DOI: 10.3969/j.issn.1000-6826.2026.04.0861

当钛钢复合板潜入深海：静水压力如何改变它的腐蚀性能

When Titanium-steel Clad Plates Submerge into the Deep Sea: How Hydrostatic Pressure Alters Their Corrosion Performance

供稿|左蒋思之[1,2]，王志炜[1]，蒋旭洲[1,2]，俞宏英[1,2]，孙冬柏[1,2] / ZUO Jiangsizhi[1,2], WANG Zhiwei[1], JIANG Xuzhou[1,2], YU Hongying[1,2], SUN Dongbai[1,2]

内容导读

钛钢复合板结合了钛的强耐腐蚀性和钢的高强度、低成本优势，是深海油气平台、潜水器壳体等重大装备的理想材料。然而，现有研究大多集中在浅海常温常压环境，对于深海高压（静水压力）如何影响其腐蚀行为，尚缺乏系统认识。本研究利用深海高静水压模拟装置，再现了 500~3000 m 水深对应的压力环境（5~30 MPa），对钛钢复合板进行了原位电化学测试，揭示了静水压力如何干扰钛覆层表面钝化膜的“溶解–修复”动态平衡。结果发现：10 MPa（约 1000 m 水深）是一个关键阈值——低于此压力，钝化膜保持完整；超过此压力，膜的溶解速度超过修复速度，腐蚀风险急剧上升。有趣的是，反映腐蚀倾向的热力学参数（如开路电位）在 10 MPa 后反而有所回升，而反映实际腐蚀速率的动力学参数（如腐蚀电流）却持续增大，甚至升高了近 200 倍。这一看似矛盾的现象，恰恰由钝化膜溶解与修复的耦合机制完美解释。本研究为钛钢复合板在深海环境下的寿命预测和安全应用提供了关键理论依据。

我国深海油气资源开发与深海装备建设正加速推进，极端深海环境下的材料腐蚀损伤问题，已成为制约海洋工程装备长期安全服役的核心技术瓶颈之一[1]。钛钢复合板作为典型的异种金属复合结构材料，通过冶金结合实现钛覆层与钢基层的性能互补，既保留了钛材优异的耐海水腐蚀能力，又兼具钢材的高强度与低成本优势，是深海输油管道、深潜器耐压壳体等核心构件的理想选材，其市场需求持续增长，产业前景广阔[2]。

现有关于钛钢复合板性能优化与腐蚀行为的研究，主要围绕电偶腐蚀、界面腐蚀演化及均匀腐蚀 3 个方面展开。对于钛覆层破损引发的电偶腐蚀，已有研究证实钛层局部缺陷会形成“大阴极–小阳极”的腐蚀加速效应[3]；相关研究进一步揭示了钛钢复合板的界面腐蚀演化规律，证实界面区域的腐蚀速率显著高于远界面区域[4]；对于钛钢复合板均匀腐蚀的研

作者单位：1. 南方海洋科学与工程广东省实验室（珠海），广东　珠海　519082；2. 中山大学材料科学与工程学院，广东　广州　510006

究，通过调控界面微观组织，细化钛层晶粒并诱导晶面择优取向，成功制备出更致密、均匀的富TiO_2钝化膜，使钛钢复合板的表面腐蚀电流密度降低48.2%，大幅提升了其在常温常压海洋环境中的耐蚀性能[5]。需要特别指出的是，上述所有研究均局限于常温常压的浅海环境，未将深海高静水压力纳入研究范畴。对于处于完好状态的钛钢复合板在静水压力下的腐蚀行为，目前仍未见系统性的研究成果。

深海环境中存在数10 MPa量级的高静水压力。单一金属钛的深海腐蚀研究表明，静水压力可通过提高氯离子活性、加速其向钝化膜内部渗透、压缩钝化膜体积并降低其致密性等多种途径，显著改变腐蚀动力学过程[6−8]。然而，静水压力对钛钢复合板表面钝化膜稳定性的影响机制尚未厘清，直接限制了钛钢复合板在深海环境下的寿命评估与安全应用。针对这一研究空白，本研究采用自主研发的深海高静水压模拟装置，模拟500~3000 m水深对应的静水压力条件，对钛钢复合板进行了系统的原位腐蚀电化学测试。通过分析开路电位（OCP）、电化学阻抗谱（EIS）与极化曲线的演化特征，阐明了静水压力对钛钢复合板腐蚀行为的影响机制，可为其在深海极端环境下的工程应用提供必要的理论依据与实验数据支撑。

