

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20220405002

铁基非晶合金和 13Cr 不锈钢在超临界 CO₂ 环境的腐蚀行为*

姚莹^{1,2} 杨柏俊² 张锁德² 邱克强¹

(1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院 沈阳 110870;

2. 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心 沈阳 110016)

摘要: 非晶合金由于其独特的结构、优异的耐磨耐蚀性能在海洋及 CO₂ 地质封存领域展现出广阔的应用前景, 有望成为超临界 CO₂ 环境下钢构件的耐蚀涂层材料, 但关于非晶合金在该环境下的腐蚀行为鲜有报道。利用高温高压反应釜对 SAM2X5 铁基非晶合金与 13Cr 马氏体不锈钢在温度 80 °C, 压力 10 MPa 的模拟环境下进行腐蚀行为对比研究。通过 XRD、DSC、CLSM、SEM、XPS 以及电化学 Mott-Schottky 测试等方法对两种材料的微观结构、腐蚀形貌以及表面膜成分及结构进行表征与分析。研究表明: 在高温高压的超临界 CO₂ 环境下进行 168 h 腐蚀试验后, 13Cr 不锈钢表面发生严重的点蚀, 而铁基非晶合金表面无点蚀发生; 非晶合金表面膜除 Fe 和 Cr 外, 富含大量的 Si 元素, 会促进形成稳定致密的钝化膜; 13Cr 不锈钢表面膜为 p 型半导体, 非晶合金表面膜为 n 型半导体, 13Cr 不锈钢钝化膜载流子密度远高于铁基非晶合金。证实了在该环境下铁基非晶合金的耐蚀性能远优于 13Cr 不锈钢。

关键词: 铁基非晶合金; 腐蚀行为; 超临界 CO₂; XPS

中图分类号: TG172

Corrosion Behavior of Fe-based Amorphous Alloys and 13Cr Stainless Steels under Supercritical CO₂ Environment

YAO Ying^{1,2} YANG Baijun² ZHANG Suode² QIU Keqiang¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;

2. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: To cope with global warming, the rapid development of carbon capture, utilization and storage (CCUS) technology has generated unique challenges for steel structure corrosion resistance in supercritical CO₂ environments. The CO₂ storage in deep seawater geological reservoirs is typically in a supercritical state (larger than 7.38 MPa, 31.1 °C), and the fluid is commonly characterized by high chloride contents. This chloride-containing supercritical CO₂ condition generally leads to serious corrosion damage on structural steel components. Many steel materials suffer from severe grain boundary corrosion owing to their crystalline structure, and structural steel corrosion problems in this environment is considered a significant obstacle for the development of CO₂ capture and storage. Amorphous alloy possesses unique atomic structures with long-range disorder and many outstanding properties such as high strength and hardness, good thermal stability, excellent corrosion and wear resistance. Amorphous alloy is therefore considered an ideal candidate as coating material for structural steel protection in CCUS areas. However, few studies on amorphous alloy corrosion behavior in this environment have been published. In this study, the corrosion behavior of a SAM2X5 Fe-based amorphous alloy and 13Cr martensitic stainless steel is comparatively studied in a high temperature, high pressure reactor under a

* 国家自然科学基金 (51701214, U1908219) 和中国科学院重点部署 (ZDRW-CN-2021-2-2) 资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51701214, U1908219) and Key Research Program of Chinese Academy of Sciences (ZDRW-CN-2021-2-2).

20220405 收到初稿, 20220913 收到初稿

simulated supercritical CO₂ environment of approximately 80 °C and 10 MPa. X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), confocal laser scanning microscopy (CLSM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical Mott-Schottky tests were conducted to characterize and analyze the microstructure, corrosion morphology, and surface film components for the two alloy samples. Corrosion test results demonstrate that after a 168 h corrosion experiment in the supercritical CO₂ environment, serious pitting corrosion occurs on the surface of 13Cr stainless steel, while no obvious corrosion was observed on the Fe-based amorphous alloy surface, which exhibited excellent corrosion resistance of the amorphous alloy in high temperature, high pressure corrosive environments. The surface analysis results demonstrate that the surface film formed on amorphous alloy is rich in the Si element in addition to Fe and Cr, which promotes the formation of a stable dense passive film. Mott-Schottky tests indicate that the surface film for 13Cr stainless steel exhibits p-type semiconductor characteristics, while the surface film for Fe-based amorphous alloy exhibits n-type semiconductor characteristics. In addition, the carrier density in the passive film of 13Cr stainless steel is significantly higher than that of the Fe-based amorphous alloy. Based on these results, it can be concluded that Fe-based amorphous alloy corrosion resistance in a chloride-containing supercritical CO₂ environment is significantly more superior to that of 13Cr stainless steel. Finally, this demonstrates a promising material worth considering for application in extremely corrosive environments.

Keywords: Fe-based amorphous alloys; corrosion behavior; supercritical CO₂ environments; XPS

0 前言

随着大量的化石燃料燃烧, 温室气体 CO₂ 的累积所导致的温室效应及其所带来的气候变化和环境问题引发了国际社会的广泛讨论。碳捕集、利用与封存 (CCUS) 技术是通过将 CO₂ 从工业排放源中分离后直接加以利用或封存, 以实现 CO₂ 减排的工业过程。CCUS 技术被认为是一种可以有效减少 CO₂ 排放量的可行途径, 是实现温室气体减排、应对气候变化的新技术^[1]。CO₂ 管道运输是 CCUS 技术的一个重要组成部分, 通常 CO₂ 在运输过程中被压缩成超临界状态以提高管道运输效率^[2-4]。输运管道以及深海地质封存环境的超临界态 CO₂ 中可能存在多种腐蚀性杂质 (如氯离子等) 加剧了输送管道的腐蚀风险^[5], 因此对相关的钢结构件的耐蚀性能提出了更高的要求。

通常在 CO₂ 腐蚀环境, 碳钢结构材料由于成本低廉而被广泛应用。在相对苛刻的 CO₂ 环境, 由于碳钢的耐腐蚀性较差, CO₂ 腐蚀会大大加速其腐蚀而使其破坏^[6-8], 而通过使用缓蚀剂或整体结构采用不锈钢等来提高其耐蚀性将显著增加成本而难以广泛应用^[9-11]。基于此, 研究人员开发了中低铬钢材料, 并对其腐蚀行为进行了深入研究。孙建波等^[12]对不同铬含量下 X65 管线钢的 CO₂ 腐蚀行为与机制进行分析, 发现腐蚀产物膜的完整度和致密度会随着铬含量的提高而得到改善, 耐蚀性明显提高。MURAKI 等^[13]研究发现, 在形成腐蚀产物膜后, 含 Cr 低合金钢的耐蚀性要优于碳钢, 其腐蚀速率下

