

热氧化 TC4 合金在模拟油田介质中的腐蚀磨损行为

林乃明¹, 邹娟娟¹, 田伟^{1,2}, 马永¹, 王振霞¹, 秦林¹, 王志华¹, 唐宾¹

(1. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(2. 中联西北工程设计研究院, 陕西 西安 710082)

摘要: 采用热氧化技术对 TC4 合金进行表面处理, 研究了热氧化 TC4 合金在模拟油田介质中的腐蚀磨损行为。结果表明: 热氧化层主要由金红石相组成, 热氧化层具有更高的表面硬度, 更低的磨损失重和比磨损率。热氧化处理显著提高了 TC4 合金在模拟油田介质中的抗腐蚀磨损性能。

关键词: 腐蚀磨损; 热氧化; TC4 合金; 油田介质; 油管

中图分类号: TG146.2⁺3; TG115.5⁺8; TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3433-07

为保障国家能源安全, 我国的油气开采力度逐年加大, 西部地区一些地质结构复杂、腐蚀环境严酷(高含 H₂S、CO₂、Cl⁻)和高温、高压、超深等苛刻条件的油气田相继开发^[1-4]。为确保在上述条件的油气田内持续、高效、安全地生产, 耐蚀性能优异的镍基合金管材发挥了重要作用^[4]。但使用镍基合金管材也存在以下问题^[5]: 镍基合金含有价格昂贵的金属元素, 大批量使用会增加生产成本; 镍基合金密度大, 由管材自重产生的轴向拉伸载荷大, 加之井内的底层压力, 造成其应力腐蚀的倾向增大。TC4 合金比强度高、热稳定性好、耐蚀性优异、生物相容性好, 被誉为王牌钛合金, 应用十分广泛^[6-8]。与镍基合金相比, TC4 合金具有质轻、高强度、优异耐蚀性的优点, 是深井及超深井的理想选材^[1,5,9,10]。TC4 合金导热系数小、摩擦系数大, 粘着磨损和微动磨损敏感性高, 且表面承载能力低^[11], 直接将 TC4 合金作油管使用将严重影响结构的安全性和可靠性。采用适当的表面技术可显著改善 TC4 合金的耐磨性^[12,13]。钛与氧的化学亲和性较高, 热氧化工艺已被认为是一种提高钛及钛合金耐磨性的有效方法^[14,15]。本研究对 TC4 合金进行热氧化处理, 提高其表面性能, 对比研究 TC4 合金和热氧化 TC4 合金在 CO₂ 饱和模拟某油田采出液中的腐蚀磨损行为, 旨在为拓展 TC4 合金在石油管材方面的应用提供试验依据。

1 实验

材料取自退火态 TC4 合金棒材, 由电火花线切割

成尺寸为 $\Phi 12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的试样, 其成分(质量分数, %): 6.70 Al、4.21 V、0.10 Fe、0.14 O、0.07 Si、0.03 C、0.015 N、0.003 H, Ti 余量。试样经 SiC 砂纸逐级打磨至 800#, 丙酮中超声清洗, 蒸馏水洗, 冷风干燥后备用。利用电阻炉对 TC4 合金进行热氧化处理: 热氧化温度 700 °C, 保温时间 30 h。分别采用 Tescan VEGAII LMH 扫描电子显微镜及其配备的能谱仪, DX-2700 型 X 射线分析仪分析热氧化层的表面形貌、成分和相结构。使用 HVS-1000 型维氏显微硬度计测取各试样的表面硬度, 表面硬度测试参数: 载荷为 25 g, 加载时间为 10 s, 保载时间为 20 s, 腐蚀磨损测试采用 MFT-R4000 往复式摩擦磨损试验机, 实验参数: 往复距离 5 mm, 频率 4 Hz, 时间 30 min, 载荷 10 N, 摩擦副为 $\Phi 5 \text{ mm}$ 的 GCr15 和 $\Phi 4.75 \text{ mm}$ 的 Si₃N₄ 球, 室温。介质采用模拟某油田采出液, 用去离子水和分析纯化学试剂配制而成, 其组分(g/L)^[16]: NaCl 24.5、MgCl₂ 4.2、Na₂SO₄ 1.7、CaCl₂ 1.1、NaHCO₃ 0.8、Na₂CO₃ 0.2。测试前介质溶液通入 N₂ 除去 O₂, 再通入 CO₂ 至饱和。

