

温度对 L80 碳钢在含 CO₂ 天然海水中腐蚀行为的影响

朱世东^{1,2}, 苗健^{1,2}, 魏建锋¹, 白真权², 林冠发²

1. 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049
2. 中国石油天然气集团公司管材研究所, 西安 710065

摘要 通过高温高压试验和电化学技术研究了温度对 L80 碳钢在含 CO₂ 天然海水中腐蚀行为的影响, 并用扫描电子显微镜 (SEM)、能量弥散 X 射线谱 (EDS) 和 X 射线衍射 (XRD) 对腐蚀产物膜进行了表征。结果表明, 随着温度的升高, L80 碳钢在液相条件下的腐蚀速率呈先增大后减小的趋势, 在 90℃ 达到最大值; 而在气相条件下呈现与液相条件下完全相反的趋势。腐蚀产物膜的主要成分为 FeCO₃, FeCO₃ 膜层的阴离子选择透过性以及 Cl⁻ 在 L80 碳钢表面的吸附促进了 CO₂ 腐蚀, 在 90℃ 的气相和液相中所形成的腐蚀产物膜的电化学特征进一步验证了高温高压试验结果。

关键词 碳钢; 天然海水; 腐蚀产物膜; SEM; XRD

中图分类号 TG174.2

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2012.09.002

Effects of Temperature on Corrosion Behavior of L80 Carbon Steel in CO₂ Containing Natural Seawater

ZHU Shidong^{1,2}, MIAO Jian^{1,2}, WEI Jianfeng¹, BAI Zhenquan², LIN Guanfa²

1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China
2. Tubular Goods Research Institute, CNPC, Xi'an 710065, China

Abstract The test of high temperature and high pressure and electrochemical technology were utilized to investigate the effects of temperature on the corrosion behavior of L80 carbon steel in CO₂ containing natural seawater. The Scanning Electron Microscope (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), and X-Ray Diffraction (XRD) were used to characterize corrosion scale. The results show that firstly, corrosion rate of L80 carbon steel increases and then decreases with increasing temperature in the liquid phase, and the maximum value lies at 90℃, while this variation trend is completely opposite to that in the gaseous phase, a corrosion product layer is mainly composed of FeCO₃, anion selective permeability of FeCO₃ product film and the absorption of Cl⁻ on steel surface prompt the CO₂ corrosion on the L80 carbon steel surface, the electrochemical properties of corrosion scale formed at 90℃ in liquid and gaseous phases further prove the test results described above.

Keywords carbon steel; nature seawater; corrosion scale; SEM; XRD

0 引言

某海上气井见水情况日趋严重, 水气比逐渐升高, 已影响了气井的正常生产, 由于气井携液能力不足, 于是将气举

排液作为该井的辅助排液采气方式, 气举前的压井液用海水配制。由于海水中氯离子含量高, 大多数金属在海水中阳极极化阻滞很小, 所以腐蚀速度高^[1], 甚至诱导点蚀的发生^[2]。所

收稿日期: 2011-10-17; 修回日期: 2012-03-17

基金项目: 《科技导报》博士生创新研究资助计划 (kjdb201001-4)

作者简介: 朱世东, 博士研究生, 研究方向为油气田腐蚀机理与防护技术研究, 电子信箱: zhusdxt@126.com; 魏建锋 (通信作者), 教授, 研究方向为有色金属及复合材料研究, 电子信箱: weijf@mail.xjtu.edu.cn

在海水中,金属材料将会对环境介质的化学或电化学相互作用下发生材料的破坏或变质。由于本文系统含有较高的 CO_2 (CO_2 摩尔分数为10.3%左右),它将通过水解作用而生产弱酸 H_2CO_3 ^[3],这将驱动 CO_2 腐蚀反应的发生^[4]。而温度能加速所有的 CO_2 腐蚀过程,包括传质过程、本体溶液的化学反应以及在金属表面的电化学反应^[5]。温度对材料腐蚀速率的影响是一个复杂的过程,它既能加速腐蚀也能减缓腐蚀,这将取决于保护膜(FeCO_3 或别的盐)的溶解度^[6-7]。

