

X52 钢在普光气田服役条件下的 CO₂ 腐蚀行为

CO₂ Corrosion Behavior of X52 Steel in Conditions
of Service of Puguang Gas Field

王晓博¹, 俞宏英¹, 关 望², 孙冬柏²

(1 北京科技大学 腐蚀与防护中心, 北京 100083;

2 北京科技大学 国家材料服役安全科学中心, 北京 100083)

WANG Xiao-bo¹, YU Hong-ying¹, GUAN Wang², SUN Dong-bai²

(1 Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology

Beijing, Beijing 100083, China; 2 National Center for Materials Service

Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 利用高温高压釜, 通过失重法、SEM、XRD、EDS 和纳米力学探针等方法, 研究 X52 钢在普光气田服役条件下的 CO₂ 腐蚀行为。结果表明: 在 25~140℃ 时, X52 钢在 CO₂ 水溶液中表现出高的腐蚀速率; 随着温度的升高, 腐蚀速率在 60℃ 和 120℃ 时出现极大值; 随着压力的升高, 腐蚀速率呈现出增大的趋势; 腐蚀产物膜的主要成分为 FeCO₃; 在 90~140℃ 时, 腐蚀类型以局部腐蚀为主, 而在 25~60℃ 时, 主要以均匀腐蚀为主, 并伴有轻微的局部腐蚀; 随着温度的升高, 腐蚀产物膜的弹性模量和硬度呈现出增大的趋势。

关键词: X52 钢; CO₂ 腐蚀; 高温高压; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.08.014

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)08-0072-07

Abstract: The corrosion behavior of X52 steel in the conditions of service of Puguang gas field, was investigated in autoclave with mass loss method, SEM, XRD, EDS and Nano Indenter II. The results indicate that, at 25℃-140℃, the X52 steel is corroded seriously by the CO₂ solutions; as temperature increases, the maximum corrosion rate appears at the temperature of 60℃ and 120℃; with the increasing of pressure, the corrosion rate shows the tendency of increasing; the main corrosion scale is FeCO₃; in the range of 90℃ to 140℃, the corrosion features is mainly localizing corrosion, while the corrosion features prominently in uniform corrosion with slight localizing corrosion at 25℃-60℃. The elastic modulus and hardness of the corrosion scale shows a tendency of increasing with the increasing of temperature.

Key words: X52 steel; CO₂ corrosion; high-temperature and high-pressure; mechanical property

随着中国经济发展对能源需求的不断增加, 油气管线建设得到蓬勃发展。但随着时间的延长, 管线钢的 CO₂ 腐蚀问题不可避免地暴露出来^[1-5]。作为中国已发现的 5 个储量在 2000 亿立方米以上气田之一的普光气田, 其 CO₂ 含量的变化范围为 7.89%~10.53%, 平均含量为 8.64%^[6], CO₂ 腐蚀问题很突出^[7,8]。CO₂ 的腐蚀可能使油气井的寿命下降到 18 个月, 甚至 6 个月^[9]。因此研究管线钢在 CO₂ 环境下的腐蚀速率、腐蚀特征、腐蚀形态以及可能存在的失效形式是非常必要的^[10]。本工作以普光气田常用管线钢 X52 在其特定服役条件下的温度和 CO₂ 浓度为依

据, 通过高温高压实验模拟普光气田的实际使用环境, 研究 X52 钢在 CO₂ 水溶液中的腐蚀速率和腐蚀形态, 为普光气田的选材及决策提供科学依据。

1 实验

X52 钢的化学成分如表 1 所示。根据 HG/T3523—2008 标准, 本实验中腐蚀挂片尺寸为 50mm×25mm×2mm。实验前先将挂片试样用 40, 600, 800, 1200# 砂纸逐级打磨, 再放入丙酮中除油, 并用脱脂棉擦拭试样表面, 去离子水冲洗, 冷风吹干后,

将试样用滤纸包好并放入干燥器中恒重 24h 后称重待用。实验在 3L 哈氏合金高压釜内进行。实验条件：CO₂ 浓度分别为 4,6,8g/L,在每个浓度梯度下分别选取 25,60,90,120,140℃ 五个温度点,实验周期为 96h。实验前先向高压釜内通入高纯氮气 3h 除氧,再升温并通入 CO₂ 直达到达所需的参数。

表 1 X52 钢的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of X52 steel(mass fraction/%)

C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Cr	Ni	Fe
0.15	0.27	1.28	0.01	0.007	0.01	0.01	0.01	0.02	0.19	Bal

