

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

典型材料油气田腐蚀 实验评价方法

刘智勇 李晓刚 杜翠薇 董超芳 著



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛
“十三五”国家重点出版物出版规划项目

典型材料油气田腐蚀 实验评价方法

刘智勇 李晓刚 杜翠薇 董超芳 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书面向 H_2S - CO_2 共存条件下的选材原则及实验方法的迫切需求,针对既有相关标准在解决实际工况条件的局限和不足的问题,结合我国油气田环境材料腐蚀行为评价的工程案例,系统总结了典型工况体系下开展材料或防护措施适应性评价的方法和原理,可为我国油气田材料腐蚀评价方法的建立和完善提供依据和参考。全书共分 9 章:第 1、2 章概述油气田腐蚀机理与类型,以及其评价与防护方法;第 3、4 章介绍 CO_2 注入井环空环境应力腐蚀规律和防护方法;第 5~9 章分别介绍了高含 H_2S - CO_2 气井油套管材料腐蚀规律、高含 H_2S - CO_2 油井油管材料腐蚀规律、高含 H_2S - CO_2 油气井材料腐蚀寿命评价方法、高含 H_2S - CO_2 天然气井口装置材料腐蚀规律、高含 H_2S - CO_2 天然气集输管道腐蚀规律。

本书可供油气田腐蚀防护工作人员及相关科研人员和技术人员阅读,也可供材料腐蚀与防护专业大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

典型材料油气田腐蚀实验评价方法/刘智勇等著. —北京:科学出版社, 2016.6

(中国腐蚀状况及控制战略研究丛书)

ISBN 978-7-03-048372-0

I. ①典… II. ①刘… III. ①油气田—石油机械—防腐 IV. ①TE98

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 115150 号

责任编辑:顾英利 李丽娇/责任校对:彭珍珍

责任印制:肖 兴/封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

安泰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 6 月第一次印刷 印张:12 1/4

字数:225 000

定价:88.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书

顾问委员会

主任委员：徐匡迪 丁仲礼

委员（按姓氏笔画排序）：

丁一汇	丁仲礼	王景全	李 阳	李鹤林	张 偲
金翔龙	周守为	周克崧	周 廉	郑皆连	孟 伟
郝吉明	胡正寰	柯 伟	侯立安	聂建国	徐匡迪
翁宇庆	高从堦	曹楚南	曾恒一	缪昌文	薛群基
魏复盛					

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书

总编辑委员会

总 主 编：侯保荣

副总主编：徐滨士 张建云 徐惠彬 李晓刚

编 委（按姓氏笔画排序）：

马士德	马化雄	马秀敏	王福会	尹成先	朱锡昶
任小波	任振铎	刘小辉	刘建华	许立坤	孙虎元
孙明先	杜 敏	杜翠薇	李少香	李伟华	李言涛
李金桂	李济克	李晓刚	杨朝晖	张劲泉	张建云
张经磊	张 盾	张洪翔	陈卓元	欧 莉	岳清瑞
赵 君	胡少伟	段继周	侯保荣	宫声凯	桂泰江
徐玮辰	徐惠彬	徐滨士	高云虎	郭公玉	黄彦良
常 炜	葛红花	韩 冰	雷 波	魏世丞	

丛 书 序

腐蚀是材料表面或界面之间发生化学、电化学或其他反应造成材料本身损坏或恶化的现象,从而导致材料的破坏和设施功能的失效,会引起工程设施的结构损伤,缩短使用寿命,还可能导致油气等危险品泄漏,引发灾难性事故,污染环境,对人民生命财产安全造成重大威胁。

由于材料,特别是金属材料的广泛应用,腐蚀问题几乎涉及各行各业。因而腐蚀防护关系到一个国家或地区的众多行业和部门,如基础设施工程、传统及新能源设备、交通运输工具、工业装备和给排水系统等。各类设施的腐蚀安全问题直接关系到国家经济的发展,是共性问题,是公益性问题。有学者提出,腐蚀像地震、火灾、污染一样危害严重。腐蚀防护的安全责任重于泰山!

