

# 模拟油田水介质中 P110 钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀机理

李 静<sup>1</sup> 路民旭<sup>2</sup> 严密林<sup>2</sup> 赵国仙<sup>2</sup> 孙冬柏<sup>1</sup> 杨德钧<sup>1</sup>

1. (北京科技大学 北京 100083)

2. (中国石油天然气总公司石油管材研究所 西安 710065)

**摘要** 利用 EIS 等技术研究了常温常压下 P110 油管钢在模拟油田采出液中受 CO<sub>2</sub> 腐蚀的电化学行为。结果表明：附加的阴极反应—H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的直接还原，是导致 CO<sub>2</sub> 条件下的活性溶解腐蚀比相同 pH 的强酸腐蚀更为严重的主要原因；模拟介质中的阳极活性溶解过程遵循“pH 依赖机理”，阴极反应则包括 H<sup>+</sup> 的还原、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的还原、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原和 H<sub>2</sub>O 的还原。

**关键词** CO<sub>2</sub> 腐蚀，腐蚀机理，电化学，阳极反应，阴极反应

## 1 引言

CO<sub>2</sub> 腐蚀是油气田的主要腐蚀类型之一，但对其腐蚀机理一直争议颇多<sup>[1~4]</sup>。灾难性的 CO<sub>2</sub> 腐蚀后果常常是油套管局部腐蚀穿孔，而局部腐蚀机理的澄清依赖于对无膜存在时的均匀腐蚀机理的认识，因此需先搞清 CO<sub>2</sub> 的均匀腐蚀机理。现场腐蚀介质常常是含 Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等多种离子的混合溶液，而大多数 CO<sub>2</sub> 腐蚀研究则采用单一的 NaCl-H<sub>2</sub>O 介质，这势必造成实验室模拟研究跟实际情况的偏离。鉴于上述两个原因，本工作首先在模拟国内某油田采出液介质中对 P110 油管钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀电化学行为进行了研究，旨在阐明工况介质条件下的 CO<sub>2</sub> 均匀腐蚀机理，以期对进一步弄清局部腐蚀机理以及制定防腐蚀对策有所帮助。

## 2 实验方法

电解池选用 EG&G Parc 公司的 1 升容积的玻璃电解池，辅助电极选用大面积的标准石墨电极，参比电极为饱和甘汞电极，试验材料取自 P110 油管钢，组成为 (wt%): C 0.26、Si 0.20、Mn 1.40、P 0.009、S 0.003、Cr 0.15、Mo 0.010、Ni 0.012、V 0.012、Ti 0.030、Cu < 0.010。工作电极试验面积 0.785cm<sup>2</sup>。

试验介质由分析纯化学试剂和二次蒸馏水配制而成，组成为：CaCl<sub>2</sub> 11g/L、NaHCO<sub>3</sub> 0.8g/L、NaCl 100g/L。试验介质配制好后，首先通高纯 N<sub>2</sub> 除氧 12 小时以上，

然后通 CO<sub>2</sub> 1 小时, 使其达到饱和 (以溶液 pH 值基本稳定为判据)。在试验温度 30±1<sup>0</sup>C 下, CO<sub>2</sub> 饱和时介质 pH 约为 5。试验中其它所需 pH 用 HCl 或 NaHCO<sub>3</sub> 调节。

工作电极经 SiC 水砂纸逐级打磨, 二次蒸馏水清洗, 丙酮除油, 然后在 0.1mol/L HCl 中浸泡 3 分钟, 除去氧化膜, 之后迅速浸入介质, 待自然腐蚀电位趋于稳定后, 进行电化学测试。

电化学测试由 EG&G Parc 公司的 M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器完成。电化学阻抗测试频率范围: 5mHz~10kHz, 交流电幅值 ±5mV vs. O.C(自然腐蚀电位)。动电位极化曲线测试电位范围: -600mV~400mV vs. O.C, 扫描速度 0.2mV/s。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 阳极反应

自然腐蚀电位下的 EIS 测试结果见图 1 中的曲线 (a)。可以看出: P110 钢在模拟介质中的 EIS 频谱图呈现三个时间常数, 高频容抗弧、低频感抗弧后又出现一较小的容抗弧。根据文献 [5] 可以认为, 在浓度极化可以忽略的情况下, P110 钢在腐蚀电位下的电极反应速度除受电极电位的影响外, 至少还受其它两个状态变量的影响。这些状态变量可以是电极表面附近溶液层中反应物或中间产物的浓度, 也可以是这些物质或成相膜在电极表面的吸附覆盖度以及其它一些直接影响电极表面状态的变量。由于在本试验所采用的温度、压力条件下, 电极表面无腐蚀产物膜生成, 所以附加容抗弧和感抗弧的出现很可能与吸附有关。

