

FV(520)B 不锈钢高温高压条件下 硫化腐蚀初始阶段机理研究

汪峰, 杜晓东, 吴辰, 蒋延涛

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 目的 研究高温高压条件下 FV(520)B 不锈钢硫化初始阶段的腐蚀机理。方法 在 573 K, H_2S 分压为 1.5 MPa 条件下制备硫化腐蚀试样, 利用 XPS, SEM 等分析硫化膜成分、元素含量及分布。结果 硫化膜为双层膜结构, 外层成分为 Fe_7S_8 , FeS_2 和 $Ni_{(1-x)}S$, 内层成分为 Fe_7S_8 , FeS_2 , $Ni_{(1-x)}S$ 和 Cr_2S_3 。XPS 数据显示 Fe_7S_8 , FeS_2 中存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 且 Fe^{3+} 平均原子数分数分别为 36.53% 和 35.78%, $Ni_{(1-x)}S$ 硫化物中存在 Ni^{2+} , Ni^{3+} , 且 Ni^{3+} 的平均质量分数约为 32.08%。结论 铁镍硫化物的主要缺陷为阳离子缺陷, 且缺陷浓度较高, 内层中 Cr_2S_3 抑制 Fe, Ni 离子向外迁移, 但硫化初期阶段 Cr_2S_3 的含量少, 抑制作用不明显。

关键词: XPS; 阳离子空位缺陷; 硫化腐蚀

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0016-06

Study on Sulfidation Mechanism at Primary Stage of FV(520)B Stainless Steel at High Temperature and High Pressure

WANG Feng, DU Xiao-dong, WU Chen, JIANG Yan-tao

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the sulfidation mechanism of FV(520)B stainless steel at primary stage. **Methods** The sulfidation specimen was prepared by the exposure of FV(520)B stainless steel to the atmosphere of 1.5 MPa H_2S at 300 °C. XPS and SEM analysis techniques were applied to investigate the content, the distribution of element and the composition of the sulfide scale. **Results** The multilayered sulfide scale was composed of an outer layer of Fe_7S_8 , FeS_2 , $Ni_{(1-x)}S$ and a inner layer of Fe_7S_8 , FeS_2 , $Ni_{(1-x)}S$, Cr_2S_3 . XPS data indicated that Fe^{3+} and Fe^{2+} were found in Fe_7S_8 and FeS_2 in all sputtered layers, and the average contents of Fe^{3+} were 36.53% and 35.78%, respectively. Ni^{2+} and Ni^{3+} were also observed in $Ni_{(1-x)}S$ and the content of Ni^{3+} was 32.08%. **Conclusion** The data analysis demonstrated that the cation vacancy was the predominant defect in ferrous, nickel sulfide and the defect concentrations were high. Outward diffusion of Fe and Ni ions were constrained by Cr_2S_3 in the inner layer, but the inhibitory effect was not obvious due to the lack of Cr_2S_3 in sulfide scale at the primary stage of sulfidation.

KEY WORDS: XPS; cation vacancy defect; sulfidation corrosion

收稿日期: 2014-06-11; 修订日期: 2014-08-01

Received: 2014-06-11; Revised: 2014-08-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CB013402); 安徽省教育厅产学研合作重点项目(KJ2012A232)

Fund: Support by the National Basic Research Program of China (2011CB013402) and the Major Project for Production-research Cooperation of Department of Education Anhui Province(KJ2012A232)

作者简介: 汪峰(1989—), 男, 安徽人, 硕士生, 主要研究方向为不锈钢硫化腐蚀机理研究。

Biography: WANG Feng(1989—), Male, from Anhui, Master, Research focus: sulfidation mechsanism of stainless steel.

随着高含硫化氢天然气田的开发,在其开采、运输过程中产生的腐蚀问题越来越得到人们的关注^[1-2]。FV(520)B 型马氏体沉淀强化不锈钢常作为离心压缩机叶轮叶片材料应用于天然气的运输过程中,其抗硫化腐蚀问题也被日益重视。

MROWEC 等^[3-5]研究了不同温度、H₂S 分压条件下 Fe-Cr 合金、奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢等材料的硫化腐蚀机理,并对硫化膜的形成动力学进行了分析。齐慧滨等^[6-7]对 Fe-25Cr 等合金的硫化腐蚀进行了研究。有关 FV(520)B 高温高压硫化腐蚀相关论文尚未发现,笔者以某一特定工况为实验背景制备 FV(520)B 的腐蚀试样,并运用 XPS 对 FV(520)B 材料的硫化腐蚀机理进行研究。

