

不锈钢在海水中阴极保护研究现状

杜建强^{1,2}, 杜敏^{1,2}

(1.海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;

2.中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘 要: 不锈钢在海洋环境中, 钝化膜易被破坏, 从而发生局部腐蚀。阴极保护是海洋工程中有效、可靠的常用保护手段, 能够对不锈钢形成有效保护。综述了不锈钢在海水环境中的阴极保护发展现状, 发现阴极保护不仅能避免局部腐蚀的发生, 对已发生的点蚀、缝隙腐蚀也具有良好的抑制作用, 但是不同的阴极保护电位对不锈钢基体和钝化膜存在影响。当阴极保护电位过正时, 无法对基体形成有效保护; 随着保护电位负移, 在一定范围内可以对不锈钢形成有效保护, 有利于保持钝化膜的完整; 保护电位过负时, 则会发生析氢反应, 有出现氢致开裂的风险, 钝化膜还存在活化的风险, 会导致均匀腐蚀的发生。目前, 大量研究只是确定不锈钢在某一环境中的电位保护范围, 但保护电位范围跨度一般比较大, 在实际实施保护的过程中, 对施加电位的选择仍没有一个明确的标准。

关键词: 不锈钢; 阴极保护; 钝化膜; 局部腐蚀; 闭塞区; 氢脆

中图分类号: TG174.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)05-0026-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.004

Research Progress in Cathodic Protection of Stainless Steel in Sea Water

DU Jian-qiang^{1,2}, DU Min^{1,2}

(1.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of China, Qingdao 266100, China;

2.College of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: Passivation film of stainless steel in the marine environment is easily damaged, leading to occurrence of localized corrosion. Cathodic protection is an effective and reliable means of protection commonly used in marine environment, which can form an effective protection for stainless steel. In this paper, the development status of cathodic protection of stainless steel in marine environments was reviewed and it was found that cathodic protection could not only avoid the occurrence of localized corrosion, but also have good inhibitory effect on existing pitting and crevice corrosions, however, different cathodic protection potentials would influence the stainless steel substrate and the passivation film. When the cathodic protection potential was too positive, it would fail to effectively protect the stainless steel substrate. With the negative shift of protection potential

收稿日期: 2016-01-20; 修订日期: 2016-04-27

Received: 2016-01-20; **Revised:** 2016-04-27

基金项目: 国家自然科学基金 (41576076); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2014CB643300); 国家材料环境腐蚀平台项目

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (41576076), National Key Basic Research Program (973 Program, 2014CB643300) and National Environmental Corrosion Platform (NECP)

作者简介: 杜建强 (1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: DU Jian-qiang (1991—), Male, Master graduate student, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 杜敏 (1969—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护技术。

Corresponding author: DU Min (1969—), Female, Ph.D., Professor, Research focus: marine corrosion and protection technology.

within a certain range, the stainless steel could be effectively protected, keeping the passivation film intact. If the protection potential was too negative, hydrogen evolution reaction occurred, with the risk of hydrogen induced cracking, and there was the risk of passive film activation, resulting in uniform corrosion. Currently, a large number of studies were focused on determination of the potential protection scope of stainless steel in a certain environment, but the protection potential range span is generally quite large, therefore in the actual implementation of protection, there is still no clear selection criteria of the applied potential.

KEY WORDS: stainless steel; cathodic protection; passivation film; localized corrosion; occluded area; hydrogen embrittlement

不锈钢通常是指 Cr 质量分数为 12%~30% 的铁基耐蚀合金, 由于加入了 Cr、Ni、Mo 等微量元素, 表面上生成了致密的氧化膜, 因此在腐蚀介质中的腐蚀速率大大降低。随着科技的发展, 不锈钢的综合性能开始向耐蚀性强、强度高、耐高温低温、耐高压等方向发展, 加上其自身兼具良好的力学性能、良好的加工成形性能、抗氧化能力、高的延展性和韧性, 逐渐成为了海水环境中的理想工程材料^[1-3]。

在海洋环境中, 由于 Cl⁻ 等侵蚀性离子、海洋微生物的大量存在以及海洋工程中普遍存在的缝隙、闭塞区, 不锈钢的钝化膜易遭到破坏, 点蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀开裂成为其腐蚀的主要形式^[4-6]。不锈钢由于局部腐蚀导致的损失日趋见长。美国杜邦公司统计的数据显示, 在 1968—1971 年间发生的 685 起工程事故中, 绝大部分耐蚀设备是由不锈钢制造的, 不锈钢发生局部腐蚀的比例占到了 40%。根据 1999 年启动的咨询项目“中国工业与自然环境腐蚀问题调查与对策”的调查显示, 我国的直接腐蚀经济损失为 2288.84 亿^[7-8]。为此, 对不锈钢进行保护, 延长海洋环境中不锈钢构筑物的使用寿命, 减少损失, 是十分必要的。

