

DOI: 10.11973/jxgccl230375

825合金在含单质硫高温高酸性环境中的局部腐蚀行为

唐庚¹,周朗¹,李祚龙²,龚浩¹,李玉飞¹,曾德智²

(1. 中国石油西南油气田分公司工程技术研究院,成都610051;2. 西南石油大学油气藏地质及开发工程全国重点实验室,成都610500)

摘要: 在132 °C、H₂S分压4.8 MPa、CO₂分压1.6 MPa、氯离子质量浓度42 750 mg·L⁻¹的气田模拟地层水中,通过腐蚀挂片试验研究了825合金在含单质硫(每升地层水中包裹合金的单质硫质量为10 g)与不含单质硫条件下的局部腐蚀行为。结果表明:在不含单质硫条件下825合金几乎不发生腐蚀,腐蚀6 d时的腐蚀速率仅为0.007 7 mm·a⁻¹;添加单质硫腐蚀3 d时腐蚀速率达到0.055 2 mm·a⁻¹,合金发生了严重的局部腐蚀,随腐蚀时间的延长,合金表面局部腐蚀坑面积、腐蚀坑最大深度和腐蚀速率增大。在不含单质硫条件下合金表面腐蚀产物极少,主要为FeCO₃,在含单质硫条件下,随着腐蚀时间的延长,表面腐蚀产物增多,主要为FeCO₃与FeS;单质硫在高温下发生歧化反应产生H⁺和S²⁻,使825合金表面腐蚀产物膜破裂,从而加剧了局部腐蚀。

关键词: 高温高酸性环境;825合金;单质硫;腐蚀产物;局部腐蚀坑**中图分类号:** TG172**文献标志码:** A**文章编号:** 1000-3738(2024)09-0061-06

0 引言

酸性气田中存在H₂S和CO₂等腐蚀介质,在进行开发时管材的腐蚀已成为一个巨大的难题,并且若存在单质硫,腐蚀更加严重^[1-9]。在这种高酸性环境中,管道的选材转向抗H₂S和单质硫腐蚀能力更强的Ni-Fe-Cr三元合金或Ni-Cr-Fe-Mo-Cu多元合金,如元坝气田采用了028、825、G3等镍基合金管^[10],普光气田采用了718等镍基合金管^[11]。

镍基合金具有优异的防腐性能,但在高温、H₂S、CO₂与单质硫的环境中仍可能发生较为严重的腐蚀。方建波等^[12]分析了某热采井中825合金的腐蚀原因,发现在高温高压环境中825合金发生了氧腐蚀与硫腐蚀。张瑞等^[13]发现在205 °C,含H₂S、CO₂、氯离子及单质硫的环境中,718合金发生明显的点蚀与均匀腐蚀,高温下的单质硫直接或间接与金属发生反应导致大面积的均匀腐蚀。根据ISO15156—2020,在温度高于132 °C时,825等镍基合金在含单质硫环境下的适用性并不明确,而目前对高含硫环境中825合金的耐局部腐蚀能力的研究较少。为此,作者根

据某高酸性气田生产工况,利用高温高压反应釜模拟出高温,含H₂S、CO₂、氯离子的气田模拟地层水环境,并对825合金进行腐蚀挂片试验,对比分析了825合金在含单质硫与不含单质硫条件下的局部腐蚀行为,以期在含单质硫酸性气田中管道的选材提供一定指导。

1 试样制备与试验方法

试验材料选用新的825合金无缝管,由江苏武进不锈钢股份有限公司提供,外径为168.3 mm,壁厚为14.3 mm,化学成分如表1所示。在825合金管上截取尺寸为30 mm×15 mm×3 mm的腐蚀挂片试样,将试样用300#, 600#, 800#, 1200#砂纸逐级打磨,经石油醚、无水乙醇清洗并风干后,用精度为0.1 mg的电子天平称取质量并置于干燥皿中待用。

采用西南石油大学自研的高温高压反应釜进行腐蚀挂片试验,试验溶液为某高酸性气田模拟地层水,组成见表2,采用NaCl(分析纯)、Na₂SO₄(分析纯)、NaHCO₃(分析纯)、CaCl₂(分析纯)、MgCl₂·6H₂O(分析纯)、KCl(分析纯)及去离子水(一级水)配制。在高温高压反应釜中加入2 L试验溶液,将试样挂在试样架上并放入反应釜中,然后关闭反应釜并密封;向高温高压反应釜中持续通入低流量高纯氮除氧2 h,之后将反应釜温度升至132 °C,待温度稳定后,先向釜内通入H₂S使压力达到4.8 MPa,然后