降。袁睿等^[14]发现铬能显著提高钢的耐均匀腐蚀能力。可见, 钢中添加 Cr 元素可以显著提高其耐蚀性能。

然而, 在含量氯离子的超临界 CO₂ 苛刻环境, 中低铬钢的耐蚀性也会随之降低, 难以满足构件耐蚀性能的需求。而通过大量 Cr 添加将大大增加成本。值得关注的是, 近年来发展的非晶合金涂层具有优异的耐蚀性能。因此, 采用碳钢 / 低铬钢表面喷涂非晶合金涂层的方式, 有望在保证整体构件耐蚀性的同时也降低成本, 极具应用前景。然而, 关于非晶合金在该环境下的腐蚀行为鲜有报道。系统研究 SAM2X5 铁基非晶合金及 13Cr 马氏体不锈钢在含氯离子的超临界 CO₂ 条件下的腐蚀行为, 通过两种材料腐蚀行为对比研究, 理解其腐蚀机制, 为铁基非晶合金在该环境下应用提供参考。

1 试验准备

1.1 试验样品与装置

选用的试验材料为 SAM2X5 铁基非晶合金条带和 13Cr 马氏体不锈钢, 其中 13Cr 不锈钢采用市售的标准样品, SAM2X5 铁基非晶合金条带的化学成分为 Fe_{49.7}Cr₁₈Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4} at.%。首先利用电弧炉熔炼母合金, 然后采用电磁感应熔体快冷设备制备。非晶合金试样为 30 mm×2 mm×40 μm 的条带; 13Cr 试样为 40 mm×13 mm×2 mm 的长方体试样。试验前将试样利用无水乙醇清洗、丙酮除油、冷风吹干、进行标记且干燥后备用。在高温高压反应釜中进行 CO₂ 腐蚀的模拟试验, 试验

装置见图1。在试验开始前,首先通入2 h的CO₂进行除氧处理,随后在高压釜中装入质量分数为3.5%的NaCl试验溶液,将试样悬挂于高压釜中。升高釜内压力至8 MPa,稳定一段时间,升温至80 °C,随后升高压力至10 MPa。试验进行周期为168 h。

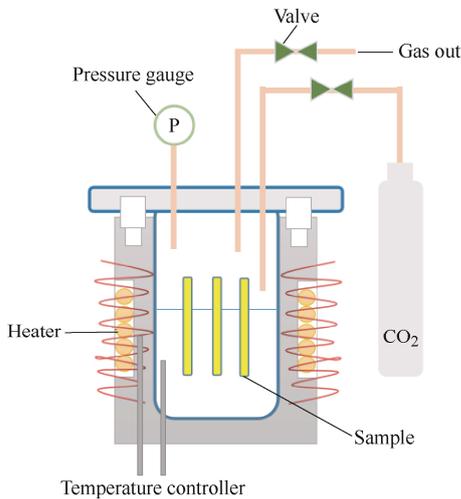


图1 试验用高温高压反应釜示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the high-temperature and high-pressure reactor

1.2 结构成分表征及电化学测试

试样结构表征利用X射线衍射(XRD)技术分析,设备为Rigaku D/max2400衍射仪,射线源为Cu K α 射线,其中试验电压为50 kV。采用差示扫描量热法(DSC)对铁基非晶合金的热性能进行表征,设备为Perkin-Elmer DSC-7,加热速率为10 K/min。利用OLS4000激光共聚焦显微镜对材料腐蚀前后的表面形貌进行表征分析。通过配有能谱的Quanta 600及Zeiss-Supra 55扫描电子显微镜(SEM)对样品的组织结构、腐蚀前后的表面形貌等进行表征,其中样品需要进行镶样、研磨、抛光和腐蚀处理。

为了分析两种钢腐蚀后表面膜的成分及元素结合状态,使用ESCALAB 250光电子能谱仪进行X射线光电子能谱(XPS)分析,元素深度分布测试采用2 kV、2 μ A的氩气离子束下溅射,样品表面的溅射速率约为0.2 nm/s。利用XPSPEAK4.1分峰分析软件对Fe 2p、Cr 2p、Mo 3d和Si 2p能级进行分析,采用Shirley法对曲线进行背底选择与拟合。

采用PARSTAT 2273电化学工作站对13Cr钢与非晶合金样品进行Mott-Schottky测试。测试采用三电极体系,Pt电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,试样为工作电极,首先样品在开路电

位下浸泡1h,随后的Mott-Schottky测试以50 mV⁻¹的扫描速度在1.2~0.8V(SCE)方向进行测试,频率为1 kHz。

2 结果与讨论

2.1 材料的基本表征

对13Cr马氏体不锈钢和非晶钢试样进行XRD测试,结果如图2所示。可以看出,13Cr马氏体不锈钢的XRD图谱只有三个马氏体相的峰,分别为(110)、(200)和(211)晶面,表明该试样只存在马氏体组织。而Fe基非晶合金试样只有一个明显的漫散峰,没有出现晶体衍射峰,表明在XRD分辨范围是完全非晶结构。铁基非晶合金试样的DSC曲线如图2中插图所示, T_x 为晶化开始温度,可以看出该样品在晶化温度以下的吸热峰出现了明显的玻璃化转变现象,表明样品具有典型的非晶结构特征。

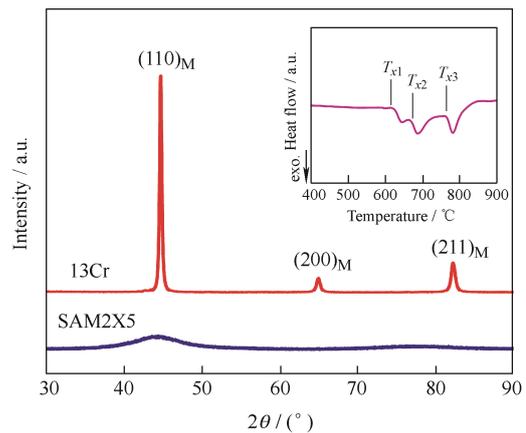


图2 13Cr不锈钢和铁基非晶合金样品的XRD图谱以及非晶合金的DSC曲线

Fig. 2 XRD profiles of 13Cr stainless steel and Fe-based amorphous alloy sample and DSC result for Fe-based amorphous alloy sample

