低铬油套管 CO_2/H_2S 腐蚀研究进展

蔡乾锋[1]，薛晨[2]，朱世东[3]，李金灵[4]，杨博[4]，屈撑囤[4]

（1.陕西亿佳瑞能源科技有限公司，西安 710077；2.延长油田股份有限公司 安全环保质监部，延安 716000；3.西安石油大学 材料科学与工程学院，西安 710065；4.西安石油大学 化学化工学院，西安 710065）

摘 要：介绍了低 Cr 油套管开发的工程背景。综述了低 Cr 油套管的耐 CO_2/H_2S 腐蚀性能，详述了多种因素（如 Cr 含量、温度、pH 值、流速等）对低 Cr 油套管在含甜性气体（仅含 CO_2）环境中的腐蚀行为和腐蚀产物膜表面特征的影响，以及低 Cr 油套管在含酸性气体（H_2S）环境中的腐蚀行为及其抗硫化物应力开裂（SSC）的性能。探寻了低 Cr 钢的抗 CO_2 腐蚀机理和 H_2S 腐蚀机理。研究发现，低 Cr 钢因 Cr 元素能在产物膜中富集，形成非晶体化合物 $Cr(OH)_3$，腐蚀产物膜因此具有阳离子选择性，降低了腐蚀产物膜与金属基体界面处的阴离子浓度，抑制了阳极反应，进而提高了低 Cr 钢耐 CO_2/H_2S 均匀腐蚀性能，同时也减少了 Cl^-在界面处团聚、形核的可能性，抑制了局部腐蚀，尤其是点蚀的发生。但是要想消除点蚀，钢基体中 Cr 元素的质量分数不应低于 3%。另外，Cr 元素在晶界及晶内以粒状碳化物析出并弥散分布，进一步增强了其抗 SSC 性能。简述了低 Cr 油套管的应用现状，最后对其发展前景进行了展望，利用钢的化学成分-工艺-组织-性能“四位一体”法得到的“经济型”低 Cr 抗 CO_2/H_2S 腐蚀的油套管，是未来发展趋势的代表。

关键词：低铬钢；油管；套管；CO_2；H_2S；腐蚀机理

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)08-0007-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.002

Research Progress of CO_2/H_2S Corrosion on Tubing and Casing Containing with Low Cr Content

CAI Qian-feng[1], XUE Chen[2], ZHU Shi-dong[3], LI Jin-ling[4], YANG Bo[4], QU Cheng-tun[4]

(1.Shaanxi Yijiarui Energy Science and Technology Co., Ltd, Xi′an 710077, China; 2.Safety Environment Quality Supervision Department, Yanchang Oilfield Co., Ltd, Yan′an 716000, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Xi′an Shiyou University, Xi′an 710065, China; 4.School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi′an Shiyou University, Xi′an 710065, China)

ABSTRACT: The engineering background of the development of low Cr tubing and casing was presented in this paper. The re-

收稿日期：2016-03-28；修订日期：2016-05-14

Received：2016-03-28；**Revised**：2016-05-14

基金项目：国家自然科学基金项目（21376189）；西安市科技计划项目（CXY1515(3)）；陕西省青年科技新星计划项目（2016KJXX-13）

Fund：Supported by National Natural Science Foundation of China (21376189), Science and Technology Plan of Xi'an City (CXY1515(3)), and Shaanxi Province Youth Science and Technology New Star Plan (2016KJXX-13)

作者简介：蔡乾锋（1980—），男，工程师，主要研究方向为油气田管材腐蚀与防护、环境工程煤化工水处理。

Biography：CAI Qian-feng (1980—), Male, Engineer, Research focus: corrosion and protection of tubular goods using in oil & gas fields, environment engineering & coal chemical water treatment.

通讯作者：朱世东（1980—），男，博士，高级工程师，主要研究方向为油气田管材腐蚀与防护。

Corresponding author: ZHU Shi-dong (1980—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: corrosion and protection of tubular goods using in oil & gas fields.

sistance of low Cr tubing and casing against CO_2/H_2S corrosion was summarized. The effects of various factors, such as Cr content, pH value, temperature, flow velocity, etc., on corrosion behavior of low Cr steel and surface characteristics of corrosion scales in the environment containing sweet gas (only CO_2) were reviewed in details. Besides, the corrosion characteristics in the environment containing acidic gas (H_2S) and the resistance performance on sulfide stress cracking (SSC) of low Cr steel were also elaborated. And the CO_2 corrosion mechanism and H_2S corrosion mechanism of low Cr steel were also discussed respectively. The studies found that low Cr steel had good resistance against CO_2/H_2S uniform corrosion owing to the enrichment of Cr element in corrosion scales, the amorphous $Cr(OH)_3$ formed in the corrosion scales, so corrosion scale had the permselectivity towards cations, reducing anion concentrations at the interface between corrosion scales and metal substrate. And at the same time, the local corrosion was suppressed, especially pitting corrosion, owing to the decreasing possibility of Cl^- reunion and nucleation at the interfaces. However, the mass percent of Cr element in the matrix should be not lower than 3% to further suppress or eliminate pitting corrosion. The resistance against SSC was further enhanced owing to the precipitation and diffuse distribution of Cr element in the form of granular carbides in the grain boundary and inside the grains. Meanwhile, the application status of low Cr tubing and casing in oil & gas fields was mentioned. At last, the potential development was prospected. Economical low Cr tubing and casing against CO_2/H_2S corrosion represents the future development trend, which will be obtained from the quaternity method of chemical composition, technology, structure, and performance of steel.

