

316L 不锈钢在不同环境中点蚀形核研究

Pitting Nucleation of 316L Stainless Steel in Different Environments

王 晶¹, 尚新春¹, 路民旭², 张 雷²

(1 北京科技大学 数理学院, 北京 100083;

2 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

WANG Jing¹, SHANG Xin-chun¹, LU Min-xu², ZHANG Lei²

(1 School of Mathematics and Physical, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 通过人工海水中长期浸泡实验和循环伏安极化曲线测试,研究了温度、Cl⁻浓度、溶解氧浓度对抛光后的 316L 不锈钢点蚀形核的影响,确定了不锈钢在不同环境的人工海水中点蚀的萌生时间和位置。结果表明:与温度和 Cl⁻浓度的影响不同,溶解氧浓度的增加对不锈钢点蚀形核具有抑制作用。316L 不锈钢在 4℃, 8×10⁻⁶ 溶解氧浓度, 10% (质量分数) NaCl 溶液中浸泡后表面出现钝化膜局部破坏,点蚀形核时间为 60~70 天,形核位置存在 MgO-Al₂O₃ 系和 CaO-SiO₂ 系非金属夹杂物。不锈钢在 4℃ 人工海水和 0.02×10⁻⁶ 溶氧量浓度下浸泡后,表面出现点蚀的时间为 70~80 天。

关键词: 不锈钢;点蚀;形核;钝化膜;夹杂物

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.09.003

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)09-0012-07

Abstract: Effect of temperature, concentration of chloride ion and dissolved oxygen concentration on pitting nucleation of polished 316L stainless steel was investigated using long-term immersing experiment and cyclic potentiodynamic polarization curves. Pitting initiated time and location in different artificial sea water environments were determined. The results show that pitting nucleation can be inhibited with increasing dissolved oxygen concentration, which is different from effect of temperature and chloride ion. For 316L stainless steel, after immersed in 10% (mass fraction) NaCl solution with 8×10⁻⁶ dissolved oxygen concentration at 4℃, local destroy occurs on the surface passive film, pitting nucleation time is 60-70 days, and MgO-Al₂O₃ series and CaO-SiO₂ oxide series non-metal inclusions exist at the pitting nucleation sites. After immersed in artificial sea water at 4℃, and with 0.02×10⁻⁶ dissolved oxygen concentration, the time for pitting corrosion appears on the surface of 316 stainless steel is 70-80 days.

Key words: stainless steel; pitting corrosion; nucleation; passive film; inclusion

不锈钢具有优良的力学性能、良好的抗腐蚀能力和腐蚀疲劳性能,因此在海上油气田领域得到了较为广泛的应用。随着油气工业的发展,我国海上油气田的勘探与开发正在由浅海向深海乃至超深水方向转移,在深水和超深水条件下,深水油气田的开发将面临许多技术挑战,如水下生产系统、立管系统、水面生产结构、输送系统、管道腐蚀等技术问题^[1]。合理选材是水下设施腐蚀控制方法之一,采用不锈钢作为海管高温段材料和某些重要构件已经成为深水油气田水下设施选材的主要趋势。

在水下设施安装和铺管过程中,海水的渗入意味着不锈钢将与海水直接接触,不锈钢表面钝化膜容易

被海水中的氯离子破坏,因此其点蚀风险将会增加。点蚀的出现降低不锈钢的强度,在应力集中的区域往往造成管道开裂,减少其使用寿命。这不仅增加海底管道的维修成本,而且对海上油气田的生产造成影响。

金属表面的钝化膜主要成分为铁和铬的氧化物,这是不锈钢具有优良耐蚀性的主要原因。点蚀的萌生和生长始于钝化膜被破坏,而其破坏受到环境、离子含量、温度和表面状态等因素影响,例如,氯离子在深海环境中属于侵蚀性离子,一旦在金属表面局部不均匀位置破坏钝化膜,就会导致点蚀的发生。大量学者将点蚀的发展分为亚稳态生长和稳态生长过程,钝化膜被破坏后,局部位置将发生一系列化学反应,最终在破

