM image (d) and the corresponding inverse fast Fouries transform (IFFT) image (e) (Inset in Fig. 2e is corresponding fast Fouries transform (FFT) patterns, red circle repre-sents [111] crystal orientation)

(f) statistical diagram of (111) lattice space (*d*)

(g–i) strain/stress field maps in the *x* direction (g), *y* direction (h), and *xy* direction (i) (Rectangle areas refer to dipoles)

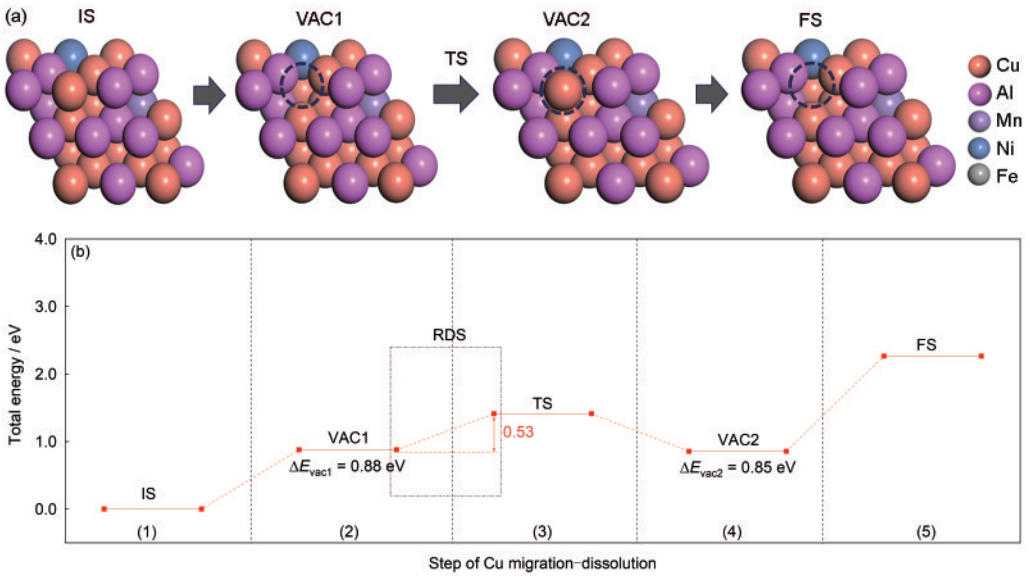
(j–l) radial distribution functions of surface (j), subsurface (k), and matrix (l) regions (*g*(*r*) is the relative density of atoms or molecules)

的弹性微应力-应变水平分别为0.77%和1.23%，(220)和(311)晶面的微应变分别为0.76%和0.82%，可见(111)、(220)和(311)晶面的应变水平相对较小。值得注意的是，在标定晶面中，(111)晶面的位错密度最小，为6.37×10^{-3} nm^{-2} (图2c)。结合微应变水平和位错密度的分析可知，(111)晶面具有较高的稳定性。此外，采用HRTEM对合金结构进行了深入表征，结果如图2d所示。可以观察到清晰的原子级晶格条纹。然后，对HRTEM像中方框区域内进行逆快速Fourier变换(IFFT)，结果如图2e所示。合金晶

面存在刃型位错和晶格扭曲现象，由该晶面测得的晶格间距为0.21 nm (图2f)，该晶面的晶格间距与纯Cu (111)晶面相近，与XRD结果(图2a)一致。为了进一步探索原子水平上的微观应力场分布，对选定的合金区域进行了几何相位分析(GPA)，拟合得到的弹性应力-应变场如图2g~i所示，图中颜色变化表示应变/应力的变化情况，其中绿色到深蓝色代表压缩应变，而红色到亮黄色代表拉伸应变。由图2g~i可以观察到合金受到的拉压耦合应力的影响。应力具有一定的矢量特性，x、y、xy方向上的拉应力均大于压应力，且y方向上最为显著。此外，合金中还存在一定的压缩-拉伸位错偶极子(图2g~i中方框所示区域)，这些偶极子通常归因于刃型位错的存在，而晶格中的位错倾向于产生压缩-拉伸相互作用型应力集中[50]。径向分布函数(RDF)方法通常用于描述合金系统中原子或分子在空间上的分布规律，有助于从原子水平深入了解合金整体的微观结构和晶格畸变[51]。为了进一步分析应变在合金空间的分布情况，采用RDF进行表征。针对MAB-Al_{seg}合金的表层、亚表层及基体，分别绘制了相应的径向分布密度图(图2j~l)。与亚表层和基体相比，MAB-Al_{seg}合金表层结构具有最低的径向分布密度，表明合金表面处的晶格畸变最严重。这主要是由于Al原子在表面偏析导致Cu晶格的对称性发生改变，从而形成显著的表面应力集中区。

由于铜合金的微应力/应变与其溶解失效密切相关，应力集中区域易成为Cu原子的溶解敏感点。研究[52]表明，合金表面金属原子的空位形成能可以定量描述金属原子从表面溶解逸出的情况，是评估合金耐腐蚀性能的一种有效方法。基于此，在MAB-Al_{seg}合金稳定结构模型(图1j)的基础上，进行了合金中Cu原子的迁移-溶解路径设计和能垒的分析。图3a为合金中Cu原子在迁移-溶解过程中的动力学状态。具体状态如下：(1) MAB-Al_{seg}合金初始状态(IS)；(2) 表层存在一个Cu原子空位(VAC1)；(3) 过渡状态(TS)，亚表层Cu原子迁移到表层空位；(4) 亚表层Cu原子自发迁移至表面空位处，形成亚表层空位(VAC2)；(5) 最终状态(FS)，Cu原子进一步溶解，形成双空位结构。在Cu原子的迁移过程中，即使沿着最小能量迁移路径，也会出现一个能量最高的一阶鞍点，即过渡态[53]。因此，VAC1结构中，亚表层Cu原子在迁移过程中需克服活化能垒形成TS，随后自发迁移形成VAC2结构。本工作通过LST/QST的搜索方法找到了过渡态，并采用微动弹性带(NEB)方法确认了TS[54]。由于该步骤中的迁移活化能垒是决定Cu原子迁移-溶解动力学过程的关键，因此该步骤被视为速控步(RDS)[55]。

为了深入解析内应力对MAB-Al_{seg}合金中Cu原子迁移-溶解行为的影响，基于图3a所示的Cu原子迁移-溶解路径，绘制了该动态过程各阶段的能量



Color online

图3 MAB-Al_{seg}合金表层Cu原子迁移-溶解的动力学过程示意图及各阶段Cu原子溶解的能量图

Fig.3 Processes of surface Cu atom migration-dissolution of MAB-Al_{seg} alloy (Black dotted circles represent Cu atomic vacancies. IS—initial state, VAC1—surface vacancy, TS—transition state, VAC2—subsurface vacancy, FS—final state (two-vacancy structure)) (a) and energy diagram of each step in the dynamic process of Cu atom migration-dissolution (b) in the MAB-Al_{seg} alloy (RDS—rate determining step, ΔE_{vac1}—vacancy formation energy of the surface Cu atom, ΔE_{vac2}—vacancy formation energy of the subsurface Cu atom)

