

G3 合金在高温高 H₂S/CO₂ 分压环境下临界点蚀温度研究

李大朋, 张 雷, 岳小琪, 刘建苍, 王 竹, 路民旭

(北京科技大学, 北京 100083)

摘 要: 利用恒电位极化和 EIS 技术研究 G3 合金在高温高 H₂S/CO₂ 分压环境下的临界点蚀温度。结果表明, 利用恒电位极化技术测试 G3 合金在高温高 H₂S/CO₂ 分压环境下的临界点蚀温度为 58.5 °C, 而利用 EIS 方法测试得到 G3 合金在模拟环境下的临界点蚀温度在 50~60 °C 之间, 分别利用恒电位极化和 EIS 方法测试所得 G3 合金在模拟环境下的临界点蚀温度基本一致。

关键词: G3 合金; 临界点蚀温度; 恒电位极化; 电化学阻抗谱

中图分类号: TG174.2⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2144-05

随着全球经济对油气资源需求量的增加, 高温高压高含硫酸性油气田得到不断勘探开发, 大量的 H₂S、CO₂、元素 S 和氯离子使得井下腐蚀环境异常苛刻。镍基耐蚀合金因其优越的耐蚀性兼良好的力学及加工性能, 在酸性油气井开发中得到广泛应用^[1-4]。

随着 H₂S/CO₂ 分压增高、腐蚀温度升高、S 元素的沉积及高盐环境 Cl⁻ 侵蚀等, 镍基合金表面钝化膜的完整性将被破坏, 导致镍基合金管材发生腐蚀失效^[5]。镍基耐蚀合金在高温高压酸性含 Cl⁻ 环境中会先发生点蚀, 而点蚀坑又为其发生阳极溶解型的应力腐蚀开裂提供了应力集中源, 因此, 点蚀坑的形成与发展对于镍基耐蚀合金在酸性环境中的应力腐蚀开裂起着重要作用。

临界点蚀温度 (CPT) 是用来评价材料耐点蚀性能的至关重要的技术表征参数, 尤其是对温度敏感性较高的油气工业用材。临界点蚀温度是指在特定的腐蚀环境中, 材料稳定发生点蚀所需的最低温度。临界点蚀温度的概念于 1973 年由 Brigham 和 Tozer 提出^[6], 之后被广泛用作不锈钢和镍基耐蚀合金选材的评判依据。材料的临界点蚀温度可以通过化学浸泡法和电化学测试法进行确定^[7-15], 阳极电流、动电位极化曲线、电化学噪声 (electrochemical noise, EN)、电化学阻抗 (EIS) 等电化学测试技术均可以用来监测材料的临界点蚀温度。

本研究针对 G3 耐蚀合金, 利用高温高压反应釜模拟高温高 H₂S/CO₂ 分压环境, 分别通过监测阳极电流-温度曲线和电化学阻抗 (EIS) 曲线来确定 G3 合金在高温高 H₂S/CO₂ 分压环境下的临界点蚀温度。

1 实 验

实验材料为试制的 G3 镍基耐蚀合金, 采用真空感应炉冶炼, 其前期加工工艺为: 熔炼+ESR+锻造+挤压+冷轧+650 °C 退火+1100 °C 固溶处理, 其化学成分 (质量分数, %) 为 Cr 22, Mo 7, Cu 2, Fe 20, Ni 余量。

临界点蚀温度通过监测阳极电流-温度曲线和电化学阻抗 (EIS) 曲线确定。高温高压电化学测试在材质为 C276 的高温高压反应釜中进行, 其测试装置示意图如图 1 所示。电化学测试试样尺寸为 10 mm×10 mm×3 mm, 试样底面用铜导线焊接后用环氧树脂 (100 g 环氧树脂+10 g 邻苯二甲酸二丁酯+7 g 乙二胺) 封固。试样测试面用水磨砂纸逐级打磨至 2000# 砂纸并抛光, 然后依次用丙酮除油, 去离子水和无水乙醇清洗, 冷风吹干备用。

