

腐蚀产物晶体结构及离子选择性对 P110S 低合金钢在 H_2S/CO_2 环境中腐蚀行为的影响

于浩波¹, 刘家宁¹, 杨明¹, 张乃夫²

(1. 中国石油大学(北京) 油气装备材料失效与腐蚀防护北京市重点实验室, 北京 102249; 2. 天津中油渤星工程科技有限公司, 天津 300451)

摘要: 目的 研究 P110S 低合金钢在 H_2S/CO_2 环境中的腐蚀行为及腐蚀产物对其影响机理。方法 通过 P110S 低合金钢在不同温度下的腐蚀失重实验、微观 SEM 形貌观察、XRD 分析和离子选择性实验, 探究腐蚀产物的晶体结构以及离子选择性对腐蚀行为的影响。腐蚀实验环境为模拟我国西北某油田现场不同井深的腐蚀工况, 其中 CO_2 与 H_2S 的分压比为 2.5。结果 温度低于 100 °C 时, 腐蚀产物主要为马基诺矿型 FeS, 其为阳离子选择性, 能够阻碍阴离子与基体接触, 起到抑制腐蚀的作用, 因此腐蚀速率较低, 约为 0.15 mm/a, 且随温度升高基本保持不变, 试样表面的腐蚀产物膜平整未脱落; 温度达到 120 °C 后, 腐蚀速率急剧增大, 部分腐蚀产物由马基诺矿转变为磁黄铁矿, 腐蚀产物膜因下层腐蚀产物挤压而发生破裂脱落, 试样发生局部腐蚀; 温度高于 160 °C 时, 腐蚀产物全部为磁黄铁矿型 FeS, 其为阴离子选择性, 无法阻碍阴离子穿过腐蚀产物膜与基体接触, 因此随着温度的升高, 腐蚀速率逐渐增大并趋于平缓, 达到 3.6 mm/a。结论 H_2S/CO_2 环境中低合金钢腐蚀行为与腐蚀产物晶体构型及离子选择性密切相关, 若腐蚀产物为马基诺矿型 FeS 时, 其具有阳离子选择性, 能够抑制金属基体腐蚀溶解; 而若腐蚀产物为磁黄铁矿型 FeS 时, 因其具有阴离子选择性, 则不能抑制金属基体发生腐蚀溶解。

关键词: H_2S/CO_2 腐蚀; 腐蚀产物; 离子选择性; 温度; 低合金钢

中图分类号: TG172 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)03-0028-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.004

Effect of Crystal Structure and Ion Selectivity of Corrosion Products on Corrosion Behavior of P110S Low Alloy Steel in H_2S/CO_2 Environment

YU Hao-bo¹, LIU Jia-ning¹, YANG Ming¹, ZHANG Nai-fu²

(1. Beijing Key Laboratory of Failure, Corrosion and Protection of Oil/Gas Facility Materials, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. Tianjin Petro China Boxing Engineering Technology Co., Ltd, Tianjin 300451, China)

ABSTRACT: The corrosion behavior of P110S low alloy steel in H_2S/CO_2 environment and the effect mechanism of corrosion

收稿日期: 2019-12-25; 修订日期: 2020-02-10

Received: 2019-12-25; Revised: 2020-02-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51301200)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51301200)

作者简介: 于浩波 (1983—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向材料腐蚀与防护。邮箱: yu_h_b@sina.com

Biography: YU Hao-bo (1983—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: material corrosion and protection. E-mail: yu_h_b@sina.com

引文格式: 于浩波, 刘家宁, 杨明, 等. 腐蚀产物晶体结构及离子选择性对 P110S 低合金钢在 H_2S/CO_2 环境中腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 28-34.

YU Hao-bo, LIU Jia-Ning, YANG Ming, et al. Effect of crystal structure and ion selectivity of corrosion products on corrosion behavior of P110S low alloy steel in H_2S/CO_2 environment[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 28-34.

