

文章编号: 0253-2697(2009)05-0782-06

用于集输管线的0.5Cr钢在模拟塔里木油田环境中的H₂S/CO₂腐蚀行为研究

吕祥鸿¹ 赵国仙¹ 张建兵² 韩勇³ 常泽亮⁴

(1 西安石油大学材料科学与工程学院 陕西西安 710065; 2 西安石油大学机械工程学院 陕西西安 710065;
3 西安摩尔石油工程实验室 陕西西安 710065; 4 中国石油塔里木油田分公司勘探开发研究院 新疆库尔勒 841000)

摘要: 运用腐蚀失重和四点弯曲实验,参照 NACE 0177-2005 标准研究了用于集输管线的 0.5Cr 钢在模拟塔里木油田腐蚀环境中的 H₂S/CO₂ 腐蚀行为。结果表明,0.5Cr 钢在 CO₂ 腐蚀环境中具有极高的均匀腐蚀速率,H₂S 腐蚀性气体的存在显著降低了材料的均匀腐蚀速率。在 CO₂ 分压为 2 MPa、H₂S 分压为 0.5 MPa 时,腐蚀速率仅为 0.1523 mm/a,表现出良好的抗均匀腐蚀和局部腐蚀能力。在 H₂S 和 CO₂ 共存的环境条件下,0.5Cr 钢表面的腐蚀产物为 FeS,未出现 CO₂ 腐蚀产物成分 FeCO₃。在该模拟条件下,H₂S 的腐蚀占主导作用。同时模拟油田工况条件的抗 H₂S 应力腐蚀开裂实验表明,0.5Cr 钢具有良好的抗 H₂S 应力腐蚀开裂能力。

关键词: 0.5Cr 钢;集输管线;H₂S/CO₂ 腐蚀行为;均匀腐蚀;局部腐蚀;H₂S 应力腐蚀开裂实验

中图分类号: TE172.8 文献标识码: A

Experimental study on corrosion behaviors of H₂S and CO₂ to 0.5Cr steel used in gathering pipeline at simulated environment of Tarim Oilfield

LÜ Xianghong¹ ZHAO Guoxian¹ ZHANG Jianbing² HAN Yong³ CHANG Zeliang⁴

(1. School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. School of Mechanical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

3. Xi'an Maurer Petroleum Engineering Laboratory, Xi'an 710065, China;

4. Exploration and Production Research Institute, PetroChina Tarim Oilfield Company, Kuerle 841000, China)

Abstract: According to the NACE 0177-2005 standard, the corrosion behaviors of H₂S and CO₂ to 0.5Cr steel used in gathering pipeline at the simulated environment of Tarim Oilfield were studied with the mass loss and four-point bent test. The results showed that the 0.5Cr steel had very high uniform corrosion rate at CO₂ corrosion environment, and the occurrence of H₂S reduced the corrosion rate of 0.5Cr steel. The corrosion rate of 0.5Cr steel was only 0.1523 mm per year, when the partial pressure of CO₂ was 2 MPa and partial pressure of H₂S was 0.5 MPa. Under those conditions, 0.5Cr steel presented the superior uniform and local corrosion resistance. At the simulated CO₂ and H₂S coexistence environment, the corrosion product was FeS, and H₂S electrochemical corrosion dominated the corrosion course of 0.5Cr steel. The test showed that 0.5Cr steel had the favorable resistance to H₂S stress corrosion cracking at the simulated environment.