我国在腐蚀防护领域的发展水平总体上仍落后于发达国家,它不仅表现在防腐蚀技术方面,更表现在防腐蚀意识和有关的法律法规方面。例如,对于很多国外的房屋,政府主管部门依法要求业主定期维护,最简单的方法就是在房屋表面进行刷漆防蚀处理。既可以由房屋拥有者,也可以由业主出资委托专业维护人员进行防护工作。由于防护得当,许多使用上百年的房屋依然完好、美观。反观我国的现状,首先是人们的腐蚀防护意识淡薄,对腐蚀的危害认识不清,从设计到维护都缺乏对腐蚀安全问题的考虑;其次是国家和各地区缺乏与维护相关的法律与机制,缺少腐蚀防护方面的监督与投资。这些原因就导致了我国在腐蚀防护领域的发展总体上相对落后的局面。

中国工程院“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目工作的开展是当务之急,在我国经济快速发展的阶段显得尤为重要。借此机会,可以摸清我国腐蚀问题究竟造成了多少损失,我国的设计师、工程师和非专业人士对腐蚀防护了解多少,如何通过技术规程和相关法规来加强腐蚀防护意识。

项目组将提交完整的调查报告并公布科学的调查结果,提出切实可行的防腐蚀方案和措施。这将有效地促进我国在腐蚀防护领域的发展,不仅有利于提高人们的腐蚀防护意识,也有利于防腐技术的进步,并从国家层面上把腐蚀防护工作的地位提升到一个新的高度。另外,中国工程院是我国最高的工程咨询机构,没有直属的科研单位,因此可以比较超脱和客观地对我国的工程技术问题进行评估。把这样一个项目交给中国工程院,是值得国家和民众信任的。

这套丛书的出版发行,是该重大咨询项目的一个重点。据我所知,国内很多领域的知名专家学者都参与到丛书的写作与出版工作中,因此这套丛书可以说涉及

了我国生产制造领域的各个方面,应该是针对我国腐蚀防护工作的一套非常全面的丛书。我相信它能够各领域的防腐蚀工作者提供参考,用理论和实例指导我国的腐蚀防护工作,同时我也希望腐蚀防护专业的研究生甚至本科生都可以阅读这套丛书,这是开阔视野的好机会,因为丛书中提供的案例是在教科书上难以学到的。因此,这套丛书的出版是利国利民、利于我国可持续发展的大事情,我衷心希望它能得到业内人士的认可,并为我国的腐蚀防护工作取得长足发展贡献力量。

徐匡迪

2015年9月

丛书前言

众所周知,腐蚀问题是世界各国共同面临的问题,凡是使用材料的地方,都不同程度地存在腐蚀问题。腐蚀过程主要是金属的氧化溶解,一旦发生便不可逆转。据统计估算,全世界每 90 秒钟就有一吨钢铁变成铁锈。腐蚀悄无声息地进行着破坏,不仅会缩短构筑物的使用寿命,还会增加维修和维护的成本,造成停工损失,甚至会引起建筑物结构坍塌、有毒介质泄漏或火灾、爆炸等重大事故。

腐蚀引起的损失是巨大的,对人力、物力和自然资源都会造成不必要的浪费,不利于经济的可持续发展。震惊世界的“11·22”黄岛中石化输油管道爆炸事故造成损失 7.5 亿元人民币,但是把防腐蚀工作做好可能只需要 100 万元,同时避免灾难的发生。针对腐蚀问题的危害性和普遍性,世界上很多国家都对各自的腐蚀问题做过调查,结果显示,腐蚀问题所造成的经济损失是触目惊心的,腐蚀每年造成损失远远大于自然灾害和其他各类事故造成损失的总和。我国腐蚀防护技术的发展起步较晚,目前迫切需要进行全面的腐蚀调查研究,摸清我国的腐蚀状况,掌握材料的腐蚀数据和有关规律,提出有效的腐蚀防护策略和建议。随着我国经济社会的快速发展和“一带一路”战略的实施,国家将加大对基础设施、交通运输、能源、生产制造及水资源利用等领域的投入,这更需要我们充分及时地了解材料的腐蚀状况,保证重大设施的耐久性和安全性,避免事故的发生。

