南海岛礁环境下 304 不锈钢腐蚀行为分析

段体岗,彭文山,丁康康,郭为民,侯健,孙明先

(中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要:目的 研究 304 不锈钢材料在南海岛礁大气、飞溅、潮差和全浸区环境下暴露 0.5 a 的腐蚀行为与规律。 方法 通过实海环境适应性试验,获取 304 不锈钢材料在南海岛礁环境下的腐蚀数据。通过腐蚀形貌观察, 明确 304 不锈钢的主要腐蚀形式。通过电化学测试分析,评价 304 不锈钢耐蚀性能,阐明其腐蚀机理。 结果 304 不锈钢在南海岛礁环境下以点蚀为主,4 个区带的平均腐蚀速率分别为 0.8、1.1、1.3、3.2 μm/a, 平均点蚀深度分别为 13.57、15.26、18.62、2.43 μm,最大点蚀深度分别为 28.85、35.63、32.93、40.25 μm。 交流阻抗和 Mott-Schottky 曲线测试结果显示,四个区带试样的电荷传递阻抗分别为 1.27×10⁷、8.76×10⁶、 7.35×10⁵和 5.76×10⁵ Ω·cm²,载流子含量分别为 6.56×10²²、1.01×10²³、2.80×10²³和 4.15×10²³ cm⁻³。在全浸 环境下,304 不锈钢钝化膜破损最严重,耐蚀性下降最大。结论 在大气区和飞溅区,304 不锈钢以点蚀为 主,并在固定部位伴随有轻微缝隙腐蚀;在潮差区和全浸区,由于钙镁沉积物和海生物附着,304 不锈钢表 面形成大量 CI⁻饱和、低溶解氧浓度的腐蚀微电池环境,发生了严重的局部腐蚀,且以全浸区最为严重。 关键词:海洋腐蚀;南海;岛礁环境;304 不锈钢;点蚀 中图分类号: TG172.5 文献标识码:A 文章编号: 1672-9242(2021)11-0051-07

DOI: 10.7643/ issn.1672-9242.2021.11.007

Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in the Sea Environment of South China Sea

DUAN Ti-gang, PENG Wen-shan, DING Kang-kang, GUO Wei-min, HOU Jian, SUN Ming-xian

(State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China)

ABSTRACT: The corrosion behavior and law of 304 stainless steel material exposed to 0.5 a in the atmosphere, splash zone, tidal range and full immersion zone of the South China Sea are studied. Through the real sea environment adaptability test, the corrosion data of 304 stainless steel material in the South China Sea island reef environment is obtained. Through the observation of the corrosion morphology, the main corrosion form of 304 stainless steel is clear. Through electrochemical test and analysis, the corrosion resistance of 304 stainless steel is evaluated and its corrosion mechanism is clarified. The results show that the corrosion of 304 stainless steels is featured as the pitting corrosion in the reef environment of the South China Sea. The average corrosion rates of 304 stainless steels in the four zones are 0.8, 1.1, 1.3 and 3.2 μ m/a, respectively, the average pitting depths are 13.57, 15.26, 18.62, 2.43 μ m, while the maximum pitting corrosion depths are 28.85, 35.63, 32.93 and 40.25 μ m, respectively. The test results of electrochemical impedance and Mott-Schottky curve show that the charge transfer of the four zone samples are 1.27×10^7 , 8.76×10^6 , 7.35×10^5 and $5.76 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$, respectively. Additionally, the calculated carrier densities of

收稿日期: 2021-04-25; 修订日期: 2021-06-21

Received: 2021-04-25; Revised: 2021-06-21

作者简介:段体岗(1987—),男,高级工程师,主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: DUAN Ti-gang (1987-), Male, Senor engineer, Research focus: marine corrosion and protection.

引文格式:段体岗,彭文山,丁康康,等. 南海岛礁环境下 304 不锈钢腐蚀行为分析[J]. 装备环境工程,2021,18(11):051-057.