用 LEO 1450 型扫描电子显微镜观察腐蚀产物膜形貌;用能谱分析仪分析腐蚀产物膜中元素含量;用 D_{MAX}-RB 12kW 型 X 射线衍射仪分析腐蚀产物膜结构;用电子分析天平称重,计算试样腐蚀速率;用 Nano Indenter II 纳米力学探针测试产物膜的弹性模量和硬度。所用酸洗液成分:500mL 盐酸+500mL 去离子水+3.5g 六次甲基四铵。

为了固定 CO₂ 在水中的溶解度,采用增加 CO₂ 分压的方法,在不同温度下依据 CO₂ 溶解度数据,控制 CO₂ 分压,以保证各个实验点在水中的 CO₂ 溶解度相同。

为了得到准确的腐蚀失重数据,实验采用分段采集试样质量法,即样品每酸洗 30s 后称重一次,并以此绘制质量-时间曲线,以得到关于酸洗时间的最佳值。图 1 为温度 90℃、CO₂ 浓度 4g · L⁻¹ 时质量随酸洗时间的变化曲线图。可知,在该实验条件下,样品在酸洗进行到 600s 时质量已不发生明显变化,因此此后的失重则可认为是由酸洗液对基体造成的质量损失,故不计算在腐蚀失重当中。

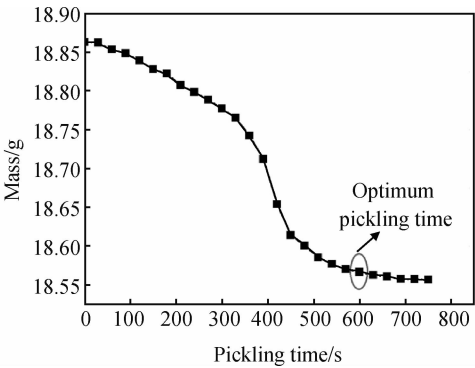


图 1 质量随酸洗时间的变化曲线

Fig. 1 Variation of mass with the change of pickling time

2 结果及分析

X52 钢在不同实验条件下的最佳酸洗时间如表 2

所示。可知,在同一浓度下,随着温度的升高,酸洗时间呈现出增大的趋势,因为随着温度的升高,腐蚀产物膜的致密性及与基体的结合力越来越好,使清除腐蚀产物膜越来越困难;在同一温度下,随着浓度的提高,酸洗时间总体上在 6g/L 时出现极大值,这可能是由于 CO₂ 浓度对腐蚀产物膜性能影响较大,且存在一个最适宜浓度的缘故。

表 2 不同温度、不同 CO₂ 浓度下腐蚀试样的最佳酸洗时间(s)

Table 2 The optimum pickling time of samples at different temperatures in different CO₂ concentrations(s)

C/ (g · L ⁻¹)	Temperature/℃				
	25	60	90	120	140
4	150	270	600	690	720
6	180	540	720	780	1800
8	240	330	300	720	1560

根据得到的失重数据,依据公式(1)计算腐蚀速率(表 3)。

$$V_{\text{corr}} = 8.76 \times 10^7 \times (m_1 - m_2) / (s \times t \times \rho) \quad (1)$$
式中: V_{corr} 为腐蚀速率,mm/a; m_1, m_2 分别为腐蚀前后挂片的质量,g; s 为挂片的面积,cm²; ρ 为 X52 钢的密度(7.86kg/m³); t 为腐蚀时间,h。

表 3 X52 钢在不同温度、不同 CO₂ 浓度下的腐蚀速率(mm/a)

Table 3 The corrosion rate of X52 steel at different temperatures in different CO₂ concentrations(mm/a)

C/ (g · L ⁻¹)	Temperature/℃				
	25	60	90	120	140
4	0.5521	1.3220	0.8996	0.8866	0.7104
6	0.6011	1.5991	0.9484	0.9381	0.9264
8	0.7876	1.8107	0.9161	1.0521	0.9173

根据 NACE RP-0775—91 中关于腐蚀程度的规定,本实验中 X52 钢在 CO₂ 水溶液中的腐蚀均属极严重腐蚀。最大腐蚀速率为 1.8107mm · a⁻¹(60℃时)。

