碳钢在含热稳定性盐的 N-甲基二乙醇胺介质中的腐蚀行为

韦冬萍^{1,2},胡荣宗^{1*},潘丹梅¹,黄维雄¹,董瑞¹ 1. 厦门大学 化学化工学院化学系,现代分析科学教育部重点实验室,厦门 361005, 2 广西民族大学 化学与生态工程学院 南宁 530006

摘要: 利用阳极极化曲线法、Tafe 曲线法和电化学阻抗谱法等技术,研究含有各种模拟热稳定性盐 (HSS) 的 N- 甲基二乙醇胺 (MDEA)溶液在含氧与除氧条件下以及不同温度下对碳钢的腐蚀行为. 结果表明, HSS 的存在使碳钢的腐蚀速度加快. 常温下 HSS 中的 CI 对碳钢的腐蚀性最强、可导致碳钢发生孔蚀;溶解氧的存在有利于降低既定 HSS 的腐蚀性.温度升高,碳钢的全面腐蚀速度增加,宏观孔蚀受到抑制;在含 HSS 的 MDEA 溶液中,碳钢腐蚀反应的阴极过程为电化学反应和扩散传质混合控制. 阳极过程为电化学反应控制.

关键词: 热稳定性盐; N-甲基二乙醇胺; 碳钢; 腐蚀; Tafel曲线; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG172 6+2 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2008) 05-0331-05

CORROSION BEHAVIOR OF CARBON STEEL N METHYLDIETHANOLAM INE SOLUTION CONTAINING HEAT-STABLE SALTS

WEIDong-ping^{1, 2}, HU Rong-zong^{1*}, PAN Dan-mel, HUANG Weix ing¹, DONG Rul
1. Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Science of the Ministry of Education,
College of Chemistry and Chemical Engineering Xiam en University, Xiam en 361005,
2. College of Chemistry and Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006

Abstract In the present work, 30 m as 5% methyldiethanolam ine (MDEA) solutions containing various simulated heat stable salts (HSS) were prepared. The corrosion behavior and the relevant corrosion rate-determining factors of carbon steel in the solutions were investigated by anodic polarization curve, Tafel curve and electrochemical impedance spectroscopy. It was showed that the corrosion rate of carbon steel in MDEA solution with HSS was double higher than that without HSS. Carbon steel might suffer from pitting corrosion in MDEA solutions containing chloride ions at ambient temperature. The corrosion rate of carbon steel in the solutions could be decreased when dissolved oxygen was existent. The general corrosion rate was increased as well as the pitting corrosion was inhibited at high temperatures. The rate of cathodic reduction was determined by both the electrochemical reaction and the diffusion process in MDEA solution with HSS. The rate-determining step of the anodic dissolution was electrochemical reaction in MDEA solution with HSS.

Keywords heat-stable salts, methyldiethanolamine, carbon steel, corrosion, Tafel curve, electrochemical impedance spectroscopy

N-甲基二乙醇胺 (methy Hiethanolam ine 简称 MDEA) 是天然气、炼厂气的高效脱硫 (H_2S) 、脱碳 (CO_2) 试剂. MDEA 水溶液对碳钢的腐蚀性很弱,脱硫、脱碳系统中的许多部件可以用碳钢制作. MDEA 在酸性气体、高温、氧气等的作用下发生降解 $^{[1]}$,降解产物中的酸性组分与 MDEA 结合生成相应的盐,这些盐在 MDEA 溶液高温再生过程中无法

分解去除,被称为热稳定性盐或热稳态盐 (heat stable salts 简称 HSS). HSS的生成与积累导致 MDEA 溶液脱硫、脱碳效率下降,溶液黏度升高,设备堵塞、腐蚀等问题 [2]. 研究含HSS的 MDEA 溶液对碳钢的腐蚀行为,了解腐蚀过程的控制因素对脱硫、脱碳系统的碳钢设备的腐蚀监控意义重要.

Guo X P等用动电位极化法及电化学阻抗谱 (Electror chemical Impedance Spectroscopy, 简称 EIS)研究碳钢在 CO2饱和的 MDEA溶液中的腐蚀问题^[3]. Cummings A L等采用线性极化法^[4], Rooney P C等采用高压反应釜挂片法^[5],

收稿日期: 2007-04-16初稿; 2007-06-26修改稿

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20527005)资助

作者简介: 韦冬萍(1973-), 女, 硕士, 讲师, 从事电化学研究.