DUAN Ti-gang, PENG Wen-shan, DING Kang-kang, et al. Corrosion behavior of 304 stainless steel in the sea environment of South China Sea[J]. Equipment environmental engineering, 2021, 18(11): 051-057.

specimens are 6.56×10^{22} , 1.01×10^{23} , 2.80×10^{23} and 4.15×10^{23} cm⁻³, respectively. In the full immersion environment, the 304 stainless steel passivation film was the most damaged and the corrosion resistance decreased the most. For specimens exposed in the atmospheric zone and the splash zone, pitting corrosion is found and, weak crevice corrosion is formed at the fixed position. For those exposed in the tidal zone and the immersion zone, due to the adhesion of calcium-magnesium deposits and marine organism, an amount of corrosion microbatteries are formed featured with saturated-concentration chloride ions and low-concentration dissolved oxygen, more severe pitting corrosion occurs on the surface of 304 stainless steels and even the most severe for the immersion zone.

KEY WORDS: marine corrosion; South China Sea; islands and reefs; 304 stainless steel; pitting corrosion

南海是西太平洋和印度洋之间的航运要冲,是我 国联系东南亚、南亚、西亚、非洲及欧洲的海运通道, 关系到我国"一带一路"大战略的顺利进行。据不完 全估计,南海石油储量至少 300 亿吨,天然气储量高 达 20 万亿立方米,其他资源价值在一万亿美元以上^[1]。 然而,在南海环境极易发生腐蚀、老化以及生物污损 等,对材料、装备和设施造成的破坏不容忽视,已严 重影响了各类装备与设施的使用性能和寿命,造成了 重大的经济损失^[2-4]。因此,南海环境适应性研究已 成为当前腐蚀研究的一个热点。

304 不锈钢由于具有优良的力学性能、成形性能、 焊接性能和较好的耐腐蚀性能,被广泛应用于港口码 头、大型船舶等海洋设施,在南海海洋环境中同样面 临着严重的腐蚀问题^[5-8]。针对 304 不锈钢在岛礁环 境应用中出现的腐蚀问题,开展不同区带下的环境适 应性试验,分析其腐蚀老化性能,获得的数据结果与 规律可为南海岛礁装备及重要结构设施的设计选材、 维修维护提供依据^[9-11]。

文中开展了 304 不锈钢在南海岛礁大气、飞溅、 潮差和全浸区海洋环境下的腐蚀行为研究,根据不同 区带的腐蚀暴露试验结果,讨论了其腐蚀行为规律和 特征,为南海岛礁环境下不锈钢材料的选用与寿命评 估提供数据支持与依据。

1 试验方法

试验材料为 304 不锈钢,样品尺寸为 200 mm× 100 mm×4 mm,试样的长边垂直于板材轧制方向。投 放前进行去油处理,并对试样尺寸和质量进行精确测 量和记录。根据实际条件设计建立飞溅、潮差和全浸 多区带集成式海水环境试验装置以及适应于恶劣天 气条件下的大气暴晒架,试样投放 0.5 a 后进行回收, 获取南海南沙海洋环境 4 种区带的 304 不锈钢材料腐 蚀数据。

暴露试验结束后,回收试样,参照 GB/T 16545— 1996 配制除锈液,去除腐蚀产物,称量,并采用 GB/T 18590—2001 中的显微法测量点蚀深度。借助于数码 相机记录试样除锈前后形貌,采用 3D 显微镜选取代 表性区域进行微观形貌观察等分析手段,研究其腐蚀 行为规律。 通过 PARSTAT 2273 电化学工作站,对除锈前后 的试样进行电化学测试,其中饱和 Ag/AgCl 电极和铂 电极分别做参比电极和辅助电极,回收的 304 不锈钢 试样为工作电极,测试面积为 3.14 cm²,支持电解质 为天然海水。在进行每项电化学测试前,保证试样的 开路电位处于相对稳定状态。在稳定开路电位状态下 进行交流阻抗谱测试,频率范围为 100 kHz~0.01 Hz, 交流幅值为 10 mV; Mott-Schottky 曲线测试范围为 -0.6~0.3 V (vs. Ag/AgCl),扫描速率为 10 mV/s,测 试频率为 1000 Hz。

