

热氧化 TC4 合金在 CO₂ 饱和模拟油田采出液中的电化学腐蚀行为

林乃明¹, 邹娇娟¹, 王振霞¹, 马永¹, 田伟^{1,2}, 姚小飞³, 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)

(3. 西安工业大学, 陕西 西安 710032)

摘要: 借助热氧化技术对 TC4 合金进行表面处理, 以提高其表面性能。借助扫描电镜, 辉光放电光谱分析仪, X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱分析热氧化 TC4 合金的特征, 采用电化学测试技术研究了热氧层和 TC4 合金基体在 CO₂ 饱和模拟油田采出液中的电化学腐蚀行为。结果表明: 热氧化处理后, TC4 合金表面生成连续、均匀的热氧化层, 主要由金红石相组成。热氧化处理显著提高了 TC4 合金在模拟油田采出液中的耐腐蚀性能。

关键词: 电化学腐蚀; 热氧化; TC4 合金; 油田采出液; 油管

中图分类号: TG146.2⁺3; TG174.3⁺6; TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0274-05

为保障国家能源安全, 一些高压高温、超高压高温井不断涌现, 勘探开发难度逐渐增大, 钻井、完井问题明显增多, 而完井管柱的材质选择是核心问题^[1]。高压高温、超高压高温井均含大量的 CO₂、H₂S 和 Cl⁻, 在苛刻、严酷的服役条件下, 迫切需要高性能的石油管材保证油气田安全、高效地开发和生产^[2]。根据井下温度、压力、流速和气流中腐蚀性气体组分(H₂S 和 CO₂), 材料选择范围包括碳钢、低合金钢、不锈钢、镍基合金和钛合金^[3,4]。

TC4合金具有比强度高、热稳定性好、耐蚀性优异、生物相容性好等优点, 被誉为王牌钛合金, 在诸多领域得到了应用^[5-8]。TC4合金用于油管具有以下优势^[1-4]:

(1) 耐蚀性能与镍基合金相当, 但成本大大降低; (2) 密度低, 管材自重小, 仅为镍基合金的一半, 降低了井口悬挂器的拉伸载荷; (3) 加工性能好, 克服了耐蚀合金不能制造大直径管材的问题。可见TC4合金材质的油管服役于深井及超深井具有较大潜力。然而, TC4合金亦有以下不足: 导热系数小、摩擦系数大, 表面硬度低, 耐磨性差^[9], 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。研究显示, 采用适当的表面技术可显著改善TC4合金的耐磨性^[10, 11]。钛与氧的化学亲和性较高, 氧固溶于钛晶格中可以起到显著的

固溶强化作用; 形成的氧化物具有硬度高、粘着性低、化学性质稳定等特点。热氧化(thermal oxidation, TO)已被认为是能够同时提高钛及钛合金表面耐蚀性和耐磨性的有效方法, 并在钛及钛合金较为常用的航空航天和生物医用材料获得了广泛应用^[12-18]。

本实验采用热氧化技术对TC4合金进行表面处理, 研究热氧化TC4合金在CO₂饱和模拟某油田采出液中的电化学腐蚀行为, 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, 加工成尺寸为 ϕ 12 mm × 4 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, 蒸馏水冲洗, 冷风干燥后备用。在箱式电阻炉中对 TC4 合金进行热氧化处理: 热氧化温度 700 °C, 保温时间 30 h。分别采用扫描电镜及能谱仪、辉光光谱分析仪、X 射线衍射仪和 X 射线光电子能谱仪分析热氧化 TC4 合金的表面形貌/成分、截面形貌/成分、相结构和表面化学价态。利用电化学工作站测定各试样的开路电位(时间 3600 s)和极化曲线(参

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51501125); 中国博士后科学基金 (2012M520604); 山西省自然科学基金 (2013021013-2, 2014011015-7); 陕西省科技新星基金 (2013KJXX-08)

作者简介: 林乃明, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 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

数: $-0.5\sim 3$ V vs. 开路电位, 扫描速率 0.5 mV/s)。采用三电极体系, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 测试试样为研究电极。腐蚀介质采用模拟某油田采出液, 由离子水和化学分析纯配制, 其组分(g/L)^[19]: NaCl 24.5、MgCl₂ 4.2、Na₂SO₄ 1.7、CaCl₂ 1.1、NaHCO₃ 0.8、Na₂CO₃ 0.2。测试前向溶液通入 N₂ 以除去 O₂, 再通入 CO₂ 至饱和。

