

X65MS 钢在饱和 H_2S/CO_2 环境下的 腐蚀产物研究

王宏岩, 于 驰, 高秀华

(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 利用高温高压反应釜模拟酸性油气输送环境, 研究 X65MS 管线钢在饱和 H_2S/CO_2 环境下的腐蚀行为. 采用加速腐蚀实验法评测不同浸泡周期下的平均腐蚀速率. 借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和电子探针 (EPMA) 等测试技术, 分析了不同实验周期下氧化产物膜层的物相组成、表面形貌和截面形貌. 结果表明, 根据平均腐蚀速率随时间变化曲线的走势与氧化膜层的结构特征, 腐蚀过程分为三个阶段. 腐蚀过程以 H_2S 腐蚀为主, 氧化产物主要为硫铁化合物 (Fe_xS_y). 随着浸泡时间的增加, 铁元素比例减小, 富 S 相比比例增大, 腐蚀产物膜层厚度增加, 结构由疏松逐渐变为均匀、致密, 腐蚀产物顺序为马基诺矿 (Mackinawite) → 过渡相陨硫铁 (Troilite) → 磁黄铁矿 (Pyrrhotite), 稳定的磁黄铁矿对 X65MS 管线钢基体的耐蚀性起到保护作用.

关 键 词: X65MS 管线钢; H_2S/CO_2 腐蚀; 腐蚀速率; 硫铁化合物; 腐蚀产物

中图分类号: TG 172

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2020)06-0812-06

Corrosion Products of X65MS Steel Under Saturated H_2S/CO_2 Environment

WANG Hong-yan, YU Chi, GAO Xiu-hua

(The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.
Corresponding author: YU Chi, E-mail: yuchi0319@163.com)

Abstract: The corrosion behavior of a X65MS pipeline steel in saturated H_2S/CO_2 environment is studied by simulating oil and gas delivery environment with high temperature and high pressure reactor. The corrosion rate under different immersion time periods is measured by the mass loss method, and the phase composition and morphology of corrosion products are analyzed by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS) and electron probe microanalysis (EPMA), respectively. The results show that the corrosion rate can be divided into three stages, i. e. the initial corrosion rate decreases rapidly, then changes slowly and finally flattens out. The corrosion process is mainly controlled by H_2S corrosion, and the products are dominated by ferrosulfur compound (Fe_xS_y). With the increase of immersion time, the proportion of iron decreases, the proportion of sulfur-rich phase increases, the film thickness of corrosion products increases, and the structure changes from loose to uniform and compact gradually. The corrosion products are mackinawite → troilite → pyrrhotite, and the stable pyrrhotite has a protective effect on the corrosion resistance of X65MS pipeline steel matrix.

Key words: X65MS pipeline steel; H_2S/CO_2 corrosion; corrosion rate; ferrosulfur compound; corrosion products

随着酸性油气田开采量的日益增加, 腐蚀失效问题在油气储运过程中显得日益严重. 油气中

存在的 H_2S, CO_2 等常常会在容器或管道底部聚集, 极易诱发金属基体局部腐蚀, 造成巨大的经济

损失^[1]. 董洋洋等^[2]研究了 X65MS 管线钢在 H₂S 环境中的腐蚀产物演变规律,在不同 H₂S 浓度环境中腐蚀产物主要为 3 种不同晶型的 Fe_xS_y. 武玉梁等^[3]发现微量 H₂S 条件下 X65 管线钢腐蚀产物主要为马基诺矿,相比 FeCO₃ 对基体的保护性显著提高,对 CO₂ 腐蚀起到抑制作用. 因此 H₂S 分压影响着腐蚀产物的类型,H₂S 和 CO₂ 共存时腐蚀机制具有协同与竞争效应,导致金属基体的腐蚀行为较为复杂^[4-5]. 对于 X65MS 管线钢在 H₂S 和 CO₂ 共存的环境中的腐蚀研究甚少,这就需要进一步探讨两者共存条件下的 X65MS 钢腐蚀行为.

本文针对 X65MS 管线钢在饱和 H₂S/CO₂ 环境下,研究试验样品随腐蚀时间的变化对腐蚀速率和产物类型的转变规律,分析腐蚀产物膜对基体的保护作用,为亟待解决的腐蚀问题提供参考依据.

