复合材料学报 第23卷 第6期 12月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 6 December 2006

文章编号: 1000-3851(2006)06-0092-06

复合结构 Ni-P 非晶态镀层在 H_2S/CO_2 环境中的耐腐蚀性能

杜岩滨[1], 朱立群[*1], 薛 振[1], 刘慧从[1], 白真权[2]
(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;
2. 中国石油天然气集团公司 石油管力学和环境行为重点实验室, 西安 710065)

摘 要: 通过在同一镀液中改变温度、pH 值和施加电流完成化学镀和电镀过程, 在普通碳钢基体上得到电位差高于 160 mV 的复合结构的非晶态 Ni-P 合金镀层。采用 SEM、电化学测试设备及专门的腐蚀环境试验箱, 研究了该复合镀层在 H_2S/CO_2 腐蚀气氛中的耐腐蚀行为。结果表明: 所制备的复合结构 Ni-P 非晶态镀层在 H_2S/CO_2 腐蚀环境中, 100 h 后镀层表面出现均匀的硫化物腐蚀膜, 300 h 后镀层表面出现腐蚀裂纹, 并沿着与基体表面平行的方向扩展、剥离, 在电镀层剥离处磷元素的相对含量增加。所制备的 12 μm 厚的复合叠加结构 Ni-P 非晶态镀层的耐腐蚀性能优于 25 μm 厚的普通化学 Ni-P 非晶态合金镀层。

关键词: 复合叠加镀层; Ni-P 合金; 腐蚀; H_2S/CO_2
中图分类号: TB331 **文献标识码**: A

Corrosion resistance of Ni-P amorphous composite coating in the environment containing H_2S/CO_2

DU Yanbin[1], ZHU Liqun[*1], XUE Zhen[1], LIU Huicong[1], BAI Zhenquan[2]
(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China; 2. Key Lab for Mechanical and Environmental Behavior of Tubular Goods, China National Petroleum Corporation, Xi'an 710065, China)

Abstract: A multilayer amorphous Ni-P composite coating with a potential difference above 160mV was prepared in the same bath by varying the temperature, pH value and electric field alternately. The anti-corrosion behavior of the composite coating was studied in the environment with H_2S and CO_2, and the results show that the terrace amorphous Ni-P composite coating performed well in corrosion-resistance in the environment with H_2S and CO_2. An even corrosive film formed on the surface of the composite terrace coating after 100h. Corrosive cracks appeared on the composite coating's surface after 300h, and the cracks expanded along the parallel direction of the base. The enrichment of phosphorus occurred in the places where the electrodeposited coating was deprived. The corrosion results indicated that this multilayer Ni-P coating of 12 μm thickness possessed better anti-corrosion properties than the plain electroless coating of 25 μm.

Keywords: composite terrace coating; Ni-P alloy; corrosion; H_2S/CO_2

H_2S、CO_2 酸性腐蚀对石油化工设备的危害很大[1-9], 许多油气管道中因含有 H_2S、CO_2 和地层水而极易出现穿孔、氢致开裂、硫化物应力腐蚀开裂等破坏。为保证油气田安全高效生产, 通常对管道采取添加缓蚀剂、使用耐蚀合金钢、表面涂覆防腐涂料、镀层保护等方法来提高管材的耐腐蚀性能[10-13], 其中, 采用镀层保护是一种比较好的选择[14-16]。

管材采用的防腐蚀镀层有很多种, 其中非晶态合金镀层以其较好的耐腐蚀性能和机械性能, 在石油、化工等领域有着良好的应用前景[17,18]。在制备 Ni-P 非晶合金镀层的方法中, 采用化学镀方法制备的镀层厚度均匀、不易受零件形状限制、镀层与基体的结合好并具有优良的耐腐蚀性能, 但采用化

收稿日期: 2006-02-23; **收修改稿日期**: 2006-04-28
基金项目: 中国石油天然气集团公司石油管力学和环境行为重点实验室预研及探索性项目(ZYT-0403)
通讯作者: 朱立群, 教授, 博士生导师, 主要从事材料表面腐蚀与防护方面的研究 E-mail: zhulq@buaa.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

