

耐腐蚀油井管开发与应用

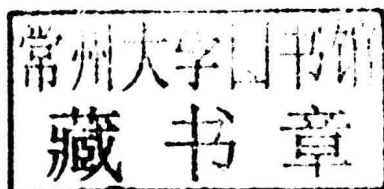
张 毅 高连新 编著



石油工业出版社

耐腐蚀油井管开发与应用

张 毅 高连新 编著



石油工业出版社

内 容 提 要

本书是一部关于耐腐蚀油井管的开发及应用方面的专著。作者结合自己多年来从事耐腐蚀油井管开发的经验和取得的主要研究成果,对耐腐蚀油井管开发过程中的技术难点、技术诀窍和如何推广应用等进行了详细说明。本书的主要内容包括两部分,其一是耐腐蚀油井管的开发,包括腐蚀失效机理、合金元素的作用、腐蚀评价方法以及双相不锈钢研究等,其二是在各种不同的腐蚀工况下,耐腐蚀油井管的选用原则和选用方法。

本书可供油田技术人员、油井管生产厂技术人员进行腐蚀管理、油井管选材和腐蚀控制参考,也可以作为高等院校石油工程、石油化工、机械工程、材料工程等专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

耐腐蚀油井管开发与应用 / 张毅, 高连新编著.

北京: 石油工业出版社, 2014.8

ISBN 978-7-5021-9843-5

I. 耐…

II. ①张…②高…

III. 油管腐蚀—研究

IV. TE988.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 258746 号

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部: (010) 64523583 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 北京中石油彩色印刷有限责任公司

2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 12

字数: 306 千字

定价: 48.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

前 言

油井管是指下入油井或气井中的钢管，用以开采地下的石油或天然气。油井管有 3 种基本类型，即钻杆、套管和油管。随着石油天然气勘探开发的发展，油气开采面临的环境越来越恶劣，这些恶劣的环境主要表现在：高温和高压，高氯离子含量、高矿化度和高含水率，高含二氧化碳，高含硫化氢等含硫组分，高产量（冲蚀）等。受所有这些因素及其交互作用的影响，使得油井管腐蚀日趋严重。一直以来，由于 H_2S 、 CO_2 以及 Cl^- 的腐蚀所导致的生产事故时有发生，不仅给国家和人民群众的财产和生命安全造成严重的危害，同时也威胁到国家能源战略安全。由此带来的管材腐蚀问题以及选择、开发及生产适应在这种恶劣环境下应用的管材就成为人们关注的热点。

我国大规模生产油井管已有 40 多年的历史，而且经过近 20 年来石油与冶金两大系统的共同努力，国产油井管的年产量逐年增加。目前，我国油井管产能已经位列世界第一位，至少具备 $1000 \times 10^4 \text{t}$ 产能，而且产能仍在增长。我国油井管产业发展迅速，1988 年之前只有 5% ~ 10% 的自给率，1998 年达到 80%，2002—2007 年稳定在 85% 左右，到 2011 年自给率一举达到 95% 以上。国产油井管覆盖了 API 标准的所有钢级和规格，并且开发形成了具有中国特色的高性能非 API 油井管系列——非 API 钢级油井管和特殊螺纹接头油井管，实现了油井管的大规模国产化。我国已经成为名副其实的油井管生产大国。

近年来，我国油井管在工艺技术、产品质量、新产品开发等方面取得了举世瞩目的成绩。但是，应该看到，我们在技术创新上与国外先进企业相比还存在着较大的差距。主要表现在：我们的创新，目前还主要以吸收、模仿和集成为主，而原始创新、自主创新的东西还很少。油井管产品的开发，还是以追随、模仿欧美和日本的产品为主。另一方面由于新产品在开拓市场方面的重要作用，企业更加热衷于产品的开发，而对基础研究、工艺研究、新材料研究等方面重视不够或者研究滞后。只有加强自主创新，根据下游行业发展对油井管产品提出更高的要求，加快开发高强度、高韧性、耐疲劳、耐腐蚀、高精度等高性能产品，才能逐步缩小与国外产品的差距。

本书总结了笔者近年来从事耐腐蚀油井管开发的经验和主要研究成果，对耐腐蚀油井管开发过程中的技术难点、技术诀窍和如何推广应用等进行了详细说明。以期开发更多适合我国油气田实际的耐腐蚀油井管提供参考，并为油气田用户正确选用耐腐蚀油井管提供指导和帮助。

本书的主要内容包括两部分，其一是耐腐蚀油井管的开发，包括腐蚀失效机理、合金元素的作用、腐蚀评价方法以及双相不锈钢研究等；其二是在各种不同的腐蚀工况下，耐腐蚀油井管的选用原则和选用方法。在本书中，我们尽可能地对目前主要的研究成果进行了提炼和整理，并尽量避免不必要的重复。与此同时，将笔者长期以来从事油井管新产品研制、生产过程中取得的一些研究成果进行了整理和归纳，一并列于本书中。

全书共分为 7 章，其中第一章为油井管腐蚀的基础知识，介绍了油井管腐蚀的类型、

危害、主要特征、腐蚀机理以及影响因素等内容；第二章对抗硫油井管的生产、研究现状进行了综述，并制定试验方案，对目前抗硫油井管的性能进行了试验研究；第三章分析了各种合金元素、主要是 Mo 和 Cr 对油井管耐腐蚀性能的影响；第四章研究了油井管在高温高压下的腐蚀性能，重点分析硫的先导腐蚀作用；第五章介绍了美国腐蚀工程师协会 NACE0177 腐蚀评价标准，并对 A 方法和 B 方法进行了对比分析；第六章通过试验的方法，研究了双相不锈钢的成分、理化性能和耐腐蚀性能；第七章基于前文的内容，对各种耐腐蚀油井管进行了对比分析，并给出了一些产品的性能指标、适用范围以及选用原则，从而为油田工程师合理选择这些油井管提供参考和依据。

特别感谢无锡西姆莱斯石油专用管制造有限公司董事长朴龙华先生，他对本书的写作和出版给予了很多帮助和大力支持。衷心感谢王文明博士、杨化锋工程师和李晶工程师，他们在腐蚀试验、文件整理方面做了大量的工作。

