

油田用钨合金镀层腐蚀性能评价研究

林冠发¹, 雷丹², 侯永宾³, 宋成立¹, 蔡锐¹

(1. 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 西安 710077; 2. 西安摩尔石油工程
实验室有限公司, 西安 710065; 3. 塔里木油田公司 油气工程研究院, 新疆 库尔勒 841000)

摘要: **目的** 评价钨合金镀层油管的腐蚀性能。**方法** 利用高压釜模拟高压气井和高含硫气井的腐蚀环境, 进行高压高温腐蚀试验, 以及标准的氢致开裂(HIC)和硫化氢应力腐蚀试验。采用电子扫描显微镜(SEM)及其能谱仪(EDS)和X射线衍射分析仪(XRD), 分析或检测钨合金镀层和基管的腐蚀形貌、腐蚀产物的组成。**结果** 油管表面的钨合金镀层平整而致密, 其主要组成元素为W和Ni。高温高压腐蚀试验后, 镀层仍然致密平整, 腐蚀程度轻微。在60、90、120、140℃试验7天时, 镀层和基材的H₂S/CO₂腐蚀速率分别为0.0179、0.0093、0.0102、0.0369 mm/a和1.030、1.272、1.183、0.991 mm/a。试验30天, 在120℃时, 其H₂S/CO₂腐蚀速率分别为-0.0085、0.1789 mm/a; 在160℃时, 其CO₂腐蚀速率分别为0.0091、0.8976 mm/a。该钨合金镀层均通过了标准的氢致开裂和硫化氢应力腐蚀试验。**结论** 该钨合金镀层具有很好的耐腐蚀性能。

关键词: 钨合金镀层; 腐蚀; 高温高压; 油管

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.09.012

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)09-0069-05

Evaluation on Corrosion of Tungsten Alloy Coating in Oilfield

LIN Guan-fa¹, LEI Dan², HOU Yong-bin³, SONG Cheng-li¹, CAI Rui¹

(1. CNPC Key Laboratory for Oil Tubular Goods Engineering, Xi'an 710077, China; 2. Xi'an Maurer Petroleum Engineering Laboratory Co., Ltd, Xi'an 710065, China; 3. Oil and Gas Engineering Research Institute, Tarim Oilfield Company, Korle 841000, China)

ABSTRACT: Objective To evaluate resistance corrosion of tungsten alloy coating on oil tube. **Methods** The simulation corrosion tests of the tungsten alloy coating on oil tube were completed under high temperature and high pressure in autoclave, Hydrogen Induced Cracking (HIC) and Hydrogen Sulfide Stress Corrosion (SSC) for the coating oil tube were carried out according to standard test method, and the morphologies and compositions of corrosion product on the coating and the substrate were observed with Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and X-Ray Diffraction (XRD). **Results** The tungsten alloy coating consisted mainly of W, Ni elements was smooth and dense, the coating after high temperature and pressure corrosion test was still kept the same as that before the test, and light corrosion occurred on the surface of the coating. The corrosion rates of the coatings and the substrate in H₂S and CO₂ environments at 60 °C, 90 °C, 120 °C and 140 °C for 7 days were respectively 0.0179 mm/a, 0.0093 mm/a, 0.0102 mm/a, 0.0369 mm/a and 1.030 mm/a, 1.272 mm/a, 1.183 mm/a, 0.991 mm/a. The two rates in H₂S and CO₂ environments at 120 °C for 30 days were respectively -0.0085 mm/a and 0.1789 mm/a, the two rates in only CO₂ environment at 160 °C for 30 days were respectively 0.0091 mm/a and 0.8976 mm/a. The tests of anti-hydrogen induced cracking and anti-hydrogen sulfide stress corrosion were up to standard. **Conclusion** The

tungsten alloy coating has good resistance corrosion.

