

高温高压 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀产物膜 对低铬钢氢渗透行为的影响

孙建波¹, 苏鑫², 张勇¹

(1. 中国石油大学 机电工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国石油天然气管道科学研究院, 河北 廊坊 065000)

摘要: **目的** 探讨含 Cr 腐蚀产物膜对油管钢氢渗透行为的影响。**方法** 对 80SS、P110-3Cr 和 P110-7Cr 油管钢试样进行高温高压 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀模拟实验, 并利用双电解池技术测量试样腐蚀前、后的氢渗透电流密度。通过扫描电子显微镜、能谱分析仪和 X 射线衍射仪对腐蚀产物膜的微观形貌、成分和物相组成进行分析。**结果** 三种材料的腐蚀产物主要由亚稳态的马基诺矿型硫铁化合物构成, 没有发现典型的 CO_2 腐蚀产物 FeCO_3 晶体, 在 P110-3Cr (7.4%Cr) 和 P110-7Cr (14.75%Cr) 钢的腐蚀产物膜中有 Cr 元素富集。随着钢中 Cr 含量的提高, 120 °C 腐蚀后, 试样的表观扩散系数减小。80SS、P110-3Cr 和 P110-7Cr 油管钢试样表面无腐蚀膜时, 吸附氢浓度分别为 0.98×10^{-5} 、 9.54×10^{-5} 、 9.3×10^{-5} mol/cm³。120 °C 腐蚀后, 带有腐蚀膜试样的膜层/基体界面钢基体侧的吸附氢浓度分别为 0.93×10^{-5} 、 5.17×10^{-5} 、 8.52×10^{-5} mol/cm³。**结论** 三种油管钢的腐蚀过程均由 H_2S 控制。腐蚀产物膜中 Cr 元素富集有助于降低带有腐蚀膜试样的表观扩散系数。与不带腐蚀膜的试样相比, 三种带腐蚀膜试样的膜层/基体界面钢基体侧的吸附氢浓度降低, 腐蚀产物膜对氢渗透具有明显的阻碍作用。

关键词: 油气管材; 低铬钢; $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀; 腐蚀产物膜; 硫铁化合物; 氢渗透

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0017-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.003

Effect of $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ Corrosion Scales on the Hydrogen Permeation Behavior of Low Chromium Steels

SUN Jian-bo¹, SU Xin², ZHANG Yong¹

(1. China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. China Petroleum Pipeline Research Institute, Langfang 065000, China)

ABSTRACT: To investigate the effect of corrosion product film containing chromium on the hydrogen permeation of Tubing Steels, corrosion tests of 80SS, P110-3Cr and P110-7Cr steels were carried out in high pressure and high temperature environment with the coexistence of CO_2 and H_2S . The hydrogen permeation current density of the specimen was measured by Devanathan-Sthachurski double-cell technique before and after corrosion. Scanning electron microscope/energy dispersive

收稿日期: 2018-02-13; 修订日期: 2018-06-01

Received: 2018-02-13; Revised: 2018-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51471188); 山东省自然科学基金 (ZR2014EMM002)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51471188) and Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2014EMM002)

作者简介: 孙建波 (1975—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: SUN Jian-bo (1975—), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of metal materials.

spectroscopy (SEM/ EDS), and x-ray diffraction (XRD) were used to analyzed the morphology and composition of the corrosion scales. The results show that, the corrosion products formed on the three materials are mainly composed of metastable mackinawite iron sulfides, and the typical CO_2 corrosion product FeCO_3 crystal is not found. There is an enrichment of chromium element in the corrosion products of P110-3Cr (7.4%) and P110-7Cr (13.75%) steels. The apparent diffusion coefficient of 80SS, P110-3Cr and P110-7Cr specimens decreases with the increase of chromium content in steels after corrosion at 120 °C. The surface hydrogen concentration of 80SS, P110-3Cr and P110-7Cr specimens without corrosion films is $0.98 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, $9.54 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ and $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ respectively. And the surface hydrogen concentration of the specimens with corrosion films is $0.93 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, $5.17 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ and $8.52 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$. The corrosion process of the three tubing steels is controlled by H_2S under experimental conditions. The decrease of the effective hydrogen diffusivity is mainly related to the enrichment of chromium element in the corrosion products. Compared with the specimens without corrosion films, the surface hydrogen concentration of the specimens with corrosion films is reduced, and the corrosion product films have an obvious resistance to hydrogen permeation.