1 实验

采用马氏体不锈钢 FV(520)B,其组成见表 1。

表 1 实验材料组成
Tab.1 Chemical composition of the investigated steel sample

元素	C	Cr	Ni	Mo
质量分数/%	0.042	13.801	5.540	1.470
元素	Si	Mn	P	S
质量分数/%	0.335	0.579	0.0016	0.0017

分别用 200 目、320 目、600 目、800 目的砂纸打磨样品表面并抛光,用蒸馏水清洗过后再用酒精除油,备用。

实验所用设备为 CY-30 高温高压反应釜。经 1 h 高纯 CH₄ 排除空气后,继续向反应釜中充入 CH₄ 至 0.3 MPa,最后充入硫化氢至总气压为 1.5 MPa,设定反应温度为 300 ℃,保温时间为 12 h。

采用 ESCALAB250 多功能表面分析系统,扫描区域尺寸为 500 μm。采用 XPSPeak4.1 软件分析处理测试结果,所需 XPS 标准谱线数据引自 XPS 手册及相关文献^[8-10]。

2 结果和分析

2.1 硫化膜的表面形貌特征

图 1 是高温高压下 H₂S/CH₄ 腐蚀 12 h 后试样的

微观形貌,图 1a 为试样的纵截面形貌,可以观察到基体表面有一层厚度约为 0.5 μm 的腐蚀膜,整个膜厚度比较均匀,没有出现明显缺陷。图 1b 为腐蚀膜表面微观形貌,表面均匀分布很多突起的粒状晶粒,整个表面因晶粒生长速度不均而不够致密。

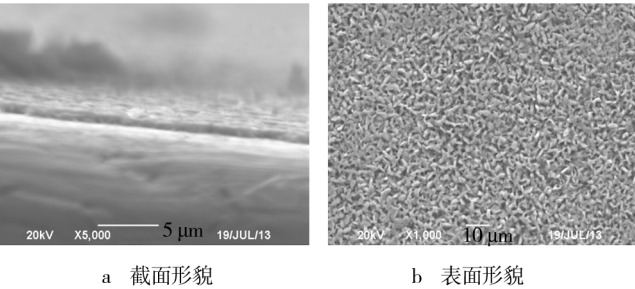


图 1 FV(520)B 不锈钢在 1 MPa H₂S, 300 ℃ 条件下硫化腐蚀形貌

Fig.1 Sulfidation corrosion morphology of FV(520)B stainless steel under 1 MPa H₂S at 300 ℃

2.2 腐蚀成分分析

图 2 为 S,C,Cr,Fe,Ni 元素沿着刻蚀深度的含量分布。表层 C 元素含量非常高,硫元素含量呈现先增大再减少的趋势,但一直保持在元素总量的一半以上。金属元素中 Fe 元素含量最高,并随溅射时间的增加而缓慢增加;Ni 元素含量在这个溅射层内基本保持不变,为 12.5%,但相对于基体 5% 的含量来说,有明显增加,可见 Ni 元素有向硫化腐蚀层富集的特征;Cr 元素在腐蚀变性层的浅表层并未出现,在刻蚀时间达到 710 s(约 200 μm)时才开始出现,并且含量随着溅射深度的继续增加而小幅增加。可以看出腐蚀膜的外表层以 Fe,Ni 的硫化物为主,且含量随溅射深度增加而小幅增加,内层除 Fe,Ni 的硫化物外开始出现 Cr 的硫化物,表明腐蚀膜的组成成分发生改变。

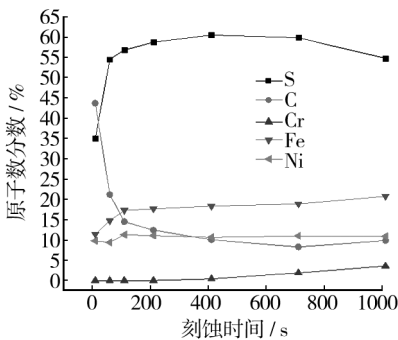


图 2 FV(520)B 不锈钢硫化膜中沿刻蚀方向元素的含量分布

Fig.2 Element distribution in the sulfide scale formed on the surface of FV(520)B steel