KEY WORDS: tungsten alloy coating; corrosion; high temperature and high pressure; oil tube

目前油气田开发面临超高温高压、超深和高硫化氢的腐蚀环境,对石油管材的力学性能和防腐性能提出了更高的要求,常用的普通油套管难以满足其井下苛刻环境的要求。为此,很多油田采取耐蚀合金钢、耐蚀不锈钢、表面防腐涂层、电化学保护、耐蚀金属或合金镀层等技术来提高管材的耐蚀性能^[1-5],其中采用耐蚀镀层是一种经济有效的防腐选择^[6-10]。传统的铬镀层也具有很好的防腐性能,用途很广,历史悠久,但是其电镀工艺操作要求严格,成本较高,铬的毒性大,铬雾逸出和含铬废水排放都对环境造成污染^[11],已被逐渐淘汰。近年来从含钨(W)盐和 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 或它们的混合盐等组成的镀液中,可得到性能良好的含钨合金镀层,尤其是它具有很强的耐蚀性能和耐磨性能,应用上取得了较好的效果,因而受到了人们的极大关注而成为研究热点。目前针对钨合金镀层性能与应用的研究报道较多,但针对其在油气田上的应用研究还比较少,因此开展钨合金镀层在油田上,特别是高 H_2S 油气井环境下的应用研究,弄清钨合金镀层的腐蚀规律和特征,为油气田井下油管选材提供理论依据,具有重要的意义和工程应用价值。

1 试验

1.1 材料及预处理

试验所用钨合金镀层由湖南纳菲尔新材料科技股份有限公司制造并提供,采用化学镀法,镀层厚度控制在 $30\sim 50\ \mu\text{m}$,基材选用P110S油管钢。经过机械加工,制成 $40\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ 的薄片,并对试样进行标记。分别用400#、600#、1000#砂纸,逐级打磨试样,以消除机加工的刀痕。用游标卡尺测量几何尺寸,再用无水乙醇除水。冷风吹干,干燥后称量,用数码相机照相。试验介质采用不同浓度的NaCl溶液。

1.2 高温高压腐蚀试验

采用美国Corrtest公司制造的34.4 MPa动态高温高压釜进行高温高压腐蚀试验。在高压釜内加入配置好的腐蚀介质,将三个平行试样相互绝缘地固定在试样架上,完全浸没在腐蚀介质中,加盖密封。通入高纯氮气1 h除氧后,升温并同时分别通入 CO_2 和 H_2S 气体,直至溶液中的气体分压达到预设值。待温度升到预定值后,试验开始计时。

试验结束时,降温排气后取出试样,用自来水冲去表面的残余介质,再用无水乙醇清洗除水。待完全

干燥后,用数码相机照相,取出1个试样在电子扫描显微镜上扫描,并进行能谱分析,再进行X衍射分析。全部试样放入提前配制好的除膜剂(去膜剂采用1 L盐酸+20 g三氧化二锑+50 g氯化亚锡配制)中清洗,除去材料表面的腐蚀产物。用水冲洗干净后,放入无水乙醇中用超声波振荡除杂,用水冲洗后,再用无水乙醇除水干燥。最后用FR2300MK II型电子天平(精度为0.1 mg)称量。

1.3 氢致开裂(HIC)和应力腐蚀(SSC)试验

氢致开裂(HIC)试验按NACE TM 0284—2003规定方法进行,应力腐蚀(SCC)试验按NACE TM 0177—2005规定的四点弯曲恒变形法进行。

2 分析与讨论

2.1 钨合金镀层组成的能谱分析

图1和图2分别是镀层表面形貌和元素能谱图(Energy Dispersive Spectrometer, EDS),图3和图4分别是镀层截面形貌和元素能谱图(EDS)。从图1可以看出,镀层表面平整、致密,无明显的缺陷及划痕存在。由图2可见,从镀层表面的能谱图中,可看到最左边出现了氧元素,且含量较少。镀层表面的氧元素主要来源于表面的少量氧化物和吸附空气中的氧,均不属于钨合金镀层的组成元素,这和图4镀层截面能谱中分析的元素中并无氧元素的存在是一致的。表1是镀层表面和截面的元素能谱分析结果,可见镀层的表面和截面主要由Ni、W、Fe、P四种元素组成,对比来看,表面W和Ni两种元素的含量要高于镀层内部。

