

2001-02-28

EIS Characteristics of Anodic Dissolution for P110 Steel under CO₂ Environment

Jing LI

Dong bai SUN

Hong ying YU

Hui min MENG

Hui-qin LI

De jun YANG

Recommended Citation

Jing LI, Dong bai SUN, Hong ying YU, Hui min MENG, Hui-qin LI, De jun YANG. EIS Characteristics of Anodic Dissolution for P110 Steel under CO₂ Environment[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2001 , 7(1): Article 24.

DOI: 10.61558/2993-074X.3244

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol7/iss1/24>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2001)01-0120-06

CO₂ 环境中 P110 钢阳极溶解过程 EIS 特征

李 静*, 孙冬柏, 俞宏英, 李辉勤, 孟惠民, 杨德钧,

(北京科技大学材料科学与工程学院腐蚀与防护中心 北京 100083)

路民旭, 严密林, 赵国仙

(中国石油天然气集团公司西安石油管材研究所 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了 P110 油管钢在 CO₂ 饱和的模拟油田采出液中, 阳极极化下的 EIS 谱随温度的变化规律. 结果表明: 在低于 90 °C 的范围内, 存在一个谱图转变临界温度, 临界温度之下为三个时间常数型谱图, 临界温度之上为两个时间常数型谱图. 从阳极反应机理和 CO₂ 腐蚀特征出发对试验结果进行了解释.

关键词: CO₂ 腐蚀; 电化学阻抗; P110 钢; 阳极极化

中图分类号: TG171

文献标识码: A

电化学阻抗谱技术是一种获取丰富的电极过程动力学和表面状态变化信息的小扰动瞬态响应技术, 广泛用于监测各种钝化膜、缓蚀剂吸附膜、涂镀层以及其它膜层的腐蚀行为. 众所周知^[1], CO₂ 腐蚀区别于其它酸腐蚀一个重要的特点在于, 其腐蚀产物 FeCO₃ 为微溶物, 在一定条件, 极易在腐蚀表面聚集成膜, 而且随腐蚀环境不同, 产物膜层的组成、结构、形貌都要发生很大变化, 这直接影响腐蚀速度和腐蚀形态. 因此详细地考察 CO₂ 腐蚀过程中金属表面的状态变化和变化规律具有重要意义. 而从电化学阻抗谱的角度来研究 CO₂ 腐蚀机理以及腐蚀过程中的成膜规律, 尚未见详细报道. 基于上述原因, 本文对 P110 油管钢在 20 ~ 90 °C 温度范围内 CO₂ 饱和的模拟油田采出液中, 阳极反应的电化学阻抗谱随时间、温度的变化规律进行了研究, 以期对 CO₂ 腐蚀成膜机制及其局部腐蚀机理的研究提供一定的电化学参考依据.

1 实验

1.1 试样

所用材质均取自 API 标准的 P110 油管钢, 其金相组织为回火索氏体, 化学成分 (wt. %) 为 C:0.26、Si:0.19、Mn:1.37、P:0.009、S:0.004、Cr:0.148、Mo:0.013、Ni:0.028、Nb:0.006、V:0.006、Ti:0.011、Cu:0.019. 试样为 Ø10 mm 的圆片状, 用环氧树脂固封, 留出有效工作面积 0.785 cm². 试验前工作面经 SiC 水砂纸逐级打磨至 600 #, 蒸馏水冲洗, 丙酮除油, 冷风吹干.

收稿日期:2000-04-26, 修订日期:2000-07-21

* 通讯联系人

1.2 介质

试验介质为模拟油田采出液,由二次蒸馏水和分析纯化学试剂配制而成,组成为 NaCl 100 g/L、CaCl₂ 11 g/L、NaHCO₃ 0.8 g/L. 溶液配制好后,通高纯 N₂ 12 h 以上除氧,然后密闭保存. 试验前,介质重新通 N₂ 0.5 h 进行二次除氧,然后通 CO₂ 使溶液达到饱和. 不同温度下的 CO₂ 饱和溶液以 pH 基本保持恒定作为判据. 处理好的试样浸入溶液之前,再用稀盐酸清洗以除去氧化膜. 试验过程中,为防止氧气进入,各插口均用南大 704 胶密封,气体出口采用水封.

