

腐蚀与防护

5Cr 油套管钢在含 Cl^- 的 CO_2 环境中的腐蚀特性研究

赵国仙¹, 刘冉冉^{1*}, 李琼玮^{2,3}, 杨立华^{2,3}, 孙雨来^{2,3},
丁浪勇¹, 王映超¹, 张思琦⁴, 宋洋⁴

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065; 2. 长庆油田分公司油气工艺研究院, 西安 710018; 3. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 西安 710018;
4. 西安摩尔石油工程实验室股份有限公司, 西安 710065)

摘要: 目的 掌握油气井生产中 CO_2 腐蚀对油套管的影响规律, 研究兼顾耐蚀性和经济性的 5Cr 油套管材料在含 Cl^- 的 CO_2 环境中不同时间下的腐蚀演变规律。方法 采用 XRD、XPS、SEM 和 EDS 等技术分析 5Cr 油套管钢在不同时间下腐蚀产物膜的演变情况, 利用丝束电极 (WBE) 和阻抗测试 (EIS) 技术对其腐蚀电化学行为进行研究。结果 5Cr 油套管钢腐蚀后期的平均腐蚀速率约为初期的 1/2, 在腐蚀 14 d 后, 腐蚀产物膜中的 Cr 富集大于 30%, Cr、Fe 质量比达到较高水平, 约为基体的 15 倍。随着腐蚀的进行, 电荷传递电阻和产物膜覆盖引起的电阻增大, 电化学反应阻力增大。在腐蚀前期具有局部不均匀性, 随着腐蚀的进行, 电极腐蚀电位有负移现象, 最终分布区间为 $-0.59 \sim -0.61 \text{ V}$, 电极表面阳极电流区域大幅减少。结论 在腐蚀时间延长的条件下, 5Cr 油套管钢腐蚀产物膜的致密性增加, 电荷传递电阻呈变大趋势。在产物膜下的 5Cr 油套管钢区域, 电流发生由阴极向阳极极性转变的现象, 产物膜存在的孔隙使 5Cr 油套管钢基体金属被腐蚀, 从而导致阳极电流的出现。表面局部腐蚀电位阳极区的形成和扩展使其有产生点蚀的倾向, 但腐蚀产物逐渐沉积在点蚀坑内壁, 形成了 Cr 富集的保护性表面层, 原发生点蚀区域由原阳极活性点位转变为阴极区, 对其发展起到了抑制作用。

关键词: 5Cr 油套管钢; CO_2 腐蚀; 腐蚀产物膜; Cr 元素富集; 电化学阻抗谱; 丝束电极

中图分类号: TG174 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)06-0055-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.005

Corrosion Characteristics of 5Cr Oil Casing Steel in Cl^- -containing CO_2 Environment

ZHAO Guoxian¹, LIU Ranran^{1*}, LI Qiongwei^{2,3}, YANG Lihua^{2,3}, SUN Yulai^{2,3},
DING Langyong¹, WANG Yingchao¹, ZHANG Siqi⁴, SONG Yang⁴

(1. School of Material Science and Technology, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. Research Institute of Oil & Gas Technology, Changqing Oilfield, Xi'an 710018, China;

3. National Engineering Laboratory for Exploration and Development of Low-Permeability Oil & Gas Field, Xi'an 710018, China; 4. Xi'an Moore Petroleum Engineering Laboratory Limited Company, Xi'an 710065, China)

收稿日期: 2023-03-27; 修订日期: 2023-11-06

Received: 2023-03-27; Revised: 2023-11-06

引文格式: 赵国仙, 刘冉冉, 李琼玮, 等. 5Cr 油套管钢在含 Cl^- 的 CO_2 环境中的腐蚀特性研究[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 55-66.

ZHAO Guoxian, LIU Ranran, LI Qiongwei, et al. Corrosion Characteristics of 5Cr Oil Casing Steel in Cl^- -containing CO_2 Environment[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 55-66.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: Wire beam electrode (WBE) technology can accurately describe the corrosion potential and current density distribution of the electrode surface, and EIS technology can obtain the corrosion electrochemical information of the metal substrate under the cover of the corrosion product film, and combine the advantages of the two to study and analyze the CO₂ corrosion characteristics of 5Cr oil casing steel at different temperature accurately and in detail. Among them, the corrosion products form a barrier film on the inner wall of the pipeline have a great degree of protection for the pipe body itself and reduce the overall corrosion rate. However, there will be rupture and regeneration of the product film at different stages of corrosion, and the pores of the corrosion product film will cause the active site of the substrate to react, and local corrosion is prone to occur here, and there is a tendency to form pitting corrosion, and the effect of local damage on local corrosion of the substrate has not gotten much enough attention, so it is necessary to study it.

The corrosion characteristics of 5Cr oil casing steel in the environment of 0.1 MPa CO₂ and 65 g/L Cl⁻ were studied by immersion test and electrochemical test. The corrosion product layer for different corrosion time was analyzed by XRD, XPS, SEM and EDS and the polarization curves and impedance spectroscopy test were used to analyze electrochemical characteristics of 5Cr oil casing steel. The results showed that the corrosion product layer on 5Cr oil casing steel surface was composed of FeCO₃ and Cr(OH)₃ inlays in inner layer and the grainy CaCO₃ in outside layer. After 14 d, the Cr enrichment in the corrosion product layer reached more than 30%, and the mass fraction ratio of Cr/Fe in the product layer reached higher, which was about 15 times of the substrate. As the corrosion progressed, the overall resistance caused by the fitted charge transfer resistance and the product film coverage in the circuit became larger, so that the anode reaction was inhibited, the charge transfer process became more and more difficult, and the resistance of the electrochemical reaction increased significantly. In the early stage of corrosion, there was local inhomogeneity, and with the progress of corrosion, the electrode corrosion potential had a negative shift, and the final distribution range was -0.59~-0.61 V, and the anode current area on the electrode surface was greatly reduced. The capacitive impedance arc with a large radius is formed in the electrochemical impedance spectrum of 5Cr oil casing steel, the film coverage degree and compactness of the corrosion product increase, the resistance caused by the charge transfer resistance in the equivalent circuit tends to increase, and the resistance of the electrochemical reaction increases significantly. The formation and expansion of the local anode zone on the surface of 5Cr oil casing steel have the tendency to cause pitting corrosion, and it is formed at the void channel of the film in the early stage of corrosion. The corrosion products are gradually deposited on the inner wall of the pit, and a protective surface layer with obvious Cr enrichment is formed on the inner wall of the pit, and the original pitting corrosion area is transformed from the original anode active point to the cathode area, which inhibits its development. The polar transformation phenomenon of the 5Cr oil casing steel area current under the corrosion product film occurs from the cathode to the anode, and the pores in the product film make the 5Cr oil casing steel base metal corroded, resulting in the appearance of anode current.

KEY WORDS: 5Cr oil casing steel; CO₂ corrosion; corrosion product film; Cr element enrichment; electrochemical impedance spectroscopy; wire beam electrode

低铬钢在 CO₂ 环境中的耐蚀性受到广泛关注^[1-3], 在腐蚀环境下, 与碳钢相比, 低铬钢的前期腐蚀更为严重^[4-5], 但当表面形成腐蚀产物膜后, 其耐蚀性远优于碳钢^[6-7], 故低铬钢耐蚀的关键在于腐蚀产物膜的保护作用^[8-9]。从 20 世纪 90 年代起, 对既具有良好耐蚀性、又能兼顾经济性的低铬钢的研究热度持续上涨, 国内外陆续开始生产适用于 CO₂ 油气田开发的经济型低铬钢, 诸多单位相继研发了经济型低铬油套管, 目前相关油套管已得到大多数石油企业的认可, 并带来了巨大的经济效益, 且社会效益和环保效益显著。兼具良好耐蚀性和经济性的低铬钢有望在中等苛刻环境下代替普通碳钢和不锈钢在油气田的现场应用, 其耐蚀性能和电化学腐蚀特性更值得研究。

Min 等^[10]采用腐蚀实验和电化学测试相结合的

手段研究了 3Cr 钢, 研究表明, 随着腐蚀的进行, 钢体表面腐蚀产物膜的致密性增加、导电性降低, 膜具有阳离子选择性, 对基体的保护作用显著。这类研究多采用 EIS 技术, 但该技术只能提供金属表面电化学响应的平均特征信息, 无法获得局部腐蚀的具体信息。此时, 丝束电极技术 (WBE) 走进研究人员的视野。早期, Tan 等^[11]采用 WBE 技术研究了碳钢在有保护涂层下的腐蚀特征, 测试得出具体准确的电化学局部腐蚀信息, 验证了 WBE 技术在表征局部信息上的可用性和优越性。董泽华等^[12]采用 WBE 中的腐蚀电位/电流密度监测技术模拟了腐蚀溶液对碳钢局部腐蚀的影响, 基于电极表面腐蚀电位/电流密度的分布规律提出了局部腐蚀因子, 以定量表征腐蚀的不均匀特征。可见, WBE 技术为金属局部腐蚀研究提