KEY WORDS: oil country tubular goods; low-chromium steel; $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ corrosion; corrosion product; iron sulfides; hydrogen permeation

在高含 CO_2 、 H_2S 的酸性油气田开发过程中, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀所引起的油气管材失效, 尤其是局部腐蚀破坏日益突出^[1-6]。广泛应用的碳钢和低合金钢油气管材的局部腐蚀行为与其表面腐蚀产物膜的成分、结构及致密性密切相关。当致密均匀的保护性腐蚀膜形成时, 腐蚀速率会大大降低, 一旦腐蚀产物膜局部破坏, 则会加剧点蚀等局部腐蚀的发生。在含 CO_2 的环境下, 碳钢和低合金钢的腐蚀膜主要是 FeCO_3 晶体膜。在含 H_2S 的环境下, 钢表面的腐蚀产物主要由非化学计量比的多晶型硫化铁化合物组成, 包括无定型 FeS 、马基诺矿、立方 FeS 、陨硫矿、磁黄铁矿、黄铁矿和硫黄铁矿等, 而且随着温度、压力和腐蚀时间等的变化, H_2S 腐蚀产物的晶型和形态会发生巨大变化^[7-9], 相应地促进或减缓钢的腐蚀^[9]。在 CO_2 和 H_2S 共存的环境下, H_2S 和 CO_2 腐蚀的竞争与协同效应必将极大地改变腐蚀膜的成分和结构^[10-12], 使其腐蚀产物更加复杂。大量研究结果表明, 当钢中含有一定量的 Cr (通常低于 5%) 时, 低铬钢腐蚀产物膜中除了 FeCO_3 或硫化铁化合物之外, 还会出现非晶态产物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的富集现象, 这有助于提高腐蚀膜的致密性, 从而使电化学腐蚀速率降低, 并抑制点蚀等局部腐蚀的产生^[13-16]。

在 CO_2 和 H_2S 共存的环境下, 油气管材的氢致开裂比电化学腐蚀更具危害性。氢原子在金属内部的吸收和迁移对管材环境断裂的影响已获得广泛关

注。对于服役的油气管材, 其表面腐蚀产物膜必然会影响到氢原子的吸附和扩散行为, 进一步影响到油气管材氢致开裂 (HIC) 和硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC) 的萌生和发展。研究表明, H_2S 腐蚀产物膜对碳钢氢渗透的阻碍作用大小随着腐蚀产物膜形貌、相态的变化而变化^[17]; 马基诺矿型腐蚀产物对氢渗入金属的阻碍作用不大, 而以磁黄铁矿、殒硫矿等为主要晶型的腐蚀产物则对氢渗透具有较强的抑制作用^[18-19]。那么, 当腐蚀产物膜中出现 Cr 富集时, 钢的氢渗透行为将如何变化是值得注意的问题。本文以 80SS、P110-3Cr 和 P110-7Cr 油管钢为研究对象, 初步探讨了含 Cr 腐蚀产物膜对油管钢氢渗透行为的影响。

1 实验材料和方法

实验材料采用三种抗硫油管钢: 80SS、P110-3Cr、P110-7Cr (化学成分见表 1^[20])。试样规格为直径 23 mm、厚度 0.5 mm 的薄圆片。在 3 L 高温高压磁力驱动反应釜中进行 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀模拟试验 (实验参数见表 2^[20])。腐蚀介质采用 3.5% NaCl 水溶液。腐蚀试验结束后, 采用 SEM/EDS、XRD 等表面分析技术表征腐蚀产物膜的形态、结构及成分。氢渗透电流密度测量利用 Devanathan-Sthachurski 双电解池技术完成。详细实验过程参见相关文献^[20]。

表 1 实验用油管钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of tube steels

wt%										
Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cr	V	Fe
80SS	0.29	0.31	0.63	0.008	0.002	0.055	0.11	0.67	0.003	Bal.
P110-3Cr	0.26	0.27	0.48	0.011	0.004	0.043	0.09	2.99	0.008	Bal.
P110-7Cr	0.07	0.22	0.50	0.009	0.008	0.016	0.11	6.95	0.010	Bal.

