

N80 抗硫油管钢在含 CO₂、微量 H₂S 及高浓度 Cl⁻ 腐蚀介质中的腐蚀行为

周卫军^{1,2}, 严密林², 王成达³

1. 西安石油大学石油工程学院, 西安 710065; 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;
3. 长庆石油勘探局 工程技术研究院, 西安 710021

摘要:用失重法、扫描电镜(SEM)、X射线能谱(EDS)及X射线衍射能谱(XRD)对N80抗硫油管钢在CO₂、微量H₂S及高浓度Cl⁻条件下的腐蚀行为进行了研究。结果表明,在本实验条件下,腐蚀反应以H₂S腐蚀为主;在膜的形成过程中FeS腐蚀产物膜优先形成,并进一步阻碍具有良好保护性的FeCO₃腐蚀产物膜的形成;腐蚀产物膜疏松、平均腐蚀速率较大,且有轻度局部腐蚀发生;溶液中高浓度的Cl⁻及材料中高含量的Cr元素会使N80抗硫钢局部腐蚀倾向加大。

关键词:N80 抗硫油管钢;CO₂;H₂S;Cl⁻;腐蚀产物膜

中图分类号:TG172.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2007)03-0192-04

CORROSION BEHAVIOR OF N80 TUBING STEEL IN MEDIUM CONTAINING CARBON DIOXIDE, HYDROGEN SULFIDE AND HIGH CHLORINE IONS

ZHOU Wei-jun^{1,2}, YAN Mi-lin², WANG Cheng-da³

1. School of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065;
2. Key Lab. for Mechanical and Environmental Behavior of Tubular Goods, CNPC, Xi'an 710065;
3. Changqing Petroleum Exploration Bureau Engineering Technology Institute, Xi'an 710021

Abstract: Corrosion behavior of N80 tubing steel is studied in a medium containing carbon dioxide, a little hydrogen sulfide and high chlorine ions. The results show that H₂S is the main reaction product. FeS comes into being firstly during the progress of the experiment, then it holds back the forming of FeCO₃ which then further strongly suppresses the formation of FeCO₃. Corrosion product films are loose, the average corrosion rate is high, and there is slight local corrosion occurred on the surface of N80 tubing steel. High Cl⁻ concentration of the medium and high Cr content the steel enhanced the tendency of local corrosion.

Keywords: N80 tubing steel; Cl⁻; H₂S; CO₂; corrosion product

随着我国各大油气田的不断开发,油气田开发面临的问题和条件也日益变的严峻、苛刻起来,虽然对单独的CO₂、H₂S腐蚀规律及其影响因素已有了较全面深刻的认识,然而,对有强腐蚀性H₂S气体、高浓度Cl⁻及CO₂等共存的苛刻条件下的腐蚀规律及影响因素方面的实验理论研究还较少,而且这方面的研究在我国大部分油气田开发中越来越来多地受到了关注。

本文主要针对N80抗硫油管钢在长庆油田某含CO₂、

微量H₂S和高浓度Cl⁻恶劣环境中的腐蚀破坏进行了模拟腐蚀实验研究,旨在为油田油管在该环境下的腐蚀特征、机理、影响因素及防护措施提供重要的理论依据。

1 实验方法

实验材料来源于国产和进口的两种N80抗硫油管,材料编号分别为:A(国产N80抗硫油管)、B(进口N80抗硫油管),其组成成分见表1。腐蚀挂片试样为打一小孔的方形试样,尺寸为35 mm×25 mm×4 mm,小孔直径为4 mm。在实验之前,试样各工作表面依次用240#、400#、600#的水砂纸进行逐级打磨,然后用蒸馏水冲洗,分别用丙酮除油、酒精进行清洗,并确保试样表面干净、平整,无各种油污、其它杂质和机械损伤痕迹等存在。最后用电吹风机冷风吹干试样,并放

