

一种新型高温酸化缓蚀剂的制备及性能评价

张朔, 李洪俊, 徐庆祥, 马田力, 李楠

(中国石油集团渤海钻探工程有限公司, 天津 300457)

摘要: 目的 改善缓蚀剂在高温酸液中的缓蚀性能, 满足油田高温井酸化施工的要求。方法 在合成一种新型吡啶季铵盐的基础上, 添加炔醇、碘化钾等助剂进行复配, 得到一种新型高温酸化缓蚀剂 HTCI-1。使用 HK-1 高温高压动态腐蚀仪对其缓蚀性能进行测试, 通过电化学测试、SEM、EDS 等实验对其缓蚀机理进行分析。结果 该酸化缓蚀剂在 160 °C、16 MPa、20% HCl 或者土酸 (12% HCl+3% HF)、质量分数 3.0% 的条件下, 使 N80 试片的腐蚀速率分别为 24.53 g/(m²·h) 和 23.72 g/(m²·h), 达到了 SY/T 5405—1996 中的一级指标。结论 在高温酸液中, N80 钢片腐蚀速率降低, 主要是由于缓蚀剂分子吸附到碳钢表面形成了一层致密的疏水性吸附膜, 从而降低了侵蚀性离子与钢铁表面接触的几率, 腐蚀电极反应过程受到抑制, 达到了高温条件下防护金属的目的。

关键词: 吡啶类季铵盐; 缓蚀性能; 高温酸化缓蚀剂; 电化学测试; 腐蚀

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0229-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.034

Preparation and Performance Evaluation of a New High Temperature Acidizing Corrosion Inhibitor

ZHANG Shuo, LI Hong-jun, XU Qing-xiang, MA Tian-li, LI Nan

(CNPC Bohai Drilling Engineering Co. Ltd, Tianjin 300457, China)

ABSTRACT: The work aims to improve corrosion inhibition of corrosion inhibitor in high temperature acid liquor and meet requirement of high temperature well acidizing treatment. A new high temperature corrosion inhibitor HTCI-1 was obtained by compounding such additives as potassium iodide and potassium iodide in a newly synthesized pyridine quaternary ammonium salt. The corrosion inhibition was also tested by using high temperature and high pressure dynamic corrosion instrument HK-1, the corrosion mechanism was analyzed by performing electrochemical test, SEM, EDS and other tests. Tests showed that corrosion rate of N80 test block reached 24.53 g/(m²·h) and 23.72 g/(m²·h) provided with 160 °C, 16 MPa, 20% HCl or mud acid (12% HCl+3% HF) and 3.0% mass concentration, meeting the first grade indicator in SY/T 5405—1996. Main cause of decrease in corrosion rate of the N80 steel sheet in high temperature acid liquor is that a dense layer of hydrophobic adsorption film forms on the surface of carbon steel as corrosion inhibitor molecules are absorbed onto carbon steel, which reduces the possibility of erosive ions contacting with steel surface, inhibits corrosion electrode reaction process and achieves the purpose of protecting metal at high temperature.

KEY WORDS: pyridine quaternary ammonium salt; corrosion inhibition; high temperature acidizing corrosion inhibitor; electrochemical testing; corrosion

收稿日期: 2017-05-09; 修订日期: 2017-06-03

Received: 2017-05-09; Revised: 2017-06-03

基金项目: 中石油渤海钻探工程有限公司项目 (2016JXJF-01)

Fund: CNPC Bohai Drilling Engineering Company Limited (2016JXJF-01)

作者简介: 张朔 (1986—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为酸化压裂与油田化学等方面。

Biography: ZHANG Shuo (1986—), Male, Ph.D. candidate, Research focus: acid fracturing and oil field chemistry.

