

42CrMo 钢在氯离子溶液中的腐蚀行为研究

周文, 兰伟, 赵帅, 曹献龙, 邓洪达

(重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

摘要: **目的** 通过研究 42CrMo 钻具用钢在常温下不同 Cl^- 浓度溶液中的腐蚀行为, 为其腐蚀速率的预测奠定一定基础。**方法** 采用浸泡实验、电化学测试技术研究 42CrMo 在不同浓度 NaCl 溶液中的平均腐蚀速率和电化学特性, 并结合 SEM 扫描电镜对浸泡 58 h 后的挂片试样进行分析。**结果** 浸泡实验分析表明, 当 Cl^- 达到 60 g/L 时, 42CrMo 钢的腐蚀速率达到最大值, 为 $0.124 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 当 Cl^- 浓度继续增大时, 腐蚀速率随 Cl^- 浓度的增加而逐渐减小。开路电位 E_{ocp} 分析表明, 随着 Cl^- 浓度的增加, E_{ocp} 总体呈现下降趋势, 显示出较大的腐蚀倾向性。极化曲线分析表明, 阴极极化曲线的斜率明显比阳极大, 并且自腐蚀电流密度在 60 g/L Cl^- 溶液中达到最大值, 为 $5.95235 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。腐蚀形貌研究表明, 42CrMo 浸泡 58 h 后, 表面的腐蚀产物分布并不均匀, 均发生了局部点蚀现象。**结论** 随着 Cl^- 浓度的不断增大, 42CrMo 钢的平均腐蚀速率呈现先增大后减小的趋势, 且在 Cl^- 为 60 g/L 时, 平均腐蚀速率最大。42CrMo 钢在静态常温下高 Cl^- 浓度溶液中以局部点蚀为主, 其电化学腐蚀过程主要受阴极去氧极化的控制。

关键词: 42CrMo; Cl^- ; 腐蚀行为; 点蚀; 耐蚀性; 电化学特性

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0216-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.035

Corrosion Behavior of 42CrMo Steel in Chloride Solution

ZHOU Wen, LAN Wei, ZHAO Shuai, CAO Xian-long, DENG Hong-da

(School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: The work aims to lay a foundation for predicting corrosion rate of steel for 42CrMo drilling tool use by studying its corrosion behavior provided with different Cl^- concentration at normal temperature. Average corrosion rate and electrochemical characteristics of 42CrMo in NaCl solution of different concentrations (mass concentration, applicable to the full text) were studied by immersion experiment and electrochemical testing technology, and lacing film specimen was analyzed with scanning electron microscope after 58 h immersion. Immersion experiment analysis showed that corrosion rate of 42CrMo steel reached a maximum of $0.124 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ when the Cl^- concentration reached 60 g/L, the corrosion rate decreased gradually as the Cl^- concentration increased when the Cl^- concentration increased gradually (more than 60 g/L). Open circuit potential E_{ocp} analysis showed that E_{ocp} tended to decline as a whole with the increase of Cl^- concentration, and showed clear tendency toward corrosion. Polarization curve analysis showed that slope of cathodic polarization curve was significantly higher than that of

收稿日期: 2017-02-25; 修订日期: 2017-03-25

Received: 2017-02-25; **Revised:** 2017-03-25

基金项目: 重庆科技学院校内科研基金资助项目 (CK2015Z18); 重庆科技学院研究生科技创新项目 (YKJCX1620202); 重庆高校优秀成果转化项目 (KJZH17136)

Fund: Supported by the Scientific Research Fund Project of Chongqing University of Science and Technology (CK2015Z18), Graduate Student Science and Technology Innovation Project of Chongqing University of Science and Technology (YKJCX1620202), Successful Transformation Project of Chongqing University (KJZH17136)

作者简介: 周文 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料腐蚀。

Biography: ZHOU Wen (1989—), Male, Master graduate student, Research focus: materials corrosion.

通讯作者: 兰伟 (1975—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀。

Corresponding author: LAN Wei (1975—), Male, Master, Professor, Research focus: material corrosion.

anode, and the corrosion current density reached the maximum 5.952 35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, in 60 g/L NaCl solution. Corrosion morphology study of 42CrMo showed that the surface corrosion products were unevenly distributed and subject to local pitting after 58 h immersion. Average corrosion rate of 42CrMo steel first increases and then decreases as Cl^- concentration increases continuously, and it reaches the maximum when the Cl^- concentration is 60 g/L. 42CrMo steel in static state at room temperature is mainly subject to local pitting in high content of Cl^- solution, and the electrochemical corrosion process is mainly controlled by cathodic oxygen depolarization.