2 结果及分析

304 不锈钢在南海海洋环境下暴露 0.5 a 除锈前 的腐蚀宏观形貌如图 1 所示。图 1a 显示,大气区带 下, 304 不锈钢试样表面分布有少量腐蚀产物锈点, 腐蚀产物较多集中在夹具接触部位,表明发生缝隙腐 蚀。飞溅区 304 不锈钢试样的腐蚀宏观形貌如图 1b 所示,试样表面均分布有少量腐蚀产物锈点,同样在 与尼龙隔套接触部位,试样腐蚀产物增多,表明该部 位缝隙腐蚀加剧。与大气区和飞溅区试样相比, 潮差 区试样(见图 1c)在除锈前表面分布大量的白色钙 镁沉积物与海生物附着,未附着部位则呈现出无金属 光泽的状态。在与尼龙隔套接触的圆孔部位, 仅存在 微量腐蚀产物,表明不锈钢试样发生了轻微缝隙腐 蚀。304 不锈钢在全浸区除锈前的腐蚀宏观形貌如图 1d 所示,与潮差区试验结果相比,除锈前试样表面 被大量的白色钙镁沉积物与海洋植物全部覆盖,仅在 与尼龙隔套接触的圆孔部位存在少量腐蚀产物,表明 不锈钢试样发生了轻微缝隙腐蚀。

304 不锈钢不同区带海洋环境除锈后的腐蚀宏观 形貌如图 2 所示。大气区试样表面完整,呈现出无金 属光泽的麻面,分布有少量浅色腐蚀痕迹,未发现明 显腐蚀部位。飞溅区试样表面同样相对完整,呈现出 无金属光泽的麻面,但在与尼龙隔套触点接触位置, 产生了圆形规则的腐蚀坑,且坑蚀较深,发生了明显 的缝隙腐蚀。相比飞溅区,潮差区试样表面腐蚀程度 加剧,出现了较细密的点蚀,与干湿交替的严酷南海 环境有关。与潮差区结果相比,全浸区试样表面腐蚀



a 大气区

图 1 海洋环境不同区带 304 不锈钢除锈前腐蚀宏观形貌

Fig.1 Corrosion photographs of 304 stainless steel before rust removal: a) atmospheric zone; b) splash zone; c) tidal zone; d) immersion zone



a 大气区

c 潮差区

d 全浸区

图 2 不同区带海洋环境下暴露 0.5 a 周期 304 不锈钢除锈后腐蚀宏观形貌 Fig.2 Corrosion photographs of 304 stainless steel after rust removal: a) atmospheric zone; b) splash zone; c) tidal zone; d) immersion zone

程度进一步加剧,失去金属光泽,但表面完整,未观 察到点蚀状况。

304 不锈钢在南海岛礁环境下暴露 0.5 a 周期除 锈后的腐蚀微观形貌如图 3 所示。由图 3 看出,大气 区试样表面完好,未发现明显点蚀坑,仅在局部位置 存在浅色锈斑,在该位置,不锈钢表面钝化膜发生了 轻微破损。相比大气区,飞溅区试样表面相对完好, 但腐蚀程度加重,在局部位置出现了细密的点蚀。由 图 3c、d 可以看出, 潮差区和全浸区试样表面腐蚀程 度进一步加剧,腐蚀区域增多,出现了较细密的点蚀, 其中全浸区试样表面腐蚀程度最严重。

南海岛礁大气、飞溅、潮差和全浸区带暴露 0.5 a 周期的 304 不锈钢试样腐蚀速率和点蚀深度数据如 图 4 所示。可以看出, 304 不锈钢整体腐蚀速率较小。 随着试验环境从大气区、飞溅区到潮差区和全浸区, 试样的腐蚀速率逐渐增加,在全浸区带环境中,304 不锈钢试样的腐蚀速率达到最大值,为 3.2 μm/a,表

