

# 超临界 CO<sub>2</sub> 环境中温度和流速对 N80 碳钢腐蚀行为的影响

李岩岩, 刘丹, 朱光宇, 张国安

(华中科技大学 化学与化工学院, 武汉 430074)

**摘要:** **目的** 研究超临界 CO<sub>2</sub> 环境中温度和流速对 N80 碳钢腐蚀行为的影响, 探讨 N80 碳钢在超临界 CO<sub>2</sub> 环境中的腐蚀机制。**方法** 利用高压釜进行失重和电化学测试, 同时利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 进行腐蚀形貌观察和腐蚀产物成分分析。**结果** 当温度为 40 °C 时, 腐蚀速率最小, 电化学阻抗随时间延长持续减小, 此条件下并没形成 FeCO<sub>3</sub> 保护膜。升高温度导致腐蚀初期的腐蚀速率明显增大, 然而腐蚀某个时刻后, 电化学阻抗突然增大, 意味着 FeCO<sub>3</sub> 保护膜的生成。温度越高, 腐蚀 24 h 后的阻抗越大, 产物膜越致密, 保护性越好。另外, 腐蚀失重速率随流速的增加而增大, 电化学测试也表明流速越大, 阻抗越小, 腐蚀电流密度越大。SEM 形貌分析表明, 流体流动破坏了 FeCO<sub>3</sub> 膜的致密度, 降低了其对 N80 碳钢基体的保护作用。**结论** 尽管升高温度加速了 N80 碳钢的腐蚀, 但却有利于保护性 FeCO<sub>3</sub> 膜的形成。温度越高, FeCO<sub>3</sub> 膜越致密。流体流动破坏了保护性 FeCO<sub>3</sub> 膜的致密性, 加速了 N80 碳钢腐蚀。

**关键词:** 超临界 CO<sub>2</sub>; 电化学测试; 腐蚀; FeCO<sub>3</sub> 膜; 剪切应力; 流速

**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)03-0035-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.005

## Effects of Temperature and Flow Velocity on the Corrosion Behavior of N80 Carbon Steel in Supercritical CO<sub>2</sub> Environment

LI Yan-yan, LIU Dan, ZHU Guang-yu, ZHANG Guo-an

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**ABSTRACT:** This work aims to study the effects of temperature and flow velocity on the corrosion behavior of N80 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub> environment and explore the corresponding corrosion mechanism by weight loss and electrochemical measurements. Furthermore, the corrosion morphology of N80 carbon steel was observed by scanning electron microscope (SEM) and the composition of corrosion product was analyzed by X-ray diffraction (XRD), respectively. The results indicated that the weight loss corrosion rate was smallest at 40 °C. Meanwhile, the impedance decreased continuously with the

收稿日期: 2019-12-03; 修订日期: 2020-03-05

Received: 2019-12-03; Revised: 2020-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51571097)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51571097)

作者简介: 李岩岩 (1992—), 男, 在读博士, 主要研究方向为腐蚀电化学。

Biography: LI Yan-yan (1992—), Male, Ph. D. student, Research focus: electrochemical corrosion.

通讯作者: 张国安 (1976—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀电化学。邮箱: zhangguoan@gmail.com

Corresponding author: ZHANG Guo-an (1976—), Male, Doctor, Professor, Research focus: electrochemical corrosion of materials. E-mail: zhangguoan@gmail.com

引文格式: 李岩岩, 刘丹, 朱光宇, 等. 超临界 CO<sub>2</sub> 环境中温度和流速对 N80 碳钢腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 35-41.

LI Yan-yan, LIU Dan, ZHU Guang-yu, et al. Effects of temperature and flow velocity on the corrosion behavior of N80 carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub> environment[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 35-41.

prolongation of time, suggesting that no protective  $\text{FeCO}_3$  film was formed at  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Although increasing temperature enhanced the weight loss corrosion rate in the initial period, the impedance suddenly increased at a certain time at higher temperatures, which indicates the formation of protective  $\text{FeCO}_3$  film. The higher the temperature, the larger the impedance after corrosion for 24 h, and the denser and more protective corrosion product film. In addition, weight loss corrosion rate increased with the increase of flow velocity. Electrochemical tests also showed that the higher flow velocity, the smaller impedance and the larger corrosion current density. Moreover, SEM surface morphology confirmed that the fluid flow destroyed the compactness of  $\text{FeCO}_3$  film and then reduced its protective effect for N80 carbon steel substrate. As a conclusion, although increasing temperature aggravates the corrosion of N80 carbon steel in the initial period, it facilitates the formation of protective  $\text{FeCO}_3$  film. Moreover, the higher the temperature, the denser the  $\text{FeCO}_3$  product film. The fluid flow destroys the compactness of protective  $\text{FeCO}_3$  film and thus accelerates the corrosion of N80 carbon steel.

