

文章编号: 1673-5196(2008)02-0015-04

X70 钢在高温高压二氧化碳酸性溶液中的腐蚀行为

周琦^{1,2}, 张俊喜¹, 贾建刚^{1,2}, 赵红顺¹, 孟倩¹

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料重点实验室, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 利用高温高压釜, 通过失重法、SEM、XRD 以及电子探针微观结构分析等方法, 研究 X70 钢在 3 种不同高温条件下及 2 MPa 分压的饱和 CO₂ 环境介质中的腐蚀行为. 结果表明, 在所研究的温度范围内, X70 钢在 CO₂ 环境介质中表现出高的腐蚀速率; 随着温度的升高, 腐蚀速率呈上升再下降的趋势, 120 °C 时为最大值; 表面腐蚀产物膜的主要成分为 Fe₃C 和 FeCO₃; CO₂ 腐蚀的作用形成了钢表面点蚀、条状腐蚀特征, EPMA 分析显示碳元素也呈条状分布; 试样中沿轧制方向的两相对平行侧面的点蚀特征明显, 而垂直于轧制方向的两相对平行侧面点蚀极少; CO₂ 腐蚀是各种因素相互作用的结果.

关键词: CO₂; X70 钢; 腐蚀; 高温; 高压

中图分类号: TG171 **文献标识码:** A

Corrosion behavior of steel X70 in acid solution of carbon dioxide at high temperature and under high pressure

ZHOU Qi^{1,2}, ZHANG Jun-xi¹, JIA Jian-gang^{1,2}, ZHAO Hong-shun¹, MENG Qian¹

(1. State Key Lab. of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. Key Lab. of Non-ferrous Metal Alloys, The Ministry of Education, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: The corrosion behavior of steel X70 under the condition of three sets of high temperatures and in the environment of CO₂ under 2 MPa partial pressure were investigated in autoclave with weight loss method, SEM, XRD, and electron-probe micro-analysis. The result showed that, within the temperature ranges used, the steel X70 was corroded seriously by the CO₂ environment medium; with increasing temperature, the corrosion rate showed the tendency of increasing first and then decreasing, and the maximum rate appeared at the temperature of 120 °C; the main corrosion scale was of Fe₃C and FeCO₃; the CO₂ corrosion made the surface of steel X70 of the corrosion feature such as point-corrosion, strip-corrosion, and the map distribution of element carbon, (analyzed by the EPMA), also exhibited strip feature. The two sides of sample, parallel to the rolling direction exhibited remarkable point-corrosion feature. Other two parallel sides of sample, perpendicular to the rolling direction exhibited little point-corrosion feature. The corrosion of CO₂ was the result of interaction of multiple factors.

Key words: CO₂; steel X70; corrosion; high-temperature; high-pressure

CO₂ 腐蚀是世界石油工业中一种常见的腐蚀类型. 早在 1924 年就发现 CO₂ 腐蚀现象, 认为在相同的 pH 值下, CO₂ 水溶液的腐蚀性比盐酸强. 1940 年人们提出了 CO₂ 腐蚀研究报告, 1972 年以后, 由于深层含 CO₂ 气藏的开发及在采油中回注 CO₂ 气强化采油工艺 (EOR) 的广泛应用, CO₂ 腐蚀问题

引起了人们的广泛关注. 美国国家腐蚀工程师协会 (NACE) 成立了 TIC 小组, 专门从事 CO₂ 腐蚀及防护技术研究. 国内 CO₂ 腐蚀在 20 世纪 80 年代中期明显地突出出来, 华北油田馏 58[#] 井仅使用 18 个月, N-80 钢质油管就腐蚀得千疮百孔, 造成井喷, 不得不报废, 这是我国油气田首次发生的 CO₂ 腐蚀破坏事故. 我国埋地管道 80% 以上是 1978 年以前建成的, 目前已逐渐进入老龄期, CO₂ 腐蚀问题越来越突出, 已成为继含硫油气的腐蚀防护研究之后, 油

收稿日期: 2008-01-18

基金项目: 甘肃省自然科学基金 (3ZS062-B25-025)

作者简介: 周琦 (1963-), 女, 湖南长沙人, 教授

田及油管生产设计部门一个急待解决的重要课题^[1~4]. 本实验基于油气田开发的实际情况, 采用高压釜研究了 X70 钢在 3 种温度 CO₂ 酸性溶液中的腐蚀行为, 旨在为油田选材以及决策提供参考.