明试样在南海岛礁全浸区环境下腐蚀最严重。这一结 果与南海环境高温、高盐的严酷腐蚀特点有关,同时 也与 304 不锈钢在海洋环境下以点蚀和缝隙腐蚀为 主的腐蚀特点有关^[3,12]。图 4b 为 304 不锈钢在南海岛 礁4个区带下的平均点蚀深度和最大点蚀深度对比。 结果显示,随着暴露区带从大气区到全浸区,试样的 平均点蚀深度逐渐增加,由大气区带的 13.57 μm 增 长到全浸区的 26.43 µm/a; 而试样的最大点蚀深度在 4个区带下同样以全浸区最大,约为40.25 μm。这一 结果可能与全浸区条件下钙镁沉积物和海生物附着 引起的 304 不锈钢缝隙腐蚀加剧有关。

图 5 为 304 不锈钢试样的电化学阻抗谱测试结 果。304 不锈钢试样的 Nyquist 图由阻抗-容抗弧组成, 相比大气区带和飞溅区带,潮差区带和全浸区带试样 的阻抗呈减小趋势,反映其抗腐蚀能力下降。图 5b 为 304 不锈钢试样的 Bode 图,可以看出,出现了两 个相互影响显著的电化学时间常数:第一个时间常数





d 全浸区







Fig.4 Corrosion data comparison of 304 stainless steels exposed in South China Sea for 0.5 a: a) average corrosion rates; b) pitting corrosion depths

代表钝化膜电阻-电容特性的快速响应,第二个代表 双电层及法拉第过程等的慢速响应^[13-16]。

根据前文表面观察和相关文献的 XPS 测试结 果^[13-14,17-18],304 不锈钢在经历实海试验后,试样表 面首先出现一层致密的钝化膜,随后在南海高温、高 盐、高湿等特殊环境下,大气区和飞溅区试样表面存 在局部薄液膜,而潮差区和全浸区试样表面则存在钙 镁沉积物和海生物附着,使得试样发生局部腐蚀,导 致钝化膜破损和再钝化,并反复进行。随着试验周期 的延长,304 不锈钢表面再钝化能力减弱,从而引起 腐蚀电化学行为的变化。因此对不同区带试样的交流 阻抗图,通过等效电路进行拟合分析,对应等效电路 如图 5c 所示, 拟合分析结果见表 1。在测试过程中, 不锈钢基体与海水接触,因此等效电路中各元件对应 的物理量分别为: *R*_s为溶液接触电阻; *R*_f为钝化膜与 缝隙孔道并联电阻; *Q*_f 为钝化膜与缝隙孔道混合电 容; *R*_{ct}代表金属表面的电荷传递电阻; *Q*_d则代表金 属/溶液界面的双电层电容。

与大气区和飞溅区试样相比,潮差区和全浸区试样的电荷传递电阻明显降低,降低约1个数量级,表明 304 不锈钢的耐蚀性能降低。金属氧化物/氢氧化物的交流阻抗谱相关研究显示^[19-20], *n*<1 是由弥散效应引起的,可能与多种不同的物理化学现象有关。海洋岛礁环境中,在局部高 Cl⁻浓度、溶解氧和 pH 值

表 1 EIS 拟合结果 Tab.1 EIS fitting results							
试验区带	$R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$R_{\rm f}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$Q_{\rm f}/({\rm F}\cdot{\rm cm}^{-2})$	$n_{\rm f}$	$R_{\rm ct}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$Q_{\rm dl}/({\rm F}\cdot{\rm cm}^{-2})$	<i>n</i> _{ct}
大气区	30.70	1.28×10^{5}	3.17×10^{-5}	0.85	1.27×10^{7}	2.27×10^{-5}	0.84
飞溅区	53.46	7.58×10^4	6.17×10^{-6}	0.81	8.76×10^{6}	1.85×10^{-5}	0.80
潮差区	40.63	2.16×10^4	5.20×10^{-5}	0.82	7.34×10^{5}	5.72×10^{-5}	1.00
全浸区	44.59	1.70×10^{4}	5.55×10^{-5}	0.82	5.76×10 ⁵	4.39×10^{-5}	0.81





图 5 304 不锈钢 EIS 测试结果 Fig.5 EIS results of 304 stainless steels: a) Nyquist plots; b) Bode plots; c) equal

