

温度对 N80 钢在饱和 CO₂ 模拟地层水下 腐蚀行为的影响及机理

刘婉颖^{1a}, 李金宇^{1a}, 高科超², 张智^{1b}, 尚锁贵², 高强勇², 马金鑫²

(1.西南石油大学 a.新能源与材料学院 b.油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500;
2.中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300459)

摘要: 目的 研究 N80 钢在饱和 CO₂ 模拟油田地层水中于不同温度下的腐蚀行为及腐蚀特征, 探究 N80 钢在饱和 CO₂ 模拟油田地层水中的腐蚀规律及机理。方法 利用高温高压釜对 N80 钢在不同温度(60、90、120 °C)的饱和 CO₂ 模拟油田地层水中浸泡 96 h 的失重腐蚀进行测试, 并用电化学分析仪对其进行相同条件下的宏观电化学测试。采用 XRD、SEM、EDS 对 N80 钢腐蚀后的腐蚀产物物相结构、表面形貌、元素组成及腐蚀产物去除后基体表面的腐蚀形貌进行分析。结果 N80 钢在饱和 CO₂ 模拟油田地层水中所形成的腐蚀产物主要由 FeCO₃ 和溶液介质中的结晶盐 CaCO₃ 组成。温度影响腐蚀产物膜的形貌特征、晶粒尺寸及其致密度变化, 导致基体发生不同程度的腐蚀。60 °C 时, 表面生成的腐蚀产物膜均匀覆盖于基体表面, 产物膜膜层平整、致密, 去除腐蚀产物后, 表面有少量点蚀坑; 温度升至 90 °C 时, 基体表面覆盖的腐蚀产物凹凸不平, 晶粒粗大, 排列较乱, 规则性差于 60 °C 下的腐蚀产物, 腐蚀产物去除后, 发现基体表面有大片蚀坑群, 发生连片腐蚀; 120 °C 时, 腐蚀产物晶粒减少, 覆盖不均, 具有明显蚀孔和裂纹, 部分腐蚀产物脱落, 去除腐蚀产物后的基体表面出现大面积蚀坑, 发生严重腐蚀。N80 钢的腐蚀速率由 60 °C 时的 0.021 0 g/(m²·h) 增至 90 °C 时的 0.036 0 g/(m²·h), 至 120 °C 时的 0.044 4 g/(m²·h)。N80 钢的自腐蚀电流密度由 60 °C 时的 1.362 3×10⁻⁶ A/cm² 增至 90 °C 时的 1.427 3×10⁻⁶ A/cm², 至 120 °C 时的 1.785 1×10⁻⁶ A/cm², 但其自腐蚀电位则随温度的增加而减小。结论 随腐蚀温度增加, N80 钢表面所生成的腐蚀产物膜变得较疏松, 且膜层含较多微孔与裂纹, 腐蚀速率持续增加, N80 钢腐蚀加重。

关键词: 饱和 CO₂; 温度; N80 钢; 腐蚀行为; 机理

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)08-0353-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.08.031

Effect and Mechanism of Temperature on the Corrosion Behavior of N80 Steel in Simulated Formation with Saturated CO₂

LIU Wan-ying^{1a}, LI Jin-yu^{1a}, GAO Ke-chao², ZHANG Zhi^{1b},
SHANG Suo-gui², GAO Qiang-yong², MA Jin-xin²

收稿日期: 2021-07-15; 修订日期: 2021-11-07

Received: 2021-07-15; Revised: 2021-11-07

基金项目: 中海石油(中国)有限公司天津分公司项目(CCL2021TJT0NST0777); 四川省青年科技创新研究团队项目计划(2020JDTD0016); 省级创新创业训练计划项目(S202110615016)

Fund: Supported by Exploration Department of Tianjin Branch of CNOOC (China), Limited, Tianjin (CCL2021TJT0NST0777); Sichuan Youth Science and Technology Innovation Research Team Project Plan (2020JDTD0016); Provincial Innovation and Entrepreneurship Training Program Project (S202110615016)

作者简介: 刘婉颖(1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为表面工程、油井管材料腐蚀与防护、材料失效分析。

Biography: LIU Wan-ying (1983-), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering, corrosion and protection of oil well pipe material, failure analysis of materials.

引文格式: 刘婉颖, 李金宇, 高科超, 等. 温度对 N80 钢在饱和 CO₂ 模拟地层水下腐蚀行为的影响及机理[J]. 表面技术, 2022, 51(8): 353-362.
LIU Wan-ying, LI Jin-yu, GAO Ke-chao, et al. Effect and Mechanism of Temperature on the Corrosion Behavior of N80 Steel in Simulated Formation with Saturated CO₂[J]. Surface Technology, 2022, 51(8): 353-362.

(1. a. School of New Energy and Materials, b. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Exploration Department of Tianjin Branch of CNOOC (China), Limited, Tianjin 300459, China)

ABSTRACT: The corrosion behavior and corrosion characteristics of N80 steel under the different temperature condition in the simulated oilfield formation water with saturated CO_2 are studied, and its corrosion law and mechanism are explored. The change of the morphology, grain size and density of the corrosion product film occurred because of the temperature. The change furtherly caused the different degrees of corrosion of the substrate. At the temperature of $60\text{ }^\circ\text{C}$, the surface of the substrate is evenly covered by the corrosion product film, and the film is flat and dense. A few pits appeared on the surface of the substrate when the corrosion products are cleaned off. When the temperature increases to $90\text{ }^\circ\text{C}$, the corrosion products covered on the surface of the substrate are uneven. The crystal grains are coarse and their arrangement is chaotic. The regularity is worse than that of the corrosion products at $60\text{ }^\circ\text{C}$. After the corrosion products are removed, large groups of corrosion pits occurs on the surface of the substrate and it occurs the sheet corrosion. At the temperature of $120\text{ }^\circ\text{C}$, the grains of the corrosion products reduce. The coverage of film is uneven and it has obvious pits and cracks. Moreover, some of the corrosion products fall off. After the corrosion products are removed, a large area of corrosion pits occurs on the surface of N80 substrate, which showing the substrate with severe corrosion. The corrosion rate of N80 steel increases from $0.021\text{ }0\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ at $60\text{ }^\circ\text{C}$ to $0.036\text{ }0\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ at $90\text{ }^\circ\text{C}$ to $0.044\text{ }4\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ at $120\text{ }^\circ\text{C}$. The self-corrosion current density of N80 steel increases from $1.362\text{ }3\times 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$ at $60\text{ }^\circ\text{C}$ to $1.427\text{ }3\times 10^{-6}$ at $90\text{ }^\circ\text{C}$, and then to $1.785\text{ }1\times 10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$ at $120\text{ }^\circ\text{C}$. However, the self-corrosion potential decreases with the increase of the temperature. As the temperature rising, the corrosion product film gradually becomes loose, more porous and cracks, and the corrosion rate continues to increase. Therefore, the corrosion degree of N80 steel aggravated.

