

超级 13Cr 钢在不同温度 NaCl 溶液中的膜层电特性与腐蚀行为^{*}

姚小飞, 谢发勤, 吴向清, 王毅飞

(西北工业大学 航空学院, 西安 710072)

摘 要: 采用全浸泡腐蚀实验方法和扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、失重法、极化曲线、交流阻抗等分析手段,对超级 13Cr 油管钢在不同温度 NaCl 溶液中的腐蚀速率、腐蚀形貌、腐蚀产物及其膜层的电性能进行了分析,研究了溶液温度对其膜层电性能和腐蚀行为的影响。结果显示:超级 13Cr 油管钢在温度低于 80 ℃ 的 NaCl 溶液中具有较好的耐腐蚀性,其表面膜层具有钝化特性,温度对其腐蚀有一定程度的影响,随溶液温度的升高,钝化膜层对基体的保护作用降低,其抗腐蚀性能降低,发生腐蚀的倾向性增大,当溶液温度高于 60 ℃ 时尤为显著。超级 13Cr 在不同温度 NaCl 溶液中由点蚀引发了局部腐蚀,进而导致了全面腐蚀的发生,其腐蚀产物均由 Fe 和 Cr 的氧化物组成,且表面的腐蚀产物疏松不致密。

关键词: 超级 13Cr 油管钢; NaCl 溶液; 钝化特性; 腐蚀; 温度

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0073-06

Films Electrochemical Characteristic and Corrosion Behaviors of Super 13Cr Tubing Steels in NaCl Solution at Different Temperature

YAO Xiao-fei, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing, WANG Yi-fei

(School of Aeronautics Northwestern, Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: The corrosion behaviors of super 13Cr tubing steels were investigated by immersion corrosion test in NaCl solution from 20 ℃ to 80 ℃. The corrosion rate, corrosion morphologies, corrosion products and electric characteristics of surface films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive analysis (EDS), X-ray Diffraction (XRD), weight loss, polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results shows that super 13Cr tubing steels has better general corrosion resistance properties in NaCl solution under 80 ℃, and the surface films has passive characteristics. The temperature of solution has influences on the corrosion of super 13Cr tubing steels in NaCl solutions in a certain degree. With increasing temperature, the corrosion resistance properties of super 13Cr tubing steels decrease, while the tendency of corrosion increases. The protection properties of passive films decrease for the substrate, which are significant with the solution above 60 ℃. The localized corrosion of super 13Cr tubing steels is caused by pitting in NaCl solution at different temperatures, and then results in general corrosion. The corrosion products consist of Fe and Cr oxides, which are incompact.

Key words: super 13Cr tubing steels; NaCl solution; passive characteristic; corrosion; temperature

收稿日期: 2012-05-01; 修回日期: 2012-08-25; 基金项目: * 陕西省科技计划项目(2011K07-01)

作者简介: 姚小飞(1978—), 男(汉), 甘肃宁县人, 博士生; 研究方向: 材料的腐蚀与表面技术

网络出版日期: 2012-09-18 08:29; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120918.0829.001.html>

引文格式: 姚小飞, 谢发勤, 吴向清, 等. 超级 13Cr 钢在不同温度 NaCl 溶液中的膜层电特性与腐蚀行为 [J]. 中国表面工程, 2012, 25 (5): 73-78.

0 引言

随着市场对石油和天然气能源需求的不断增长,油气田的开采量日益剧增,其所面临的地质环境和开采条件也越来越复杂,由之所引发的问题也是逐渐增多,其中腐蚀问题最为严重,油管腐蚀破坏已经对油气田造成了严重的经济损失和重大的安全事故^[1],同时,海洋油田的不断开发,海洋环境中的 Cl⁻ 腐蚀也日趋严重,因此,开发耐腐蚀油管材料和研究其耐腐蚀性成为石油管工业研究的热点^[2]。耐腐蚀性优良的 13Cr 油管在腐蚀严重的油气田逐渐被应用^[3],超级 13Cr 油管钢与普通 13Cr 油管钢相比^[4],降低了 C 含量以抑制 Cr 以碳化物相析出,增加 Ni 含量以获得单相马氏体,增加 Mo、Ti、Nb、V 等合金元素起到细化晶粒的作用,使其具有更好的耐腐蚀性能^[5]。