2.2 腐蚀形貌

为理解两种材料在超临界CO₂环境中的腐蚀行为,利用CLSM对腐蚀前后样品进行观察。两种材料腐蚀前后的CLSM形貌如图3所示,图3a和3b分别为13Cr不锈钢腐蚀前后的典型2D形貌图,可以看出13Cr不锈钢腐蚀前表面平整光滑,而腐蚀后试样表面凹凸不平并存在蚀点以及明显的沟槽,表明13Cr不锈钢在该环境下发生了严重的局部腐蚀。图3c和3d分别为13Cr不锈钢腐蚀前后相应的3D形貌图,可以看出腐蚀前样品表面没有明显的凸起或凹坑,而腐蚀后样品表面有较大起伏,且在蚀点

上方有一腐蚀产物富集,其高度约 $6\ \mu\text{m}$,这进一步证实 13Cr 不锈钢试样发生了严重局部腐蚀。图 3e

和图 3f 为非晶合金腐蚀前后的 3D 形貌图像,腐蚀前后样品表面均比较平滑,未见明显变化。

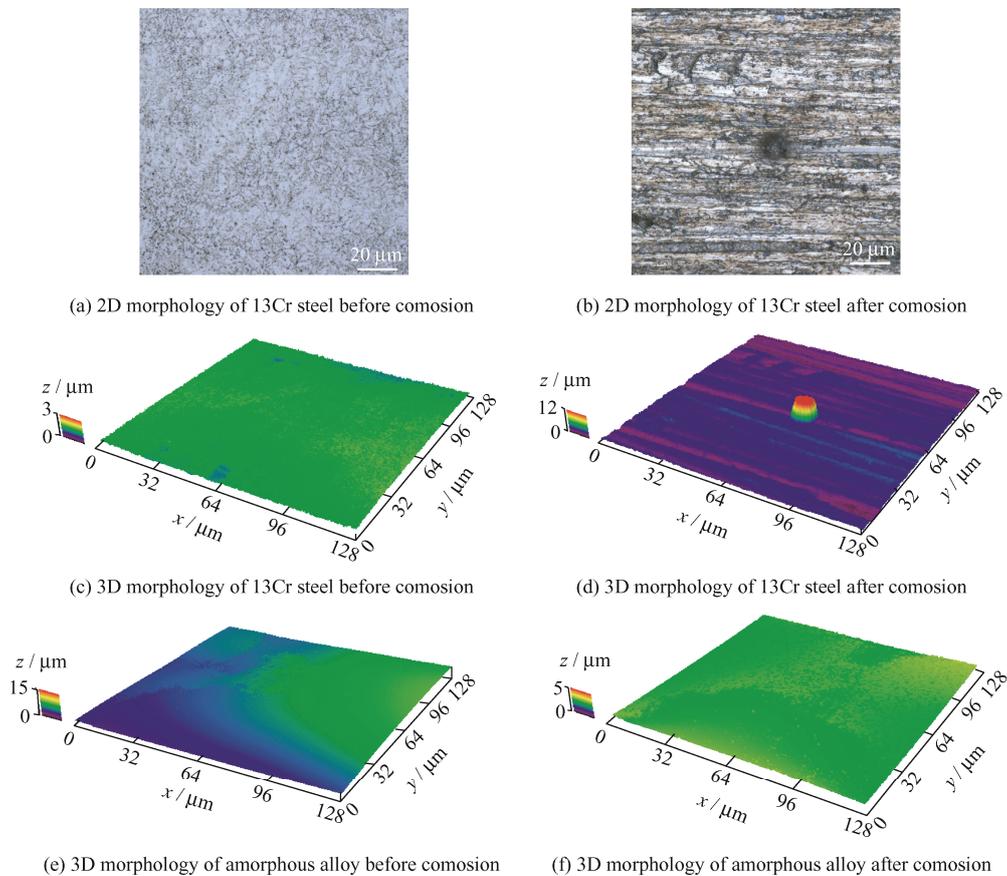
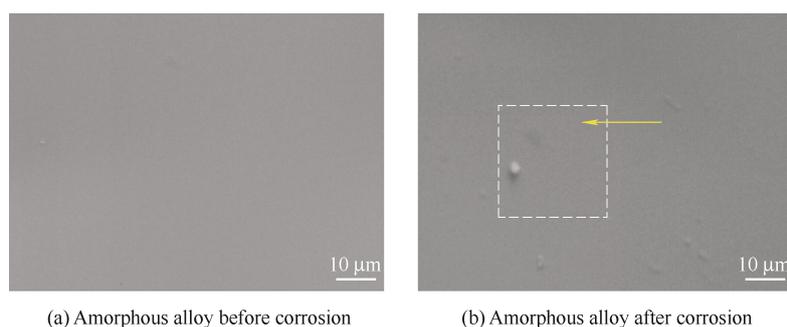


图 3 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金样品腐蚀前后的 CLSM 形貌

Fig. 3 CLSM morphology of 13Cr stainless steel and Fe-based amorphous alloy before and after corrosion

为进一步观察两种样品腐蚀前后表面形貌,对腐蚀前后两种样品表面进行 SEM 表征。图 4 为铁基非晶合金及 13Cr 不锈钢腐蚀前后典型的表面 SEM 图。可以看出,Fe 基非晶合金表面并无明显变化,无明显腐蚀。而在同等放大倍数下,13Cr 不锈钢样品腐蚀后表面发生明显的沟槽状腐蚀,在局部出现了腐蚀产物的聚集。选择图 4b 和 4d 中框选区域对两种样品做了 EDS 面扫,结果如图 5 所示。可以看出,铁基非晶合金表面成分分布均匀,没有出现明显的元素聚集;与 13Cr 不锈钢相比,

铁基非晶合金在该环境下的耐蚀性更优异。通过对 13Cr 不锈钢表面局部区域 EDS 结果分析发现,腐蚀坑附近明显集聚了 C 元素和 O 元素,在这些富 C 和 O 的区域上,也可以看到一些离散的富 Fe 及富 Cr 亮点,可以推测腐蚀产物可能为铬氧化物,铁氧化物与碳酸铁或碳酸亚铁。在 13Cr 腐蚀过程中出现了一层腐蚀产物膜,该膜对基体具有一定的保护作用。但同时该膜层自身结合力较弱而易于发生破坏;与基体结合并不紧密,最终会导致产物膜局部发生破坏脱落。