在油田常用的增产措施中,酸化是提高油气藏渗透率,扩大油气通道的常规措施之一^[1-3]。在酸化过程中,酸液体系不可避免地会对施工设备和沿线的金属管道造成一定程度的腐蚀。并且随着井深的增加和井底温度的升高,酸液体系对金属造成的腐蚀会成倍地增加。在酸液中添加缓蚀剂,是一种便捷有效、经济实惠的防止金属腐蚀的措施^[4-6]。与此同时,常规的酸化缓蚀剂在高温条件下,还存在稳定性不好、焦结甚至失效等问题。含氮杂环化合物及其与其他添加剂的混合物在高温酸液中对钢铁具有良好的缓蚀效果,且其性质稳定,溶解性好,与其他酸液体系添加剂配伍性好,具有较好的应用前景^[7-9]。本研究以3-甲基吡啶、氯化苄为主要原料,合成了一种吡啶类季铵盐。在此基础上,与增效剂、表面活性剂按照一定比例复配,制备出一种新型高温酸化缓蚀剂HTCI-1,并通过电化学测试、SEM和EDS等实验方法对其缓蚀机理进行了探讨。

1 实验

1.1 主要实验仪器

水浴锅、电动搅拌器、四口烧瓶、冷凝管、HK-1高温高压动态腐蚀仪、JSM-6390A扫描电子显微镜、NICOLET-5700傅立叶红外光谱仪、CS350电化学工作站、Apollo X质谱仪。

1.2 主要实验药品

3-甲基吡啶、氯化苄、碘化钾、炔醇、OP-10、盐酸、无水乙醇、平平加O等,以上药品均为市售分析纯。

1.3 缓蚀剂的制备

将0.1 mol的3-甲基吡啶和0.13 mol的氯化苄加入到装有搅拌器、温度计、冷凝器和滴液漏斗的250 mL四口烧瓶中。缓慢滴加氢氧化钠水溶液将pH值调节到8~9,然后加入0.01 mol的平平加O。升温到90℃,转速调节为60 r/min,持续反应6 h后得到3-甲基吡啶的季铵盐产物。用石油醚萃取提纯得到的红棕色液体即为最终产物BJ-1,其反应方程式图1所示。

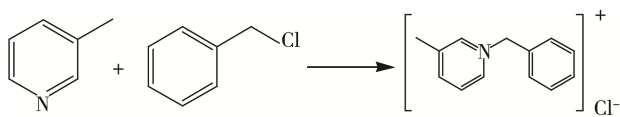


图1 BJ-1的化学反应方程式

Fig.1 Chemical reaction equation of BJ-1

1.4 腐蚀速率及缓蚀率测定方法

腐蚀速率及缓蚀率的测定方法参照中国石油天

然气行业标准SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》中的相关规定。当测试温度低于90℃时,采用规定中的静态失重法。当酸液温度高于90℃时,使用HK-1高温高压动态腐蚀仪,采用高温高压动态失重法进行评价。实验条件为:压力16 MPa,搅拌速度60 r/min,反应时间4 h。缓蚀剂性能评价实验所用挂片为N80钢片。

腐蚀速率按照公式 $v = \frac{10^6 \Delta m}{A \cdot t}$ 进行计算,式中:

v 为腐蚀速率,单位为 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; Δm 为试片失重,单位为 g ; A 为试片表面积,单位为 mm^2 ; t 为时间,

单位为 h 。缓蚀率按照公式 $\eta = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\%$ 进行计算,

式中: η 为缓蚀率,%; v_0 为未加缓蚀剂时试片的腐蚀速率,单位为 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; v 为加入缓蚀剂后试片的腐蚀速率,单位为 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀效果评价

2.1.1 BJ-1 加量对腐蚀速率的影响

按照1.4小节中的测试方法和SY/T 5405—1996中的有关规定,在温度140℃、20% HCl的实验条件下,改变缓蚀剂的质量分数,测量N80钢片腐蚀速率的变化情况。由图2的实验结果可知,BJ-1质量分数为3.0%时,N80钢片的腐蚀速率为104.4 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。随着缓蚀剂浓度的增加,腐蚀速率相应地减小,但减小程度逐渐变小。当质量分数大于4.5%时,腐蚀速率不再明显地减小,此时靠增加缓蚀剂的浓度来增加缓蚀效果已经不可行。