为此,中国工程院设立“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目,这是一件利国利民的大事。该项目的开展,有助于提高人们的腐蚀防护意识,为中央、地方政府及企业提供可行的意见和建议,为国家制定相关的政策、法规,为行业制定相关标准及规范提供科学依据,为我国腐蚀防护技术和产业发展提供技术支持和理论指导。

这套丛书包括了公路桥梁、港口码头、水利工程、建筑、能源、火电、船舶、轨道交通、汽车、海上平台及装备、海底管道等多个行业腐蚀防护领域专家学者的研究工作经验、成果以及实地考察的经典案例,是全面总结与记录目前我国各领域腐蚀防护技术水平和发展现状的宝贵资料。这套丛书的出版是该项目的一个重点,也是向腐蚀防护领域的从业者推广项目成果的最佳方式。我相信,这套丛书能够积极地影响和指导我国的腐蚀防护工作和未来的人才培养,促进腐蚀与防护科研成果的产业化,通过腐蚀防护技术的进步,推动我国在能源、交通、制造业等支柱产业上的长足发展。我也希望广大读者能够通过这套丛书,进一步关注我国腐蚀防护技术的发展,更好地了解和认识我国各个行业存在的腐蚀问题和防腐策略。

在此,非常感谢中国工程院的立项支持以及中国科学院海洋研究所等各课题承担单位在各个方面的协作,也衷心地感谢这套丛书的所有作者的辛勤工作以及科学出版社领导和相关工作人员的共同努力,这套丛书的顺利出版离不开每一位参与者的贡献与支持。

侯保荣

2015年9月

前 言

油气资源是现代工业的食粮和血液,其充分供给是一个国家发展的重要保障。油气田环境是腐蚀最苛刻的工业环境之一,其腐蚀直接损失和间接损失巨大。1969年英国《Hoar 报告》报道,英国每年因腐蚀造成的经济损失估计不少于 23.65 亿英镑。我国对腐蚀损失的统计表明,腐蚀造成的损失约占国内生产总值(GDP)的 4%,而石油石化行业约占 GDP 的 6%左右。随着石油天然气资源的日益减少,国际油气工业已经进入高硫-高酸劣质原油和天然气大规模开采时代;且我国是优质油气资源相对匮乏的国家,相关腐蚀情况更为严峻。

H_2S - CO_2 环境腐蚀是个老问题,也是油气工业界普遍面临的难题之一,有超过 70 年的研究历史。国际上通常采用的防腐方法是以材料防腐为主、工艺防腐为辅,并注重耐蚀材料及防腐蚀工艺的研发与推广,以保证装备的长期可靠和高效能。我国思路有所不同,很多情况以工艺防腐为主、材料防腐为辅。这导致腐蚀问题更为突出,其直接和间接经济损失巨大。

我国塔里木、长庆、四川、华北、江汉、东海及南海等主要油气田均存在严重的 CO_2 腐蚀,而四川、辽河、长庆以及东海和南海油气田存在更为复杂苛刻的 H_2S - CO_2 腐蚀。近十几年来,我国相继在中东部地区开发了多个高含 H_2S - CO_2 油气田。此外,为了解决伴生 CO_2 的大量封存问题,我国多个油田发展了 CO_2 驱油与封存技术,在 CO_2 注入条件下易发生次生 H_2S - CO_2 腐蚀问题。

关于 H_2S - CO_2 共存条件下的选材原则,很多权威研究机构和学者给出了一些指导建议和规范准则。NACE MR0175、NACE TM0177、NACE TM0284、EFC17、EFC16、ISO 15156 等标准,已经成为在 H_2S 环境下设备结构选材和试验的重要依据。这些标准给出了系统详细的含 H_2S - CO_2 环境选材标准测试方法,建立了 H_2S 临界分压值体系,以及典型耐蚀合金的应用界限和条件。但鉴于实际工况条件的复杂性和未知因素的不确定性,上述方法体系仍存在局限和不足。特别是在工艺防腐为主、材料防腐为辅的情况下,需要及时系统开展相应的材料或防护措施适应性试验评价,对实际需求进行有益补充。

本书总结了我们多年来在相关领域的一些探索和心得,由于专业水平及实践经验的局限,书中不足之处在所难免;此书旨在抛砖引玉,恳请读者批评指正!