根据式(1)定义的失重法和式(2)定义的比磨损率来评价试样的耐磨性^[13]:

$$\Delta W = W_1 - W_2 \quad (1)$$

式(1)中: ΔW 为磨损失质量(mg); W_1 和 W_2 分别为磨损前后试样的质量(mg)。每个试样在实验前后均经丙酮超声波清洗, 待干燥后使用 AUW220D 电子分析天平(精度 0.01 mg)称量其质量损失。

收稿日期: 2016-11-16

基金项目: 国家自然科学基金(51501125); 中国博士后科学基金(2012M520604); 山西省青年科技基金(2013021013-2); 陕西省科技新星基金(2013KJXX-08)

作者简介: 林乃明, 男, 1981 年生, 博士, 讲师, 太原理工大学表面工程研究所, 材料强度与结构冲击山西省重点实验室, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6010540, E-mail: lnmlz33@126.com

$$K = V_w / p s \quad (2)$$

式中, K 为比磨损率 ($\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$); V_w 为磨损体积; p 为载荷; s 为滑动距离。磨损体积 V_w 为^[13]:

$$V_w = t / 6b(3r^2 + 4b^2)2\pi r \quad (3)$$

式中, t 为磨痕深度 (mm); b 为磨痕宽度 (mm); r 为磨痕轨道半径。借助扫描电子显微镜观察磨痕形貌。采用 WIVS 白光干涉三维测量仪测量磨痕的立体形貌和轮廓。

2 结果与讨论

2.1 热氧化层的特征

图 1 给出了未处理 TC4 合金和热氧化层的表面形貌。由图 1a 和图 1b 可见, 未处理 TC4 合金表面分布有方向性明显的由于机械打磨而残留的划痕, TC4 合金表面硬度低, 难以抵抗磨粒的破坏, 故留下大量划痕。而热氧化层表面的划痕逐渐变得模糊, 表面变得粗糙, 并可以发现很多白色氧化物颗粒。

TC4 合金和热氧化层的表面 EDS 能谱成分分析如图 2 和表 1 所示。TC4 合金具有一定的钝化能力, 在空气中放置一定时间后表面会生成一层较薄的氧化膜, 因此在进行表面成分测试时, 可以发现表面除了 Ti、Al、V 3 种主要元素外, 还检测出少量的 O。由于 Ti 与 O 具有较高的化学亲和力, 热氧化处理后表面会生成一定厚度的氧化膜, 表面成分测试发现表面除了 Ti、Al、V 3 种主要元素外, O 含量显著提高。

图 3 为热氧化层及 TC4 合金的 XRD 图谱。由图

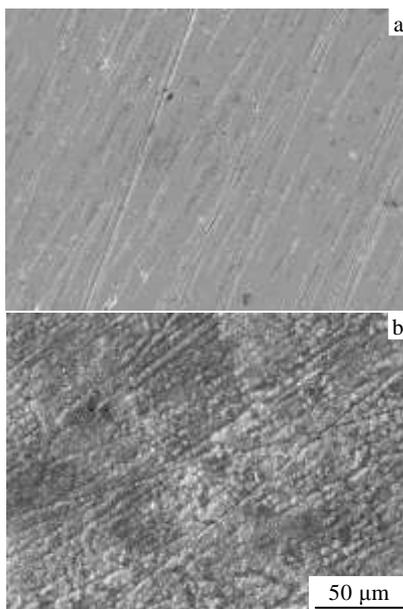


图 1 TC4 合金和热氧化层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of TC4 alloy (a) and thermal oxidation (TO) layer (b)

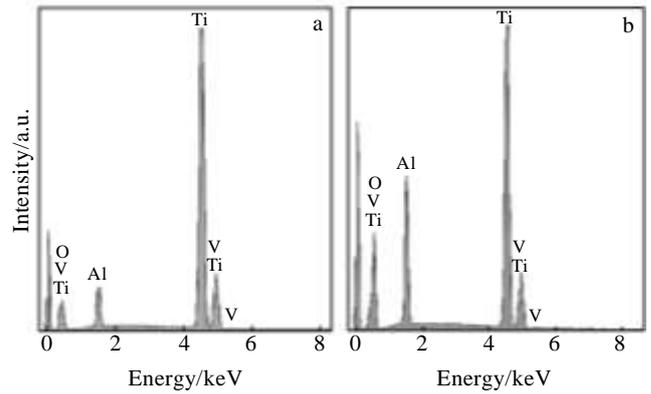


图 2 TC4 合金和热氧化层的 EDS 能谱

Fig.2 Surface EDS spectra of TC4 alloy (a) and thermal oxidation (TO) layer (b)