表 2 H₂S/CO₂ 腐蚀模拟试验参数
Tab.2 Test Matrix for High temperature high pressure
H₂S/CO₂ corrosion testing

H ₂ S/MPa	CO ₂ /MPa	Temperature/℃	Test time/h
0.5	1	60	96
0.5	1	120	96

2 结果及分析

2.1 腐蚀产物膜成分及形貌

图 1、图 2 是三种材料在 H₂S 分压为 0.5 MPa、CO₂ 分压为 1 MPa 时，分别经 60、120 ℃ 腐蚀后腐蚀产物膜的 XRD 图谱。从图中可以看出，三种材料的主要腐蚀产物都是马基诺矿型的硫铁化合物，没有发现典型的 CO₂ 腐蚀产物 FeCO₃ 晶体，说明腐蚀过程由 H₂S 腐蚀控制。XRD 图谱中硫铁化合物的衍射峰较弱，可能跟其晶粒太小有关。亚稳态的马基诺矿是 H₂S 环境中最初晶态产物^[19-22]，当马基诺矿纳米晶太小以至于 XRD 无法探测其晶体结构，常被定义成无定形 FeS^[23]。当温度等环境因素变化时，这种亚稳态的马基诺矿型硫铁化合物很容易向其他矿型转化。80SS 钢的腐蚀产物膜在 60 ℃ 时主要是 FeS_{0.9} 马基诺矿，120 ℃ 时转变为 FeS 马基诺矿。P110-3Cr 的腐蚀产物膜在 60 ℃ 时主要是 FeS 马基诺矿，120 ℃ 时转变为马基诺矿 FeS_{0.9} 和硫复铁矿 Fe₃S₄ 的混合物。P110-7Cr 钢的腐蚀产物膜在 60 ℃ 时主要是 FeS 马基诺矿，120 ℃ 时转变为 FeS_{0.9} 马基诺矿，没有硫复铁矿 Fe₃S₄ 的出现。这说明腐蚀产物的微观结构不但与温度有关，钢中铬含量的变化也会影响到腐蚀产物的晶型。

从腐蚀后的宏观形貌看，三种材料在 60 ℃ 和 120 ℃ 腐蚀后的表面均覆盖有灰黑色腐蚀产物，膜层较薄，在清洗过程中很容易发生局部脱落现象，120 ℃ 腐蚀的试样表面腐蚀产物脱落尤其严重。三种材料在 H₂S 分压为 0.5 MPa、CO₂ 分压为 1 MPa 时，

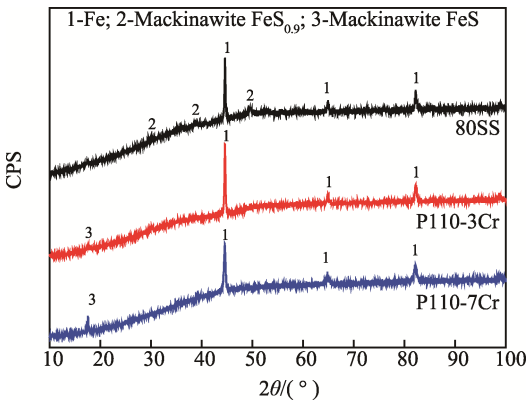


图 1 三种钢 60 ℃ 下腐蚀产物膜 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of the corrosion scales at 60 ℃

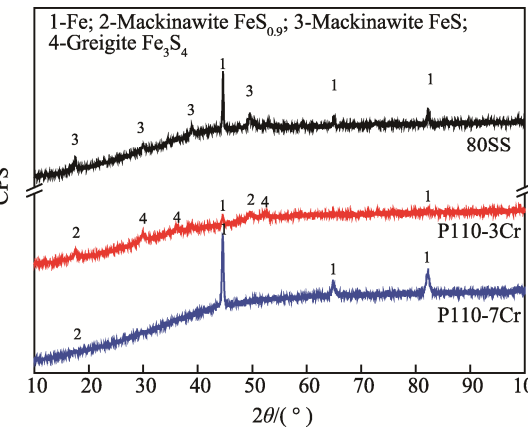


图 2 三种钢 120 ℃ 下腐蚀产物膜 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of the corrosion scales at 120 ℃

60、120 ℃ 腐蚀后的腐蚀产物膜 SEM 形貌分别如图 3、图 4 所示。由图可见，在由 H₂S 控制腐蚀的实验条件下，三种油管钢的主要腐蚀产物均呈现淤泥状无定型特征，少量晶体颗粒附着于淤泥状腐蚀产物之上或夹杂于其中。这进一步印证了 XRD 的分析结果，符合亚稳态马基诺矿的形态特征^[19-23]。大面积龟裂由试样离开腐蚀环境后脱水所致^[11,14]。但不可否认的是膜层之间结合强度不大，其中，P110-7Cr 钢外层腐蚀产物膜脱落后露出的内层腐蚀膜存在不少缺陷（图 4c）。

