

# 地面集输管道在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ 体系下的 腐蚀行为研究

黄强

(中油(新疆)石油工程有限公司, 新疆 克拉玛依 834000)

**摘 要:** **目的** 研究集输管道常用钢材在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  体系下的腐蚀行为, 为新疆油田集输管道的腐蚀防控提供指导依据。**方法** 基于新疆油田重油热采现场工况, 以 L245NS 钢为试材, 316L 钢为对照, 采用高温高压釜试验, 研究  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  体系下温度和  $\text{H}_2\text{S}$  含量对 L245NS 钢和 316L 不锈钢的腐蚀影响规律, 并结合 SEM/EDS+XPS+3D 显微镜等手段对典型工况下的腐蚀产物进行测试分析。**结果** 在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  共存体系中, L245NS 钢的腐蚀速率随温度的升高, 呈先增大、后减小的趋势; 而随  $\text{H}_2\text{S}$  含量的升高, 呈先减小、后增大的趋势。316L 钢的腐蚀速率随温度的升高, 呈先增大后减小的趋势; 随  $\text{H}_2\text{S}$  含量的升高, 呈一直增大的趋势。L245NS 钢腐蚀产物呈针状、菱状、颗粒状多种形态, 而 316L 钢腐蚀产物较少。在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  共存体系中, L245NS 钢的腐蚀产物主要包含  $\text{FeS}$ 、 $\text{FeS}_2$ 、单质 S、 $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等物质。**结论** L245NS 钢在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  体系 ( $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{H}_2\text{S}} < 200$ ) 下的腐蚀行为主要由  $\text{H}_2\text{S}$  主导, 生成的  $\text{FeS}$  分布在产物底层。 $\text{O}_2$  具有促进腐蚀进程的三方面作用: 与  $\text{H}_2\text{S}$  发生交互作用生成了单质 S; 作为去极化剂参与阴极反应; 作为强氧化剂氧化  $\text{FeS}$ 、 $\text{FeCO}_3$ , 反应生成单质 S、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}(\text{OH})$  等物质。**关键词:** 重油热采; 集输管道;  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  共存体系; 腐蚀行为; 温度  
**中图分类号:** TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)04-0351-10  
**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.04.037

## Research on Corrosion Behavior of Ground Gathering Pipeline under $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ System

HUANG Qiang

(Xinjiang Petroleum Engineering Co. Ltd, Karamay 834000, China)

**ABSTRACT:** To study the corrosion behavior of commonly used steel in gathering pipelines under the  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  system, and to provide guidance for the corrosion prevention and control of gathering pipelines in Xinjiang Oilfield. Based on the working conditions of heavy oil thermal recovery in Xinjiang Oilfield, using L245NS steel as the test material and 316L steel as the control, the high temperature autoclave test was used to study the influence of temperature and  $\text{H}_2\text{S}$  content on the corrosion of L245NS steel and 316L stainless steel in the  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  system, and combined with SEM/EDS+XPS+3D microscope and other means to test and analyze the corrosion products under typical working conditions. The result shows that in the  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$

收稿日期: 2020-05-12; 修订日期: 2020-08-30

Received: 2020-05-12; Revised: 2020-08-30

作者简介: 黄强 (1971—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为油气储运。邮箱: tpe\_huangq@cnpcc.com.cn

**Biography:** HUANG Qiang (1971—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: oil & gas storage and transportation. E-mail: tpe\_huangq@cnpcc.com.cn

引文格式: 黄强. 地面集输管道在  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  体系下的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2021, 50(4): 351-360.

HUANG Qiang. Research on corrosion behavior of ground gathering pipeline under  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$  system[J]. Surface technology, 2021, 50(4): 351-360.

coexistence system, the corrosion rate of L245NS steel increases first and then decreases with increasing temperature, and decreases first and then increases with increasing  $H_2S$  content; the corrosion rate of 316L steel increases first and then decreases with the increase of temperature, and it increases with the increase of  $H_2S$  content. The corrosion products of L245NS steel are in the form of needles, rhomboid and granules, while the corrosion products of 316L steel are few; In the  $CO_2/H_2S/O_2$  coexistence system, the corrosion products of L245NS steel mainly include FeS,  $FeS_2$ , elemental S,  $FeCO_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $FeOOH$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_2SO_4$  and other substances. The corrosion behavior of L245NS steel in the  $CO_2/H_2S/O_2$  system ( $P_{CO_2}/P_{H_2S} < 200$ ) is mainly dominated by  $H_2S$ , and FeS is formed in the bottom layer of the product; at the same time,  $O_2$  has three functions to promote the corrosion process: interaction with  $H_2S$  generates Elemental S, as a depolarizer, participates in the cathodic reaction, and acts as a strong oxidation to oxidize FeS and  $FeCO_3$  to generate elemental S,  $FeS_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeO(OH)$  and other substances.

**KEY WORDS:** heavy oil thermal recovery; gathering pipeline;  $CO_2/H_2S/O_2$  coexistence system; corrosion behavior; temperature

世界重油资源极其丰富,在能源需求不断增长的将来,重油产量会显得更加重要,重油热采是目前世界上提高重油采收率规模最大的工程项目<sup>[1]</sup>。在新疆油田重油热采工程中,采用多元热流体注入方式,井口产出物中含有  $H_2S$ 、 $CO_2$  等酸性气体以及强氧化性气体  $O_2$ ,并含有地层采出水,导致管道发生了严重的腐蚀,管道使用寿命也因此而缩短<sup>[2]</sup>。

近年来,大量的学者针对  $CO_2$  腐蚀在腐蚀规律、腐蚀机理及腐蚀速率预测方面进行了大量的研究<sup>[3-8]</sup>,研究成果显著。在  $CO_2/H_2S$  体系下,其腐蚀机理与  $CO_2/H_2S$  的分压比有关。一些学者<sup>[9-11]</sup>认为,分压比  $P_{CO_2}/P_{H_2S}$  存在一个临界值,若比值高于该临界值, $H_2S$  占主导地位;若比值低于该临界值,则由  $CO_2$  占主导地位。此外,一些学者<sup>[12-15]</sup>研究了温度、压力等环境因素对腐蚀的影响,得到了显著的成果。

目前在  $CO_2/H_2S/O_2$  体系下的研究较少。宋晓琴等人<sup>[16]</sup>研究了 316L 高合金不锈钢在  $CO_2/H_2S/O_2$  体系中不同  $O_2$  分压条件下的腐蚀行为,发现随  $O_2$  分压的升高,316L 钢的腐蚀速率和产物膜厚度呈现先减小、再增大的规律,主要因为  $O_2$  分压会影响 316L 表面钝化膜的状态。宋晓琴等人<sup>[17]</sup>采用正交实验法,研究了 35CrMo 钢在  $CO_2/H_2S/O_2$  体系中有氧、无氧条件下的腐蚀行为。研究表明,无氧条件下的腐蚀产物呈颗粒状,主要为 Fe 的硫化物,有氧条件下腐蚀产物为片状,主要为  $Fe_2O_3$  等高价铁的化合物,两种条件下的腐蚀产物均含有 Cr 的氧化物沉积,抑制局部腐蚀。K. X. Liao 等人<sup>[18]</sup>采用正交实验和灰色关联法研究了各因素对 N80 钢腐蚀速率的影响程度,排序为  $O_2$  含