KEY WORDS: low Cr steel; oil tubing; casing; CO_2; H_2S; corrosion mechanism

在石油天然气的开发过程中，CO_2、H_2S 等腐蚀性伴生气以及 Cl^-介质使井下油套管面临的服役环境日趋苛刻和复杂。油套管的 CO_2/H_2S 腐蚀已成为油气田面临的主要腐蚀类型，已给油田造成了巨大的经济损失，如停工停产、增加维修费用，而且所造成的后果严重，如污染环境，甚至危机生命[1]。

目前，使用耐蚀合金、防腐涂镀层和添加缓蚀剂是控制 CO_2/H_2S 腐蚀的三种有效方法[2—3]，但它们各有利弊。因此开发具有一定抗 CO_2/H_2S 腐蚀能力的低 Cr 合金钢（含 Cr 量不高于 5%）已成为研究的重点[1,4]，它既可以保证安全，又可相对降低投资费用。近年来，国内外很多研究人员都在进行低铬钢的开发。Kermani[5]研发了抗 CO_2 腐蚀的低 Cr 钢，并系统地研究了合金元素对其抗 CO_2 腐蚀的影响，研究发现其抗 CO_2 腐蚀能力比当前所使用的同钢级碳钢提高了 2~3 倍，成本仅为碳钢的 1.5 倍，而且可焊性和力学性能良好。Kermani[6]进一步研究发现，3%Cr-LS80 钢的抗 CO_2 腐蚀能力显著增强，而且抗 H_2S 腐蚀性能良好。Nice[7—8]研究发现，C-Mn 钢中添加 Cr 元素后，其组织变为马氏体，而且 CO_2 腐蚀速率明显降低。Takabe[9]研究发现，3Cr 钢在 CO_2 和 H_2S 共存时的腐蚀环境中，因 Cr 在腐蚀产物膜中富集而提高了膜的稳定性。

可见，油套管的抗 CO_2/H_2S 腐蚀能力因 Cr 元素的添加而显著提高，局部腐蚀也随之减少，尤其是点蚀[10—11]。Cr 元素的加入不仅改变了腐蚀产物的晶态类型（非晶态的 $Cr(OH)_3$、Cr_2O_3 和 $FeCO_3$ 是其主要成分），而且改变了腐蚀产物膜的致密性，降低了产物膜的孔隙率，减少了离子扩散通道，从而抑制了局部腐蚀[12]。

1 腐蚀特征

1.1 CO_2 腐蚀特征

1.1.1 Cr 含量的影响

Nyborg[13]研究发现在碳钢中添加 0.5%~1%Cr，可在一定程度上消除或减缓台地状腐蚀。这是因为在 CO_2 流体冲刷（0.1~7 m/s）条件下，Cr 的添加使损伤的腐蚀产物膜更容易修复，进而减少了局部腐蚀的发生。Takabe[14]发现：低 Cr 钢（1Cr、3Cr、5Cr）的腐蚀速率远小于同钢级碳钢的腐蚀速率，3Cr 钢、5Cr 钢与 1Cr 钢具有更高的抗 CO_2 腐蚀性能；腐蚀产物膜中的 Cr 含量是基体的 2.4~10 倍，显著提高了腐蚀产物膜的稳定性；腐蚀后试样表面光滑。

Guo[15]研究发现，Cr 含量通过影响 pH 值进而改变腐蚀产物的结晶状态，2Cr 钢因 $FeCO_3$ 在无定型垢中以条状形式结晶而发生局部腐蚀，只有钢中的 Cr 含量不低于 3%时才能有效抑制点蚀。陈长风[16]研究发现含 1%Cr 的 N80 油套管钢在 CO_2 环境中的腐蚀产物膜由晶态的 $FeCO_3$ 与非晶态的 $Cr(OH)_3$ 构成，腐蚀产物膜因此具有阳离子选择透过性，抑制了阳极反应，进而使腐蚀速率明显降低。梁明华[17]研究发现无论 P110 钢中是否含有 Cr 元素，其腐蚀

速率均在 90 ℃左右取得最大值，但是 Cr 的加入能有效地降低腐蚀速率，并防止点蚀的发生。王献昉[18]也发现含 1%Cr 的 N80 钢的点蚀坑大小明显小于普通 N80 钢，而含 4%~5%Cr 的 N80 钢则呈均匀腐蚀形态，没有点蚀现象发生。

1.1.2　pH 值的影响

随 pH 值的升高，3Cr 钢的腐蚀速率明显减低，腐蚀电流密度显著减小，腐蚀电位逐渐负移，电荷转移电阻增大[19]。腐蚀产物的沉积量随着 pH 值的升高而不断增加，当 pH 值较低时，腐蚀产物膜为单层结构，当 pH 值较高（6.5）时，腐蚀产物具有三层结构，外层腐蚀产物为颗粒状[20]。腐蚀产物膜因 Cr 的化合物脱水均发生龟裂，且外层腐蚀氧化膜的主要成分为 $FeCO_3$[19—20]。