由于水平有限，书中难免存在缺点和错误，欢迎读者批评指正。

2013 年 4 月

目 录

第一章 油井管腐蚀概述	1
第一节 油井管腐蚀类型和危害	1
第二节 油井管腐蚀的主要特征	4
第三节 油井管腐蚀机理	6
第四节 影响 H_2S/CO_2 腐蚀的因素	14
参考文献	21
第二章 抗硫油井管试验研究	23
第一节 抗硫油井管研究开发现状	23
第二节 抗硫油井管试验研究与分析	29
第三节 125ksi 钢级抗硫管的抗硫性能研究	39
参考文献	46
第三章 低合金钢中 Cr、Mo 含量对耐腐蚀性的影响	47
第一节 油井管的合金成分要求	47
第二节 Cr 含量对耐腐蚀性能的影响	53
第三节 油井管抗硫钢中 Mo 含量的作用分析	57
参考文献	64
第四章 H_2S 和 CO_2 共存环境下油井管的耐腐蚀性能	65
第一节 H_2S 和 CO_2 共存环境下金属腐蚀规律及对材料的要求	65
第二节 油井管高温高压腐蚀试验	69
第三节 高钢级油井管韧性研究	83
参考文献	93
第五章 油井管耐腐蚀性能评价方法	94
第一节 油井管腐蚀评价参数及方法	94
第二节 NACE TM0177 标准介绍	101
第三节 NACE TM0177 腐蚀试验 A 法与 B 法对比分析	111
第四节 28CrMo44 钢在 NACE-A 溶液中的恒载荷试验与断裂行为	122
参考文献	125
第六章 双相不锈钢研究分析	127
第一节 双相不锈钢的发展历史	127
第二节 双相不锈钢的成分与性能	129
第三节 2205 双相不锈钢的耐腐蚀性能分析	132
第四节 双相不锈钢理化性能检测	135
第五节 双相不锈钢腐蚀试验	139

参考文献 145

第七章 石油管材耐腐蚀性能的对比与合理选用..... 147

第一节 油气井中的腐蚀环境 147

第二节 油气井防腐蚀的主要方法 151

第三节 石油管材耐腐蚀性能的对比分析 162

第四节 耐腐蚀油井管选用初探 177

参考文献 183

附录：油井管用不锈钢 / 镍基合金编号说明 184

第一章 油井管腐蚀概述

在油气田开采开发过程中，腐蚀是自始至终存在的严重问题，它不仅给油田造成了巨大的经济损失，而且还会带来一些灾难性的后果，如停工停产、环境污染及人员伤亡等。据统计，仅油气开采业每年因腐蚀而损耗的金属达其金属使用总量的 18%。以长庆油田为例，腐蚀造成的直接经济损失每年达 3176 万元，由此造成的间接经济损失可想而知。目前油田常见的腐蚀类型有因为 H_2S 、 CO_2 、溶解氧、溶解盐导致的电化学腐蚀以及因硫酸盐还原菌等微生物导致的生物腐蚀。随着油气开采条件的不断恶化，含水量越来越高，深层含 H_2S 、 CO_2 油气层的开发日益增多，酸化作业、注 CO_2 强化采油工艺的普遍推广，油田油井管及设备的腐蚀问题越来越严重，并成为油田和油井管生产厂急需解决的重要课题。

第一节 油井管腐蚀类型和危害

一、腐蚀的主要类型

油井管腐蚀主要是金属腐蚀（包括均匀腐蚀、点蚀、电化学腐蚀、多相流冲蚀等）与应力腐蚀开裂，它是油井管金属材料与环境介质之间发生化学或电化学作用而引起金属损失或应力腐蚀破坏，也包括上述因素与机械因素或其他因素共同作用的结果。油井管在井内常见的腐蚀介质有硫化物（如 H_2S ）、二氧化碳（ CO_2 ）、溶解氧（ O_2 ）、氯化物（ Cl^- ）等。

1. 硫化氢腐蚀

H_2S 是金属腐蚀的重要酸性气体之一。含有 H_2S 的油气称为酸性油气，由此引起的腐蚀称为酸性腐蚀。石油工业中的 H_2S 来源有三个方面：地层流体中的原生 H_2S ，硫酸盐还原菌（SRB）分解出的 H_2S ，添加的含硫化学剂，如磺化高分子化合物降解释放出的 H_2S 。 H_2S 腐蚀的形态有：均匀腐蚀，点蚀，硫化物应力腐蚀开裂（SSC）和氢致开裂（HIC），HIC 常常伴随着钢表面的氢鼓泡（HB）。干燥的 H_2S 对金属没有腐蚀性，当 H_2S 溶解在水中时变成弱酸并腐蚀铁，使金属的重量损失，结构的壁厚减薄，材料的强度降低，这是均匀腐蚀。当蚀坑以较高的速度向纵深发展，逐渐穿透管壁时将形成点蚀。 H_2S 溶于水降低了金属材料氢致开裂的临界拉应力，高强度钢易发生 SSC，低强度钢易发生 HIC 或 HB。SSC 和 HIC 是石油工业中最为严重、最危险的腐蚀，表现为金属没有多少重量损失即突然开裂。

2. 二氧化碳腐蚀

CO_2 溶于水后对钢铁具有很强的腐蚀性，由此引起的材料破坏统称为 CO_2 腐蚀。油气田的 CO_2 来源于天然气、油田伴生气、开采石油注入的 CO_2 、酸化作业注入的盐酸、采出水中 HCO_3^- 减压升温过程中分解释放出的 CO_2 。 CO_2 溶于水形成碳酸（ H_2CO_3 ），碳酸是

二元酸，在相同的 pH 值下，对钢铁的腐蚀比盐酸还严重。低碳钢的 CO_2 腐蚀速率可高达 7mm/a ，甚至更高，腐蚀产物为 FeCO_3 。新鲜的 FeCO_3 为黑色，暴露在空气中后会被氧化为氧化铁，颜色由黑变黄。