阴极保护可对海洋金属构筑物形成有效的保护, 不仅可以抑制局部腐蚀的发生, 而且对于已经发生的点蚀、缝隙腐蚀也具有良好的抑制作用^[9-12]。如果阴极保护的电位选择不当, 会带来了很多问题。保护电位过正, 无法获得有效保护; 保护电位过负, 则会发生氢脆, 电子的流入还会带来钝化膜的还原等问题。2005 年, 期刊《Corrosion》上发表了一篇关于挪威大陆架上一个工程的经验教训: 2001 年铺设的 13Cr 超级马氏体不锈钢管道, 由于施工方式不当, 并且施加的阴极保护电位过负, 在 2002 年就出现了氢致开裂, 之后进行了多次维修和换管工作, 造成了巨大的经济损失^[13]。所以在不锈钢的使用过程中, 阴极保护电位的选择十分重要。

1 不锈钢及其腐蚀特点

1.1 概述

不锈钢按在正火状态下的组织形态进行分类, 可分为马氏体不锈钢、铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、奥氏体-铁素体双相不锈钢、沉淀硬化不锈钢等^[14-16]。

不锈钢优秀的耐蚀性归因于表面形成了钝化膜, 钝化膜主要是铁、铬、镍的混合氧化物, 具有很强的自修复能力^[17]。稳定的钝化膜具有大的电阻, 能大大降低不锈钢基体在腐蚀介质中的腐蚀速率^[18]。加入的合金元素种类和比例不同, 得到的钝化膜也有不同的特点, 人们据此不断开发出不同性能的不锈钢。

1.2 在海水介质中的腐蚀特点

在特殊环境中, 不锈钢的钝化膜会被打破, 导致的腐蚀后果会更严重。在含有 Cl⁻ 等侵蚀性离子、微生物、溶解氧或氧化剂的海洋环境中, Cl⁻ 优先吸附于钝化膜上, 并与其中的阳离子结合生成可溶性氯化物, 钝化膜的修复平衡被打破, 使得局部钝化膜被破坏, 裸露的微小金属成为阳极, 周围钝化膜成为阴极, 大阴极小阳极的结构使得阳极电流高度集中, 腐蚀迅速向内发展, 形成蚀孔 (孔径多在 20~30 μm)^[19]。蚀孔的发展过程遵循闭塞腐蚀电池理论。当蚀孔形成后, 孔外被腐蚀产物阻塞, 内外的电流和扩散受到阻滞, 孔内成为闭塞区, 主要发生阳极反应, 不锈钢基体被腐蚀。而阴极反应转移到孔外进行, 蚀孔迅速发展, 孔内逐渐累积的金属离子发生水解, pH 降低^[20-21]。Cl⁻ 由孔外迁入孔内, 孔内 Cl⁻ 浓度增高, H⁺ 和 Cl⁻ 形成强腐蚀性的盐酸, 小孔腐蚀开始自催化加速。孔蚀迅速发展, 成为不锈钢构筑物的巨大隐患。

缝隙腐蚀是局部腐蚀的一种。应用在海洋工程中的不锈钢构筑物普遍存在异物或结构上的缝隙,缝内溶液中物质交流被阻滞,缺氧、闭塞的缝隙区具有和孔蚀闭塞区相同的特点。缝隙腐蚀发展过程与孔蚀类似,一旦发生,缝隙内溶液 pH 下降,Cl⁻浓度逐渐增大,也产生自催化性加速腐蚀^[22-24]。

奥氏体不锈钢在海水环境中除了容易受到 Cl⁻的侵蚀,还容易当外部存在应力时发生应力腐蚀开裂^[25]。胡建朋、刘志勇等^[26]利用动电位扫描、交流阻抗谱、慢应变速率拉伸(SSRT)及 SEM 表面分析方法,探索了 304 不锈钢在模拟海水环境中发生 SCC 的敏感性及其断裂特征和机理,结果发现,304 不锈钢在模拟海水溶液中呈钝化状态,出现应力腐蚀敏感性,且裂纹扩张为穿晶开裂,在深海中的 SCC 机制为氢致开裂。

应力促进不锈钢材料的钝化膜破裂和自催化效应。在临界 pH 以下时,应力、H⁺、Cl⁻协同作用还可以加速不锈钢的应力腐蚀,应力部位成为腐蚀电池阳极,钝化膜完整部位成为腐蚀电池阴极,大阴极小阳极的自催化加速效应使得蚀孔和缝隙腐蚀向纵深发展。