* Tel 0592 - 2184358 E-mail rzhu@ xm u edu ch © 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.ne 的腐蚀性,本文采用阳极极化曲线法、Tafel曲线法以及 EIS 法在研究各单一 HSS对碳钢的腐蚀性的基础上, 进一步研 究了文献尚未见报道的多组分混合 HSS 对碳钢的腐蚀行 为、溶解氧对 HSS 溶液腐蚀性的影响以及在含 HSS 的 MDEA 介质中碳钢的腐蚀反应控制过程等问题: 为监测、控 制实际生产过程的腐蚀问题提供了理论分析和实验依据.

1实验方法

1. 1试剂

所用 MDEA 试剂为工业级: 实验用水为去离子水: 阴离 子标准溶液用分析纯试剂: H,SO4, NaSCN, HCOOH, CH, COOH, CH, CH, COOH, H, C, O, HC1配制而成, 其中所含 阴离子浓度为 6.25×10⁴ m g/L 的标准溶液; 丙酮为分析纯; 高纯氮气纯度≥99.99%.

1. 2溶液的准备

往烧杯中加入一定量的 M DEA 试剂, 加适量去离子水 稀释, 加入一定量的阴离子标准溶液, 冷至室温后定量转移 到容量瓶中定容. 实验所用的底液均为 MDEA 质量分数为 30%的水溶液,本文所提到的 HSS的浓度均指其中阴离子 的浓度. 往 100 m l实验溶液中以 80 m l/m in的流量通高纯 N, 除氧或通压缩空气饱和氧 120分钟; 非注明实验溶液通 氮气除氧, 经除氧的试验溶液的 Tafel曲线及 EIS 在氮气氛 围中进行. 电解池置于电热恒温水浴锅中水浴控温, 非注明 实验温度时指在室温下进行.

1.3电化学实验

用美国 EC& G公司 263A 型恒电位仪 /5210型锁相放大 器测 Tafel曲线和 EE 用厦门纳精科技有限公司 LabN et VA 5000型电化学分析仪测 阳极极 化曲线 ; 用 德国 里奥电 镜 有限公司 LEO 1530场发射扫描电子显微镜系统拍摄扫描电 子显微照片 (SEM)和能谱 (EDS)分析: 电极系统: 研究电极 为 Φ10 mm 的 A3 碳钢 (用环氧树脂封装, 仅露出横截面), 参比电极为饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, 简称 SCE, 如无特别注明, 文中电位相对于 SCE), 辅助电极为铂 电极: 自制三室电解池: 上海申明磨料磨具有限公司的 02# ~ 06#金相砂纸.

A3碳钢电极依次用 $02^{\#} \sim 06$ 金相砂纸抛光, 去离子水 冲洗, 丙酮除油, 冷风吹干后浸入试验溶液, 阳极极化曲线实 验:碳钢电极浸入试液 5 m in后开始扫描,扫描电位范围 -500 mV~ + 700 mV, 扫描速度 10 mV/s. Tafel曲线实验: 碳 钢电极浸入试液 60 m in后进行,扫描速率 0.50 mV /s,扫描 范围 - 0.4 V ~ + 1.0 V (vs. ocp), 对于含 CI 的试验溶液, 为避免大电流极化对碳钢电极造成严重破坏, 当阳极电流密 度较大时 (出现明显的点蚀趋势)即终止实验. 经 Tafel扫描 后的部分碳钢电极经自来水冲洗、去离子水冲洗和丙酮浸洗 后置于干燥器中备做 SEM 和 EDS分析. EIS 实验: 碳钢电极 浸入试液干 - 1.2 V 下活化 3 m in 待腐蚀电位稳定后测 EIS, 测定频率范围为 10 kH z~ 5 mH z 交流激励信号幅值为 10 mV. 电化学实验均在静态中进行.

2结果与讨论

2.1 不同 HSS阴离子对碳钢的腐蚀性差异

由于原料气的差异、工艺条件的不同以及使用时间长短 不一等原因、不同 M DEA 脱硫、脱碳装置中 HSS的组成与含 量存在较大的差别, 罗芳[7]对浙江宁波镇海石油炼制有限公 司某脱硫生产线上贫胺液的 HSS阴离子进行分析,表明其 主要为甲酸根、乙酸根、丙酸根、氯离子、硫酸根和硫氰酸根. 本文研究此 6种 HSS 以及文献 [5,6]报道的腐蚀性较强的 草酸根共 7种 HSS 对碳钢的腐蚀行为.