可见,该井套管处于严重腐蚀性服役环境介质中(30—175℃, CO_2 摩尔分数在10.3%左右,海水盐度为3.5%,氯度为

1.8%),在环空气举时存在套管材料腐蚀的极高风险。因此有必要对套管在不同温度下的腐蚀行为进行研究,从而为相应的防护措施提供理论依据。

1 试验方法

试验所用的材质为L80套管碳钢,其化学成分见表1、金相组织见图1和表2。对套管取挂片试样,尺寸为40mm×10mm×3mm,电化学试样尺寸的直径15mm,长3mm,用砂纸逐级打磨试样表面至800#,用去离子水冲洗,用丙酮除油,无水乙醇干燥,用FR-300MKII电子天平(精度1mg)称重。

表1 L80 碳钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of L80 carbon steel

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
质量分数/%	0.19	0.23	1.37	0.010	0.0035	0.15	0.0025	0.020	0.023	0.036

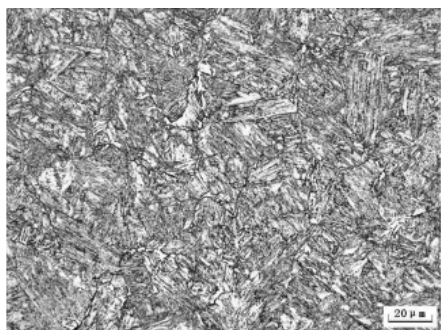


图1 L80 碳钢的金相组织

Fig. 1 Metallographic structure of L80 carbon steel

试验设备为美国CORTEST公司生产的电加热磁力驱动高温高压釜(其最大压强为34.4MPa,容积为5L)。将3L平台产出水(天然海水)注入釜中,试样分上下两层固定于试样架上,液面以下为液相区,液面以上为气相区。用 N_2 除氧2h,升高温度到设定值, CO_2 分压为1.34MPa,系统总压为17MPa,试验时间为168h。

表2 L80 碳钢的金相组织

Table 2 Metallographic structure of L80 carbon steel

非金属夹杂物				组织	晶粒度
A类	B类	C类	D类		
0.5级	2.0级	0级	0.5级	内表面: 粗大 $\text{S}_{\text{II}}+\text{B}+\text{F S}_{\text{II}}+\text{B}$	6.0级

腐蚀试验完毕后,取出试样,用蒸馏水清洗干净,将每组5个平行试样中的1个留作表面形态、结构及成分分析,其余4个用除膜液(1L盐酸(比重1.19g/cm³),20g Sb_2O_3 ,50g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)清除腐蚀产物,经过自来水冲洗后放入饱和碳酸氢钠溶液中浸泡2—3min进行中和处理,再用无水乙醇脱水3—

5min。最后将试样吹干放入干燥器中干燥24h后称重,通过失重法计算其腐蚀速率,其计算见式(1)。为修正酸蚀造成的实验误差,在清洗腐蚀产物的同时,将空白试样(即未进行过腐蚀试验的试样)一同按上述过程进行处理,将腐蚀试样的失重减去空白试验的失重(即除膜液对腐蚀试验的浸蚀重量),最后得到腐蚀试验试样的最终失重,即 $\Delta W = \Delta W_f - \Delta W_k$ 。

$$R = \frac{365 \times 1000 \times \Delta W}{\rho t S} \quad (1)$$

式中, ΔW 为试样的失重,g; ρ 为材料的密度,g·cm⁻³;t为实验时间,d;S为试样面积,mm²;R为平均腐蚀速率,mm/a。

在计算得到材料的平均腐蚀速率以后,对于腐蚀程度认识则依赖于标准的规定。NACE RP-0775-2005标准^[8]对平均腐蚀的腐蚀程度有明确规定,见表3。

表3 NACE RP-0775-2005 标准对腐蚀程度的规定

Table 3 Classification of corrosion degree in NACE RP-0775-2005

分类	均匀腐蚀速率(mm·a ⁻¹)	点蚀速率(mm·a ⁻¹)
轻度腐蚀	<0.025	<0.127
中度腐蚀	0.025—0.125	0.127—0.201
严重腐蚀	0.126—0.254	0.202—0.381
极严重腐蚀	>0.254	>0.381

采用英国Leica集团剑桥厂生产的JSM-58000型扫描电子显微镜(SEM)对腐蚀产物膜形貌进行表征,用电子显微镜观察附带的X射线能谱仪(EDS)和日本理学D/MAX-2400型X射线衍射仪对产物膜的组成进行分析。

高温高压釜试验一结束,取出的圆片试样立刻用无水乙醇冲洗、干燥,并快速将其封装为工作电极,待302胶固化后(大约需要5min)测试该腐蚀产物层的电化学特征,介质为饱和 CO_2 的天然海水,测试的频率范围为5mHz—100kHz,幅值为5mV的正弦波。