(a) Amorphous alloy before corrosion

(b) Amorphous alloy after corrosion

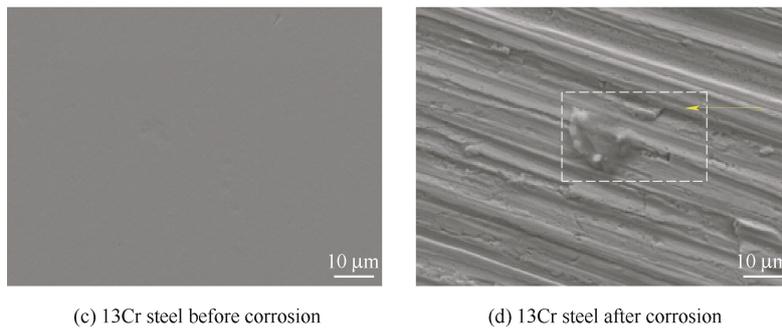
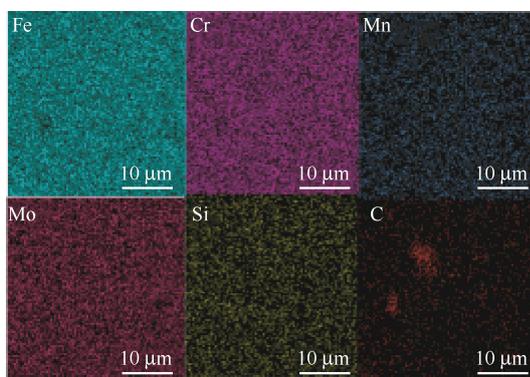
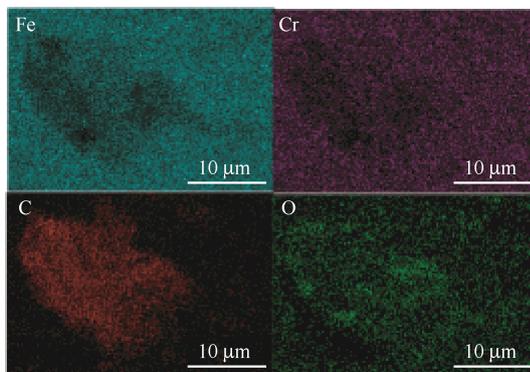


图 4 铁基非晶合金和 13Cr 不锈钢腐蚀前后表面 SEM 形貌

Fig. 4 Surface morphology before and after corrosion of Fe-based amorphous alloy and 13Cr stainless steel



(a) EDS results of amorphous alloy



(b) EDS results of 13Cr steel

图 5 铁基非晶合金和 13Cr 不锈钢腐蚀后表面 EDS 结果

Fig. 5 Surface EDS results of Fe-based amorphous alloy and 13Cr stainless steel after corrosion

2.3 XPS 结果分析

通常金属材料的耐蚀性与其表面膜的稳定性密切相关, 为了更深层次地理解两种材料在超临界 CO₂ 环境下腐蚀前后钝化膜的结构与成分变化, 对超临界 CO₂ 试验后样品进行 XPS 测试。图 6 为典型的非晶合金在超临界 CO₂ 环境下腐蚀后

XPS 图谱, 对 Fe 2p_{3/2}、Cr 2p_{3/2}、Mo 3d 和 Si 2p 的光谱进行拟合分析。XPS 拟合结果表明, Fe 2p_{3/2} 的图谱可分为金属 Fe、Fe²⁺和 Fe³⁺三种组分, Cr 2p_{3/2} 的图谱由金属 Cr、Cr³⁺和 Cr⁶⁺三个峰组成, Mo 3d 的光谱可分为金属钼、Mo⁴⁺和 Mo⁶⁺三个峰, Si 2p 的光谱包括 Si 和 Si⁴⁺, 各个组分峰拟合参数见表 1。超临界 CO₂ 环境下材料的耐蚀性与其所形成的腐蚀产物膜的结构和成分密切相关^[15-16]。为了得到钝化膜中各组分的深度分布, 进一步对 XPS 光谱数据进行分析, 结果如图 7 所示。图 7a 为 13Cr 不锈钢的深度分布, 根据结果发现, 13Cr 主要含有 Fe、Cr 元素, 在开始溅射时, 最外表面 Cr 含量明显高于 Fe 的含量, 其中 Cr 的氧化物比例较高; 随着溅射时间的增加, 在溅射时间为 80 s 之后, Fe 和 Cr 的总体含量趋于平衡, Cr/Fe 约为 7 比 3, 虽然整体上 Cr 含量一直大于 Fe 含量, 但在刚开始溅射的一段时间内, Cr 含量相比于之后平衡时有所增多, 表明 13Cr 不锈钢的最外层有 Cr 的富集。而铁基非晶合金的深度分布如图 7b 所示, 可以看出 Fe、Cr、Mo 和 Si 四种元素含量随着溅射时间的变化。随着溅射时间增加, Fe、Cr 元素总体含量略有增加, 在 200 s 之后趋于平衡, Fe 和 Cr 的含量趋于稳定。而对于 Mo 来说, 随着溅射时间增加, 金属态 Mo 含量增加, 氧化态 Mo 含量减少, 溅射到 70 s 后没有检测到 Mo 的氧化物, 表明 Mo 氧化物集中在表面膜的外层。这在很大程度上与 WANG 等^[17]观察到的结果一致。在开始溅射时, 零价 Si 元素含量较多, 而 Si 的氧化物含量约占整体的一半, 一段时间后 Si 氧化物略有减少, 但总体上 Si⁴⁺在铁基非晶合金钝化膜中含量最多。