量>温度>总压> $H_2S$  含量> $CO_2$  含量,同时探究了有、无  $O_2$  条件下的腐蚀行为。X. Zhong 等人<sup>[19]</sup>研究了 20G 钢在火驱尾气体系  $CO_2/H_2S/O_2$  中的腐蚀行为,研究发现, $CO_2/H_2S/O_2$  共存体系中的腐蚀速率远远高于其他两种体系( $CO_2/H_2S$ 、 $CO_2/O_2$ )下的腐蚀速率之和,原因在于  $H_2S$  和  $O_2$  发生交互作用,生成单质硫,加速了 20G 钢的腐蚀进程。

综上所述,关于钢材在  $CO_2$  体系、 $CO_2/H_2S$  体系下的腐蚀行为,有大量的学者进行了研究,得到了显著的成果,但是在  $CO_2/H_2S/O_2$  三种气体体系下的腐蚀行为研究却鲜有报导,需要进一步的研究与探讨。文中以集输管道 L245NS 钢为试材,以 316L 钢为对照,采用高温高压反应釜实验,研究了温度和  $H_2S$  含量变化对钢材腐蚀的影响规律,结合 SEM/EDS、XPS、3D 显微镜等手段对典型工况下的腐蚀产物进行测试分析,揭示了  $CO_2/H_2S/O_2$  体系下 L245NS 钢的腐蚀机理,为重油热采工程含硫集输管道的腐蚀与防护提供理论指导。

## 1 试验

### 1.1 材料

实验钢材选用集输管道 L245NS 碳钢为主要对象,以 316L 不锈钢为实验对照。试样尺寸为  $50\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ ,用 400#、600#、800#、1000#砂纸逐级打磨,使钢片表面粗糙度趋于均匀。经过石油醚、乙醇浸泡清洗,干燥,称量并记录腐蚀前试样质量,将试样悬挂于支架上准备试验。L245NS 钢的元素组成见表 1。

表 1 L245NS 钢元素组成  
Tab.1 Elemental composition of L245NS steel

C	Si	S	Mn	P	Ti	V	Nb	Al	Fe
0.108	0.350	0.003	1.325	0.105	0.040	0.010	00.01	0.034	98.10

### 1.2 方法

为了探究  $CO_2/H_2S/O_2$  体系下温度、 $H_2S$  含量对

管道试样腐蚀的影响规律,制定了如表 2 所示的试验方案,采用高温高压反应釜(C276 5 L)进行失重法试验,腐蚀介质采用模拟地层水(4 L),模拟地层水

配制见表 3，pH 为 7。试验前在反应釜中加入溶液介质，通 N<sub>2</sub> 约 2 h，除去空气，将预先处理称量后的钢材试样于支架上放入釜中，每种钢材平行试样为 5 个。3 个用于失重法测试，1 个用于表面腐蚀产物形貌和成分表征（SEM+EDS+XPS+XRD），1 个用于腐蚀缺陷深度测试。根据试验方案，设置反应釜试验温度，按照分压值依次通入 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、O<sub>2</sub>，最后通 N<sub>2</sub> 至实验总压。腐蚀 5 d 后，将试样取出，用去膜液浸渍，超声清洗，干燥，称量，记录腐蚀后试样质量。

表 2 高温高压反应釜试验方案  
Tab.2 High temperature and high pressure autoclave schem

Number	Pressure/MPa	Temperature/℃	H <sub>2</sub> S content/(mg·L <sup>-1</sup> )	O <sub>2</sub> content/%	CO <sub>2</sub> content/%
1	1.5	90	0	3	25
2	1.5	90	1000	3	25
3	1.5	90	5000	3	25
4	1.5	90	10 000	3	25
5	1.5	30	10 000	3	25
6	1.5	60	10 000	3	25
7	1.5	120	10 000	3	25

表 3 模拟地层水药剂用量  
Tab.3 Simulated formation water dosage

Pharmacy name	NaCl	NaHCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH
Concentration/(mg·L <sup>-1</sup> )	16 478.9	3831.0	136.0	321.4	485.2	7.0

表 4 NACE RP-0775 对均匀腐蚀速率程度的评判  
Tab.4 NACE RP-0775 standard judges the degree of uniform corrosion rate

Corrosion rate/(mm·a <sup>-1</sup> )	Degree of corrosion
<0.025	Mild corrosion
0.025~0.127	Moderate corrosion
0.127~0.254	Severe corrosion
>0.254	Very severe corrosion

采用扫描电子电镜（ZEISS EV0 MA15）对腐蚀产物进行表面微观形貌（SEM）及元素能谱（EDS）测试。采用 X 射线光电子能谱（英国 Kratos Axis Ultra DLD）对腐蚀产物进行化学组分分析。此外，将去膜后的腐蚀试样，用 3D 显微镜（Bruker Contour GT）进行腐蚀缺陷深度测试。

孔蚀系数能够更加准确地反映金属材料发生局部腐蚀的程度。当孔蚀系数接近 1，说明腐蚀形态接近均匀腐蚀；当孔蚀系数小于 3 时，说明以均匀腐蚀为主，无明显局部腐蚀；当孔蚀系数大于 5 时，说明发生了严重的局部腐蚀<sup>[21]</sup>。计算公式如式（2）、（3）所示<sup>[22]</sup>。

$$R_L = \frac{0.365h}{t}$$

(2)

采用式（1）计算腐蚀速率。根据平均腐蚀速率可判断钢材的腐蚀程度，见表 4。具体参考标准 NACE RP-0775<sup>[20]</sup>。

$$v_{\text{corr}} = \frac{87\,600(m_1 - m_2)}{\rho S t}$$

(1)

式中： $v_{\text{corr}}$  为试样腐蚀速率，mm/a； $m_1$  为试样腐蚀后质量，g； $m_2$  为试样腐蚀前质量，g； $t$  为试样腐蚀反应时间，h； $\rho$  为试样钢材的密度，g/cm<sup>3</sup>； $S$  为试样的表面积，cm<sup>2</sup>。

式中： $R_L$  为局部腐蚀速率，mm/a； $h$  为最大腐蚀缺陷深度，μm； $t$  为腐蚀时间，d。

$$P_R = \frac{P}{d}$$

(3)

式中： $P_R$  为孔蚀系数； $P$  为最大腐蚀深度，mm； $d$  为平均腐蚀深度，mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀速率

#### 2.1.1 不同温度条件下的腐蚀速率

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 体系中，L245NS 钢、316L 钢在不同温度条件下的腐蚀速率结果如图 1 所示。由图 1 可知，L245NS 钢在 30~90 ℃属于极严重腐蚀，120 ℃时属于严重腐蚀；316L 钢在 90 ℃时属于中度腐蚀，而在其他温度则属于轻度腐蚀。随着温度的升高，L245NS 钢与 316L 不锈钢的腐蚀速率都呈先增加、后减小的趋势。L245NS 钢在 60 ℃时的腐蚀速率达到极大值，316L 钢在 90 ℃时达到极大值。这与范亚萍<sup>[23]</sup>的研究结果类似，在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 体系中，T95 套管在 90 ℃时出现了极值现象。同时 L245NS 钢的腐蚀速率远大于 316L 钢的腐蚀速率，表明 L245NS 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 体系下的抗蚀性远比 316L 钢差，腐蚀程度严重。