收稿日期:2023-08-11;修订日期:2024-07-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774249);四川省科技计划资助项目(21JCQN0066)

作者简介:唐庚(1970—),男,四川成都人,教授级高级工程师,学士
通信作者:曾德智教授

表1 825合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of 825 alloy

元素	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Si	Cu	P	Mn	Fe
质量分数/%	0.014	21.26	39.54	2.89	0.81	0.18	1.82	0.01	0.44	33.04

表2 气田模拟地层水的组成

Table 2 Composition of simulated formation water in gasfield

组成	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
质量浓度/(mg·L ⁻¹)	31 702	372	73	42 750	8 816	824

通入CO₂达到总压6.4 MPa。试验设置5种工况: 工况1为不添加单质硫腐蚀6 d; 工况2~5均以熔覆的方式添加单质硫(试验开始前将单质硫与试样紧密包裹,放入高温高压釜中,待温度上升至132℃后,单质硫即处于熔覆态,与试样充分接触),添加量为每升试验溶液中添加10 g单质硫,腐蚀时间分别为3, 6, 9, 12 d。不同试验条件下均设置5个平行试样,其中3个试样用于计算腐蚀速率,其余2个试样用于腐蚀形貌观察及微区成分分析。

用去膜液(10 g六次甲基四胺+100 mL浓盐酸+去离子水定容至1 L)去除试样表面腐蚀产物,再用去离子水清洗,无水乙醇脱水后风干;用精度为0.1 mg的电子天平称取腐蚀后的试样质量,取3个试样的平均值计算腐蚀速率,计算公式为

$$v = 87\,600 \frac{\Delta m}{\rho A t} \quad (1)$$

式中: v 为腐蚀速率, mm·a⁻¹; Δm 为腐蚀前后试样的质量差, g; ρ 为试样密度, g·cm⁻³; A 为试样表面积, cm²; t 为腐蚀时间, h。

采用FRI Quanta 650 FEG型扫描电镜(SEM)观察试样的腐蚀形貌,用附带的能谱仪(EDS)分析腐蚀产物的元素组成。采用VHX-7000型景深三维显微镜观察试样的局部腐蚀形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 宏观腐蚀形貌

由图1可见:在未添加单质硫腐蚀6 d(工况1)条件下,825合金表面仍有金属光泽,几乎未见腐蚀现象;在添加单质硫腐蚀3 d(工况2)条件下,合金表面存在肉眼可见的点蚀,当腐蚀时间延长至6, 9, 12 d(工况3, 4, 5)时,表面存在明显的局部腐蚀坑,并且局部腐蚀坑的面积随腐蚀时间的延长而增大,说明局部腐蚀随时间延长越发严重。

2.2 局部腐蚀形貌

由图2可知:在未添加单质硫腐蚀6 d时,825合金表面较平整,腐蚀痕迹轻微;添加单质硫后,随着腐蚀时间由3 d延长至12 d,合金表面的局部腐蚀坑最大深度由7.95 μm增大到48.29 μm,并且局部腐蚀坑的面积也增大。与未添加单质硫腐蚀6 d条件下(局部腐蚀最大深度2.63 μm)相比,添加单质硫腐蚀6 d时合金的局部腐蚀坑最大深度增加到15.41 μm,局部腐蚀程度加重。

2.3 腐蚀速率

工况1、工况2、工况3、工况4、工况5下合金的腐蚀速率分别为0.007 7, 0.055 2, 0.073 6, 0.088 0, 0.114 5 mm·a⁻¹。对比可知,添加单质硫腐蚀6 d时,

