

## 3Cr 钢和碳钢在含 CO<sub>2</sub> 环境中的腐蚀速率对比

任永峰<sup>1,2</sup>, 毕宗岳<sup>1,2</sup>, 李周波<sup>1,2</sup>

(1. 宝鸡石油钢管有限责任公司钢管研究院, 宝鸡 721008;

2. 国家石油天然气管材工程技术研究中心, 宝鸡 721008)

**[摘 要]** 模拟长庆苏里格油田的液体环境, 并通入 CO<sub>2</sub>, 采用腐蚀失重法, 对比研究了普通 3Cr 钢和碳钢在高温高压和常温常压两种条件下的腐蚀行为。结果表明: 该模拟腐蚀环境中, 3Cr 钢和碳钢在常温常压条件下的腐蚀速率分别为 0.118 mm/a 及 0.408 mm/a, 碳钢的腐蚀速率是 3Cr 钢的 3 倍多; 当温度和压力提高后, 3Cr 钢的腐蚀速率为 1.59 mm/a, 与碳钢的 1.54 mm/a 相当。

**[关键词]** 3Cr 钢; 碳钢; CO<sub>2</sub>; 腐蚀速率

**[中图分类号]** TG172.6

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)01-0029-03

## Comparison of the Corrosion Rate of 3Cr Steel and Carbon Steel in CO<sub>2</sub> Environment

REN Yong-feng<sup>1,2</sup>, BI Zong-yue<sup>1,2</sup>, LI Zhou-bo<sup>1,2</sup>

(1. Steel Pipe Research Institute of Baoji Petroleum Steel Pipe Co., Ltd., Baoji 721008, China;

2. Chinese National Engineering Research Center for Petroleum and

Natural Gas Tubular Goods, Baoji 721008, China)

**[Abstract]** In simulating Changqing Sulige oilfield environment and importing CO<sub>2</sub>, corrosion weight loss method was used to contrastive study the corrosion behavior of ordinary 3Cr and carbon steel at high temperature high pressure and normal pressure and temperature conditions. The results show that in the simulating corrosion environment, the corrosion rate of 3Cr steel and carbon steel at the normal temperature and pressure respectively is 0.118 mm/a and 0.408 mm/a, while the corrosion rate of carbon steel is three times than 3Cr steel. When the temperature and pressure increase, the corrosion rate of 3Cr steel is 1.59 mm/a, which is approximately same with the carbon steel of 1.54 mm/a.

**[Key words]** 3Cr steel; carbon steel; CO<sub>2</sub>; corrosion rate

石油、天然气的开采与集输过程中, 由于存在 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O 等, 易引发油套管、集输管的腐蚀穿孔和失效。耐蚀性高的不锈钢或高合金钢成本较高, 在工程应用方面具有很大限制。采用低 Cr 钢可显著提高管线抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀的能力, 减少局部腐蚀与点蚀<sup>[1-3]</sup>。Pigliacampo L 等<sup>[4]</sup>认为由于 Cr 的加入, 腐蚀产物膜由晶态向非晶态转变, 其主要成分为非晶态的 Cr(OH)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 FeCO<sub>3</sub>, 结构较为致密, 使扩散通道明显减少, 孔隙率降低, 从而抑制了局部腐蚀。Nice 和 Ueda<sup>[5]</sup>发现提高 Cr 含量, 可以显著延长材料的服役寿命。目前, 对低 Cr 钢抗腐蚀性能的研究主要集中在 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物的表征, 以及温度、Cr 含量、管材热处理工艺等对低 Cr 钢抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能的影响方面。关于低 Cr 钢在不同腐蚀环境中的抗腐蚀性能如何, 当前

众多研究结果存在一定的差异, 如有些认为低 Cr 钢抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能较好, 而有些则认为 Cr 的加入没有改善钢材的耐蚀性。文中通过对比 3Cr 钢与碳钢在不同含 CO<sub>2</sub> 环境中腐蚀速率的变化, 研究 3Cr 钢在含 CO<sub>2</sub> 环境中的腐蚀情况, 拟进一步掌握 3Cr 钢在该环境中的腐蚀规律。

## 1 实验

所用 3Cr 钢和碳钢的化学成分见表 1。试样尺寸为 30 mm×15 mm×3 mm, 测试表面用 500 号、800 号、1000 号砂纸逐级打磨至符合要求, 经酒精清洗、干燥后备用。腐蚀溶液模拟长庆苏里格油田液体环境, 其成分见表 2。