表 1 图 2 中 TC4 合金和热氧化层的表面 EDS 成分

Table 1 Surface EDS composition of TC4 alloy and thermal oxidation (TO) layer in Fig.2 ($\omega/\%$)

Element	TC4 alloy	TO layer
O	6.06	42.46
Al	5.67	9.74
Ti	84.90	45.28
V	3.37	2.52
Tol.	100.00	100.00

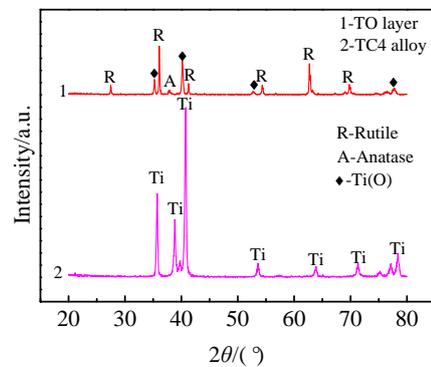


图 3 热氧化层和 TC4 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of thermal oxidation (TO) layer and TC4 alloy

3 可以发现金红石相的衍射特征峰最为显著, Ti(O)和锐钛矿相的峰值强度较弱, 说明热氧化层主要由金红石相组成。Kumar 和 Güleriyiz 等进行 TC4 合金热氧化研究时也得到类似的结果: 高的氧化温度更利于氧化层中金红石相的生成, 而金红石相最有利于改善 TC4 合金的表面性能^[17,18]。

图 4 为热氧化层和 TC4 合金的表面硬度。可见, 热氧化处理显著提高了 TC4 合金的表面硬度。已有研究表明, 氧化层内的金红石相随之增加, 进而提高氧化层的

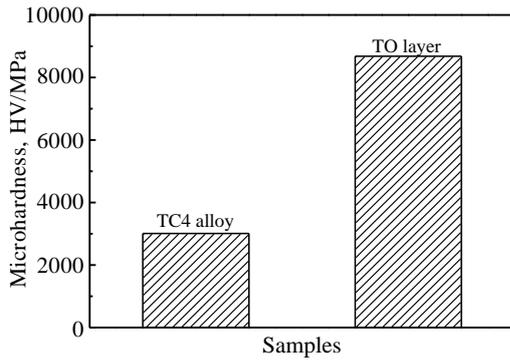


图 4 热氧化层和 TC4 合金的表面硬度

Fig.4 Surface hardness values of thermal oxidation (TO) layer and TC4 alloy

表面硬度，提高了 TC4 合金抵抗外界破坏的能力^[17,18]。

2.2 腐蚀磨损行为

图 5 为 TC4 合金和热氧化层与 GCr15 和 Si₃N₄ 配副的摩擦系数-滑动时间曲线。由图 5a 可见，在 0~15 min 时间段内，TC4 合金的摩擦系数在 0.30 附近波动；之后逐渐增大并稳定在 0.35 左右。热氧化层在 0~5 min 时间段内经历了跑合过程，之后摩擦系数在 0.40 附近小幅波动。相同测试条件下，热氧化层的摩擦系数始终高于 TC4 合金。TC4 合金表面有一层较薄的自生型氧化膜，且腐蚀溶液在摩擦过程中可以起到一定的润