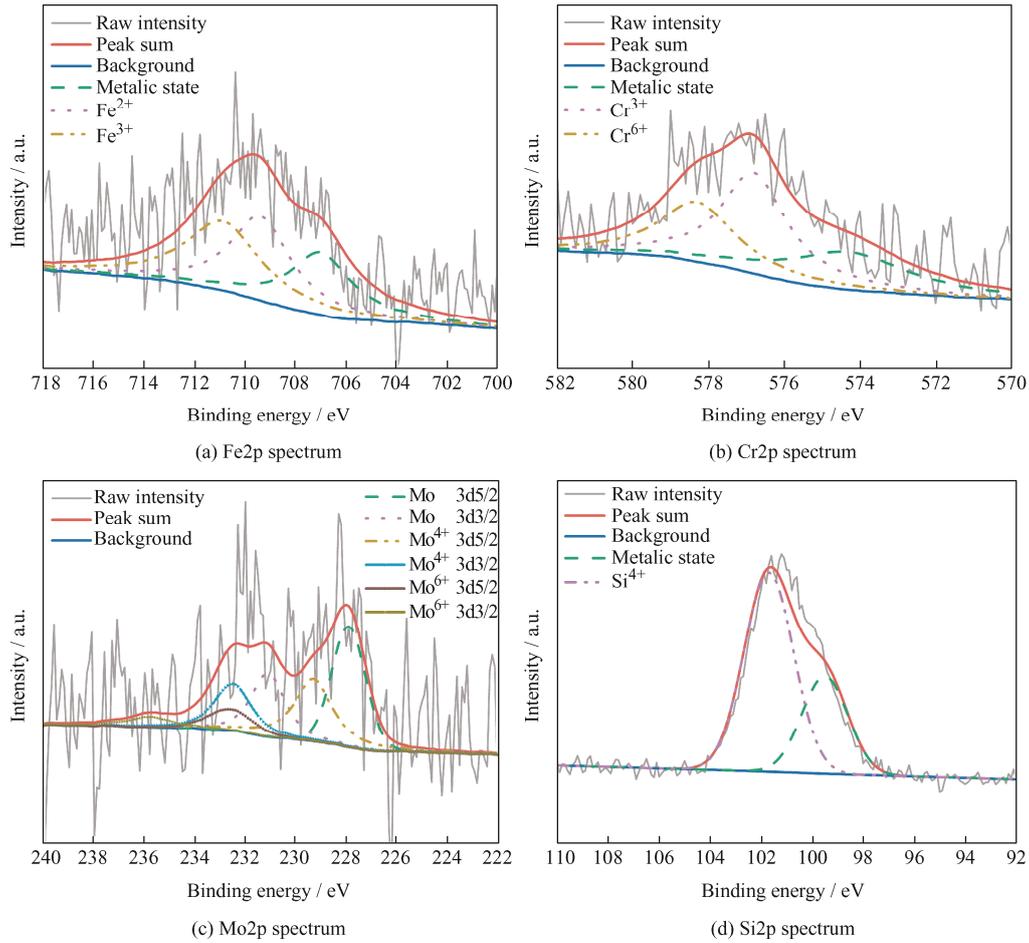


图 6 超临界 CO_2 环境腐蚀后铁基非晶合金表面溅射 30 s 的 Fe、Cr、Mo、Si 的详细 XPS 图谱

Fig. 6 Detailed XPS spectra of Fe, Cr, Mo, Si for corroded SAM2X5 Fe-based amorphous alloy after sputtering for 30 s

表 1 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金表面组分 XPS 参数

Table 1 Parameters of XPS for the components for 13Cr steel and Fe-based amorphous alloy

Constituent	Binding energy / eV
$\text{Fe}^0 2p_{3/2}$	707.0 ± 0.2
$\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$	709.4 ± 0.2
$\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$	710.9 ± 0.2
$\text{Cr}^0 2p_{3/2}$	574.3 ± 0.2
$\text{Cr}^{3+} 2p_{3/2}$	576.8 ± 0.2
$\text{Cr}^{6+} 2p_{3/2}$	578.3 ± 0.2
$\text{Mo}^0 3d_{3/2}$	231.1 ± 0.2
$\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$	232.5 ± 0.2
$\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$	235.8 ± 0.2
$\text{Mo}^0 3d_{5/2}$	227.9 ± 0.2
$\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$	229.3 ± 0.2
$\text{Mo}^{6+} 3d_{5/2}$	232.6 ± 0.2
$\text{Si}^0 2p$	99.3 ± 0.2
$\text{Si}^{4+} 2p$	101.9 ± 0.2

一般来说, XPS 图谱中金属态组分主要反应基体或界面的信息, 而氧化态组分则主要与钝化膜中的信息有关^[18]。因此, 对 XPS 图谱中氧化态组分进行归一化, 进一步分析两种材料所形成的表面膜的成分和相对含量。图 8 展示了 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金钝化膜中氧化态组分的相对含量。可以看出各种氧化态的阳离子在不同材料的膜中的富集程度不同。Fe 在两种材料中所占的比例相差不大, 而 Cr 的含量有很大区别, 在 13Cr 钢中 Cr^{3+} 的含量最多, Cr^{6+} 次之, 表明 Cr_2O_3 在表面膜中大量富集, 对其耐蚀性起主导作用。而对于铁基非晶合金, 除了具有 Fe 和 Cr 之外, 膜中含有大量的 Si。值得注意的是, 铁基非晶合金钝化膜中, Cr 的含量并不多, 其相对含量远低于 13Cr 钢的表面膜中的 Cr 含量; 而在相同试验条件下, 铁基非晶合金的耐蚀性能远优于 13Cr 不锈钢, 因此可以推测 Si 元素的富集对提高铁基非晶合金的耐蚀性有很大作用。

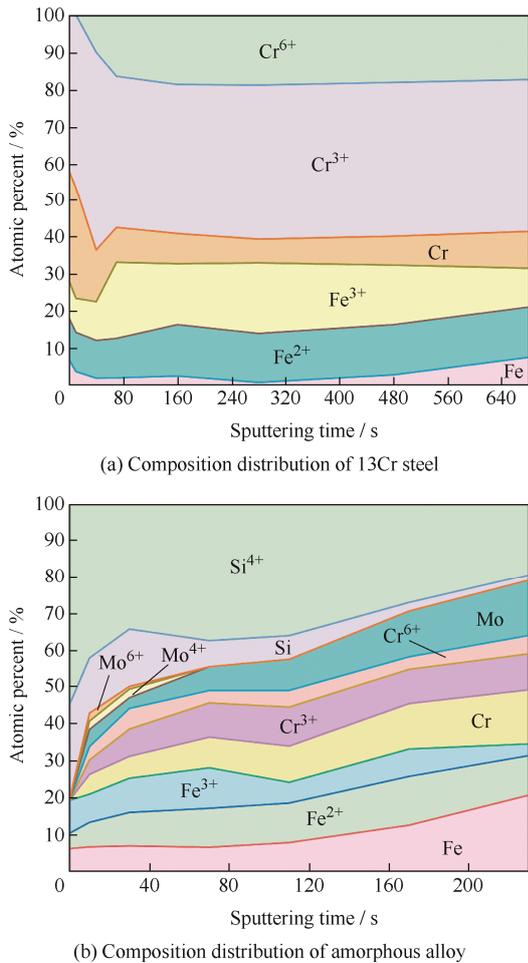


图 7 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金表面钝化膜成分深度分布
Fig. 7 Depth distribution and composition of surface passive film for 13Cr stainless steel and Fe-based amorphous alloy

