

不同腐蚀介质中 16Mn 钢高温高压腐蚀行为的比较

周琦, 郭铁明, 马勤, 赵红顺, 孟倩

(兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用高压釜研究了 16Mn 钢在含有 CO₂ 与 CO₂ + H₂S 介质的 NACE(5wt%NaCl+0.5wt%CH₃COOH)溶液中的高温高压腐蚀行为,利用失重法计算了腐蚀速率,通过 SEM,XRD,EPMA 等手段分析了腐蚀产物的成分及结构。结果表明:CO₂ 腐蚀产物主要为 Fe₃C;CO₂ + H₂S 腐蚀产物主要为 FeS,60℃ 时有 FeCO₃ 形成,腐蚀主要显示以 CO₂ 腐蚀为主的点蚀特征,90~120℃ 时,腐蚀系统以 H₂S 腐蚀为主导,腐蚀产生的鼓泡、阶梯状裂纹是 CO₂ 与 H₂S 协同作用的结果,CO₂ 会增大 H₂S 腐蚀的敏感性,使腐蚀产生氢损伤的温度提高。

关键词: 16Mn 钢; CO₂; H₂S; 腐蚀速率; 腐蚀产物膜; 氢损伤

中图分类号: TG142.33; TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-6264(2009)01-0140-05

Comparison of high temperature and high pressure corrosion behavior of 16Mn steel in different corrosive environment

ZHOU Qi, GUO Tie-ming, MA Qin, ZHAO Hong-shun, MENG Qian

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: High temperature and high pressure corrosion behavior of 16Mn steel in NACE(5wt%NaCl+0.5wt%CH₃COOH) solution containing CO₂ or CO₂ + H₂S were investigated using an autoclave. The corrosion rate was measured using mass-loss method. The corrosion products were examined by means of SEM, XRD and EPMA. The results indicate that the main corrosion product in NACE solution containing CO₂ is Fe₃C and the corrosion product in NACE solution containing CO₂ + H₂S mainly contains FeS. At 60℃, in NACE solution containing CO₂ + H₂S, FeCO₃ is found and the corrosion character mainly appears to be pitting corrosion induced by CO₂ corrosion. But at 90℃~120℃, H₂S corrosion prevails. The blistering, stepwise cracking in CO₂ + H₂S corrosion is the result of synergetic action of CO₂ and H₂S. Meanwhile the existence of CO₂ increases the sensitivity of H₂S corrosion and the temperature of hydrogen damage.

Key words: 16Mn steel; CO₂; H₂S; corrosion rate; corrosion film; hydrogen damage

CO₂ 腐蚀、H₂S 腐蚀是世界石油工业中两种常见的腐蚀类型,CO₂ 和 H₂S 的腐蚀与防护研究是目前腐蚀领域中的重要课题之一^[1-3]。CO₂ 腐蚀是由于 CO₂ 溶于水形成碳酸而引起电化学反应导致石油管材发生腐蚀,碳酸虽是弱酸,但在相同的 pH 值下,由于 CO₂ 总酸度比盐酸高,因此它对钢铁的腐蚀比盐酸严重。在油田的开发过程中,还会遇到 H₂S、O₂ 等气体,H₂S 在水中的溶解度最高,H₂S 一旦溶于水,便立即电离,使水具有酸性,从而引起管道早期失效,甚至导

致恶性事故发生,严重制约了油气田的正常生产。目前,CO₂ 或 H₂S 单独存在条件下的腐蚀机理研究相对较多,而 CO₂ 和 H₂S 共存条件下的腐蚀与防护研究相对较少。实际上,少量 H₂S 的存在就会对 CO₂ 腐蚀产生明显影响,而在实际开采条件下,H₂S、CO₂、O₂、Cl⁻ 和水分是主要腐蚀介质,介质环境常为高温高压,因而研究管材在高温高压条件下的 CO₂ + H₂S 腐蚀具有重要的工程意义。本试验基于油气田开发的实际情况,采用高压釜研究了一定参数范围内 16Mn 钢在不同腐蚀介质中高温高压腐蚀行为。