材料与方法

实验材料与试样制备

实验所用钛钢复合板由热轧工艺制备，钛覆层为工业纯钛TA1，厚度为1 mm，钢基层为Q235低碳钢，厚度为3 mm。实验前，将试样切割为10 mm×10 mm的方块，依次使用400#、600#、800#、1000#、1500#、2000#碳化硅砂纸逐级打磨，随后用无水乙醇超声清洗10 min去除表面油污，最后用去离子水冲洗后冷风吹干，置于干燥器中备用。

深海模拟实验装置

实验采用深海高静水压模拟装置，该装置可实现最高100 MPa的压力控制（精度为±0.1 MPa），同时配备原位电化学测试接口，可在高压条件下开展三电极体系的电化学测试。实验所用腐蚀介质为质量分数为3.5%的NaCl溶液，实验温度控制为25 ℃，介质溶解氧浓度稳定为3.8 mg/L，分别模拟500 m（5 MPa）、1000 m（10 MPa）、2000 m（20 MPa）、3000 m（30 MPa）4个典型深海静水压力梯度。

电化学测试方法

电化学测试采用标准三电极体系，工作电极为钛钢复合板的钛覆层表面（暴露面积为1 cm^2），辅助电极为铂片，参比电极为固态银/氯化银电极（电极电位0.224 V）。所有测试均在静水压力和开路电位（OCP）稳定后进行。首先测试开路电位随时间的演化，测试时间为1800 s；随后进行电化学阻抗谱（EIS）测试，测试频率范围为10^5~10^{-2} Hz，交流激励信号幅值为10 mV；最后测试动电位极化曲线，扫描速率为0.5 mV/s，扫描范围为相对于开路电位−0.3~1 V。所有测试均重复3次以保证数据的可靠性。

结果与讨论

不同静水压力下的开路电位变化

图1展示了不同静水压力下钛钢复合板开路电位随时间的演化曲线，纵坐标为相对于固态银/氯化银参比电极的电位。在所有压力条件下，开路电位在测试周期内均逐渐趋于稳定，表明试样表面在不同压力环境下均逐渐达到了稳定状态。

对比不同静水压力下的开路电位演化可以发现，静水压力对开路电位的影响表现出明显的非线性特征。当静水压力为5 MPa时，开路电位初始值约为−246.47 mV，随着时间的延长呈现出缓慢的负移趋势，最终稳定在约−267.36 mV，该开路电位是所有静水压力下最正的，可以认为在该静水压力下钛覆层表面仍能保持钝化膜的完整性，材料的腐蚀倾向较低。当静水压力达到10 MPa时，开路电位初始值直接降至约−493.50 mV，较5 MPa条件下负移超过240 mV，随着时间的延长，电位呈现出轻微的正移趋势，最终稳定在约−479.50 mV。静水压力增大使得开路电位显著负移表明，当静水压力升高至10 MPa时，钛覆层表面的钝化膜可能发生了显著变化，导致材料的腐蚀倾向急剧增大。而当静水压力进一步升高至20和30 MPa时，稳定开路电位分别约为−449.36和−453.43 mV，较10 MPa条件下略有