products on it were studied. In this paper, the effect of P110S low-alloy steel on corrosion weightlessness experiment at different temperatures, microscopic SEM morphology observation, XRD, and ion selectivity experiments to explore the crystal structure of corrosion products and the effect of ion selectivity on corrosion behavior. The environment of the corrosion experiment is to simulate the corrosion conditions of different well depths in the field of an oil field in Northwest China. The partial pressure ratio of CO₂ and H₂S remains basically unchanged at 2.5. When the temperature is lower than 100 °C, the corrosion product is mainly mackinawite type FeS, which is cation selective, can prevent anions from contacting the substrate, and plays a role in inhibiting corrosion. Therefore, the corrosion rate is low, about 0.15 mm/a. And it basically keeps unchanged with the increase of temperature, the corrosion product film on the sample surface is flat and does not fall. After the temperature reached 120 °C, the corrosion rate increased sharply, and some corrosion products were transformed from mackinawite to pyrrhotite. The corrosion product film was cracked and peeled off due to the extrusion of the underlying corrosion product, and the sample was locally corroded. When the temperature is higher than 160 °C, the corrosion products are all pyrrhotite type FeS, which is anion selective and cannot prevent the anions from contacting the substrate through the corrosion product film. Therefore, as the temperature increases, the corrosion rate gradually increases and becomes flat, reaching 3.6 mm/a. The corrosion behavior of low alloy steel in H₂S/CO₂ environment is closely related to the crystal structure and ion selectivity of the corrosion product. If the corrosion product is mackinawite type FeS, it has cation selectivity and can inhibit the corrosion and dissolution of the metal matrix. However, if the corrosion product is pyrrhotite type FeS, because of its anion selectivity, the corrosion and dissolution of the metal matrix cannot be suppressed.

KEY WORDS: H₂S/CO₂ corrosion; corrosion products; ion-selectivity; temperature; low-alloy steel

含硫油气藏已经逐渐成为油气工业开采的主力，其中伴生的酸性气体 H₂S 不但会导致碳钢发生应力腐蚀开裂现象，还会使金属发生严重的腐蚀失重，甚至点蚀，直接威胁油气生产安全，因此 H₂S 腐蚀问题一直被研究者们所关注。

在腐蚀环境中，金属表面腐蚀产物的形成将直接影响腐蚀的进程^[1-5]。碳钢在 H₂S 腐蚀环境下的腐蚀产物为硫化亚铁，由于温度、压力或者 pH 值的不同，导致碳钢在不同环境下形成的硫化亚铁具有不同的晶体结构，例如四方薄片状马基诺矿（Mackinawite FeS）、立方硫铁矿（Cubic FeS）、单斜/六方磁黄铁矿（Pyrrhotite Fe_{1-x}S）、六方陨铁矿（Troilite FeS）和正交黄铁矿（Pyrite FeS₂）^[6-7]。不同晶体结构的硫化亚铁构成的腐蚀产物膜对钢铁腐蚀行为的影响有明显区别^[8]，导致 H₂S 环境中的腐蚀机理更复杂，而 H₂S 与 CO₂ 共存时的腐蚀机理将更加复杂。孙乔^[9]从离子选择性角度研究了腐蚀产物对低合金钢腐蚀速率的影响，发现低温时生成的陨铁矿为阳离子选择性，腐蚀速率较低且伴随着均匀腐蚀的发生；而高温下生成的马基诺矿为阴离子选择性，腐蚀速率较高，这说明腐蚀产物的离子选择性会影响腐蚀速率。Sato^[10]提出了腐蚀产物具有离子选择性，从离子迁移角度对腐蚀产物影响腐蚀行为的机制进行讨论。后续的研究也表明，腐蚀产物的离子选择性是影响腐蚀行为的重要因素^[11-12]。因此研究硫化亚铁晶体结构、离子选择性和腐蚀行为之间的关系，有助于进一步理解硫化氢对金属腐蚀的机制。

本文以油气田常用的 P110S 低合金钢为研究对

象，对其在 H₂S/CO₂ 环境下的腐蚀行为进行研究。通过高温高压腐蚀实验获得了 P110S 在不同温度下的腐蚀速率、腐蚀形貌以及腐蚀产物组成，并结合点蚀坑截面结构和元素分布，以及腐蚀产物的离子选择性，对 P110S 腐蚀行为随温度变化的机制进行讨论。

1 实验

实验所用材料为油气田广泛应用的 P110S 油管材料，其合金元素组成如表 1 所示。

表 1 P110S 的元素组成
Tab.1 Element composition of P110S

wt%							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
0.27	0.26	0.6	0.01	0.003	0.48	0.25	Bal.

实验采用高温高压动态腐蚀试验方法，挂片尺寸（长×宽×厚）为 50 mm×10 mm×3 mm。实验前，依次用 120#、400#、800#砂纸打磨后，将试片浸没在丙酮中超声清洗并吹干，再用游标卡尺测量尺寸并用电子天平称量。实验时将试样挂载于动态高温高压反应釜中，实验周期为 7 d。腐蚀实验环境为模拟我国西北某油田现场不同井深的腐蚀工况，工况参数见表 2，其中 CO₂ 与 H₂S 的分压比基本保持不变，为 2.5。采用美国 FEI 公司的场发射环境扫描电镜（Quanta 200 FEG）对腐蚀后的试样进行形貌观察，采用 Bruker D8 X-射线衍射仪对腐蚀产物组分进行分析。