目前可用于耐腐蚀油管的材料种类不多,镍基合金材料虽然具有良好的耐腐蚀性,但其成本太高,而普通耐腐蚀油管,其耐腐蚀性又不尽人意,综合考虑耐腐蚀性的要求和成本因素,超级 13Cr 油管具有较好的应用前景^[6]。已有关于 13Cr 油管钢耐蚀性研究的报道都是针对某个油田的模拟环境,但是有关其腐蚀影响因素的规律性研究较少。随着油气井深度的加深,井内温度随之不断增高,温度对油管的腐蚀产生严重的影响,因此研究温度对超级 13Cr 油管钢腐蚀的影响很有必要。文中采用全浸泡腐蚀试验方法,研究了温度对超级 13Cr 油管钢耐腐蚀性和表面钝化膜的影响,分析了其在不同温度 NaCl 溶液中的耐腐蚀性和膜层的电性能,以探讨超级 13Cr 油管在油气田的应用。

1 试验

1.1 材料及试样

试验材料为超级 13Cr 油管钢,其化学成分为(质量分数/%): 0.029 C、0.21Si、0.45Mn、0.0016P、0.0012S、13.3Cr、1.92Mo、4.85Ni、0.025V、0.036Ti、1.59Cu。

浸泡挂片规格为 60 mm×10 mm×3 mm 的矩形试样,成膜电化学片规格为 Φ 15 mm×3 mm 圆片试样。将试样表面用 1000 号水砂纸打磨,用丙酮超声波清洗,再用酒精清洗,风干。

1.2 方法及设备

采用全浸泡腐蚀试验方法,1 000 mL 的烧杯

为浸泡容器,注入溶液,将试样悬挂于容器的溶液中,保证试样面积与溶液体积比大于 1:20,封闭容器口。溶液为 5% NaCl 溶液,pH 值为 6,试验温度分别为室温(大约 20 ℃)、40 ℃、60 ℃和 80 ℃,压力为正常大气压,溶液均为除氧,挂片试样浸泡时间为 90 天,成膜电化学片试样浸泡时间为 7 天,试验在恒温水浴锅中进行。电化学片试样通过浸泡腐蚀在其表面进行成膜,成膜后的电化学片试样用蒸馏水清洗、酒精清洗,风干后,采用美国普林斯顿公司生产的 PARSTAT2273 型电化学测试系统在浓度为 3.5% 的 NaCl 溶液中对成膜电化学片试样进行电化学测试,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。浸泡腐蚀试验结束后,挂片试样表面用蒸馏水清洗、然后用酒精清洗,风干后,采用 JSM-5800 型扫描电镜(SEM)观察腐蚀形貌,采用 OXFORD1515 型能谱分析(EDS)和日本理学 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析腐蚀产物,最后用盐酸清洗试样表面的腐蚀产物后,采用 FR-300MKII 型电子天平进行称量,计算试样失重。

2 结果分析

2.1 成膜后的极化曲线

对超级 13Cr 油管钢电化学试样表面在不同温度的 5% NaCl 溶液中分别进行成膜,对其膜层在 3.5% NaCl 溶液中测试其极化曲线,结果如图 1 所示,对极化曲线进行塔菲尔拟合的结果见表 1。

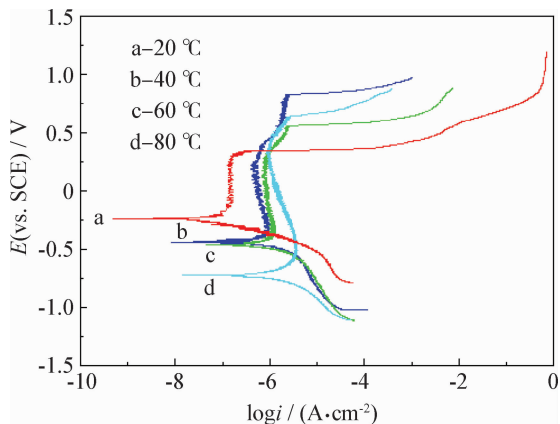


图 1 超级 13Cr 油管钢试样在不同温度的 5% NaCl 溶液中成膜后的极化曲线

Fig. 1 The polarization curves of passive films on super 13Cr tubing steels after formed in 5% NaCl solution at different temperature