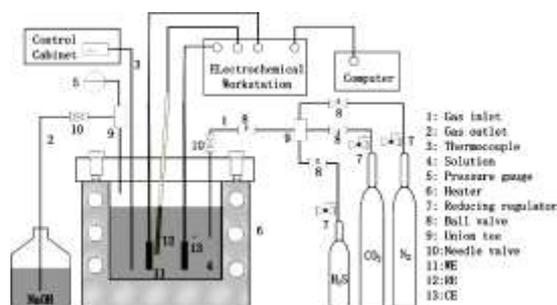


图 1 含 H₂S 高温高压电化学测试装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of high temperature and high pressure autoclave for electrochemical measurement with the test environment containing H₂S

收稿日期: 2016-08-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51271025); 北京市青年英才计划

作者简介: 李大朋, 男, 1987 年生, 博士, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-62334410, E-mail: lidapeng0513@163.com

高温高压电化学测试采用三电极体系, 工作电极为封固打磨好的实验待测试样, 参比电极选用高温高压 Ag/AgCl 参比电极, 辅助电极为铂电极, 使用 CHI 660C 电化学工作站进行高温高压电化学测试, 实验溶液为 30000 mg/L 的 NaCl 溶液, H_2S 分压为 3 MPa, CO_2 分压为 2 MPa。配制实验溶液时, 使用蒸馏水或去离子水和符合国家标准或行业标准中的分析纯级别的试剂。配制好的溶液在使用前每升溶液要用流速为 100 mL/min 的高纯 N_2 (99.999%) 进行除氧处理不少于 12 h, 然后密封待用。

为了使测试试样的初始电位处于过钝区, 在外加电位 150 mV vs E_{corr} 下进行高温高压电化学测试。在腐蚀介质中, 将实验温度缓慢上升 (0.6 $^\circ\text{C}/\text{min}$), 可以得到阳极电流密度-温度曲线, 当腐蚀电流密度突然上升至 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的温度即为该材料的临界点蚀温度。交流阻抗测试在模拟工况下, 从 20 $^\circ\text{C}$ (± 1 $^\circ\text{C}$) 开始, 每隔 10 $^\circ\text{C}$ 进行一次测试, 直至观察到点蚀现象的发生终止测试。测试结束后, 用 10 \times 的放大镜观察是否有缝隙腐蚀的发生, 如果有则舍弃该组测试结果, 如没有缝隙腐蚀发生, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 恒电位极化测试临界点蚀温度

3 MPa H_2S 分压, 2 MPa CO_2 分压, 30000 mg/L NaCl 腐蚀环境中, G3 合金在外加电位 150 mV vs E_{corr} 下腐蚀电流-温度曲线如图 2 所示。在升温初期, G3 合金的腐蚀电流密度基本维持在 43 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 此时材料表面形成的钝化膜表具有双极性半导体特性, 能够很好地阻碍阴离子向钝化膜内层扩散以及阳离子向钝化膜外层扩散, 材料表面没有明显的局部损伤 (如图 3a 所示)。

随着溶液温度的进一步升高, 在 53 $^\circ\text{C}$ 附近出现

了电流上下波动的现象, 材料表面出现局部破损, 形成孔口开放的腐蚀小孔, 腐蚀孔径约 10 μm (如图 3b 所示)。这和文献中的报道相一致^[16], 是材料在达到临界点蚀温度前的前兆温度, 与材料表面形成很小的点蚀孔有关, 此时点蚀孔处于一种亚稳定状态, 表明材料表面正处于一种破钝与再钝化之间的动态平衡之中。这是由于在高含 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中, H_2S 可以电离出大量的 S^{2-} 和 HS^- , S^{2-} 可以吸附于部分氧空位, 并且逐渐在钝化膜表层形成金属硫化物。同时, 钝化膜中的 S^{2-} 可以借助空位迁移扩散到钝化膜内层, 最终钝化膜完整性遭到破坏, 容易在有碳化物析出的晶界处首先形成点蚀源^[5,17]。

当温度达到 58.5 $^\circ\text{C}$ 时, G3 合金的腐蚀电流密度开始急剧升高 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上并持续增长, 材料表面发生稳态点蚀。利用光学显微镜观察恒电位极化测试之后的试样表面, 发现 G3 合金表面已经有稳态腐蚀孔形成 (如图 3c 所示), 腐蚀孔直径在 100 μm 左右。稳态腐蚀坑的形成与发展是由于点蚀源处富积高浓度的 S^{2-} 和 HS^- , 钝化膜局部大量 H^+ 的电离会造成局部酸化, 加速氧化物膜的分解, 并最终形成稳定的点蚀坑。