**KEY WORDS:** supercritical  $\text{CO}_2$ ; electrochemical measurements; corrosion;  $\text{FeCO}_3$  film; flow velocity

近年来,大量温室气体  $\text{CO}_2$  排放引起的全球气候变暖越来越引起人们的关注,有效降低大气中  $\text{CO}_2$  含量显得越为迫切<sup>[1-4]</sup>。碳捕获与封存(Carbon Capture and Storage, CCS)技术被认为是减少  $\text{CO}_2$  排放、控制温室效应的最有效方式之一<sup>[5-6]</sup>。这一技术可从源头上控制  $\text{CO}_2$  排放,将其压缩至超临界态输送到合适的地方进行封存。同时,捕获的  $\text{CO}_2$  也可注入油气井进行驱油而提高采收率( $\text{CO}_2$ -EOR)<sup>[7-9]</sup>。

随着油气开采  $\text{CO}_2$ -EOR 的应用,油气输送管道的腐蚀问题对于确保油气的安全开采显得尤为重要,特别是超临界  $\text{CO}_2$  的腐蚀问题<sup>[10-12]</sup>。关于碳钢的超临界  $\text{CO}_2$  腐蚀问题已得到了科研工作者的密切关注<sup>[13-17]</sup>。Choi 等<sup>[13]</sup>探讨了超临界  $\text{CO}_2$  环境中气体杂质对 X65 碳钢腐蚀行为的影响。Wei 等<sup>[15]</sup>则对比研究了不同 Cr 含量钢在超临界  $\text{CO}_2$  液相中腐蚀行为的差异性。这些研究都指出碳钢在超临界  $\text{CO}_2$  环境中具有较高的腐蚀速率,但这些工作主要集中在静态条件。在现场的注气驱油过程中,流体流动必将导致与静态条件不同的传质过程,同时流体流动会对碳钢管道表面和腐蚀产物膜产生冲刷作用,使得碳钢管道在流体流动条件下的腐蚀行为与静态条件不同<sup>[18-19]</sup>。此外,碳钢在超临界  $\text{CO}_2$  环境中的腐蚀也是一个电化学过程,通过动态高压条件下的电化学测试可探明其腐蚀电化学行为。同时,结合失重测试及表面分析技术,可进一步揭示碳钢在超临界  $\text{CO}_2$  环境中的腐蚀机制,为超临界  $\text{CO}_2$  环境油田用钢选材提供理论指导。目前,还鲜有报道通过电化学测试研究碳钢在动态超临界  $\text{CO}_2$  环境中的腐蚀行为。为此,本研究利用自行设计的动态高压电化学实验装置,并结合失重测试和表面分析技术,研究了超临界  $\text{CO}_2$  环境中流体流速和温度对 N80 碳钢腐蚀行为的影响。

## 1 腐蚀实验

### 1.1 实验材料和溶液

选用 N80 碳钢作为研究对象,其化学成分见表 1。

失重试样加工成  $8\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$ , 电化学试样加工成  $5\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 2.5\text{ mm}$ , 分别留出  $0.8\text{ cm}^2$  和  $0.2\text{ cm}^2$  的工作表面,其余面用环氧树脂封装。实验前,试样工作表面用砂纸打磨到 800 目,并用去离子水、无水乙醇冲洗干净,冷风吹干后置于干燥箱中备用。

表 1 N80 碳钢的化学成分

Tab.1 The chemical composition of N80 carbon steel

									wt%
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe	
0.24	0.22	1.19	0.013	0.004	0.036	0.021	0.028	Bal.	

实验溶液为模拟国内某油田的地层水,其组成为:  $52.66\text{ g/L NaCl}$ ,  $2.20\text{ g/L KCl}$ ,  $0.43\text{ g/L CaCl}_2$ ,  $0.43\text{ g/L Na}_2\text{SO}_4$ ,  $6.33\text{ g/L MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.48\text{ g/L NaHCO}_3$ 。

### 1.2 实验装置

为实现高压釜中的动态电化学测试,设计了如图 1 所示的实验装置,该装置由内径为  $76\text{ mm}$  的外圆筒和外径为  $72\text{ mm}$  的内圆柱构成,其中电化学试样和失重试样同时置于外圆筒内表面凹槽中。动态条件下,外圆筒保持静止,通过转动内圆柱来带动溶液流动。实验中,设定内圆柱的转动速度为  $265\text{ r/min}$  和  $530\text{ r/min}$ ,对应内圆柱的表面线速度为  $1\text{ m/s}$  和  $2\text{ m/s}$ 。如图 1 所示, N80 碳钢(工作电极)、Pt 片(辅助电极)和端部带有多孔陶瓷的 PTFE 管(填充  $1\text{ mol/L KCl}$  溶液)被镶嵌于外圆筒内表面,试验时将  $\text{Ag/AgCl}$  参比电极置于 PTFE 管即可构成电化学测试所需的三电极体系。实验前,预先用纯度为  $99.99\%$  的  $\text{CO}_2$  对测试溶液除氧  $8\text{ h}$ ,然后迅速将除氧后的溶液倒入高压釜中,并放入测试试样,密封高压釜,再次通纯度为  $99.99\%$  的  $\text{CO}_2$  除氧  $1\text{ h}$ ,将温度升至设定温度后使用增压泵将釜内压力增压至  $8\text{ MPa}$ 。实验参数根据某油田的井下工况条件确定。