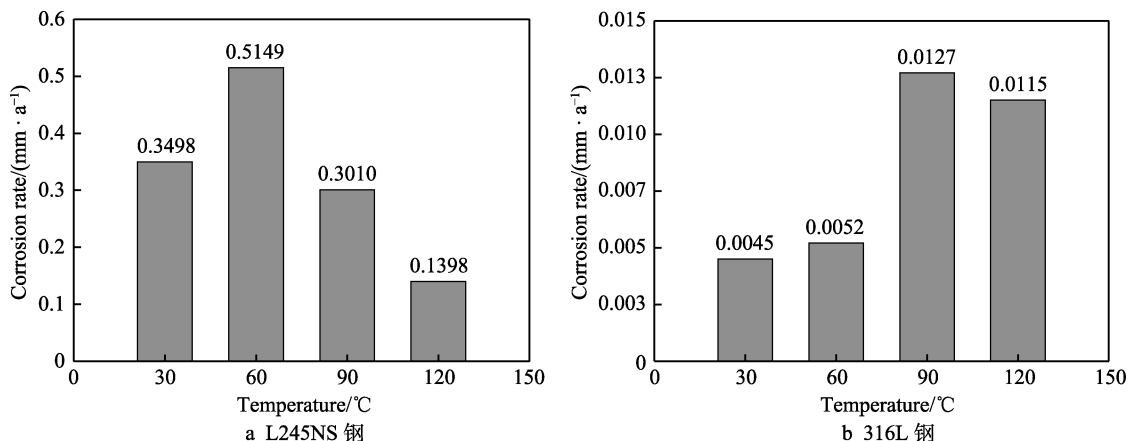


图1 不同温度条件下的腐蚀速率 (总压为 1.5 MPa, 气质组分为 25%CO<sub>2</sub>+1%H<sub>2</sub>S+3%O<sub>2</sub>)

Fig.1 Corrosion rate under different temperatures (Total pressure: 1.5 MPa, gas composition: 25%CO<sub>2</sub>+1%H<sub>2</sub>S+3%O<sub>2</sub>)

### 2.1.2 不同 H<sub>2</sub>S 含量下的腐蚀速率

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 体系中, L245NS 钢、316L 钢在不同 H<sub>2</sub>S 含量条件下的腐蚀速率结果如图 2 所示。由图 2 可知, L245NS 钢在 H<sub>2</sub>S 分压比为 0、0.1% 时属于严重腐蚀, 在 0.5%、1% 时属于极严重腐蚀; 316L 钢在 H<sub>2</sub>S 分压比为 0、0.1% 时属于轻度腐蚀, 在 0.5%、1% 时属于中度腐蚀。随着 H<sub>2</sub>S 含量的增加, L245NS 钢的腐蚀速率呈先减少、后增加的趋势。王云帆等人<sup>[24]</sup>

在 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 共存体系下的研究出现了类似的结果, 随 H<sub>2</sub>S 含量的升高, P110SS 钢的腐蚀速率先减小、后增大, 316L 钢的腐蚀速率则是随着 H<sub>2</sub>S 含量的增加而增加。曾勇<sup>[25]</sup>在研究 316L 不锈钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 环境中的腐蚀行为时, 也出现了类似的结果。此外, 在该体系下, L245NS 钢的腐蚀速率远大于相同条件下的 316L 不锈钢, 同样表明了 L245NS 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 体系下的抗蚀性远比 316L 不锈钢差, 腐蚀程度严重。

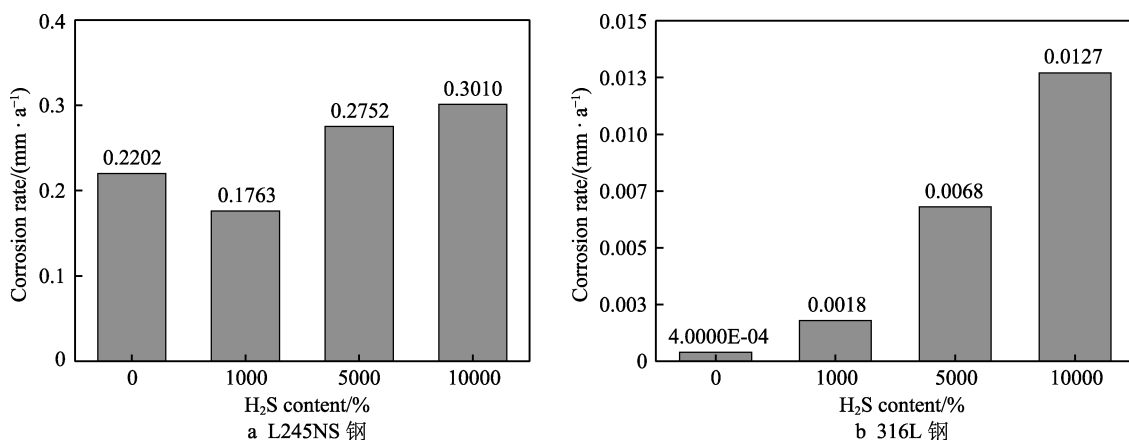


图2 不同 H<sub>2</sub>S 含量条件下的腐蚀速率 (总压为 1.5 MPa, 温度为 90  $^{\circ}\text{C}$ , 气质组分为 25%CO<sub>2</sub>+3%O<sub>2</sub>)

Fig.2 Corrosion rate under different H<sub>2</sub>S content (Total pressure: 1.5 MPa, temperature: 90  $^{\circ}\text{C}$ , gas composition: 25%CO<sub>2</sub>+3%O<sub>2</sub>)

## 2.2 微观腐蚀形貌表征

由腐蚀速率结果分析可知, 在不同温度、不同 H<sub>2</sub>S 含量条件下, L245NS 钢、316L 钢在工况 4 下的腐蚀较为严重。因此, 为了探究钢材在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 体系下的腐蚀行为, 选取 L245NS 钢、316L 钢在工况 4 下的腐蚀产物进行表征。

### 2.2.1 L245NS 钢

L245NS 钢腐蚀产物的微观形貌如图 3a—c 所示, 可观察到试样表面堆积有较厚的腐蚀产物。50 倍微观形貌图显示, 腐蚀产物较为完整地覆盖在钢材表面; 2000 倍微观形貌图显示, 腐蚀产物具有多种形

态, 并且有明显的分层现象。腐蚀产物底层有大量针状物质, 在上层则是呈现菱状物质, 并且在菱状物质上还堆积着疏松且不均匀分布的颗粒状和丝绒状物质, 相互之间存在较大孔隙。

为了进一步研究 L245NS 钢的腐蚀产物元素组成, 选取图 3c 中的三个典型区域 A、B、C 进行能谱测试, 能谱测试结果见图 3d 和表 5。结果表明, 针状物质腐蚀产物 (A 区域) 元素为 S 和 Fe, 推测主要生成了硫铁化合物, 少量的 C、O、Na、Cl、Ca 等元素主要为溶液盐析结晶; 菱状物质 (B 区域) 主要元素为 C、O、Fe, 其比例约为 1:3:1, 推测主要生成了 FeCO<sub>3</sub>; 颗粒状及丝绒状 (C 区域) 物质主



