

中图分类号: TG174

单位代码: 10425

学 号: Z1010315



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

苏桥储气库注采管柱防腐蚀技术研究

Research on anti-corrosion technology of injection column in
Suqiao gas storage

学科专业: 材料工程

研究方向: 材料腐蚀与防护

作者姓名: 郭时金

指导教师: 张 军 教授

二〇一二年五月

**Research on anti-corrosion technology of injection column in
Suqiao gas storage**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Guo Shijin

Supervisor: Prof. Zhang Jun

College of Science

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

指导教师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

储气库因其自身众多优点，已经成为天然气采集、储存和调配的重要基础设施。然而，腐蚀问题一直困扰着储气库的安全使用。特别是注采井管柱在注采天然气的过程中反复受到腐蚀性气体的影响，再加井下温度随着井深不同而变化的影响，致使管柱腐蚀很严重。这不仅直接影响注采管柱的安全可靠性，而且对于整个储气库的供气安全及其周边环境造成极大的威胁。然而，不同地质条件的储气库的井下腐蚀环境差异也较大，而且腐蚀因素具有多样性，因此有必要展开针对性的研究。

本文以苏桥储气库为研究对象，在调研苏桥储气库井下腐蚀环境的基础上，制定了两条合适的防腐蚀方案。一是研究储气库井下环境中 N80、P110 及其含 Cr 材质的腐蚀行为，进而优选出现场可行的管柱材质；二是通过腐蚀失重、电化学试验，在八种环空保护液当中优选出了最适合的一种。通过实验分析，本文得出以下结论：

在井下温度 50~150℃ 的范围内，3CrN80 和 3Cr110 平均腐蚀速率均远高于 N80、P110；在 CO₂ 分压 0.03~1.2MPa 的范围内，3CrN80 和 3Cr110 的平均腐蚀速率均低于 N80、P110。

通过腐蚀表面形貌观察和腐蚀截面形貌的观察可以确定含 Cr 材质的腐蚀类型为均匀腐蚀，而普通 N80、P110 管材带有较深的点蚀坑。通过综合分析，建议低温段选用 P110，高温段选用 3CrN80 或 3CrP110。

通过对环空保护液的低温实验评价，可以初步选出有一定缓蚀性能的四种环空保护液，其中 YTHB 型环空保护液性能最佳；接着对初步选出的四种环空保护液进行高温腐蚀实验，可以看出不同材质下对应着不同性能最佳的环空液。

关键词：注采管柱；腐蚀实验；环空保护液；缓蚀效率

Research on anti-corrosion technology of injection column in Suqiao gas storage

Guo Shijin (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun

Abstract

Due to its advantages, gas storage has become an important infrastructure adopted for collection, storage and deployment of natural gas. However, corrosion was a serious problem imperiling the safety of gas storage. Specially, for the injection column, the repeated erosion and changing temperature resulted in serious corruption, which affected the safety of gas storage, and caused huge threat to the environmental facilities and peoples. Under different geological conditions, the corrosive factor of gas storage was different, so it was necessary to carry out targeted research for different oil field.

In this thesis, the gas storage in suqiao was selected as researched object. Two different anti-corrosion programs were designed based on abundant spot and literature research. The first was to research the corrosion behavior of N80, P110 and steel containing Cr, and to select the suitable steel based on their corrosive results. The second was to select best one from eight suitable annular protective solutions via weight loss and electrochemical test. Based on above researches, some conclusions could be obtained as follow.

The first was that the average corrosion rate of 3CrN80 and 3Cr110 was higher largely than that of N80 and P110 in the range of 50 to 150°C. However, the average corrosion rate of 3CrN80 and 3Cr110 was lower than that of N80 and P110 in the range of 50 to 150°C when the partial pressure of CO₂ was in the range of 0.03 to 1.2MPa.

The second was that the corrosion of steel containing Cr belonged to uniform corrosion based on surface and section morphology observation after corrosion. However, the corrosion of N80 and P110 belong to pitting corrosion. Through a systematic analysis, conclusions indicated that the low temperature segment using P110, while the high temperature segment using the steel containing Cr.

The third was that four among eight annular protective solutions had definite corrosion inhibition performance based on low-temperature testing. Among them, YTHB had best

corrosion inhibition performance. Furthermore, under high-temperature corrosion testing, it was found that these four annular protective solutions had different corrosion inhibition efficiency adopting different steel as testing object.

Keywords: Injection column; Corrosion experiment; Annual space liquids; Inhibition efficiency.

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 国内外研究现状.....	2
1.2.1 储气库井下工具材料研究.....	2
1.2.2 环空保护液研究.....	3
1.3 本文主要研究内容及研究方法.....	3
第二章 管柱防腐蚀实验方法.....	4
2.1 前言.....	4
2.1.1 管柱 CO ₂ 腐蚀影响因素.....	4
2.1.2 环空保护液的应用特点.....	5
2.2 管柱材质评价实验方法.....	6
2.2.1 相关标准及平均腐蚀速率的计算方法.....	6
2.2.2 实验准备.....	6
2.2.3 实验步骤.....	9
2.2.4 实验参数的选择.....	11
2.3 环空保护液性能评价实验方法.....	12
2.3.1 低温失重法.....	13
2.3.2 极化曲线测量.....	14
2.3.3 缓蚀剂快速评定.....	17
第三章 管柱材质评价实验结果.....	20
3.1 P110 和 3CrP110 的腐蚀行为.....	20
3.1.1 温度的影响.....	20
3.1.2 CO ₂ 分压的影响.....	23
3.1.3 小结.....	27
3.2 N80 和 3CrN80 的腐蚀行为.....	28
3.2.1 温度的影响.....	28

3.2.2 CO ₂ 分压的影响	31
3.2.3 小结	34
第四章 环空保护液评价实验结果	35
4.1 低温实验结果	35
4.1.1 低温失重实验	35
4.1.2 极化曲线测量实验	39
4.1.3 缓蚀剂快速评定实验	40
4.2 高温高压失重实验结果	41
4.2.1 P110 高温高压失重实验	42
4.2.2 3CrN80 高温高压失重实验	44
4.2.3 3CrP110 高温高压失重实验	45
第五章 结论及建议	48
5.1 管柱材质评价实验结论	48
5.2 环空保护液评价实验结论	49
参考文献	50
致 谢	53

第一章 绪论

1.1 研究背景

天然气的气态储存方式可分为地下储气库、地上储罐和管道储存三种^[1,2]，而地下储气库因储存量大、调节范围广、安全可靠、经久耐用和运行成本低等优点，已经成为天然气消费大国采集、储存和调配天然气的重要基础设施^[3,4]。据统计，世界上天然气储存设施总量中，地下储气库的容量可占 90% 以上，是大型输气干线系统配套不可或缺的组成部分。我国地下储气库建设及研究起步较晚，且技术相对落后，1969 年在大庆建成第一个枯竭油气田型储气库以来，储气库在运行过程中面临的诸多问题，尤其是注采井管柱在反复的注采气过程中受到高压注气、循环载荷、地应力不均匀和井下腐蚀等多种因素影响，致使管柱腐蚀非常严重^[5]，其承载能力和安全使用寿命周期很难把握，这不仅直接影响井筒的安全可靠性，而且对于整个储气库的注采气生产和供气安全造成极大的威胁。

注采井管柱是实现注采气过程的主要组成部分，它包含了油管、套管和封隔器等井下工具。由于井下环境腐蚀影响因素的多样性，诸如注采气中含有的 CO_2 、 H_2S 、和 Cl^- 等酸性腐蚀介质、井流物中含有的多种腐蚀离子和细菌，此外，井下温度和压力分布也较复杂且随着注采周期而变化等，这些因素均会造成井下工具发生局部腐蚀和均匀腐蚀，严重的会导致油套管发生腐蚀穿孔^[6]，储气库致密性变差，以致发生气体泄漏现象，造成严重的环境污染和经济损失。据美国所公布的储气库失效数据，截至 2007 年，美国仅在盐穴型地下储气库就发生失效事故 18 起，而这其中因为套管失效而造成气体泄漏的就有 10 起。可见，腐蚀问题已成为制约地下储气库安全发展的一个重大隐患，研究防腐蚀技术以减缓储气库注采井管柱的腐蚀是非常必要的。

本文以华北油田苏桥储气库群为背景，研究储气库井下环境中 N80、P110 及其含 Cr 材质的腐蚀行为及其影响因素，探讨注采管柱的腐蚀特征及腐蚀对其性能的影响，在此基础上评价优选出现场可行的管柱材质；通过腐蚀失重、电化学试验，优选出一种环空保护液，并制定适合于储气库井下环境的防腐蚀方案。该研究对于减少因腐蚀使储气库注采管柱失效所造成的经济损失和环境污染都具有重大的意义。

1.2 国内外研究现状

地下储气库注采井的油套管及井下工具的腐蚀行为与油气田的井下腐蚀行为有着诸多的相似之处，都处于高温高压含 CO_2 腐蚀环境中。但因储气库井下处于一个相对封闭的体系，各种腐蚀因素的积聚作用严重威胁着储气库的长期运营，对此，国内外已开展了大量 CO_2 腐蚀的研究。

20 世纪四五十年代，美国掀起了第一个 CO_2 的研究热潮。一直以来， CO_2 均匀腐蚀问题的研究直到八十年代依然聚焦在两大腐蚀因子上，即材质和腐蚀的环境条件；随着研究的深入发展，也形成了一些公认的结论，如温度可以很大程度决定腐蚀产物膜的致密性，而腐蚀产物膜的特性又决定着腐蚀速率和腐蚀形态^[7]。相对而言，目前对于均匀腐蚀的研究比较透彻，但局部腐蚀则不然，而且由于实验条件的限制和腐蚀过程的复杂性，一直都没有得出大家一致认可的结论。国内对于储气库环境下腐蚀机理及影响因素的研究很晚，再加上各储气库所处地质条件、设计建造方式、注入气成分等的不同，其井下腐蚀环境也有一定差异，国内对于管柱的腐蚀更是没有一个统一的模式来解释。迫于储气库的安全运营需要，有必要对具体的储气库腐蚀环境开展针对性的研究。

1.2.1 储气库井下工具材料研究

在储气库环境中，由于高温高压环境以及环境中由于温差较大、 CO_2 分压、 Cl^- 等的影响，对套管造成了比较严重的腐蚀^[8]。在天然气工业的腐蚀背景下，本文以华北储气库井下管柱 CO_2 腐蚀为背景，进行腐蚀影响规律的研究及腐蚀机理的探讨对储气库的安全运营是很有意义的。

众所周知，在没有外部辅助条件下，材料防腐蚀性能的优劣主要是由其自身材质决定的，因此，管柱最有效的防腐手段依然是使用耐蚀材料^[9]。在钢材中加入高含量的 Cr 元素可以大大降低 CO_2 腐蚀的危害，但由于 Cr 元素价格昂贵，这也就大大增加了高含 Cr 材料的使用成本，这点对于它在油气田的广泛使用有很大的限制作用。同时，在高含 H_2S 的腐蚀环境中，高含 Cr 元素的钢材并没有稳定的抗 SCC 性能，使用起来就显得很不划算。而低 Cr 耐蚀管材是在冶炼过程中加入少量的 Cr 和微量合金元素，在成本增加很少的情况下普遍具有相对良好的抗 CO_2 腐蚀性能^[10]。因此，综合考虑抗腐蚀性能及经济成本等因素，低 Cr 钢材质的套管在苏桥储气库有比较好的应用前景。

1.2.2 环空保护液研究

环空保护液是充填于管柱环形空间中具有缓蚀作用的液体，已有很多学者对特定环境下环空保护液的性能评价做了研究。郑义^[11]等人以甲酸盐溶液为基液，缓蚀剂、杀菌剂和除硫剂等为添加剂，研制出一种环空保护液体系，并通过对其进行腐蚀试验、温度稳定性试验和杀菌试验，发现该环空液具有良好的热稳定性、抗腐蚀性能和杀菌能力，能够有效地保护环套管空间。陈勇^[12]等人通过失重法和邻菲罗琳分光光度法对研制出的CCE型环空保护液进行缓蚀效果评价，并测试其最佳浓度及温度稳定性，结果发现该环空液在常温至40℃条件下对油套管具有明显的保护作用。胡兴刚^[13]等人通过向高矿化度盐水中添加高效缓蚀阻垢剂、缓蚀剂和杀菌剂等组分调配出一种新型环空保护液，经性能测试发现其对碳钢的腐蚀率 $\leq 0.075\text{mm/a}$ ，阻垢率 $\geq 90\%$ ，杀菌率 $\geq 99\%$ 。目前，大多数的环空保护液都采用盐水加缓蚀剂的方法，但由于缓蚀剂及其他各类添加剂的种类繁多，缓蚀效果参差不齐，因此，需要结合苏桥储气库特定的井下腐蚀环境，优选出相应的比较适合环空保护液。

1.3 本文主要研究内容及研究方法

全面调研苏桥储气库井下腐蚀环境，包括注入和采出气成分、不同部位的温度和压力、腐蚀性气体，井流物成分、pH值和矿化度等腐蚀相关参数，建立腐蚀环境数据表。

借鉴油气田井下腐蚀研究工作，确定井下主要腐蚀影响因素。利用高温动态反应釜模拟储气库井下环境，采用失重法和电化学方法研究CO₂分压、pH、Cl⁻及矿化度等环境因素对现有材质N80、P110及其含Cr材质腐蚀速率的影响；并利用XRD等现代材料分析技术研究腐蚀产物形成机理及其对腐蚀速率的影响。

(1) 注采管柱材质的评价及优选

利用高温动态反应釜模拟井下环境，采用失重法研究井下常用材料N80、P110及其含Cr钢的腐蚀行为。综合以上实验数据对四种材质进行评价，结合井下环境参数，优选出合适的井下材料。

(2) 注采管柱环空保护液的评价及筛选

结合苏桥储气库井下腐蚀环境，通过失重法、电化学实验对现有的环空保护液进行实验评价，根据评价结果优选最佳的环空保护液。

第二章 管柱防腐蚀实验方法

苏桥储气库注采井的油套管及井下工具处于高温高压含 CO_2 腐蚀环境中,但因储气库井下处于一个相对封闭的体系,各种腐蚀因素的积聚作用严重威胁着储气库的长期运营,对此,若要做好苏桥储气库防腐蚀工作,有必要弄清楚苏桥储气库 CO_2 腐蚀的相关理论与实验方法。

2.1 前言

由亨利定律可知, CO_2 的在水中的溶解浓度正比于 CO_2 的分压,同时还依温度的差异而有所不同。 CO_2 溶于水后形成碳酸,碳酸在室温下只发生微弱的电离,所以, H^+ 不是腐蚀主要的去极化物质。但是在腐蚀学上更多的人认为碳酸比强酸具有更严重的腐蚀性,其主要理由是 CO_2 的腐蚀机理不同于强酸,而且其腐蚀反应的阴极过程并不是必须要 H^+ 去极化才能进行^[14,15]。

2.1.1 管柱 CO_2 腐蚀影响因素

根据前期的调研结果,在苏桥储气库井下腐蚀环境中,对管柱的腐蚀影响最大的变量就是两个环境因素,即温度和注采天然气中所含 CO_2 气体的压力。因此,温度和 CO_2 气体的压力是本文着重考察的管柱腐蚀影响因素。

(1) 温度的影响

前期调研结果表明^[16-20],温度对管柱腐蚀的影响一般可以分为:①温度的变化能影响腐蚀化学反应进行的进程,如温度升高时有可能加速反应进行,也有可能抑制反应的进行;②温度的变化可以影响腐蚀产物在腐蚀介质中的饱和度,进而影响腐蚀的化学平衡状态;③温度的变化还可以改变介质的流动状态,进一步影响腐蚀产物的转移。一般而言,管柱用钢的腐蚀速率在温度较低的一个范围内随着温度的升高而变大;当温度变得很高的时候,其腐蚀速率随温度升高而降低。当然,温度的具体影响过程也应该根据其他的腐蚀条件来综合分析判断,温度的变化有可能会促进腐蚀,但也有可能会抑制腐蚀。

(2) 气体分压的影响

苏桥储气库是典型的 CO_2 和极微量 H_2S 共存的腐蚀环境,其 CO_2 分压在 0.025-1.27 MPa 范围内; H_2S 含量极微,为 $8.9 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 。前期调研结果表明^[21-25]:①在温度高于

60℃、 H_2S 分压小于 $6.9 \times 10^{-5} \text{MPa}$ 时， CO_2 占主导作用，基本与 H_2S 无关，腐蚀速率的大小取决于 FeCO_3 膜的保护性能；②在 CO_2 分压和 H_2S 分压的比值很大（大于 200）时， H_2S 将材料腐蚀后生成致密的 FeS 腐蚀产物膜，这会大大抑制 CO_2 腐蚀的进行。

综上所述，在苏桥储气库井下腐蚀环境中，极微量硫化氢的存在对 CO_2 腐蚀有抑制作用，为更好的考察管柱在较为苛刻的腐蚀环境中的腐蚀行为，本文忽略微量硫化氢的作用，通入纯净的 CO_2 来考察气体分压对腐蚀的影响。

2.1.2 环空保护液的应用特点

储气库注采管柱的套管和油管之间形成一个封闭的环形空间，这在储气库的腐蚀环境下会导致腐蚀性气体二氧化碳充斥这一空间，同时因为井深的不同而造成的温差会使水的蒸发与凝结在注采管柱的不同部位同时进行，这就会形成管柱最佳的二氧化碳腐蚀条件，进而会导致管柱严重的腐蚀^[26,27]。特别是在油套管间的衔接处，会因有缝隙的存在而导致缝隙腐蚀，使得腐蚀加剧。因此针对苏桥储气库优选出适用于抗二氧化碳腐蚀的环空保护液具有重要的现实意义。

（1）环空保护液的性能特点^[28-32]

对于储气库生产井来说，如果不维修注采管柱环空保护液就不会流动。因此，高质量的环空保护液要符合三点要求：①溶液体系稳定性好，无固相沉淀产生；②对管柱无腐蚀作用，有很好的缓蚀性能。其中，环空保护液的防腐作用是最重要的一点。因此，防腐性能的优劣是评价和筛选环空保护液时首要考虑和研究的问题。

此外，在使用环空保护液时应考虑三点^[33-35]：①应根据不同的防腐要求选择适当的缓蚀剂，至少能保证其防腐要求。②防范对环境的污染，一般是选择无毒的。③选择价格较为低廉的缓蚀剂，能其他防腐蚀技术联合使用，降低管柱的防腐成本。

（2）缓蚀效率的影响因素

环空保护液作为一种缓蚀剂，浓度对它的缓蚀效率的影响大致可以类比缓蚀剂来划分为三类^[11,36-38]：①缓蚀效率随其浓度的增加而增加。②浓度与缓蚀效率之间有极大值。③当浓度不适的时候，不但没有缓蚀作用，反而会加速管柱腐蚀或导致管柱严重的点腐蚀。

温度对其缓蚀作用的影响也可类似缓蚀剂分为三类情况^[38-40]：①温度升高时，缓蚀效率降低。这是因为温度升高时，环空液的有效缓蚀成分的吸附作用降低，因而使金属腐蚀加速，这种情况适用于大多数环空保护液。②温度在一定范围内对缓蚀性能没什么