1.1.3　CO_2 分压的影响

3Cr 钢的腐蚀电位随着 CO_2 分压的升高发生正移，CO_2 分压对 3Cr 钢阴极反应的影响大于对阳极反应的影响，随 CO_2 分压的增大，阴极反应物的浓度增大，导致 3Cr 钢腐蚀电流线性增大。当 CO_2 分压低于 0.6 MPa 时，3Cr 钢的腐蚀过程受腐蚀产物膜的形成过程控制；当 CO_2 分压高于 0.6 MPa 时，Fe 溶解以及吸附性中间产物的形成是阳极过程的主要控制过程[21]。

1.1.4　温度的影响

在常温常压的 CO_2 环境中，3Cr 钢的耐腐蚀性能大大优于碳钢，这是因为在温度低于 90 ℃的饱和水溶液中，腐蚀产物膜内富集了 Cr，其稳定性要高于一般碳钢的腐蚀产物膜[22]。在高压条件下，升高温度导致 3Cr 钢的腐蚀速率增加，其腐蚀产物主要由 $FeCO_3$ 及少量 Cr_7C_3 和 Cr_2C_3 组成[23]。

1.1.5　流速的影响

3Cr 钢在动态条件下的开路电位较静态条件下的正移，但腐蚀电流密度较高和电化学阻抗较低。3Cr 钢在静、动态条件下均发生严重点蚀。在动态条件下，随着温度的升高，3Cr 钢的平均腐蚀速率及点蚀深度均呈现先增大后减小的趋势，平均腐蚀速率在 60 ℃左右取得最大值[24]。

1.1.6　O_2 的影响

在含有 O_2、CO_2 的条件下，3Cr 钢表面腐蚀产物的主要成分为 $FeCO_3$、Fe_3O_4 和 Fe_2O_3，未见 Cr 元素富集，析氢腐蚀和酸性介质中的吸氧腐蚀未被抑制，导致 3Cr 钢表面呈现点蚀特征。3Cr 钢表面腐蚀产物膜疏松、多孔，增加了物质传输的通道，从而降低了腐蚀产物膜的保护性能，所以 3Cr 钢在高温高压含 O_2 的 CO_2 腐蚀条件下，电荷传递电阻和内、外膜层电阻均比其在仅含有 CO_2 腐蚀环境中的低，而双电层电容和内、外膜层电容均高[25]。

溶解 O_2 加速了 3Cr 钢的腐蚀，$Fe(OH)_3$ 首先在局部沉积，导致 Cr 元素溶解不均匀，进而导致点蚀。随着腐蚀时间的延长，Cr 在点蚀坑的底部富集，从而抑制点蚀的持续进行[26]。

1.1.7　其他因素的影响

Ca^{2+} 的添加减轻了 3Cr 钢腐蚀产物膜龟裂倾向，并进一步降低了点蚀。基体因 $CaCO_3$ 的沉积而受到保护，但是随着阳极反应的进行，溶液中的酸性增强，沉积的 $CaCO_3$ 发生溶解，所以腐蚀电流密度增大[27]。随着含水率的升高，3Cr 钢的腐蚀速率明显升高；随着反应时间的延长，腐蚀产物存在 Cr 的富集现象。但在 CO_2 分压为 0.2 MPa、Cl^- 质量浓度为 139.552 g/L 的环境中，3Cr 钢会发生极严重的腐蚀，且试样表面产物膜在微观上分布不均匀，存在局部不完整，由此推断 3Cr 钢不适用于该高矿化度 CO_2 环境[28]。

1.2　H_2S 腐蚀特征

1.2.1　CO_2/H_2S 腐蚀

目前，含 H_2S 油气田不仅分布广泛，约占全世界油气田数量的三分之一，而且大多是 CO_2 和 H_2S 并存。研究发现在 H_2S 腐蚀环境中，3Cr 钢的阳极极化曲线存在较明显的钝化区，均匀腐蚀速率远小于其在单独 CO_2 腐蚀环境中的腐蚀速率[29—30]。

在模拟 H_2S/CO_2 高温高压腐蚀环境中，H_2S 腐蚀占主导作用[30]。随着温度的升高，P110-3Cr 的腐蚀速率先减小后增大，腐蚀产物膜靠近溶液层形成富硫层，并且出现明显的 Cr 富集，具有较好的抗局部腐蚀能力[30—31]。吕祥鸿[32]也发现 3Cr110S 的均匀腐蚀速率较低，局部腐蚀轻微，其腐蚀产物主要为 FeS。

3Cr 钢在 CO_2/H_2S 条件下所形成的产物膜具有两层结构，外层主要是 FeS 或 FeS_{1-x}，内层由 $FeCO_3$ 和铬化物组成，Cr 在内层富集，而且富集量随着基体中 Cr 含量的增大而增大。Cr 的富集增强了膜层的致密性，阻碍了溶液中的离子向金属表面传质，进而降低了腐蚀速率[33]。

1.2.2 硫化物应力开裂

低 Cr 钢的抗 H_2S 应力腐蚀开裂（SCC）性能关系到其应用范围。研究发现低 Cr 钢抗 SCC 性能优越，可与抗硫碳钢相媲美[34—35]。于少波[29]认为均匀腐蚀速率不是含 H_2S 油气田选材和设计主要考虑的影响因素，其关键是管材在模拟油田环境中的抗 SSC 能力。

