

# 耐硫化氢腐蚀钢在硫化氢介质中的腐蚀行为

董晓明<sup>1,2</sup>, 陈业新<sup>1</sup>, 张忠铎<sup>2</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 宝山钢铁股份有限公司 研究院, 上海 201900)

**摘要:** 采用电化学方法、X 射线光电子能谱仪和扫描电镜等方法对抗硫化氢腐蚀的套管钢 BG110S 在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中的腐蚀行为进行了研究。结果表明: 耐硫化氢腐蚀钢在 25 °C 含饱和硫化氢的 NACE 溶液中与硫化氢发生了反应, 形成双层结构的腐蚀产物膜, 外层是以四方晶系 FeS 为主的腐蚀产物膜, 内层为铬、铜等合金元素硫化物的腐蚀产物膜; 腐蚀产物膜能够阻挡基体合金元素与硫化氢发生进一步的腐蚀反应, 降低了氢原子渗透量, 从而提高了耐硫化氢腐蚀钢的抗硫化氢腐蚀的性能。

**关键词:** 耐硫化氢腐蚀钢; 硫化氢腐蚀; 氢渗透

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1005-748X(2016)10-0832-06

## Corrosion Behavior of H<sub>2</sub>S Resistant Steel in H<sub>2</sub>S Solution

DONG Xiao-ming<sup>1,2</sup>, CHEN Ye-xin<sup>1</sup>, ZHANG Zhong-hua<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Baosteel Research Institute, Baoshan Iron and Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of H<sub>2</sub>S resistant casing steel BG110S in NACE solution saturated with H<sub>2</sub>S was investigated by means of electrochemical methods, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the test steel reacted with hydrogen sulfide in NACE solution saturated with H<sub>2</sub>S at 25 °C, and double layer corrosion films, whose outer layer was mackinawite (FeS) and inner layer was Cr and Mo sulfide, formed on the surface of test steel. The corrosion films could resist further corrosion reaction between the test steel and H<sub>2</sub>S, and decreased hydrogen permeation flux, which improved the H<sub>2</sub>S resistant property of the test steel.

**Key words:** H<sub>2</sub>S resistant steel; H<sub>2</sub>S corrosion; hydrogen permeation

开采难度低、井况条件好的油气田资源正逐渐枯竭, 但各国能源需求却不断增长, 因此人们不得不将开采目标转向地质条件较为恶劣的含硫化氢油气田。在含硫化氢油气田的开采过程中, 开采使用的金属部件在服役过程中会受到有害气体的腐蚀。在油气开采过程中金属部件主要遭遇两种腐蚀环境<sup>[1]</sup>: 一种是二氧化碳腐蚀环境, 另一种是硫化氢腐蚀环境。国内许多油田如塔里木、长庆、四川、华北、江汉等使用的油井管均存在硫化氢的单独腐蚀或者综合腐蚀。因此, 油井管的耐硫化氢腐蚀和防护引起了关注<sup>[2-4]</sup>。Tsay 等<sup>[5-7]</sup>研究了钢材在硫化氢溶液中的腐蚀机理, 发现钢材的回火处理工艺和晶粒

大小对材料的氢脆和硫化氢应力腐蚀开裂起主要作用。铜和钼及稀土合金元素的添加有利于改善钢材的耐硫化物应力腐蚀开裂性能<sup>[8-10]</sup>。

一般认为材料中的硫化物应力腐蚀开裂和氢致开裂都与氢损伤有关, 硫化氢与铁反应生成的腐蚀产物膜主要为硫化铁, 同时在材料中产生氢原子, 部分氢原子会扩散到合金基体中<sup>[11-12]</sup>, 使合金发生较为严重的腐蚀, 包括氢致开裂、硫化物应力腐蚀开裂和氢脆等<sup>[5-7]</sup>。在硫化氢腐蚀过程中形成的腐蚀产物膜可能影响硫化氢对钢铁基体的氢损伤, 但是其影响机理目前尚不完全清楚。Fierro 等<sup>[13]</sup>对不锈钢在油气环境中的腐蚀膜进行了表征, 但是钢材在硫化氢中的腐蚀行为和机理还需要进行深入的研究。因此, 本工作以耐硫化氢腐蚀油井套管钢为研究对象, 研究了其在硫化氢介质中的电化学反应、氢渗透及腐蚀产物膜的相组成等, 希望为开发油气田