1 实验条件

选用 X70 钢为实验材料, 其成分为: $w(C) = 0.08\%$, $w(Si) = 0.36\%$, $w(Mn) = 1.50\%$, $w(S) = 0.003\%$, $w(P) = 0.014\%$, $w(Nb) = 0.048\%$. 试样加工成 20 mm × 20 mm × 7 mm, 表面逐级打磨至 1000[#] 砂纸粒度, 清洗、除油、吹干后称重. 实验在 30 MPa 不锈钢高压釜内进行, 介质为 NACE 溶液 ($w(NaCl) = 5\%$, $w(CH_3COOH) = 0.5\%$), 实验时间为 72 h, 转速为 75 r/min. 实验前先持续通入高纯氮 2 h 用以除氧, 再升温并通入 CO₂ 升压至 2 MPa, 温度为 90~150 °C.

用荷兰 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪分析试样表面腐蚀产物膜结构; 用日本日立 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; 用北京泰克公司生产的双目体视显微镜观察点蚀或条状腐蚀形貌, 用特制溶液去除腐蚀产物后烘干, 用 AB204-N 型电子分析天平称重, 计算试样腐蚀失重速率.

2 实验结果与分析

X70 钢在不同温度下的腐蚀速率见表 1. 由表可见 X70 钢表现出高的腐蚀速率, 发生了严重 CO₂ 腐蚀. 当温度低于 120 °C 时, 腐蚀速率随温度的升高而增大, 120 °C 时达到最大值, 之后腐蚀速率开始减小, 至 150 °C 时, 腐蚀速率为 6.301 3 mm · a⁻¹. 对试样的表面腐蚀产物膜进行 SEM 分析 (如图 1 所示), 显示试样表面形成了均匀腐蚀产物, 在 120 °C 时局部分布有条状腐蚀沟, 经放大后可以看见, 腐蚀产物有细小的裂纹. 去除腐蚀产物后的表面腐蚀形貌如图 2 所示, 试样表面出现了点蚀、条状腐蚀特征.

对试样表面腐蚀产物膜进行 XRD 分析 (如图 3 所示), 由图表明, 3 种温度下的腐蚀产物膜的主要

表 1 X70 钢在不同温度下的平均腐蚀速率

Tab.1 Mean corrosion rates of steel X70 at different temperatures

温度/ °C	腐蚀速率/(mm · a ⁻¹)
90	7.510 6
120	10.461 0
150	6.301 3

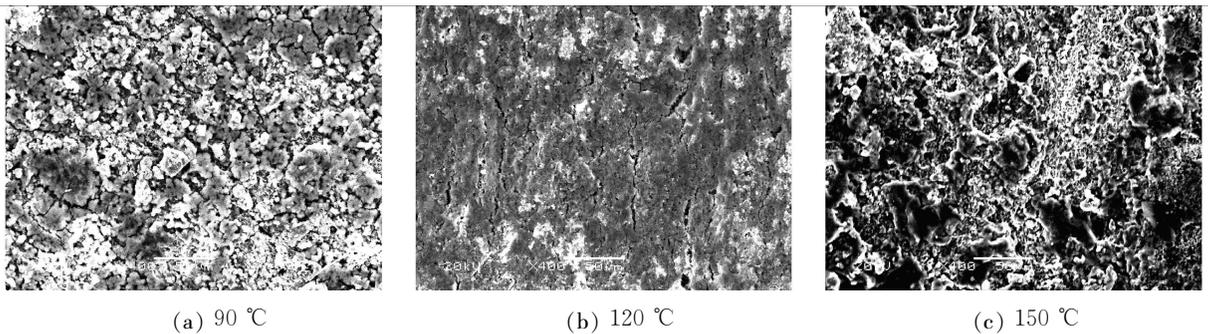


图 1 X70 钢在不同温度下的表面腐蚀产物膜形貌 (400×)