影响，但在超过某些温度阈值时缓蚀性能明显下降。③温度升高时，缓蚀效率增高。这有可能是当温度升高时，环空液中的有效缓蚀成分可以通过化学吸附与管材金属表面紧密结合，生成反应产物薄膜或生成类似钝化膜的膜层，进而延缓腐蚀。因此，这类环空液最适合用于管柱所处的高温腐蚀环境。

2.2 管柱材质评价实验方法

利用高温高压釜模拟苏桥储气库井下高温高压下的 CO_2 腐蚀环境，并利用试样旋转装置模拟井下介质的影响。首先考察温度对各种材料腐蚀速率的影响，结合现场情况选择合适的温度，然后再分别以 CO_2 分压为变量，考察其对各种材料腐蚀速率的影响，通过腐蚀形态观察、腐蚀产物成分分析，研究温度、 CO_2 分压对油套管材的腐蚀影响规律，为苏桥储气库油套管选材及防护措施提供参考依据。

2.2.1 相关标准及平均腐蚀速率的计算方法

(1) 本文参照的标准有：

JBT 7901-2001 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法

GBT 16545-1996 金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除

(2) 本文实验采用失重法计算腐蚀速率，实验前后试样的重量差即为试样失重。平均腐蚀速率的计算方法^[41]：

$$S = \frac{a \times 365000}{b \times c \times d} \quad (2-1)$$

其中， a -试片失重； $b=7.85 \text{ g/cm}^3$ ； c 为实验周期； d -试样面积， mm^2 ； S -平均腐蚀速率， mm/a 。

2.2.2 实验准备

(1) 实验仪器

本文 CO_2 腐蚀实验仪器为 FS-II 高温高压动态腐蚀仪，其具有精确的自动控温，调节转速和同步显示等功能，最高承压为 25MPa，最高耐温为 250℃；釜体采用哈氏合金，具有很强的耐盐耐酸的抗腐蚀能力，图 2-1 为其实物图。图 2-2 为高温高压腐蚀仪的原理结构图，图中的气体均为高纯二氧化碳和氮气气体，二氧化碳作为实验用腐蚀气体，氮气用来驱逐管路的空气和腐蚀液里的氧气。试片腐蚀截面形貌观察使用金相显微镜观察，图 2-3 为其实物图；腐蚀产物成分及组成用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析，图 2-4 为其实物图。



图 2-1 高温高压动态腐蚀仪实物图

Fig.2-1 High temperature and pressure dynamic corrosion instrument

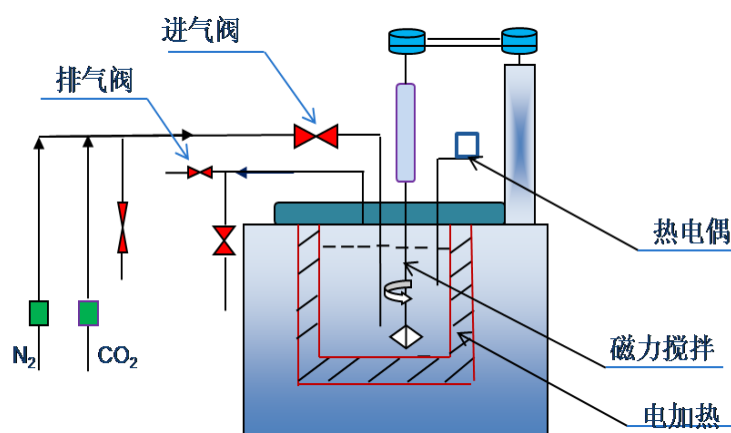


图 2-2 高温高压动态腐蚀仪原理图

Fig.2-2 The schematic of high temperature and pressure dynamic corrosion instrument



图 2-3 金相显微镜图

Fig.2-3 Metallographic microscope



图 2-4 X 射线衍射仪

Fig.2-4 X-ray diffraction

(2) 实验材料的制备

实验所用试样为 N80、3CrN80 和 P110、3Cr110 四种材质，其化学成分见表 2-1。试样尺寸为长为 50mm，宽为 20mm，厚为 2mm 试样，试样如图 2-5 所示。用砂纸打磨试样以消除机械加工的刀痕并用丙酮清洗除油后，再用酒精擦拭后冷风吹干备用。

表 2-1 所用试样化学成分 (wt%)

Table2-1 Chemical composition of the experiment sample

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
N80	0.24	0.22	1.01	0.008	0.001	0.035	0.021	0.028
3CrN80	0.22	0.24	0.52	0.013	0.005	2.96	-	-
P110	0.29	0.21	1.40	0.015	0.004	0.30	0.03	0.02
3Cr110	0.19	0.32	0.47	0.009	0.001	2.93	0.39	0.170



图 2-5 腐蚀实验试片形状

Fig.2-5 The appearance of specimens used for corrosion experiment

(3) 腐蚀介质的配置

经过调研得出了苏桥储气库腐蚀介质的水质分析数据。如表2-2。由表可以看出总矿化度的范围为533.6 mg/L~12948.4 mg/L,其中Ca²⁺浓度范围为28.1 mg/L ~3727 mg/L; Mg²⁺浓度范围为4.9 mg/L ~151.9 mg/L; Cl⁻浓度范围为225.11 mg/L ~8064.9 mg/L; SO₄²⁻浓度范围为19.2 mg/L ~403.5 mg/L; HCO₃⁻浓度范围为61.0 mg/L ~976.3 mg/L; CO₃²⁻只有4#储气井含有,浓度为17.70 mg/L,其余五井均为0 mg/L; Na⁺+K⁺浓度范围为11.04 mg/L ~4365.8 mg/L。

表 2-2 苏桥储气库水质分析数据

Table2-2 The analysis data of water from Suqiao gas storage

储气库	矿化度(mg/L)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Na ⁺ +K ⁺
1#	13298.7	621.2	41.3	7355.9	403.5	511.0	0.0	4365.8
2#	533.6	28.1	14.6	265.9	19.2	61.0	0.0	144.8
3#	9316.1	96.2	4.9	4821.2	28.8	976.3	0.0	3388.7
4#	1088.08	151.50	121.74	225.11	218.06	342.93	17.70	11.04
5#	12948.4	3727.4	151.9	8064.9	72.0	167.8	0.0	764.4
6#	5732	258	84	3033	180	421	0.0	1756

为了模拟储气库井下腐蚀环境,以最大矿化度为配置依据,使用 NaHCO₃、NaSO₄、NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂ 分析纯试剂进行配置,试剂称取如表 2-3。配置过程为:

MgCl₂·6H₂O: M_{Mg}=11.96%; M_{Cl}=34.92%; M_{H₂O}=53.15%; M_{Mg²⁺}=41.3 mg; Cl⁻=120.6 mg;
M_{H₂O}=183.5mg; M_{MgCl₂·6H₂O}=345.3mg

CaCl₂: M_{Ca}=36%; M_{Cl}=64%; Ca²⁺=621.2mg; Cl⁻=1104.4 mg; M_{CaCl₂}=1725.6mg

NaSO₄: M_{Na}=19.3%; M_{SO₄}=80.7%; Na⁺=96.5mg; SO₄²⁻=403.5mg; M_{NaSO₄}=500.0mg

NaHCO₃: M_{Na}=27.4%; M_{HCO₃}=72.6%; Na⁺=192.9mg; HCO₃⁻=511.0mg; M_{NaHCO₃}=703.9mg

NaCl: M_{NaCl}=9707.4mg

KCl: M_{KCl}=499.8mg

配置完成后，加去离子水至1L，搅拌均匀。配制成与井下介质成分相同的腐蚀液，实验前，腐蚀介质用高纯氮气预除氧12小时以上备用。

表 2-3 模拟溶液配置数据 (mg/L)

Table2-3 The configuration data of analog solution

药品	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃
质量/mg	9248.3	719.6	1725.6	345.5	596.9	703.9

2.2.3 实验步骤

第一步，试样打磨。用砂纸逐级打磨试样，所用砂纸型号依次为 180#、360#、500#、800#、1000#、1500#、2000#，打磨时注意每号砂纸沿固定方向打磨，换砂纸后沿与原磨痕垂直方向打磨，粗砂纸用于去除试样表面机械加工磨痕，之后的砂纸用于打磨除去前一道砂纸的磨痕，直到试样表面呈现镜面效果为止，如图 2-6。

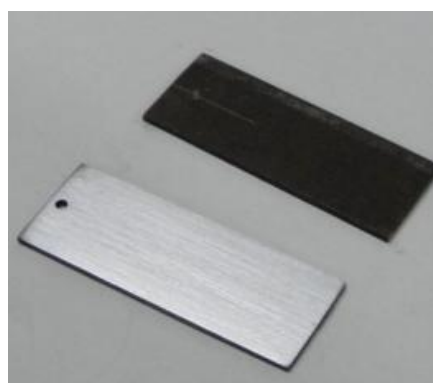


图 2-6 试片打磨前后对比图

Fig.2-6 The contrast figure of specimens before and after polishing

第二步，试样清洗。先用自来水冲洗样品，将无水乙醇倒入烧杯中，将试样浸入其中并用镊子夹取少许脱脂棉擦洗试样表面，去除试样表面的油脂并脱水。待上面的工作进行完毕，取出样品置于滤纸上，用冷风吹干。

第三步，试样称重、表面积测量。清洗吹干后的试样编号后立即用 CP225D 半微量分析天平称重（称量多次，求平均值），用游标卡尺测量试样长宽厚。然后用滤纸包裹放入塑料密封袋（已编号），放置于干燥器内，保存待用。

第四步，配置模拟溶液。向大烧杯中倒入大致 800~900ml 去离子水，用分析纯 NaHCO_3 、 Na_2SO_4 、 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配置模拟溶液，各药品按表 2-3 的顺序依次称量倒入去离子水中充分搅拌溶解，将大烧杯中的溶液倒入大量筒中并加去离子水至 1000mL，后将模拟溶液倒入大烧杯中，除氧 12 小时。模拟溶液配置完毕。

第五步，试样安装。用棉线绳将挂片按照编号依次挂好，注意悬挂长度，以完全浸没在模拟溶液中为宜。向反应釜中注入 1000mL 除氧完毕的模拟溶液，旋上已悬挂好试样的釜盖，尽量拧紧，然后装上马达皮带。连接好釜盖上的两个进气接头（注意每次连接时必须去除上次连接时的生胶带，重新缠好新的生胶带）。此时试样安装完毕，仔细检查所有气路连接，保证所有的阀门处于关闭状态。

第六步，反应釜内除氧。具体过程如下：打开外接高纯氮气气瓶阀门至反应釜的气路，同时打开放气阀，通入高纯氮气除氧 30min 后，关闭氮气阀门，打开 CO_2 气瓶通气半分钟出去气路中的氮气，然后关闭放气阀和 CO_2 气瓶，除氧完毕。

第七步，调温调压。调节升温装置至实验温度（注意这时的气压，实验是在此气压上加上 CO_2 分压），待温度稳定后先打开 CO_2 气瓶至反应釜的气路，观察反应釜控制面板的压力显示，当压力到达实验预定值后立即关闭反应釜阀门，再依次关闭气路其他阀门。开启搅拌器开关，从最小调速至预定转速，实验正式开始。

第八步，实验后处理。实验周期为 96 小时，待试验完毕，首先关闭升温开关和搅拌器开关，打开反应釜冷却水阀门待反应釜温度至室温，打开放气阀降压后，小心旋开釜盖拿出试样（注意试样的标记），从反应釜下端阀门处放空模拟溶液；取出的试样后立即放入去离子水中浸泡，然后放入丙酮溶液中浸泡除油 5min，再转入无水乙醇中浸泡除水 5min，取出后放在干净纸上使用吹风机用冷风吹干，观察宏观腐蚀形貌并记录于实验记录表中，并用数码相机记录其宏观腐蚀形貌，然后将试样封装放入干燥器中待整个实验周期完毕后统一进行形貌对比和失重速率计算。用 100ml 盐酸（ HCl 浓度 1.19g/mL）和 3.5g 六次甲基四胺加去离子水配置成 1000mL 酸洗液；将用无水乙醇、丙酮浸泡并冷风吹干的腐蚀试样放入酸洗液中浸泡 10min，温度 $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ ，而后用药棉擦洗，对清理完腐蚀产物的试样进行称重（每个试片称量三次），填入实验记录表中。

2.2.4 实验参数的选择

(1) 温度的选择

根据前期调研结果，在温度 70~100℃时，CO₂、H₂S 腐蚀速率达到最大值。结合苏桥储气库具体情况，井下温度范围在 45~156℃之间。据此，研究温度的影响选用 50℃、70℃、90℃、110℃、130℃、150℃五个温度点。

(2) 气体分压的选择

苏桥储气库是典型的 CO₂ 和极微量 H₂S 共存的腐蚀环境，其 CO₂ 分压在 0.025-1.27 MPa 范围内，因此，进行加速模拟试验时，CO₂ 分压实验点选为 0.03MPa、0.6 MPa、0.9 MPa、1.2 MPa。苏桥储气库中 H₂S 含量极微，为 8.9 Pa，根据前期调研结果，微量硫化氢对 CO₂ 腐蚀有抑制作用，故在本文进行加速模拟试验时不再考虑 H₂S 对注采管柱腐蚀规律的影响。

(3) 流速和实验周期的选择

根据苏桥储气库实际情况，将介质流速确定为 1 m/s。因为实验周期的确定没有具体的参考标准，考虑到实验成本及分析测量难易程度，本文实验开展前先进行了做了时间对腐蚀的影响规律。实验研究了 A3 钢在温度 150℃、CO₂ 分压 2MPa、流速 1m/s-1.2m/s 时腐蚀速率随实验时间的变化规律，实验数据记录如表 2-4 和 2-5。

表 2-4 周期实验数据

Table 2-4 The data of experiment cycle

试样编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
试样长/mm	42.77	42.92	42.92	43.05	41.77	41.81
试样宽/mm	9.63	9.64	9.95	9.71	9.59	9.55
试样厚/mm	1.87	1.78	1.76	1.77	1.91	1.65
腐蚀前质量/g	5.6107	5.3994	5.5635	5.4859	5.8121	4.9064
腐蚀后质量/g	5.5966	5.3864	5.5487	5.4718	5.7972	4.8913
实验时间/h	24	48	72	96	120	144

表 2-5 A3 钢腐蚀速率随时间变化的数据

Table2-5 The data of corrosion rate changes with time of the steel typed A3

时间	24h	48h	72h	96h	120h	144h
腐蚀速率 mm/a	0.64470	0.29970	0.22052	0.16059	0.13856	0.1208

图 2-8 所示为 A3 钢的腐蚀速率随时间的变化曲线。从图中可以看出，在腐蚀 24h 及 48h 后计算的平均腐蚀都较高，大于 0.3mm/a，腐蚀 72h 后计算的腐蚀失重速率趋于

平缓，体系进入稳定状态。这就表明随着实验时间的延伸，腐蚀产物膜在试片表面逐渐形成了，进而阻止腐蚀的进行，对试片基体起到了保护作用。此时的腐蚀速率才是材料在井下环境长期服役的实际腐蚀速率。综上所述，本文所有高温高压腐蚀实验周期均定为4天。

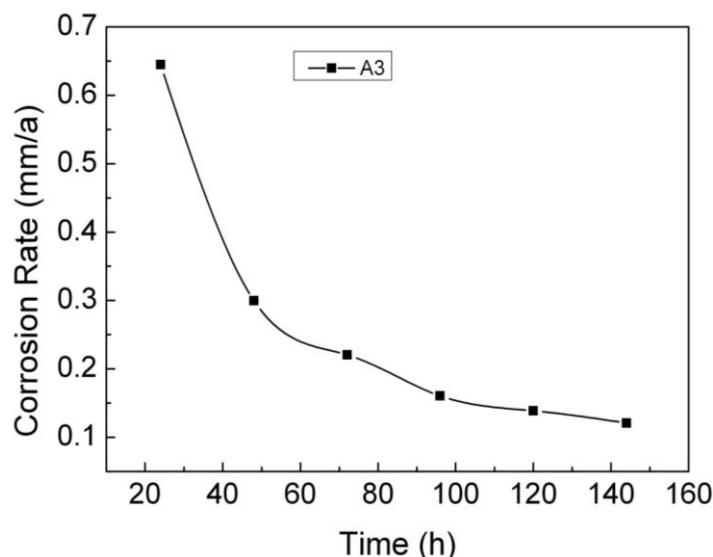


图 2-7 A3 钢 CO₂ 腐蚀失重与腐蚀时间的关系

Fig.2-7 The relationship between weightlessness and time of CO₂ corrosion of steel typed A3

2.3 环空保护液性能评价实验方法

为选用高效、经济的环空保护液，迄今仍然主要采用筛选试验的方法。筛选试验的目的，一是了解缓蚀效果，测定缓蚀率；二是了解环空保护液加入量对缓蚀率的影响。通常，这种大量的筛选工作是在实验室完成的，所以要求试验方法简单、快速，应尽可能根据实际环境进行模拟试验。通过初步筛选列为优良的缓蚀剂，应再进行中间模拟试验，合格者再投入试验作进一步系统评价，在取得成效后方可扩大应用。

本论文需要实验评价的环空保护液共 8 种（如表 2-7），参考厂家提供的环空保护液的使用说明，确定评价实验中向模拟溶液（配置方法在 2.2.2 节已有叙述）中加入环空保护液的浓度为 5%。环空保护液的评价实验分为低温腐蚀挂片实验、高温腐蚀挂片实验、电化学实验，经过低温实验和电化学实验初步筛选出几种性能较好的环空保护液，最后通过高温实验选出性能最佳的环空保护液。

在浓度相同的情况下，环空保护液缓蚀性能评价主要有两个方法：一是计算其缓蚀效率；二是观察其实验后腐蚀液体体系的沉积状态，较好的环空保护液一般要求没有固相沉淀产生。

表 2-7 待评价的环空保护液

Table2-7 The annual space liquids for evaluation

名称	简称	提供厂家
CT/TPK-2 抗 CO ₂ 环空保护液增强 I 型	天普 1 号	新疆天普石油天然气科技发展有限公司
CT/TPK-2 抗 CO ₂ 环空保护液增强 II 型	天普 2 号	新疆天普石油天然气科技发展有限公司
CT/TPK-2 抗 CO ₂ 环空保护液增强 III 型	天普 3 号	新疆天普石油天然气科技发展有限公司
YTHB 油套环空保护液	YTHB	成都西油华巍科技有限公司
RX-205 油套管缓蚀剂（环空保护液）1 号	日新 1 号	西安市日新石油化工厂
RX-205 油套管缓蚀剂（环空保护液）2 号	日新 2 号	西安市日新石油化工厂
RX-205 油套管缓蚀剂（环空保护液）3 号	日新 3 号	西安市日新石油化工厂
RX-205 油套管缓蚀剂（环空保护液）4 号	日新 4 号	西安市日新石油化工厂

2.3.1 低温失重法

(1) 实验原理

管柱材质的瞬时腐蚀速率是不断变化的，这点是没法控制的，因此，本文计算的管柱腐蚀速率指的是平均腐蚀速率。本文本章节失重法所要计算的平均腐蚀速率计算方法为^[42]： $L=(G_0-G_t)/ST$