供了新途径^[13-15]。

腐蚀产物在管道内壁形成的屏障膜可以在很大程度上对管体本身起到保护作用,降低总体腐蚀速率。然而,在腐蚀的不同时期会有产物膜的破裂和再生情况,膜中的孔洞会使基体出现反应的活性位点,使此处易发生局部腐蚀,有形成点蚀的倾向^[16],此类局部腐蚀的特征尚未得到关注,有必要对其进行研究。本文通过丝束电极技术(WBE)准确描述所测电极表面腐蚀电位和电流密度分布情况,同时利用EIS技术获得腐蚀产物膜覆盖下的平均电化学信息,结合两者可既准确又详细地研究 5Cr 油套管钢在含 Cl⁻ 的 CO₂ 环境中的腐蚀特征。

1 试验

1.1 材料

试验材料选用某油田现场使用的 5Cr 油套管钢,该材料 Cr 和 Fe 的质量比为 0.056 3。用于失重分析的试样尺寸为 50 mm×10 mm×3 mm,每组试验设置 5 个平行样,其中 3 个用于计算均匀腐蚀速率,另外 2 个用于 SEM 和 XRD 分析。用于电化学分析的试样尺寸为 ϕ 12 mm×4 mm。

表 1 5Cr 油套管钢化学成分
Tab.1 Chemical composition of 5Cr oil casing steel
wt. %

Mn	Cr	P	C	Si	Mo	S	Ni	Cu	Fe
0.170	5.280	0.004	0.060	0.340	0.300	0.002	0.005	0.006	Bal.

1.2 实验室模拟试验

试验前,将试样挂片依次用 320[#]、600[#]、800[#]、1200[#]砂纸打磨,后用丙酮充分除油,酒精脱水并冷风吹干,使用游标卡尺测量试样的尺寸(精确至 0.01 mm),用电子天平称量试样腐蚀前的质量(精确到 0.1 mg)。采用 1 L 容器进行模拟腐蚀试验。利用配比溶液模拟某油田采出水,采用分析纯试剂和去离子水配置,试验条件及腐蚀溶液成分如表 2 所示。通过对某油田不同条件下的环境因素进行试验设置,以腐蚀时间为变量,研究不同腐蚀时间下产物膜演变规

表 2 腐蚀溶液及试验条件
Tab.2 Corrosive solution and experimental conditions

Corrosion solution composition/(g·L ⁻¹)	Temperature/℃	Partial pressure of CO ₂ /MPa	Corrosion time/d
CaCl ₂ : 16.899 8; NaCl: 92.818 4; KCl: 0.563 2; Na ₂ SO ₄ : 3.493 2; MgCl ₂ ·6H ₂ O: 1.827 0; NaHCO ₃ : 0.612 4	90	0.1	1, 3, 7, 14, 21, 28

律。调研结果表明,服役环境中 Cl⁻ 的质量浓度多处于 13.91~69.91 g/L,因此,为考察最大程度上 Cl⁻ 对 5Cr 油套管 CO₂ 腐蚀性能的影响,将 Cl⁻ 的质量浓度设置为 65 g/L。

将 5 个试样均匀挂入容器中,并用 K-704 有机硅密封胶密封容器。用 N₂ 对溶液除氧 1 h,待温度升至 90 ℃后,充入 0.1 MPa 的 CO₂ 气体。试验结束后,称量 10 g 六次甲基四胺和 100 mL 盐酸,用蒸馏水定容至 1 L 配制成酸洗液,酸洗 3 个试样后,用蒸馏水冲洗表面余酸,并经酒精脱水后放入干燥皿 2 h 后称重,利用失重法计算试验的平均腐蚀速率。采用 Nova Nano 扫描电镜和能谱分析仪对试样进行表面腐蚀产物形貌和元素分析。采用德国布鲁克 D8A 型 X 射线衍射仪对表面腐蚀产物的组分进行分析。采用美国赛默飞 K-alpha 型 X 射线光电子能谱对腐蚀产物进行物相分析,对腐蚀产物中的具体元素进行价态分析。

利用电化学原位测试技术研究 5Cr 油套管钢在模拟环境中的腐蚀行为。测试设备为 Versa STAT 3 电化学工作站,采用三电极体系,工作电极为 5Cr 油套管钢试样,辅助电极为石墨电极,参比电极选用 Ag/AgCl(饱和 KCl)电极。在电化学测试前,逐级打磨试样,待丙酮除油、酒精清洗后,安装试样。用 N₂ 对溶液除氧 2 h,待温度升至 90 ℃后通 0.1 MPa 的 CO₂ 气体,待电位稳定后开始测试。交流阻抗谱测试频率为 10⁵~10⁻² Hz,扰动信号为幅值 10 mV 的正弦波,采用 ZSimpwin 软件进行数据拟合分析。利用 WBE 技术研究 5Cr 油套管钢腐蚀产物膜对局部腐蚀电位、电流变化的影响,测试设备为 CS5000X 列阵电极扩展器和 CST520 列阵电极电化学扫描系统,测试前,用 5Cr 丝束电极逐级打磨,待丙酮除油、酒精清洗后,安装电极。用 N₂ 对溶液除氧 2 h,待温度升至 90 ℃后通充入 0.1 MPa 的 CO₂ 气体。测试 1、3、7、14、21、28 d 时腐蚀电位和电流的演变情况。

2 结果与分析

2.1 均匀腐蚀速率

5Cr 油套管钢的均匀腐蚀速率与时间的关系曲线如图 1 所示。可见,在第 1 d 时,均匀腐蚀速率最大,随后急剧降低,在 7 d 后保持较稳定的状态。腐蚀 7、14、21、28 d 时的均匀腐蚀速率约为第 1 d 和第 3 d 时的 1/2。这说明试样表面生成的腐蚀产物膜对基体在一定程度上起到了保护作用,且当腐蚀产物膜逐渐完整时,可有效阻隔腐蚀介质的侵蚀,使腐蚀速率大幅下降后保持较稳定水平。

2.2 腐蚀产物

不同腐蚀时间下 5Cr 油套管钢表面的腐蚀产物形貌如图 2 所示,不同区域的 EDS 分析结果如表 3

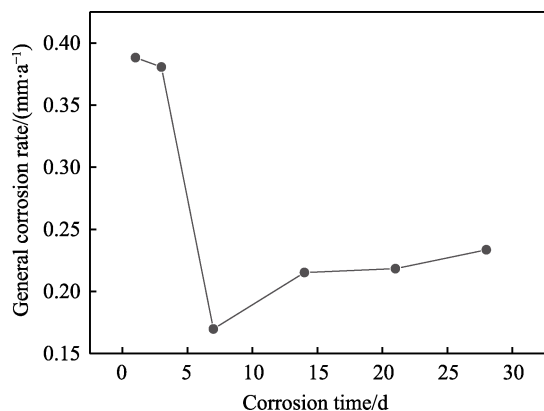


图 1 5Cr 油套管钢的均匀腐蚀速率与腐蚀时间的关系曲线

Fig.1 Relationship curve between the uniform corrosion rate and corrosion time of 5Cr oil casing steel

所示。试样腐蚀 1 d 后的表面形貌见图 2a, 可见, 部分龟裂状的物质和白色圆球颗粒物质相嵌连构成底层腐蚀产物, 有少量白色纺织状物质结簇成团分布于上方, 并见少量棒状颗粒散落其间。通过局部 EDS 分析区域 2 白色圆球颗粒主要元素为 Fe、O、C, 并含有少量 Ca 元素; 区域 3 白色纺织状物质中 Fe、O 含量较高, 同时含有 Ca、C 元素; 区域 4 棒状颗粒物质的主要元素为 Ca 和 O, 并且检测出 C 元素。试样腐蚀 3 d 后的表面形貌见图 2b, 明显可见底层腐蚀产物结构更致密, 但仍呈现龟裂状, 白色圆球颗粒状物质减少, 在其上方分布有大量棒状晶体颗粒。试样腐蚀 7 d 后的表面形貌见图 2c, 可见底层为致密的龟裂状腐蚀产物, 附着的圆形颗粒状物质几乎全部消失, 在其上方可见大量棒状颗粒, 同时, 在棒状颗粒