图，结果如图3b所示。由图可知，VAC1的空位形成能为0.88 eV；VAC2的空位形成能为0.85 eV，而在VAC1结构中，亚表层Cu原子在迁移过程中需克服的活化能垒为0.53 eV。为了进一步预测MAB-Al_{seg}合金中Cu原子的溶解速率，基于配分函数的过渡态理论(TST)，排除了振动分配函数中与反应坐标自由度相对应的虚频，从而将反应的动力学特征等效为活化能垒形式，进而建立了活化能垒与反应速率常数之间的关系[41]，如式(11)所示。最终，计算得到在此内应力条件下，MAB-Al_{seg}合金中Cu原子迁移-溶解过程的反应速率常数为$5.8 \times 10^3\ s^{-1}$。这种方法有助于理解和预测溶解速率的变化。

2.2 海水压力对铜合金腐蚀行为及动力学过程的影响

图4a为不同海水静压力下MAB合金腐蚀10 h前后的宏观腐蚀形貌。腐蚀前，铜合金表面具有金属光泽。微观形貌(图4b)显示，表面仅存在均匀的打磨痕迹。腐蚀后，随着海水压力的增加，合金表面由局部腐蚀逐步发展为均匀腐蚀。为了进一步探究不同海水压力下螺旋桨铜合金的腐蚀行为特征，对在海水中腐蚀10 h后的微观形貌进行SEM表征，结果如图4c~g所示。在0.1 MPa下，合金表面局部位置被麻点状的腐蚀产物覆盖(图4c)；随着海水压力升高至4.0 MPa，合金表面的腐蚀产物开始出现鳞片状(图4d)；当海水压力为6.0 MPa时，大部分合金表面被鳞片状腐蚀产物覆盖(图4e)；当海水压力为8.0 MPa时，合金表面的腐蚀产物形貌不变，但腐蚀区域进一步扩大(图4f)；当海水压力达到10.0 MPa时，合金表面由鳞片状的腐蚀产物逐渐堆积，形成了大块颗粒状的腐蚀产物，并且出现了裂纹(图4g)。腐蚀产物形貌的演变规律表明，海水压力显著加速了腐蚀过程。

此外，在不同海水压力下，铜合金腐蚀10 h后的质量损失和腐蚀速率如图5a~c所示。随着海水压力增大，质量损失和腐蚀速率不断升高，特别是压力

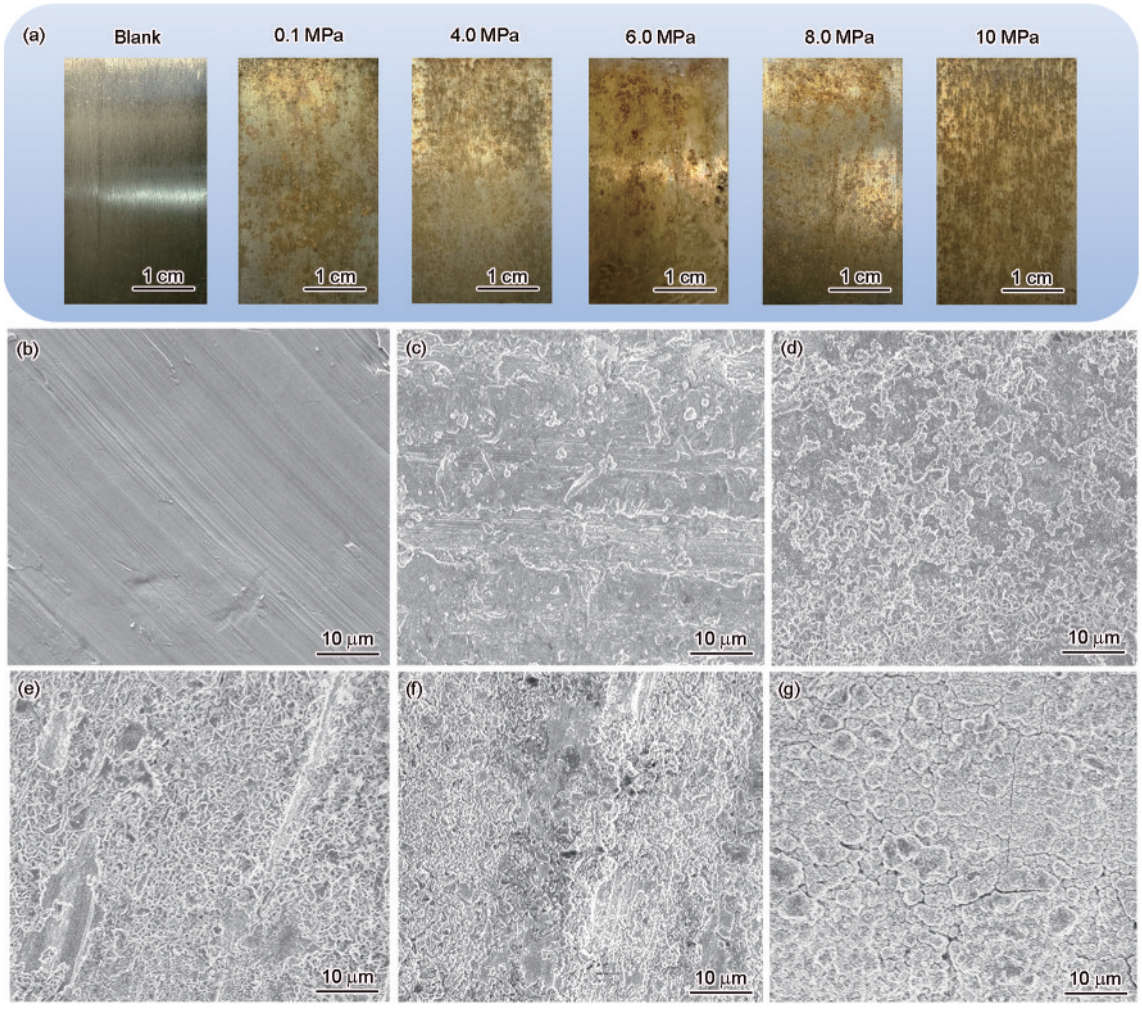


图4 不同海水压力下MAB合金腐蚀10 h前后的宏观形貌及SEM像

Fig.4 Macroscopic corrosion morphologies of MAB alloy before and after corrosion for 10 h under different seawater pressures (a); SEM images of MAB alloys before corrosion (b) and after corrosion for 10 h under 0.1 MPa (c), 4.0 MPa (d), 6.0 MPa (e), 8.0 MPa (f), and 10.0 MPa (g) seawater pressures