1 实验材料与方法

实验钢 X65MS 的化学成分(质量分数,%)为:C 0.14, Si 0.2, Mn 1.15, P 0.016, S 0.008, Al 0.028, Nb 0.02, Ti 0.015, Fe 余量. 失重样品规格为 50 mm × 10 mm × 2 mm,表征样品为 15 mm × 10 mm × 5 mm. 测试前样品表面需要经过打磨、清洗等工序. 利用高压反应釜模拟 X65MS 钢的服役环境,实验周期为 24, 72, 144, 240, 312 和 384 h. 使用电子分析天平(精度 0.001 g)对实验前后的试样进行称重并记录. 首先向反应釜内注入适量质量分数 3.5% 的 NaCl 水溶液,然后置入测试样品,向密封反应釜通入 2 h 高纯 N₂,排除釜中空气. 调整控温装置升温至 75 ℃,待反应室内温度达标后通入 H₂S 和 CO₂ 气体 0.5 h. 设置稳压器气体分压参数,总压力稳定达到 1.2 MPa, CO₂ 分压 0.64 MPa, H₂S 分压 0.09 MPa, N₂ 分压 0.47 MPa. 在打开反应釜取样前,通入 1 h N₂ 排除反应釜内有害气体. 利用 500 mL 浓盐酸 + 500 mL 蒸馏水 + 20 g 六次甲基四胺配制而成的溶液清洗除锈. 表征样品利用纯净水清洗,无水乙醇浸泡 2 min 后冷风吹干,放入干燥皿. 利用 XRD、SEM、EDS 和 EPMA 分析腐蚀产物物相成分和微观形貌.

2 实验结果与分析

2.1 年平均腐蚀速率

根据 NACE RP0775—2005 标准,按照式(1)

计算材料的平均腐蚀速率.

$$v = \frac{8.76 \times (m_0 - m_1) \times 10^4}{s \times \rho \times t} \quad (1)$$

其中: v 为试样腐蚀速率,mm/a; m_0 为试样腐蚀前的质量,g; m_1 为试样腐蚀后的质量,g; s 为试样的表面积,mm²; ρ 为试样的密度,g/cm³; t 为腐蚀时间,h.

图 1 为实验材料的平均腐蚀速率随时间变化关系曲线,腐蚀速率呈减小趋势. 图 2 为不同浸泡周期下的腐蚀膜层截面形貌. 根据平均腐蚀速率曲线走势与氧化膜层截面形貌特征,X65MS 在饱和 H₂S/CO₂ 环境下的腐蚀过程分为三个阶段. 第一阶段(0 ~ 144 h)为加速腐蚀阶段,处于氧化膜层的形成时期. 由于金属基体与腐蚀介质容易接触,离子交换速度较大,表现为各时间节点下的平均腐蚀速率数值高于其他两个腐蚀阶段,曲线走势很陡且呈下降趋势. 第二阶段(144 ~ 240 h)为腐蚀减缓阶段,图 2b 和 2c 表明处于此阶段的氧化膜层结构与厚度逐渐趋于稳定,可以在一定程度上减缓金属基体的腐蚀进程,实验样品的质量损失得到有效抑制,表现为平均腐蚀速率曲线趋于平缓. 第三阶段(240 ~ 384 h)为平稳腐蚀阶段,腐蚀速率随浸泡时间变化曲线出现了一个平台. 图 2c 和 2d 表明此阶段的氧化膜层分为内、外层,内膜层厚且致密,可以为金属基体提供良好的保护作用^[6].