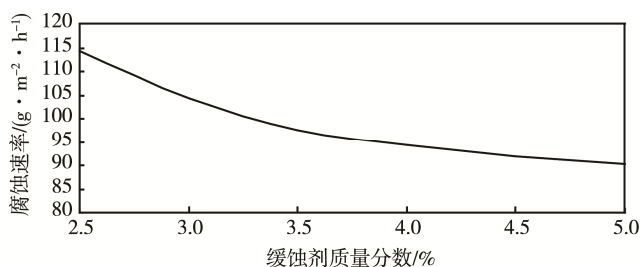


图2 腐蚀速率随缓蚀剂浓度的变化

Fig.2 Change of corrosion rate with corrosion inhibitor concentration

2.1.2 缓蚀剂的复配研究

在高温条件下,单组分很难达到有效防止金属在酸液中腐蚀的目的。不同种类的缓蚀剂以及缓蚀剂和其他添加剂之间,往往存在较好的协同增效效应。经过各组分之间的复配,既能减少各组分的用量,又能起到良好的缓蚀效果^[10-12]。经室内对比实验发现,非离子表面活性剂OP-10和BJ-1具有较好的配伍性,因此选用OP-10

作为复配实验中的分散剂。另外，BJ-1 与无机阴离子，如 Br^- 和 I^- 复配之后，缓蚀效果会明显提高，其中 I^- 的效果会更好。除此之外，BJ-1 与炔醇类进行复配后有良好的协同效应，会在钢铁表面形成缩聚反应，使得金属表面的隔离膜更加致密和稳定。通过改变不同比例的缓蚀剂原料的复配比例，复配后的缓蚀剂质量分数为 3.0%。按照 1.4 小节中的实验方法进行评价，考察 140 ℃、16 MPa、60 r/min、20%HCl 条件下的 N80 钢片的腐蚀速率，实验结果如表 1 所示。

表 1 复配比例对腐蚀速率的影响
Tab.1 Effects of compound proportion with corrosion rate

序号	w(BJ-1):w(碘化钾): w(炔醇):w(OP-10)	腐蚀速率 /($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)
1	1:0:0:0.02	93.3
2	1:0:0.2:0	51.3
3	1:0.2:0:0	58.3
4	1:0.1:0.2:0.01	30.1
5	1:0.2:0.2:0.02	22.5
6	1:0.2:0.3:0.03	22.7
7	1:0.2:0.4:0.01	20.6
8	1:0.3:0.2:0.02	21.3
9	1:0.3:0.3:0.02	17.9
10	1:0.4:0.2:0.03	18.1
11	1:0.4:0.4:0.01	17.5
12	1:0.5:0.5:0.02	17.3

从表 1 中可以看出，单独添加 OP-10、炔醇或者碘化钾时，缓蚀效果不是很理想，均不能达到 SY/T 5405—1996 中的一级指标 ($<50\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$)。当使用 OP-10、炔醇或者碘化钾三者进行复配时，N80 钢片的腐蚀速率大大降低，说明这三种添加剂与 BJ-1 之间形成了良好的协同效应。当 $w(\text{BJ-1}):w(\text{炔醇}):w(\text{碘化钾}):w(\text{OP-10})=1:0.3:0.3:0.02$ 时，N80 钢片在酸液中的腐蚀速率降低到 $17.9\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。此时，增大炔醇或者碘化钾的比例只能略微降低钢铁的缓蚀速率。基于经济因素考虑，推荐采用序号 9 的配方，并将采用此配方的缓蚀剂命名为 HTCI-1。