**[收稿日期]** 2012-08-28; **[修回日期]** 2012-10-12

**[作者简介]** 任永峰(1971—), 男, 陕西宝鸡人, 主要研究方向为油气管材料及其腐蚀。

表 1 实验材料化学成分

Tab. 1 The chemical composition of test materials

材料	元素的质量分数/%										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb	N	Fe
3Cr 钢	0.04 ~ 0.10	≤0.15	≤0.32	≤0.020	≤0.03	2.0 ~ 4.0	0.39	0.31	0.023	0.1	余量
碳钢	0.10 ~ 0.15	≤0.30	≤0.80	≤0.003	≤0.02	0.4 ~ 0.6	0.18	0.10	0.018		余量

表 2 腐蚀介质化学成分

Tab. 2 The chemical composition of corrosion medium

溶液成分	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	总矿化度
质量浓度/(mg · L <sup>-1</sup> )	5.391×10 <sup>3</sup>	6.553×10 <sup>3</sup>	2.39×10 <sup>2</sup>	2.25×10 <sup>2</sup>	7.19×10 <sup>2</sup>	1.9794×10 <sup>4</sup>	3.2921×10 <sup>4</sup>

常温常压腐蚀模拟实验在方形密闭玻璃容器中进行。实验时,向腐蚀溶液中通入纯 CO<sub>2</sub> 气体,使其达到饱和。实验温度为常温,压力为常压,溶液 pH 值为 4.22,实验时间为 168 h。

高温高压腐蚀模拟实验在 CORTEST 高压釜中进行。实验时,向腐蚀溶液中通入 CO<sub>2</sub> 分压为 0.164 MPa 的气体,实验总压为 20 MPa。实验温度为 105 ℃,溶液 pH 值为 6.27,搅拌线速度为 3 m/s,实验时间为 168 h。

腐蚀实验后,用扫描电子显微镜(带能谱分析仪)SEM/EDS 对腐蚀产物成分、形貌进行分析。

## 2 结果及分析

### 2.1 高温高压腐蚀

经过失重分析得知,高温高压腐蚀实验中,碳钢的腐蚀速率为 1.54 mm/a,3Cr 钢的腐蚀速率为 1.59 mm/a。由图 1a 可见,3Cr 钢腐蚀试样的表面分布着一层较厚的腐蚀产物膜,产物膜存在大量裂纹和破损,局

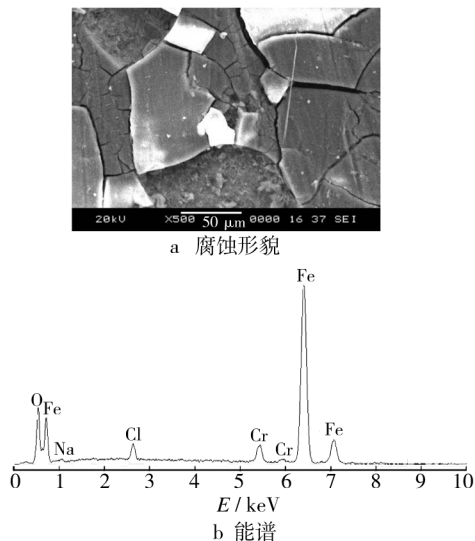
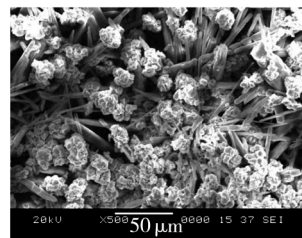


图 1 3Cr 钢在高温高压条件下的腐蚀形貌及对应能谱

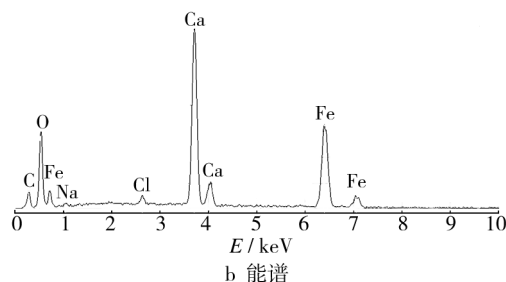
Fig. 1 The corrosion morphology and corresponding energy spectrum of 3Cr steel in high temperature and high pressure environment