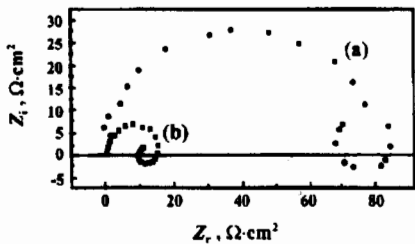


Fig.1 EIS spectra of steel P110 at different potentials  
a: E=O.C, b: E=+50mV vs. O.C

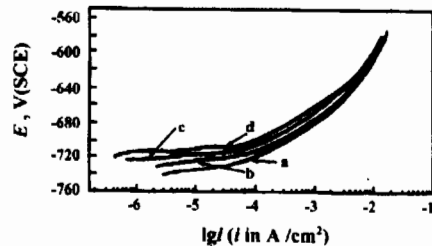


Fig.2 Influence of cathodic polarization treatment on anodic current  
a: -10mV vs. O.C, 10min, b: -30mV vs. O.C, 10min, c: -60mV vs O.C, 20min, d: -60mV vs O.C, 40min

相对于自然腐蚀电位 +50mV 极化下的 EIS 测试结果见图 1 中的曲线 (b)。由图中看, 阳极反应的 EIS 频谱图仍具有三个时间常数, 且曲线形状与自然腐蚀电位下的极为相似。一般认为: 电化学活性反应产物或反应中间体的吸脱附弛豫过程会在阻抗谱上产生附加的容抗或感抗。因此可以初步认为 P110 钢的 CO<sub>2</sub> 均匀腐蚀的阳极过程与吸脱附过程有关。暂假定其阳极溶解机理为:





在这一机理中, 步骤 (3) 常常是快步骤, 步骤 (1) 在较低的 pH 范围内处于平衡, 步骤 (2) 为速度控制步骤,  $\text{FeOH}_{\text{ads}}$  以表面吸附络合物的形式存在于电极 / 溶液界面。当金属的阳极溶解遵循上述机理后, 根据中间产物  $\text{FeOH}_{\text{ads}}$  的吸附覆盖率  $\theta$  对反应速度影响的不同, 可出现两类阻抗图。

设步骤 (1) 和步骤 (2) 的电流密度分别为:  $I_1$ 、 $I_2$ 。当  $\theta$  的变化对  $I_2$  的影响大于对  $I_1$  的影响, 即  $\theta$  增大时,  $I_2$  随之增大的幅度大于  $I_1$  随之减小的幅度, 此时, EIS 的 Nyquist 图由高频容抗弧和低频感抗弧组成; 当  $\theta$  的变化对  $I_1$  的影响大于对  $I_2$  的影响, 即  $\theta$  增大时,  $I_1$  随之减小的幅度大于  $I_2$  随之增大的幅度, 此时 Nyquist 图由高频容抗弧和低频容抗弧组成。

对于 CO<sub>2</sub> 腐蚀<sup>[6]</sup>, 低频容抗弧一般是由腐蚀产物的吸附或腐蚀产物膜的形成引起的。因此, 结合前面的讨论, 对弱阳极极化下的 Nyquist 图可作如下解释: 高频容抗弧对应着法拉第放电过程, 低频感抗弧由反应中间产物的吸附引起, 低频容抗弧则与腐蚀产物在电极表面的吸附有关。由此可见, 假定阳极溶解过程服从上述三步骤的“pH 依赖机理”, 可以对所得到的试验结果进行很好的解释。从另一方面来分析, 由于步骤 (2) 为速度控制步骤, 而  $\text{FeOH}_{\text{ads}}$  却由步骤 (1) 产生, 也就是说, 如果前面的假定是正确的, 那么, 在一定的 pH 范围内, 阳极反应速度应随着 pH 的升高而增大。这在进一步的试验中也得到了很好的证实 (图 5)。从图中还可以看出, 在 pH < 6 的范围内, 随着 pH 的升高, pH 对阳极反应的加速作用逐渐减弱, 这与“pH 依赖机理”的预言也基本一致。另外, 试验结果还表明 (图 2): 阴极极化对阳极反应也有一定的“后效作用”, 恒电位阴极极化电位越负, 极化时间越长, 阴极极化处理后的试样在给定电位下的阳极电流密度越小。这也说明阳极反应与一定的吸脱附过程有关, 可以认为金属表面被阴极极化处理得越干净, 越不容易达到吸附平衡。这与前面的分析也具有 consistency, 根据前面的讨论, 吸附是中间产物  $\text{FeOH}_{\text{ads}}$  进一步反应的必要前提, 因此吸附越困难, 反应速度也就越慢。