图 3 为经不同溅射时间腐蚀膜中 Fe 的 XPS 高分辨谱经 XPSPEAK4.1 分析软件解谱结果。可以看出,所检测六层腐蚀膜中 Fe 在 $2p_{3/2}$ 上谱峰均十分接近,存在 4 个峰值,其结合能分别为 709.5、708.4、707.3、706.7 eV,分别对应 $\text{FeS}_2(\text{Fe}^{2+})$ 、 $\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{Fe}^{3+})$ 、 $\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{Fe}^{2+})$ 和 $\text{FeS}_2(\text{Fe}^{3+})$ 。可见腐蚀层内含 Fe 的物相种类只有 FeS_2 和 Fe_7S_8 两种,没有随着扫描溅射深度的增加发现新的物相,表明腐蚀膜中 Fe 的硫化物成分稳定。如图 2 所示,除第一层因为碳污染因素导致检测的 Fe 的硫化物含量较少外, FeS_2 和 Fe_7S_8 的含量随着溅射深度的增加先上升后略微下降。这是由于内层的 Cr^{3+} 向外层迁移与 Fe 的硫化物反应形成 Cr_2S_3 和 Fe^{2+} , Fe^{2+} 继续向外迁移导致。由表 2 可知 Fe_7S_8 中所含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 在硫化膜中的平均原子数分数为 32.75% 和 18.72%,故 Fe_7S_8 中所含 Fe^{3+} 占 Fe_7S_8 中铁离子总原子数的 36.53%,同理可得 FeS_2 中的

Fe^{3+} 平均原子数分数为 35.78%。可见在高温高硫势的气氛下硫化物中含有大量为弥补阳离子缺陷导致的电子缺失而产生的 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 越高则表明 FeS_2 、 Fe_7S_8 中的 FeS_2 和 Fe_7S_8 缺陷越高。

表 2 各刻蚀层中 FeS_2 、 Fe_7S_8 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的原子数分数
Tab.2 Relative contents of Fe^{2+} and Fe^{3+} in FeS_2 and Fe_7S_8 in different sputtered layers %

刻蚀层	FeS_2 (Fe^{2+})	Fe_7S_8 (Fe^{2+})	Fe_7S_8 (Fe^{3+})	FeS_2 (Fe^{3+})
1	28.94	30.05	21.95	17.24
2	24.24	31.04	19.52	25.18
3	29.43	31.42	19.96	19.18
4	29.26	33.73	18.03	18.53
5	30.03	33.59	18.52	18.46
6	28.95	33.95	17.58	19.52

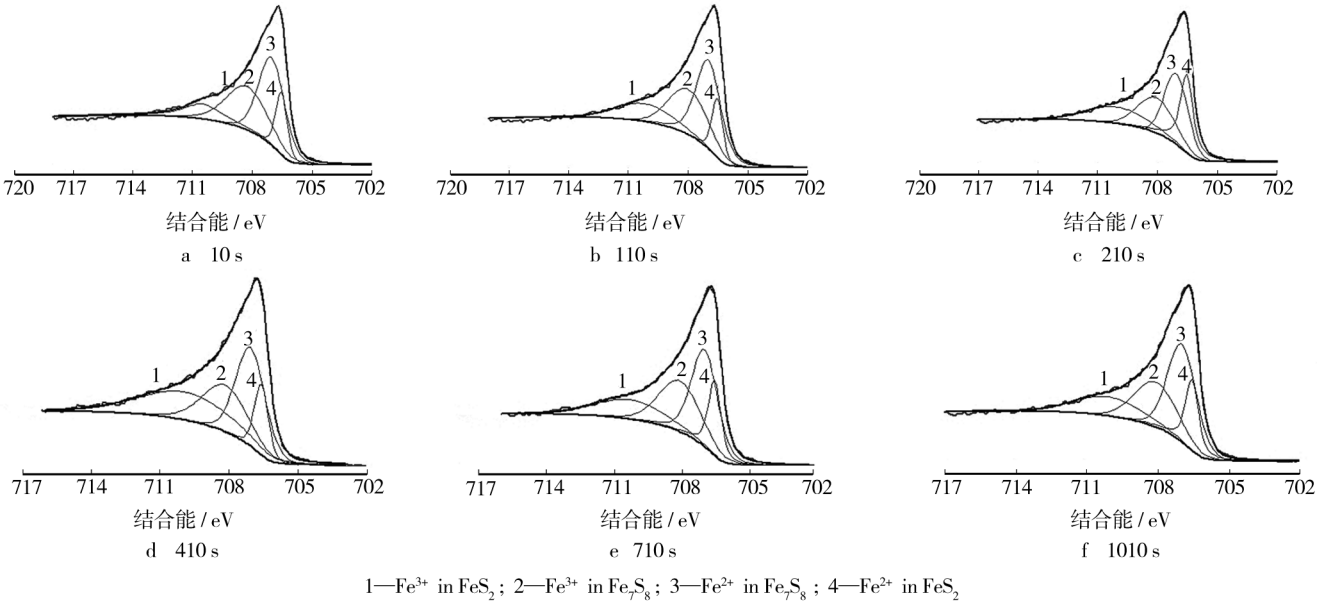


图 3 不同刻蚀时间后 Fe 高分辨率 XPS 谱峰及拟合图

Fig.3 High-resolution XPS spectra and the fitting curves of Fe after different etching time