Key words: 0.5Cr steel; gathering pipeline; H₂S and CO₂ corrosion behaviors; uniform corrosion; local corrosion; H₂S stress corrosion cracking test

塔里木油田地下水含有高浓度的活性离子及 CO₂, 主要以 CO₂ 腐蚀为主。因此,近年来塔里木油田腐蚀问题的研究主要集中在含二氧化碳的氯离子环境,由于含硫井的数量较少,对于硫化氢腐蚀的研究相对比较薄弱。最近新开发区块中含硫井的数量越来越多,由于 H₂S 的存在不仅会造成全面腐蚀和局部腐蚀,而且还可以导致硫化物应力腐蚀开裂(SSC)和氢

致开裂(HIC)等脆性断裂事故,而硫化氢所导致的开裂一旦发生往往是突发和灾难性的。目前,针对集输管线 H₂S/CO₂ 腐蚀采取的防护措施主要是采用耐蚀材料(包括使用玻璃钢和高合金成分的合金钢)^[1],但使用玻璃钢和高合金成分的合金钢也存在强度不足和经济效益及投资比低等缺陷^[1]。有学者认为^[2],在钢中添加 0.5%~1% Cr 可以使损伤的腐蚀产物膜更容

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 50704026)资助。

作者简介: 吕祥鸿,男,1971年7月生,2006年毕业于西北工业大学,现在西安石油大学材料科学与工程学院任教,主要从事油气田腐蚀与防护研究。
E-mail: lxhong71@sina.com.cn

易修复,减少局部腐蚀的发生。笔者通过集输管线用 0.5Cr 钢在模拟塔里木油田腐蚀环境的腐蚀失重、H₂S 应力腐蚀开裂实验,研究集输管线用 0.5Cr 钢的抗 CO₂/H₂S 腐蚀性能,保证油气田开发之初在材料设计和选材时充分考虑硫化氢腐蚀的影响,将腐蚀的危害降到最低,既可满足安全生产的需要,同时满足开发、生产过程中的成本控制。

1 实验

1.1 实验材料及设备

实验所用试样为 API 0.5% CrX65(以下简称 0.5 Cr 钢),其化学成分(质量分数):C 为 0.046%;Si 为 0.23%;Mn 为 0.99%;P 为 0.0073%;S 为 0.0018%;Cr 为 0.43%;Mo 为 0.13%;Ni 为 0.043%;V 为 0.004%;Ti 为 0.032%;Cu 为 0.082%。均匀腐蚀速率测试试样为 \varnothing 2 mm 的 1/6 圆环;H₂S 应力腐蚀开裂试样为四点弯曲试样,一般从管壁的中部纵向切取,这样可以使试件的表面与管子的表面平行,规格尺寸满足 ISO7539-2 标准要求,即 115 mm × 15 mm × 5 mm。

高温高压实验装置选用 Fc#25/250 型磁力驱动反应釜,用 JSM-5800 型扫描电镜观察其表面腐蚀形貌、用 OXFORD ISIS 能谱仪分析元素含量、用荷兰 Panalytical 公司生产的 X'Pert Pro 型 X-射线衍射仪分析试样表面腐蚀产物的成分和结构,用 Olympus PM-T3 金相显微镜分析 SSC 试样表面裂纹形貌。

1.2 实验过程

高温高压腐蚀失重实验前,将试样分别用粒度为 400 号、600 号、1000 号砂纸逐级打磨以消除机加工的

刀痕,此后,将试样清洗、除油、冷风吹干后测量尺寸并称重。然后,将试样相互绝缘安装在特制的实验架上,放入高压釜内的腐蚀介质中,CO₂ 分压分别为 1 MPa、2 MPa,H₂S 分压分别为 0.5 MPa,温度为 90 °C,流速为 1 m/s,实验时间为 7 d,腐蚀介质成分为:Na⁺+K⁺ 为 4.893×10⁴ mg/L;Ca²⁺ 为 2950 mg/L;Mg²⁺ 为 131 mg/L;Cl⁻ 为 7.976×10⁴ mg/L;SO₄²⁻ 为 1315 mg/L;HCO₃⁻ 为 539 mg/L,pH 值为 7.25。