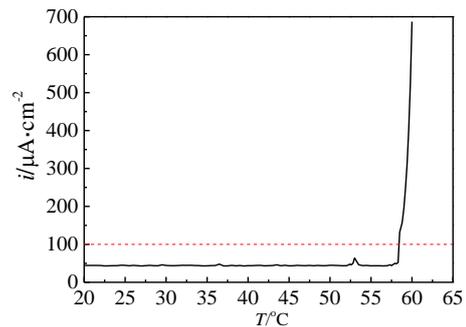


图 2 G3 合金在外加电位 150 mV vs E_{corr} 下腐蚀电流-温度曲线
Fig.2 Influence of temperature on the corrosion current for G3 alloy with applied anodic dc offset potential of 150 mV vs E_{corr}

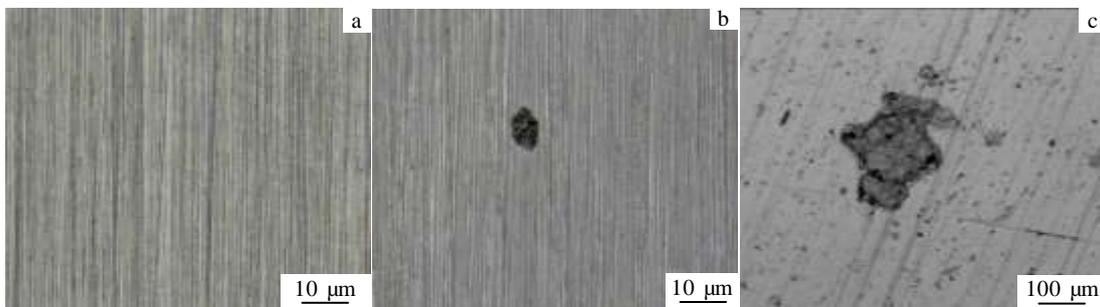


图 3 G3 合金在不同温度下经恒电位极化测试后形貌观察

Fig.3 Surface morphologies of G3 alloy after the potentiostatic polarization test at different temperatures: (a) 45 $^\circ\text{C}$, (b) 55 $^\circ\text{C}$, and (c) 60 $^\circ\text{C}$

2.2 电化学阻抗测试临界点蚀温度

3 MPa H₂S 分压, 2 MPa CO₂ 分压, 30 000 mg/L NaCl 腐蚀环境中, 施加 150 mV vs E_{corr} 的外加电位, G3 合金在不同温度下电化学阻抗谱测试结果如图 4 所示。从 Bode 图可以看出, 随着温度从 20 °C 升高至 60 °C, 在 5 mHz 时, G3 合金的阻抗值从 5000 Ω·cm² 下降至 1700 Ω·cm², 特别是从 50 °C 升温至 60 °C 时, 阻抗值下降非常明显, 温度仅下降 10 °C, 阻抗值下降了 2000 Ω·cm²。这种现象是由于钝化膜的破裂和稳态点蚀的形成, 说明 G3 合金在此腐蚀环境中的临界点蚀温度在 50~60 °C 之间, 这与前面利用腐蚀电流-温度曲线所测得的临界点蚀温度相一致。利用 SEM 观察 EIS 测试之后的试样表面形貌如图 5 所示, 当温度低于 50 °C 时, G3 合金表面没有发生明显局部腐蚀损伤, 但随着温度升高至 50 °C, 材料表面开始有微量的颗粒状腐蚀产物生成, 说明材料表面的钝化膜处于亚稳定状态。当温度升高至 70 °C 时, G3 合金表面形成了孔径为 100 μm 左右的稳态腐蚀孔, 说明材料表面发生了稳态点蚀。

图 6 所示为 G3 合金在稳态点蚀形成前后材料表面等效电路示意图, 其中, R_s 为溶液的电阻, Q_{dl} 为双电层电容, R_t 为电荷转移电阻, Q_{pass} 和 R_{pass} 分别代表钝化膜电容和电阻, R_i 代表点蚀处溶液电阻, Q_{pit} 和 R_{pit} 分别代表点蚀处表面和溶液之间界面的双电层电容和与点蚀相关的电荷转移电阻。当稳态点蚀形成后, 材料表面被分成钝化区和点蚀区两部分, 在钝化区, 电路和低温未形成稳态点蚀时的等效电路相同, 在点蚀区, 增加了 1 个与钝化区平行的物理元件 (R_i, Q_{pit} 和 R_{pit})。G3 合金在不同温度下电化学阻抗谱的等效电路拟合参数值如表 1 所示, 其中, P 为常相位角元件 (CPE) 的量级, n 为常相位角元件 (CPE) 的偏差参数。对于等效电路图中的双电层电容可以利用常相位角元件 (CPE) 常数 (P 和 n) 通过式 (1) 计算得到。