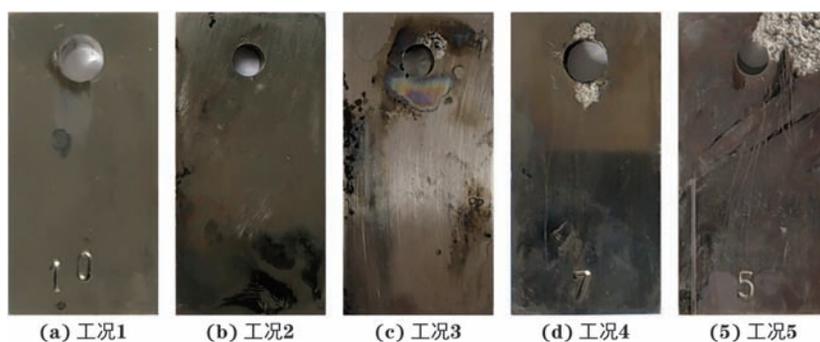


图1 不同工况下825合金的宏观腐蚀形貌

Fig. 1 Corrosion macromorphology of 825 alloy under different conditions: (a) condition 1; (b) condition 2; (3) condition 3; (d) condition 4 and (e) condition 5

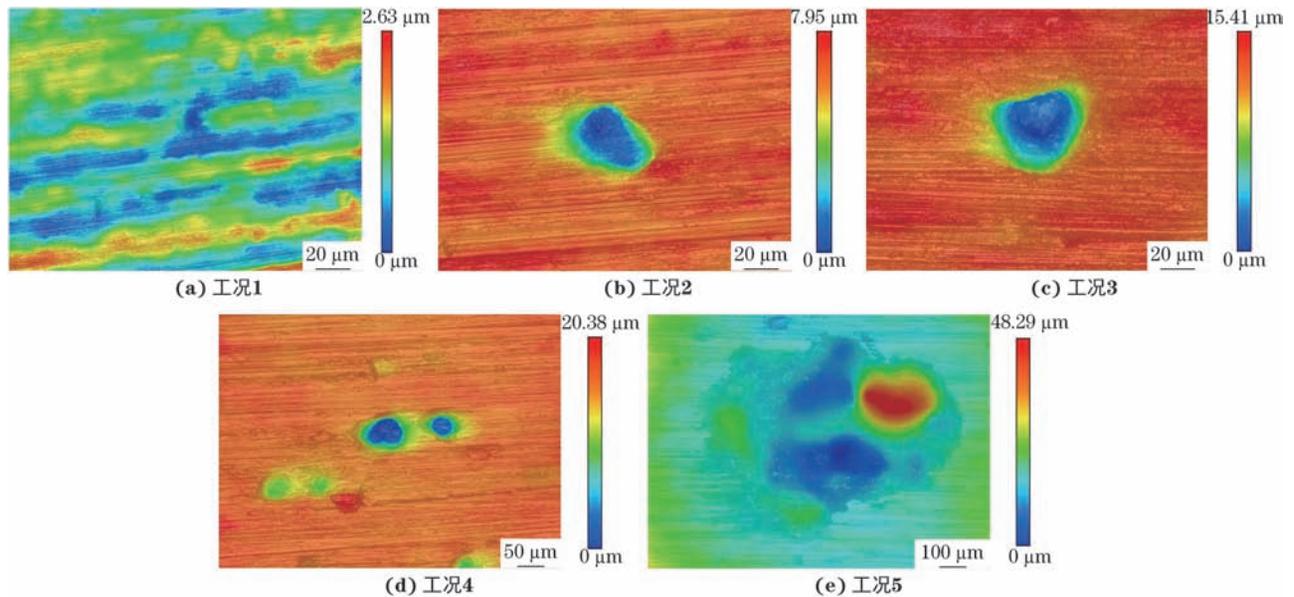


图 2 不同工况下 825 合金的局部腐蚀形貌

Fig. 2 Local corrosion morphology of 825 alloy under different conditions: (a) condition 1; (b) condition 2; (3) condition 3; (d) condition 4 and (e) condition 5

825 合金的腐蚀速率相比于未添加单质硫腐蚀 6 d 时增大了 8.56 倍, 这可能是因为单质硫使 825 合金表面形成的钝化膜结构与成分发生了变化^[14], 对基体的保护作用有所减弱。添加单质硫条件下 825 合金的腐蚀速率随着腐蚀时间的延长逐渐增大。

2.4 微观腐蚀形貌与腐蚀产物组成

由图 3 和表 3 可以看出: 在未添加单质硫腐蚀 6 d 条件下, 825 合金表面光滑, 仍可见加工痕迹, 几乎未

被腐蚀, 腐蚀产物极少, 腐蚀产物中的硫含量极低, 碳、氧含量也较低, 判断表面形成 FeCO_3 产物膜^[15-16]; 在添加单质硫条件下, 随着腐蚀时间的延长, 合金表面腐蚀产物增多, 腐蚀产物中碳、氧、硫含量均增加, 铁、铬、镍含量均降低, 判断腐蚀产物主要为 FeCO_3 与 FeS ^[17-18]。与未添加单质硫腐蚀 6 d 时相比, 添加单质硫腐蚀 6 d 时合金表面的腐蚀产物明显增多。