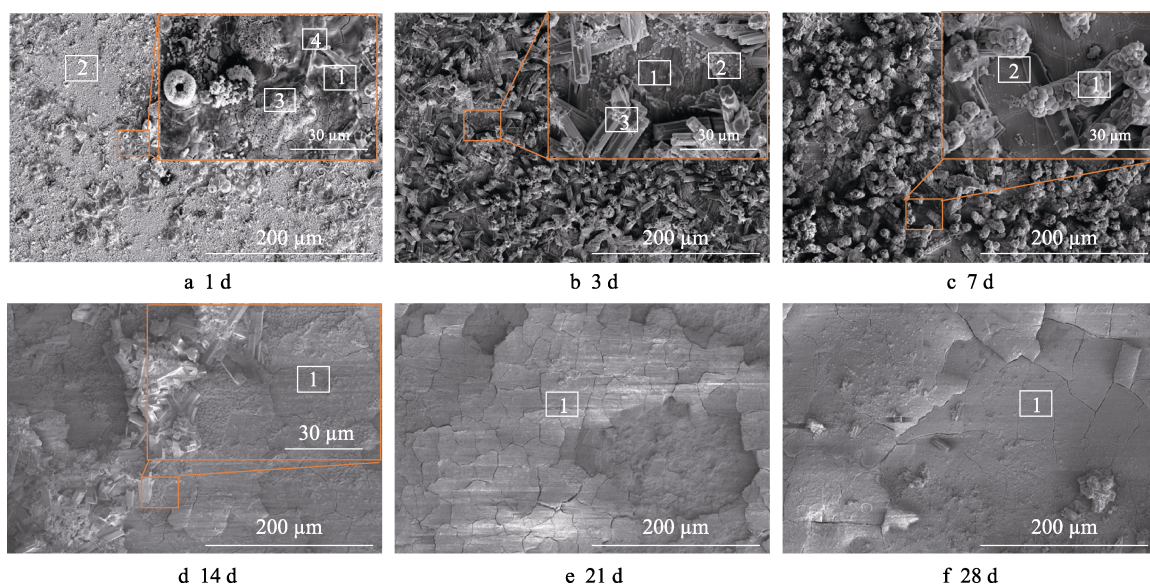


图 2 5Cr 油套管钢在不同时期的腐蚀产物表面微观形貌

Fig.2 Microscopic morphology of 5Cr oil casing steel corrosion products for different corrosion time

表 3 5Cr 油套管钢腐蚀产物膜元素 EDS 分析结果

Tab.3 Corrosion product layer element EDS analysis of 5Cr oil casing steel

								wt. %
Figure	Scan area	Cr	Fe	O	C	Si	Mo	Ca
Fig.2a	1	1.1	49.7	37.6	2.2	1.0	1.8	6.6
	2	1.4	46.0	40.6	5.6	0.5	1.5	4.4
	3	0.7	14.5	37.9	0.3	0.9	1.6	44.1
	4	0.8	4.5	15.7	0.4	—	1.8	76.8
Fig.2b	1	32.1	30.2	21.5	2.3	3.2	1.3	9.4
	2	4.1	28.3	36.7	0.5	—	1.5	28.9
	3	1.1	—	17.1	0.4	—	—	81.4
Fig.2c	1	1.9	45.9	39.6	2.8	0.3	1.8	7.7
	2	45.6	21.9	15.9	5.1	4.1	1.2	6.2
Fig.2d	1	47.7	21.1	12.7	1.9	7.2	1.3	8.1
Fig.2e	1	43.5	25.1	16.1	1.8	5.7	1.1	6.7
Fig.2f	1	17.3	40.4	28.7	3.5	7.7	1.1	1.3

表层附着有一层小花苞圆形颗粒物质, 进行 EDS 分析后确定其主要元素为 Fe、O、C 及少量 Ca 元素, 与腐蚀 1 d、3 d 后出现的圆球颗粒相似。试样腐蚀 14 d 后的表面形貌见图 2d, 可见表面有龟裂状腐蚀产物, 且有部分棒状结晶分散于上方。试样腐蚀 21 d、28 d 后的表面形貌见图 2e 和图 2f, 可见试样表面较光滑, 龟裂状腐蚀产物明显可见, 有部分龟裂鼓包、脱落现象。此外, 由不同试样的龟裂状底层区域 EDS 分析结果可知, Cr 元素含量随着腐蚀时间的延长而增加, 在腐蚀 7 d 后达到较高水平。

不同腐蚀时间下 5Cr 油套管钢试样表面腐蚀产物膜的截面形貌如图 3 所示。可见, 随着腐蚀时间的延长, 5Cr 油套管钢表面腐蚀产物膜逐渐增厚, 在腐蚀产物膜/基体界面处出现了点蚀。对截面上腐蚀产物膜的 Cr 含量进行区域扫描, 结果如图 4 所示。可见, 腐蚀产物膜中存在 Cr 元素的富集。腐蚀时间越长, 截面中 Cr 富集越明显。Takabe 等^[17]研究发现, 5Cr 钢腐蚀产物膜中的 Cr 的质量分数在腐蚀 24 h 后达到 50%, 是基体 Cr 含量的 10 倍, 当腐蚀 720 h 时, 产物膜中的 Cr 含量保持不变, 与本次试验结果基本

一致。

用 EDS 分析试样截面靠近基体的点蚀坑腐蚀产物膜内侧 (如图 3a~f 中黑色箭头所示) 和远离基体的产物膜外侧 (如图 3a~f 中白色箭头所示) 的 Cr 和 Fe 质量比, 并对腐蚀产物膜的平均厚度、平均点蚀深度进行统计, 前者利用扫描电镜进行测量, 后者则采用显微刻度的金相显微镜, 利用显微聚焦测量的原理, 使点蚀坑周围的基面和坑底在显微镜的视场中两次清晰成像, 然后根据目镜焦距的变化测得点蚀深度, 结果如图 5 所示。可见, 随着时间的延长, 腐蚀产物的厚度和点蚀坑的平均深度逐渐增大, 在远离基体的腐蚀产物膜中, Cr/Fe 的质量比基本不变, 而靠近基体的 Cr/Fe 质量比在第 7 d 最大、在 14 d 后保持稳定。可见, Cr/Fe 质量比的增大使产物膜的保护性增强, 从而使腐蚀速率下降, 该结果与图 1 结果吻合。

腐蚀不同时间后 5Cr 油套管钢试样表面腐蚀产物膜的 XRD 谱如图 6 所示。可见, XRD 图谱均存在明显非晶包, 经过查阅文献可知, 此底层物质为非晶态的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ^[18-20], 即试样表面形貌分析中的底层龟裂状产物。

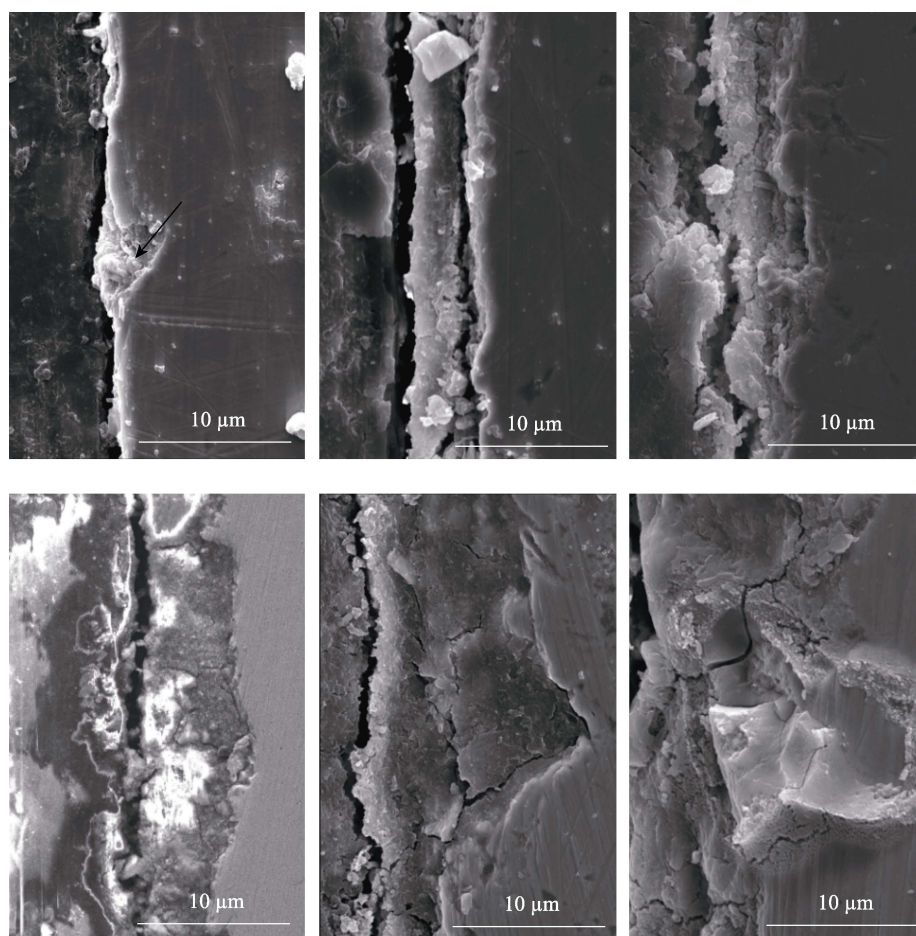


图 3 不同腐蚀时间下的 5Cr 油套管钢试样截面

Fig.3 Cross-sections of 5Cr oil casing steel specimens for different corrosion time