表2 不同温度的腐蚀失重实验条件
Tab.2 Corrosion weightlessness experiments at different temperatures

No.	Temperature/℃	H ₂ S partial pressure/MPa	CO ₂ partial pressure/MPa	Simulated water
1	60	0.47	1.22	7wt% NaCl solution
2	80	0.5	1.25	
3	100	0.54	1.35	
4	120	0.59	1.52	
5	140	0.71	1.82	
6	160	0.82	2.13	
7	190	0.94	2.43	

腐蚀产物的膜电位测量是一种常用的表征腐蚀产物离子选择性的手段。首先,将试样上的腐蚀产物逐层刮取置入丙酮中,再使用超声波震荡使腐蚀产物分散均匀;然后,将腐蚀产物加入溶有醋酸纤维素的丙酮中,当丙酮全部自然挥发后,便可获得以醋酸纤维素为骨架的腐蚀产物膜。

根据 Miyuki 的方法^[13]进行膜电位测试,测试在室温(25℃)下进行。图1为膜电位的测量装置示意图。如图所示,膜放置于两个容器的中间,左侧容器中的溶液依次为0.0001、0.001、0.01、0.1、1 mol/L 氯化钾溶液,右侧容器中的溶液为0.01 mol/L 氯化钾溶液。当左右两侧容器中的氯化钾溶液浓度不同时,由于膜的离子选择性,在膜中迁移的阴阳离子数目将不同,此时膜的左右两侧会出现电势差,此电势差成为膜电位。使用两个饱和甘汞电极可以测量此电势差。

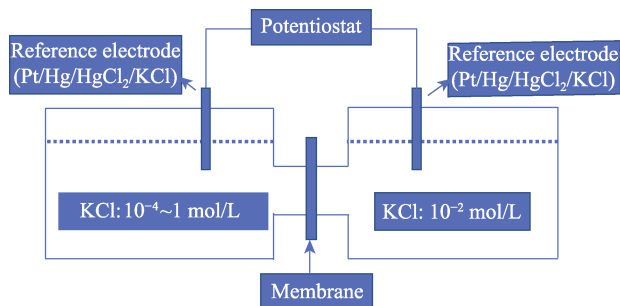


图1 膜电位的测量装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the equipment to measure membrane potential

2 结果及分析

2.1 腐蚀速率

图2为在不同温度H₂S/CO₂腐蚀环境下低合金钢P110S的腐蚀速率,总体来看,P110S的腐蚀速率随着温度的升高而增加。以往的研究结果表明,CO₂腐蚀环境下,低合金钢的腐蚀速率会随着温度的升高,先上升后下降,其中腐蚀速率的最大值一般出现在60~80℃范围内^[14-16]。而图2中在60~190℃温度区

间内,腐蚀速率持续增加,不符合CO₂腐蚀特征,因此在CO₂与H₂S分压比为2.5的条件下,P110S的腐蚀不由CO₂腐蚀控制。特别值得注意的是,当温度小于100℃时,P110S的腐蚀速率几乎保持不变,腐蚀速率维持在0.15 mm/a附近;而当温度进一步升高至120℃时,P110S的腐蚀速率显著增加至0.52 mm/a,并且随着温度的升高,腐蚀速率继续快速增加,在190℃时高达3.61 mm/a。

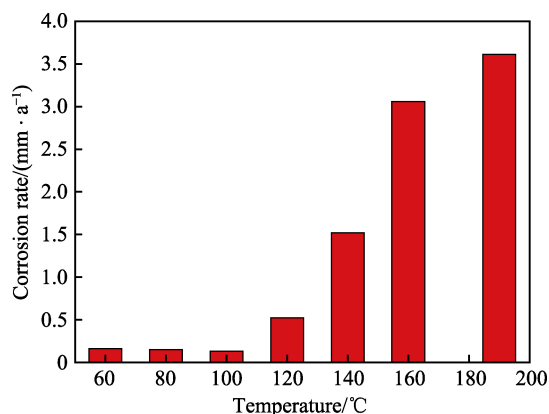


图2 不同温度条件下P110S的腐蚀速率

Fig.2 Corrosion rate of P110S at different temperature

2.2 宏观腐蚀形貌

图3为P110S在不同温度下的宏观腐蚀形貌。当温度低于100℃时,试样表面腐蚀较轻,整体上覆盖完整;当腐蚀温度升高至120℃时,试样表面的腐蚀产物膜出现鼓包现象,并且腐蚀产物膜形成的鼓包开始破裂,试样表面形成了局部腐蚀;当腐蚀温度升高至140℃时,腐蚀产物开始明显变厚且颜色变深,腐蚀产物膜导致的鼓包数量也开始有所增加;而当温度升高至160℃时,试样腐蚀进一步加剧,腐蚀产物膜形成的鼓包数量继续增多且分布均匀;当温度为190℃时,试样表面的鼓包现象最严重,鼓包尺寸比较大,腐蚀情况最严重。