收稿日期: 2015-05-24

基金项目: 国家科技支撑计划(2011BAE25B00)

通信作者: 陈业新(1958-), 研究员, 博士, 从事金属学与金属工艺研究, 13585546851, yxchen@shu.edu.cn

• 832 •

使用的新型钢材提供依据。

## 1 试验

试验钢为宝钢生产的 BG110S 耐硫化氢腐蚀油井套管钢,经过调质热处理,其化学成分如表 1 所示。将试验钢切割成各试验所需尺寸的试样,用氯酸溶液电解抛光,并用蒸馏水清洗和用丙酮去脂。

表 1 试验钢的化学成分(质量分数)

Tab. 1 Chemical composition of test steel (mass) %

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Cu	Ni	Fe
0.25	0.25	0.5	1	0.85	0.1	0.2	0.2	余

极化曲线测试采用三电极测定,饱和甘汞电极(SCE)和铂电极分别作为参比电极和辅助电极,试验钢为工作电极,极化扫描速率为 0.5 mV/s。电解液采用标准的 NACE 溶液(5% NaCl+0.5% 乙酸),测试前在电解液中通入氮气除去溶液中的氧气,然后将硫化氢气体通入电解液中,直至饱和。

氢渗透试验采用 Devanathan-Stachurski 双电解池方法<sup>[1]</sup>,试验温度为 25 °C,试样尺寸为 15 mm×1 mm。在试样的一个端面镀镍,将镀镍面作为试样的阳极端(放置在双电解池的 B 侧),B 侧电解液采用 0.2 mol/L NaOH 溶液;未镀镍面作为试样的阴极端(放置在双电解池的 A 侧),A 侧介质为 NACE 溶液。然后在两个电解池中通入氮气除去溶液中的氧气,以避免溶液中的氧气导致电极反应复杂化。测试时,首先在试样的阳极端施加恒电位 200 mV (SCE),这时会产生残余阳极电流,它是由试样中的氢原子及电解池中易被氧化的杂质原子产生的。随着时间的延长,残余阳极电流逐渐衰减到稳定值,然后在 A 侧的 NACE 溶液中通入硫化氢气体。当硫化氢在 NACE 溶液中达到饱和,在试样阴极端(A 侧)保持开路(即试样在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中自然浸泡)的情况下,记录试样阳极端(B 侧)的阳极电流随浸泡时间的变化曲线。为了保证氢渗透试验数据的可靠性,每个试样均重复测试三次。

室温下将 10 mm×10 mm×10 mm 的试样在经氮气除氧、含饱和硫化氢的 NACE 溶液中分别浸泡 50 h 和 720 h 后,取出干燥。用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析腐蚀产物膜中合金原子的价态和成分。X 射线源为 AlK $\alpha$  谱线(1 486.6 eV),功率 10 kV×30 mA,真空度 1.33×10<sup>-9</sup> Pa,用 XPS PEAK-4.0 软件处理和分析 XPS 数据。用 XL30 扫

描电镜(SEM)观测腐蚀产物膜的形貌;用 H-800 透射电镜(TEM)观察试样中析出相的分布和形态;用 D8 DISCOVER X 射线衍射仪(XRD)分析腐蚀产物膜中的相组成;采用俄歇电子能谱仪(AES)确定试验表面的元素组成,测试时电子枪工作电压 3 kV,电流 10 mA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀形貌