式中：L——试片平均腐蚀速率；

S——试片六个面的面积之和， m^2 ；

T——腐蚀实验周期，根据第二部分中时间对腐蚀速率影响的试验结果，确定失重法的腐蚀实验周期 T 为 96h.；

G_0 ——试片初始多次称重的平均重量，g；

G_t ——试片在去除腐蚀产物后的重量，g。

在上述的基础上，本文的环空保护液的缓蚀效率用来参量 φ 表征， φ 的计算方法为：

$$\varphi = (Q_0 - Q) / Q_0 \times 100\%$$

式中： φ ——环空保护液的缓蚀效率；

Q_0 ——没有添加环空保护液时试片的平均腐蚀速率，mm/a；

Q——环空保护液注入后试片的平均腐蚀速率，mm/a。

(2) 实验材料及其处理

实验中采用的材质为华北储气库现役材质 P110。试片规格均为长 50mm，宽 20mm，厚 2mm。试片切割好使用钻孔机钻孔之后依次用砂纸打磨至镜面效果，砂纸依型号由小到大使用，型号依次为 180#、360#、800#、1000#、1500#、2000#。试片的打磨以磨

出镜面效果为参照标准，在打磨完毕时马上使用丙酮洗去试片表面的油垢，然后放入无水酒精中浸泡片刻，拿出后立刻用冷风吹干，并按照编号放入袋中。

(3) 实验过程

参见本章 2.2.3 节的管柱选材腐蚀实验。

2.3.2 极化曲线测量

(1) 实验原理

极化曲线方法的测量原理是控制电极电势以较慢的速度连续地改变，并测量对应电位下的瞬时电流值，以瞬时电流与对应的电极电势作图，获得整个极化曲线。电化学反应速度的各个参数间的关系在整个电化学过程当中都会呈现出一定的规律。比如，自腐蚀电流密度可通过外推极化曲线的线性区至自腐蚀电位得到。在此基础上，我们可以通过加入环空保护液前后的自腐蚀电流密度的差异来计算环空保护液的缓蚀效率。计算方法为：

$$\Psi = \frac{A_0}{A_1} \times 100\% \quad (2-2)$$

式中， A_0 为未加环空保护液时的自腐蚀电流密度， A/cm^2 ；

A_1 为加入环空保护液后的自腐蚀电流密度， A/cm^2 ；

Ψ 为缓蚀剂的缓蚀效率，%。

(2) 实验材料及其处理

极化曲线的测量采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极，工作电极为用聚四氟乙烯封样的 P110 钢，其工作面积为 1cm^2 。测试前用 360#、600#、800#、1000#、1500# 砂纸将电极表面打磨至光滑，再依次用丙酮和酒精擦拭并吹干。将三电极置于盛有待测溶液的五角烧瓶中，与电化学测量仪连接。随后将整个装置放于 50°C 的恒温油浴锅内。打开测试系统，待自腐蚀电位稳定后即可进行极化曲线测量。

(3) 实验仪器

本文的极化曲线测定体系装置如图 2-8 所示，由恒电位仪和锁相放大器组成。电极初始电位为 -250 mV ，终止电位为 $+500\text{ mV}$ 。图 2-9 为本文三电极体系示意图。该体系由两个回路组成，其中极化回路由电源 E、电阻 R、电流测定 G、工作电极 A、辅助电极 B 组成；电位测量回路由电压表 V、工作电极 A、参比电极 C 构成。计算机测得的电位差为工作电极的电位减去参比电极的电位。



图 2-8 极化曲线测量装置

Fig.2-8 The device for the measurement of polarization curve

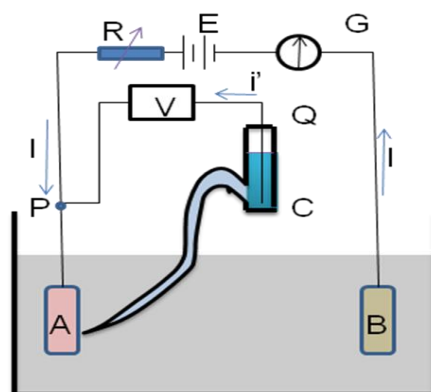


图 2-9 三电极体系示意图

Fig.2-9 The schematic for three electrode system

(4) 实验步骤

第一步，工作电极的准备。将所选择为工作电极材质的金属板经线切割加工成底面积为 $10 \times 10 \text{ mm}$ ，厚度 $\geq 2 \text{ mm}$ 的试样。将加工好的试片的其中一个底面用 360# 砂纸打磨，除去表面的锈蚀（图 2-10），用脱脂棉擦去污垢。截取一段长约 15cm 的导线，用扒皮钳子去除两端的绝缘皮，一端去除长度约为 1cm，另一端约为 2~3cm，将此端露出的铜线用锤子砸扁，再用电烙铁焊接在工作电极的表面（已打磨过的一面）。将聚氯乙烯管截成宽度约为 1cm 的套圈，聚氯乙烯管的直径以可放置工作电极试片且试片不接触到管壁为宜。将截好的套圈两侧的锯口打磨平整，然后把聚氯乙烯套圈放在铺有纸片的玻璃板上，金属试样平放在聚氯乙烯套圈内中央部分。用针管吸取牙托水，倒少许牙托粉至瓶盖中。向聚氯乙烯套圈中注入适量牙托水，然后倒一层牙托粉，接着重复倒入牙托水及牙托粉，直至覆没电极试片的上表面，随后待其固化干燥。待电极干燥后，依次用 360#、600#、800#、1000#、1500# 砂纸打磨电极表面，（每更换一种砂纸，打磨方向旋转 90° ）。打磨后用丙酮洗去电极表面的污垢，吹干后用酒精擦拭电极表面，用吹风机吹干后放入干燥器中备用。

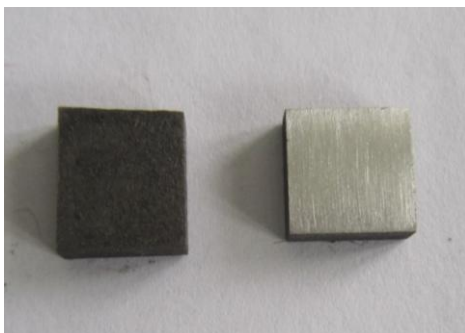


图 2-10 工作电极的打磨效果图

Fig.2-10 The renderings after the working electrode was polished

第二步，盐桥的制备。用半微量分析天平称取 0.25g 琼脂粉末，置于 40mL 烧杯中，加入 5mL 蒸馏水或去离子水，加热至沸腾后慢慢熬制，直至溶液呈米黄色糊状并无明显颗粒存在，然后加入 2gKCl 搅拌均匀，继续加热 1~2min。熄灭酒精灯后用注射器将配置好的溶液注入五角瓶的毛细鲁金管，冷却待用。

第三步，电解池中各电极的布置。将配制好的实验溶液注入清洁后的五角瓶中，并根据实验具体要求决定是否将五角瓶置于恒温水浴槽内保持一定恒温；将工作电极、盐桥、参比电极及辅助电极安装好，其中，参比电极安置与盐桥中。工作电极表面与液面呈 30°左右夹角，盐桥尖端与工作电极试验表面中心相距 1~2mm。工作电极接电化学测试仪电极电缆的双线，参比电极接红线，辅助电极接蓝线，如图 2-11。



图 2-11 极化曲线测量体系

Fig.2-11 The System for the measurement of polarization curve

第四步，自腐蚀电位跟踪。测量体系极化曲线前，要确定体系是否处于稳定状态，可利用电化学测量系统中的自腐蚀电位跟踪功能确定体系是否已达到稳定，操作步骤如下：打开计算机，打开电化学测量系统应用程序。选择“文件”→“简单试验向导”→“自腐蚀电位跟踪”，弹出自腐蚀电位跟踪试验设置对话框（图 2-12）。在数据文件一栏里，将 default 删除，重新输入文件名，以便于以后查看数据。点击“开始试验”，开始跟踪腐蚀

电位。当腐蚀电位在 5min 内变化范围是 $\pm 1\text{mV}$ 时，即可认为体系已达到稳定状态。记录最后时刻的腐蚀电位 E1。

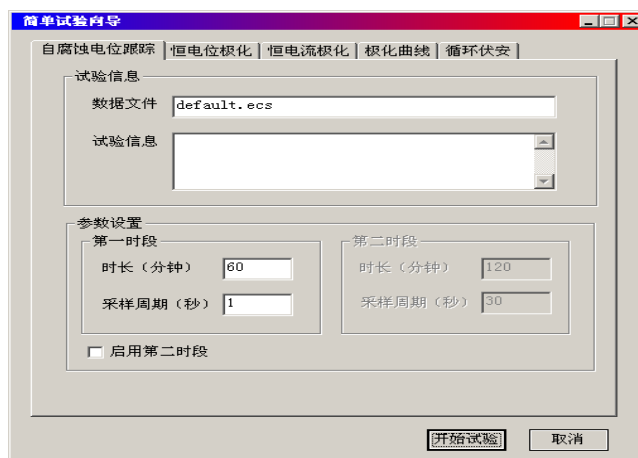


图 2-12 自腐蚀电位跟踪

Fig.2-12 Dialog box of the corrosion potential tracking

第五步，选择“文件”→“简单试验向导”→“极化曲线测量”，弹出极化曲线测量试验设置对话框（图 2-13），修改文件名，电位测量范围为 E1-300mV~E1+300mV。开始试验。

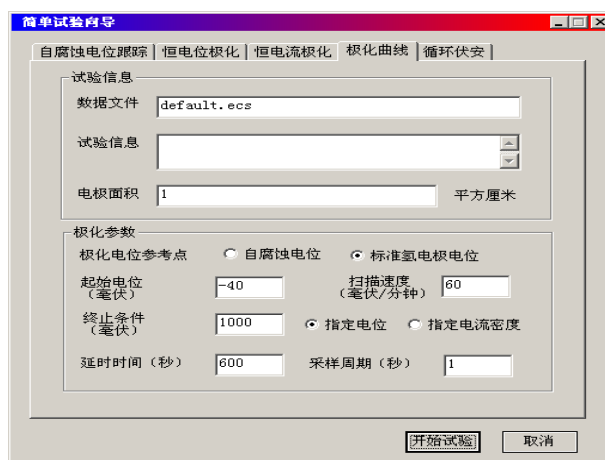


图 2-13 极化曲线测量设置对话框

Fig.2-13 The dialog box for polarization curve measurement setup

2.3.3 缓蚀剂快速评定

(1) 实验原理及仪器

本实验所用仪器是由中国科学院金属研究所开发生产的 CMB-4510A 缓蚀剂快速测定仪（图 2-14）。它综合了弱极化的测量技术和交流阻抗测量技术的优点，消除了传统线性极化法估算 B 值时产生理论误差，同时能有效地消除腐蚀介质电阻的不利影响，具有更好的测量精度，经测算，这种方法适合于苏桥储气库的地下腐蚀环境。仪器采用四

通道技术，可同时对四种药剂的自腐蚀电位、极化电阻、介质电阻、自腐蚀电流密度、腐蚀速度进行测量，直接测得每种参数的瞬时值、平均值及随时间变化曲线，通过曲线可了解药剂的缓蚀效果和药剂失效过程，可用于实验室缓蚀剂快速评定，各种水溶液腐蚀性测量。仪器采用的是三电极体系，三个电极用的是同一种材质，其原因是测量时需要借助参比电极对研究电极施加微弱电压扰动，而研究电极电位是变化的，相同材料的电极往往向一个方向变化，这样相当于外加电压扰动未变，不会影响测量。该仪器的自腐蚀电位 E_{corr} 测量范围是 $\pm 800\text{mV}$ ，极化电阻的测量范围是 $20\Omega\sim 500\text{K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，腐蚀速度测量范围是 $4\times 10^{-4}\sim 10\text{mm/a}$ 。仪器有腐蚀电位测量和腐蚀速度测量两个版块，可将四个通道测得的曲线进行对比。



图 2-14 缓蚀剂快速评定仪

Fig.2-14 The instrument for rapid assessment of corrosion inhibitors

(2) 试验步骤

第一步，电极的打磨。本实验所用的电极为仪器附带的 A3 柱状电极。首先分别用 # 400、# 600、# 800、# 1000 的砂纸打磨所要研究的电极。

第二步，试样清洗。先用滤纸擦拭样品，将丙酮倒入小烧杯容量的 2/3，用镊子夹取少许脱脂棉，蘸丙酮清洗样品，去除试样表面的油脂；然后在无水乙醇中浸泡 5min，进一步脱脂和脱水。待上面的工作进行完毕，取出样品放置于滤纸上，用冷风吹干电极螺纹孔中残液后将电极拧到带有 O 型圈的探头上，保证电极和探头之间密封良好。用滤纸包裹，保存，待用。

第三步，配置 3.5% 的 NaCl 溶液，全部倒入相同的烧杯里面，然后将称量的缓蚀剂溶解在配制的溶液里面。(缓蚀剂的用量不同，应该有明显标记)

第四步，按照说明书将通讯线连接，电源线连接，测试体系连接。仪器电源开关打开后，黄色指示灯亮。单击“开始-所有程序-CMB-4510A”启动 CMB-4510A 数据处理文件，转至开始页面，鼠标单击该页面，进入主页。

第五步，设置通讯端口设置与实际接口一致，设置时间为当前时刻，选择“测试方式-腐蚀电位测量，选择”测量通道“，单击”开始测量“，进入腐蚀电位测量记录表格界面，腐蚀电位每分钟测量一次并记录在表格里。第六步，腐蚀速度测量：选择测量方式为“腐蚀速度测量“，设置测量参数有：测量结束时间，测量通道，测量间隔，电极参数包括材料的设置和电极面积的设置。单击”开始测量“按钮，界面跳转到数据记录表格。

第七步，测量完毕，关闭/退出软件，关闭仪器电源，结束腐蚀速度的测量。根据实验结果粗略评价缓蚀剂的缓蚀效率。收拾试验仪器，清理试验装置，关掉总电源开关，用清理实验台和实验仪器，将仪器摆放整齐。

第三章 管柱材质评价实验结果

3.1 P110 和 3CrP110 的腐蚀行为

3.1.1 温度的影响

实验研究了 P110、3CrP110 分别在 50℃、70℃、90℃、110℃、130℃、150℃ 的腐蚀行为，实验过程中参数如下：CO₂ 分压为 1.2MPa、流速 1m/s-1.2m/s、实验时间为 4 天。每次高温高压腐蚀实验每种材质样品设计 3 片平行式样，两片用于分别用于平均腐蚀速率计算、一片表面形貌观察及分析。

(1) 腐蚀速率

P110 和 3CrP110 的实验数据分别见表 3-1 和 3-2。

表 3-1 P110 腐蚀失重数据

Table3-1 Corrosion weightlessness data of the steel typed P110

温度/℃	50	70	90	110	130	150
试样长/mm	52.18	52.23	51.47	51.42	49.65	50.22
试样宽/mm	19.59	19.60	19.51	19.47	19.55	19.53
试样后/mm	1.91	1.87	1.69	1.87	1.61	1.85
腐蚀前质量/g	15.1654	15.0382	13.0446	14.4736	12.3338	14.1170
腐蚀后质量/g	14.8973	14.8476	12.9284	14.3760	12.2839	14.0798
实验时间/h	96	96	96	96	96	96
平均腐蚀速率	1.3439	0.9561	0.6009	0.5009	0.2681	0.1946

表 3-2 3CrP110 腐蚀失重数据记录

Table3-2 Corrosion weightlessness data of the steel typed 3CrP110

温度/℃	50	70	90	110	130	150
试样长/mm	50.69	50.65	51.37	51.69	49.51	50.44
试样宽/mm	19.68	19.49	19.67	19.50	19.64	19.82
试样厚/mm	1.87	1.83	1.89	1.88	1.89	1.88
腐蚀前质量/mg	14.2016	13.7231	14.8188	14.7662	14.0080	14.7538
腐蚀后质量/mg	14.0326	12.9311	14.2725	14.4530	13.8907	14.7319
实验时间/h	96	96	96	96	96	96
平均腐蚀速率	0.8699	4.1277	2.7737	1.5943	0.6179	0.1124

图 3-1 所示为 P110 和 3CrP110 的腐蚀速率随温度的变化曲线。从图中可以看出，P110 在模拟井下高温高压高矿环境下的腐蚀速率随着温度升高而降低。3CrP110 腐蚀速

率随温度的变化规律呈抛物线型，腐蚀速率峰值出现 70℃，50℃和 150℃时的腐蚀速率是峰值处的七分之一。对比 P110 和 3CrP110 的腐蚀速率随温度的变化曲线，我们可以发现，在中温区，微量元素 Cr 能够加重 P110 的腐蚀，但在较低温度（50℃左右）和较高温度（120℃左右），Cr 元素对其腐蚀速率影响不大。

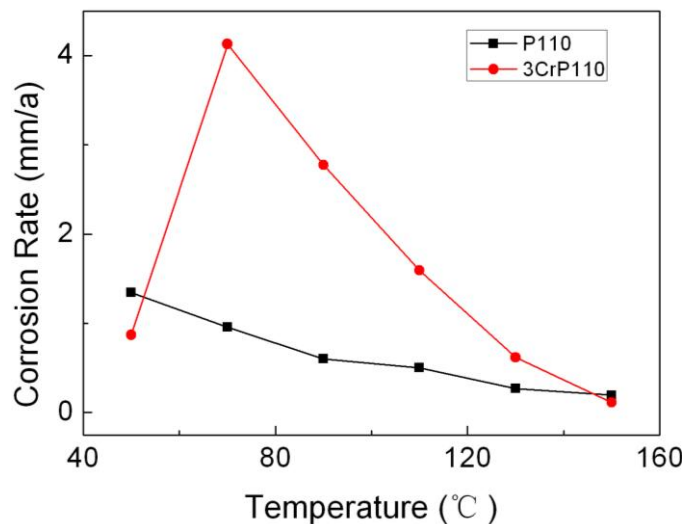


图 3-1 P110 和 3CrP110 的腐蚀速率随温度的变化曲线

Fig.3-1 The variation curve of P110 and 3CrP110's corrosion rate under different temperature

(2) 腐蚀形貌

图 3-2 所示为 P110 在不同温度下的表面腐蚀形貌。从点蚀坑大小和分布上都能看出，P110 在低温时的点蚀程度较高温时严重。可见 P110 在井下 CO₂ 腐蚀环境中出现均匀腐蚀的同时伴随着点蚀。