学镀的方法得到的 Ni-P 非晶态合金镀层存在着孔隙率高、沉积效率低等问题；用电镀方法制备的 Ni-P 非晶态镀层具有沉积速率可控、操作方便、操作温度低等优点[19]，但所制备的非晶态镀层的内应力较大，易产生表面微裂纹，从而降低 Ni-P 非晶态合金镀层对基材的防护性能。

因此，本文中拟结合电镀和化学镀 Ni-P 非晶态合金的特点，在同一种镀液中，通过改变温度、pH 值、电流等条件，制备出具有复合叠加结构的 Ni-P 非晶态镀层。与采用普通化学镀制备的 Ni-P 非晶态镀层进行腐蚀对比试验，探讨了复合叠加镀层在 H_2S/CO_2 条件下的耐腐蚀行为。观察镀层表面和断面腐蚀形貌、成分的变化，分析了其耐腐蚀原因。

1 实验方法

1.1 试验材料与工艺

试样为 25 mm ×40 mm ×1.5 mm 的 A3 钢材料。

正交试验优选出的镀液成分：$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 为 10～50 g/L，$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 为 10～50 g/L，乳酸为20～50 mL/L，乙酸钠为20～40 g/L，稳定剂为 0.1～0.2 mg/L。pH 值为 3～6，化学镀温度为 88 ℃±2 ℃，电镀温度为 65 ℃±2 ℃，电镀电流密度为 3～6 A/dm^2。

复合叠加 Ni-P 非晶态镀层制备流程：用稀硫酸调镀液 pH 值到 3.5，升温至化学镀温度，并将经过前处理活化的试样进行化学镀 30 min，得到厚度为 5 μm 化学镀层；然后冷却镀液至 65 ℃，并用稀氨水调节镀液 pH 值到 4，放入镍板进行电镀 20 min，得到所需要的复合叠加镀层（厚 5 μm + 7 μm）；整个制备过程中，试样保留在镀液中。采用 LINKISIS 能谱仪测量镀层含磷量，如表 1 所示。可以看出，电镀条件下得到的镀层含磷量明显高于化学镀条件下获得的镀层，该含磷量的镀层属非晶态结构[20]。

1.2 性能测试

采用 H_2S/CO_2 腐蚀环境试验箱，在箱体内通入 6000 mg/L 的 H_2S（由 N_2S 和浓 H_2SO_4 制备）和 100 mg/L CO_2（$FeCO_3$ 和浓 HCl 制备）混合气体；腐蚀试验箱内温度为 50 ℃（恒温水浴加热）；箱内相对湿度为 70 %～80 %；以 100 h 为 1 个周期，试验共 5 个周期。

箱体内通入硫化氢和二氧化碳混合气体之前，先通入 2 h 的高纯氮气，将箱体内的氧气和二氧化碳排除干净，防止空气中的二氧化碳和氧气对试验结果产生干扰。

使用 JSM-530 型扫描电镜对复合叠加 Ni-P 非晶态镀层的表面、断面形貌进行观察。采用 LINKISIS 能谱仪对复合叠加镀层中的磷含量，以及腐蚀前后镀层表面成分变化进行测量。

采用 CHI604A 电化学工作站测量试样在 5 wt %NaCl 溶液中的自腐蚀电位。所测试样包括单独的电镀层和化学镀层，制备试样的镀液为优选的电镀/化学镀 Ni-P 合金溶液。两种镀层之间的差值作为复合叠加 Ni-P 非晶态镀层中电镀层和化学镀层的电位差。

2 试验结果与分析

2.1 腐蚀试验结果

将制备的具有复合叠加镀层的 Ni-P 非晶态试样及普通化学镀 Ni-P 非晶态试样放置在 H_2S/CO_2 腐蚀环境试验箱中进行试验，得到如表 2 所示的腐蚀结果。3 种试样经过 100 h 的腐蚀，镀层表面都形成了一层灰膜；厚度为 25 μm 的普通化学镀 Ni-P 层和厚度为 12 μm 的叠加结构的 Ni-P 镀层，经过 400 h 的 H_2S/CO_2 环境腐蚀，试样表面都没有出现红色锈蚀产物，而厚度为 12 μm 的普通化学 Ni-P 镀层在腐蚀 400 h 后，表面出现了大面积红锈腐蚀产物。这说明此种叠加 Ni-P 非晶态复合镀层在 H_2S/CO_2 腐蚀环境中具有很好的耐腐蚀性能，并且