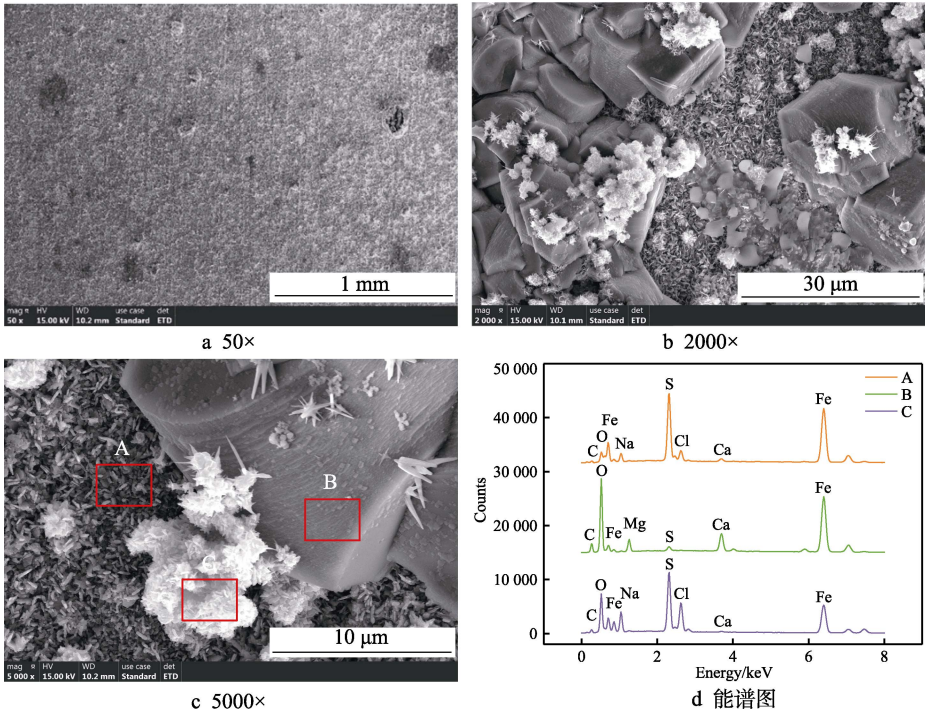


图 3 L245NS 钢腐蚀产物微观形貌和能谱测试结果  
Fig.3 L245NS steel corrosion scales micro-morphology and (d) energy spectrum test results

表 5 L245NS 钢腐蚀产物元素组成  
Tab.5 Element composition of L245NS steel corrosion scales

Element		C	O	Mg	Na	S	Cl	Ca	Fe	Total
A	wt%	4.38	5.52	0.00	4.62	18.89	3.48	0.96	62.16	100.00
	at%	13.32	12.62	0.00	7.35	21.55	3.59	0.87	40.70	100.00
B	wt%	9.27	27.75	3.85	0.00	0.89	0.00	4.84	53.40	100.00
	at%	20.49	46.01	4.20	0.00	0.73	0.00	3.20	25.37	100.00
C	wt%	9.02	23.43	0.00	8.75	15.75	9.04	0.31	33.71	100.00
	at%	18.99	37.04	0.00	9.62	12.43	6.45	0.20	15.27	100.00

要元素为 C、O、S、Fe，其原子百分比无明显规律。由此可以判断 L245NS 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系下的腐蚀产物组成较复杂。

2.2.2 316L 钢

316L 钢腐蚀产物的微观形貌如图 4a、b 所示，可以观察到腐蚀产物较少，没有出现杂乱而又松散的大堆产物沉积的现象，表面存在一些条状的纹路。在高倍率下观察发现，腐蚀产物中存在部分呈细小颗粒状物质，附着在钢材表面。选取 316L 钢腐蚀产物的典型区域 A、B 进行能谱测试，结果见图 4c、d 和表 6。分析可知，316L 钢材表面的腐蚀产物膜中含有较大比例的 Fe 和 Cr 元素，Fe 元素可能为 Fe 的硫化物、氧化物或铁碳酸盐的混合物，也可能为未参加反应的钢材基底 Fe；Cr 元素的含量为 5.81%和 16.49%，可能为未反应的钢材基底中的 Cr；元素 S、O、C 可能为钢材在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 体系中生成的硫化物、氧化物、碳酸盐及碳酸氢盐；同时还检测到大量的 Na、Ca、Cl 元素，说明检测区域内的物质中有盐分化合

物在表面结晶析出。

2.3 腐蚀缺陷深度测试

为了进一步研究 L245NS 钢、316L 钢腐蚀试样的腐蚀程度，采用 3D 显微镜（Bruker Contour GT），选取工况 4 的去膜腐蚀试样进行腐蚀缺陷深度测试。

L245NS 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系下的腐蚀缺陷深度测试结果如图 5 所示。由图 5 可知，在严重工况下，L245NS 钢的腐蚀非常严重，试样基底表面形成了大小不一、深浅不一、分布不均匀的腐蚀坑，腐蚀缺陷深度 ΔZ 最大达到 64.3084 μm。L245NS 钢的局部腐蚀速率为 4.6945 mm/a，孔蚀系数为 15.81，属于严重的局部腐蚀。

316L 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系下的腐蚀缺陷深度测试结果如图 6 所示。由图 6 可知，在严重工况下，316L 钢基底表面腐蚀较轻，未观察到腐蚀坑现象，腐蚀缺陷深度 ΔZ 较浅，最大为 0.4063 μm。316L 钢的局部腐蚀速率为 0.0296 mm/a，孔蚀系数为 2.34，以均匀腐蚀为主，无明显的局部腐蚀。