收稿日期: 2007-11-09; 修订日期: 2008-06-10

基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS061-A25-038);兰州理工大学特色研究方向梯队资助项目

作者简介: 周琦(1963-),女,教授,工学硕士,主要从事材料腐蚀与防护研究,已发表学术论文 40 余篇,电话:0931-2973745, E-mail: zhouxq301@sina.com。

1 试验材料及方法

选用 16Mn 钢为试验用材,成分(质量分数,%)为 0.14C、0.35Si、1.43Mn、0.12S、0.18P。试样尺寸为 24mm×20mm×10mm,其表面经 100 号~1000 号砂纸逐级打磨至光亮,蒸馏水冲洗、除油、冷风吹干后称

重。试验在 30MPa 不锈钢高压釜内进行, 介质为 NACE 溶液 (5wt% NaCl + 0.5wt% CH₃COOH), 试验时间为 72h。试验前持续通入高纯氮 2h 除氧, 之后立即升温并通入 CO₂ 升压至 1MPa, 或除氧后, 再持续通入 H₂S 直至溶液饱和, 升温并通入 CO₂ 升压至 1MPa。试验温度为 60、90、120℃。

采用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪分析试样表面腐蚀产物膜结构; 用日立 S-520 型扫描电镜观察其表面腐蚀形貌; 用 EPMA-1600 电子探针进行表面成分分析, 用特制溶液去除腐蚀产物后烘干, AB204-N 型电子分析天平称重, 计算试样质量损失及腐蚀速率。

2 试验结果与分析

2.1 腐蚀形貌与产物分析

16Mn 钢在 1MPa 的 CO₂ 及 CO₂ + H₂S NACE 溶液中三种温度下的腐蚀速率与温度关系见表 1。可见 16Mn 钢显示较高的腐蚀速率, 发生了严重腐蚀。

表 1 16Mn 钢在不同腐蚀介质中的腐蚀速率

Table 1 Corrosion rate of 16Mn steel in different corrosive medium

Temperature/℃	Corrosion rate in different medium/(mm·a ⁻¹)	
	CO ₂	CO ₂ + H ₂ S
60	9.4117	4.8991
90	4.8675	6.7261
120	5.7600	3.1159

CO₂ 腐蚀介质中, 16Mn 钢在 60~90℃ 温度范围内, 腐蚀速率随温度的升高而减小; 在 90~120℃ 温度范围内, 腐蚀速率随温度的升高而略有增加。在 CO₂ + H₂S 腐蚀介质中, 16Mn 钢 60~90℃ 温度范围内, 腐蚀速率随温度的升高而增大; 在 90~120℃ 温度范围内, 腐蚀速率随温度的升高而减小。两种不同腐蚀介质中, 腐蚀速率随温度的变化趋势恰好相反, 在 90℃ 分别取得最小值和最大值。对 16Mn 钢表面腐蚀产物进行 SEM 观察, 结果显示: CO₂ 腐蚀介质中, 60℃ 时生成了有孔洞的腐蚀产物膜, 90℃ 时生成的腐蚀产物膜有脱落现象, 放大后的图片显示表面产物膜上有微裂纹, 而且产物膜发生脱落的下方生成了另一层腐蚀产物, 最外层膜相对疏松, 里层膜紧密, 附着力强 (图 1a); 120℃ 时生成的腐蚀产物膜呈条状分布, 放大后显示, 条状蚀沟内有孔洞, 对其去除腐蚀产物后的表面腐蚀形貌 (图 1b) 进行观察, 显示 CO₂ 腐蚀的点蚀和带状腐蚀特征; 且 60℃ 试样表面局部腐蚀最严重。