为 6.0 MPa 时，合金的质量损失和腐蚀速率均显著上升，存在一个使腐蚀速率加速上升的临界压力值(约为 6.0 MPa)，与腐蚀形貌的观察结果基本一致。由此可见，海水压力的增大显著降低了铜合金在海水中的耐腐蚀性能。为了进一步定量评估不同压力下铜合金的微观结构演变和微应变水平，对腐蚀 10 h 后合金进行 XRD 分析，结果如图 5d 所示。图 5e 和 f 分别为由图 5d 解析得到的合金微应变和位错密度变化图。由图可见，随着深海压力的增加，合金(111)晶面的微应变和位错密度逐渐增大，在 6.0 MPa 的海水压力下，合金(111)晶面的微应变水平和位错密度分别达到 1.56% 和 12.45 × 10^{-3} nm^{-2}。此时，微应变比未腐蚀样品增大了 0.79%，位错密度增加了 6.08 × 10^{-3} nm^{-2}，而当海水压力超过 6.0 MPa 时，微应变和位错密度增加幅度显著增大(图 2b 和 c)。这表明铜合金表现出更高的结构缺陷和应力状态，意味着合金晶体结构受到更强的变形应力，增加了其腐蚀敏感性。同时，铜合金基体的衍射峰强度减弱(图 5d)，与文献[27]结果一致，表明在高海水压力下，微观缺陷的积累是驱动合金基体相腐蚀失效的重要因素。

为了深入探究不同海水压力下，铜合金微观结构的演变和腐蚀动力学过程，采用 MD 方法模拟海水静压力对合金微观结构的作用，建立了 MAB-Al_{seg} 合金/海水界面溶剂化模型(图 6a)。在不同海水压力下，H_2O 分子与合金表面的压缩距离及其在合金表面密度分布定量表示了海水静压力作用的大小。如图 6b 所示，当海水压力为 0.1、4.0、6.0、8.0、10.0 MPa 时，H_2O 分子到合金表面的距离依次为 0.28、0.24、0.22、0.20、0.16 nm。可见，随着海水压力的增加，距离合金表面最近的 H_2O 分子与合金表面的距离从 0.28 nm 减小到 0.16 nm。MAB-Al_{seg} 合金表面上 Cu^{2+} 的密度分布情况如图 6c 所示。距离合金表面最近的 Cu^{2+} 的位置在 0.1 nm 左右。随着海水压力从 0.1 MPa 增加到 10.0 MPa，该位置的 Cu^{2+} 密度增加，峰值密度分别为 0.16、0.20、0.25、0.28 和 0.59 g/cm^3。上述结果表明，海水压力使得 H_2O 分子更接近合金表面，金属原子与 H_2O 分子的相互作用增强，海水压力加速了合金 Cu 原子的溶解过程[56]。在此基础上，为了进一步定量研究海水压力对合金表面 Cu 原子溶解动力学过程的影响，利用不同海水压力下 H_2O 分子与合金表面之间距离的定量关系，建立了海水溶剂化模型及在不同海水压力作用下 Cu 原子迁移-溶解动力学模型(图 6d)，计算结果如图 6e 所示。随着海水压力的增加，表层 Cu 原子的空位形成能和迁移-溶解活化能垒逐渐下降，特别是在 6.0 MPa 下，下降趋势明显。RDS 的活化能垒随着海水压力的增加由 0.51 eV 下降到 0.37 eV，与无海水压力(0.53 eV)相比显著下降。这进一步表明，海水压力促进了合金溶解失效动力学过程，当海水压力大于临界值(6.0 MPa)时，腐蚀动力学显著加快，这与上述实验结果基本一致。此外，由不同海水压力下铜合金的溶解速率预测结果(图 6f)可知，随着压力增加，溶解速率常数增大。当海水压力大于 6.0 MPa 时，溶解速率常数明显增大。该结果与上述实验失重规律基本一致，这说明该溶解速率常数能够准确表征深海中铜合金的腐蚀倾向性。