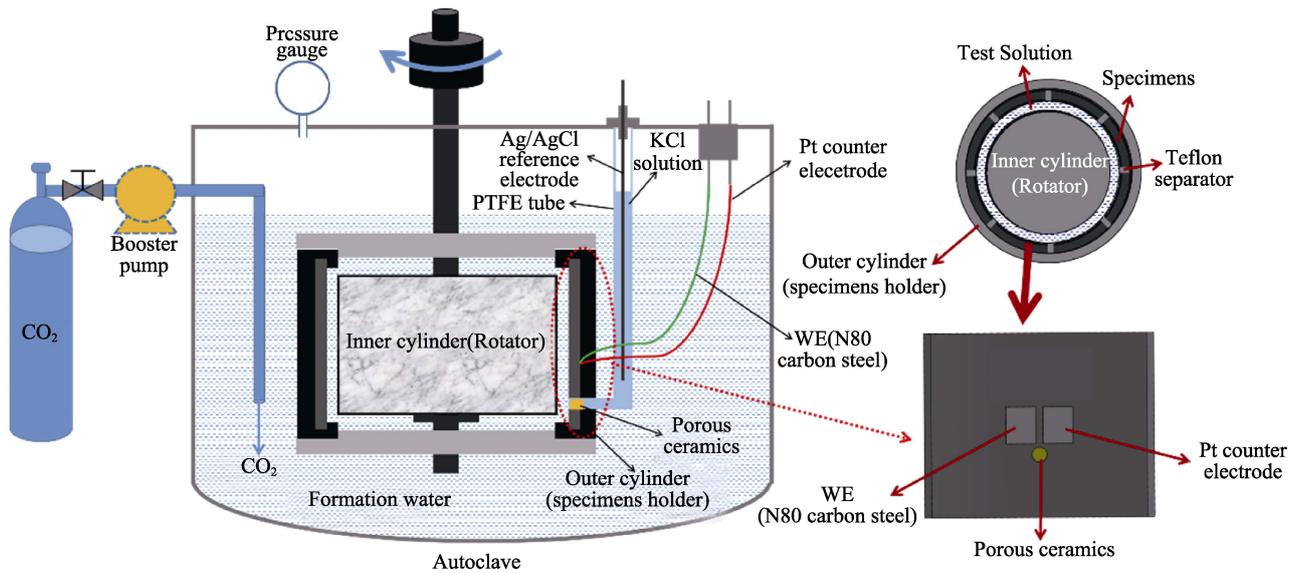


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup for electrochemical measurements under dynamic supercritical CO<sub>2</sub>-water environments

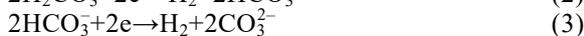
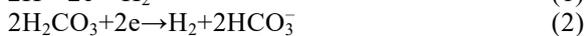
### 1.3 测试方法及表征

利用电子天平（精度为 0.1 mg）对腐蚀前和去除腐蚀产物后的试样（去除腐蚀后试样表面腐蚀产物的酸洗液为：50 mL HCl+50 mL H<sub>2</sub>O+1%咪唑啉缓蚀剂）进行腐蚀失重测量。利用电化学阻抗谱（EIS）和动电位极化曲线进行电化学测试。EIS 在开路电位（OCP）下进行，扫描频率为 10<sup>4</sup>~10<sup>-2</sup> Hz，扰动电压为 5 mV，极化曲线测试则以 0.5 mV/s 的扫描速度从阴极扫至阳极。腐蚀测试结束后，迅速将用于表面分析的试样从高压釜中取出，用去离子水冲洗干净，冷风吹干后，利用扫描电子显微镜（SEM）和 X 射线衍射仪（XRD）进行腐蚀形貌观察和物相结构分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀失重测试

图 2 为超临界 CO<sub>2</sub> 环境中 N80 碳钢在不同温度和不同流速下的失重腐蚀速率。从图 2 中可知，温度从 40 °C 升至 60 °C 时，腐蚀速率增大；升高温度至 80 °C 时，腐蚀速率却下降，但仍大于 40 °C 的腐蚀速率。对于 N80 碳钢在超临界 CO<sub>2</sub>-地层水溶液中的腐蚀，其表面可发生的阴极反应主要为：



阳极反应为碳钢基体的溶解：



随着腐蚀的进行，当介质中 Fe<sup>2+</sup>浓度与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度的乘积大于 FeCO<sub>3</sub> 的溶解积（K<sub>sp</sub>）时，FeCO<sub>3</sub> 便会在碳钢表面沉积：

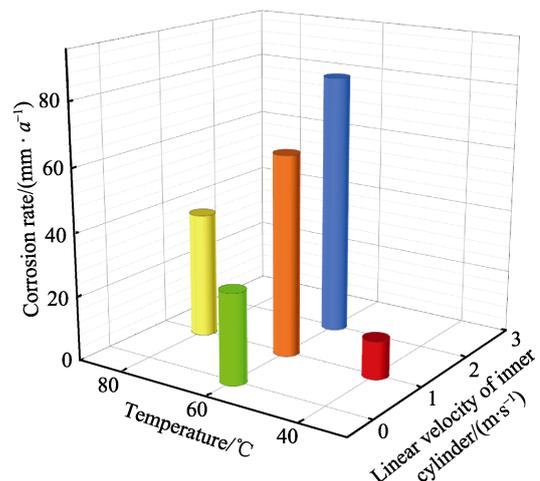


图 2 超临界 CO<sub>2</sub> 环境中 N80 碳钢在不同温度和流速下的失重腐蚀速率

Fig.2 Weight loss corrosion rate of N80 carbon steel at different temperatures and flow velocities under supercritical CO<sub>2</sub>-containing formation water

一般而言，温度越高越有利于形成保护性的 FeCO<sub>3</sub> 膜<sup>[20]</sup>。基于以上所述和图 2 可知：升高温度加速了 N80 碳钢腐蚀，但进一步升高温度会抑制 N80 碳钢腐蚀，这应与进一步升高温度能促进保护性 FeCO<sub>3</sub> 膜的形成有关<sup>[20]</sup>。此外，在静态条件下，腐蚀速率较小；而在流动条件下，腐蚀速率明显增大，且随流速的增加而增大，这与流体流动加速腐蚀性物质传质、破坏 FeCO<sub>3</sub> 膜的致密性有关<sup>[18,21]</sup>。

### 2.2 电化学测试

#### 2.2.1 不同温度的影响

图 3 为动态条件下（1 m/s）N80 碳钢在不同温度的超临界 CO<sub>2</sub> 环境中腐蚀的电化学阻抗谱。由图 3 可知，温度为 40 °C 时，腐蚀初期（2 h）的 EIS 由高