2.1 温度对腐蚀速率的影响

图 2 为不同 CO₂ 浓度下 X52 钢的腐蚀速率随温度的变化曲线图。可知,当 $T < 60^\circ\text{C}$ 时,腐蚀速率均随温度的升高而增加;在 60℃ 附近出现极大值;当 $T > 60^\circ\text{C}$ 时,腐蚀速率反而随着温度的升高而减小;当温度为 120℃ 时,腐蚀速率又出现一极大值;但当温度超过 90℃ 时,腐蚀速率总体上变化比较平缓。

图 3,4 分别为 X52 钢在不同温度、不同 CO₂ 浓度下的腐蚀产物 XRD 分析图和表面腐蚀产物膜形貌。由图 3(a)可知,在 25℃ 下,试样经腐蚀后表面成分主要为 Fe,结合图 4(a),(a₁),(a₁₁)可知,此时试样表面

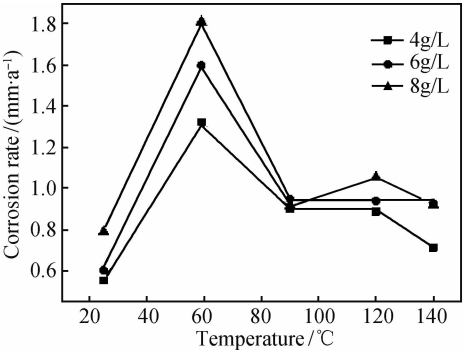


图 2 不同 CO₂ 浓度下 X52 钢的腐蚀速率随温度的变化曲线
Fig. 2 Variation of the corrosion rate of X52 steel with the change of temperatures in different CO₂ concentrations

只产生了少量的腐蚀产物,这是因为此时形成的腐蚀产物膜溶解度很大,故而试样表面大部分地区仍为裸露的基体;随着温度的继续升高,一方面,既增加了反应速率,也增加了溶液的对流和扩散,减小了电解液的电阻,从而增加了阳极过程和阴极过程^[11],因此随着温度的升高,Fe²⁺的生成速率加快,从而使腐蚀速率有增大的趋势;另一方面,由于试样表面形成的Fe²⁺

来不及扩散而易在其附近形成过饱和层,且 FeCO₃ 的溶解度具有负的温度系数^[12]——当温度超过 60℃时,FeCO₃ 的溶解度随着温度的升高而减小,这也使试样表面附近的 FeCO₃ 呈现出过饱和状态,二者的共同作用导致 FeCO₃ 在试样表面的沉积速率加快,反而抑制了腐蚀过程的进行。两种机制彼此竞争,因此导致了腐蚀速率随温度升高的非线性变化,在本实验条件下表现为腐蚀速率在 60℃ 出现极大值;温度为 90℃ 时,FeCO₃ 的溶解度越来越小,成膜速率越来越快,虽然此时腐蚀产物晶粒尺寸较大且存在较多缺陷(图 4 (c),(c₁),(c₁₁)),但这层 FeCO₃ 膜仍具有一定的保护性^[13],从而使腐蚀速率降低;温度为 120℃ 时,XRD 分析结果主要为 FeCO₃ 和 Fe₃O₄,说明在较高温下,发生了 3Fe+4H₂O= Fe₃O₄+4H₂ 反应,从而使腐蚀速率在 120℃ 时又出现极值;当温度升高到 140℃ 时,试样表面全部被 FeCO₃ 和 Fe₃O₄ 所覆盖,此时生成的产物膜更加致密(图 4(e),(e₁),(e₁₁)),且附着力更强,从而对基体的保护效果更加明显,而且,由于 FeCO₃ 膜的不均匀生长、脱落、溶解和新的产物膜的生长之间形成了一种动态平衡,故而使腐蚀速率趋于稳定。