API 将 H_2S 腐蚀称为酸性腐蚀 (Sour Corrosion)，而将 CO_2 腐蚀称为甜性腐蚀 (Sweet Corrosion) 或无硫腐蚀。当含有 CO_2 的油气中硫化氢分压 $p_{\text{H}_2\text{S}}$ 超过 0.007kPa 时，腐蚀由 H_2S 控制。 CO_2 腐蚀一般不会造成应力腐蚀，主要是局部腐蚀。

3. 溶解氧腐蚀

在钻井过程中，由于钻井液循环系统不是密闭的，大气中的氧可以通过振动筛、钻井液池、钻井泵等设备混入钻井液中，成为游离氧，部分氧溶解在钻井液中，直到饱和状态。水中的溶解氧达到饱和状态时可含 $8 \sim 12\text{mg/L}$ ，而氧在相当低的含量下（小于 1mg/L ）就能引起腐蚀。室温下，在纯水中碳钢的腐蚀速率小于 0.04mm/a ，如果水中的氧含量达到饱和状态，其初始腐蚀速率可达 0.45mm/a 。几天之后，由于形成的锈层阻碍了氧的继续扩散，腐蚀速率才逐步下降，自然状态下腐蚀速率约为 0.1mm/a 。

氧在水中的溶解度是压力、温度及含盐量的函数，氧在盐水中的溶解度小于在淡水中的溶解度。因而，饱和盐水钻井液中含溶解氧量小，其腐蚀性较弱。然而，在含盐量较低的水中，溶解氧对碳钢的腐蚀将会出现局部腐蚀，腐蚀速率可达 3mm/a 。

氧对油井管的腐蚀作用如下：

(1) 电化学腐蚀。反应式为 $4\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 在 pH 值低于 4 时形成沉淀。在阳极处的溶液中，铁原子氧化成铁离子 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)；而在阴极处，氧与水化合形成氢氧根离子 ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)。

(2) 附着铁锈下的氧，因浓度差而形成电池腐蚀。

(3) 氧作为耗氧细菌的原料，使细菌大量繁殖产生腐蚀。

(4) 氧与其他腐蚀因素产生协同效应，加速钢材腐蚀。

4. 溶解盐腐蚀

油田水中含有相当数量的溶解盐，其中包括 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等，总矿化度从每升几千毫克至十几万毫克。

低浓度下，随着含盐量的增加腐蚀速率呈上升趋势。高浓度下，腐蚀速率先随盐浓度的增加而上升，然后再降低。这是因为，在低含盐量情况下，腐蚀速率的大小与水中离子导电性成正比关系，而当含盐量升高到一定程度时，氧在水中的溶解度随盐浓度的增加而不断下降，所以腐蚀速率又不断下降。

油井管的腐蚀， H_2S 、 CO_2 、 O_2 、 Cl^- 和水是主要腐蚀物质，其中， H_2S 、 CO_2 、 O_2 是腐蚀剂，水是载体， Cl^- 是催化剂。在高含硫油气田开发中，硫成为重要的腐蚀介质。

二、腐蚀的危害

众所周知，腐蚀给油气田开发生产带来的危害往往是灾难性的，不仅经济损失巨大，而且对人类的生存环境、生态平衡以及自然环境都将带来无可弥补的损失。例如，1971 年我国四川油田建设的从四川威远到成都的威—成天然气集输管线，输气后因腐蚀破裂发生管线爆炸燃烧，直接经济损失达 7000 万元。四川达—窝输气管线，也因为 H_2S 腐蚀造成管线开裂爆炸事故（图 1.1），致使 24 人死亡并有大量的家禽、家畜死亡。

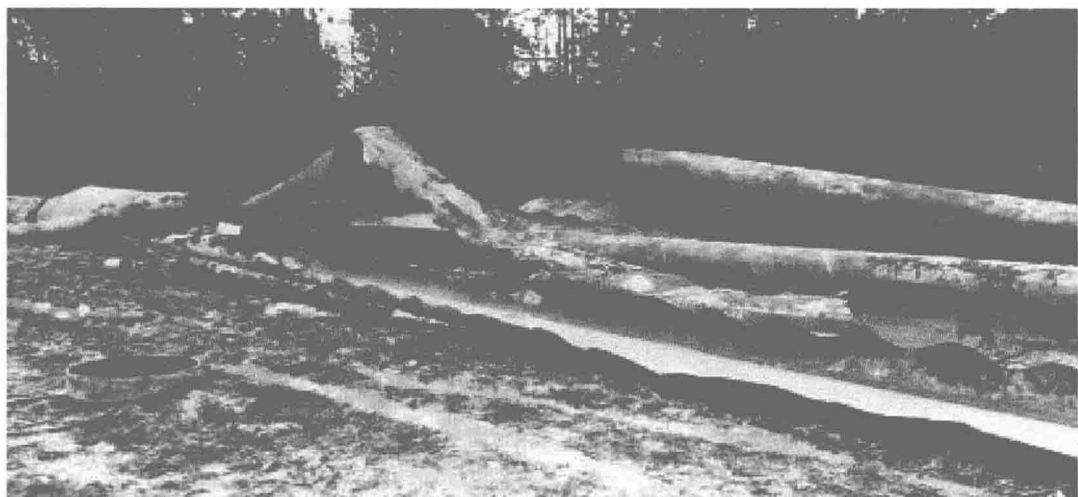


图 1.1 四川达一窝管线失效现场

另外，中国石油塔里木油田分公司的雅克拉油田，一口气井在采气过程中因腐蚀造成油管穿孔，导致井口着火，大火整整燃烧了 72 天，直接经济损失 3000 万元。1980 年，英国北海油田的一座海洋石油平台，由于腐蚀疲劳倾覆（图 1.2）导致 123 人丧生大海，石油减产 12%，事故轰动了当时的整个西方世界。