KEY WORDS: 42CrMo; Cl^- ; corrosion behavior; pitting; corrosion resistance; electrochemical characteristics

目前，在油气田钻采过程中，随着油气钻井深度的逐渐增加和盐水钻井液的不 断注入，致使井下氯离子含量不断提高，引起井下钻具用钢产生严重的腐蚀^[1-5]。我国油气田的现场应用表明，油气田常使用 20CrMo、35CrMo、42CrMo 等井下钻具用钢。其中，42CrMo 低合金高强钢是国内外油气田环境中广泛使用的一种钻具材料，主要因为该钢具有较高的抗拉强度、较高的塑性和韧性^[6-9]。到目前为止，国内外学者主要研究了 42CrMo 钻具用钢表面渗氮后的耐蚀性。Abdelouahed Chala 等^[10]采用电化学阻抗谱分析了 42CrMo 表面等离子渗氮在 1 mol/L 的 HCl 溶液中的腐蚀行为。Buzdugan Ramona Monica 等^[11]采用线性极化电阻技术评价了经过气相渗氮和 PVD 沉积 TiAlN 双重处理的 42CrMo 在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性。但是，国内外学者对于 42CrMo 钢基体在不同氯离子浓度下的腐蚀行为研究相对较少。

本工作通过失重法、电化学测试以及 SEM 扫描电镜研究 42CrMo 钢在常温下不同氯离子浓度溶液中的腐蚀形貌以及电化学特性，为井下钻具在氯离子溶液中的腐蚀速率预测打下一定基础，同时深化了氯离子腐蚀的基础理论研究。

1 试验

1.1 试验材料

试验材料为国内某钻具生产公司提供的 42CrMo 合金钢，其化学成分见表 1。用线切割机将试样加工成 15 mm×15 mm×4.5 mm 的方块，并用 100[#]~1500[#] 水砂纸逐级打磨，然后用去离子水冲洗，丙酮超声波除油、酒精清洗、干燥后称重，最后放到干燥皿中备用。采用去离子水和分析纯 NaCl 分别配制成 40、60、80、100、120 g/L 的 5 组不同氯离子含量溶液作为腐蚀介质，模拟井下不同氯离子含量对 42CrMo 基体的腐蚀行为影响。

表 1 42CrMo 的化学成分
Tab.1 Chemical composition of 42CrMo

wt%									
C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	
0.38 ~ 0.45	0.17 ~ 0.37	0.50 ~ 0.80	≤0.03	≤0.03	0.90 ~ 1.20	≤0.30	≤0.30	0.15 ~ 0.25	

1.2 试验方法

采用失重法计算试样在不同氯离子含量下的平均腐蚀速率。将试样浸泡 58 h 后，采用 100 mL HCl、100 mL 去离子水和 0.7 g 六次甲基四胺配制的除膜液去除试样表面的腐蚀产物膜，清洗、干燥后采用精度为 0.001 g 的 FA2004B 型电子天平称重。采用 Hitachi S-3700N 扫描电镜对浸泡后的试样进行腐蚀形貌观察。

电化学测试采用经典的三电极体系，选用 Ag/AgCl（饱和 KCl 溶液）作为参比电极，以铂作为辅助电极，试样作为工作电极，工作面积为 1 cm²，三电极都插入腐蚀测试电解池中，测试在 PARST-AT4000 电化学工作站上完成，溶液温度控制在 25 ℃。测试极化曲线前，先将试样浸泡在电解池中 20 min，然后开始测试开路电位，测试时间为 10 min。动电位极化曲线的扫描范围相对于开路电位为 -0.3 ~ 1.2 V，扫描速率为 3 mV/s。

2 试验结果

2.1 浸泡试验

图 1 为 42CrMo 钢在不同氯离子浓度溶液中浸泡 58 h 后的平均腐蚀速率。从图中可以看出，42CrMo 钢的腐蚀速率随 Cl^- 质量浓度的增大，先增大后减小。当 Cl^- 质量浓度较低（小于 60 g/L）时，随着其浓度的增加，溶液的导电性逐渐增强，促进了溶液中电荷的传递。同时， Cl^- 与 Fe^{2+} 发生水解可形成络合物，加

