

二氧化碳的腐蚀规律及研究进展

周琦^{1,2}, 王建刚³, 周毅⁴

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050; 2. 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃兰州 730050; 3. 天津城市建设学院高职学院, 天津 300381; 4. 珠海机场计算机管理部, 广东珠海 519040)

摘要: 论述了二氧化碳(CO₂)腐蚀的危害、腐蚀机理及影响因素, 并对CO₂腐蚀的国内外研究现状进行了分析与展望.

关键词: CO₂; 腐蚀; 机理; 影响因素

中图分类号: TQ 116.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0366(2005) 01-0037-04

Law of Carbon Dioxide Corrosion and Advances in Research

ZHOU Qi^{1,2}, WANG Jian-gang³, ZHOU Yi⁴

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou Univ of Science and Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Gansu New Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou 730050, China; 3. Vocational Technology Institute, Tianjin Institute of Urban Construction, Tianjin 300381, China; 4. Computer Department of Zhuhai Airport, Zhuhai 519040, China)

Abstract: The harmful disaster and mechanism of CO₂ corrosion and its affecting factors are enunciated. The situation of CO₂ corrosion at home and abroad are analyzed with a prospective insight.

Key words: carbon dioxide; corrosion; mechanism; affecting factors

二氧化碳(CO₂)溶于水后对部分金属材料有极强的腐蚀性, 由此而引起的材料破坏统称为CO₂腐蚀. "CO₂腐蚀" 1925年第一次由API采用. 1943年, 首次认为在Texas油田的气井下油管的腐蚀为CO₂腐蚀. CO₂在水介质中能引起钢铁迅速的全面腐蚀和严重的局部腐蚀, CO₂腐蚀典型的特征是呈现局部的点蚀、瓣状腐蚀和台面状腐蚀, 台面状腐蚀是最严重的一种情况, 它使管道和设备发生腐蚀失效, 并造成严重的经济损失和社会后果^[1].

国内CO₂腐蚀在20世纪80年代中期突出出来, 华北油田馏58号井仅使用18个月, N-80钢质油管就腐蚀得千疮百孔, 造成井喷, 被迫停产, 这是我国油气田首次CO₂腐蚀破坏事故. 随后塔里木、长庆、四川等油田都遭受了CO₂腐蚀危害, 而且随着油气井含水量的增加、深层含CO₂油气层的开发日益增多, 注CO₂强化采油工艺的推广, 我国埋地

管道80%以上是1978年以前建成的, 目前已进入老龄期, 漏油事故增多^[2], 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, 油田及油管生产设计部门一个急待解决的重要课题.

1 CO₂ 腐蚀机理

1.1 CO₂ 全面腐蚀机理

据资料报道^[1,3,4], 铁在CO₂水溶液中腐蚀机理为: 阳极反应: $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightarrow \text{FeOH} + \text{e}^-$; $\text{FeOH} \rightarrow \text{FeOH}^+ + \text{e}^-$; $\text{FeOH}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^-$. Schmitt G 研究表明阴极腐蚀主要有2种机制:

(1) 非催化的氢离子还原反应. 当 $\text{pH} < 4$ 时: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$; $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$; 当 $4 < \text{pH} < 6$ 时: $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{HCO}_3^-$; 当 $\text{pH} > 6$ 时: $2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-}$.

(2) 表面吸附 $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ 的氢离子催化还原反应： $\text{CO}_{2,\text{sol}} \rightarrow \text{CO}_{2,\text{ad}}$; $\text{CO}_{2,\text{ad}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3,\text{ad}}$; $\text{H}_2\text{CO}_{3,\text{ad}} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{HCO}_3^-$; $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{3,\text{ad}} + \text{H}_2\text{O}$ 。即总的腐蚀反应为 $\text{Fe} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2$ 。