2 不锈钢阴极保护

阴极保护是通过给要保护的金属材料施加阴极电流,使阴极上只发生还原反应,氧化反应则发生在辅助电极上,从而金属受到保护,不会被夺去电子而发生腐蚀。这种方法被广泛应用于海水环境中,可以保护金属构筑物。依据提供电流的方法不同,阴极保护可分为牺牲阳极阴极保护法和外加电流阴极保护法。

50 多年前就有人发现,阴极保护可以对包括点蚀、缝隙腐蚀在内的局部腐蚀形成有效保护。小伦诺克斯等人^[27]研究了 24Ni-20Cr-6.5Mo、26Cr-1Mo、22Cr-13Ni-5Mn、216 四种不同型号的不锈钢在海水中的耐蚀性能,同时还研究了外加电流法和牺牲阳极法对这几种不锈钢的阴极保护效果。结果发现,两种保护下的试样经过长期海港与室内暴露实验后,腐蚀痕迹非常微小,大多数情况下,各类局部腐蚀倾向都能被有效抑制。

2.1 不锈钢阴极保护对闭塞区的影响

闭塞区溶液具有强烈的腐蚀性,缺氧、低 pH

值、较高的氯离子浓度、闭塞等是它的主要特性^[28]。Fontana 等认为^[29],局部腐蚀发生时,闭塞区 pH 开始下降,至临界值以下后,闭塞区发生钝化-活化转变,电位突降,放氢开始,腐蚀加速,此时闭塞区的 pH 值、溶液成分、电极电位与外部明显不同,蚀孔、缝隙腐蚀过程都存在自催化加速腐蚀效应。Peterson 等研究表明^[30],在施加阴极保护时,缝隙内的 pH 值不但不会下降,反而升高。

刘幼平等^[31]采用恒电位模拟闭塞电池的方法,研究极化电位对局部腐蚀闭塞区化学、电化学状态的影响。在施加阴极保护时,随外部电位变负,闭塞区的电位下降,pH 值增大,电位-pH 条件由原来的“腐蚀区”可下降到“免蚀区”。当闭塞区溶液的 pH 值上升到临界值以上并取消阴极极化时,闭塞区的电位从“免蚀区”上升到“钝化区”,腐蚀速度也比阴极极化前明显减小,但存在加速腐蚀的危险。

许淳淳等^[32]采用恒电流模拟闭塞电池装置研究阴极保护对局部腐蚀和扩展阶段化学、电化学状态的影响。将 1Cr13 和 0Cr18Ni9 不锈钢在 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液体系中施加阴极极化,发现闭塞区的溶液 pH 值增大,Cl⁻向外迁移,电极电位负移。他们^[33]利用模拟闭塞电池法得到 0Cr18Ni9 钢在闭塞区溶液中的 E_T 值范围为 -228~-338 mV (vs. SCE,下同),利用模拟闭塞区溶液法得到的 E_T 值范围为 -221~-428 mV,二者基本一致。最终,他们选定 E_T 值的下限 -440 mV 作为孔蚀的阴极保护电位。其中: $E_T = E_{OCD} - E_d$ (E_{OCD} 为闭塞区内试件的开路电位, E_d 为不通电时内、外参比电极的电位差)。

综上所述,目前对于闭塞区形成发展过程和机理已经研究得很多,闭塞区发展遵循自腐蚀加速的原则。而对于阴极保护过程,阴极电位的选择范围研究较少,没有统一的理论依据。

2.2 阴极保护对钝化膜的影响

适度的阴极保护可以对钝化膜形成保护,减轻试样表面的均匀腐蚀。金属表面被阴极极化时,Cl⁻在金属表面的吸附被阻止,避免了钝化膜的破坏,降低了发生局部腐蚀的风险。对于已有的缝隙和点蚀缺陷,阴极保护可使金属/溶液界面附近的 pH 升高,有效抑制了自催化过程。然而,当阴极保护电流过大时,不锈钢表面的钝化膜存在活化溶

解的风险。

北京大学的程学群提出^[34-36]，对 316L 不锈钢进行阴极极化时，在电场作用下，基体的铁原子容易向表面迁移，这些原子尚有一部分能被临近的氧化铬氧化成膜，因此氧化膜存在一个氧化铁的溶解过程和一个铁的成膜过程。如果阴极极化电流过大，那么迁移到表面的 Fe 原子来不及被氧化，打破了溶解-成膜平衡，其结果就是氧化铁完全被溶解，甚至使另外两层钝化膜被溶解而露出不锈钢基体。他还提出过，如果在醋酸中使用 10 mV 的阴极电流对 316L 不锈钢进行阴极极化，那么在极短时间内，钝化膜就会被完全溶解。