H₂S 应力腐蚀开裂实验前,用砂纸人工将试件表面抛光,最高的砂纸粒度为 600 号,终极划痕与试件的长度方向平行。参照 API Spec 5L-2 001、ISO 15156-2 003、ISO 7539-2:1989《金属和合金腐蚀应力腐蚀实验第 2 部分:弯梁试样的制备和应用》、抗 H₂S 室内实验评价标准 NACE TM 0177-2 005 标准,四点弯曲试样加载应力为最低屈服强度的 72% (0.5 Cr 钢的最低屈服强度为 448 MPa),即 322.6 MPa。采用缓慢加载方式,避免加载应力超过实验设计应力。模拟腐蚀环境为 CO₂ 分压为 2 MPa,H₂S 分压为 0.5 MPa,温度为 90 °C,流速为 0,实验时间为 30 d,腐蚀介质成分与腐蚀失重实验相同。

2 实验结果

2.1 高温高压 H₂S/CO₂ 腐蚀失重实验

动态模拟实验结束后,清洗称重计算的均匀腐蚀速率的结果如表 1 所示。可以看出,在 CO₂ 腐蚀环境中,0.5Cr 钢的最低均匀腐蚀速率为 8.3143 mm/a。而 H₂S 腐蚀性气体的存在,显著降低了 0.5Cr 钢的均匀腐蚀速率,最高值仅为 0.1523 mm/a。

表 1 H₂S/CO₂ 均匀腐蚀速率的计算结果

Table 1 Results of uniform corrosion rate under CO₂ and H₂S coexistence environment

CO ₂ 分压/ MPa	H ₂ S 分压/ MPa	长/mm	宽/mm	表面积/mm ²	前重/g	后重/g	失重/g	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	均匀腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)
1	0	35.68	11.00	411.00	13.3629	12.7955	0.5674	9.2288	8.3143
		35.62	10.93	407.70	13.4770	13.0257	0.4513	7.3999	
2	0	35.63	10.84	404.45	13.2180	12.3488	0.8692	14.3664	13.3864
		35.43	11.02	408.86	13.3065	12.5477	0.7588	12.4064	
0	0.5	35.70	10.81	404.13	13.2746	13.2656	0.0090	0.1489	0.1479
		35.50	10.88	404.46	13.3688	13.3599	0.0089	0.1471	
2	0.5	35.68	10.84	405.02	13.1537	13.1444	0.0093	0.1535	0.1523
		35.42	10.98	407.26	13.4072	13.3980	0.0092	0.1510	

图 1(a) 和图 1(b) 为 0.5Cr 钢表面腐蚀扫描电镜显微形貌。可以看出,0.5Cr 钢 CO₂ 腐蚀产物膜比较疏松,并且出现较多的孔洞,而 H₂S/CO₂ 腐蚀产物膜尽管出现一定的脱落现象,但比 CO₂ 腐蚀产物膜要致密的多。图 1(c) 和图 1(d) 为试样横截面腐蚀扫描电镜显微形貌,不难看出,0.5Cr 钢 CO₂ 局部腐蚀比较

严重,而 H₂S/CO₂ 局部腐蚀要轻微得多。

图 2 为模拟腐蚀环境中 0.5Cr 钢的腐蚀产物能谱仪(EDS) 分析位置,分析结果如表 2 所示。从能谱分析结果可以看出,CO₂ 腐蚀或者 CO₂ 和 H₂S 共存条件下的腐蚀,0.5Cr 钢的腐蚀产物都出现明显的 Cr 富集现象,远大于基体的 Cr 含量。Cr 在腐蚀产物膜中