表 1 复合叠加 Ni-P 非晶态镀层和普通化学镀 Ni-P 非晶态镀层的含磷量

Table 1 Phosphorus contents of terrace amorphous Ni-P composite coating and plain electroless Ni-P amorphous coating

Coatings	Terrace Ni-P amorphous composite coating		Plain electroless Ni-P amorphous coating
	Electrodeposited coating (pH = 4)	Electroless coating (pH = 3.5)	
Phosphorus mass fraction/ %	10.23～11.08	7.01～8.53	8.13～8.26

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2　试样在 H_2S/CO_2 环境中的腐蚀试验结果

Table 2　Corrosion results of the samples in the environment with H_2S/CO_2

Samples	Corrosion time/ h				
	100	200	300	400	500
Electroless + electro-deposited coating (5 μm + 7 μm)	Grey film on the surface	Deeper grey film	No obviously change compared with 200h	Black film and some black dot appeared	A few of corro-sive spot appeared
Plain electroless coating (12 μm)	Grey film on the surface	Deeper grey film and black dot appeared	Spot corrosion and red rust appeared	Corrosion area increased, corrosive products peeled from the place where there was red rust	——
Plain electroless coating (25 μm)	Grey film on the surface	Deeper grey film	Black dot appeared	Black film and cumulate corrosive products appeared on the black dot	Biggish corrosive area and some corrosive spot appeared

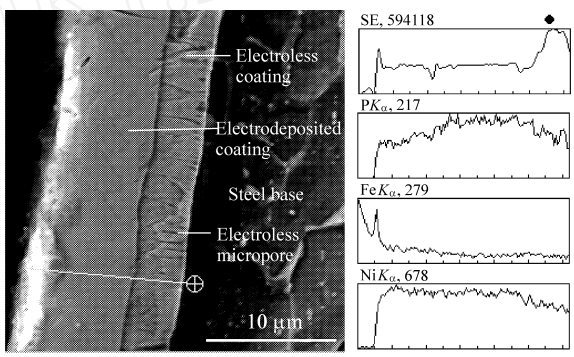
明显优于厚度为 25 μm 的普通化学镀 Ni-P 非晶态合金层。

2.2　断面结构及腐蚀后的微观形貌

为了探讨复合叠加 Ni-P 非晶态镀层耐 H_2S/CO_2 腐蚀的原因，对镀层的断面结构和叠加镀层中电镀层和化学镀层之间的自腐蚀电位差进行观察测量。

图 1(a) 显示的是复合叠加 Ni-P 非晶态镀层腐蚀前的断面形貌。靠近基体的镀层是化学镀层，厚度约为 5 μm，叠加在其上面的是厚度约为 7 μm 的电镀层。化学镀层经硝酸/乙醇溶液轻微抛光腐蚀后在断面上出现非常细小的孔隙，而其上面的电镀层则比较致密，说明 2 种镀层的叠加可有效降低化学镀 Ni-P 非晶态复合镀层中的缺陷，有利于提高镀层的防护性能。复合叠加镀层中的化学镀层的含磷量明显低于电镀层的含磷量(图 1(b))，这使得两种镀层的结构存在明显的差异，从而影响到镀层之间的电位差。

表 3 显示了电镀/化学镀溶液制备的 Ni-P 非晶态电镀层和化学镀层的自腐蚀电位，2 种镀层之间的电位差在 160 mV 以上。通常认为镀覆层之间的电位差超过 120 mV 时镀层就具有很好的电化学保护作用[21]。在图 2(a) 显示的复合叠加镀层腐蚀 100 h 的表面形貌中没有发现明显的腐蚀缺陷。图 2(b) 所示的面成分分布表明镀层上有一层比较均匀的硫化产物腐蚀膜层。在磷元素含量较高的位置硫化产物明显减少，说明合金中的磷元素可以提高镀层的耐 H_2S/CO_2 腐蚀性能。



(a)　(b)