2.3 微观腐蚀形貌

图4为P110S在不同温度下的腐蚀产物膜微观形貌。当温度为60℃和100℃时,试样表面的腐蚀产物平整,虽然在局部小区域内发生了轻微的脱落,但整体上覆盖完整;当腐蚀温度升至120℃时,试样表面的腐蚀产物膜出现鼓包,并且在鼓包状的腐蚀产物膜脱落处,金属基体发生明显的局部腐蚀;当腐蚀温度升高至140℃时,腐蚀产物开始明显增厚,鼓包状腐蚀产物膜的数量也开始显著增加,鼓包现象愈发严重;而当温度升高至160℃时,试样表面的腐蚀产物开始发生大面积的分层、脱落。值得注意的是,190℃时,试样表面每个鼓包状的腐蚀产物膜上出现了由晶体构成的同心环状结构。

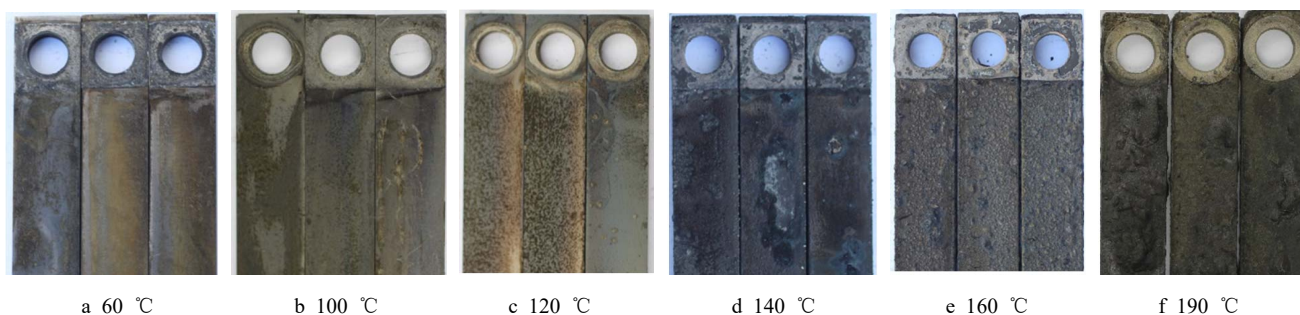


图 3 P110S 腐蚀后的宏观形貌

Fig.3 Macro morphology of P110S after corrosion at different temperature

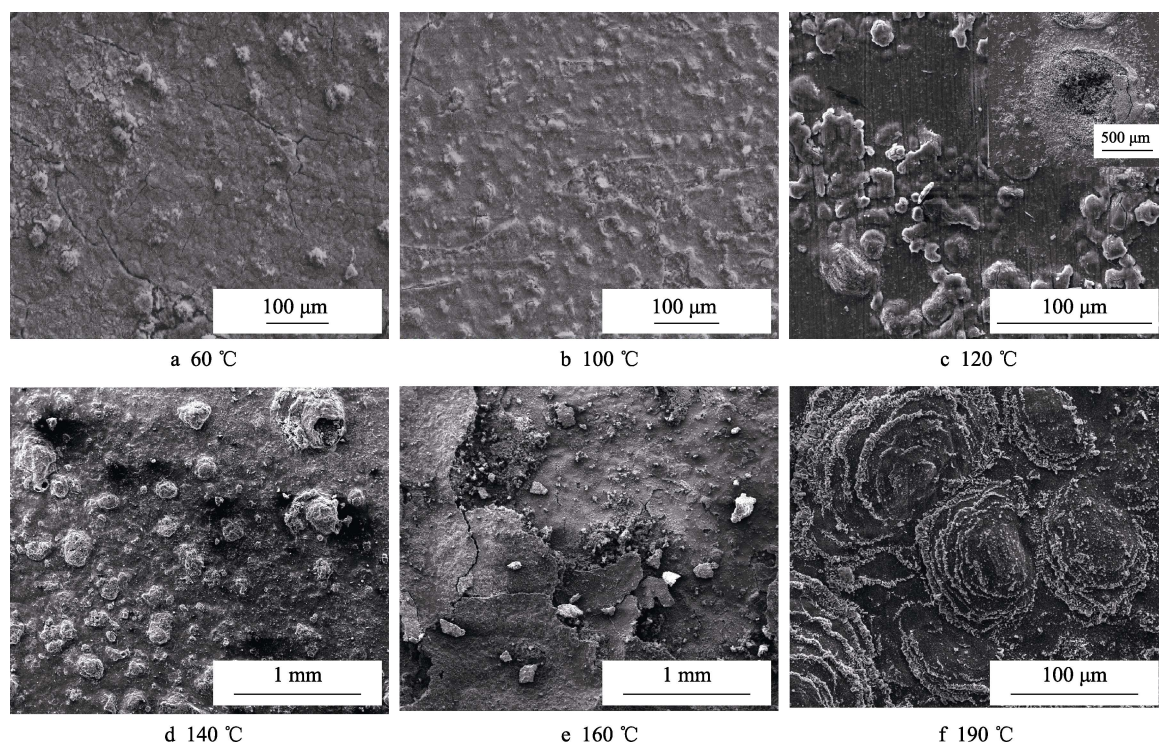


图 4 不同温度下 P110S 的微观腐蚀形貌 (c 中右上角图片为鼓包状腐蚀产物破裂的形貌)

Fig.4 SEM morphology of P110S after corrosion at different temperature: (a) 60 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C, (e) 160 °C, (f) 190 °C (the lower right picture in (c) is the morphology of broken corrosion product)