本书的研究结果是集体智慧的结晶,向所有参与研究的科研人员深表谢意!成书过程中课题组贾志军博士、赵天亮博士、陈闽东博士、刘然克博士、胡亚博硕士、邢云颖硕士、李建宽硕士、李浩硕士、刘琦硕士等参与了本书工作。

本书工作得到吉林油田王峰教授级高工、黄天杰高工、张德平高工、中国石油集团钻井工程技术研究院黄红春高工、中国石油勘探开发研究院孟庆坤研究员、聂臻高工、中国特种设备检测研究院陶雪荣研究员、何仁洋研究员、北京工业大学王新华教授等的大力支持，特此感谢。

中国工程院重大咨询项目“我国腐蚀状况及控制战略研究(2016-06-ZD-01)”、国家科学技术部基础性专项“中国材料腐蚀现状及材料腐蚀对自然环境污染情况调查”(2012FY113000)；国家“863”计划项目“基于腐蚀的油气管道用高强钢寿命预测关键技术及微损评价技术研究”(2012AA040105)；国家科技支撑计划项目“基于风险的油气管道事故预防关键技术研究”(2011BAK06B01)等项目支持了本书的研究，在此一并致谢！

目 录

丛书序	
丛书前言	
前言	
第1章 油气田腐蚀机理与类型	1
1.1 引言	1
1.2 腐蚀机理	1
1.2.1 CO ₂ 腐蚀机理	2
1.2.2 H ₂ S 腐蚀机理	3
1.2.3 H ₂ S-CO ₂ 共存体系下的腐蚀机理和特征	4
1.3 腐蚀类型	5
1.3.1 全面腐蚀与局部腐蚀	5
1.3.2 应力作用下的腐蚀	6
1.3.3 应力腐蚀机理及其影响因素	6
1.3.4 冲刷腐蚀及其影响因素	7
参考文献	9
第2章 油气田腐蚀评价与防护方法	13
2.1 引言	13
2.2 油气田腐蚀评价方法	13
2.2.1 CO ₂ 腐蚀	13
2.2.2 H ₂ S 腐蚀	21
2.2.3 冲刷腐蚀	24
2.3 腐蚀预测模型	26
2.3.1 CO ₂ 腐蚀预测模型	26
2.3.2 H ₂ S 腐蚀预测模型	30
2.3.3 H ₂ S-CO ₂ 腐蚀预测模型	30
2.4 油气田腐蚀防护	31
参考文献	32
第3章 CO ₂ 注入井环空环境应力腐蚀规律研究	35
3.1 引言	35

3.2 研究方法	36
3.2.1 水样分析	36
3.2.2 模拟条件的制定	37
3.2.3 研究过程	37
3.3 研究结果	38
3.3.1 油管环空环境开裂特征	38
3.3.2 实验室模拟实验结果	40
3.4 分析与讨论	45
3.4.1 室内外相关性分析	45
3.4.2 腐蚀环境分析	45
3.4.3 应力腐蚀机理分析	48
3.5 结论	49
第4章 CO ₂ 注入井环空腐蚀防护方法研究	50
4.1 引言	50
4.2 研究方法	50
4.2.1 应力腐蚀试验	50
4.2.2 电化学实验	51
4.3 研究结果	52
4.3.1 缓蚀剂种类的影响	52
4.3.2 缓蚀剂浓度的影响	54
4.3.3 抗硫腐蚀添加剂的选择	57
4.4 分析与讨论	65
4.5 结论	66
第5章 高含 H ₂ S-CO ₂ 气井油套管材料腐蚀规律研究	67
5.1 引言	67
5.2 研究方法	67
5.2.1 模拟体系的建立	67
5.2.2 腐蚀试验	69
5.2.3 电化学充氢实验	70
5.3 研究结果	70
5.3.1 试样宏观形貌	70
5.3.2 腐蚀速率	71
5.3.3 力学性能测试	73
5.3.4 腐蚀产物分析	76