频容抗弧和低频感抗弧构成。随着时间的延长, EIS 的中频出现另外一个容抗弧, 呈现高、中频双容抗、低频感抗的特征。到了腐蚀后期 (16~24 h), 低频感抗弧消失, EIS 呈双容抗特征。但阻抗谱的阻抗随时间一直减小, 即腐蚀速率随时间不断增大, 这应与较低温度下不能形成保护性的腐蚀产物膜有关<sup>[20]</sup>, 因此不能有效抑制电极表面的腐蚀反应。当温度为 60 °C 时, 腐蚀初期 (2 h) 的 EIS 在高、中频表现为双容抗弧, 低频表现为感抗。腐蚀中期 (6~16 h)

低频感抗消失, EIS 呈现双容抗特征, 阻抗谱的阻抗先减小后增大。阻抗的增大与保护性 FeCO<sub>3</sub> 膜的形成有关<sup>[18]</sup>。在腐蚀后期, EIS 表现为单容抗弧, 阻抗进一步增大, 这与保护性的 FeCO<sub>3</sub> 膜变得更加致密有关。当温度为 80 °C 时, 阻抗谱演变过程与 60 °C 条件下相似, 阻抗大小也是先减小后增大, 但腐蚀 24 h 后的阻抗大于 60 °C 条件下的阻抗, 即温度升高, 腐蚀后期生成的 FeCO<sub>3</sub> 膜对 N80 碳钢基体的保护作用增强。

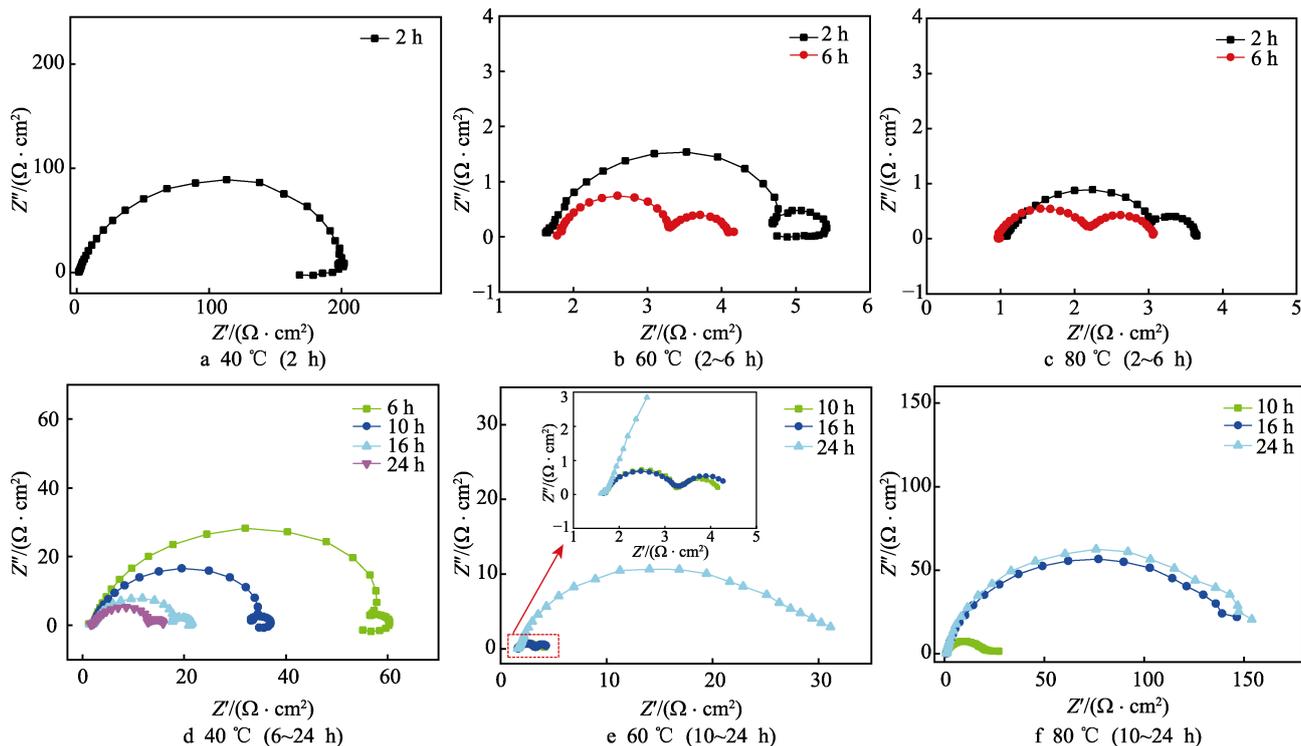


图3 N80 碳钢在动态 (1 m/s) 超临界 CO<sub>2</sub> 地层水中的阻抗谱 (EIS)

Fig.3 EIS of N80 carbon steel at different temperatures for various times under dynamic supercritical CO<sub>2</sub>-containing formation water (1 m/s)

图 4 为对应 N80 碳钢在不同温度条件下腐蚀 24 h 后的极化曲线。升高温度使得扩散层厚度降低、物质扩散系数增大, 加速阴极反应物种 (主要为 H<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 向电极表面扩散, 阴极反应更易进行, 故升高温度后, 极化曲线显示阴极的表观电流密度增大。但升高温度也会使得保护性 FeCO<sub>3</sub> 膜更易形成, 抑制 Fe 基体的溶解, 故图 4 显示升高温度后, 极化曲线的阳极表观电流密度明显降低。升高温度对阳极过程的抑制作用和对阴极过程的加速作用, 导致腐蚀电位明显正移。采用 Tafel 外推法对极化曲线进行拟合, 相应参数值列于表 2。表 2 显示, 温度升高, 腐蚀电流密度减小, 这与阻抗测试结果一致, 即温度升高有利于腐蚀后期生成保护性的 FeCO<sub>3</sub> 膜。