当温度为 60 °C 和 100 °C 时,试样表面形成的腐蚀产物未呈现出明显的晶体形状;而当腐蚀温度提高至 140 °C 以上时,腐蚀产物呈现出规则的晶体形状,为六边片状结构,见图 5a 所示。图 5a、b 为形成在鼓包状的腐蚀产物膜内部的晶体形态,腐蚀产物由六边片状晶体交织而成,且每片晶体的厚度较薄,仅为 36 nm。而在 190 °C,形成于鼓包状的腐蚀产物膜外的六边形晶体则发育较好,个体尺寸较大,厚度可大于 1 μm 。这种发育良好的六边形片状晶体仅形成在鼓包状的腐蚀产物膜的圆周上,并且呈现同心环状分布,应与鼓包状的腐蚀产物膜的生长有关。

2.4 腐蚀产物组成

图 6 为 P110S 在不同腐蚀温度下形成的腐蚀产物

的 XRD 图谱。实验结果表明, P110S 在 CO_2 与 H_2S 分压比为 2.5 的腐蚀环境中形成的腐蚀产物不含有 FeCO_3 , 均为铁的硫化物。当腐蚀温度小于 100 °C 时, P110S 表面的腐蚀产物由马基诺矿组成,其中当温度为 60 °C 时,腐蚀产物中还含有部分的立方硫铁矿,其可能是由马基诺矿转变而成;当腐蚀温度升高至 120 °C 时,腐蚀产物中开始出现磁黄铁矿,并且随着温度的进一步升高,磁黄铁矿的含量不断增加;当温度达到 190 °C 时,腐蚀产物完全由磁黄铁矿组成。因此马基诺矿向磁黄铁矿转变的温度为 120 °C,完全转变温度为 190 °C。结合前文的试验结果,腐蚀速率、腐蚀产物形貌随温度转变的规律相一致,因此 P110S 的腐蚀过程受试样表面形成腐蚀产物类型的控制。

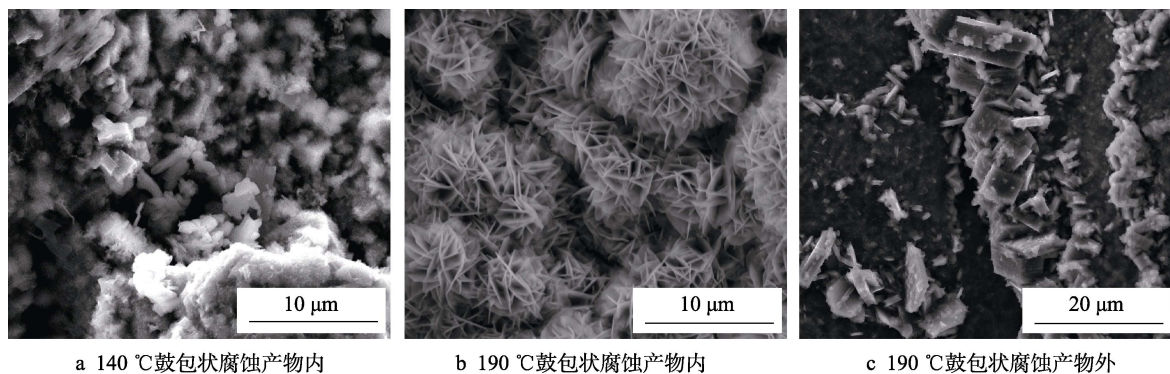


图5 不同温度条件下 P110S 腐蚀形貌的微观 SEM 形貌

Fig.5 Microscopic SEM morphology of P110S corrosion morphology at different temperature: (a) inside the bulged corrosion product at 140 °C, (b) inside the bulged corrosion product at 190 °C, and (c) outside bulged corrosion product at 190 °C