可知,在溶液温度低于 80 ℃时,极化曲线均存在不同程度的钝化区间,表明超级 13Cr 油管钢在该温度范围内所成的膜层均具有一定的钝化特性,随成膜温度的升高,超级 13Cr 油管钢试样表面所成膜后的自腐蚀电位负向移动,自腐蚀电流增大,腐蚀速率增大,但是维钝电流增大,这说明随溶液温度的升高,其钝化能力降低,所成的钝化膜对基体的保护作用降低,使超级 13Cr 油管钢的耐腐蚀性能降低,基体被腐蚀的倾向性增大。

表 1 超级 13Cr 油管钢试样在不同温度的 5%NaCl 溶液中钝化膜层的极化曲线塔菲尔拟合结果

Table 1 The fitting results for the polarization curves of passive films on super 13Cr tubing steels after formed in 5% NaCl solution at different temperature

Temperature/ ℃	$E_{\text{corr}}/$ (mV vs. SCE)	$I_{\text{corr}}/$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Corrosion rate/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
20	-245	0.148	0.0015
40	-428	0.786	0.0082
60	-454	1.222	0.0128
80	-724	3.089	0.0323

2.2 成膜后的交流阻抗图谱

温度变化可以影响钝化膜的组成和结构,进而影响钝化膜的电性能,对超级 13Cr 油管钢电化学试样表面在不同温度的 5%NaCl 溶液中分别进行成膜,对其膜层在 3.5%NaCl 溶液中测试其交流阻抗性能,结果如图 2 所示。从 Nyquist 曲线(图 2(a))中可以看出,容抗弧的半径随成膜温度的升高而减小,表明膜对基体的保护作用随温度升高而降低,从 Bode 曲线(图 2(b))可以看出,相位角-频率曲线表明,相位角在 0.01~1 000 Hz 的范围内处于常相位角状态(即相位角几乎不随频率的变化而改变),这表明该合金表面处于钝化状态,随着成膜温度的升高,相位角有不同程度的降低,说明钝化膜的钝化能力有不同程度的降低,这也反映了该钝化膜对基体的保护作用降低,相应的阻抗模-频率曲线也相应的由一段直线段组成,说明钝化膜的阻抗由一个时间常数确定,对图 2 的交流阻抗图谱采用等效电路进行分析,如图 3 所示,对该等效电路进行拟合,结果见表 2。可知,随着成膜温度的升高,溶液电阻 R_s 和钝化膜电阻 R_i 均减小,而钝化膜电容 C_i 均增

大,说明随着成膜温度升高,钝化膜的致密性降低,离子穿越钝化膜的阻力降低,膜层对基体的保护作用降低。超级 13Cr 油管钢表面钝化膜主要由 Fe 和 Cr 的氧化物组成,这些氧化物可能包含不同的价态^[7],当成膜温度升高,膜内低价态的氧化物会被氧化成高价态,考虑到膜内的电中性条件,该过程必然要产生负价的氧空位来平衡电荷^[8],这样以来,相应的额外产生更多的氧空位,温度越高,低价态金属离子氧化成高价态金属离子的趋势越大,所生成的氧空位就越多,导致膜内的缺陷数增加,离子穿越钝化膜的阻力降低,造成了膜对基体保护作用的下降。