钝点开始稳定生长^[2,3]。在影响因素方面,氯离子浓度、溶氧量(Dissolved Oxygen, DO)等对不锈钢点蚀的影响已有相关报道。腐蚀形态方面,Ernst 和 Newman 认为 304 不锈钢与其他不锈钢具有相似的点蚀形貌^[4]。溶氧量方面,Leckie 通过研究 304 不锈钢在高温纯水中的腐蚀行为,认为自腐蚀电位随着溶氧量的增加而升高^[5]。郑家青等通过研究不同溶氧量对 304 不锈钢点蚀行为的影响,认为当溶氧量达到 7.5mg/L 时,点蚀自修复能力下降^[6]。Zheng 等认为在热碱性溶液中,溶氧量低于 10×10^{-9} 的条件下,316L 的腐蚀电位会控制在 -850mV vs SCE 范围内,当溶液内溶氧量达到 650×10^{-9} 时,金属表面会被完全钝化^[7]。虽然奥氏体不锈钢的钝化以及不同因素对点蚀发生的影响已有大量研究,但奥氏体不锈钢在海水中发生点蚀形核的时间尚不明确。

表 1 316L 不锈钢化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of 316L stainless steel (mass fraction/%)

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0.018	0.314	2.000	0.002	0.033	16.748	10.228	2.138	—	Bal

和酒精清洗。

实验溶液为 3.5%,5% 和 10% NaCl 溶液和人工海水,依据 ASTM D1141 标准,人工海水由分析纯试剂和去离子水配制,见表 2。研究表明^[9],由海平面到 3500m 海深处,海水的温度变化范围为 $0 \sim 30^\circ\text{C}$,1500m 水深处海水温度约为 4°C 。为了确定温度对点蚀形核的影响,本工作选择 4,20 $^\circ\text{C}$ 和 60 $^\circ\text{C}$ 三种实验温度。随着海水深度的增加,溶解氧含量先减小后增加,

本工作以 316L 不锈钢(SS)作为研究对象,采用长期浸泡的方式和循环伏安极化曲线测试研究了该材料在不同环境下的点蚀萌生和发展行为,确定了抛光后的 316L 不锈钢在 10%(质量分数,下同)NaCl 溶液中的点蚀形核时间,分析了温度、溶氧量和 Cl^- 浓度对点蚀形核的影响。

1 实验材料与方法

实验材料采用 316L 不锈钢,其主要化学成分见表 1。全浸样品尺寸为 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 3\text{mm}$,浸泡前样品表面用砂纸打磨并抛光,去离子水和酒精清洗,冷风吹干。电化学样品背面焊接导线,使用环氧树脂封装,环氧树脂强度高于 80MPa ^[8]。暴露面积为 1cm^2 ,使用前用砂纸打磨至 1000#,并用去离子水

1500m 水深处溶解氧含量接近海水表面,约为 8×10^{-6} ^[9]。由于海底管道敷设过程中可能会出现海水渗入,考虑到管道连接位置容易发生缝隙,而缝隙内局部位置的溶解氧含量极低,因此选择溶解氧含量为 0.02×10^{-6} ,使用 TP351 型溶氧仪控制溶氧量(精度为 0.01×10^{-6})。不同溶氧量实验在密闭容器内完成,如图 1 所示,密闭容器由有机玻璃制成,使用密封圈密封。实验周期为每 10 天取出,每个周期内的样品共 3

表 2 人工海水成分($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)Table 2 Concentration of artificial seawater ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)

NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	SrCl ₂
24.53	5.20	4.09	1.16	0.70	0.20	0.10	0.03

个平行样。样品取出后使用 S-250 型扫描电镜对试样表面进行观察。

电化学测试采用 PS-1 恒电位仪,以饱和甘汞电极为参比电极(SCE),铂电极为辅助电极,实验过程中使用冰箱和恒温水浴锅控制温度。依据 ASTM G61-86 标准,测试前试样在溶液中浸泡,待开路电位稳定后,以 $0.5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速率进行扫描,当电流达到 5mA ($5 \times 10^3 \mu\text{A}$) 时使曲线回扫,获得循环伏安曲线。为了保证实验结果的可重现性,每个条件下的循环伏安曲线测试 3 个平行试样。

2 实验结果与分析

2.1 模拟溶液浸泡实验

试样分别在 3.5%,5% 和 10% 三种不同浓度的 NaCl 溶液与模拟人工海水中浸泡,前者研究不同 Cl^- 浓度的影响,后者模拟在实际的工程环境中不锈钢耐点蚀性能。试样浸泡一段时间后取出,样品表面用去离子水和酒精清洗并干燥后进行 SEM 表面扫描,观察试样表面是否出现点蚀形核。试样在 NaCl 溶液中的腐蚀浸泡实验参数如表 3 所示。