图 4 为经不同溅射时间后试样中 Cr 在 $2p_{3/2}$ 的 XPS 高分辨谱。经过 XPSPEAK 4.1 分析软件解谱可以发现,溅射时间 0 至 410 s 内没有发现 Cr 的信号,直到溅射时间为 710 s 时 Cr 的谱峰才出现。分峰解谱后,谱峰共有两个峰值,即 574.4 eV 和 576.6 eV,分别对应 Cr_2S_3 和 Cr_2O_3 。且随着溅射时间的增加,并没有新的峰位信号出现,表明腐蚀层中只有这两种腐蚀产物,分别对应 Cr_2S_3 和 Cr_2O_3 。 Cr_2O_3 的形成是由于实验过程中掺杂了微量空气。由表 3 的数据可知, Cr_2S_3 含量沿着刻蚀深度方向有所增加,表明硫化

表 3 各刻蚀层中的 Cr_2S_3 及 Cr_2O_3 质量分数
Tab.3 Contents of Cr_2S_3 and Cr_2O_3 in different sputtered layers %

刻蚀层	Cr_2S_3	Cr_2O_3
1	—	—
2	—	—
3	—	—
4	—	—
5	80.74	19.26
6	47.53	52.47

膜中存在着 Cr 的浓度梯度。

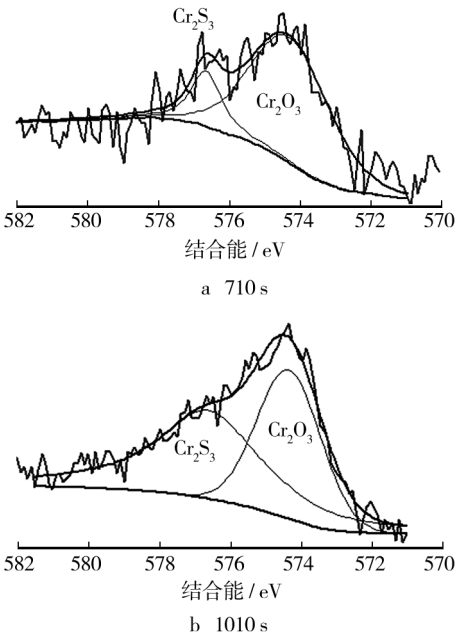


图 4 不同刻蚀时间后 Cr_2S_3 、 Cr_2O_3 的高分辨率 XPS 谱峰及拟合图

Fig. 4 High-resolution XPS spectra and the fitting curves of Cr_2S_3 and Cr_2O_3 after different etching time

图 5 为经不同溅射时间试样中 Ni 在 $2\text{p}_{3/2}$ 的 XPS 高分辨谱。整个硫化层中 Ni 的谱峰基本一致,表明整个硫化层中 Ni 的硫化物种类没有变化。经过 XP-SPEAK4.1 分析软件分峰解谱后可以确定共有两个峰值,分别为 852.8 eV 和 853.6 eV,分别对应 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ 中的 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 。由表 4 可知在整个硫化层中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 含量基本不变,分别平均为 67.92% 和 32.08%,而 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ 含量则先增加后微量减少,这与 Fe 的硫化物含量变化规律一致。

表 4 各刻蚀层中 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ 中 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的原子数分数
Tab.4 Contents of Ni^{2+} and Ni^{3+} in $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ in different sputtered layers %

刻蚀层	Ni^{2+}	Ni^{3+}
1	71.02	28.98
2	68.01	31.99
3	67.82	32.08
4	65.19	34.81
5	67.42	33.58
6	68.95	31.05