2.2.2 不同流速的影响

图 5 为 N80 碳钢在 60 °C、不同流速下超临界 CO<sub>2</sub>

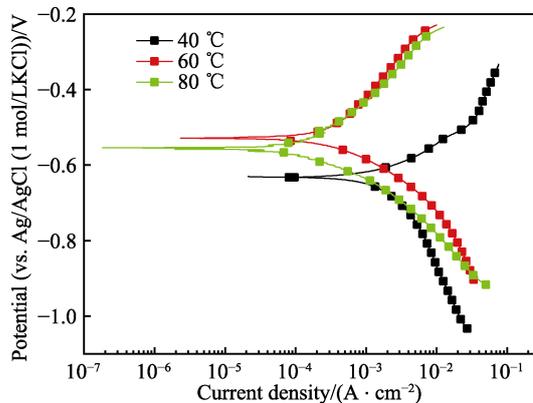


图 4 N80 碳钢在动态 (1 m/s) 超临界 CO<sub>2</sub> 地层水中腐蚀 24 h 后的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of N80 carbon steel after corrosion of 24 h in supercritical CO<sub>2</sub>-containing formation water under dynamic conditions (1 m/s)

环境中腐蚀 24 h 后的阻抗谱 (EIS) 和极化曲线。图 5

表 2 N80 碳钢在动态超临界 CO<sub>2</sub> 地层水中腐蚀 24 h 后极化曲线的拟合结果

Tab.2 Fitted electrochemical results of the polarization curves of N80 carbon steel in different temperatures for 24 h under dynamic supercritical CO<sub>2</sub>-containing formation water (1 m/s)

Conditions	$E_{corr}/V$	$J_{corr}/(\times 10^{-4} A \cdot cm^{-2})$	$b_a/(mV \cdot dec^{-1})$	$b_c/(mV \cdot dec^{-1})$
40 °C	-0.630	26.2	327	-393
60 °C	-0.528	8.12	231	-145
80 °C	-0.554	4.3	201	-159

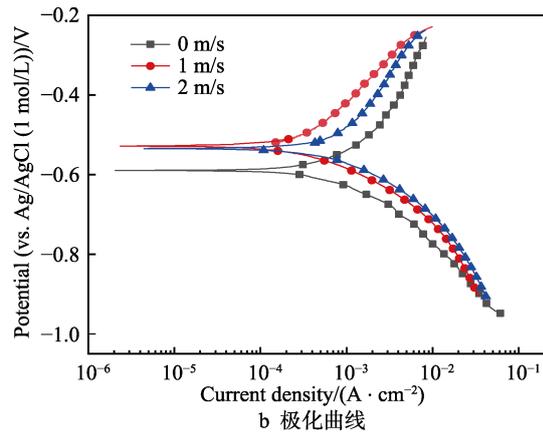
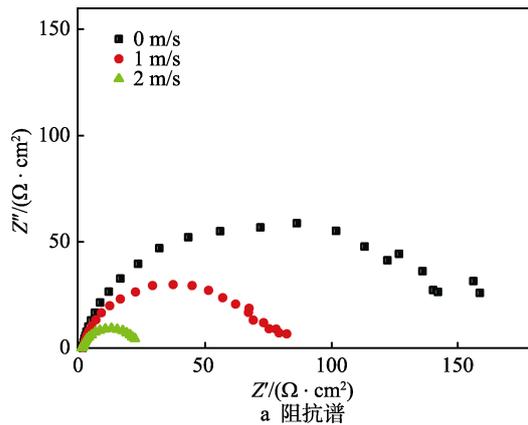


图 5 N80 碳钢在 60 °C、不同流速超临界 CO<sub>2</sub> 地层水中腐蚀 24 h 后的阻抗谱和极化曲线  
Fig.5 EIS (a) and polarization curves (b) of N80 carbon steel after 24 h in supercritical CO<sub>2</sub>-containing formation water with different flow velocities at 60 °C

表 3 N80 碳钢在 60 °C、不同流速下超临界 CO<sub>2</sub> 地层水中腐蚀 24 h 后的极化曲线拟合结果

Tab.3 Fitted electrochemical results of the polarization curves of N80 carbon steel after corrosion of 24 h in supercritical CO<sub>2</sub>-containing formation water with different flow velocities at 60 °C

Conditions	$E_{corr}/V$	$J_{corr}/(\times 10^{-4} A \cdot cm^{-2})$	$b_a/(mV \cdot dec^{-1})$	$b_c/(mV \cdot dec^{-1})$
0 m/s	-0.589	4.28	187	-100
1 m/s	-0.528	8.12	294	-162
2 m/s	-0.534	11.9	318	-181

### 2.3 腐蚀形貌及腐蚀产物物相分析

图 6 为 N80 碳钢在 1 m/s、不同温度下腐蚀 24 h 后的表面形貌图。40 °C 时，试样表面覆盖着较为疏松的絮状腐蚀产物，难以观察到 FeCO<sub>3</sub> 晶粒；60 °C 时，腐蚀产物分布均匀，并有少量 FeCO<sub>3</sub> 晶粒分布在试样表面；80 °C 时，试样表面的腐蚀产物几乎由 FeCO<sub>3</sub> 晶体堆积而成。这与阻抗结果一致，在 40 °C 时 FeCO<sub>3</sub> 膜难以形成，而升高温度能够促进保护性 FeCO<sub>3</sub> 膜的形成，且温度越高，FeCO<sub>3</sub> 膜的致密性越好，对基体的保护作用越强。