部基体暴露,裂缝和裸露部分又进一步加速基体腐蚀。能谱(图 1b)分析表明,腐蚀产物主要由 Cr, O, Cl 和 Fe 四种元素组成,以 Fe 和 Cr 化合物为主。

由图 2a 可见,碳钢腐蚀试样表面的腐蚀产物膜由针状和球状颗粒组成,能谱(图 2b)分析表明,腐蚀产物以 Ca, Fe, O, C 的化合物为主。



a 腐蚀形貌



b 能谱

图 2 碳钢在高温高压条件下的腐蚀形貌及对应能谱

Fig. 2 The corrosion morphology and corresponding energy spectrum of carbon steel in high temperature and high pressure environment

3Cr 钢的腐蚀产物膜主要是非晶态 FeCO<sub>3</sub> 晶粒,由于从釜中取出后烘干,发生了龟裂<sup>[6-7]</sup>。3Cr 钢非晶态腐蚀产物和碳钢针状腐蚀产物的致密程度差不多。此外对于含 Cr 的合金钢,Ueda 等<sup>[6]</sup>的研究表明,Cr 质量分数为 1%,2%,13% 时,腐蚀速率的峰值分别出现在 100 ℃,120 ℃ 及 225 ℃,即腐蚀速率的峰值向高温偏移。温度通过影响化学反应和成膜特性来改变腐蚀速率。高温高压腐蚀实验的温度为 105 ℃,正好位于含 Cr 合金钢腐蚀速率峰值的附近,因此 3Cr 钢在该条件下的腐蚀速率同碳钢相当。

### 2.2 常温常压腐蚀

经过失重分析得知,常温常压腐蚀实验中,碳钢的腐蚀速率为 0.408 mm/a,3Cr 钢的腐蚀速率为 0.118

mm/a。由图 3a 可见,3Cr 钢腐蚀试样表面有大量的颗粒状腐蚀产物覆盖,颗粒呈针状分布,局部出现少量腐蚀坑。能谱(图 3b)分析表明,腐蚀产物主要由 Ca, Fe, Cl, O 等元素组成,以 Fe 和 Ca 化合物为主,没有出现 Cr 元素。

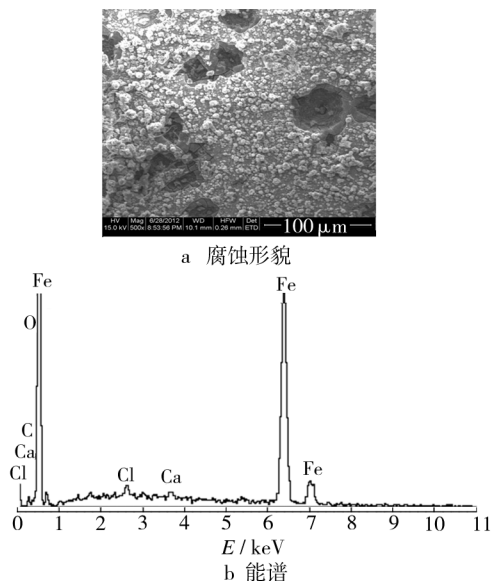


图 3 3Cr 钢在常温常压条件下的腐蚀形貌及对应能谱  
Fig. 3 The corrosion morphology and corresponding energy spectrum of 3Cr steel in ambient temperature and pressure of saturated  $\text{CO}_2$  environment

由图 4a 可见,碳钢腐蚀试样的腐蚀产物呈剥离层状,出现了大量腐蚀坑。能谱(图 4b)分析表明,腐蚀产物的组成以 Fe 和 Mn 化合物为主。

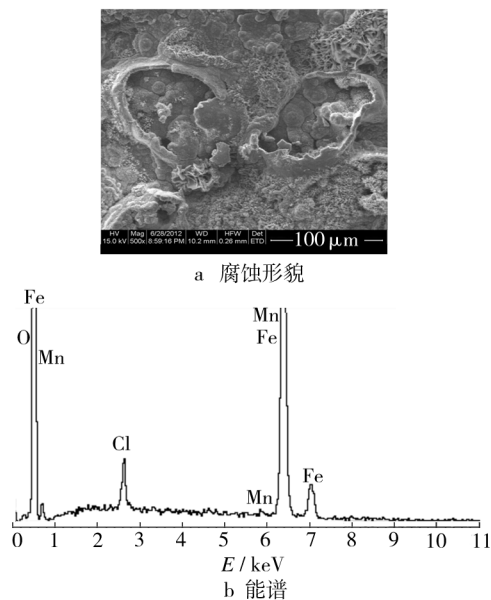


图 4 碳钢在常温常压条件下的腐蚀形貌及对应能谱  
Fig. 4 The corrosion morphology and corresponding energy spectrum of carbon steel in ambient temperature and pressure of saturated  $\text{CO}_2$  environment