$$Q = P^n \cdot R_{ct}^{\frac{1-n}{n}} \tag{1}$$

从表 1 可知, 在不同实验温度下, 溶液电阻 R_s 的值相对于其它电阻值均小几个到十几个数量级, 基本上可以忽略不计。在临界点蚀温度以下, 随着温度的升高, 双电层电容的 P 值增大, n 值下降, 双电层的电容值增大。n 值的下降说明温度升高可以破坏钝化膜的均一性。随着温度的升高, 钝化膜电阻 R_{pass} 下降。一方面,

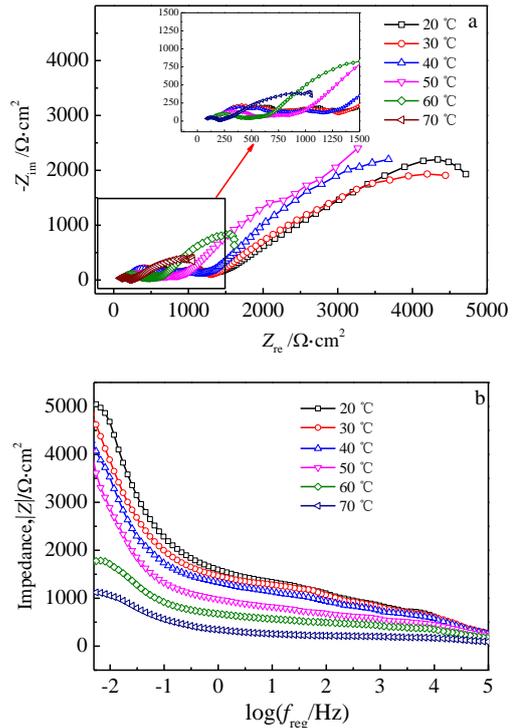


图 4 G3 合金在外加电位 150 mV vs E_{corr} 作用时不同温度下电化学阻抗谱测试结果
Fig.4 EIS results of G3 alloy at different temperatures and applied anodic dc offset potential of 150 mV vs E_{corr}: (a) Nyquist diagram and (b) Bode diagram



图 5 G3 合金在不同温度下经电化学阻抗谱测试后形貌
Fig.5 Surface morphologies of G3 alloy after the test of EIS at different temperatures: (a) 40 °C, (b) 50 °C, and (c) 70 °C

离子扩散透过钝化膜的浓度会随着温度的升高而增加, 导致钝化膜中的缺陷增多。另外一方面, 钝化膜厚度减少也会导致钝化膜电阻 R_{pass} 下降。Macdonald^[18] 研究表明, 导致钝化膜厚度减少的反应如式 (2) 所示。其中, $MO_{x/2}$ 代表钝化氧化物, x 为反应中的质子摩尔数, δ 为阳离子的氧化值。温度升高可以促进这个反应的进行, 导致钝化膜的溶解。当然, 温度升高, 钝化膜厚度也有可能保持不变, 而是导致钝化膜中阳离子空位和缺陷增多, 相关反应如式 (3) 所示。式中, M_M 代表钝化膜中的原子, V_M^x 为阳离子空位。

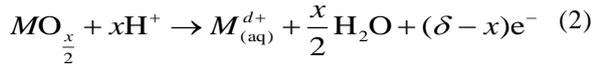
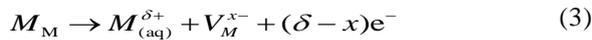


表 1 G3 合金在不同温度下电化学阻抗谱的等效电路拟合参数值

Table 1 Obtained results for the EIS of G3 alloy at different temperatures and applied anodic dc offset potential of 150 mV vs E_{corr}