从图 1 中可见,腐蚀产物膜表面出现很多微小裂纹,这表明此腐蚀产物膜不是致密的。从图 2(a)可见,试验钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中浸泡 50 h 后,腐蚀产物膜是单层结构,厚度约为 20  $\mu$ m。从图 2(b)可见,浸泡 720 h 后,腐蚀产物膜为双层膜结构,且腐蚀产物膜在干燥时产生了裂缝(图中箭头所指)将两层膜分开;两层腐蚀膜的形貌存在明显的差异,内层(近基体)腐蚀膜比较致密,而外层(近试样表面)腐蚀膜比较疏松;内层腐蚀膜厚度为 80~120  $\mu$ m,外层腐蚀膜厚度为 60~100  $\mu$ m。

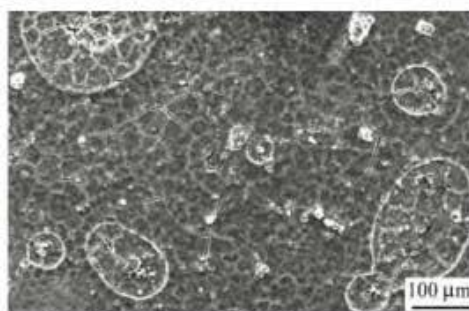


图 1 在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中浸泡 720 h 后腐蚀产物膜表面的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM image of surface of corrosion films after immersion for 720 h in NACE solution with saturated H<sub>2</sub>S

### 2.2 XPS 谱和 AES 谱

图 3 是在含饱和硫化氢的溶液中浸泡 720h 后试验钢表面腐蚀产物膜的 XPS 全谱图。从图 3 中可见,腐蚀产物膜中除了含有铁、铝元素外,还存在氧和钠元素。由于浸泡前采用氮气对腐蚀介质进行了除氧,因此可以认为试验钢在腐蚀过程中不存在氧化反应过程,所以 XPS 检测到的氧元素可能是腐蚀产物膜在空气中干燥时与氧气发生反应而引入的。此外,在浸泡过程中试验钢与钠也没有发生化学反应,故推测 XPS 检测到的钠元素是 NACE 溶液在试验钢表面残留所致。另外,在该 XPS 谱中

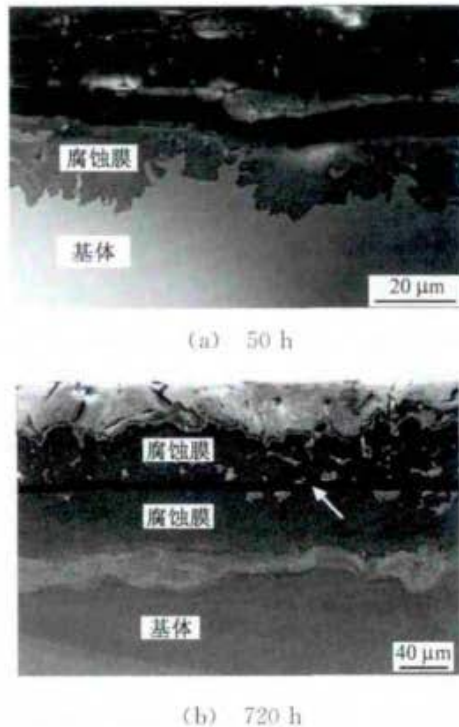


图2 在含饱和和硫化氢的 NACE 溶液中浸泡不同时间后腐蚀膜截面的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of cross-section of corrosion films after immersion in NACE solution with saturated  $H_2S$  for different times

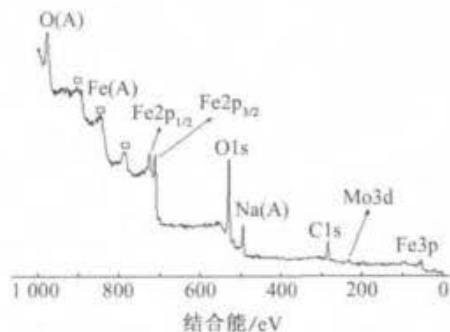


图3 在含饱和和硫化氢的 NACE 溶液中浸泡 720 h 后试验钢表面腐蚀膜的 XPS 谱

Fig. 3 XPS pattern of corrosion films on the surface of test steel after immersion for 720 h in NACE saturated with  $H_2S$