5.3.5 电化学充氢	77
5.4 分析与讨论	78
5.4.1 应力腐蚀机理	78
5.4.2 压应力的作用	80
5.4.3 应力门槛值及安全性	80
5.5 结论	81
第6章 高含 H_2S-CO_2 油井油管材料腐蚀规律研究	82
6.1 引言	82
6.2 研究方法	82
6.2.1 恒载荷浸泡实验	82
6.2.2 电化学实验	83
6.3 研究结果	83
6.3.1 宏观腐蚀形貌	83
6.3.2 腐蚀速率	84
6.3.3 应力-应变曲线	86
6.3.4 电化学测量	88
6.4 分析与讨论	94
6.4.1 应力腐蚀机理	94
6.4.2 应力腐蚀的行为特征	95
6.4.3 应力腐蚀的主要影响因素	96
6.5 结论	96
第7章 高含 H_2S-CO_2 油气井材料腐蚀寿命评价方法研究	98
7.1 引言	98
7.2 评估思路	98
7.3 评估过程和结果	99
7.4 评估模型	105
7.4.1 评估模型的理论基础	105
7.4.2 评估模型	106
7.5 结论	107
第8章 高含 H_2S-CO_2 天然气井口装置材料腐蚀规律研究	109
8.1 引言	109
8.2 研究方法	109
8.2.1 实验介质和材料	109
8.2.2 SSCC 实验	110

8.2.3 电化学实验	111
8.3 研究结果	111
8.3.1 35CrMo 钢与 00Cr13Ni5Mo 不锈钢 SSCC 行为比较	111
8.3.2 不同状态 00Cr13Ni5Mo 不锈钢 SSCC 行为对比	115
8.3.3 318 与 2205 不锈钢的 SSCC 行为规律	120
8.3.4 CO ₂ 对 2205 不锈钢 SSCC 的影响	123
8.3.5 四种钢 SSCC 行为规律综合比较	128
8.4 分析与讨论	129
8.4.1 SSCC 的电化学机理	130
8.4.2 成分和组织对 SSCC 的影响	131
8.4.3 介质成分对 SSCC 的影响	133
8.5 结论	134
第 9 章 高含 H ₂ S-CO ₂ 天然气集输管道腐蚀规律研究	135
9.1 引言	135
9.2 研究方法	135
9.2.1 试验材料和条件	135
9.2.2 试验装置和试样	136
9.2.3 实验参数设置	143
9.3 研究结果	146
9.3.1 稳态薄液膜条件下介质因素作用	146
9.3.2 非稳态薄液膜条件下介质和力学因素结果与分析	154
9.3.3 防护方法研究	168
9.4 分析与讨论	174
9.4.1 初始与原位流体力学条件相关性分析	174
9.4.2 介质因素分析	175
9.4.3 流体力学因素分析	176
9.4.4 介质因素和流体力学因素分析	177
9.5 结论	177
附录 缩略语	179

第 1 章 油气田腐蚀机理与类型

1.1 引言^[1~12]

石油天然气开发过程中往往产生大量 CO_2 和 H_2S 伴生介质, 形成 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ 腐蚀环境而导致严重的腐蚀破坏, 成为制约油气田开发的一个重要因素。 CO_2 主要引起电化学腐蚀, 导致材料局部点蚀穿孔破坏, 而 H_2S 除了造成电化学腐蚀外, 其最具危害的是氢致开裂 (hydrogen induced cracking, HIC) 和硫化物应力腐蚀开裂 (sulfide stress corrosion cracking, SSCC), 易导致设备穿孔、破裂与设备的报废等, 造成巨大的经济损失与人员伤亡。