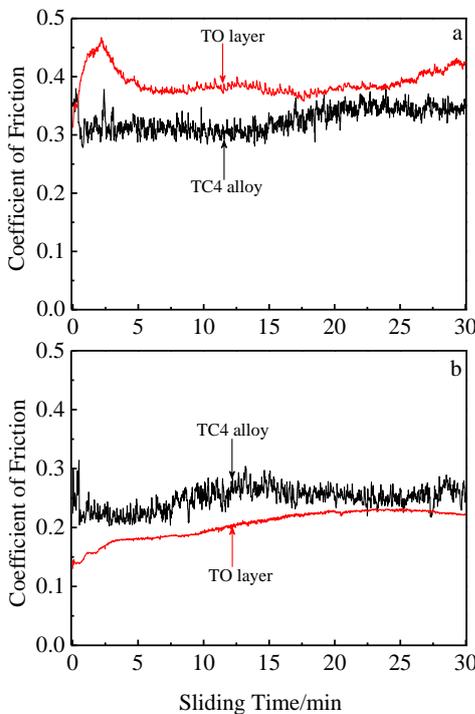


图 5 TC4 和热氧化层的摩擦系数-时间曲线

Fig.5 Friction coefficients-time curves of TC4 alloy and thermal oxidation layer against GCr15 (a) and Si₃N₄ (b)

滑作用，故在测试初期 TC4 合金的摩擦系数较低。TC4 合金的硬度低于 GCr15 钢球，随着测试的进行，GCr15 钢球表面的微凸体会破坏 TC4 合金表面的氧化膜，TC4 合金与 GCr15 钢球的摩擦界面为金属-金属接触，引起粘着磨损，故摩擦系数增大^[9,10]。

测试初期热氧化层和 GCr15 钢球表面的微凸体承受了全部的载荷，接触应力很大，故摩擦系数开始增大，随着测试的继续，表面微凸体被逐渐磨平，接触应力减小，摩擦系数开始走低，完成跑合之后，进入稳定摩擦阶段。摩擦初期，热氧化层和 GCr15 钢球摩擦界面为陶瓷-金属接触，而由于热氧化层的表面硬度高于 GCr15 钢球，且陶瓷-金属接触的摩擦界面降低了粘着磨损的发生；而随着摩擦的进行，低硬度的 GCr15 钢球逐渐向热氧化层表面粘附转移，转移物逐渐增多，使得局部摩擦界面转变为金属-金属接触，引起了粘着磨损^[9,10]。此时的摩擦界面为同种金属接触，粘着倾向更大，故热氧化层的摩擦系数高于 TC4 合金的摩擦系数。

从图 5b 可见，TC4 合金和热氧化层与 Si₃N₄ 球配副摩擦的摩擦系数均低于它们与 GCr15 钢球配副时的摩擦系数。TC4 合金的摩擦系数在 0.25 左右，热氧化层的摩擦系数在 0.20 左右。GCr15 钢球相对于 Si₃N₄ 要软得多，在摩擦过程中，Si₃N₄ 球在 TC4 合金表面的压入量更大，微凸体的犁削作用对 TC4 合金损伤严重，而 TC4 合金与 Si₃N₄ 球的摩擦界面始终为金属-陶瓷接触，消除了粘着磨损，故摩擦系数略低。对于热氧化层，它与 Si₃N₄ 球的摩擦界面为陶瓷-陶瓷接触，在腐蚀介质的润滑作用下，热氧化层与 Si₃N₄ 球间磨损轻微，摩擦系数更低^[11,13]。

图 6 给出了 TC4 合金和热氧化层与 GCr15 钢球和 Si₃N₄ 球摩擦后的磨损失重。可见，不同的磨损机制使得 TC4 合金和热氧化层的磨损失重存在较大差异，但可以发现热氧化层较 TC4 合金均表现出更低的磨损失重，即具有更好的抗腐蚀磨损性能。在腐蚀磨损工况

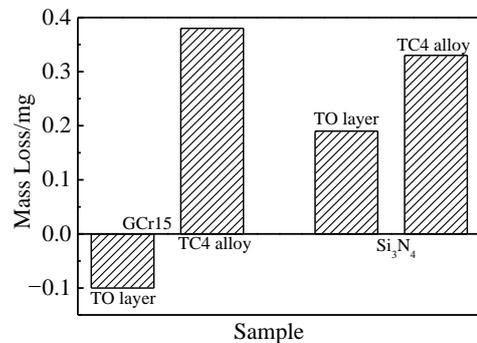


图 6 热氧化层和 TC4 合金的磨损失重

Fig.6 Mass loss values of thermal oxidation (TO) layer and TC4 alloy

下，热氧化层对 TC4 合金具有良好的保护作用。

图 7 给出了 TC4 合金和热氧化层与 GCr15 钢球配副后的磨痕形貌。由图 7a 和图 7b 可见，TC4 合金的磨痕明显宽于热氧化层的磨痕。由图 7c 和图 7d 可以发现，TC4 合金磨损较为严重，磨痕内部表现出明显的粘着磨损和磨粒磨损特征。热氧化层的磨痕内有大量深色斑块，未见明显的犁沟，结合磨损失重结果，可以判断 GCr15 钢球向热氧化层表面单向粘附转移^[9,10]。