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 合金表面分布有大量由于机械打磨而残留下的划痕。TC4 合金表面硬度低, 难以抵抗磨损的破坏, 故留下大量深度不一、方向性明

显的划痕。图 1c 和图 1d 为热氧化层的表面形貌。由图 1c 可见, 热氧化处理后, TC4 合金表面的划痕变得模糊, 有些划痕甚至被填平。观察图 1d 可以发现热氧化 TC4 合金表面分布有大量细小的白色颗粒, 根据图中标尺可知, 大部分氧化物颗粒的尺寸在纳米级, 少量氧化物颗粒达到微米级, 局部表面还可观察到氧化物小岛。

TC4 合金和热氧化层的表面成分如图 2 和表 1 所示。TC4 合金自身具有较强的钝化能力, 在空气中放置表面即可生成一层几个纳米厚的氧化膜^[17], 因此在进行表面成分测试时, 可以发现 TC4 合金表面除了 Ti、Al、V 3 种主要元素外, 还检测出少量的 O。热氧化处理后, TC4 合金表面会生成一定厚度的氧化膜, 表面成分检测发现, 表面除了 TC4 合金自身的 Ti、Al、V 3 种主要元素外, 表面的 O 含量显著提高^[13, 14]。

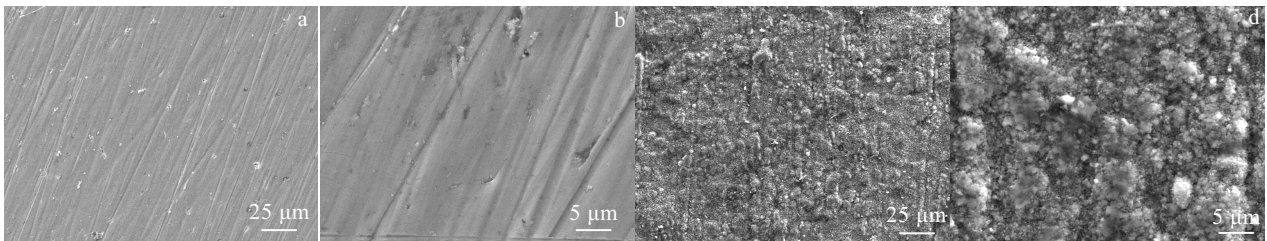


图1 TC4 合金和热氧化层的表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of TC4 alloy (a, b) and TO layer (c, d)

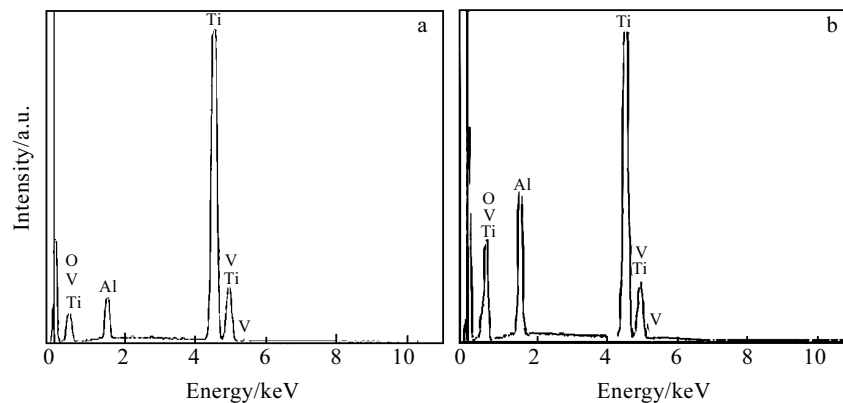


图2 TC4 合金和热氧化层的表面成分

Fig.2 Surface composition of TC4 alloy (a) and TO layer (b)

表1 TC4 合金和热氧化层的表面成分

Table 1 Surface composition of TC4 alloy and TO layer (ω/%)

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
Total	100.00	100.00

图 3 为热氧化层的 XRD 图谱。由图 3 可见, 热氧化层内含有金红石相、锐钛矿相和 Ti(O)相, 其中金红石相的衍射特征峰最为显著, 而 Ti(O)相和锐钛矿相的峰值强度较弱; 说明热氧化层内金红石相含量最多。Güteryüz, Wang 和 Kumar 和等在进行 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^[12, 15-17]。