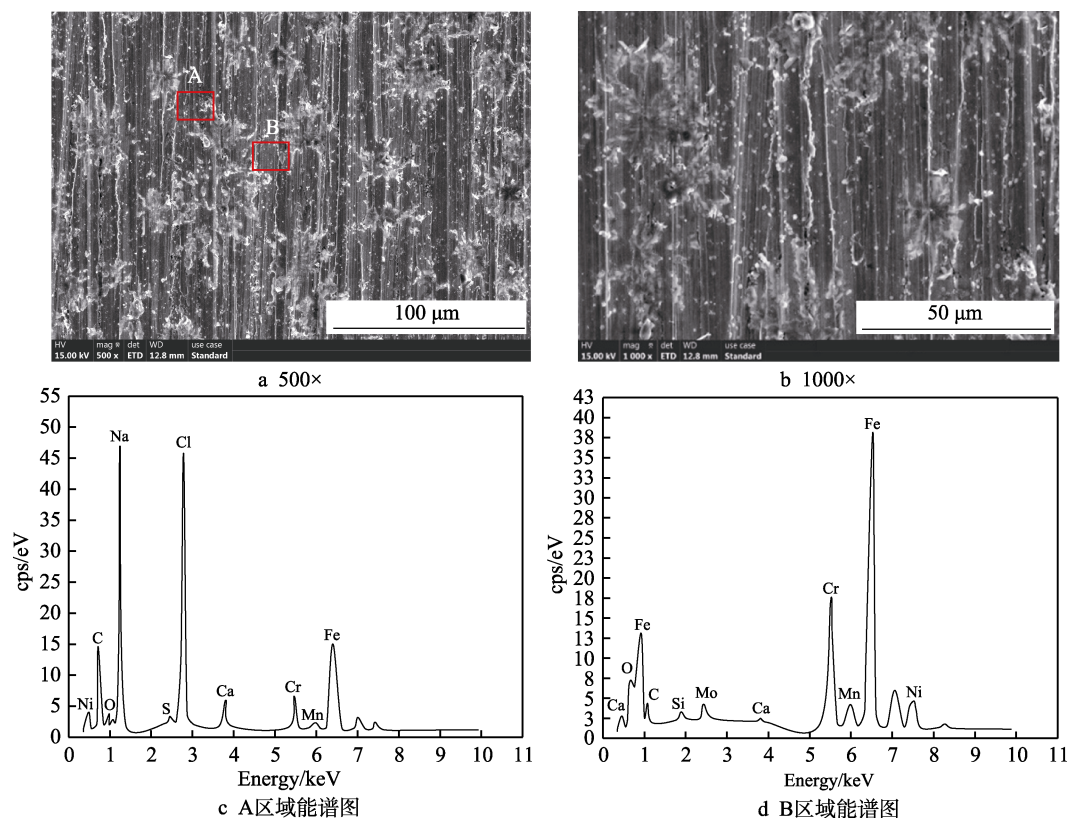


图4 316L 钢腐蚀产物微观形貌和能谱测试结果

Fig.4 (a,b) 316L steel corrosion scales micro-morphology and (c,d) energy spectrum test results

表6 316L 钢腐蚀产物元素组成

Tab.6 Elemental composition of 316L steel corrosion scales

Element		C	O	Si	Cr	Mn	Ni	Ca	Fe	Mo	Na	S	Cl	Total
A	wt%	10.63	14.34	0	5.81	0.62	2.85	2.14	22.34	0	24.32	0.40	16.56	100.00
	at%	22.43	22.73	0	2.83	0.29	1.23	1.35	10.15	0	26.82	0.32	11.85	100.00
B	wt%	3.24	1.60	0.46	16.49	1.54	9.72	0.18	64.99	1.78	0	0	0	100.00
	at%	12.94	4.80	0.78	15.22	1.35	7.95	0.21	55.85	0.89	0	0	0	100.00

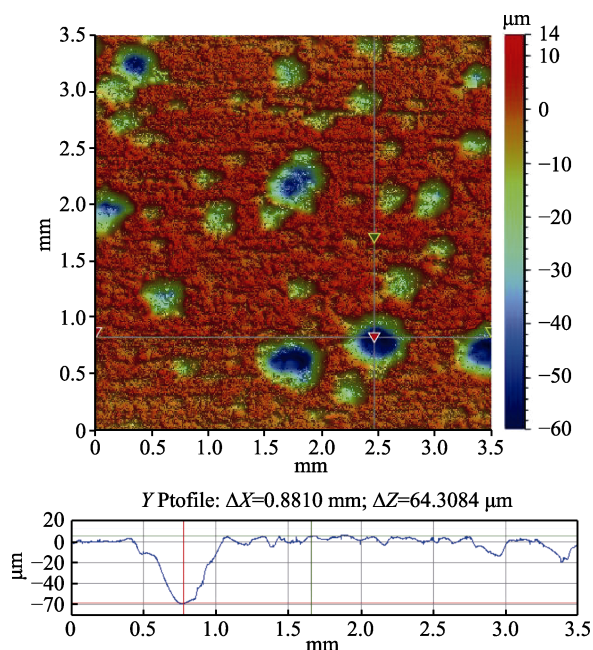


图5 L245NS 钢腐蚀缺陷深度轮廓

Fig.5 Depth contour map of corrosion defect of L245NS steel

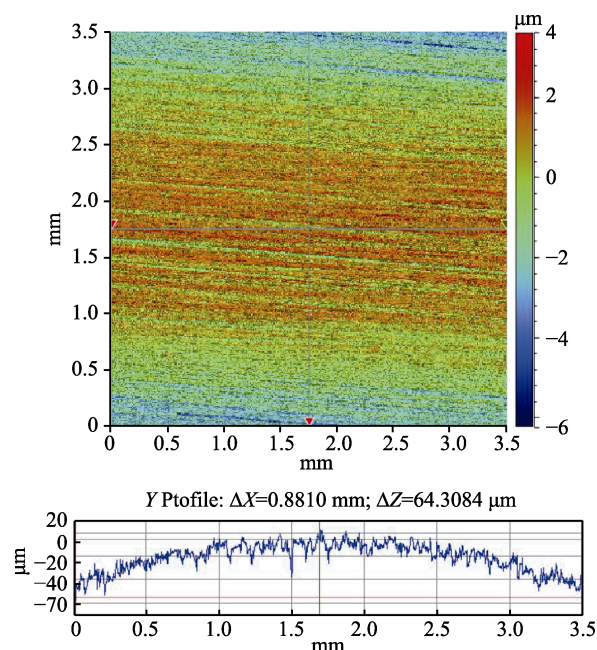


图6 316L 钢腐蚀缺陷深度轮廓

Fig.6 Depth contour map of corrosion defect of 316L steel



2.4 XPS 产物分析

通过微观表征及 3D 显微镜测试结果可知，在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系下，L245NS 钢的腐蚀程度远远大于 316L 钢，且腐蚀产物也更加复杂。因此本节对 L245NS 钢在腐蚀情况最为严重的工况（温度为 90 ℃，压力为 1.5 MPa，O<sub>2</sub> 含量为 3%，CO<sub>2</sub> 含量为 25%，H<sub>2</sub>S 含量为 10 000 mg/L）下的腐蚀产物进行 XPS 分析。

在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系中，L245NS 钢腐蚀产物的 X 射线光电子能谱实验结果见图 7 和表 7。Fe 的分峰显示，H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 酸性气体溶于水，反应生成 FeS（710.3 eV）和 FeCO<sub>3</sub>（724.0 eV），O<sub>2</sub> 作为强氧化剂，

会氧化 Fe<sup>2+</sup> 氧化物生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（710.9 eV），三种腐蚀产物的比例依次为 18.43%、27.25%和 54.32%<sup>[26-27]</sup>。O 峰显示，产物主要是 Fe 的高价氧化物，分别含 51.06%的 Fe(OH)<sub>3</sub>（531.4 eV）、19.53%的 FeOOH（532.2 eV）、17.60%的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>（530.7 eV）、11.81%的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（529.7 eV）<sup>[28-31]</sup>。S 峰显示，产物包括 36.47%的 FeS<sub>2</sub>（161.8 eV）、11.63%的 FeS（160.9 eV）、31.29%的单质 S（163.1 eV）、20.61%的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（168.3 eV）<sup>[18,28-29]</sup>。综合上述分析可知，在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系中，L245NS 钢的腐蚀产物包括 FeCO<sub>3</sub>、FeS<sub>2</sub>、FeS、Fe(OH)<sub>3</sub>、FeOOH、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、单质 S、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等物质。