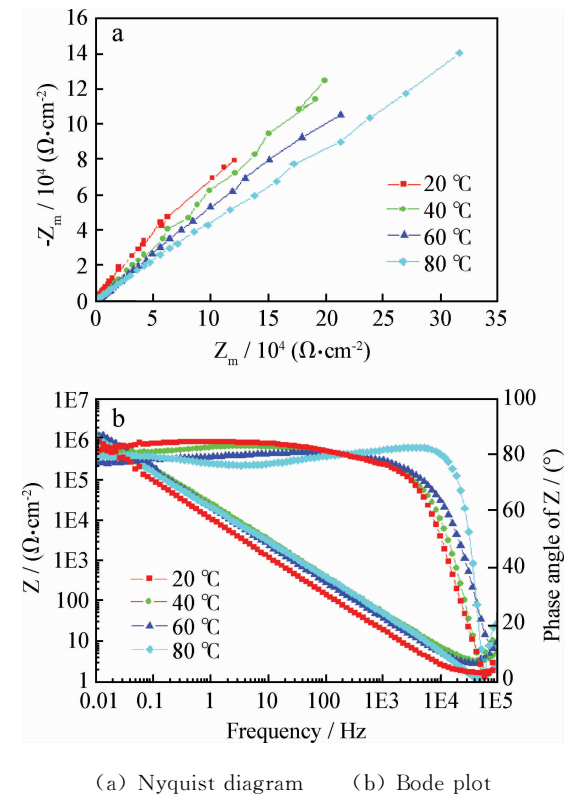


图 2 超级 13Cr 油管钢在不同温度 5%NaCl 溶液中成膜后的交流阻抗图谱

Fig. 2 The electrochemical impedance spectroscopy of passive films on super 13Cr tubing steels after formed in 5% NaCl solution at different temperature

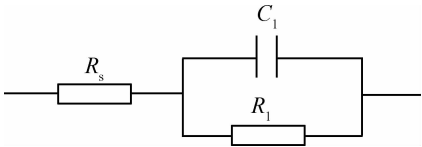


图 3 图 2 中的阻抗图谱所采用的拟合等效电路图
Fig. 3 Equivalent electronic circuit used for fitting impedance showed in fig. 2

表 2 图 2 中阻抗谱的拟合结果

Table 2 The fitting results for the impedance spectroscopy showed in fig. 2

Elements	20 ℃	40 ℃	60 ℃	80 ℃
$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	4.852	3.892	1.858	1.821
$C_1/(10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	3.777	4.007	5.523	10.9
$R_1/(10^6 \Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	4.677	3.56	3.488	3.063

2.3 腐蚀形貌

超级 13Cr 油管钢在不同温度 5%NaCl 溶液中全浸泡腐蚀后的试样宏观形貌如图 4 所示,可知,室温时试样表面未见有明显的腐蚀,温度大于 40 ℃时,试样表面均发生了不同程度的腐蚀,随溶液温度的升高,试样表面的腐蚀程度加重,在温度低于 40 ℃的 NaCl 溶液时,试样表面腐蚀较轻微,而当在温度高于 60 ℃的 NaCl 溶液时,试样表面腐蚀明显加重,这说明温度对超级 13Cr 油管钢在 NaCl 溶液中发生腐蚀有一定程度的影响,随着溶液温度的升高,其抗腐蚀性能降低,发生腐蚀的倾向性增大,且当溶液温度大于 60 ℃

时尤为显著。
超级 13Cr 油管钢在不同温度的 NaCl 溶液中浸泡腐蚀后试样的微观形貌如图 5 所示,可知,随着溶液温度的升高,试样表面的腐蚀程度加重,当温度低于 40 ℃时,试样表面未见有明显的腐蚀,而当温度为 60 ℃时,试样表面局部发生

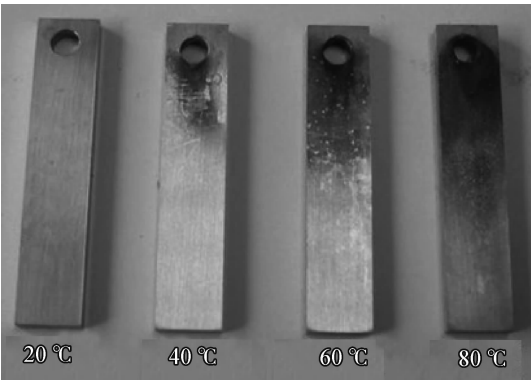


图 4 超级 13Cr 油管钢在不同温度的 5%NaCl 溶液中全浸泡腐蚀试样表面宏观形貌

Fig. 4 The surface macro-morphologies of corrosion scales on super 13Cr tubing steels in 5%NaCl solution at different temperature