Fe 2p 有两个峰,一个是 710.9 eV 的  $Fe 2p_{3/2}$ ,另一个是 724.7 eV 的  $Fe 2p_{1/2}$ ,分别对应  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  离子的结合能。

在 XPS 谱中硫元素的特征峰不明显,为了进一步了解腐蚀产物膜的元素分布,对腐蚀产物膜进行了俄歇电子能谱(AES)分析,如图 4 所示。在腐蚀产物膜的 AES 谱中可以明显地看到硫元素特征峰;另外,还发现了氯和钠元素的特征峰,这也是由于试

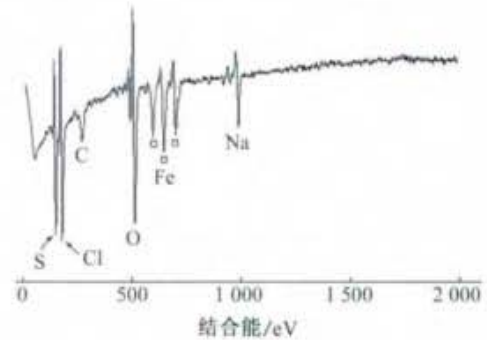


图4 在含饱和和硫化氢的 NACE 溶液中浸泡 720 h 后试验钢表面腐蚀膜的 AES 谱

Fig. 4 AES pattern of corrosion films on the surface of test steel after immersion for 720 h in NACE saturated with  $H_2S$

验钢表面受到 NACE 溶液污染所引起的。

从图 5 可见,硫元素两个特征峰的结合能分别为 162.8 eV 和 168.1 eV。结合能为 162.8 eV 的特征峰对应于 mackinawite 型的  $FeS_{1-x}$ <sup>[15]</sup>,mackinawite 型  $FeS_{1-x}$  是四方晶体结构,在 100 °C 以下比较稳定,而在 138 °C 以上时则转变为六方晶体结构的  $FeS$ <sup>[16]</sup>。另一个结合能为 168.1 eV 的特征峰则对应于硫酸盐,这可能是腐蚀产物膜中的  $FeS_{1-x}$  在空气中被氧化形成  $SO_4^{2-}$  所致<sup>[17]</sup>。从图 6 可见,腐蚀产物膜中 Mo 3d<sub>5/2</sub> 的峰位在 232.7 eV, Mo 3d<sub>3/2</sub> 的峰位在 235.7 eV,与含  $MoO_3$  中  $Mo^{6+}$  的结合能 232.5 eV(3d<sub>5/2</sub>)和 235.8 eV(3d<sub>3/2</sub>)相一致<sup>[18]</sup>,说明腐蚀产物膜中可能存在  $MoO_3$  相。

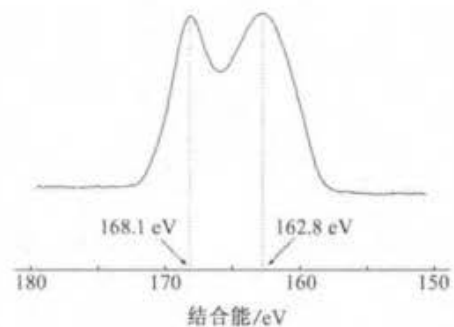


图5 在含饱和和硫化氢的溶液 NACE 中浸泡 720 h 后试验钢表面腐蚀膜的 S 2p 窄区谱

Fig. 5 Narrow scan of S 2p spectrum of corrosion films on the surface of test steel after immersion for 720 h in NACE saturated with  $H_2S$

### 2.3 XRD 谱

上述 XPS 结果给出了试验钢中的元素在腐蚀产物膜中的存在价态,并推论了可能存在的相组织,为了进一步确认腐蚀产物膜中存在的相组织,对腐

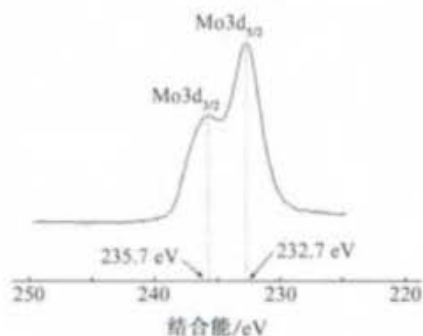


图6 在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中浸泡 720 h 后试验钢表面腐蚀膜 Mo 3d 窄区谱