2.1.3 缓蚀剂加量对缓蚀速率的影响

为了考察复配后的缓蚀剂 HTCI-1 在不同酸液中的最佳用量，在 16 MPa、60 r/min、160 ℃ 条件下，分别考察在 20%HCl、15%HCl、土酸（12%HCl+3%HF，7.5%HCl+1.5%HF）介质中，不同缓蚀剂加量对 N80 试片的腐蚀速率的影响。从实验结果图 3 可以看出，当 HTCI-1 质量分数达到 3.0%时，20%HCl 和 15%HCl 中 N80 钢片的腐蚀速率分别降低至 24.53、19.53 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，土酸（12%HCl+3%HF）、（7.5%HCl+1.5%HF）中 N80 钢片的腐蚀速率分别降低至 23.72、

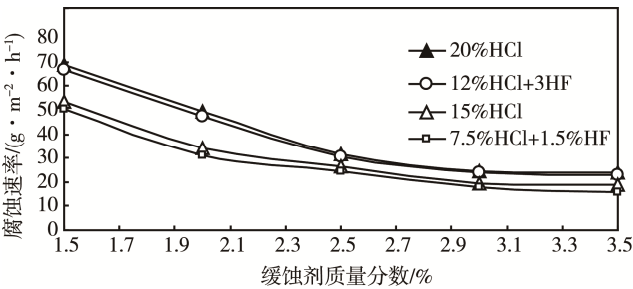


图 3 腐蚀速率随缓蚀剂浓度的变化关系
Fig.3 Variable relation of corrosion rate with corrosion inhibitor concentration

17.62 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。继续加大 HTCI-1 用量，缓蚀速率并未出现明显增加。这主要是因为，当 HTCI-1 质量分数达到 3.0%时，HTCI-1 已经在钢片表面形成一层稳定的吸附膜，此时缓蚀剂在钢铁表面的吸附已经趋于饱和。因此在 160 ℃时，最佳质量分数为 3.0%。

2.2 缓蚀机理测试

2.2.1 极化曲线测试

采用 CS350 电化学工作站进行电化学测试，图 4 为 80 ℃时，在 15%盐酸溶液中，加入不同浓度的 HTCI-1 对 N80 钢极化曲线的影响。解析图 4 曲线，所得参数列于表 2。其中 E_{corr} 为酸液的开路电位， J_{corr} 为酸液的腐蚀电流密度， β_a 和 β_c 是阳极和阴极极化曲线的 Tafel 斜率。分析图 4 和表 2 可知：加入一定浓度的缓蚀剂 HTCI-1 后，腐蚀电流密度减小，缓蚀率增大。这是因为 HTCI-1 为一种吸附型缓蚀剂，其分子在钢铁表面形成一层隔离膜，阻碍了腐蚀过程中电荷和物质的转移，减缓了钢铁的腐蚀速度^[13-15]。随着 HTCI-1 浓度的增加，极化曲线的阴、阳极 Tafel 斜率均有所增大，说明 HTCI-1 同时抑制了阴、阳极的电化学反应^[16-17]。HTCI-1 缓蚀机理属“负催化效应”，即 HTCI-1 主要是通过缓蚀剂分子的吸附改变电极反应的活化能，从而减缓金属在酸液中的腐蚀速率^[18]。从表 2 中可以看出，随着 HTCI-1 浓度的增加，腐蚀电位正移，说明 HTCI-1 是以抑制阳极反应过程为主的混合型缓蚀剂。

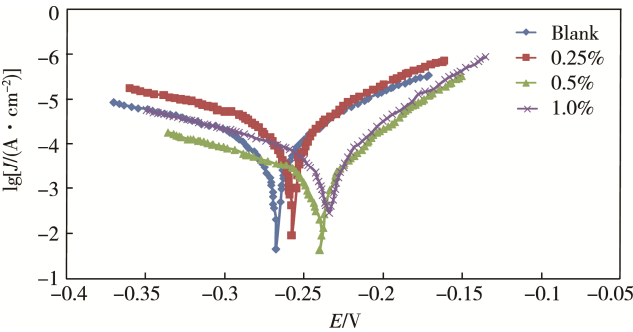


图 4 N80 钢在不同缓蚀剂浓度下的极化曲线
Fig.4 Polarization curves of N80 steel provided with different inhibitor concentrations