$T/^\circ C$	$R_s/\Omega \cdot cm^2$	$R_{pass}/\Omega \cdot cm^2$	CPE _{pass} parameters		$Q_{pass}/\mu F \cdot cm^2$	$R_t/\Omega \cdot cm^2$	CPE _{di} parameters		$Q_{di}/\mu F \cdot cm^2$	$R_i/\Omega \cdot cm^2$	$R_{pit}/\Omega \cdot cm^2$	CPE _{pit} parameters		$Q_{pit}/\mu F \cdot cm^2$
			$P/\mu F \cdot cm^2$	n			$P/\mu F \cdot cm^2$	n				$P/\mu F \cdot cm^2$	n	
20	1.28×10^{-5}	4750	1.42×10^{-5}	0.40	2.54×10^{-7}	158	9.82×10^{-4}	0.52	5.14×10^{-3}	-	-	-	-	-
30	8.91×10^{-13}	4630	1.46×10^{-5}	0.40	2.31×10^{-7}	126	1.30×10^{-3}	0.51	6.94×10^{-3}	-	-	-	-	-
40	6.42×10^{-9}	4310	1.38×10^{-5}	0.39	1.90×10^{-7}	179	1.52×10^{-3}	0.49	1.09×10^{-2}	-	-	-	-	-
50	9.99×10^{-8}	3920	1.93×10^{-5}	0.38	2.88×10^{-7}	159	1.79×10^{-3}	0.48	1.28×10^{-2}	-	-	-	-	-
60	1.40×10^{-2}	2445	2.77×10^{-8}	0.98	2.29×10^{-8}	134	7.27×10^{-4}	0.17	2.29×10^{-3}	365	685	1.72×10^{-3}	0.73	2.58×10^{-3}
70	2.45×10^{-3}	1860	5.67×10^{-4}	0.97	2.58×10^{-8}	125	1.21×10^{-4}	0.99	1.21×10^{-4}	298	469	2.15×10^{-3}	0.52	4.79×10^{-3}



根据 Helmholtz 模型^[19,20], 双电层电容与材料表面膜厚度成反比, 两者之间的关系如式 (4) 所示。式中, d 为钝化膜厚度, S 为电极表面积, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为局部介电常数。因此, 在临界点蚀温度以下, 随着温度的升高, 由于钝化膜中缺陷的增多以及钝化膜厚度的减少, 导致双电层的电容值下降, 这与拟合参数结果相一致。

$$Q_{di} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} S \quad (4)$$

一般认为, 临界点蚀温度可视为材料总阻值 (R_{total}) 急剧下降时的温度。当温度在临界点蚀温度以下时, R_{total} 可以看作是 R_t 和 R_{pass} 之和。当温度高于临界点蚀温度时, R_{total} 可以利用式 (5) 求得。G3 合金在实验环境中的 R_{Total} 随温度变化曲线如图 7 所示, 当温度从 50 °C 升温至 60 °C 时, R_{total} 下降非常明显, 说明 G3 合金在实验环境中的临界点蚀温度在 50~60 °C 之间。拟合数据分析结果和 EIS 测试结果完全一致。

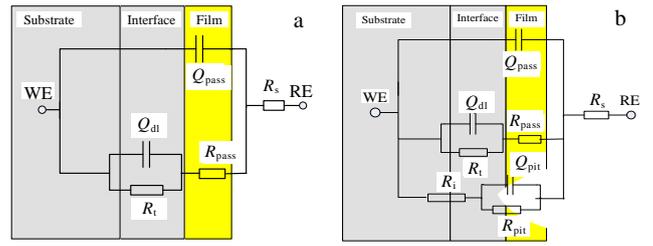


图 6 G3 合金在稳态点蚀形成前后材料表面等效电路示意图

Fig.6 Proposed model for the equivalent circuit on the surface: (a) below CPT and (b) above CPT

$$R_{total} = \frac{(R_{pit} + R_i) \cdot (R_{pass} + R_t)}{(R_{pit} + R_i + R_{pass} + R_t)} \quad (5)$$

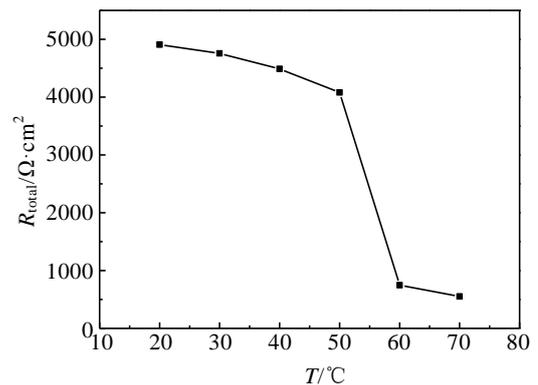


图 7 G3 合金总阻值随温度变化曲线

Fig.7 Variation of total resistance (R_{total}) values vs temperature for G3 alloy