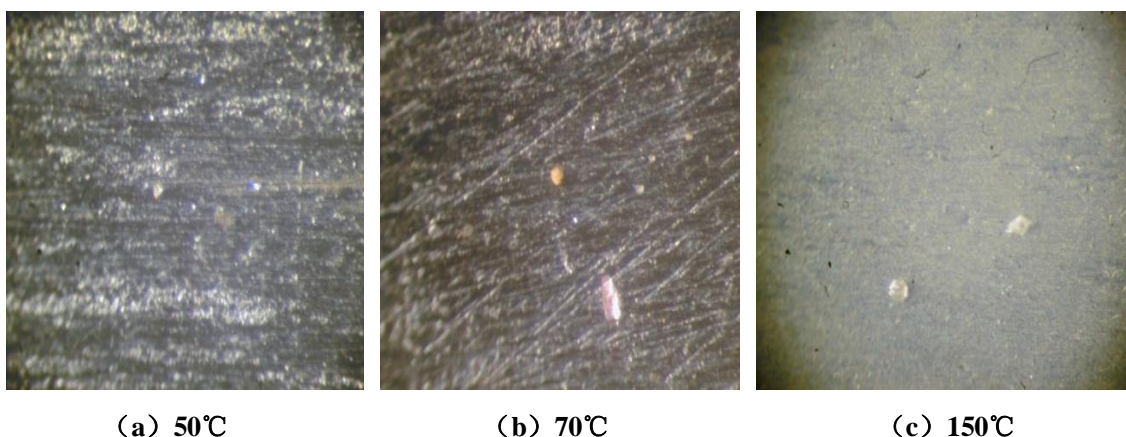


图 3-2 不同温度下 P110 钢的点蚀形貌

Fig.3-2 The pitting corrosion morphology of the steel typed P110 under different temperature

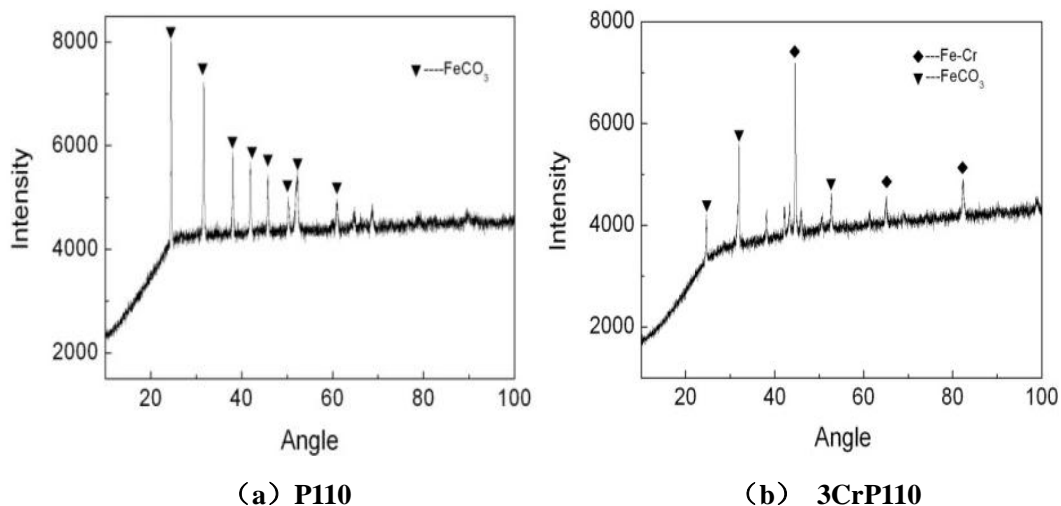


图 3-4 P110 和 3Cr P110 在 50℃ 腐蚀 4 天后腐蚀产物膜的 XRD 分析

Fig.3-4 XRD analysis of P110 and 3Cr P110's corrosion products membrane in 50℃ after 4 days

3.1.2 CO₂ 分压的影响

实验研究了在 CO₂ 分压分别为 0.03MPa、0.6MPa、0.9MPa、1.2MPa 时普通 P110、3Cr P110 的腐蚀行为与压力的关系。实验过程中参数如下：温度为 90℃、流速 1m/s—1.2m/s、实验时间 4 天。每次高温高压腐蚀实验每种材质样品设计 3 片平行式样，两片用于分别用于腐蚀失重计算、表面形貌观察及 XRD 分析。

(1) 腐蚀速率

试验结束后，将试样从釜中取出，去除腐蚀产物后，称量并记录数据。P110 和 3Cr P110 在各压力下腐蚀速率分别见表 3-4 和 3-5。

表 3-4 P110 钢在不同 CO₂ 分压下的腐蚀数据

Table3-4 The corrosion data of steel typed P110 under the different pressure of CO₂

气体分压 MPa	表面积 mm ²	腐蚀前重量 mg	腐蚀后重量 mg	失重 mg	腐蚀速率 mm/a	平均腐蚀速率 mm/a
0.03	2239.7	12900.22	12775.61	124.610	0.6508	0.6609
	2230.1	10939.12	10817.12	122.170	0.6709	
0.6	2176.0	12470.17	12242.74	227.430	1.2227	1.4161
	1711.8	11635.59	11400.08	235.517	1.6096	
0.9	2083.7	11475.12	11376.49	98.627	0.554	0.5817
	2201.1	12496.66	12381.92	114.74	0.610	
1.2	2290.43	13051.4	12890.75351	160.6464931	0.8153	0.8302
	2025.51	12933.6	12786.32445	147.2755535	0.8452	

表 3-5 3CrP110 钢各 CO₂ 分压下的腐蚀数据Table3-5 The corrosion data of steel typed 3CrP110 under the different pressure of CO₂

气体分压 MPa	表面积 mm ²	腐蚀前重量 mg	腐蚀后重量 mg	失重 mg	腐蚀速率 mm/a	平均腐蚀速率 mm/a
0.03	2180.0	11638.824	11570.776	68.04	0.3651	0.3848
	2244.7	13187.805	13110.184	77.62	0.4045	
0.60	2159.9	13062.418	12987.791	74.62	0.4042	0.3790
	2161.5	12209.45	12144.062	65.38	0.3538	
0.90	2204.6	13384.89	13295.13	89.75	0.4762	0.7632
	2141.0	12036.07	11843.89	192.18	1.050	
1.20	2278.5	14818.8	14669.75	149.04	0.7604	0.7521
	2216.2	13876.2	13734.41	141.78	0.7437	

图 3-5 为 P110 和 3CrP110 的腐蚀速率随 CO₂ 分压的变化曲线。由图可以看出 P110 钢的腐蚀速率随着 CO₂ 分压的升高先增大后减小。分析其原因可能是在 CO₂ 分压小于 0.6MPa 时, 随着气体压力的升高, 腐蚀介质中融入了更多的 CO₂, 进而使腐蚀介质的 pH 值越来越低, 导致 H⁺ 的去极化作用越强, 因此, 腐蚀反应速率逐渐增大。随着反应的进行, 挂片表面腐蚀产物逐步形成, 对钢材起到了很好的保护作用, 故在气体压力大于 0.6MPa 后, 腐蚀速率又呈现下降的趋势。但当 CO₂ 分压进一步增大时, 原有的腐蚀产物膜会因溶液的酸值逐步降低而遭到一定溶解, 进而使得腐蚀产物膜厚度变小, 甚至有裂纹的可能, 最终会使腐蚀速率再次出现上扬的趋势, 但涨幅不大^[41]。

而 3CrP110 的腐蚀速率随着 CO₂ 分压的升高而先略微减小后又急速增大, 达到峰值后又急剧降低。分析其原因可能是因为是在腐蚀初始阶段 3CrP110 钢表面形成了有一定保护作用的腐蚀产物膜, 这层膜阻止了腐蚀的继续, 故在初始阶段, 3CrP110 的腐蚀速率有略微的降低, 而后随着 CO₂ 分压进一步升高, 此时的腐蚀产物膜因其不够厚导致内应力过高而发生破坏, 腐蚀速率增大, 同时随着 CO₂ 分压进一步升高, 因腐蚀产物膜 Cr₂O₃ 和 Cr(OH)₃ 等的堆积可以阻止阴离子的渗透^[45,46], 使得膜的保护性增强, 从而会导致腐蚀速率大幅降低。

由图可以看出只有在 0.9MPa 时, P110 的腐蚀速率略小于 3CrP110, 在低压区 and 高压区, P110 的腐蚀速率均大于 3CrP110。

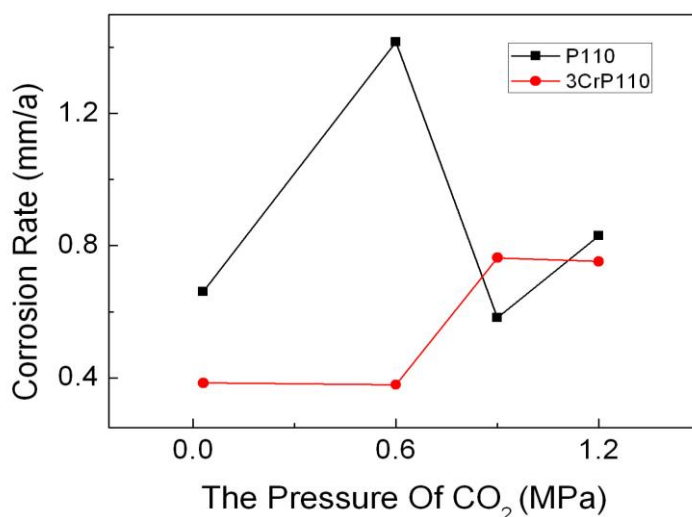


图 3-5 P110、3Cr P110 钢的 CO₂分压与腐蚀速率的关系

Fig.3-5 The relationship between the pressure and the corrosion rate

(2) 腐蚀形貌

图 3-6 所示为 CO₂分压分别为 0.03MPa 和 1.2MPa 条件下 P110 试样腐蚀产物膜的表面形貌。图示 3-6 (a) 表明当 CO₂分压为 0.03MPa 时，试样表面的腐蚀产物膜层出现了明显的龟裂现象，同时伴随有大量点蚀，这会使得腐蚀介质能够接触钢材基体，会使膜层的保护效果大大降低，最终会使得平均腐蚀速率保持在一个较大值。

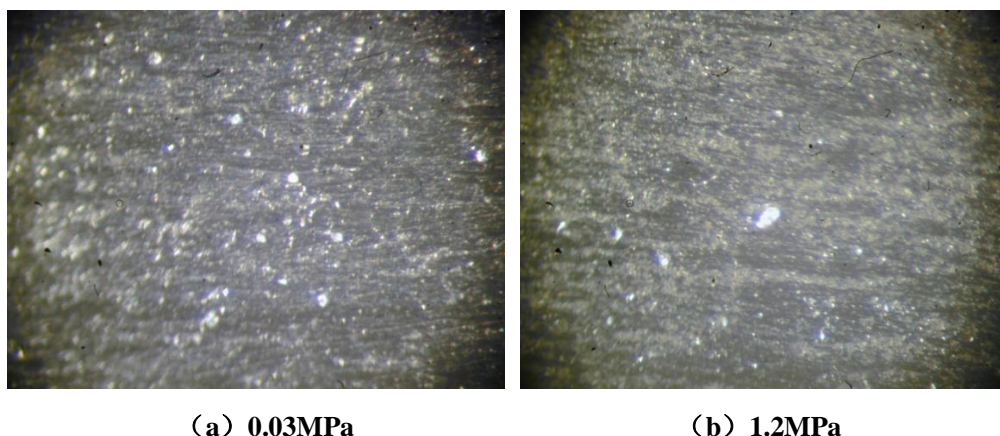


图3-6 P110钢在不同CO₂分压下的腐蚀产物膜形貌

Fig.3-6 The corrosion product morphology of steel typed P110 at different pressures of CO₂

图 3-7 所示为 CO₂分压分别为 0.03MPa 和 1.2MPa 的 3CrP110 试样表面的腐蚀形貌。由图可以看出，在低压（0.03MPa）和高压（1.2MPa）时，3CrP110 试样的腐蚀膜能很好覆盖在基体表面，这对基体有着较好的保护作用。这就是 3CrP110 腐蚀速率较低的原因。

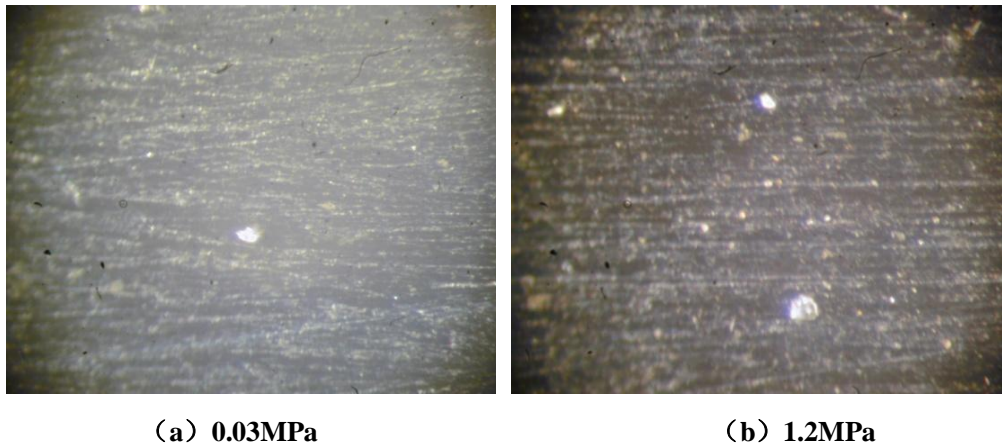


图3-7 3CrP110不同CO₂分压下腐蚀产物膜形貌

Fig.3-7 The corrosion product morphology of steel typed 3CrP110 at different pressures of CO₂

图 3-8 为 P110、3Cr P110 在压力为 1.2 MPa 实验时间为 4 天的截面形貌，可以看出 P110 有大量点蚀，而 3Cr P110 形貌则较为平整，为均匀腐蚀。

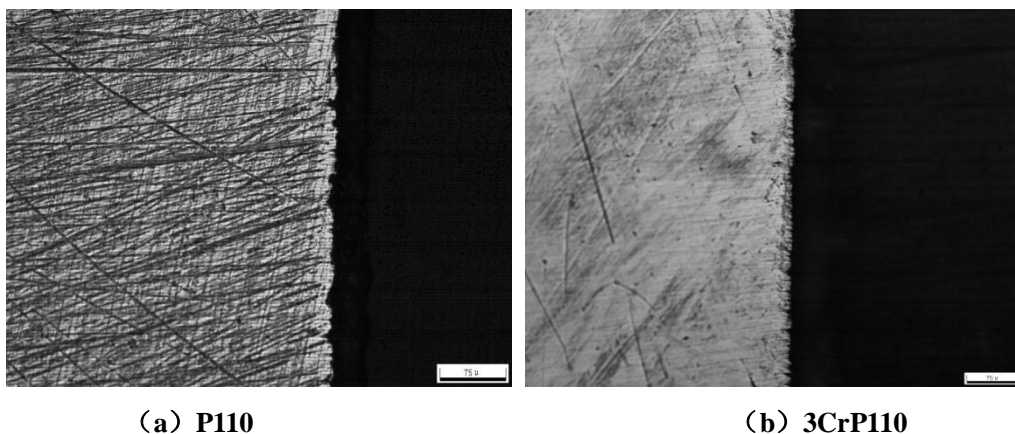


图3-8 CO₂分压为1.2MPa时腐蚀产物膜形貌: (a) P110; (b) 3CrP110

Fig.3-8 The corrosion products membrane morphology when the pressure of CO₂ points for 1.2MPa: (a)P110; (b)3CrP110

从表面和截面形貌可以看出，P110 的腐蚀类型为点蚀，而 3Cr P110 呈现均匀腐蚀特性，因此，3CrP110 耐点蚀能力强于 P110。

(3) 腐蚀产物膜分析

图3-9所示为P110及其3Cr材质试片的XRD分析图，由图可知，P110的腐蚀产物均为碳酸亚铁，而3CrP110为Fe-Cr和FeCO₃，这也是它的产物膜较致密的原因^[47-50]。P110在各个压力条件下腐蚀产物均为FeCO₃，产物膜在刚开始时比较稀松，故在低压时（0.03~0.6MPa）呈现腐蚀速率一直上升的趋势；但在压力超过0.6MPa时产物膜已经比较致密，对腐蚀起到了延缓作用，所以腐蚀速率呈现下降的趋势；随着压力的进一步增

大，腐蚀动力的同步增大破坏了膜的保护作用^[51-53]，所以腐蚀速率再一次呈现上升的趋势。随着CO₂压力的增大，3CrP110在初始阶段腐蚀速率略微降低，但随着压力的升高，腐蚀动力增大，而腐蚀性气体CO₂在介质中溶解度升高，其腐蚀破坏作用超过了产物膜的保护作用，导致3CrP110钢的腐蚀速率随着CO₂压力的升高呈现增大，但随着反应的进行，腐蚀产物膜的堆积会使得膜层的保护作用进一步增强，从而使腐蚀速率降低。

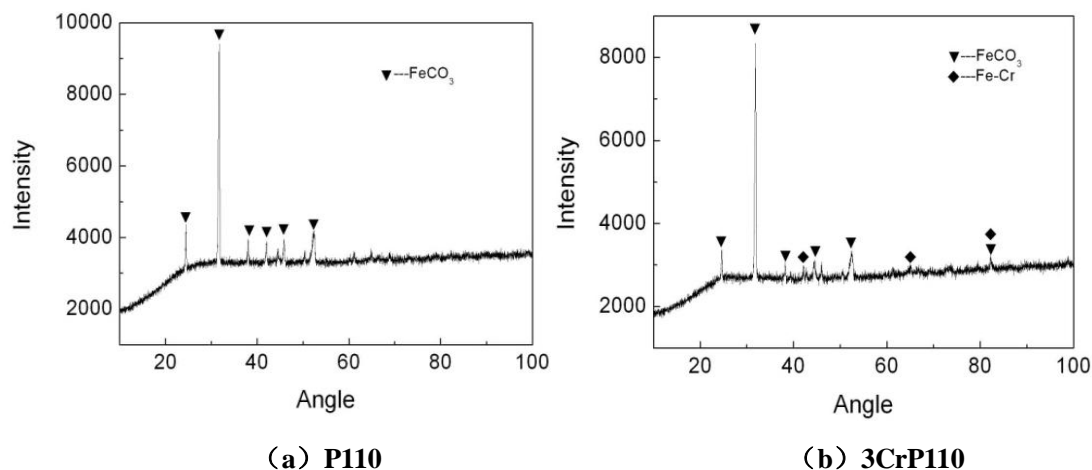


图3-9 CO₂分压为1.2MPa时腐蚀4天后的XRD图: (a) P110; (b) 3CrP110

Fig.3-9 XRD analysis of corrosion products when the pressure of CO₂ points for 1.2MPa after 4 days: (a) P110; (b) 3CrP110

3.1.3 小结

从温度对于普通 P110 和 3CrP110 材质腐蚀速率的影响可以看出，P110 在模拟井下高温高压高矿环境下的腐蚀速率随着温度升高而降，3CrP110 腐蚀速率随温度的变化规律呈抛物线型，腐蚀速率峰值出现 70℃。在中温区，微量元素 Cr 能够加重 P110 的腐蚀，但在较低温度（50℃左右）和较高温度（120℃左右），Cr 元素对其腐蚀速率影响不大；从表面和截面腐蚀形貌可以看出，P110 以点蚀为主，而 3CrP110 以均匀腐蚀为主；从腐蚀产物可以看出，P110 的腐蚀产物为 FeCO₃，而 3CrP110 腐蚀产物不仅有 FeCO₃，可能还有 Cr(OH)₃ 或 Cr₂O₃。