Nice[7—8]研究发现 2Cr 钢在含 H_2S 的 CO_2 环境中未发生 SSC，其实验条件为：90% σ_s，H_2S 分压为 1.45 MPa，pH 值为 4。而 5Cr 钢抗 SSC 性能更优，即使在 pH 值为 3.5 的 H_2S 环境中也未发生 SSC。Kermani[6]发现 3Cr 钢在多种酸性服役条件下的抗 SSC 性能位于 ISO 15156-2: 2009 标准的 SSC 2 区，在某些条件下甚至位于 SSC 3 区。

Takabe[4]研究发现 3Cr-L80 钢经高温回火后，屈服强度及硬度降低，其在 NACE A 溶液中的抗 SSC 能力增强。吕祥鸿[32]研究发现 3Cr110S 钢在不同应力（72% σ_s 和 80% σ_s）条件下均未发生 SSC，抗 SSC 性能良好。

2 腐蚀机理

2.1 耐 CO_2 腐蚀机理

目前，关于金属在 CO_2 环境中的阳极腐蚀过程，可主要归结为以下三种阳极氧化机制[36]：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e \quad (1)$$

$$Fe+HCO_3^- \rightarrow FeCO_3+2e+H^+ \quad (2)$$

$$Fe+CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3+2e \quad (3)$$

其腐蚀产物膜的形成反应如下：

$$Fe^{2+}+CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3(s) \quad (4)$$

随着腐蚀电化学反应的进行，当介质中 Fe^{2+} 与 CO_3^{2-} 的浓度乘积超过 $FeCO_3$ 的溶度积 $K_{sp}(FeCO_3)$（即当介质中 $FeCO_3$ 过饱和度 $S_1=\{[Fe^{2+}]\times[CO^{2-}]\}/\{K_{sp}(FeCO_3)\}>1$）时，$FeCO_3$ 便在表面沉淀。但是，$FeCO_3$ 的沉淀速率较小，所以高的 S_1 值是 $FeCO_3$ 在金属表面发生充足沉积的必要条件。

添加 Cr 元素，成膜的附加反应为：

$$Cr^{3+}+3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3(s) \quad (5)$$

当介质中 $Cr(OH)_3$ 的过饱和度 $S_2=\{[Cr^{3+}]\times[OH^-]^3\}/\{K_{sp}(Cr(OH)_3)\}>1$ 时，$Cr(OH)_3$ 便会在试样表面沉淀。反应产物 $FeCO_3$ 以及 $Cr(OH)_3$ 在水溶液中的溶度积常数分别为 $K_{sp}(Cr(OH)_3)=6.3\times10^{-31}$ 和 $K_{sp}(FeCO_3)=3.2\times10^{-11}$[37]，所以低铬钢的腐蚀产物 $Cr(OH)_3$ 具有更好的稳定性。当低铬钢发生腐蚀时，表面 H^+ 的浓度降低，同时表面附近 pH 值升高，Cr^{3+} 和 Fe^{2+} 会从低铬钢的表面进入溶液。在低铬钢表面附近的滞流层中，介质成分与本体溶液差别较大。当初始电极反应速度较高时，$FeCO_3$ 和 $Cr(OH)_3$ 在低铬钢表面有较高的过饱和度，使沉积膜在钢表面形成。

Cr 在低铬钢膜中主要以 $Cr(OH)_3$ 和 Cr_2O_3 的化合态存在。当钢中含有 Cr 元素时，除了生成 $FeCO_3$ 的腐蚀反应外，还会存在如式（6）所示的阳极反应[38]，生成腐蚀产物 $Cr(OH)_3$。膜中 Cr_2O_3 的形成可能与 $Cr(OH)_3$ 脱离腐蚀环境后的脱水有关（式（7））。

$$Cr+3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3+3e \quad (6)$$

$$2Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3+3H_2O \quad (7)$$

由于 Fe 的活性比 Cr 低，在活化状态下，碳钢的腐蚀速率比低 Cr 钢的小[39]。但是，腐蚀产物膜形成以后，低 Cr 钢的腐蚀速率降低，可见低 Cr 钢之所以耐蚀的关键在于其表面形成了保护性腐蚀产物膜。

研究发现，一旦低 Cr 钢被腐蚀，Cr 的氢氧化物 $Cr(OH)_3$ 将会在表面形成，其化学性质比较稳定，随着腐蚀的进行，腐蚀产物膜中的 $FeCO_3$ 慢慢被溶解，而 Cr 将会在腐蚀产物膜中富集，这就是低 Cr 钢之所以具有高抗 CO_2 腐蚀性能的主要原因。另外，基体中 Cr 含量越高，腐蚀产物膜中的 Cr 富集量越大，腐蚀产物膜将会由晶态逐渐转变为非晶体结构，并具有阳离子选择透过性[15,40—41]，同时膜的致密度增大，导电性降低。Zhu[42]进一步研究认为，基体表面所形成的 $Cr(OH)_3$ 层改变了腐蚀阴极和阳极反应，使 3Cr 钢的开路电位由−0.67 V 正移到−0.48 V，从而导致 3Cr 钢自发地发生了再次钝化。郭少强[43]研究发现，3Cr 钢在 CO_2 环境中所形成的腐蚀产物膜分为向基体内部原位生长的非晶富 Cr 层与腐蚀后期在其上沉积的 $FeCO_3$ 晶粒层两部分，腐蚀膜内含 Cr 化合物的不断富集和致密度的提高，是腐蚀速率持续下降的主因。含 Cr 化合物成膜需要一定的 Cr^{3+} 浓度，由于 3Cr 钢点蚀源处的局部腐蚀速率较快，导致 Cr^{3+} 局部富集成膜，使点蚀源内腐蚀产物膜中的 Cr/Fe 质量比远高于周围，从而抑制了蚀坑的发展。