图 1　复合叠加 Ni-P 非晶态镀层断面形貌和磷元素线分布图

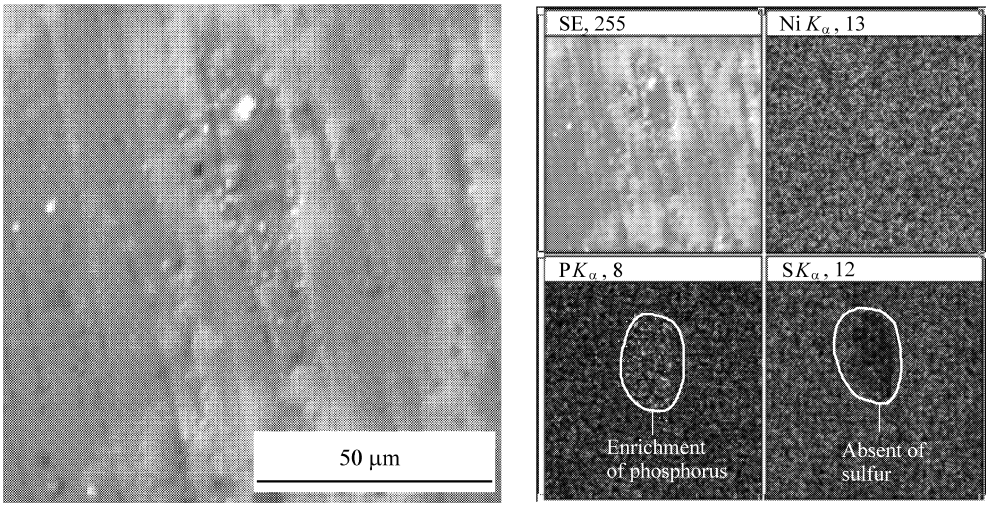
Fig. 1　Morphology of the cross section(a) and line distribution of the phosphorus(b) of the composite terrace Ni-P amorphous coating

表 3　Ni-P 非晶态电镀层、化学镀层之间的自腐蚀电位及其差值

Table 3　Self-corrosion electric potential and its difference between electrodeposited coating and electroless coating of Ni-P amorphous

Coating	Ni-P amorphous electrodeposited coating (pH = 4)	Ni-P amorphous electroless coating (pH = 3.5)
Self-corrosion electric potential	- 0.5306	- 0.3699
Difference of potential (Φ_x - $\Phi_{electrodeposited}$)	0.0000	- 0.1607

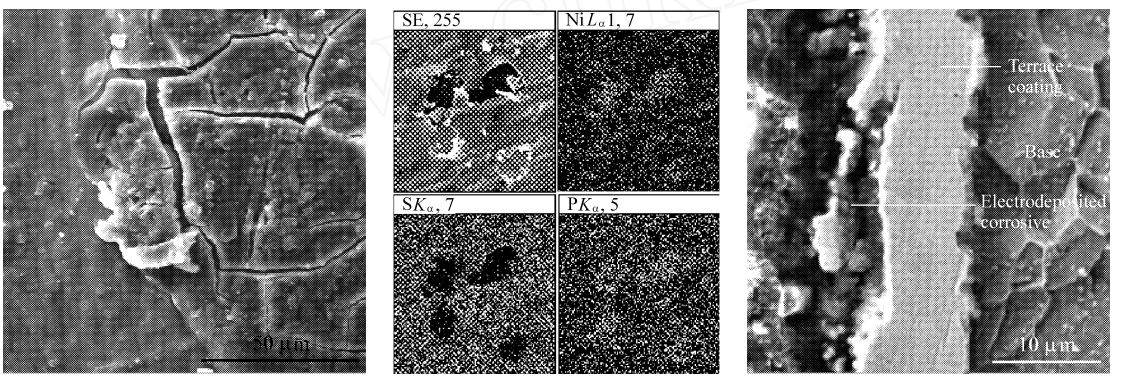
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) Morphology (b) Element distribution

图 2 复合叠加 Ni-P 非晶态镀层腐蚀 100 h 后形貌及其成分分布

Fig. 2 Morphology and element distribution of composite terrace Ni-P amorphous coating after being corroded for 100 h