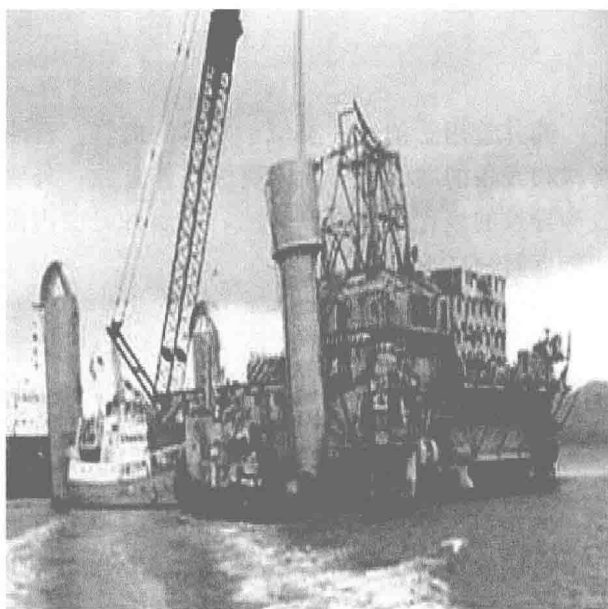
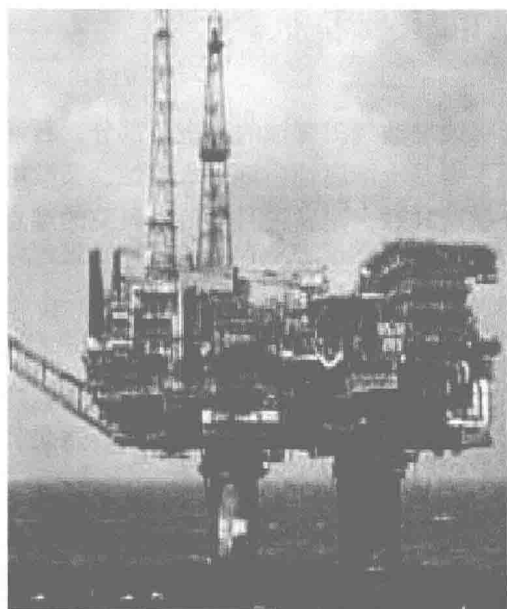


图 1.2 北海石油平台及倾覆残骸

除此之外，油田的原油集输管道因腐蚀泄漏还会造成对农田、湖泊、河流的环境严重污染，图 1.3、图 1.4 分别是现场实况。

总之，未来的石油工业将面临着严峻考验，其中油、气井开采越是到中后期地层的含水量就越高，地层水中的矿化度也越来越高，对钢管基体金属的加速腐蚀、颗粒冲蚀、氧腐蚀以及氯离子腐蚀等腐蚀环境条件也更加苛刻。



图 1.3 管线腐蚀泄漏的原油污染水塘

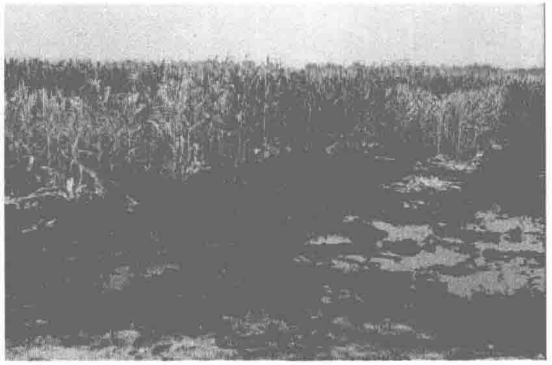


图 1.4 原油泄漏污染农田

另外，随着深井、超深井的不断开发，还会导致井下温度升高、压力提高，与此同时，强腐蚀性环境油气井的开发， CO_2 、 H_2S 和 Cl^- 含量上升，这些都将导致油气田腐蚀更趋严重。例如，在我国川渝地区的元坝海相地层的天然气田，平均井深 7000 ~ 7500m，最深达 7860m。地层压力高达 100MPa 甚至更高，井下温度 160 ~ 180℃， H_2S 分压在 15MPa 以内， Cl^- 浓度高达 200000mg/L，pH 值 ≥ 3 ，同时含有 CO_2 。如此苛刻的腐蚀环境，对油井管的选择和使用提出了越来越多的质量要求。

第二节 油井管腐蚀的主要特征

油井管用于油气田类似于人体的血管，石油管腐蚀是油气田腐蚀的最主要部分。石油管材和设备的腐蚀又分为内腐蚀和外腐蚀：外腐蚀主要是土壤腐蚀、地下水腐蚀、杂散电流等导致的极化电流电位腐蚀；内腐蚀是由内部介质所导致，是腐蚀科学目前研究的难点和热点问题之一。

石油管材与设备的内腐蚀主要有以下显著特点：

- (1) 气、水、烃、固体粒子共存的多相流腐蚀介质。
- (2) 高温和高压环境条件。
- (3) H_2S 、 CO_2 、 O_2 、 Cl^- 和水是主要腐蚀物质，其中 H_2S 、 CO_2 、 O_2 是腐蚀剂，水是载体， Cl^- 是催化剂。
- (4) 高含硫油气田开发，硫成为重要的腐蚀物质。

金属腐蚀主要是由与金属溶解（阳极过程）共轭的去极化过程（阴极过程）所控制。图 1.5 是金属腐蚀阳极溶解示意图，其中阴极和阳极金属棒一端用导线连接，另一端浸在电解液中形成电池回路。随着阳极金属电荷逐渐向阴极转移，阳极金属逐渐溶解，而阴极金属棒去极化起到了保护作用。这一腐蚀原理同样适用于解释油井管在井下服役过程中，局部位置在腐蚀环境中形成局部电位差的电化学腐蚀问题。如图 1.6 所示，在形成电位差的金属微观组织相结构之间，处在阳极区的金属表面，由于腐蚀介质及电位差的作用不断地失去原子核外的电子而呈阳离子状态，活性化的自由电子不断地跑向阴极区，从而使阴极区得到电子而趋于稳定。这便是金属电化学腐蚀的基本原理。

