

高温高压H₂S/CO₂ G3 镍基合金表面的XPS分析

陈长风¹, 范成武², 郑树启¹, 张国安¹, 戈 磊¹, 陈立强¹

(1. 中国石油大学 材料科学与工程系, 北京 102249;

2. 中石化集团公司工程部, 北京 100029)

摘 要: 采用XPS研究镍基合金UNS N06985(即G3)在高压H₂S/CO₂环境腐蚀前后钝化膜的结构与组成。研究两种环境条件对G3 钝化膜的影响, 第一种环境为H₂S分压 3 MPa、CO₂分压 2 MPa、实验温度为 130 ℃; 第二种环境为H₂S分压 3.5 MPa、CO₂分压 3.5 MPa、实验温度为 205 ℃。测试结果表明: 腐蚀前和第一种环境条件下获得的钝化膜具有双层结构, 钝化膜表层主要为氢氧化物, 内层主要是Cr₂O₃和组成合金的各种金属组成; 在第二种环境条件下获得的钝化膜可分为 3 层, 外层主要是硫化物, 过渡层含有较多的氢氧化物和金属硫化物, 内层主要是氧化物和金属单质。随着环境条件的苛刻, 镍基合金钝化膜的保护作用降低, 腐蚀破坏程度加重。

关键词: 镍基合金; 高H₂S分压; 钝化膜; XPS分析

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

XPS analysis of surface of G3 nickel base alloy under high H₂S and CO₂ partial pressure

CHEN Chang-feng¹, FAN Cheng-wu², ZHENG Shu-qi¹, ZHANG Guo-an¹, GE Lei¹, CHEN Li-qiang¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Department of Engineering, SINOPEC, Beijing 100029, China)

Abstract: The compositions and structures of the passive films formed on G3 nickel base alloy under high H₂S and CO₂ partial pressure were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) as a function of depth. The effects of two type of corrosion environments on the passive films of G3 nickel based alloy were studied. One is the environment with the H₂S partial pressure of 3 MPa, CO₂ partial pressure of 2 MPa and the exposure temperature of 130 ℃. The other is the environment with the H₂S partial pressure of 3.5 MPa, CO₂ partial pressure of 3.5 MPa and the exposure temperature of 205 ℃. The results show that the passive films formed on G3 nickel base alloy in environment 1 possess two layer structure similar with the alloy before exposure. The outer layer is hydroxide, the inner layer is Cr₂O₃ and metals. The passive films obtained in environment 2 display the structure of three layers. The outer layer composes of metal sulfides, the transition layer is the hydroxide of Cr and Ni and the inner layer is the oxides of Ni and Cr and metals. The semiconducting properties of passive films correlate with its structures.

Key words: G3 nickel base alloy; high H₂S partial pressure; passive film; XPS analysis

随着含H₂S和CO₂高酸性油气田的开发, 腐蚀问题日益成为人们关注的问题。在硫化氢环境中的油气开采和加工生产中, 由于硫化氢腐蚀造成材料破坏不仅

会造成巨大的经济损失, 而且严重威胁人们的生命安全。因此, 多年来, 研究者试图揭示材料尤其是钢铁材料在硫化氢环境中的腐蚀行为和机理, 为此进行

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50601029, 50771104); 教育部科学技术研究重点资助项目(106035)

收稿日期: 2008-05-19; **修订日期:** 2008-09-01

通讯作者: 郑树启, 副教授, 博士; 电话: 010-89733200; E-mail: zhengsq@cup.edu.cn

了大量的研究工作^[1-6]。但由于H₂S的巨毒性, 大多研究都是在低分压条件下进行, 这些研究结果对H₂S分压达到 8~9 MPa的普光气田的安全开发没有借鉴意义, 因此, 开展高分压条件所使用材料的适用性研究已成为当务之急。