1.3 电化学测量系统

采用三电极测量体系,参比电极选用饱和甘汞电极,辅助电极选用标准石墨电极.

EIS 测试由 EG & G PARC 公司的 M273A 和 M5210 锁相放大器联合完成. 交流电幅值 ± 5 mV, 测试频率范围 10 kHz ~ 5 mHz. 电化学阻抗谱测量待自然腐蚀电位稳定后进行.

2 结果与讨论

2.1 阳极极化下 EIS 谱图随温度的变化规律

为了考察常压下,CO₂ 腐蚀过程中反应时间、温度对阳极反应的影响,分别测试了 20 ~ 90 范围内, +50 mV vs. O. C. (开路电位) 阳极极化下的 EIS 谱图,测试结果见图 1.

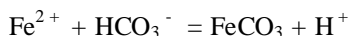
由图 1 可见,在弱阳极极化电位下,P110 油管钢的 EIS 谱表现为两种类型. 温度较低时,谱图呈现出三个时间常数,分别由高频容抗弧、较低频感抗弧和低频容抗弧组成. 升高到 70,感抗部分逐步消失,曲线表现为连续可辩的双容抗弧. 可见 70 为一个临界温度,跨越此临界温度之后,谱图的形态发生改变.

2.2 阳极过程的 EIS 谱图变化原因

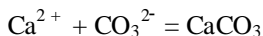
前期的工作^[2]已经表明,P110 钢在模拟油田采出液中 CO₂ 腐蚀的阳极过程除受电极电位的影响外,还受另外两个状态变量的影响,分别为阳极反应中间产物 FeOH_{ads} 吸附覆盖率与腐蚀产物在电极表面的聚集程度,其中低频感抗弧由前者引起,低频容抗弧由后者引起. 可以认为:在本试验中,P110 钢 CO₂ 腐蚀的阳极过程遵循“pH 依赖机理”,其反应历程表示如下^[2]:



当 FeCO₃ 浓度达到饱和后,发生如下反应:



溶液中存在 Ca²⁺,也发生如下反应:



温度较低时,CO₂ 环境中阳极溶解缓慢^[3],Fe²⁺ 浓度较低,未达到 FeCO₃ 的饱和浓度,不易形成 FeCO₃ 沉积物,如忽略 CaCO₃ 在电极表面沉积的影响,则阳极反应速度除了受电极电位的影响外,只受中间产物 FeOH_{ads} 吸附的影响. 同铁在其它酸性溶液中的阳极溶解过程一样,此