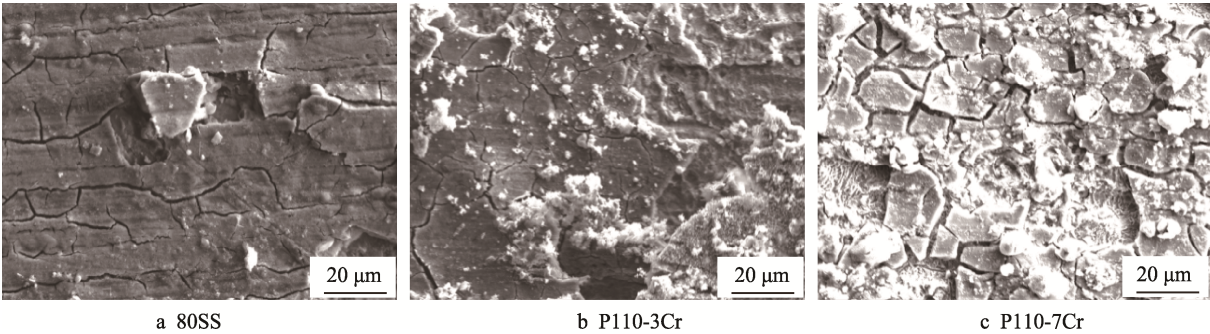


图 3 油管钢在 60 ℃ 下的腐蚀产物膜 SEM 形貌
Fig.3 SEM images of the corrosion scale on the tube steels after corrosion at 60 ℃

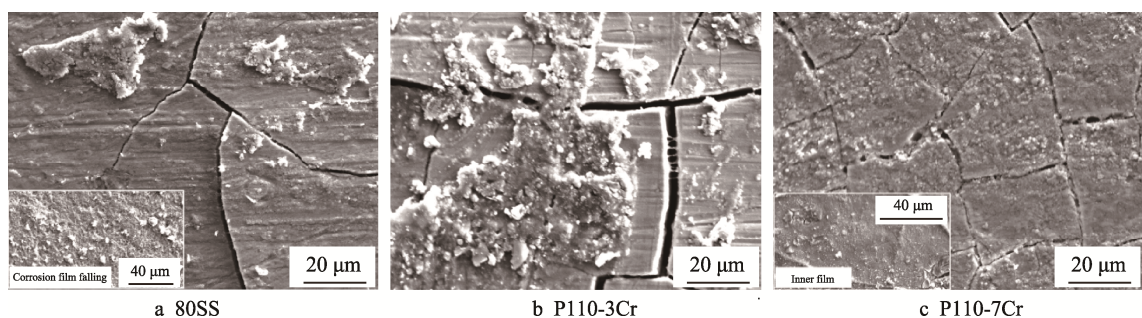


图4 油管钢在 120 °C 下的腐蚀产物膜 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of the corrosion scale on the tube steels after corrosion at 120 °C

总体来看, 80SS 油管钢在 60 °C 下的腐蚀产物膜的完整性和致密性较好。

三种钢表面腐蚀产物的 EDS 能谱分析结果如表 3^[20]所示。可以看出 P110-3Cr 和 P110-7Cr 钢的腐蚀产物膜中有明显的 Cr 富集现象, 而 80SS 钢的腐蚀产物膜中, Cr 含量与钢基体相差不大。这说明 P110-3Cr 和 P110-7Cr 钢的腐蚀产物膜中除了硫铁化合物之外, 还含有一定量的非晶态 Cr 的化合物^[11,24-25]。