(a) Surface morphology (b) Element distribution (c) Morphology of cross section

图 3 Ni-P 非晶态复合叠加镀层腐蚀 300 h 后形貌及其成分分布

Fig. 3 Morphologies and element distribution of terrace Ni-P amorphous composite coating after being corroded for 300 h

图 3(a)为经 300 h 腐蚀以后的复合叠加 Ni-P 非晶态镀层表面微观腐蚀形貌，结合图 3(b)的面成分分布可以推断复合叠加镀层在 H_2S/CO_2 环境中发生腐蚀的过程：由于环境湿度大，H_2S 含量较高，一旦 H_2S 与水分子接触，在镀层表面首先发生如下发应：

$$H_2S \rightarrow HS^- + H^+$$

$$HS^- \rightarrow S^{2-} + H^+$$

释放出来的氢离子是强去极化剂，极易在阴极吸附电子，促进阳极镍金属元素反应，导致在 Ni-P 非晶态表面发生硫化物腐蚀，形成一层比较均匀的硫化物腐蚀产物膜，其基本反应如下：

阳极反应：$Ni - 2e \rightarrow Ni^{2+}$

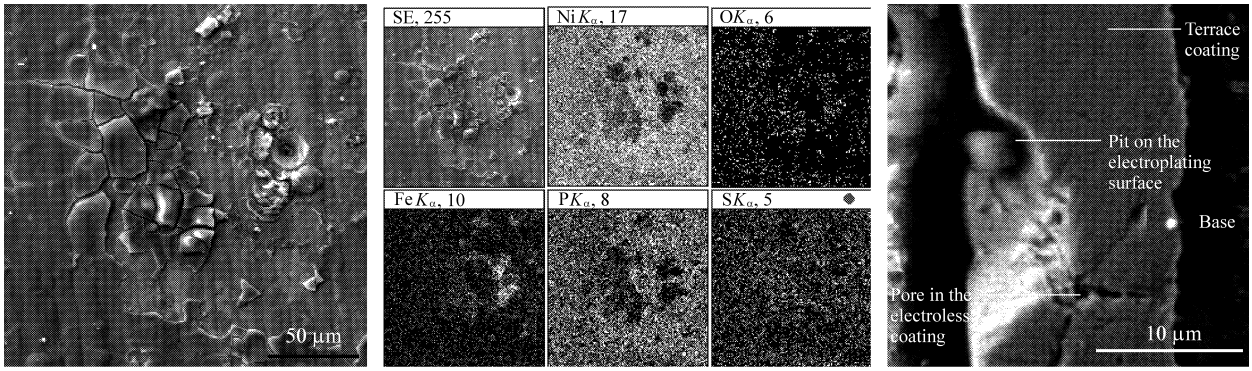
阴极反应：$2H^+ + 2e \rightarrow 2H$

阳极反应产物：$2Ni^{2+} + 2S^{2-} \rightarrow Ni_2S_2$

H_2S 在含水介质中形成的 HS^-、S^{2-} 能阻止阴极反应析出的氢原子结合成氢分子逸出，使氢原子吸附在镀层表面，并向镀层缺陷扩散、聚集。在氢气聚集区，镀层内部形成拉应力，而镀层本身的应力在腐蚀作用下同时发生变化，镀层表面出现带有微裂纹(如图 3(a))的腐蚀形貌。

对比图 3(b)、3(c)发现，腐蚀发生的位置在 2 种镀层叠加处，部分腐蚀产物从化学镀层表面剥离。根据表 3 数据可知，电镀层的自腐蚀电位比化

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) Surface morphology　(b) Element distribution　(c) Morphology of cross section

图 4　复合叠加 Ni-P 非晶态镀层腐蚀 500 h 后形貌及成分分布

Fig. 4　Morphology and element distribution of composite terrace Ni-P amorphous coating after being corroded for 500 h

学镀层的自腐蚀电位低。在腐蚀过程中，自腐蚀电位较低的电镀层优先发生腐蚀，并沿着平行镀层的方向扩展，而与基体连接的化学镀层在腐蚀作用下，磷元素相对含量增加，在电镀层剥离区形成了一层类似钝化膜的防护层。图 3(b) 的面成分分布图显示在含磷量较高的位置上基本没有含硫的腐蚀产物，这与图 2(b) 的结果一致。