为确保高酸性油气田的安全开发, 选用具有优良的耐蚀性、高温性能, 并且兼有很好的力学性能和机械加工性能的镍基合金作为油套管和井口装置用材, 例如选用高Ni和Cr含量的镍基合金UNS N06985(即G3合金)、UNS N08825 和UNS N08028 作为油套管。镍基合金的优良耐蚀性能是由于其表面形成的钝化膜, 将腐蚀介质与合金隔离开来, 从而提高了合金的耐蚀性能。但随着腐蚀环境越来越苛刻, 譬如H₂S/CO₂分压增大、腐蚀温度增加等, 镍基合金表面钝化膜的完整性将被破坏, 导致镍基合金油管腐蚀破坏^[3, 7-9]。因此, 研究镍基合金在高含硫化氢环境下钝化膜的结构具有重大的现实意义。

在研究钝化膜的微观结构方面, X射线光电子能谱(XPS)和扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和表面增强拉曼光谱(SERS)等为揭示钝化膜结构提供了有力的手段^[10-11]。许多研究者利用XPS分析方法研究了不锈钢钝化膜结构, 对揭示不锈钢的耐蚀机制给予了有力支持^[12-15]。

本文作者主要利用XPS研究镍基合金G3 在高温高压H₂S环境(H₂S分压 3 MPa, CO₂分压 2 MPa, 130 °C; H₂S分压 3.5 MPa, CO₂分压 3.5 MPa, 205 °C)下腐蚀钝化膜的结构变化特征。利用XPS对G3 钝化膜进行深度剖析, 了解各元素含量及其在钝化膜中化学状态的变化规律, 探明高温高压腐蚀后钝化膜的结构变化及其对材料耐蚀性的影响规律。

1 实验

本研究所用材料为 G3 镍基合金, 其化学成分如表 1 所列。将材料制作成若干个 $d12\text{ mm}$ 的圆片, 将每个试样的一个表面用砂纸逐级打磨并抛光, 采用丙

表 1 G3 合金的化学成分

Cr	Fe	Mo	Cu	Nb	C	
21.0–23.5	18.0–21.0	6.0–8.0	1.5–2.5	≤0.5	≤0.015	
W	Si	Mg	P	S	Co	Ni
≤1.5	≤1.0	≤1.0	≤0.04	≤0.03	≤5.0	Bal.

酮除油, 去离子水清洗。分别用于后续的腐蚀实验及 XPS 分析。

高温高压腐蚀实验在 5 L 高温高压FCZ磁力驱动哈氏合金C-276 反应釜中进行。实验介质为 15%NaCl 溶液, 采用去离子水和分析纯化学试剂配制而成。经高纯N₂除氧后通入H₂S和CO₂, 升温、升压至设定数值。为了研究H₂S和CO₂分压和温度对镍基合金耐蚀性能的影响, 在两种环境中进行实验, 一种环境为 3 MPa H₂S和 2 MPa CO₂, 温度为 130 °C(环境 1); 第二种环境为 3.5 MPa H₂S和 3.5 MPa CO₂, 温度为 205 °C(环境 2, 与ISO15156-3 中 7 级实验条件相同), 实验周期均为 720 h。

利用PHI Quantera SXM光电子能谱仪进行XPS分析。实验条件: Al K_α线(能量为 1486.6 eV)为激发源, 靶电压 15 kV, 功率 25 W, 真空度 1.33 μPa, 数据处理和光电子峰的解析使用Multipeak8.0, 峰的拟合使用XPSPEAK41 曲线拟合程序。不同腐蚀试样溅射剥蚀速度不同, 对于未经腐蚀试样, 先用氩离子溅射剥离 0.1 nm, 溅射速度为 0.67 nm/min。然后每次溅射剥离 1 nm, 溅射速度为 2.2 nm/min。对于经环境 1 腐蚀后的试样, 每次溅射剥离 1 nm, 溅射速率为 2.2 nm/min。对于经环境 2 腐蚀后的试样, 溅射速率为 9 nm/min。

2 结果与分析

图 1 所示分别为 G3 腐蚀前和经环境 1 和 2 腐蚀后钝化膜中元素含量随溅射时间的变化。从图 1(a)可以看出, 腐蚀前的钝化膜氩离子溅射 7 nm 后到达基体, 元素含量趋于稳定。从图 1(b)可以看出, O 含量逐渐下降, Ni 和 Fe 逐渐上升后趋于稳定, Cr 含量先升高再下降后趋于稳定, 表明 Cr 在表面富集。经环境 1 腐蚀后, 钝化膜厚度约为 14 nm。从图 1(c)看出, 经环境 2 腐蚀后 S 元素在表层含量很高, 随溅射加深, 含量逐渐减少; O 元素随溅射深度的增加逐渐增加, 溅射深度达 234 nm 后含量下降; Ni 元素表层含量较高, 后逐渐下降, 溅射 198 nm 后含量上升, 达到一定程度后趋于稳定; Fe 和 Cr 随溅射深度, 含量逐渐上升。从元素含量变化可以推断, 经环境 2 腐蚀后钝化膜厚度约 500 nm。