图 8 给出了 TC4 合金和热氧化层与 GCr15 钢球配副后的磨痕立体形貌和轮廓。由图 8 可以直观地看出 TC4 合金的磨损程度比热氧化层严重，TC4 合金的磨痕更宽、更深，磨损体积远大于热氧化层的磨损体积。

图 9 给出了 TC4 和热氧化层与 Si₃N₄ 配副的磨损形貌。由图 9a 和 9b 可见，TC4 合金的磨痕远宽于热氧化层的磨痕。由 9c 和图 9d 可以发现 TC4 合金和热氧化层所受的破坏程度不同。在法向载荷的作用下，

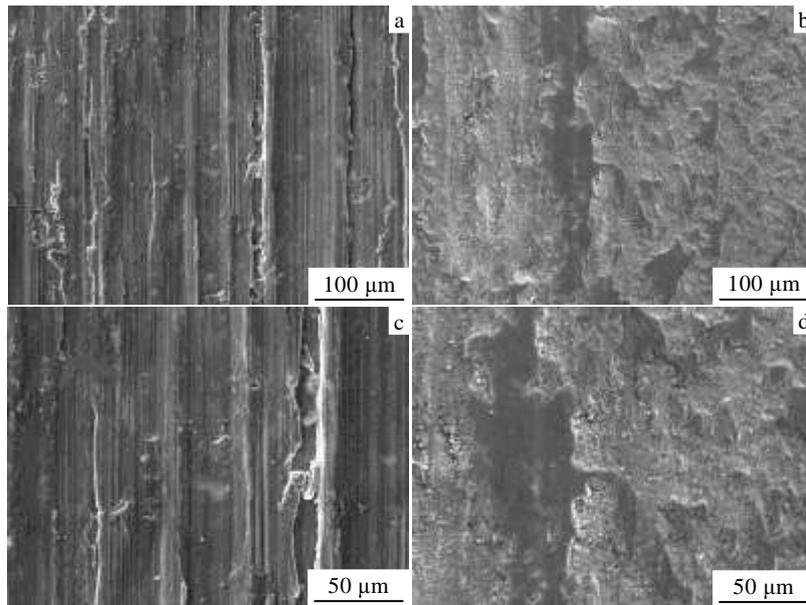


图 7 TC4 合金和热氧化层的磨痕形貌-GCr15

Fig.7 Wear scars of TC4 alloy (a, c) and thermal oxidation (TO) layer (b, d) after sliding against GCr15

