

# X65/316L 电偶对在模拟油田产出水中的电偶腐蚀行为

宗广霞<sup>1</sup>, 张洋<sup>2</sup>, 方军锋<sup>1</sup>, 薛志军<sup>1</sup>

(1. 上海海隆防腐技术工程有限公司, 上海 200949; 2. 浙江省舟山普陀海洋高科技园区, 舟山 316100)

**摘要:** 采用电化学方法研究了 X65/316L 电偶对在模拟油田产出水环境中的电偶腐蚀行为。结果表明, 在 pH 值为 7.15 的模拟油田产出水中, 当阴阳极面积比为 2、1 和 0.5 时, 电偶电位在 -708~-735 mV 之间, 随着阴阳极面积比的增大, 电偶电位正移, 阳极电偶电流密度增大, 但阴极电偶电流密度的变化范围不大。(SCE)电偶腐蚀效应随阴阳极面积比的增大而增大。阴阳极面积比为 1 时, 电偶电流密度随 pH 值的减小而增大。

**关键词:** 电偶腐蚀; 模拟油田产出水; X65; 316L 不锈钢

**中图分类号:** TG174      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-748X(2012)07-0589-0

## Galvanic Corrosion Behavior of X65/316L Couple in Simulated Production Water

ZONG Guang-xia<sup>1</sup>, ZHANG Yang<sup>2</sup>, FANG Jun-feng<sup>1</sup>, XUE Zhi-jun<sup>1</sup>

(1. Shanghai Hilong Anti-corrosion Technology Engineering Co., Ltd., Shanghai 200949, China;

2. Zhejiang Zhoushan Putuo Marine High Technology Zone, Zhoushan 316100, China)

**Abstract:** The galvanic corrosion behavior of X65 coupled with 316L stainless steel in simulated production water was investigated by electrochemical methods. The results show that when the area ratios of X65/316L were 2, 1 and 0.5, the couple potentials of X65 and 316L in the simulated production water with pH 7.15 were in the range of -708 mV to -735 mV(SCE). When the area ratio increased, the anodic galvanic current density increased, while the cathodic galvanic current density almost was not changed. The galvanic effect increased with increasing the cathode/anode area ratio. When the area ratio was 1 : 1, the galvanic current density increased with decreasing the pH value.

**Key words:** galvanic corrosion; simulated production water; X65; 316L

## 0 引言

近年来, 国内外对双金属复合管开展了大量的研究工作, 并有了相应的应用<sup>[1-3]</sup>。双金属复合钢管的衬管采用不锈钢材料, 保证良好的耐蚀性能; 基管采用碳钢, 保证优异的力学性能。对于较为恶劣的油田腐蚀环境, 双金属复合管综合了基管的强度和衬管的耐蚀性, 具有重要的应用价值。

双金属复合管与管件(如弯管)的接口部位是薄弱环节, 存在电偶腐蚀的潜在危险性。目前已有大量关于电偶腐蚀的研究, 研究表明<sup>[4-7]</sup>, 电偶腐蚀行为不仅与电偶对材料的电化学性质有关, 而且与溶液介质中离子的作用、溶液 pH 值、溶液流速、阴阳极面积比、电偶对距离、温度等因素有关。

本工作通过电化学方法研究某油田典型产出水环境中管线钢-不锈钢电偶对的电偶腐蚀行为, 分析阴阳极面积比及溶液 pH 值对电偶腐蚀的影响。

## 1 试验

试验所用材料为 X65 和 316L, X65 的化学成分(质量分数/%): C 0.175, Mn 1.40, Si 0.47, P 0.0192, S 0.0038, Ni 0.0126, Al 0.0166。316L 不锈钢的化学成分(质量分数/%): C 0.0133, Mn 0.5338, Si 0.4847, Ni 11.669, Cr 16.675, Mo 2.1918, V 0.0778, N 0.0336, P 0.0285, S 0.0008。采用环氧树脂镶嵌试样非工作面, 工作面用水砂纸逐级打磨至 1000#, 丙酮超声波清洗后吹干。用分析纯试剂和一次蒸馏水配制模拟油田产出水溶液, 介质的成分和质量浓度为: 3335 mg/L Ca<sup>2+</sup>, 81487 mg/L Cl<sup>-</sup>, 2298 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,