Ikeda A 和 Kimura M 的研究<sup>[8-12]</sup>表明,在温度低于 90 ℃ 的饱和水溶液中添加少量的 Cr,对于缓解油套管的腐蚀有一定的积极作用,这主要是由于 Cr 在腐蚀产物膜中富集,使得其稳定性高于一般碳钢的腐蚀产物膜。3Cr 钢的腐蚀产物中未检测到 Cr 元素,说明没有含 Cr 的腐蚀产物,Cr 形成的保护层没有被破坏,加之颗粒状腐蚀产物较碳钢的层片状腐蚀产物致密,因此腐蚀速率大大低于碳钢。

### 3 结论

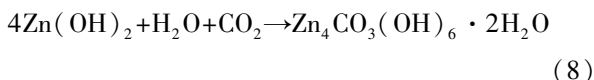
1) 在高温高压的含  $\text{CO}_2$  环境中,由于温度影响化学反应和产物膜的成膜特性,使得腐蚀产物膜不致密,加之实验温度正好位于含 Cr 合金钢腐蚀速率峰值的附近,因此 3Cr 钢的腐蚀速率同碳钢相当。可见 3Cr 钢耐  $\text{CO}_2$  腐蚀的适用范围需进行进一步研究。

2) 在常温常压的  $\text{CO}_2$  环境中,3Cr 钢的耐腐蚀性能大大优于碳钢。出现此种现象是由于在温度低于 90 ℃ 的饱和水溶液中,腐蚀产物膜内富集了 Cr,其稳定性要高于一般碳钢的腐蚀产物膜。

### [参 考 文 献]

- [1] INABA H, KIMURA M, YOKOKAWA H. An Analysis of the Corrosion Resistance of Low Chromium-steel in a Wet  $\text{CO}_2$  Environment by the Use of an Electrochemical Potential Diagram[J]. Corros Sci, 1996, 38: 1449.
- [2] NYBORG R, DUGSTAD A. Mesa Corrosion Attack in Carbon Steel and 0.5% Cr Chromium Steel[C]//53rd NACE Annual Conf. Houston; NACE, 1998: 98029.
- [3] TAKABE H, UEDA M. The Formation Behavior of Corrosion Protective Films of Low Cr Bearing Steels in  $\text{CO}_2$  Environments[C]//56th NACE Annual Conf. Houston; NACE, 2001: 01066.
- [4] PIGLIACAMPO L, GONZALES J C, TURCONI G L. Window of Application an Operational Track of Low Carbon 3Cr Steel Tubular[C]//61st NACE Annual Confer. Houston; NACE, 2006: 06133.
- [5] NICE P I, UEDA M. The Effect of Microstructure and Chromium Alloying Content to the Corrosion Resistance of Low-alloy Steel Well Tubing in Seawater Injection Service[C]//53rd NACE Annual Conf. Houston; NACE, 1998: 98003.
- [6] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. N80 油套管钢  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜特征[J]. 金属学报, 2002, 38(4): 411—416.
- [7] 孙建波, 柳伟, 常炜, 等. 低铬 X65 管线钢  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜的特征及形成机制[J]. 金属学报, 2009, 45(1): 84—90.

(6) 式的反应<sup>[8-10]</sup>, 当生成的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  遇到  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$  或  $\text{CO}_3^{2-}$ , 会进一步反应生成  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{MoO}_4$  及  $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 如(7)和(8)式所示。



生成的  $\text{Zn}^{2+}$  不溶盐在阴极区沉积, 与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $[\text{Mg}^{2+} \cdots \text{MoO}_4^{2-}]$  共同在镁合金表面形成吸附层, 使镁合金表面的钝化膜更致密。致密的保护膜可以堵塞金属离子的扩散通道, 也可以阻止腐蚀介质向基体内扩散, 显示了双组分缓蚀剂间的互补性, 能更为有效地抑制镁合金的腐蚀, 缓蚀作用远比单一的钼酸盐吸附层强。

### 3 结论

1) 微量  $\text{Zn}^{2+}$  可一定程度上抑制镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀, 但  $\text{Zn}^{2+}$  过量会消耗更多的  $\text{OH}^-$ , 加速镁的阴极腐蚀反应。