CO₂压力对P110、3CrP110钢的影响差异比较明显。普通P110随着压力的增大，其腐蚀速率先增大然后减小，而后再出现略微增大的趋势；而3CrP110先是略微减小而后增大再减小；在低压段（0.03~0.9MPa）和高压段（0.9~1.2MPa）3CrP110的腐蚀速率小于P110，只有压力为0.9MPa时3Cr P110的腐蚀速率略微大于P110。通过腐蚀形貌和截面形貌的观察，3Cr P110的腐蚀类型为均匀腐蚀，而P110的腐蚀类型为点蚀，故P110耐蚀性低于3CrP110。

3.2 N80 和 3CrN80 的腐蚀行为

3.2.1 温度的影响

实验研究 N80、3CrN80 分别在 50℃、70℃、90℃、110℃、130℃、150℃ 的腐蚀行为，实验过程中参数如下：研究的温度点、CO₂ 分压 1.2MP、流速 1m/s-1.2m/s、实验时间 4 天。每次高温高压腐蚀实验每种材质样品设计 3 片平行试样，分别用于腐蚀失重计算、表面形貌观察及 XRD 分析。

(1) 腐蚀速率

实验结束后，N80 和 3CrN80 的实验数据分别见表 3-6 和 3-7，其在各温度下的腐蚀速率见表 3-3。

表 3-6 N80 腐蚀失重数据
Table3-6 Corrosion weightlessness data of the steel typed N80

温度/℃	50	70	90	110	130	150
试样长/mm	50.92	50.75	50.52	51.38	50.41	50.17
试样宽/mm	19.69	19.50	19.60	19.61	19.41	18.85
试样厚/mm	1.81	1.60	1.85	1.79	1.67	1.59
腐蚀前质量/mg	14180.4	12231.4	14146.4	14230.5	12673.9	11562.1
腐蚀后质量/mg	13859.9	12029.0	14036.9	14136.8	12614.8	11530.2
实验时间/h	96	96	96	96	96	96

表 3-7 3CrN80 腐蚀失重数据
Table3-7 Corrosion weightlessness data of the steel typed 3CrN80

温度/℃	50	70	90	110	130	150
试样长/mm	52.31	51.85	51.59	52.12	52.39	52.24
试样宽/mm	19.63	19.47	19.91	19.55	19.66	19.86
试样厚/mm	1.83	1.83	1.89	1.70	1.69	1.84
腐蚀前质量/mg	14427.9	14357.5	14917.5	13471.7	13448.9	14985.45
腐蚀后质量/mg	14250.7	13842.1	14099.3	12899.0	13308.2	14973.09
实验时间/h	96	96	96	96	96	96

表 3-8 各温度下 N80、3CrN80 的腐蚀速率
Table3-8 The corrosion rate of N80 and 3Cr N80 under different temperatures

温度	50℃	70℃	90℃	110℃	130℃	150℃
N80	1.6488	1.0675	0.568	0.4801	0.3135	0.1759
3CrN80	0.8892	2.6279	4.0926	2.9180	0.7098	0.0614

图 3-10 为各温度下 N80、3CrN80 的腐蚀速率随温度的变化曲线。可以看出，N80

腐蚀速率随着温度的升高而降低，而 3CrN80 的腐蚀速率随着试验温度先增加后降低，在 90℃ 出现峰值，且峰值处腐蚀速率较大，在低温和高温区腐蚀均较小。通过对比可知，在较低温度下，3CrN80 的腐蚀速率低于 N80；当温度高于 60℃ 时，两种材料的腐蚀速率相差较大，在 90℃ 时表现最为明显；在较高温度下，3CrN80 的腐蚀速率比普通 N80 材料的腐蚀速率小。

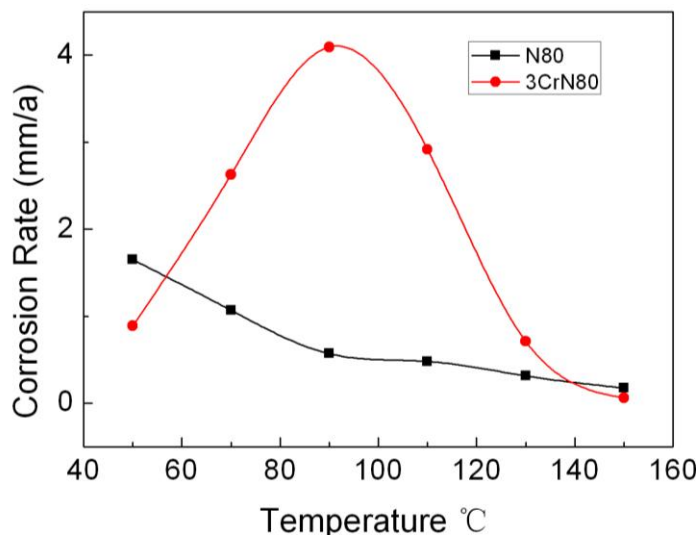


图 3-10 普通 N80 材料与 3CrN80 材料腐蚀速率对比图

Fig.3-10 The corrosion rate contrast between N80 and 3CrN80

(2) 腐蚀形貌

图 3-11 所示为 N80 在不同温度下的表面腐蚀形貌。从点蚀坑大小和分布上都能看出，N80 在低温时的点蚀数量和点蚀坑大小较高温时严重。可见 N80 在井下 CO₂ 腐蚀环境中出现均匀腐蚀的同时伴随着点蚀。



(a) 50°C



(b) 70°C

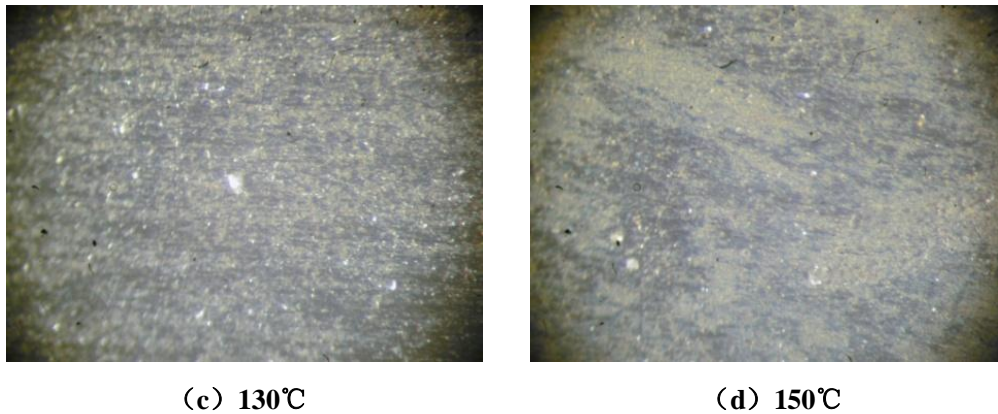


图 3-11 N80 在不同温度下的点蚀形貌

Fig.3-11 The pitting corrosion morphology of the steel typed N80 under different temperature

图 3-12 为普通 N80、3Cr N80 在 90℃ 时腐蚀 4 天后截面形貌。从图可以看出，普通 N80 材料在基体上出现了明显的点蚀坑，而 3CrN80 材料腐蚀均匀，未发现点蚀坑。充分证明了含 3CrN80 材质具有优良的抗局部腐蚀能力。

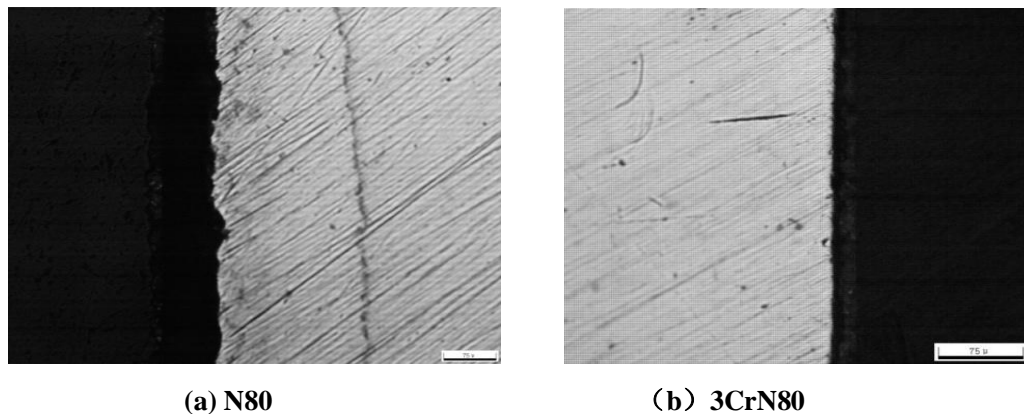


图 3-12 普通 N80、3Cr N80 在 90℃ 时腐蚀 4 天后截面形貌

Fig.3-12 The section morphology of P110 and 3CrP110 in 90°C after four days' corrosion

(3) 腐蚀产物膜分析

图 3-13 所示为 N80 和 3CrN80 在 90℃ 腐蚀 4 天后腐蚀产物膜的 XRD 分析图。由图 3-13 (a) 可以看出，N80 试片表面腐蚀产物主要成分为碳酸亚铁，这种腐蚀产物结构较为疏松^[53]，虽有一定的保护作用，但是少量的腐蚀介质还是能够到达基体表面，会造成一定程度的腐蚀。但 3CrN80 则不然，因为它的的腐蚀产物有 Fe-Cr 晶体，这种物质的存在会弥补碳酸亚铁晶体的不足，即可以很大程度的提高腐蚀产物的致密性，这样可以有效的阻挡腐蚀介质的渗透，使得基体的腐蚀程度保持在一个较低的水平的时候还能够使得试片的腐蚀能均匀的进行；也是由于腐蚀介质的均匀渗透，腐蚀坑没有了形核长大的条件^[57-59]，不会有较为严重的点腐蚀。而 N80 则与之相反，容易发生点腐蚀与坑蚀，

其腐蚀危害性强于 3CrN80。

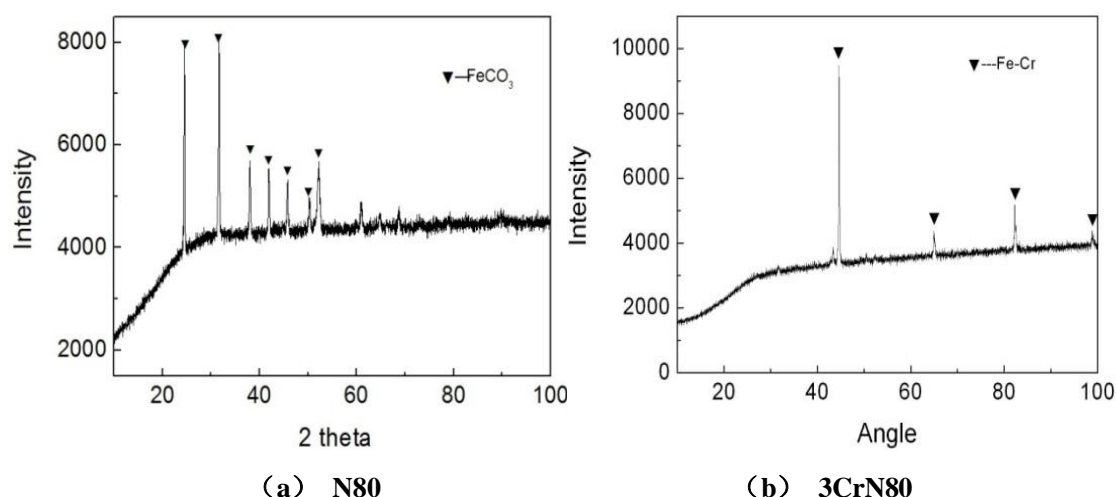


图 3-13 90℃下 N80、3CrN80 的 XRD 分析图

Fig.3-13 XRD analysis of N80 and 3Cr N80's corrosion products membrane in 50℃ after 4 days

3.2.2 CO₂ 分压的影响

实验研究了在 CO₂ 分压分别为 0.03MPa、0.6MPa、0.9MPa、1.2MPa 时普通 N80 和 3CrN80 的腐蚀行为与压力的关系。实验过程中参数如下：温度为 90℃、流速 1m/s-1.2m/s、实验时间 4 天。每次高温高压腐蚀实验每种材质样品设计 3 片平行式样，两片用于分别用于腐蚀失重计算、表面形貌观察及 XRD 分析。

(1) 腐蚀速率

试验结束后，将试样从釜中取出，去除腐蚀产物后，称量记录数据。N80 和 3Cr N80 在各压力下腐蚀速率分别见表 3-9 和 3-10。

表 3-9 N80 钢在各 CO₂ 分压下的腐蚀数据

Table3-9 The corrosion data of steel typed N80 under the different pressure of CO₂

CO ₂ 分压 MPa	表面积 mm ²	腐蚀前重量 mg	腐蚀后重量 mg	失重 mg	腐蚀速率 mm/a	平均腐蚀速率 mm/a
0.03	2228.5	12813.32	12695.39	117.93	0.6190	0.6185
	2170.0	12429.60	12314.98	114.62	0.6179	
0.6	2227.2	13141.74	12838.64	303.10	1.5920	1.6236
	2195.3	11719.97	11409.37	310.60	1.6552	
0.9	2233.0	13377.87	13271.11	106.75	0.5592	0.5530
	2199.5	11789.56	11686.77	102.79	0.5467	
1.2	2240.5	14151.4	14043.07	108.3223	0.5620	0.5647
	2110.3	12964.2	12861.17	103.0260	0.5675	

表 3-10 3CrN80 钢在各 CO₂分压下的腐蚀数据

Table3-10 The corrosion data of steel typed 3CrN80 under the different pressure of CO₂

CO ₂ 分压 MPa	表面积 mm ²	腐蚀前重量 mg	腐蚀后重量 mg	失重 mg	腐蚀速率 mm/a	平均腐蚀速率 mm/a
0.03	2224.4	11627.50	11564.90	62.599	0.3292	0.3322
	2232.0	12840.33	12776.37	63.954	0.3352	
0.60	2226.4	11815.92	11744.69	71.230	0.3742	0.3802
	2189.8	13352.71	13280.40	72.310	0.3862	
0.90	2191.1	12722.77	12546.76	176.008	0.9397	0.9893
	2272.8	13332.77	13130.91	201.858	1.0390	
1.20	2324.6	14927.5	14891.16	36.3362	0.1817	0.2401
	2221.8	14921.7	14864.64	57.0539	0.2985	

图3-14为不同CO₂分压下N80和3CrN80的腐蚀速率变化曲线。由图可见，N80钢的腐蚀速率随着CO₂分压先升高而后再减小，而3CrN80钢的腐蚀速率随着CO₂分压的升高先逐步增大后减小。在低压和高压段时，N80的腐蚀速率大于3CrN80；只有在压力为0.9MPa时，3CrN80的腐蚀速率大于N80，故两者耐蚀性能的优劣还需其他方法来进行综合的评价。

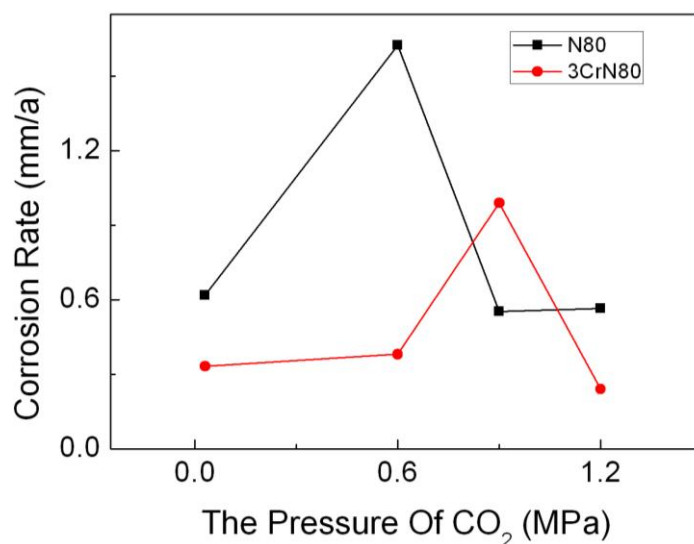


图3-14 N80、3CrN80的腐蚀速率与CO₂分压的关系

Fig.3-14 The relationship between the pressure and corrosion rate

(2) 腐蚀形貌

图 3-15 和图 3-16 分别为 N80 和 3CrN80 在压力为 0.03MPa、1.2MPa 时的腐蚀形貌。观察不同 CO₂ 分压下的 N80 钢试样表面的腐蚀产物膜形貌，可以看出当 CO₂ 分压较低

时(图 3-15(a)), N80 钢表面的腐蚀产物膜很薄但比较致密,但是 CO₂ 分压较高时(图 3-15(b)), 则出现了大面积的点蚀现象, 产物膜有破裂的现象。而 3CrN80 在低压时膜层较为完好(如图 3-16(a)), 厚而且均匀, 这也是 3CrN80 的腐蚀速率在低压时保持较低水平的一个原因。但在 CO₂ 分压较高时, 腐蚀产物形貌不如低压时完好, 但没有明显的点蚀坑出现(如图 3-16(b)), 其腐蚀类型为均匀腐蚀。

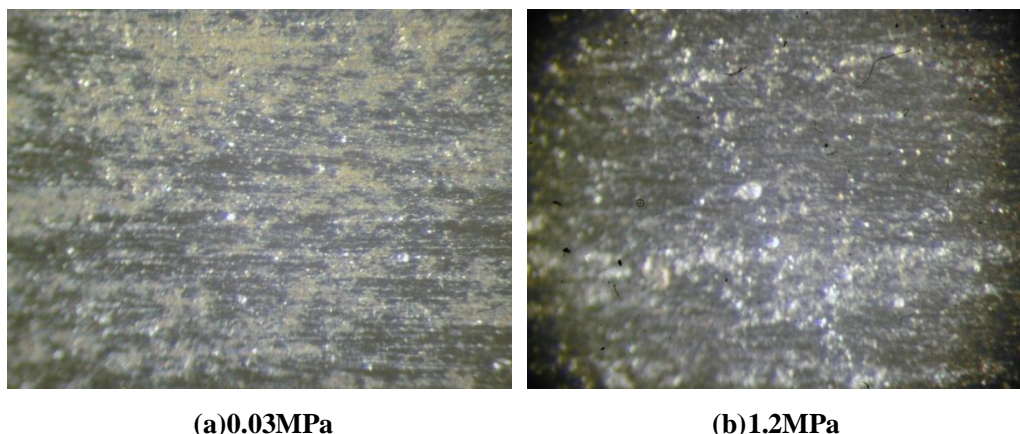


图 3-15 N80 在压力为 0.03MPa、1.2MPa 时的腐蚀形貌

Fig.3-15 The corrosion product morphology of steel typed N80 at different pressures of CO₂