收稿日期: 2011-12-04

通信作者: 宗广霞, 工程师, 硕士, syzhang@imr.ac.cn

674 mg/L  $Mg^{2+}$ , 188 mg/L  $HCO_3^-$ , 48941 mg/L  $K^+ + Na^+$ , 矿化度 136922 mg/L, pH 值为 7.15。

自腐蚀电位和动电位极化测量采用 Princeton Applied Research 公司的 2273 电化学工作站进行。采用三电极体系, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。将工作面积均为  $1\text{cm}^2$  的 X65 钢和 316L 不锈钢试样分别置于溶液中, 监测自腐蚀电位随时间的变化。采用动电位法测量极化曲线, 扫描速度为  $0.5\text{mV/s}$ 。温度为室温。

将 316L 加工成 3 种尺寸的试样, 使之与 X65 试样的工作面积比分别为 2, 1 和  $=0.5$ 。将试样工作面相对置于 pH 值为 7.15 的溶液中, 稳定 10 min 后, 采用 2273 电化学工作站连续测量电偶电位和电偶电流密度随时间的变化关系, 研究不同阴阳极面积比对电偶效应的影响规律。分别用  $1\text{mol/L}$  的 NaOH 溶液和冰醋酸调节模拟溶液的 pH 值为 8.35 和 5.75。将工作面积比为  $1\text{cm}^2$  的试样放置于溶液中, 稳定 10 min 后测量电偶电位和电偶电流密度随时间的变化关系, 研究不同 pH 值对电偶腐蚀的影响规律。采用 SEM 观察试样表面形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 自腐蚀电位和极化曲线

图 1 为 X65 与 316L 在不同 pH 值的模拟油田产出水中的自腐蚀电位随时间的变化关系。由图可见, 在 pH 值为 5.75 的模拟油田产出水中, 316L 试样在浸入溶液后, 自腐蚀电位发生正向偏移, 电位逐渐稳定在  $-113\text{mV}$  左右; X65 试样在浸入溶液后的自腐蚀电位较为稳定, 维持在  $-737\text{mV}$ 。在 pH 值为 7.15 的模拟产出水中, 316L 试样在浸入溶液后, 自腐蚀电位也同样发生正向偏移, 电位逐渐稳定在  $-128\text{mV}$  左右; X65 试样浸入溶液后的自腐蚀电位迅速发生负向偏移, 之后在 550 min 时间内电位缓慢的降低到  $-763\text{mV}$ 。在 pH 值为 8.35 的模拟产出水中, 316L 试样在浸入溶液后, 自腐蚀电位发生负向偏移, 电位由  $-245\text{mV}$  逐渐降低到  $-288\text{mV}$  左右; X65 试样在浸入溶液后的自腐蚀电位发生负向偏移, 电位逐渐稳定在  $-785\text{mV}$  左右。

图 2 为两种材料在不同 pH 值的模拟油田产出水中的动电位极化曲线。由图 2(a) 可见, X65 的阳极极化曲线呈阳极活化极化控制。图 2(b) 给出 316L 不锈钢在不同 pH 值的模拟油田产出水中的动电位极化曲线。由图可见, 当溶液的 pH 值为

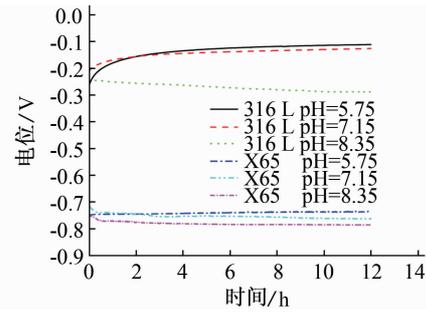
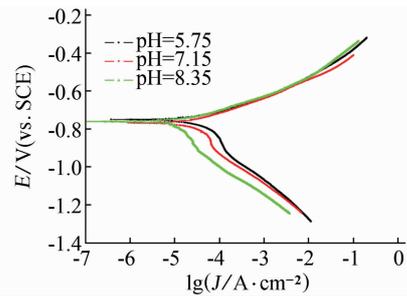
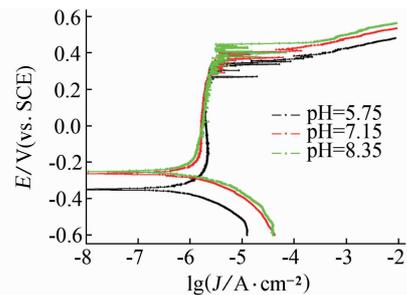