王志刚等^[37]在 3.5%NaCl 溶液中、不同的阴极保护电位下，利用自制的微动腐蚀测试系统，研究了 1Cr13 的微动腐蚀行为。结果发现：在外加保护电位-670 mV 时，不锈钢失重达到最小值，此后失重随保护电位的负移而逐渐增加。他们认为，采用合适的阴极极化电位才能保持不锈钢钝化膜的完整性。如果极化电位偏负，会引起氧化膜的还原，钝化膜被破坏；如果极化电位更负，就有可能发生析氢，直接导致钝化膜的机械破坏。

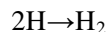
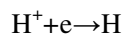
中国海洋大学邱璟等^[38]研究了 316L 不锈钢在模拟油田采出水中的阴极保护，结果表明，-300 mV 极化条件下的 316L 不锈钢在 60 °C 含饱和 CO₂ 模拟油田采出水中，钝化膜破坏严重。在-400~-700 mV 保护电位范围内，随着电位负移，钝化膜的还原速率增大，极化 7 天后，容抗弧半径减小，钝化膜阻值减小。在-600~-700 mV 极化电位下，由于钝化膜还原速率较大，7 天后，电极表面的化学组成与其他电位下的差异较大，Cr 和 Mo 向电极表面负移。

刘幼平等^[31]提出了孔蚀保护电位 E_p 是孔内外间的换向电位 E_T ，当不锈钢基体外表面电位正于 E_T 时，流向闭塞区的电流为阳极电流，局部腐蚀发生自催化加速腐蚀效应，闭塞区内溶液 pH 下降，Cl⁻ 浓度增大；当外表面电位负于换向电位 E_T 时，流向闭塞区的阴极电流抑制局部腐蚀，闭塞区内的 pH 增大，Cl⁻ 向外迁移。

综上所述可以发现，在阴极保护过程中，随着电极电位的变负，钝化膜的还原程度增大，对不锈钢的负面影响就会增大；但是电位负到临界电位时，会出现钝化性阴极保护。阴极保护对钝化膜影响复杂，目前还没有明确的定论。

2.3 阴极保护过负导致析氢

阴极保护电位过负带来的另一个影响就是引起阴极析氢，即被保护体表面不再以吸氧的阴极反应为主，而以氢的还原反应为主，使得材料性能下降或丧失^[39-40]。反应如下：



钱海军、张树霞等^[37]研究了 3.5% NaCl 中 316L 不锈钢在不同保护电位下的阴极极化行为，电化学分析结果表明，在该条件下的阴极保护电位为-200~-800 mV，保护电位在-900 mV 左右时不锈钢出现活化。

杜敏等^[38]采用动电位极化曲线法并结合恒电位极化曲线法研究了天然海水中 410 不锈钢的阴极极化行为，发现施加电位负于-900 mV 时，就会有氢脆的危险。

美国海军实验室为了研究静海水中不锈钢的阴极保护效果，用铁和铝作为外加牺牲阳极，对浸在静海水中的 17-4PH 不锈钢施加阴极保护。结果表明，铁阳极对 17-4PH 不锈钢也能形成有效保护，但用释放电流较大的铝阳极保护 17-4PH 不锈钢时，引发了应力腐蚀开裂^[41]。

中国海洋大学邱璟等^[42]通过慢应变速率拉伸试验（SSRT）研究-600、-700、-800 mV 阴极极化对 316 不锈钢氢脆的影响。结果表明，-600 mV 极化下的试样虽然仍是韧性断裂，但有发生氢脆的趋势。-700、-800 mV 的极化条件下，韧窝明显减少、变浅，并且断口面大部分区域平整，主要表现为脆性断裂。

F. Zucchi 等^[43]在实验温度为 25 °C 条件下，于 pH 值为 6.5 的酸性人工海水中分别对 2205DSS 外加-0.9、-1.0、-1.2 V 的阴极保护电位，进行应变速率为 1×10^{-6} /s 的慢应变速率拉伸实验，得到 ε 分别为 34.2%、32.6%、37.1%，2205DSS 对于 HE 敏感的保护电位为-0.9 V。在相同条件下，对于含硫化物离子的双相不锈钢，当施加的阴极保护电位由-0.9 V 负移到-1 V 时，氢脆特性逐渐增强，而由于钙的沉积作用，当电位负移到-1.2 V 时，氢脆敏感性降低。结果表明，随着介质成分的不同，析氢电位是不断变化的。

Brown 等^[44]对 AISI434 铬钢在 3.5%NaCl 溶液中进行阴极极化，研究阴极极化对应力腐蚀裂缝扩展速度的影响。他们发现极化到一定程度时，裂缝

扩展速度降低,但随外加电位负移,破裂速度增大,最佳缝隙腐蚀保护电位范围为 $-0.74\sim-0.84\text{ V}$ 。

王海江、杨世伟^[45]研究了不同阴极保护电位下 12CrNi3MoV 钢的疲劳裂纹扩展行为,发现在一定的保护电位范围内,裂纹停止扩展,局部腐蚀被抑制,没有氢脆的发生;但当保护电位进一步负移时,达到过保护,将出现较强烈的氢脆效应,裂纹扩展速率增大。