2.1 钝化膜中 Ni 的 XPS 分析

图 2 所示为G3 合金不同条件下形成钝化膜中 Ni 2p_{3/2}的XPS谱。由图 2 可看出, 峰的拟合结果显

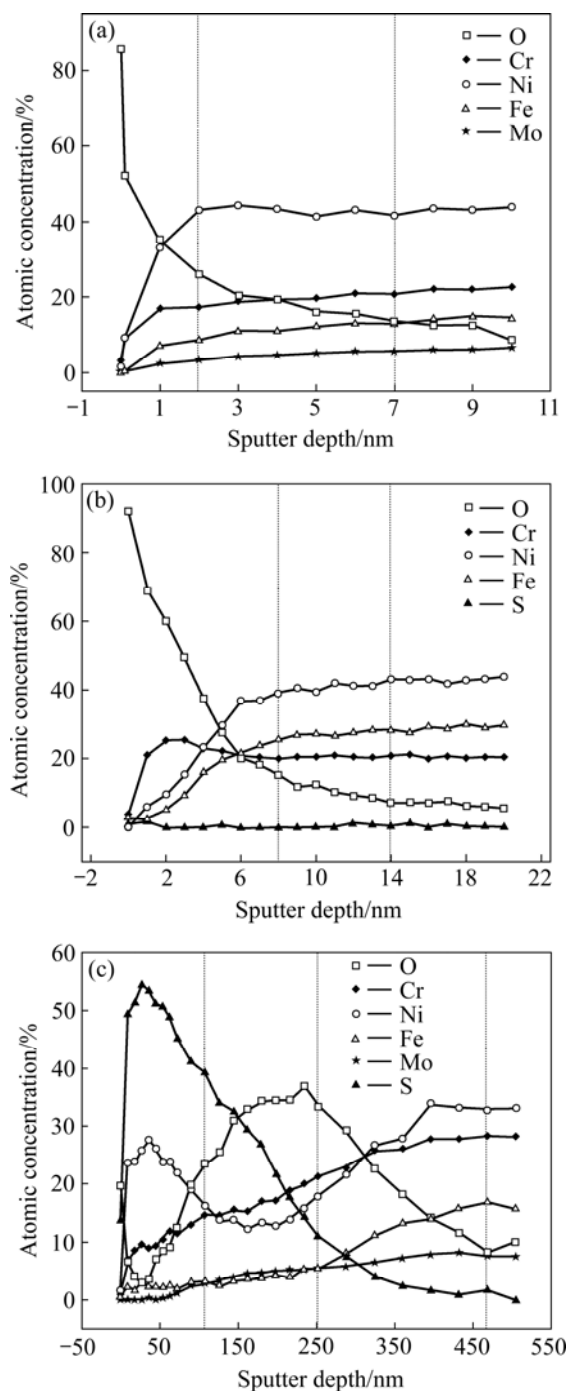


图1 元素含量随溅射深度的变化曲线

Fig.1 Change curves of atomic concentration with sputter depth before corrosion(a) and corroded in environments 1(b) and 2(c)

示, 未溅射的XPS谱中存在 852.7 eV和 855.6 eV两个峰, 分别对应Ni和Ni(OH)₂; 溅射 0.2 min后, Ni(OH)₂峰的面积减小, Ni的峰增加, 在结合能为 854.3 eV处出现NiO的峰; 溅射 0.7 min后, Ni(OH)₂峰消失, 只有Ni和NiO峰存在。钝化膜外层以大量的NiS₂和少量