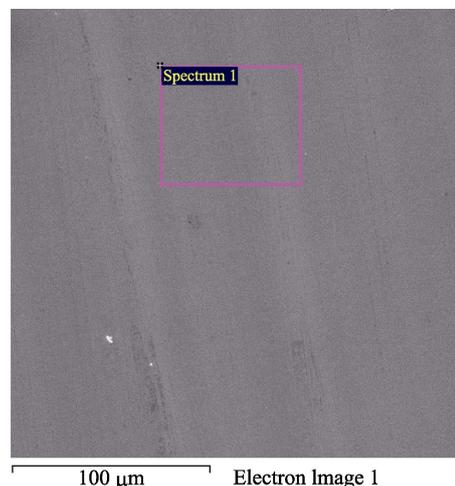


图1 镀层表面微观形貌

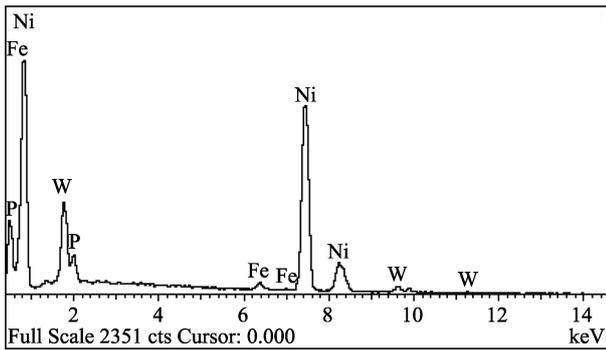


图 2 镀层表面 EDS 图谱

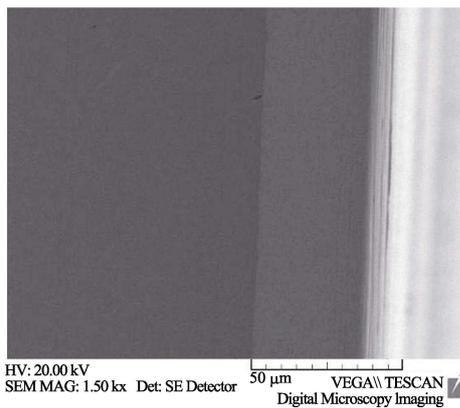


图 3 镀层截面微观形貌

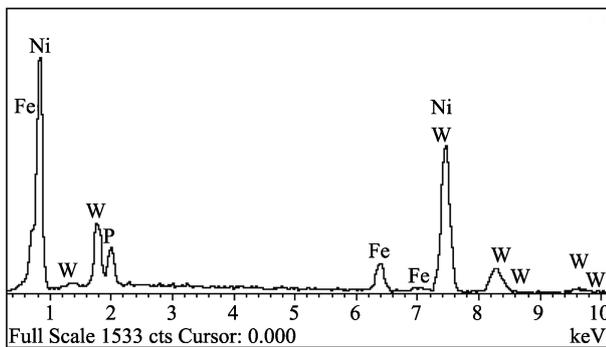


图 4 镀层截面 EDS 图谱

表 1 镀层表面元素相对含量

Element	镀层表面		镀层剖面	
	质量分 数/%	原子数 分数/%	质量分 数/%	原子数 分数/%
O	13.16	38.66	0	0
P	2.50(2.88)	3.79(6.18)	4.87	10.13
Fe	1.15(1.32)	0.97(1.58)	7.45	8.59
Ni	64.84(74.67)	51.89(84.59)	67.71	74.28
W	18.34(21.12)	4.69(7.65)	19.97	7.00

注：表面元素含量的括号内数据是不考虑氧元素时各元素的百分数

2.2 高温高压腐蚀性能

表 2 是钨合金镀层和基材 P110S 在四种不同工况下的高温高压腐蚀速率，这四种工况是完全采用塔里木油田较苛刻的高含硫 ZG14-1 井不同井深时的腐蚀环境参数。从表 2 中可以看到，钨合金镀层的腐蚀速率远小于基材，相差约 2 个数量级，除 140 °C 工况外，其余三种工况下的腐蚀速率均小于 0.0254 mm/a，也就是属于轻度腐蚀。从腐蚀速率随井深的变化来看，基材 P110S 钢的腐蚀速率最大值在温度为 90 °C 左右的井深处，但钨合金镀层的腐蚀速率则随井深的增加而升高，这与耐蚀合金或不锈钢的变化则是一致的。