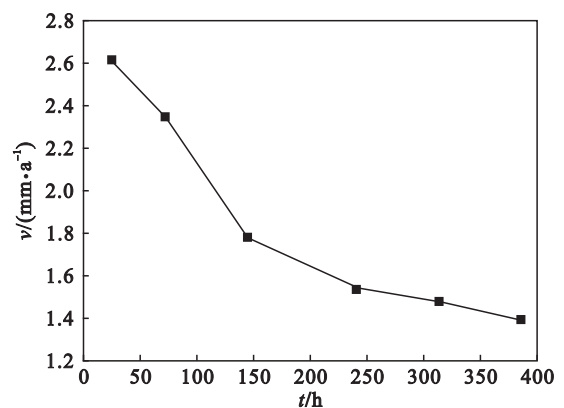


图 1 X65MS 管线钢平均腐蚀速率随浸泡时间变化曲线
Fig. 1 The corrosion rate versus immersion time of X65MS pipeline steel

2.2 腐蚀产物物相组成

X65MS 管线钢在不同浸泡周期下的腐蚀产物膜 XRD 物相检测分析结果如图 3 所示. 第一阶段前期(0 ~ 72 h),腐蚀产物主要为四方硫铁矿,在 24 h 时存在少量的 FeCO₃,经过 72 h 浸泡后,没有发现 FeCO₃,这是因为在饱和 H₂S/CO₂ 共存环境中 FeCO₃ 稳定性比硫化物弱,而且随着腐蚀

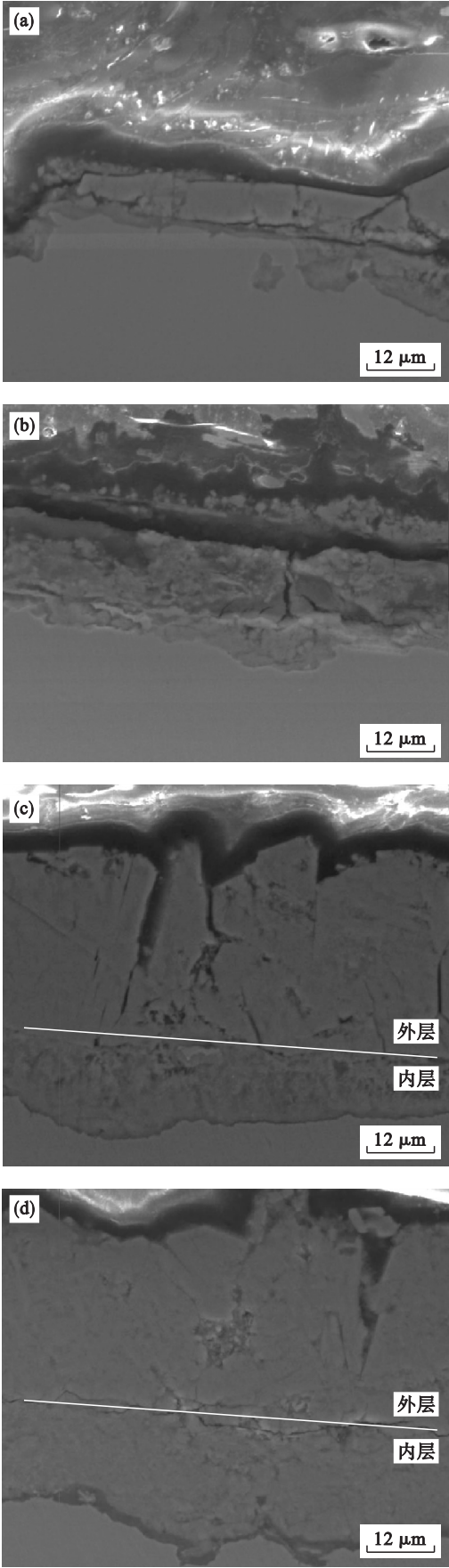


图 2 不同浸泡周期下 X65MS 钢截面腐蚀形貌
Fig. 2 The cross-section morphologies of corroded surface of X65MS steel after different immersion time
(a)—24 h; (b)—144 h; (c)—240 h; (d)—384 h.