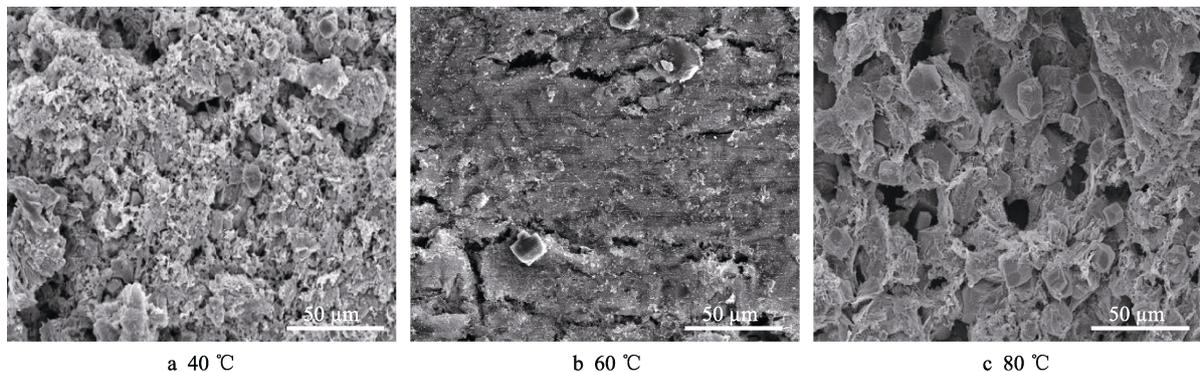


图 6 N80 碳钢在动态 (1 m/s) 超临界 CO<sub>2</sub> 地层水中腐蚀 24 h 后的 SEM 表面形貌  
Fig.6 SEM of N80 carbon steel after corrosion of 24 h in supercritical CO<sub>2</sub>-containing formation water under dynamic conditions (1 m/s)

对不同温度下形成的腐蚀产物进行 XRD 物相分析,如图 7 所示。从图 7 中可以看出,不同温度下形成的腐蚀产物主要由  $\text{Fe}_3\text{C}$  和  $\text{FeCO}_3$  构成。在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  条件下,尽管有  $\text{FeCO}_3$  晶体形成,但  $\text{Fe}_3\text{C}$  所占比例较高,难以形成完整致密且具有保护性的产物膜。此外,温度越高, $\text{FeCO}_3$  比例越高, $\text{FeCO}_3$  膜越致密和完整,对基体的保护作用越强,与电化学测试结果一致。

为了研究流速对腐蚀产物膜的影响,将 N80 碳钢在不同流速下腐蚀 24 h 后进行 SEM 表面形貌观察,如图 8 所示。从图 8 中可以看出,静态条件下,整个试样表面覆盖着均匀致密的  $\text{FeCO}_3$  晶粒,所形成的  $\text{FeCO}_3$  膜能较好地抑制 N80 碳钢基体的腐蚀;而在动态条件下,试样表面有较少的  $\text{FeCO}_3$  晶体沉积,腐蚀产物疏松多孔,对 N80 碳钢基体的保护性较差,故电化学测试显示流动条件下的腐蚀速率较大。随着流速进一步增大,腐蚀产物膜变得更加疏松,其对钢基体的保护作用也越差,因此电化学和腐蚀失重测试

显示腐蚀速率随流速的增大而增加。

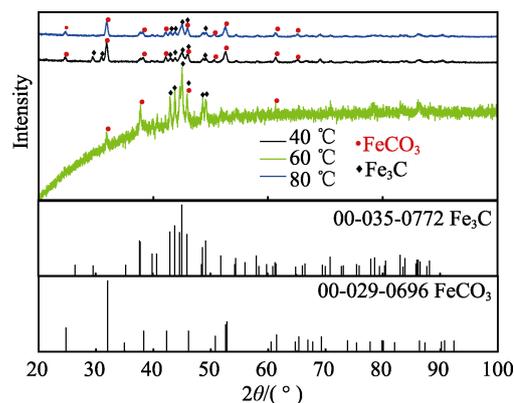


图 7 N80 碳钢在动态 (1 m/s) 超临界  $\text{CO}_2$  地层水中腐蚀 24 h 后的 XRD 图

Fig.7 XRD of N80 carbon steel after corrosion of 24 h in supercritical  $\text{CO}_2$ -containing formation water under dynamic conditions (1 m/s)

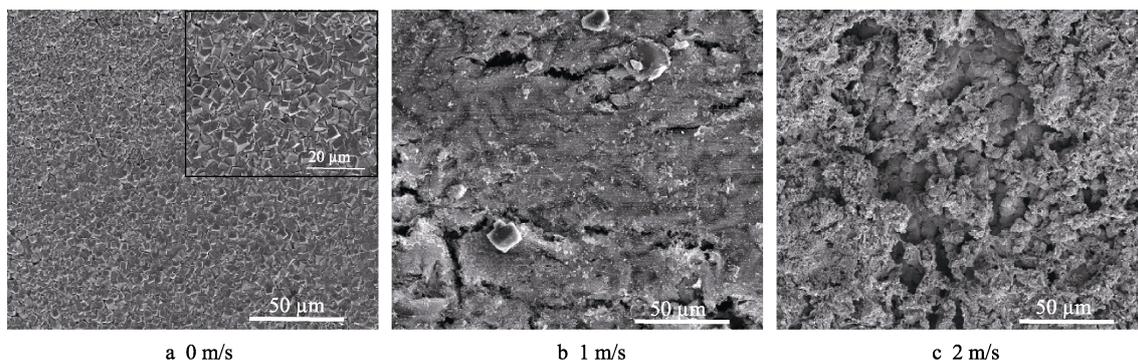


图 8 N80 碳钢在  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、不同流速超临界  $\text{CO}_2$  地层水中腐蚀 24 h 后的 SEM 表面形貌  
Fig.8 SEM of N80 carbon steel after corrosion of 24 h in supercritical  $\text{CO}_2$ -containing formation water under different flow velocities at  $60\text{ }^\circ\text{C}$