尽管有作者认为铁在无膜条件下 CO<sub>2</sub> 均匀腐蚀的阳极溶解过程与 pH 无关<sup>[1,4]</sup>, 但本工作的试验结果表明, P110 钢在模拟油田采出液介质中 CO<sub>2</sub> 腐蚀的阳极溶解遵循 Bockris 提出的“pH 依赖机理”。事实上 DeWaaard<sup>[3]</sup> 也在单一的 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系中得出类似的结论。

### 3.2 阴极过程

对于阴极反应机理, 形成共识的是: 与强酸相比, CO<sub>2</sub> 腐蚀除了 H<sup>+</sup> 的放电, 还存在由于 CO<sub>2</sub> 所引起的其它的阴极反应。但关于“究竟有哪些附加的阴极反应?” 这一问题仍然存在分歧<sup>[7,8,9]</sup>。

基于以上状况, 我们首先测试了不同 pH 下, CO<sub>2</sub> 对 P110 钢在模拟介质中极化行为的影响。图 3、图 4 分别是 pH=3 和 pH=5, N<sub>2</sub> 气氛和 CO<sub>2</sub> 饱和条件下的极化曲线, 可以看出 CO<sub>2</sub> 的存在大大提高了阴极电流, 随着 pH 的升高, CO<sub>2</sub> 对阴极反应的促进作用愈加明显。这是由于 pH 越高, H<sup>+</sup> 还原对阴极反应的贡献就越小, 而由 CO<sub>2</sub> 所引起的附加的阴极反应对阴极电流的贡献则越大, 因此表现出高 pH 条件下阴极反应速度对 CO<sub>2</sub> 更加敏感。与阴极反应相比, pH=3 时阳极反应几乎没有受到影响。这说明当 pH 较低时, 相同 pH 条件下 CO<sub>2</sub> 对碳钢腐蚀的加速作用主要在于阴极反应机理的改变。

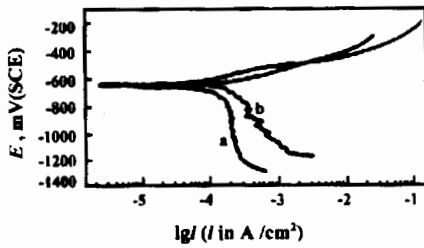


Fig.3 Polarization curves of steel P110, showing effect of CO<sub>2</sub> at pH3

a: pH=3, 1atm N<sub>2</sub>, b: pH=3, CO<sub>2</sub> saturated

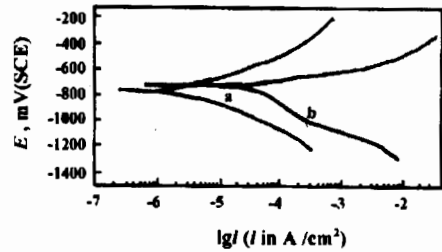


Fig.4 Polarization curves of steel P110, showing effect of CO<sub>2</sub> at pH5

a: pH=5, 1atm N<sub>2</sub>, b: pH=5, CO<sub>2</sub> saturated

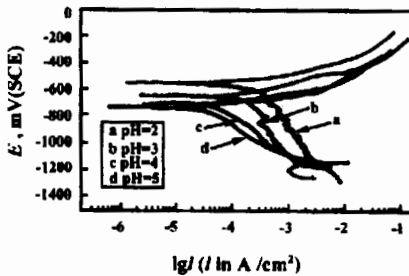


Fig.5 Polarization curves at various pH

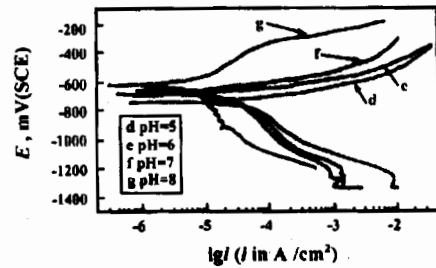
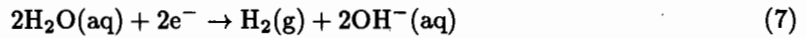
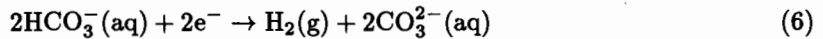
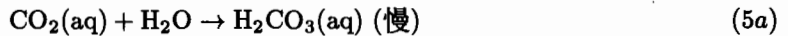