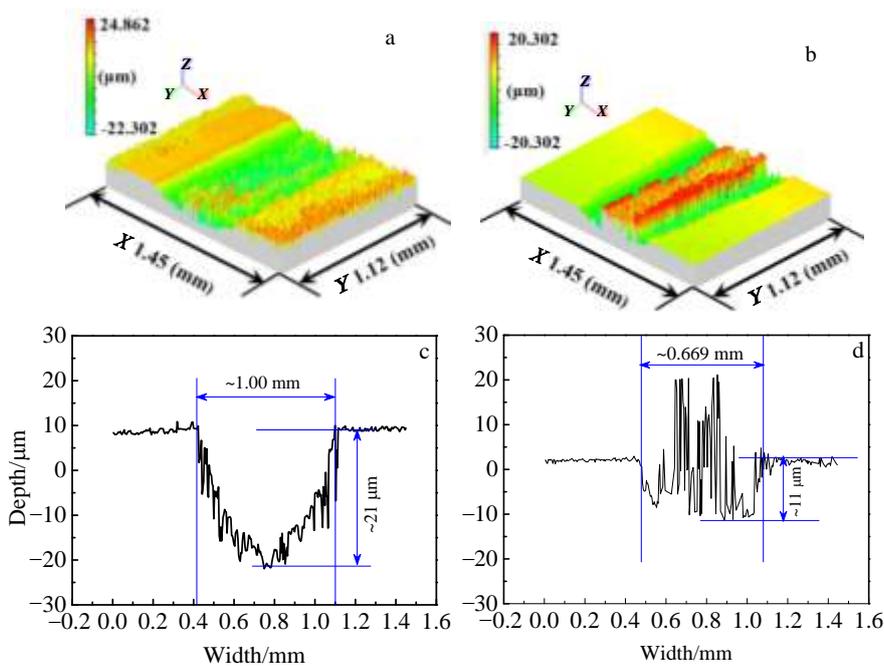


图 8 TC4 合金和热氧化层的磨痕三维形貌及其轮廓-GCr15

Fig.8 White-light interferometer wear scars and wear scar profiles of TC4 alloy (a, c) and thermal oxidation (TO) layer (b, d) against GCr15

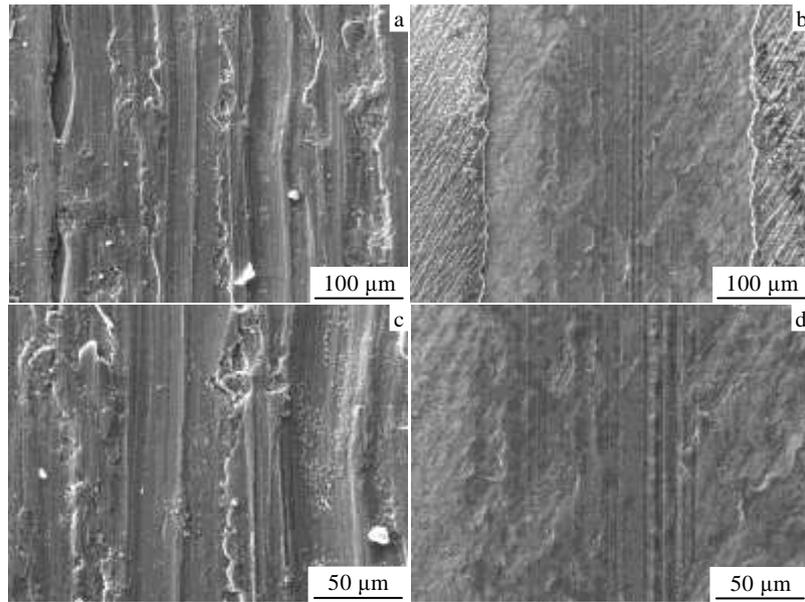


图 9 TC4 合金和热氧化层的磨痕形貌-Si₃N₄

Fig.9 Wear scars of TC4 alloy (a, c) and thermal oxidation (TO) layer (b, d) after sliding against Si₃N₄

Si₃N₄ 球表面的微凸体压入相对较软的 TC4 表面，测试开始后，切向力使得微凸体对 TC4 表面产生犁削，使得其表面的材料不断损失并留下犁沟；随着测试的进行，微凸体和不断产生的磨屑对 TC4 表面产生持续的破坏。TC4 的腐蚀磨损机制为由微凸体和磨屑共同作用的微切削和磨粒磨损。热氧化层磨痕内部较为平

整，可看到少量细而浅的磨痕，局部有浅凹坑，坑内无磨痕，呈脆性脱落特征，磨损机制为表面微擦伤和磨粒磨损，并伴有疲劳脱落^[11,13]。

图 10 给出了 TC4 合金和热氧化层与 Si₃N₄ 球配副后的磨痕立体形貌和轮廓。由图 10 可见，TC4 合金的磨损程度和磨损体积均高于热氧化层。根据式(2)和式