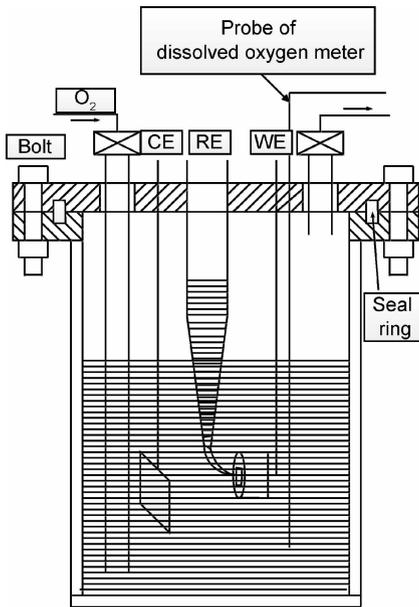


图 1 电化学测试装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical device

表 3 NaCl 溶液中的腐蚀浸泡实验参数

Table 3 Experiment parameters of immersion in NaCl solution

Mass fraction of NaCl/%	DO/ 10^{-6}	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time
3.5	8	4	Take out every 10d
5	8	4	
10	8	4	

2.1.1 NaCl 溶液中的腐蚀浸泡实验

316L 不锈钢在 8×10^{-6} 溶氧量, 10% NaCl 溶液浸泡 70 天后, 样品表面在夹杂物周围出现钝化膜的破坏和基体的少量溶解, 如图 2(a) 中的白色边缘所示。EDS 能谱测试结果显示夹杂物元素为 Mg, Al 和 O, 其直径约 $5.3 \mu\text{m}$, 系 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂。夹杂物紧靠基体一侧, 与另一侧不连接, 此时夹杂物相对于周围基体是阴极, 基体优先发生溶解。

图 2(b) 为同期浸泡的平行样品, 样品取出并清洗后观察发现, 蚀坑表面出现少量腐蚀产物。EDS 能谱测试结果显示腐蚀产物包含 Fe, Si, O, Ca 等元素, Si 含量为 12.15%, 明显高于基体中的含量, 因此推断此处点蚀萌生位置位于 CaO-SiO_2 系复合夹杂, 点蚀发展过程中出现了夹杂物的溶解。相关研究表明, 诸如 (Mg, Al) 氧化物、(Mg, Si) 氧化物以及 (Ca, Ti, Ce) 氧化物等非金属夹杂物是钝化膜被破坏的源头, 夹杂物的溶解与 Cr_2O_3 的富集之间形成竞争, 并影响临界点蚀温度^[10]。

综合上述点蚀形核和扩展现象, 认为不锈钢的夹杂物对点蚀的形核与扩展存在不利影响, 腐蚀溶解总是优先在夹杂物处形成, 并且夹杂物的溶解加速点蚀的扩展。点蚀的形核和扩展分为 4 步: ①钝化膜在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 夹杂或 CaO-SiO_2 系夹杂物处有缺陷, 氯离子首先在此类钝化膜最薄弱处聚集; ②钝化膜破裂与修复产生竞争, 同时发生铁离子的水解; ③夹杂物开