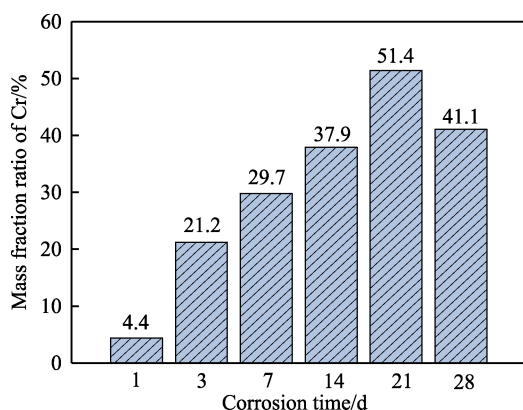


图4 不同腐蚀时间 5Cr 油套管钢试样
截面 Cr 含量测试结果

Fig.4 Test results of Cr content of cross-section
of 5Cr oil casing steel specimens for
different corrosion time

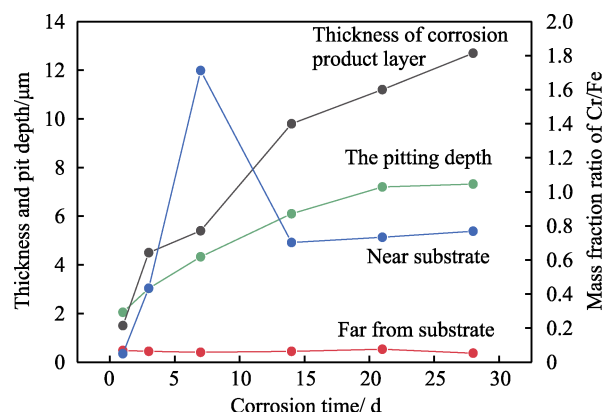


图5 腐蚀不同时间下 5Cr 油套管钢的产物膜厚度、
点蚀深度及箭头所示位置 Cr/Fe 质量比

Fig.5 Product film thickness, pitting depth and Cr/Fe
mass fraction ratio of 5Cr oil casing steel at location
indicated by arrow for different corrosion time

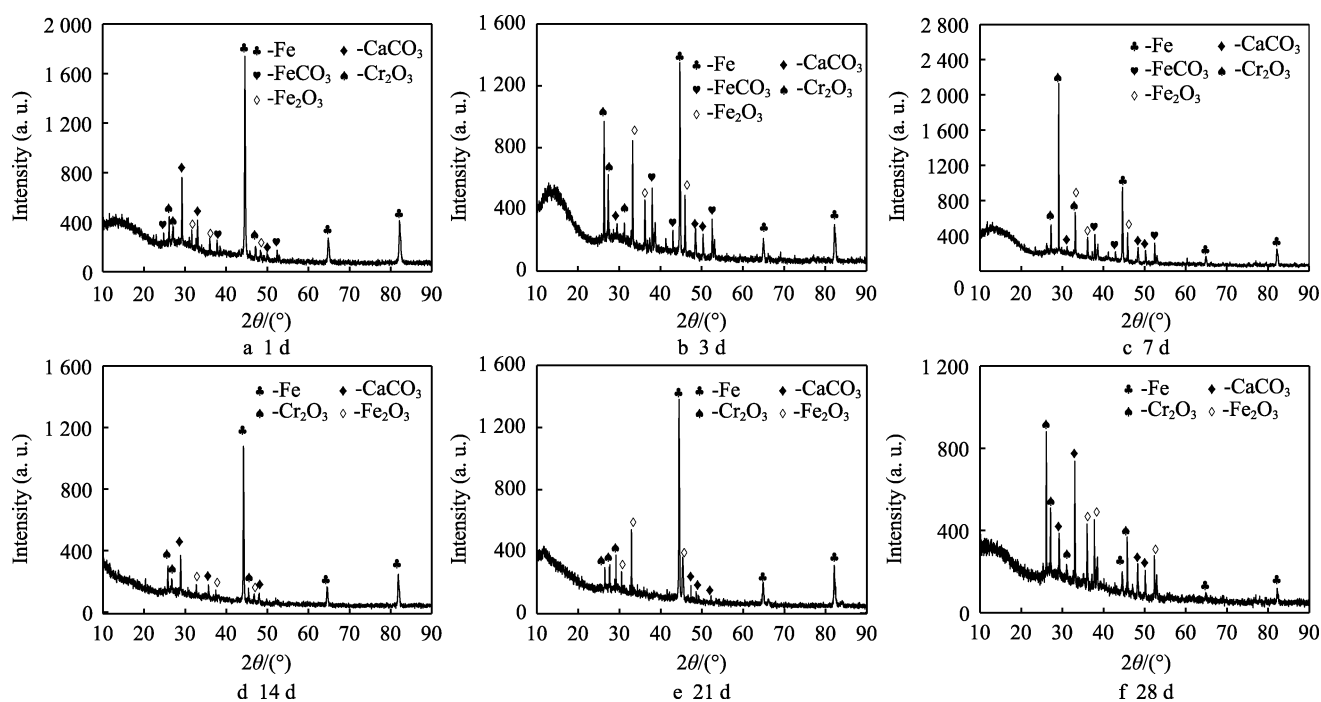


图6 5Cr 油套管钢腐蚀不同时间后产物膜 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of 5Cr oil casing steel corrosion product for different corrosion time

腐蚀 1、3、7 d 时,在腐蚀产物中可见 Fe、 FeCO_3 、 CaCO_3 和 Fe_2O_3 。由于腐蚀介质中含有较高浓度的 Ca^{2+} , Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 离子交互作用形成 Fe 和 Ca 的复盐,影响了 FeCO_3 的析出,造成 FeCO_3 衍射峰较弱。由于模拟工况环境的溶液中含有大量的 Ca^{2+} ,在 CO_2 气氛中反应形成的 CaCO_3 沉积在试样表面,Hua 等^[21]研究了 Ca^{2+} 对 3Cr 钢耐蚀性的影响,研究发现, CaCO_3 晶体颗粒在试样表面沉积会对基体起到一定的保护作用。 Fe_2O_3 不是真正的腐蚀产物,只是 FeCO_3 在空气中氧化分解或金属在空气中腐蚀的产物,在储存和测试过程中会被缓慢氧化,从而形成了此物质。腐蚀 14、21、28 d 时,XRD 图谱中除了 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的脱水形成了 Cr_2O_3 外,可见 Fe、 CaCO_3 和 Fe_2O_3 ,未见

FeCO_3 。Doi 等^[22]研究表明,腐蚀环境中的 Cr^{3+} 会抑制 FeCO_3 的形成。随着腐蚀时间的延长,Cr 富集越来越明显,故在 XRD 中未见明显的 FeCO_3 衍射峰。

为了进一步分析 Cr 元素的存在状态,获得腐蚀产物膜中 Cr 元素的价态详细信息,采用 X 射线光电谱(XPS)分析 Cr (2p) 元素的精细谱,如图 7 所示。可以看出,在 576.23 eV 和 577.38 eV 附近有明显的结合能峰,分别对应的是 Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,说明 Cr 在腐蚀产物膜中主要是以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 Cr_2O_3 的形式存在。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 是非晶态化合物,使 XRD 图谱中形成了非晶包。结合试样表面微观形貌、EDS 和 XRD 分析结果,可认为白色圆球晶体颗粒为 FeCO_3 ,大颗棒状晶粒为 CaCO_3 。

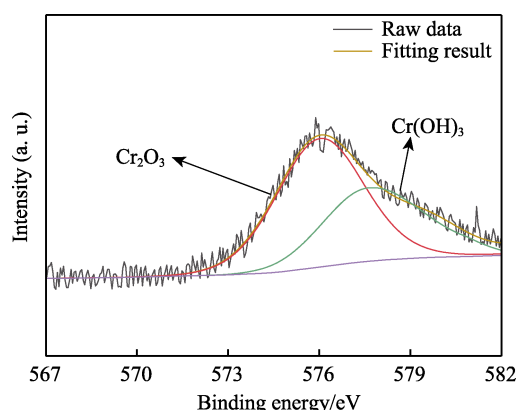


图 7 5Cr 油套管钢腐蚀产物膜中 Cr (2p) 的 XPS 图谱及分峰结果

Fig.7 XPS pattern and peaking result of Cr(2p) in 5Cr casing steel corrosion product film