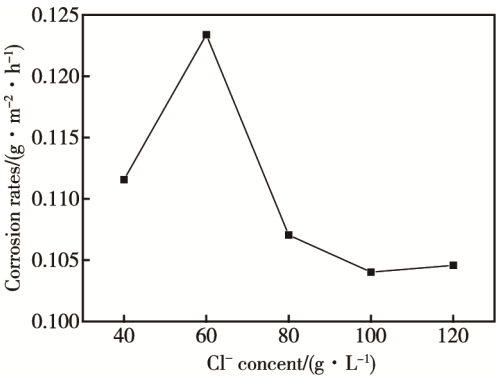


图 1 42CrMo 钢在不同 Cl^- 浓度溶液中的腐蚀速率
Fig.1 Corrosion rate of 42CrMo steel at different chloride ion
concent

速了阳极的活化溶解。以上两种原因导致 42CrMo 钢腐蚀速率增加。当 Cl^- 质量浓度达到 60 g/L 时, 腐蚀速率达到最大值, 为 $0.124 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; 但是当 Cl^- 浓度继续增大时, 腐蚀速率随 Cl^- 浓度的增加而逐渐减小。这主要是因为其对溶解氧的排驱作用不断增强, 溶液中的氧气溶解量逐渐降低, 试样的腐蚀速率减小^[12]。

42CrMo 钢在不同 Cl^- 浓度溶液中浸泡 58 h 后的腐蚀形貌如图 2 所示。从图中可看到, 42CrMo 钢表面的腐蚀产物分布并不均匀, 均发生了局部点蚀现象。

从图 2a 可以看到, 当 Cl^- 质量浓度为 40 g/L 时, 试样腐蚀后表面仍然平整, 砂纸打磨痕迹仍清晰可见, 但可明显地看到试样表面上形成了许多轻微的点蚀坑。当 Cl^- 质量浓度增加到 60 g/L 时, 试样表面上的点蚀坑相对密集, 点蚀坑的直径较大。从图 2c、2d、2e 中可以看出, 随着 Cl^- 质量浓度的继续增加, 试样表面虽然都有轻微的点蚀坑, 但是数量相对较少。因此, 42CrMo 钢在 60 g/L Cl^- 溶液中点蚀敏感性最高, 与浸泡实验的结果相符合。