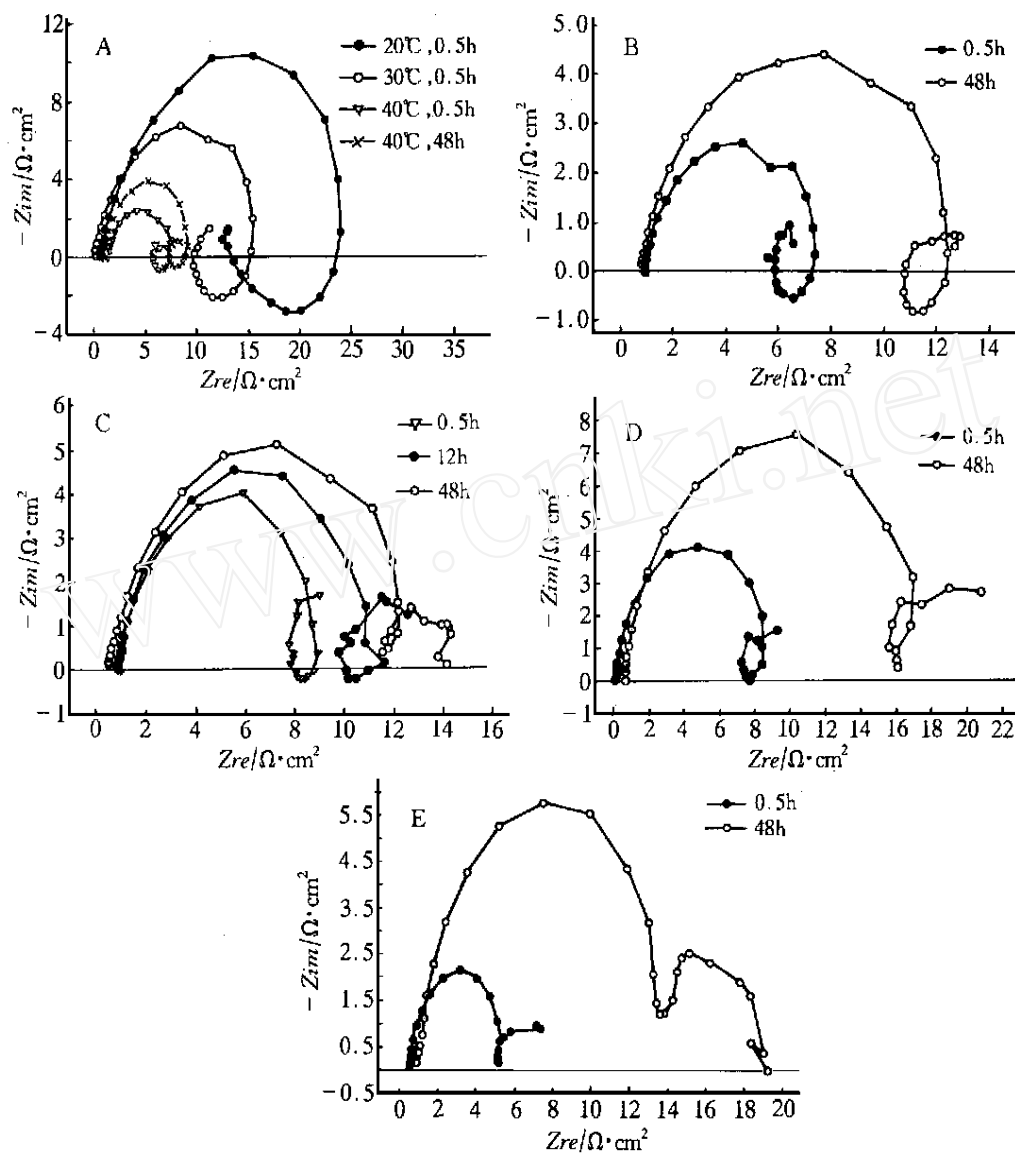


图 1 阳极极化下 P110 钢于不同温度的 EIS 谱图

Fig. 1 EIS spectra of anodic polarized P110 steel at different temperature

A) 20 ,30 ,40 ; B) 50 ; C) 70 ; D) 80 ; E) 90

时 EIS 频谱应具有两个时间常数, 相应的法拉第导纳表达式为:

$$Y_F = \frac{1}{Rt} + \frac{B}{a + j}$$

式中 Rt 为传递电阻, ω 为角频率, $j = \sqrt{-1}$, $a = - \left[\frac{\partial}{\partial} \right]_{ss}$, $B = m \cdot b$, $m = \left[\frac{\partial I_F}{\partial} \right]_{ss}$,

$$b = \left[\frac{\partial}{\partial E} \right]_{ss}, \quad \dot{I} = \frac{dI}{dt}$$

I_F 为法拉第电流密度, 为中间产物 FeOH_{ads} 的吸附覆盖率, 下标“ ss ”表示定态。

设上述反应历程反应(1)的电流密度为 I_1 , 正逆反应的电流密度分别为 I_{+1} 、 I_{-1} , 反应(2)的电流密度为 I_2 。

$$\text{则 } I_{+1} = k_{+1}(1 - \theta) C_{OH^-} \quad (4)$$

$$I_{-1} = k_{-1} \theta \quad (5)$$

$$I_2 = k_2 \theta \quad (6)$$

$$\dot{I} = \frac{dI}{dt} = K(I_{+1} - I_{-1} - I_2) \quad K \text{ 为换算系数} \quad (7)$$

$$\text{在定态下 } \dot{I} = \frac{dI}{dt} = 0 \quad \text{即 } K(I_{+1} - I_{-1} - I_2) = 0 \quad (8)$$