张体明、赵卫民等^[46]采用阴极极化条件下的氢渗透实验和慢应变速率拉伸实验研究了 X65 钢在模拟海水中的氢渗透行为及其对断裂机理的影响。结果显示,在电位负移过程中, X65 钢中的吸附氢浓度呈指数规律上升, X65 钢的裂纹扩展受阳极溶解和阴极析氢的双重作用控制;电位负移到某一值时, X65 钢析氢加剧,脆性断裂区域的比例上升,发生氢致脆化失效。

Yang 等^[47]研究了氢对 304 不锈钢钝化膜的影响,发现充氢量越大,钝化膜的点蚀敏感性越大,一旦钝化膜破坏后,氢还能阻止钝化膜的再钝化,而且充氢量越大, Cl^- 诱导点蚀的临界浓度降低。

目前,大量关于不锈钢在海水中因保护电位过负而发生氢脆的研究主要停留在较浅研究层次上,常常是通过阴极极化的测试确定阴极保护电位范围以及初步确定析氢电位,并结合慢应变速率拉伸实验对经过阴极保护的材料断口形貌分析来确定是否发生氢脆,但缺乏阴极保护对不锈钢氢脆影响的深入定量研究。

2.4 不锈钢阴极保护电位选择

中国海洋大学的孙兆栋等^[48]为了寻找 316L 不锈钢在海水环境下的合适阴极保护电位,首先采用失重法研究不同阴极极化电位对 316L 不锈钢在模拟闭塞液中的防腐效果,然后测试动电位极化曲线,并采用恒电位阴极极化法探究 316L 不锈钢在天然海水以及模拟闭塞液中的阴极极化行为。结果发现:在海水中, 316L 不锈钢合适的保护电位范围是 $-600\sim-900\text{ mV}$;在模拟闭塞液中, 316L 不锈钢的阴极保护率也能达到 80%以上。此外,他们还发现在海水环境中, 316L 不锈钢的阴极极化电流密度较小,也就是阴极反应较慢。

王海江等^[49]采用牺牲阳极(Zn-Al-Cd)的阴极保护方法,对 316L 不锈钢制造的海水冷却消声器冷却水套进行阴极保护。根据参考资料和阴极极

化曲线,确定该材料在海水中的阴极保护电位范围为 $-0.75\sim-1.00\text{ V}$ 。

王德才^[50]通过过电化测试技术,得到了 13Cr 在 3.5% NaCl 溶液中不同状态下的极化曲线,分析了 13Cr 油管的电化学腐蚀速率和外加电位工况下电化学腐蚀速率的变化。结果表明,当外加电位在 $-0.4\sim-0.3\text{ V}$ 之间时, 13Cr 油管腐蚀速率最低。

L. H. Orfei 等^[51]对暴露于海水中的 UNS S30403 不锈钢进行阴极保护,保护电流由海洋沉积物中还原型硫化物的氧化提供,保护电位控制在 -200 mV 。研究表明,不锈钢的使用寿命明显比不加保护时长。极化电位低于 -400 mV 时,由于电流密度较小,保护不充分,不能完全抑制 316L 不锈钢的孔蚀。 -500 mV 极化 30 天后, 316L 不锈钢表面才能明显观察到少量碳酸钙晶体的附着。他们最终得出结论, 316L 不锈钢适宜的阴极保护电位范围仅在 $-500\sim-600\text{ mV}$ 。

目前,大量研究只是确定不锈钢在某环境中的电位保护范围,但保护电位范围跨度一般比较大,在实际实施保护的过程中,对施加电位的选择仍没有一个明确的标准。除此之外,局部腐蚀尺寸微小,使得阴极保护的研究有着很大的局限性,对微区研究方式不同,得到的阴极保护电位范围有很大差异,目前不锈钢阴极保护电位的范围选择上并没有统一的准则。真实地模拟闭塞区,进一步确定保护电位中的最佳保护电位,十分重要。

3 结论

不锈钢耐蚀能力很强,但在海洋环境中, Cl^- 等活性离子及大量存在的海洋微生物会使不锈钢的钝化膜遭到破坏,发生局部腐蚀,而海洋工程中普遍存在的缝隙、闭塞区,为缝隙腐蚀创造了条件,局部腐蚀成为不锈钢在海水中主要的腐蚀。阴极保护对不锈钢的腐蚀过程有明显的抑制作用,但是电位选择不当会带来很多不利影响。电位偏正,保护电流无法对不锈钢形成有效保护;电位过负时,容易导致氢脆的发生,且在阴极保护过程中钝化膜存在活化的风险,保护电位负移,钝化膜活化风险增大。目前对于不锈钢阴极保护电位范围的选择还没有科学的理论依据,研究不同电位下阴极保护对不锈钢的保护效果,找到不锈钢阴极保护的最优保护电位是最重要的。