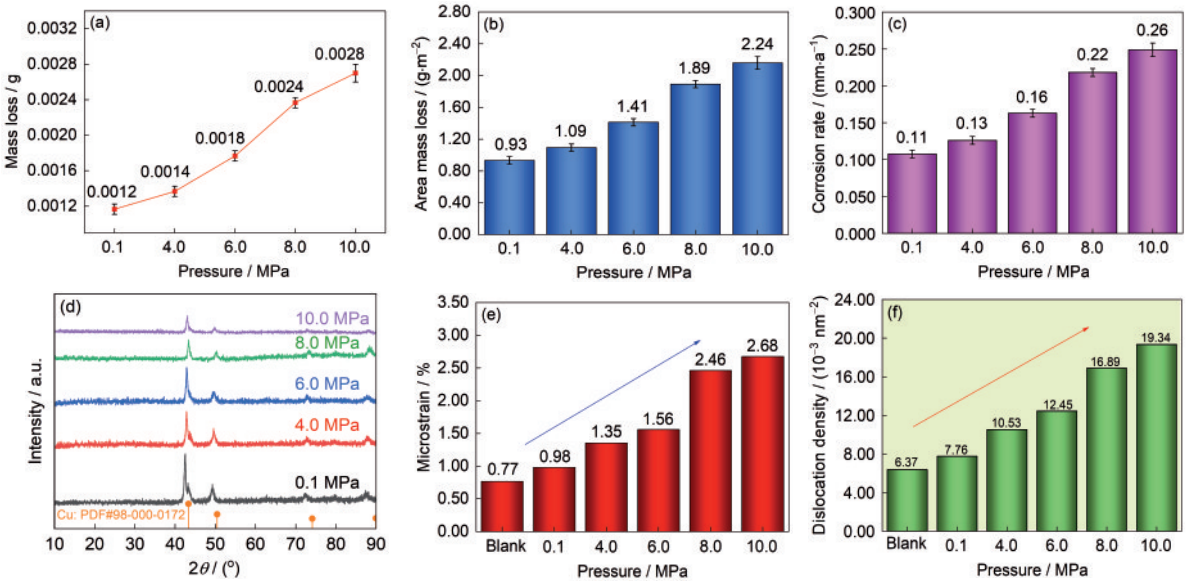
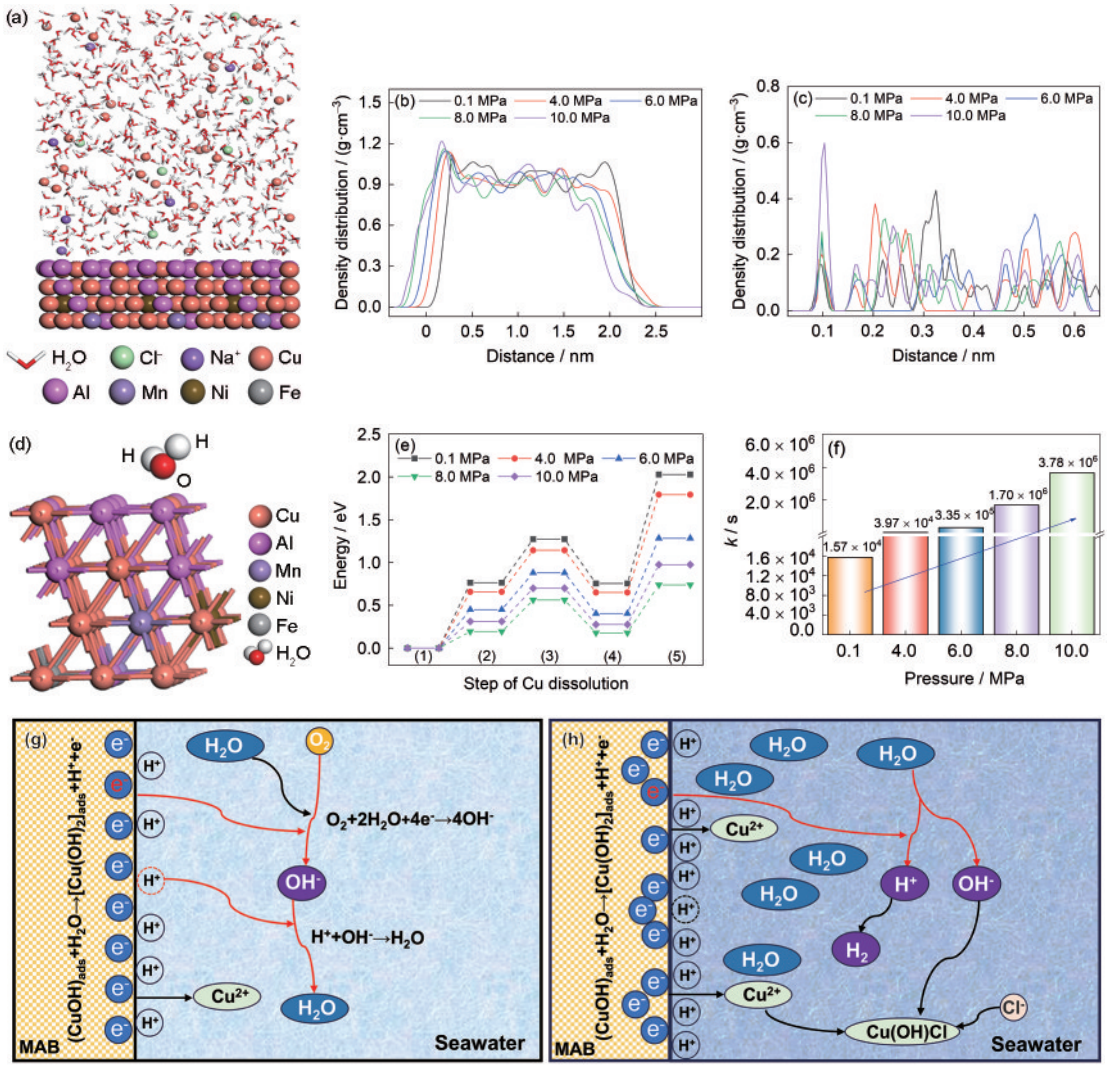


图 5 不同海水压力下 MAB 合金的质量损失、腐蚀速率、XRD 谱、(111)晶面微应变水平及位错密度

Fig.5 Mass loss (a), area mass loss (b), corrosion rate (c), XRD pattern (d), microstrain level of (111) crystal plane (e), and dislocation density of (111) crystal plane (f) of MAB alloy after 10 h corrosion under different seawater pressures



Color online

图6 海水压力下MAB-Al_{seg}合金/海水界面的分子动力学模拟、MAB-Al_{seg}合金表面H_2O和Cu^{2+}密度分布、压力作用下MAB-Al_{seg}合金表面Cu原子迁移-溶解的预测模型、Cu原子迁移-溶解过程的能量、金属溶解速率常数预测及腐蚀机制示意图

Fig.6 Molecular dynamics simulation snapshot of the MAB-Al_{seg} alloy/seawater interface under seawater pressure (a); density distributions of H_2O molecules (b) and Cu^{2+} (c) on the MAB-Al_{seg} alloy surface under different seawater pressures; predictive model of Cu atom migration–dissolution on the surface of MAB-Al_{seg} alloy under seawater pressure (d); energy diagram of Cu atom migration–dissolution (e); dissolution rate constant (k) of Cu atoms (f); and schematics of the alloy surface dissolution process of hyperoxic zone (g) and hypoxic zone (h) (ads—intermediate corrosion products formed by adsorption of H_2O or OH^-)

为了进一步解释在深海乏氧环境下铜合金的腐蚀加速机制，绘制了深海环境下铜合金腐蚀机制示意图(图6g和h)。由MD结果(图6b和c)可知，深海压力作用下铜合金表面的H_2O分子密度增加，Cu原子与水的相互作用增强，Cu原子通过物理吸附吸附了更多的H_2O分子：

$$Cu + H_2O \rightarrow Cu\cdot H_2O_{ads} \quad (13)$$

然后，$Cu\cdot H_2O_{ads}$连续发生多重电离：

$$Cu\cdot H_2O_{ads} \rightarrow (CuOH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (14)$$

$$(CuOH)_{ads} + H_2O \rightarrow \left[Cu(OH)_2\right]_{ads} + H^+ + e^- \quad (15)$$

$$\left[Cu(OH)_2\right]_{ads} \rightarrow Cu_2O + H_2O \quad (16)$$

电子积聚在合金表面，H^+由于静电力作用被吸引到合金与溶液之间的界面。溶解氧捕获从钝化膜传递的电子，发生如下反应：

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^- \quad (17)$$

$$O_2^- + H_2O + e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \quad (18)$$

