

高温高压环境下 13Cr 不锈钢的腐蚀性能

牛坤, 赵国仙, 张国超, 蔡文婷

(西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065)

摘要:采用高温高压釜研究了 110 钢级 13Cr 不锈钢在模拟油气田腐蚀环境气、液相条件下的腐蚀行为, 利用 SEM、XRD 及 EDS 等对表面腐蚀产物形貌及成分进行了分析。结果表明, 气、液两相环境下, 13Cr 材料腐蚀速率均随温度的升高而在 150 °C 左右达到最大值, 且气相腐蚀速率均大于液相。液相环境中 13Cr 钢主要发生均匀腐蚀, 局部腐蚀较为轻微, 气相则主要发生点蚀; 气、液两相条件下材料的点蚀速率均大于均匀腐蚀速率。13Cr 不锈钢在两相条件下的腐蚀产物膜的主要成分为 Fe-Cr 化合物; 元素 Cr 主要以 Cr_2O_3 的形式存在于腐蚀产物膜中。

关键词:110 钢级; 13Cr 不锈钢; 均匀腐蚀; 点蚀

中图分类号: TG172.82

文献标识码: A

文章编号: 1005-748X(2012)05-0407-04

Corrosion Performance of 13Cr Stainless Steel in High Temperature and High Pressure Environments

NIU kun, ZHAO Guo-xian, ZHANG Guo-chao, CAI Wen-ting

(School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The corrosion behaviors of 13Cr stainless steel of 110 steel grade, 13Cr 110, were studied by high temperature and high pressure corrosion tests in gas and liquid states of simulated oilfield corrosion environments. The corrosion product scale was analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectrometer, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The results show that the corrosion rate of the materials increased with increasing the temperature and reached their maximum values in both gas-phase and liquid phase; The corrosion rate in gas was greater than in liquid. The corrosion mode of 13Cr110 steel in liquid was mainly uniform corrosion and a little localized corrosion, in the gas was mainly pitting. Pitting corrosion rate of materials was greater than the uniform rate was in both gas phase and liquid phase. The main composition of corrosion scale of 13Cr110 stainless was Fe-Cr compound; Element Cr was mainly in the form of Cr_2O_3 in the corrosion product scale.

Key words: 110 steel grade; 13Cr stainless steel; uniform corrosion; pitting corrosion

0 引言

近几年来随着油气田开发的深井超深井越来越多, 井下油管柱所面临的腐蚀环境越来越苛刻, 对油管柱的耐蚀性也提出了更高的要求。深井超深井的井底温度和压力均较高, 若有较高的 CO_2 含量和 Cl^- 浓度, 油管柱服役时所遭受的腐蚀是非常严重的, 普通碳钢或低合金钢油管柱根本无法满足其耐蚀性要求^[1-3]。针对这类苛刻腐蚀环境, 现在油田多采用高含铬的不锈钢, 如超级 13Cr 钢、22Cr 钢或 25Cr 钢等。

超级(110 钢板) 13Cr 不锈钢是近些年来新开

发的适用于含 CO_2 油气田的油套管材料, 其在高温高压下的腐蚀性能是一个值得研究的课题^[4-6], 尤其是高温高压下的耐点蚀性能是其应用于油气田井下环境时的重要指标^[7,8]。本工作通过模拟高温高压井下环境, 利用动态高温高压腐蚀试验设备, 研究了 110 钢级 13Cr 不锈钢在模拟环境下的腐蚀行为。

1 试验

试验材料为 13Cr 不锈钢, 其化学成分(质量分数/%)为: C 0.026, Si 0.32, Mn 0.41, P 0.022, S 0.008, Cr 12.97, Mo 0.57, Ni 1.93, Cu 0.13。试样加工成 40 mm × 10 mm × 3 mm 的薄片, 依次用 400#、600#、800# 和 1000# 金相砂纸逐级打磨, 冲洗后丙酮除油除水, 干燥后称量并测量几何尺寸。试