表 3 腐蚀产物膜中的 Cr 含量
Tab.3 Cr content in the surface corrosion scale

Steel	wt%	
	60 °C	120 °C
80SS	0.85	0.88
P110-3Cr	7.08	7.4
P110-7Cr	14.26	14.75

2.2 氢渗透曲线

在 H₂S 饱和的 3.5% NaCl 渗氢溶液中施加阴极充氢电流密度为 0.5 mA/cm² 时, 80SS、P110-3Cr 和 P110-7Cr 钢的渗氢电流密度曲线分别如图 5、6、7 所示。由图 5 可见, 表面无腐蚀膜的 80SS 钢试样以及经 60 °C 和 120 °C 腐蚀后表面带有腐蚀膜的 80SS 钢试样, 达到稳定渗氢电流的时间依次为 21、120、40 min, 相应的最大稳定渗氢电流密度分别为 77.4、12.9、79.80 μA/cm², 这说明腐蚀膜层延迟了氢在试样表面吸附和在膜层中的扩散进程, 增加了氢扩散的平衡时间^[20]。其中, 60 °C 腐蚀后形成的腐蚀膜能够强烈地抑制氢的渗透作用, 而 120 °C 腐蚀后形成的腐蚀膜仅延长了达到稳定渗氢电流的时间^[20]。根据 XRD 分析结果可知, 60 °C 和 120 °C 的腐蚀膜都是马基诺矿型的硫铁化合物, 所以这两种条件下渗氢行为的差异主要跟腐蚀膜的完整性有关, 腐蚀膜越完整, 相应的阻氢作用越好。由图 6 可见, 表面无腐蚀膜的 P110-3Cr 钢试样以及 60 °C 和 120 °C 腐蚀后表面带有腐蚀膜的 P110-3Cr 钢试样的最大稳态氢渗透电流密度分别为 65.55、21.59、35.52 μA/cm², 达到稳定电

流密度的时间依次为 30、210、130 min。与 N80SS 钢一致, 60 °C 的腐蚀膜比 120 °C 的腐蚀膜氢渗透抑制作用更好。由图 7 可见, 表面无腐蚀膜以及 60 °C、120 °C 腐蚀后表面带有腐蚀膜的 P110-7Cr 钢试样的最大稳态氢渗透电流密度分别为 45.03、39.99、39.60 μA/cm², 达到稳定氢渗透电流密度的时间依次为 100、222、205 min。可见腐蚀膜在钢基体表面的覆盖增加了氢扩散的路径, 能够延迟达到稳定电流密度的时间, 但能否降低最大稳态氢渗透电流密度, 则主要取决于腐蚀膜的完整性。

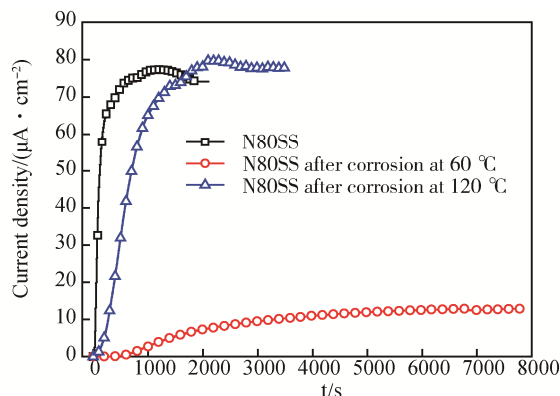


图5 80SS 钢腐蚀前后的渗氢电流密度曲线

Fig.5 Hydrogen permeation current density curve of 80SS steel before and after corrosion

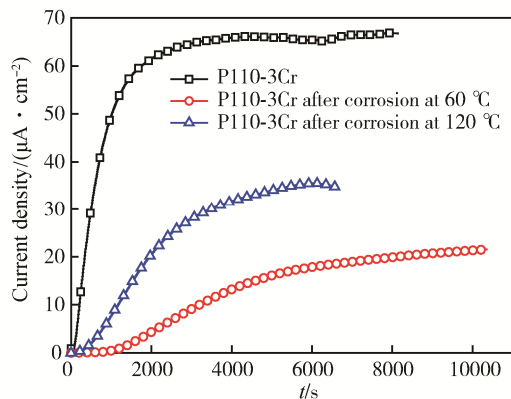


图6 P110-3Cr 钢腐蚀前后的渗氢电流密度曲线

Fig.6 Hydrogen permeation current density curve of P110-3Cr steel before and after corrosion

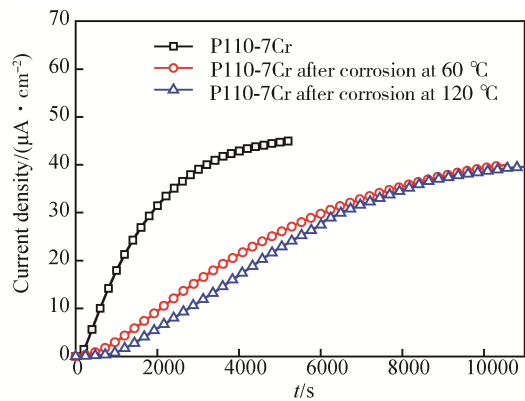


图 7 P110-7Cr 钢腐蚀前后的渗氢电流密度曲线
Fig.7 Hydrogen permeation current density curve of P110-7Cr steel before and after corrosion.