由图 4 可见, 在添加单质硫腐蚀 12 d 条件下,

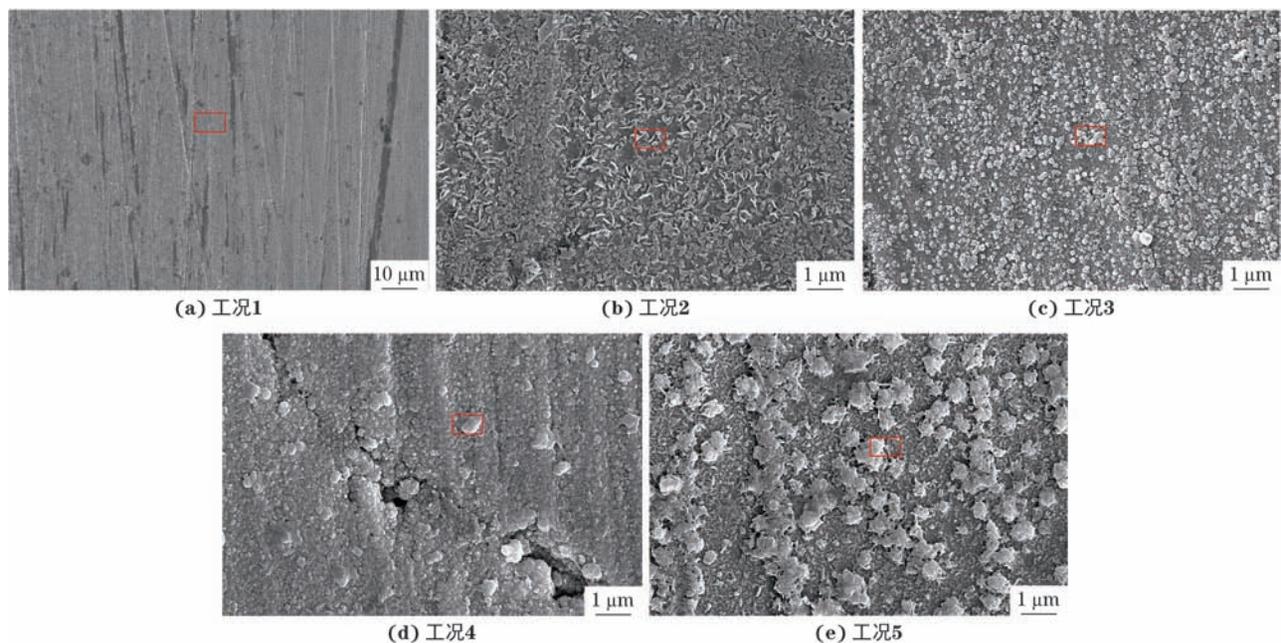


图 3 不同工况下 825 合金的 SEM 腐蚀形貌

Fig. 3 SEM corrosion morphology of 825 alloy under different conditions: (a) condition 1; (b) condition 2; (3) condition 3; (d) condition 4 and (e) condition 5

表3 不同工况下825合金表面腐蚀产物(图3方框区域)的EDS分析结果

Table 3 EDS analysis results of corrosion product (box area in Fig. 3) on surface of 825 alloy under different conditions

工况	质量分数/%							
	C	O	S	Cr	Fe	Ni	Ti	Cu
1	5.71	0.91	0.28	21.72	29.93	38.66	0.99	1.80
2	6.52	0.83	0.92	21.09	30.33	37.66	0.83	1.82
3	7.63	1.36	1.99	20.74	29.78	36.15	0.80	1.55
4	8.02	3.28	3.40	20.69	27.85	34.46	0.87	1.43
5	9.57	4.67	4.52	20.09	24.75	34.32	0.68	1.40