2.2 耐 H_2S 腐蚀机理

Iofa[44]认为 H_2S 能在金属表面形成离子或偶极

子化合物，负极指向溶液，金属的 H_2S 阳极腐蚀反应如下：

$$Fe+H_2S+H_2O \rightarrow FeSH_{ads}^- + H_3O^+ \quad (8)$$

$$FeSH_{ads}^- \rightarrow FeSH_{ads}^+ + 2e \quad (9)$$

Shoesmith[45]认为 $FeSH_{ads}^+$在少部分酸性溶液中可能会直接转化为 FeS，如式（10），而在大多数酸溶液中发生水解，如式（11）：

$$FeSH_{ads}^+ \rightarrow FeS+H^+ \quad (10)$$

$$FeSH_{ads}^+ + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + H_2S + H_2O \quad (11)$$

至于 H_2S 腐蚀的阴极反应，Schmitt[46]认为金属的腐蚀速率比仅由 pH 值引起的阴极反应高，其原因在于 H_2S、HS^-和 H^+均参与了阴极反应：

$$2H_2S+2e \rightarrow 2HS^- + H_2 \quad (12)$$

$$2HS^- + 2e \rightarrow 2S^{2-} + H_2 \quad (13)$$

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \quad (14)$$

当 FeS 腐蚀产物膜较致密且与基体结合良好时，则减缓金属的腐蚀；否则，FeS 与金属基体形成强的电偶对，加速金属基体的腐蚀。

基体中添加 Cr 元素，成膜的附加反应同（6）式，形成的非晶体 $Cr(OH)_3$ 腐蚀产物膜对阳离子具有选择透过性，抑制了阴离子向金属基体的传质，进而抑制了金属的阳极反应，降低了基体 Fe 的溶解速率。同时减少了侵蚀性 Cl^-在腐蚀产物膜与金属基体界面处团聚、形核的可能性，抑制甚至消除了局部腐蚀。

另外，含 Cr 钢中的 Cr 元素在晶界及晶内以粒状碳化物析出并弥散分布，对位错起钉扎作用，回火索氏体组织条束间的位相差较大，形成位错纠结，这均有效地阻碍了 SSC 裂纹的扩展[32]。Nose[47]认为在含 Cr 钢中添加一定量的 Mo 元素，可有效弥补其抗 SSC 性能的不足。

3　低铬油套管的应用

Kemani[48]对油气开发用管材的优化进行了研究，提出了选材的原则和适用条件，认为必须考虑经济性。Nice[7]研发了一种新型适用于油气井的 5Cr 钢，并成功应用于北海 Siri 油田，其寿命是同钢级普通 J55 碳钢的 5 倍以上。Nose[47]研究了油气环境下 3%Cr 钢的腐蚀行为，结果表明 3%Cr 具有很好的抗腐蚀能力。Takabe[9]研究了低 Cr 钢在 CO_2 下的腐蚀抗力，认为 3%Cr 钢在酸性环境下具有推广性。Nyborg[13]等人研究了碳钢和 0.5%Cr 钢在 CO_2 下的台状腐蚀行为，提出了增加 0.55%~1.0%Cr 可防止严重台状腐蚀。

迄今为止，天钢与宝钢相继推出一系列低 Cr 抗硫油套管。如宝钢 BG80-3Cr、BG80S-3Cr、BG95S-3Cr、BG110-3Cr 等油套管已批量生产和供货，并相继在塔里木油田、大庆油田、江汉油田、东北分公司、华东分公司、西南分公司等含 CO_2 腐蚀环境的油气井上成功应用[1]。另外，衡钢与西安摩尔石油工程实验室正在共同研制开发低 Cr 抗硫套管[49]，所开发的经济型抗腐蚀 L80-1Cr、L80-3Cr 油套管具有优良的抗 H_2S 应力腐蚀性能和抗 CO_2 腐蚀性能，现已向中国海洋石油总公司批量供货[50]。

目前，宝钢研发的低 Cr 钢不仅能明显地抑制 CO_2 腐蚀，而且抗 SCC 性能良好[1]。住友公司所研发的低 Cr 钢抗 SCC 能力优越，甚至优于 13Cr 钢[9]。DST 公司开发的低 Cr 钢也具有良好的抗 SCC 性能[51]。

4　展望

与同钢级的碳钢相比，“经济型”低 Cr 油套管在冶炼过程中因少量 Cr 和微量合金元素的加入而使其成本增加了大约 1.5 倍，但其抗 CO_2/H_2S 腐蚀性能却提高了 2~3 倍，从而显示了节省钢材、节约能源和延长产品寿命的优越性。从 20 世纪 90 年代开始，日本的住友和 JFE、阿根廷的 Siderar、奥钢联以及国内的天钢、宝钢、衡钢等单位相继研发经济型低 Cr 油套管，由于其优异的抗 CO_2/H_2S 腐蚀性能，目前已得到大多数石油企业的认可，并给石油企业带来了巨大的经济效益，社会效益和环保效益显著。

