

X60 钢在 CO₂ 饱和盐水中缓蚀作用的研究

顾锦城 李文钦 林嘉信 冯湘珠 施维新

(中国科学院福建物质结构研究所二部, 厦门)

关键词 缓蚀剂, 缓蚀作用, 协同效应

提要 本文采用动电位极化、线性极化、电偶电流和高压釜挂片失重等法, 研究了含氮、硫有机缓蚀剂和/或 Me²⁺ 对 X60 钢在 CO₂ 饱和的盐水溶液中的缓蚀作用。结果表明, 含氮、硫的有机缓蚀剂在缓蚀过程中, 开始是以抑制阳极过程为主, 随后是以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂。如与 Me²⁺ 复配使用, 能明显地提高缓蚀效能。

CO₂ 溶于盐水构成严重的腐蚀性。50 年代后相继开展了 CO₂ 腐蚀与控制的研究^[1-4]。实践证明铁和碳钢在含水 CO₂ 环境中的腐蚀特征为 Mesa corrosion 和 ringworm Corrosion, 腐蚀速度高达 5mm/a, 因为 CO₂ 溶于盐水能使腐蚀着的金属表面附近扩散层内富集大量的 H⁺ 离子, 加速阴极的去极化作用^[4]。添加缓蚀剂防止或降低海上(或陆上)油气井套管、采油、气管、输送管内的 CO₂ 腐蚀作用, 这是一种成功而经济的防腐途径。国外资料报道^[5-9], 缓蚀剂有吗啉, 环己胺, 仲胺, 咪唑啉衍生物等含氮、磷、硫和氧的有机物。鉴于油气井生产水是一种组分复杂、含量因深度、地区而异的溶液, 湿 CO₂ 的腐蚀性直接受生产水性质影响。因此, 采用缓蚀剂控制湿 CO₂ 的腐蚀同样是一个复杂的课题, 很难有一个通用的缓蚀剂。为此, 我们选用含氮、硫有机化合物和/或无机金属离子为缓蚀剂, 借助其间的协同效应, 提高缓蚀性能。

一、实验方法

试样为 X60 钢, 其化学组分 (wt%) 和力学性能如下:

C:0.11, Mn:1.42, P:0.019, S:0.007,

Nb:0.007, V:0.007, Ti:0.04, Cr:0.01, Mo:0.01, Ni:0.03, Cu:0.12, Si:0.29, B:0.0023, 余量为铁。 σ_s : 横向为 56.46Kgf/mm², 纵向为 49.54Kgf/mm²; σ_b : 横向为 61.89 Kgf/mm², 纵向为 60.63Kgf/mm²。试样用 03 号砂纸打光, 用无水酒精除油, 试验面积为 1cm², 非工作面用 703 硅橡胶涂封。试验介质为含 Ca²⁺:36.26mg/L, Mg²⁺:12.66mg/L, Cl⁻:3624 mg/L 的氯化钠盐水。用高纯氮通入电解池除氧, 待开路电位稳定再通入 CO₂ 至开路电位重新稳定后测量极化曲线、线性极化电阻, 电偶电流、腐蚀失重等参数。参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂丝, 试验温度 30±1℃。极化曲线均由开路电位扫描至负 1.2V 再回扫至阳极极化的一定电位后立即向负电位回扫。电位扫描速度为 2.4mv/s。每次试液用量 400ml, 选用的缓蚀剂为含氮、硫的有机化合物 (简称 IS-1) 和/或无机金属离子 Me²⁺。

二、实验结果

1. 缓蚀剂与试液浓度对开路电位和极化行为的影响

由图 1 可见, 试样的开路电位随着缓蚀剂浓度的升高正移约 50—100mv。这预示着本

缓蚀剂具有良好的阳极型的缓蚀特征。试液浓度的变化对开路电位影响不明显。

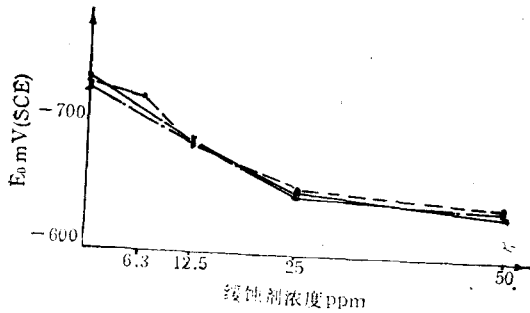


图 1 缓蚀剂浓度、试液浓度与开路电位关系
Fig.1 Relations of the inhibitor and test solution concentration with corrosion potential
--原模拟液浓度; ---1/2 模拟液浓度;
-·-·-1/4 模拟液浓度