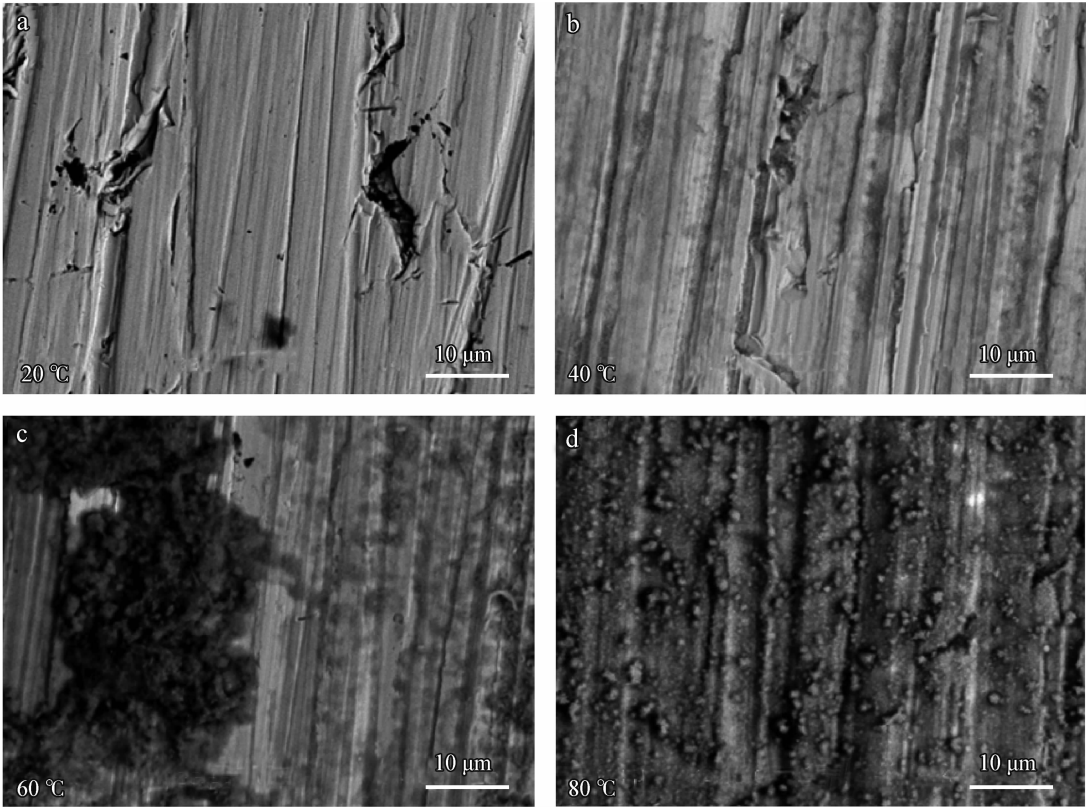


图 5 超级 13Cr 油管钢在不同温度的 5%NaCl 溶液中全浸泡腐蚀试样表面的 SEM 微观形貌

Fig. 5 SEM images of corrosion scales on super 13Cr tubing steels in 5%NaCl solution at different temperature

了腐蚀,在温度为 80 ℃时,试样表面发生了全面腐蚀,腐蚀表面显现出疏松的形貌,腐蚀微观形貌表明,由点蚀引发了局部腐蚀,进而导致了全面腐蚀的发生。温度对超级 13Cr 油管钢在 NaCl 溶液中发生腐蚀有一定程度的影响,随着溶液温度的升高,其抗腐蚀性能降低,发生腐蚀的倾向性增大,且当溶液温度大于 60 ℃时尤为显著,且表面的腐蚀产物疏松,对基体不能形成保护作用。

2.4 腐蚀速率

采用失重法计算了超级 13Cr 油管钢在不同温度 NaCl 溶液中全浸泡腐蚀实验的腐蚀速率,其结果见表 3 所示,可知,随溶液温度的升高,超级 13Cr 油管钢的腐蚀速率增大。依据腐蚀速率对金属材料的耐腐蚀性分类,表 4 为全面腐蚀耐腐蚀性分类及等级标准,可知,超级 13Cr 油管钢在温度低于 40 ℃的 5% NaCl 溶液中时属于完全耐腐蚀,在温度高于 60 ℃时属于很耐腐蚀,这说明超级 13Cr 油管钢在温度低于 80 ℃的 5%NaCl 溶液中具有较好的耐全面腐蚀性能。

表 3 超级 13Cr 油管钢在不同温度的 5%NaCl 溶液中全面腐蚀速率

Table 3 The general corrosion rate of super 13Cr tubing steels in 5%NaCl solution at different temperature

Temperature	20 ℃	40 ℃	60 ℃	80 ℃
Corrosion rate/ (10 ⁻⁴ mm · a ⁻¹)	1.012	3.485	23.45	61.11