1.2 CO_2 局部腐蚀机理

CO_2 的局部腐蚀包括点蚀、台面状腐蚀、流动诱使局部腐蚀等。 CO_2 的腐蚀破坏往往由局部腐蚀造成。在金属表面大部分区域, 腐蚀产物膜和试样表面紧密接触, 腐蚀介质难以穿过膜层到金属表面。而在最靠近试样表面的腐蚀产物膜层由于不致密会有一些缝隙, 可允许腐蚀介质穿过到达金属表面, 这些区域便成为电化学反应的阳极, 而腐蚀介质难以到达的地方成为阴极。这种小阳极大阴极腐蚀将使金属在很短时间内形成严重的局部腐蚀区。同时, 在膜中孔隙处及腐蚀坑底部, 腐蚀介质不流通还可引起自催化腐蚀反应而加剧局部腐蚀, 导致金属表面大面积凹陷和点蚀穿孔^[5,6]。图1为本课题腐蚀试验表面出现的点蚀形貌。介质流速较高时, 由于腐蚀产物及时剥离, 蚀坑很难形成, 造成的往往是流动诱使局部腐蚀也即冲蚀。



图1 武钢 X60 在 60°C、96 h CO_2 腐蚀的点蚀形貌

2 CO_2 腐蚀的影响因素

CO_2 腐蚀受到众多因素的影响, 一类是环境因素, 二是材料因素, 分述如下:

2.1 环境因素

(1) 温度对 CO_2 腐蚀的影响 温度是 CO_2 腐蚀的重要影响因素^[7~10]。研究表明: 在 60°C 附近, CO_2 腐蚀在动力学上有质的变化。碳酸亚铁溶解度有负的温度系数, 即随温度升高而降低, 因此在 (60~110) °C 之间, 钢铁表面生成具有一定保护性的腐

蚀产物膜, 从而使腐蚀速率出现过渡区, 在该温区内局部腐蚀突出; 当温度低于 60°C 时, 钢铁表面生成不具保护性的少量松软且不致密的 FeCO_3 , 且钢的腐蚀速率在此区域出现极大值, 此时腐蚀为均匀腐蚀; 当温度在 110°C 或更高的温度范围时, 由于发生了 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$ 这样的反应, 故在 110°C 附近显示出钢第 2 个腐蚀速率极大值, 表面产物膜层也由 FeCO_3 变成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 , 并且随温度的升高, Fe_3O_4 量增加, 在更高温度下, Fe_3O_4 在膜中的比例将占主导地位。

(2) CO_2 分压的影响 CO_2 分压也是影响腐蚀速率的重要参数。温度低于 60°C, 裸钢形成保护性产物膜时, 可用 Ward 经验公式:

$$\lg V_c = 7.96 - 2320 / (T + 273) - 5.55 \times 10^{-3} T + 0.67 \lg P_{\text{CO}_2}^{[11]},$$

式中: V_c 为腐蚀速率 (mm/a), P_{CO_2} 为 CO_2 分压 (MPa), T 为温度 (°C)。

从式中可知 CO_2 腐蚀速率随 CO_2 分压增加而增大, 原因在于 CO_2 的腐蚀是一个氢去极化过程, 这一过程的氢离子大部分来源于碳酸中电离出来的氢离子, CO_2 分压越高, 溶于水的 CO_2 量越大, H_2CO_3 浓度也越高, 进而电离出的 H^+ 也越多, 腐蚀被加速。

(3) 流速的影响 流速增大使 H_2CO_3 和 H^+ 等去极化剂更快的扩散到金属表面, 使阴极去极化增强, 消除了扩散控制, 同时使腐蚀产生的 Fe^{2+} 迅速离开腐蚀金属的表面, 这些作用使腐蚀速率增大。流体流动状态下, 流速对钢铁表面产生切向作用力。切向作用力可能会阻碍金属表面保护膜的形成或对已形成的膜起破坏作用, 使腐蚀加剧。现场经验和实验室研究都发现腐蚀速率随流速增加有惊人的增大, 尤其是当流动状态从层流过渡到湍流状态时, 并导致严重局部腐蚀^[12]。Burke^[8] 等的试验结果表明, 当 $P_{\text{CO}_2} = 10^5$ Pa, 温度为 60°C 时, 随流速的增加, 腐蚀速率急剧增加。可见流速是影响 CO_2 腐蚀的非常重要的因素。我们的试验结果也证明了这一点, 详见表 1。