但是，由于各油气田的腐蚀环境不相同（如温度、气体分压、Cl^-含水量、流体的流型流态等），在研制低 Cr 油套管钢时，考虑其耐蚀性能是必要的，但是还需满足其冶金、生产工艺、经济性、机械性能等多个方面。如 Cr 元素是增强管材抗 CO_2/H_2S 腐蚀性能的主要合金元素，但考虑到其价格比较昂贵，所以低 Cr 钢中所添加的 Cr 质量分数应低于 5%；添加 Mo 元素可提高管材的淬透性，有利于回火稳定性，同样因其价格比较昂贵，需控制加入量；加入强碳化物形成元素可使 Cr 最大限度地溶解在固溶体中，减少 Cr 的偏向，同时还可在成膜时促进 Cr 在表面富集；具有回火索氏体组织的油套管可保证其具有良好的综合机械性能；为

有效减缓局部腐蚀，可适当加入阻滞阳极过程的元素及促进阴极过程、表面活性的元素。

可见，从化学成分-工艺-组织-性能的四位一体着手，同时兼顾其经济性，深挖低 Cr 油套管钢的潜力，可为低 Cr 油套管钢的推广应用和国内含 CO_2/H_2S 油气田的安全开发奠定扎实的基础。尤其在油价如此低迷的现如今，“经济型”低 Cr 抗 CO_2/H_2S 腐蚀油套管的发展对石油和天然气工业的安全生产将会产生具有重要而长远的意义。

参考文献

[1] 张忠铧, 黄子阳, 孙元宁, 等. 3Cr 抗 CO_2 和 H_2S 腐蚀系列油套管开发[J]. 宝钢技术, 2006(3): 5—8.
ZHANG Zhong-hua, HUANG Zi-yang, SUN Yuan-ning, et al. Development of 3Cr Series Oil Pipes with Good CO_2 and H_2S Corrosion Resistant Properties [J]. Baosteel Technology, 2006(3): 5—8.

[2] 赵帅, 兰伟. 管道内防腐技术现状与研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 112—118.
ZHAO Shuai, LAN Wei. Present Status and Research Progress of Anti-corrosion Technology in Pipeline [J]. Surface Technology, 2015, 44(11): 112—118.

[3] 王献昉, 董振江, 梁拥军, 等. 经济型低 Cr 抗 CO_2 腐蚀合金石油管材钢开发现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 436—439.
WANG Xian-fang, DONG Zhen-jiang, LIANG Yong-jun, et al. Development of Economic Steels with Low Cr Content for Anti-corrosion Oil Tube [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(6): 436—439.

[4] TAKABE H, UEDA M. The Relationship between CO_2 Corrosion Resistance and Corrosion Products Structure on Carbon and Low Cr Bearing Steels [J]. Corrosion Engineering & Science Technology, 2007, 56(11): 514—520.

[5] KERMANI M B, GONZALES J C, LINNE C, et al. Development of Low Carbon Cr-Mo Steels with Exceptional Corrosion Resistance for Oil field Applications[C]//56th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2001: 65.

[6] KERMANI M B. In-field Corrosion Performance of 3%Cr Steels in Sweet and Sour Downhole Production and Water Injection[C]//59th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2004: 111.

[7] NICE P I, TAKABE H, UEDA M. The Development and Implementation of a New Alloyed Steel for Oi1 and Gas Production Wells[C]//55th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2000: 154.

[8] NICE P I, BUENE A M, TAKABE H, et al. Corrosion Problem and Its Countermeasure of 3Cr Production Tubing in NaCl Completion Brine on the Statfjord Field[C]//61st NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2006: 134.

[9] TAKABE H, UEDA M. Corrosion Resistance of Low Cr Bearing Steel in Sweet and Sour Environments[C]//57th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2002: 41.

[10] INABA H, KIMURA M, YOKOKAWA H. An Analysis of the Corrosion Resistance of Low Chromium-steel in a Wet CO_2 Environment by the Use of an Electrochemical Potential Diagram [J]. Corrosion Science, 1996, 38(9): 1449—1461.

[11] NYBORG R, DUGSTAD A. Mesa Corrosion Attack in Carbon Steel and 0.5% Cr Chromium Steel[C]//53rd NACE Annual Conf. Houston: NACE, 1998: 98029.

[12] PIGLIACAMPO L, GONZALES J C, TURCONI G L. Window of Application an Operational Track of Low Carbon 3Cr Steel Tubular[C]//61st NACE Annual Confer. Houston: NACE, 2006: 133.

[13] NYBORG R, DUGSTAD A. Mesa Corrosion Attack in Carbon Steel and 0.5% Chromium Steel [C] // 38th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 1983: 83029.

[14] TAKABE H, UEDA M. The Formation Behavior of Corrosion Protective Films of Low Cr Bearing Steels in CO_2 Environments[C]//56th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2001: 066.

[15] GUO S Q, XU L N, ZHANG L, et al. Corrosion of Alloy Steels Containing 2% Chromium in CO_2 Environments [J]. Corrosion Science, 2012, 63: 246—258.