等多种因素的共同作用下,试样表面形成非均匀分布 的致密钝化膜层。随着试验时间延长,缝隙区域中的 海水溶解氧浓度下降,降低了钝化膜形成速率,导致 钝化膜层均匀性和致密性降低,从而引起了不锈钢表 面的电化学过程发生变化。因此,可以认为,304不 锈钢表面不均匀的钝化膜层和缝隙微电解池共同引 起了金属/海水界面的常相位角行为。同时,随着试 验周期的延长,海生物附着区域的缝隙影响增加,金 属/海水界面的理想电容特性越来越弱, 钝化膜层的 不均匀性逐渐升高, 从而导致 304 不锈钢的耐腐蚀性 能降低。

不同区带环境中 304 不锈钢试样表面钝化膜的 Mott-Schottky 曲线如图 6 所示。钝化膜的半导体性质 可用 Mott-Schottky 理论来描述^[21],半导体膜空间电 荷层电容(*C*)与电位(*E*)的关系为:

$$C^{-2} = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 e N_{\rm d}} \left(E - E_{\rm fb} - \frac{\kappa T}{e} \right) \tag{1}$$

式中: N_d 为施主密度; E_{tb} 为平带电位;e为电子 电量(e=1.602 189×10⁻¹⁹ C); κ 为 Boltzmann 常数 ($\kappa=1.38\times10^{-23}$ J/K);T为热力学温度; ε_0 为真空介 电常数($\varepsilon_0=8.85\times10^{-14}$ F/cm); ε 为钝化膜相对介电常 数,文中取 15.6^[22]。



图 6 304 不锈钢 Mott-Schottky 曲线 Fig.6 Mott-Schottky plots of 304 stainless steels

如果 Hemholtz 电容等其他串联电容可以忽略不 计,则 C^2 与 *E* 能较好地符合线性关系,进而由线性 段斜率求得 N_d 。曲线中电位(为–0.5~0 V, vs. Ag/ AgCl)范围的斜率为正。根据式(1)可知, 304 不 锈钢表面的钝化膜在这个电位范围呈n型半导体。研 究表明^[23-24], 304 不锈钢钝化膜的主要成分包括 Cr₂O₃、CrO₃、Fe₂O₃、FeOOH、NiO 等。在不同腐蚀 介质中形成的钝化膜,本质上没有区别,即为内层是 富铬 p 型半导体、外层为富铁 n 型半导体层组成的混 合氧化膜层。两层氧化膜对外部电解质和水起到阻隔 作用,不同半导体类型造成的势垒对载流子迁移的阻 碍作用,使基底金属的腐蚀速率减小。不锈钢耐点蚀 的性能与表面钝化膜半导体结构密切相关。根据点缺 陷模型(PDM)理论^[25], n型半导体膜中, Fe²⁺空隙 和氧空位是钝化膜的缺陷形式。因为 Fe 原子尺寸比 氧原子大得多,Fe²⁺从原先位置迁移引起钝化膜中产 生 Fe²⁺空隙需要更大的能量,氧空位需要的能量较 小,更容易进入钝化膜,所以氧空位是n型半导体钝 化膜的主要缺陷,施主态主要是氧空位。一般认为, 钝化膜的缺陷位置是钝化膜破裂以及点蚀萌发的主 要区域,并且载流子浓度越高,膜破裂和点蚀引发的 可能性越高,材料耐蚀性下降越严重[26]。

计算结果显示,从大气区、飞溅区到潮差区和全 浸区,304 不锈钢的载流子含量分别为 6.56×10²²、 1.01×10²³、2.80×10²³、4.15×10²³ cm⁻³。表明随着试验 区带从大气区到全浸区,304 不锈钢试样表面的钝化 膜中载流子密度升高,缺陷数量增多,耐蚀性降低。 这与钝化膜生长和破裂的动态过程中试验环境因素 的交互作用密切相关。对于大气区和飞溅区,在表面 薄液膜与高温、高盐和高湿严酷环境因素的协同作用 下,304 不锈钢试样以点蚀为主,同时在固定部位伴 随有缝隙腐蚀。对于干湿交替特征的潮差区,试样表 面大量钙镁沉积物与一定海生物附着,形成较小缝隙 部位,导致较多饱和 CI 的腐蚀微电池环境形成,在 独特的腐蚀环境作用下,304 不锈钢表面发生更加严 重的局部腐蚀。对于全浸区,试样表面的腐蚀微电池 环境更加严重,在4个区带中腐蚀程度最严重。