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^- \quad (19)$$

由反应(17)~(19)组合的反应如下：

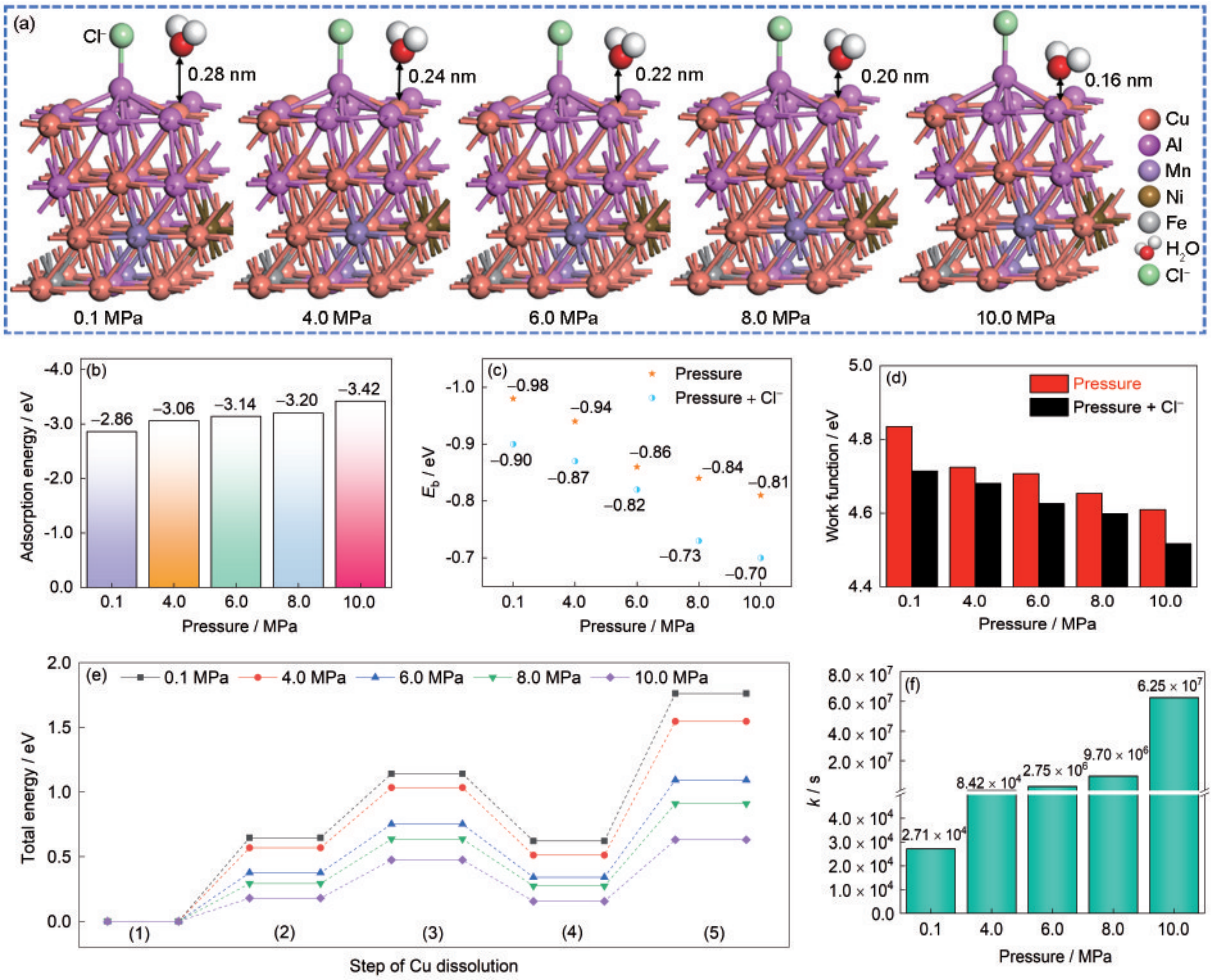
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (20)$$

在浅海区，由于O_2的溶解度较高，与O_2反应产

生的OH^-被传递到金属与钝化膜界面并与H^+发生反应，最终产生H_2O。在深海工况下，随着海水深度的增加，海水中的O_2浓度不断下降，当O_2浓度较低时，反应(20)会受到抑制，这导致两个后果：首先，反应(14)和(15)过程中产生的电子不能被消耗而积累在合金表面；其次，反应(18)和(19)中产生的OH^-减少，反应(14)和(15)中产生的H^+不能被中和。因此，H^+浓度的增加反过来又抑制反应(14)和(15)的进行，导致更少的Cu_2O在合金表面生成，从而导致合金耐腐蚀性能降低。此外，随着H^+浓度的增加，在铜合金表面形成H^+富集区，在高酸的氧化环境下，H^+获得金属氧化产生的电子，形成H_2。此时，铜合金的腐蚀主要按照反应(14)和(15)进行，腐蚀反应的去极化剂为H_2O。析氢反应产生的OH^-与Cu^{2+}、Cl^-等结合生成Cu(OH)Cl等，因此导致合金在深海乏氧环境下发生严重腐蚀。

2.3 海水压力与Cl^-耦合作用对铜合金腐蚀规律的影响

在海水环境中，Cl^-具有半径小、吸附能力强的特点，易于吸附在合金表面，从而加速腐蚀，尤其在深海高压环境下[21,57]。因此，研究海水压力与Cl^-耦合作用对MAB-Al_{seg}合金腐蚀动力学过程的影响，对于深入理解铜合金的腐蚀失效机制具有重要意义。图7a为不同海水压力下Cl^-吸附的MAB-Al_{seg}合金模型。可见，Cl^-在MAB-Al_{seg}合金表面最稳定的吸附位点在Al原子的顶部，其吸附能随着海水压力的增加而增大(见图7b)，表明海水压力促进了Cl^-的吸附。在相同压力条件下，与无Cl^-的情况相比，深海环境稳定的Cl^-吸附层使表层与合金基体的结合能显著正移(图7c)，这表明Cl^-降低了铜合金结构的稳