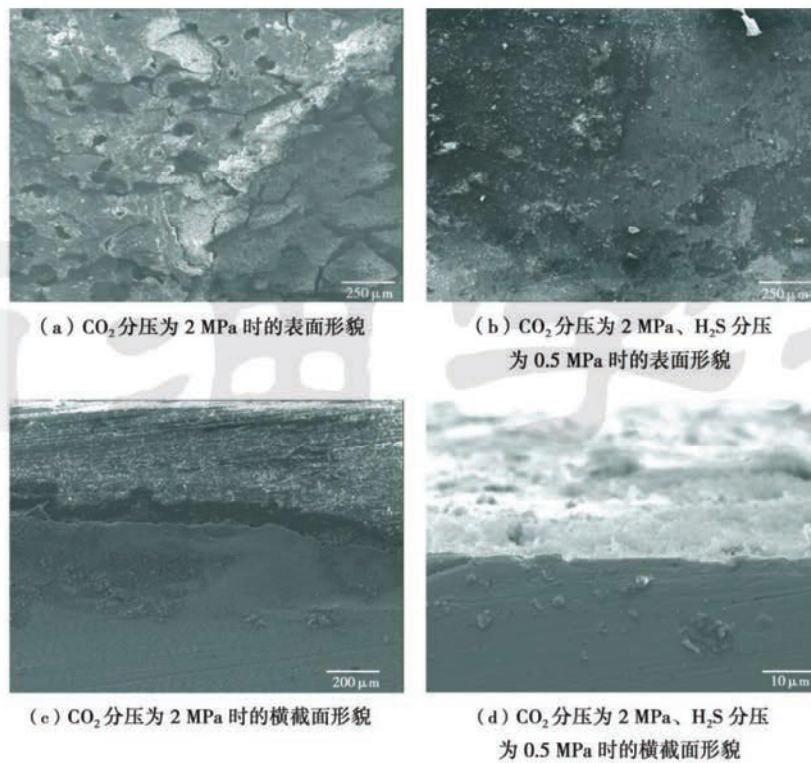


图1 0.5Cr钢试样表面及横截面腐蚀扫描电镜显微形貌

Fig.1 Surface and cross-section of corrosion morphologies of the 0.5Cr steel

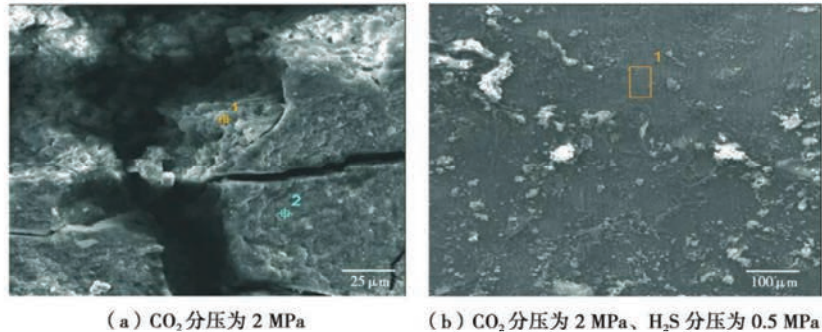


图2 0.5Cr材料腐蚀产物EDS分析位置

Fig.2 EDS analysis position of corrosion products of the 0.5Cr steel

富集,形成稳定的非晶态 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,会使膜更加稳定,同时以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为主的腐蚀产物膜具有一定的阳离子选择透过性,即它可以有效地阻碍阴离子穿透腐蚀产物膜到达金属表面,降低钢材的腐蚀速率^[3]。

图3为0.5Cr钢腐蚀产物的X射线衍射(XRD)分析结果,结合EDS分析结果,0.5Cr钢表面 CO_2 腐蚀产物为 FeCO_3 ,而 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀产物是 FeS 及沉积的一些盐类,由于Cr的腐蚀产物主要为非晶态 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,在X射线衍射分析中并没有表现出来。同时,在 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀条件下,腐蚀产物膜没有出现 CO_2 腐蚀产物成分 FeCO_3 。表明该模拟条件下, H_2S 腐蚀占主导作用,其富含Cr的 FeS 腐蚀产物膜

表2 腐蚀产物能谱分析结果

Table 2 EDS analysis results of corrosion products

组份	CO_2 质量百分比/%		H_2S 质量百分比/%
	1点	2点	3点
C	20.07	16.65	4.31
O	47.04	34.95	7.80
Na	6.23	—	3.59
Cl	6.03	9.98	2.45
S	—	—	26.94
Ca	1.47	3.41	2.68
Mn	0.25	—	—
Cr	4.37	11.86	7.37
Fe	14.55	22.95	14.86