表 2 N80 钢在不同 HTCI-1 浓度下的极化曲线参数
Tab.2 Polarization curves parameters of N80 steel provided with different mass concentrations of HTCI-1

HTCI-1 加量/%	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a	β_c	缓蚀率/%
0	-271.04	3.186×10^{-2}	5.357	3.789	0
0.25	-264.32	2.723×10^{-2}	24.79	11.92	98.56
0.5	-244.06	1.671×10^{-2}	26.83	9.837	99.49
1.0	-233.31	6.419×10^{-3}	29.18	10.19	99.73

2.2.2 SEM 和 EDS 分析

将 N80 钢试片分别放入未加和加有 3.0%HTCI-1 的溶液中,在 160 ℃、16 MPa、60 r/min、20%HCl 条件下腐蚀 4 h。将试片取出后使用 JSM-6390A 扫描电子显微镜进行观察分析,结果如图 5 所示。图 5a 是未加缓蚀剂的条件下 N80 钢试片表面形貌。可以看出试片表面有较多的腐蚀坑,腐蚀非常严重。图 5b 是添加腐蚀剂的条件下 N80 钢试片的表面形貌。可以看出,试片表面较为平整,有一层明显的保护膜。这说明缓蚀剂分子在试片表面形成了一层致密的隔离膜,有效地隔离了酸液与钢铁表面的接触,使得试片表面免受酸液的强烈腐蚀。

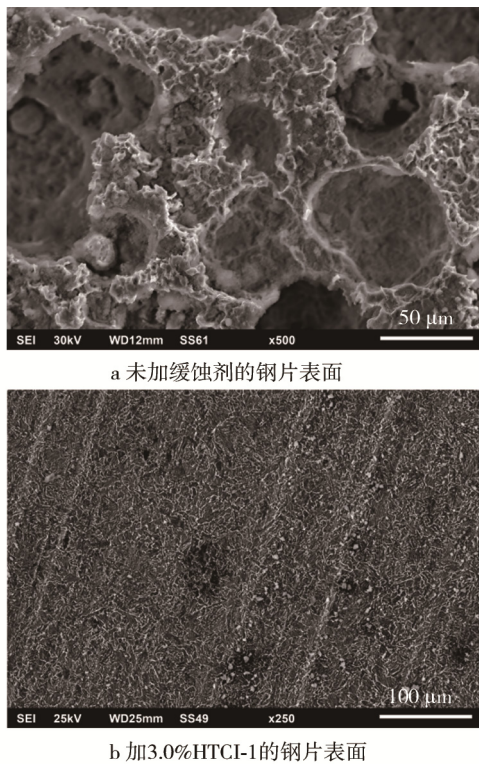


图 5 N80 钢片的 SEM 表面形貌
Fig.5 SEM morphology of N80 steel sheet

为了更好对 HTCI-1 的成膜性能进行分析,使用 Apollo X 质谱仪对上述试片进行了电子能谱分析,试片中各元素含量分析结果见表 3。图 5a 对应试片的 O

元素质量分数为 5.75%,说明钢片表面发生了一定程度的氧化腐蚀。图 5b 对应试片的 C 元素质量分数为 18.01%,且 N 元素质量分数为 2.83%,说明有缓蚀剂分子吸附在 N80 钢片表面。I 元素质量分数为 5.19%,说明在缓蚀剂分子在试片表面形成保护膜的过程中,I 元素起到了一定程度的促进作用。