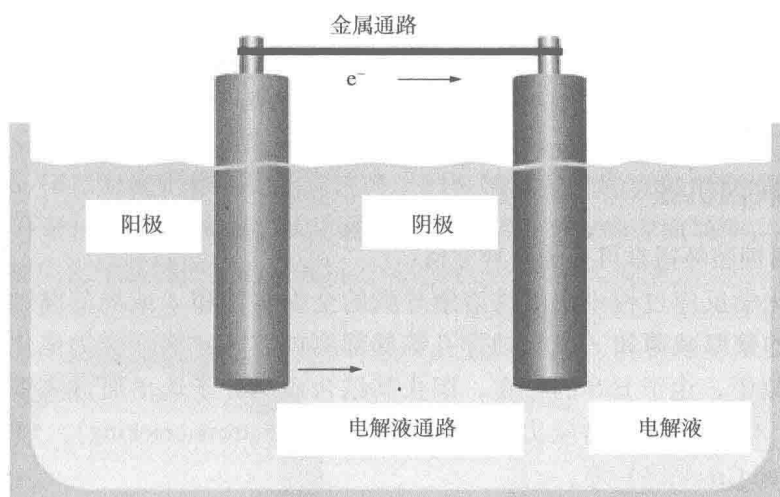


图 1.5 金属电解示意图

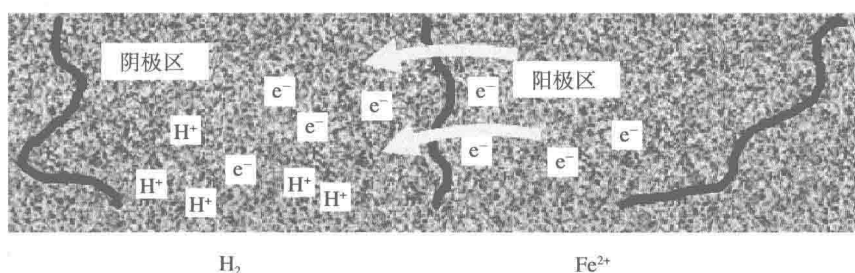


图 1.6 金属电化学腐蚀示意图

油井管在服役环境中的上述三种腐蚀剂， H_2S 和 CO_2 的腐蚀属于氢去极化腐蚀， O_2 是氧去极化腐蚀，具体反应如图 1.7 所示。

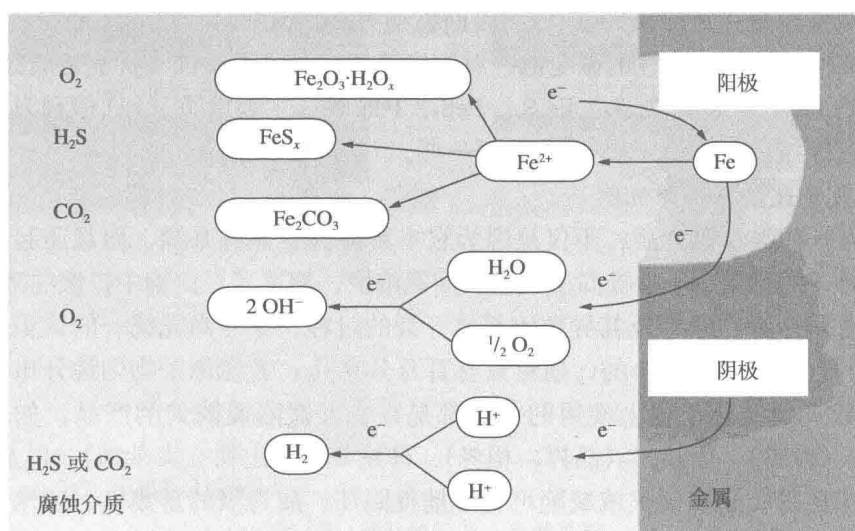


图 1.7 三种腐蚀剂 H_2S 、 CO_2 、 O_2 腐蚀示意图

第三节 油井管腐蚀机理

一、H₂S 腐蚀机理

硫化氢的腐蚀破坏通常可分为两种类型：

一类为电化学反应过程中阳极铁溶解导致的全面腐蚀和 / 或局部腐蚀，表现为金属构件（管材）的壁厚减薄和 / 或点蚀穿孔等局部腐蚀破坏；另一类为电化学反应过程中阴极析出的氢原子，由于 H₂S 的存在，阻止其结合成氢分子逸出而进入钢中，从而导致 H₂S 环境开裂，例如，硫化物应力开裂（SSC，sulfide stress cracking）、氢致开裂（HIC，Hydrogen-Induced Cracking）等。

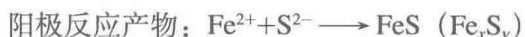
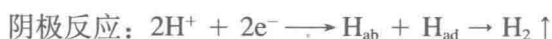
1. 硫化氢电化学腐蚀机理

H₂S 只有溶解在水中才具有腐蚀性。H₂S 一旦溶于水便立即离解呈酸性，其离解反应：



释放出的氢离子是强去极化剂，易在阴极夺取电子，促进阳极溶解反应，使钢铁遭受腐蚀。

H₂S 水溶液对钢铁的电化学腐蚀过程，人们习惯用如下反应式表示：



式中，H_{ad} 为钢表面吸附的氢原子，H_{ab} 为钢中吸附的氢原子。

阳极反应生成的腐蚀产物 Fe_xS_y 与钢表面黏结力差，易脱落。它的电位较高，于是作为阴极与钢铁基体构成一个活性的微电池，对钢铁基体继续进行腐蚀（特别是局部腐蚀）。

腐蚀产物 Fe_xS_y 主要有 Fe₉S₈、Fe₃S₄、FeS₂、FeS 等，主要取决于 pH 值和 H₂S 浓度。其中，Fe₉S₈ 保护性最差，FeS₂ 和 FeS 相对好一些。

2. 硫化氢导致氢损伤的机理

H₂S 作为一种强渗氢介质，不仅是因为它本身提供了氢的来源，而且还起着阻碍氢原子结合成氢分子的作用，于是提高了钢铁表面氢浓度，加速了氢向钢中扩散的溶解过程。

关于氢在钢中存在状态及其导致钢基体开裂的过程，至今尚无统一的认识。但普遍认为，钢中氢的含量一般是很小的，通常只有百万分之几；若氢原子均匀地分布于钢中，则难以萌生裂纹，而实际工程上使用的钢铁都是存在着缺陷或缺欠的产品，如点缺欠（空位）、线缺欠（位错）、面缺欠（晶界、相界）、体缺欠（析出物、夹杂物），以及带状组织、三向应力集中区等，这些缺欠或缺陷可将氢捕捉陷住，成为氢的富集区。通常把这些缺陷或缺欠称为陷阱。当氢原子在陷阱中富集到一定程度便会形成氢分子，产生很高的内压（可达 300MPa），足以产生鼓泡或微裂纹。