[16] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. 含 1%Cr N80 钢 CO_2 腐蚀产物膜特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(6): 330—334.
CHEN Chang-feng, LU Min-xu, ZHAO Guo-xian, et al. Characteristics of CO_2 Corrosion Scales on 1%Cr-containing N80 Steel [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2003, 23(6): 330—334.

[17] 梁明华, 赵国仙, 冯耀荣, 等. 添加 Cr 元素对 P110 钢 CO_2 腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2006(S1): 31—34.
LIANG Ming-hua, ZHAO Guo-xian, FENG Yao-rong, et al. The Influence of Cr on CO_2 Corrosion Behavior of P110 Steel [J]. Journal of Materials Engineering, 2006(S1): 31—34.

[18] 王献昉. 铬钢在模拟油田 CO_2 腐蚀中的点蚀行为[J]. 材料保护, 2003, 36(7): 28—29.
WANG Xian-fang. Pitting Behavior of Cr Steel in the Simulated Oil Environment Containing CO_2 [J]. Materials Protection, 2003, 36(7): 28—29.

[19] 贾志军, 杜翠薇, 刘智勇, 等. 3Cr 低合金钢在含饱和 CO_2 的 NaC1 溶液中的腐蚀电化学行为[J]. 材料研究学报, 2011, 25(1): 39—44.
JIA Zhi-jun, DU Cui-wei, LIU Zhi-yong, et al. Effect of pH on the Corrosion and Electrochemical Behavior of 3Cr Steel in CO_2 Saturated NaCl Solution [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2011, 25(1): 39—44.

[20] 任兴丽. 3Cr 低合金钢的化学腐蚀行为研究[J]. 铸造技术, 2014, 35(8): 1639—1640.
REN Xing-li. Chemical Corrosion Behavior of 3Cr Low Alloy Steel [J]. Foundry Technology, 2014, 35(8): 1639—1640.

[21] JIA Z J, LI X G, DU C W, et al. Effect of the Carbon Dioxide Pressure on the Electrochemical Behavior of 3Cr Low Alloyed Steel at High Temperature [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136(2/3): 973—979.

[22] 任永峰, 毕宗岳, 李周波. 3Cr 钢和碳钢在含 CO_2 环境中的腐蚀速率对比[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 29—31.
REN Yong-feng, BI Zong-yue, LI Zhou-bo. Comparison of the Corrosion Rate of 3Cr Steel and Carbon Steel in CO_2 Environment [J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 29—31.

[23] 王珂, 张永强, 尹志福, 等. N80 和 3Cr 油管钢在 CO_2 驱油环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(8): 706—710.
WANG Ke, ZHANG Yong-qiang, YIN Zhi-fu, et al. Corrosion Behavior of N80 and 3Cr Tubing Steels in CO_2

Flooding Environment [J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(8): 706—710.

[24] 秋兴利, 薛玉娜, 王荣. 3Cr 钢在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 材料保护, 2014, 47(3): 12—19.
QIU Xing-li，XUE Yu-na，WANG Rong. Corrosion Behavior of Low Chromium Steel in 3.5% Sodium Chloride Solution [J]. Materials Protection, 2014, 47(3): 12—19.

[25] 林学强, 柳伟, 张晶, 等. 含 O_2 高温高压 CO_2 环境中 3Cr 钢腐蚀产物膜特征[J]. 物理化学学报, 2013, 29(11): 2405—2414.
LIN Xue-qiang, LIU Wei, ZHANG Jing, et al. Characteristics of Corrosion Scale of 3Cr Steel at High Temperature and Pressure in an O_2 and CO_2 Environment [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29 (11): 2405—2414.

[26] LIN X Q, LIU W, WU F, et al. Effect of O_2 on Corrosion of 3Cr Steel in High Temperature and High Pressure CO_2-O_2 Environment [J]. Applied Surface Science, 2015, 329(28): 104—115.

[27] JIA Z J, DU C W, LIU Z Y, et al. Effect of Calcium Ions on CO_2 Corrosion of 3Cr Low-alloy Steel [J]. Acta Metllurgica Sinica (English Letters), 2011, 24(5): 373—380.

[28] 朱培珂, 邓金根, 闫伟, 等. 3Cr 钢和 13Cr 钢在高矿化度 CO_2 环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(12): 1221—1225.
ZHU Pei-ke, DENG Jin-gen, YAN Wei, et al. Corrosion Behavior of 3Cr and 13Cr in High Salinity Brine and CO_2 Environment [J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(12): 1221—1225.

[29] 于少波, 赵国仙, 韩勇. 模拟塔里木油田环境中低 Cr 钢的 H_2S/CO_2 腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(5): 289—292.
YU Shao-bo, ZHAO Guo-xian, HAN Yong. H_2S/CO_2 Corrosion Behavior of Low-Cr Steel in Simulated Tarim Oilfield Environments [J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(5): 289—292.

[30] 吕祥鸿, 赵国仙, 张建兵, 等. 低 Cr 钢在 H_2S/CO_2 环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料工程, 2009(10): 20—25.
LYU Xiang-hong, ZHAO Guo-xian, ZHANG Jian-bing, et al. Corrosion Behavior of Low Cr Steel at the Simulated H_2S/CO_2 Environments [J]. Journal of Materials Engineering, 2009(10): 20—25.