不同腐蚀阶段的复合叠加 Ni-P 非晶态镀层表面成分如表 4 所示。经过 300 h H_2S/CO_2 混合气体腐蚀以后，镀层表面的硫元素升高到13.19 wt %，镍元素由 91.84 wt %下降到 79.75 wt %，而磷元素在 Ni-P 非晶态合金中的相对含量增加。镀层中没有发现氧元素和铁元素，这与镀层腐蚀 300 h 后的表面形貌结果一致。

表 4　H_2S/CO_2 气氛腐蚀前后复合叠加 Ni-P 非晶态镀层的表面成分变化

Table 4　Variety of surface element of composite terrace Ni-P amorphous coating before and after corrosion in environment of H_2S/CO_2

Corrosion time	Surface element/ wt %				
	Ni	P	S	Fe	O
Before corrosion	91.84	8.16	0.00	0.00	0.00
After 300 h corrosion	79.75	7.06	13.19	0.00	0.00
After 500 h corrosion	79.85	7.53	1.14	2.97	8.51

在腐蚀 500 h 后，复合叠加 Ni-P 非晶态镀层中的电镀层发生大面积剥离，在化学镀层中形成了一层富磷的硫化产物与氧化产物共存的致密膜层，增大了金属表面电阻，提高了复合 Ni-P 非晶态镀层的耐腐蚀性能。但复合叠加 Ni-P 非晶态镀层表面的部分腐蚀产物覆盖在化学镀层上(图 4 (a))，容易在腐蚀产物包覆下的缺陷处形成缺氧区，与周围的富氧区形成氧浓差电极，而富磷致密膜层作为大面积阴极区加速了金属基体的腐蚀。经过 500 h 腐蚀介质和温度、湿度等环境因素的不断作用，在镀层表面出现明显的红锈腐蚀产物，在图 4(b) 的面成分分布图中检测出铁元素的存在。结合表 4 数据，腐蚀 500 h 以后，由于电镀层表面镍的硫化产物基本被腐蚀剥离，硫元素的含量急剧减少到 1.14 wt %，而氧元素则上升到 8.51 wt %。从图 4(c) 镀层腐蚀的断面结构来看，在电镀 Ni-P 合金层出现台面状的腐蚀形貌，而在化学镀 Ni-P 合金层中出现了由腐蚀介质填充的直通基体的孔隙，表明腐蚀介质穿透了复合叠加镀层到达基体，这与图4(b) 和表 4 显示的腐蚀成分结果一致。

3　结　论

(1) 在同一 Ni-P 合金镀液中通过改变温度、pH 值和施加电流完成了复合 Ni-P 非晶态化学镀和电镀的过程。电镀得到的含磷量为 10.23 wt %～11.08 wt %，化学镀得到的含磷量为 6.81 wt %～8.53 wt %。

(2) 复合叠加非晶态 Ni-P 镀层耐 H_2S/CO_2 腐蚀性能明显优于普通化学 Ni-P 非晶态合金镀层。

(3) 电镀、化学镀得到的复合叠加 Ni-P 非晶态镀层之间具有 160 mV 以上的电位差。

参考文献:

[1]　Ma Houyi, Cheng Xiaoliang, Li Guiqiu, et al. The influence

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions [J]. Corrosion Science, 2000, 42(10): 1669 - 1683.

[2] Vedage H, Ramanarayanan T A, Mumford J D, Smith S D. Electrochemical growth of iron sulfide films in H_2S-salturated chloride media [J]. Corrosion, 1993, 49(2): 114 - 121.

[3] Wu Y M. Applying process modeling to screen refining equipment for wet hydrogen sulfide service [J]. Corrosion, 1998, 54(2): 169 - 173.

[4] Kimura M. Sulfide stress cracking of line pipe [J]. Corrosion, 1989, 45(4): 340 - 346.

[5] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. Electro chemic behavior of A516 carbon steel in solutions containing hydrogen sulfide [J]. Corrosion, 1996, 52(9): 708.