硫化氢导致的氢损伤包括：硫化物应力开裂（SSC）/ 应力腐蚀开裂（SCC）、氢应力

开裂 (HSC)、氢致开裂 (HIC)、阶梯裂纹 (SWC)、软区开裂 (SZC)、应力定向氢致开裂 (SOHIC) 等。图 1.8 列出了一组油井管硫化氢应力腐蚀失效的断口照片，其中图 1.8 (a) 为硫化氢应力腐蚀开裂的钻杆管体横截面断口，图 1.8 (b) 为硫化物电化学腐蚀产生的集聚腐蚀坑及坑底微裂纹扩展形成的钻具断口，图 1.8 (c) 为钻杆管体硫化氢应力开裂的断口形貌，图 1.8 (d) 为硫化物电化学腐蚀产生的腐蚀坑及坑底腐蚀产物，图 1.8 (e) 为金属次表面氢致开裂形成的阶梯裂纹以及裂纹扩展贯穿后形成的表面缺陷，图 1.8 (f) 为油井管内壁硫化物电化学腐蚀产生的腐蚀坑及坑底微裂纹的放大观察。

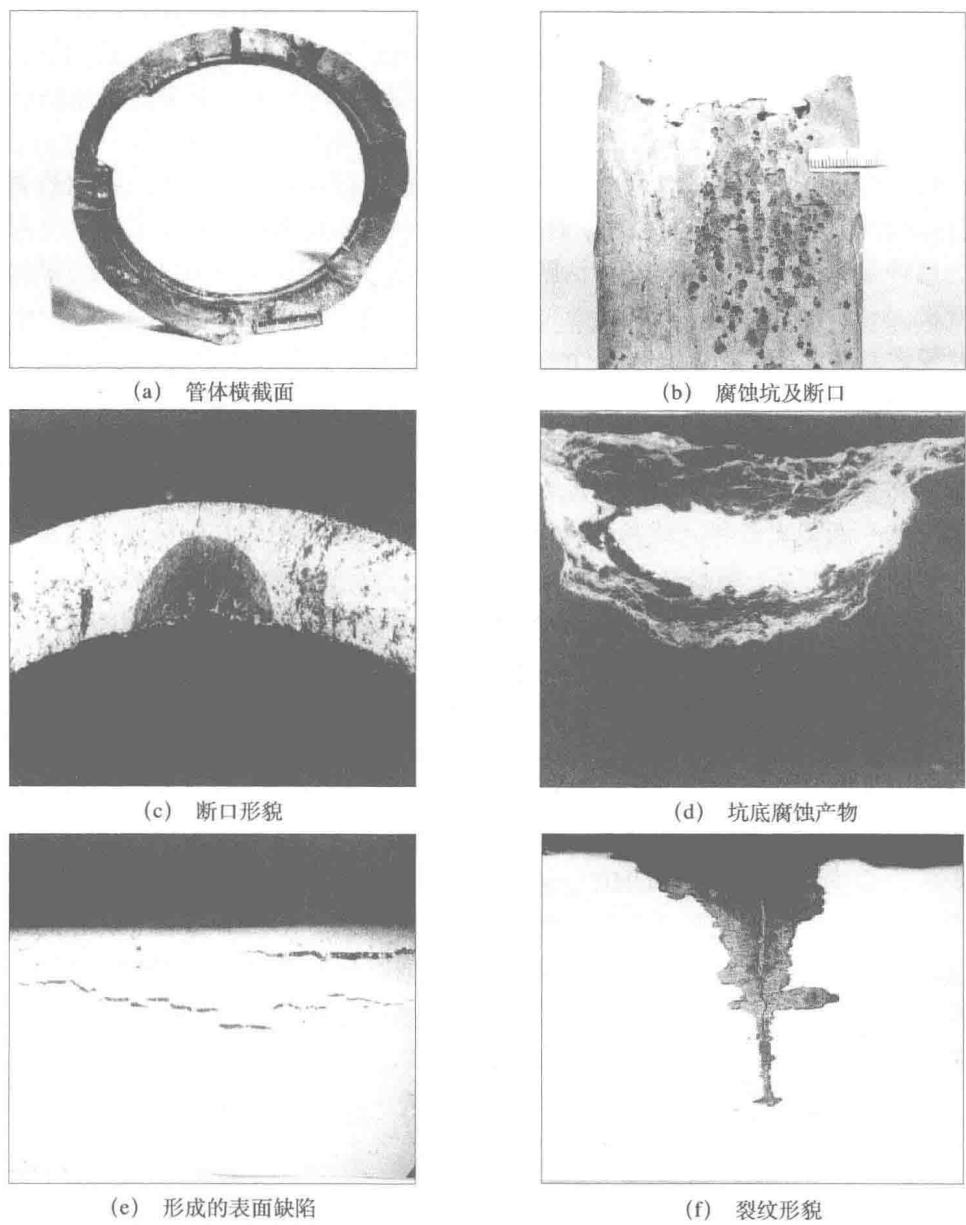


图 1.8 油井管的 H_2S 腐蚀形貌

总之，以硫化物应力开裂为主导因素引起的油井管失效，多表现为宏观的材质脆性裂纹扩展失效，无论材质的宏观韧性高低，断口多表现为脆性。而且断裂过程的时间短，突

发性和风险性很大。

美国腐蚀工程师学会 NACE MR 0175/ISO 15156-1 (2001) 标准明确了硫化氢导致的几种氢损伤的定义：

(1) 硫化物应力开裂 (SSC, sulfide stress cracking)：在有水和 H_2S 存在的情况下，与腐蚀和拉应力（残留的和 / 或外加的）有关的一种金属开裂。SSC 是氢应力开裂 (HSC) 的一种形式，它与在金属表面因酸性腐蚀所产生的氢原子引起的金属脆性有关。在硫化物存在时，会促进氢的吸收。原子氢能扩散进金属，降低金属的韧性，增加裂纹的敏感性。高强度金属材料 and 较硬的焊缝区域易于发生 SSC。