图 2 暂态极化曲线的阴极、阳极的电化学过程表明,本缓蚀剂既能降低金属表面小区上发生的腐蚀作用,也能阻滞金属表面原子附近 H⁺ 的还原作用,即同时能抑制电极过程中消耗电子的阴极反应和释放电子的阳极反应。分别使阳、阴极极化率明显增大,钢的腐蚀速度大大降低,是一种混合型的缓蚀剂。相对说来对钢腐蚀共轭反应中的阳极过程的阻滞要更强烈些,因此在阳极极化曲线上相应地出现了较正

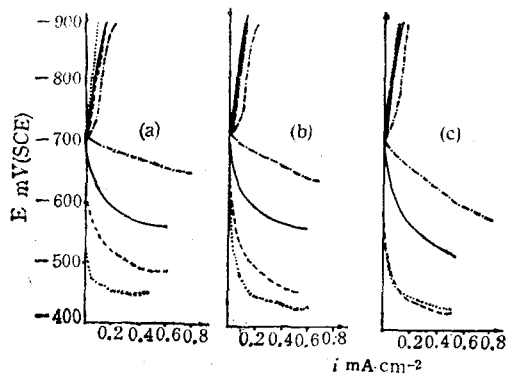


图 2 缓蚀剂及试液浓度对极化行为的影响
(a) 原模拟液; (b) 1/2 原模拟液浓度;
(c) 1/4 原模拟液浓度

Fig.2 Effects of the inhibitor and test solution concentration on the polarization behavior
—·—·— 0 ppm ——— 125ppm ——— 25ppm
····· 50ppm

的击穿电位。腐蚀电位和击穿电位之差随着缓蚀剂浓度的增高而增大,抑制钢腐蚀的能力也相应地增强,与试液浓度的变化关系不明显。

2. 缓蚀剂、Me²⁺ 浓度对极化电阻的影响

用 0.1Hz 和 ±10mv 恒电位线性极化法研究了缓蚀剂, Me²⁺ 浓度对试样阳、阴极极化电阻的影响。由图 3, 4 可见,当缓蚀剂浓度低于 25ppm 时,试样的阳、阴极极化电阻值增加不明显,即缓蚀效果不理想。阳、阴极极化电阻值几乎呈直线上升,缓蚀效果明显提高。当缓蚀剂浓度超过 75ppm 后,阳、阴极极化电阻值虽有增加,但未能获得更多的额外缓蚀效果。随着缓蚀作用时间的延长,阳极极化电阻有明显降低,但降低幅值逐渐减小;阴极极化电阻值降低缓慢,在 10—40h 内差异不大,趋于稳定。在对应的缓蚀剂浓度和时间点,阴极极化电阻值大于阳极极化电阻值。这表明,本缓蚀剂在缓蚀作用的开始阶段以抑制钢的阳极反应为主,在稳态时,对阴极反应的抑制作用要大于对阳极反应的抑制作用,显示为一种混合型的缓蚀剂。缓蚀剂的合适用量约为 75ppm。

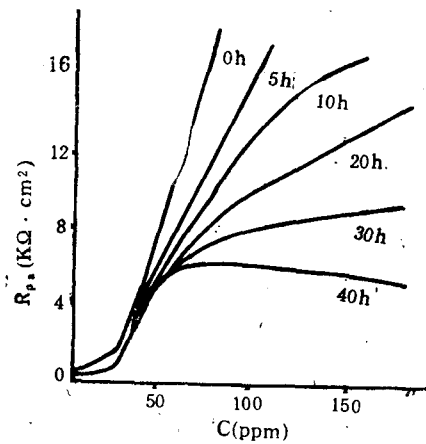


图 3 IS-1 浓度和时间 (h) 对阳极极化电阻的影响

Fig.3 Effects of the inhibitor concentration and time on the anodic polarization resistance