收稿日期: 2011-09-10

通讯作者: 牛坤, 硕士研究生, niukun5@yahoo.com.cn

验装置为美国 Cortest 公司生产的 34.4 MPa 高温高压釜。试验前先将试样相互绝缘安装在试验架,气相试样安装在液面之上,液相试样浸泡在腐蚀介质中,Cl⁻浓度为 160000 mg/L,加盖密封。通入高纯氮 4 h 除氧。然后通入 CO₂ 气体控制分压为 2.5 MPa,分别升温到 90 °C, 110 °C, 130 °C, 150 °C, 170 °C, 腐蚀时间为 168 h。试验结束后试样表面用蒸馏水冲去腐蚀介质,用无水酒精除水后放置干燥器中待用。用去膜剂除去试样表面腐蚀产物膜,用水冲洗干净后,放入无水酒精中用超声波振荡除杂,再用水冲洗后用无水酒精除水干燥,最后用 FR 2300MK II 型电子天平(精度 0.1 mg)称量,并按下式计算失重腐蚀速率。

$$V_{\text{corr}} = (\Delta G \times 365000) / (\gamma t S)$$

式中: V_{corr} 为平均腐蚀速率,mm/a; ΔG 为试样的失重,g; γ 为材料的密度,为 7.8 g/cm³; t 为试验时间,d; S 为试样面积,mm²。

采用 MEF4M 光学显微镜测定材料表面点蚀坑深度,按下式计算最大点蚀速率:

$$V_p = (365 h) / (1000 t)$$

式中: V_p 为最大点蚀速率,mm/a; h 为最大点蚀深度, μm ; t 为试验时间,天。

采用 JSM 25800 型扫描电镜观察试样表面腐蚀形貌,OXFORD ISIS 能谱仪分析腐蚀产物膜中元素的含量;利用日本理学 D/MAX22400 型 X 射线衍射仪分析试样表面腐蚀产物膜的物相成分;XPS 的测定采用 Perkin Elmer 公司的 PHI 5000 型 X 射线光电子光谱仪 ESCA 系统完成。

2 结果与讨论

2.1 温度对腐蚀速率的影响

图 1 为 13Cr 不锈钢在 CO₂ 分压为 2.5 MPa、Cl⁻浓度为 160000 mg/L 时气、液相环境下的平均腐蚀速率与温度的关系。由图 1 可见,液相时材料的平均腐蚀速率随温度的升高而持续增大,在 130 ~ 170 °C 的温度范围内变化很小;气相时,13Cr 不锈钢的平均腐蚀速率随温度的升高而增大,在 150 °C 时达到最大值。对比气液两相的腐蚀速率可知,在模拟温度范围内,气相环境中腐蚀速率大于液相环境,但是均小于 0.1 mm/a。一般认为^[9],对 13Cr 不锈钢而言,在 150 °C 左右,材料表面的膜最厚但还较疏松,腐蚀最严重;在 200 °C 左右,材料表面生成薄但较致密的保护膜,材料被保护起来。从图 1 可知,随温度的升高,材料在气液两相条件下在

150 °C 左右试样的平均腐蚀速率均达到峰值,随后平均腐蚀速率又随温度的升高有所下降。

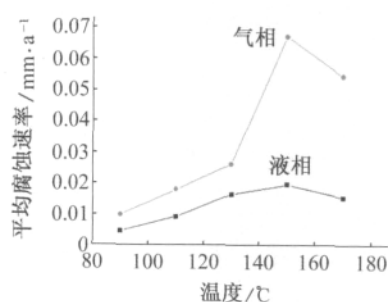
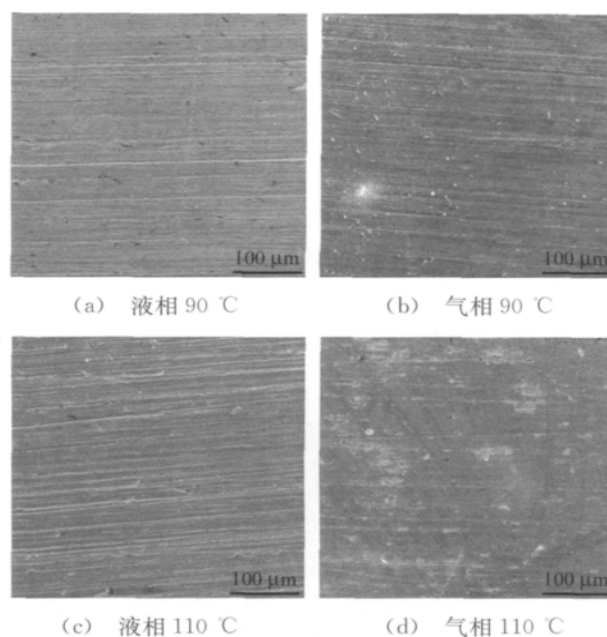