表1 管线钢材料在 60°C、96 h 静止腐蚀速率与冲刷腐蚀速率对比

材料	宝钢 X60	武钢 X60	住友 X60	武钢 X65	宝钢 X70
静止腐蚀速率/mm·a ⁻¹	0.365 3	0.595 5	0.539 6	0.613 1	0.700 5
冲刷腐蚀速率/mm·a ⁻¹	5.498 6	3.123 0	3.665 0	7.567 8	6.864 1

但有研究表明^[11], 流速的提高并不都使腐蚀速率增大, 它对速率的影响和钢级有关。在 C90 和 2Cr

钢的试验中均发现有一个取决于钢级和腐蚀产物性质的临界流速,高于此流速,腐蚀速率不再变化。而 L80 钢随流速提高,腐蚀速率降低,有学者认为高速影响 Fe^{2+} 溶解动力学和 FeCO_3 的形核,形成一个虽薄但更具保护性的薄膜,因而,提高流速反而使腐蚀速率降低了。

(4) pH 值和介质成分的影响 pH 值的变化直接影响 H_2CO_3 在水溶液中的存在形式。当 $\text{pH} < 4$ 时,主要以 H_2CO_3 形式存在;当 $4 < \text{pH} < 10$ 之间,主要以 HCO_3^- 形式存在;当 $\text{pH} > 10$ 时,主要以 CO_3^{2-} 存在。一般来说, pH 值的增大,降低了原子氢还原反应速度,从而腐蚀速率降低。

Cl^- 使得 CO_2 的溶解度减小,使碳钢的腐蚀速率降低。一般认为, Cl^- 浓度到达一定程度以上点蚀才可发生,这一临界浓度和材料有本质联系。 HCO_3^- 的存在会抑制 FeCO_3 的溶解,促进钝化膜形成,从而降低碳钢的腐蚀速率。随 HCO_3^- 浓度增大,钝化电位区间增大,击穿电位增加,点蚀敏感性降低。溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 通过影响钢铁表面腐蚀产物膜的形成和性质来影响腐蚀特性。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的存在,增大了溶液的硬度,离子强度增大,导致 CO_2 溶解在水中的亨利常数增大,当其他条件不变的情况下,溶液中 CO_2 含量将会减少。此外,这 2 种离子还会使介质的结垢倾向增大。在其他条件相同时,这 2 种离子的存在会降低全面腐蚀,但局部腐蚀的严重性会增强^[13,14]。氧对腐蚀的影响主要基于以下 2 点因素^[15]:①氧起到了去极化剂的作用,它的去极化还原电极电位高于氢离子去极化的还原电极电位,因而它比氢离子更易发生去极化反应;②在 pH 值大于 4 的情况下,亚铁离子(Fe^{2+})能与氧反应生成铁离子(Fe^{3+}),那么铁离子与 O_2 去极化生成的 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。若(Fe^{2+})迅速氧化成(Fe^{3+})的速度超过铁离子的消耗速度,腐蚀过程就会加速进行。同时,由于生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的水解反应,溶液中 H^+ 的浓度增加, pH 值下降。因此, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的生成可能会在金属表面引发严重的局部腐蚀。

2.2 材料因素

Videm 和 Ikeda 等人的研究指出钢材中加入 Cr、Mo 对 CO_2 腐蚀有抵抗作用。合金元素 Ni 的加入会促进 CO_2 腐蚀,但 Hara 和 Asahi 等^[16]的研究表明在含 Cr 量在 13%~20% 钢中, Ni 和 Cu 的同时加入会大大提高钢材耐 CO_2 腐蚀的性能。Cr 是提高合金耐 CO_2 腐蚀最常用的元素之一,在 90°C 以下