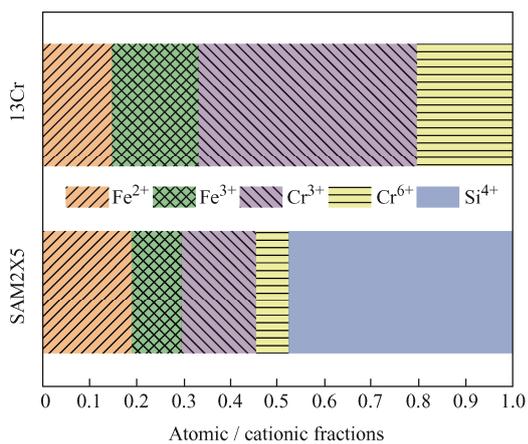


图 8 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金表面钝化膜
中阳离子相对含量图谱

Fig. 8 Relative content of the cation in the passive films for 13Cr stainless steel and Fe-based amorphous alloy

2.4 表面膜的半导体特性

材料表面钝化膜的稳定性与其耐蚀性密切相关, 而对于金属材料表面钝化膜的稳定性可以根据半导体的特性来分析。利用 Mott-Schottky 试验分析两种材料

的半导体特性。测量到的电容 (C) 可以表示为^[19]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \quad (1)$$

式中, C_H 和 C_{sc} 分别代表亥姆霍兹电荷和空间电荷层的电容。由于通常情况下 C_H 比 C_{sc} 大得多, 所以可以假定 C_H 忽略不计。该情况下测量到的电容等于空间电荷电容。两种半导体膜的测量电容 C 有以下公式^[20]。

n 型半导体:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0eN_A} \left(E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad (2)$$

p 型半导体:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-2}{\epsilon\epsilon_0eN_A} \left(E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right) \quad (3)$$

式中, ϵ 为薄膜的介电数, ϵ_0 为真空介电常数, e 为电子电荷, N_A 和 N_D 分别为受主密度和施主密度, E 为电极电位, E_{FB} 为平带电位, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度 (K)。图 9 所示为两种材料的 Mott-Schottky 测试结果。对于 13Cr 不锈钢, 如图 9a 所示, 在 $-0.4 \sim 0.3V_{SCE}$ 呈现了一个线性区域, 图中的负斜率表示该钝化膜为 p 型半导体。对于铁基非晶合金, 如图 9b 所示, Mott-Schottky 曲线呈现两个线性区域, 分别在 $-0.3 \sim 0.25V_{SCE}$ 与 $0.35 \sim 0.75V_{SCE}$, 两个线性区域的斜率均为正, 表示该薄膜为 n 型半导体。对不锈钢表面的钝化膜, 其介电常数可近似选为 $15.6^{[21]}$, 利用线性拟合可计算出两种材料的载流子密度如表 2 所示。可以看出, 13Cr 不锈钢的载流子密度要远高于铁基非晶合金的。通常较高的载流子密度与较高的无源电流有关, 这意味着 13Cr 不锈钢载流子密度越大, 腐蚀速率也越快。这些结果与之前的试验结果一致, 均表明在此含氯离子的超临界 CO₂ 环境下, 铁基非晶合金的钝化膜更稳定, 具有更优异的耐蚀性能。

表 2 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金表面钝化膜载流子密度
Table 2 Carrier density of the passive film for 13Cr stainless steel and Fe-based amorphous alloy

Constituent	$N_A / (10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$N_{D1} / (10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$N_{D2} / (10^{19} \text{ cm}^{-3})$
SAM2X5	-	16.68 ± 0.01	16.94 ± 0.48
13Cr	$29\ 337 \pm 809.8$	-	-

2.5 超临界 CO₂ 环境下腐蚀机理

通过对 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金在相同的超临界 CO₂ 环境下腐蚀后表面形貌的观察以及对表面膜元素成分的分析, 可以发现, 在该环境下铁基非晶合金的耐蚀性能要远优于 13Cr 钢, 通过 XPS 的结果分析, 13Cr 表面膜中主要是富 Fe 和富 Cr 的产物膜, 通过形成一层富集 Cr 的氧化物的膜侵蚀性离子

对基体的腐蚀,具有一定的保护作用^[22]。但由于超临界环境苛刻,所以该层膜也遭到了破坏,进而导致基体受到了一定的腐蚀。而对于铁基非晶合金来说,表面膜中具有保护性的 Cr 的氧化物的含量要少于 13Cr 钢;而其中 Si⁴⁺的含量很多, Si 的氧化物 SiO₂ 会增加膜对基体的保护作用。非晶钢钝化膜中的 SiO₂ 具有稳定的三维网状结构, SiO₂ 网络的存在可以防止钝化膜中裂纹和孔洞等缺陷的形成而是钝化膜更加致密。因此,铁基非晶合金的钝化膜保护性能增强,从而提高了耐蚀性。在其他合金中,人们也发现 SiO₂ 可以作为有效的离子扩散阻挡层,阻挡 Cl⁻等具有腐蚀性阴离子渗透到腐蚀产物层^[23]。此外, Si 元素会在氧化膜形成初期形成具有一定保护作用的硅层。Si 元素具有改善钢的抗氧化性能的作用,会促进更均匀的氧化保护层的形成^[24]。SiO₂ 能够加速 Cr 耐蚀元素的富集,对含 Cr 氧化物的形成具有促进作用。有研究表明, Si 的加入可以促进 Cr 在钝化膜中的富集。而且 Cr 和 Si 在钝化膜上的氧竞争也会抑制其他元素^[25-26]的部分氧化, Cr 和 Si 的协同作用也会提高铁基非晶合金钝化膜的稳定性。

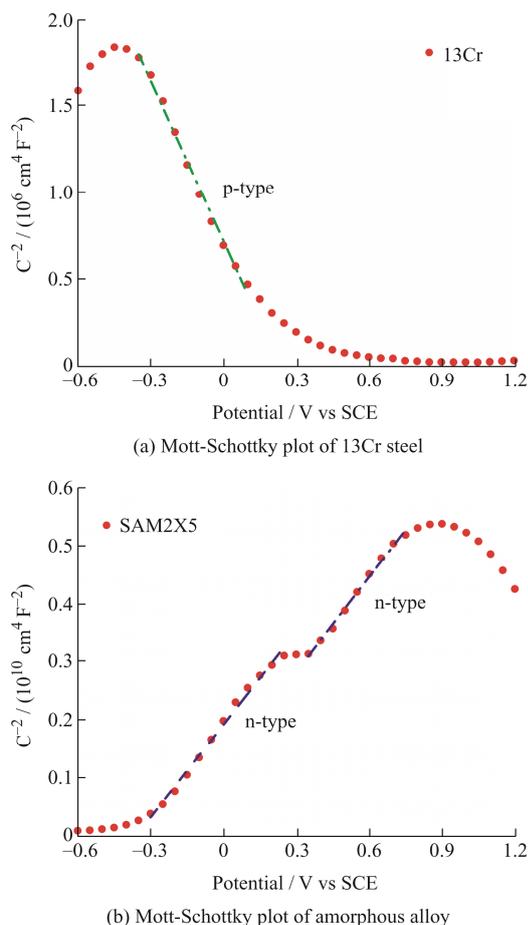
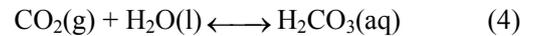