由上述分析可知, 在 CO_2 环境下, 5Cr 油套管钢腐蚀产物膜底层是由非晶态 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和白色圆球 FeCO_3 晶粒相嵌连而成的, CaCO_3 棒状晶体颗粒覆盖在其上方, 共同形成如图 8 所示的腐蚀产物膜结构。在该结构中, CaCO_3 晶体颗粒的沉积将不连续、非晶态 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 膜的孔隙填上^[23], 使保护膜更加致密, 能更好地屏蔽腐蚀介质, 减少表面的反应活性位点, 从而增强对基体保护性能。同时, 在图 8 中可见, 由于腐蚀初期产物膜存在空隙通道、活性位点, 初步形成了点蚀倾向。点蚀发生后有自催化的作用, 坑外的 Cl^- 、 OH^- 向坑内运动, 坑内溶解的 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 H^+ 向坑外运动, 途径中 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 发生水解反应, 从而使点蚀不断发展, 但是随着腐蚀的进行, 有一部分 Cr^{3+}

重新沉积在点蚀坑内壁, 在坑内壁形成了 Cr 含量较高的表面层, 这就是图 5 中点蚀坑内层 Cr/Fe 比较高的原因。随着腐蚀时间的延长, 点蚀坑内壁 Cr 的沉积逐渐积累反而对点蚀坑的发展有抑制作用。

2.3 电化学测试

5Cr 油套管钢在不同腐蚀时间下的 Nyquist 图及 Bode 图如图 9 所示。当腐蚀时间为 1 d 和 3 d 时, Nyquist 图均由高频容抗弧和低频感抗弧组成。在 Nyquist 图中同时出现了感抗弧与容抗弧, 表明试样表面同时存在稳定的腐蚀产物膜覆盖区和部分活化区, 活性位点处有形成点蚀倾向的区域。随着腐蚀的进行, 腐蚀产物覆盖区域覆盖面积增大, 原点蚀活化区逐渐被腐蚀产物膜覆盖, 出现低频区感抗弧消失的现象^[24], 与图 8 中腐蚀产物膜演变机制有准确契合性。

在 Bode 图中, 不带连线的曲线表示频率-模值图, 带连线的曲线表示频率-相角图。在频率-模值图中, 低频率时的平台对应极化电阻与溶液电阻之和, 高频率时的平台对应溶液电阻。5Cr 油套管钢在腐蚀 1 d 和 3 d 时的极化电阻与溶液电阻之和远小于腐蚀 7、14、21、28 d 时的, 且 6 个时间段的溶液电阻相差较小。由此推测, 腐蚀 7、14、21、28 d 时的极化电阻远大于腐蚀 1 d 和 3 d 时的极化电阻, 从而使腐蚀 7、14、21、28 d 时的腐蚀速率低于腐蚀 1 d 和 3 d 时的, 这与上述试样极化曲线分析结果一致。由频率-相角图可见, 当腐蚀 1 d 和 3 d 时, 感抗的存在导致负的谷值和一个容抗存在导致正的峰值。当腐蚀 7 d 和 14 d 时, 仅出现了一个数值为正的极大峰值, 同

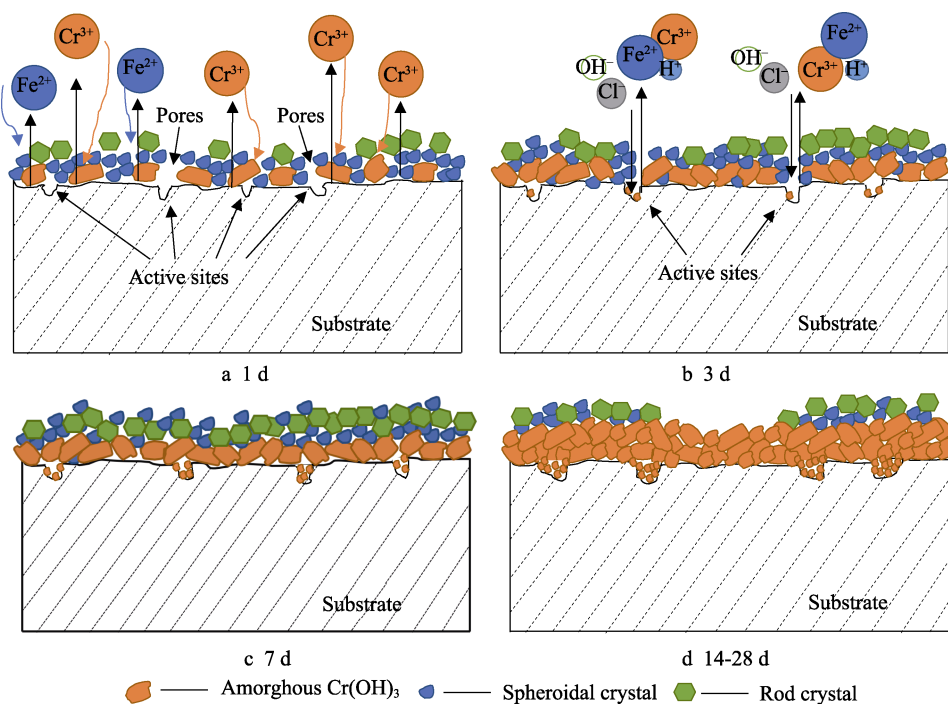


图 8 5Cr 油套管钢在不同腐蚀时间腐蚀产物膜演变

Fig.8 5Cr oil casing steel corrosion product layer evolution for different corrosion time

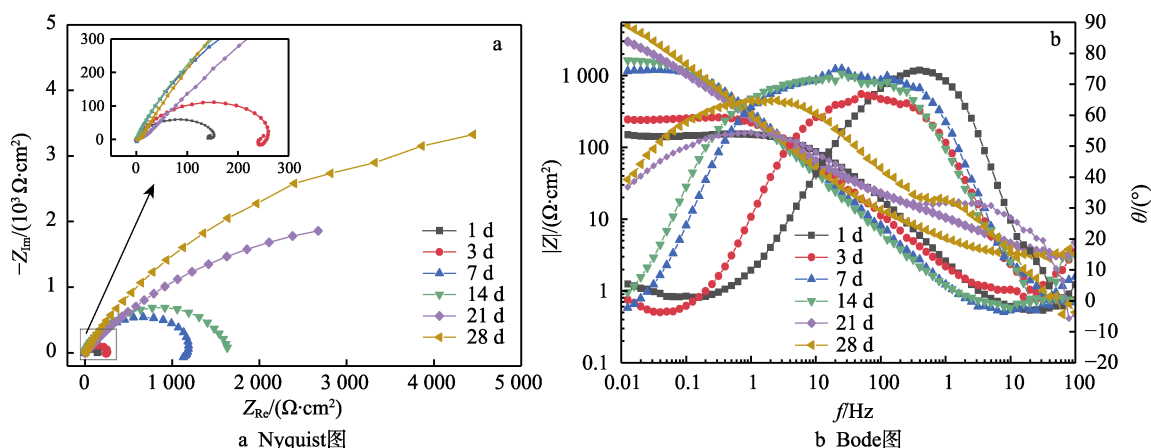


图 9 不同腐蚀时间 5Cr 油套管钢的阻抗图谱

Fig.9 Impedance spectra of 5Cr oil casing steel for different corrosion time: a) Nyquist diagram; b) Bode diagram

时,频率 10~1 000 Hz 的阻抗相位角值呈现波动状态,这与腐蚀产物膜、5Cr 油套管钢基体间的界面结构不稳定有关。在腐蚀 21 d、28 d 条件下出现 2 个峰值,体现出 2 个时间常数,但在图 9a 中只有一个容抗弧,这可能与腐蚀反应加剧使低频区容抗弧出现收缩的实部有关,与此同时,致密的产物膜对基体的保护作用会导致低频区容抗弧趋于上扬(直径变大),两者共同作用,出现了阻抗谱抵消的现象^[25],故 21 d、28 d 阻抗谱中出现了一个容抗弧、2 个相角峰的特征。

根据 Nyquist 图建立的不同腐蚀时间的等效电路如图 10 所示。其中, R_s 为溶液电阻, R_t 为电荷传递电阻, R_c 为腐蚀产物膜覆盖引起的电阻, R_L 为吸附物覆盖引起的电阻, C_f 为腐蚀产物膜膜层电容, Q_{dl} 为膜/基界面部分的双电层电容的常相位角元件, L_0 为吸附物覆盖引起的电感。