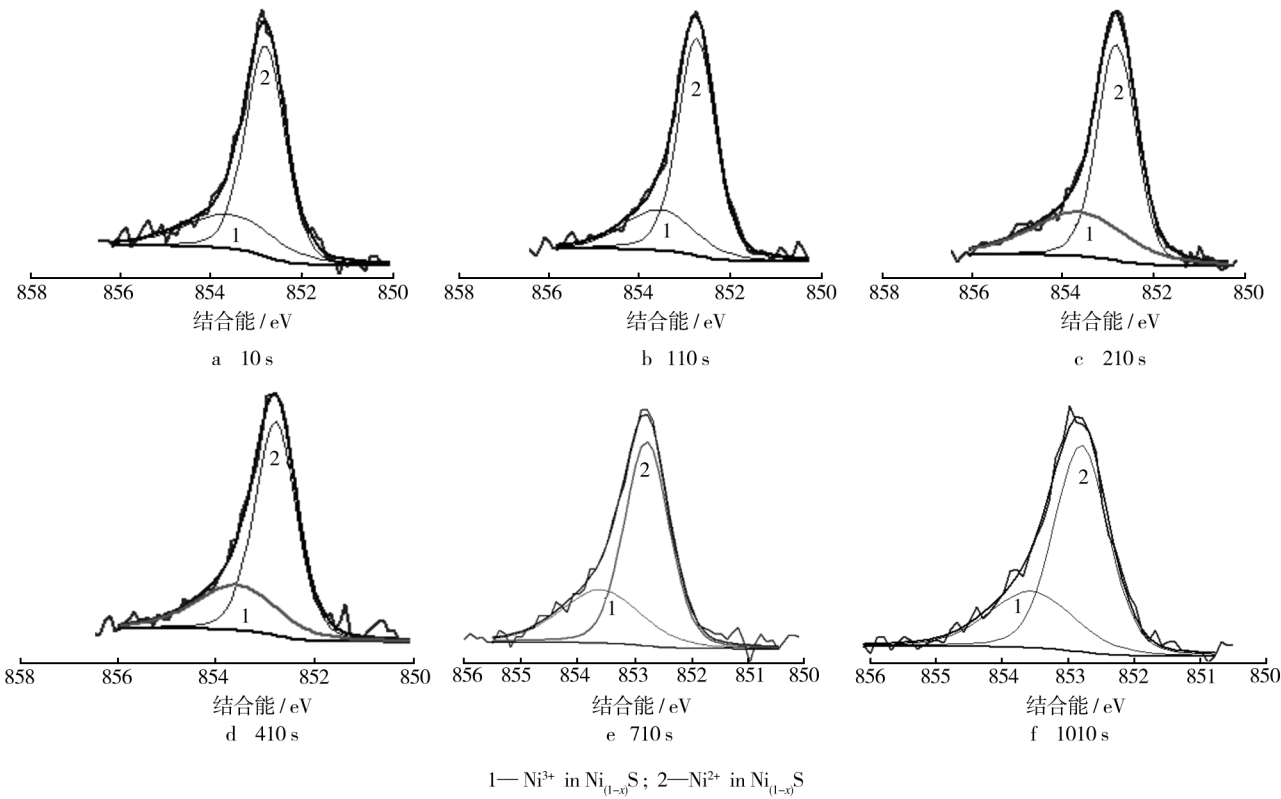


图 5 不同刻蚀时间后 Ni 高分辨率 XPS 谱峰及拟合图

Fig.5 High-resolution XPS spectra and the fitting curves of Ni after different etching time

3 腐蚀机理分析

XPS 的分析结果显示 FV(520)B 不锈钢的硫化腐蚀膜的外层的元素分布和物相与内层存在差别。由各合金元素的解谱分析可知,外层以 FeS_2 , Fe_7S_8 , $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ 硫化物为主,其外层厚度约为 200 nm;溅射时间为 710 s 时,内层除 Fe, Ni 的硫化物外,出现了少量的 Cr 的硫化物和氧化物, Cr 的硫化物质量分数约为 5% ~ 10%, 可以认定没有形成完整的 Cr_2S_3 膜,其厚度约为 150 nm。内层的 Ni, Fe 的硫化物含量较外层都有略微下降,表明 Cr 的硫化物对 Ni, Fe 离子的迁移起到一定抑制作用。

对于常规耐氧化腐蚀的不锈钢来说,其在高温高硫势的环境中,硫化腐蚀速率要比相同条件下的氧化腐蚀高 2 ~ 5 个数量级。Fe, Ni, Cr 的稳定硫化物相种类和结构繁多,且同类硫化物之间由于自由能差异很小非常容易相互转化。对于以 Fe, Ni, Cr 为主要合金元素的不锈钢来说,基体表面会因气相中 S 的分压和基体中 Fe, Ni, Cr 的含量不同,形成分层明显且成分、结构相异的腐蚀产物膜。在相同条件下 Fe, Ni 元素的硫化腐蚀速率比 Cr 的腐蚀速率高 1 ~ 2 个数量级,所以腐蚀产物膜外层由 Fe, Ni 的硫化物构成,内层主要是以硫化速率较慢的 Cr 元素形成的硫化物为主,过渡层中可能包含有 Fe, Ni, Cr 的硫化物固相反应生成的 FeCr_2S_4 等物质。

文献[11]中对多种商用不锈钢进行硫化腐蚀实验,表明若钢中 Cr 含量未超过 15%, 将很难在硫化膜中形成 Cr 的硫化物层或 FeCr_2S_4 等缺陷较少的中间层来降低基体中 Fe, Ni 元素向外迁移的速率。由于以 Fe, Ni 硫化物为主的外层硫化物结构较为疏松, H_2S 可以直接通过晶界向基体表面扩散并与基体直接反应,加速硫化腐蚀速率。