16Mn 钢 CO₂ + H₂S 腐蚀形貌如图 2 所示, 可见, 90℃ 时生成的腐蚀产物为细小晶粒, 与基体的粘附不强, 晶粒之间有较小的裂缝, 120℃ 时形成晶莹透明形状规则的细小晶粒, 腐蚀产物细致紧密; 去除腐蚀产物后, CO₂ + H₂S 腐蚀显示, 60℃ 钢表面出现了点蚀和少量带状蚀沟, 90℃ 时表面粗糙, 有明显的带状蚀沟和不均匀蚀坑, 120℃ 的点蚀和蚀沟特征不明显, 其对应的腐蚀速率相对较小。对 16Mn 钢三种温度下的腐蚀产物进行能谱分析, 发现不致密的腐蚀产物含有大量 Cl⁻, 说明腐蚀产物不能有效地阻止 Cl⁻ 的渗透, Cl⁻ 可能在腐蚀产物膜与金属界面处富集, 导致腐蚀加速。90℃ CO₂ 腐蚀和 120℃ CO₂ + H₂S 腐蚀的产物中几乎没有 Cl⁻, 腐蚀速率较低。

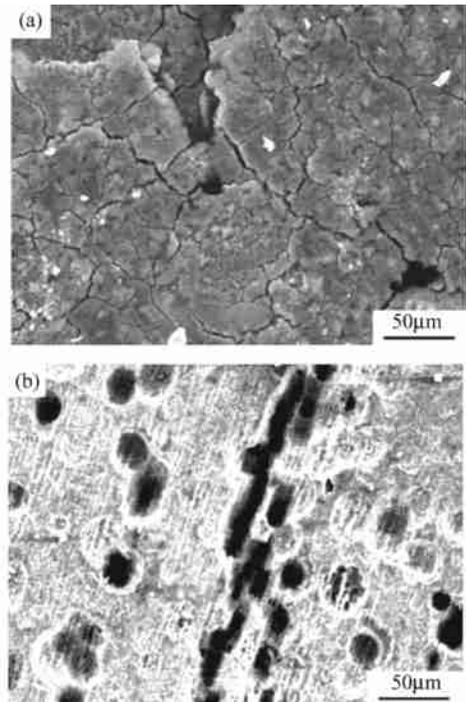


图 1 16Mn 钢的 CO₂ 腐蚀形貌 (a) 90℃; (b) 120℃

Fig.1 Surface corrosion morphology of 16Mn steel in CO₂ environment at different temperatures

(a) 90℃; (b) 120℃

对试样表面腐蚀产物膜进行 XRD 分析 (图 3), 结果表明: 三种温度下 CO₂ 腐蚀产物膜的主要成分为 Fe₃C, CO₂ + H₂S 腐蚀产物膜的主要成分为 FeS。

16Mn 钢 CO₂ + H₂S 腐蚀条件下, 60℃ 腐蚀产物膜为 FeS 及少量的 FeCO₃ 和 Fe₃O₄, 90℃ 时膜中含有 FeS 和少量的 FeO、Fe₃O₄, 在 120℃ 形成 FeS 和少量的 Fe₂O₃, 图 2 表明此温度腐蚀产物膜最为致密, 腐蚀膜晶粒紧密堆砌, 晶粒呈具有棱边的多体状。由于

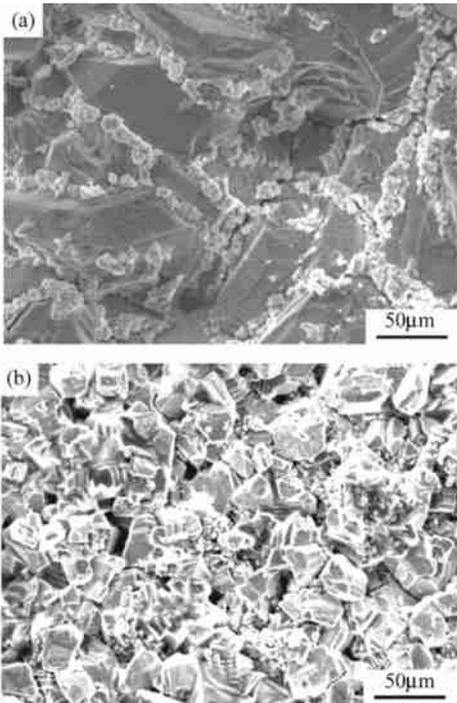


图2 16Mn 钢在不同温度下的 CO₂ + H₂S 表面腐蚀形貌 (a)90°C ; (b)120°C

Fig.2 Surface corrosion morphology of 16Mn steel in CO₂ + H₂S environment at different temperatures (a)90°C ; (b)120°C