(2) 应力腐蚀开裂 (SCC, stress corrosion cracking)：在有水和 H_2S 存在的情况下，与局部腐蚀的阳极过程和拉应力（残留的或施加的）相关的一种金属开裂。氯化物和 / 或氧化剂和高温能增加金属产生应力腐蚀开裂的敏感性。

(3) 氢应力开裂 (HSC, hydrogen stress cracking)：金属在有氢和拉应力（残留的或施加的）存在的情况下出现的一种裂纹。HSC 描述了一种产生在对 SSC 不敏感的金属中的一种裂纹。这种金属作为阴极和另一种活跃腐蚀的金属成为阳极形成电偶，在有氢时，金属就可能变脆。

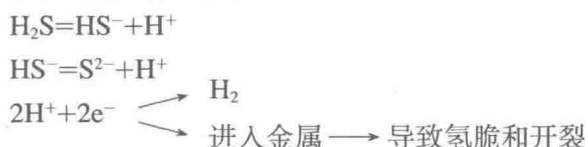
(4) 氢致开裂 (HIC, hydrogen induced cracking)：当氢原子扩散进入钢铁中并在陷阱处结合成氢分子（氢气）时，所引起的在碳钢中和低合金钢中的平面裂纹。裂纹是由于氢的聚集点压力增大而产生的，氢致开裂的产生不需要施加外部的应力，能够引起 HIC 的聚集点常常在于钢中杂质水平较高的地方，那是由于杂质偏析和在钢中合金元素形成的具有较高密度的平面型夹渣和 / 或具有异常显微组织（如带状组织）的区域，这种类型的氢致开裂与焊接无关。

(5) 阶梯裂纹 (SWC, step wise cracking)：在钢材中连接相邻平面内的氢致开裂的一种裂纹。连接氢致开裂而产生的阶梯裂纹取决于裂纹间的局部应变和裂纹周围钢由于溶解的氢引起的脆性。HIC/SWC 往往与生产钢管和容器的低强度钢板有关。

(6) 软区开裂 (SZC, soft zone cracking)：SSC 的一种形式，可能现于钢局部屈服强度低的软区。在外加载荷作用下，软区可能会屈服，并局部累计塑性应变，使一种本来在别的情况下抗 SSC 的材料发生 SSC 开裂敏感性增加。

(7) 应力定向氢致裂纹 (SOHIC, stress-oriented hydrogen induced cracking)：大约与主应力（残余的或施加的）方向垂直的一些交错小裂纹，导致了像梯子一样的，将已有 HIC 裂纹连接起来的（通常细小的）一组裂纹。SOHIC 与 SSC 和 HIC/SWC 有关。在纵焊缝钢管的母材和压力容器焊缝的热影响区都观察到 SOHIC。

总之， H_2S 氢去极化腐蚀的阴极反应过程如下：



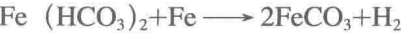
二、 CO_2 腐蚀机理

CO_2 腐蚀是油气田井下油管、套管和集输管线管的重要腐蚀类型，而且近年来日趋成为主要危害。目前，对于 CO_2 腐蚀过程中的阴极、阳极反应机制还存在着一些争议：

De Waard 和 Lotz 认为，阳极反应是分多步完成的，主要是 $\text{Fe} + 2\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ，而 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 在高温下不稳定发生分解： $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 只有少量的 FeCO_3 是通过 $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{FeCO}_3$ 生成的。

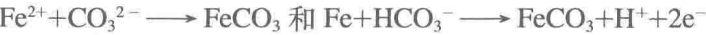
而阴极反应主要是： $\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}$ ； $2\text{H} \longrightarrow \text{H}_2$ 。

Xia Chou 和 Szklarska-Smialowska 提出，腐蚀机制有两种，其中一种阳极反应为 $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{FeCO}_3$ ，另外一种阳极反应是铁水合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 HCO_3^- 作用生成 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ，然后，



阴极反应为： $2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ 。

O.Gundele 和 White 认为 CO_2 腐蚀的阳极过程为：



阴极过程为： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ 和 $2\text{HCO}_3^- + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-}$ 。

Ueda 认为，对于含 Cr 钢，阳极反应有 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+$ 和 $\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ，而阴极反应主要是氢原子的还原。

在腐蚀介质的成分、温度、pH 值和材料等因素变化时，腐蚀机理也可能随之发生变化。Nesic 等人在研究中发现，在 pH 值 < 4 和 pH 值 > 5 的情况下，存在着截然不同的两种阳极反应机制， $4 < \text{pH 值} < 5$ 中间区域为从一种机制向另一种机制转变的过程。

CO_2 腐蚀的基本特征是局部腐蚀，其腐蚀形态往往表现为台地状腐蚀、坑腐蚀及瓣状腐蚀，这和 CO_2 腐蚀产物 FeCO_3 膜及 CaCO_3 垢等的沉积有关。当材料表面形成不完整的或局部损坏、脱落的膜层时，在材料表面不同覆盖度区域之间就形成了具有很强自催化效应的腐蚀电偶或闭塞电池， CO_2 的局部腐蚀就是这种腐蚀电偶作用的结果，该观点已经得到认可。