2)  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{MoO}_4^{2-}$  组成的双组分混合型缓蚀剂可有效抑制镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀, 缓蚀效果优于单一的钼酸盐缓蚀剂。

3)  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{MoO}_4^{2-}$  混合型缓蚀剂的作用机制是:  $\text{MoO}_4^{2-}$  可能会以多种形式吸附在镁合金表面;  $\text{Zn}^{2+}$  消耗  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2$  或  $\text{CO}_3^{2-}$ , 生成不溶盐在阴极区沉积, 加之  $\text{Zn}^{2+}$  的存在促进了钼酸盐在镁合金表面的沉积, 使镁合金表面膜更致密, 有效地阻止  $\text{Cl}^-$  与镁合金基体接触。

### 【参考文献】

[1] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 4—9.

[2] ZHANG T, SHAO Y W, MENG G Z, et al. Electrochemical Noise Analysis of the Corrosion of AZ91D Magnesium Alloy in Alkaline Chloride Solution[J]. *Electrochimica Acta*,

2007, 53(2): 561—568.

[3] 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 等. 在污染大气环境中 NaCl 对镁合金的协同作用[J]. *装备环境工程*, 2006, 6(3): 26—29.

[4] 李凌杰, 姚志明, 雷惊雷, 等. 钨酸盐对镁合金在 3.5% NaCl 介质中的缓蚀作用[J]. *电化学*, 2008, 14(4): 427—430.

[5] 于湘, 王君, 杨黎晖, 等.  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$  柱撑纳米水滑石在 AZ3 镁合金有机防腐涂层中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2007, 27(9): 50—53.

[6] DEYAB M A, ABD EI-REHIM S S. Inhibitory Effect of Tungstate, Molybdate and Nitrite Ions on the Carbon Steel Pitting Corrosion in Alkaline Formation Water Containing Cl Ion[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(4): 1754—1760.

[7] ZIN I M, LYON S B, POKHMURSKII V I. Corrosion Control of Galvanized Steel Using a Phosphate/Calcium Ion Inhibitor Mixture[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(4): 777—788.

[8] 周文娟, 许立坤, 王佳, 等. 缓蚀剂对硅烷锌铝涂层性能的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2008, 20(4): 292—294.

[9] AMO B Del, ROMAGNOLI R, VETERE V F. Performance of Zinc Molybdenum Phosphate in Anticorrosive Paints by Accelerated and Electrochemical Tests[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29(12): 1401—1407.

[10] ROCCA E, CAILLET C, MESBAH A, et al. Intercalation in Zinc-layered Hydroxide: Zinc Hydroxyheptanoate Used as Protective Material on Zinc[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(26): 6186—6193.

[11] ASSAFA F H, ABD EI-REHIM S S, ZAKY A M. Pitting Corrosion of Zinc in Neutral Halide Solutions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 58(1): 58—63.

[12] MU G N, LI X H, QU Q, et al. Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors for Cold Rolling Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(2): 445—459.

[13] 李凌杰, 雷惊雷, 于生海, 等. 钼酸盐对镁合金在模拟冷却水中腐蚀的抑制作用[J]. *化工学报*, 2008(5): 1223—1227.

[14] ILEVBAR E G O, BURSTEIN G T. The Inhibition of Pitting Corrosion of Stainless Steels by Chromate and Molybdate Ions[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(7): 1545—1569.

(上接第 31 页)

[8] IKEDA A, UEDA M, MUKAI S.  $\text{CO}_2$  Corrosion Behaviour and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel[C]//Corrosion. Houston: NACE, 1983: 45.

[9] UEDA M, IKEDA A. Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on  $\text{CO}_2$ [C]//Corrosion. Houston: NACE, 1996.

[10] KIMURA M, SAITO Y, NAKANO Y. Effect Alloying Elements on Corrosion Resistance of High Strength Linepipe

Steel in Wet  $\text{CO}_2$  Environment[C]//Corrosion. Houston: NACE, 1994: 18.

[11] 王新荣. 残余应力对包装机械腐蚀开裂的影响及对策研究[J]. *包装工程*, 1998, 15(2): 23—25.

[12] 穆山, 李军念, 王玲, 等. 海洋大气环境电子设备腐蚀控制技术[J]. *装备环境工程*, 2012, 15(8): 59—63.