油气田采出井和注入井一般都采用封隔器, 油管外壁和套管内壁不会接触外部腐蚀介质, 其腐蚀行为仅与环空保护液有关。因此, $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ 腐蚀主要发生于油管内部、采油树以及地面集输系统中。但在实际生产中, 普遍存在油管和套管刺漏现象, 特别是随着服役时间的延长腐蚀等问题导致刺漏点增多和扩大, 会加剧油管内腐蚀性介质 (如 CO_2 、 H_2S 、污水等) 或地层水 (一般矿化度较高、腐蚀性强) 向环空中的渗漏量。而且, 有些油气井甚至不使用封隔器。这样易导致环空内 H_2S 、 CO_2 等腐蚀性介质升高而导致 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ 腐蚀加剧。与采出井不同, 常规注入井的注入介质主要是处理过的油田污水, 其向环空渗漏导致的腐蚀问题较小。但在 CO_2 注入井中, CO_2 会导致环空 pH 大幅降低, 在硫酸盐还原菌 (sulfate reducing bacteria, SRB) 共同作用下会产生 SSCC 敏感环境。因此, 随着大量三高[腐蚀性气体 ($\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$) 含量高、压力高和产能高]油田和气田的开发, 以及 CO_2 驱注技术在国内外逐渐推广, 油气田 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ 腐蚀问题日益严重。

因此, 针对上述典型 $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ 环境腐蚀问题及防护技术需求, 建立其模拟加速腐蚀研究体系, 系统开展高强度油管钢在这些环境中的应力腐蚀行为机理及其关键影响因素研究, 确定高强油管钢环空环境应力腐蚀的针对性措施和防护方法, 具有重要的实用价值和理论意义。

1.2 腐蚀机理

CO_2 和 H_2S 是油气田中最常见的腐蚀性气体, 容易引起石油天然气开采设备 (钻杆、油套管等) 的应力腐蚀开裂。关于油管钢在 CO_2 、 H_2S 单独存在和共

存体系中的电化学腐蚀和应力腐蚀开裂 (stress corrosion cracking, SCC) 已有很多研究。

1.2.1 CO₂ 腐蚀机理^[13~18]

目前普遍认为, CO₂ 主要对金属材料产生均匀腐蚀和局部腐蚀, 而其对应力腐蚀的影响较不明显。例如, H₂S 单独存在时 13Cr 钢具有很高的硫化物应力腐蚀开裂 (SSCC) 敏感性, 但是通入 CO₂ 后, 其 SSCC 敏感性反而有所下降。CO₂ 的存在大大减轻了 P110 钢发生氢致开裂 (HIC) 和 SSCC 的倾向, 吸附在钢表面的 CO₂ 产生了“自催化”现象, 生成了一层致密的腐蚀产物膜, 导致 H₂S 在钢表面的吸附量减少、其“毒化”作用降低, 大大减少了渗氢量。此外, 钢的腐蚀行为会受到 CO₂ 含量的重要影响, 不仅会大幅影响腐蚀速率, 还可能影响腐蚀的机理。

首先, CO₂ 的腐蚀性取决于其溶于水生成碳酸的电化学腐蚀特性, 一般认为 CO₂ 腐蚀的过程如下。

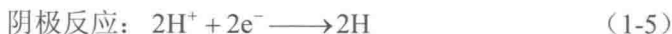
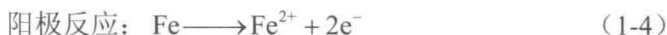
CO₂ 溶于水生成 H₂CO₃:



H₂CO₃ 发生如下电离而具有酸性:



在钢表面发生的电化学反应为



总的反应式为



目前对油套管 CO₂ 腐蚀问题的研究比较成熟, 普遍认为 CO₂ 导致的腐蚀有两种类型, 即均匀腐蚀和局部腐蚀。均匀腐蚀致使油管壁厚减薄、强度降低, 发生掉井事故; 局部腐蚀常常引起油管穿孔和断裂, 是油管主要的失效形式, 包括点蚀、台面腐蚀和流动诱导局部腐蚀三种形式。许多学者认为 CO₂ 腐蚀是由于钢铁材料表面生成的腐蚀产物碳酸盐 (FeCO₃)、结垢产物 (CaCO₃) 形成的膜在不同区域的覆盖程度不同, 从而在这些区域之间形成自催化效应的电偶腐蚀, 加速了钢铁的局部腐蚀。在油气田观察到的腐蚀破坏, 主要是由腐蚀产物膜局部破损所引发的蚀坑和蚀孔, 由于这种局部腐蚀形成具有“大阴极-小阳极”的特点, 往往