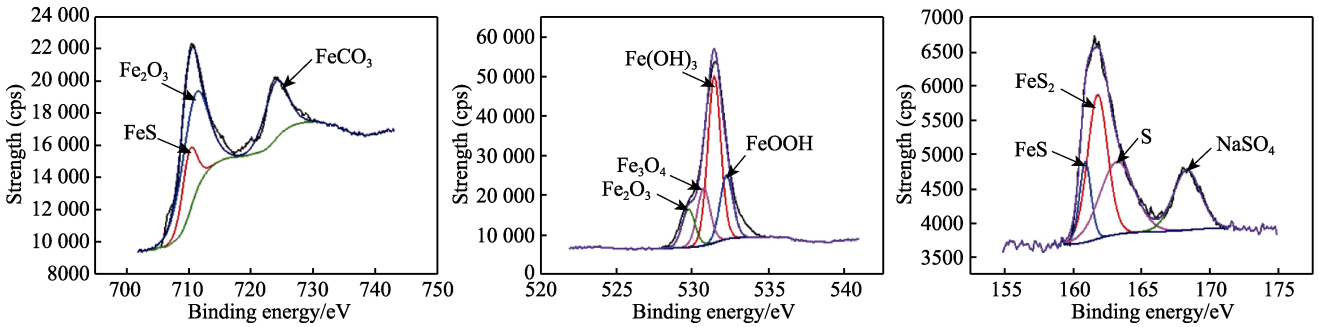


图 7 L245NS 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系中腐蚀产物的 XPS 实验分峰结果  
Fig.7 Peaking results of XPS experiment of corrosion scales of L245NS steel in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> coexistence system

表 7 L245NS 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系中腐蚀产物的 XPS 实验元素分峰结果

Tab.7 XPS experimental element peaking results of corrosion scales of L245NS steel in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> coexistence system

Element	Binding energy/eV	Substance	Peak intensity/%
Fe	710.3	FeS	18.43
	710.9	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.32
	724.0	FeCO <sub>3</sub>	27.25
O	531.4	Fe(OH) <sub>3</sub>	51.06
	532.2	FeOOH	19.53
	530.7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	17.60
	529.7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.81
S	161.8	FeS <sub>2</sub>	36.47
	160.9	FeS	11.63
	163.1	S	31.29
	168.3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.61

3 机理讨论

通过高温高压釜试验分析，在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系下，L245NS 钢的腐蚀速率远远大于 316L 钢。通过 SEM/EDS、3D 显微镜分析表明，L245NS 钢腐蚀严重，腐蚀产物覆盖试样表面；316L 钢腐蚀程度较轻，腐蚀产物较少。因此，为了更好地研究 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系下钢材的腐蚀机理，选取 L245NS 钢为研究

对象，进行腐蚀机理分析。通过 XPS 腐蚀产物分析，产物成分主要为单质 S、FeS、FeS<sub>2</sub>、FeCO<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、FeOOH、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等物质。

腐蚀机理如图 8 所示。于地层模拟水的酸性环境中，L245NS 钢容易发生电化学腐蚀反应，即金属 Fe 溶解生成 Fe<sup>2+</sup> 的阳极反应，如式（4）所示。

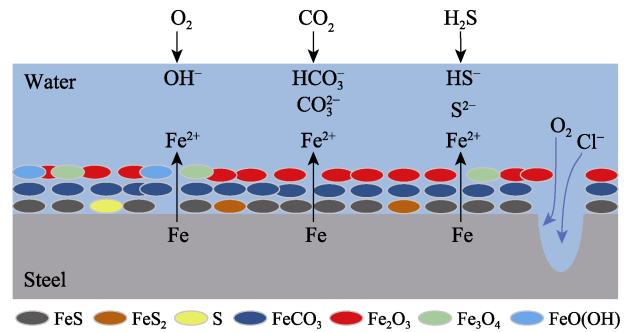
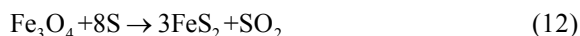
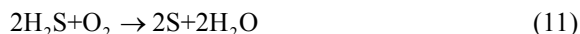
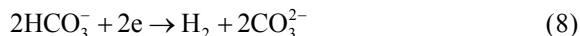


图 8 L245NS 在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系下的腐蚀机理  
Fig.8 Corrosion mechanism diagram of L245NS under CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> coexistence system

CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 均属于酸性气体，H<sub>2</sub>S 电离生成 S<sup>2-</sup>、HS<sup>-</sup>，CO<sub>2</sub> 电离生成 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，如式（5）—（8）所示。根据 Fierro<sup>[32]</sup> 和张清<sup>[33]</sup> 等人的研究，当 P<sub>CO<sub>2</sub></sub> / P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> < 200 时，腐蚀反应主要由 H<sub>2</sub>S 主导，电离出的 S<sup>2-</sup> 与阳极生成的 Fe<sup>2+</sup> 结合，生成 FeS<sup>[17]</sup>，如式

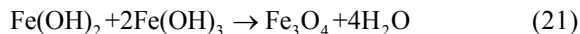
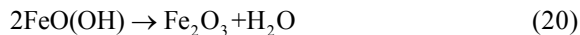
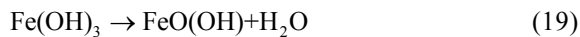
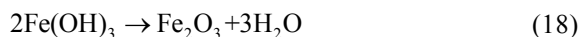
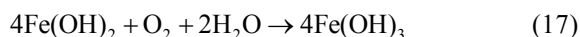
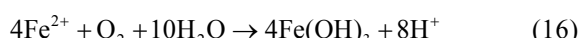
(9) 所示。此外,在强氧化剂的作用下,FeS 被氧化为单质 S,生成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和单质 S 反应,生成 FeS<sub>2</sub> 等物质。同时, O<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 发生交互作用生成单质 S<sup>[19,34]</sup>, 如式 (10) — (12) 所示,呈针状物质分布在产物底层。



随着腐蚀的持续发生,溶液中 Fe<sup>2+</sup> 浓度升高,达到 FeCO<sub>3</sub> 的溶度积后,在表面析出 FeCO<sub>3</sub> 菱状晶粒,结构致密,且较为完整,覆盖在针状物质上。如式 (13) 所示<sup>[35]</sup>。

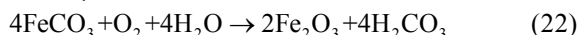


O<sub>2</sub> 除了与 H<sub>2</sub>S 发生交互作用外,还会作为去极化剂参与阴极反应,生成 Fe(OH)<sub>2</sub>, 如式 (14) — (15) 所示。同时其较强的氧化性能将低价 Fe 化合物氧化成高价 Fe 的氧化物,将产物表面的 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe(OH)<sub>2</sub> 物质氧化为 Fe(OH)<sub>3</sub><sup>[36]</sup>, 如式 (16) — (17) 所示。Fe(OH)<sub>3</sub> 经脱水反应后,生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeO(OH), 如式 (18) — (19) 所示。生成的 FeO(OH) 会进一步脱水生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[16]</sup>, 如式 (20) 所示,导致腐蚀产物表面呈现一层疏松多孔的颗粒状腐蚀产物。此外, XPS 图显示,产物中含有一定量 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 是由于 Fe(OH)<sub>3</sub> 与 Fe(OH)<sub>2</sub> 发生了相互作用<sup>[37]</sup>, 如式 (21) 所示。