Ni(OH)₂以及Ni形式存在; 随溅射时间的延长, Ni(OH)₂含量增加, NiS₂含量减少; 溅射 36 min后, 出现NiO, Ni含量增加。

2.2 钝化膜中Cr的XPS分析

图3所示为G3合金腐蚀前未溅射和溅射不同时间后Cr 2p_{3/2}的XPS谱。从图3中可以看出, 钝化膜表面Cr元素主要以单质Cr和少量的Cr(OH)₃形式存在; 溅射 0.2 min后, XPS谱中出现微量的Cr₂O₃, 随着溅射时间的延长, Cr(OH)₃逐渐减少, Cr₂O₃和金属Cr逐渐增多。这与MACDONALD等^[6]提出的钝化膜形成的“点缺陷”模型一致, 即钝化膜外层是Cr的氢氧化物, 内层是Cr的氧化物。XPS谱的主峰发生了明显的移动, 从 577.3 eV移动到 574.3 eV, 说明钝化膜的组成发生了明显的变化, 存在明显的分层现象; Cr在钝化膜外层主要以Cr₂S₃、Cr(OH)₃以及少量的Cr₂O₃存在; 溅射 27 min后钝化膜中Cr的存在形式是Cr₂S₃、Cr(OH)₃和Cr₂O₃; 溅射 43 min后Cr含量较高, 达到合金基体组织。

2.3 钝化膜中Fe的XPS分析

图4所示为G3合金不同条件下形成的钝化膜中Fe 2p_{3/2}高分辨XPS谱。由图4可看出, 腐蚀前Fe元素在钝化膜表面以FeO和Fe存在, 随深度的增加, FeO逐渐减少, 出现Fe₃O₄; 经环境1腐蚀后溅射 0.2和 2.7 min后, 钝化膜中存在FeS、Fe₃O₄和Fe, 但这3种物质在各层中的含量不同; 经环境2腐蚀后, Fe在外层主要是大量的FeS₂, 过渡层是Fe₃O₄和Fe混合物, 内层是Fe。

上述分析与拟合结果, 通过研究氧在钝化膜中的存在形式, 得到了进一步证实。综合以上对各个元素的XPS分析可知, 腐蚀前钝化膜表面主要由Cr(OH)₃、Ni(OH)₂、NiO、FeO组成, 内层主要为Cr₂O₃和组成合金基体的各种金属。由于Ni(OH)₂、Cr(OH)₃和NiO具有高浓度的阳离子空缺, 呈现p型半导体特征; 内层的金属单质较多, 而氧化物较少, 具有高浓度的阴离子空缺, 呈现n型半导体特征。由此可知, 腐蚀前钝化膜表层具有p型半导体特征, 内层具有n型半导体特征, 钝化膜是一个具有双极性的薄膜。

同样可知, 经环境1腐蚀后钝化膜表面主要为Cr(OH)₃, 钝化膜内层主要为组成合金的各种金属以及Cr₂O₃和Fe₃O₄。钝化膜的结构同样具有双极性n-p型半导体特征; 经环境2腐蚀后, 钝化膜的外层主要是NiS₂和Cr₂S₃, 过渡层含有Cr(OH)₃和Ni(OH)₂以及NiS₂、Cr₂S₃, 内层主要是NiO和Cr₂O₃以及组成合金