表 4 全面腐蚀的 10 级标准

Table 4 Ten grade standard of general corrosion

Category of corrosion resistance	Grade of corrosion resistance	Corrosion rate/ (mm · a ⁻¹)
I corrosion resistance entirely	1	<0.001
II very corrosion resistance	2	0.001—0.005
	3	0.005—0.01
III corrosion resistance	4	0.01—0.05
	5	0.05—0.1
IV sub-corrosion resistance barely	6	0.1—0.5
	7	0.5—1.0
V under corrosion resistance	8	1.0—5.0
	9	5.0—10
VI non-corrosion resistance	10	>10

由超级 13Cr 油管钢在不同温度 5%NaCl 溶液中的腐蚀速率可知,随溶液温度的升高,腐蚀速率呈现增大的趋势,当温度低于 40 ℃时,腐蚀速率增大不是很明显,而当温度高于 60 ℃时,腐蚀速率增大十分显著,这说明温度对超级 13Cr 油管钢在 NaCl 溶液中发生腐蚀有一定程度的影响,随着溶液温度的升高,其抗腐蚀性能降低,发生腐蚀的倾向性增大,且当溶液温度大于 60 ℃时尤为显著。

2.5 腐蚀产物

对超级 13Cr 油管钢试样表面的腐蚀产物进行了 EDS 分析,元素质量分数见表 5。

表 5 超级 13Cr 油管钢在不同温度的 5%NaCl 溶液中腐蚀表面的 EDS 分析结果(质量分数/%)

Table 5 The EDS analysis results of super 13Cr tubing steels after corrosion in 5%NaCl solution at different temperature (w/%)

Elements	20 ℃	40 ℃	60 ℃	80 ℃
O	2.14	5.45	27.83	29.84
Cr	13.59	12.91	11.97	10.53
Fe	75.54	75.09	51.41	50.82
Ni	4.61	4.62	4.62	4.63
Mo	1.93	1.93	1.94	1.94
Others	2.19	2.21	2.23	2.24

EDS 图谱如图 6 所示,可知,在温度低于 40 ℃时,EDS 分析结果显示 Fe 和 Cr 氧化物的含量较低,说明试样发生了轻微腐蚀,其腐蚀产物由 Fe 和 Cr 的氧化物组成,在温度高于 60 ℃时,EDS 结果显示 Fe 和 Cr 氧化物的含量较高,说明试样的腐蚀程度加重,其腐蚀产物由 Fe 和 Cr 的氧化物组成。

对试样表面的腐蚀产物进行了 XRD 分析,如图 7 所示,XRD 分析结果显示为 Fe—Cr、FeO、CrO 和 CrO₃ 的物相峰。由腐蚀产物分析可知,超级 13Cr 油管钢在不同温度 5%NaCl 溶液中的腐蚀产物均为 Fe 和 Cr 的氧化物组成,并且温度对超级 13Cr 油管钢在 5%NaCl 溶液中的腐蚀有一定的影响,随着溶液温度的升高,腐蚀程度加重,其抗腐蚀性能降低,发生腐蚀的倾向性增大,且当溶液温度大于 60 ℃时尤为显著。