## 2.4 超临界 $\text{CO}_2$ 环境中温度和流速对 N80 碳钢腐蚀的影响机制

腐蚀失重和电化学测试表明,温度对 N80 碳钢在超临界  $\text{CO}_2$  地层水中的腐蚀过程具有明显的影响。不同温度下,阻抗谱阻抗在腐蚀初期均呈现减小的趋势,即腐蚀速率不断增大,这是因为在腐蚀初期,电极表面的铁素体 ( $\alpha\text{-Fe}$ ) 相优先溶解,而遗留的  $\text{Fe}_3\text{C}$  作为阴极相加速了碳钢的腐蚀<sup>[22]</sup>。对比不同温度下腐蚀初期的 EIS 可知,温度越高,阻抗越小,且  $40\text{ }^\circ\text{C}$  时的阻抗远远大于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  和  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,表明升高温度大大加速了腐蚀电化学反应过程。随着腐蚀的进行,溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  不断增加,当溶液中的  $[\text{Fe}^{2+}]\times[\text{CO}_3^{2-}]$  大于  $\text{FeCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  后,保护性的  $\text{FeCO}_3$  膜开始在电极表面沉积,对腐蚀起抑制作用,因此腐蚀一段时间后阻抗开始显著增大。然而,在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  时并没出现阻抗增大的趋势,这与  $40\text{ }^\circ\text{C}$  下腐蚀速率低,即溶解出的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度低,溶液中  $[\text{Fe}^{2+}]\times[\text{CO}_3^{2-}]$  未达到  $\text{FeCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  有关。虽然  $40\text{ }^\circ\text{C}$  时阻抗持续减小,但整个测试周期内

阻抗相对较大,因此其平均失重腐蚀速率最小(图 2)。此外, $80\text{ }^\circ\text{C}$  时阻抗在 10 h 便开始增大,比  $60\text{ }^\circ\text{C}$  时提前了 6 h,这是因为更高的温度导致  $\text{Fe}^{2+}$  更快地溶解出来,同时温度升高降低  $\text{FeCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  值,即温度升高,溶液中  $\text{FeCO}_3$  更易达到饱和而在电极表面沉积,加快保护性  $\text{FeCO}_3$  膜的形成。随着时间的进一步延长, $\text{FeCO}_3$  膜逐渐覆盖整个电极表面且变得更加致密,有效抑制碳钢的腐蚀,故阻抗逐渐增大。对比不同温度下腐蚀 24 h 后的阻抗,发现温度越高,阻抗越大,即温度越高, $\text{FeCO}_3$  膜的致密度越高,对基体的保护作用越强,故失重数据和极化曲线测试显示进一步升高温度使得腐蚀速率下降。

当然,流速也是影响 N80 碳钢在超临界  $\text{CO}_2$  地层水中腐蚀的重要因素。相比静态条件,动态条件下流体流动加速了腐蚀物种向试样表面传质过程,进而加速了腐蚀电化学反应,因此,动态条件下的阴极表观电流密度增大,即阴极过程加快(图 5)。流体流动也会加速  $\text{Fe}^{2+}$  向本体溶液扩散,促进腐蚀,故失重结果显示流动条件下腐蚀速率更大。此外,流体流动

将对试样表面施加剪切应力, 对电极表面产生冲刷作用, 破坏 FeCO<sub>3</sub> 膜的完整性和致密性, 降低其对钢基体的保护作用, 因此 SEM 形貌图显示流动条件下的 FeCO<sub>3</sub> 膜更为疏松多孔(图 8)。整体而言, 流体流动不仅增大 N80 碳钢的腐蚀速率, 而且破坏 FeCO<sub>3</sub> 膜的致密性。

### 3 结论

1) 通过电化学和失重测试研究了温度和流速对 N80 碳钢在超临界 CO<sub>2</sub> 环境中腐蚀行为的影响, 测试结果表明, 温度升高和流体流动均增加 N80 碳钢的腐蚀。

2) 电化学阻抗测试和表面形貌分析表明, 温度在 40 °C 时, 试样表面没形成保护性的 FeCO<sub>3</sub> 膜, 阻抗持续减小; 升高温度增加了 N80 碳钢初期的腐蚀, 同时也促进 FeCO<sub>3</sub> 保护膜的形成, 腐蚀后期阻抗增大。此外, 温度越高, 阻抗开始增大的时刻更早, 腐蚀后期 FeCO<sub>3</sub> 膜的致密性更高, 对基体的保护作用更强。

3) 与静态条件相比, 动态条件下流体流动加速腐蚀性物种的传质过程, 同时破坏 FeCO<sub>3</sub> 膜的致密性, 降低其对 N80 碳钢基体的保护性, 从而加速碳钢的腐蚀, 且流速越高, 腐蚀速率越大。