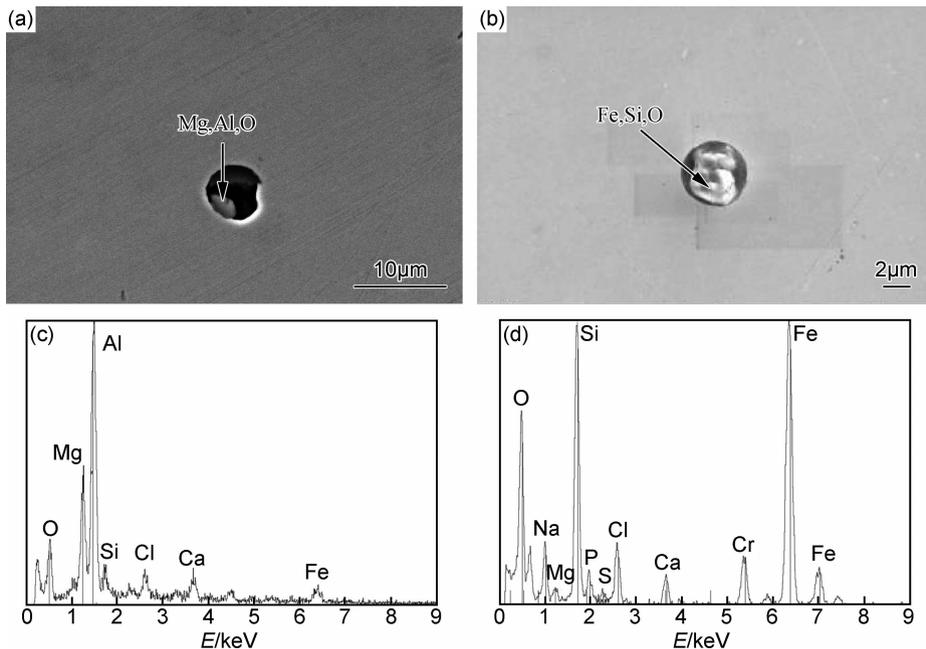


图 2 316L 不锈钢在 4°C , 8×10^{-6} 溶氧量, 10% NaCl 溶液中浸泡 70 天后的点蚀萌生形貌和夹杂物

(a) 点蚀形貌一; (b) 点蚀形貌二; (c) 图(a)中的夹杂物能谱分析; (d) 图(b)中的腐蚀产物能谱分析

Fig. 2 Pitting corrosion and inclusion of 316L SS in 10% NaCl solution at 4°C and $\text{DO } 8 \times 10^{-6}$ for 70d (a) one of the pitting corrosion morphology; (b) another pitting corrosion morphology; (c) EDS analysis of inclusion in fig. (a); (d) EDS analysis of corrosion product in fig. (b)

始溶解,然后夹杂物与钢基界面处的钝化膜完全破坏,铁基体溶解,夹杂物进一步溶解;④蚀坑内局部酸化,夹杂物进一步溶解,钝化膜破坏区域扩大,促进活化,点蚀发展。

2.1.2 模拟人工海水中的腐蚀浸泡实验

人工海水中的腐蚀浸泡实验结果如图 3 和表 4 所

示,316L 不锈钢在 4℃ 人工海水和 0.02×10^{-6} 溶氧量环境下浸泡,不锈钢的表面发生钝化膜明显破坏的时间为 70~80 天。该样品在 4℃, 8×10^{-6} 溶氧量,人工海水中浸泡 90 天后,表面未出现钝化膜破坏。除了在 4℃, 8×10^{-6} 溶氧量的条件下以外,316L 不锈钢浸泡一段时间后,其他环境下均不同程度地发生了钝化膜

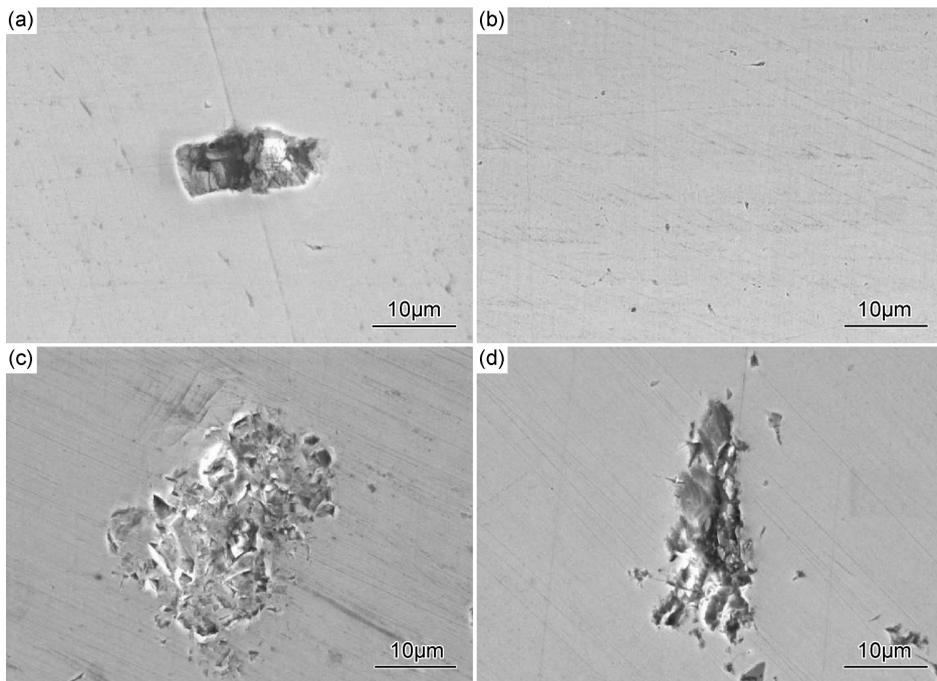


图 3 316L 不锈钢在不同环境中浸泡后的点蚀形貌 (a)4℃, 0.02×10^{-6} ; (b)4℃, 8×10^{-6} ; (c)20℃, 0.02×10^{-6} ; (d)20℃, 8×10^{-6}

Fig. 3 Pitting corrosion morphology of 316L SS in different environments (a)4℃, 0.02×10^{-6} ; (b)4℃, 8×10^{-6} ; (c)20℃, 0.02×10^{-6} ; (d)20℃, 8×10^{-6}