时间的增加硫化物抑制 FeCO_3 形成强度增大,不稳定 FeCO_3 与基体的结合性较弱,从腐蚀膜层上脱落. 在腐蚀后期 (144 h) 腐蚀产物主要为 Mackinawite,没有发现 Fe 的衍射峰,说明此时腐蚀膜层已经完整覆盖整个基体表面. 第二阶段 (144 ~ 240 h), 240 h 腐蚀产物主要为陨硫铁,从 XRD 的衍射峰可以看出部分位置 Mackinawite 的峰值减弱,说明 Mackinawite 含量减少,大部分 Mackinawite 转变为陨硫铁. 第三阶段 (240 ~ 384 h), 腐蚀产物主要为 Pyrrhotite. 312 h 的 XRD 衍射图谱中未出现 Troilite 的衍射峰,说明全部 Troilite 及少数 Mackinawite 转变为 Pyrrhotite. 观察 384 h 的 XRD 衍射图谱, Mackinawite 的衍射峰明显减弱, Pyrrhotite 的衍射峰增强,说明 Mackinawite 含量明显降低,磁黄铁矿含量增多,随着腐蚀时间的延长,大部分 Mackinawite 转变为磁黄铁矿. 整个腐蚀过程主要由 H_2S 控制, 腐蚀产物为 Fe_xS_y 系列化合物. XRD 数据显示 X65MS 管线钢随浸泡时间的增加,硫化物类型发生转变.

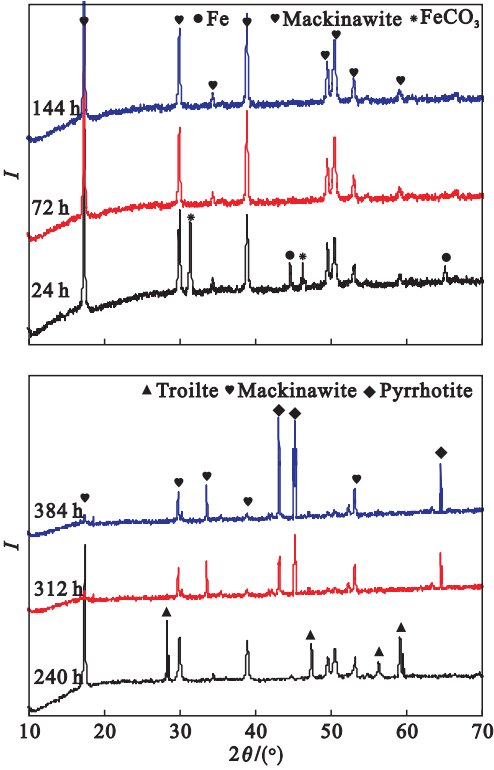


图 3 X65MS 钢在不同周期下腐蚀产物膜 XRD 图谱
Fig. 3 XRD images of corrosion product film of X65MS steel after different immersion time

2.3 腐蚀表面微观形貌

实验钢在饱和 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中的腐蚀速率受到腐蚀产物膜层结构制约, 腐蚀产物排列致密且与钢基体结合紧密可以提高材料的耐腐蚀性

能^[7]. 图 4 为测试样品在不同浸泡周期下腐蚀产物膜层表面 SEM 形貌. 浸泡 24 h 腐蚀形貌见图 4a, 金属基体表面覆盖疏松的絮状物 Mackinawite, 部分絮状物上附着大颗粒腐蚀产物 FeCO_3 , 侵蚀性离子可以通过疏松孔道进入并与基体接触, 腐蚀产物对基体的保护性较弱. 经过 72 h 腐蚀形成的氧化膜层表面形貌见图 4b, 膜层由致密规则的四角形小颗粒与少量絮状物组成, 四角形小颗粒之间存在缝隙和较深的孔洞, 这形成了新的通道使侵蚀性离子通过扩散进入基体, 但腐蚀前期形成的腐蚀产物抑制侵蚀性离子与基体接触, 可以发挥一定的保护性作用. 144 h 腐蚀产物形貌见图 4c, 高倍数图像与 72 h 形貌相比较外锈层出现的缝隙变窄, 蚀坑深度较浅, 在缺陷处形成新的腐蚀产物修复了前期锈层的结构缺陷, 氧化膜层的致密性逐渐提高, 增强对基体的保护作用. 图 4d 为腐蚀 240 h 的锈层形貌, 致密的腐蚀产物上出现了大量针状花朵形 Troilite, 腐蚀产物聚集堆垛之间出现大量缝隙, 随腐蚀时间的延长腐蚀产物数量增多, 缝隙宽度减小. 图 4e 为浸泡 312 h 锈层形貌, 表面出现大量致密的小颗粒 Pyrrhotite, 排列均匀且致密, 增强了材料的耐蚀性能. 384 h 腐蚀膜层表面形貌见图 4f, 出现了六边