Fig.6 Polarization curves at various pH

图5、图6是CO<sub>2</sub>饱和条件下,在不同pH时所测定的极化曲线。结果表明:阴极过程对pH相当敏感,随着pH的变化,极化曲线形状发生大幅度改变。这也表明了阴极反应机理的改变。当pH=2和pH=3时,极化曲线出现较明显的极限扩散电流,但是极限电流却随着pH从2到3只减小了约5倍左右,这说明阴极反应不仅仅是H<sup>+</sup>的还原,因为如果极限电流仅由H<sup>+</sup>的还原引起,那么极限电流应减小10倍左右<sup>[1]</sup>。认为上述现象的主要原因在于<sup>[10]</sup>:在试验条件下,在pH<4的范围内,CO<sub>2</sub>在水溶液中主要以CO<sub>2</sub>(aq)和H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq)形式存在,而只有H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq)是可还原的电活性物质,因而此时的阴极反应除了H<sup>+</sup>的还原,还有附加的阴极反应:H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的直接还原。这与De Waard等<sup>[3]</sup>在单一NaCl-H<sub>2</sub>O介质中得到的结论相同。H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的还原由缓慢的CO<sub>2</sub>的水合过程所控制,不受pH的影响,而H<sup>+</sup>的还原速度却正比于H<sup>+</sup>的浓度。也就是说在较低的pH范围,阴极反应是扩散控制和化学反应控制两者的混合控制过程。当pH=4时极限电流减弱甚至消失,极化曲线表现出较明显的类似活化控制的特征,这是因为:随着pH的升高,H<sup>+</sup>的还原逐渐成为阴极反应的次要因素,H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的直接还原成为主要的阴极反应,拟合计算表明此时该反应具有类似于活化控制的塔菲尔斜率 $b_c \approx 120\text{mV}$ 。pH=5、6、7时,极化曲线形状基本未变。只是由于H<sup>+</sup>浓度的减小,pH=5时阴极反应速度略有减小,另外pH=5时CO<sub>2</sub>在水溶液中主要以H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>形式存在,所以此时的阴极反应主要为H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的直接还原;pH=6、7时,由于介质中的Ca<sup>2+</sup>与CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>开始生成CaCO<sub>3</sub>絮状沉淀,阻止了反应物的传输,所以使阴阳极反应速度都有所降低;除此之外,对于阴极反应,pH=6、7时,CO<sub>2</sub>在无Ca<sup>2+</sup>介

质中的主要存在形式为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[10]</sup>, 而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 也为可还原的电活性物质, 也就是说主要的阴极反应为 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原, 但 CaCO<sub>3</sub> 的生成使 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的浓度迅速减小, 所以也会导致反应速度下降。从图中还可以看出, 在较宽的 pH(pH 4~8) 范围内, 当阴极过电位较高 ( $E \leq -1.1V$  vs. SCE) 时, 极化曲线都以接近的斜率趋于同一条曲线, 很明显这是水的还原过程<sup>[1,10]</sup>。在更高的阴极过电位下, 随 pH 升高都出现了一个较小的还原电流峰, Ogundele<sup>[11]</sup> 也曾在类似的条件下观察到了同样的现象, 并解释为由基体表面的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeCO<sub>3</sub> 还原引起。值得注意的是当 pH 继续升高到 8 时, 自然腐蚀电位明显正移, 阴、阳极反应速度同时大幅度减小, 根据前面的分析可以认为: 沉淀颗粒的形成, 使反应介质中的离子传输过程受阻, 同时也对 OH<sup>-</sup>、H<sup>+</sup> 等反应物在电极表面的吸附产生一定的竞争作用, 并会减小有效反应面积, 因此使阴、阳极反应速度同时大幅度减小。并且 pH 越高, 介质中的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度也越大, 生成的 CaCO<sub>3</sub> 沉淀就越多, 所以对阴、阳极反应的抑制作用也就越明显。这也间接证实了含 Ca<sup>2+</sup> 介质中, 高 pH 条件下形成的腐蚀产物膜中常常有 CaCO<sub>3</sub> 的存在。