Fig.1 Morphology of corrosion- produced scale of steel X70 at different temperatures (400×)

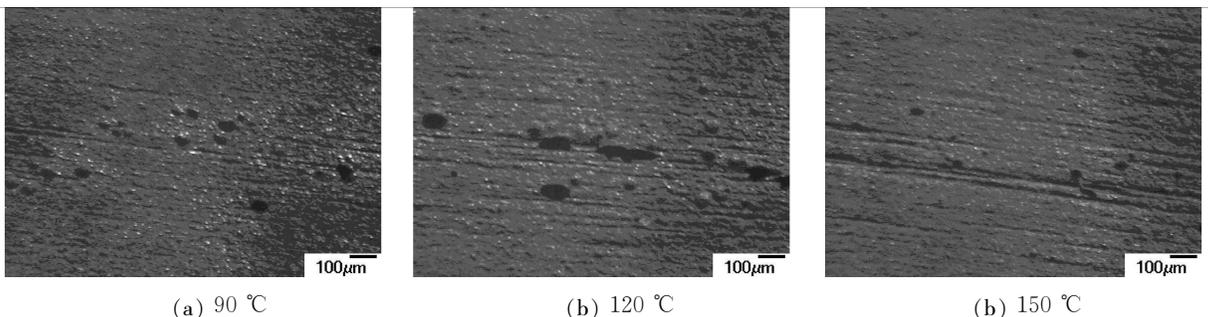


图 2 X70 钢在不同温度下去除腐蚀产物膜后的表面形貌 (30×)

Fig.2 Surficial morphology of steel X70 at different temperatures without corrosive products (30×)

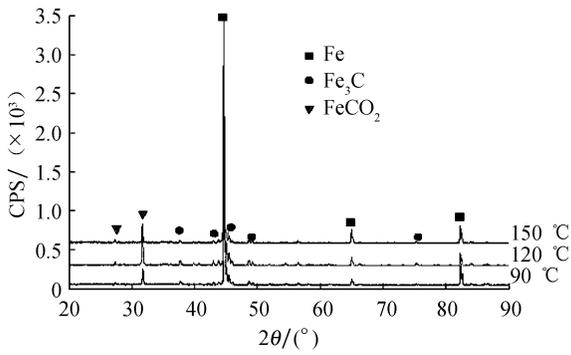
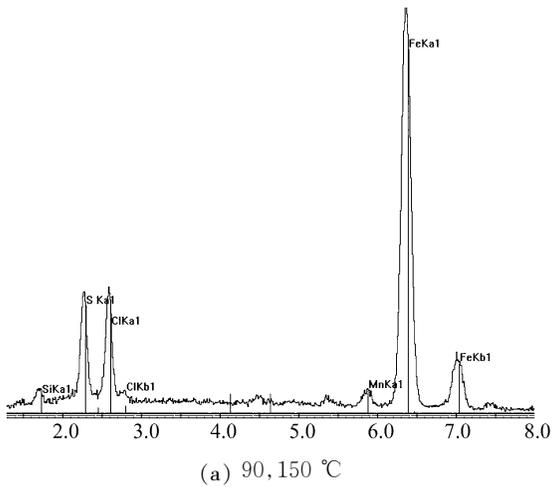


图 3 X70 钢在不同温度下的 XRD 分析图

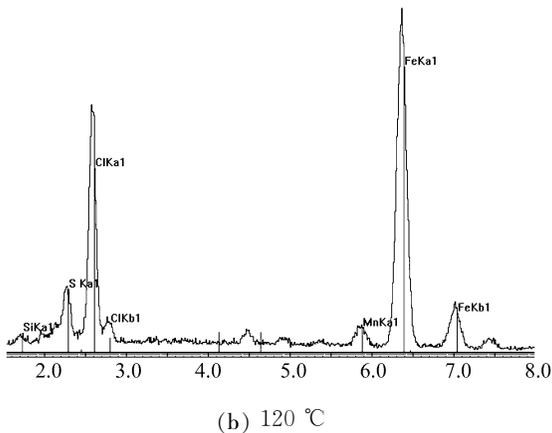
Fig.3 XRD of corrosion film on sample surfaces at different temperatures

成分都为 Fe_3C 和 $FeCO_3$ 以及基体 Fe , 且腐蚀产物很薄.