825合金表面呈现出2种腐蚀形貌,一部分表面较平整,另一部分表面破裂且存在腐蚀产物的堆积。碳元素和氧元素的分布规律一致,结合铁元素的分布判断腐蚀产物为 FeCO_3 。结合铁元素与硫元素的分布可知,表面破裂区域的 FeS 腐蚀产物膜发生剥落,导致硫元素继续向内部沉积并富集,从而加剧了腐蚀^[19-20]。当温度高于单质硫熔点($120\text{ }^\circ\text{C}$)时,合金表面的单质硫极易发生歧化反应生成 H_2S 与 H_2SO_4 ,产生大量 H^+ 造成局部酸化,使钝化膜溶解;

生成的 S^{2-} 可与 Cl^- 及 OH^- 竞争吸附于部分氧空位处,并逐渐在钝化膜表层形成金属硫化物 FeS ,同时 S^{2-} 借助空位迁移扩散到钝化膜内层,降低钝化膜的完整性,并形成点蚀核。随着腐蚀时间的延长,基体与腐蚀介质接触的时间延长,导致腐蚀区域扩大,从而形成局部腐蚀坑^[21-22]。综上,在含单质硫条件下,825合金的局部腐蚀严重,因此在实际应用中,建议使用溶硫剂等措施来增加825合金的安全服役寿命。

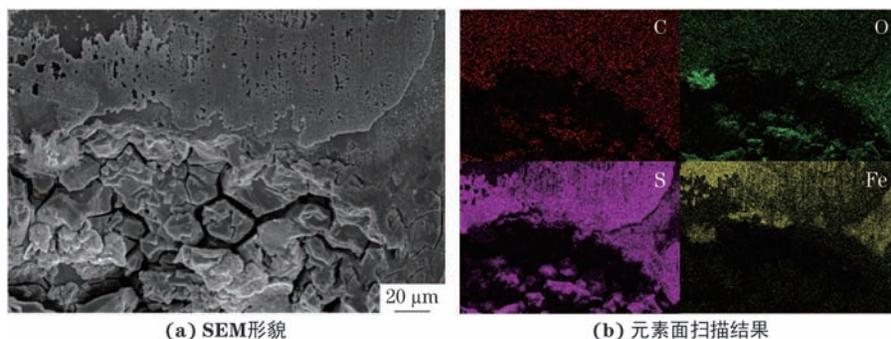


图4 工况5下825合金表面局部腐蚀坑处的SEM形貌和元素面扫描结果

Fig. 4 SEM morphology (a) and element surface scan results (b) at local corrosion pit on 825 alloy surface under condition 5

3 结论

(1)在 $132\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2S 分压 4.8 MPa 、 CO_2 分压 1.6 MPa 、氯离子质量浓度 $42\ 750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟地层水环境中,825合金几乎不发生腐蚀,但添加单质硫后,825合金发生了严重的局部腐蚀,且随腐蚀时间由3 d延长至12 d,腐蚀程度加剧,局部腐蚀坑面积增大,腐蚀坑最大深度由 $7.95\text{ }\mu\text{m}$ 增大到 $48.29\text{ }\mu\text{m}$ 。

(2)添加单质硫腐蚀6 d时825合金的腐蚀速率相比未添加单质硫腐蚀6 d时增大8.56倍,且随着腐蚀时间的延长,腐蚀速率逐渐增大。在不含单质硫条件下合金表面腐蚀产物极少,主要为 FeCO_3 ,在含单质硫条件下,随着腐蚀时间的延长,表面腐蚀产物增多,主要为 FeCO_3 与 FeS 。在高于单质硫熔

点($120\text{ }^\circ\text{C}$)的高温条件下,单质硫发生歧化反应产生 H^+ 和 S^{2-} ,使825合金表面腐蚀产物膜破裂,从而加剧局部腐蚀,降低了825合金的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] BIN Y, YONG Z, LIU Z X. Influence of elemental sulfur on corrosion behavior of X52 steel in $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2/\text{S}$ environment[J]. Material Sciences, 2019, 9(7): 665-670.
- [2] 曾大乾,张庆生,李童,等.四川盆地普光高含硫气田长周期高产稳产关键技术[J].天然气工业,2023,43(1): 65-75.
ZENG D Q, ZHANG Q S, LI T, et al. Key technologies for long-period high and stable production of the Puguang