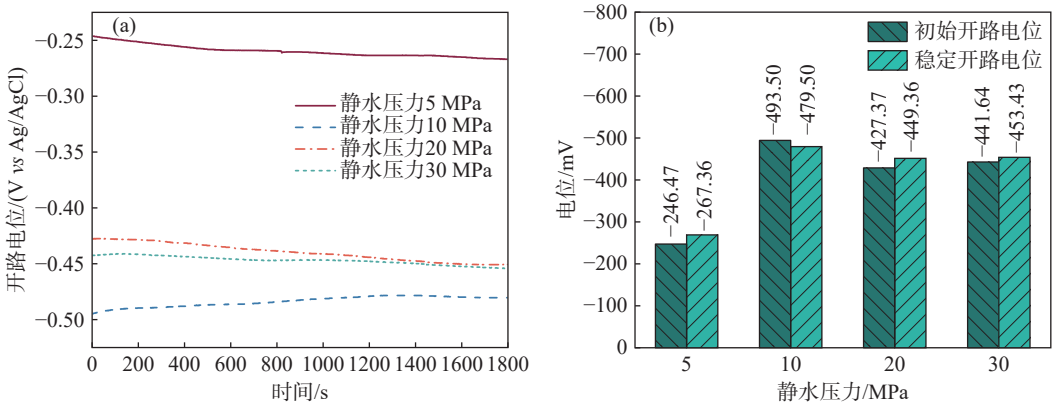


图 1　不同静水压力下钛钢复合板的: (a) 时间−电位曲线; (b) 初始开路电位及稳定开路电位

回升，但仍较 5 MPa 条件下负移了接近 180 mV。这说明静水压力超过 10 MPa 临界值后，钝化膜的转变过程已基本完成，开路电位不再随压力升高持续负移，而是维持在相对稳定的区间。这一演化特征进一步印证，10 MPa 可能为钛钢复合板钛覆层钝化膜的临界转变压力。

电化学阻抗谱特征与固液界面行为分析

为了进一步揭示静水压力对钛钢复合板表面腐蚀过程的影响，对不同静水压力下的电化学阻抗谱进行了系统试验与分析，通过阻抗谱的演化规律，解析了不同静水压力下固液界面反应的动力学特征，测试结果如图 2 所示。其中，图 2(a) 为 Nyquist