Fig. 6 Narrow scan of Mo 3d spectrum of corrosion films on the surface of test steel after immersion for 720 h in NACE saturated with  $H_2S$

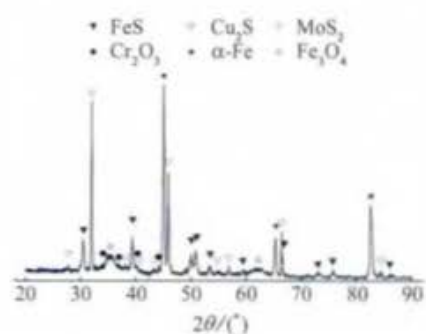


图7 在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中浸泡 720 h 后试验钢表面腐蚀产物膜的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of corrosion films on the surface of test steel after immersion for 720 h in NACE saturated with  $H_2S$

蚀产物膜进行了 X 射线衍射 (XRD) 分析, 如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 在腐蚀产物膜中存在的相主要有:  $\alpha$ -Fe、FeS、 $Cu_2S$ 、 $MoS_2$ 、 $Cr_2O_3$  和  $Fe_3O_4$ 。显然,  $\alpha$ -Fe 是试验钢的基体相, FeS 相的存在则证实了 XPS 的分析结果。 $Cr_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  可能是腐蚀产物膜中铬和铁的氢氧化物干燥脱水后形成的。但是 XRD 谱中未出现  $MoO_3$ , 反而出现了  $MoS_2$ 。从图 7 中 FeS 和  $MoS_2$  的衍射峰的相对强度可以看出,  $MoS_2$  的含量很少, 这可能与材料中钼含量较低有关。此外, 在腐蚀产物膜中还发现了  $Cu_2S$  和  $Cr_2O_3$  相, 而腐蚀产物膜的 XPS 分析结果未发现这两种相。根据 XRD 和 XPS 的测试原理可知, XPS 测试的是腐蚀产物膜表面的元素组成, 深度一般在 10 nm 以内, 即外层腐蚀膜。而 XRD 测试的试样来自于剥落后的腐蚀产物膜, 因此, XRD 试样中既包含内层腐蚀膜, 又包含外层腐蚀膜, 所以 XRD 的测试结果反映了深度达到几十微米的腐蚀产物膜的情况。由此可以认为,  $Cu_2S$  和  $Cr_2O_3$  位于腐蚀产物膜的内层(靠近基体材料), 而 FeS 和  $MoS_2$  则存在于腐蚀产物膜的外层。另外, 腐蚀产物膜表面的  $MoS_2$  在空气中干燥时与氧气发生反应生成了  $MoO_3$ , 这也是在 XPS 分析中未发现  $MoS_2$  而发现  $Mo^{6+}$  特征峰存在的原因。由试验结果可知, 铜和铬的合金相存在于腐蚀产物膜的内层, 而铁和钼的合金相则存在于腐蚀产物膜的外层, 与文献[8]的研究结果一致。

另外, 腐蚀产物膜的 XRD 谱中还存在  $Fe_3O_4$  相, 这与腐蚀产物膜表层 XPS 分析中出现的 Fe  $2p_{3/2}$  和 Fe  $2p_{1/2}$  谱峰是吻合的。但是, XRD 谱中的  $Fe_3O_4$  衍射峰非常宽, 与其他物相的衍射峰宽度完

全不同。这说明  $Fe_3O_4$  的晶粒尺寸很小, 可能是纳米级的。由于溶液中不含氧原子, 所以,  $Fe_3O_4$  可能是当试样从溶液中取出、晾干时, 表面铁的氢氧化物脱水后形成的产物。