参考文献

- [1] BASTOS A C, SIMOES A M, GONZALEZ S, et al. Application of the Scanning Electrochemical Microscope to the Examination of Organic Coatings on Metallic Substrates[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 53(3): 177—182.
- [2] PARKINS R N. The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys [J]. *British Corrosion Journal*, 1972, 7(4): 151.
- [3] LIU Y R, YE D, YONG Q L, et al. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Property of Cr13 Super Martensitic Stainless Steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, International, 2011, 18(11): 60—66.
- [4] 魏刚, 熊蓉春. 绿色化学与防腐蚀技术的发展方向[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(1): 33—36.
WEI Gang, XIONG Rong Chun. The Development Direction of Green Chemistry and Anti-corrosion Technology[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2001, 13(1): 33—36.
- [5] SJAASTAD A, OSVOLL H, BARS G M G, et al. CP Design of a Super 13% Cr Flowline[C]//*Corrosion* 2004. [s. l.]: NACE International, 2004.
- [6] JANUSZ S. Pitting Corrosion in Steel and Electrochemical Noise Intensity [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(5): 388—391.
- [7] COLLINS J. Stress Corrosion Cracking in the Chemical Process Industry[J]. *Mater Prot Performance*, 1973, 12(6): 11—15.
- [8] NIU L, YIN Y, GUO W, et al. Application of Scanning Electrochemical Microscope in the Study of Corrosion of Metals[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(17): 4511—4521.
- [9] AKONKO S, LI D Y, ZIOMEK-MOROZ M. Effects of Cathodic Protection on Corrosive Wear of 304 Stainless Steel[J]. *Tribology Letters*, 2005, 18(3): 405—410.
- [10] ELIASSEN S. New Concept for Cathodic Protection of off Shore Pipelines to Reduce HISC [J]. *Corrosion Engineering*, 2004, 39(1): 31—39.
- [11] 钱海军, 陶永顺. 阴极保护下不锈钢细管内电位分布[J]. *化工机械*, 1997, 24(4): 200—204.
QIAN Hai-jun, TAO Yong-shun. Stainless Steel Thin Tube under Cathodic Protection Potential Distribution[J]. *Chemical Engineering Machinery*, 1997, 24(4): 200—204.
- [12] 孟超, 曲政, 庞其伟. 1Cr18Ni9Ti 海水循环水泵阴极保护参数[J]. *腐蚀与防护*, 2004, 25(11): 473—475.
MENG Chao, QU Zheng, PANG Qi-wei. Parameters for Cathodic Protection of 1Cr18Ni9Ti Cycling Pump in Power Plant[J]. *Corrosion and Protection*, 2004, 25(11): 473—475.
- [13] MOLLAN R. Experience with 13Cr Supermartensitic Stainless Steel in the Tuna Submarine Flowlines[C]// *Corrosion* 2005. [s. l.]: NACE International, 2005.
- [14] 董瀚. 中国材料工程大典 第三卷 钢铁材料工程(下)第13篇合金钢[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 500—541.
DONG Han. China Materials Engineering, The Third Volume, Iron and Steel Materials Engineering (Below), Article 13, Alloy Steel[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 500—541.
- [15] 薄鑫涛. 不锈钢钢种发展的一些动向[J]. *热处理*, 2007, 22(4): 5—9.
BO Xin-tao. Development Trend of Stainless Steels[J]. *Heat Treatment*, 2007, 22(4): 5—9.
- [16] 王斌, 栗卓新, 李国栋. 超级马氏体不锈钢焊接的研究进展[J]. *新技术新工艺*, 2008(5): 57—61.