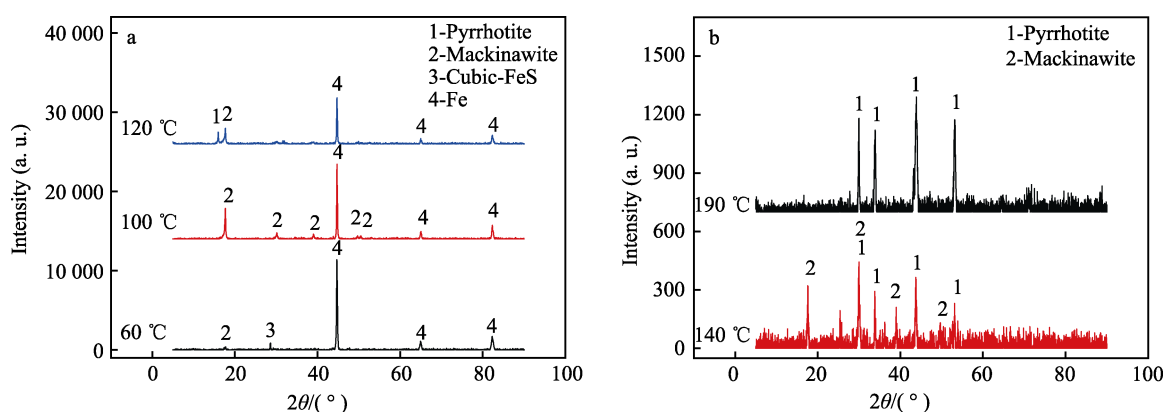


图6 不同温度下 P110S 腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig.6 XRD result of corrosion product form at different temperature

2.5 腐蚀产物截面

图7为190 °C腐蚀环境下腐蚀产物膜形成鼓包的截面形貌以及腐蚀产物的元素分布。结果表明,在鼓包的下方金属基体形成点蚀,并且在点蚀坑底部存在无腐蚀产物填充的空腔。蚀坑内的腐蚀产物由Fe、

S、O和Cl元素组成,其中O元素的含量较少。根据点蚀坑内元素的分布,可以发现坑内腐蚀产物分为两层:上层是由Fe和S元素组成的磁黄铁矿层,其分布区域见图7中S元素分布范围;而下层则主要由Fe、Cl和O元素组成,其分布区域见图7中Cl和O元素的分布范围。Cl元素主要分布在点蚀坑底部,且

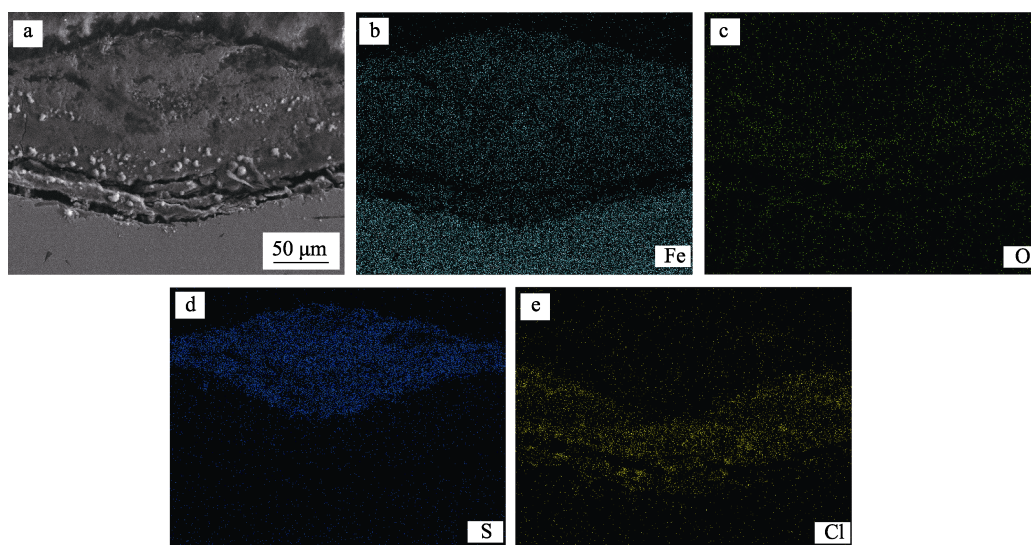


图7 190 °C鼓包状腐蚀产物的截面形貌及元素分布

Fig.7 Morphology and element distribution on the cross-section of bulgy corrosion product formed at 190 °C