对 X70 钢表面进行能谱分析(如图 4 所示), 结果表明, 在 90、150 °C 时的腐蚀产物中, 含有少量的 Cl^- , 而 120 °C 时所生成的腐蚀产物中, Cl^- 的含量较高, 说明腐蚀产物不能很好地阻止 Cl^- 的渗透. 由于 Cl^- 在腐蚀产物膜于金属界面处富集或介质中



(a) 90, 150 °C



(b) 120 °C

图 4 X70 钢在不同温度下腐蚀后的 EDS 分析

Fig.4 EDS analysis of X70 after corrosion at different temperatures

的 Cl^- 在点蚀坑内富集, 且 Cl^- 具有破钝作用, 使得界面处保持活化状态, 导致金属局部腐蚀加剧. Cl^- 富集的地方点蚀坑长大较快.

3 讨论

X70 钢的显微组织是铁素体 + 珠光体组织, 而珠光体组织是由铁素体相和渗碳体相构成的, 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, 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 Fe^{2+} 的溶解, 使残留未腐蚀的 Fe_3C 集聚于表面, 因而形成 Fe_3C 膜, 并在试样表面形成了点蚀、条状腐蚀特征. SEM 分析也表明 X70 钢表现出特定的腐蚀规律: 2 个相对侧面的腐蚀特征不同, 即沿着试样轧制方向的 2 相对平行面的点蚀和条状蚀沟特征明显, 而垂直于轧制方向的 2 相对平行面较光滑, 点蚀与蚀沟极少. 实验中利用电子探针对其表面条状腐蚀形貌进行了成分分析(如图 5 所示), 发现碳元素也呈条状分布, 珠光体中渗碳体含碳量远大于铁素体, 铁素体先于珠光体腐蚀, 碳元素分布密集处就是渗碳体条带. 从而改变

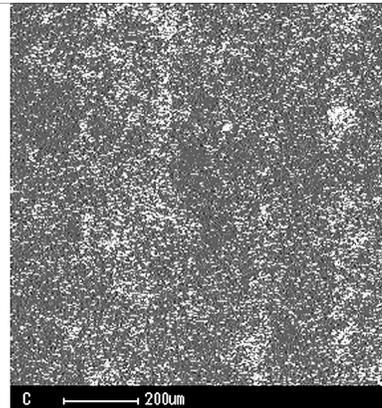
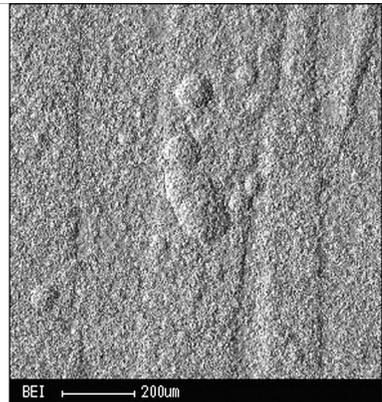


图 5 X70 钢去除腐蚀产物的表面电子探针分析

Fig.5 EPMA of steel X70 without corrosive products

腐蚀形貌.

Fe_3C 膜明显影响腐蚀进程,并通过电偶腐蚀、局部酸化的不同作用而增加腐蚀速率.电偶腐蚀的作用表现为:相对铁而言, Fe_3C 在阴极反应中的过电位要低得多,因而两者的电偶作用能加速水溶液中 Fe^{2+} 阴极反应,从而加速铁的溶解^[5];局部酸化的作用表现为:阳极反应优先发生于 Fe_3C 上,从而在阴极和阳极腐蚀反应之间形成物理屏障,这将改变溶液成分,其结果是在阴极区碱性增大,阳极区酸性增大^[6,7],这能引起内部的局部酸化并促进金属表面的腐蚀.本实验中,X70 钢表面生成的腐蚀产物膜含有 Fe_3C 和 FeCO_3 .在这种膜中, Fe_3C 像一个框架样固定住了在表面膜沉积的 FeCO_3 ,此时,局部腐蚀大大降低. Fe_3C 的集聚对腐蚀行为起对立作用,这取决于其形成方式及其在膜的组织 and 形成过程中的控制作用.一方面,它通过阻止铁离子在表面的扩散,促进 FeCO_3 膜的形成,起到一定的保护作用,且通过均匀混入 FeCO_3 膜,增强其性能和保护性.另一方面, Fe_3C 能形成局部酸化并促进电偶腐蚀,从而增大腐蚀速率.