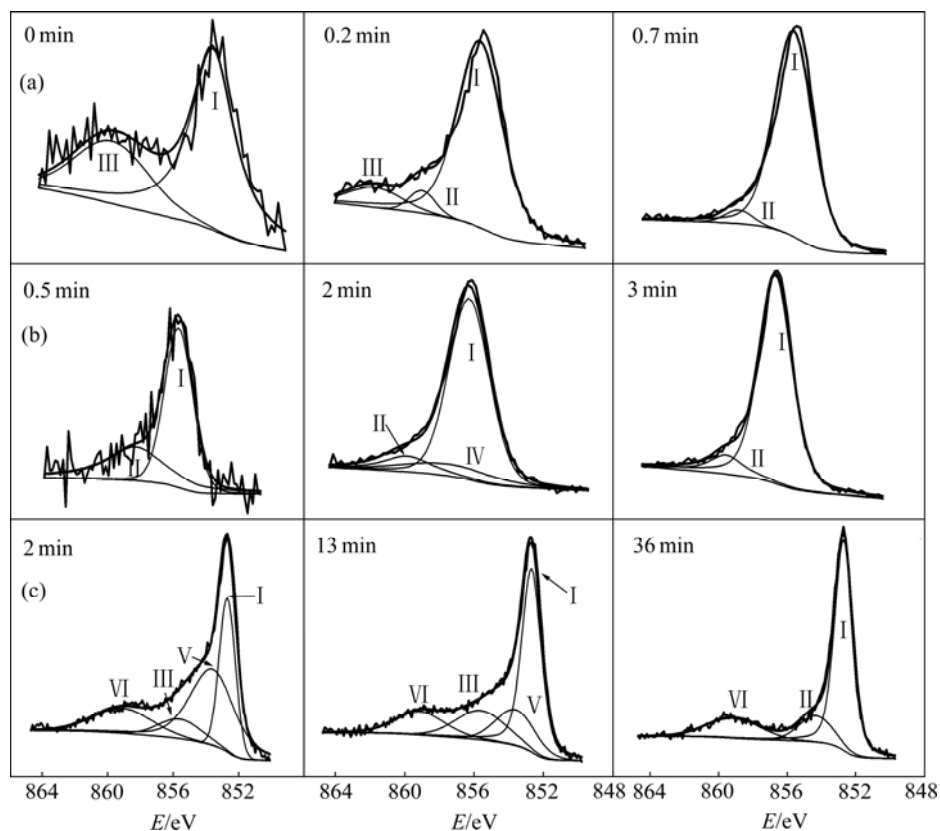


图 2 G3 合金不同条件下形成的钝化膜中Ni 2p_{3/2}的XPS谱

Fig.2 XPS patterns Ni 2p_{3/2} after different sputtering times before corrosion(a) (upper row) and corroded in environment 1(b) (middle row) and 2(c) (low row): (I) Ni(metal); (II) NiO; (III) Ni(OH)₂; (IV) NiS; (V) NiS₂; (VI) Ni(satellite)

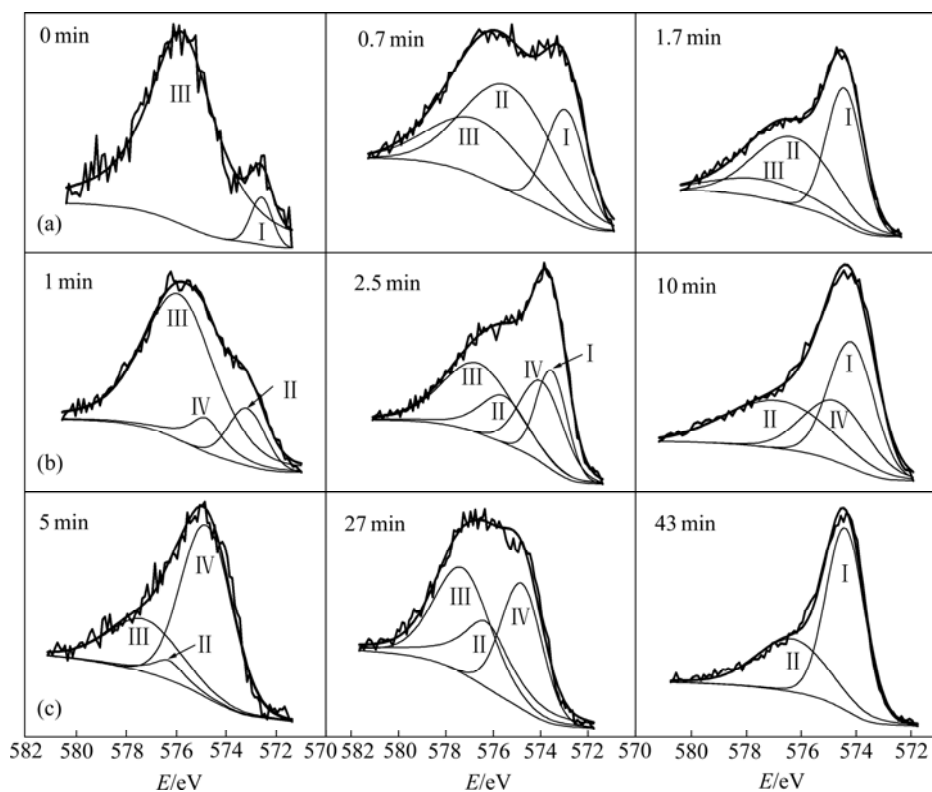


图 3 G3 合金不同条件下形成的钝化膜中Cr 2p_{3/2}的XPS谱

Fig.3 XPS patterns Cr 2p_{3/2} after different sputtering times before corrosion(a) (upper row) and corroded in environment 1(b) (middle row) and 2(c) (low row): (I) Cr; (II) Cr₂O₃; (III) Cr(OH)₃; (IV) Cr₂S₃

