

# X52 钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为

赵国仙<sup>1</sup> 陈长风<sup>1</sup> 李建平<sup>2</sup> 魏云峰<sup>2</sup> 沈建新<sup>2</sup> 路民旭

(1. 中国石油天然气总公司石油管材研究所 西安 710065;

2. 塔里木石油勘探开发指挥部 库尔勒 841000)

**摘要** 通过扫描电镜观察及 X 射线衍射分析, 研究 X52 钢在模拟输送管腐蚀环境条件下的腐蚀行为. 结果表明, X52 钢的平均腐蚀速率为 0.6289 mm/a, 其表面形成三层形貌及成分各异的腐蚀产物, 三层膜中主要的腐蚀产物均是 FeCO<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 宏观腐蚀形态基本为均匀腐蚀, 但是在扫描电镜下观察到金属遭受的破坏以局部腐蚀为主.

**关键词** X52 钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀 管线钢

**中图分类号** TG172 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)04-0236-03

## CORROSION BEHAVIOR OF STEEL X52 IN A SIMULATED PIPELINE ENVIRONMENT CONTAINING CO<sub>2</sub>

ZHAO Guoxian<sup>1</sup>, CHEN Changfeng<sup>1</sup>, LI Jianping<sup>2</sup>, WEI Yunfeng<sup>2</sup>, SHEN Jianxin<sup>2</sup>, LU Minxu<sup>1</sup>

(1. Tubular Goods Research Center of CNPC, Xi'an 710065;

2. TARIM Petroleum Exploration and Development Bureau, Kuerle 841000)

**ABSTRACT** Corrosion behaviour of X52 steel in a simulated pipeline environment was studied by scanning electron microscope and X-ray diffraction analysis. The results showed that uniform corrosion rate of X52 in the experimental condition was 0.6289 mm/a. The corrosion product scales of three layers, which had different images and chemical compositions was formed on the surface of corroded coupon. The main corrosion products were FeCO<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The morphology of Corroded couple shows characteristics of uniform corrosion macroscopically however that of localized corrosion microscopically.

**KEY WORDS** X52 steel, CO<sub>2</sub> corrosion, Pipeline steel

随着西气东输(输气)工程的启动, 管线钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀问题已经严重地暴露出来. 我国西部的塔里木、长庆等油田的 CO<sub>2</sub> 腐蚀问题都很突出, 如果不能有效地解决管线钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀问题, 便无法保证西气东输工程的顺利完成. 而了解在 CO<sub>2</sub> 腐蚀环境中管线钢的腐蚀速率、腐蚀形态、腐蚀特征及可能出现的失效形式是 CO<sub>2</sub> 腐蚀控制的基础.

本文采用常用管线钢 X52, 研究在完全模拟油田现场环境的温度、压力、腐蚀介质、流动状态下金属材料的腐蚀速率和腐蚀形态, 旨在为油田选材以及决策提供参考.

## 1 实验方法

将 X52 钢加工成的环状试样逐级用砂纸打磨至 400 目; 用丙酮清洗除油, 清水冲洗; 冷风吹干后, 将试样相互绝缘安装在特制的防腐试样架上, 放入高压釜内; 加入腐蚀介质, 腐蚀介质的成分为 (g/L): 25.0 Cl<sup>-</sup>, 1.14 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0.60 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 1.05 Mg<sup>2+</sup>, 0.39 Ca<sup>2+</sup>, 12.18 K<sup>+</sup> + Na<sup>+</sup>, 0.12CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 0.09 Fe<sub>总</sub>. 试验采用美国 Cortest 公司生产的 340 bar 的动态高压釜. 将溶液放入高压釜内通入高纯氮 2h 以除氧, 随后将高压釜密封, 通入高纯 CO<sub>2</sub>, 升温升压. 到温 76.9℃ 后调节 CO<sub>2</sub> 分压分别为 1.29 × 10<sup>-5</sup> Pa, 加上 1.2 m/s 的流速, 试验时间 31.4 d. 试验结束后, 将试样连同试样架取出用自来水清洗, 以去掉试样表面残留的溶液. 随后对试样表面进行扫描电镜观察及腐蚀产物分析. 部分试样去除腐蚀产物, 洗净后用 FR-300MKII 电子天平(精度

中国石油天然气总公司石油管环境和力学行为重点实验室资助项目  
收到初稿: 2000-06-02; 收到修改稿: 2000-11-06  
作者简介: 赵国仙, 女, 1968 生, 硕士, 工程师.  
Tel: 029-8214011-3504 E-mail: zhaoguoxian@USA.net