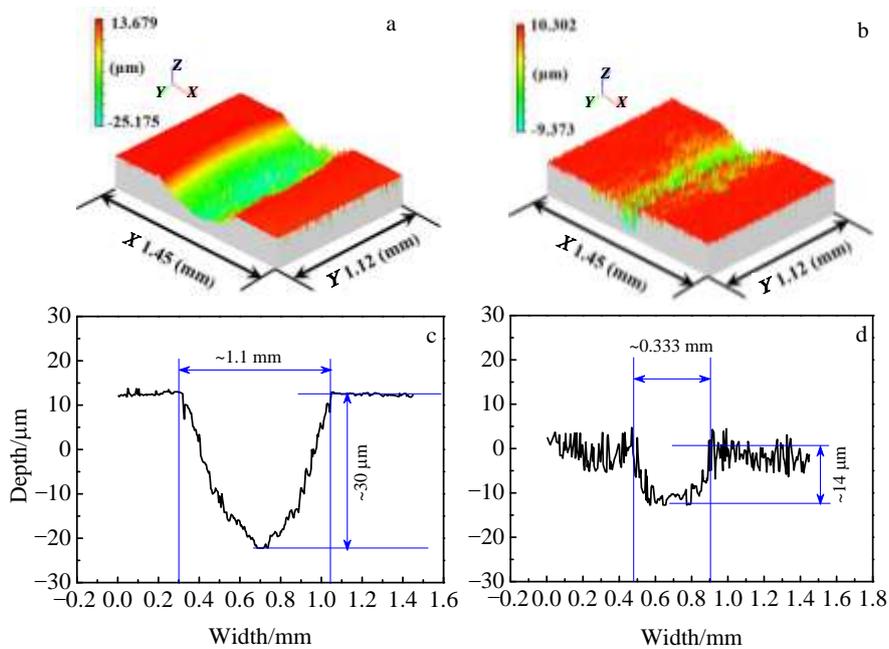


图 10 TC4 合金和热氧化层的磨痕三维形貌及其轮廓-Si₃N₄

Fig.10 White-light interferometer wear scars and wear scar profiles of TC4 alloy (a, c) and thermal oxidation (TO) layer (b, d) against Si₃N₄

表 2 摩擦磨损测试结果
Table 2 Results of friction and wear tests

Results of friction	GCr15 ball		Si ₃ N ₄ ball	
	TC4 alloy	Thermal oxidation layer	TC4 alloy	Thermal oxidation layer
Friction coefficient	0.35	0.40	0.25	0.20
Mass loss/mg	0.38	-0.10	0.33	0.19
Width of wear scar/mm	~1.00	~0.669	~1.1	~0.333
Depth of wear scar/ μm	~21	~11	~30	~14
$K/\times 10^{-5}\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$	19.43	6.83	31.62	4.28
Wear mechanism	Adhesive wear and abrasive wear	Adhesive transfer of GCr15 ball	Micro cutting and abrasive wear	Slight abrasive wear (scratching) and fatigue wear

(3)计算得出 TC4 合金和热氧化层与 GCr15 和 Si₃N₄ 的比磨损率见表 2。

2.3 讨论

研究表明, 腐蚀磨损的破坏作用由磨损加速腐蚀与腐蚀加速磨损 2 种作用构成^[19, 20]: 摩擦磨损会破坏材料表面的钝化膜, 致使腐蚀电位负移, 腐蚀倾向加大; 若腐蚀介质的再钝化能力来不及修复破损的钝化膜, 则露出新鲜的活性金属表面, 从而与未磨损的钝化膜形成腐蚀原电池, 加速材料的腐蚀。由于金属表面在组织结构和成分上存在不均匀性, 腐蚀介质会破坏材料的晶界或其它组织的完整性, 降低了材料的结合强度, 在形成钝化膜的体系中, 表面剪切力使钝化膜开裂、撕裂, 从而产生脆性剥落, 加速材料的损耗。

已有研究发现, 腐蚀性溶液还会使 TC4 表面产生氢脆, 加剧其磨损。另外, 水基腐蚀介质进入裂纹后, 不仅不利于微裂纹的愈合, 而且还会促使裂纹扩张而促进磨屑产生。在 CO₂ 饱和模拟油田采出液中, Cl⁻ 能优先吸附在 TC4 的钝化膜上, 将氧原子取代, 并与阳离子结合成可溶性氯化物, 加速 TC4 合金的腐蚀磨损^[21]。热氧化层具有一定的物理阻挡作用, 可使腐蚀介质与 TC4 基体相隔离; 氧化层中的金红石型 TiO₂ 具有良好的化学稳定性, 能够抵御腐蚀介质的破坏^[14-18]。热氧化层亦显著提高了 TC4 合金的表面硬度和抗粘着能力, 从而改善了 TC4 合金的抗腐蚀磨损性能。