含量明显增高, 这是点蚀生长自催化酸化机制的重要特征^[17-18], 同时点蚀坑底部也有空腔形成, 这都表明腐蚀产物膜导致的鼓包下的点蚀坑内一直处在快速酸性活化溶解状态。

2.6 腐蚀产物离子选择性

腐蚀产物通常具有离子选择性, 将影响溶液和基体金属表面之间的离子传输, 进而影响金属基体的腐蚀过程。膜电位试验是表征腐蚀产物离子选择性最常用的实验方法。图 8 为 60、100、120、160 °C 下腐蚀产物的膜电位随 KCl 浓度变化的曲线, 结果表明, 形成于 60 °C 和 100 °C 的腐蚀产物的曲线斜率为负, 而形成于 120 °C 和 160 °C 的腐蚀产物的曲线斜率为正。曲线斜率为正表示腐蚀产物具有阴离子选择性, 而曲线斜率为负表示腐蚀产物具有阳离子选择性。值得注意的是, 腐蚀速率在 100 °C 和 120 °C 之间出现了拐点, 而与之同时腐蚀产物的离子选择性也发生了转变, 由马基诺矿转变为磁黄铁矿膜电位的结果表明。膜电位和 XRD 的实验结果表明, 形成于较低温度的马基诺矿具有阳离子选择性, 而形成于较高温度的磁黄铁矿具有阴离子选择性。

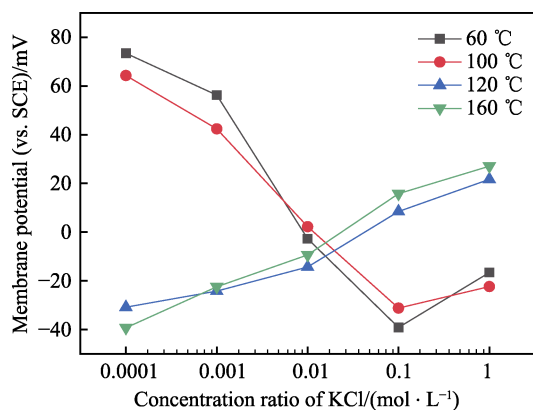


图 8 不同温度下腐蚀产物膜的离子选择性
Fig.8 Ion selectivity of corrosion product film at different temperature

3 讨论

腐蚀环境中 CO_2 与 H_2S 分压之比为 2.5 时, 不同于 CO_2 腐蚀, P110S 的腐蚀速率始终随着温度的升高而增加 (图 2), 且在各温度下形成的腐蚀产物都为铁的硫化物, 不含有 $FeCO_3$ (图 6), 表明腐蚀过程一直受 H_2S 腐蚀控制。当腐蚀温度为 120 °C 时, P110S 的腐蚀速率、腐蚀形态以及腐蚀产物的组成都发生了明显的改变; 当温度低于 120 °C 时, 腐蚀产物为单一的马基诺矿; 而当温度高于 120 °C 时, 腐蚀产物则向磁黄铁矿转变; 当温度到达 190 °C 时, 腐蚀产物中不再含有马基诺矿, 完全由磁黄铁矿组成。腐蚀产物为马基诺矿时具有阳离子选择性, 能够阻止溶液

中的阴离子进入到腐蚀产物内。而腐蚀产物中有磁黄铁矿生成时, 腐蚀产物的离子选择性会转变为阴离子选择性, 使得阴离子能够穿过腐蚀产物到达金属基体表面, 并在此处聚集。高浓度的 Cl^- 造成严重局部酸化, 导致金属基体处于活化溶解状态, 从而导致点蚀的形成。因此, 腐蚀产物离子选择性的转变是 P110S 在高温环境腐蚀速率快速增加和发生点蚀的主要原因。