评价材料在 H₂S 环境下的抗 HIC 性能，对于不同材料，稳态渗氢电流密度的大小不能作为评价抗 HIC 性能的好坏，但对于同一种材料，稳态渗氢电流密度越大，氢损伤越严重^[20]。据以上的试验结果，无论是碳钢（如 N80SS），还是低铬钢（如 P110-3Cr 和 P110-7Cr），当其表面覆盖有较完整致密的腐蚀膜时，能抑制氢的吸收和迁移行为，减小材料的 HIC 风险，而当腐蚀膜缺陷较多时（如 120 °C 腐蚀后的 N80SS 试样），对氢吸收无抑制作用，仅能延缓达到最大稳定氢渗透电流密度的时间。

2.3 氢渗透动力学参数分析

为了进一步研究腐蚀产物膜对油管钢氢渗透行为的影响，成膜前后的 80SS、P110-3Cr 和 P110-7Cr 钢试样的氢渗透动力学参数可根据公式（1）—（3）^[26] 计算：

$$J_{\infty} = \frac{I_{\infty}}{AF} \tag{1}$$

$$D = \frac{L^2}{6t_{lag}} \tag{2}$$

$$C_s^0 = \frac{J_{\infty}L}{D} \tag{3}$$

式中： J_{∞} 为达到稳定态时在试样氧化面的氢原子渗透通量（mol/(cm²·s)）； A 为试样面积（cm²）； F 为法拉第常数（ $F=96\,485\text{ C/mol}$ ）； L 为试样厚度（cm）； t_{lag} 为滞后时间（s），即 $I_t/I_{\infty}=0.63$ 所对应的时间（ I_t 为时间 t 时测得的测试面阳极电流， I_{∞} 为稳态氢原子渗透电流）； D 为氢表观扩散系数（cm²/s）； C^0 为试样充氢侧表面氢原子浓度（mol/cm³）。

氢致脆化程度除了跟材料自身的组织特征有关之外，还与氢在材料中的氢扩散系数和吸附氢浓度有关。对于同一种材料，氢扩散系数相同，氢致脆化程度主要取决于吸附氢浓度。很显然，带有腐蚀膜试样的氢致脆化程度只跟膜层/基体界面钢基体侧的吸附氢浓度有关^[27]。膜/基界面钢基体侧的吸附氢浓度可由式（4）计算：

$$C_s^0 = \frac{J_{\infty}L}{D_s} \tag{4}$$

式中： C_s^0 为带有腐蚀膜试样膜/基界面钢基体侧的吸附氢浓度（mol/cm³）； D_s 为裸钢试样的氢表观扩散系数（cm²/s）。

计算结果如表 4 所示。三种钢表面覆盖一层腐蚀产物膜后，表观扩散系数 D 值均比腐蚀前明显减小，说明膜层对 H 原子的扩散过程有减缓作用，造成了一定的阻碍^[20]。随着钢中 Cr 含量的提高，120 °C 腐蚀后试样的表观扩散系数减小。物相组成分析结果表明，三种材料的主要腐蚀产物都是马基诺矿型的硫化铁化合物，由前述腐蚀膜表面形貌分析可知，三种油管钢在 120 °C 形成的腐蚀膜的附着力和完整性都不好，那么腐蚀后试样表观扩散系数的减小应归因于腐蚀产物膜中 Cr 元素的富集（如表 3 所示）。

腐蚀产物膜的产生使氢渗透过程增加了额外的路径，即氢原子在腐蚀膜中的吸附和扩散过程。对于腐蚀后试样，氢原子向金属内部渗透需要通过两个界面：溶液/腐蚀膜界面和膜层/基体界面。所以，膜层表面吸附的氢只有一部分通过扩散到达膜层/基体界面处，而膜层/基体界面处的吸附氢浓度才为有效吸

表 4 油管钢成膜前后的氢渗透参数计算结果
Tab.4 Hydrogen permeation parameters of tubing steels with and without corrosion films

Steels	$J_{\infty}/(\times 10^{-10}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$	$D/(\times 10^{-7}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	$C_s^0/(\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3})$
80SS	8.02	44.27	0.98
80SS after corrosion at 60 °C	1.34	1.66	0.15
80SS after corrosion at 120 °C	8.27	5.94	0.93
P110-3Cr	6.79	3.7	9.54
P110-3Cr after corrosion at 60 °C	2.24	1.1	3.15
P110-3Cr after corrosion at 120 °C	3.68	2.1	5.17
P110-7Cr	4.7	2.6	9.4
P110-7Cr after corrosion at 60 °C	4.1	0.86	7.88
P110-7Cr after corrosion at 120 °C	4.1	0.89	8.52