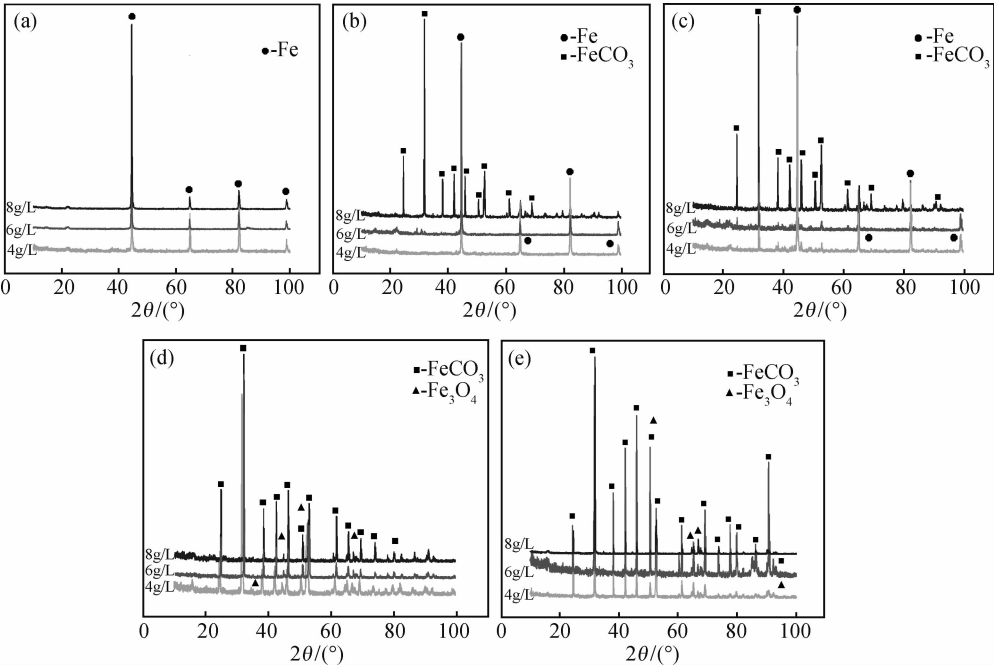


图 3 不同温度、不同浓度下腐蚀产物的 XRD 图
(a)25℃;(b)60℃;(c)90℃;(d)120℃;(e)140℃

Fig. 3 XRD patterns of corrosion scale on surfaces at different temperatures in different CO₂ concentrations
(a)25℃;(b)60℃;(c)90℃;(d)120℃;(e)140℃