在上述试验过程中，试验周期控制在 7 天，相对来说试验周期较短。为了尽量消除这方面因素的影响，将试验周期延长至 30 天，并考察在不含硫环境下镀层的耐蚀性。因此试验操作条件进行了改变，并将试验结果同时也列于表 3 中。从表 3 中可见，钨合金镀层的腐蚀速率为较小的负值，这说明长时间腐蚀后，试样表面有足够的时间形成较致密的钝化膜。这种钝化膜用除膜剂也难以除去，因此试验后试样质量反而增加，也说明在井下实际生产周期下，上述四种工况的腐蚀速率可能要小于室内模拟试验结果，即实

表 2 钨合金镀层和基材 P110S 的高温高压腐蚀速率试验结果

温度/°C	H ₂ S 分压/MPa	CO ₂ 分压/MPa	Cl ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	流速/(m·s ⁻¹)	试验周期/d	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	
						P110S	钨镀层
60	1.77	5.08	1.0×10 ⁵	5	7	1.030	0.0179
90	1.90	5.47				1.272	0.0093
120	2.07	5.96				1.183	0.0102
140	2.18	6.25				0.991	0.0369

表 3 两种工况下钨合金镀层和基材 P110S 钢的腐蚀速率

温度/°C	H ₂ S 分压/MPa	CO ₂ 分压/MPa	Cl ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	流速/(m·s ⁻¹)	试验周期/d	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	
						P110S	钨镀层
120	2.07	5.96	1.0×10 ⁵	5	30	0.1789	-0.0085
160	0	1.62	1.2×10 ⁵	5	7	0.8976	0.0091

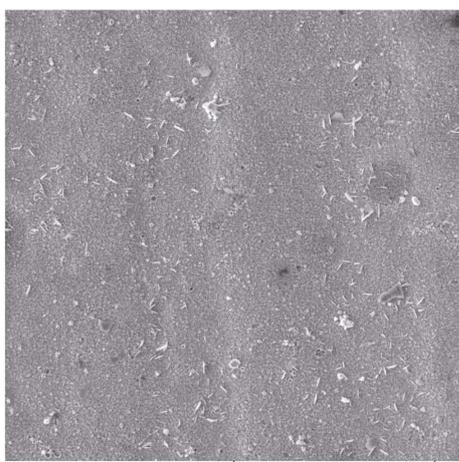
际工况下腐蚀程度要稍轻。在 160 °C 不含 H₂S 的情况下，钨合金镀层的腐蚀速率也远小于基材，属于轻度腐蚀，二者的腐蚀速率相差约 2 个数量级，说明钨合金镀层在高温高压非含硫气井中也是具有很好的耐腐蚀性。

2.3 表面形貌特征和腐蚀产物成分分析

图 5 是材料在 90 °C 条件下的微观腐蚀形貌。由图 5 可见，P110S 表面分散有一些凸起的腐蚀产物，存在明显的腐蚀坑。说明腐蚀产物沉积存在不均匀性，造成了表面膜的不致密性，膜的保护性能就比较差，很难完全阻止腐蚀介质的通过，基体还会进一步被腐蚀。钨合金镀层表面腐蚀产物均匀致密，与基体结合完好，未发现开裂或脱落等现象，从而有效地阻止了腐蚀介质的渗透，使基体得到了很好的保护，说明该镀层具有很好的抗蚀性能。