由图 10 可见,当腐蚀 1 d 和 3 d 时,5Cr 油套管钢的腐蚀产物膜包含膜层电容、产物膜/基体双电层电容的常相位角元件及其电阻,此外,由于腐蚀产物膜未完全覆盖、试样表面存在活性位点,因此吸附引起了电感和电阻^[26]。当腐蚀 7 d 和 14 d 时,5Cr 油套管钢试样表面被腐蚀产物膜覆盖,两者结合紧密,膜层致密,形成了典型由腐蚀产物膜膜层电容、产物膜/基面双电层电容的常相位角元件以及各类电阻构成的电路。当腐蚀 21 d 和 28 d 时,电路是由腐蚀产物膜膜层电容及其电阻、一层产物膜/基面双电层电容的常相位角元件及电阻和另一层腐蚀产物膜分层形

成的双电层电容的常相位角元件及电阻三部分串联而成。

根据图 10 所示的等效电路得出的各元器件拟合结果如表 4 所示。由拟合电路中电荷传递电阻 R_t 和腐蚀产物膜覆盖引起的电阻 R_c 随腐蚀时间的变化情况可知,腐蚀 1 d 和 3 d 的 R_t 在 2.074~28.44 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 范围内变化。当腐蚀 7 d 和 14 d 后, R_t 增大至 47.04 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 42.19 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 约为腐蚀 1 d、3 d 的 2 倍。此时,由于生成的腐蚀产物膜逐渐完整致密,阻止了试样的阳极溶解过程,抑制了阳极反应,腐蚀速率在 7 d 时大幅度降低。当腐蚀进行到 21 d 后, R_t 大幅增至 532.2 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 直至腐蚀 28 d 达到最大值 1 434.0 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 表明电荷转移过程变得愈加困难,使电化学反应阻力明显增大,从而减缓了 5Cr 油套管钢的腐蚀^[27], 该结果与失重腐蚀速率一致。当腐蚀 1 d 和 3 d 时, 腐蚀产物膜覆盖引起的电阻值 R_c 分别为 106 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 214 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀到 7 d 时猛增至 1 218 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 腐蚀到 14~28 d 时呈正梯度增长趋势,表明随着腐蚀时间的延长,5Cr 油套管钢腐蚀产物膜在不断增厚且更加致密。

为探明 5Cr 油套管钢丝束电极不同腐蚀时期下腐蚀电位和电流密度的演变规律,在 6 个腐蚀时间节点进行电极腐蚀电位、电流密度分布情况测试,结果如图 11 和图 12 所示。如图 11a 和图 12a 所示,当浸泡腐蚀 1 d 时,5Cr 油套管钢丝束电极表面腐蚀电位大部分处于 -0.58 V 附近, (3, 10) 和 (4, 2) 点位处的电极腐蚀电位较负,为腐蚀的阳极区, (2, 6) 和 (5, 9)

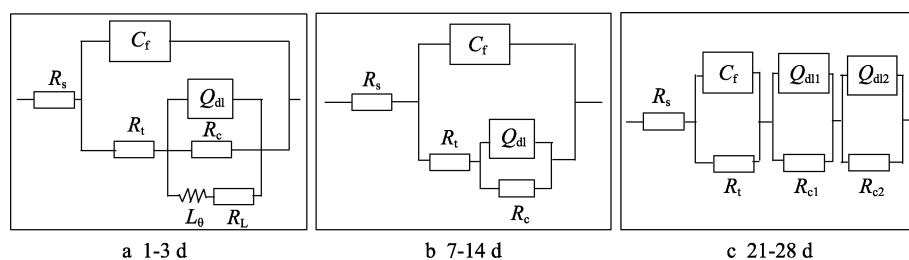


图 10 5Cr 油套管钢在不同腐蚀时间的等效电路

Fig.10 Equivalent circuit of 5Cr oil casing steel for different corrosion time

表 4 不同腐蚀时间 5Cr 油套管钢的等效电路拟合结果
Tab.4 Equivalent circuit fitting results for 5Cr oil casing steel for different corrosion time

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_F/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Y_{dl}/(\text{S} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L_0/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Fitting error/%
1	0.708 9	63.7	28.440	3.961×10^{-4}	0.691 8	106.0	20.17	26.40	2.914
3	1.862 0	106.1	2.074	4.552×10^{-4}	0.766 1	214.9	70.59	55.51	4.017
7	2.810 0	188.5	47.040	4.231×10^{-4}	0.810 0	1 218.0			4.427
14	1.376 0	207.3	42.190	5.963×10^{-4}	0.763 7	1 740.0			4.549
21	3.148 0	3 910.0	532.200	16.800×10^{-4}	0.561 9	2 152.0			4.440
				13.960×10^{-4}	0.875 7	53.9			
28	3.170 0	6 972.0	1 434.000	9.024×10^{-4}	0.746 4	9 373.0			4.161
				3.120×10^{-4}	0.849 3	3.742			

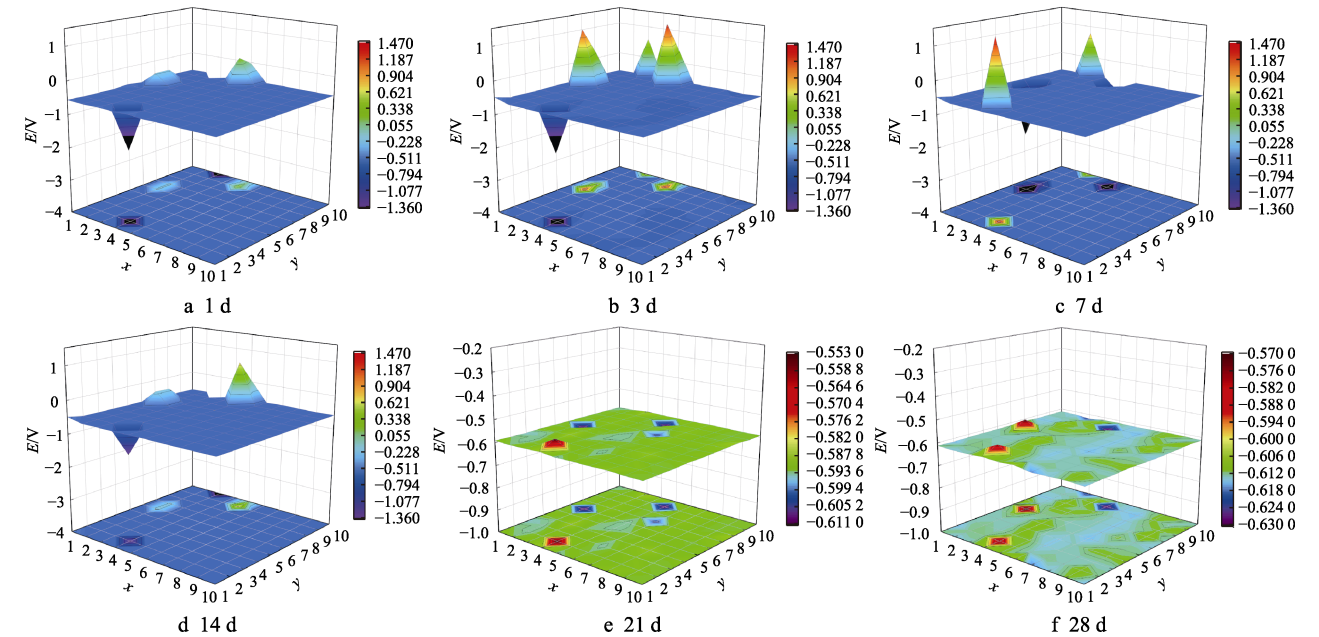


图 11 5Cr 油套管钢丝在不同腐蚀阶段的腐蚀电位分布
Fig.11 Corrosion potential distribution of 5Cr oil casing steel wire for different corrosion time