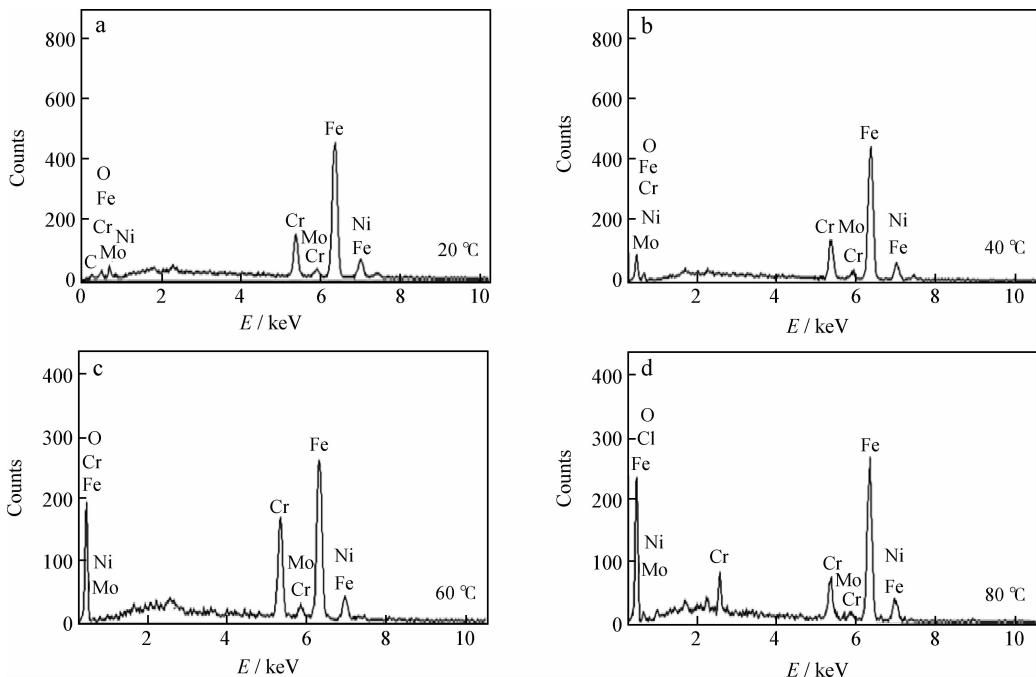


图 6 超级 13Cr 油管钢在不同温度的 5%NaCl 溶液中腐蚀表面的 EDS 图谱

Fig. 6 EDS of the corrosion surface on super 13Cr tubing steels after corrosion in 5%NaCl solution at different temperature

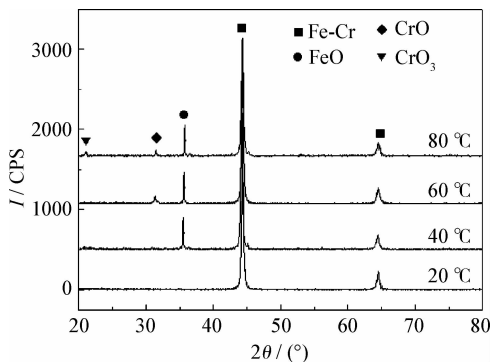


图 7 超级 13Cr 油管钢在不同温度的 5%NaCl 溶液中腐蚀表面的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD spectra of the sample corrosion surface on super 13Cr tubing steels after corrosion in 5%NaCl solution at different temperature

3 结 论

(1) 超级 13Cr 油管钢在温度低于 80℃ 的 NaCl 溶液中具有较好的耐腐蚀性,在该温度范围内所成的膜层均具有一定的钝化特性,随溶液温度的升高,其抗腐蚀性能降低,发生腐蚀的倾向性增大,钝化膜层对基体的保护作用降低,当溶液温度高于 60℃ 时尤为显著。

(2) 超级 13Cr 油管钢在温度低于 80℃ 的 NaCl 溶液中由点蚀引发了局部腐蚀,进而导致

了全面腐蚀的发生,其腐蚀产物由 Fe 和 Cr 的氧化物组成,且表面的腐蚀产物疏松不致密,对基体不能起到保护作用。

参考文献

- [1] 张亚明,臧哈宇,董爱华,等. 13Cr 油管钢腐蚀原因分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(5): 499-501.
- [2] 刘克斌,周伟民,植田昌克,等. 超级 13Cr 钢在含 CO₂ 的 CaCl₂ 完井液中应力腐蚀开裂行为[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(3): 222-226.
- [3] 吕祥鸿,赵国仙,张建兵. 超级 13Cr 马氏体不锈钢在 CO₂ 及 H₂S/CO₂ 环境中的腐蚀行为[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(2): 207-212.
- [4] 廖建国. 耐蚀性好的油井用高强度高 Cr 钢管[J]. 焊管, 2006, 29(5): 83-88.
- [5] 林冠发,相建民. 3 种 13Cr110 钢高温高压 CO₂ 腐蚀行为对比研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 1-4.
- [6] 陈尧,白真权. 13Cr 和 N80 钢高温高压抗腐蚀性能比较[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(3): 242-246.
- [7] 胡宗纯,谢发勤,吴向清,等. 钛合金表面等离子体电解氮碳共渗层的特征与耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2009, 22(2): 56-60.
- [8] 吴海江,杨飞英. 热镀锌钢表面硅烷膜的腐蚀电化学性能[J]. 中国表面工程, 2009, 22(5): 67-69.

作者地址: 陕西省西安市友谊西路 127 号

710072

西北工业大学 航空学院民航工程系

Tel: (029) 8849 4371

E-mail: yxf933@126.com