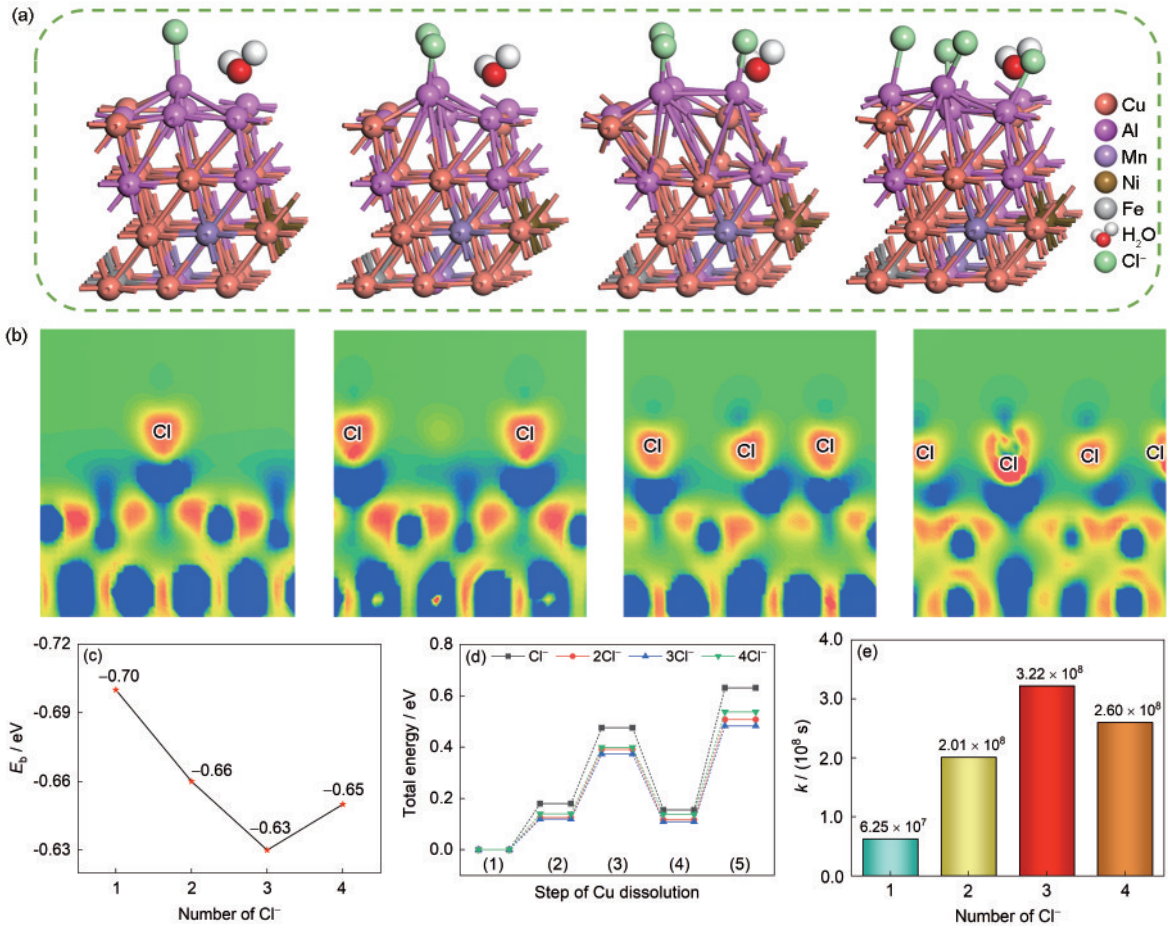
Color online

图7 基于不同海水压力下H_2O分子与合金表面距离变化建立的Cl^-吸附的MAB-Al_{seg}合金模型及溶解过程腐蚀动力学参数分析

Fig.7 Schematic of MAB-Al_{seg} alloy model with by Cl^- adsorption (a), adsorption energy at stable adsorption site (top of Al atom) on the surface of MAB-Al_{seg} alloy (b), binding energy (E_b) between Cl^- adsorption layer and matrix (c), work function of MAB-Al_{seg} alloy after Cl^- adsorption (d), energy diagram of Cu atom migration–dissolution processes of MAB-Al_{seg} alloy after Cl^- adsorption (e), and k of Cu atoms (f) at different seawater pressures

定性。此外，如图7d所示，在深海压力下，随着海水压力的增加，MAB-Al_{seg}合金的功函数从4.84 eV降低到4.61 eV；而在深海压力与Cl^-的耦合作用下，功函数从4.71 eV降低到4.52 eV，表明海水压力与Cl^-耦合作用增强了MAB-Al_{seg}合金表面原子的电子活跃程度，提高了合金表面与腐蚀介质的反应倾向，使腐蚀更易发生。图7e为耦合作用下MAB-Al_{seg}合金模型表层Cu原子迁移-溶解各阶段的能量图。图7e直观地显示了海水压力与Cl^-耦合对MAB-Al_{seg}合金腐蚀动力学的影响。耦合作用显著降低了合金表层Cu原子在溶解过程中的空位形成能和迁移能垒，且在6.0 MPa压力下影响最显著。进一步预测了耦合作用下Cu原子的溶解速率常数，结果如图7f所示。耦合作用对MAB-Al_{seg}合金溶解速率的影响比深海压力的影响高出1~2个数量级，说明深海环境中高压与Cl^-耦合作用显著降低了合金的稳定性，导致铜合金腐蚀速率加快。

为了进一步探究高深海压力下Cl^-浓度对铜合金腐蚀倾向的影响规律，建立了10.0 MPa下不同浓度Cl^-吸附的合金模型(图8a)。图8b为电荷密度分布图，图中蓝色部分表示得到电子，红色部分表示失去电子。可见，Cl^-吸附后，表面电子结构发生显著变化。Cl^-在MAB-Al_{seg}合金表面的稳定吸附导致表面电子增加。通过Mulliken电荷分析发现，当Cl^-与邻近Cu/Al原子相互作用时，Al原子从Cl^-中获得约0.4|e|的电荷。随着Cl^-吸附浓度的增大，电子转移量逐渐增多(图8b)。图8c显示了合金表层与基体之间的结合能变化规律。随着Cl^-吸附数量达到饱和，表面吸附层与基体之间的键合作用减弱。这可能归因于表面多个Cl^-之间的相互排斥作用逐渐增大，从而导致其对合金的破坏作用降低[34,58]。这一规律在Cu原子迁移溶解能量图中表现得尤为明显。随着Cl^-浓度的增加，表层Cu原子的空位形成能和迁移活化能垒均下降，当Cl^-浓度达到饱和时，Cu原子溶解阻力增加(图8d)。图8e为10.0 MPa压力下，不同浓度Cl^-吸附后Cu原子的溶解速率常数的预测结果。由



Color online

图8 10.0 MPa海水压力下不同浓度Cl^-在MAB-Al_{seg}合金表面吸附的模型、电荷密度分布图及腐蚀动力学参数预测

Fig.8 Adsorption model of different concentrations of Cl^- on the surface of MAB-Al_{seg} alloy (a), charge density distribution plots at different Cl^- concentration (b), binding energy between Cl^- adsorption layer and matrix (c), energy diagram of Cu atom migration–dissolution steps (d), and k of Cu atoms (e) at 10.0 MPa seawater pressure

于受到Cl^-浓度的影响,溶解速率常数呈现先增大后减小的趋势,进一步说明当MAB-Al_{seg}合金表面Cl^-浓度达到饱和时,Cu原子的迁移-溶解动力学过程受到抑制。此外,综合考虑海水压力、Cl^-浓度及耦合作用对溶解速率的影响可知,耦合作用明显加快了铜合金失效动力学过程;但当合金表层Cl^-浓度饱和时,溶解速率会略有下降。

3 结论

(1) 在海水中螺旋桨铜合金表面形成了部分Al原子富集的偏析结构。由于Al原子在合金表面出现偏析,表层结构相对于亚表层和合金内部具有明显的晶格畸变,导致应力集中。合金中的应力场受到拉压耦合应力的影响,其中合金(111)晶面的微应变水平为0.77%,位错密度为6.37×10^{-3} nm^{-2}。MAB-Al_{seg}合金在内应力的促进下表层Cu原子的溶解动力学过程加快。

(2) 当深海压力达到临界值(6.0 MPa)后,腐蚀速率显著增加。腐蚀产物形貌由麻点状向鳞片状转变,并在10.0 MPa下形成大量腐蚀产物。铜合金(111)晶面的微应变和位错密度显著上升,进一步证实海水压力作用下腐蚀后的(111)晶面具有更高的应力。溶解速率常数预测表明,在海水压力从4.0 MPa增加至8.0 MPa的过程中,每增加2.0 MPa,溶解速率加快约一个数量级。