图 1 温度对 13Cr 不锈钢平均腐蚀速率的影响

2.2 表面腐蚀形貌分析

图 2 是 110 钢级 13Cr 钢在去膜液中去除产物膜后的表面形貌。由图可知,气相时材料在 90 °C 和 110 °C 时材料表面均未发现明显的损伤痕迹;而当温度达到 130 °C 以后,材料表面均发现不同程度的局部损伤,其中温度 150 °C 时损伤最为严重。液相时在 150 °C 时发现材料表面存在较为明显的局部损伤,其它条件的局部损伤相对较小但也出现点蚀的初期形貌。对比气液两相可知,气液两相条件下材料均发生了不同程度的局部腐蚀。

表 1 是通过金相显微聚焦法测定得到的试样表面腐蚀坑深度和点蚀速率与温度的关系。从表 1 可知,液相时材料的最大点蚀坑为 20 μm ;而材料在气相条件下的最大点蚀坑为 41 μm ,点蚀程度更严重。气液两相的最大点蚀速率分别为 2.1379 mm/a 和 1.0429 mm/a,与图 1 中平均腐蚀速率相比,远远大



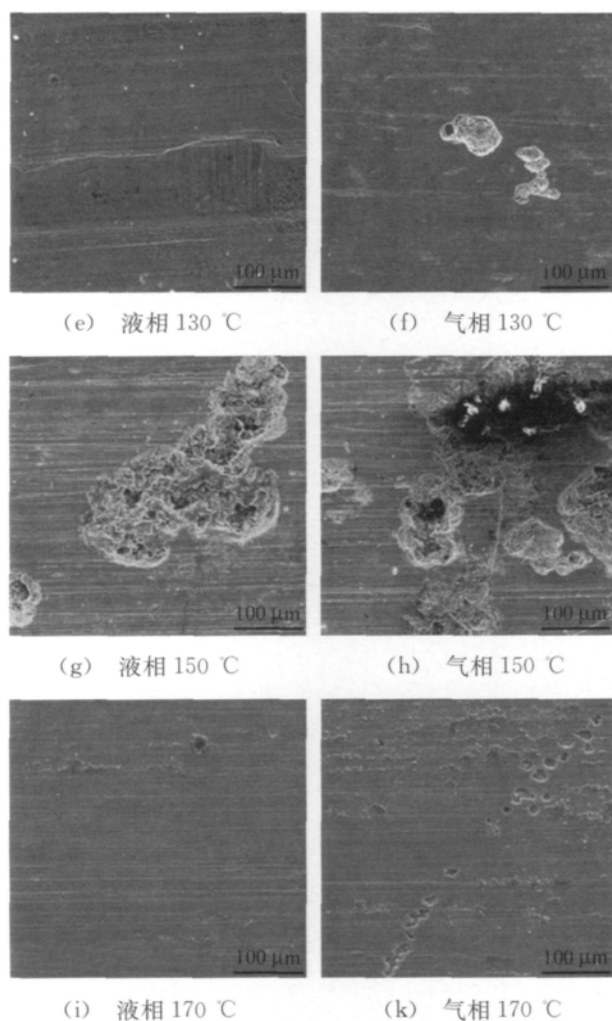


图 2 除膜后 13Cr 不锈钢试样表面微观腐蚀形貌

于平均腐蚀速率;这说明在该腐蚀环境中,点腐蚀的严重程度要远远大于均匀腐蚀。不锈钢的表面膜常常存在一些杂质和位错露头的特殊位置,当 Cl^- 在这些位置聚集时,会使表面的产物膜产生局部破坏从而导致点蚀的发生^[9];这些特殊位置极易成微观腐蚀原电池,使蚀孔快速向纵向发展,导致点蚀的进一步加剧,这也是点蚀速率大于均匀腐蚀速率的主要原因。