由图 5 可见,缓蚀剂浓度恒定 50ppm,当添加的 Me²⁺ 浓度大于或小于约 127ppm 时,阳、阴极极化电阻值均明显降低。只有当 Me²⁺ 浓

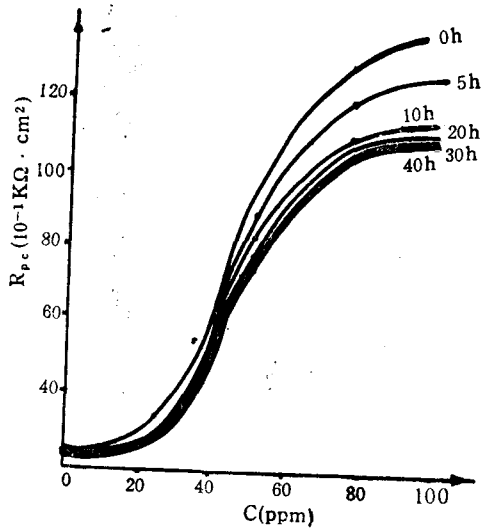


图 4 IS-1 浓度和时间 (h) 对阴极极化电阻的影响

Fig.4 Effects of the inhibitor concentration and time on the anodic polarization resistance

度约 127ppm 时,获得的极化电阻值最大。

由图 6 可见,当在原模拟液中添加 127ppm Me^{2+} 时,阳、阴极极化电阻值分别为 $0.3k\Omega \cdot cm^2$, 和 $0.5k\Omega \cdot cm^2$,随时间变化不明显。这与原模拟液的阳、阴极极化电阻值相比,虽略有增加,但增大很小。当在原模拟液中添加 50ppm 缓蚀剂时,阳、阴极极化电阻值变化总趋势都是由大变小。10h 后渐趋 $6k\Omega \cdot cm^2$ 和 $13.5k\Omega \cdot cm^2$ 的稳定值。后者比前者约大 2 倍。当 127ppm Me^{2+} 与 50ppm 缓蚀剂复配使用时,阳、阴极极化电阻值均有较大幅度的增加,对应测量点的极化电阻值都大于 Me^{2+} 和缓蚀剂单独使用时的数值之和。这显示了 Me^{2+} 和缓蚀剂具有良好的协同效应。 Me^{2+} 和缓蚀剂复配后,对阳、阴极极化电阻值的影响,随着时间的延长,在 20h 内,缓蚀剂抑制阳极反应的能力增加,抑制阴极反应的能力降低,以抑制阳极反应为主,在 20—50h 内,缓蚀剂抑制阴极反应的能力逐渐增大,抑制阳极反应的能力降低,待相对稳定后,从阴极极化电阻和阳极极化电阻为 $20k\Omega \cdot cm^2$ 和 $9k\Omega \cdot cm^2$ 来看,抑制阴极反应优于抑制阳极反应,是一种混合型缓蚀剂。在缓蚀

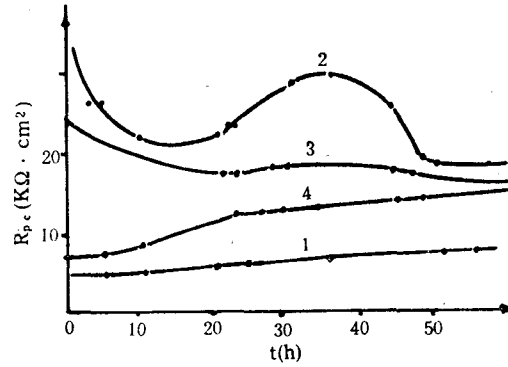
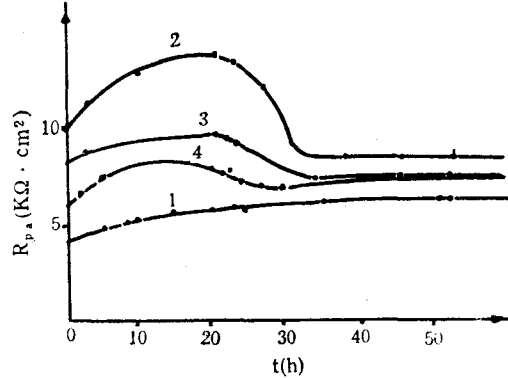