3 结 论

1) 利用恒电位极化技术测试 G3 合金在高温高压 H₂S/CO₂ 环境下的腐蚀电流-温度曲线, G3 合金在模拟

环境下的临界点蚀温度为 58.5 °C。

2) 利用 EIS 技术测试得到 G3 合金的临界点蚀温度在 50~60 °C 之间, 当温度从 50 °C 升温至 60 °C 时, 材料总阻值 R_{total} 下降非常明显。

3) 分别利用恒电位极化技术和 EIS 技术测试 G3 合金在高温高压 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境下的临界点蚀温度基本一致。

参考文献 References

- [1] Guo Jing(郭婧), Geng Zhiyu(耿志宇), Dong Jianxin(董建新) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 1929
- [2] Sagara M, Otome Y, Amaya H *et al. NACE Corrosion, 2011 Conference & Expro*[C]. Houston: NACE, 2011: 11 109
- [3] Mannan S. *NACE Corrosion, 2012 Conference & Expro*[C]. Salt Lake: NACE, 2012: 1393
- [4] Tian Wei(田伟), Xie Faqin(谢发勤), Zhao Xuehui(赵雪会). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(3): 482
- [5] Chen Changfeng(陈长风), Jiang Ruijing(姜瑞景), Zhang Guoan(张国安) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 427
- [6] Brigham R J, Tozer E W. *Corrosion*[J], 1973, 29(1): 33
- [7] Liang Minghua(梁明华), Zhao Guoxian(赵国仙), Feng Yaorong(冯耀荣) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2005, 17(6): 392
- [8] Wu Weiwei(吴玮巍), Jiang Yiming(蒋益明), Liao Jiaying(廖家兴) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2006, 18(4): 285
- [9] Zhang Guochao(张国超), Lin Guanfa(林冠发), Lei Dan(雷丹) *et al. Corrosion and Protection*(腐蚀与防护)[J], 2012, 33(9): 777
- [10] Zhang T, Wang D Y, Shao Y W *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 58: 202
- [11] Heyn A, Goellner J. *Materials and Corrosion*[J], 2007, 58 (12): 953
- [12] Iannuzzi M, Mendez C, Avila-Gray L *et al. Corrosion*[J], 2010, 66(4): 045 003
- [13] Weng Yongji(翁永基), Li Weifeng(李维锋), Li Xiangyi(李相怡). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2009, 29(6): 421
- [14] Ebrahimi N, Momeni M, Kosari A *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 59: 96
- [15] Hoseinpoor M, Momeni M, Moayed M H *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 80: 197
- [16] Wang Haitao(王海涛), Zhao Jingmao(赵景茂), Zuo Yu(左禹) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 2002, 22(4): 202
- [17] Li Dapeng(李大朋), Zhang Lei(张雷), Zhang Chunxia(张春霞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1777
- [18] Macdonald D D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1992, 193(12): 3434
- [19] Ayati N S, Khandandel S, Momeni M *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 126(3): 873
- [20] Kosari A, Momeni M, Parvizi R *et al. Corrosion Science*[J], 2011, 53(10): 3058

Critical Pitting Temperature (CPT) of G3 Alloy under High Temperature and High $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ Pressure Circumstance

Li Dapeng, Zhang Lei, Yue Xiaoqi, Liu Jiancang, Wang Zhu, Lu Minxu
(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Critical pitting temperature (CPT) of G3 alloy under high temperature and high $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ pressure circumstance was assessed using potentiostatic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. EIS measurements were carried out at anodic potential of 150 mV vs E_{corr} and the results were compared with those of potentiostatic polarisation. Results reveal that the CPT of G3 alloy under high temperature and high $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ pressure circumstance is 58.5 °C by the potentiostatic polarization method and between 50~60 °C by the EIS. Both potentiostatic polarization and EIS methods give an almost identical CPT value.

Key words: G3 alloy; CPT; potentiostatic polarization; EIS

Corresponding author: Zhang Lei, Ph. D., Associate Professor, Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62334410, E-mail: zhanglei@ustb.edu.cn