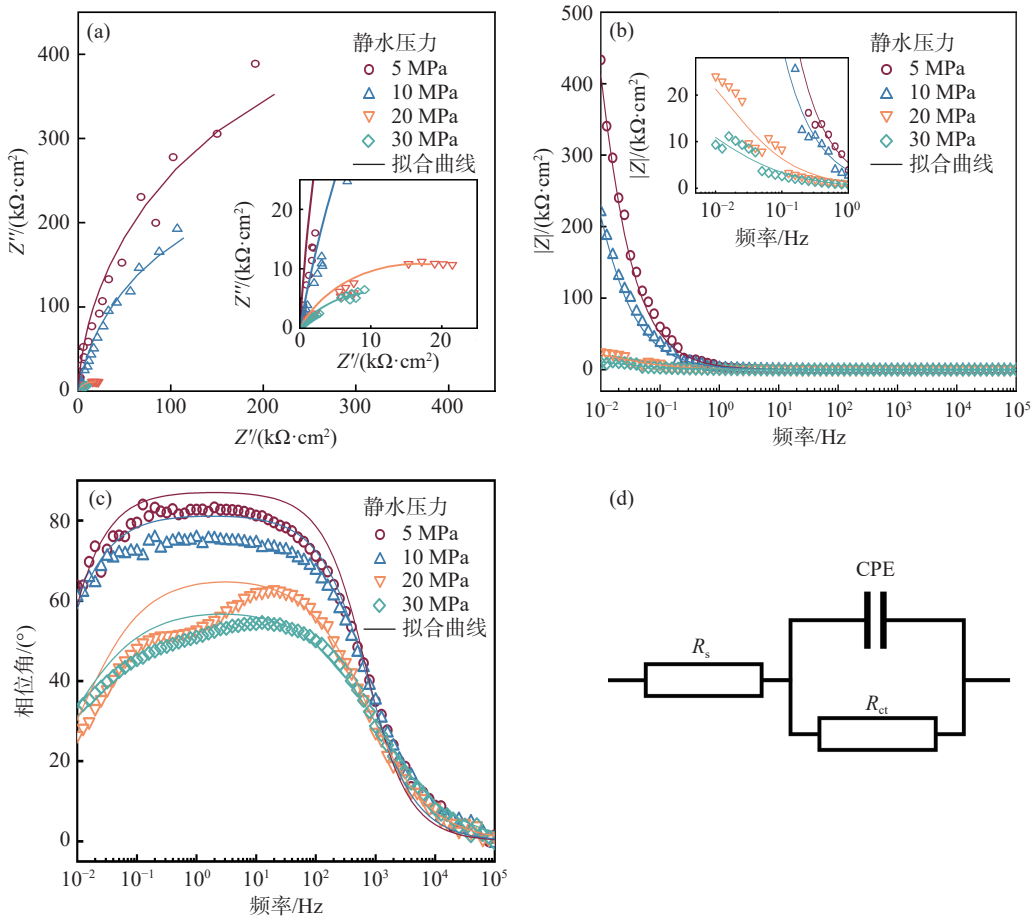


图 2　不同静水压力下钛钢复合板的电化学阻抗谱: (a) Nyquist 图; (b) Bode 模值图; (c) Bode 相位图; (d) 等效电路图

图，图 2(b) 为 Bode 模值图，图 2(c) 为 Bode 相位图，所有曲线均使用图 2(d) 所示的等效电路进行拟合。该等效电路的选择是基于 Nyquist 图中单一容抗弧的特征，表明整个腐蚀过程不存在明显的扩散控制步骤，完全由固液界面电荷转移过程主导，因此采用该等效电路可以很好地描述固液界面的腐蚀行为，其中 R_s 为溶液电阻，Q 为常相位角元件（CPE），用于表征双电层电容的非理想性，R_{ct} 为电荷转移电阻。

由图 2(a) 可知，各静水压力条件下的 Nyquist 图均表现为单一容抗弧，表明该条件下钛钢复合板的腐蚀过程主要由电荷转移步骤控制。随静水压力升高，容抗弧半径显著减小，对应固液界面电荷转移电阻降低、腐蚀反应阻力减小，腐蚀速率加快。值得注意的是，容抗弧半径的减小具有显著非线性特征：静水压力由 5 升至 10 MPa 时，容抗弧半径仅小幅下降，二者曲线形态与尺寸基本一致；静水压力升至 20 MPa 时，容抗弧半径发生骤降，降幅接近一个数量级；静水压力继续升至 30 MPa 时，容抗弧半径的变化幅度再次收窄。该演化规律与开路电位的热力学变化规律存在显著差异，其原因在于：开路电位表征表面热力学平衡状态，反映的是腐蚀反应的自发倾向；阻抗谱则反映固液界面动力学反应阻力，表征腐蚀反应的实际速率。二者从不同维度刻画了钝化膜的溶解–修复过程，且均在 10 MPa 处出现突变，共同佐证了 10 MPa 临界压力的存在。

Bode 模值图结果进一步佐证了上述规律。低频区（10^{-2} Hz）的模值近似等于体系的总电阻（R_s+R_{ct}），由于 R_s 远小于 R_{ct}，因此低频模值可直接表征固液界面的总反应阻力，其随静水压力升高呈逐步下降趋势。5 MPa 条件下低频模值最高，为 433 kΩ·cm^2，对应固液界面反应阻力最大，钝化膜保护性能最优。20 与 30 MPa 条件下低频模值则大幅下降，且二者数值接近，进一步证实当静水压力超过临界值后，固液界面反应进入新的稳定阶段，不再随静水压力升高发生剧烈波动。这一结果清晰表明，钛钢复合板的耐蚀性随静水压力升高持续降低，与阻抗谱的动力学演化规律完全一致；而开路电位的非线性演化并非测量误差，而是热力学平衡状态变化的客观体现，二者的差异本质上是热力学与动力学参数物理意义的不同。

Bode 相位图结果则进一步反映了钝化膜的均匀性变化：在 5 MPa 条件下，相位角的峰值最高，接近 80°，且在很宽的频率范围内保持了较高的相位角，表明该条件下的双电层行为非常接近理想电容，钝化膜的均匀性与完整性均很好；随着静水压力的升高，相位角的峰值逐渐降低，30 MPa 条件下的相位角峰值仅为 55°，同时相位峰的宽度逐渐变窄。这一现象与钝化膜的溶解–修复动态过程直接相关[9]：常相位角元件的参数 n 反映双电层的非理想程度，n 值越接近于 1，双电层越接近理想电容，对应表面越均匀；当钝化膜的局部溶解速率升高时，表面会产生大量不均匀的活性位点和微缺陷，导致双电层的分散效应增强，n 值降低，相位角峰值下降且峰宽变窄，因此双电层非理想性的增强正是钝化膜溶解–修复动态过程加剧的直接反映。