3 结论

1)在岛礁环境下,304 不锈钢试样的腐蚀形式 以点蚀为主,最大点蚀深度为 28~40 μm。其中全浸 区试样由于大量钙镁沉积物和海生物附着,导致点蚀 程度最为严重。

2)电化学测试结果显示,从大气区、飞溅区到 潮差区和全浸区,304不锈钢试样的电荷传递阻抗依 次减小,载流子浓度依次增大,表明钝化膜破损和点 蚀情况逐渐加重,试样耐点蚀性能依次下降。

参考文献:

[1] 朱伟林, 张功成, 钟锴, 等. 中国南海油气资源前景[J].

中国工程科学, 2010, 12(5): 46-50.

ZHU Wei-lin, ZHANG Gong-cheng, ZHONG Kai, et al. South China Sea: Oil and gas outlook[J]. Engineering sciences, 2010, 12(5): 46-50.

- [2] 丁康康, 郭为民, 张彭辉, 等. 几种典型金属材料西沙海洋飞溅区腐蚀行为规律研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(2): 51-57.
 DING Kang-kang, GUO Wei-min, ZHANG Peng-hui, et al. Corrosion behavior of typical metal materials in Xisha marine splash zone[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(2): 51-57.
- [3] 丁康康, 遙昆, 顾良华, 等. 几种典型金属材料西沙海 洋全浸区腐蚀行为规律研究[J]. 装备环境工程, 2019(4): 65-71.
 DING Kang-kang, PANG Kun, GU Liang-hua, et al. Corrosion behavior of typical metal materials in Xisha marine immersion zone[J]. Equipment environmental engineering, 2019(4): 65-71.
- [4] 林臻,李国璋,白鸿柏,等.金属材料海洋环境腐蚀试验方法研究进展[J].新技术新工艺,2013(8):68-74. LIN Zhen, LI Guo-zhang, BAI Hong-bai, et al. Review of research on experimental methods for marine environmental corrosion of metal materials[J]. New technology & new process, 2013(8):68-74.
- [5] 彭文山,刘少通,郭为民,等.两种不锈钢在港口海水环境中的腐蚀行为和规律研究[J].装备环境工程,2020,17(7):76-83.
 PENG Wen-shan, LIU Shao-tong, GUO Wei-min, et al. Corrosion behavior and regularities of two stainless steels in seawater environment of different harbors[J]. Equipment environmental engineering, 2020, 17(7):76-83.
- [6] 彭文山, 侯健, 郭为民, 等. 西沙海洋大气环境中典型 材料腐蚀形貌识别[J]. 装备环境工程, 2019, 16(7): 1-7. PENG Wen-shan, HOU Jian, GUO Wei-min, et al. Corrosion morphology identification of typical materials in Xisha marine atmospheric environment[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(7): 1-7.
- [7] 骆鸿,李晓刚,肖葵,等. 304不锈钢在西沙海洋大气环境中的腐蚀行为[J].北京科技大学学报, 2013, 35(3): 332-338.
 LUO Hong, LI Xiao-gang, XIAO Kui, et al. Corrosion

behavior of 304 stainless steel in the marine atmospheric environment of Xisha Islands[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(3): 332-338.

- [8] NEVILLE A, HODGKIESS T. Comparative study of stainless steel and related alloy corrosion in natural sea water[J]. British corrosion journal, 1998, 33(2): 111-120.
- [9] 李长虹,苏少燕.金属材料在西沙的腐蚀速率与腐蚀
 等级[J].电子产品可靠性与环境试验,2013,31(S1):
 11-14.