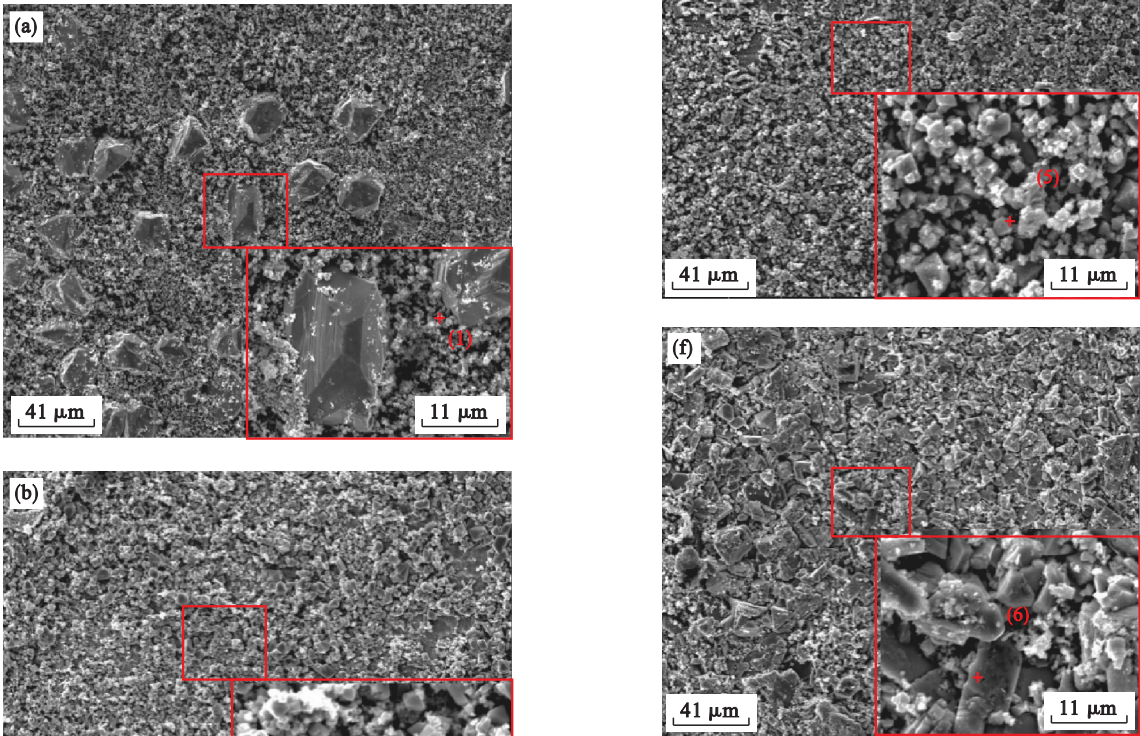


图 4 不同浸泡周期下 X65MS 钢表面腐蚀产物膜图像
Fig. 4 SEM images of corroded surface of X65MS steel after different immersion time
(a)—24 h; (b)—72 h; (c)—144 h;
(d)—240 h; (e)—312 h; (f)—384 h.

盘状小颗粒 Pyrrhotite,彼此间紧密结合,结构致密的腐蚀产物可以有效抑制腐蚀性离子入侵钢基体,全面提高对内膜层的保护作用^[8].

试样腐蚀产物膜的分析结果与腐蚀速率变化情况相一致.借助 EDS 进一步分析 24,72,144,240,312,384 h 腐蚀产物中特殊物相(图 4 中红色“+”为采样位置),物相所含元素为 Fe 和 S,其原子分数见表 1.在饱和 H₂S/CO₂ 环境下,腐蚀产物随浸泡时间转换为 FeS_{1-x}和 Fe_{1-x}S 两类.