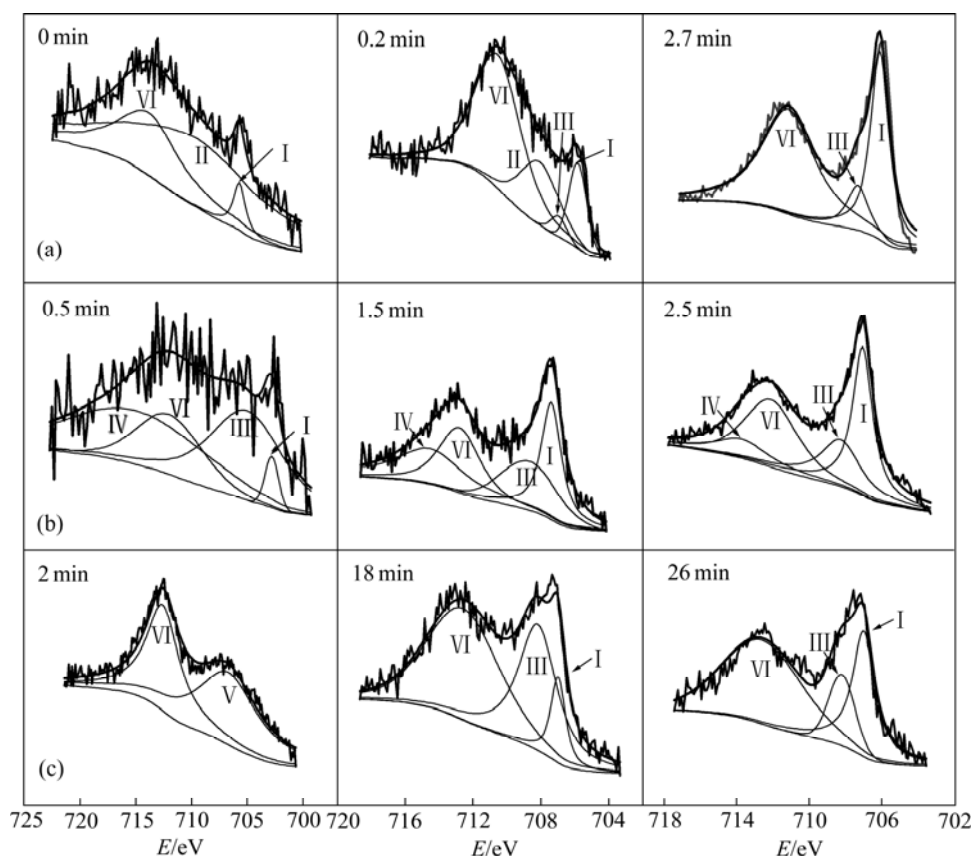


图 4 G3 合金不同条件下形成钝化膜中Fe 2p_{3/2}的XPS谱

Fig.4 XPS patterns Fe 2p_{3/2} after different sputtering times before corrosion(a) (upper row) and corroded in environment 1(b) (middle row) and 2(c) (low row): (I) Fe(metal); (II) FeO; (III) Fe₃O₄; (IV) FeS; (V) FeS₂; (VI) L₃M₂₃M₄₅ auger lines of Ni

的各种金属。钝化膜的外层和过渡层主要是金属硫化物，表现为 n 型半导体特征；钝化膜内层存在较多的金属单质，氧化物较少，具有大量的可作为施主的阴离子空缺，也表现出 n 型半导体特征。即经环境 2 腐蚀后的钝化膜呈单一 n 型半导体特征，对基体的保护作用减低，表现为腐蚀速率增加，腐蚀深度迅速加深。