- high-sulfur gas field, Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2023, 43(1): 65-75.
- [3] 胡勇, 惠栋, 彭先, 等. 高含硫气藏开发关键技术新进展、挑战及攻关方向[J]. *天然气工业*, 2022, 42(12): 23-31.
- HU Y, HUI D, PENG X, et al. Key development technologies for high-sulfur gas reservoirs: New progress, challenges and key research directions[J]. *Natural Gas Industry*, 2022, 42(12): 23-31.
- [4] 彭鑫岭, 蒋光迹, 彭松, 等. 普光高含H₂S气田硫沉积规律及其对开发的影响[J]. *断块油气田*, 2022, 29(4): 455-462.
- PENG X L, JIANG G J, PENG S, et al. The law of sulfur deposition and its effect on production in Puguang high H₂S gas reservoir[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 2022, 29(4): 455-462.
- [5] 刘志德, 路民旭, 谷坛, 等. 高酸性气田集输系统元素硫存在条件下腐蚀影响因素[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(增刊1): 85-91.
- LIU Z D, LU M X, GU T, et al. Corrosion influencing factors of gathering and transportation system in sour gas fields under the presence of elemental sulfur[J]. *Corrosion & Protection*, 2012, 33(S1): 85-91.
- [6] 艾芳芳, 陈义庆, 钟彬, 等. T95油井管在酸性油气田环境中的应力腐蚀开裂行为及机制[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2020, 40(5): 469-473.
- AI F F, CHEN Y Q, ZHONG B, et al. Stress corrosion cracking behavior of T95 oil well pipe steel in sour environment[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2020, 40(5): 469-473.
- [7] 朱广社, 张晓博, 杨学峰, 等. 长庆油田含硫化氢区块中J55钢套管的腐蚀机理[J]. *机械工程材料*, 2022, 46(12): 55-59.
- ZHU G S, ZHANG X B, YANG X F, et al. Corrosion mechanism of J55 steel casing in block containing hydrogen sulfide in Changqing oilfield[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2022, 46(12): 55-59.
- [8] 张智, 张泽霖, 张怡然, 等. 高温高压CO₂-Cl⁻共存体系下4种常用Cr钢和碳钢的腐蚀行为[J]. *材料保护*, 2018, 51(9): 113-116.
- ZHANG Z, ZHANG Z L, ZHANG Y R, et al. Corrosion behavior of four kinds of chromium steel and carbon steel under high temperature and high pressure CO₂-Cl⁻corrosive environment[J]. *Materials Protection*, 2018, 51(9): 113-116.
- [9] ZENG D Z, DONG B J, ZENG F, et al. Analysis of corrosion failure and materials selection for CO₂-H₂S gas well[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 86: 103734.
- [10] 史雪枝, 周小虎, 乔智国. 超深高含硫气藏完井管材优化与实践[J]. *石油机械*, 2016, 44(8): 11-14.
- SHI X Z, ZHOU X H, QIAO Z G. Optimization of well completion string for ultra-deep gas reservoir with high sulfur content[J]. *China Petroleum Machinery*, 2016, 44(8): 11-14.
- [11] 李顺林, 姚慧智, 赵果, 等. 普光高酸性气田井筒管材及完井方案优选[J]. *天然气工业*, 2011, 31(9): 79-81.
- LI S L, YAO H Z, ZHAO G, et al. Optimization of well casing pipe and completion scheme in Puguang high acid gas field[J]. *Natural Gas Industry*, 2011, 31(9): 79-81.
- [12] 方建波, 薛艳, 马有龙, 等. 某热采井825镍基合金液控管道腐蚀原因分析[J]. *腐蚀与防护*, 2020, 41(8): 65-69.
- FANG J B, XUE Y, MA Y L, et al. Analysis of corrosion reasons of 825 nickel-based alloy hydraulic control pipe in a thermal recovery well[J]. *Corrosion & Protection*, 2020, 41(8): 65-69.
- [13] 张瑞, 李夯, 阮臣良, 等. 元素S对镍基合金718在含H₂S和CO₂盐溶液中腐蚀行为的影响[J]. *材料保护*, 2020, 53(3): 61-65.
- ZHANG R, LI H, RUAN C L, et al. Effect of element S on the corrosion behavior of nickel-based alloy 718 in salt solution containing H₂S and CO₂ [J]. *Materials Protection*, 2020, 53(3): 61-65.
- [14] SCHMID A, MORI G, HÖNIG S, et al. Comparison of the high-temperature chloride-induced corrosion between duplex steel and Ni based alloy in presence of H₂S[J]. *Corrosion Science*, 2018, 139: 76-82.
- [15] 郭强, 何琪, 孙乔, 等. 用于高含硫气田的镍基合金管材服役后局部腐蚀的成因[J]. *天然气工业*, 2017, 37(6): 93-98.
- GUO Q, HE Q, SUN Q, et al. Formation mechanism of local corrosion on nickel based alloy pipes used in sour gas fields[J]. *Natural Gas Industry*, 2017, 37(6): 93-98.
- [16] LIU Y C, ZHONG X K, WANG Z T, et al. Permeating hydrogen generated from the elemental sulfur corrosion of low carbon steel[J]. *Corrosion Science*, 2023, 213: 110987.
- [17] 曾德智, 商剑峰, 龙德才, 等. 高含硫天然气净化厂腐蚀规律研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(6): 135-142.
- ZENG D Z, SHANG J F, LONG D C, et al. The research on corrosion in high-sulfur gas purification plants[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2014, 36(6): 135-142.
- [18] ZHANG N Y, ZENG D Z. Research on TIG welding