2 试验结果及分析

2.1 平均腐蚀速率

图 2 是 L80 套管碳钢的平均腐蚀速率与温度的关系图。由图可知,材料在气相中的腐蚀速率均远远低于在液相中的腐蚀速率,在气相中属于中度腐蚀,而在液相中则属于极严重腐蚀;随温度的升高,L80 碳钢的腐蚀速率在液相条件下呈现先增大后减小的趋势,在 90℃时达到最大值,这与赵国仙等^[9]的研究结果一致;而在气相条件下呈现先减小后增大的趋势,在 90℃时取得最小值,该趋势与李京等^[10]所得到的相一致,只是他们发现 L80 的腐蚀速率在 60℃时最小,这可能与腐蚀性介质不同有关。黄天杰等^[11]认为材料表面上碳酸亚铁(FeCO_3)膜的生成、溶解以及致密程度和破坏是其决定性因素。在低于 90℃的液相条件下,随着温度的升高,腐蚀反应的动力学增大,同时温度也加速了介质组分的传输,在加速 FeCO_3 生成的同时也使得其溶解度增大,这导致腐蚀速率随着温度升高而增大,并在 90℃左右生成厚而疏松多孔的产物膜,此膜对基体的保护性最差;随着温度的进一步升高, FeCO_3 快速在基体表面形成,并且该膜层具有负的温度系数^[12-13],这使得 L80 的腐蚀速率随着温度的进一步升高而较低。而 L80 碳钢之所以在气相条件下也发生腐蚀是因为 L80 在气相条件下就如同金属材料在海洋大气区中一样,尽管接触不到海水,但吸附在金属表面的海盐颗粒会造成严重的海盐腐蚀,海洋大气中的盐雾落在金属上亦加速金属腐蚀^[14]。又因不能与腐蚀介质直接接触,腐蚀反应过程受到严重阻碍,因而腐蚀速率远远低于其在液相条件下的腐蚀速率。

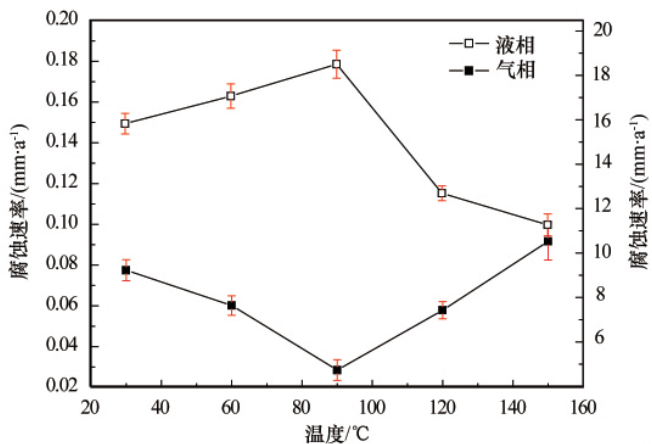


图 2 L80 碳钢在不同温度下的腐蚀速率
Fig. 2 Corrosion rate of L80 carbon steel with different temperatures

2.2 腐蚀产物形貌分析

图 3 是 L80 碳钢在液相环境条件下的微观形貌。可以看出,材料在 90℃时发生了较严重局部腐蚀,腐蚀产物疏松、不均匀,这将导致较高的平均腐蚀速率。而在 120℃时有规则的晶粒生成,且排列紧密,材料基体能得到“较好”的保护。

而在气相条件下,由于未能与海水直接接触,所以腐蚀

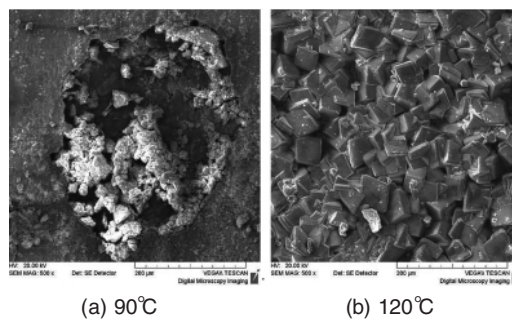


图 3 试样在液相环境中的腐蚀表面微观形貌
Fig. 3 Micro-topography of corrosion scale formed in liquid phase

轻微,以均匀腐蚀为主,腐蚀产物膜均匀、致密(图 4)。材料在 120℃时表面形成了大量麻点状的腐蚀产物,而 90℃下形成的腐蚀产物膜相对较均匀、致密,因此 120℃材料的平均腐蚀速率较高。这是因为随着温度的升高,气相中的蒸汽压增大,吸附在套管表面水分和盐分都有所增加,促进了反应的传质过程,进而加速了材料的腐蚀速率。