图 5 IS-1 50ppm + Me^{2+} ppm 的阳 (R_{pa})、阴 (R_{pc}) 极极化电阻与时间关系

1. Me^{2+} 浓度 63ppm; 2. Me^{2+} 浓度 127ppm; 3. Me^{2+} 浓度 266ppm; 4. Me^{2+} 浓度 380ppm

Fig.5 Relation of the Me^{2+} ppm or anodic (R_{pa}) or cathodic (R_{pc}) polarization resistance and time 50 ppm inhibitor

过程中同样具有良好的协同效应。

3. 缓蚀剂、 Me^{2+} 浓度对电偶电流的影响

工作面积为 $0.72cm^2$ 的两只试验电极,分别放置在由盐桥连接的两只盛有试液的隔式电解池内,在其中一只电解池内加入缓蚀剂和/或 Me^{2+} 盐,用零阻电流计测量两电极间流过的电偶电流值,由电偶电流大小预示着缓蚀作用的优劣。由图 7 可见,电偶电流值随着缓蚀剂浓度的增加而明显增加,随后增加缓慢。由图 8 可见,当缓蚀剂浓度保持 50ppm 不变时,电偶电流与 Me^{2+} 浓度的关系,类似麦氏分布曲线,即 Me^{2+} 浓度高于或低于某一范围值时,缓蚀效果均明显降低,只有当 Me^{2+} 浓度约 127

ppm 时, 50ppm 缓蚀剂与 Me²⁺ 复配作用的电偶电流最大, 缓蚀效果好。这和图 5 相一致。

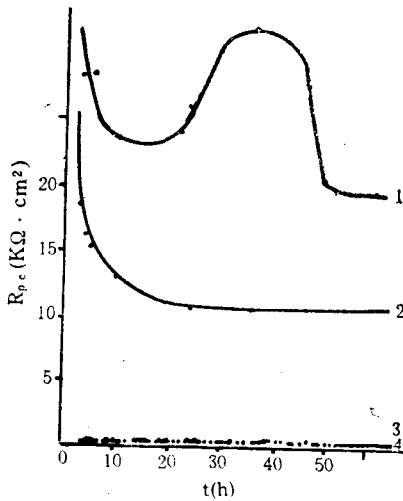
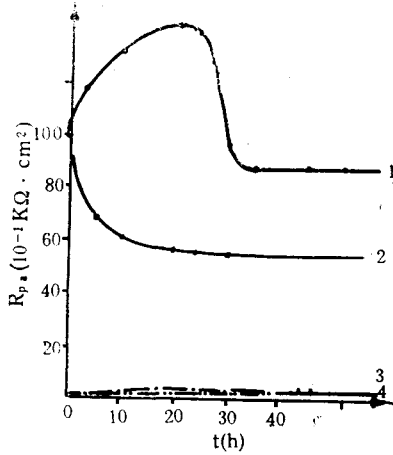


图 6 外加 Me²⁺ 和 IS-1 对阳 (Rpa)、阴极 (Rpc) 极化电阻的影响

- 1. 原模拟液 + 127ppm 的 Me²⁺, + 50ppm 的 IS-1;
 - 2. 原模拟液 + 50ppm 的 IS-1;
 - 3. 原模拟液 + 127ppm 的 Me²⁺; 4. 原模拟液
- Fig. 6 Effects of the IS-1 and added Me²⁺ on the anodic (Rpa) or cathodic (Rpc) polarization resistance.

4. 缓蚀剂、Me²⁺ 浓度对缓蚀率的影响

试样工作面积为 18cm², 试液 580ml, 压力为 P_{CO₂} = 2Kgf/cm², P_{N₂} = 28Kgf/cm², P_{CO₂} + P_{N₂} = 30Kgf/cm², 在高压釜中挂片试验 15d, 由失重数据^[4]按

$$\log i_c = 7.96 - \frac{2.32 \times 10^3}{t + 273} - 5.55 \times 10^{-3}t + 0.67 \log P_{CO_2}$$

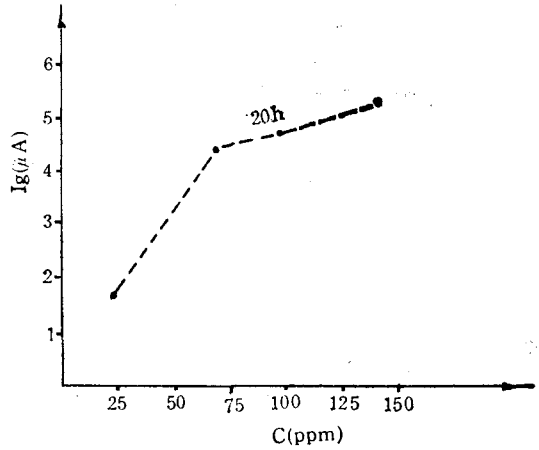


图 7 缓蚀剂浓度与电偶电流的关系
Fig. 7 Relation of the inhibitor concentration and galvanic current