为了定量分析电化学阻抗谱数据，采用上述等效电路对实验数据进行了拟合，结果如表 1 所示。从拟合结果可以看出，随着静水压力的升高，溶液电阻 R_s 变化不大，这是因为静水压力对溶液本身的导电性影响较小。而电荷转移电阻 R_{ct} 则呈现出随静水压力升高持续降低的趋势：从 5 MPa 条件下的 8.64×10^5 Ω·cm^2，逐步降低至 10 MPa 条件下的 5.30×10^4 Ω·cm^2、20 MPa 条件下的 3.31×10^4 Ω·cm^2，最终降低至 30 MPa 条件下的 2.18×10^4 Ω·cm^2。这表明钝化膜的局部溶解速率随静水压力的升高持续增大，因此固液界面的反应阻力持续降低，腐蚀速率持续加快。

表 1　不同静水压力下电化学阻抗谱拟合参数

静水压力/MPa	R_s/(Ω·cm^2)	Q/(10^{-5} Ω^{-1}·cm^{-2}·s^n)	n	R_{ct}/(kΩ·cm^2)
5	9.680	3.07	0.971	864.0
10	9.810	4.92	0.907	530.0
20	9.124	20.10	0.739	33.1
30	9.557	35.80	0.652	21.8

同时，常相位角元件的参数 n 随着静水压力的升高呈现出逐渐下降的趋势，从 5 MPa 条件下的 0.971，逐步降低至 30 MPa 条件下的 0.652，这进一步表明双电层的非理想性随着静水压力的升高而显著增强，证实了钝化膜的均匀性随着局部溶解速率的升高而逐渐降低，与 Bode 相位图的演化规律完全一致。而常相位角元件的参数 Q 则随着静水压力的升高持续增大，这也与双电层的变化规律一致：随着钝化膜的性能劣化（局部变薄、微缺陷增多），双电层的有效面积增大，电容值逐渐升高，进一步佐证了固液界面状态的变化。

动电位极化曲线与稳态钝化行为分析

电化学阻抗谱反映的是交流小信号下的固液界面动力学响应，主要表征电荷转移过程的瞬时阻力；而动电位极化曲线则能够揭示直流稳态下的整体电化学行为，系统表征不同电位区间内阳极溶解与钝化过程的长期平衡特征。为了补充电化学阻抗谱的测试信息，从稳态角度验证钝化膜的演化规律，本研究对不同静水压力下的动电位极化曲线进行了测试与分析，测试结果如图 3 所示，同时通过 Tafel 外推法同步获得了腐蚀速率的定量数据。

从极化曲线可以看出，所有静水压力下的极化曲线均呈现出典型的钝化特征：在阳极区，随着电位的升高，电流密度先快速升高后趋于稳定，形成明显的钝化平台，表明钛覆层表面在不同静水压力下均能形成稳态钝化膜，这与开路电位和电化学阻抗谱的结果一致。对比不同静水压力下的极化曲线可以发现，随着静水压力的升高，整个极化曲线逐渐向高电流密度方向移动，且钝化平台的电流密度显著增大、平台宽度逐渐变窄。其中，5 MPa 条件下的钝化区电流密度最低，钝化平台最宽，表明该条件下钝化膜的稳态稳定性最好，阳极溶解反应受到最强的抑制，钝化平台电流密度是表征钝化膜长期稳态保护性能的核心定量指标[10]；随着静水压力升高至 10、20、30 MPa，钝化区电流密度依次增大，说明钝化膜的稳态保护性能持续下降，阳极溶解反应的速率不断加快。

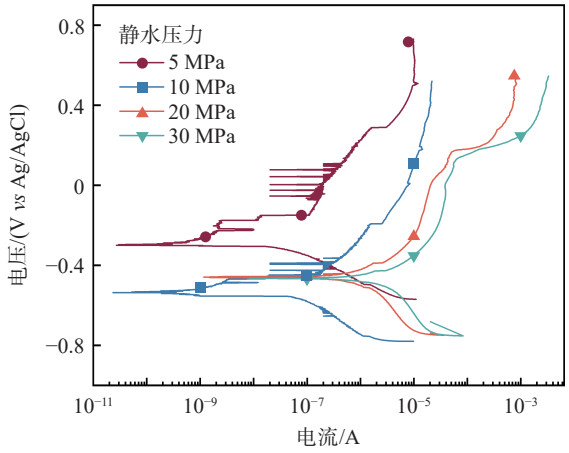


图 3　不同静水压力下钛钢复合板的极化曲线

同时，由极化曲线拟合得到的稳态自腐蚀电位 E_{corr} 呈现出先负移后回升的趋势：5 MPa 条件下的腐蚀电位最正，10 MPa 条件下的腐蚀电位最负，当静水压力进一步升高至 20 MPa 和 30 MPa 时，腐蚀电位则出现了小幅的回升。这一演化规律与开路电位的演化规律完全一致，且二者数值差异在合理范围内（最大差值约 50 mV），进一步验证了固液界面在测试过程中已达到稳态平衡状态。