#### 2.4 极化曲线和氢渗透曲线

从图 8 中可以看出, 阳极极化曲线呈现阳极溶解特征, 并没有出现钝化区域。根据阳极 Tafel 曲线外推法算出试验钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中的腐蚀电流密度为  $9.1 \text{ mA/cm}^2$ , 说明 BG110S 钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中与硫化氢发生了腐蚀。综合上述 XPS 和 XRD 的结果可知, 试验钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中腐蚀的主要产物为 FeS, 而根据硫化氢与铁的化学反应过程可知, 试验钢表面在形成腐蚀产物膜的同时产生了氢原子。

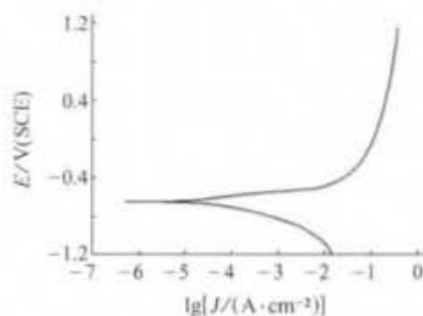


图8 试验钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中的极化曲线  
Fig. 8 Polarization curve of test steel in NACE solution saturated with  $H_2S$

从图 9 中可见, 浸泡初期氢渗透阳极电流迅速上升, 并在浸泡 1 h 时达到最大值, 此后随着浸泡时间的延长, 氢渗透阳极电流持续下降, 浸泡 20 h 后, 氢渗透电流基本达到稳态值。试验钢的新鲜表面与

溶液中的硫化氢发生了化学反应,在形成腐蚀产物 FeS 的同时产生了大量氢原子,一部分氢原子通过扩散穿过试验钢,并在试验钢的阳极端被氧化成氢离子,从而产生了阳极电流。在浸泡初期,随着试验钢表面腐蚀程度的加剧,产生的氢原子的数量不断增加,导致试验钢的阳极电流随浸泡时间的延长迅速上升,在浸泡 1 h 时,通过渗透穿过试验钢的氢原子数量达到了最大值。随着浸泡时间的延长,试验钢表面的腐蚀产物膜不断增厚。虽然试验钢表面生成的单层腐蚀产物膜比较疏松,但一定厚度的产物膜对硫化氢与试验钢表面还是起到了一定的物理隔离作用,而且腐蚀产物膜也能阻碍试验钢中的铁原子在 NACE 溶液中的溶解<sup>[11-12]</sup>。所以,试验钢表面腐蚀产物膜的生成和加厚使试验钢的氢渗透阳极电流密度在达到最大值后又开始下降。当腐蚀产物膜厚度达到某一临界值时,由腐蚀过程产生并进入试验钢的氢原子的数量等于从试验钢阳极端离开试验钢的氢原子数量,试验钢中的氢原子扩散达到稳态扩散,阳极电流密度也随之达到了稳态值。从图 9 中还可以发现,阳极电流密度的稳态值约为最大阳极电流密度的 55%。这表明在一定条件下,试验钢的腐蚀产物膜可以降低氢原子在试验钢中的扩散通量。已知氢原子在恒定温度下的扩散系数是常数,所以氢渗透时的试验钢阳极电流密度反映了通过试验钢表面进入试验钢的氢原子数量,试验钢阳极电流密度的降低说明此时进入试验钢中的氢原子数量减少了。由此可见,试验钢表面腐蚀产物膜在一定条件下可以有效地降低其在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中的腐蚀速率,即腐蚀产物膜对试验钢的腐蚀反应具有一定的阻碍作用。

在钢材的腐蚀过程中,腐蚀产物 FeS 颗粒首先沉积在试验钢的新鲜表面<sup>[11]</sup>。随着浸泡时间的延

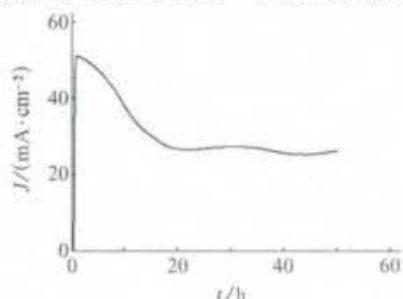


图 9 在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中试验钢的氢渗透曲线

Fig. 9 Curve of hydrogen permeation of test steel in NACE solution saturated with H<sub>2</sub>S