KEY WORDS: saturated CO_2 ; temperature; N80 steel; corrosion behavior; mechanism

碳钢因其经济性被作为管材或管线钢而广泛用于石油和天然气领域,但常规碳钢在含 CO_2 腐蚀性气体环境中易腐蚀^[1]。 CO_2 腐蚀造成油管或管线钢过早失效,严重时引起巨大的经济损失。随着油气田中后期勘探开采时 CO_2 与水的增加,管柱材料发生 CO_2 腐蚀加重。常见的 CO_2 腐蚀主要为点蚀、浸蚀、流动诱导腐蚀等局部腐蚀^[2]。对于注入井采用 CO_2 驱时的状况较特殊,当较高的 CO_2 分压注入油气藏时,所注入的 CO_2 会对油气井造成系列不同程度、不同状况的影响。如:有 CO_2 的注入,在井下一定深度处便会形成相对较低的温度($0\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$),并且注入的 CO_2 聚集于油管,致使井筒管体内部形成高压环境,此时,井口可达 20 MPa 的最大压力,而且井筒内的高压会加剧所注入的 CO_2 进入环空,导致大量的 CO_2 渗入环空而不断溶于水,使得环空液的 pH 值仅有 $3\sim 4$,这将造成油管产生应力腐蚀的敏感性逐渐增大^[3]。例如西南气田的某气藏井所使用的套管材料曾发生严重的 CO_2 腐蚀断裂事故,管材断口处的腐蚀特征很明显,通过对失效管材进行系列失效分析,得出管体表面所生成的主要为 FeCO_3 及铁氧化物类的腐蚀产物,其断裂特征为井中 CO_2 液相环境下发生的应力腐蚀,进而引发油管断裂事故的发生^[4]。

油气勘探中,N80 钢常被用作油套管材料,但常规碳钢材料不耐蚀,尤其钻遇有诸如 CO_2 、 H_2S 酸性气体时,更易发生腐蚀。谭才渊等^[5]研究 L80 油管在

CO_2 、 H_2S 共存环境下的腐蚀行为,发现 CO_2 造成 L80 油管产生点蚀, H_2S 促使蚀坑萌生裂纹,发生氢致开裂。韩燕等^[6]对早期腐蚀穿孔 N80 新油管进行失效分析,结果显示在含 CO_2 、 O_2 环境中 N80 油管发生氧腐蚀, Cl^- 加剧点蚀发展,油管作业环境中 CO_2 、 O_2 、 Cl^- 联合作用致管体最终腐蚀穿孔。N80 钢在含 CO_2 环境中常发生腐蚀穿孔等失效事故, CO_2 是导致油套管腐蚀的主要因素。基于油气井环境的复杂性和多样性,油套管柱发生的 CO_2 腐蚀又取决于环境条件,如温度、 CO_2 分压、流量状况和形成的腐蚀垢^[7-8]。据文献可知,国内外大量学者开展了压力、腐蚀介质和腐蚀时间对 N80 钢在含 CO_2 环境下的腐蚀行为及特征研究^[9-13],但就温度对 N80 钢在含 CO_2 模拟地层水环境下腐蚀行为的影响研究较匮乏。Yu 等^[14]对 CO_2 环境下 N80 钢在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下所形成腐蚀产物及其断裂韧性研究与探讨,揭示出腐蚀产物主要由 FeCO_3 组成,且 N80 钢在此环境下的断裂韧性较低。Ikeda 等^[15]研究表明温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 及以上腐蚀环境下,在 N80 钢上形成的腐蚀产物为 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ,腐蚀产物沉积会对材料安全造成严重威胁。尽管已有不少关于 N80 钢在酸性气体环境中的腐蚀研究,但该类研究考虑的是单一温度条件下碳钢材料表面所发生的腐蚀行为,而全面系统探讨腐蚀温度影响 N80 钢在饱和 CO_2 模拟地层水中发生腐蚀行为的机理较少。李党国等^[16]通过采用电化学交流阻抗谱技术(EIS)探究了温度

对 N80 钢在饱和 CO₂ 模拟地层水中的宏观电化学腐蚀性能, 测试了动电位交流阻抗 (EIS) 和极化曲线 (Tafel), 分析了腐蚀产物的形貌特征, 结果显示温度对 N80 碳钢表面形成的 CO₂ 腐蚀产物膜形貌和电化学性能具有显著影响。由于温度影响 N80 钢表面腐蚀产物形貌特征及腐蚀机理研究报道少, 多数学者仅研究腐蚀产物形貌和腐蚀规律, 因此, 本工作选取腐蚀出现拐点时间 96 h^[10] 作为腐蚀试验时间, 从腐蚀失重、原位表征、电化学腐蚀动力学模拟方面研究 N80 钢在不同温度 (60、90、120 ℃) 下于饱和 CO₂ 模拟地层水中的腐蚀行为规律及腐蚀机理, 以期为油气领域所用油套管材 N80 钢的 CO₂ 防腐工作提供理论依据和技术支撑。

1 试验

1.1 材料和溶液

试验材料为油套管所用 N80 钢, 试样化学成分如表 1 所示。试样尺寸为 30.0 mm×15.0 mm×2.8 mm, 试样宽度边缘距其顶端 1 mm 处进行打孔, 小孔直径为 4 mm。试样分别经 400、600、800、1200、1500、2000 号金相砂纸逐级打磨至试样表面光亮, 利用数显游标卡尺对试样尺寸进行 3 次测量, 取平均值计算试验用试样的表面积, 然后再分别用蒸馏水冲洗、丙酮除油、无水乙醇擦洗, 并用冷风吹干, 再用高精度分析天平逐一测量待试验试样的质量, 精确至 0.1 mg。试验溶液为模拟国内某油田地层水, 其主要组成见表 2。

表 1 试验用 N80 钢化学成分
Tab.1 The chemical composition of N80 carbon steel

wt. %								
C	Si	Mn	P	S	Mo	Cr	Ni	Fe
0.24	0.22	1.50	0.013	0.002	0.009	0.037	0.03	Bal.

表 2 模拟油田地层水
Tab.2 Simulate oilfield formation water

mg/L				
NaCl	NaSO ₄	CaCl ₂	NaHCO ₃	MgCl ₂
19 095.21	268.92	32 350.27	51.40	4 965.03

1.2 装置

图 1 为用于模拟饱和 CO₂ 地层水环境下 N80 钢腐蚀的试验装置示意图。试验前, 先通高纯 N₂ 试压, 保证试验用高温高压釜的密封性, 再通 2 h 的 N₂ 进行除氧, 尔后通 CO₂ 直至溶液饱和。该装置为课题组自研自制的高温高压循环流动腐蚀试验装置, 具备最大的试验压力为 70 MPa, 最高的试验测试温度可达 250 ℃, 釜体容积较大, 为 8 L。高温高压釜釜体由

C276 合金锻造而成, 通过釜体上安装的蓝宝石视窗, 可真实观察到试验时釜体内流体及试样状况, 可做多种流道或流场改变下的模拟试验, 也可在流体循环流动下对材料的腐蚀状况进行试验研究。通过图 1 中的上下 2 个流道对流速进行实时模拟, 以研究气流持水率、硫元素等是否黏附于试样及其对管柱材料造成的腐蚀影响。当模拟较高流速时, 气流完全处于有水状态, 上下 2 个流道中的试样, 其腐蚀无差异。当模拟较低流速时, 下流道有发生积水腐蚀的趋势, 而上流道有发生携水腐蚀的趋势。该自研自制的高温高压釜可精细化模拟研究试样在高温高压环境中的气相、液相、固相以及多相流时, 管柱材料积水、悬浮液和颗粒、沉积元素硫以及由腐蚀生成的不溶性腐蚀产物、无腐蚀的惰性固相等对金属基体发生腐蚀的腐蚀速率影响及其作用机理。此种方法测试所得的试验结果更接近现场工况下的真实结果, 可精准模拟现场腐蚀的多种影响因素, 为现场方便快捷判定材料抗蚀性提供更可靠、更稳定的测试评价法。该方法可精确进行模拟地层水中含饱和 CO₂ 环境下油套管柱材料的多相流腐蚀试验。