表 4 人工海水腐蚀浸泡实验参数与结果

Table 4 Experiment parameters and results of immersion in artificial seawater

Material	Temperature/ ℃	Dissolved oxygen/ 10^{-6}	Immersion time/d	Find pitting
316L	4	0.02	80	Yes
		8	90	No
	20	0.02	80	Yes
		8	90	Yes

的破坏,而且蚀坑明显开始发展。

4℃ 环境下溶氧量低时 316L 表面最先出现点蚀坑,这说明低溶氧量不易使基体表面产生钝化膜或产生的钝化膜不稳定,因此与高溶氧量环境相比,最先发生钝化膜的破坏和点蚀的发展。

与 4℃ 条件下蚀坑相比,20℃ 环境下蚀坑发生更明显的扩展。20℃ 条件下, 8×10^{-6} 溶氧量下产生的点蚀比 0.02×10^{-6} 溶氧量下产生的点蚀面积小。模拟

实验表明,316L 在 4℃ 和 0.02×10^{-6} 溶氧量条件下浸泡 80 天后表面发生钝化膜明显破坏。当温度升高时,不锈钢基体热力学稳定性较差,侵蚀性离子在基体缺陷部位吸附。当电位接近点蚀电位时,聚集的氯离子与钝化膜相互作用,形成铁的可溶性氯化物,表面膜被局部溶解,钢基体表面发生局部活化。此时,不锈钢基体仍具有钝化倾向,可修复破坏的钝化膜。钝化膜的破坏与修复产生交替竞争,表面的活化作用和铁的水解交替进行,同时蚀坑内发生水解酸化,导致局部酸化。当电位继续升高至点蚀电位时,钝化膜的破坏及铁的离子化趋势由于氯离子的存在变得更强,钝化膜的修复功能减弱,点蚀开始诱发。随着点蚀的发展,钝化膜破裂处溶解更多铁离子,水解酸化作用更强。此时在不锈钢表面上钝化膜破裂的范围更大,由于夹杂物与钢基体界面能量高,腐蚀溶解将沿着这一界面向纵深方向发展,形成小的腐蚀沟,铁离子的水解酸化和电中性效应导致 Cl^- 在电场作用下涌入,新鲜铁原子

的再钝化被阻碍,因此该界面成为活化的闭塞区,并不断扩大,形成了如图3所示的微观点蚀形态。

模拟实验没有考虑海水压力及微生物等的影响,以及局部可能发生的氯离子浓度的浓缩。因此,在实际环境中,316L不锈钢发生点蚀的诱导期需要的时间可能更短。

2.2 温度的影响

图3中显示,同一溶解氧浓度下,20℃环境中不

锈钢表面点蚀面积大于4℃环境中产生的点蚀,通过测试两种温度下的循环伏安曲线,如图4所示,确定4℃时点蚀电位为0.40V vs SCE,20℃时点蚀电位为0.25V vs SCE,60℃时点蚀电位为0.003V vs SCE,验证了温度的变化显著影响不锈钢的耐蚀性能,并且温度升高后不锈钢表面处于极化状态形成闭塞点蚀坑,说明温度升高对点蚀发生和扩展有一定加速作用。

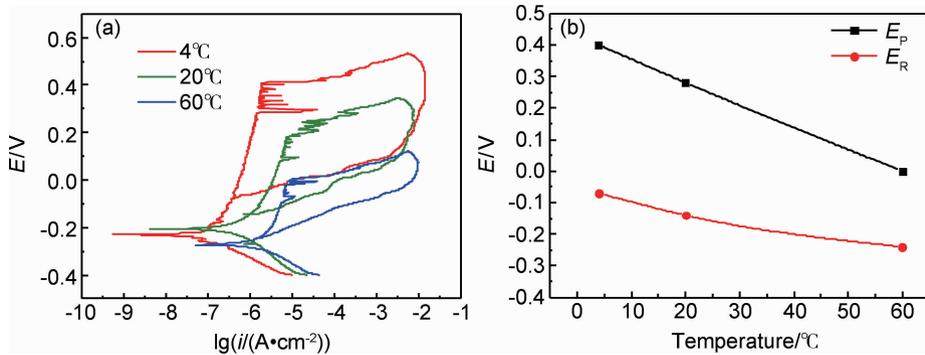


图4 316L 不锈钢在不同温度下的循环伏安曲线(a)以及 E_R 和 E_P 对比图(b)

Fig. 4 Cyclic potentiodynamic polarization(a), E_R and E_P (b) of 316L SS at different temperatures