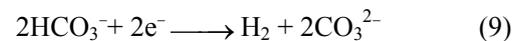
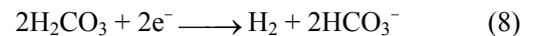
图9 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金的 Mott-Schottky 曲线图
Fig. 9 Mott-Schottky diagram for 13Cr stainless steel and Fe-based amorphous alloy

在超临界 CO₂ 环境下, CO₂ 的溶解与吸收会导致环境酸化, 形成碳酸。这就成为钢在该环境下的主要腐蚀途径。Cl⁻等具有侵蚀性的离子的存在也会加剧钢的腐蚀。

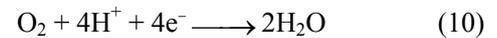
CO₂ 的溶解一般通过以下反应进行:



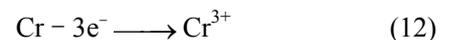
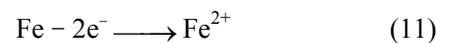
而阴极发生的反应主要为以下几种:



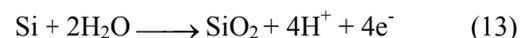
式中 O₂ 也可能直接参与腐蚀, 发生反应:



对于 13Cr 不锈钢来说, 在该环境下腐蚀一段时间后, 会在局部表面膜薄弱区域发生点蚀, 而在腐蚀坑附近也会附着较多的腐蚀产物。13Cr 基体中的 Fe、Cr 会失去电子进入溶液中, 同时在腐蚀坑周围进行富集, 形成具有一定保护作用的腐蚀产物膜。但由于电偶腐蚀效应加剧, 蚀坑的深度会进一步变大。发生的主要反应为:



然而, 对于铁基非晶合金来说, 基体中的 Fe、Cr 等元素同样会与环境发生上述反应, 但基体表面在 Si 元素的作用下, 会生成致密且稳定的 Cr₂O₃ 钝化膜; 由于 Si 元素在膜中大量富集, 可能会形成连续且稳定的 SiO₂ 膜, 与 Cr 氧化膜一起存在于非晶钢的表面, 使钝化膜^[27]具有更强的保护作用。Mo 元素的存在也有利于富 Cr 氧化膜的稳定。SiO₂ 的形成过程如下:



综上分析, 13Cr 不锈钢和铁基非晶合金在含氯离子的超临界 CO₂ 环境的腐蚀示意图如图 10 所示。由于环境较为苛刻, 13Cr 不锈钢在该环境下经过一段时间的腐蚀, 表面会形成腐蚀沟槽, 在一些局部区域出现一些大小不一的点蚀坑, 点蚀坑周围的作为阴极会促进基体溶解, 形成的富 Cr 膜也会遭到破坏, 进一步加速点蚀坑的长大。铁基非晶合金由于 Si 和 Cr 等元素的交互作用, 在合金表面形成了均匀且致密的氧化膜, 会保护基体使其免受进一步的腐蚀。

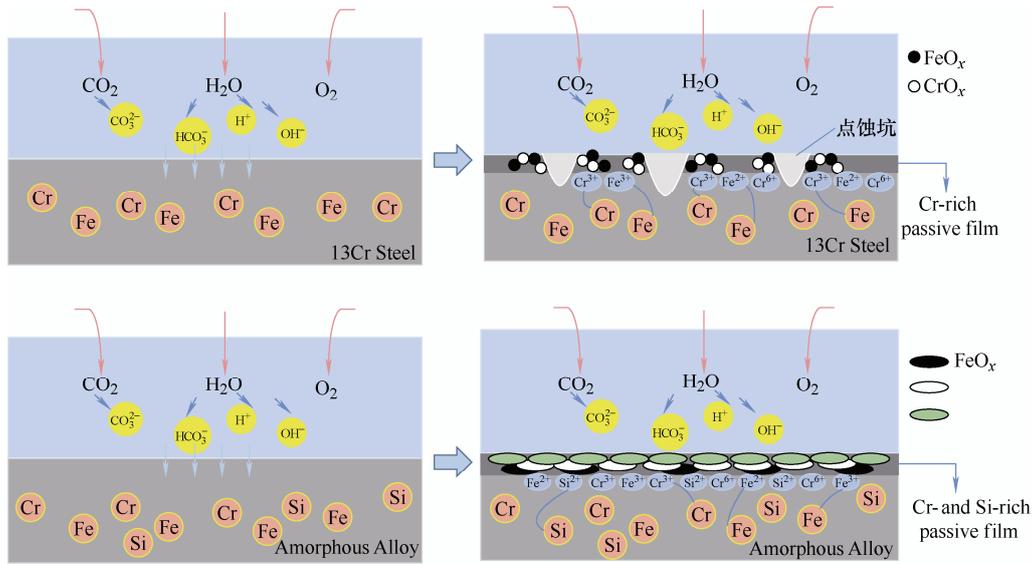


图 10 13Cr 不锈钢和 Fe 基非晶合金腐蚀机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of corrosion mechanism for 13Cr stainless steel and Fe-based amorphous alloy

3 结论

(1) 在超临界 CO₂ 环境 3.5%NaCl 溶液中进行 168 h 腐蚀试验后, 铁基非晶合金表面成分较为均匀, 没有观察到明显腐蚀现象发生。与 13Cr 不锈钢相比, 铁基非晶合金在该环境下呈现出优异的耐蚀性能。

(2) 在超临界 CO₂ 腐蚀环境中, 超临界状态会使铁基非晶合金表面存在大量的 Si, Si 的化合物能够在膜中富集, 同时与 Cr 起到相互协同的作用, 会促进合金表面形成均匀稳定的钝化膜, 有利于提高铁基非晶合金的耐蚀性。

(3) 在超临界 CO₂ 环境中, 铁基非晶合金具有较小的载流子密度及较低的腐蚀速率, 其钝化膜的稳定性更好, 保护性更强。在海洋及 CO₂ 地质封存领域可将铁基非晶合金作为涂层使用, 有望提高在苛刻环境下的腐蚀防护效果。

参 考 文 献

[1] 薛华. “碳中和”背景下中国油气行业 CCUS 业务发展策略[J]. 油气与新能源, 2021, 33(3): 67-70.
XUE Hua. Strategic study on “carbon neutrality” targeted CCUS development in China petroleum industry[J]. Petroleum and New Energy, 2021, 33(3): 67-70. (in Chinese)

[2] RUHL A S, KRANZMANN A. Corrosion in supercritical CO₂ by diffusion of flue gas acids and water[J]. The

Journal of Supercritical Fluids, 2012, 68: 81-86.