图 1为碳钢电极在各含 3000 m g/L 不同 HSS阴离子的 30% M DEA 溶液中的阳极极化曲线,从中得知,碳钢在 MDEA底液中处于钝态,在含HSS的溶液中出现程度不等的 活化电流. 甲酸根、乙酸根、丙酸根、硫酸根以及草酸根阴离 子的腐蚀性较弱且无显著区别,它们之间的微小差别可能与 溶液的 pH值、电导率以及阴离子配位能力的差异有关:与 上述 5种阴离子相比, SCN^- 的腐蚀性略强, 钝化区略窄; 在 7种阴离子中, C 1 对碳钢的腐蚀性最强, 阳极极化曲线钝化区 消失,即碳钢已发生孔蚀,因此,在实际生产体系中,应重点 监控 HSS中 CI 的含量.

2.2碳钢在含 HSS的 MDEA 介质中腐蚀发展过程

结合文献 [7]对实际样品的检测数据以及本文上述的研究 结果,配制 3种有一定代表性的含有多种 HSS 阴离子的模拟溶 液:[#,][#和][#. 模拟溶液中甲酸根、乙酸根、丙酸根、硫酸根、硫 氰酸根以及草酸根的浓度依次为 3000, 6000, 500, 1000, 2000和 500 mg/L(6种阴离子含量共计 13000 mg/L); I*, II*, III*模拟溶液 中氯离子的含量分别为 0 500 2000 mg/L 30% M DEA 底液和各 模拟溶液的 H 值与电导率 k 见表 1

Table 1 pH, conductivity and Tafel fitting param eters of blank and sinulated solutions

so lution	рН	$\frac{k}{\text{mS/m}}$	$i_{\rm corr}$ $\mu_{ m A}/{ m cm}^2$	$rac{E_{ m b}}{ m V}$	$_{\rm mV}^{b_{\rm a}}/{\rm dec}$	$^{b_{c}}_{\mathrm{mV/dec}}$
blank	11 62	0 230	0 81	0 460	227	110
I #	9. 85	4 54	3 26	0 515	90	55
II #	9. 80	4 88	3 34	- 0 042	89	51
III#	9. 70	5 48	3 84	- 0 098	88	67

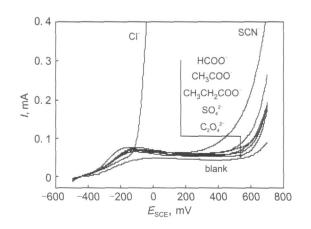


Fig 1 A nodic polarization curves of carbon steel in 30% MDEA solutions containing 3000 mg/L various anions

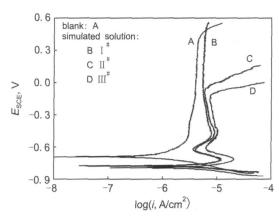


Fig 2 Tafel curves of carbon steel in blank and simulated solutions

221 HSS对 钝化膜的破坏 碳钢电极在经通氮气除氧的 30% MDEA 底液以及 I^* , II^* , III^* 模拟溶液中的 Tafel曲线见图 2 对各曲线作拟合, 所得腐蚀电流密度 i_{corp} 钝态破裂电位 E_b , 阳极 Tafel斜率 b_a 以及阴极 Tafel斜率 b_c 见表 1 (受扩散控制和活性阳极溶解电流的影响, Tafel拟合可能存在一定的误差).

表 1数据显示, 碳钢在模拟溶液中的阴、阳极 Tafel斜率 是在底液中的约 1/2, 腐蚀电流密度约是 4倍. 碳钢在碱性 溶液中具有一定的钝性, 其阳极过程包括 3类反应 ^[8].

活性阳极溶解:

$$Fe + OH^- \longleftrightarrow (FeOH)_{ad} + e$$
 (1)

$$(F \cdot OH) \xrightarrow{ad} FeOH^+ + e$$
 (2)

$$FeOH^{+} \rightarrow Fe^{2+} + OH^{-}$$
 (3)

钝化膜的生成:

$$FeOH)_{ad} + OH^{-} \longleftrightarrow [Fe(OH)_{2}]_{ad} + e$$
 (4)

2[Fe(OH)₂]_{ad} + 2OH^{-→} Fe₂O₃(钝化膜) + 3H₂O + 2e (5) 钝化膜的化学溶解:

$$Fe_2O_3 + 3H_2O = 2Fe^{3+} + 6OH^-$$
 (6)