收稿日期:2006-06-30 初稿;2006-09-10 修改稿

作者简介:周卫军(1980-),男,硕士研究生,从事管道安全与可靠性技术研究。

Tel:029-88726201 E-mail:zhouweijun04@126.com

Table 1 Chemical composition of N80 tubing steel (mass%)

steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Cu
A	0.25	0.23	0.56	0.008	<0.001	0.62	0.24	0.10	0.007	0.022	0.1
B	0.26	0.22	0.91	0.012	0.004	0.45	0.081	<0.001	0.005	0.014	0.01

Table 2 Components of a simulated medium (mg/L)

Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺ + Na ⁺
39425	15	195	12215	1450	8797

入干燥器以备实验用。

模拟腐蚀介质是按照油田井下实际溶液离子含量来配置的,其组成见表 2。溶液由蒸馏水和分析纯化学试剂配置而成,其 pH 值为 6, pH 值均要严格控制。

实验所用的反应釜是由美国 CORTEST 公司生产的电加热磁力驱动高温高压釜,腐蚀产物微观分析仪器为英国 Leica 集团剑桥厂生产的 S-360 型扫描电子显微镜 (SEM)、NSS-300 型 X 射线能谱仪 (EDS) 和日本理学公司生产的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD)。实验正式开始之前,必须要用高纯度氮气对实验溶液进行充分除氧,除氧时间 8 h 以上。除氧后,逐渐升温到实验要求温度后,才通入 CO₂、H₂S 气体开始实验。实验为静态液相实验,腐蚀时间为 72 h (3 d),实验温度

为 60℃, P_{CO₂} 为 1.16 MPa, P_{H₂S} 为 0.0136 MPa。

2 结果分析

平均腐蚀速率。NACE RP-0075-91 标准规定当腐蚀速率大于 0.125 mm/a 时,材料发生严重腐蚀。实验结果表明,A 和 B 两种材料的平均腐蚀速率都较大,分别为 0.970 mm/a 和 1.028 mm/a,根据 NACE RP-0075-91 标准来看,A 和 B 两种材料均发生了严重腐蚀。

腐蚀试样表面形貌宏观分析。反应结束后,反应釜取出的国产和进口的两种 N80 抗硫油管钢试样表面腐蚀形态:腐蚀后试样表面外观平整,均呈黑色,且有附着力很弱的黑色粉末状物质存在。

图 1,图 2 为腐蚀试样表面腐蚀产物膜及局部腐蚀的扫描电镜 (SEM) 图象分析:A 和 B 两种抗硫油管钢腐蚀试样表面腐蚀产物膜较致密,且 B 的腐蚀产物膜要比 A 的腐蚀产物膜稍微平整一些;两种材料都有局部腐蚀发生,且 A 的局部腐蚀较 B 的严重,它们的最大腐蚀坑深度分别为 19 μm、9 μm。