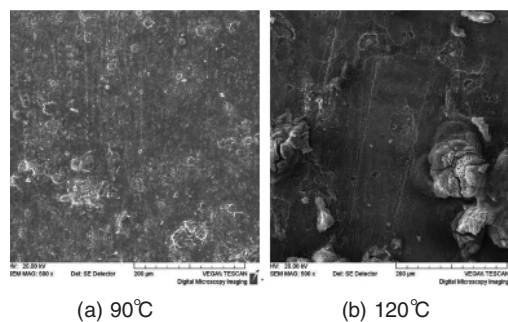


图 4 试样在气相环境中的腐蚀表面微观形貌
Fig. 4 Micro-topography of corrosion scale formed in gaseous phase

对比图 3 和图 4 可知,液相中形成腐蚀产物膜明显厚于气相中形成的腐蚀产物膜,因此 L80 碳钢在液相中的腐蚀速率高于气相中的腐蚀速率。

2.3 腐蚀产物成分分析

对经 90℃腐蚀试验后的试样表面腐蚀产物不同区域(图 5)进行成分分析,结果如表 4 所示。从分析结果可以看出,试

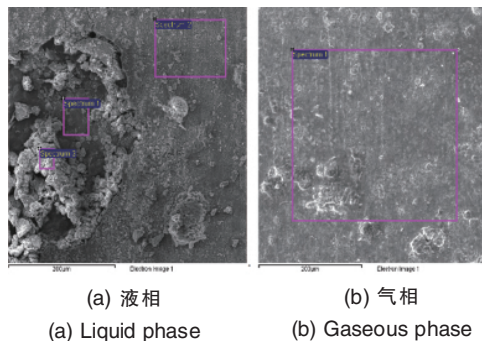
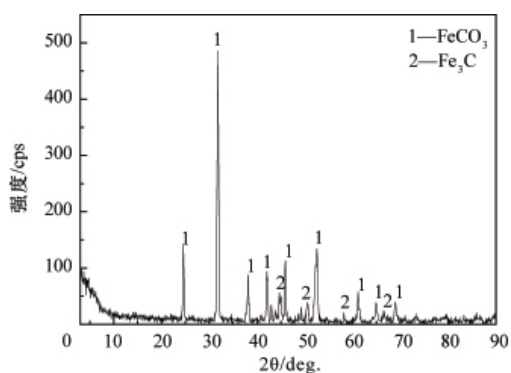


图 5 L80 碳钢在 90℃时形成的产物膜 EDS 能谱分析区域
Fig. 5 EDS analysis area of corrosion scale formed on L80 carbon steel at 90℃

验后试样表面的腐蚀产物主要含有 Fe、C、O 3 种元素以及来自溶液的 Cl 和 Na 元素,另外还有来自基体的 Mn 元素,XRD (图 6)进一步证实该腐蚀产物主要成分为 FeCO₃,另外少量的 Fe₃C 是基体腐蚀后留下的“残渣”,Fe 来自于金属基体。Heuer 等^[4]发现在低于 100℃下 FeCO₃ 就已经开始沉积。

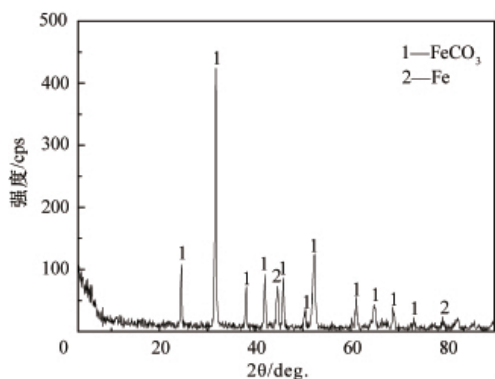
表 4 不同区域中的元素质量分数(%)
Table 4 Element mass fraction with different spectrum (%)

状态	元素	C	O	Na	Cl	Mn	Fe
液相	Spectrum 1	4.98	35.91	0.09	0.14	2.14	56.74
	Spectrum 2	8.90	43.97	0.19	0.29	0.78	49.47
	Spectrum 3	9.04	44.50	0.48	0.72	0.04	45.23
气相	Spectrum 1	8.58	42.58	0.22	0.32	0.72	47.59