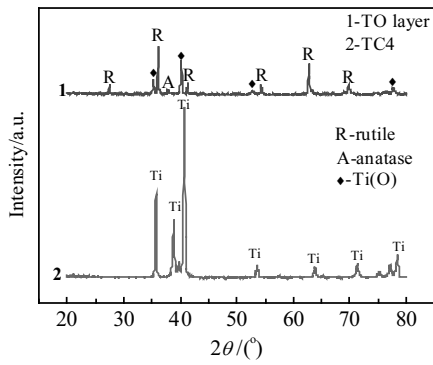


图 3 热氧化层和 TC4 合金的 XRD 图谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of TO layer and TC4 alloy

图 4 为 TC4 合金和热氧化层外表面的 XPS 全谱图。由图 4 可见，热氧化层的 XPS 图谱中除了 Ti、Al、V 等 TC4 合金的主要元素外还检测到 O 元素和 C 元素。Ti 与 O 的化学亲和力较高，TC4 合金在空气中放置一定时间后表面便可生成较薄的一层氧化膜。对 TC4 合金在一定温度下加热并保温一定时间，则 O 元素会向 TC4 合金内部扩散先形成扩散层，之后在表层形成化合物层，因此，TC4 合金和热氧化层表面均检测到氧元素。图谱中所检测到的 C 元素则应为仪器内润滑油脂产生的污染碳^[18]。

图 4 显示热氧化层表层还检测到 Al 和 V 的特征峰，说明在热氧化过程中 Al 和 V 均发生不同程度的氧化，但生成的氧化物含量较低，在 XRD 分析时未检测到它们的氧化物特征峰；而 TC4 合金表层的 Al 元素和 V 元素的特征峰非常弱，说明在热氧化处理前，Al 元素和 V 元素在 TC4 合金表层的含量很低^[18]。

图 5 为热氧化层截面形貌的 SEM 照片。由图 5 可见，热氧化层连续、完整，根据标尺计算出其厚度约为 12 μm。

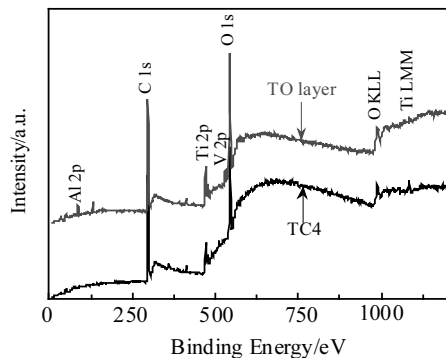


图 4 热氧化层和 TC4 合金的 XPS 全图谱

Fig.4 XPS survey spectra of TO layer and TC4 alloy

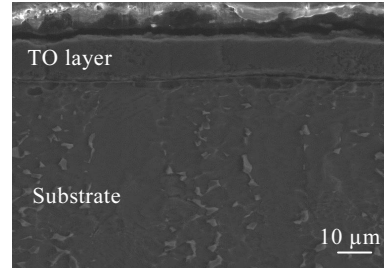
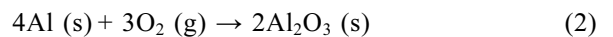
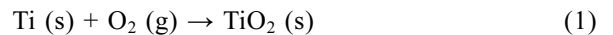


图 5 热氧化层的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphology of TO layer

图 6 给出了热氧化 TC4 合金的成分分布曲线，由图 6 可以发现热氧化层的氧元素呈梯度分布，其含量随着距表面距离的增大而降低。研究表明^[12, 20]，TC4 合金经热氧化处理后，其表面获得的氧化层由表层的氧化物层和次表层的氧扩散层组成，氧化物层中氧元素含量较高，主要为 TiO₂ 相，而氧扩散层则是氧在 α-Ti 中的固溶体，故氧含量较低。图 6 中所示的氧化层成分曲线则明显地表现出氧化层由氧化物层和氧扩散层组成，而氧化物层+氧扩散层的分布特征可保证热氧化层与 TC4 基体之间的牢固结合^[8, 10]。