将式(4)~(6)代入式(8)得

$$\dot{I} = \frac{k_{+1} C_{OH^-}}{k_{+1} C_{OH^-} + k_{-1} + k_2} \quad (9)$$

若反应(1)、(2)的反应速度常数 k 随电极电位 E 服从半对数变化规律, 且取传递系数为 0.5, 则

$$k_{\pm 1} = k^{\circ}_{\pm 1} \exp\left(\frac{\pm 0.5 n F E}{R T}\right) \quad (10)$$

$$k_2 = k^{\circ}_2 \exp\left(\frac{\pm 0.5 n F E}{R T}\right) \quad (11)$$

$$b = \left[\frac{\partial}{\partial E} \right]_{ss} \quad (12)$$

将式(7)代入式(12)得

$$b = \left[\frac{\partial [K(I_{+1} - I_{-1} - I_2)]}{\partial E} \right]_{ss}$$

将式(4)~(6), (10), (11)代入上式得

$$b = K \frac{n F}{R T} \left[\frac{k_{-1} k_{+1} C_{OH^-}}{k_{+1} C_{OH^-} + k_{-1} + k_2} \right] > 0 \quad (13)$$

即法拉第表达式中 $b > 0$ 。

$$\begin{aligned} m &= \left[\frac{\partial I_F}{\partial} \right]_{ss} = \left[\frac{\partial I_{+1}}{\partial} \right]_{ss} - \left[\frac{\partial I_{-1}}{\partial} \right]_{ss} + \left[\frac{\partial I_2}{\partial} \right]_{ss} \\ &= k_2 - k_{-1} C_{OH^-} - K_1 \end{aligned} \quad (14)$$

由式(9)得

$$k_2 = \frac{k_{+1} C_{OH^-} - (k_{+1} C_{OH^-} + k_{-1})}{\theta} \quad (15)$$

将式(15)代入式(14)得

$$m = \frac{k_{+1} C_{OH^-} - 2(k_{+1} C_{OH^-} + k_{-1})}{\theta} \quad (16)$$

在 3 步骤的阳极溶解机制中,步骤(2)为速度控制步骤,当温度较低时,阳极反应速度缓慢,因此中间产物 FeOH_{ads} 在电极表面维持较小的吸附覆盖率.再由式(16)可知,也只有 $\theta < 0.5$ 时,才有可能满足 $m > 0$.此时结合式(13)得到上述 Y_F 式中的

$$B = m \cdot b > 0 \quad (17)$$

根据电化学阻抗数学模型理论^[4],满足式(17)时,电极反应的 EIS 频谱由高频容抗弧和低频感抗弧组成,且具备特征: $R_p = (Z_F)_{\omega=0} = \frac{a}{a + R_t B} R_t < R_t$.

值得一提的是,油气田中实际的 CO_2 腐蚀介质含有多种离子,其中包括许多“硬水质”阳离子,例如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,为了尽可能地接近现场介质条件,且不至于造成研究的过于复杂,试验中选用了典型的含 Ca^{2+} 模拟溶液,整个试验是在 CO_2 饱和条件下进行的,所以溶液中必然生成一些 CaCO_3 沉淀,也就是说即使在较低温度和反应的初始阶段也不可能保证电极表面完全没有沉积物,而且,即使 Fe^{2+} 浓度低于 FeCO_3 的溶解饱和浓度, FeCO_3 也是处于溶解和沉积的动态平衡之中,也会有极少量 FeCO_3 沉积在电极表面,这些电极表面聚集物足以对 EIS 测量过程中交流电的小幅度激励信号产生响应.这就解释了为什么在临界温度以下,阳极极化 EIS 谱除了高频容抗弧和低频感抗弧外,还出现了低频小容抗弧(见图 1).对比图 1 中 A、B,还可以看出,随着温度的升高,低频容抗弧逐渐增大.这是因为温度升高,反应速度加快, Fe^{2+} 浓度逐步达到 FeCO_3 的溶解饱和浓度, FeCO_3 开始大量沉积.