表 1 不同浸泡时间下特殊腐蚀产物 EDS 结果
Table 1 EDS results of special corrosion products for different immersion time

位置	腐蚀时间/h	原子分数/%	
		S	Fe
(1)	24	47.97	52.03
(2)	72	49.91	50.09
(3)	144	52.96	47.04
(4)	240	53.57	46.43
(5)	312	55.73	44.27
(6)	384	57.12	42.88

腐蚀膜层截面形貌可以直观体现锈层的结构、厚度以及致密性,从侧面表现氧化膜层对钢基体的保护性能^[9].利用 EPMA 技术对 X65MS 管线钢腐蚀膜层横截面形貌进行分析,主要研究 Fe 和 S 元素随腐蚀时间的变化规律.图 5 为 X65MS 管线钢腐蚀 72,240 和 384 h 的氧化膜层截面形貌.图片上方较暗区域为封装样品的环氧树脂,下层灰色部分为钢基体,中间部分为氧化膜层.

图 5a 显示的是腐蚀 72 h 后形成的腐蚀膜层截面特征,膜层厚度约为 12 μm,腐蚀产物均匀平整地覆盖在钢基体表面,Fe 和 S 元素比较均匀地分布在氧化膜层中,说明膜层对于金属离子和溶液中的腐蚀离子交换没有明显的抑制作用,不能有效阻止侵蚀性离子扩散,表现为实验初期的腐蚀速率较大.浸泡 240 h 后腐蚀膜层厚度约为 35 μm,腐蚀产物的截面特征见图 5b.可以发现内锈层结构致密,与金属基体结合紧密,外锈层结构疏松且存在较多的缝隙,成为侵蚀性离子的流通通道,不利于阻碍溶液腐蚀离子扩散.由于内锈层与外锈层的组织结构存在一定差异,在脱水后产生的内应力作用下膜层内部形成裂纹^[10].由于内锈层致密性较好,可以有效减少侵蚀离子与钢基体接触,从而抑制钢基体与侵蚀离子的电化学反应,腐蚀速率降低.

随着浸泡时间达到 384 h 后,腐蚀膜层厚度

达到 60 μm,腐蚀产物膜层的截面特征见图 5c.随着腐蚀时间的增加,侵蚀性离子沿着外锈层的结构缺陷进入内膜层的数量逐渐增多,生成的硫铁化合物修复了缝隙以及其他类型膜层缺陷,提高了侵蚀性离子扩散到钢基体的难度,表现为浸泡 384 h 测试样品的腐蚀速率最低^[11].可见,随着腐蚀时间的延长腐蚀产物的膜层厚度逐渐增加,致密性随之增强,提高了 X65MS 管线钢的耐蚀性.

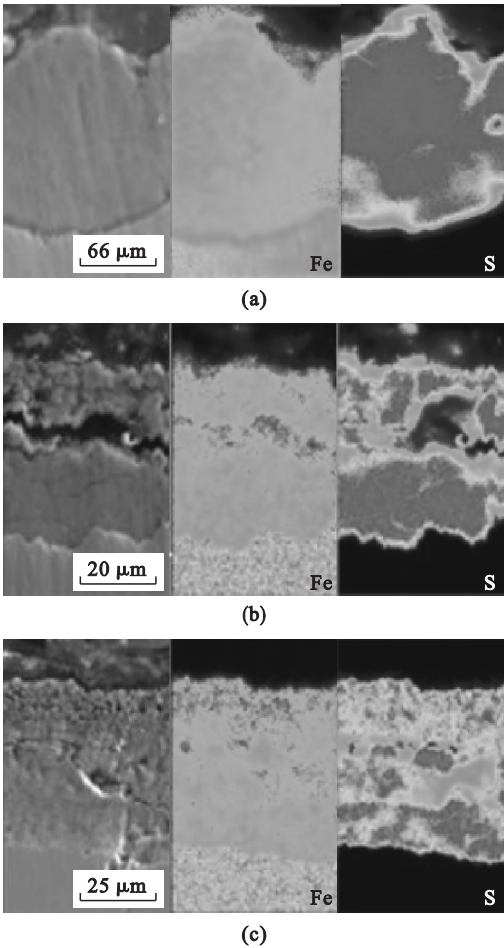


图 5 锈层截面形貌及主要元素分布
Fig. 5 The cross-sectional morphology and the main elements distribution in corrosion rust
(a)—72 h; (b)—240 h; (c)—384 h.