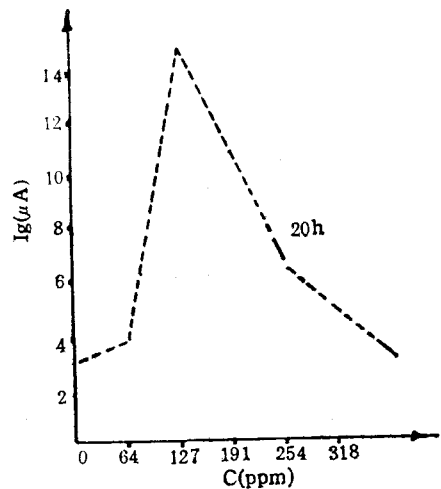


图 8 50ppm 缓蚀剂, 添加的 Me²⁺ 浓度对电偶电流的影响
Fig. 8 Effects of the added Me²⁺ concentration on the galvanic current 50ppm inhibitor

换算成 P_{CO₂} = 1Kgf/cm² 时的腐蚀率和缓蚀率, 见表 1。表 1 示出: 当缓蚀剂用量为 75 ppm 时, 腐蚀速度由 0.236mm/a 降至 0.023 mm/a, 腐蚀率降低 10.3 倍, 缓蚀率达 90.1%; 缓蚀剂浓度为 50ppm 时, 腐蚀率降低 8 倍, 缓

蚀率只有 87.7%；当 50ppm 缓蚀剂和 127 ppm Me^{2+} 复配时，腐蚀率降低 11.8 倍，缓蚀率达 91.5%。这表明添加少量 Me^{2+} 不仅降低缓蚀剂的用量，同时还能较好地提高缓蚀率。因此，50ppm 缓蚀剂与 127ppm Me^{2+} 联用，缓蚀效果好，经济方便。

表 1 高压釜挂片试验结果
Tab. 1 Test results in autoclave

缓蚀剂浓度 (ppm)		腐蚀率 (mm/a)	缓蚀率 (%)
IS-1	Me^{2+}		
0	0	0.236	0
30	0	0.045	80.8
50	0	0.029	87.7
75	0	0.023	90.1
50	127	0.020	91.5
0	127	0.212	10.4

三、讨 论

金属腐蚀是一个由扩散控制的异相反应，本质上是电化学过程。阳极铁溶解，阴极 H^+ 或 O_2 还原。在酸性介质中，钢发生剧烈的腐蚀，添加缓蚀剂可以成功地降低钢的腐蚀速度。有机缓蚀剂分子由极性基与非极性基组成。它的缓蚀效果主要取决于在金属表面上吸附分子的覆盖度及构成屏蔽腐蚀介质的吸附膜均匀性和致密度，吸附分子和金属之间的吸附速度和吸附力。为使少量缓蚀剂充分发挥缓蚀作用，极性基要能牢固地吸附在金属表面上，非极性基要能有效地覆盖全部金属表面。还原铁表面处于裸露的电子不足状态，易于接受电子。化学吸附学说则认为缓蚀剂吸附基的中心原子 (N, S, O) 有孤对电子，电荷密度大，有提供电子的基团，电子可以填入 Fe 的 3d 空轨道形成配价键，在金属表面形成一层吸附膜，防止或减缓金属的腐蚀。基于此，我们选择含氮、硫有机化合物为缓蚀剂，它自能构成分子的吸附活性中心，起到良好的缓蚀作用。