在局部腐蚀中,由于 O<sub>2</sub> 的氧化性较强,会氧化 FeS,生成单质 S 及疏松多孔的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 如式 (10) 所示,使得生成的致密 FeS 膜出现局部覆盖不完整<sup>[19]</sup>。FeCO<sub>3</sub> 也会被 O<sub>2</sub> 部分氧化,生成保护性差的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 如式 (22) 所示<sup>[36]</sup>。在 FeCO<sub>3</sub> 膜的表面堆积有覆盖不完整的颗粒状和丝绒状物质。因此,钢材表面存在少数覆盖产物分布不均匀的状况,为腐蚀性介质接触到金属基体表面提供了通道,促进了腐蚀的发生。同时 Cl<sup>-</sup> 半径小,具有极强的穿透性,容易穿过产物膜到达金属基体表面参与反应<sup>[38]</sup>,从而导致腐蚀缺陷坑

深度增加,局部腐蚀加剧,导致最大局部腐蚀深度高达 64.3084 μm。



## 4 结 论

1) 在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系中, L245NS 钢的腐蚀速率随着温度的升高,呈先增大、后减小的趋势;随着 H<sub>2</sub>S 含量升高,呈先减小、后增大的趋势。316L 钢的腐蚀速率随着温度的升高,呈先增大、后减小的趋势;随着 H<sub>2</sub>S 含量升高,则是呈一直增大的趋势。

2) 微观腐蚀形貌显示, L245NS 钢的腐蚀产物远远多于 316L 钢的腐蚀产物,产物更加复杂,呈多种形态,且出现明显的分层现象。3D 显微镜结果表明, L245NS 钢表面腐蚀缺陷深度较深, 316L 钢表面腐蚀轻微,均与质量损失实验的腐蚀速率结果对应。

3) 结合微观形貌及 XPS 测试结果分析,揭示了 L245NS 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 共存体系中的腐蚀机理。L245NS 钢的腐蚀产物主要包含 FeS、FeS<sub>2</sub> 及单质 S、FeCO<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、FeOOH、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等物质。L245NS 钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> 体系下 (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> / P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> < 200) 的腐蚀行为主要由 H<sub>2</sub>S 主导,生成 FeS。O<sub>2</sub> 具有三方面作用:与 H<sub>2</sub>S 发生交互作用生成了单质 S;作为去极化剂参与阴极反应;作为强氧化剂氧化 FeS、FeCO<sub>3</sub>,生成单质 S、FeS<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO(OH) 等物质。

## 参考文献:

- [1] 韩冰冰. 多元热流体井筒传热和强化采油研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.  
HAN Bing-bing. Study on heat transfer and enhance heavy oil recovery of wellbore with multiple thermal fluids injection[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [2] 刘振通, 宋志强, 王军, 等. 硅酸钠前置液在委内瑞拉重油带固井中的应用[J]. 钻井液与完井液, 2015, 32(6): 96-99.  
LIU Zhen-tong, SONG Zhi-qiang, WANG Jun, et al. Application of sodium silicate prepad fluid in cementing heavy oil zones in venezuela[J]. Drilling fluid & completion fluid, 2015, 32(6): 96-99.
- [3] DE WAARD C, LOTZ U, MILLIAMS D E. Predictive model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering in wet natural gas pipelines[J]. Corrosion, 1991, 47(12): 976-985.
- [4] GAO M, PANG X, GAO K. The growth mechanism of CO<sub>2</sub> corrosion product films[J]. Corrosion science, 2011, 53(2): 557-568.
- [5] 明男希, 王岐山, 何川, 等. 温度对 X70 钢在含 CO<sub>2</sub> 地层水中腐蚀行为影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021,

- 41(2): 233-240.
- MING Man-xi, WANG Qi-shan, HE chuan, et al. The influence of temperature on the corrosion behavior of X70 steel in CO<sub>2</sub> bearing strata[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(2): 233-240
- [6] 王月, 王丹, 谢飞, 等. CO<sub>2</sub> 对油田地下水环境中 Q235 钢和 X70 钢腐蚀行为的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(6): 226-231.
- WANG Yue, WANG Dan, XIE Fei, et al. Effect of CO<sub>2</sub> on corrosion behavior of Q235 steel and X70 steel in oilfield groundwater environment[J]. Heat treatment of metals, 2020, 45(6): 226-231.
- [7] 程远鹏, 李自力, 白羽, 等. X65 钢在模拟集输管道环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(7): 510-516.
- CHENG Yuan-peng, LI Zi-li, BAI Yu, et al. Corrosion behavior of X65 steel in simulated gathering pipeline environment[J]. Corrosion & protection, 2017, 38(7): 510-516.
- [8] 乔琦, 管英柱, 刘文博. 45#钢在 CO<sub>2</sub> 驱油条件下的腐蚀规律研究[J]. 当代化工, 2019, 48(10): 2335-2338.
- QIAO Qi, GUAN Ying-zhu, LIU Wen-bo. Study on corrosion law of 45# steel under CO<sub>2</sub> flooding[J]. Contemporary chemical industry, 2019, 48(10): 2335-2338.
- [9] YIN Z F, ZHAO W Z, BAI Z Q, et al. Corrosion behavior of SM80SS tube steel in stimulant solution containing H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>[J]. Electrochimica acta, 2008, 53(10): 3690-3700.
- [10] LI W, ZHOU Y, XUE Y. Corrosion behavior about tubing steel in environment with high H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> content[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 28(5): 1038-1043.
- [11] 王成达, 严密林, 赵新伟, 等. 油气田开发中 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 腐蚀研究进展[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2005, 20(5): 66-70.
- WANG Cheng-da, YAN Mi-lin, ZHAO Xin-wei, et al. Research progress of H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> corrosion in oil and gas development[J]. Journal of Xi'an Shiyu University (natural science edition), 2005, 20(5): 66-70.
- [12] 刘飞, 黄金营, 夏成宇, 等. P110 钢在不同温度含饱和 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 腐蚀溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(06): 481-483.
- LIU Fei, HUANG Jin-ying, XIA Cheng-yu, et al. Corrosion behavior of P110 steel in corrosion solution with saturated H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> at different temperatures[J]. Corrosion & protection, 2016, 37(6): 481-483.
- [13] ZHANG Lei. Effect of pressure on wet H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> corrosion of pipeline steel[J]. Journal of materials engineering, 2009, 32(1): 87-91.
- [14] 曾德智, 邓文良, 田刚, 等. 温度对 T95 钢在 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 环境中腐蚀行为的影响[J]. 机械工程材料, 2016, 40(6): 28-32.
- ZEN De-zhi, DENG Wen-liang, TIAN Gang, et al. Effect of temperature on corrosion behavior of T95 steel in H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> environment[J]. Materials for mechanical engineering, 2016, 40(6): 28-32.
- [15] 隋义勇, 孙建波, 孙冲, 等. 温度和 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 分压比对 BG90SS 钢管腐蚀行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(S2): 102-106.
- SUI Yi-yong, SUN Jian-bo, SUN Chong, et al. Effect of temperature and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S partial pressure ratio on corrosion behaviors of BG90SS tubing steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(S2): 102-106.
- [16] 宋晓琴, 王喜悦, 王彦然. O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> 条件下 O<sub>2</sub> 分压对 316L 钢腐蚀行为的影响规律[J]. 材料保护, 2019, 52(8): 61-68.
- SONG Xiao-qin, WANG Xi-yue, WANG Yan-ran. Influence law of O<sub>2</sub> partial pressure on the corrosion behaviors of 316L stainless steel under O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub> condition[J]. Materials protection, 2019, 52(8): 61-68.
- [17] 宋晓琴, 王彦然, 梁建军, 等. 35CrMo 钢在 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 共存体系中的腐蚀行为研究[J]. 天然气与石油, 2018, 36(6): 92-98.
- SONG Xiao-qin, WANG Yan-ran, LIANG Jian-jun, et al. Corrosion behavior of 35CrMo steel under O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> mixed system[J]. Natural gas and oil, 2018, 36(6): 92-98.
- [18] LIAO K X, ZHOU F L, SONG X Q, et al. Synergistic effect of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on the corrosion behavior of N80 steel in a simulated high-pressure flue gas injection system[J]. Journal of materials engineering and performance, 2020, 29(1): 155-166.
- [19] ZHONG X, WANG Y, LIANG J, et al. The coupling effect of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S on the corrosion of G20 steel in a simulating environment of flue gas injection in the Xinjiang oil field[J]. Materials, 2018, 11(9): 1635.
- [20] 周卫军, 郭瑞, 张勇. CO<sub>2</sub> 分压对 SM80SS 套管钢在 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 共存环境中的高温高压腐蚀行为影响[J]. 全面腐蚀控制, 2009, 23(8): 20-23.
- ZHOU Wei-jun, GUO Rui, ZHANG Yong. CO<sub>2</sub> Partial pressure influence on corrosion behavior of SM80SS super anti-sulfide tubing steel in carbon dioxide and hydrogen sulfide concomitant environment[J]. Total corrosion control, 2009, 23(8): 20-33.
- [21] ROSLINA R, YOON-SEOK C, SRDJAN N, et al. Corrosion of UNS G10180 steel in supercritical and subcritical CO<sub>2</sub> with O<sub>2</sub> as a contaminant[C]// Corrosion 2016. Vancouver: [s. n.], 2016.
- [22] 李久青, 杜翠薇. 腐蚀试验方法及监测技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 93.
- LI Jiu-qing, DU Cui-wei. Corrosion test method and monitoring technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 93.
- [23] 范亚萍, 周怡诺. 不同温度下 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜对 T95 套管腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 180-186.