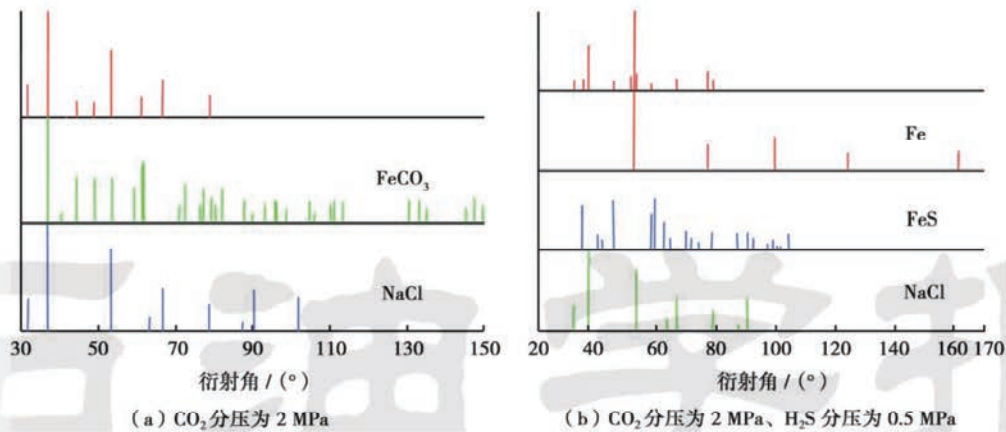


图3 模拟实验腐蚀产物 X 射线衍射分析结果

Fig.3 XRD analysis results of corrosion products

比 CO₂ 腐蚀产物膜要致密的多,显著降低了材料的均匀腐蚀速率。

2.2 模拟环境 H₂S 应力腐蚀开裂实验

实验结束后,所有 0 5Cr 钢试样在模拟油田工况条件下都没有发生断裂。去除表面腐蚀产物后宏观形

貌见图 4(a),从图 4 可以看出,所有 0 5Cr 钢试样表面均未发现宏观可见裂纹。将所有试样表面放大 100 倍[图 4(b)~(d)],所有试样表面未发现裂纹。因此,0 5Cr 钢在模拟塔里木油田工况条件下表现出良好的抗应力腐蚀开裂能力。