虽然上述机制各有自己的理论基础，但是， CO_2 反应的最终产物主要为 FeCO_3 以及腐蚀过程中阴极反应过程控制着钢的腐蚀速率的观点已经基本得到公认。

Ikeda 等人将碳钢和含 Cr 钢的 CO_2 腐蚀机制以图 1.9 表示，从图上可以看出，含 Cr 可导致材料具有完全不同的腐蚀机理。

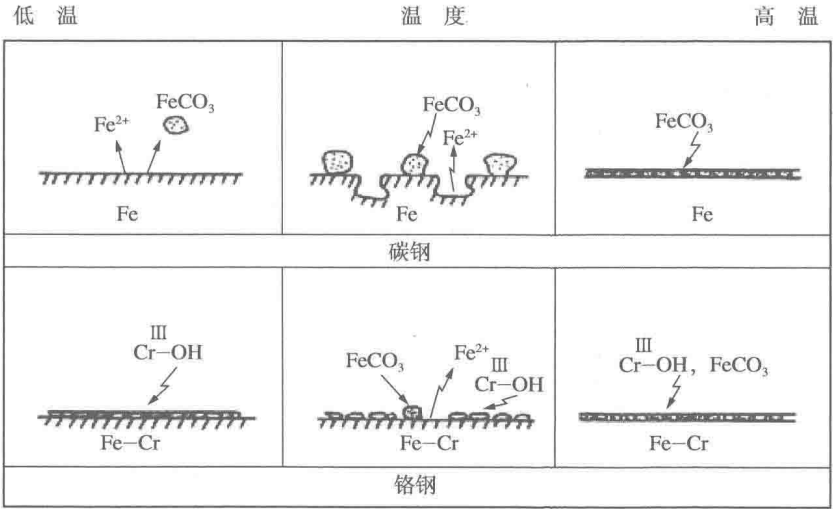


图 1.9 含铬钢的 CO_2 腐蚀模型

对于像 13Cr 钢表面腐蚀产物膜的成分，目前争议很大。Hashimoto 等认为膜中 Cr 主要以 CrOH 形式存在，而 Obefjord 则认为 Cr_2O_3 是钝化膜的主要成分。根据我们的研究结果，不同温度下，材料表面的膜层结构如图 1.10 所示。

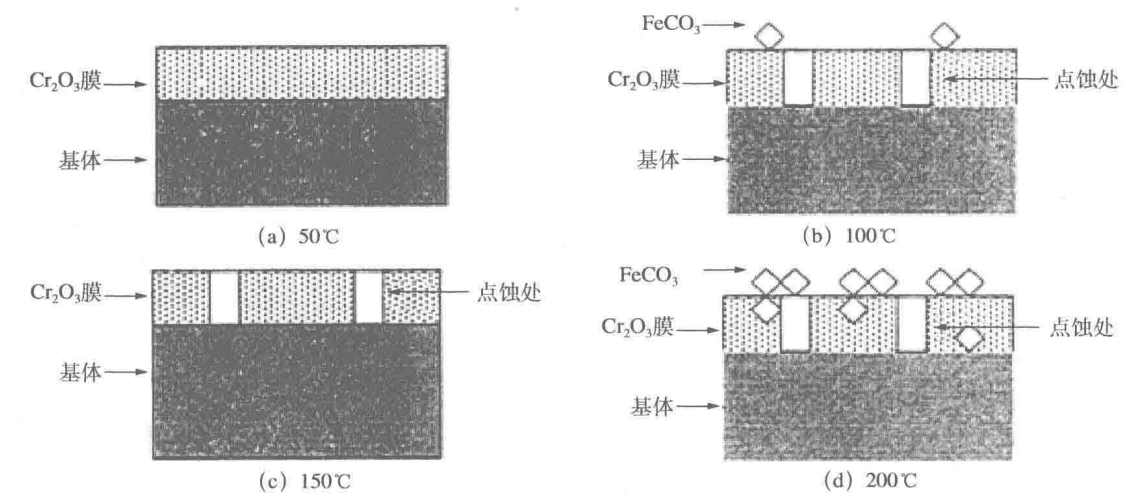


图 1.10 不同温度试样表面腐蚀产物膜结构示意图

CO_2 腐蚀反应的过程包括 FeCO_3 晶核形成和晶粒长大两部分。受晶粒长大和物质传递等影响，形成界限分明的 2 ~ 3 层腐蚀产物形态，如图 1.11，其中最内层腐蚀产物较为致密，与机体结合较为牢固，中间层由明显的颗粒状 FeCO_3 组成，如图 1.12 所示；有时在颗粒状结晶层中有孔洞，如图 1.13 所示；产物膜的最外层由相对细小的晶粒所组成，如图 1.14 所示。

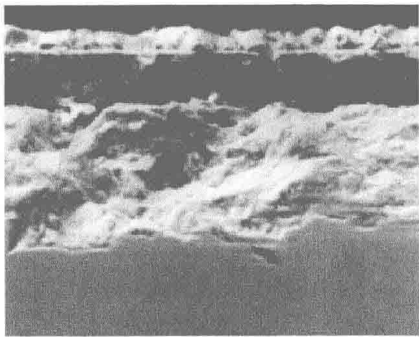


图 1.11 CO_2 腐蚀膜的三层形态

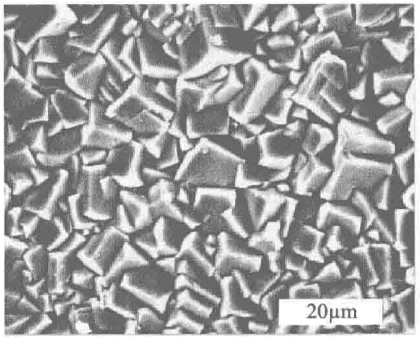


图 1.12 中间层大颗粒的 FeCO_3 晶体

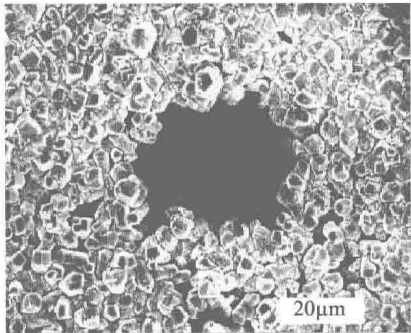


图 1.13 中间层中的空洞

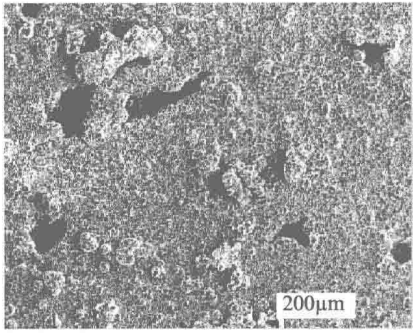


图 1.14 腐蚀产物最外层细密但有孔的形貌