- FAN Ya-ping, ZHOU Yi-nuo. Effects of  $H_2S/CO_2$  corrosion scale on corrosion behavior of T95 casing steel at different temperature[J]. Surface technology, 2016, 45(10): 180-186.
- [24] 王云帆. P110SS 钢在高含  $H_2S$  与  $CO_2$  条件下的腐蚀规律[J]. 断块油气田, 2017, 24(6): 863-866.
- WANG Yun-fan. Corrosion rule of P110SS under high  $H_2S$  and  $CO_2$  conditions[J]. Fault-block oil & gas field, 2017, 24(6): 836-866.
- [25] 曾勇. L245NCS 碳钢和 316L 不锈钢在  $CO_2/H_2S$  环境中腐蚀行为的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- ZENG Yong. The study on corrosion behavior of L245NCS carbon steel and 316L stainless steel in  $CO_2/H_2S$  environment[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [26] LIU W, LU S L, ZHANG Y, et al. Corrosion performance of 3%Cr steel in  $CO_2-H_2S$  environment compared with carbon steel[J]. Materials and corrosion-werkstoffe und korrosion, 2015, 66(11): 1232-1244.
- [27] CHEN G. Influence of sulfate-reducing bacteria on the passivity of type 304 austenitic stainless steel[J]. Journal of the electrochemical society, 1998, 145(6): 1914-1922.
- [28] TANG Y J, GUO X P, ZHANG G A. Corrosion behaviour of X65 carbon steel in supercritical- $CO_2$  containing  $H_2O$  and  $O_2$  in carbon capture and storage[J]. Corrosion science, 2017, 118: 118-128.
- [29] BRION D J. Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de  $FeS_2$ ,  $CuFeS_2$ ,  $ZnS$  et  $PbS$  a l'air et dans l'eau[J]. Applied surface science, 1980, 5(2): 133-152.
- [30] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transitionmetals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. Applied surface science, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [31] ABDEL-SAMAD H, WATSON P R. An XPS study of the adsorption of chromate onto goethite ( $\alpha-FeOOH$ )[J]. Applied surface science, 1997, 108(3): 371-377.
- [32] FIERRO G, INGO G M, MANCIA F. XPS investigation on the corrosion behavior of 13Cr-Martensitic stainless steel in  $CO_2-H_2S-Cl^-$  environments[J]. Corrosion, 1989, 45(10): 814-823.
- [33] 张清, 李全安, 文九巴, 等.  $CO_2/H_2S$  对油气管材的腐蚀规律及研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2003(7): 277-281.
- ZHANG Qing, LI An-quan, WEN Jiu-ba, et al. Progress in research on  $CO_2/H_2S$  corrosion of tubulargoods[J]. Corrosion & protection, 2003(7): 277-281.
- [34] 石振东, 赵杉林, 李萍, 等. 硫高温腐蚀及腐蚀产物氧化自燃性的研究[J]. 安全与环境学报, 2008(6): 100-103.
- SHI Zhen-dong, ZHAO Shan-lin, LI Ping, et al. Study on high temperature corrosion of element sulfur and pyrophoric property for high temperature corrosion products of sulfur[J]. Journal of safety and environment, 2008(6): 100-103.
- [35] 张家林, 李春福, 张雷, 等. 介质温度对 35CrMo 钢在  $CO_2$  环境下腐蚀的影响及其机理[J]. 金属热处理, 2015, 40(2): 195-200.
- ZHANG Jia-lin, LI Chun-fu, ZHANG Lei, et al. Influence of medium temperature on mechanism of 35CrMo steel corrosion in  $CO_2$  environment[J]. Heat treatment of metals, 2015, 40(2): 195-200.
- [36] 石鑫, 李大朋, 张志宏, 等. 高含  $O_2$  工况下温度对 P110 钢腐蚀规律的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(1): 113-116.
- SHI Xin, LI Da-peng, ZHANG Zhi-hong, et al. Effect of temperature on corrosion behavior of P110 steel in high oxygen content condition materials protection[J]. Materials protection, 2018, 51(1): 113-116.
- [37] 张雅妮, 罗金恒, 林睿. Fe 在  $O_2-CO_2-H_2O$  环境中的腐蚀研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(12): 139-145.
- ZHANG Ya-ni, LUO Jin-heng, LIN Rui. A review on corrosion of Fe in  $O_2-CO_2-H_2O$  system[J]. Materials protection, 2019, 52(12): 139-145.
- [38] 廖柯熹, 周飞龙, 何国玺, 等. 流动条件下 20 钢在  $H_2S/CO_2$  共存体系中的腐蚀行为及预测模型研究[J]. 材料保护, 2019, 52(7): 29-36.
- LIAO Ke-xi, ZHOU Fei-long, HE Guo-xi, et al. Corrosion behavior and prediction model of 20 steel in  $H_2S/CO_2$  coexistence system under flow condition[J]. Materials protection, 2019, 52(7): 29-36.