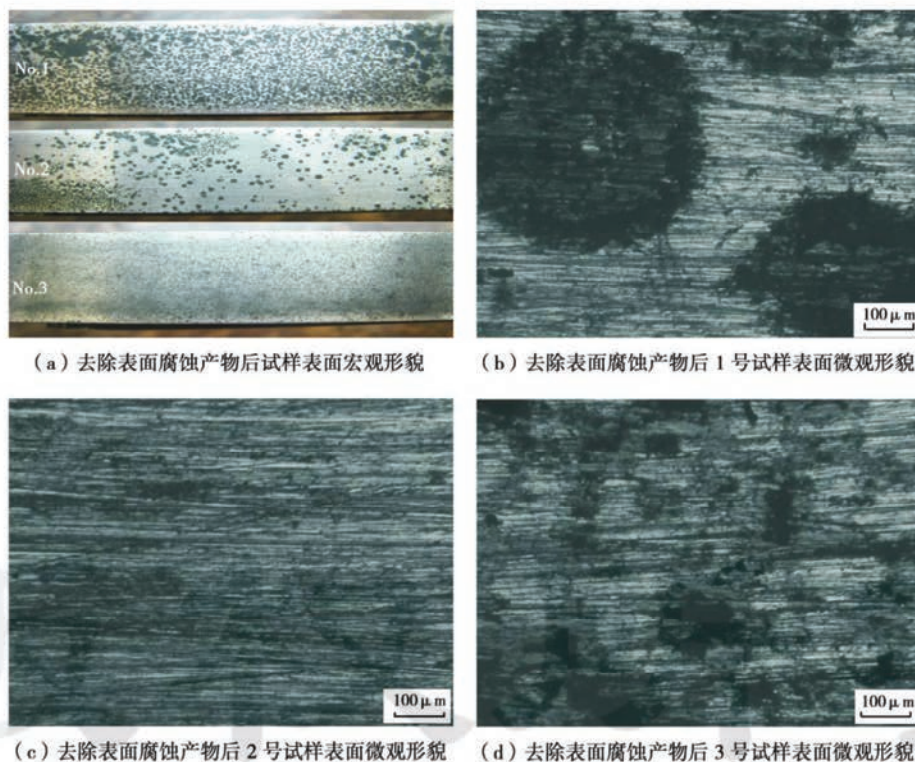


图4 去除表面腐蚀产物后 0 5Cr 钢表面宏观及微观形貌

Fig.4 Surface macro and micro-morphologies of 0 5Cr steel after the corrosion products being removed

3 实验结果分析

3.1 均匀腐蚀及局部腐蚀

塔里木油田各区块的腐蚀环境有很大区别,例如牙哈 23 凝析气田、克拉 2 气田及轮南油田等仅含

CO₂,而塔中 1 号气田、东河塘油田及轮古油田等区块不仅含有 CO₂,也含有一定量的 H₂S 腐蚀性气体。NACE RP-0775—2005 标准对均匀腐蚀的腐蚀程度有明确规定,但过于严格。一般情况下,井下设备可接受的均匀腐蚀速率为 0.1 mm/a^[4],俄罗斯标准将此放

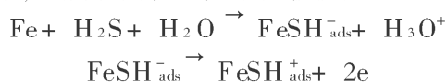
宽到 0.5 mm/a。从以上分析可以看出,在 CO₂ 腐蚀环境中,0.5Cr 钢的均匀腐蚀速率非常大,CO₂ 分压为 1 MPa 时为 8.3143 mm/a,并且随着 CO₂ 分压的增大有加速的趋势,在不考虑局部腐蚀的条件下,已经超过油田所容许的范围,必须选用高合金成分的合金钢集输管线材料。在 H₂S、CO₂ 共存腐蚀环境中(塔里木油田含 H₂S 区块绝大多数的 H₂S 分压低于 0.5 MPa),0.5Cr 钢的均匀腐蚀速率最高仅为 0.1523 mm/a,其均匀腐蚀速率的大小是可以接受的^[4]。可见,在 H₂S 腐蚀环境中,均匀腐蚀速率在油田集输管线的选材及设计方面,并不是主要影响因素,尽管 0.5Cr 钢在 H₂S/CO₂ 环境中出现一定的局部腐蚀现象,但考虑到使用的经济性,其在模拟油田环境中的抗 H₂S 应力腐蚀开裂能力才是关键。

3.2 H₂S/CO₂ 腐蚀控制机理

H₂S 和 CO₂ 共存环境中,究竟哪种腐蚀占主导还存在很多争议^[5]。通常认为,在 CO₂ 与 H₂S 分压比大于 200 时,CO₂ 腐蚀占主导作用;在 CO₂ 分压与 H₂S 分压比小于 200 时,H₂S 腐蚀占主导作用。CO₂ 分压对腐蚀的影响主要表现在裸金属表面,增大分压使材料表面活性增大,腐蚀加速(表 1)。加入 H₂S 后,在 H₂S/CO₂ 环境中,HS⁻ 吸附能力强,转化为以 H₂S 腐蚀为主,阳极吸附中间体吸附量明显增加,裸金属时阳极反应受到较大程度的促进,阴极以 H₂S 的还原为主^[5]。前面的实验结果已经证明,表面腐蚀产物为 H₂S 腐蚀产物 FeS,没有出现 CO₂ 腐蚀产物成分 FeCO₃,表明该模拟条件下,H₂S 腐蚀占主导作用。