的饱和 CO_2 水溶液中,很少量的铬就能明显地提高合金材料的耐腐蚀性。Cr 在碳酸亚铁膜中的富集,使膜更加稳定。现场试验的确证明了,少量的铬就可提高钢的耐蚀性,但由于铬价格较高,所以近来一些公司规定要求管线钢的铬含量在 0.5%~1% 之间。

3 CO_2 腐蚀研究进展

由于腐蚀造成巨大的经济损失,腐蚀与防护研究在国外是一个很兴盛的行业。西方国家的大石油公司由于资金雄厚、多数都有自己的相关机构从事腐蚀研究。从腐蚀科学和腐蚀控制技术中要效益、要安全、要低环境污染已成为一种潮流和趋势。①目前国内外在 CO_2 腐蚀机理及影响因素的研究方面所做的工作较多,研究重点已转移到腐蚀监测、腐蚀模型及腐蚀寿命预测方面,这为 CO_2 腐蚀防护提供了理论依据。②油气井的 CO_2 腐蚀主要应以局部腐蚀的程度来作为评价和预测的对象,因为常常是因局部腐蚀引起的穿孔或断裂而终止设备的寿命,而此时壁厚由均匀腐蚀引起的减薄并不严重。因此开展 CO_2 - H_2O 介质中钢的局部腐蚀包括应力腐蚀开裂及其防护技术和评价预测等研究将是 CO_2 腐蚀领域研究的重点工作。在流体流动状态下,流速会对钢铁表面产生一个切向作用力对腐蚀产物膜产生冲刷作用,因此腐蚀产物膜的抗剥离性能对 CO_2 腐蚀往往起着控制作用,所以通过研究腐蚀产物膜的力学性能和薄膜力学性能,并建立起性能与腐蚀速率之间的关系,深刻认识 CO_2 的腐蚀机理是今后研究的重点课题。例如德国的 Iserlohn 应用科技大学的 Schmitt 教授,利用 4 点弯曲法、微型压痕法、粘接拉身法等测试了 FeCO_3 膜的断裂力学性能^[17]。总之,设法从腐蚀产物膜的力学性能入手,来研究高温高压 CO_2 多相介质腐蚀机理的工作国外才刚刚起步,国内这方面的工作还未见报道。

从材料本身入手,国际上在含 CO_2 的油气田中,已采用含铬铁素体不锈钢管(9%~13%Cr);在含 CO_2 和 Cl^- 的条件下,采用 Cr-Mn-N 不锈钢(22%~25%Cr)做油管和套管,但是这类材料含贵重元素,使用价格昂贵的 ^{13}Cr 或更高的油管,投入太大,因此,各油气田迫切需要经济型的抗 CO_2 腐蚀油管。目前,抗腐蚀经济型油套管的研制在国际上已成为一种发展趋势。国内宝钢紧跟世界前沿步伐,结合国内各油气田的 CO_2 腐蚀的特性和现状,在管材失效分析的基础上,通过优化化学成分和生产工艺,开发一系列抗 CO_2 腐蚀性能良好、价格便宜的

经济型低Cr耐蚀管钢,这也将是我们整个腐蚀领域研究的重点课题.