表 2 所示，由几种方法获得的缓蚀率相互

表 2 几种方法所得之缓蚀率

Tab. 2 Inhibiting efficiency obtained by various methods

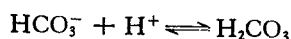
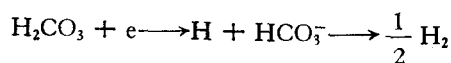
组分 (ppm)		线性极化法 (%)	手控恒电位法 (%)	挂片失重法 (%)
IS-1	Me^{2+}			
0		0	0	0
25		67.4		
30				80.8
50		95.1	95.1	87.7
75		97.0	97.5	90.1
100		97.8	97.6	
125		98.1		
150		98.2		
50	127	97.8	96.9	91.5
50	267	96.9		
50	381	96.4		
0	127	12.7	23.8	10.4

吻合，具有较好的一致性和良好的缓蚀率。如果 R_p 的大小反映了缓蚀剂缓蚀效果的优劣，则按加入缓蚀剂和/或 Me^{2+} 前后钢样的线性极化电阻 R_p^0 和 R_p ，可由下式求算它们在钢样表面的吸附覆盖度 (θ):

$$\theta = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100\%$$

假设缓蚀剂和/或 Me^{2+} 在钢样表面只发生单分子层吸附，电极表面均匀，且相邻的被吸附分子间不存在相互作用，则吸附覆盖度与缓蚀剂和/或 Me^{2+} 的液相浓度 c 之间满足 Langmuir^[10] 吸附等温式： $\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c$ ， K 为吸附常数。计算结果见图 9。由线性极化的阳、阴极极化电阻换算得到的 $\frac{c}{\theta} - c$ 曲线，当缓蚀剂浓度大于 45ppm 时，得到斜率为 1 的直线，缓蚀剂在钢样表面的吸附服从 Langmuir 吸附等温式。这表示缓蚀剂在钢样表面吸附是单分子层膜，抑制阳极活性点的溶解。当缓蚀剂的浓度低于 45ppm 时，缓蚀剂的吸附作用不服从 Langmuir 吸附等温式。可以推测，缓蚀剂浓度低，在钢样表面不能形成完整的单分子层，只是优先在某些而不是在全部吸附性强的活性点上吸附。这

预示着本缓蚀剂形成单分子层吸附的临界浓度约为 45ppm。缓蚀剂对阴极的抑制作用,可能是缓蚀剂的非极性基覆盖钢样的阴极部分,阻止了介质中 H⁺ 的还原作用,相应地提高了氢的过电位(见图 2),因为钢在含 CO₂ 的盐水中的腐蚀速度的增加是由未全离解的 HCO₃⁻ 在阴极反应中起着自催化作用的结果,即酸式碳酸根被液相中 H⁺ 中和再次形成吸附的碳酸,再由碳酸还原产生氢^[4]:



因此,本缓蚀剂在阻滞阴极反应过程中也许就是抑制了上述自催化过程,使钢的腐蚀速度降低。图 10 示出缓蚀剂与 Me²⁺ 复配后的缓蚀作用不服从 langmuir 吸附等温式。Me²⁺ 的加入改变了缓蚀剂的吸附行为。这也许是添加的 Me²⁺ 能与液相中的络合基 CO₃²⁻ 络合成难溶性的沉淀膜,弥补了缓蚀剂膜的不完整性和不稳定性,形成缓蚀剂吸附、碳酸盐沉淀和缓蚀剂与 Me²⁺ 结合的复合膜,能够有效地阻滞阴极过程中 HCO₃⁻ 的自催化过程,提高逸氢的过电位,阻抑介质中 Cl⁻ 的侵入和 Fe²⁺ 通过膜的孔隙向外扩散的过程,从而阻抑了钢的腐蚀