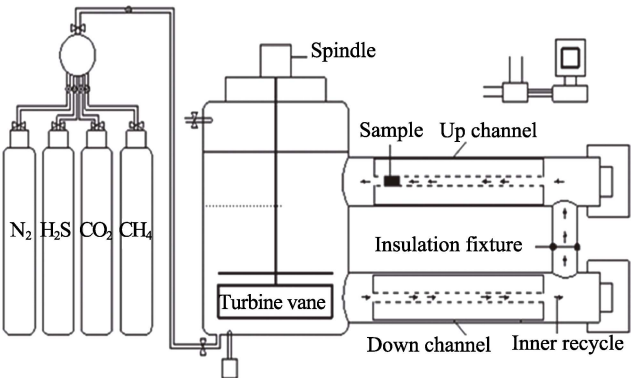


图 1 多相流动态高温高压釜设备示意图

Fig.1 The schematic diagram of multiphase flow dynamic high temperature autoclave equipment

1.3 方法

1.3.1 腐蚀模拟试验

将尺寸为 30 mm×15 mm×2.8 mm 的试片挂于高温高压设备釜体内, 加入 3 L 模拟油田地层水溶液, 使测试挂片完全浸没于溶液中, 盖紧釜盖, 通入 N₂ 除氧后, 再通入 CO₂ 气体至饱和, 在一定转速和温度下, 分别进行 60、90、120 ℃ 下的失重腐蚀试验, 96 h 时取出试片, 经无水乙醇清洗干净并用冷风吹干。利用 SEM/EDS 进行表面形貌的观察及腐蚀产物元素确定。采用 XRD 进行腐蚀产物物相结构分析。同时, 依据 GB/T 16545—2015《金属和合金的腐蚀试样上腐蚀产物的清除》中的腐蚀产物去除法清除腐蚀后试样表面腐蚀产物, 并通过失重法^[17] 算出试样腐蚀速率 v , 计算公式见式 (1)。

$$v = \frac{8.76 \times 10^4 \cdot \Delta m}{St\rho} \quad (1)$$

式中: Δm 为腐蚀前后试样的质量损失, g; S 为腐蚀前试样总表面积, cm^2 ; ρ 为试验用试样的密度, g/cm^3 ; t 为试验时间, h。根据 NACE SP 0775-2013 标准, 对照 N80 试验数据结果, 分析判断其腐蚀程度, 如表 3 所示。

表 3 标准 NACE SP 0775-2013 规定试样的腐蚀程度
Tab.3 NACE SP 0775-2013 standards for the degree of corrosion of samples

Classification	Average corrosion rate/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)
Low corrosion	<0.025
Moderate corrosion	0.025-0.120
High corrosion	0.13-0.25
Severe corrosion	>0.25

1.3.2 电化学腐蚀试验

采用上海辰华仪器有限公司生产的扫描电化学显微镜 (CHI900C) 对 N80 钢在不同工况下的交流阻抗谱 (EIS) 和动电位极化曲线 (Tafel) 进行测试分析。进行电化学测试时采用该设备三电极体系, 铂电极作为辅助电极, 饱和氯化钾溶液的甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 面积为 1 cm^2 的 N80 试片为工作电极。进行 Tafel 曲线测试时, 其测试电位扫描范围设定为 $-1 \sim 0.2 \text{ V}$ (vs. OCP), 进行电化学测试时的扫描速率设置为 0.5 mV/s 。利用 CorrView 软件拟合分析所测得的极化曲线数据, 并通过相应拟合公式计算出试样诸如自腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (J_{corr}) 等系列参数。针对电化学阻抗谱的测试, 设定其频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$, 10 mV 正弦波为交流阻抗测量的信号幅值。采用 Zsimpwin 软件拟合计算所测得的 EIS 数据, 并计算出相应的各元器件的值, 进而进行相应分析, 电化学试验测试分别在 60、90、120 $^{\circ}\text{C}$ 温度下进行, 为了更好地对比分析, 也对 1 组空白试样 (即常温) 进行了相应条件下的电化学测试。

1.3.3 腐蚀产物表征分析

采用日本 DMAX-3A 型 X-ray 衍射仪测试分析 N80 钢表面形成的腐蚀产物的物相结构, 测试时选定衍射角度为 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$, 电子加速电压选择为 45 kV , 电流设为 40 mA 。利用 Jade5.0 和 Xpert Highscore 软件分析测试所得数据结果, 得到腐蚀产物衍射峰及其物相结构组成。采用 TESCAN Vega 3 SB 扫描电镜 (SEM) 观察分析不同温度条件下腐蚀后的腐蚀产物以及腐蚀产物去除后的 N80 钢试样表面微观腐蚀形貌及有无蚀坑情况, 并且采用 SEM 自带的 X 射线光谱仪 (EDS) 测试分析腐蚀产物膜的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 失重腐蚀分析

对于高温高压釜里腐蚀相同时间 96 h 后, 不同温度条件下 N80 钢基体材料在饱和 CO_2 模拟油田地层水中腐蚀后计算所得的平均腐蚀速率结果见表 4。分析表 4 中的数据规律可知, 60 $^{\circ}\text{C}$ 时, N80 钢的腐蚀速率为 $0.021 0 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 随温度持续升高, 一定时间内可以发现试样出现的腐蚀失重增大, 即其腐蚀失重速率增加。当温度升至 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 腐蚀速率增至 $0.044 4 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 系 N80 钢表面生成的腐蚀产物膜在高温高浓度 Cl^- 环境中, 产生开裂和外层腐蚀产物脱落, 加剧腐蚀介质运移速度, 促使腐蚀性离子快速到达基体, 造成基体快速被腐蚀。N80 钢试样的腐蚀失重与腐蚀温度间的关系曲线如图 2 所示, 由图 2 可知, 腐蚀失重随温度的升高而增加。相关试验结果显示, 电化学腐蚀反应速率同试验温度具有极其密切的关系, 温度的不断升高促使反应驱动力增加, 导致腐蚀反应速率随之增加。

表 4 同一时间不同温度下 N80 钢的腐蚀失重及失重速率
Tab.4 Corrosion weight loss and weight loss rate of N80 steel at different temperatures for the same time

Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Weightlessness/g	Weight loss rate/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)
60	0.232 8	0.021 0
90	0.398 6	0.036 0
120	0.491 6	0.044 4

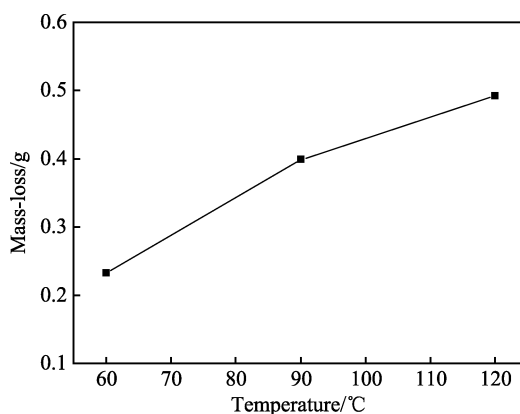


图 2 N80 钢腐蚀失重同温度间的关系曲线

Fig.2 Relationship between N80 steel corrosion weight loss and the temperature

2.2 电化学腐蚀分析

基于电化学阻抗图谱也是研究材料腐蚀性能的常用方法之一, 因此, 利用电化学分析仪对 N80 钢于不同温度饱和 CO_2 模拟地层水下生成的腐蚀产物膜进行交流阻抗和动电位极化曲线测试分析。依据电化学阻抗测试原理, 测试所获得的奈奎斯特图中的容