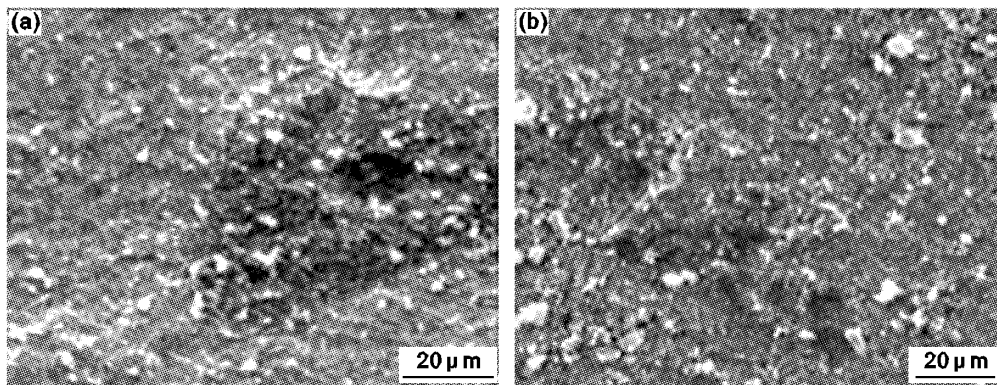


Fig. 1 Surface morphology of corrosion product film of specimen (a) A, (b) B

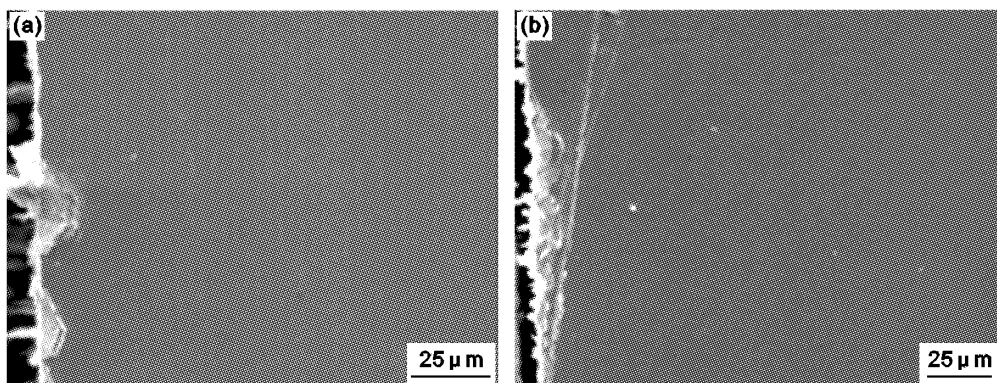


Fig. 2 Local corrosion morphology on surface of specimen (a) A, (b) B

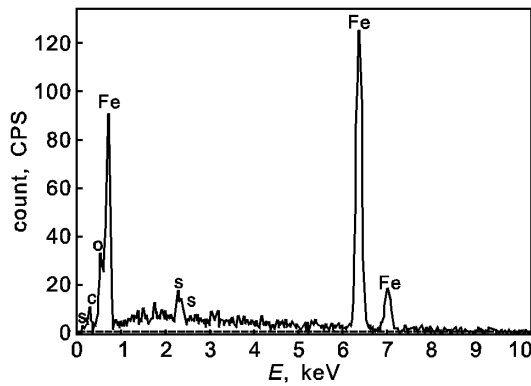


Fig. 3 EDS analysis of corrosion product film of A

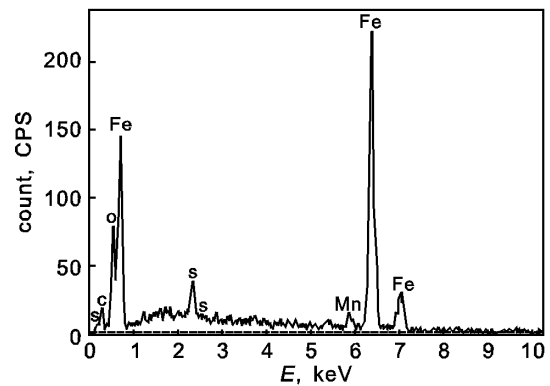


Fig. 4 EDS analysis of corrosion product film of B

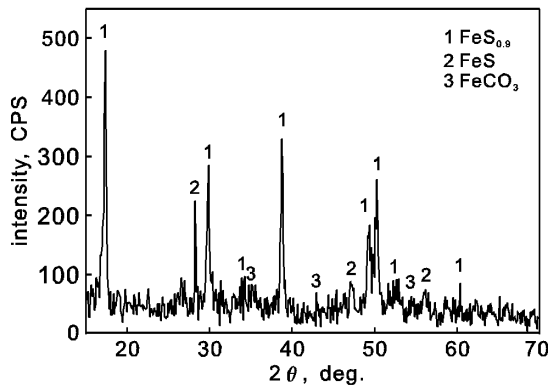


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of corrosion film of A

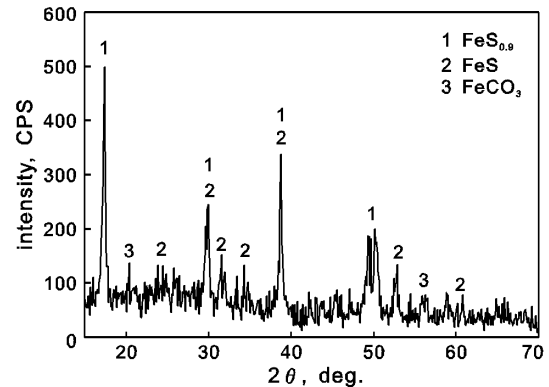


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of corrosion film of B

最后,由腐蚀试样表面腐蚀产物膜的 X 射线能谱(EDS)及 X 射线衍射能谱(XRD)分析可知,见图 3,4:A 和 B 两种材料腐蚀试样表面腐蚀产物膜中主要含有 Fe、O、C、S、Mn 元素,其中 Fe 主要来源于基体金属,它在 EDS 图中含量显著,这主要是因为腐蚀产物膜比较薄,X 射线穿透产物膜层打到基体金属所致.S 元素应来源于基体金属及腐蚀介质,而 Mn 元素只能来源于基体金属.腐蚀产物膜的组成物质不能准确地从 EDS 图中分析得知.由于腐蚀产物膜比较薄,因此,还需再用 XRD 分析方法来进行进一步准确判断.

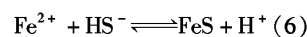
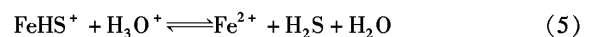