由于 H SS模拟溶液的 pH 值比底液的低 1.7个 pH 单位以上,因此抑制反应 (5) 而促进反应 (3)、(6) 向右进行;再者模拟溶液的电导率是底液的约 20 倍,溶液中含有的大量阴离子如 SCN^- , $C_2O_4^{2-}$, $C\Gamma$ 等作为配体与 Fe(III) 结合生成易溶的配合物向本底溶液迁移,使反应 (6) 加速,腐蚀产物膜减薄. 因而腐蚀产物膜的传质阻力减小,有利于去极化剂的还原和金属的氧化,故从 Tafel 曲线作拟合得到的表观 Tafel 斜率减小 [3],腐蚀速率增加. 此外,在阴极极化下,少量氢气泡的机械作用使得部分腐蚀产物剥离,裸露出部分反应活性高的电极表面,故在模拟溶液中 Tafel 曲线阳极支出现氧化电流峰,结合" FeH_2O 体系的布拜图" [8] 以及文献 [3] 的报道,两个氧化峰电流归因于以下反应:

$$Fe + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2 + 2e$$
 (7)

$$3Fe(OH)_{2} + 2OH^{-} \rightarrow Fe_{3}O_{4} + 4H_{2}O + 2e$$
 (8)

2 2 2 H SS中 $C\Gamma$ 对孔蚀的诱发 由图 2中 B可知, 碳钢 在 * 模拟溶液中存在相当宽的钝化范围, 然而在 $C\Gamma$ 含量仅为

II*模拟溶液中,碳钢的破裂电位负移了 0.557 V(表 1),即少量 CΓ的存在使碳钢发生了显著的孔蚀作用.由未经腐蚀的碳钢和在 25℃的II*模拟溶液中作 Tafel扫描后蚀孔外锈层的能谱 (图 3)分析结果可知,碳钢的组成是不均匀的,存在夹杂物.结合文献 [9]的论述,认为碳钢表面上不完整的氧化物膜以及暴露在表面上的硫化物夹杂,是碳钢的孔蚀敏感位置,由于 CΓ的淌度较大,很容易扩散到这些孔蚀敏感位置上,且 CΓ与 OH⁻的前线分子轨道能级较接近,互相竞争金属表面的空轨道,即发生氧化物膜与氯化物膜的竞争:

$$Fe_2O_3 + 6CT + 3H_2O = 2FeCI + 6OH^-$$
 (9)

从而加强了这些部位氧化物膜的溶解, 使得钝态氧化膜变薄, 直至最后完全去除并发生活性溶解^[9]:

$$Fe^{\rightarrow} Fe^{2+} + 2e \tag{10}$$

电子从金属本体流到 阴极 区被去极 化剂接收 (开路电位下)或流向外电路(极化电位下), Fe^{2+} 随之发生水解:

$$Fe^{2+} + H_2O = FeOH^+ + H^+$$
 (11)

局部 pH 的降低导致某些 MnS溶解:

$$M \, nS + 2H^{+} = H_{2}S + M \, n^{2+}$$
 (12)

因此可产生 S^2 和 HS^- ,它们可使 F e溶解的活化过电位降低而加速腐蚀过程. 为了保持蚀孔内溶液的电中性, $C\Gamma$ 向内迁移. 如此循环往复, 蚀孔内的活性溶解持续发生. 随着试液中 $C\Gamma$ 浓度的提高, 反应 (9) 更容易向右进行, 孔蚀更容易发生, 碳钢在 III^* 模拟溶液中的孔蚀电位比在 II^* 模拟溶液中的低. (0.056) V.

2. 2. 3 溶解氧对含 HSS的 M DEA溶液腐蚀性的影响 分别作碳钢在经通氮气除氧与通空气饱和氧的 II #模拟溶液中的Ta fe曲线, 对各曲线作拟合所得的腐蚀电位 E_{con} 腐蚀电

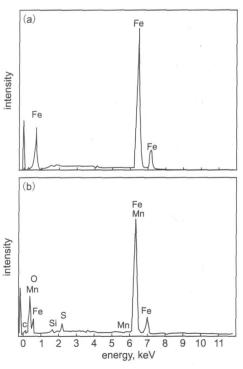


Fig 3 Energy spectrum of carbon steel before corrosion (a) and corrosion-product layer after Tafel scanning in II * simulated solution (b)