3 结 论

1) X65MS 管线钢在饱和 H₂S/CO₂ 腐蚀环境中,平均腐蚀速率与实验时间的关系曲线呈下降趋势.随着腐蚀膜层厚度与致密性的增加,对金属基体的保护作用逐渐增强,平均腐蚀速率趋于平稳.

2) 整个腐蚀过程由 H₂S 控制,腐蚀产物主要为 Mackinawite, Troilite 和 Pyrrhotite.在腐蚀初期存在少量的 FeCO₃,腐蚀后期大量致密且细小的

Pyrrhotite 数量增加,降低了金属基体的腐蚀速度.

3) 在加速腐蚀实验过程中,锈层中 Fe 和 S 的含量分布决定其生长及致密性,由内锈层的富铁相 FeS_{1-x} 转化为外锈层的富硫相 Fe_{1-x}S,形成厚且致密的锈层.

参考文献：

[1] 曾德智,邓文良,田刚,等. 温度对 T95 钢在 H₂S/CO₂ 环境中腐蚀行为的影响[J]. 机械工程材料,2016,40(6):28 – 32,73.
(Zeng De-zhi, Deng Wen-liang, Tian Gang, et al. Effect of temperature on corrosion behavior of T95 steel in H₂S/CO₂ environment [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2016,40(6):28 – 32,73.)

[2] 董洋洋,黄峰,程攀,等. X65MS 耐酸管线钢在 H₂S 环境中腐蚀产物膜的演变[J]. 中国腐蚀与防护学报,2015,35(5):386 – 392.
(Dong Yang-yang, Huang Feng, Cheng Pan, et al. Evolution of corrosion product scales on an acid proof pipeline steel X65MS in H₂S containing environment [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2015,35(5):386 – 392.)

[3] 武玉梁,张金源,袁琳,等. 微量 H₂S 对 X65 管线钢 CO₂ 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护,2014,35(8):792 – 796.
(Wu Yu-liang, Zhang Jin-yuan, Yuan Lin, et al. Effect of trace amount of H₂S on CO₂ corrosion behaviour of X65 pipeline steel[J]. *Corrosion & Protection*, 2014,35(8):792 – 796.)

[4] Wei L, Pang X L, Gao K W. Effect of small amount of H₂S on the corrosion behavior of carbon steel in the dynamic supercritical CO₂ environments[J]. *Corrosion Science*, 2016,

103;132 – 144.

[5] Sui P F, Sun J B, Hua Y, et al. Effect of temperature and pressure on corrosion behavior of X65 carbon steel in water-saturated CO₂ transport environments mixed with H₂S[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 73: 60 – 69.

[6] Liu Z G, Gao X H, Du L X, et al. Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂-saturated brine and vapour saturated H₂S/CO₂ environments [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 528 – 541.

[7] Sun C, Zeng H B, Luo J L. Unraveling the effects of CO₂ and H₂S on the corrosion behavior of electroless Ni-P coating in CO₂/H₂S/Cl-environments at high temperature and high pressure[J]. *Corrosion Science*, 2019, 148: 317 – 330.

[8] Liu Z G, Gao X H, Du L X. Comparison of corrosion behaviour of low-alloy pipeline steel exposed to H₂S/CO₂-saturated brine and vapour-saturated H₂S/CO₂ environments [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 528 – 541.

[9] Liang W, Pang X L, Gao K W. Corrosion of low alloy steel and stainless steel in supercritical CO₂/H₂O/H₂S systems [J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 637 – 648.

[10] 高秀华,张大征,苏冠桥,等. 海洋平台用中锰钢飞溅区海水腐蚀行为[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2017, 38(9): 1234 – 1238.
(Gao Xiu-hua, Zhang Da-zheng, Su Guan-qiao, et al. Corrosion behavior of low-C medium-Mn steel for offshore platform exposed to seawater environment [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2017, 38(9): 1234 – 1238.)

[11] Abadeh H K, Javidi M. Assessment and influence of temperature, NaCl and H₂S on CO₂ corrosion behavior of different microstructures of API 5L X52 carbon steel in aqueous environments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 67: 93 – 107.