采用 Tafel 外推法对极化曲线进行拟合，得到了不同静水压力下的腐蚀电位、腐蚀电流密度与腐蚀速率，结果如表 2 所示。从拟合结果可以看出，腐蚀电流密度与腐蚀速率呈现出随静水压力升高持续增大的趋势：从 5 MPa 条件下的 2.954×10^{-4} μA/cm^2，逐步升高至 10 MPa 条件下的 8.301×10^{-3} μA/cm^2、20 MPa 条件下的 2.415×10^{-2} μA/cm^2，最终升高至 30 MPa 条件下的 5.707×10^{-2} μA/cm^2，对应的腐蚀速率也从 2.56×10^{-3} μm/a 逐步升高至 4.95×10^{-1} μm/a。这一结果作为稳态电化学行为的定量补充，与电化

表 2　不同静水压力下钛钢复合板的腐蚀动力学参数

静水压力/PMa	腐蚀电位/mV	腐蚀电流密度/(μA/cm^2)	腐蚀速率/(μm/a)
5	−298.33	2.954×10^{-4}	2.56×10^{-3}
10	−530.12	8.301×10^{-3}	7.20×10^{-2}
20	−460.90	2.415×10^{-2}	2.10×10^{-1}
30	−467.90	5.707×10^{-2}	4.95×10^{-1}

学阻抗谱得到的动力学演化规律完全一致，共同支持了钝化膜的局部溶解速率随静水压力升高持续增大的结论。

这一结果也进一步解释了热力学与动力学参数的演化差异：稳态自腐蚀电位反映的是钝化膜溶解与修复 2 个过程的平衡电位，其数值由 2 个过程的平衡电位共同决定；而腐蚀电流密度反映的是稳态下的净溶解速率，由溶解速率与修复速率的差值决定。在静水压力＞10 MPa 后，修复速率的升高使得平衡电位向正方向移动，但溶解速率的增幅始终大于修复速率的增幅，因此净溶解速率持续增大，腐蚀速率持续升高。二者从不同的维度共同描述了钛钢复合板表面钝化膜的溶解–修复动态过程。

静水压力影响腐蚀行为的作用机制

综合上述开路电位、电化学阻抗谱与动电位极化曲线的分析结果，静水压力对钛钢复合板腐蚀行为的影响，本质上是通过改变钛覆层表面钝化膜的溶解–修复动态平衡过程实现的。其中，电化学阻抗谱反映的是交流小信号下的瞬时固液界面动力学响应，表征电荷转移过程的实时阻力；而动电位极化曲线揭示的是直流大信号下的稳态整体电化学行为，反映不同电位区间内阳极溶解与钝化过程的长期平衡特征，二者从不同时间尺度和信号维度相互印证，共同支撑了本研究提出的作用机制。

静水压力对钝化膜的溶解过程具有持续的促进效应。静水压力的增加，一方面会提高溶液中氯离子的活性，加速氯离子向钝化膜内部渗透，促进钝化膜的局部溶解；另一方面，静水压力会对钝化膜产生压缩作用，虽然整体压缩会在一定程度上提高钝化膜的体相致密度，但同时也会使钝化膜内部产生不均匀的内应力，导致微裂纹和点蚀前驱体缺陷的产生，最终降低钝化膜的整体保护性能。这使得钝化膜的局部溶解速率随静水压力的升高持续增大，这也是瞬时动力学参数（电荷转移电阻）和稳态动力学参数（腐蚀电流密度、腐蚀速率）随静水压力升高同步变化的根本原因。从实验数据来看，腐蚀速率从 5 MPa 条件下的 2.56×10^{-3} μm/a，逐步升高至 30 MPa 条件下的 4.95×10^{-1} μm/a，升高约 200 倍，正是局部溶解速率持续升高的稳态定量体现。