2.2 CO₂ 分压对腐蚀速率的影响

根据 Duan 等^[14] 的 CO₂ 溶解度计算模型及其相

应的计算软件计算出不同浓度下对应的 CO₂ 分压,如表 4 所示。

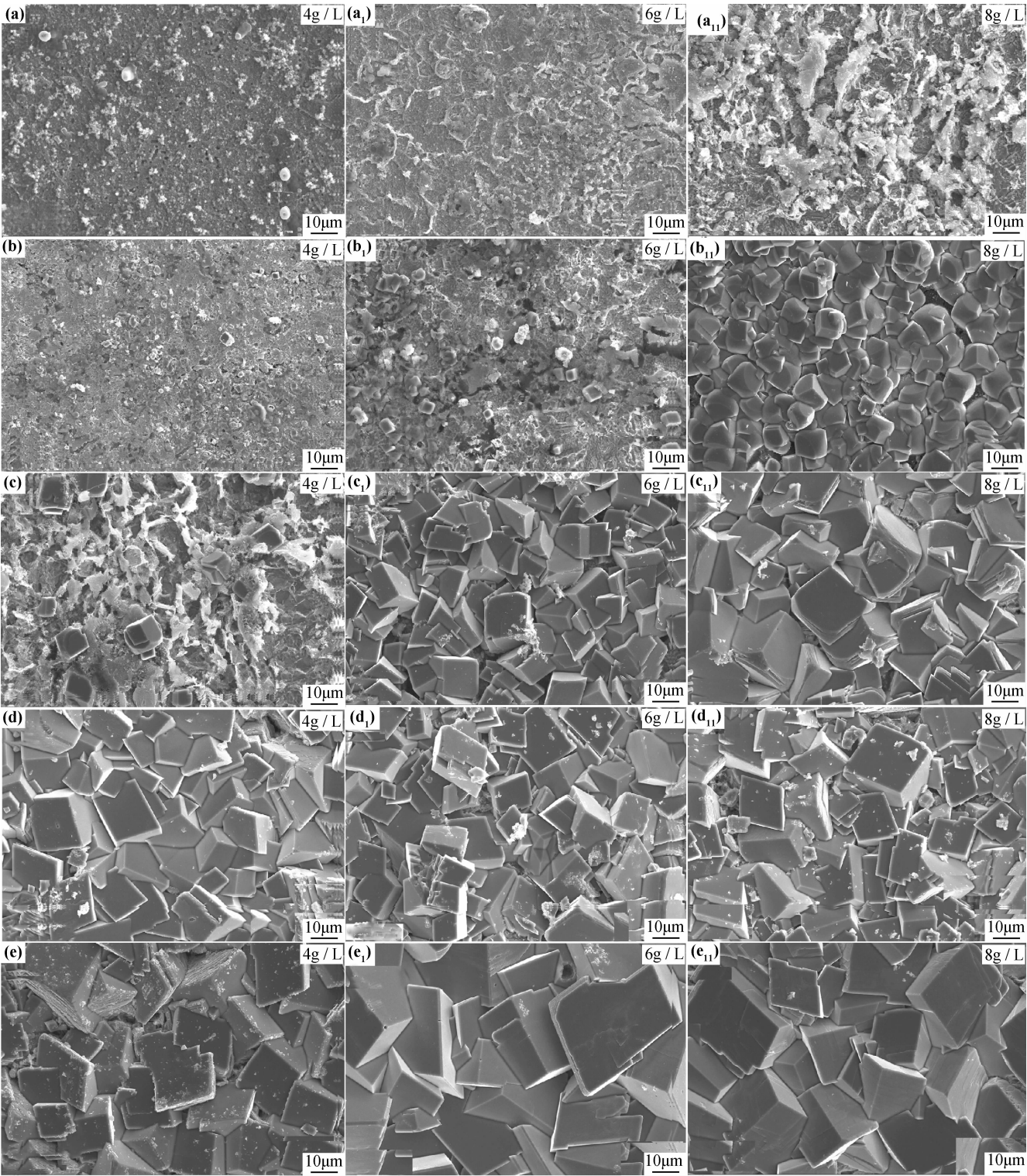


图 4 X52 钢在不同温度、不同 CO₂ 浓度下表面腐蚀产物膜的形貌
(a)25℃;(b)60℃;(c)90℃;(d)120℃;(e)140℃

Fig. 4 Morphologies of corrosion scale on surface of X52 steel at different temperatures in different CO₂ concentrations (a)25℃;(b)60℃;(c)90℃;(d)120℃;(e)140℃

结合表 3 和图 2 可知,在同一温度下,随着 CO₂ 分压的增加,腐蚀速率总体上呈现出增加的趋势。这是因为当CO₂分压增加后,一方面,CO₂的溶解度增

大,从而使溶液酸性增强,这就加大了氢去极化作用,故而随着 CO₂ 分压的增加腐蚀速率加大;另一方面,随着腐蚀速率的增大,金属表面附近越容易形成 Fe²⁺

表 4 不同温度和浓度下 CO₂ 在水中的分压 (MPa)

Table 4 Calculated partial pressure of CO₂ in water at different temperatures in different CO₂ concentrations(MPa)

C/ (g · L ⁻¹)	Temperature/℃				
	25	60	90	120	140
4	0.277	0.565	0.844	1.135	1.354
6	0.418	0.848	1.249	1.624	1.870
8	0.561	1.140	1.667	2.127	2.401

过饱和溶液层,从而促进 FeCO₃ 等保护性腐蚀产物膜的形成,抑制腐蚀;实际的腐蚀状况是这二者协调作用的结果。

图 5 为 6g/L CO₂ 不同温度时的腐蚀产物膜截面 SEM 形貌图。通过观察可以发现:25℃时试样表面只形成一层厚度约为 1μm 的产物膜,且可以明显看到该产物膜与基体分离,这是因为此时形成的 FeCO₃ 溶解