长,试验钢中合金元素的硫化物及硫化铁颗粒物逐渐在其表面累积,并形成双层腐蚀膜结构,如图 2 所示。结合图 9 的氢渗透曲线可知,在腐蚀过程中,基体中的铁及合金元素与硫化氢发生了化学反应,形成的微米级腐蚀产物膜能够作为腐蚀介质与试验钢表面之间的屏障,减缓了铁、合金元素与硫化氢的化学反应速率,并使腐蚀过程中产生的氢原子的渗透量不断降低,最终使氢原子达到稳态扩散。

综上所述,试验钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中的腐蚀过程如下:当试验钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中浸泡时,在试验钢的表面与溶液接触过程中,试验钢中的铁首先与溶液中的硫化氢发生化学反应,生成 FeS,同时产生氢原子,一部分氢原子通过扩散进入试验钢,对试验钢的力学性能造成损伤。在铁与硫化氢发生反应的同时,试验钢中的合金元素也会与硫化氢发生反应,生成合金硫化物。当浸泡时间不是很长时,腐蚀产物膜为单层结构,主要为 mackinawite 型的 FeS<sub>1-x</sub> 相。而当浸泡时间足够长时,腐蚀产物膜为双层结构,外层为 mackinawite 型的 FeS<sub>1-x</sub> 相及 MoS<sub>2</sub> 相,较疏松;而内层由 Cu<sub>2</sub>S 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相组成,较致密。腐蚀产物膜对试验钢表面与溶液的接触具有一定的隔离作用,降低了基体中铁的溶出量,由此降低了试验钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中的腐蚀反应速率,从而导致腐蚀过程中的氢原子渗透量在达到最大值后连续降低,最终达到稳态值。

### 3 结论

(1) 耐硫化氢腐蚀钢在含饱和硫化氢的 NACE 溶液中反应生成双层腐蚀产物膜,Cu<sub>2</sub>S 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 处于腐蚀产物膜的内层,而 FeS 和 MoS<sub>2</sub> 则存在于腐蚀产物膜的外层,外层的 FeS 以 mackinawite 型的 FeS<sub>1-x</sub> 形式存在。

(2) 腐蚀产物膜能够阻挡基体合金元素与硫化氢的进一步腐蚀反应,降低了氢原子渗透量,从而提高了耐硫化氢腐蚀钢的耐硫化氢腐蚀的性能。

#### 参考文献:

- [1] LOPEZ D A, SCHREINER W H, DE SANCHEZ S R, et al. The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers; an XPS and SEM characterization [J]. Appl Surf Sci, 2003, 207: 69-85.
- [2] 谭谭礼,张忠铎,蔡海燕,等. 经济型抗 H<sub>2</sub>S+CO<sub>2</sub> 腐蚀油管 BG110S-2Cr 开发[J]. 钢管, 2008, 35(3): 24-