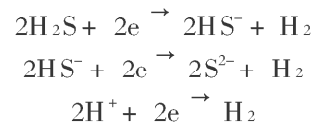
3.3 0.5Cr 钢抗 H₂S 应力腐蚀开裂性能

H₂S 应力腐蚀开裂机理是由于 H₂S 的存在阻滞了还原反应生成的氢原子结合成氢分子过程,加速了氢原子向金属基体中的扩散,导致材料灾难性失效^[6-8]。H₂S 应力腐蚀过程是一个复杂的过程,对其机理的研究还不很充分,迄今还没有一个确定的解释。它涉及到电化学、力学以及金属物理等方面的知识。首先,钢材表面比较粗糙,存在划痕、凹坑和钝化膜的不连续性,由于其电位比其他部位低,存在电化学不均匀性而成为腐蚀的活泼点,以致成为裂纹源。在 H₂S 的作用下,金属表面发生如下阳极反应^[9]:



Shoesmith^[10] 等认为,继 FeSH⁺_{ads} + H₂O → Fe²⁺ + H₂S + OH⁻ 阳极反应后,在少部分酸性溶液中,FeSH⁺_{ads} 可能按 FeSH⁺_{ads} → FeS + H⁺ 直接转化为 FeS;而在大多数酸性溶液中,将按 FeSH⁺_{ads} + H₂O → Fe²⁺ + H₂S + OH⁻ 进行水解。对于其阴极反应机制,

Schmitt^[12] 认为,腐蚀速率比仅由 pH 值引起的阴极反应高,因此 H₂S、HS⁻ 和 H⁺ 都有参与阴极反应的可能:



由于 H⁺ 的存在而消除了阴极极化,有利于电子从阳极流向阴极,加强了腐蚀过程,即氢去极化腐蚀。这些裂纹源在电化学腐蚀和拉应力作用下,很快形成裂纹,这时应力集中于裂纹尖端,起到撕破金属基体的作用。在应力与腐蚀的交替作用下,致使裂纹向纵深方向发展,直致断裂。

图 5 为 0.5Cr 钢的微观结构组织,从图 5 可以看出,0.5Cr 钢为针状铁素体组织,其中含有一定量的下贝氏体组织。通过模拟油田工况环境中的抗 H₂S 应力腐蚀开裂实验,0.5Cr 钢表现出良好的抗 H₂S 应力腐蚀开裂能力,主要是由于 0.5Cr 钢具有低的含 C 量和强度(X65 钢级),一般认为,钢的强度越高,其抗 H₂S 应力腐蚀开裂性能越差。另外,0.5Cr 钢针状铁素体晶粒与晶粒之间无特定的位向关系,呈混乱分布状态,裂纹在扩展过程中必然受彼此咬和、相互交错分布的细小针状铁素体条束的阻碍,因此裂纹不易扩展,同时在钢材中加入微量的合金元素(例如 Mo、Ti、V 等),有利于形成弥散分布的碳化物颗粒及高密度的位错结,对位错起到钉扎作用,降低了 0.5Cr 钢的 H₂S 应力腐蚀开裂敏感性。

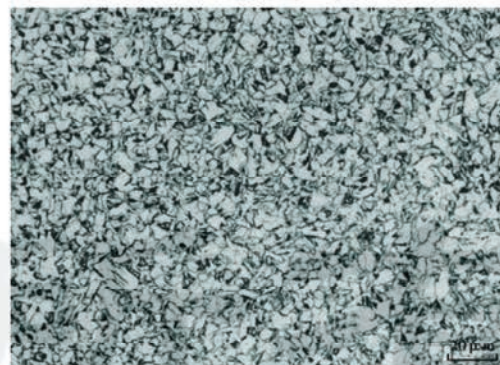


图 5 0.5Cr 钢微观结构组织

Fig 5 Microstructure of the 0.5Cr steel

4 结论

(1) 通过模拟油田腐蚀环境的 H₂S/CO₂ 腐蚀实验,0.5Cr 钢在 CO₂ 腐蚀环境中具有极高的均匀腐蚀速率,H₂S 腐蚀性气体的存在显著降低了材料的均匀腐蚀速率,在 CO₂ 分压为 2 MPa,H₂S 分压为 0.5 MPa 时腐蚀速率仅为 0.1523 mm/a,表现出良好的抗均匀