不锈钢的硫化腐蚀可以简略地被认为是阴阳离子和电子在浓度、化学势、温度等影响下通过空位、晶格间隙、体扩散等路径,沿着热力学梯度扩散的过程。硫化腐蚀速率可以用元素的自扩散系数和化学扩散系数进行描述,两种扩散系数分别代表着硫化物中的缺陷浓度和缺陷迁移速率。在高温高硫势的条件下产生的硫化腐蚀膜以点缺陷为主要缺陷,且在硫化腐蚀和氧化腐蚀过程中,其化学扩散系数十分接近,但自扩散系数相差很大,表明硫化腐蚀速率的主要控制因素是相关硫化物的缺陷浓度。由于阳离子半径较

小,硫化物中阳离子空位形成能低,晶体结构中的间隙较大,在高硫势下 Fe, Cr, Ni 的硫化物绝大多数以阳离子向外迁移至气相/基体界面,形成新的硫化物的方式生长。而在低硫势 ($10^{-1} \sim 10^{-6}$ Pa) 的硫化腐蚀中,以 H_2S 在基体表面的分解和 S 向基体内部迁移为主要控制因素形成内硫化膜。对于绝大多数以阳离子空位为主要缺陷的 Fe, Ni, Cr 硫化物,以 Ni 为例,为弥补阳离子不足造成的电子缺失,部分 Ni^{2+} 将提供额外的电子而转变为 Ni^{3+} , Ni^{3+} 与 Ni^{2+} 的能量相近,两种离子间的电子迁移非常容易。由于过渡族金属离子多数有几种价态,因此形成离子间的价态差几率相对较高。不同的价态越接近,通过金属不足的 P 型机制诱导阳离子空位就越容易。 Ni^{3+} 的含量高表明硫化物结构稳定性差,在离子的传输过程中更容易产生新的点缺陷促进硫化腐蚀。

在本研究中,由于试样处于高温高硫势的气氛中,在硫化腐蚀的初始阶段基体表面的 Fe, Ni, Cr 等元素均能与 H_2S 快速反应生成 Fe_7S_8 , FeS_2 , $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ 和微量 Cr_2S_3 , 同时由于基体为含高密度位错的细晶马氏体不锈钢,基体内部的原子容易通过晶界、位错等短路扩散方式迁移至基体表面,与 H_2S 不断反应形成新的硫化物。同时由于硫化物的体积与消耗的金属体积比均高于 1.5, 所以能够在反应进行一段时间后形成完整的覆盖基体表面的硫化膜。而此时硫化膜将基体与气相隔离,基体的硫化腐蚀速率将很大程度上受硫化膜性质影响。Fe, Ni 离子在其硫化物中的迁移速率较快,以 Fe, Ni 硫化物为主的初生硫化膜将成为 Fe, Ni 离子向外迁移的快速通道。Cr 离子的硫化速率低,在初生硫化膜中含量少,且 Cr 离子在硫化膜中的扩散速率也相对较低,很难在初生硫化膜中形成连续的 Cr_2S_3 膜。Cr 离子在向外迁移的过程中能够与硫化膜中的 Fe, Ni 硫化物反应生成更加稳定的 Cr_2S_3 , 降低了硫化膜中 Fe, Ni 硫化物的含量,减少了 Fe, Ni 离子的迁移通道,且 Cr_2S_3 缺陷浓度远低于 Fe_7S_8 , $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$, 故 Fe, Ni 在 Cr_2S_3 中的迁移速率远低于其在 Fe_7S_8 , FeS_2 , $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ 的迁移速率。但是由于在硫化初始阶段形成的 Cr_2S_3 很少,所以这种限制效果不是非常明显。

4 结论

1) 在温度 573 K, H_2S 分压为 1 MPa 的条件下,试样表面形成了双层成分硫化膜,外层成分为 Fe_7S_8 ,

FeS_2 , $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ 硫化物, 内层成分为 Fe_7S_8 , FeS_2 , $\text{Ni}_{(1-x)}\text{S}$ 和少量 Cr_2S_3 硫化物。

2) Fe_7S_8 和 FeS_2 硫化物中均存在 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} , 且 Fe^{3+} 平均原子数分数分别为 36.53% 和 35.78%, 根据晶体电中性原则, Fe_7S_8 和 FeS_2 中平均有 18.27% 和 17.89% 的阳离子空位。

3) 基体内 Cr 离子向外扩散并与已生成的 Fe, Ni 硫化物反应生成 Cr_2S_3 , 减少了同层中 Fe, Ni 硫化物含量并能够抑制 Fe, Ni 离子向外迁移, 但硫化初期阶段 Cr_2S_3 的含量很少, 这种抑制作用不明显。