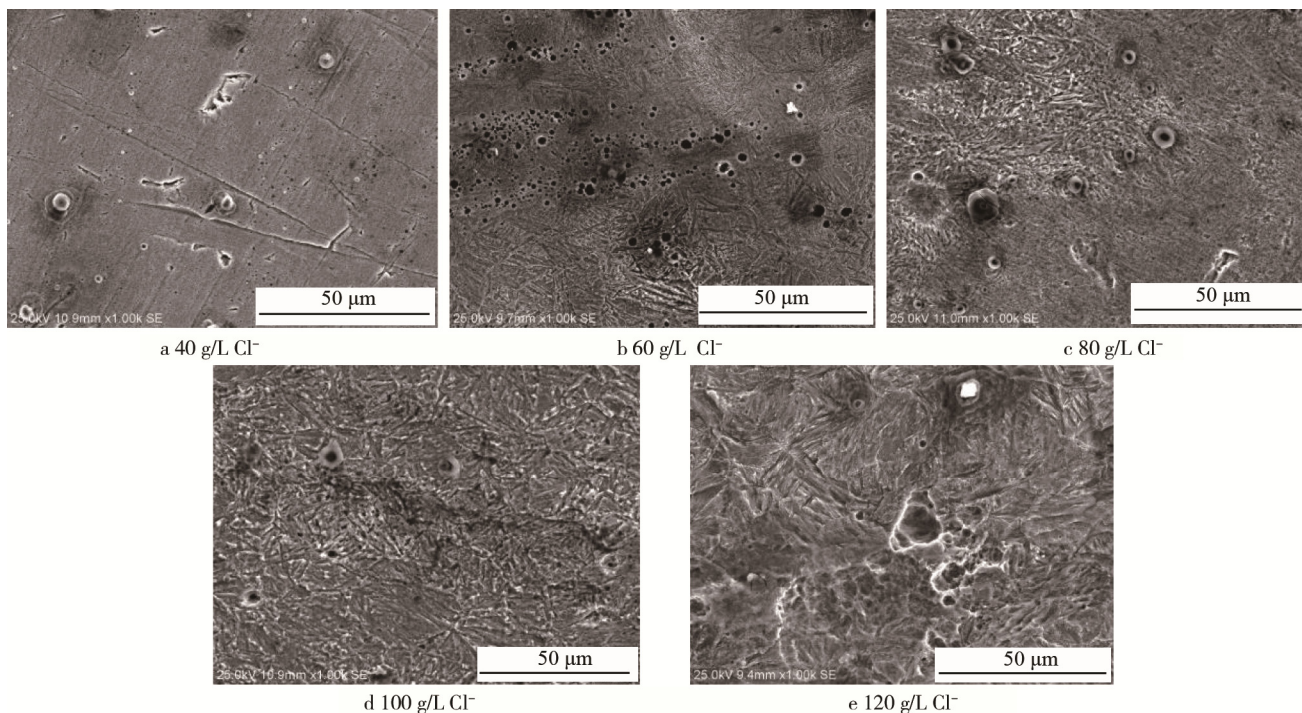


图 2 42CrMo 钢在不同氯离子浓度溶液中浸泡 58 h 后的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphology of 42CrMo steel after immersion in 58 h with different chloride ion concent

2.2 电化学测试

图 3 为 42CrMo 钢在不同浓度的 NaCl 溶液中浸泡 20 min 后的开路电位 E_{ocp} 随测试时间 t 的变化关系图。从图中可以看到, 当 Cl^- 质量浓度大于 60 g/L 时, 随着 Cl^- 浓度的增加, E_{ocp} 总体呈现下降趋势。这说明随着 Cl^- 浓度的增加, 42CrMo 钢的电化学活性或

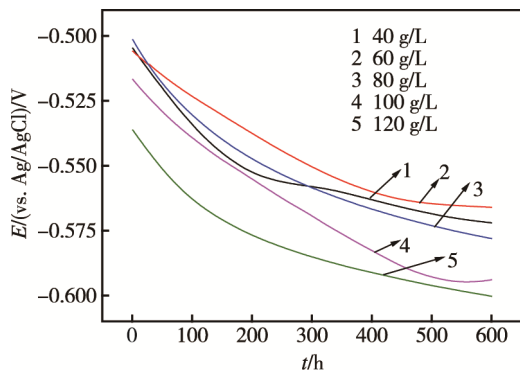


图 3 42CrMo 钢在不同氯离子浓度溶液中的开路电位
Fig.3 Open circuit potential of 42CrMo steel in different chloride ion concent

热力学趋势增大, 从而腐蚀倾向性增加。

42CrMo 钢在不同 Cl^- 浓度溶液中的极化曲线如图 4 所示。从图中可以看到, 随着 Cl^- 浓度的逐渐增加, 自腐蚀电位先正移后负移。采用极化曲线外推法可分别得到不同 Cl^- 浓度下的自腐蚀电流密度, 如表 2 所示。由表可知, 随着 Cl^- 浓度的增加, 自腐蚀电

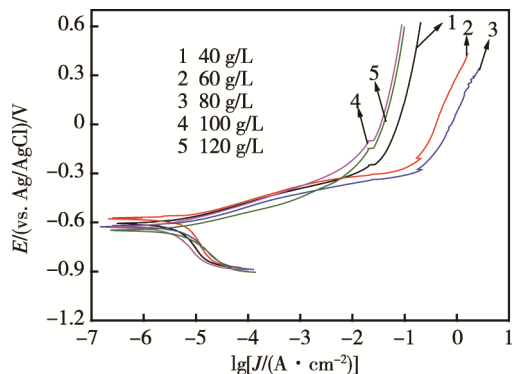


图 4 42CrMo 钢在不同氯离子浓度中的极化曲线
Fig.4 Polarization curves of 42CrMo steel in different chloride ion concent

表 2 42CrMo 钢在不同氯离子浓度下的电化学参数
Tab.2 Electrochemical parameters of 42CrMo steel at different chloride concent

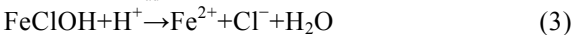
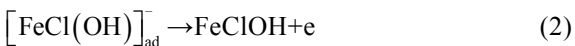
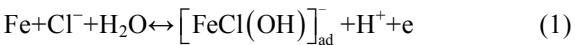
Cl ⁻ / (g·L ⁻¹)	<i>J</i> _{corr} / (μA·cm ⁻²)	<i>b</i> _a / (V·dec ⁻¹)	<i>b</i> _c / (V·dec ⁻¹)	<i>E</i> _{corr} (vs. Ag/AgCl/ Sat.KCl)/V
40	3.551 39	0.090 48	-0.396 66	-0.608 34
60	5.952 35	0.091 50	-0.630 70	-0.578 80
80	4.379 07	0.088 59	-0.304 48	-0.626 63
100	2.322 47	0.085 64	-0.392 37	-0.627 06
120	3.819 73	0.076 25	-0.286 42	-0.645 48