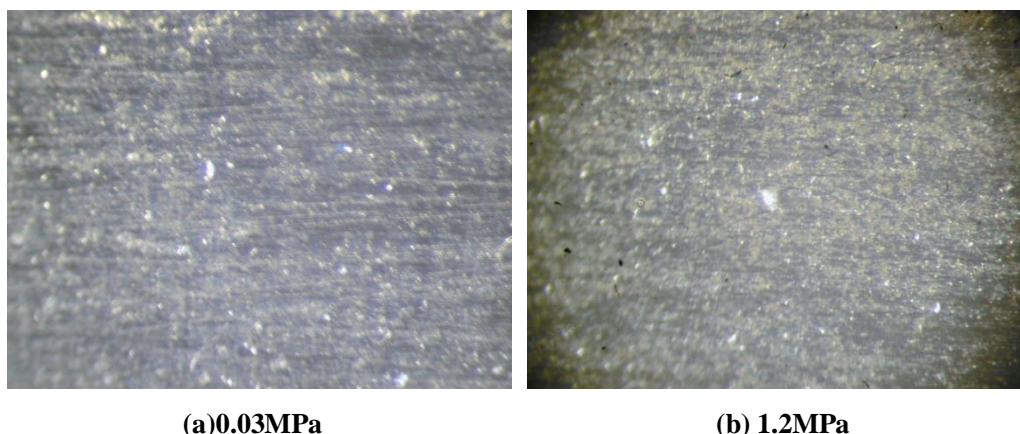


图 3-16 3CrN80 在压力为 0.03MPa、1.2MPa 时的腐蚀形貌

Fig.3-16 The corrosion product morphology of steel typed 3CrN80 at different pressures of CO₂

(3) 腐蚀产物膜分析

图3-17 为CO₂分压为1.2MPa时腐蚀4天后的XRD图。由图3-17可知, CO₂在此压力下N80试样表面的腐蚀产物膜成分为FeCO₃, 产物膜在刚开始时比较疏松, 故在低压时(0.03~0.6MPa) 呈现腐蚀速率一直上升的趋势; 但在压力超过0.6MPa时产物膜已经比较致密, 对腐蚀起到了延缓作用, 所以腐蚀速率呈现下降的趋势; 随着压力的进一步增大, 腐蚀动力的增大破坏了膜的保护作用, 所以腐蚀速率再一次呈现上升的趋势。3CrN80 的腐蚀产物膜为Fe-Cr和FeCO₃, 3CrN80随着CO₂压力的升高, Fe-Cr所占的比例有所下

降, FeCO_3 所占的比例有所上升。由于 Fe-Cr 是腐蚀初期生成的产物,而 FeCO_3 是腐蚀中后期生成的产物,虽然 Fe-Cr 要比 FeCO_3 更致密,保护性更好,但随着压力的升高,腐蚀动力增大,而腐蚀性气体 CO_2 在介质中溶解度升高,其腐蚀破坏作用超过了产物膜的保护作用,最终导致3CrN80钢的腐蚀速率随着 CO_2 压力的升高先缓慢增大,但随着反应的进行,腐蚀产物膜的堆积作用使得膜的保护作用大大增强,最终使得腐蚀速率保持在一个较低的水平。

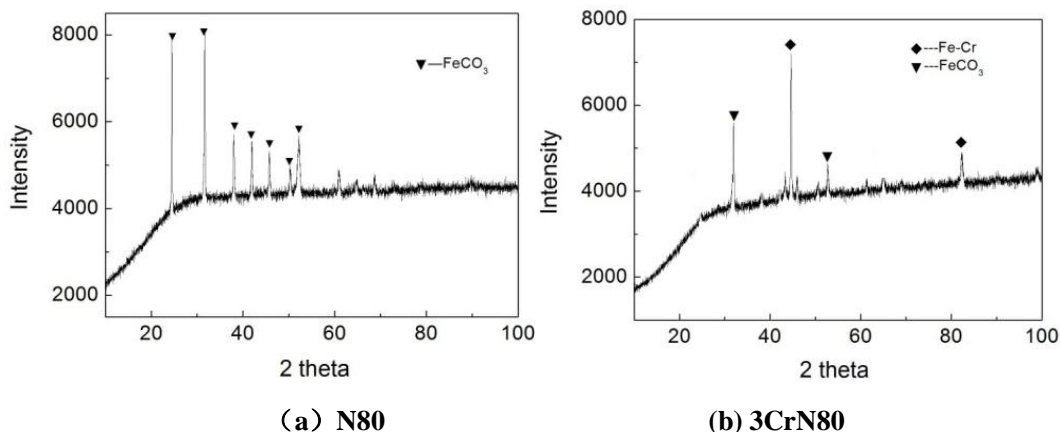


图3-17 CO_2 分压为1.2MPa时腐蚀4天后的XRD图: (a) N80; (b) 3CrN80

Fig.3-17 XRD analysis of corrosion products when the pressure of CO_2 points for 1.2MPa after 4 days: (a) N80; (b) 3CrN80

3.2.3 小结

随着温度的增加,3CrN80钢的腐蚀速率呈现先增加后减小的趋势。3CrN80钢在 90°C 时,腐蚀速率最大,达到 4.0mm/a ,而在较低温度(50°C 左右)和较高温度(120°C 左右)时,腐蚀速率较小,不到 1.0mm/a 。通过腐蚀失重实验发现,微量Cr能够加重N80的腐蚀。但在较低温度(50°C 左右)和较高温度(120°C 左右),3Cr N80和N80的腐蚀速率相差不大。腐蚀微观形貌及产物XRD分析结果表明:普通N80和P110钢均出现明显的点蚀现象,而适量的Cr元素有利于抑制点蚀的发生。

CO_2 压力对N80、3CrN80钢的影响差异比较明显,随着压力的增大,N80钢的腐蚀速率先增大然后减小,而后再出现增大的趋势;而3CrN80先是略微增大而后进一步增大,接着急剧降低;在低压段和高压段2CrP110的腐蚀速率均小于N80,只有在压力为 0.9MPa 时3CrN80的腐蚀速率则大于N80。但通过腐蚀形貌的观察,3CrN80的腐蚀为均匀腐蚀;而N80为点蚀,有明显的腐蚀坑出现。故N80腐蚀危害的严重性要高于3CrN80。

第四章 环空保护液评价实验结果

4.1 低温实验结果

4.1.1 低温失重实验

实验研究了 P110 钢材在表 2-7 中的八种环空保护液在温度为 50℃时的腐蚀行为，低温腐蚀实验结束后，计算腐蚀速率及缓蚀效率，整理数据分别见表 4-1 和图 4-1。从中可以看出，P110 在天普 1 号、天普 2 号、天普 3 号、YTHB 四种环空保护液中的腐蚀速率小于空白溶液，即这四种添加剂起到缓蚀剂作用。其中，YTHB 的缓蚀效果最好，腐蚀速率为 0.006 mm/a，远小于 0.076 mm/a，缓蚀效率高达 96.825%，已达到理想的保护效果；天普 1 号、天普 2 号、天普 3 号环空保护液的缓蚀效果较次于 YTHB，其腐蚀速率依次为：0.139、0.156、0.176 mm/a，均大于 0.076mm/a，其缓蚀效率依次为：26.455 %、17.460 %、6.878 %，虽已起到一定的保护作用，但并不理想。

表 4-1 50℃低温失重实验数据

Table4-1 The data of weightlessness experiment in low-temperature 50℃

溶液	试片编号	腐蚀速率/mm a-1	平均腐蚀速率/mm a-1	缓蚀效率/%
空白溶液	1	0.187	0.189	--
	2	0.190		
天普 1 号	3	0.135	0.139	26.455
	4	0.143		
天普 2 号	5	0.155	0.156	17.460
	6	0.156		
天普 3 号	7	0.168	0.176	6.878
	8	0.184		
YTHB	9	0.006	0.006	96.825
	10	0.006		
日新 1 号	11	6.427	6.138	--
	12	5.848		
日新 2 号	13	6.867	6.728	--
	14	6.590		
日新 3 号	15	6.549	8.158	--
	16	9.766		
日新 4 号	17	7.241	6.752	--
	18	6.263		

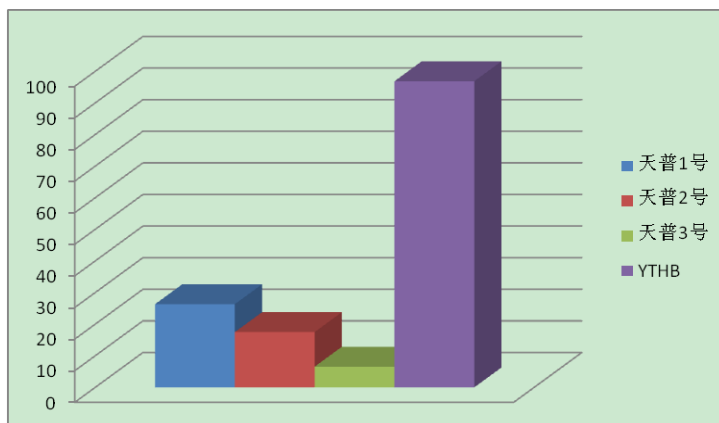


图 4-1 低温失重实验各环空保护液的缓蚀效率对比

Fig.4-1 The Corrosion inhibitor efficiency comparison of four annual space liquids in low temperature experiments of weightlessness

实验结束后观察腐蚀宏观形貌，用相机记录如图 4-2。从图 4-2 可以看出，在低温 50℃ 环境下，YTHB 中的试片腐蚀后表面仍具有金属光泽，肉眼看不出腐蚀痕迹；而天普 1、2、3 号三种环空保护液中试片表面也有一层较均匀的产物膜，但已看不到出基体的金属光泽；日新 1、2、3、4 号环空保护液中的 11#、12#、13# 试片已出现大片脱落，14#、15# 试片的穿孔处腐蚀严重，16#、17#、18# 试片可以用肉眼明显看已变得很薄，说明此四种环空保护液非但未对试片起到保护作用，反而加重了腐蚀。鉴于在取片时发现，在片表面发现大小不一的鼓泡，在初步清理试片表面的附着物后发现试片表面有较多点蚀，且多出现在试片的两端处，如此，可推测之所以出现试片大片脱落的现象，多是由于氢鼓泡及点腐蚀造成的。



(a) 空白溶液

(b) 天普 1 号

(c) 天普 2 号

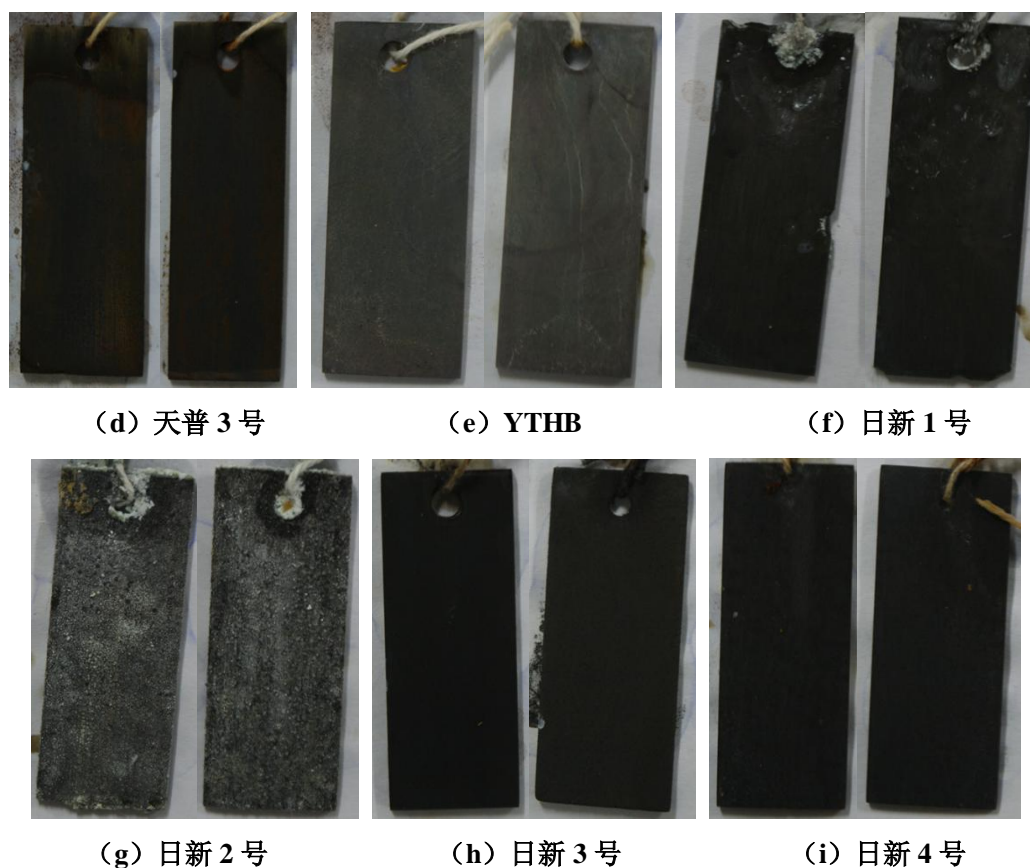


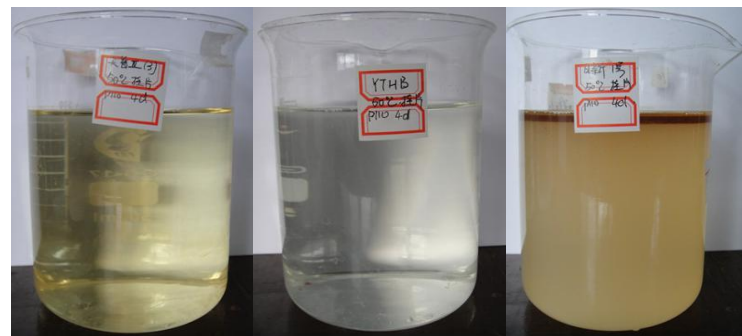
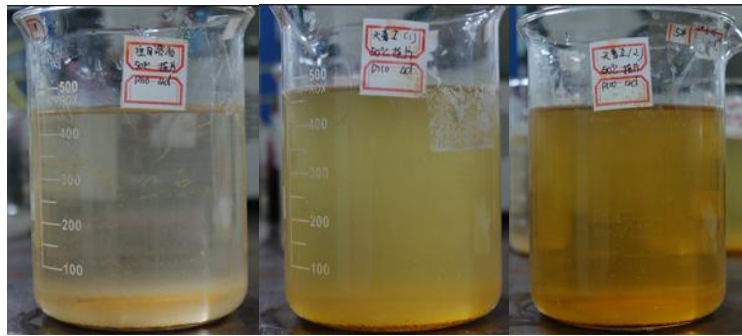
图 4-2 低温失重实验腐蚀后九组试片形貌

Fig.4-2 The feature of nine groups of specimens after low temperature weightlessness experiment

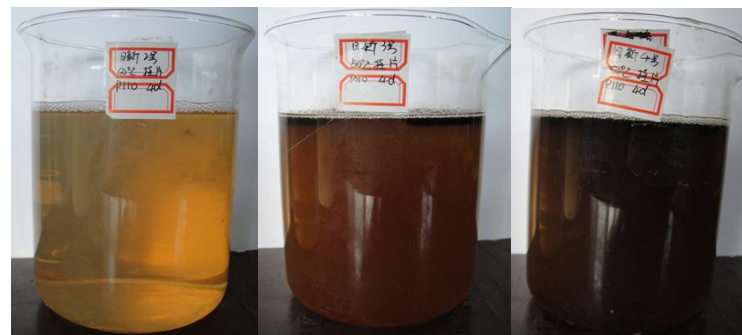
腐蚀试片处理完后，观察实验后的腐蚀液形貌，与实验前对比如下图 4-3。从图 4-3 中实验前溶液的形貌（均已静置一段时间）可以看出，天普 1、2、3 号、YTHB 及日新 2 号环空保护液能与空白溶液很好的相溶，而日新 1、3、4 号环空保护液在加至空白溶液后出现了分层现象，并没有很好的相溶，配伍性较差。实验后，天普 1、2、3 号及 YTHB 环空保护液只在烧杯底部有稍许的黄色粉末状物质，溶液基本呈透明状；日新 1、3、4 号环空保护液已溶于空白溶液，但其溶液液面上漂浮着大块絮状物，说明其低温下与注入水的配伍性也较差；日新 2 号烧杯底部有大量的沉积物，结合被放置其中的 13#、14#试片的表面有大量垢状物，这说明，日新 2 号的阻垢能力较差，若长期在加至环形空间内，容易因产生垢状沉积物而导致环形空间的阻塞。

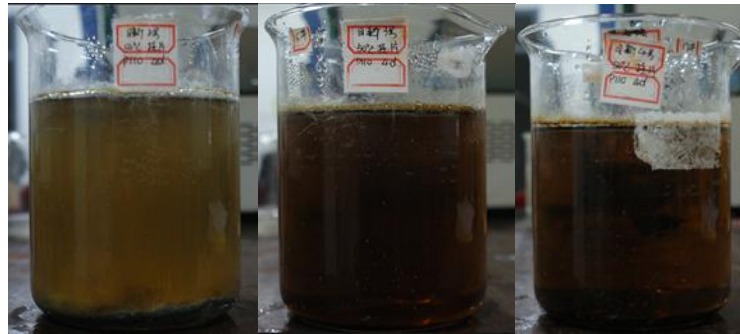


(从左到右依次为) 空白溶液、天普1号、天普2号



(从左到右依次为) 天普3号、YTHB、日新1号





(从左到右依次为) 日新 2 号、日新 3 号、日新 4 号

图 4-3 低温实验前后溶液形貌对比图 (注: 上面一排为实验前, 下面一排为实验后)

Fig.4-3 The contrast figure of solution before and after the low temperature experiment (note: the above a row of experiment, the following a row before for after the experiment)

由以上失重数据、试片腐蚀形貌、腐蚀液形貌三个方面可看出, 在低温 50℃ 环境下性能表现较好的环空保护液类型依次为 YTHB、天普 1、2、3 号环空保护液。日新 1、2、3、4 号环空保护液非但未对试片起到保护作用, 反而加重了腐蚀。

4.1.2 极化曲线测量实验

实验结果经分析后的测得的自腐蚀电流密度及自腐蚀电位数据见表 4-3。

表 4-3 8 种环空保护液的极化曲线数据表

Table4-3 The polarization curves' data of eight kinds of annual space liquids

溶液名称	自腐蚀电位 mV	腐蚀电流密度 mA/cm ²	阳极 Tafel 斜率 mV/dec.	阴极 Tafel 斜率 mV/dec
空白溶液	-855.0	0.01854	80.340	272.837
天普 1 号	-779.0	0.00300	54.972	76.809
天普 2 号	-585.0	0.00345	32.179	84.781
天普 3 号	-654.0	0.01375	61.108	199.734
YTHB	-705.0	0.00051	62.216	52.080
日新 1 号	-551.0	0.25032	48.553	136.252
日新 2 号	-567.0	0.53664	55.688	115.308
日新 3 号	-752.0	0.04326	35.093	68.856
日新 4 号	-759.0	0.03957	30.167	74.882

测得的极化曲线经强极化区 (Tafel 区) 处理后的图示如图 4-4 所示, 从图可以看出, 日新 1、2、3、4 号环空保护液测得的自腐蚀电流密度均大于空白溶液, 因此并没有起到缓蚀作用, 而天普 1、2、3 号及 YTHB 环空保护液的自腐蚀电流密度均小于空白溶液, 达到了保护电极的效果。从自腐蚀电位来看, 四种环空保护液的自腐蚀电位均相对于空白溶液向正向移动 (移动均大于 30mV), 说明四种环空保护液均通过抑制了阳极过程而

起到了缓蚀作用；按照自腐蚀电流密度从小到大的顺序依次排列为：YTH<天普 1 号<天普 2 号<天普 3 号，因此缓蚀效率从高到低依次为 YTHB>天普 1 号>天普 2 号>天普 3 号，这与失重法测得的实验结果相符。