参考文献

- [1] 冯星安, 黄柏宗, 高光第. 对四川罗家寨气田高含 CO_2 , H_2S 腐蚀的分析及防腐分析初探[J]. 石油工程建设, 2004, 30(1): 10—16.
FENG Xing-an, HUANG Bo-zong, GAO Guang-di. Analysis of Corrosion and Primary Anti-corrosion Design for High Contents of CO_2 and H_2S in Luojiashai Gas Field in Sichuan [J]. Petroleum Engineering Construction, 2004, 30(1): 10—16.
- [2] 植田昌克. 合金元素和显微结构对 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 环境中腐蚀产物稳定性的影响[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(1): 43—52.
MASAKATSU U. Effect of Alloy Elements and Microstructure on Stability of Corrosion Product in CO_2 and/or H_2S Environments[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2005, 34(1): 43—52.
- [3] MROWEC S, HASHIMOTO K. Chemical Diffusion in Non-stoichiometric Metal Sulphides[J]. Journal of Material Science, 1995, 30: 4801—4816.
- [4] MROWEC S, PRZYBYLSKI K. Transport Properties of Sulfide Scales and Sulfidation of Metals and Alloys[J]. Oxidation of Metals, 1985, 23: 107—139.
- [5] MROWEC S, WALEC T, WERBER T. High-temperature Sulfur Corrosion of Iron-Chromium Alloys[J]. Oxidation of Metals, 1969, 1(1): 93—120.
- [6] 齐慧滨, 刘海平, 何业东. 金属高温硫化研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(2): 114—121.
QI Hui-bin, LIU Hai-pin, HE Ye-dong. A Review on the Advance in Research on High-temperature Sulfidation of Metal Materials[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1996, 8(2): 114—121.
- [7] 齐慧滨, 朱日彰, 何业东. Fe-25Cr 合金在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 混合气氛中的高温硫化腐蚀[J]. 北京科技大学学报, 1993, 15(4): 415—418.
QI Hui-bin, ZHU Ri-zhang, HE Ye-dong. High Temperature Sulfidation of An Fe-25Cr Alloy in H_2 - H_2S Mix Gases[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 1993, 15(4): 415—418.
- [8] YUAN Shao-jun. Surface Chemistry and Corrosion Behaviour of 304 Stainless Steel in Simulated Seawater Containing Inorganic Sulphide and Sulphate-reducing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 353—366.
- [9] HERBERT J. Surface Chemistry and Morphology of Poorly Crystalline Iron Sulfides Precipitated in Media Containing Sulfate-reducing Bacteria [J]. Chemical Geology, 1998, 144: 87—97.
- [10] TECHKARNJANARUK S. Iron Sulfides and Sulfur Species Produced at Hematite Surfaces in the Presence of Sulfate-reducing Bacteria [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 2001, 65(2): 223—235.
- [11] 殷秀银, 柏立庆, 吴玉萍. 扩散处理后的 FeCrNi 涂层结合强度与断口特征研究[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 64—68.
YIN Xiu-yin, BO Li-qing, WU Yu-ping. Research on the Bonding Strength and Fracture Morphology of the Diffusion Treated FeCrNi Coating [J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 64—68.
- [12] YAGI H. Chemical Diffusion and Electrical Conductivity of $\text{Ni}_{3+x}\text{S}_2$ [J]. Oxidation of Metals, 1982, 18(1/2): 41—53.
- [13] 宁文涛, 冯皓, 赵钺. 烟卤用耐候钢在海水脱硫中的腐蚀研究及寿命预测[J]. 装备环境工程, 2013, 10(1): 17—21.
NING Wen-tao, FENG Hao, ZHAO Yue. Corrosion Study and Life Prediction of Weathering Steel for Chimney in Seawater Desulfurization [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(1): 17—21.
- [14] LEE T W. Sulfidation Behavior of Inconel 738 Superalloy at 500 ~ 900 °C [J]. Oxidation of Metals, 2001, 56(1/2): 51—71.
- [15] PRATT A R. X-ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopic Studies of Pyrrhotite and Mechanism of Air Oxidation [J]. Geochimica Cosmochimica Acta, 1994, 58(2): 827—841.
- [16] 万红敬, 黄红军, 胡建伟. 三种铜缓蚀剂抗 H_2S 腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 47—50.
WAN Hong-jing, HUANG Hong-jun, HU Jian-wei. Anti- H_2S Corrosion Properties of Three Copper Corrosion Inhibitors [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 47—50.
- [17] 任永峰, 毕宗岳, 李周波. 3Cr 钢和碳钢在含 CO_2 环境中的腐蚀速率对比[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 29—31.