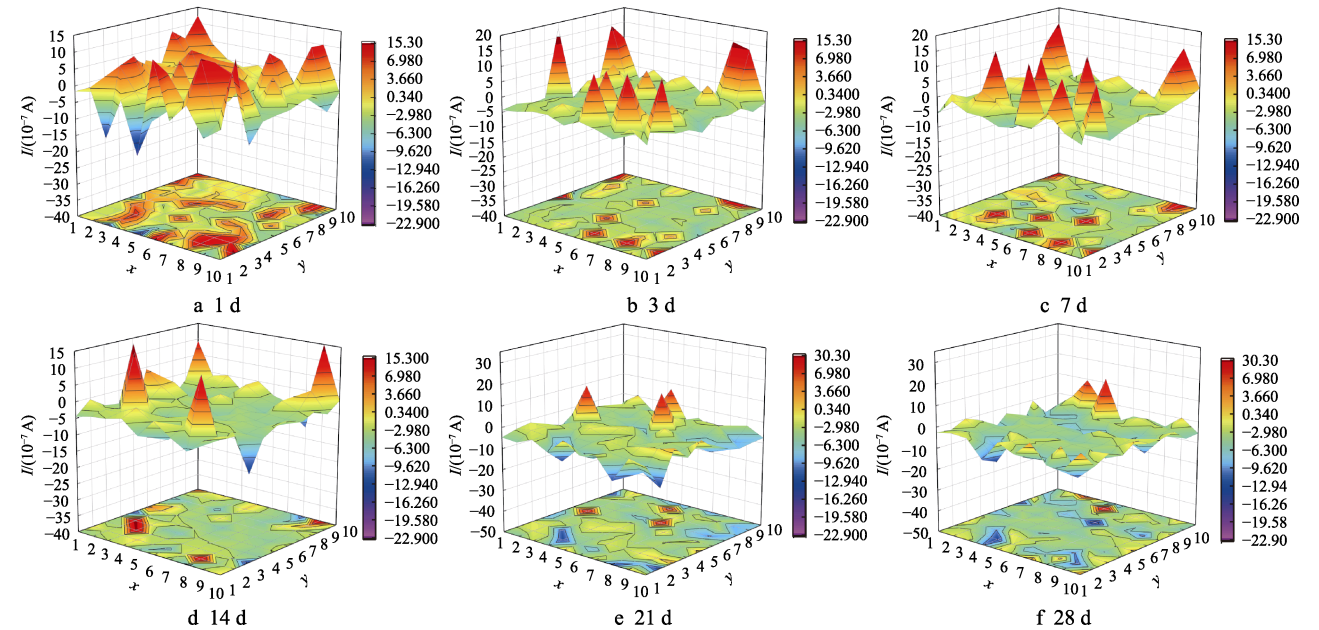


图 12 5Cr 油套管钢丝在不同腐蚀阶段的腐蚀电流密度分布
Fig.12 Corrosion current density distribution of 5Cr oil casing steel wire for different corrosion time

点位处的电位较正,为腐蚀的阴极区。表面部分区域的电流密度接近 0,有相当部分区域出现了阳极电流峰,表明此时电极表面有较大的腐蚀倾向^[28],结合图 10a 中的 Nyquist 图,此时的 EIS 响应表现为高频区的容抗弧和低频区的感抗弧,电极表面逐渐产生的腐蚀产物膜未完全覆盖其表面,使其具有较高的腐蚀倾向。

由图 11b 和图 12b 可知,当浸泡腐蚀 3 d 时,电极表面的整体电位有小程度的正移,至 -0.55 V 附近,(2, 6)和(5, 9)处电位依然为正,而(3, 10)处的电极腐蚀电位正移,发生阴阳极电位转变的现象,由原阳极活性点位转变为阴极区,在此处产生了点蚀的倾向^[29]。电极表面阳极电流峰的区域明显减少,表明电极表面腐蚀产物膜逐渐覆盖,对基体具有一定程度的保护作用。结合图 9a 中 EIS 测试结果可知,其阻抗表现为低频区出现感抗,表面还存在稳定的腐蚀产物膜覆盖区和小部分活化区,相对于第 1 d 的容抗弧其半径增大,EIS 响应与此处的电位和电流密度分布规律相对应。

当腐蚀到 7~14 d 时,电极腐蚀电位和电流密度分布如图 11c、图 11d 以及图 12c、图 12d 所示。相对于腐蚀第 3 d,整体电极电位皆发生了一定程度的负移,分别位于 -0.58 V 和 -0.57 V 附近。阴极位点阳极活化区有相互转化的趋势,但阴阳极电位的大小整体偏于稳定趋势。在电流分布图中,阳极电流区域明显减少,整体偏于稳定。结合图 9a 中腐蚀 7 d 和 14 d 的 Nyquist 图可知,EIS 响应为容抗半径增大的单容抗弧,随着腐蚀时间的延长,腐蚀产物膜逐渐增厚,腐蚀产物累积沉积在点蚀坑处反而对点蚀坑的发展有抑制作用。

由图 11e、图 11f 和图 12e、图 12f 可知,随着腐蚀龄期增至 21~28 d 时,电极表面大部分区域的电压十分接近,没有明显的阳极活化区,其整体腐蚀和点蚀倾向下降。由电流密度分布图变化规律可见,电极表面阳极电流区域大幅减少,结合此阶段的 EIS 响应,表现为一个直径变大趋于上扬的容抗弧,其阻抗值较大。

5Cr 油套管钢丝束电极在模拟腐蚀溶液中,在腐蚀的前期具有局部不均匀性,随着浸泡腐蚀时间的延长,电极的腐蚀电位有负移现象,最终分布区间为 $-0.59\sim-0.61\text{ V}$,电极表面阳极电流区域大幅减少。在整个腐蚀过程中,前期发生点蚀的倾向增加,但随着腐蚀进行至 14~28 d,腐蚀产物膜逐渐增厚且在点蚀处累积沉积,对其发展有抑制作用。

3 结论

1) 5Cr 油套管钢在含 Cl^- 的 CO_2 环境中腐蚀 1~7 d 时,其腐蚀产物膜内层是由非晶态 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和小颗粒的 FeCO_3 嵌连而成,外层则是由棒状 CaCO_3 颗粒构成。当腐蚀至 14~28 d 时,非晶态的内层更加致

密,但由于脱水龟裂现象更加明显,颗粒状 FeCO_3 逐渐减少,同时产物膜外层的 CaCO_3 晶粒也在减少。

2) 5Cr 油套管钢腐蚀产物膜中 Cr 的富集最高可达到 50%以上,Cr/Fe 质量比达到较高水平,约为基体的 15 倍。

3) 在腐蚀初期,产物膜存在空隙通道、活性位点,初步形成点蚀倾向, Cl^- 向通道内运动促使点蚀不断发展,随腐蚀时间的延长,点蚀坑内壁 Cr 的沉积逐渐积累反而对点蚀坑的发展有抑制作用。

4) 5Cr 油套管钢在腐蚀 1~3 d 时,基体表面腐蚀产物膜覆盖的比例逐步增大,感抗弧逐渐“萎缩”直至 7~14 d 完全消失。当腐蚀 21~28 d 时,低频区容抗弧出现收缩,致密的产物膜保护作用使容抗弧直径变大、呈现上扬趋势,二者共同作用,出现阻抗谱抵消现象。同时,随着腐蚀时间的延长,等效电路中电荷传递电阻及产物膜覆盖引起的电阻呈变大趋势,使阳极反应受到抑制,电荷转移过程愈加困难,电化学反应阻力明显增大从而减缓了腐蚀。

5) 由 5Cr 油套管钢丝束电极不同腐蚀时期下的腐蚀电位和电流密度的演变规律可知,在腐蚀的前期具有局部不均匀性,随着浸泡腐蚀时间的延长,电极的腐蚀电位有负移现象,最终分布区间为 $-0.59\sim-0.61\text{ V}$,电极表面阳极电流区域大幅减少。在整个腐蚀过程中,前期发生点蚀的倾向增加,但随着腐蚀进行至 14~28 d,腐蚀产物膜逐渐增厚且在点蚀处累积沉积,对其发展有抑制作用。

参考文献:

- [1] HUA Y, MOHAMMED S, BARKER R, et al. Comparisons of Corrosion Behaviour for X65 and Low Cr Steels in High Pressure CO_2 -Saturated Brine[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 41: 21-32.
- [2] ZHANG S H, HOU L F, DU H Y, et al. A Study on the Interaction between Chloride Ions and CO_2 towards Carbon Steel Corrosion[J]. Corrosion, 2020, 167: 108531.
- [3] 何国玺, 唐鑫, 冷吉辉, 等. 温度和 O_2 含量在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ 体系中对输气管道的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2023, 52(4): 285-294.
HE G X, TANG X, LENG J H, et al. Corrosion Behavior of High Temperature and O_2 Content on Gas Pipelines in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ System[J]. Surface Technology, 2023, 52(4): 285-294.
- [4] 胡耀强, 何飞, 鲍文, 等. CO_2 输送管道腐蚀研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 14-21.
HU Y Q, HE F, BAO W, et al. Research Progress of Corrosion on CO_2 Pipeline Transportation[J]. Surface Technology, 2016, 45(8): 14-21.