- gap corrosion resistance of X52/825 metallurgical clad pipe in H_2S/CO_2 environment[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2019, 66(4): 412-417.
- [19] 刘毅超, 钟显康, 扈俊颖. 湿气环境中抗硫钢的元素硫腐蚀特征及腐蚀机理[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2022, 42(3): 369-377.
- LIU Y C, ZHONG X K, HU J Y. Characteristics and mechanisms of elemental sulfur induced corrosion of sulfur-resistant steels in wet flow CO_2 environment[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2022, 42(3): 369-377.
- [20] 王春光, 王东哲, 刘海定, 等. 铁镍基合金 925 在含硫、 H_2S 和 CO_2 盐溶液中的腐蚀行为[J]. *机械工程材料*, 2017, 41(2): 85-88.
- WANG C G, WANG D Z, LIU H D, et al. Corrosion behavior of iron-nickel-base alloy 925 in salt solution containing S, H_2S and CO_2 [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2017, 41(2): 85-88.
- [21] 蔡晓文, 戈磊, 于浩波, 等. 镍基合金 825 在元素硫环境中的局部腐蚀特征[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, 28(2): 226-231.
- CAI X W, GE L, YU H B, et al. Localized corrosion characteristics of nickel based alloy 825 in sulfur deposition environments[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2010, 28(2): 226-231.
- [22] 陈长风, 姜瑞景, 张国安, 等. 镍基合金管材高温高压 H_2S/CO_2 环境中局部腐蚀研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(3): 427-432.
- CHEN C F, JIANG R J, ZHANG G A, et al. Study on local corrosion of nickel-base alloy tube in the environment of high temperature and high pressure H_2S/CO_2 [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(3): 427-432.

Local Corrosion Behavior of 825 Alloy in Elemental Sulfur-Containing High Temperature and High Acid Environment

TANG Geng¹, ZHOU Lang¹, LI Zuolong², GONG Hao¹, LI Yufei¹, ZENG Dezhi²

(1. Engineering Technology Research Institute, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu 610051, China;

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The local corrosion behavior of 825 alloy in simulated formation water of gas field at 132 °C with H_2S partial pressure of 4.8 MPa, CO_2 partial pressure of 1.6 MPa, and chloride ion mass concentration of 42 750 $mg \cdot L^{-1}$ under elemental sulfur-containing condition (mass of elemental sulfur coated alloy in per liter formation water was 10 g) and under elemental sulfur-free condition was investigated by corrosion coupon tests. The results show that under the elemental sulfur-free condition, 825 alloy almost did not corrode, and the corrosion rate was only 0.007 7 $mm \cdot a^{-1}$ during corrosion for 6 d. The corrosion rate reached 0.055 2 $mm \cdot a^{-1}$ during corrosion for 3 d under elemental sulfur-containing condition, showing the serious local corrosion of the alloy. With the increase of the corrosion time, the area of local corrosion pits on the alloy surface, the maximum depth of corrosion pits and the corrosion rate increased. The corrosion products of the alloy under the elemental sulfur-free condition were very few and were mainly composed of $FeCO_3$. Under the elemental sulfur-containing condition, the surface corrosion products increased in amount with the corrosion time and were mainly composed of $FeCO_3$ and FeS . The elemental sulfur underwent disproportionation reaction at high temperature, producing H^+ and S^{2-} , making 825 alloy corrosion product film rupture, therefore promoting the local corrosion.

Key words: high temperature and high acid environment; 825 alloy; elemental sulfur; corrosion product; local corrosion pit