表 1 温度与点蚀速率的关系

温度/°C	点蚀深度/ μm		点蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	
	液相	气相	液相	气相
110	—	10	—	0.5214
130	5	22	0.26	1.1471
150	20	41	1.0429	2.1379
170	5	35	0.26	1.825

2.3 腐蚀产物膜的组成

表 2 为除膜前 13Cr 钢的腐蚀产物膜的 EDS 分

表 2 13Cr 不锈钢腐蚀产物膜 EDS 分析结果 (质量分数/%)

条件	温度/°C	C	O	Na	Ni	Cr	Fe	Mo	Cl
液相	90	7.32	6.17	0.38	3.55	13.21	71.18	2.19	—
	110	13.39	23.44	—	1.34	14.09	52.72	6.42	—
	130	6.95	7.17	—	4.51	13.64	71.54	2.37	—
	150	8.16	17.11	—	3.01	16.24	57.01	2.94	—
	170	13.39	16.41	—	1.34	13.69	62.72	6.42	6.55
气相	90	9.91	6.05	1.56	3.22	11.06	66.67	1.51	—
	110	16.61	12.93	—	2.04	9.62	52.51	—	2.27
	130	11.62	12.31	—	3.72	12.66	70.83	10.49	—
	150	10.23	14.74	—	5.21	9.91	56.57	1.75	1.35
	170	16.61	9.53	3.40	2.04	9.62	55.51	—	—

析结果。由表 2 可知,液相条件下腐蚀产物膜中元素 Cr 的含量均大于气相中 Cr 的含量。研究表明^[10],含 Cr 不锈钢材料被腐蚀以后基体中的 Cr 会在材料表面产生富集,并在材料表面形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为主要成分的腐蚀产物膜具有一定的离子选择性,可以阻止腐蚀介质和基体金属的进一步接触,从而达到保护材料的作用。由表 2 可知这种富集作用主要表现在液相条件下,这也解释了液相腐蚀速率低于气相的原因。

图 3 是温度为 150 °C 时试样表面产物膜的 XRD 分析图谱。由图可见,13Cr 钢在两相条件下的腐蚀产物膜的主要成分为 Fe-Cr 化合物,试样表面并没有 CO_2 腐蚀产物(FeCO_3)生成,这是因为不锈钢的腐蚀主要是通过钝化膜的不断溶解和修复来进行的。通过 XPS 分析测试出 150 °C 时 13Cr 钢在液相、气相环境中腐蚀产物膜中 Cr 的 2p_{3/2} 结合能的峰值分别为 576.5 eV、576.4 eV,与 Cr_2O_3 的标准峰值 576.9 eV 相对应。表明 150 °C 时两相环境下 Cr 主要是以 Cr_2O_3 的形式存在于腐蚀产物膜中,由于 Cr_2O_3 为非晶态,在图 3 的 XRD 图谱中未体现出来。

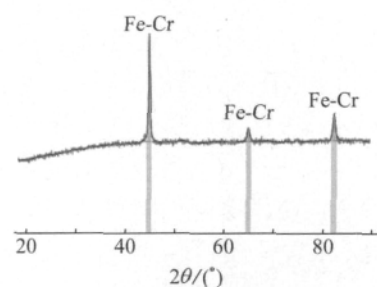


图 3 13Cr 不锈钢腐蚀产物膜的 XRD 分析

3 结论

(1) 液相条件下, 13Cr 不锈钢的腐蚀速率随温度的升高而持续增大, 到 130 °C 以后保持平稳; 气相时, 13Cr 钢的腐蚀速率随温度的升高而增大并在 150 °C 时达到最大值, 之后开始下降; 气相腐蚀速率大于液相。

(2) 液相环境中 13Cr 钢主要发生均匀腐蚀, 局部腐蚀较为轻微, 气相下的点蚀较液相严重; 气液两相条件下材料的点蚀速率均大于均匀腐蚀速率。

(3) 13Cr 不锈钢在两相条件下的腐蚀产物膜的主要成分为 Fe-Cr 化合物; 元素 Cr 主要以 Cr_2O_3 的形式存在于腐蚀产物膜中。

参考文献:

- [1] Denpo K, Ogawa H. Fluid flow effects on CO_2 corrosion resistance of Oil well materials[J]. Corrosion, 1993, 49(6): 442-448.
- [2] 邹炯强. 宝山钢铁股份有限公司顺利完成首批 BT-S13Cr110 超级 13Cr 油管生产[J]. 钢管, 2010, 39(1): 52.
- [3] Nasr-EI-Din H A. Field application of HCl-formic Acid system to acid fracture deep gas wells completed with super Cr-13 tubing in Saudi Arabia [C]//SPE

2003, Paper No. 84952.