综上所述, 我们认为, 在模拟油田产出水介质中, CO<sub>2</sub> 腐蚀的阴极过程主要涉及到如下几个反应:



如介质中存在 Ca<sup>2+</sup> 则反应 (6) 将受到一定程度的抑制。

## 4 结论

1) 常温常压下, P110 钢在模拟油田采出液介质中, 无腐蚀产物膜条件下的 CO<sub>2</sub> 均匀腐蚀阳极溶解机理, 遵循 Bockris 提出的“pH 依赖机理”。

2) 模拟介质中 CO<sub>2</sub> 腐蚀的阴极过程包括: H<sup>+</sup> 的还原、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的直接还原、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的还原、以及 H<sub>2</sub>O 的还原。随介质 pH 变化所引起的可还原电活性物质分布的改变, 使四项因素在阴极反应过程中的主次关系也随之发生变化。

3) 附加的阴极反应—H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的直接还原, 是导致含 Ca<sup>2+</sup> 模拟油田采出液介质中, CO<sub>2</sub> 腐蚀活性溶解条件下比相同 pH 的强酸溶液中腐蚀更为严重的主要原因。

4) 在中性和弱碱性条件下, Ca<sup>2+</sup> 可能以 CaCO<sub>3</sub> 的形式参与腐蚀产物膜的沉积过程, 关于这一点还有待于进一步研究。

## 参 考 文 献

- 1 Nesic S, Postlethwaite J, Olsen S. Corrosion, 1995, 52:280
- 2 Gray L G S, Anderson B G, Danysh M J, Tremaine P G. Corrosion/89, paper no.464, Houston: NACE, 1989
- 3 DeMaard C, Milliams D E. Corrosion, 1975, 31:177

- 4 Videm K. Proc. 10th Europ. Corros. Cong. London: Institute of Metals, 1993, vol.1, p.513
- 5 曹楚南. 中国腐蚀与防护学报, 1993, 13(2):91
- 6 Lotz U, van Bodegom L, Ouweland C. Corrosion/90, paper no.41
- 7 DeWaard C, Milliams D E. Corrosion, 1975, 31(5):177
- 8 Schmitt G. Corrosion/83, paper No.43
- 9 Wieckowski A, et al. Electrochim. Acta, 1983, 28(11):1619
- 10 Gray L G S, Anderson B G, Danysh M J, Tremaine PP R. Corrosion/90, paper no.40
- 11 Ogundele G I, White W E. Corrosion, 1986, 42(2):71

## CORROSION MECHANISM OF STEEL P110 IN CO<sub>2</sub>-CONTAINING SIMULATED OILFIELD BRINE

LI Jing<sup>1</sup> LU Min-xu<sup>2</sup> YAN Mi-lin<sup>2</sup> ZHAO Guo-xian<sup>2</sup> SUN Dong-bai<sup>1</sup> YANG De-jun<sup>1</sup>

1. (University of Science and Technology, Beijing 100083)

2. (Tubular Goods Research Center of China National Petroleum Corporation, Xi'an 710065)

### ABSTRACT

EIS and other techniques were used to study the behavior of steel P110 in CO<sub>2</sub>-containing simulated oilfield brine at room temperature and pressure. It was found that the most important reason of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> being more corrosive than a completely dissociated acid resulted from an additional cathodic reaction: the direct reduction of H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. The impedance spectra at both open circuit potential and anodic potential presented a typical character of three time constants: a capacitive semicircle was followed by an inductive and a small capacitive semicircle at low frequencies. This and other observations suggested that the active dissolution of steel P110 at relatively lower pH in the simulated fluid took place by "pH-dependent mechanism". The cathodic reactions mainly included H<sup>+</sup> reduction, direct H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> reduction, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> reduction and direct H<sub>2</sub>O reduction. The dominance of four reactions in cathodic current changed with pH of the media.

**KEY WORDS** CO<sub>2</sub> corrosion, Corrosion mechanism, Electrochemistry, Anodic reaction, Cathodic reaction