FeS 具有较完整的点阵, 阳离子在腐蚀反应期间穿过膜扩散的可能性处于较低状态, 120°C 的钢表面生成的 FeS 致密且与基体结合良好, 对腐蚀有一定的减缓作用, 起到很好的保护作用, 但 60°C、90°C 生成的 FeS 不致密时, 此时, FeS 为阴极, 它在钢表面沉积, 并与钢表面构成电偶, 反而促使钢表面继续被腐蚀, 这同表 1 数据吻合。本试验条件下, 去除腐蚀层后在金属表面可以看到腐蚀反应后残余的 Fe₃C 所显示出的珠光体条带, 表现为钢表面沿轧制方向分布的铁素体和

珠光体带状组织腐蚀后的带状蚀沟。

相对于 CO₂ 腐蚀, CO₂ + H₂S 腐蚀在 60°C 出现的 FeCO₃ 是 CO₂ 腐蚀产物膜的主要成分, 点蚀或蚀沟是 CO₂ 和 H₂S 共同作用的结果。随着温度的升高, CO₂ 气体的溶解度降低, 抑制了点蚀的发生, 因此, 60°C 时, 腐蚀主要显示 CO₂ 局部腐蚀特征, 表面形成了具有一定保护性的 FeCO₃ 膜, 腐蚀主要影响因素是 CO₂ 腐蚀; 90~120°C 时, 由于 $P_{CO_2} / P_{H_2S} < 200$, 系统中 H₂S 为主导, 其存在一般会使得材料表面优先生成一层铁硫化物膜, 此膜的形成会阻碍 FeCO₃ 膜的形成, 90°C 和 120°C 温度下的腐蚀产物主要由铁硫化物组成, 未形成 FeCO₃ 膜, 腐蚀特征主要为带状蚀沟。

16Mn 钢的组织是铁素体和珠光体, 而珠光体组织由铁素体和渗碳体构成, 沿钢的轧制方向珠光体组织呈不均匀条状分布。由于钢中不同相之间的界面是点蚀成核敏感位置, 加之铁素体的电位比渗碳体低, 在微电池中作为阳极而被腐蚀, 因此, 在此处就容易形成微电池而发生电化学反应。此外, 碳钢的阳极溶解导致铁离子的溶解, 使残留未腐蚀的 Fe₃C 集聚于表面, 形成 Fe₃C 膜, 16Mn 钢 CO₂ 腐蚀主要腐蚀产物即为 Fe₃C。Fe₃C 膜很脆且有孔洞, 它可以是坚硬的网状渗碳体, 也可以是沿钢的轧制方向呈不均匀条状分布的渗碳体, 从而改变腐蚀形貌。

温度是 CO₂ 腐蚀的重要影响因素^[4-8]。温度对 CO₂ 腐蚀的影响主要体现在以下 3 个方面: 1) 影响了 CO₂ 气体在介质中的溶解度, 温度升高, 溶解度降低, 抑制了腐蚀的进行; 2) 温度升高, 各反应进行的速度加快, 促进了腐蚀的进行; 3) 温度升高影响了腐蚀产物的成膜机制, 使得膜有可能抑制腐蚀, 也可能促进腐蚀, 视其他相关条件而定。本试验结果表明, 在温度变化过程中, 上述 3 个方面的原因都可能成为点蚀