- Galvanized Steel [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2011, 30(2): 26—28.
- [5] SONG Y, MANSFELD F. Development of a Molybdate Phosphate-Silane-Silicate Coating Process Electroplated Steel [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(1): 154.
- [6] MU Guang-nan, LI Xiang-hong, QU Qing, et al. Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors for Cold Rolling Steel in Hydrochloric Acid Solution [J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(2): 445—459.
- [7] 韩克平, 叶向荣, 方景礼. 镀锌层表面硅酸盐防腐膜的研究 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9(2): 167—169.
- HAN Ke-ping, YE Xiang-rong, FANG Jing-li. Study on Silicate Anticorrosive Coating of the Galvanized Layer [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1997, 9(2): 167—169.
- [8] ROMAN L, BLIDARIU M, CRISTESCU C. Study of Conversion Coating on Zinc Deposition Obtained from Low Pollution Solutions [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1997, 75(5): 171—178.
- [9] KONG Gang, LU Jin-tang, WU Hai-jiang. Post Treatment of Silane and Cerium Salt as Chromate Replaces on Galvanized Steel [J]. *Journal of Rare Earths*, 2009, 27(1): 164—167.
- [10] 李鸿宾, 陈建设, 刘辉, 等. 热镀锌表面铈盐钝化 [J]. *材料与冶金学报*, 2002(3): 203—205.
- LI Hong-bin, CHEN Jian-she, LIU Hui, et al. Studies on Cerium Nitrate Passivation of Galvanized Steel Surface [J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2002(3): 203—205.
- [11] 张洪生, 杨小蕾, 陈熹. 植酸在金属防护中的应用 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2002, 14(5): 242—243.
- ZHANG Hong-sheng, YANG Xiao-lei, CHEN Xi. The Application of Phytic Acid in Metal Protection [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2002, 14(5): 242—243.
- [12] 徐丽萍, 胡丰, 杨兴亮, 等. 镀锌钢板无铬钝化研究新进展 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2011, 23(6): 535—538.
- XU Li-ping, HU Feng, YANG Xing-liang, et al. The New Progress of Chromium-free Passivating in Galvanized Steel [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2011, 23(6): 535—538.
- [13] 闫捷, 赵立红, 蒋元力, 等. 镀锌层单宁酸钝化膜的耐蚀性 [J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(8): 32—35.
- YAN Jie, ZHAO Li-hong, JIANG Yuan-li, et al. Corrosion Resistance of Passive Film Converted on Zinc Coating from Tannic Acid System [J]. *Electroplating & Finishing*, 2011, 30(8): 32—35.
- [14] 李克安. 分析化学教程 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2005.
- LI Ke-an. *Analytical Chemistry Course* [M]. Beijing: Peking University Press, 2005.
- [15] 祁景玉. 现代分析测试技术 [M]. 上海: 同济大学出版社, 2006.
- QI Jing-yu. *The Modern Analytical Techniques* [M]. Shanghai: Tongji University Press, 2006.

(上接第 21 页)

- REN Yong-feng, BI Zong-yue, LI Zhou-bo. Comparison of the Corrosion Rate of 3Cr Steel and Carbon Steel in CO₂ Environment [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(1): 29—31.
- [18] MROWEC K. Study on Sulfidation Mechanism of 30 Steel [J]. *Oxidation of Metals*, 1985, 23(3/4): 107—137.
- [19] 张兴华, 骆晨, 刘明. AF1410 高强度钢大气腐蚀试验研究 [J]. *装备环境工程*, 2013, 10(6): 19—22.
- ZHANG Xing-hua, LUO Chen, LIU Ming. Atmospheric Exposure Test of AF1410 High-strength Steel [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2013, 10(6): 19—22.
- [20] 汪新衡, 钱书琨, 刘安民. 激光熔覆纳米 Al₂O₃ 颗粒增强 Ni 基金金涂层界面组织和高温热腐蚀性能 [J]. *表面技术*, 2013, 42(6): 23—26.
- WANG Xin-heng, QIAN Shu-kun, LIU An-min. Interface Microstructure and High Temperature Corrosion of Nano-Al₂O₃ Particle Reinforced Ni-based Alloy Powder Laser Cladding [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(6): 23—26.

(上接第 42 页)

- ZHU Xiao-dong, MI Yan-yu, HU Nai-sai, et al. The Discussion of Evaluation Method of Bond Strength between Coating and Substrate—Comparison of Scratch Method and Contact Fatigue Method [J]. *China Surface Engineering*, 2002, 57(4): 28—31.
- [14] 张勇. 人工双叶机械瓣设计与制造 [D]. 成都: 西南交通大学, 2002.
- ZHANG Yong. Design and Manufacturing of Bileaflet Artificial Valve [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2002.
- [15] 颜志齐. 热解石墨 [J]. *碳素工艺与设备*, 2002(9): 91—106.
- YAN Zhi-qi. *Prolytic Graphite* [J]. *Carbon Technology and Equipment*, 2002(9): 91—106.