抗弧直径大小代表着基体试样表面发生活化反应的难易程度,测出的奈奎斯特图中的高频区为溶液电阻 (R_s),低频区为电荷转移电阻 (R_{ct}),从电荷转移电阻的大小可反映出基体材料在测试溶液中的耐腐蚀性能^[18-19]。图 3 为测试所得的交流阻抗谱和极化曲线。分析该反应阻抗谱的形状特征,用等效电路图 $R(QR)$ 拟合(如图 4 所示),由 Zsimpwin 软件拟合分析不同温度下形成的腐蚀产物膜的电化学阻抗数据,拟合所得各参数见表 5。极化曲线由 Tafel 最小二乘法进行拟合,通过拟合得出曲线的阳极 Tafel 斜率 (b_a)、阴极 Tafel 斜率 (b_c) 以及试样的自腐蚀电位 (E_{corr})和腐蚀电流密度 J_{corr} 。将相应的参数数据代入公式(2),便可计算出极化阻抗 R_p 。随后,再依据 Stem-Geary 计算公式^[20]〔式(3)和式(4)]算出试样的平均腐蚀速率 (mm/a),结果见表 6。

$$R_p = \frac{b_a b_c}{2.303 J_{corr} (b_a + b_c)} \tag{2}$$
$$k = \frac{b_a b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \tag{3}$$

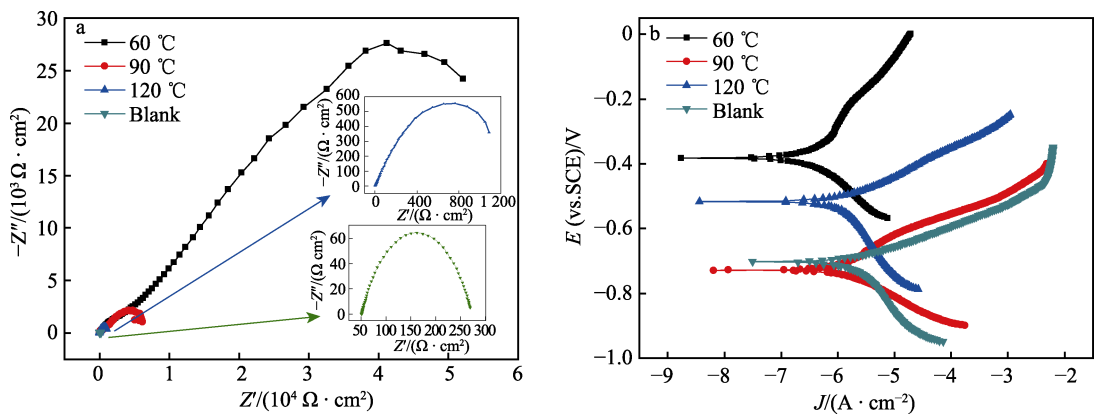


图 3 不同温度下腐蚀产物膜的交流阻抗谱 (a) 和极化曲线 (b)
Fig.3 EIS spectra and the potentiodynamic polarization curves of the corrosion product at the different temperature EIS spectra (a) and polarization curves (b)

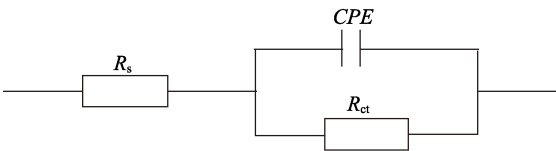


图 4 腐蚀产物膜 EIS 拟合等效电路图
Fig.4 The EIS spectra fitting equivalent circuit diagram of the corrosion product film

表 5 不同温度下腐蚀产物膜交流阻抗数据
Tab.5 AC impedance data of corrosion product film at different temperatures

Samples	R_{ct}/Ω	$CPE-Y/(\Omega^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot S^n)$	Freq power n	R_s/Ω
60 °C	59 260	3.367×10^{-5}	0.353 3	1.275×10^{-6}
90 °C	8 644	8.003×10^{-5}	0.396 0	3.007
120 °C	2 153	2.385×10^{-3}	0.658 8	9.213×10^{-5}
Blank	221.4	7.026×10^{-4}	0.670 1	51.23

表 6 不同温度下腐蚀产物膜极化曲线数据

Tab.6 Electrochemical polarization data of corrosion product film different temperatures

Samples	B_a/mV	B_c/mV	E_{corr}/V	$J_{corr}/(10^{-6} A\cdot cm^{-2})$	Corrosion rate/(mm·a ⁻¹)
Blank	66.877	239.41	-0.702 47	2.308 5	0.427 61
60 °C	1 018.2	323.46	-0.381 96	1.362 3	0.056 03
90 °C	124.83	94.649	-0.728 82	1.427 3	0.093 52
120 °C	96.198	404.96	-0.816 21	1.785 1	0.249 25

度和腐蚀速率要小很多,表明 N80 钢表面生成的腐蚀产物膜在一定程度上可抑制基体被腐蚀。

2.3 腐蚀形貌及腐蚀产物物相分析

N80 钢于不同温度条件下发生腐蚀后腐蚀产物的物相结构分析如图 5 所示。从图中可以看出,各温度下 N80 钢形成膜后,腐蚀产物膜均以 FeCO_3 、 CaCO_3 为主,其中还有 Fe 的氧化物和碳化物,但含量极少,衍射峰峰形很弱。在 60 °C 下 N80 钢表面腐蚀成膜后, FeCO_3 、 CaCO_3 的峰数较多,峰形相对较宽且高,说明该产物含量较多;而 90 °C 下腐蚀后, FeCO_3 的峰数明显减少,仅检测出 CaCO_3 峰,系 CaCO_3 的沉积覆盖了 FeCO_3 导致其他峰弱;120 °C 腐蚀后, FeCO_3 、 CaCO_3 峰数变少,衍射峰宽度变窄。在其余条件均一致、仅温度不同的条件下,推测温度为 120 °C 时, N80 钢表面生成的产物膜发生外层产物脱落,导致产物减少、变薄,测出的峰数减少。

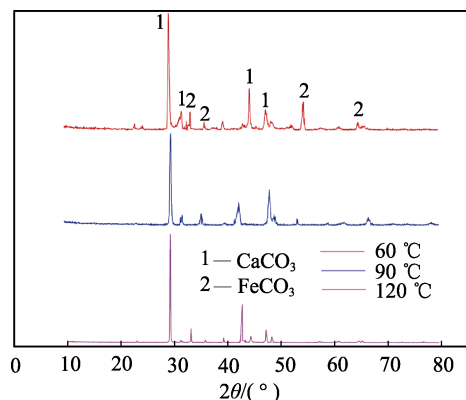


图 5 不同温度下腐蚀产物膜的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of the corrosion product film at different temperature