3 结 论

1) 借助热氧化工艺在 TC4 合金表面制备了致密的氧化层, 热氧化层主要由金红石相 TiO₂ 组成, 并提高了 TC4 合金的表面硬度。

2) 与 2 种配副的腐蚀磨损条件下, TC4 合金和热氧化层的磨损机制相异, TC4 合金的磨损程度均比热氧化层严重。热氧化处理显著提高了 TC4 合金的抗腐蚀磨损性能, 有望满足 TC4 合金用于石油管材服役的需要。

参考文献 References

[1] Li Helin(李鹤林), Zhang Yaping(张亚平), Han Lihong(韩礼红). *Steel Pipe(钢管)*[J], 2007, 36(6): 1

[2] Li Helin(李鹤林), Zhang Yaping(张亚平), Han Lihong(韩礼红). *Steel Pipe(钢管)*[J], 2008, 37(1): 1

[3] Huang Bensheng(黄本生), Liu Ge(刘 阁), Jiang Zhongying(江仲英) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(6): 1357

[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] Lv Xianghong(吕祥鸿), Shu Ying(舒 滢), Zhao Guoxian(赵国仙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(6): 1518

[6] Chen Minkang(陈康敏), Zhang Qiuyang(张秋阳), Li Xinxing(李新星) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(6): 1531

[7] Yuan Baoguo(袁宝国), Wang Chengguo(王成国), Wei Shengquan(魏圣泉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(2): 399

[8] Deng Kai(邓 凯), Yu Min(于 敏), Dai Zhendong(戴振东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2014, 43(5): 1099

[9] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Han Yong(韩 勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(8): 1463

[10] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Han Yong(韩 勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(9): 1539

[11] Qin Lin(秦 林), Li Zhe(李 哲), Ma Lianjun(马连军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(12): 2226

[12] Zhang Jianbin(张建斌), Yu Dongmei(余冬梅). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(1): 247

- [13] Wang Zhenxia(王振霞), He Zhiyong(贺志勇), Wang Yingqin(王英芹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1186
- [14] Wang Yan(王燕), Ni Jing(倪静), Liu Cheng(刘澄) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 434
- [15] Yan Wei(严伟), Wang Xiaoxiang(王小祥). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(3): 471
- [16] Lin N M, Zhou P, Wang Y T *et al. Surface Review and Letters* [J], 2015, 22(3): 1 550 033
- [17] Kumar S, Narayanan T S N S, Raman S G S *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2010, 119(1-2): 337
- [18] Güleriyüz H, Çimenoglu H. *Surface and Coatings Technology* [J], 2005, 192: 164
- [19] Chen Jun(陈君), Yan Fengyuan(阎逢元), Wang Jianzhang(王建章). *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2012, 32(1): 1
- [20] Wang Jihui(王吉会), Jiang Xiaoxia(姜晓霞), Li Shu(李曙) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2003, 17(5): 449
- [21] Zhang Yunlu(张云露), Luo Xinyi(骆心怡), He Fei(何斐). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 204
- [17] Kumar S, Narayanan T S N S, Raman S G S *et al. Materials*

Corrosive Wear Behavior of Thermal Oxidized TC4 Alloy in Simulated Oilfield Medium

Lin Naiming¹, Zou Jiaojuan¹, Tian Wei^{1,2}, Ma Yong¹, Wang Zhenxia¹, Qin Lin¹, Wang Zhihua¹, Tang Bin¹

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. China United Northwest Institute for Engineering & Research, Xi'an 710082, China)

Abstract: Surface treatment of TC4 alloy was carried out by Thermal oxidation (TO) process. Corrosive wear behavior of the TO treated TC4 alloy in simulated oilfield medium was investigated. The results show that the obtained TO layer is mainly composed of rutile TiO₂ phase. The TO layer has higher surface hardness and lower mass loss and specific wear rate. TO treatment significantly improves the corrosive wear resistance of TC4 alloy.

Key words: corrosive wear; thermal oxidation; TC4 alloy; oilfield medium; oil tube

Corresponding author: Lin Naiming, Ph. D., Lecturer, Research Institute of Surface Engineering and Shanxi Key Laboratory of Material Strength & Structure Impact, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6010540, E-mail: lnmlz33@126.com