图 1 X65 和 316L 在不同 pH 值模拟产出水中的自腐蚀电位随时间的变化



(a) X65 钢



(b) 316L 钢

图 2 动电位极化曲线

5.75 和 7.15 时, 316L 的自腐蚀电位分别为  $-349\text{mV}$  和  $-262\text{mV}$ , 低于图 1 所给出的 316L 的自腐蚀电位 ( $-113\text{mV}$  和  $-128\text{mV}$ )。其原因在于图 1 给出的自腐蚀电位是采用开路电位方法测得的结果, 316L 不锈钢表面具有性能优良的钝化膜, 金属钝化后自腐蚀电位向正向偏移较大; 图 2 所给出的极化曲线为从阴极极化到阳极极化, 电位在较低区间属于还原反应的活化极化控制, 不锈钢表面钝化膜被清除, 从而导致自腐蚀电位降低。当溶液的 pH 值为 8.35 时, 316L 的自腐蚀电位为  $-257\text{mV}$ , 这与图 2 所给出的电位值一致。当溶液的 pH 值为 7.15 和 8.35 时, 316L 的阳极极化曲线在  $-140\sim 400\text{mV}$  之间呈钝化状态, 钝化电流密度在  $1.6\sim 3\mu\text{A}/\text{cm}^2$  之间; 当溶液的 pH 值为 5.75 时, 阳极极化曲线在  $-160\sim 340\text{mV}$  之间呈钝化状态, 钝化电

流密度在  $2\sim 3.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  之间。

根据 X65 和 316L 在不同 pH 值的模拟油田产出水中的自腐蚀电位变化, 可知两种材料偶接后的电偶腐蚀情况。X65 的自腐蚀电位不仅低于 316L 钝化状态时的自腐蚀电位, 而且也低于阴极活化后的自腐蚀电位。因此, X65 和 316L 偶接后, X65 作为电偶对的阳极腐蚀速率加快, 而 316L 作为电偶对的阴极腐蚀速率降低。

## 2.2 阴阳极面积比对电偶腐蚀的影响

图 3 为两种材料以不同面积比偶合后在 pH 值为 7.15 的模拟油田产出水中电偶电位随时间的变化曲线。如图所示, X65 和 316L 偶合后, 电偶电位偏离 X65 的自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  并逐渐趋于稳定。阴阳极面积比  $S_c/S_a$  ( $S_c$  为 316L 试样面积,  $S_a$  为 X65 试样面积) 越大, 电偶电位偏离 X65 自腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  越大。当  $S_c/S_a=2$  时, X65 被迅速阳极极化, 电偶电位迅速正向偏移, 316L 受到阴极极化而具有活化趋势, 使得电偶电位又逐渐负移并趋于稳定。当  $S_c/S_a=1$  和  $0.5$  时, X65 受到较弱的阳极极化作用, 电偶电位正移较少。

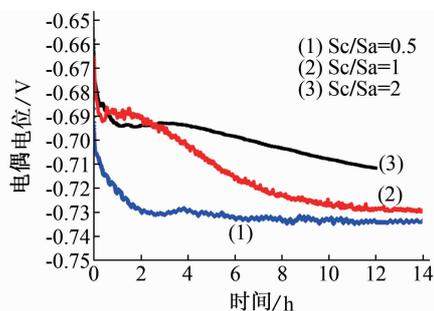
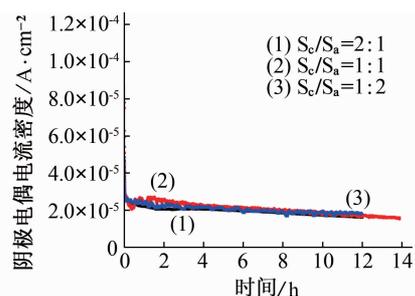