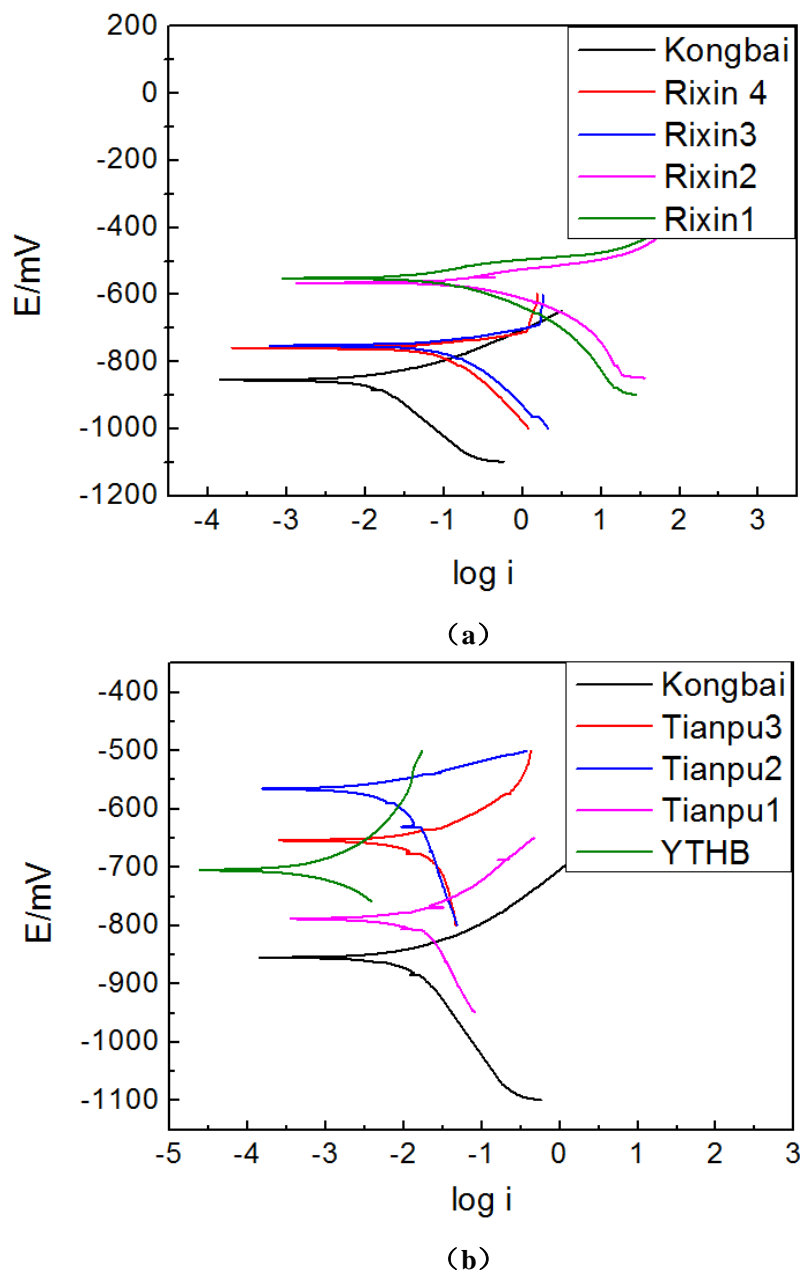


图 4-4 8 种环空保护液的极化曲线

Fig.4-4 The polarization curves of eight kinds of annual space liquids

4.1.3 缓蚀剂快速评定实验

用缓蚀剂快速评定仪所测得的结果如图 4-5、4-6。从图和表中可以看出 YTHB 的腐蚀速率平均最小，天普 3、1 号及 2 号其次，均远小于空白溶液的腐蚀速率；而日新 1、2、3、4 号的腐蚀速率均大于空白溶液。这一结果与低温失重实验和极化曲线测量的结

果一致。其中，数据随时间变化而产生的较大的波动主要是由于该仪器本身的测量特点决定的，并不影响其总体的趋势。

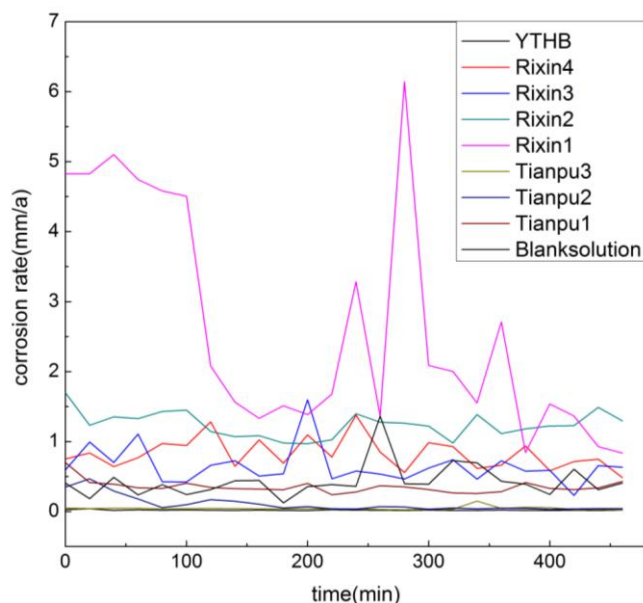


图 4-5 8 种环空保护液的缓蚀剂快速评定实验测量结果

Fig.4-5 The results of experiment measurements for corrosion inhibitors rapid assessment for 8 kinds of annual space liquids

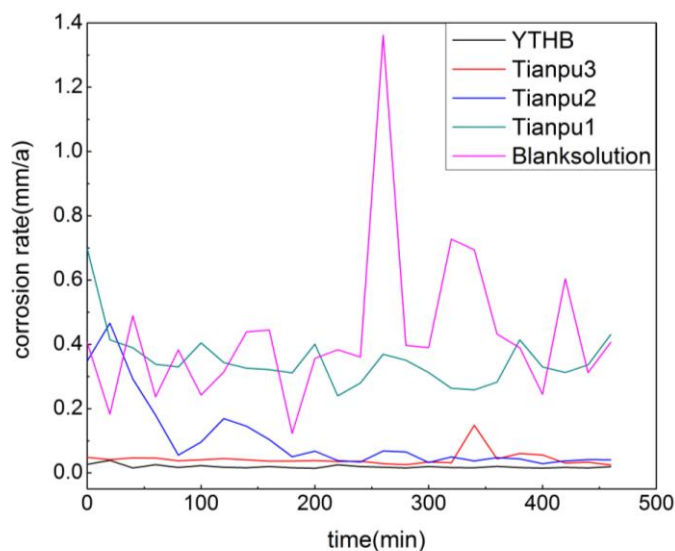


图 4-6 4 种环空保护液的缓蚀剂快速评定实验测量结果

Fig.4-6 The results corrosion inhibitors rapid assessment for 4 kinds of annual space liquids

4.2 高温高压失重实验结果

通过低温下的失重实验，可以从 8 种环空保护液中得出 4 种性质较好的环空保护液。为更好的模拟环空保护液所处的环形空间的环境，利用高温高压动态反应釜通过加热、

加压装置可模拟油气田井下高温高压环境，通过高温高压环境下对 P110 及另外两种材质 N803Cr 和 3CrP110 在所选出的 4 种环空保护液及空白溶液中的腐蚀速率及腐蚀形貌进而评价其耐蚀性。高温实验所设置的温度为井下最高温 150℃，CO₂ 分压为 1.2MPa。由于环形空间为静止状态，故实验过程中关闭反应釜的搅拌系统。实验周期为 4d。

4.2.1 P110 高温高压失重实验

高温高压腐蚀实验结束后，按照式 2-1 和式 2-2 计算腐蚀速率及缓蚀效率，整理数据如表 4-4 及图 4-7。从表和图中可以看出，在高温高压条件下，天普 1 号及 3 号环空保护液溶液中 P110 试片的腐蚀速率分别为 0.026mm/a、0.074 mm/a，均小于 0.076mm/a，两种环空保护液的缓蚀效率分别为 90.877 % 和 74.035 %；YTHB 及天普 2 号环空保护液中试片的腐蚀速率分别为 0.101 mm/a、0.148 mm/a，稍大于 0.076mm/a，缓蚀效率分别为 64.561 %、48.070 %，均有一定程度的保护作用。

表 4-4 P110 试片高温失重实验数据表

Table4-4 The data of P110 specimens' high temperature weightlessness experiment

溶液	试片编号	腐蚀速率 mm a ⁻¹	平均腐蚀速率 mm a ⁻¹	缓蚀效率 %
空白溶液	1	0.317	0.285	--
	2	0.253		
天普 1 号	1	0.029	0.026	90.877
	2	0.023		
天普 2 号	1	0.132	0.148	48.070
	2	0.164		
天普 3 号	1	0.081	0.074	74.035
	2	0.067		
YTHB	1	0.096	0.101	64.561
	2	0.105		

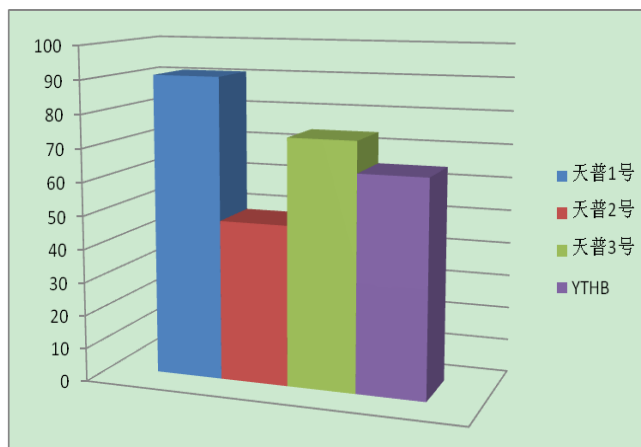


图 4-7 高温失重实验各环空保护液的缓蚀效率（对 P110 材质）对比

Fig.4-7 The contrast of corrosion inhibition efficiency for the 4 kinds of annual space liquids in the high temperature weightlessness experiment

实验结束后观察腐蚀宏观形貌，用相机记录如下图 4-8。从图中可以看出，天普 1 号及 3 号环空保护液溶液较其他两种环空保护液及空白溶液而言，P110 试片的表面腐蚀产物膜更为均匀致密，且光泽更为明亮，能够更好的保护钢基体。

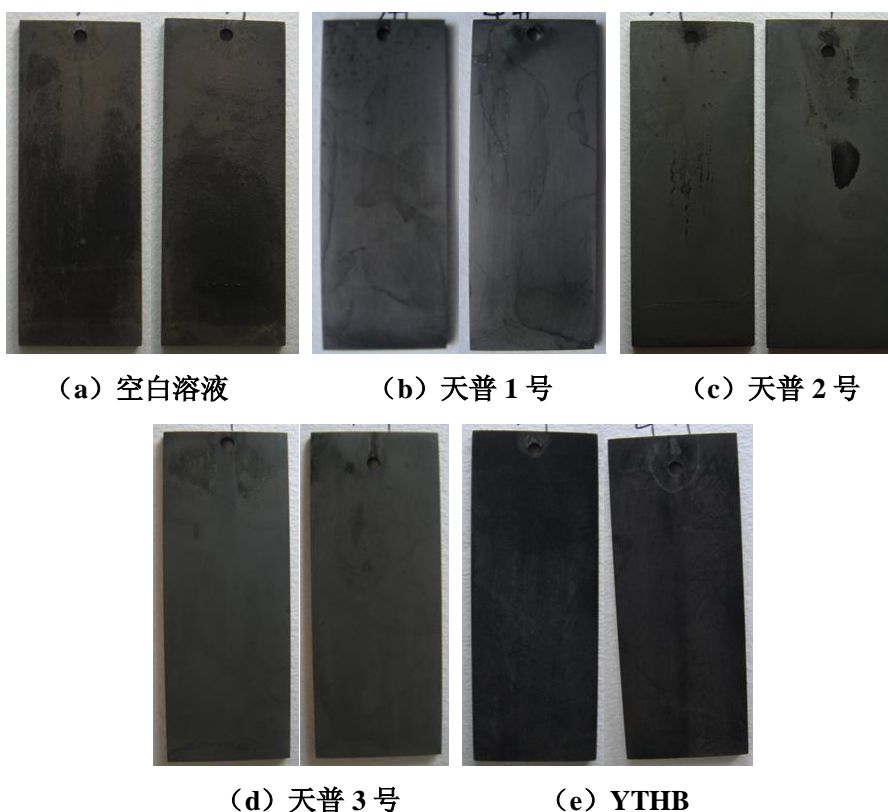


图 4-8 高温高压实验后 P110 试片形貌

Fig.4-8 The morphology P110 specimens after the experiment of high temperature and pressure

由上可得，在高温高压条件下，对 P110 钢，缓蚀效率最高的是天普 1 号，之后依

次为天普 3 号、YTHB 及天普 2 号环空保护液。

4.2.2 3CrN80 高温高压失重实验

高温高压腐蚀实验结束后，计算腐蚀速率及缓蚀效率，整理数据如表 4-5 及图 4-9，在高温高压条件下，天普 2、1、3 号环空保护液溶液中 N803Cr 试片的腐蚀速率分别为 0.035 mm/a、0.043 mm/a、0.050 mm/a，其缓蚀效率分别为 90.336 %、88.095 和 86.135 %，腐蚀速率均小于 0.076mm/a，缓蚀效率均在 85%以上，其中天普 2 号的缓蚀效率已超过 90%，说明这三种环空保护液在所模拟的高温高压环境下对 N803Cr 试片具有很好的防腐效果；而 YTHB 的腐蚀速率为 0.213 mm/a，远大于 0.076mm/a 的标准要求，其缓蚀效率仅为 40.756 %，说明其在高温下缓蚀效果并不理想。

表 4-5 3CrN80 试片高温失重实验数据表

Table4-5 The data of high temperature weightlessness experiment for 3CrN80 specimens

溶液	试片编号	腐蚀速率 mm a ⁻¹	平均腐蚀速率 /mm a ⁻¹	缓蚀效率 %
空白溶液	1	0.359	0.357	--
	2	0.354		
天普 1 号	1	0.043	0.043	88.095
	2	0.042		
天普 2 号	1	0.037	0.035	90.336
	2	0.032		
天普 3 号	1	0.057	0.050	86.135
	2	0.042		
YTHB	1	0.202	0.213	40.756
	2	0.221		

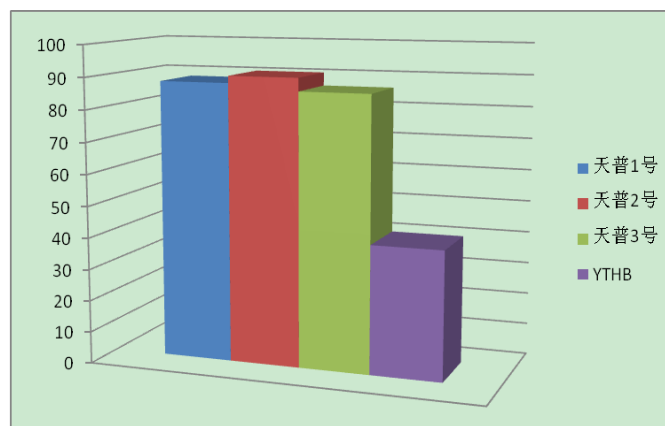


图 4-9 高温失重实验各环空保护液缓蚀效率对比

Fig.4-9 The contrast of corrosion inhibition efficiency for the 4 kinds of annular space liquids in the high temperature weightlessness experiment for 3CrN80 specimens

实验结束后观察腐蚀宏观形貌，用相机记录如下图 4-10。从图所示的试片宏观形貌图同样可以看出，天普 1 号、2 号及 3 号环空保护液溶液中 N803Cr 试片的表面腐蚀产物膜比较均匀致密；而 YTHB 中试片的表面稍微有些粗糙。

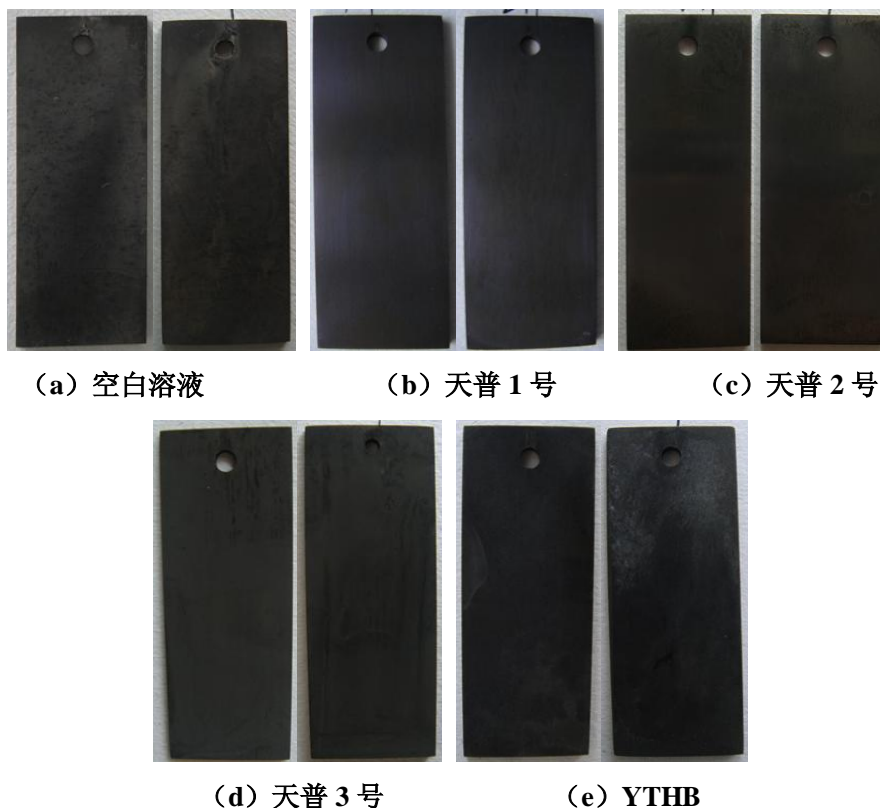


图 4-10 高温高压实验后 3CrN80 试片形貌

Fig.4-10 The morphology of 3CrN80 specimens after experiment of high temperature and pressure

由上可得，在高温高压条件下，对 N803Cr 钢，缓蚀效率最高的是天普 2 号，之后依次为天普 1 号、天普 3 号及 YTHB 环空保护液。

4.2.3 3CrP110 高温高压失重实验

高温高压腐蚀实验结束后，计算腐蚀速率及缓蚀效率，整理数据如表 4-7 及图 4-11。从表和图中可以看出，在高温高压条件下，天普 2、3、1 号环空保护液溶液中 3CrP110 试片的腐蚀速率分别为 0.040 mm/a、0.046 mm/a、0.062 mm/a，其缓蚀效率分别为 86.487 %、84.456 % 和 79.054 %，腐蚀速率均小于 0.076mm/a，说明这三种环空保护液在所模拟的高温高压环境下对 3CrP110 试片具有很好的防腐蚀效果；而 YTHB 的腐蚀速率为 0.285 mm/a，其缓蚀效率仅为 3.716 %，说明其在高温下对 3CrP110 材质的保护效果很差。