#### 参考文献:

- [1] BARKER R, HUA Y, NEVILLE A. Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase CO<sub>2</sub> transport in carbon capture and storage (CCS)—A review[J]. *International materials reviews*, 2017, 62(1): 1-31.
- [2] 赵雪会, 黄伟, 张华礼, 等. 模拟油田 CO<sub>2</sub> 驱采出环境下管柱腐蚀规律研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(5): 1-8. ZHAO Xue-hui, HUANG Wei, ZHANG Hua-li, et al. Corrosion behavior of tubing string in CO<sub>2</sub> flooding environment of simulated oil field[J]. *Surface technology*, 2019, 48(5): 1-8.
- [3] XIANG Y, WANG Z, XU C, et al. Impact of SO<sub>2</sub> concentration on the corrosion rate of X70 steel and iron in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> mixed with SO<sub>2</sub>[J]. *The journal of supercritical fluids*, 2011, 58(2): 286-294.
- [4] LI Y Y, WANG Z Z, GUO X P, et al. Galvanic corrosion between N80 carbon steel and 13Cr stainless steel under supercritical CO<sub>2</sub> conditions[J]. *Corrosion science*, 2019, 147: 260-272.
- [5] COLE I S, CORRIGAN P, SIM S, et al. Corrosion of pipelines used for CO<sub>2</sub> transport in CCS: Is it a real problem?[J]. *International journal of greenhouse gas control*, 2011, 5(4): 749-756.
- [6] SIM S, COLE I S, CHOI Y S, et al. A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO<sub>2</sub> via steel pipelines for CCS purposes[J]. *International journal of greenhouse gas control*, 2014, 29: 185-199.
- [7] LI L, KHORSANDI S, JOHNS R T, et al. CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery and storage using a gravity-enhanced process[J]. *International journal of greenhouse gas control*, 2015, 42: 502-515.
- [8] AZZOLINA N A, NAKLES D V, GORECKI C D, et al. CO<sub>2</sub> storage associated with CO<sub>2</sub> enhanced oil recovery: A statistical analysis of historical operations[J]. *International journal of greenhouse gas control*, 2015, 37: 384-397.
- [9] ZHANG J, WANG Z L, WANG Z M, et al. Chemical analysis of the initial corrosion layer on pipeline steels in simulated CO<sub>2</sub>-enhanced oil recovery brines[J]. *Corrosion science*, 2012, 65: 397-404.
- [10] ZHANG Y, PANG X, QU S, et al. Discussion of the CO<sub>2</sub> corrosion mechanism between low partial pressure and supercritical condition[J]. *Corrosion science*, 2012, 59: 186-197.
- [11] ZHANG Y, GAO K, SCHMITT G, et al. Modeling steel corrosion under supercritical CO<sub>2</sub> conditions[J]. *Materials and corrosion*, 2013, 64(6): 478-485.
- [12] CUI Z D, WU S L, LI C F, et al. Corrosion behavior of oil tube steels under conditions of multiphase flow saturated with super-critical carbon dioxide[J]. *Materials letters*, 2004, 58(6): 1035-1040.
- [13] CHOI Y, NESIC S, YOUNG D. Effect of impurities on the corrosion behavior of CO<sub>2</sub> transmission pipeline steel in supercritical CO<sub>2</sub>-water environments[J]. *Environmental science & technology*, 2010, 44(23): 9233-9238.
- [14] 魏亮, 庞晓露, 高克玮. X65 钢在含超临界 CO<sub>2</sub> 的 NaCl 溶液中腐蚀机制的讨论[J]. *金属学报*, 2015, 51(6): 701-712. WEI Liang, PANG Xiao-lu, GAO Ke-wei. Corrosion mechanism discussion of X65 steel in NaCl solution saturated supercritical CO<sub>2</sub>[J]. *Acta metallurgica sinica*, 2015, 51(6): 701-712.
- [15] WEI L, PANG X, GAO K. Corrosion of low alloy steel and stainless steel in supercritical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>S systems[J]. *Corrosion science*, 2016, 111: 637-648.
- [16] HUA Y, BARKER R, NEVILLE A. The effect of O<sub>2</sub> content on the corrosion behaviour of X65 and 5Cr in water-containing supercritical CO<sub>2</sub> environments[J]. *Applied surface science*, 2015, 356: 499-511.
- [17] SUN C, SUN J, WANG Y, et al. Synergistic effect of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> impurities on the corrosion behavior of X65 steel in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> system[J]. *Corrosion science*, 2016, 107: 193-203.
- [18] ZHANG G A, LIU D, LI Y Z, et al. Corrosion behaviour of N80 carbon steel in formation water under dynamic supercritical CO<sub>2</sub> condition[J]. *Corrosion science*, 2017, 120: 107-120.
- [19] ZHANG G A, ZENG Y, GUO X P, et al. Electrochemical corrosion behavior of carbon steel under dynamic high pressure H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> environment[J]. *Corrosion science*, 2012, 65(12): 37-47.
- [20] NAZARI M H, ALLAHKARAM S R, KERMANI M B. The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO<sub>2</sub> corrosion of grade X70 steel[J]. *Materials & design*, 2010, 31(7): 3559-3563.
- [21] HARA T, ASAH I H, SUEHIRO Y, et al. Effect of flow velocity on carbon dioxide corrosion behavior in oil and gas environments[J]. *Corrosion*, 2000, 56(8): 860-866.
- [22] MORA-MENDOZA J L, TURGOOSE S. Fe<sub>3</sub>C influence on the corrosion rate of mild steel in aqueous CO<sub>2</sub> systems under turbulent flow conditions[J]. *Corrosion science*, 2002, 44(6): 1223-1246.