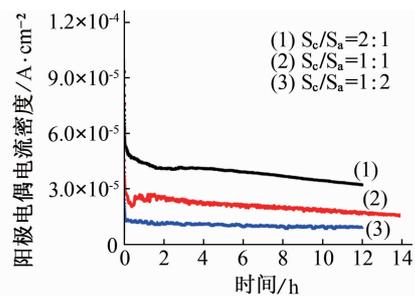
图 3 不同阴阳极面积比的电偶对在模拟产出水中的电偶电位随时间的变化

图 4 为两种材料以不同面积比偶接后电偶电流密度随时间的变化曲线。如图所示, 不同面积比  $S_c/S_a$  的电偶对在偶接后的阳极 (X65) 电偶电流密度  $J_g/A_a$  和阴极 (316L) 电偶电流密度  $J_g/A_c$  随时间而逐渐衰减。随阴阳极面积比的增大, 对于 X65 来说, 电偶电位正移, 阳极极化增强,  $J_g/A_a$  的值增大; 对于 316L, 电偶电位正移, 阴极极化减弱, 但  $J_g/A_c$  的值变化范围不大。这是因为不同面积比的电偶电位均比 316L 的自腐蚀电位至少低 500 mV, 316L 表面阴极反应占主导地位, 而阳极反应速率很小。此时电偶电流值由 316L 在电偶电位下的阴极反应速率大小来决定。

图 5 为电偶对 ( $S_c/S_a=2$ ) 中阳极 (X65) 和阴极



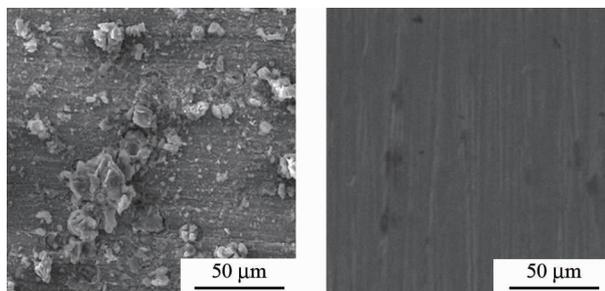
(a)  $J_g/A_c$



(b)  $J_g/A_a$

图 4 不同阴阳极面积比的电偶对在模拟产出水中的电偶电流密度随时间的变化

(316L) 腐蚀 12h 后的表面形貌。由图可以看出, X65 在模拟油田产出水中发生较为严重的腐蚀, 表面生成不均匀的腐蚀产物; 阴极 (316L) 并未发生明显的腐蚀。



(a) X65

(b) 316L

图 5 电偶对腐蚀 12h 后的表面形貌

两种金属偶接后, 阳极金属的溶解电流与未偶接时该金属的自腐蚀电流比  $\gamma$  称为电偶腐蚀效应<sup>[8]</sup>。如果采用电偶腐蚀效应  $\gamma$  表征偶合对电偶腐蚀行为的影响, 可由下式得到电偶腐蚀效应<sup>[9]</sup>。

$$\gamma = \frac{I_a}{I_{\text{corr}}} = \frac{I_g}{I_{\text{corr}}} + \exp\left[\frac{-2.303(E_g - E_{\text{corr}})}{b_c}\right] \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ ,  $b_c$  分别为阳极 X65 未成电偶对时的自腐蚀电位、自腐蚀电流和阴极极化 Tafel 斜率。 $E_g$  为电偶电位, 可将  $J_g/A_a$  对时间积分计算得到平均电偶电流密度, 计算结果如表 1 所示。可知, 随阴

阳极面积比的增大,电偶腐蚀效应  $\gamma$  增大,阳极溶解电流密度  $J_a/A_a$  增大。

表 1 X65 未成电偶对及与 316L 以不同面积比耦合后的电化学参数

$S_c/S_a$	$E_{corr}$ mV	$I_{corr}$ $\mu A$	$b_c$ mV	$E_g$ mV	$J_g/A_a$ $\mu A/cm^2$	$\gamma$	$J_a/A_a$ $\mu A/cm^2$
0.5	-768	40.32	389	-735	10.1	1.07	43.14
1	-768	40.32	389	-728	21.27	1.32	53.22
2	-768	40.32	389	-708	38.82	1.66	66.93