在腐蚀领域,现在不仅在研究经济型抗CO₂腐蚀油管,在缓蚀剂方面也做了很多大量的研究工作,缓蚀剂对油气生产和输送过程中的腐蚀控制起着重要作用,目前油气生产厂家大多使用碳钢和低合金钢,这些材料虽比含Cr量高的钢要便宜许多,但耐CO₂腐蚀的性能很差.近年来人们在关注缓蚀剂的研究,添加缓蚀剂可以经济有效地达到控制腐蚀的目的.但是缓蚀剂并不具有广泛适用性.必须根据该地区的油田实际工矿环境选择合适的缓蚀剂,缓释剂对防止均匀腐蚀效果较好,但对局部腐蚀效果则作用不同.目前,国内外现在研究的缓蚀剂主要有以下几种类型:①起阻活作用的缓蚀剂,缓蚀剂分子吸附在金属表面腐蚀反应活性中心,增加腐蚀反应活化能,减少活性中心的数量,使腐蚀速率降低;②起覆盖作用的缓蚀剂,缓蚀剂分子吸附在整个材料表面,抑制整个腐蚀反应;③改变双电层性质的缓蚀剂,缓蚀剂分子在金属界面的吸附改变了双电层的结构和分散层电位差,从而削弱了腐蚀反应^[1,18].

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 方丙炎, 韩恩厚, 朱自勇, 等. 管线钢的应力腐蚀研究现状及损伤机理[J]. 材料导报, 2001, 15(12): 1.
- [3] Newton L E. CO₂ Corrosion in Oil and Gas Production[J]. NACE, 1984. 131-166.
- [4] McIntire G, Lippert J, Yudelso J. The Effect of Dissolved CO₂ and O₂ on the Corrosion of Iron[J]. Corrosion, 1990, 46(2): 91.
- [5] 赵国仙, 严密林, 白真权, 等. N80钢的CO₂腐蚀行为试验研究. 石油机械, 2000, 28(12): 14-16.
- [6] Heuer J K, Stubbins J F. Microstructure Analysis of Coup-

ons Exposed to Carbon Dioxide Corrosion in Multiphase Flow [J]. Corrosion Engineering Section, 1998, 54(7): 566-575.

- [7] Videm K, Dugstad A. Effect of Flow Velocity, pH, Fe²⁺ Concentration and Steel Quality on the CO₂ Corrosion of Carbon Steel[J]. Corrosion, 1990, 46(5): 42-63.
- [8] Burke P A. Synopsis. Recent Progress in the Understanding of CO₂ Corrosion[J]. Corrosion, 1985, 31(4): 25.
- [9] Mishra B, AL-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.
- [10] 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.
- [11] 张忠铎, 郭金宝. CO₂对油气管材的腐蚀规律及国内外研究进展[J]. 宝钢技术, 2000, 4: 54-58.
- [12] Nesic S, Solvi J T, Enerhaug J. Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Tests for Flow-Sensitive Carbon Dioxide Corrosion[J]. Corrosion, 1995, 51(10): 773.
- [13] Palacios C A, Shadley J R. Characteristics of Corrosion Scales on Steels in a CO₂-Saturated NaCl Brine[J]. 1991, 47(2): 122.
- [14] Videm K, Koren A M. Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO₃⁻, CO₂, and Cl⁻[J]. Corrosion, 1993, 49(9): 746.
- [15] 陈卓元, 张学元, 王凤平, 等. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素[J]. 材料开发与应用, 1998, 13(5): 34-40.
- [16] Hara T, Asahi H, Kawakami A. Effect of Alloying Elements on Carbon Dioxide Corrosion in 13% to 20% Chromium-Containing Steels[J]. Corrosion, 2000, 56(4): 419-428.
- [17] Schmitt G. Understanding Localized CO₂ Corrosion of Carbon Steel from Physical Properties of Iron Carbonate Scales[J]. Corrosion, 1999, 55(2): 38.
- [18] Ramachandran S, Jovancevic V. Molecular Modeling of the Inhibition of Mild Steel Carbon Dioxide Corrosion by Imidazolines[J]. Corrosion, 1999, 55(3): 259-267.

作者简介:

周琦, (1963-) 女, 湖南省长沙人, 1993年毕业于西安交通大学获工学硕士, 现任兰州理工大学教务处副处长, 材料科学与工程学院副教授, 主要从事材料腐蚀与防护、材料微观结构与性能的教学与研究.