流密度先增大后减小。Cl⁻质量浓度为 60 g/L 时，自腐蚀电流密度最大，为 5.95235 μA/cm²，这说明试样在此浓度下腐蚀最为严重。

由图 4 可明显看到，在不同 Cl⁻浓度的极化过程中，阳极均发生了微弱的钝化现象，可能生成了氢氧化铁或者氢氧化铬腐蚀产物膜。由图 4 和表 2 可知，阴极极化曲线的 Tafel 斜率明显比阳极的大，这说明该腐蚀过程主要受阴极去氧极化的控制。

3 分析与讨论

在含有侵蚀性 Cl⁻的腐蚀溶液中，试样的电化学腐蚀过程主要受阴极去氧极化过程的控制，Cl⁻并不是腐蚀的主导因素，但是，其能诱发、活化并促进 42CrMo 钢表面发生局部点蚀，局部点蚀示意图如图 5 所示。一方面，当试样浸泡在 Cl⁻溶液中时，溶液中的氧使 42CrMo 钢发生氧化，Fe 不断发生溶解并产生 Fe²⁺，致使阳极试样表面的 Fe²⁺浓度不断提高，Fe²⁺和溶液中的 OH⁻发生反应形成 Fe(OH)₂ 腐蚀产物膜，阻止了溶解氧进入孔内，致使孔内外形成氧浓差微电池，促进了点蚀的发展。另一方面，当溶液中含有侵蚀性 Cl⁻时，由于体积小、活性高的 Cl⁻能优先有选择地吸附在 42CrMo 表面的一层腐蚀产物膜上，排挤掉腐蚀产物膜中的氧原子，并与腐蚀产物膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物，当氯化物水解时，发生以下反应^[13-15]。



水解时产生的 H⁺降低了溶液的 pH 值，即蚀坑内溶液发生酸化。随着小孔腐蚀的进行，孔内溶液中 H⁺浓度升高，pH 值不断下降。在这种强侵蚀性的介质条件下，孔内金属保持活性溶解状态，小孔腐蚀才得以继续发展，继而在 42CrMo 钢的基体上形成了坑蚀。水解后 Cl⁻又能在电场的作用下回到试样表面，继续活化试样表面，促进腐蚀的进一步发展。这两方面的共同作用促进了 42CrMo 钢表面点蚀的形成与发展。但是，随着 Cl⁻浓度的不断增大，对氧的排驱作

用逐渐增强，致使溶液中的溶解氧逐渐降低，消除了小孔内的氧浓差极化，降低了试样的腐蚀速率^[16]。

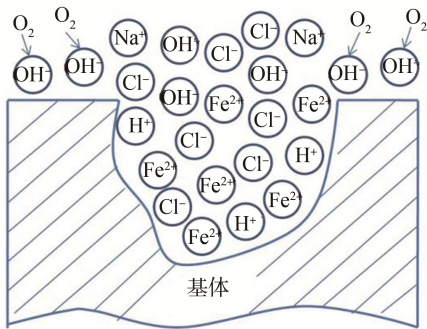


图 5 42CrMo 钢表面的局部点蚀示意图
Fig.5 Local pitting of 42CrMo steel surface

4 结论

- 1) 随着 Cl⁻浓度的不断增大，42CrMo 钢的平均腐蚀速率呈现先增大后减小的趋势，且在 Cl⁻质量浓度为 60 g/L 时，平均腐蚀速率最大。
- 2) 在静态常温下的高含 Cl⁻溶液中浸泡 58h 后，42CrMo 呈现明显的点蚀特征。42CrMo 钢在不同 Cl⁻浓度溶液中的电化学腐蚀过程主要受阴极去氧极化的控制。为了更好地研究 42CrMo 钻具用钢的耐蚀性，将来有必要探讨 42CrMo 钢基体在高温高压高 Cl⁻浓度环境下的腐蚀行为。

参考文献：

[1] 刘杰,李建东,吕雷,等. 油井井下防腐工具的应用评价[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 92-97.
LIU Jie, LI Jian-dong, LYU Lei, et al. Evaluation on Application of Corrosion Protection Downhole Tool in Oilwells[J]. Surface Technology, 2016, 45(8): 92-97.