温度是 CO_2 腐蚀的一个重要影响因素^[8~13].一般认为,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,腐蚀速率比较小,腐蚀产物软,无附着力,系均匀腐蚀; $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,腐蚀产物粗而疏松,腐蚀速率很大并伴有局部腐蚀; $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,由于生成致密的腐蚀产物而起到保护作用,腐蚀速率反而下降.本实验所研究的温度为 $90\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$,腐蚀速率随温度升高而呈上升再下降的趋势, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时局部腐蚀严重,实验结果符合理论规律.

油管钢的失效在很大程度上是管壁腐蚀穿孔,X70 钢高温高压 CO_2 腐蚀受温度、腐蚀产物膜、钢的显微组织、 Cl^- 等各种因素相互作用的影响,因此在含有 CO_2 成分的酸性油气环境中,不能忽视 CO_2 局部腐蚀的作用.

4 结论

1) X70 钢在 $90, 120, 150\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下都发生了严重的 CO_2 腐蚀,随着温度的升高,腐蚀速率呈上升再下降的趋势, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大.3 种温度下钢表面都生成了 Fe_3C 和 FeCO_3 的腐蚀产物膜.

2) 在 $90\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$,腐蚀主要显示 CO_2 腐蚀的局部腐蚀特征,腐蚀表面呈现不同程度点蚀、条状腐蚀,EPMA 分析显示碳元素也呈条状分布.

3) 试样中沿轧制方向的 2 相对平行侧面的点蚀特征明显,而垂直于轧制方向的 2 相对平行侧面点蚀极少.

参考文献:

- [1] SHADLEY J R, SHIRAZIS A, DAYALAN E, *et al.* Prediction of erosion-corrosion penetration rate in a carbon dioxide environment with sand [J]. *Corrosion*, 1998, 54(12): 972-979.
- [2] KERMANI M B, MORSHED A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production—a compendium [J]. *Corrosion*, 2003, 59(8): 659-683.
- [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] 周琦, 徐鸿麟. 二氧化碳腐蚀研究进展 [J]. 兰州理工大学学报, 2004, 30(6): 20-22.
- [5] COLET J L, THEVENOT N, NESIC S. Role of conductive corrosion products in the protectiveness of corrosion lay [J]. *Corrosion*, 1998, 54(2): 194-203.
- [6] VARELA F E, KURATAT Y, SANADA N. The influence of temperature on the galvanic corrosion of a cast iron-stainless steel couple [J]. *Corrosion Science*, 1997, 39(4): 775-788.
- [7] 何庆龙, 孟惠民, 俞宏英, 等. N80 油套管钢 CO_2 腐蚀的研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(3): 186-192.
- [8] 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, 46(5): 42-63.
- [9] BURKE P A. Recent progress in the understanding of CO_2 corrosion [J]. *Corrosion*, 1985, 41(4): 25-43.
- [10] MISHRA B, HASSAN S, OLSON D L, *et al.* Development of a predictive model for activation-controlled corrosion of steel in solutions containing carbon dioxide [J]. *Corrosion*, 1997, 53(11): 852-859.
- [11] 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.
- [12] 张学元, 邸超, 雷良才. 二氧化碳腐蚀与控制 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [13] ZHOU Qi, MA Qin, YI Yuqiang. $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ corrosion behavior of tubular goods under high temperature and high pressure [J]. *Materials Science Forum*, 2006, 510-511: 370-373.