此外，由图 6 还可发现热氧化层内有一段富铝区和一段贫铝区，说明在热氧化过程中铝元素向外迁移，与氧结合形成铝的氧化物，并阻碍氧元素的扩散，但生成的氧化铝层较薄，未能由 XRD 检测出来。在氧化过程中，TC4 合金表层主要发生以下 2 个反应^[17, 19]：



在氧化初期，TC4 合金表面会生成 TiO₂ 薄膜，TC4 合金表面形成 TiO₂ 后，必然造成氧化物与基体的界面处贫钛，并使得该处的铝浓度相对提高，从而促进内层铝的向外扩散，形成了较薄一层的 Al₂O₃，因此在成分曲线中分别出现了富铝区和贫铝区。

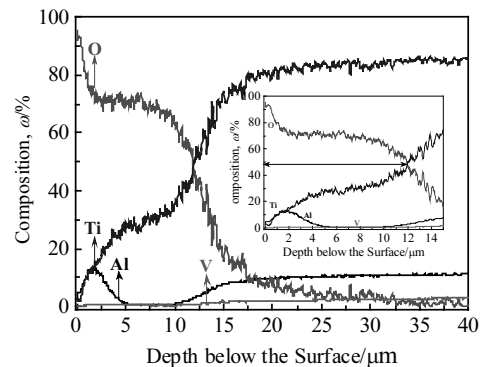


图 6 热氧化层的成分分布

Fig.6 Elemental distribution profile of TO layer

2.2 电化学腐蚀行为

热氧化层和 TC4 合金的开路电位-时间曲线如图 7 所示。它们的开路电位从测试初始阶段便开始正移,且数值均随着时间的延长而增加,波动幅度较小并逐渐趋于稳定。通过测取材料在腐蚀介质中的开路电位可判断材料在该介质中发生电化学腐蚀反应的倾向;从热力学角度分析,开路电位越正,表明发生电化学腐蚀反应的驱动力越小,材料在该腐蚀介质中越稳定^[21]。热氧化层和 TC4 合金在腐蚀介质中都表现出良好的化学稳定性和钝化能力,整个测试时间内,热氧化层的开路电位始终高于 TC4 合金,说明热氧化层具有更低的腐蚀倾向。

热氧化层和 TC4 合金的极化曲线如图 8 所示。由图 8 可见,热氧化层和 TC4 合金的阴极过程相似,且在阳极支都表现出钝化特征,说明它们都具有较好的抗点蚀能力^[22]。利用 Tafel 外推法计算出热氧化层和 TC4 合金的腐蚀电流,同时从极化曲线的钝化区得出相应试样的维钝电流^[23]。

表 2 给出了开路电位和极化曲线的测试结果,可

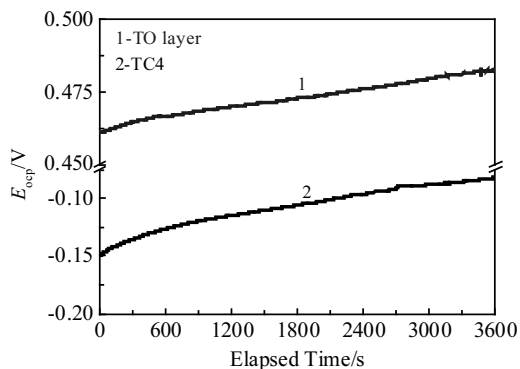


图 7 热氧化层和 TC4 合金的开路电位-时间曲线

Fig.7 Open circuit potential-time curves of TO layer and TC4 alloy

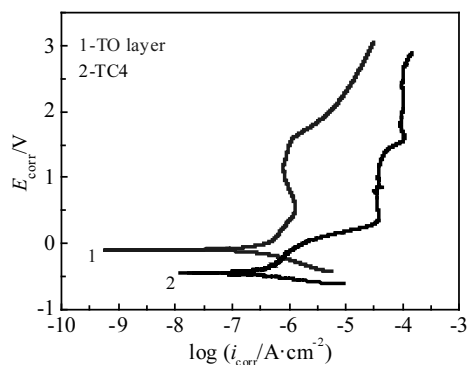


图 8 热氧化层和 TC4 合金的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of TO layer and TC4 alloy