### 2.3 pH 值对电偶腐蚀的影响

图 6 为两种材料在不同 pH 值的模拟油田产出水中电偶电位随时间的变化曲线。如图所示, X65 和 316L 耦合后,电偶电位偏离 X65 的自腐蚀电位  $E_{corr}$  并逐渐趋于稳定。溶液的 pH 值越小,电偶电位偏离 X65 自腐蚀电位  $E_{corr}$  越大。在 pH 值为 7.15 和 8.35 的溶液中, X65 被迅速阳极极化,而在 pH 值为 5.75 的溶液中,电偶电位比较稳定,保持在  $-715 \sim -720$  mV。

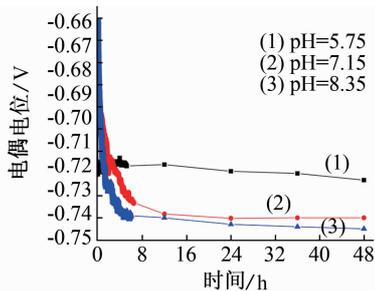


图 6 电偶对在不同 pH 值的模拟产出水中的电偶电位随时间的变化

图 7 为 X65 和 316L 两种材料 ( $S_c/S_a=1$ ) 在模拟油田产出水中电偶电流密度随时间的变化曲线。X65-316L 电偶对在偶接后的电偶电流密度随时间而逐渐衰减,并趋于稳定。X65 和 316L 偶接 48 h 后, pH 值为 5.75 的溶液中,电偶电流为  $11 \mu A$ ; pH 值为 7.15 的溶液中,电偶电流为  $7.24 \mu A$ ; pH 值为 8.35 的溶液中,电偶电流为  $4.78 \mu A$ 。由此可知,模拟产出水的 pH 值越小,电偶电流越大。

### 3 结论

(1) 在 pH 值为 7.15 的模拟油田产出水中, 316L / X65 面积比为 2, 1 和 0.5 时,电偶电位在  $-708 \sim -735$  mV 之间,在此电位下 316L 为阴极极化控制而 X65 为阳极极化控制。

(2) 随阴阳极面积比增大,电偶电位正移, X65

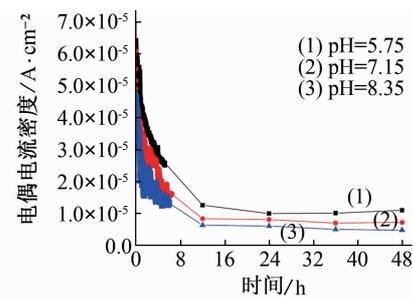


图 7 电偶对在不同 pH 值的模拟产出水中的电偶电流密度随时间的变化

阳极极化增强,  $J_g/A_a$  值增大; 316L 阴极极化减弱, 但  $J_g/A_c$  的值变化范围不大。随面积比增大,电偶腐蚀效应增大,阳极(X65)溶解电流密度增大。

(3) 316L / X65 面积比为 1 时,随模拟产出水 pH 值的减小,电偶电位正移,电偶电流增大。

### 参考文献:

- [1] Spence M A, Roscoe C V. Bi-metal CRA-lined pipe employed for North Sea field development[J]. J Oil Gas, 1999, 97(18): 80-88.
- [2] Russell D K, Wilhelm S M. Analysis of bimetallic pipe for sour service[J]. SPE Prod Eng, 1991, 6(3): 291-296.
- [3] Chen W C, Petersen C W. Corrosion performance of welded CRA-lined pipes for flow lines[J]. SPE Prod Eng, 1992, 7(4): 375-378.
- [4] Varela F E, Kurata Y, Sanada N. The influence of temperature on the galvanic corrosion of a cast iron-stainless steel couple[J]. Corros Sci, 1997, 39(4): 775-788.
- [5] Tahara Akira, Kodama Toshiaki. Potential distribution measurement in galvanic corrosion of Zn/Fe couple by means of Kelvin probe[J]. Corros Sci, 2000, 42: 655-673.
- [6] Abreu C M, Cristoobal M J, Montemor M F. Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media[J]. Electrochim Acta, 2002, 47(13): 2271-2279.
- [7] Yin Z F, Yan M L, Bai Z Q, et al. Galvanic corrosion associated with SM80SS steel and Ni-based alloy G3 couples in NaCl solution[J]. Electrochim Acta, 2008, 53(22): 6285-6292.
- [8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 99-107.
- [9] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 193.