WANG Bin, LI Zhuo-xin, LI Guo-dong. Current Status on Super Martensitic Stainless Steel (SMSS) Welding[J]. *New Technology & New Process*, 2008(5): 57—61.
- [17] ZHANG X R, ZAGIDULIN D, SHOESMITH D. Characterization of Film Properties on the Ni-Cr-Mo Alloy C-2000[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 814—822.
- [18] HEINE B, KIRCHHEIM R. Dissolution Rates of Iron and Chromium and Fe Cr Alloys in the Passive State[J]. *Corrosion Science*, 1990, 31(90): 533—538.
- [19] BROWN B F. Concept of the Occluded Corrosion Cell[J]. *Corrosion*, 1970, 26(8): 249.
- [20] HU L, DU N, WANG M, et al. Monitoring the Initial Pitting Behaviors of 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel by Electrochemical Noise and Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Journal-Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2007, 27(4): 237.
- [21] 林昌健, 谢兆雄, 田昭武. 不锈钢点腐蚀发生的早期过程 II. 电化学扫描隧道显微研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9(4): 259—264.
LIN Chang-jian, XIE Zhao-xiong, TIAN Zhao-wu. Stainless Steel Corrosion Happened Early Process I. Electrochemical Scanning Tunneling Microscope Studies of Initial Pitting Corrosion in 18/8 Stainless Steel[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1997, 9(4): 259—264.
- [22] PETERSON M H, LENNOX T J. A Study of Cathodic Polarization and pH Changes in Metal Crevices[J]. *Corrosion*, 1973, 29(10): 406—412.
- [23] PETERSON M H, LENNOX T J. A Study of Crevice Corrosion in Type 304 Stainless Steel[J]. *Mater Prot and Perform*, 1970, 9(1): 23—26.
- [24] 许淳淳, 张晓波, 刘幼平. A3 钢及 304 不锈钢孔蚀保护电位的确定[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2009, 21(2): 70—75.
XU Chun-chun, ZHANG Xiao-bo, LIU You-ping. Study on the Protection Potential against Pitting Corrosion of A3 Steel and 304 SS[J]. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 2009, 21(2): 70—75.
- [25] 左景伊. 应力腐蚀破裂[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1985: 1—82.
ZUO Jing-yi. Stress Corrosion Cracking[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1985: 1—82.
- [26] 刘志勇, 胡建朋, 胡山山, 等. 304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为[J]. *表面技术*, 2015, 44(3): 10—20.
LIU Zhi-yong, HU Jian-peng, HU Shan-shan, et al. Stress Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Simulated Deep and Shallow Seawater Environments[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(3): 10—20.
- [27] 小伦诺克斯 T J. 新近研制的几种不锈钢在海水中的耐腐蚀性和阴极保护的效果[J]. 杨泳译. *材料开发与应用*, 1981(4): 20—35.
XIAO-LUN KNOX T J. Recent Study of Several Kinds of Stainless Steel in Seawater Corrosion Resistance and the Result of Cathodic Protection[J]. YANG Yong translated. *Development and Application of Materials*, 1981(4): 20—35.
- [28] GAUDET G T, MO W T, TESTER T A. Mass Transfer and Electrochemical Kinetic Interactions in Localized Pitting Corrosion [J]. *Alche J*, 1986, 32(6): 949—958.
- [29] FONTANA M G, GREENE N D. *Corrosion Engineering*[M]. New York: [s. n.], 1967.