[31] 苏鑫. H_2S/CO_2 环境低铬钢腐蚀产物膜形成机理及氢渗透行为研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2013.
SU Xin. The Formation Mechanism of Corrosion Scale and Hydrogen Permeation Behavior of Low Chromium Steel under H_2S/CO_2 Environment [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2013.

[32] 吕祥鸿, 赵国仙, 王宇, 等. 低铬抗硫套管的 H_2S/CO_2 腐蚀行为研究[J]. 钢铁研究学报, 2010, 22(7): 23—28.
LYU Xiang-hong, ZHAO Guo-xian, WANG Yu, et al. Study on H_2S/CO_2 Corrosion Behaviors of Low-Cr Acid Resistant Casing Steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2010, 22(7): 23—28.

[33] WU H B, LIU L F, WANG L D, et al. Influence of Chromium on Mechanical Properties and CO_2/H_2S Corrosion Behavior of P110 Grade Tube Steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2014, 21(1): 76—85.

[34] KIMURA M, KATAOKA Y, NAKANO Y. Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of Low Cr Steel[C]//51st NACE Annual Conf. Houston: NACE, 1996: 96060.

[35] ECHENIZ G P, PEREZ T E, PEMPILLO C, et al. The Effect of Microstructure on SSC Resistance of Low Alloy Carbon Steels[C]//52nd NACE Annual Conf. Houston: NACE, 1997: 97050.

[36] CHEN C F, LU M X, CHANG W, et al. The Ion Passing Selectivity of CO_2 Corrosion Scale on N80 Tube Steel[C]//58th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2003: 342.

[37] DEAN J A. Land′s Hand Book of Chemistry [M]. 11th Ed New York: McGraw-Hill Book Company, 1973: 7.

[38] IKEDA A, UEDA M. Predicting CO_2 Corrosion in the Oil and Gas Industry [M]. London: The Institute of Materials, 1994: 94059.

[39] MURAKI T, HARA T, NOSE K, et al. Effects of Chromium Content up to 5% and Dissolved Oxygen on CO_2 Corrosion [C] // 57th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2002: 272.

[40] CHEN C F, LU M X, SUN D B, et al. The Effect of Cr on the Pitting Resistance of Oil Tube Steel in CO_2 Corrosion System [J]. Corrosion, 2005, 61(6): 594—601.

[41] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. N80 油套管钢 CO_2 腐蚀产物膜特征[J]. 金属学报, 2002, 38(4): 411—416.
CHEN Chang-feng. LU Min-xu, ZHAO Guo-xian, et al. Characters of CO_2 Corrosion Scales on Well Tube Steels N80 [J]. Acta Metllurgica Sinica, 2002, 38(4): 411—416.

[42] ZHU J Y, XU L N, LU M X, et al. Essential Criterion for Evaluating the Corrosion Resistance of 3Cr Steel in CO_2 Environments: Prepassivation [J]. Corrosion Science, 2015, 93: 336—340.

[43] 郭少强, 许立宁, 常炜, 等. 3Cr 管线钢 CO_2 腐蚀实验研究[J]. 金属学报, 2011, 47(8): 1067—1074.
GUO Shao-qiang, XU Li-ning, CHANG Wei, et al. Experimental Study of CO_2 Corrosion of 3Cr Pipe Line Steel [J]. Acta Metllurgica Sinica, 2011, 47(8): 1067—1074.

[44] IOFA Z A, BATRAKOV V V. Influence of Anion Adsorption on the Action of Inhibitors on the Acid Corrosion of Iron and Cobalt [J]. Electrochim Acta, 1964, 9: 1645—1650.

[45] SHOESMITH D W, TAYLOR P, BAILEY M G. Electrochemical Behavior of Iron in Alkaline Sulphide Solutions [J]. Electrochim Acta, 1978, 23: 903—908.

[46] SCHMITT G. CO_2 Corrosion of Steels—An Attempt to Range Parameter and their Effects [C] // 38th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 1983: 83044.

[47] NOSE K, ASAHI H, NICE P I, et al. Corrosion Properties of 3%Cr Steels in Oil and Gas Environments[C] // 56th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2001: 82.

[48] KERMANI B J. Materials Optimisation for Oil and Gas Sour Production [C] // 55th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2000: 156.

[49] 吕祥鸿, 赵国仙, 张建兵, 等. 低 Cr 耐蚀管材的国内外研究进展[J]. 材料导报, 2009, 23(3): 72—76.
LYU Xiang-hong, ZHAO Guo-xian, ZHANG Jian-bing, et al. Research Progress in Low Cr Corrosion Resistant Tubular Materials [J]. Materials Review, 2009, 23(3): 72—76.

[50] 江健, 黄英, 黄云, 等. 低 Cr 经济型抗腐蚀油套管的开发与腐蚀试验研究[J]. 钢管，2014, 43(1): 11—17.
JIANG Jian, HUANG Ying, HUANG Yun, et al. Development of Economical Low Chromium Anti-corrosion Tubing/Casing and Relevant Corrosion Test Study [J]. Steel Pipe, 2014, 43(1): 11—17.

[51] KERMANI M B, GONZALES J C, TURCONI G L, et al. Development of Superior Corrosion Resistance 3% Cr Steels for Downhole Applications [C] // 58th NACE Annual Conf. Houston: NACE, 2003: 116.