钝化膜的修复速率与溶解速率表现出明显的动态平衡关系。当局部溶解速率升高时，钛基体表面的活性位点增多，钛的氧化反应速率加快，会促进表面氧化产物的生成，进而带动修复速率同步升高。10 MPa 临界压力以下，修复速率始终大于溶解速率，钝化膜保持完整，腐蚀倾向较低；10 MPa 处，溶解速率首次超过修复速率，导致固液界面平衡电位发生突变，腐蚀倾向急剧增大；静水压力超过 10 MPa 后，修复速率随溶解速率同步升高，最终二者达成新的动态平衡，使得热力学参数（开路电位、稳态自腐蚀电位）出现小幅回升，但净溶解速率仍持续增大。

这一动态平衡机制可充分解释热力学与动力学参数的演化差异，也明确了 2 种电化学测试方法的互补性：热力学参数反映的是溶解与修复过程的平衡状态，而动力学参数反映的是净溶解速率；电化学阻抗谱捕捉的是固液界面的瞬时响应，而动电位极化则验证了长期稳态下的行为规律。二者结合，完整揭示了静水压力对钛钢复合板腐蚀行为的影响机制。

结束语

系统分析了模拟深海环境中静水压力对钛钢复合板腐蚀电化学行为的影响，阐明其核心作用机制在于改变钛覆层钝化膜的溶解–修复动态平衡过程。实验结果证实，10 MPa（对应 1000 m 水深）是钛覆层钝化膜发生劣化的压力阈值：低于该静水压力时钝化膜保持结构完整，超过该阈值后固液界面腐蚀反应进入全新的动态平衡阶段。通过电化学阻抗谱与动电位极化的互补测试，分别从瞬时固液界面动力学响应与稳态整体电化学行为 2 个维度验证了上述规律，证实腐蚀速率随静水压力升高呈持续增大趋势，5~30 MPa 区间内腐蚀速率增幅接近 200 倍。上述结果明确了热力学与动力学参数的演化差异，可为钛钢复合板的深海安全服役与寿命评估提供关键理论依据与数据支撑。

参考文献

[1] 吴俊升，胡科峰，董超芳，等. 深海极端环境下钛合金腐蚀科学问题评述. 科技导报，2025，43(17)：77

[2] Jiang J B, Li N N, Wang B Q, et al. A study on the influence of different defect types on the corrosion behavior of Q235/TA2 composite plates in a marine environment. *Metals*, 2024, 14(6): Art No. 652

[3] Hu J Z, Huang H, Deng P C, et al. Galvanic corrosion behavior of titanium-clad steel plate in the marine environment. *Mater Corros*, 2022, 73(6): 887

[4] Li N N, Wang B Q, Liu T, et al. Revealing the coupling of multiple corrosion behaviors in the corrosion process of titanium-steel composites in marine environment. *Corros Sci*, 2024, 233: Art No. 112107

[5] Li Y Z, Tian Y X, Liu D, et al. Titanium-steel composite plate with hot-rolled microstructures and its enhanced corrosion resistance in marine environment. *Corros Sci*, 2026, 259: Art No. 113469

[6] Sun B Z, Wang X Y, Li Y R, et al. Investigating the environmental factors on corrosion and stress corrosion cracking behavior of Ti–6Al–3Nb–2Zr–1Mo alloy in simulated seawater. *Corros Sci*, 2026, 259: Art No. 113487

[7] Dong J J, Fan L, Zhang H B, et al. Electrochemical performance of passive film formed on Ti–Al–Nb–Zr alloy in simulated deep sea environments. *Acta Metall Sin (Engl Lett)*, 2019, 33(4): 595

[8] Cai Y, Song Y W, Dong K H, et al. Threshold potential for hydrogen-induced damage of Ti–6Al–4V Alloy under deep-sea environment: A mechanistic insight. *Acta Mater*, 2026, 304: Art No. 121792

[9] 曹楚南，张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京：科学出版社，2002

[10] 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 3 版. 北京：化学工业出版社，2008

基金项目：南方海洋科学与工程广东省实验室（珠海）资助项目（SML2024SP005，SML2024SP007）。

作者简介：左蒋思之（1993—），男，云南昆明人，博士后。2024 年毕业于中山大学材料学专业，主要研究方向：海洋工程金属材料实海腐蚀行为。通信地址：广东省珠海市香洲区唐家湾镇中山大学珠海校区海琴四号楼；E-mail：zuojiangsizhi@sml-zhuhai.cn。