- [30] PETERSON M H, LENNOX T J. A Study of Cathodic Polarization and pH Changes in Metal Crevices[J]. Corrosion, 1973, 29(10): 406—412.
- [31] 刘幼平, 朱日彰. 阴极极化对局部腐蚀闭塞区化学和电化学状态的影响[J]. 化工学报, 1995(4): 487—492.
LIU You-ping, ZHU Ri-zhang. Cathodic Polarization of Partial Occlusion Area of Chemical and Electrochemical Corrosion State[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1995(4): 487—492.
- [32] 许淳淳, 张晓波, 李志强, 等. 阴极极化对碳钢局部腐蚀闭塞区化学和电化学状态的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(5): 260—262.
XU Chun-chun, ZHANG Xiao-bo, LI Zhi-qiang, et al. Effect of Cathodic Polarization on Chemical and Electrochemical State inside Occluded Cells of Localized Corrosion of A3 Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2000, 12(5): 260—262.
- [33] 许淳淳, 刘幼平, 张晓波, 等. 孔蚀阴极保护电位方法的研究[J]. 电化学, 1999, 5(2): 152—156.
XU Chun-chun, LIU You-ping, ZHANG Xiao-bo, et al. A Study on the Cathode Protection Potential Against Pitting Corrosion[J]. Electrochemistry, 1999, 5(2): 152—156.
- [34] 程学群, 李晓刚, 杜翠薇. 316L 不锈钢在含氯高温醋酸溶液中的自钝化行为[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(9): 840—844.
CHENG Xue-qun, LI Xiao-gang, DU Cui-wei. 316L Stainless Steel in High Temperature Chlorine Acetic Acid Solution in the Passivation Behavior[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(9): 840—844.
- [35] 程学群, 李晓刚, 杜翠薇, 等. 316L 不锈钢在醋酸溶液中的钝化膜电化学性质[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(9): 911—915.
CHENG Xue-qun, LI Xiao-gang, DU Cui-wei, et al. 316L Stainless Steel in Acetic Acid Solution Passivation Membrane in the Electrochemical Properties[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(9): 911—915.
- [36] 程学群, 李晓刚, 杜翠薇. 316L 不锈钢在含 Cl^- 高温醋酸溶液中的电化学行为[J]. 金属学报, 2006, 42(3): 299—304.
CHENG Xue-qun, LI Xiao-gang, DU Cui-wei. Electrochemical Behavior of 316L Stainless Steel in Cl^- Containing Acetic Acid Solution under High Temperature[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(3): 299—304.
- [37] 王志刚, 李久青, 吴荫顺. 阴极保护对氯化物环境中 1Cr13 不锈钢微动腐蚀的影响[J]. 北京科技大学学报, 1999, 21(4): 365—367.
WANG Zhi-gang, LI Jiu-qing, WU Yin-shun. Influence of Cathodic Protection on the Fretting Corrosion of 1Cr13 Stainless Steel in Chlorine Compound Environment [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1999, 21(4): 365—367.
- [38] 杜敏, 孙兆栋. 410 不锈钢在海水中阴极极化行为的研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2010, 40(9): 91—95.
DU Min, SUN Zhao-dong. Study on the Cathodic Polarization Behavior of 410 Stainless Steel in Sea Water[J]. Chinese Journal of Ocean University (Natural Science Edition), 2010, 40(9): 91—95.
- [39] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 84—88.
CAO Chu-nan. Principle of Corrosion Electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 84—88.
- [40] 杨兆艳, 闫永贵, 马力, 等. 阴极极化对 907 钢氢脆敏感性的影响[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(10): 701—703.
YANG Zhao-yan, YAN Yong-gui, MA Li, et al. Effect of Cathodic Polarization on the Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of 907 Steel [J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(10): 701—703.
- [41] GROOVER R E, LENNOX T J, PETERSON M H. Cathodic Protection of 19 Aluminum Alloys Exposed to Sea Water-corrosion Behavior[J]. Materials Protection, 1969, 8(11): 25—30.
- [42] 邱景. 316L 不锈钢在模拟油田采出水的阴极保护研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
QIU Jing. The Cathodic Protection of 316L Stainless Steel in Simulated Oilfield Water[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [43] ZUCCHI F, GRASSI V, MONTICE C, et al. Hydrogen Embrittlement of Duplex Stainless Steel under Cathodic Protection in Acidic Artificial Sea Water in the Presence of Sulfide Ions[J]. Corrosion Science, 2006, 48(2): 522—530.
- [44] BROWN B F. Effects of the Electrochemical Potential on Stress Corrosion Cracking of AISI 434 in Salt Water[J]. Corrosion, 1975, 21(7): 195—202.
- [45] 王海江, 胡淑涛, 杨世伟. 冷却消声器的牺牲阳极保护设计[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(3): 26—28.
WANG Hai-jiang, HU Jiao-tao, YANG Shi-wei. The Design of Sacrificial Anode Protection for a Seawater Cooler[J]. Corrosion & Protection, 1997, 18(3): 26—28.
- [46] 张体明, 赵卫民, 郭望, 等. 阴极保护下 X65 钢在模拟海水中的氢脆敏感性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 315—320.
ZHANG Ti-ming, ZHAO Wei-min, GUO Wang, et al. Susceptibility to Hydrogen Embrittlement of X65 Steel under Cathodic Protection in Artificial Sea Water [J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 2014, 34(4): 315—320.
- [47] YANG Q, LUO J L. The Effects of Hydrogen on the Breakdown of Passive Films Formed on Type 304 Stainless Steel[J]. Thin Solid Films, 2000, 371: 132—139.
- [48] 孙兆栋, 杜敏, 张静, 等. 316L 不锈钢在海水中阴极极化行为的研究[J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(1): 36—38.
SUN Zhao-dong, DU Min, ZHANG Jing, et al. The Cathodic Polarization Behavior of 316L Stainless steel in Sea Water[J]. Materials Science & Technology, 2011, 19(1): 36—38.
- [49] 王海江, 杨世伟. 介质和阴极保护电位对 12CrNi3MoV 钢长短疲劳裂纹扩展行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(4): 371—376.
WANG Hai-jiang, YANG Shi-wei. The Influence of Medium and Cathodic Protection Potential on the Fatigue Crack Growth Behavior of 12CrNi3MoV Steel Length[J]. Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection, 1992, 12(4): 371—376.
- [50] 王建才. 外加电位对金属材料腐蚀速率的影响[J]. 轻工科技, 2015, 3(3): 24—39.
WANG Jian-cai. Effects of the Applied Potential on Metal Corrosion Rate[J]. Light Industrial Science and Technology, 2015, 3(3): 24—39.
- [51] ORFEI L H, SIMISON S, BUSALMEN J P. Stainless Steels can be Cathodically Protected Using Energy Stored at the Marine Sediment/Seawater Interface[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(20): 6473—6478.