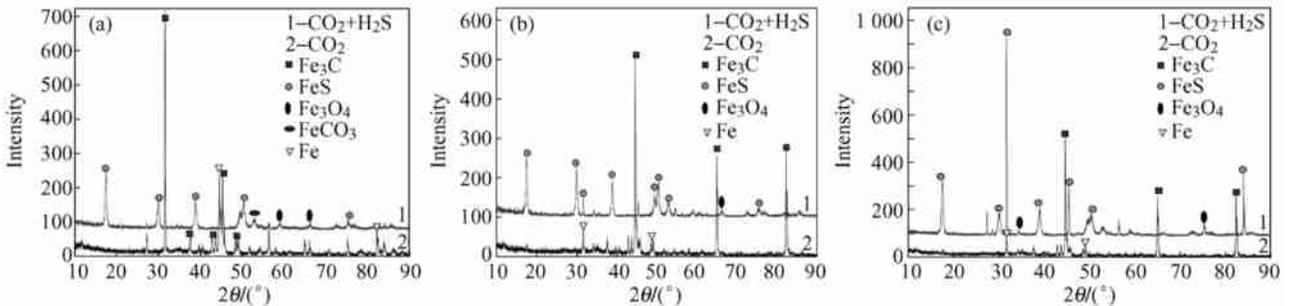


图3 16Mn 钢在不同温度下不同腐蚀介质中的 XRD 分析图 (a) 60°C ; (b) 90°C ; (c) 120°C

Fig.3 XRD spectra of corrosion film on sample surface in different media at different temperatures

(a) 60°C ; (b) 90°C ; (c) 120°C

产生的主要因素,从而影响腐蚀速率。由于 CO_2 腐蚀全过程中,三种温度下都生成了不具有有效保护能力的 Fe_3C 产物膜,无法阻止钢的进一步腐蚀,局部腐蚀加重,在 90°C 时形成致密性、附着力较强的 Fe_3O_4 ,使钢的腐蚀倾向降低,表现为腐蚀速率随温度的升高呈下降再上升的趋势; $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 腐蚀全过程中,三种温度下都生成了具有有效保护能力的 FeS 产物膜, 60°C 时还有 FeCO_3 形成,但不同温度膜的性质、覆盖程度不同,使腐蚀速率随温度的升高呈上升再下降的趋势。

2.2 腐蚀过程中的氢损伤

16Mn 钢显微组织分布不均匀(参考国标 GB/T 13299-91),通过金相显微镜及 SEM 观察,其带状组织级别为 4 级,即以先共析铁素体为主的带与以珠光体为主的带彼此堆叠而成的组织形态^[9]。在两种腐蚀介质中,16Mn 钢表现出特定的腐蚀规律:两个相对侧面的腐蚀特征不同,即沿着试样轧制方向的两相对平行面的点蚀和带状蚀沟特征明显,而垂直于轧制方向的两相对平行面较光滑,点蚀与蚀沟极少。经含 H_2S 的 CO_2 腐蚀试验后,试样表面出现了类似氢鼓泡的腐蚀特征(见图 4)。氢鼓泡是由于钢中夹杂物处吸收由腐蚀而产生的氢所引起的。当钢表面上因腐蚀而释放出原子态氢后,由于硫化氢的催化作用,促进原子氢向钢中扩散,并在夹杂物与基体的界面上聚集形成分子氢,随着过程的进行,产生很高的压力,从而形成鼓泡。16Mn 钢中 Mn 和 S 含量较高,金相分析表明存在 MnS 夹杂,是产生鼓泡的主要缺陷组织,此外,钢中的 Mn 与 S 结合生成的条状 MnS 夹杂,成为钢中的微阴极,也会促进局部腐蚀的发生。

一般认为, H_2S 氢致开裂主要出现在室温,而氢致开裂 HIC (Hydrogen Induced Cracking) 是输气管线主要失效模式之一。本试验在 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 高温高压腐蚀条件下出现了与氢致开裂一样的阶梯状裂纹(见图 5),腐蚀后产生沿带状组织分布的阶梯状裂纹,是由于进入钢中的氢在 16Mn 钢的铁素体-珠光体组织的偏析处富集,由氢原子变为 H_2 ,因为氢压机理而产生的氢损伤。可见, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 腐蚀产生的鼓泡、阶梯状裂纹是 CO_2 与 H_2S 共同作用的结果, CO_2 的存在会增大 H_2S 腐蚀的敏感性,使腐蚀产生氢损伤的温度提高。因此在含有 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 成分的酸性油气环境中,必须重视钢的显微组织的影响,且在高温高压环境下要求钢管必须通过 NACE 溶液的 HIC 检验。