表 3 试片元素含量分析结果
Tab.3 Analysis result of element content test

元素	元素质量分数/%	
	未加缓蚀剂的试片	添加缓蚀剂的试片
C	0.88	18.01
O	5.75	0.93
N	0	2.83
Cl	0.09	0.07
Fe	92.12	71.58
I	0	5.19
其他	1.16	1.39
共计	100	100

2.3 缓蚀剂缓蚀机理分析

BJ-1 分子在酸液中可以电离出分子量较大的季氮阳离子和分子量较小的无机 Cl^- (如图 6 所示)。在酸液中 Cl^- 或 I^- 会在钢铁表面产生吸附,使得钢铁表面为负电荷。以 N 原子为中心的亲水基团具有较高的表面活性,使得阳离子通过静电引力吸附在碳钢的表面。此时季氮阳离子的憎水基团会在钢铁表面形成一层疏水薄膜,覆盖钢铁表面的活性物质,从而抑制腐蚀过程中阴阳两极的反应^[4]。

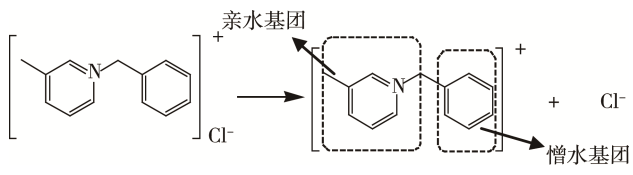


图 6 BJ-1 亲水、憎水基团示意图
Fig.6 Schematic diagram of BJ-1 hydrophilic and hydrophobic groups

通过缓蚀剂的复配,可以发挥各缓蚀物质之间及与其他添加剂之间的协同作用。OP-10 可以改善 BJ-1 在高温条件下的溶解分散性,还能改变钢铁表面的润湿度,提高 BJ-1 分子向钢铁表面迁移的速率^[12]。 I^- 在钢铁表面的吸附能力远远大于 Cl^- ,加入碘化钾后产生的 I^- 首先吸附在钢铁表面,使得季氮阳离子能牢固地吸附在钢铁表面^[6,13]。除此之外,BJ-1 与炔醇有良好的协同效应,复配之后 HTCI-1 会在钢铁表面形成多层吸附膜并形成缩聚反应,使得钢铁表面产生的隔离膜会更加致密。

3 结论与建议

1) HTCI-1 能够满足 160 ℃ 条件下酸化施工作业的需求。由于吡啶类缓蚀剂在溶液中具有良好的成膜效果, 因此建议进一步考察该类型缓蚀剂对溶液中酸性气体的缓蚀效果, 以扩大其应用范围。

2) 缓蚀剂 HTCI-1 在 N80 钢片表面形成致密的保护膜, 阻碍了侵蚀性离子向试片表面的迁移, 从而抑制了钢片在酸液中的腐蚀。

3) 吡啶类季铵盐可以在钢铁表面形成多个吸附中心, 可以尝试对吡啶类季铵盐进行不同的改性实验, 考察改性后的吡啶类缓蚀剂的缓蚀性能及其对不同物质的复配效果。

4) 吡啶季铵盐类阳离子具有很强的杀菌性能, 建议展开 BJ-1 的杀菌性能研究, 发掘其潜在的多功能性。

参考文献:

- [1] 苏铁军, 罗运柏, 李克华, 等. 苯并咪唑-N-曼尼希碱对盐酸中 N80 钢的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(5): 415-422.
SU Tie-jun, LUO Yun-bai, LI Ke-hua, et al. Corrosion Inhibition Performance of Benzimidazole N-Mannich Base for Mild Steel in Hydrochloric Acid[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(5): 415-422.
- [2] 张胜涛, 陶志华, 李伟华, 等. 新型三氮唑化合物在 1 mol/L HCl 中对 Q235 钢的缓蚀性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29(6): 487-492.
ZHANG Sheng-tao, TAO Zhi-hua, LI Wei-hua, et al. A Corrosion Inhibition of Mild Steel by Novel Triazole Compound in 1 mol/L HCl Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009, 29(6): 487-492.
- [3] JASINSKI R J, FRENIER W W. Process and Composition for Protecting Chrome Steel: US, US 5120 471A [P]. 1992.
- [4] YU Guang-ren, CHEN Xiao-chun, ASUMANA C. Vaporization Enthalpy and Cluster Species in Gas Phase of 1,1,3,3-tetramethylguanidinium-based Ionic Liquids from Computer Simulations[J]. AIChE Journal, 2011, 57(2): 507-516.
- [5] 任晓光, 谢云峰, 宣征南. 复合型缓蚀剂的缓蚀性能 [J]. 化工进展, 2007, 26(4): 577-579.
REN Xiao-guang, XIE Yun-feng, XUAN Zheng-nan. Inhibition Efficiency of BTA Compound Corrosion Inhibitor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(4): 577-579.
- [6] 邱海燕. 三苯环咪唑啉季铵盐的合成及在 HCl 中的缓蚀性能评价[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1429-1432.
QIU Hai-yan. Synthesis of the Triphenyl-imidazoline Quaternary-ammonium-salt and Corrosion Inhibition Performance in Hydrogen Chloride Solution[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(8): 1429-1432.
- [7] YAO S Z, JIANG X H, ZHOU L M, et al. Corrosion Inhibition of Iron in 20% Hydrochloric acid by 1,4/1,6-bis(α -octylpyridinium)butane/hexane Dibromide [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 104: 301-305.
- [8] 陈文, 陶永元, 管春平, 等. 电化学法研究芭蕉叶提取物在盐酸中对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 124-130.
CHEN Wen, TAO Yong-yuan, GUAN Chun-ping, et al. Electrochemical Investigation of Musa Basjoo Leaves as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 124-130.
- [9] AWAD M K, METWALLY M S, SOLIMAN S A. Experimental and Quantum Chemical Studies of the Effect of Poly Ethylene Glycol as Corrosion Inhibitors of Aluminum Surface[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(3): 796-808.
- [10] PELJHAN S, KOLLER J. The Effect of Surface Geometry of Copper on Adsorption of Benzotriazole and Cl Part I[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(2): 933-943.
- [11] XU B, LIU Y, YIN X S, et al. Experimental and Theoretical Study of Corrosion Inhibition of 3- pyridine-carbozalde Thiosemicarbazone for Mild Steel in Hydrochloric Acid[J]. Corrosion Science, 2013, 74(8): 206-213.
- [12] ZARROUK A, HAMMOUTI B, DAFALI A, et al. Inhibitive Properties and Adsorption of Purpald as a Corrosion Inhibitor for Copper in Nitric Acid Medium[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 5(12): 1482-1491.
- [13] TANG Y M, ZHANG F, HU S X, et al. Novel Benzimidazole Derivatives as Corrosion Inhibitors of Mild Steel in the Acidic Media. Part I: Gravimetric, Electrochemical, SEM and XPS Studies[J]. Corrosion Science, 2013, 74(10): 140-147.
- [14] YILDIRIM A, CETIN M. Synthesis and Evaluation of New Long Alkyl Side Chain Acetamide, Isoxazolidine and Isoxazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science, 2008, 50(1): 155-165.
- [15] QURAISHIM A, SARDAR R. Aromatic Triazoles as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Environments[J]. Corrosion, 2002, 58(9): 748-755.
- [16] LOTO C A, COTTIS R A. Electrochemical Noise Generation During Stress Corrosion Cracking of the High-strength Aluminum AA 7075-T6 Alloy[J]. Corrosion Science, 1989, 45(2): 136-141.
- [17] WANG H L, FAN H B, ZHENG J S. Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by a Mercapto-Triazole Compound[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 655-661.
- [18] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 50-54.
CAO Chu-nan. Corrosion Electrochemical[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 50-54.