[2] ZHI Z, ZHOU X Y, ZENG D Z, et al. Evaluation on Chloride Cracking of S135 High-strength Drill Pipe[J]. Advanced Materials Research, 2012, 430(1): 636-639.

[3] 周永章. 盐井钻井的盐水泥浆液中钻具的腐蚀与防护研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(6): 424-428.
ZHOU Yong-zhang. Corrosion and Protection of Steel G105 for Drill Tools in Saling Slurries[J]. Corrosion Science & Protection Technology, 2008, 20(6): 424-428.

[4] CUI X Y, WANG C B, KANG J J, et al. Influence of the Corrosion of Saturated Saltwater Drilling Fluid on the Tribological Behavior of HVOF WC-10Co4Cr Coatings [J]. Engineering Failure Analysis, 2016, 71(2): 195-203.

[5] GONZALEZ J M, QUINTERO F, ARELLANO J E, et al. Effects of Interactions between Solids and Surfactants on the Tribological Properties of Water-based Drilling Fluids[J]. Colloids & Surfaces a Physicochemical & Engineering Aspects, 2011, 391(1): 216-223.

[6] 张雷. 钻采工具用 35CrMo 钢的 CO₂ 腐蚀及 Ni-Fe-P 镀

- 层的防护机理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2013.
- ZHANG Lei. Study on the Protective Mechanism of 35CrMo Steel CO₂ Corrosion and Ni-Fe-P Coatings for Drilling Tools[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2013.
- [7] 鲁亮. 35CrMo 钢在 CO₂ 饱和溶液中的腐蚀行为研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2011.
- LU Liang. Study on Corrosion Behavior of 35CrMo Steel in CO₂ Saturated Solution[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2011.
- [8] SAIED C, CHALA A, BELAHSEN O, et al. Tribological Behavior of 42CrMo4 Steel Nitrided by Plasma[J]. Acta Metallurgica Slovaca, 2015, 21(3): 220-225.
- [9] BELAHSEN O, CHALA A, BENRAMACHE S. Corrosion Behaviour of the 42CrMo4 Steel Nitrided by Plasma [J]. Oriental Journal of Chemistry, 2013, 29(4): 1543-1546.
- [10] CHALA A, DARSOONIA, BELAHSEN O, et al. Electrochemical Corrosion of 42CrMo4 Steel Nitrided with Different Impedance Parameters[J]. Journal of Chemistry and Materials Research, 2015, 2(2): 39-41.
- [11] BUZDUGAN R M, DAN M, HULKA I, et al. Corrosion Behaviour of Duplex Treated EN 42CrMo4 Steel by Gas Nitriding and TiAlN PAPVD Deposition[J]. Advanced Materials Research, 2016, 1138(1): 159-164.
- [12] 刘智勇,董超芳,贾志军,等. X70 钢在模拟潮湿存储环境中的点蚀行为[J]. 金属学报, 2011, 47(8): 1009-1016.
- LIU Zhi-yong, DONG Chao-fang, JIA Zhi-jun, et al. Pitting Corrosion of X70 Pipeline Steel in the Simulated Wet Storage Environment[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(8): 1009-1016.
- [13] 刘会,赵国仙,韩勇,等. Cl⁻对油套管用 P110 钢腐蚀速率的影响[J]. 石油矿场机械, 2008, 37(11): 44-48.
- LIU Hui, ZHAO Guo-xian, HAN Yong, et al. Effects of Cl⁻ on Corrosion Rate of P110 Tube and Casing Steel[J]. Oil Field Equipment, 2008, 37(11): 44-48.
- [14] GREENE N D, FONTANA M G. An Electrochemical Study of Pitting Corrosion in Stainless Steels[J]. Corrosion, 1959, 15(1): 39-44.
- [15] ROSENFELD I L, MARSHAKOV I K. Mechanism of Crevice Corrosion[J]. Corrosion, 1964, 20(4): 115-125.
- [16] 贾静焕,刘智勇,杜翠薇,等. X80 和 X52 钢在模拟海水环境中的腐蚀行为与规律[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 327-332.
- JIA Jing-huan, LIU Zhi-yong, DU Cui-wei, et al. Corrosion Behavior and Regular Pattern of X80 and X52 Steel in Simulated Seawater Environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34 (4): 327-332.