3 结论

1) G3 合金腐蚀前钝化膜的厚度约为 7 nm，经环境 1 腐蚀后为 14 nm，环境 2 腐蚀后钝化膜厚度约为 500 nm。钝化膜厚度随腐蚀条件的逐渐苛刻而逐渐增加。

2) 腐蚀前和经环境 1 腐蚀后，钝化膜有双层结构，表层为Ni和Cr的氢氧化物，内层为Cr₂O₃，具有双极性n-p型半导体特征。

3) 经环境 2 腐蚀后，钝化膜外层是NiS₂和Cr₂S₃，过渡层含有Cr(OH)₃、Ni(OH)₂以及NiS₂、Cr₂S₃，内层主要是NiO和Cr₂O₃，呈单一n型半导体特征，耐腐蚀

性能降低。

4) 金属氧化物膜向金属硫化物膜的转变可能是镍基合金耐蚀性能减低的主要原因。

REFERENCES

- [1] LAMIC A F, DAUDIN A, BRUNET S, LEGENS C, BOUCHY C, DEVERS E. Effect of H₂S partial pressure on the transformation of a model FCC gasoline olefin over unsupported molybdenum sulfide-based catalysts[J]. Applied Catalysis A: General 2008, 344(1): 198–204.
- [2] YIN Z F, ZHAOA W Z, BAI Z Q, FENG Y R, ZHOU W J. Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H₂S and CO₂[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(10): 3690–3700.
- [3] BANA'S J, BORKOWSKA U L, MAZURKIEWICZ B, SOLARSKI W. Effect of CO₂ and H₂S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(18): 5704–5714.
- [4] SHAIKH H, ANITA T, POONGUZHALI A, AMIRTHALINGAM R, KHATAK H. Effect of high temperature

- aging on the corrosion behaviour of nitrogen-added AISI type 316L stainless steel[J]. *Trans Ind Inst Met*, 2006, 59(6): 271–282.
- [5] MUDALI U, SHANKAR P, NINGSHEN S, DAYAL R, KHATAK H. On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels[J]. *Corrosion Science*, 2002, 44(10): 2183–2198.
- [6] SATO N. *Passivity of metals*[M]. New Jersey: The Electrochemical Society, 1978: 479.
- [7] WANG H, FANG D M, CHUANG K T. A sulfur removal and disposal process through H_2S adsorption and regeneration: Ammonia leaching regeneration[J]. *Process Safety and Environment Protection*, 2008, 86(4): 296–302.
- [8] AZEVEDO C R F. Failure analysis of a crude oil pipeline[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2007, 14(6): 978–994.
- [9] TANG J Q, GONG J M, ZHANG X C, TU S T. Comparison on the cracking susceptibility of different low alloy steel weldments exposed to the environment containing wet H_2S [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2006, 13(7): 1057–1064.
- [10] LI J, ELBOUJDAINI M, GAO M, REVIE R. Investigation of plastic zones near SCC tips in a pipeline after hydrostatic testing[J], *Materials Science and Engineering A*, 2008, 486(1/2): 496–502.
- [11] BOZZINI B, ROMANELLO V, MELE C. A SERS investigation of the electrodeposition of Au in a phosphate solution[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(14): 6267–6272.
- [12] BARBUCCI A, CERISOLA G, CABOT P L. Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media[J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(12): B534–B542.
- [13] STEFANOV P, STOYCHEV D, STOYCHEVA M, MARINOVA T. XPS and SEM studies of chromium oxide films chemically formed on stainless steel 316 L[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 65(2): 212–215.
- [14] KAMACHI-MUDALI U, REYNDERS B, STRATMANN M. Localized corrosion behaviour of Fe-N model alloys[J]. *Corros Sci*, 1999, 41(1): 179–189.
- [15] DEAN M H, STIMMING U. The electronic properties of disordered passive films[J]. *Corros Sci*, 1989, 29(2/3): 199–211.
- [16] MACDONALD D D, ENGELHARDT G R, BALACHOV I. The electrochemistry of stress corrosion cracking — from theory to damage prediction in practical systems[M]. Aetherlands: *Environment- Induced Cracking of Materials*, 2008: 55–92.

(编辑 李艳红)