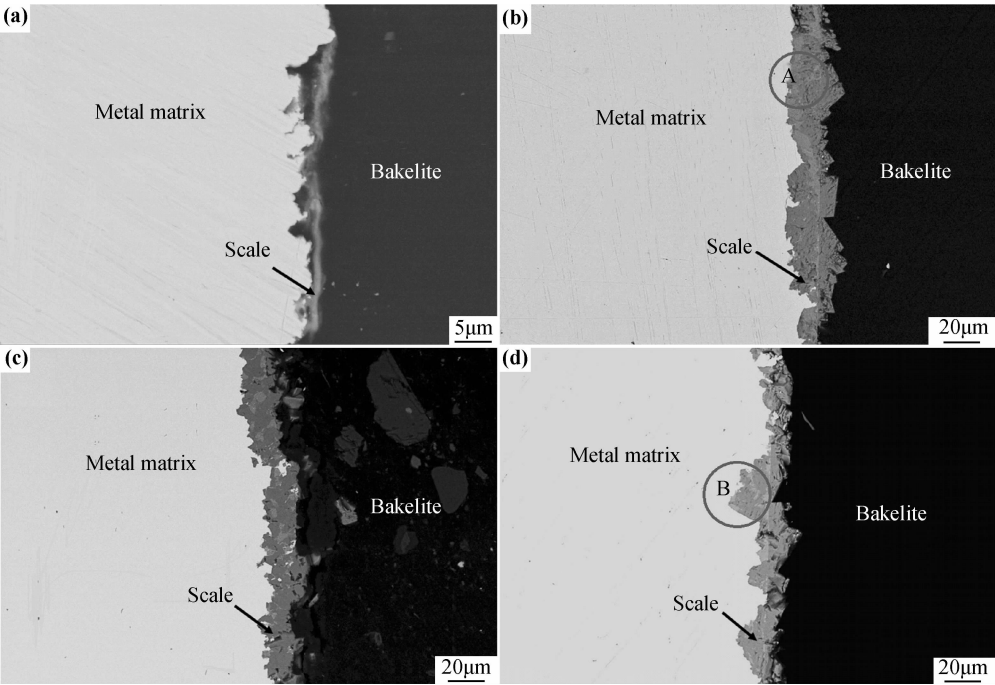


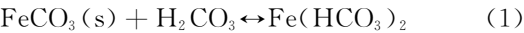
图 5 6g/L CO₂ 浓度下不同温度时的腐蚀产物膜截面 SEM 照片

(a)25℃;(b)60℃;(c)90℃;(d)140℃

Fig. 5 Images of the corrosion scales cross-section formed in the 6g/L CO₂ concentration at different temperatures

(a)25℃;(b)60℃;(c)90℃;(d)140℃

度大的缘故;60℃时腐蚀产物膜平均膜厚大约为 25μm;90℃时产物膜厚度大约为 20μm 且膜厚比较均匀;140℃时腐蚀产物膜厚度大约为 15μm,最大蚀坑深度达到 30μm。可知,随着温度的升高腐蚀产物膜厚度先增大后减小,因为随温度的升高,FeCO₃ 的溶解度越来越小,致使产物膜越来越厚,但由于 H₂CO₃ 是弱酸,腐蚀液中含有大量未电离的 H₂CO₃ 分子,而在腐蚀液与产物膜交界处发生反应:



由于 Fe(HCO₃)₂ 在腐蚀液中的溶解度要比 FeCO₃ 的溶解度大,所以该溶解反应致使腐蚀产物层厚度减小,但这种溶解反应只是对产物膜外层的疏松膜溶解效果明显,并不能破坏膜的保护效果,从而最终使膜厚趋于稳定。

表 5 为图 5 中 A,B 区域的 EDS 分析结果。可见,腐蚀坑区域 Mn 和 O 含量偏大,因此认为该区域

存在 Mn,O 元素的偏析,从而造成组织不均匀。由于钢中微观区域这种成分的差异,使偏析处基体表面的产物膜完整性较差,在此首先诱发局部腐蚀。

表 5 腐蚀产物 EDS 分析结果(质量分数/%)

Table 5 EDS analysis result of corrosion scale (mass fraction/%)

Region	Fe	C	O	Mn	Si
A	29.45	56.05	13.66	0.68	0.16
B	20.13	57.72	21.03	1.12	<0.01

2.3 腐蚀产物膜的力学性能

图 6 为 6g/L CO₂ 浓度时不同温度下形成的产物膜载荷-位移曲线(a)、弹性模量(b)和硬度(c)。可见,腐蚀产物膜的硬度和弹性模量随着温度的升高而增大。Ramachandran 等^[15] 计算表明,FeCO₃ 腐蚀

产物膜的弹性模量随膜中孔隙率的增加而降低,单晶 FeCO₃ 的弹性模量为 185GPa,当孔隙率为 50% 时,弹性模量降低到约 80GPa。结合本实验结果可知:腐蚀产物膜随着温度的升高其孔隙率越来越小,膜层变得越来越致密。此外,由于产物膜弹性模量与基体弹性模量的差异,致使在产物膜的生长过程中,由于

内应力的作用,产物膜与基体界面处由于变形不协调而产生各种缺陷,导致界面处结合力较差,从而对基体的保护作用变弱。X52 钢的弹性模量约为 220GPa,当温度为 60℃ 时,产物膜与基体的弹性模量差异最大,从而产物膜对基体的保护效果也最差,这也解释了 60℃ 出现腐蚀极大值的原因。