综上所述,16Mn 钢高温高压腐蚀受温度、腐蚀产

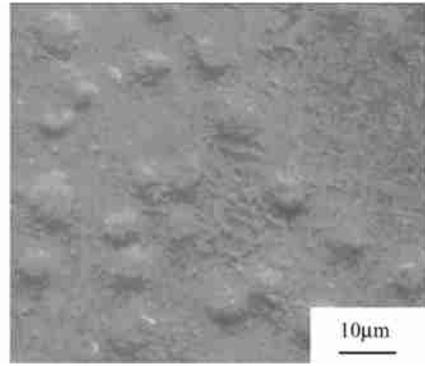


图 4 16Mn 钢的氢鼓泡

Fig. 4 Hydrogen blister in sample surface of 16Mn steel

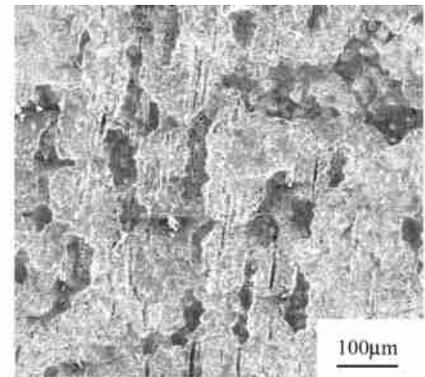


图 5 16Mn 钢的阶梯状裂纹

Fig. 5 Stepwise cracking of 16Mn steel

物膜、钢的显微组织、 Cl^- 等的影响,是各种因素相互作用的结果。

3 结论

1) 在所研究的温度范围内,16Mn 钢发生了严重腐蚀。两种不同腐蚀介质中的腐蚀速率变化趋势不同,都在 90°C 出现极值;

2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 介质中,腐蚀产物以 FeS 为主, 60°C 时还有少量 FeCO_3 ; CO_2 介质中,试样表面形成了以 Fe_3C 为主的腐蚀产物膜, 90°C 时形成了致密性、附着力较强的 Fe_3O_4 ;

3) CO_2 腐蚀主要显示不同程度点蚀、带状腐蚀特征; $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 腐蚀则比较复杂, 60°C 的腐蚀主要显示以 CO_2 腐蚀为主的点蚀特征, $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 时,腐蚀系统以 H_2S 为主导,腐蚀产物主要由 FeS 组成,未形成 FeCO_3 膜,腐蚀以 H_2S 均匀腐蚀为主;

4) 试样中沿轧制方向分布的两相对平行侧面的点蚀和带状蚀沟特征明显,而垂直于轧制方向的两相

对平行侧面则极少;

5) 16Mn 钢的 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 腐蚀所产生的鼓泡、阶梯状裂纹和 H_2S 腐蚀产生的氢损伤一样; 在 CO_2 和 H_2S