[6] Oyama S T, Wang X, Requejo F G, Sato T, Yoshimura Y. Hydrodesulfurization of petroleum feedstocks with a new type of nonsulfide hydrotreating catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2002, 209: 1 - 5.

[7] Fierro G, Ingo G M, Mancla F. XPS investigation on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel in CO_2/H_2S/Cl_2 environment [J]. Corrosion, 1989, 45(10): 814.

[8] Masamura K, Hashizume S, Sakai J. Polarization behavior of high alloy OCTG in CO_2 environment as affected by chlorides and sulfides [J]. Corrosion, 1987, 43(6): 359.

[9] 张 清, 李全安, 文九巴, 等. CO_2/H_2S 对油气管材的腐蚀规律及研究进展 [J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(7): 277 - 281.
Zhang Qing, Li Anquan, Wen Jiuba, et al. Progress in research on CO_2/H_2S corrosion of tubular goods [J]. Corrosion & Protection, 2003, 24(7): 277 - 281.

[10] Yamasaki T. High-strength nanocrystalline nickel-tungsten alloys produced by electrodeposition [J]. Mikrosystem Technik, 2000, 90(9): 2603 - 2606.

[11] 邵光杰, 秦秀娟, 王海燕, 荆天辅, 姚 枚. 离心高速电沉积 Ni-SiC 复合镀层的研究 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 28 - 32.
Shao Guangjie, Qin Xiujuan, Wang Haiyan, Jing Tianfu, Yao Mei. Study on high-speed electrodeposition of Ni-SiC composite coating in centrifugal field [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(5): 28 - 32.

[12] 徐智谋, 郑家燊, 刘宏芳, 张联盟. 化学镀制备功能梯度材料的实验研究 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(4): 66 - 70.
Xu Zhimou, Zheng Jiashen, Liu Hongfang, Zhang Lianmeng. Investigation of production of functionally gradient material by electroless plating [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(4): 66 - 70.

[13] 武 刚, 李 宁, 周德瑞, 仓知三夫. 电沉积 Co-Ni-Al_2O_3 复合镀层微观结构及高温性能 [J]. 复合材料学报, 2004, 20(2): 8 - 13.
Wu Gang, Li Ning, Zhou Derui, Mitsuo K. Microstructure and properties of Co-Ni-Al_2O_3 composite coatings at the high temperature [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 20(2): 8 - 13.

[14] 杨中东, 徐承坤. 非晶态 Ni-W 合金电镀及其耐蚀性研究 [J]. 功能材料, 1996, 27(2): 179 - 182.
Yang Zhongdong, Xu Chengkun. Electroplating and corrosion resistance of amorphous Ni-W alloy [J]. Journal of Functional Materials, 1996, 27(2): 179 - 182.

[15] Zhu Liqun. Study of corrosion resistance of Ni-W-B amorphous alloys coating [J]. Plating & Surface Finishing, 2000, 87(10): 74.

[16] Zhu Liqun. Amorphous nickel-tungsten-boron composite electrodeposits with zirconium oxide particles [J]. Metal Finishing, 2001, 99(7): 28 - 30.

[17] 杜岩滨, 朱立群, 刘慧丛. 含 SiO_2, ZrO_2微粒复合镀镍层抗高温氧化性能 [J]. 北京航空航天大学学报, 2004, 30(10): 1003 - 1007.
Du Yanbin, Zhu Liqun, Liu Huicong. High temperature oxidation resistance of nickel multiple plating containing SiO_2, ZrO_2 particles [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2004, 30(10): 1003 - 1007.

[18] Du Yanbin, Zhu Liqun, Bai Zhenquan. Electrodeposited and electroless Ni-P multilayer alloy coating [C] // 16th International Corrosion Congress. Beijing: Chinese Society of Corrosion and Protection, 2005: 562.

[19] Gao Y, Zheng J Z, Zhu M, et al. Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 381: 98 - 103.

[20] Graham A H, Lindasy R W, Read H J. The structure and mechanical properties of electroless nickel [J]. J Electrochem Soc, 1965, 112(4): 401 - 413.

[21] Tyler J M. Automotive applications for chromium [J]. Metal Finishing, 1995, 93: 11 - 14.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net