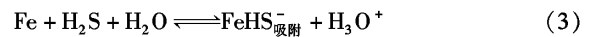
A 和 B 两种材料的腐蚀产物膜 X 射线衍射能谱(XRD)分析见图 5,6,分析可知,两种材料腐蚀产物膜主要由 FeS_{0.9}、FeS、FeCO₃ 三种物质组成,其中 FeS_{0.9}、FeS 两种物质在腐蚀产物膜组成中为主要成分,而 FeCO₃ 含量较少.

3 讨论

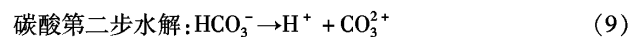
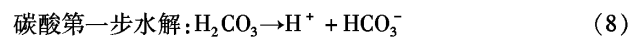
3.1 腐蚀机理分析

G Firro^[1],K Masamura^[2]等人以及西北工业大学的周计明^[3]等人研究表明,在 $P_{CO_2}/P_{H_2S} < 200$ 时,系统中以 H₂S 为主导,其存在一般会使材料表面优先生成一层 FeS 膜,此膜的形成会阻碍具有良好保护性的 FeCO₃ 膜的生成.而在本实验中 P_{CO_2}/P_{H_2S} 为:1.16/0.0136 = 85 < 200.

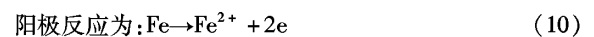
因此,依据以上两个方面分析可知,在本实验中,腐蚀机理一方面,H₂S 在水中的溶解度比较高,并具有强烈的腐蚀性,因此,H₂S 首先会加速铁的电离反应,并进一步优先生成 FeS,反应如下^[4~8]



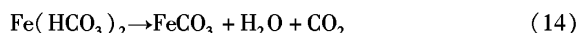
另一方面,虽然 FeS 会优先生成,并会阻止 FeCO₃ 膜的形成,但是,由于实验环境中 CO₂ 分压要远大于 H₂S 的分压,且 H₂S 分压本身就很小,随着实验不断的进行,溶液中 H₂S、HS⁻、S²⁻ 的浓度势必要不断减少.同时,实验温度为 60℃,处于 CO₂ 腐蚀速率出现第一个极大值的温度附近^[9].因此,少量 CO₂ 不可避免会溶解在水里与水反应生成碳酸:



溶液中的 H₂CO₃,与 Fe 的反应也会促使 Fe 的腐蚀.其中,



但是,因为 H₂CO₃,第二步水解非常微弱,甚至可忽略不计,所以可以认为溶液中的 H₂CO₃,是以 H⁺ 和 HCO₃⁻ 形式存在的,因此反应产物中大多数物质不是 FeCO₃,而是 Fe(HCO₃)₂,Fe(HCO₃)₂ 在高温下不稳定,发生分解:



因此,最终腐蚀产物膜应是以 FeS 为主,并应有少量 FeCO₃ 的混合物存在。

3.2 腐蚀影响因素

3.2.1 CO₂ CO₂ 溶于水便形成碳酸,于是使介质的 pH 值下降,增加介质的腐蚀性。CO₂ 对 H₂S 腐蚀过程的影响尚无统一的认识,有资料认为,在含有 CO₂ 的 H₂S 体系中,如果 CO₂ 与 H₂S 的分压之比小于 500:1 时,硫化铁仍将是腐蚀产物膜的主要成分,腐蚀过程受 H₂S 的控制。这和 G. Firro^[1], K. Masamura^[2] 等人以及西北工业大学的周计明^[3] 等人研究结果:在 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} < 200$ 时,系统中以 H₂S 为主导一致。

3.2.2 腐蚀介质(Cl⁻和 Ca²⁺、Mg²⁺等) 普遍认为,Cl⁻ 的影响表现为两个方面^[1]:一方面降低试样表面钝化膜形成的可能性或加速钝化膜的破坏,从而促进局部腐蚀损伤。尤其是在酸性油气田中,带负电荷的氯离子,基于电价平衡,它总是优先吸附到钢铁的表面,因此,氯离子的存在往往会阻碍保护性的硫化铁膜在钢铁表面的形成。氯离子还会通过钢铁表面硫化物的细孔和缺陷深入其膜内,使膜发生显微破裂,于是形成孔蚀核。由于氯离子的不断移入,在闭塞电池的作用下,加速了孔蚀破坏。另一方面会使 CO₂ 在水溶液中的溶解度降低,有缓解碳钢腐蚀的作用。Ca²⁺、Mg²⁺ 的存在增大了溶液的矿化度和离子强度,导致溶液中 CO₂ 含量减少,介质导电性增强,结垢倾向增大。一般说来,在其他条件相同时,这两种离子的存在会减轻全面腐蚀,但会加大局部腐蚀。

在本实验中 Cl⁻ 的浓度较大,为 39425 mg/L, Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度及溶液的矿化度(62190 mg/L)也都较大。而实验结果表明:腐蚀试样表面腐蚀产物膜疏松,平均腐蚀速率较大,且有局部腐蚀发生。分析其原因,首先,从点蚀机理看,腐蚀介质中 Cl⁻ 的浓度很大,为 39425 mg/L,活性阴离子 Cl⁻ 穿透能力强^[10],易被吸附在金属表面某些点上,然后对其氧化膜发生腐蚀破坏作用,在膜受到破坏的地方,成为电偶的阳极,而其余未被破坏的部分则成为阴极,于是就形成局部腐蚀;其次,PCO₂/PH₂S < 200,FeS 腐蚀产物膜会优先在腐蚀试样表面形成,进一步阻碍了具有良好保护性的 FeCO₃ 膜的生成。再次,Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度及溶液的矿化度(62190 mg/L)也都较大,导致介质导电性增强,材料结垢倾向增大,从而加大了局部腐蚀倾向,使材料发生一定程度的局部腐蚀。

由此可见,在含有高浓度 Cl⁻,同时还有 CO₂、少量 H₂S 腐蚀介质共存时,Cl⁻ 不但在实验初始时阻碍了 FeS 腐蚀产物膜的形成,而且在后续的反应中还会穿透腐蚀产物膜进入膜内,加速金属的腐蚀;Ca²⁺、Mg²⁺ 浓度及溶液的矿化度(62190 mg/L)都较大时,会导致介质导电性增强,使材料结垢倾向增大,从而引发钢的局部腐蚀发生。