共存时, CO_2 会增大 H_2S 腐蚀的敏感性, 使腐蚀产生氢损伤的温度提高。

参 考 文 献

- [1] Shadley J E, Sirazi S A, Daralan E. Erosion-corrosion of a carbon steel in carbon dioxide environment[J]. Corrosion, 1996, 52(9):714-723.
- [2] Kemani M B, Morshed A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production—a compendium[J]. Corrosion, 2003, 59(8):559-683.
- [3] Crolet J L, Bonis M R. How to pressurize autoclaves for corrosion testing under carbon dioxide and hydrogen sulfide pressure[J]. Corrosion, 2000, 56(2):167-182.
- [4] Videm K, Dugstad A. Effect of flow velocity, pH, Fe^{2+} concentration and steel quality on the CO_2 corrosion of carbon steel[J]. Corrosion, 1990(5):42-63.
- [5] Burke P A. Synopsis. Recent progress in the understanding of CO_2 corrosion[J]. Corrosion, 1985(4):25.
- [6] Mishra B, Hassan S, Olson D L. Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide[J]. Corrosion, 1997, 53(11):852-859.
- [7] Kinsella B, Tan Y J, Bailey S. Electrochemical impedance spectroscopy and surface characterization techniques to study carbon dioxide corrosion product scales[J]. Corrosion, 1998, 54(10):835-842.
- [8] ZHOU Qi, MA Qin, Yi Yu-qiang. $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ corrosion behavior of tubular goods under high temperature and high pressure[J]. Materials Science Forum, 2006, 510-511:370-373.
- [9] 周琦. 管线钢在硫化氢水溶液中的台阶状氢致开裂分析[J]. 金属热处理, 2004, 29(3):52-57.
ZHOU Qi. Analysis on stepwise HIC of pipeline steel in aqueous H_2S solutions[J]. Heat Treatment of Metals, 2004, 29(3):52-57.

(上接第 126 页)

参 考 文 献

- [1] Yokota T, Tochibara M, Ohta M. Silver dispersed stainless steel with antibacterial property[J]. Kawasaki Steel Technical Reports, 2002, 46: 37-41.
- [2] Nakamura S, Ookubo N, Miyakusu K, et al. Antimicrobial activity and basic properties of “NSSAM-1” antimicrobial ferritic stainless steel[J]. Nissin Steel Technical Reports, 1997, 76: 48-55.
- [3] 长谷川守弘, 宫楠克久, 大久保直人, 等. 改进抗菌性能的不锈钢及其制法[P]. 中国专利: CN 1158363A, 1996-04-14.
- [4] 王世森, 许伯藩, 倪红卫, 等. 渗铜法制备抗菌不锈钢渗层工艺的研究[J]. 金属热处理, 2003, 28(2): 49-51.
- [5] 李东, 许伯藩, 倪红卫, 等. 沉积扩散法制备不锈钢抗菌渗铜层的研究[J]. 金属热处理, 2005, 30(2): 8-11.
- [6] 倪红卫, 但智钢, 许伯藩, 等. AISI304 不锈钢渗铜后的微观组织及抗菌性能[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(5): 42-45.
- [7] 覃志伟, 王蕾, 许伯藩, 等. 沉积扩散法制备含银抗菌不锈钢工艺研究[J]. 材料保护, 2006, 39(8): 32-34.
- [8] Dan Z G, Ni H W, Xu B F, et al. Microstructure and antibacterial properties of AISI 420 stainless steel implanted by copper ions[J]. Thin Solid Films, 2005, 492: 93-100.
- [9] 但智钢, 倪红卫, 许伯藩, 等. 铜离子注入马氏体不锈钢的抗菌性能研究[J]. 功能材料, 2004, 35(4): 527-528.
- [10] 熊娟, 许伯藩, 但智钢, 等. 铜离子注入不锈钢中的剂量与抗菌性[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(2): 45-47.
- [11] 倪红卫, 但智钢, 许伯藩, 等. 铜离子注入 AISI304 不锈钢的抗菌性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(4): 1906-1908.
- [12] 倪红卫, 许伯藩, 熊平源, 等. 铜离子注入不锈钢中的显微组织与抗菌性能[J]. 武汉科技大学学报, 2005, 28(2): 112-114.
- [13] 杨维虎, 李元宝, 吴兰, 等. 常温制备抗菌不锈钢的研究[J]. 功能材料, 2006, 37(3): 408-410.
- [14] 杨维虎, 李元宝, 吴兰, 等. 常温赋予不锈钢抗菌性能的实验研究[J]. 高技术通讯, 2005, 15(7): 45-48.
- [15] 韩文瑜. 病原细菌检验技术[M]. 吉林: 吉林科技出版社, 1992: 79.
- [16] Feng Q L, Wu J, Chen G Q, et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on escherichia coli and staphylococcus aureus[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2000, 52(4): 662-668.
- [17] 张通和, 吴瑜光. 离子束材料改性科学和应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 43.