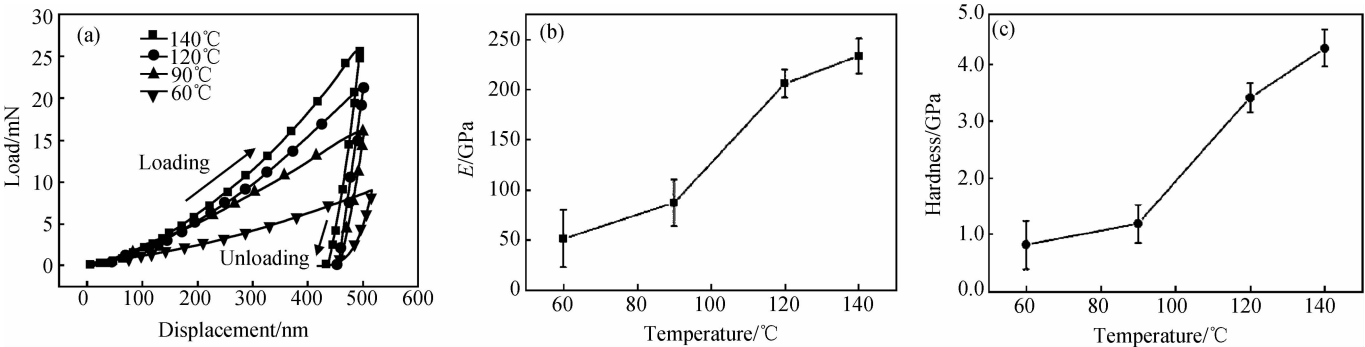


图 6 6g/LCO₂ 浓度下不同温度时腐蚀产物膜的载荷-位移曲线(a)、弹性模量(b)和硬度(c)
Fig. 6 Load-displacement curves(a), elastic modulus(b) and hardness(c) of corrosion scale in the 6g/LCO₂ concentration at different temperatures

图 7(a)是腐蚀速率与腐蚀产物膜硬度的关系曲线。通过对实验数据的拟合,得到腐蚀产物膜硬度与腐蚀速率呈指数衰减规律:

$$V_{\text{corr}} = 0.9182 + 1.2613 \times 10^9 \exp(-26.2108x) \quad (2)$$

式中: x 为产物膜硬度,GPa。X52 钢腐蚀速率随着硬度的减小而增大,当产物膜硬度降低到 1GPa 以下时,腐蚀速率迅速增大。可见,腐蚀产物膜对基体要起到一定的保护作用需要具有一定的临界力学性能。

图 7(b)是腐蚀速率与腐蚀产物膜弹性模量的关系曲线。通过对实验数据的拟合,得到腐蚀速率与产物膜弹性模量呈指数衰减规律:

$$V_{\text{corr}} = 0.89903 + 4.5656 \times \exp(-x/27.6667) \quad (3)$$

可见,腐蚀速率随产物膜弹性模量的增大而减小,当弹性模量超过 150GPa 时,腐蚀速率趋于稳定,因为弹性模量越大,产物膜的致密性越好,故而对基体的保护效果越明显。

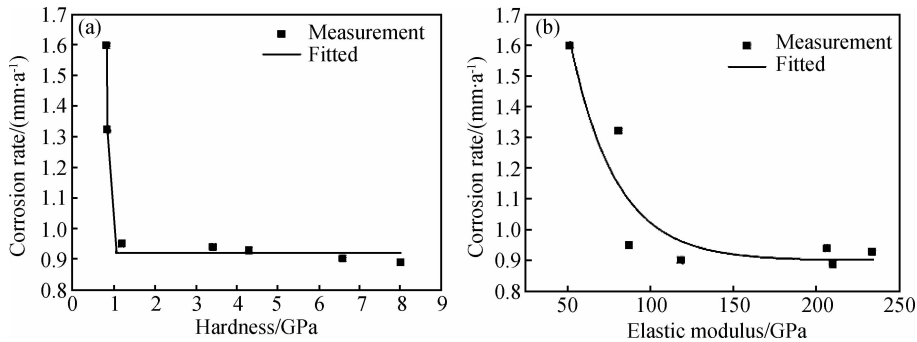


图 7 腐蚀产物膜的硬度(a)和弹性模量(b)与腐蚀速率的关系
Fig. 7 Relation between the hardness(a), the elastic modulus(b) and corrosion rate of corrosion scale