- 27.
- [3] 张忠铎,张春霞,殷光虹,等. 宝钢抗腐蚀系列油井管的开发[J]. 宝钢技术, 2009(7): 62-66.
- [4] 张忠铎,黄子阳,孙元宁,等. 3Cr 抗 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 腐蚀系列油套管开发[J]. 宝钢技术, 2006(3): 5-8.
- [5] TSAY L W, CHI M Y, CHEN H R, et al. Investigation of hydrogen sulfide stress corrosion cracking of pH 13-8 Mo stainless steel[J]. *Material Science and Engineering: A*, 2006, 416:155-160.
- [6] TSAY L W, CHEN H H, CHIANG M F, et al. The influence of aging treatments on sulfide stress corrosion cracking of pH 13-8 Mo steel welds[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49:2461-2473.
- [7] TSAY L W, LU H L, CHEN C. The effect of grain size and aging on hydrogen embrittlement of a maraging steel[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50:2506-2511.
- [8] 植田昌克. 合金元素和显微结构对 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>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.
- [9] 宋佳佳,裴峻峰,邓学风,等. 海洋油气井的硫化氢腐蚀与防护进展[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(8): 648-651.
- [10] 王斌,李春福,范舟,等. 合金元素和控制轧制对低合金高强度钢抗硫化氢腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(9): 402-406.
- [11] TSAI S Y, SHIH H C. Correlation between acoustic emission signals and hydrogen permeation in high strength, low alloy steel cracking in wet H<sub>2</sub>S[J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145:1968-1976.
- [12] TSAI S Y, SHIH H C. A statistical failure distribution and lifetime assessment of the hsla steel plates in H<sub>2</sub>S containing environments[J]. *Corrosion Science*, 1996, 38:705-719.
- [13] FIERRO G, INGO G M, MANCIA F, et al. XPS investigation on AISI 420 stainless steel corrosion in oil and gas well environments[J]. *J Mater Sci*, 1990, 25:140-1415.
- [14] DEVANATHAN M A V, STACHURSKI Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium[J]. *Proc Roy Soc: A*, 1962, 270:90-102.
- [15] SCOFIELD J H. Hartree-Slater subshell photoionization cross sections at 1254 and 1487 eV[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 1976, 8: 129-137.
- [16] UEDA M. Potential-pH diagram at elevated temperatures for metal-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S-water systems and the application for the corrosion of pure iron[J]. *Corros Eng*, 1995, 44:159-174.
- [17] CANTRELL K J, YABUSAKI S B, ENGELHARD M H, et al. Oxidation of H<sub>2</sub>S by iron oxides in unsaturated conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37:2192-2199.
- [18] 刘东,张继昌,赵英男,等. 渣油悬浮床加氢分散型 Mo 催化剂硫化程度的 XPS 分析[J]. 石油学报, 2007, 23(5): 33-37.
- [14] YAVUZ A G, UYGUN A, BHETHANABOTLA V R. Substituted polyaniline/chitosan composites: synthesis and characterization[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75:448-453.
- [15] 谭福能,庞雪辉,隋卫平,等. 壳聚糖在 1 mol/L HCl 中对 Q235 碳钢的缓蚀性能及机理研究[J]. 海洋科学, 2011, 35(7): 40-44.
- [16] 吴茂涛,李言涛,李再峰,等. 水溶性壳聚糖及其磷酸酯在海水中对碳钢的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 192-197.
- [17] 吴保安,陈德茂,刘奇,等. 盐酸掺杂态聚苯胺的合成、表征及电化学性能研究[J]. 功能材料, 2012 (B11): 249-256.
- [18] 郭英,宋诗哲. 工业纯铁/盐酸介质中聚丙烯酸的缓蚀作用机理[J]. 化工学报, 2000, 51(6): 788-791.
- [19] 郭英,侯元春,刘波,等. CMC 掺杂态聚苯胺在油田回注水中对碳钢的缓蚀性能研究[J]. 油田化学, 2014, 4(4): 605-609.

(上接第 831 页)

- [8] 程莎,尹衍升,闫林娜,等. 盐酸溶液中羧甲基壳聚糖对碳钢的缓蚀吸附性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 1(1): 24-26.
- [9] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2008.
- [10] VARGHESE J G, KITTUR A A, KARIDURAGANAVAR M Y, et al. Synthesis, characterization and pervaporation performance of chitosan-g-polyaniline membranes for the dehydration of isopropanol[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 364:111-121.
- [11] 王爱勤,谭干祖. 羟丙基壳聚糖的制备与表征[J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(7): 33-36.
- [12] 张启凤,陈国华,孙明昆. 羟丙基壳聚糖对表面活性剂微乳球相图的影响[J]. 青岛海洋大学学报, 2003, 33(1): 143-147.
- [13] 傅民,陈妹,金鑫荣. 壳聚糖对 Fe<sup>2+</sup> 吸附作用的研究[J]. 化学世界, 1998(2): 79-84.