附氢浓度。从表 4 可以看出, 带有腐蚀膜试样膜层/基体界面钢基体侧的吸附氢浓度均比不带腐蚀膜试样的表面吸附氢浓度低, 这说明腐蚀产物膜对氢渗透具有明显的阻碍作用。其中, 80SS 油管钢在 60 °C 下的腐蚀产物膜的抗氢渗透能力最好, 与其较好的完整性和致密性一致。可见, 腐蚀膜完整性比 Cr 富集对氢渗透的影响更大。从稳态氢渗透通量 J_{∞} 看, 带有腐蚀产物膜试样的稳态氢渗透通量比裸钢试样明显减小(膜层脱落较严重的 120 °C N80SS 试样除外), 进一步证明了腐蚀膜对氢渗透的物理阻碍作用。鉴于 CO₂/H₂S 腐蚀膜的复杂性, 后续应尝试多种条件下的腐蚀模拟实验, 进一步考察腐蚀膜的不同物相组成及 Cr 含量变化对油管钢氢渗透行为的影响。

3 结论

1) 80SS、P110-3Cr、P110-7Cr 油管钢在 H₂S 分压为 0.5 MPa、CO₂ 分压为 1 MPa、温度为 60 和 120 °C 条件下的腐蚀均由 H₂S 控制, 三种钢的主要腐蚀产物主要由亚稳态的马基诺矿型硫化铁化合物构成, 钢中铬含量的变化也会影响腐蚀产物的晶型。P110-3Cr 和 P110-7Cr 钢的腐蚀产物膜有 Cr 元素富集, 60 °C 时腐蚀产物膜的完整性较 120 °C 时的好。

2) 腐蚀膜在钢基体表面覆盖, 能够延迟达到稳定电流密度的时间, 但能否降低最大稳态氢渗透电流密度, 则主要取决于腐蚀膜的完整性。相同条件下, 腐蚀产物膜中 Cr 元素的富集有助于降低带有腐蚀膜试样的表观扩散系数。

3) 与不带腐蚀膜的试样相比, 三种带腐蚀膜试样的膜层/基体界面钢基体侧的吸附氢浓度降低, 说明腐蚀产物膜对氢渗透具有明显的阻碍作用。

参考文献:

- [1] KERMANI M B, MORSHED A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production—A Compendium[J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659-683.
- [2] CHOI Y S, NESIC S, LING S. Effect of H₂S on the CO₂ Corrosion of Carbon Steel in Acidic Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1752-1760.
- [3] LÓPEZ D A, PÉREZ T, SIMISON S N. The Influence of Microstructure and Chemical Composition of Carbon and Low Alloy Steels in CO₂ Corrosion—A State-of-the-art Appraisal[J]. Materials & Design, 2003, 24(8): 561-575.
- [4] KERMANI M B, GONZALES J C, TURCONI G L, et al. Development of Superior Corrosion Resistance 3%Cr Steels for Downhole Applications[C]// Corrosion. Houston: NACE, 2003: 03116.
- [5] WU Q, ZHANG Z, DONG X, et al. Corrosion Behavior of Low-alloy Steel Containing 1% Chromium in CO₂ Environments[J]. Corrosion Science, 2013, 75(7): 400-408.
- [6] GUO S, XU L, ZHANG L, et al. Corrosion of Alloy Steels Containing 2% Chromium in CO₂ Environments[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 246-258.
- [7] SUN W, NESIC S, PAPAIVINASAM S. Kinetics of Corrosion Layer Formation. Part 2—Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Layers in Carbon Dioxide/Hydrogen Sulfide Corrosion[J]. Corrosion, 2008, 64: 586-599.
- [8] LI Y, VAN SANTEN R A, WEBER T. High-temperature FeS-FeS₂ Solid-state Transitions: Reactions of Solid Mackinawite with Gaseous H₂S[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(11): 3151-3162.
- [9] CHEN L, ZHOU J, CHEN Y, et al. The Dependence of Electrochemical Behaviors on the Corrosion Products of L360NCS Steel Exposed to Wet H₂S Environments[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11(5): 3987-3999.
- [10] PIGLIACAMPO L, GONZALES J C, TURCONI G L, et al. Window of Application and Operational Track Record of Low Carbon 3Cr Steel Tubular[C]. Corrosion. Houston: NACE, 2006: 06133.
- [11] SUN J B, SUN C, LIN X Q, et al. Effect of Chromium on the Corrosion Behavior of P110 Steels in CO₂-H₂S Environment with High Pressure and High Temperature[J]. Materials, 2016, 9(3): 200.
- [12] REN C, LIU D X, BAI Z Q, et al. Corrosion Behavior of Oil Tube Steel in Simulant Solution with Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide[J]. Materials Chemistry & Physics, 2005, 93(2-3): 305-309.
- [13] 植田昌克. 合金元素和显微结构对 CO₂/H₂S 环境中腐蚀产物稳定性的影响[J]. 石油与天然气化工, 2005, 34(1): 43-52.
- [14] UEDA M. Effect of Alloying Elements and Microstructure on Stability of Corrosion Product in CO₂ and/or H₂S Environments[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2005, 34(1): 43-52.
- [15] LI W, XU L, QIAO L, et al. Effect of Free Cr Content on Corrosion Behavior of 3Cr Steels in a CO₂ Environment[J]. Applied Surface Science, 2017, 425: 32-45.
- [16] 孙建波, 柳伟, 常伟, 等. 低铬 X65 管线钢 CO₂ 腐蚀产物膜特征和形成机制[J]. 金属学报, 2009, 45(1): 84-90.
- [17] SUN J, LIU W, CHANG W, et al. Characteristics and Formation Mechanism of Corrosion Scales on Low-chromium X65 Steels in CO₂ Environment[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(1): 84-90.
- [18] CHEN C F, LU M X, SUN D B, 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.
- [19] 程攀, 黄峰, 赵小宇, 等. H₂S 腐蚀产物膜对 MS X65