(a) 液相

(a) Liquid phase

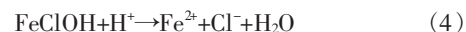
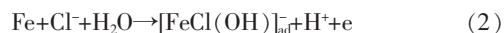


(b) 气相

(b) Gaseous phase

图 6 L80 碳钢在 90℃时形成的产物膜 XRD 能谱
Fig. 6 XRD spectrum of corrosion scale formed on L80 carbon steel at 90℃

另外,气相中膜层的成分含量与液相中的 Spectrum 2 区域内的是基本一致的,而 Spectrum 3 区域呈现了更多的 NaCl。陈长风等^[15]认为 FeCO₃ 腐蚀产物膜有阴离子选择透过性,这种特征对基体保护性较差,且易诱发点蚀;腐蚀产物中均含有一定量的 Cl⁻,溶液中 Cl⁻ 的存在将会促进材料的腐蚀,其催化过程如下^[16]:



式中“ad”表示吸附。

2.4 腐蚀产物膜的电化学特征

高温高压釜试验所形成的腐蚀产物膜的电化学阻抗谱(EIS)见图 7。由图可知,无论在 90℃液相还是在气相条件下,阻抗特征只有容抗特征,但是液相条件下的容抗弧的半径远小于其在气相条件下的,以往研究表明^[7],容抗弧主要受活化控制。

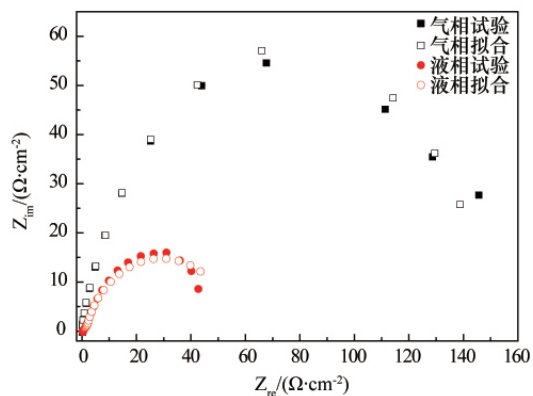


图 7 在 90℃所生成的腐蚀产物膜的 Nyquist 曲线
Fig. 7 Nyquist curves of corrosion scale formed at 90℃

其模拟等效电路与相关等效元件数值分别见图 8 和表 5。图中 C_{dl} 应为金属基体/腐蚀产物膜与溶液之间形成的双层电容,C 是离子穿越表层腐蚀产物膜而形成的容抗,R_s 是溶液电阻,R_c 和 R_t 分别是表示活化控制和受扩散控制的电荷传递电阻^[18]。

通过极化曲线进一步得到,L80 碳钢在 90℃时气、液相环境中形成的腐蚀产物膜的极化电阻(R_p:极化曲线在 ΔE=0 (即在腐蚀电位 E_{corr} 处)切线的斜率)分别为 172 和 46Ω·cm²,这说明电化学技术和失重法测得的平均腐蚀速率的大小趋势是基本一致。上述分析结果与 de Moraes 等^[9]对碳钢腐蚀产物膜形貌、特征与碳钢腐蚀速率关系的交流阻抗谱分析结果也是一致的。

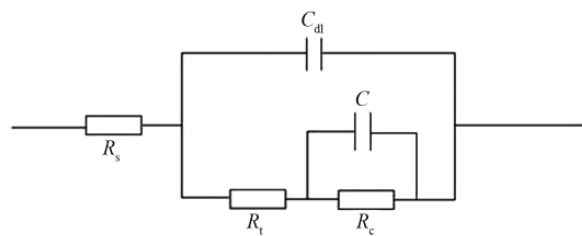


图 8 Nyquist 曲线的等效电路图
Fig. 8 Equivalent circuit diagram of Nyquist curves

表 5 等效元件及其数值
Table 5 Equivalent components and their value

状态	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C/(F \cdot \text{cm}^2)$	$R_d/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_d/(F \cdot \text{cm}^2)$	$n-C_{dl}$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
液相	0.2099	0.0282	151.9	0.0212	0.7399	19.95
气相	0.4143	0.0143	24.68	0.0521	0.5382	60.74

3 结论

(1) L80 碳钢在液相环境中的腐蚀速率远高于其在气相条件下的腐蚀速率;(2) 随着温度的升高,L80 碳钢的腐蚀速率在液相环境中呈现先增大后减小的趋势,在 90℃达到最大值,而在气相环境中呈现先减小后增大的趋势,在 90℃取得最小值;(3) L80 碳钢在含 CO₂ 天然海水中的腐蚀产物主要是 FeCO₃;(4) L80 碳钢 90℃时所生成的腐蚀产物膜的 EIS 和极化电阻值进一步证实了高温高压试验结果。

参考文献 (References)

[1] 刘宝玉,刘峥,王国瑞.海水缓蚀剂的研究现状与展望[J].材料保护, 2010,43(8):51-59.
Liu Baoyu, Liu Zheng, Wang Guorui. *Materials Protection*, 2010, 43(8): 51-59.