N80 钢于不同温度条件下腐蚀 96 h 后的表面腐蚀产物在不同倍数下的微观形貌如图 6 所示。由图 6 可知,不同温度条件下腐蚀后的试样表面腐蚀形貌差异较大,温度对材料表面所形成的腐蚀产物的性质、特征和形貌有着极大影响。不同温度下 CO_2 腐蚀产物膜呈现出不同的微观形貌,晶体的大小和堆积程度不同,晶体的生长方式也略有不同。纵观全局,膜的绝大部分区域由堆积较致密的晶粒组成,少部分区域则存在明显较大的孔隙。从表面腐蚀形貌来看,在 60 °C 腐蚀环境中腐蚀后(如图 6a 所示),基体被腐蚀产物均匀覆盖,并且腐蚀产物表现出紧致结构和平整表面。在图 6b 中观察到腐蚀产物呈多边形晶粒,排列方式较整齐,但因基体表面有限的空间位置,晶体之间互相穿插存在,所以从微观形貌上看呈现出完整立体结构的晶体颗粒较少。而在 90 °C 腐蚀环境中腐蚀后(如图 6c 所示),腐蚀产物表面的扫描电镜微观图显示出试样表面也被腐蚀产物膜较均匀覆盖,但表面凹凸不平,晶粒排列没有 60 °C 腐蚀后产物膜规则。从图 6d 中观察到腐蚀产物膜呈现出多边形晶粒,晶粒粗大且排列较为杂乱,部分区域存在孔洞、缝隙,腐蚀介质通过此类区域进入膜层内部,腐蚀钢基体,加剧其局部腐蚀倾向。在 120 °C 腐蚀环境中腐蚀后,如图 6e 所示,观察到腐蚀产物膜表面晶粒变少,且覆盖不均匀,有明显的腐蚀孔洞,腐蚀膜有部分脱落。从 5 000×放大图中可以观察到腐蚀产物膜上有未冲洗干净的 NaCl 晶粒和明显的腐蚀产物膜开裂,如图 6f 中红色箭头所示,膜层上的孔洞宽且深,因腐蚀介质在温度作用下穿透产物膜而腐蚀钢基体,新生成的产物膜虽能够填补空隙,但会造成原有产物膜胀大,导致开裂,降低其保护性。腐蚀后试样的横向截面经打磨抛光后,利用扫描电镜对产物膜层的截面形貌与厚

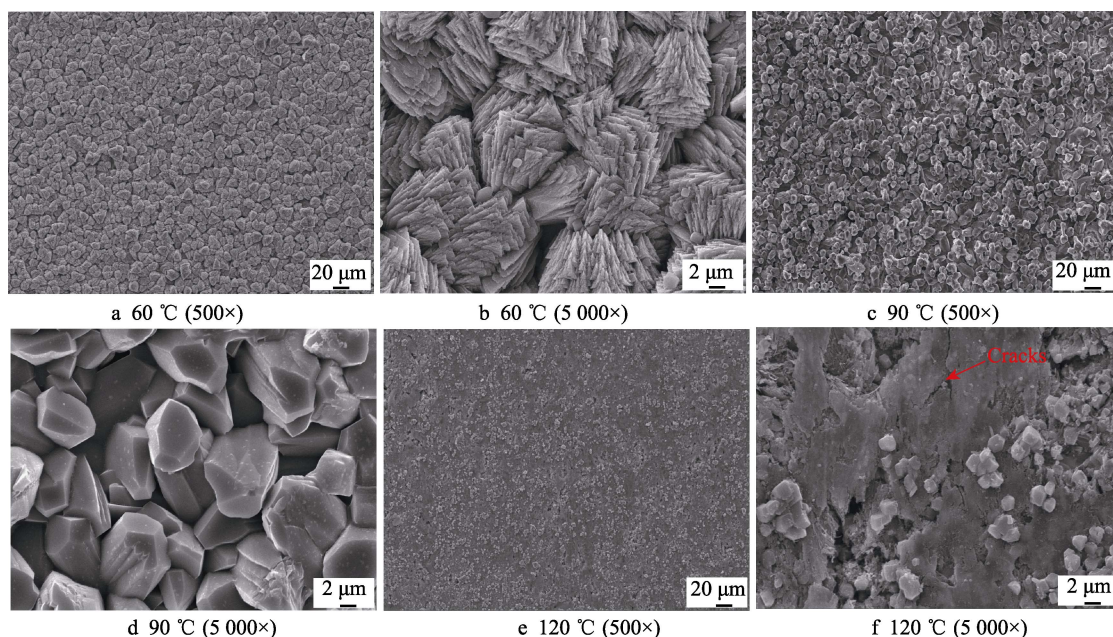


图 6 不同温度下 CO_2 腐蚀产物膜的 SEM 形貌

Fig.6 The SEM surface morphology of the corrosion product film with CO_2 at different temperature

度进行观察,其结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,60 °C 时在 N80 钢基体表面生成的腐蚀产物较厚且较致密,当腐蚀温度升高至 90 °C 时,腐蚀产物的厚度仍在减薄,当温度继续升至 120 °C 时,腐蚀产物膜厚度继续减小,说明形成的腐蚀产物有所脱落。

随着温度的升高,产物膜晶形排列越来越不规则,腐蚀产物膜的覆盖也越来越不均匀,腐蚀速率逐渐增大。虽然 FeCO_3 腐蚀产物膜的溶解度具有负的温度效应(即溶解度随温度升高而降低),但 FeCO_3 的溶度积却下降,过饱和程度反而增大,导致溶液中 Fe^{2+} 、 CO_3^{2-} 更易达到饱和而不断沉淀。加之难溶相 CaCO_3 的沉淀使腐蚀产物膜的厚度和致密性增加,阻碍了腐蚀介质的流通通道,但因温度升高致使腐蚀性离子的活性速度加快,穿透产物膜的能力增强,2 种因素的相互影响及作用,导致高温下腐蚀产物膜产生裂纹,甚而脱落,失去对基体材料有效的保护性,腐蚀性离子加速进入基体表面造成基体腐蚀。

图 8 为清除试样表面的腐蚀产物后,N80 钢基体表面的微观形貌。由图 8 可知,N80 钢在 60 °C 下发生腐蚀后,基体上少部分区域出现少量点蚀坑,其余区域均为光滑平整的基体面,可见 60 °C 下形成的腐蚀产物膜较致密,保护性好,腐蚀介质中阴离子 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 扩散至膜与金属基体界面较难,所形成的产物对材料具有一定的保护性;而 90 °C 下发生腐蚀后,试样表面有大片蚀坑群,基体表面发生大片腐蚀,可见 N80 钢在 90 °C 下所形成的产物膜没有 60 °C 下形成的腐蚀产物膜的保护性好。这是因为温度升高会使腐蚀介质沿着产物膜晶粒间的空隙向膜的深层扩

散,直至 N80 钢基体表面,对基体造成腐蚀,因此,在其附近的钢基体表面产生大量蚀坑;在 120 °C 腐蚀环境下,基体表面则出现大面积的腐蚀坑,系温度的不断升高使 CaCO_3 、 FeCO_3 沉积加快,覆于基体表面,但它对腐蚀介质活性运动的影响更大,导致基体腐蚀更严重。随着温度的升高,溶液中 CO_2 受温度影响发生逸散,进而使溶液中的腐蚀性离子浓度减小。温度影响化学反应的速率和腐蚀产物膜形成,进而控制基体材料的腐蚀行为。