由于温度升高时, Cl^- 在金属表面缺陷位置的化学吸附增加,导致钝态破坏的活性点增多、钝化膜的稳定性逐渐降低、参与反应的物质运动加快, Cl^- 更加容易扩散进入钝化膜。此时钝化膜的局部溶解过程也会加快,夹杂物溶解和钝化膜的富集相互影响,最终导致钝化膜破坏而发生点蚀。另外,当温度升高时,海水中溶解氧含量降低,直接影响钝化膜的形成过程。因此,随着温度的升高,316L 不锈钢的点蚀电位(E_P)和再钝化电位(E_R)不断下降^[11-14]。

2.3 Cl^- 浓度的影响

不同浓度 Cl^- 溶液中浸泡的结果显示,不锈钢表面在 10% NaCl 溶液中浸泡后先出现点蚀形核(图2)。通过测试 316L 不锈钢在不同浓度 Cl^- 溶液中的阳极极化曲线,确定不同环境下的点蚀电位分别为 3.5%: 0.22V vs SCE, 10%: 0.10V vs SCE, 15%: 0.049V vs SCE, 25%: 0.025V vs SCE。点蚀电位随 Cl^- 浓度变化的曲线如图5所示,点蚀电位随 Cl^- 浓度的增加而降低。

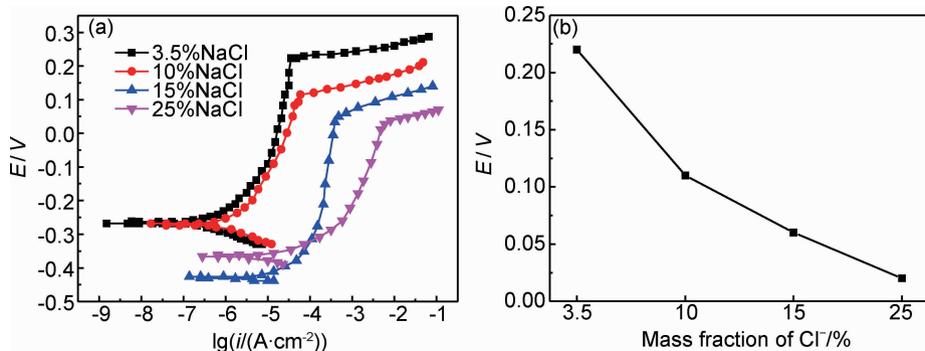


图5 316L 不锈钢在不同 Cl^- 浓度下的极化曲线(a)和点蚀电位(b)

Fig. 5 Polarization curves(a) and pitting potential(b) of 316L SS under different Cl^- concentration

根据不锈钢表面夹杂物的测试和分析发现,一方面,点蚀的形核和扩展与夹杂物的出现和溶解有直接关系;另一方面,有研究引入 PDM 模型,即基体中存

在另一种缺陷:阳离子空位、O 空位和金属阳离子间隙等,钝化膜的生长、溶解和破坏由这一类型缺陷的生成和消失决定。氯离子很容易被 O 空位吸附,从而形成

更多的阳离子空位,随着阳离子空位的增加并且达到一定尺寸时,在基体和钝化膜之间会形成空洞,引起局部钝化膜的破裂^[11,15-17]。因此随着 Cl^- 浓度的增加,316L 的耐点蚀性能下降。

2.4 氧浓度的影响

一般认为,溶氧量具有双重影响,氧可以促进阳极过程,使金属的腐蚀电位上升到孔蚀电位以上从而导致点蚀扩大;但如果氧供给充足,则不锈钢钝态比较稳定,不容易产生点蚀。

图 6 为 316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中测得的不同氧含量下的循环伏安曲线。由图 6 可以看出, 8×10^{-6} 溶氧量下测得的 316L 不锈钢的点蚀电位比 0.02×10^{-6} 溶氧量下得到的自腐蚀电位和点蚀电位更正,回扫得到的保护电位也更正。

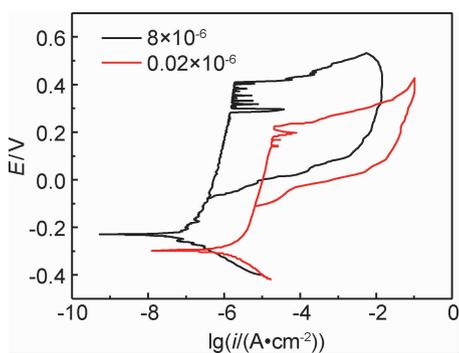


图 6 316L 不锈钢在不同氧含量下的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic potentiodynamic polarization curve of 316L SS under different dissolved oxygen