- [5] ESCRIVÀ-CERDÁN C, OOI S W, JOSHI G R, et al. Effect of Tempering Heat Treatment on the CO_2 Corrosion Resistance of Quench-Hardened Cr-Mo Low-Alloy Steels for Oil and Gas Applications[J]. *Corrosion Science*, 2019, 154: 36-48.[知网]
- [6] 王丹, 袁世娇, 吴小卫, 等. 油气管道 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀及防护技术研究进展[J]. *表面技术*, 2016, 45(3): 31-37.
WANG D, YUAN S J, WU X W, et al. Research Progress of $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Corrosion in Oil and Gas Pipelines and the Protection Techniques[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(3): 31-37.
- [7] YUE X Q, ZHANG L, HUA Y. Fundamental Insights into the Stabilisation and Chemical Degradation of the Corrosion Product Scales[J]. *NPJ Materials Degradation*, 2021, 5(1): 31-37.
- [8] 刘婉颖, 李金字, 高科超, 等. 温度对 N80 钢在饱和 CO_2 模拟地层水下腐蚀行为的影响及机理[J]. *表面技术*, 2022, 51(8): 353-362.
LIU W Y, LI J Y, GAO K C, et al. Effect and Mechanism of Temperature on the Corrosion Behavior of N80 Steel in Simulated Formation with Saturated CO_2 [J]. *Surface Technology*, 2022, 51(8): 353-362.
- [9] 白海涛, 杨敏, 董小卫, 等. CO_2 腐蚀产物膜的研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2020, 40(4): 295-301.
BAI H T, YANG M, DONG X W, et al. Research Progress on CO_2 Corrosion Product Scales of Carbon Steels[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2020, 40(4): 295-301.
- [10] MIN X, LI N, ZHU J Y, et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of The Corrosion of 3Cr Pipeline Steel in Simulated CO_2 -Saturated Oilfield Formation Waters[J]. *Corrosion: The Journal of Science and Engineering*, 2015, 71(7): 854-864.
- [11] TAN Y J, YU S T. The Effects of Inhomogeneity in Organic Coatings on Electrochemical Measurements Using a Wire Beam Electrode Part II [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1991, 19(3): 257-263.
- [12] 董泽华, 石维, 郭兴蓬. 用丝束电极研究模拟碳化混凝土孔隙液中缓蚀剂对碳钢局部腐蚀的抑制行为[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(1): 127-134.
DONG Z H, SHI W, GUO X P. Localized Corrosion Inhibition of Carbon Steel in Carbonated Concrete Pore Solutions Using Wire Beam Electrodes[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(1): 127-134.
- [13] LIU J, ZHANG L W, MU X L, et al. Studies of Electrochemical Corrosion of Low Alloy Steel under Epoxy Coating Exposed to Natural Seawater Using the WBE and EIS Techniques[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 315-321.
- [14] PAN C Q, ZHONG Q D, YANG J, et al. Investigating Crevice Corrosion Behavior of 6061 Al Alloy Using Wire Beam Electrode[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14: 93-107.
- [15] 滕琳, 陈旭. 海洋环境中金属电偶腐蚀研究进展[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(4): 531-539.
TENG L, CHEN X. Research Progress of Galvanic Corrosion in Marine Environment[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(4): 531-539.
- [16] 温佳源, 宋贵宏, 韦小园, 等. Cr 含量对 Cu 合金表面 Ni/Ni-Cr/Ni-Cr-Al-Si 膜层耐蚀性的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(4): 638-646.
WEN J Y, SONG G H, WEI X Y, et al. Influence of Cr Content on Corrosion Resistance of Composite Ni/Ni-Cr/Ni-Cr-Al-Si Films on Cu[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(4): 638-646.
- [17] TAKABE H, UEDA M. The Relationship between CO_2 Corrosion Resistance and Corrosion Products Structure on Carbon and Low Cr Bearing Steels[J]. *Zairyo-to-Kankyo*, 2007, 56(11): 514-520.
- [18] YUE X Q, ZHANG L, SUN C, et al. A Thermodynamic and Kinetic Study of the Formation and Evolution of Corrosion Product Scales on 13Cr Stainless Steel in a Geothermal Environment[J]. *Corrosion*, 2020, 169: 108640.
- [19] XU L, XU J, XU M B, et al. Corrosion Behavior of 3% Cr Casing Steel in CO_2 -Containing Environment: A Case Study[J]. *The Open Petroleum Engineering Journal*, 2018, 11(1): 1-13.
- [20] HASSAN S M, ABDULLAH A M, QI J. The Effects of Cr/Mo Micro-Alloying on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO_2 -Saturated (Sweet) Brine under Hydrodynamic Control[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(5): C278-C288.
- [21] HUA Y, SHAMSA A, BARKER R, et al. Protectiveness, Morphology and Composition of Corrosion Products Formed on Carbon Steel in The Presence of Cl^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} in High Pressure CO_2 Environments[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 4655: 667-682.
- [22] DOI T, ADACHI T, KUDO T, et al. In Situ Investigation of CO_2 Corrosion in Cr-Containing Steels in CO_2 -Saturated Salt Solution at Elevated Temperatures and Pressures[J]. *Corrosion Science*, 2020, 177: 108931.
- [23] SHAMSA A, BARKER R, HUA Y, et al. The Role of Ca^{2+} Ions on Ca/Fe Carbonate Products on X65 Carbon Steel in CO_2 Corrosion Environments at 80 and 150 °C [J]. *Corrosion Science*, 2019, 156: 58-70.
- [24] XU L N, ZHU J Y, LU M X, et al. Electrochemical

- Impedance Spectroscopy Study on the Corrosion of the Weld Zone of 3Cr Steel Welded Joints in CO₂ Environments[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2015, 22(5): 500-508.
- [25] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- CAO C N. Principle of Corrosion Electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [26] SEO D I, LEE J B. Effects of Competitive Anion Adsorption (Br⁻ or Cl⁻) and Aemiconducting Properties of the Passive Films on the Corrosion Behavior of the Additively Manufactured Ti-6Al-4V Alloys[J]. *Corrosion Science*, 2020, 173: 108789.
- [27] 谢丝莉. X70 钢在不同土壤环境中的交流腐蚀行为研究[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2022, 39(3): 6-10.
- XIE S L. Effects of AC on Corrosion Behavior of X70 Steel in Different Soil Environments[J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2022, 39(3): 6-10.
- [28] 高源, 金祖权, 李宁. 利用丝束电极技术研究氧浓度对海水海砂砂浆中钢筋锈蚀的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(8): 2672-2683.
- GAO Y, JIN Z Q, LI N. Influence of Oxygen Concentration on Reinforcement Corrosion in Seawater Sea-Sand Mortar Based on Wire Beam Electrode Technique[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(8): 2672-2683.
- [29] 纪开强, 李光福, 赵亮. 两种不锈钢在模拟重水堆一回路溶液和 3.5%NaCl 溶液中的点蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2021, 41(5): 653-658.
- JI K Q, LI G F, ZHAO L. Pitting Behavior of Two Stainless Steels in Simulated Heavy Water Reactor Primary Solution and 3.5%NaCl Solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2021, 41(5): 653-658.
-
- (上接第 27 页)
- [87] 李洪玉, 魏连峰, 王泽明, 等. 预热温度对激光熔覆层组织和应力的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(7): 0714004.
- LI H Y, WEI L F, WANG Z M, et al. Effect of Preheating Temperature on Microstructure and Stress of Laser Cladding Layer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(7): 0714004.
- [88] WANG H Z, CHENG Y H, YANG J Y, et al. Microstructure and Properties of Fe Based Amorphous Coatings Deposited by Laser Cladding under Different Preheating Temperatures[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2023, 602: 122081.
- [89] SUN B, WANG Q Q, CHEN Y X, et al. Dendrite Refinement and Wear Performance Enhancement in Laser-Cladded Fe-Based Coatings after Multi-Step Laser Remelting[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 447: 128794.
- [90] LIU M X, JIANG H, CHANG G R, et al. Effect of Laser Remelting on Corrosion and Wear Resistance of Fe₈₂Cr₁₆SiB Alloy Coatings Fabricated by Extreme High-Speed Laser Cladding[J]. *Materials Letters*, 2022, 325: 132823.
- [91] YAO C W, PANG X T, GONG Q F, et al. Effect of Laser Remelting on the Microstructure and Mechanical Properties of AerMet100 Steel Fabricated by Laser Cladding[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 840: 142951.
- [92] XI W C, SONG B X, SUN Z Y, et al. Effect of Remelting Power and Remelting Time on the Morphological Characteristics and Mechanical Properties of Fe-Based Clad Layer[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2023, 161: 107330.
- [93] TELASANG G, DUTTA MAJUMDAR J, WASEKAR N, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Laser Clad and Post-Cladding Tempered AISI H13 Tool Steel[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(5): 2309-2321.
- [94] CHEN W J, CAI Q, LUO Z Y, et al. Influence of Heat Treatment on Strength and Toughness of Laser Cladding Iron-Based Coatings[J]. *Materials Letters*, 2023, 335: 133733.
- [95] ZHAO F, GUO T M, LI Q, et al. Effect of Solution Aging Treatment on Microstructure and Properties of Fe-0.5C-11Cr Corrosion Resistant Alloy by Laser Cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 922: 166142.