不同温度阳极极化下 EIS 谱图另一个显著的特点是,随着温度的升高,低频感抗弧逐步变小,最后大约在 70°C 左右完全消失.这是因为,温度升高,阳极反应速度明显加快,中间产物 FeOH_{ads} 的形成几率大大提高,使得 FeOH_{ads} 在电极表面具有较高的吸附覆盖率.当 $\theta < 0.5$ 时, $m < 0$,由此得到 Y_F 表达式中 $B = m \cdot b < 0$.同样根据电化学阻抗数学模型理论,此时,电极过程的 EIS 谱应由两个容抗弧组成.结合前面的讨论,如考虑腐蚀产物的影响,此时 EIS 谱似乎应为三个连续的容抗弧组成.但实测谱图中一直没有观察到这一现象,而是表现为可辩的双容抗弧,这可能是由于高覆盖率下 FeOH_{ads} 的吸附与腐蚀产物的沉积具有接近的弛豫时间常数,所以叠合为一个容抗弧.由此认为,对于常温常压下 CO_2 腐蚀,阳极极化 EIS 谱中低频容抗弧的出现,温度较低时,EIS 谱为三个时间常数时,主要由腐蚀产物在电极表面的吸附沉积弛豫过程引起,温度较高 EIS 谱为两个时间常数时,是腐蚀产物沉积和中间产物 FeOH_{ads} 吸脱附弛豫过程综合作用的结果.感抗弧的消失则是由于随反应条件的变化,中间产物 FeOH_{ads} 的吸附覆盖率发生了改变.

3 结 论

1) 常温常压下, P110 钢 CO_2 腐蚀阳极反应的 EIS 谱表现为两种类型,在 70°C 以下为由高频容抗弧、较低频感抗弧和低频容抗弧组成的三个时间常数型谱图,在 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 之间谱图为具有两个时间常数的双容抗弧.

2) 在阳极极化谱图中,感抗弧主要由阳极反应中间产物的吸脱附弛豫过程引起,低频容抗弧在温度较低时主要与腐蚀产物在电极表面的吸附聚集有关,温度较高时则是阳极反应中间物与腐蚀产物共同作用的结果.

3) 感抗弧消失的原因在于,随温度升高导致的电极表面腐蚀环境改变所引起的反应中间

产物 FeOH_{ads} 在电极表面的吸附覆盖率发生了变化。

EIS Characteristics of Anodic Dissolution for P110 Steel under CO₂ Environment

LI Jing^{*}, SUN Dong-bai, YU Hong-ying, MENG Hui-min, LI Hui-qin, YANG De-jun

(Corrosion and Protection Center, School of Material Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing 10083)

LU Min-xu, YAN Mi-lin, ZHAO Guo-xian

(Tubular Goods Research Center of China National
Petroleum Group Corporation Xi'an 710065)

Abstract: Effect of temperature on the electrochemical impedance spectroscopy for P110 steel at anodic polarized potential was investigated in simulated CO₂-saturated oil produced water. The results demonstrated that in the range from room temperature to 90 °C, there was a critical temperature, below which a three-time-constant impedance spectrum was observed and above which a two-time-constant spectrum was shown. A reasonable explanation was given to this phenomenon in an effort to elucidate the mechanism of anodic dissolution and characteristics of CO₂ corrosion.

Key words: CO₂ corrosion, Electrochemical impedance spectroscopy, P110 Steel, Anodic polarization

References:

- [1] Palacios C. A., Shadley J. R. Characteristics of corrosion scales on steels in a CO₂-saturated NaCl brine [J]. Corrosion, 1991, 47(2):122.
- [2] Lijing, et. Corrosion mechanism of steel P110 in CO₂-containing simulated oilfield brine [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection. 1999, 19(5):285.
- [3] Arne dugstad, Liv Lunde. Parametric study of CO₂ corrosion of carbon steel [A]. In: NACE International, Corrosion/94 [C], Houston, Texas: NACE International, Publication Division, 1994:1~16.
- [4] Cao Chunan. On the Equivalent Circuits of Faradaic Impedance of Irreversible Electrode Reactions [J]. Journal of Chinese Society For Corrosion and Protection. , 1990, 10(2):159.