(3) 在深海压力与Cl^-耦合作用下,压力能够促进Cl^-的化学吸附,引起Cu原子溶解-迁移的加剧。但在较高的Cl^-浓度条件下,饱和吸附的Cl^-会导致Cu原子的迁移-溶解能垒升高,从而抑制铜合金的失效动力学过程。

参 考 文 献

[1] Cobo I, Biezma-Moraleda M V, Linhardt P. Corrosion evaluation of welded nickel aluminum bronze and manganese aluminum bronze in synthetic sea water [J]. Mater. Corros., 2022, 73: 1788

[2] Linhardt P, Strobl S, Böhm J, et al. Heat treatment effect on the microstructure and the corrosion resistance of manganese–aluminum bronzes [J]. Prakt. Metallogr., 2021, 58: 72

[3] Ocejo I C, Moraleda M V B, Linhardt P. Corrosion behavior of heat-treated nickel–aluminum bronze and manganese–aluminum bronze in natural waters [J]. Metals, 2022, 12: 380

[4] Feng X W, Zheng Z B, Feng B, et al. Microstructure and corrosion properties of nickel aluminum bronze (NAB) [J]. Corros. Prot., 2022, 43(10): 84
(冯晓伟, 郑志斌, 冯 波等. 镍铝青铜(NAB)的微观组织及腐蚀性能 [J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(10): 84)

[5] Zhang C D, Liu B, Shi Z Y, et al. Research progress in corrosion behavior of nickel aluminum bronze alloys in seawater [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2022, 42: 25
(张赫栋, 刘 斌, 石泽耀等. 镍铝青铜合金海水腐蚀行为研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42: 25)

[6] Sun F L, Li X G, Lu L, et al. Corrosion behavior of copper alloys in deep ocean environment of south China sea [J]. Acta Metall. Sin., 2013, 49: 1211
(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: 1211)

[7] Song Q N, Li H L, Zhang H N, et al. Correlation between microstructure and corrosion and cavitation erosion behaviors of nickel aluminum bronze [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2022, 32: 2948

[8] Yi X N. Study on the relationship between microstructure and corrosion behavior of typical marine copper alloys [D]. Shenyang: University of Science and Technology of China, 2022
(衣雪宁. 典型船用铜合金微观组织与腐蚀行为关系研究 [D]. 沈阳: 中国科学技术大学, 2022)

[9] Tan Y X, Xie H F, Feng X, et al. Effect of Al / Ni ratio on the microstructure and properties of nickel–aluminum bronze alloys [J]. Materials, 2024, 17: 1330

[10] Chen K X, Li Z H, Wang Z D, et al. Morphological evolution of Fe-rich precipitates in a Cu–2.0Fe alloy during isothermal treatment [J]. Acta Metall. Sin., 2023, 59: 1665
(陈凯旋, 李宗烜, 王自东等. Cu-2.0Fe合金等温处理过程中富Fe析出相的形态演变 [J]. 金属学报, 2023, 59: 1665)

[11] Liu M Z, Zhou L L, Zuo P C, et al. Preparation and corrosion behavior of additive manufactured nickel–aluminum bronze alloys [J]. Copper Eng., 2024, (1): 54
(刘明泽, 周礼龙, 左鹏程等. 增材制造镍铝青铜合金的制备与腐蚀行为研究进展 [J]. 铜业工程, 2024, (1): 54)

[12] Liu Y X, Zhu W W, Qi S G. Study on welding and heat treatment technology of nickel–aluminium bronze C63000 [J]. Power Stn. Aux. Equip., 2023, 44(1): 15
(刘玉祥, 朱伟伟, 齐淑改. 镍铝青铜C63000材料的焊接及热处理工艺研究 [J]. 电站辅机, 2023, 44(1): 15)

[13] Zong L. Effect of hot treatment on microstructure and corrosion resistance of NAB alloy [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2023
(宗 林. 热处理对镍铝青铜合金组织和耐蚀性的影响研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2023)

[14] Tong Y, Song Q N, Li H L, et al. A comparative assessment on cavitation erosion behavior of typical copper alloys used for ship propeller [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2021, 41: 639
(佟 瑶, 宋亓宁, 李慧琳等. 三种典型船舶螺旋桨用铜合金的空蚀行为对比研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41: 639)

[15] Wu S X, Gao Z M, Jia H, et al. Effect of hydrostatic pressure on the anodic dissolution process of X80 steel [J]. J. Mater. Res. Technol., 2024, 30: 4786

[16] Xiong X L, Ban X J, Yan Y, et al. Hydrostatic pressure effect on double layer capacity of iron [J]. J. Electroanal. Chem., 2020, 871: 114306

[17] Liu R, Cui Y, Liu L, et al. Study on the mechanism of hydrostatic pressure promoting electrochemical corrosion of pure iron in 3.5%

NaCl solution [J]. Acta Mater., 2021, 203: 116467

[18] Ma R Y, Zhao L, Wang C G, et al. Influence of hydrostatic pressure on the thermodynamics and kinetics of metal corrosion [J]. Acta Metall. Sin., 2019, 55: 281
(马荣耀, 赵 林, 王长罡等. 静水压力对金属腐蚀热力学及动力学的影响 [J]. 金属学报, 2019, 55: 281)

[19] Ma H Y, Liu R, Cui Y, et al. The effect law of different hydrostatic pressures on the failure of multilayer Cr/GLC coatings in 3.5 wt% NaCl solution [J]. Corros. Sci., 2023, 217: 111120

[20] Song Z Q, Tegus O. The corrosion properties of bronze alloys in NaCl solutions [J]. Materials, 2023, 16: 5144

[21] Hu S B, Liu L, Cui Y, et al. Influence of hydrostatic pressure on the corrosion behavior of 90/10 copper–nickel alloy tube under alternating dry and wet condition [J]. Corros. Sci., 2019, 146: 202

[22] Song Y S, Liu R, Cui Y, et al. Stress corrosion behavior of Ni–Cr–Mo–V steel in 3.5%NaCl solution under the interaction of hydrostatic pressure and tensile stress [J]. Acta Metall. Sin., 2025, 61: 309
(宋昱杉, 刘 叡, 崔 宇等. 静水压力和拉伸应力交互作用下Ni-Cr-Mo-V钢在3.5%NaCl溶液中的应力腐蚀行为 [J]. 金属学报, 2025, 61: 309)

[23] Hájek J, Kříž A, Chocholaty O, et al. Effect of heat treatment on microstructural changes in aluminium bronze [J]. Arch. Metall. Mater., 2016, 61: 925

[24] Ding Y, Zhao R, Qin Z B, et al. Evolution of the corrosion product film on nickel–aluminum bronze and its corrosion behavior in 3.5 wt% NaCl solution [J]. Materials, 2019, 12: 209