溶解氧含量的增加使不锈钢表面形成钝化膜,因此金属表面的双电层电位将进一步扩大,表明 8×10^{-6} 的溶氧量环境下自腐蚀电位更正。抛光后的 316L 不锈钢在溶液中自然钝化后自腐蚀电位的变化可以证明(图 7),抛光后的样品在溶液中浸泡 2h 后,溶解在溶液中的氧使金属表面产生钝化膜,因此其自腐蚀电位上升。这与 Liu 等研究的 316L SS 样品表面硝酸钝化 24h 后比未钝化样品的点蚀温度升高 20°C 得到的结果一致^[15]。而溶解氧的增加使点蚀电位上升,说明氧含量的增加可使不锈钢耐蚀能力增强,这与不锈钢表面钝化膜的稳定性增强有关。这表明低的氧含量更有利于不锈钢点蚀的形核。

2.5 不锈钢表面状态对点蚀形核的影响

不锈钢表面经抛光处理后实际属于未钝化状态,不存在 Cr_2O_3 钝化膜,而实际工程应用中的不锈钢表面状态较复杂,其表面不仅被钝化甚至会存在各类缺陷,因此实际应用中的不锈钢点蚀萌生方式、位置和时

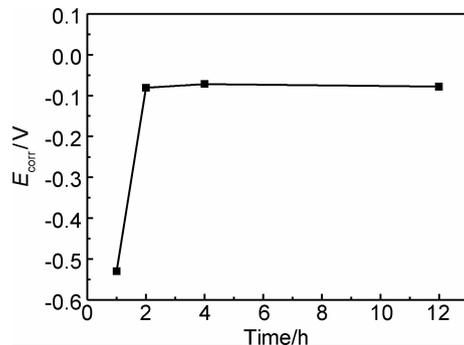


图 7 抛光后的 316L 不锈钢在溶液中自腐蚀电位变化

Fig. 7 Corrosion potential of polished 316L SS in solution

间也会产生差异。

部分科研工作者已经做了相关研究^[15],一方面关于不锈钢表面被钝化,316L 不锈钢样品在 48h 和 480h 的空气中氧化后,其点蚀临界温度(Critical Pitting Temperature, CPT)上升,但两者之间波动较小。因此很容易证明样品经空气中氧化后, Cr_2O_3 的富集能够改变钝化膜的特性,从而影响点蚀的形核,但钝化膜的厚度与 CPT 关系较小。此时,点蚀形核的机理为侵蚀性氯离子竞争吸附破坏钝化膜的完整性或者氯离子渗透进入钝化膜,使钝化膜造成污染。另一方面,关于不锈钢的表面缺陷,样品表面的机械损伤型缺陷或夹杂物缺陷属于薄弱点,在缺陷位置钝化膜的不连续决定了“新鲜”金属容易被暴露的必然性,因此与光滑的钝化表面相比,点蚀更容易在缺陷位置形核。

因此, Cr_2O_3 的富集和夹杂物的溶解都能够影响点蚀形核,但由于不锈钢表面的钝化特性,实际工程中应用的不锈钢表面比抛光处理后不锈钢表面的点蚀形核时间更长,并且机械损伤型缺陷或夹杂物缺陷容易成为点蚀形核的优先位置。

3 结论

(1)经抛光处理的 316L 不锈钢在 4°C , 8×10^{-6} 溶氧量, 10% NaCl 溶液中浸泡后,表面出现钝化膜的局部破坏,点蚀形核的时间为 60~70 天。形核位于 (Mg, Al) 氧化物非金属夹杂物位置。点蚀萌生初期,表面出现 Fe 的氧化物,蚀坑大小无明显变化。

(2)经抛光处理的 316L 不锈钢在 4°C 人工海水和 0.02×10^{-6} 溶氧量环境下浸泡,不锈钢的表面发生钝化膜明显破坏的时间为 70~80 天。经抛光处理的 316L 不锈钢在 4°C , 8×10^{-6} 溶氧量,人工海水中浸泡 90 天后表面未出现钝化膜破坏。这表明低氧含量不利于不锈钢表面形成钝化膜,更有利于点蚀形核。

(3)实际工程中应用的不锈钢表面比抛光处理后不锈钢表面的点蚀形核时间更长。夹杂物对点蚀形核和扩展有明显的促进作用, $MgO-Al_2O_3$ 系和 $CaO-SiO_2$ 系夹杂物是不锈钢中最主要的点蚀诱发源,点蚀优先在钢基体毗邻夹杂物处发生。随着点蚀的进行,夹杂物溶解,形成明显的腐蚀坑,同时温度、氯离子和低溶氧量对点蚀形核和发展起促进作用。