1 mg)称重并计算其失重腐蚀速率,并对去除腐蚀产物后的试样表面进行观察。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 腐蚀速率

CO<sub>2</sub> 腐蚀具有其特殊性,即溶于溶液中会和金属材料反应在其表面形成 FeCO<sub>3</sub> 膜。该膜改变了金属与腐蚀环境之间的界面平衡状态,它使单一的金属与环境界面变为金属与产物层和产物层与环境两个界面,使腐蚀速率和腐蚀产物层的发展都受 FeCO<sub>3</sub> 产物层的结构、组成等控制。该腐蚀产物膜对金属离子和介质原子通过腐蚀产物层扩散的抑制作用随着腐蚀反应的进行而增强,控制了界面上化学反应的速率,使其随时间延长而逐渐降低。所以,为尽量减少试验与油田现场腐蚀状况之间的差距,本试验采用 31.4 d 的腐蚀失重计算平均腐蚀速率。

腐蚀试验及腐蚀速率计算结果列于表 1。由表 1 可见,在此环境中 X52 钢的平均腐蚀已经相当严重。对去除腐蚀产物后金属表面的形貌观察可发现,试样表面已经发现点腐蚀的迹象,但是,形成的只是几个非常浅的腐蚀坑,深度很难精确测量。

Table 1 Calculated uniform corrosion rate

Initial Mass g	Final Mass g	Loss Mass g	Average Loss Mass g	uniform corrosion rate mm·a <sup>-1</sup>
13.8358	13.6576	0.1782	0.1743	0.6289
13.7810	13.6106	0.1704		

Table 2 Compositions of different layers

Layer	Corrosion Product Composition	Percent/ %
Outer Layer	FeCO <sub>3</sub>	66.83
	Fe	26.80
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.62
	SiO <sub>2</sub>	1.75
Middle Layer	FeCO <sub>3</sub>	63.82
	Fe	19.70
	Fe <sub>3</sub> C	15.21
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26
Inner Layer	FeCO <sub>3</sub>	57.88
	Fe	34.01
	Fe <sub>3</sub> C	5.93
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.18

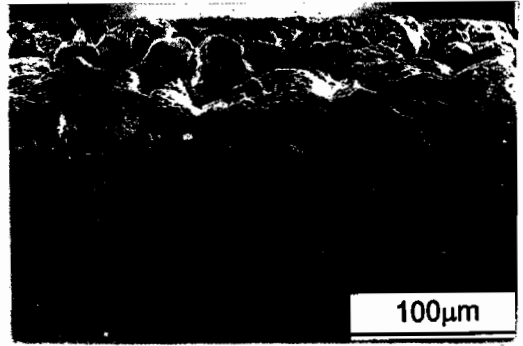


Fig. 1 Microstructure of cross section of corroded coupon

### 2.2 表面腐蚀形貌

图 1 是腐蚀试样的横截面。从图中可以看出,试样表面的腐蚀产物分为 3 层,最外层膜相对疏松,中间一层为大颗粒状晶体,而最内层膜堆积致密。这种表面成膜方式和油田现场取回的管子表面膜的形貌吻合<sup>[1]</sup>。该膜的形成和金属表面腐蚀反应以及成膜过程有关。

腐蚀介质与金属的反应过程包括晶核形成和晶粒长大两部分。腐蚀产物层的组织形貌与腐蚀产物中化合物结晶的形核率、晶体的长大速度、腐蚀产物对金属及腐蚀环境的屏蔽有关<sup>[2]</sup>。腐蚀反应初期,由于腐蚀反应的电动势相对较高,腐蚀产物晶核的形成和长大的速度较快,所以,在金属表面迅速形成一层相对较致密的腐蚀产物层。这种产物层对金属与介质的物质传递起了一定的阻隔作用,但是在本试验条件下生成的这种产物层仍然不能完全隔绝金属和腐蚀介质的接触,介质穿透腐蚀产物层到达金属表面对金属进一步浸蚀,造成腐蚀产物层下金属仍然继续腐蚀。但是,由于腐蚀产物对溶液一定的隔绝作用,使得腐蚀反应所需要的离子交换过程受到一定的阻碍,均匀腐蚀反应的进行不如最初迅速。同时,由于腐蚀产物在金属表面附着状况的不同,导致金属表面区域之间腐蚀电位的差异,使得此时的腐蚀以局部腐蚀为主。腐蚀产物在产物膜下继续堆积,而部分腐蚀产物晶粒长大。其中未长大的晶粒和随后腐蚀堆积的产物共同形成腐蚀产物层中的最内层腐蚀产物层,而中间一层由于晶粒长大形成的大颗粒腐蚀产物层即是中间腐蚀产物层。这些膜虽然不足以隔绝金属和腐蚀介质,但是,对物质传递的屏蔽有一定作用。随着腐蚀反应的进行,金属表面生成的保护膜增厚,阳极电位升高,腐蚀电动势下降,腐蚀产物化合物晶粒形核减少,晶体长大的速度减慢,在第二层表面再生成一层晶粒相对细小但是结构松散