3 结论

(1)X52 钢在本实验条件下均属极严重腐蚀,最大腐蚀速率达 1.8107mm/a。

(2)CO₂ 腐蚀最敏感温度为 60℃。当温度低于

60℃ 时,X52 钢腐蚀速率随温度升高而迅速增加;当温度高于 60℃ 时,其腐蚀速率随温度升高而减小。

(3)腐蚀类型以全面的均匀腐蚀为主,并伴有轻微的局部腐蚀,且随温度和 CO₂ 分压的升高局部腐蚀敏感性增大。

(4)随着温度的升高,腐蚀产物膜的致密性提高,弹性模量和硬度呈现出增大的趋势。

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—681.
- [2] CROLET J L, BONIS M R. How to pressurize autoclaves for corrosion testing under carbon dioxide and hydrogen sulfide pressure[J]. Corrosion, 2000, 56(2): 167—182.
- [3] SHADLEY JR, SHIRAZIS A, DAYALAN E, et al. Prediction of erosion corrosion penetration rate in a carbon dioxide environment with sand[J]. Corrosion, 1998, 54(12): 972—979.
- [4] SRDJAN NESIC. Key issues related to modeling of internal corrosion of oil and gas pipelines—a review[J]. Corrosion Science, 2007, (49): 4308—4338.
- [5] 赵国仙, 吕祥鸿, 韩勇. 某井油管腐蚀原因分析[J]. 材料工程, 2010, (3): 51—55.
ZHAO Guo-xian, LU Xiang-hong, HAN Yong. Analysis of the reason on tubing corrosion failure[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (3): 51—55.
- [6] 李顺林, 姚慧智, 赵果, 等. 普光高酸性气田井筒管材及完井方案优选[J]. 钻井工程, 2011, 31(9): 79—81.
LI Shun-lin, YAO Hui-zhi, ZHAO Guo, et al. Optimal selection of downhole tubular goodsand well completion programs for the Puguang sour gas field[J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(9): 79—81.
- [7] 龚金海, 刘德绪, 王晓霖. 普光气田集输系统的腐蚀控制技术[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(4): 317—319.
GONG Jin-hai, LIU De-xu, WANG Xiao-lin. Corrosion control technique for high-sulphur gas gathering and transferring system in Puguang gas field[J]. Corrosion and Protection, 2012, 33(4): 317—319.
- [8] 王风平, 李晓刚, 杜元龙. 油气田开发中的 CO₂ 腐蚀[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4): 223—226.
WANG Feng-ping, LI Xiao-gang, DU Yuan-long. A review on carbon dioxide corrosion of steel in field exploitation[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(4): 223—226.
- [9] VIDEM K, DUGSTAD A. Effect of flow velocity, pH, Fe²⁺ concentration and steel quality on the CO₂ corrosion of carbon steels[A]. NACE, Corrosion/1990[C]. Houston: NACE, 1990.
- [10] GAO Ke-wei, YU Fang, PANG Xiao-lu, et al. Mechanical properties of CO₂ corrosion product scales and their relationship to corrosion rates[J]. Corrosion Science, 2008, 50(10): 2796—2803.
- [11] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 217—218.
WEI B M. Metallic Corrosion Theories and Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984. 217—218.
- [12] 林冠发, 白真权, 赵新伟, 等. 温度对二氧化碳腐蚀产物膜形貌特征的影响[J]. 石油学报, 2004, 25(3): 101—105.
LIN Guan-fa, BAI Zhen-quan, ZHAO Xin-wei, et al. Effect of temperature on scales of carbon dioxide corrosion products[J]. Acta Petrolei Sinica, 2004, 25(3): 101—105.
- [13] 陈长风, 赵国仙, 路民旭, 等. N80 钢 CO₂ 腐蚀产物膜研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(3): 143—147.
CHEN Chang-feng, ZHAO Guo-xian, LU Min-xu, et al. Study of CO₂ corrosion scales on N80 steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion for Corrosion and Protection, 2002, 22(3): 143—147.
- [14] DUAN Zheng-hao, SUN Rui. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533K and from 0 to 2000 bar[J]. Chemical Geology, 2003, 193(3—4): 257—271.
- [15] RAMACHANDRAN S, CAMPBELL L S, WARD M B. The interactions and properties of corrosion inhibitors with byproduct layers[A]. Corrosion 2000[C]. Houston: NACE, 2000.

收稿日期: 2012-07-09; 修订日期: 2013-12-12

通讯作者: 俞宏英(1961—), 女, 副教授, 主要从事长距离输油管线钢腐蚀机理与控制技术的研究工作, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学腐蚀与防护中心(100083), E-mail: hyyu@ustb.edu.cn