表 2 开路电位和极化曲线测试结果

Table 2 Results of open circuit potential and polarization tests

Sample	TC4 alloy	TO layer
E_{ocp}/V	-0.0824	0.483
E_{corr}/V	-0.450	-0.0987
$i_{corr}/A \cdot cm^{-2}$	2.361×10^{-7}	2.595×10^{-7}
$I_{pass}/A \cdot cm^{-2}$	6.018×10^{-5}	8.980×10^{-7}

见热氧化层表现出更高的开路电位和腐蚀电位,其腐蚀电流略高于 TC4 合金,但二者在同一数量级。图 1 所示表面形貌表明热氧化层表面比打磨 Ti6Al4V 表面粗糙,即比表面积大,尽管二者的宏观表面积相同,但是微观表面积相差很大,进行电化学测试时,热氧化层与腐蚀介质接触的面积更多,因此表现出略高于 Ti6Al4V 的腐蚀电流。热氧化层的维钝电流比 TC4 合金的维钝电流低了 2 个数量级。综合分析测试结果,热氧化层在 CO₂ 饱和模拟油田采出液中具有更好的耐腐蚀性。

3 结 论

1) 对 TC4 合金进行热氧化处理,获得了均匀、连续的氧化层,热氧化层内氧元素由表及里呈梯度分布,热氧化层主要由金红石相 TiO₂ 组成。

2) 在 CO₂ 饱和模拟油田采出液中,热氧化层表现出更高的开路电位和腐蚀电位,其腐蚀电流略高于 TC4 合金,但二者在同一数量级,热氧化层的维钝电流比 TC4 合金的维钝电流低了两个数量级。

3) 一定厚度的热氧化层具有一定的物理阻挡作用,可使腐蚀介质与 TC4 合金基体相隔离;氧化层具有良好的化学稳定性能够抵御腐蚀介质的破坏。

4) 热氧化处理显著提高了 TC4 合金的耐蚀性,有望满足 TC4 合金应用于石油管材服役时兼具良好耐蚀、抗磨性能的需要。

参考文献 References

- [1] 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
- [2] 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
- [3] 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
- [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] 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
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] 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
- [11] Che Zhigang(车志刚), Yang Jie(杨杰), Gong Shuili(巩水利) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1056
- [12] Güleriyüz H, Çimenoğlu H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 192: 164
- [13] 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
- [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] Kumar S, Sankara-Narayanan T S N, Ganesh-Sundara-Raman S *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2010, 119: 337
- [16] Jamesh M, Kumar S, Sankara-Narayanan T S N *et al. Materials and Corrosion*[J], 2013, 64(10): 902
- [17] Wang Song, Liao Zhenhua, Liu Yuhong *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 252: 64
- [18] Luo Yong, Chen Wenwen, Tian Maocai *et al. Tribology International*[J], 2015, 89: 67
- [19] Lin N M, Zhou P, Wang Y T *et al. Surface Review and Letters*[J], 2015, 22(3): 1 550 033
- [20] Biswas A, Dutta-Majumdar J. *Materials Characterization*[J], 2009, 60: 513
- [21] Liang J, Bala S P, Blawert C *et al. Electrochim Acta*[J], 2009, 54: 3842
- [22] Song Yanling(宋艳玲), Suo Zhongyuan(索忠源), Ma Changjie(马长捷) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2127
- [23] Gu Yanhong(顾艳红), Ning Chengyun(宁成云), Yu Zunxiong(余遵雄) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(10): 2463

Electrochemical Corrosion Behavior of Thermally Oxidized TC4 Alloy in CO₂-saturated Simulated Oilfield Brine

Lin Naiming¹, Zou Jiaojuan¹, Wang Zhenxia¹, Ma Yong¹, Tian Wei^{1, 2}, Yao Xiaofei³, 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)

(3. Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

Abstract: Thermal oxidation (TO) process was conducted to realize surface treatment of TC4 alloy. Scanning electron microscope (SEM), glow discharge optical emission spectrometer (GDOES), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were employed to analyze the characterizations of the obtained TO layer. Electrochemical corrosion behavior of the TO layer and TC4 alloy substrate in CO₂-saturated simulated oilfield medium was investigated. The results show that the continuous and uniform TO layer is mainly composed of rutile TiO₂ phase. TO treatment has significantly improved the anticorrosion property of TC4 alloy.

Key words: electrochemical corrosion; thermal oxidation; TC4 alloy; oilfield brine; oil tube

Corresponding author: Lin Naiming, Ph. D., Associate Professor, 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