穿孔的速率比较快, 危害十分严重。

影响钢材 CO_2 腐蚀的因素主要有温度、 CO_2 分压、pH、介质组成、流速、腐蚀产物膜状态、管材的种类和力学性能等。大量的研究表明, 温度是 CO_2 腐蚀的重要影响因素, 其对腐蚀速率的影响主要体现在以下三个方面: ①影响气体在介质中的溶解度, 温度升高, 溶解度降低, 抑制了腐蚀的进行; ②温度升高, 各反应进行的速率加快, 促进了腐蚀的进行; ③温度升高影响了腐蚀产物的成膜机理, 使得膜有可能抑制腐蚀, 也可能促进腐蚀, 视其他相关条件而定。由此可见, 温度对 CO_2 腐蚀的影响较为复杂。一般认为, 在一定温度范围内, 碳钢在含 CO_2 水溶液中的腐蚀速率随温度升高而增大, 但温度较高时, 碳钢表面会生成一层致密稳定的 FeCO_3 腐蚀产物膜, 碳钢的腐蚀速率又随温度的升高而逐渐降低。

CO_2 分压对碳钢、低合金钢的腐蚀速率也有重要的影响, 在 $T < 60^\circ\text{C}$ 时, 裸钢表面会形成保护性的腐蚀产物膜, 此时其腐蚀速率可用 Ward 等经验公式表达:

$$\lg v_c = 7.96 - 2320/(T + 273) - 5.55 \times 10^{-3} T + 0.67 \lg P_{\text{CO}_2} \quad (1-7)$$

式中, v_c 为腐蚀速率 (mm/a); P_{CO_2} 为 CO_2 分压 (MPa); T 为温度 ($^\circ\text{C}$)。

该式表明钢的腐蚀速率随 P_{CO_2} 增加而增大。这是因为 CO_2 的腐蚀伴随着氢的去极化过程, 而溶液本身的水合氢离子和碳酸中分解的氢离子影响着这一过程, 升高 CO_2 分压, 溶液中碳酸浓度也增高, 分解出的氢离子增多, 因而腐蚀被加速。

1.2.2 H_2S 腐蚀机理^[19~21]

金属在湿 H_2S 环境中的腐蚀断裂, 一直是应力腐蚀研究的热点。普遍认为在含 H_2S 的油气环境中, H_2S 是金属产生 HIC 和 SSCC 的主要原因, 其敏感性和 H_2S 的含量有直接关系。HIC 和 SSCC 既有联系也存在着区别, SSCC 的机理主要归因于应力诱导 HIC (stress-oriented hydrogen induced cracking, SOHIC), 但其还受表面局部阳极溶解等因素的协同作用, 其发生必须满足应力腐蚀的三个必要条件, 即材料敏感、特定介质体系和足够的拉应力水平, SSCC 必须发生在湿 H_2S 环境中; HIC 则不需要同时满足这些条件, 其发生可与电化学析氢过程无关。

在低温和常温下, H_2S 引发 SSCC 的临界含量可低至 10^{-5} 左右, 总压升高其临界浓度会进一步降低。 H_2S 通过促进氢原子向金属内部的扩散和渗透, 导致材料发生氢致开裂型应力腐蚀开裂, 随 H_2S 浓度升高, 应力腐蚀临界应力强度因子 K_{ISCC} 下降, 应力腐蚀裂纹扩展速率 da/dt 增大, 应力腐蚀敏感性升高, 在不同的浓度范围影响程度也会不同; 在钝化体系下, H_2S 的作用更为复杂, 其一方面通过在金属表面形成硫化物产物膜阻碍钝化膜的修复, 甚至加速钝化膜的破坏; 另