[25] Punburi P, Tareelap N, Srisukhumbowornchai N, et al. De-alloying corrosion in the heat-affected zone in Mn–Al bronze weld [J]. Mater. Chem. Phys., 2018, 212: 471

[26] Song Q N, Wang Y, Jin Z T, et al. Comparison of the corrosion and cavitation erosion behaviors of the cast and surface-modified manganese–aluminum bronzes in sodium chloride solution [J]. J. Mater. Res. Technol., 2024, 30: 4310

[27] Yi X N, Ma A L, Zheng Y G, et al. Elucidating different selective corrosion behavior of two typical marine aluminum bronze alloys from the perspective of constituent phases [J]. Corros. Sci., 2024, 235: 112167

[28] Zak A K, Majid W H A, Abrishami M E, et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods [J]. Solid State Sci., 2011, 13: 251

[29] Aigbodion V S, Ozor P O, Eke M N, et al. Explicit microstructure, corrosion, and stress analysis of value-added Al–3.7%Cu–1.4%Mg/1.5% rice husk ash nanoparticles for pump impeller application [J]. Chem. Data Collect., 2021, 33: 100675

[30] Delley B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. J. Chem. Phys., 1990, 92: 508

[31] Saavedra-Torres M, Escobar C A, Ocayo F, et al. 1, 2, 3-Benzotriazole derivatives adsorption on Cu(111) surface: A DFT study [J]. Chem. Phys. Lett., 2017, 689: 128

[32] Straumanis M E, Yu L S. Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu–In α phase [J]. Acta Cryst., 1969, 25A: 676

[33] Chen Z M, Jin C, Ji X Y, et al. Atomistic understanding of Pt-based medium entropy alloys for oxygen reduction electrocatalysis based on first principles [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2023, 48: 160

[34] Liu M, Jin Y, Zhang C H, et al. Density-functional theory investigation of Al pitting corrosion in electrolyte containing chloride ions [J]. Appl. Surf. Sci., 2015, 357: 2028

[35] Wang H B, Hao Y L, Chen S H, et al. DFT study of imidazoles adsorption on the grain boundary of Cu (100) surface [J]. Corros. Sci., 2018, 137: 33

[36] Luo H, Dong C F, Xiao K, et al. Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 258: 631

[37] Mosleh-Shirazi S, Hua G M, Akhlaghi F, et al. Interfacial valence electron localization and the corrosion resistance of Al–SiC nanocomposite [J]. Sci. Rep., 2015, 5: 18154

[38] Li Q Y, Lu H, Cui J, et al. Understanding the low corrosion potential and high corrosion resistance of nano-zinc electrodeposit based on electron work function and interfacial potential difference [J]. RSC Adv., 2016, 6: 97606

[39] Delley B. The conductor-like screening model for polymers and surfaces [J]. Mol. Simul., 2006, 32: 117

[40] Halgren T A, Lipscomb W N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states [J]. Chem. Phys. Lett., 1977, 49: 225

[41] Canneaux S, Bohr F, Henon E. KiSThelP: A program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results [J]. J. Comput. Chem., 2014, 35: 82

[42] Lebègue E. Allen J. Bard, Larry. R. Faulkner, Henry S. White: Electrochemical methods: Fundamentals and applications [J]. Transit. Met. Chem., 2023, 48: 433

[43] Magnussen O M, Groß A. Toward an atomic-scale understanding of electrochemical interface structure and dynamics [J]. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141: 4777

[44] Spohr E. Molecular dynamics simulations of water and ion dynamics in the electrochemical double layer [J]. Solid State Ionics, 2002, 150: 1

[45] Feng L J, Yang H Y, Wang F H. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated $Ca(OH)_2$ solution [J]. Electrochim. Acta, 2011, 58: 427

[46] Kornherr A, Nauer G E, Sokol A A, et al. Adsorption of organosilanes at a Zn-terminated ZnO (0001) surface: Molecular dynamics study [J]. Langmuir, 2006, 22: 8036

[47] Byrne C, Brady A, Walsh L, et al. Chemical and electrical characterisation of the segregation of Al from a CuAl alloy (90% : 10% wt) with thermal anneal [J]. Thin Solid Films, 2016, 599: 59

[48] Dai Y, Ou L H, Liang W, et al. Efficient and superiorly durable Pt-lean electrocatalysts of Pt–W alloys for the oxygen reduction reaction [J]. J. Phys. Chem., 2011, 115C: 2162

[49] Yin X H, Li Y K, Zhou R F, et al. Microstructure and properties of QAl10-4-4 alloy fabricated by rheological squeeze casting [J]. J. Mater. Res., 2023, 38: 2453

[50] Deng J, Wang C, Guan G Z, et al. The deformations of carbon nanotubes under cutting [J]. ACS Nano, 2017, 11: 8464

[51] Bryzgalov V, Kistanov A A, Khafizova E, et al. Experimental study of corrosion rate supplied with an *ab-initio* elucidation of corrosion mechanism of biodegradable implants based on Ag-doped Zn alloys [J]. Appl. Surf. Sci., 2024, 652: 159300

[52] Ma H, Chen X Q, Li R H, et al. First-principles modeling of anisotropic anodic dissolution of metals and alloys in corrosive environments [J]. Acta Mater., 2017, 130: 137

[53] Fischer S, Karplus M. Conjugate peak refinement: An algorithm for finding reaction paths and accurate transition states in systems with many degrees of freedom [J]. Chem. Phys. Lett., 1992, 194: 252

[54] Sun M, Nelson A E, Adjaye J. *Ab initio* DFT study of hydrogen dissociation on MoS_2, NiMoS, and CoMoS: Mechanism, kinetics, and vibrational frequencies [J]. J. Catal., 2005, 233: 411

[55] Li R X, Zhou C X, Yang H M, et al. Microstructural evolution and dynamic failure mechanism of B10 Cu−Ni alloy under multiple stress coupling in flowing seawater [J]. Acta Metall. Sin., 2026, 62: 1273
(李瑞雪, 周晨曦, 杨慧敏等. 流动海水中多重应力耦合作用下B10 Cu-Ni合金的微观结构演变与动态失效机制 [J]. 金属学报, 2026, 62: 1273)

[56] Lück J, Latz A. Modeling of the electrochemical double layer and its impact on intercalation reactions [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018, 20: 27804

[57] Xu K, Wang B J, Sun J. Research progress on the influence of anions in typical corrosive media on corrosion behavior of magnesium alloys [J]. Mater. Prot., 2022, 55(12): 166
(许 凯, 王保杰, 孙 杰. 典型腐蚀介质中阴离子对镁合金腐蚀行为影响的研究进展 [J]. 材料保护, 2022, 55(12): 166)

[58] Zhang C H, Liu M, Jin Y, et al. The corrosive influence of chloride ions preference adsorption on α-Al_2O_3 (0 0 0 1) surface [J]. Appl. Surf. Sci., 2015, 347: 386

(责任编辑:梁 烨)