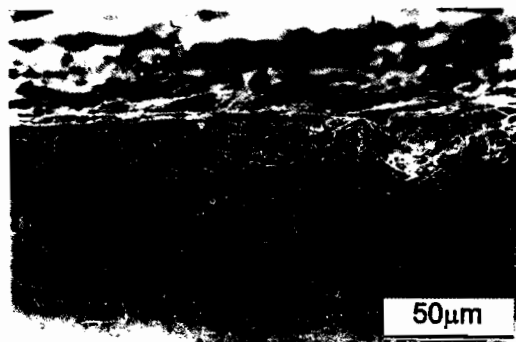


Fig. 2 morphology of corroded coupon

的腐蚀产物层,这便是最外层的腐蚀产物.

各层膜的具体成分用机械分层的方法分别进行 X-Ray 衍射分析,结果如表 2 所示. 腐蚀产物层中主要是  $\text{FeCO}_3$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 其中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是  $\text{FeCO}_3$  氧化分解生成的,  $\text{SiO}_2$  可能是在试样表面抛光过程中引入的. 膜各成分中只有  $\text{FeCO}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是真正的腐蚀产物. 铁是基体反射造成的,  $\text{Fe}_3\text{C}$  是基体本身的物质,它是由于金属中铁素体的电极电位相对于渗碳体高,铁素体优先腐蚀,剩余的渗碳体残留在金属表面和腐蚀产物共同沉积下来造成的<sup>[3]</sup>. 三层膜的成分略有区别,这是由于腐蚀产物对腐蚀介质和金属的接触起了一定的阻碍作用所致.

对去除腐蚀产物后的试样表面观察(图 2)发现,试样表面已经被腐蚀成坑洼状,局部区域腐蚀坑已经很深,甚至在基体内部也已出现腐蚀坑. 由于腐蚀产物在金属表面的沉积及腐蚀坑的形状对坑内溶

液与介质中溶液的质量转移的限制,会造成坑中的溶液和电极电位发生变化. 随着腐蚀反应的进行,腐蚀坑内 pH 值降低,氯离子浓度增加,坑内金属的电极电位低于外部,这种腐蚀的自催化效应往往导致金属在极短时间内的腐蚀穿孔,所以对处于该环境下金属材料的腐蚀应密切关注.

### 3 结论

(1)在温度为  $76.9^\circ\text{C}$ 、 $\text{CO}_2$  分压分别为 19 Psi, 流速为  $1.2 \text{ m/s}$ , 试验时间 31.4 d 时, X52 钢的平均腐蚀速率为  $0.6289 \text{ mm/a}$ , 在金属表面出现轻微点蚀迹象.

(2)金属表面腐蚀产物分为 3 层, 腐蚀产物主要是  $\text{FeCO}_3$  和由  $\text{FeCO}_3$  分解形成的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 只是含量略有区别. 最外层很细碎, 中间层是疏松的大颗粒状金属化合物, 最内层是细碎的相对致密的腐蚀产物层. 3 层腐蚀产物均不够致密, 加剧了金属表面的局部腐蚀.

(3)宏观腐蚀形态基本为均匀腐蚀, 但是在扫描电镜下观察到金属表面已经被腐蚀成坑洼状, 表明在这种环境中金属遭受的破坏仍然以局部腐蚀为主, 这种腐蚀形态将导致材料在短期内穿孔, 所以应予以足够重视.

#### 参考文献:

- [1] 张学元, 邸超, 陈卓元等. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11: 279
- [2] 化工部化工机械研究所. 腐蚀与防护手册: 腐蚀理论. 试验及监测, 北京: 化学工业出版社, 1995. 193
- [3] Heuer J K, Stubbins J F. Corrosion, 1998, 54: 566