表 4-7 3CrP110 试片高温失重实验数据表

Table4-7 the experiment data of high temperature weightlessness for 3CrP110 specimens

溶液	试片编号	腐蚀速率 mm a ⁻¹	平均腐蚀速率 mm a ⁻¹	缓蚀效率 %
空白溶液	1	0.296	0.296	--
	2	0.295		
天普 1 号	1	0.057	0.062	79.054
	2	0.067		
天普 2 号	1	0.033	0.040	86.487
	2	0.048		
天普 3 号	1	0.049	0.046	84.456
	2	0.042		
YTHB	1	0.315	0.285	3.716
	2	0.255		

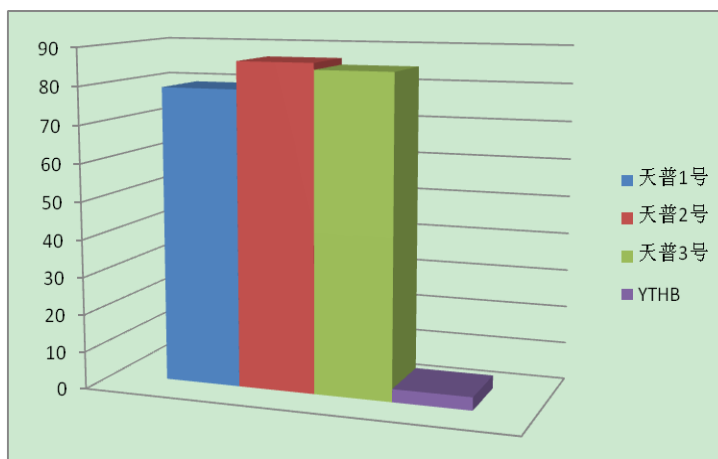


图 4-11 各环空保护液的缓蚀效率(3CrP110)

Fig.4-11 The contrast of corrosion inhibition efficiency for the 4 kinds of annular space liquids in the high temperature weightlessness experiment for 3CrP110 specimens

实验结束后观察腐蚀宏观形貌，用相机记录如下图 4-12。从所示的试片宏观形貌图同样可以看出，天普 1 号、2 号及 3 号环空保护液溶液中 3CrP110 试片的表面腐蚀产物膜比较均匀致密，能够更好的保护钢基体；而 YTHB 中试片的表面粗糙，不均匀。

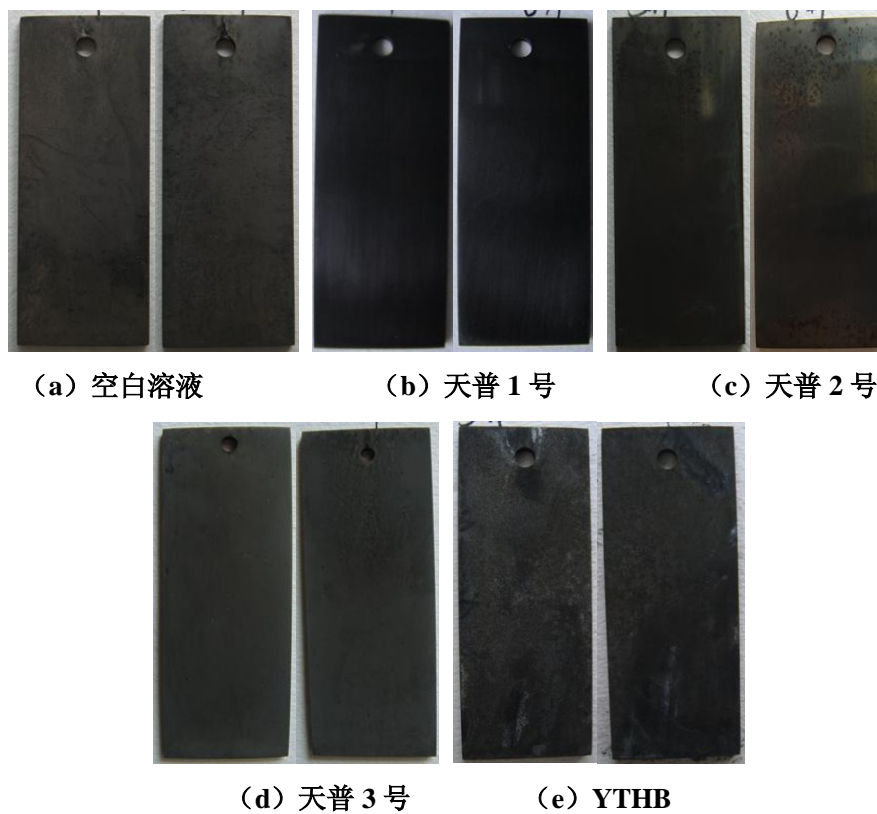


图 4-12 高温高压实验后 3CrP110 试片形貌

Fig.4-12 The morphology of 3CrP110 specimens after experiment of high temperature and pressure

由上可得，在高温高压条件下，对 3CrP110 钢，缓蚀效率最高的是天普 2 号，之后依次为天普 3 号、天普 1 号及 YTHB 环空保护液。

第五章 结论及建议

5.1 管柱材质评价实验结论

(1) 普通 P110 腐蚀实验结果

P110 钢平均腐蚀速率随着温度的升高而逐渐减低, 当温度高于 130 °C 时腐蚀速率趋于平缓; CO_2 分压对于腐蚀速率的影响表现为随着 CO_2 分压增大而增大, 当 CO_2 分压达到 0.6MP 时出现峰值, 然后随着压力的增大腐蚀速率又开始下降, 当 CO_2 分压达到 0.9MP 时腐蚀速率趋于稳定; P110 的腐蚀速率这种变化趋势与钢表面形成的腐蚀产物膜的形貌和成分等密切相关。观察腐蚀形貌表明在进行上述规律性研究时, P110 钢材腐蚀产物膜呈现出不平整和不均匀的形态, 容易出现局部点腐蚀。

(2) 3CrP110 钢的腐蚀实验结果

3CrP110 腐蚀速率随温度的变化规律呈抛物线型, 腐蚀速率峰值出现在 70°C。在中温区, 其自身含有的微量元素 Cr 能够加重 P110 的腐蚀, 但在较低温度 (50°C 左右) 和较高温度 (120°C 左右), Cr 元素对其腐蚀速率影响不大; 3CrP110 的腐蚀速率随着 CO_2 分压的升高而先略微减小后又急速增大, 达到峰值后又急剧降低; 从表面和截面腐蚀形貌可以看出, 2CrP110 以均匀腐蚀为主; 从腐蚀产物可以看出 2CrP110 腐蚀产物中出现了抑制点蚀发展的致密保护膜, 其腐蚀产物可能为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或 Cr_2O_3 。

(3) N80 钢的腐蚀实验结果

N80 钢的平均腐蚀速率随着温度的升高而降低, 在高温区变的平缓; CO_2 分压对于腐蚀速率的影响表现为随着 CO_2 分压增大而增大, 当 CO_2 分压达到 0.6MP 时出现峰值, 然后随着压力的增大腐蚀速率又开始下降, 当 CO_2 分压达到 0.9MP 时腐蚀速率趋于稳定。

(4) 3Cr N80 钢的腐蚀实验结果

3CrN80 钢的腐蚀速率随着温度增加的变化规律呈现抛物线型, 在 90°C 时, 腐蚀速率达到最大值, 而在较低温度 (50 °C 左右) 和较高温度 (120 °C 左右) 时, 腐蚀速率较小, 不到 1.0 mm/a; 3CrN80 钢的腐蚀速率随着 CO_2 分压的升高先逐步增大达到峰值后又减小; 通过腐蚀形貌观察, N80 为点蚀, 而 3CrN80 为均匀腐蚀。

(5) 苏桥储气库注采管注选材建议

目前, 储气库常用材质为 N80 和 P110, 且有文献和实验证明, 含 3%Cr 钢的耐蚀性优于 2%Cr 钢。所以本实验选择 N80、3CrN80 和 P110、3Cr110 为研究对象, 通过模

拟井下高温高压的腐蚀失重试验，研究了温度、CO₂分压对四种注采管柱材质的腐蚀行为的影响规律。

结合苏桥储气库井下环境：温度范围 45℃ ~ 156℃；CO₂分压范围 0.025MP~ 1.27MP；Cl⁻含量 0.225 g/L ~ 8.064g/L；H₂S 含量及其微量，最高分压只有 8.9Pa；对此苏桥储气库腐蚀环境定性为 CO₂ 和极低含量 H₂S 共存的环境类型。根据腐蚀机理的调研和实验室加速试验结果，在模拟苏桥储气库环境下，顾及管材的性价比等，建议低温段选用 P110，高温段选用 3CrN80 或 3CrP110 管材。

5.2 环空保护液评价实验结论

在低温环境下，对于 P110 材质，YTHB 环空保护液的保护效果最好，缓蚀效率高达 96.825 %，天普 1、2、3 号的缓蚀效果较差，而日新 1、2、3、4 号非但为起到防腐的作用，反而加重了试片的腐蚀。

在高温高压环境下，天普 1 号、2 号和 3 号三种的保护效果较好，YTHB 的缓蚀效果一般。其中，对于 P110 材质而言，缓蚀效率最高的是天普 1 号，为 90.877 %；对 3CrN80 材质，缓蚀效率最高的是天普 2 号，为 90.336 %；对 3CrP110 材质，缓蚀效率最高的是天普 2 号，为 86.487%。

参考文献

- [1] 吴忠鹤, 贺宇. 地下储气库的功能和作用. 天然气与石油工业, 2004, 2(22).
- [2] 李忠, 刘明赐. 天然气储存方法及其应用. 油气储运, 2002, 21(11): 3123.
- [3] 华爱刚, 天然气地下储气库. 石油工业出版社(北京), 1999.
- [4] 中国石油天然气总公司规划设计总院. 世界地下储气库. 北京: 中国石油天然气总公司规划设计总院. 1997, 1.
- [5] 张庆生, 吴晓东. 普光高含硫气田管柱的优选. 天然气工业, 29 (3): 91-93.
- [6] Kermani M B, Smith L M. CO₂ corrosion control in oil and gas production design considerations. The Institute of Materials, 1997: 1-16.
- [7] Dugstad A, Lunde L, Videm K. Parametric study of CO₂ corrosion of carbon steel. Corrosion/1992, paper No. 12, NACE, Houston, 1992.
- [8] 李鹤林, 路民旭. 油气田腐蚀类型、特点和几个重要研究领域. 腐蚀科学与防护技术新进展. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [9] 张忠焯, 黄子阳, 孙元宁等. 3Cr110 抗 CO₂ 和 H₂S 腐蚀系列油套管开发. 宝钢技术. 2006, 3: 5-8.
- [10] M B Kermani. In-field corrosion performance of 3%Cr steels in sweet and sour downhole production and water injection. CORROSION/2004, paper No. 111.
- [11] 郑义, 陈馥, 熊俊杰等. 一种适用于含硫油气田环空保护液的室内评价. 钻井液与完井液, 2010, 27(2): 37-39.
- [12] 陈勇. CCE 型环空保护液的室内研究. 新疆石油科技, 2000, 1(10): 24-26.
- [13] 胡兴刚. 环境友好型阻垢剂的合成及实际应用. 天津大学硕士论文, 2007.
- [14] 张学元, 邸超. 二氧化碳腐蚀与控制. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [15] 李静. 油管钢 CO₂ 腐蚀行为与机理研究. 北京科技大学博士论文, 2000.
- [16] 白真权, 李鹤林, 刘新道等. 模拟油田 H₂S/CO₂ 环境中 N80 钢的腐蚀及影响因素研究. 材料保护, 2003, 36 (4), 32-34.
- [17] 李建平, 赵国仙, 王玉等. 塔里木油田用油套管钢的静态腐蚀试验. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4): 230-233.
- [18] C de Waard, U Lotz. Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel. A working party report on prediction CO₂ corrosion in oil and gas industry, 1992: 30-58.
- [19] 龙凤乐, 郑文军, 陈长风等. 温度、CO₂ 分压、流速、pH 值对 X65 管线钢 CO₂ 均匀腐蚀速率的影响规律. 腐蚀与防护, 2005, 26(7): 290-294.

- [20] D H Davies, G T Burstein. The effects of bicarbonate on the corrosion and passivation of iron Corrosion, 1980,36(8):416-422.
- [21] Waard D, Milliams D E. Carbonic acid corrosion of steel. Corrosion, 1975, 31(5): 131.
- [22] Nesic S, Postlethwaite J, Olsen S. An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions. Corrosion, 1996, 52(4): 280.
- [23] Videm K. The effect of some environment variables on the aqueous CO₂ corrosion of carbon steels. [A]. A working party report on prediction CO₂ corrosion in oil and gas industry. Houston USA, 1994.
- [24] Kun-Lin John Lee. A Mechanistic Modeling of CO₂ Corrosion of Mild Steel in the presence of H₂S. College of Engineering and Technology of Ohio University 2004(11).
- [25] 任呈强. N80 油管钢在含 CO₂/H₂S 高温高压两相介质中的电化学行为及缓蚀机理研究.西北工业大学博士论文, 2003.
- [26] 郑力会, 张金波, 杨虎. 新型环空保护液的腐蚀性研究与应用. 石油钻采工艺, 2004, 26(2): 13-16.
- [27] 卢绮敏. 石油工业中的腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 2001: 4.
- [28] (美)H.C.H.达利, (美)G.R.格雷著, 鲍有光等译. 钻井液和完井液的组分与性能.石油工业出版社, 1994: 329-332.
- [29] 姜放. 湿气气藏天然气井油管外壁腐蚀研究. 四川大学硕士学位论文, 2006.
- [30] 凌建军, 毕国强, 俞江山, 南长明. 吐哈油田注水井环空保护技术研究与应用. 石油天然气学报(江汉石油学院学报). 2005(06).
- [31] 崔新栋. 注水井环套空间保护技术在现河采油厂的应用. 中国科技信息. 2006(02).
- [32] 刘青云, 高峰, 吾买尔江, 罗跃. 油水井环空保护技术研究进展. 河南化工. 2010(20).
- [33] 刘长松, 张强德. 中原油田套管内腐蚀机理及腐蚀控制技术. 石油钻采工艺, 2007(05).
- [34] 朱康岭, 郭学辉. 油田注水井环空保护液 HK-1 的研制与现场试验. 油田化学, 1991, (04): 306 -309.
- [35] 徐卫东, 靳志霞, 王禄祥. 中原油田油气水系统的腐蚀与防护田. 油田地面工程, 1997, (03) : 40-42.
- [36] 杨怀玉, 祝英剑, 陈家坚, 曹殿珍, 高洪雷. IMC 系列缓蚀剂研究及在我国油田的应用. 油田化学. 1999(03).
- [37] T Hong , W P Jepson. Corrosion inhibitor studies in flow loop at high temperature and high pressure. corrosion Science .2001 .43:1839.
- [38] 张银, 樊泽霞, 张亮, 任韶然. 油田缓蚀剂阻垢剂筛选及复配室内研究. 全面腐蚀控制. 2008(03).

- [39] K Denpo, H Ogawa. Fluid Flow Effects on CO₂ Corrosion Resistance of Oil Well Materials. Corrosion. 1993, 49 (6):442.
- [40] 田建峰, 吕江, 刘学蕊. IMC-80BH 型气井缓蚀剂应用效果评价[J]. 石油化工应用. 2012(01).
- [41] 薛艳. 低 Cr 耐蚀材料在塔里木油田中的腐蚀行为研究. 西安石油大学硕士论文, 2010.
- [42] 胡松青. 高含 H₂S、CO₂ 油气田缓蚀剂的设计与合成. 中国石油大学博士论文. 2010.
- [43] 陈长风, 赵国仙, 严密林, 白真权, 路民旭, 杨延清. 含 Cr 油套管钢 CO₂ 腐蚀产物膜特征. 中国腐蚀与防护学报, 2002 (12).
- [44] 张忠铎, 郭金宝, 蔡海燕, 黄子阳. Cr 对低合金钢的抗 CO₂ 腐蚀性能及成膜特性的影响. 中国金属学会 2003 中国钢铁年会论文集 (4), 2003.
- [45] 刘会; 赵国仙; 李平全; 朱世东. H₂S 气体对 5Cr 和 P110 钢的腐蚀行为. 内蒙古石油化工. 2008(09).
- [46] 吕祥鸿, 赵国仙, 张建兵, 韩勇, 许文研. 低 Cr 钢在 H₂S/CO₂ 环境中的腐蚀行为研究. 材料工程, 2009(10).
- [47] 梁明华, 苗健, 谢文江, 陈娟利. 模拟油田环境中两种 P110 钢的腐蚀行为研究. 西安工业大学学报, 2010(08).
- [48] Kimura M, Saito Y, Yoshifumi Y. Effects of alloying elements on corrosion resistance of high strength pipeline steel in wet CO₂ environments. Corrosion 1994; Houston, NACE International, 18.
- [49] 韩燕, 李道德, 林冠发, 王远, 张涓涛. Cl⁻、CO₂ 和微量 H₂S 共存时 13Cr 不锈钢的腐蚀性能. 理化检验(物理分册), 2010(03).
- [50] 周计明. 油管钢在含 CO₂/H₂S 高温高压水介质中的腐蚀行为及防护技术的作用. 西北工业大学硕士论文, 2002.
- [51] 王春泉. 雅克拉气田集输管材的 CO₂ 腐蚀研究. 中国石油大学硕士论文, 2009.
- [52] 张振飞. 抗硫碳钢在含 CO₂/H₂S 的 3%NaCl 溶液中腐蚀行为及产物膜特性研究. 华中科技大学硕士论文, 2007.
- [53] 刘福国. 油田钻具、管道系统腐蚀规律及缓蚀剂缓蚀性能和机制研究. 中国海洋大学博士论文, 2008.

致 谢

本文的选题和写作都是在导师张军教授的悉心指导下完成的，导师渊博的学识、严谨的治学态度、实事求是的工作作风、对学生的严格要求，都对我产生了积极而深刻的影响，值此毕业之际，向导师表达最诚挚的谢意，祝他身体健康，生活美满，全家幸福！

论文实验部分得到了孙霜清老师的大力指导，在开题的过程中得到了胡松青教授的指导，在论文修改的过程中得到了燕有果副教授的指导。在此向他们表达深深的谢意，祝他们身体健康，家庭幸福！

在实验操作过程中，得到了张鹏川、陈升辉、骆成双等同学和很多 2011 级诸如王润、仲为为等师弟师妹们的支持与帮助，论文的完成离不开他们的支持，在此一并表示感谢，祝他们生活愉快、前程似锦！

人云：“近朱者赤，近墨者黑”。我很庆幸处在一个积极向上充满青春活力的课题组里，让我有机会结识众多的良师益友，他们优良的品行在这读研的日子里对我起到了潜移默化的作用，对自己全面的提高有着不可估量的益处。谨祝课题组越来越好！

诚然，我也很感激我的父母、哥哥和嫂子，正因为有了他们无条件的支持与无微不至的关心，我才能顺利地完成学业。祝福他们身体健康，万事如意！

雄关漫道真如铁，而今迈步从头越。在以后的人生中，我将深刻铭记导师的教诲，不忘亲人的期望与嘱咐，坚持生活的理想，不断地学习之、笃行之，做个于国于家有用的人。