腐蚀和局部腐蚀能力。

(2) 0.5Cr 钢 H₂S/CO₂ 腐蚀产物为 FeS, 没有出现 CO₂ 腐蚀产物成分 FeCO₃, 该模拟条件下, H₂S 腐蚀占主导作用。

(3) 模拟油田工况条件的抗 H₂S 应力腐蚀开裂实验, 0.5Cr 钢表现出良好的抗应力腐蚀开裂能力。

参 考 文 献

- [1] Kermani M B, Gonzales J C, Turconi G L, et al. Materials optimization in hydrocarbon production: The 60th NACE Annual Conference, Houston, Texas, April 3-7, 2005 [C]. Houston: Omnipress, 2005.
- [2] Nyborg R, Dugstad A. Mesa corrosion attack in carbon steel and 0.5Cr% chromium steel: The 53th NACE Annual Conference, San Diego, California, March 22-27, 1998 [C]. Houston: Omnipress, 1998.
- [3] Chen C F, Lu M X, Zhang Z H, et al. Effect of chromium on the pitting resistance of oil tube steel in a carbon dioxide corrosion system [J]. Corrosion, 2005, 61(6): 594-601.
- [4] Trasatti S, Scoppio L. H₂S and CO₂ corrosion of some 9Cr-1Mo alloys for downhole application: The 56th NACE Annual Conference, Houston, Texas, March 14-16, 2001 [C]. Houston: Omnipress, 2001.
- [5] Sun W, Nesic S. Kinetics of iron sulfide and mixed iron sulfide/carbonate scale precipitation in CO₂/H₂S corrosion: The 61th NACE Annual Conference, San Diego, California, March 12-16, 2006 [C]. Houston: Omnipress, 2006.
- [6] Capeletti T L, Louthan M R. The tensile ductility of austenitic steels in air and hydrogen [J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 1977, 99(3): 153-160.
- [7] 赵新伟, 罗金恒, 郑茂盛, 等. 弥散型腐蚀损伤管道剩余寿命预测方法 [J]. 石油学报, 2006, 27(1): 119-123.
- [8] 顾春元, 狄勤丰, 王掌洪. N80 钢在地层水中的应力腐蚀行为研究 [J]. 石油学报, 2006, 27(2): 141-144.
- [9] 顾春元, 狄勤丰, 王掌洪, 等. N80 钢在形成水环境中的应力腐蚀性能 [J]. 石油学报, 2006, 27(2): 141-144.
- [10] Iofa Z A, Batrakov V V. Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt [J]. Electrochimica Acta, 1964, 9(12): 1645-1653.
- [11] Shoesmith D W, Taylor P, Bailey M G, et al. Electrochemical behavior of iron in alkaline sulphide solutions [J]. Electrochimica Acta, 1978, 23(9): 903-908.
- [12] Schmitt G. CO₂ Corrosion of steels: An attempt to range parameter and their effects: The 38th NACE Annual Conference, Houston, Texas, March 12-16, 1983 [C]. Houston: Omnipress, 1983.

(收稿日期 2008-10-07 改回日期 2009-04-07 编辑 仇学艳)

《石油学报》2009 年第 6 期部分文章预告(II)

油田不同开发阶段原油储采比计算新方法	窦宏恩
考虑井打在洞内的大尺度缝洞型油藏试井模型	张福祥等
曲流河砂体三维构型地质建模及数值模拟研究	白振强等
三维侧钻绕障井的设计方法	刘修善
泡沫析液行为的分子模拟研究	李公让等
Boost 型转矩控制器的稳定控制技术研究	程为彬等
激波掠过岩石相对损伤度与裂缝渗透率关系模拟实验研究	蒋金宝等
依据油藏与井筒耦合关系建立水平井分段采油优化模型	刘 珊等
钻井液固相和滤液侵入储层深度的预测模型	王建华等
长输管道信号降噪及工况识别方法研究	余东亮等