通过对 3 种不同温度下 N80 基体表面腐蚀产物进行能谱(EDS)分析,测试结果如图 9 所示,可知腐蚀产物所含主要元素为 C、O、Ca、Fe,因此进一步证实了腐蚀膜物相结构分析所得 FeCO_3 和 CaCO_3 物质。能谱分析结果中还可见到少量 S、Cl,系模拟油田地层水溶液中分解出的物质,一定程度上 S、Cl 加速材料点蚀及应力腐蚀^[17]。

2.4 饱和 CO_2 模拟油田地层水中温度对 N80 钢的腐蚀机理

基于上述研究分析可知 N80 钢的腐蚀产物膜主要由晶态 FeCO_3 和 CaCO_3 构成,其中还有少量 Fe 的氧化物和碳化物, CaCO_3 系来自溶液介质中所析出的结晶盐,Fe 氧化物则由 FeCO_3 在空气中发生分解而成为 Fe 的氧化物附着于基体表面。一般情况下, CO_2 环境中的钢基体会沉淀出缓慢生长的表面层,主要由 FeCO_3 组成^[21-22], CO_2 溶解后形成腐蚀环境, FeCO_3 在水中的溶解度很低,作为阳极铁溶解的结果,在钢基体表面生长出菱铁矿腐蚀层,附着于局部腐蚀后的蚀坑内^[23-24]。反应过程见式(5) — (10)。

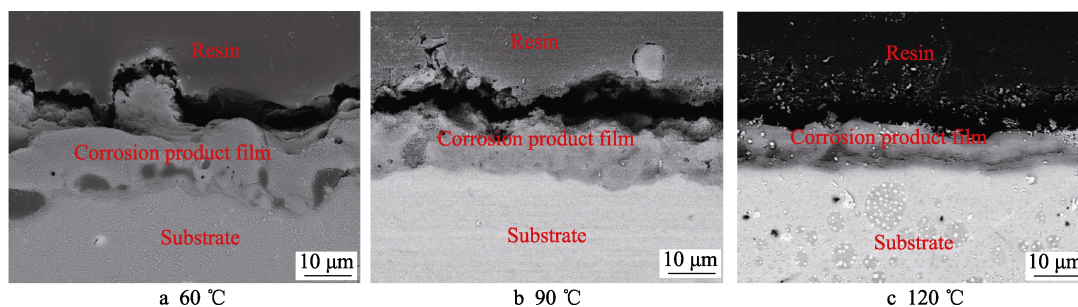


图 7 不同温度下 N80 钢表面腐蚀产物膜的横截面 SEM 微观形貌

Fig.7 The SEM surface morphology of cross section of corrosion product film on the surface of N80 steel at different temperature

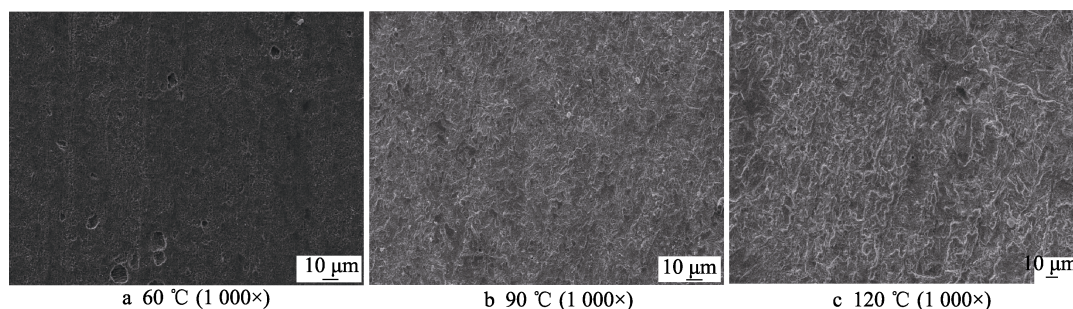


图 8 CO_2 腐蚀产物膜去除后 N80 钢的 SEM 形貌

Fig.8 SEM morphology of N80 steel after the corrosion product film with CO_2 removed.

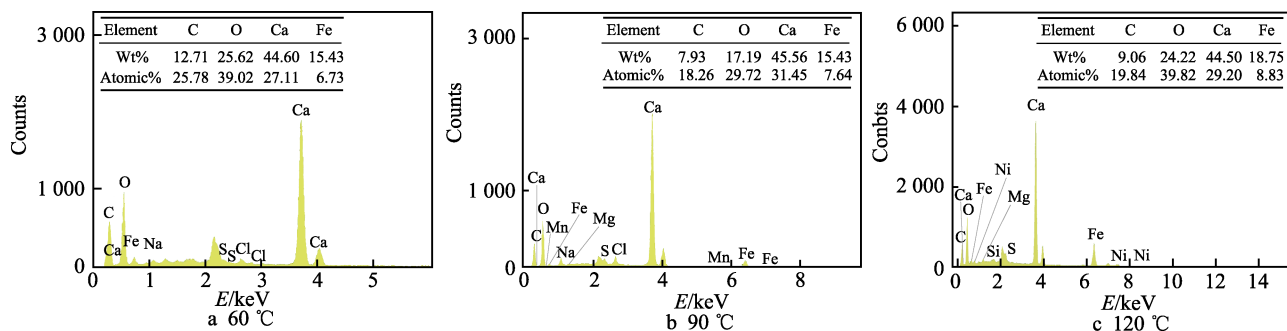
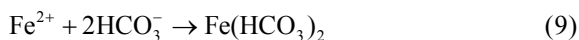
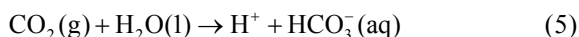


图9 不同温度下 N80 钢表面形成的腐蚀产物 EDS 结果

Fig.9 EDS results of the surface corrosion products of N80 steel at different temperatures

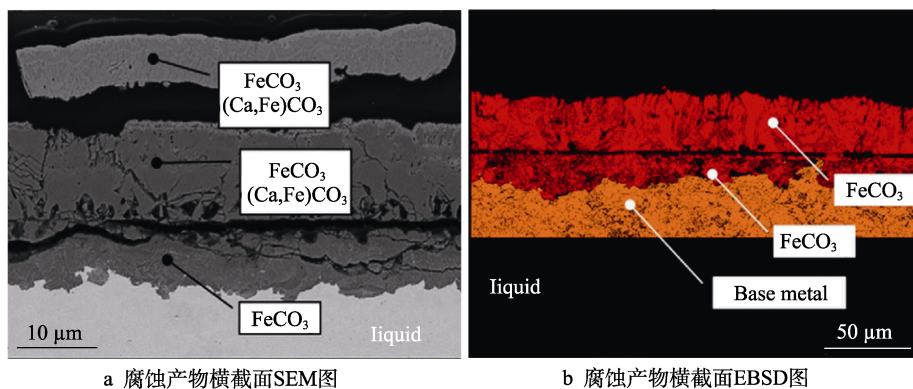


温度影响钢基体表面腐蚀产物膜晶粒分布的均匀性、晶粒大小及排列规则。当温度从 60 °C 变为 90 °C 时, CaCO_3 含量略微增多, 钙镁复盐填补了 FeCO_3 晶粒的空隙或覆盖于 FeCO_3 晶粒上, 使产物膜增厚, 而在 120 °C 腐蚀后, CaCO_3 含量减少, Fe 的化合物增加, 说明溶液中高浓度 Cl^- 在高温作用下加速运动, 穿透腐蚀产物膜表层, 致使膜层开裂, 产生空隙, 进而造成表层膜脱落, 露出 Fe 化合物及钢基体表面。