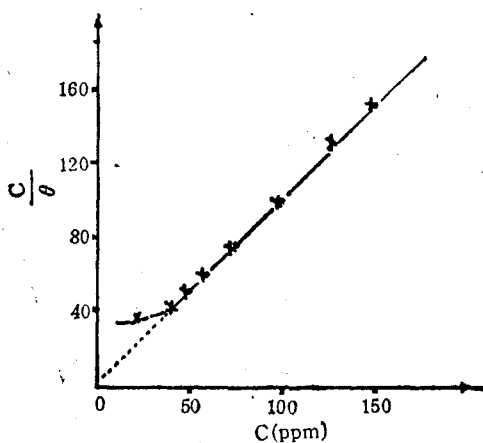


图 9 $\frac{C}{\theta} \sim C$ 关系

× — 阳极 • — 阴极

Fig. 9 Relation of the C/θ and C

作用。Me²⁺ 与 50ppm 缓蚀剂复配的最佳浓度约 127ppm。

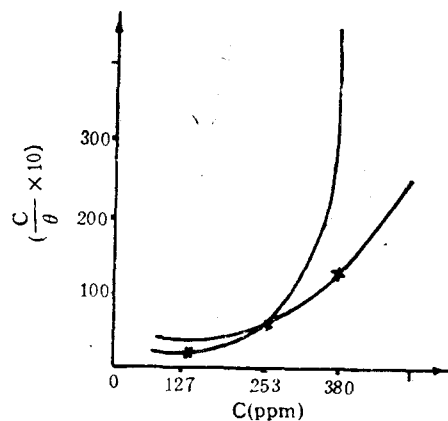


图 10 $\frac{C}{\theta} \sim C$ 关系

× — 阳极 • — 阴极

Fig. 10 Relation of the C/θ and C

四、结 论

1. 缓蚀剂在钢样表面的吸附能够阻滞钢的腐蚀过程,是一种混合型缓蚀剂,吸附作用满足 langmuir 吸附等温式。添加 75ppm 缓蚀剂可获得 90% 的缓蚀率。

2. 缓蚀剂与 Me²⁺ 的加入对钢样的缓蚀作用,具有良好的协同效应。协同效应的大小和液相中 Me²⁺ 浓度有关。外加 Me²⁺ 与 50ppm 缓蚀剂复配的最佳浓度约为 127ppm。缓蚀率达 91.5% 以上。

3. 缓蚀剂在钢样表面上的吸附对钢腐蚀电化学行为的影响由于 Me²⁺ 的添加发生了明显变化,吸附作用不服从 langmuir 吸附等温式。

参 考 文 献

- [1] 顾锦城、林嘉信, 1988, 天然气中 CO₂ 腐蚀及防护方法。海洋科学 (1): 64—68。
- [2] Crole J. L. and M. R. Bonis, 1986. A tentative method for predicting the corrosivity of wells in new CO₂ fields. *Materials performance* 25(3): 41—49.
- [3] De Waard C. and D. E. Milliana, 1975. First international conference on the internal and external protection of pipes. *University of durham, BHRA fluid*

- engineering, september 9th -11th, F1-1—F1-5.*
- [4] Ikeda, A., M. Ueda and S. Mukai, 1985. Influence of environmental factors on corrosion in CO₂ source well. *Corrosion* 85, *the international corrosion forum 1*: 29.
- [5] Hausler R. H. and S. G. Weeks, 1986. Low cost, low volume, continuous inhibition of gas production tubulars. *materials performance* 25(6): 27—31.
- [6] Logan, D. P. and S. P. Rey, 1986. Scale control in multiple stage flash evaporators, *materials performance* 25(6): 38—44.
- [7] Nathan, C. C., 1973. Inhibition of natural gas pipeline. *NACE, Houston Texas*, 96—97.
- [8] Okada, H., K. Suzuki and Kawasaki, 1981. Control of corrosion and related hydrogen entry into steel products by inhibitors in sour gas environments. 8th, *ICMC* 1495—1500.
- [9] Sekine, I. and Y. Hirakawa, 1986. Effect of 1-Hydroxyethylidene-1, 1-Diphosphonic acid on the corrosion of SS41 steel in 0.3% sodium chloride solution. *Corrosion* 42(5): 272—277.
- [10] Watkins, M. J., 1986. Effects of oilfield corrosion inhibitors on elastomeric seals. *Materials performance* 25(5): 40—46.

THE INHIBITION OF THE X60 STEEL IN CO₂ SATURATED SALTY WATER

Gu Jincheng, Li Wenqin, Lin Jiabin, Feng Xiangzhu and Shi Weixin

(Xiamen Branch, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Academia Sinica)

Key Words: Inhibitor, Inhibition, Synergism

Abstract

The influence of the organic compound consisting of nitrogen and sulphur or/ and Me²⁺ ions on the inhibition of the X60 steel in CO₂ saturated salty water was studied. The results show that the organic compound consisting of nitrogen and sulphur first inhibits mainly the anodic process, and then the cathodic process. It is an inhibitor of the mixed type. If a combination organic inhibitor and Me²⁺ was applied to test solution, the inhibiting efficiency could be raised. The inhibition exhibits a synergistic effect. The inhibitive mechanisms are also discussed.