溶液中其他 U.SS 阴离子含量总和 (即 "模拟溶液)的 1/26的 [1/94-2010] China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 2 Fitting parameters for Tafel curves of carbon steel in II * simulated so lution aerated with air or N_2

solu tion	E corr	i _{corr} μA/cm ²	b _a V/dec	b _c V/dec
purging air	- 0. 554	0. 91	0 099	0 128
purging N $_2$	- 0. 767	3. 34	0 089	0 051

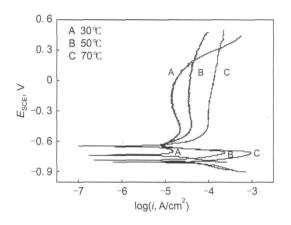


Fig. 4 Tafel curves of carbon steel in II *simulated solution at various temperatures

流密度 i_{cort} 阳极 Tafe 斜率 b_a 以及阴极 Tafe 斜率 b_c 见表 2 碳钢在通空气饱和氧的与在通氮气除氧的 II "模拟溶液中的 Tafe 曲线相比,具有:

- I. 腐蚀电位更高. 因为 O_2 作为去极化剂时, 在含氧条件下电对 O_2/OH^- 的平衡电势更高, 故腐蚀反应达到稳定状态时的腐蚀电位更高.
- 2 腐蚀电流密度更低, Tafel斜率更大. 溶解氧作为阴极去极化剂的还原反应为:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} 4OH^{-}$$
 (13)

与阳极反应 (1) ~ (5)的耦合起初促进了碳钢的氧化,同时局部 OH 浓度的升高有利于氧化膜的形成 (式 5),随着腐蚀过程的进行,氧化膜加厚且变得更加致密^[8],这使得碳钢的阳极溶解过程变得越来越困难,因此在空气饱和的HSS模拟溶液中,腐蚀电流密度更低,Tafel斜率更大.

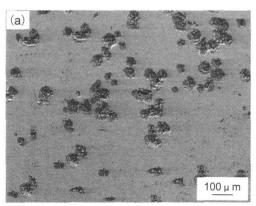
3. 阴极支电流更大; 达到破裂电位后的阳极支电流上升更快, 腐蚀更严重. 原因是大量的去极化剂 O_2 的存在, 促进了阳极过程.

在含氧溶液中,由于碳钢表面较容易钝化,钝化膜更稳定,因而腐蚀速率更低.即溶解氧的存在可以降低既定 HSS 的腐蚀性.必须指出的是,溶解氧的存在会使 MDEA 的降解速度增加,促进 HSS 的生成^[1],而且一旦钝化膜破裂,溶解氧会使腐蚀速度加快. 故溶解氧总体上对 MDEA 气体净化系统有害.在研究溶液的腐蚀性时,应重视溶解氧多方面的影响.

2.2.4 温度对含 HSS的 MDEA 溶液腐蚀性的影响 图 名为碳钢在不同温度下的 Π^* 模拟溶液中的 T afe l曲线. 随着温度的升高,传输过程及电极反应动力学加速,从而提高反应速度,故腐蚀电流密度 i_{max} 致钝电流密度 i_{max} 及阳极溶解电流密度 i_{max} 及阳极表面 i_{max} 及阳极溶解电流密度 i_{max} 及阳极溶解电流密度 i_{max} 及阳极溶解电流密度,为量点点。在 i_{max} 及阳极溶解和,是 i_{max} 及阳数,是 i_{max} 和,是 i_{max} 和,

图 6、图 7分别为碳钢在 30% MDEA 底液和 II^* 模拟溶液中在 ocp以及阴、阳极极化下的电化学阻抗谱 Nyquist图. 对各曲线的容抗弧作拟合求极化阻力 R_p , 用以表征电化学反应的难易程度, R_p 越小则反应越容易进行; 拟合结果见表 3.