参考文献

- [1] 何宁,王桂林,段梦兰,等.深水油气田开发中的中深水输送概念[J].石油工程建设,2010,36(3):33-36.
HE Ning, WANG Gui-lin, DUAN Meng-lan, et al. Concept of medium-depth pipeline transportation in deepwater oil and gas fields development [J]. Petroleum Engineering Construction, 2010, 36(3): 33-36.
- [2] EGHBALI F, MOAYED M H, DAVOODI A. Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1M NaCl at various molybdate concentration[J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 513-522.
- [3] 刘莉,李瑛,王福会.钝性纳米金属材料电化学腐蚀行为研究:钝化膜生长和局部点蚀行为[J].金属学报,2014,50(2):212-218.
LIU Li, LI Ying, WANG Fu-hui. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystallized materials: growth of passive film and local pitting corrosion[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(2): 212-218.
- [4] ERNST P, NEWMAN R C. Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics[J]. Corrosion Science, 2002, 44(5): 927-941.
- [5] LECKIE H P, UHLIG H H. Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18-8 stainless steel[J]. Electrochem Soc, 1966, 113(12): 1262-1267.
- [6] 郑家青,龚利华,郭为民,等.不同温度下溶解氧对304不锈钢在海水中腐蚀性能的影响[J].腐蚀与防护,2011,32(9):708-711.
ZHENG Jia-qing, GONG Li-hua, GUO Wei-min, et al. Effect of temperature and dissolved oxygen on corrosion properties of 304 stainless steel in seawater[J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(9): 708-711.
- [7] ZHENG J H, BOGAERTS W F, PHILIPPO K. Effects of dissolved oxygen and hydrogen peroxide on the corrosion potential of 316L stainless steel in hot lithium hydroxide solution[J]. Fusion Engineering and Design, 1994, 24(3): 299-307.
- [8] ZHANG T, WANG D Y, SHAO Y W, et al. A new criterion to determine the critical pitting temperature(CPT) based on electrochemical noise measurement[J]. Corrosion Science, 2012, 58(5): 202-210.
- [9] VENKATESHAN R, VENKATASAMY M A, BHASKARAN T A, et al. Corrosion of ferrous alloys in deep sea environments [J]. British Corrosion Journal, 2002, 37(4): 257-266.
- [10] ZHENG S J, WANG Y J, ZHANG B, et al. Identification of $MnCr_2O_4$ nano-octahedron in catalysing pitting corrosion of austenitic stainless steels[J]. Acta Mater, 2010, 58(15): 5070-5085.
- [11] 辛森森,李谋成,沈嘉年.海水温度和浓度对316L不锈钢点蚀性能的影响[J].金属学报,2014,50(3):373-378.
XIN Sen-sen, LI Mou-cheng, SHEN Jia-nian. Effect of temperature and concentration ratio on pitting resistance of 316L stainless steel in seawater[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(3): 373-378.
- [12] GERINGER J, MACDONALD D D. Modeling fretting-corrosion wear of 316L SS against poly(methyl methacrylate) with the point defect model: fundamental theory, assessment, and outlook[J]. Electrochim Acta, 2012, 79(9): 17-30.
- [13] SAZOU D, SALTIDOU K, PAGITSAS M. Understanding the effect of bromides on the stability of titanium oxide films based on a point defect model[J]. Electrochim Acta, 2012, 76(8): 48-61.
- [14] FATTAH-ALHOSSEINI A, SOLTANI F, SHIRSALIMI F. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316L and AISI 321 stainless steels: a test of the point defect model (PDM)[J]. Corrosion Science, 2012, 53: 3186-3192.
- [15] LIU J, ZHANG T, MENG G Z, et al. Effect of pitting nucleation on critical pitting temperature of 316L stainless steel by nitric acid passivation[J]. Corrosion Science, 2015, 91(2):232-244.
- [16] MENG G Z, LI Y, SHAO Y W, et al. Effect of Cl^- on the properties of the passive films formed on 316L stainless steel in acidic solution[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2014, 30(3): 253-258.
- [17] 杜楠,叶超,田文明,等.304不锈钢点蚀行为的电化学阻抗谱研究[J].材料工程,2014,(6):68-73.
DU Nan, YE Chao, TIAN Wen-ming, et al. 304 stainless steel pitting behavior by means of electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Materials Engineering, 2014,(6):68-73.

基金项目:国家科技重大专项项目(2011ZX05056);国家自然科学基金资助项目(51271025)

收稿日期:2015-03-17;修订日期:2015-07-09

通讯作者:王晶(1983-),女,博士,研究方向:金属材料的腐蚀与防护,联系地址:北京市海淀区北四环中路229号海泰大厦1702室(100083), E-mail:wzw0701@163.com