Pfennig 等^[25]研究油套管用钢在 CO_2 和环境介质溶液体系中的腐蚀行为特征, 结果发现在含饱和 CO_2 盐水溶液中, 油套管用钢表面发生了大面积腐蚀, 并且腐蚀产物主要为 Fe、Ca 盐, 如 FeCO_3 、 CaCO_3 、 $(\text{Ca,Fe})\text{CO}_3$, 其腐蚀产物膜的膜层截面形貌如图 10 所示。该试验中 N80 钢表面所生成的 FeCO_3 、 CaCO_3 产物膜层横截面 (图 7) 与图 10 所示形貌相似, 截

面膜层主要包括由菱铁矿 FeCO_3 组成的外腐蚀层和残余金属基体及菱铁矿 FeCO_3 组成的内腐蚀层。这些腐蚀层有较多孔洞、裂纹, 为环境介质中有害物质渗入基体提供流通通道。图 6 中观察到的 N80 钢膜层表面腐蚀产物形貌特征与此相符, 因此, 多孔多裂纹的膜层, 随着温度升高, 膜层孔洞的尺寸增加, 且裂纹不断扩展, 这为更多的腐蚀介质进入膜层内部和材料基体提供通道, 造成膜层腐蚀严重, 且膜层发生剥蚀脱落, 形成更大的腐蚀坑及连片腐蚀, 进而造成基体的进一步腐蚀。

图 11 为饱和 CO_2 模拟油田地层水中 N80 钢腐蚀示意图, 该过程考虑了在腐蚀环境下生成的腐蚀产物主要为菱铁矿 (FeCO_3) 沉淀, 其形成是通过内外 2 层腐蚀产物的形成完成其形成机制, 由最初 $\text{Fe}[\text{II}]$ 变为化合物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 然后沉淀为 FeCO_3 , 如式 (11) 所示。当沉淀物一旦超过 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶解度, 在 N80 钢基体表面便形成氢氧化物。液相中氢氧化铁 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的形成过程与气相样品表面形成的水滴有关。其次, 在 CO_2 与水形成的酸性环境 HCO_3^- 下生成针铁矿 FeOOH 和菱铁矿 FeCO_3 , 如式 (12) 和式 (13) 所示。菱铁矿在沉淀之前形成亚稳态氢氧化物, 这会改变平衡态时的局部排列, 最终形成菱铁矿, 这与 Mu 等人的研究结果一致^[26]。碳酸根离子可被吸收至氢氧化物/盐水界面, 与氧空位反应生成阳离子/氧空位对



a 腐蚀产物横截面SEM图

b 腐蚀产物横截面EBSD图

图 10 饱和 CO_2 地层水中油套管用钢的横截面微观形貌^[25]

Fig.10 The cross-sectional micro-morphology of the oil and casing in the formation water saturated with CO_2 ^[25]: a) SEM image of cross section of corrosion product; b) EBSD image of cross section of corrosion product

(莫特-肖特基型)。氧空位将与氢氧化物/盐水界面处额外的碳酸根反应, 产生更多的阳离子空位。多余的空位将移动到氢氧化物/菱铁矿界面并凝结, 导致菱铁矿从氢氧化物膜层中局部脱离, 加剧基体表面腐蚀产物的进一步溶解和基体材料的腐蚀。

Choi 等^[27]研究发现, 钢质油管材料在饱和 CO₂ 水溶液中, 除了生成 FeCO₃ 外, 还有 Fe₃C 沉淀物, 该沉淀物会沉积或残留于基体材料内或内部的腐蚀层中。但该研究中, 对腐蚀产物进行 XRD 测试, 并未发现有 Fe₃C 沉淀物, 究其原因可能与试验温度相关。该试验温度最高为 120 °C, 还未达到 CO₂ 气体的分解温度, 无法与电离出的 Fe³⁺ 形成 Fe₃C 沉淀物。CO₂ 是造成腐蚀的一个重要因素, 少量 CO₂ 在温度、压力条件下, 会对钢基体表面造成严重腐蚀。因 CO₂ 溶于地层水溶液中会形成酸性 HCO₃ 溶液^[28], 随环境中温度的升高, 对钢基体腐蚀速率的影响增大。因此, 一旦 FeCO₃ 作为钝化腐蚀层沉淀, 腐蚀速率将维持在较低水平, 但随着温度的升高, 会使溶液中酸性介质的腐蚀性增加, 造成腐蚀产物膜破裂和剥落, 进而对基体造成更严重的腐蚀。

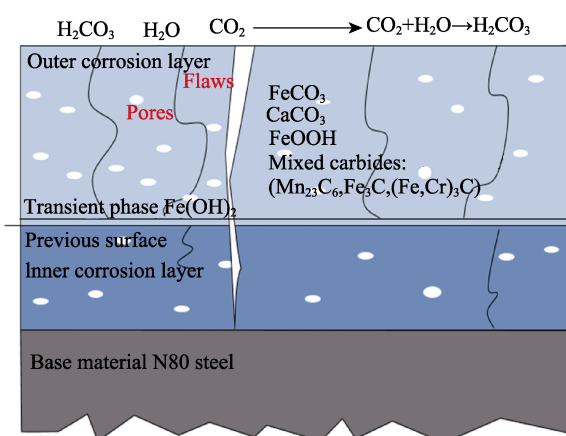
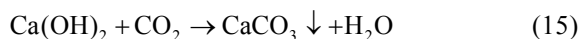
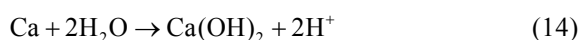
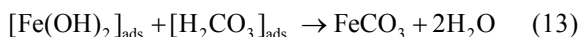
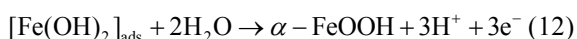
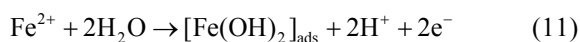


图 11 饱和 CO₂ 模拟油田地层水中 N80 钢腐蚀示意
Fig.11 The schematic diagram of N80 steel corrosion in simulated oilfield formation water with saturated CO₂

3 结论

1) N80 钢在 60~120 °C 内于饱和 CO₂ 模拟地层水中所生成的腐蚀产物的主要组分是 FeCO₃ 和环境介质中析出的结晶盐 CaCO₃。

2) 腐蚀产物膜的宏微观形貌特征分析结果显示, 温度影响腐蚀产物的表面性质、特征和形貌, 引起腐

蚀产物膜的厚度、晶粒尺寸、致密度等发生变化。随着温度的升高, FeCO₃、CaCO₃ 的沉积使腐蚀产物膜加厚且致密, 对材料具有一定的保护性, 但随温度继续升高, 120 °C 后, CaCO₃ 含量减少, Fe 的化合物增加, 溶液中 Cl⁻ 在高温作用下加速运动, 穿透腐蚀产物膜表层至内层基体, 使表层膜脱落, 腐蚀速率加快, 造成基体腐蚀。