3.2.3 材质 从两种实验材料 A 和 B 的化学成分看,Cr 元素的百分含量分别为 0.62、0.45,在两种 N80 抗硫油管钢成分中是含很高的元素,它们的含 Cr 量是普通 N80 钢含 Cr 量的 9~10 倍左右。通常一定含量的 Cr 可以降低 H₂S/CO₂ 的腐蚀速率,但当 Cr 含量较高时,局部腐蚀的倾向会随之加大。依据 NACE RP-0775-91 标准,当 Cr 大于 0.125 mm/a 时确定为发生了严重腐蚀,而本实验 A 和 B 两种材料的平均腐蚀速率都较大,分别为 0.970 mm/a、1.028 mm/a,且有一

定程度的局部腐蚀发生,因此,可认为较高含量的 Cr 元素在一定程度上是增加了两种 N80 抗硫钢的局部腐蚀倾向。

3.2.4 暴露时间 有关研究表明,在硫化氢水溶液中,碳钢和低合金钢的初始腐蚀速率约为 0.7 mm/a,但随着时间延长,腐蚀速率会逐渐下降,有试验表明 200 h 后趋于平衡,约为 0.01 mm/a^[11]。这是由于随着暴露时间的增长,硫化氢腐蚀产物逐渐在钢铁表面上沉积,形成了一层有减缓腐蚀作用的保护膜。本实验中腐蚀实验时间较短,为 72 h,从实验结果来看,A、B 两种抗硫油管材料的腐蚀速率很大分别为 0.970 mm/a、1.028 mm/a,可见,腐蚀实验时间是影响钢材腐蚀速率一个很重要的因素,较短时间里(72 h)钢材的腐蚀速率是很大的。

4 结论

1. 在本实验条件下,腐蚀反应以 H₂S 腐蚀为主。
2. 在膜形成过程中,FeS 腐蚀产物膜优先形成,并进一步阻碍具有良好保护性的 FeCO₃ 腐蚀产物膜的形成。腐蚀产物膜疏松不致密,平均腐蚀速率较大,且有轻度局部腐蚀。
3. 溶液中高浓度 Cl⁻ 的存在及实验材料中高的 Cr 含量,会促进 N80 抗硫油管钢发生局部腐蚀。
4. 暴露时间是影响钢材腐蚀速率的一个很重要的因素,暴露时间较短时间(72 h)时,钢材的腐蚀速率会很大。

参考文献:

- [1] Firro G, Ingo G M, Mancla Fi. XPS-investigation on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel in CO₂-H₂S-Cl⁻ environment [J]. Corrosion, 1989, 10: 814.
- [2] Masamura K, Hashizume S, Sakai J. Polarization behavior of high-Alloy OCTG in CO₂ environment as affected by chlorides and sulfides [J]. Corrosion, 1987(6): 359.
- [3] 周计明. 油管钢在含 CO₂/H₂S 高温高压水介质中的腐蚀行为及防护技术的作用[D]. 西安:西北工业大学, 2002. 26.
- [4] Ma Houyi, Cheng Xiaoliang, Li Guiqiu, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions [J]. Corrosion, 2000(42): 1669.
- [5] Vedage H, Ramanarayanan T A, Mumford J D, et al. Electrochemical growth of Iron sulfide films in H₂S - saturated chloride media [J]. Corrosion, 1993, 49(2): 114.
- [6] Wu Y M. Applying process modeling to screen refining equipment for wet hydrogen sulfide service [J]. Corrosion, 1998, 54(2): 169.
- [7] Kimura M, et al. Sulfide stress cracking of line pipe [J]. Corrosion, 1989, 45(4): 340.
- [8] Huang H H, Tsai W T, Lee J T. Electrochemical behavior of A516 carbon steel in solutions containing hydrogen sulfide [J]. Corrosion, 1996, 52(9): 708.
- [9] G Schmitt. CO₂ corrosion of carbon steel [J]. Corrosion/84, Houston: NACE, paper No. 1.
- [10] 张承中. 金属的腐蚀与防护 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2000. 105.
- [11] 《油气田腐蚀与防护技术手册》编委会. 油气田腐蚀与防护技术手册, 下册 [M]. 北京:石油工业出版社, 1996. 6.