- [4] Peter Felton, Michael John Schofield. Understanding the high temperature corrosion behaviour of modified 13% Cr martensitic OCTG [C]//Corrosion 98, Paper No. 99.
- [5] 张国超, 林冠发, 孙育禄, 等. 13Cr 不锈钢腐蚀性能的研究现状及进展[J]. 全面腐蚀控制, 2011, 25(4): 16-20.
- [6] Sunder Ramachandran. Development of high temperature, high pressure corrosion inhibitor [C]//Corrosion 2006, Paper No. 06377.
- [7] 吕祥鸿, 赵国仙, 张建兵, 等. 超级 13Cr 马氏体不锈钢在 CO_2 及 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中的腐蚀行为[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(2): 207-212.
- [8] Shuji Hashizume, Katsumi Masamura, Kazuo Yamazaki. Performance of high strength super 13% Cr martensitic stainless steels [C]//CORROSION 2003, Paper No. 03095.
- [9] Kimura Mitsuo, Tamari Takanori, Shimamoto Ken. High Cr stainless steel oCTG with high strength and superior corrosion resistance [R]. JFE Technical Report, 2006(7): 7-13.
- [10] 吕祥鸿, 赵国仙, 张建兵. 低 Cr 钢在 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料工程, 2009, 7(10): 20-25.

(上接第 406 页)

35 mg/L, 温度为 40 °C, 试验 36 h, 缓蚀率高达 85.73%; 阻垢作用最佳使用条件为浓度 10 mg/L, 温度为 30 °C, 试验 36 h, 阻垢率高达 90.56%; 可见 ATMP 阻垢性能比缓蚀性能优越, 所以它一般被用来阻垢且阻碳酸钙, 而不单独做缓蚀剂使用。

(3) 极化曲线表明, 随着缓蚀剂浓度增大, 阳极极化电流密度逐渐减小, 自腐蚀电位正移, 腐蚀速率下降, 缓蚀能力逐渐增强。

(4) ATMP 分子中所含有的膦羧基是对碳酸钙极具抑制作用的阻垢功能基。作为一种供电子型的阴极缓蚀剂, 其极性膦羧基位置上磷、氧等原子存在未成对电子, 因此易与金属表面的空轨道结合形成配价键, 产生由化学吸附而形成具有缓蚀作用的吸附膜。所以, 在这一类缓蚀剂中, 膦羧基团在缓蚀及阻垢效应上同时起着关键的作用。

参考文献:

- [1] 郑逸云, 周柏青, 李芹. 水处理缓蚀剂应用现状与发展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2): 101-104.
- [2] 廖江芬, 张波, 袁良才, 等. 我国水处理剂的研究现状[J]. 化工生产与技术, 2005, 12(2): 1-2.
- [3] 孙清, 石晓坚, 王凤贺. 磷系水处理药剂的研究进展[J]. 辽宁化工, 2007, 36(4): 276-277.
- [4] 唐坤明. 氨基三甲叉膦酸的合成[J]. 贵州化工, 1992(4): 1-3.
- [5] 孙海梅, 郭崇洁, 曾绍辉. 一种天然阻垢剂阻垢及缓蚀性能的研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(5): 1-2.
- [6] 周海晖, 赵常就. 恒电量法快速评价气相缓蚀剂的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(4): 291-296.
- [7] 崔荣威, 李绍峰, 杨红, 等. PBTCa、HEDP、ATMP 缓蚀性能的理论研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 6(14): 609-610.
- [8] 赵秀兰. 用 ATMP 和 HPMA 进行小型循环冷却系统的除垢[J]. 河北化工, 1990(4): 20.