[2] Lin B, Hu R G, Ye C Q, et al. A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55 (22): 6542-6545.

[3] Yin Z F, Zhao W Z, Bai Z Q, et al. Characteristics of CO₂ corrosion scale formed on P110 steel in simulant solution with saturated CO₂ [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2008, 40(9): 1231-1236.

[4] Heuer J K, Stubbins J F. An XPS characterization of FeCO₃ films from CO₂ corrosion[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(7): 1231-1243.

[5] Nešić S. Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines -A review [J]. *Corrosion Science*, 2007, 49 (12): 4308 - 4338.

[6] Nešić S, Lee K J. The mechanistic model of iron carbonate film growth and the effect on CO₂ corrosion of mild steel [C]//Corrosion 2002. Houston, TX: NACE International, 2002.

[7] van Hunnik E W J, Pots B F M, Hendriksen E L J A. The formation of protective FeCO₃ corrosion product layers in CO₂ corrosion[C]//Corrosion 96. Houston, TX: NACE International, 1996.

[8] NACE Standard RP0775-2005 Item No.21017. Preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations[S]. Houston, TX: NACE International, 2005.

[9] 赵国仙,严密林,陈长风,等.影响碳钢 CO₂ 腐蚀速率因素的研究[J].石油矿场机械,2001,30(增刊):72-73.
Zhao Guoxian, Yan Milin, Chen Changfen, et al. *Oil Field Equipment*, 2001, 30(S): 72-73.

[10] 李京,刘大猛,杨旭.三种 80 级油套管的电化学腐蚀规律研究[J].钻采工艺,2011,34(1):81-82.
Li Jing, Liu Dameng, Yang Xu. *Drilling and Production Technology*, 2011, 34(1): 81-82.

[11] 黄天杰,王峰,殷安会,等.N80 钢在二氧化碳饱和的模拟油田液中的高温高压腐蚀行为研究[J].腐蚀科学与防护技术,2009,21(5):486-488.
Huang Tianjie, Wang Feng, Yin Anhui, et al. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2009, 21(5): 486-488.

[12] Heuer J K, Stubbins J F. Microstructure analysis of coupons exposed to carbon dioxide corrosion in multiphase flow [J]. *Corrosion*, 1998, 54(7): 566-575.

[13] 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.
Zhang Xueyuan, Di Chao, Lei Liangcai. Carbon dioxide corrosion and control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[14] 马久明.金属材料在海水中腐蚀因素分析及预防措施 [J].科协论坛,2010(8):106.
Ma Jiuming. *Science and Technology Association Forum*, 2010(8): 106.

[15] 陈长风,路民旭,赵国仙,等. N80 油套管钢 CO₂ 腐蚀产物膜特征[J].金属学报,2002,38(4):411-416.
Chen Changfeng, Lu Minxu, Zhao Guoxian, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(4): 411-416.

[16] 刘会,赵国仙,朱世东,等. Cl⁻对油套管用 P110 钢腐蚀速率的影响 [J].石油矿场机械,2008,37(11):44-48.
Liu Hui, Zhao Guoxian, Zhu Shidong, et al. *Oil Field Equipment*, 2008, 37(11): 44-48.

[17] 陈长风,路民旭,赵国仙,等. N80 钢 CO₂ 腐蚀电极过程交流阻抗分析[J].金属学报,2002,38(7):770-774.
Chen Changfeng, Lu Minxu, Zhao guoxian, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 2002, 38(7): 770-774.

[18] 曹楚南,王佳,林海潮.氯离子对钝态金属电极阻抗的频谱的影响[J].中国腐蚀与防护学报,1989,9(4):261-270.
Cao Chunan, Wang Jia, Lin Haichao. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 1989, 9(4): 261-270.

[19] de Moraes F D, Shadley J R, Chen J F, et al. Characterization of CO₂ corrosion product scales related to environmental conditions [C]// Corrosion 2000, Orlando, FL March 26-31, 2000

(责任编辑 岳臣)



《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约 2000 字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。