LI Chang-hong, SU Shao-yan. Corrosion speed and level of metal material in Xisha natural environment[J].

Electronic product reliability and environmental testing, 2013, 31(S1): 11-14.

 [10] 丁康康, 刘亚强, 顾良华, 等. E420 在南海岛礁海水环 境腐蚀行为规律研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(10):
 1-7.

> DING Kang-kang, LIU Ya-qiang, GU Liang-hua, et al. Corrosion behavior of E420 in seawater environments of the reef in the South China sea[J]. Equipment environmental engineering, 2020, 17(10): 1-7.

- [11] 张彭辉, 王炜, 郭为民, 等. 海工钢在热带海域长尺试验腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(2): 77-80. ZHANG Peng-hui, WANG Wei, GUO Wei-min, et al. Corrosion behavior of long-size marine steel samples in tropical sea area[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(2): 77-80.
- [12] 苏璐璐. Q235 钢和不锈钢海水腐蚀机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
 SU Lu-lu. Study on corrosion mechanism of Q235 steel and stainless steel in natural seawater[D]. Jinan: Shandong University, 2010.
- [13] 张宇, 刘亚鹏, 李开伟, 等. 南海大气环境下 304 不锈 钢的点蚀特性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 44-50. ZHANG Yu, LIU Ya-peng, LI Kai-wei, et al. Pitting characteristics of 304 stainless steel in the atmospheric environment of the South China sea[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 44-50.
- [14] 彭文山, 侯健, 丁康康, 等. 深海环境中 304 不锈钢腐 蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(2): 145-151.
 PENG Wen-shan, HOU Jian, DING Kang-kang, et al. Corrosion behavior of 304 stainless steel in deep sea

environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(2): 145-151.

- [15] DUAN Ti-gang, PENG Wen-shan, DING Kang-kang, et al. Long-term field exposure corrosion behavior investigation of 316L stainless steel in the deep sea environment[J]. Ocean engineering, 2019, 189: 106405.
- [16] WANG Xin-hua, FAN Lin, DING Kang-kang, et al. Pitting corrosion of 2Cr13 stainless steel in deep-sea environment[J]. Journal of materials science & technology, 2021, 64: 187-194.
- [17] DETRICHE S, VIVEGNIS S, VANHUMBEECK J F, et al. XPS fast depth profile of the native oxide layers on AISI 304, 316 and 430 commercial stainless steels and their evolution with time[J]. Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 2020, 243: 146970.

- [18] JUNG R H, TSUCHIYA H, FUJIMOTO S. XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere[J]. Corrosion science, 2012, 58: 62-68.
- [19] MOHAMMADI F, NICKCHI T, ATTAR M M, et al. EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(24): 8727-8733.
- [20] PRADHAN S K, BHUYAN P, BAIRI L R, et al. Comprehending the role of individual microstructural features on electrochemical response and passive film behaviour in type 304 austenitic stainless steel[J]. Corrosion science, 2021, 180: 109187.
- [21] MONRRABAL G, BAUTISTA A, GUZMAN S, et al. Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surfaces[J]. Journal of materials research and technology, 2019, 8(1): 1335-1346.
- [22] TAVEIRA L V, MONTEMOR M F, DA CUNHA BELO M, et al. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L[J]. Corrosion science, 2010, 52(9): 2813-2818.
- [24] 胡钢, 许淳淳, 张新生. 304 不锈钢在闭塞区溶液中钝 化膜组成和结构性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学 版), 2003, 30(1): 20-23.

HU Gang, XU Chun-chun, ZHANG Xin-sheng. Composition and structure of the passive film of 304 stainless steel in an occluded solution[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2003, 30(1): 20-23.

- [25] CHENG Y F, LUO J L. A comparison of the pitting susceptibility and semiconducting properties of the passive films on carbon steel in chromate and bicarbonate solutions[J]. Applied surface science, 2000, 167(1-2): 113-121.
- [26] MACDONALD D D, URQUIDI-MACDONALD M. Theory of steady-state passive films[J]. Journal of the electrochemical society, 1990, 137(8): 2395-2402.