3) 失重腐蚀试验结果显示, 随着腐蚀温度升高, N80 钢腐蚀失重增加, 腐蚀速率不断增大, 由 60 °C 时的 0.021 0 g/(m²·h) 增至 90 °C 时的 0.036 0 g/(m²·h), 至 120 °C 时的 0.044 4 g/(m²·h)。电化学腐蚀试验结果显示, 60 °C 下于 N80 钢表面所形成的腐蚀产物的自腐蚀电流最小, 为 1.362 3×10⁻⁶ A/cm², R_{ct} 阻抗值最大, 为 59 260 Ω, 表明该温度下在 N80 钢表面形成的腐蚀产物膜钝化了, 对基体具有最好的保护性; 当温度超过 60 °C 时, 膜层破裂, 环境介质中的腐蚀性离子渗入基体, 造成基体材料进一步腐蚀。

参考文献:

- [1] Hausler R H, Stegmann D W. CO₂ Corrosion and Its Prevention by Chemical Inhibition in Oil and Gas Production[R]. Houston, TX; National Association of Corrosion Engineers, 1988.
- [2] 张晨. CO₂/H₂S 腐蚀体系中缓蚀剂的缓蚀机理及协同效应研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
ZHANG Chen. Study of the Corrosion Inhibition Mechanism and the Synergistic Corrosion Inhibition Effect of Inhibitors in CO₂/H₂S System[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [3] LIU Z Y, WANG X Z, LIU R K, et al. Electrochemical and Sulfide Stress Corrosion Cracking Behaviors of Tubing Steels in a H₂S/CO₂ Annular Environment[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(4): 1279-1287.
- [4] 崔怀云, 梅鹏程, 刘智勇, 等. CO₂ 分压对 N80 油管钢在 CO₂ 驱注井环空环境中应力腐蚀行为的影响[J]. 工程科学学报, 2020, 42(9): 1182-1189.
CUI Huai-yun, MEI Peng-cheng, LIU Zhi-yong, et al. Effect of CO₂ Partial Pressure on the Stress Corrosion Cracking Behavior of N80 Tubing Steel in the Annulus Environment of CO₂ Injection Well[J]. Chinese Journal of Engineering, 2020, 42(9): 1182-1189.
- [5] ROHWERDER M, HORNUNG E, STRATMANN M. Microscopic Aspects of Electrochemical Delamination: An SKPFM Study[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(9): 1235-1243.
- [6] 韩燕, 巨亚锋, 罗有刚, 等. 某 N80 新油管早期腐蚀穿孔失效分析[J]. 材料保护, 2020, 53(11): 160-165.
HAN Yan, JU Ya-feng, LUO You-gang, et al. Analysis on Corrosion Perforation Failure on New N80 Tubing[J].

- Materials Protection, 2020, 53(11): 160-165.
- [7] BANAŚ J, LELEK-BORKOWSKA U, MAZURKIEWICZ B, et al. Effect of CO₂ and H₂S on the Composition and Stability of Passive Film on Iron Alloys in Geothermal Water[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(18): 5704-5714.
- [8] 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.
- [9] 谷坛, 唐德志, 王竹, 等. 典型离子对碳钢 CO₂ 腐蚀的影响[J]. *天然气工业*, 2019, 39(7): 106-112.
- GU Tan, TANG De-zhi, WANG Zhu, et al. Effect of Typical Ions on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO₂ Environment[J]. *Natural Gas Industry*, 2019, 39(7): 106-112.
- [10] 石云升, 杨洪, 甘磊, 等. 腐蚀时间对 N80 钢在 0.5 MPa CO₂ 模拟油田水下腐蚀行为的影响[J]. *材料保护*, 2021, 54(1): 13-22.
- SHI Yun-sheng, YANG Hong, GAN Lei, et al. Effect of Corrosion Time on the Corrosion Behavior of N80 Steel in 0.5 MPa CO₂ Simulated Oilfield Water[J]. *Materials Protection*, 2021, 54(1): 13-22.
- [11] 耿亚楠, 文泽宙, 邢希金, 等. N80 套管在热采条件下的腐蚀电化学研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(12): 37-43.
- GENG Ya-nan, WEN Ze-zhou, XING Xi-jin, et al. Corrosion Electrochemical Characteristics of N80 Casing Steel under the Condition of Thermal Recovery[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(12): 37-43.
- [12] NEŠIĆ S. Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines - a Review[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(12): 4308-4338.
- [13] TAHARA A, SHINOHARA T. Influence of the Alloy Element on Corrosion Morphology of the Low Alloy Steels Exposed to the Atmospheric Environments[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(10): 2589-2598.
- [14] YU F, GAO K W, SU Y J, et al. The Fracture Toughness of CO₂ Corrosion Scale in Pipeline Steel[J]. *Materials Letters*, 2005, 59(14-15): 1709-1713.
- [15] Ikeda A, Mukai S, Ueda M. Prevention of CO₂ Corrosion of Line Pipe and Oil Country Tubular Goods[J]. *Corrosion*, 1984, 84.
- [16] 李党国, 冯耀荣, 白真权, 等. 温度对 N80 碳钢 CO₂ 腐蚀产物膜性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(6): 369-373.
- LI Dang-guo, FENG Yao-rong, BAI Zhen-quan, et al. Effect of Temperature on Properties of CO₂ Corrosion Scale of N80 Carbon Steel[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2008, 28(6): 369-373.
- [17] 李珣. 井下油套管二氧化碳腐蚀研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
- LI Xun. Study on the Carbon Dioxide Corrosion of Tube and Casing in Downhole[D]. Chengdu: Sichuan University, 2005.
- [18] COTTIS R, LYON S. Electrochemical Methods in Corrosion Research (EMCR 2018): Foreword[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 321: 134583.
- [19] 杜明. 腐蚀产物膜沉积条件下的电化学特征研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2019.
- DU Ming. Study on Electrochemical Characteristics of Corrosion Product Film Deposition[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2019.
- [20] LIU Wan-ying, LIU Ying, LIN Yuan-hua, et al. Effects of Graphene on Structure and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings Formed on D16T Al Alloy[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 475: 645-659.
- [21] LIU Wan-ying, SHI Tai-he, LU Qiang, et al. Failure Analysis on Fracture of S13Cr-110 Tubing[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2018, 90: 215-230.
- [22] HAN J, YANG Y, NESIC S, et al. Roles of Passivation and Galvanic Effects in Localized CO₂ Corrosion of Mild Steel[J]. *Corrosion*, 2008, 28: 369.
- [23] PFENNIG A, BÄBLER R. Effect of CO₂ on the Stability of Steels with 1% and 13% Cr in Saline Water[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(4): 931-940.
- [24] PFENNIG A, KRANZMANN A. The Role of Pit Corrosion in Engineering the Carbon Storage Site Ketzin[J]. *WIT Transactions on Ecology*, 2010, 42: 635.
- [25] PFENNIG A, KRANZMANN A. Effect of CO₂ and Pressure on the Stability of Steels with Different Amounts of Chromium in Saline Water[J]. *Corrosion Science*, 2012, 65: 441-452.
- [26] BONIS M. Weight Loss Corrosion with H₂S: From Facts to Leading Parameters and Mechanisms[C]//NACE Corrosion 2008 Conference and Expo. New Orleans: [s. n.], 2008: 16-20.
- [27] CHOI Y S, NEŠIĆ S. Determining the Corrosive Potential of CO₂ Transport Pipeline in High PCO₂-Water Environments[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5(4): 788-797.
- [28] LIN Yuan-hua, DENG Kuan-hai, YI Hao, et al. Integrity Tests of Cement Sheath for Shale Gas Wells under Strong Alternating Thermal Loads[J]. *Natural Gas Industry B*, 2020, 7(6): 671-679.

责任编辑: 万长清