a P110S

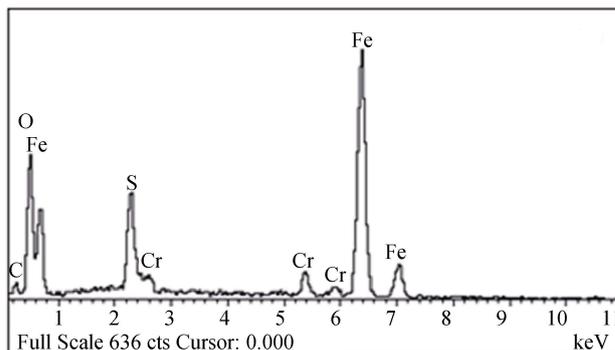


b 镀层

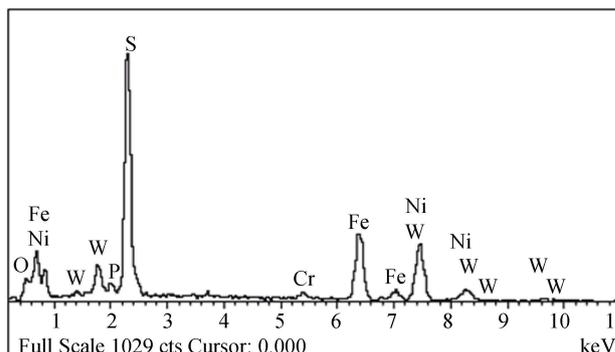
图 5 工况 2 条件下的微观腐蚀形貌

采用能谱仪对试验后的试样表面进行 EDS 分析，结果如图 6 所示。由图 6 可见，P110S 钢的腐蚀产物主要由 Fe、S、Cr 和 O 元素组成，说明腐蚀产物主

要是由铁或铬的硫化物、氧化物等物相组成，以 FeS 和 Fe₇S₈ 为主（如图 7 所示）。由此推断，P110S 钢在该腐蚀环境条件下，主要发生了 H₂S 腐蚀，而 CO₂ 腐蚀则居于次要方面。从腐蚀工况来看，CO₂ 分压比 H₂S 分压高，因此，H₂S 腐蚀在此种工况下具有优先腐蚀的特点，也就是说 H₂S 腐蚀比 CO₂ 腐蚀更具有竞争优势。从腐蚀电化学角度来说，H₂S 的自腐蚀电位更低（或负的更大），发生腐蚀反应的可能性或程度就更大。



a P110S



b 钨合金镀层

图 6 试样表面腐蚀产物的 EDS 分析

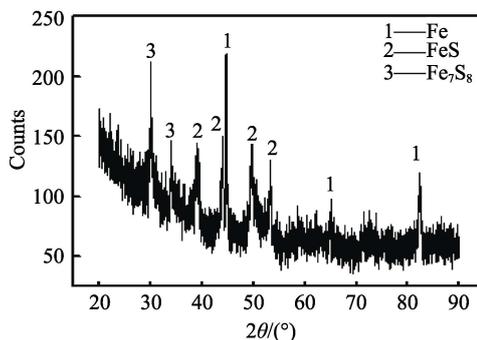


图 7 P110S 钢腐蚀产物膜的 XRD 分析

对钨合金镀层来说，在上述工况条件下，腐蚀产物中含硫量较大，腐蚀产物中还含有 Fe、W、Ni 等元素。这些元素可与硫形成不同晶体结构和晶粒大小的硫化物，从而组成相对较为致密的腐蚀产物膜，可有效地阻止腐蚀介质的渗入，从而保护基体的进一步腐蚀，所以钨合金镀层在含 H₂S 环境中的耐蚀性比 P110S 钢的要好。

2.4 氢致开裂 (HIC) 和应力腐蚀 (SSC) 试验

钨合金镀层试样氢致开裂试验后的形貌如图 8 所示, 测试结果见表 4。结合图 8 和表 4 可知, 钨合金镀层试样在 H_2S 饱和溶液 (A 溶液) 中浸泡 96 h 后, 表面完好无损, 无鼓泡、脱落开裂和表面形成裂纹等现象。说明钨合金镀层具有很好的抗氢致开裂性能。

钨合金镀层试样在四种应力状况下, 经过 720 h H_2S 饱和溶液 (A 溶液) 浸泡试验后, 均没有发生断

裂, 表面镀层完好, 并无开裂、脱落、鼓泡和产生裂纹等现象, 如图 9 所示。由此说明钨合金镀层具有很好的抗 H_2S 应力腐蚀性能。



图 8 钨合金镀层试样 HIC 试验后形貌

表 4 试样内部剖面 HIC 裂纹率测量分析结果

试样编号	剖面编号									平均值		
	I			II			III			CLR	CTR	CSR
	CLR	CTR	CSR	CLR	CTR	CSR	CLR	CTR	CSR			
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