2.3碳钢在含 HSS的 MDEA溶液中腐蚀控制过程初步研究



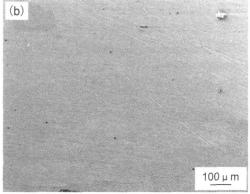


Fig 5 SEM photograph of carbon steel after Tafel scanning in II [#] simulated solution(a) 30 ℃; (b) 70 ℃

Table 3 R_p fitting for EIS of carbon steel at different potentials ($k^2 \cdot m^2$)

$E_{\rm p}$, mV (vs. ocp)	- 50	0	+ 25
blank	7. 66	5 93	5. 67
II # simulated solution	4 08	1 70	0. 79

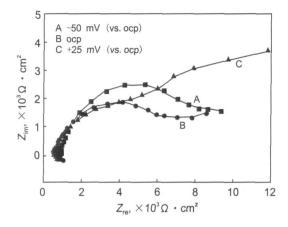


Fig. 6 Nyquist diagrams of carbon steel in 30% MDEA at different potentials

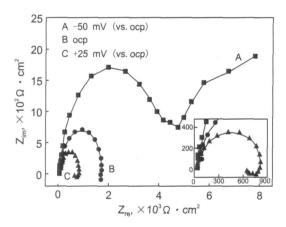


Fig. 7 Nyquist diagrams of carbon steel in [] * simulated solution at different potentials

Warburg阻抗响应特征.

在II *模拟溶液中,阴极极化下的 EIS体现了电化学反应与扩散传质混合控制的特征 (图 7中 A),这与在底液中的无显著区别.表明了 HSS的引入对阴极控制过程无明显的影响;这与图 2体现的碳钢在底液和各模拟溶液中 Tafel曲线阴极支相似的实验结果相一致.由于溶液的侵蚀性强,钝化膜受到相当程度的破坏,开路电位下的 EIS体现为电化学反应控制 (图 7中 B).在阳极极化下,电化学反应阻力明显下降,此时的 EIS体现为电化学反应过程控制 (图 7中 C);此外,低频区出现感抗弧.如前所述,CI容易被吸附在电极表面对氧化物膜产生破坏作用.在阳极极化电位的作用下,促进了侵蚀性离子 CI 的吸附,反应 (9)向右加速.在极化电位

综上所述,碳钢在 30% MDEA 底液中,腐蚀反应的阴极过程和阳极过程均为电化学反应与扩散传质混合控制; HSS的引入没有改变阴极过程的控制步骤,但阳极过程转为电化学反应控制.在研究体系中,由于电极表面覆盖着腐蚀产物膜,膜的溶解速度决定着阳极反应速度,因此决定了总腐蚀速度,故开路电位下的腐蚀反应控制步骤与阳极极化下的一致,腐蚀总过程由阳极过程控制.

3结论

- 1. HSS尤其是 CΓ 的生成 (引入)是导致碳钢在 MDEA 介质中腐蚀加剧的主要原因.
- 2 碳钢在含 HSS的 MDEA 介质中腐蚀的发展存在着钝 化膜破裂、孔蚀的生成等过程; CI、溶解氧及温度对腐蚀发 展、腐蚀形态起着重要作用.
- 3. 碳钢在含 HSS的 MDEA 介质中的腐蚀反应的阴极过程为电化学反应和扩散传质混合控制, 阳极过程为电化学反应控制. 而腐蚀总过程由阳极过程控制.

参考文献:

- [1]叶庆国, 张书圣. 酸性废气脱硫工艺中 N-甲基二乙醇胺降解 反应产物的研究[J]. 高校化学工程学报, 2001, 15(1): 35
- [2] Cummings A. I., Mecum. S.M. Remove heat stable salts for better amine plant performance [J]. Hydrocarbon Process, 1998, 77 (8): 63
- [3] Guo X- P, Tomoe Y. The effect of corrosion product layers on the anodic and cathodic reactions of carbon steel in CO₂-satur rated MDEA solutions at 100°C [J]. Corrosion Science 1999 41: 1391
- [4] Cummings A. L., Veatch F. C., Keller A. E. Corrosion and corrosion control methods in amine systems containing hydrogen suffide [J]. Chemical Treatment 1998 (1): 42
- [5] Roon ey P C, Bacon T R, DuPartM S Effect of heat stable salts on MDEA solution corrosivity [J]. Hydrocarbon Process, 1996, 75(3): 95
- [6] W inyu T, Amomvadee V, Bryce M G. Electrochem ical investing gation on the effect of hear-stable salts on corrosion in CO₂ capture plants using aqueous solution of MEA [J]. Ind Eng Chem. Res. 2006, 45 (8): 2586.
- [7]罗芳. 胺法气体脱硫胺液中热稳态盐离子的组成分析 [J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(3): 60
- [8]曹楚南. 腐蚀电化学原理 (第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004 22, 259, 283
- [9]中国腐蚀与防护学会. 金属的局部腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995 15, 59.
- [10]杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南, 等. ${\rm H}_2{\rm S}$ 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究 $-{\rm IV}$ [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20 (5): 287.