[3] ELDEVIK F, GRAVER B, TORBERGSEN L E, et al. Development of a guideline for safe, reliable and cost efficient transmission of CO₂ in pipelines[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 1579-1585.

[4] SIM S, COLE I S, BOCHER F, et al. Investigating the effect of salt and acid impurities in supercritical CO₂ as relevant to the corrosion of carbon capture and storage pipelines[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013, 17(2): 534-541.

[5] SUN C, WANG Y, SUN J, et al. Effect of impurity on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO₂ system[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2016, 116: 70-82.

[6] ZHU S D, FU A Q, MIAO J, et al. Corrosion of N80 carbon steel in oil field formation water containing CO₂ in the absence and presence of acetic acid[J]. Corrosion Science, 2011, 53(10): 3156-3165.

[7] SUI P, SUN J, HUA Y, et al. Effect of temperature and pressure on corrosion behavior of X65 carbon steel in water-saturated CO₂ transport environments mixed with H₂S[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 73: 60-69.

[8] HUA Y, XU S, WANG Y, et al. The formation of FeCO₃ and Fe₃O₄ on carbon steel and their protective capabilities against CO₂ corrosion at elevated temperature and pressure[J]. Corrosion Science, 2019, 157: 392-405.

[9] XIANG Y, SONG C, LI C, et al. Characterization of 13Cr steel corrosion in simulated EOR-CCUS environment with flue gas impurities[J]. Process Safety and

- Environmental Protection, 2020, 140: 124-136.
- [10] OKAFOR P C, LIU X, ZHENG Y G. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution[J]. Corrosion Science, 2009, 51(4): 761-768.
- [11] HOU B S, ZHANG Q H, LI Y Y, et al. A pyrimidine derivative as a high efficiency inhibitor for the corrosion of carbon steel in oilfield produced water under supercritical CO₂ conditions[J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108334.
- [12] 孙建波, 柳伟, 常炜, 等. 低铬 X65 管线钢 CO₂ 腐蚀产物膜的特征及形成机制[J]. 金属学报, 2009, 45(1): 84-90.
- SUN Jianbo, LIU Wei, CHANG Wei, et al. Characteristics and formation mechanism of corrosion scales on low-chromium X65 steels in CO₂ environment[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(1): 84-90. (in Chinese)
- [13] MURAKI T, HARA T, ASAH I H. Effects of chromium content up to 5% and dissolved oxygen on CO₂ corrosion[C]//CORROSION 2002, Houston, TX: NACE, 2002, Paper No.272.
- [14] 袁睿, 顾洋, 武会宾, 等. 钢板成分及热处理工艺对 Cr 钢耐 CO₂ 腐蚀性能的影响[J]. 焊管, 2018, 41(4): 13-18.
- YUAN Rui, GU Yang, WU Huibin, et al. Effect of composition and heat treatment process on CO₂ corrosion resistance of Cr steel[J]. Welded Pipe and Tube, 2018, 41(4): 13-18. (in Chinese)
- [15] LI X, ZHAO Y, QI W, et al. Effect of extremely aggressive environment on the nature of corrosion scales of HP-13Cr stainless steel[J]. Applied Surface Science, 2019, 469(M.A.R.1): 146-161.
- [16] ZHAO Y, XIE J, ZENG G, et al. Pourbaix diagram for HP-13Cr stainless steel in the aggressive oilfield environment characterized by high temperature, high CO₂ partial pressure and high salinity[J]. Electrochimica Acta, 2019, 293: 116-127.
- [17] WANG Z, SEYEUX A, ZANNA S, et al. Chloride-induced alterations of the passive film on 316L stainless steel and blocking effect of pre-passivation[J]. Electrochimica Acta, 2020, 135159.
- [18] ZHANG S D, WANG Z M, CHANG X C, et al. Identifying the role of nanoscale heterogeneities in pitting behaviour of Al-based metallic glass[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 3007-3015.
- [19] HAKIKA N E, SIMES A M P, FERREIRA M G S, et al. Semiconducting properties of passive films formed on stainless steels: Influence of the alloying elements[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145: 3821-3829.
- [20] GRYSE R D, GOMES W P, CARDON F, et al. On the interpretation of mott-schottky plots determined at semiconductor/electrolyte systems[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1975, 122(5):711-712.
- [21] SIMOES A M P, FERREIRA M, RONDOT B, et al. Study of passive films formed on AISI 304 stainless steel by impedance measurements and photoelectrochemistry[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(1): 82-87.
- [22] ASAMI K, HASHIMOTO K, SHIMODAIRA S. An XPS study of the passivity of a series of iron—chromium alloys in sulphuric acid[J]. Corrosion Science, 1978, 18(2): 151-160.
- [23] LIU H, HUANG F, YUAN W, et al. Essential role of element Si in corrosion resistance of a bridge steel in chloride atmosphere[J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108758.
- [24] DONG Z, LI M, BEHNAMIAN Y, et al. Effects of Si, Mn on the corrosion behavior of ferritic—martensitic steels in supercritical water (SCW) environments[J]. Corrosion Science, 2020: 108432.
- [25] LOPEZ M F, ESCUDERO M L, VIDA E, et al. Corrosion behaviour of amorphous Fe-Cr-Ni-(Si, P) alloys[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(4): 659-665.
- [26] SWAMINATHAN S, SPIEGEL M. Effect of alloy composition on the selective oxidation of ternary Fe Si Cr, Fe Mn Cr model alloys[J]. Surface and Interface Analysis, 2008, 40(3-4): 268-272.
- [27] SOUZA C A C, RIBEIRO D V, KIMINAMI C S. Corrosion resistance of Fe-Cr-based amorphous alloys: An overview[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 442: 56-66.
-
- 作者简介: 姚莹, 女, 1998 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为非晶合金及涂层腐蚀性能。
E-mail: 18340684831@163.com
- 张锁德 (通信作者), 男, 1982 年出生, 博士, 副研究员。主要研究方向为非晶态合金及涂层腐蚀行为与机理。
E-mail: sdzhang@imr.ac.cn
- 邱克强, 男, 1962 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为非晶软磁合金。
E-mail: kqiu@sut.edu.cn