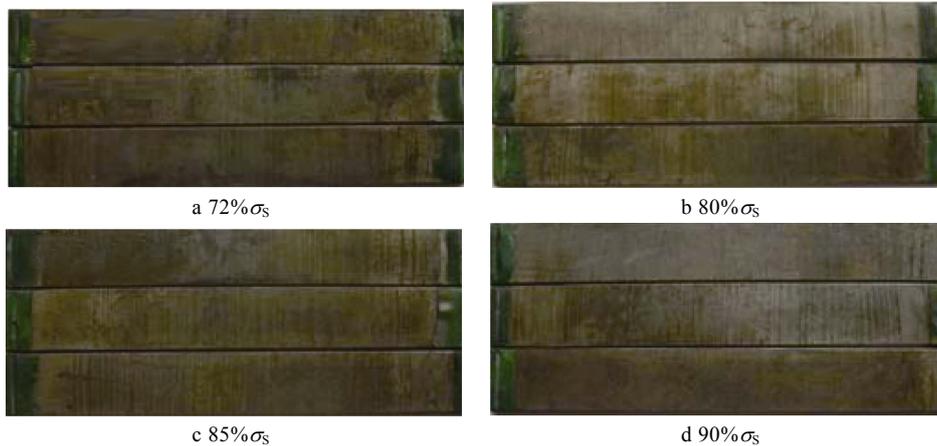


图 9 钨合金镀层的 SCC 试验后形貌

3 结论

1) 钨合金镀层主要是由 W、Ni 组成金属合金。

2) 模拟高压气井和高含硫工况下的腐蚀试验后, 钨合金镀层表面致密平整, 未观察到开裂、鼓泡、裂纹等现象, 腐蚀轻微。

3) 标准氢致开裂和硫化氢应力腐蚀试验结果表明, 钨合金镀层具有很好的抗氢致开裂和硫化氢应力腐蚀性能。

参考文献:

[1] VASKO A T. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements[M]. New York: A J Bard Marcel Dekker, 1986.
 [2] 杨防祖, 黄令. 镍钨合金电沉积伏安特性和初期行为的研究[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(1): 1-3.
 [3] 王龙彪, 黄清安, 陈永言, 等. 电沉积镍-钴-磷合金析氢

反应电催化行为的研究[J]. 电镀与涂饰, 1998, 17(4): 1-3.
 [4] 张鹏. 脉冲电沉积 Ni-Fe-W 合金的制备及其性能研究[J]. 江南大学学报, 2007(6): 55-57.
 [5] 姚素薇, 郭鹤桐, 周婉秋, 等. Ni-W-P 非晶态合金的电沉积方法及耐蚀性研究[J]. 材料保护, 1994, 26(3): 6-9.
 [6] 刘淑兰, 杨秀敏, 王保玉, 镍-钨-磷合金镀层在硫酸介质中的耐腐蚀性[J]. 材料保护, 1996, 29(5): 11-13.
 [7] 朱立群, 李卫平. 代铬镀层 Ni-W、Ni-W-B 非晶态合金镀层性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(5): 10-15.
 [8] 李端阳, 沈波, 任玉平, 等. AZ91D 镁合金化学镀 Ni-P 及 Ni-W-P 镀层的结构与耐蚀性[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(3): 177-180.
 [9] 王秀敏. 电镀钨合金耐 H_2S 腐蚀研究及脉冲电沉积钨合金[D]. 湖南: 湖南大学, 2009.
 [10] 宋锦福. 化学镀 Ni-W-P 合金的冲刷腐蚀行为研究[J]. 物理测试, 1998, 22(3): 43-45
 [11] 雷丹, 林琳, 张国超, 等. 电沉积钨合金镀层的研究现状与应用进展[J]. 全面腐蚀控制. 2012, 26(6): 2-6.