- 管线钢氢渗透动力学行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(1): 21-26.
- CHENG P, HUANG F, ZHAO X, et al. Effect of H_2S Corrosion Product Film on Hydrogen Permeation Kinetics of MS X65 Pipeline Steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2016, 28(1): 21-26.
- [18] YANG J, ZHANG L, XU L, et al. Influence of H_2S and CO_2 Corrosion Scales on Hydrogen Permeation in X65 Steel[C]// Corrosion. Houston: NACE, 2008: 08412.
- [19] ZHOU C, ZHENG S, CHEN C, et al. The Effect of the Partial Pressure of H_2S on the Permeation of Hydrogen in Low Carbon Pipeline Steel[J]. Corrosion Science, 2013, 67(1): 184-192.
- [20] 苏鑫. $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境低铬钢腐蚀产物膜形成机理及氢渗透行为研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013.
- SU X. The Formation Mechanism of Corrosion Scale and Hydrogen Permeation Behavior of Low Chromium Steel under $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ Environment[D]. Qindao: China University of Petroleum (East China), 2013.
- [21] SMITH S N, JOOSTEN M W. Corrosion of Carbon Steel by H_2S in CO_2 Containing Oilfield Environments-10 Year Update[C]//Corrosion. Houston: NACE, 2015: 5484.
- [22] QI Y, LUO H, ZHENG S, et al. Effect of Immersion Time on the Hydrogen Content and Tensile Properties of A350LF2 Steel Exposed to Hydrogen Sulphide Environments[J]. Corrosion Science, 2013, 69(2): 164-174.
- [23] TEWARI P H, CAMPBELL A B. Dissolution of Iron during the Initial Corrosion of Carbon Steel in Aqueous H_2S Solutions[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1979, 57(2): 188-196.
- [24] 于少波, 赵国仙, 韩勇. 模拟塔里木油田环境中低 Cr 钢的 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2009(5): 289-292.
- YU S, ZHAO G, HAN Y. $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ Corrosion Behavior of Low-Cr Steel in Simulated Tarim Oilfield Environments[J]. Corrosion & Protection, 2009(5): 289-292.
- [25] PIGLIACAMPO L, GONZALES J C, TURCONI G L, et al. Window of Application and Operational Track Record of Low Carbon 3Cr Steel Tubular[C]// Corrosion. Houston: NACE, 2006: 06133
- [26] GB/T 30074—2013, 用电化学技术测量金属中氢渗透(吸收和迁移)的方法[S].
- GB/T 30074—2013, Method of Measurement of Hydrogen Permeation and Determination of Hydrogen Uptake and Transport in Metals by an Electrochemical Technique[S].
- [27] ZHANG T, ZHAO W, ZHAO Y, et al. Effects of Surface Oxide Films on Hydrogen Permeation and Susceptibility to Embrittlement of X80 Steel under Hydrogen Atmosphere[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(6): 3353-3365.