腐蚀产物的离子选择性不但影响着 P110S 的腐蚀速率, 还直接影响着腐蚀产物的形貌。当腐蚀温度小于 120 °C 时, 阳离子选择性的腐蚀产物会阻止阴离子迁移, 因此只能由 Fe^{2+} 从金属基体表面迁移穿过腐蚀产物层, 与溶液中的阴离子结合形成新的腐蚀产物, 此时腐蚀产物的生长方向指向溶液, 为向外生长。新的腐蚀产物在原有腐蚀产物上逐层生长, 最终在试样表面形成平整的腐蚀产物层。而当温度高于 120 °C 时, 阴离子选择性的腐蚀产物阻挡了 Fe^{2+} 迁移, 此时只能由阴离子迁移穿过腐蚀产物, 在金属基体和腐蚀产物的界面处形成新的腐蚀产物层, 此时腐蚀产物的生长方向指向金属基体, 为向内生长。一旦 Cl^- 在局部聚集造成酸化, 金属加速溶解, 腐蚀产物就会快速增厚, 导致鼓包状腐蚀产物的形成, 并且底层腐蚀产物快速增加会导致上层腐蚀产物开裂。腐蚀产物一旦开裂, 之前被限制在腐蚀产物下的 Fe^{2+} 会迁移到开裂处, 与溶液中 S^{2-} 结合形成磁黄铁矿。由于此时阴、阳离子迁移都不再受到阻碍, 生成的磁黄铁矿能够快速生长, 形成的晶粒尺寸较大, 如图 4f 和图 5c 所示。但是当磁黄铁矿生长到一定程度时, 就会封堵腐蚀产物的裂口, 使腐蚀产物回到向内生长的模式, 直到下一次腐蚀产物层破裂。随着腐蚀产物不断开裂, 就会在鼓包处形成同心的磁黄铁矿晶体环 (如图 4f 所示)。

4 结论

1) 当温度在 100 °C 以下时, 随着温度的升高, P110S 低合金钢的腐蚀速率基本不变; 温度在 120 °C 至 160 °C 之间时, 随着温度的升高, 腐蚀速率急剧上升, 在 160 °C 时达到 3 mm/a; 继续升高温度, 腐蚀速率缓慢上升并保持在一个较高水平。

2) 腐蚀产物的晶体构型和腐蚀产物膜形貌与温度密切相关。温度低于 100 °C 时, 腐蚀产物为马基诺矿, 腐蚀产物膜平整致密, 无脱落现象。温度上升至 120 °C 时, 腐蚀产物部分由马基诺矿转变为磁黄铁矿, 腐蚀产物膜局部区域发生鼓包脱落, 基体发生局部腐蚀, 随着温度的升高, 腐蚀产物中磁黄铁矿含量增加, 腐蚀产物膜鼓包脱落愈发严重。当温度升高至 190 °C 时, 腐蚀产物全部为磁黄铁矿。

3) 马基诺矿为阳离子选择性, 能够阻止溶液中阴离子穿过其组成的腐蚀产物膜, 因此当温度低于 100 °C 时, 腐蚀速率较低。而磁黄铁矿为阴离子选择性, 溶液中的阴离子能够轻易穿过其构成的腐蚀产物

膜, 并与金属基体接触, 使金属发生腐蚀溶解, 因此当温度升高至 120 °C 后, P110S 的腐蚀速率随温度升高而增大, 当温度升高至 190 °C 时, 腐蚀产物已全部转变为磁黄铁矿, 因此其腐蚀速率保持在高水平。

参考文献:

- [1] SMITH J S, MILLER J D. Nature of sulphides and their corrosive effect on ferrous metals: A review[J]. British corrosion journal, 1975, 10(3): 136-143.
- [2] BAI Peng-peng, ZHAO Hui, ZHENG Shu-qi, et al. Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H₂S environments[J]. Corrosion science, 2015, 93: 109-119.
- [3] ZIMER A M, DE CARRA M A, RIOS E C, et al. Initial stages of corrosion pits on AISI 1040 steel in sulfide solution analyzed by temporal series micrographs coupled with electrochemical techniques[J]. Corrosion science, 2013, 76: 27-34.
- [4] TANG Jun-wen, SHAO Ya-wei, GUO Jin-biao, et al. The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel at 90 °C[J]. Corrosion science, 2010, 52(6): 2050-2058.
- [5] MORSE J W, MILLERO F J, CORNWELL J C, et al. The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters[J]. Earth-science reviews, 1987, 24(1): 1-42.
- [6] RICKARD D, LUTHER G W. Chemistry of iron sulfides[J]. Chemical reviews, 2007, 107(2): 514-562.
- [7] WEN Xiang-li, BAI Peng-peng, LUO Bing-wei, et al. Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment[J]. Corrosion science, 2018, 139: 124-140.
- [8] 范亚萍, 周怡诺. 不同温度下 H₂S/CO₂ 腐蚀产物膜对 T95 套管腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 180-186.
FAN Ya-ping, ZHOU Yi-nuo. Effects of H₂S/CO₂ corrosion scale on corrosion behavior of T95 casing steel at different temperature[J]. Surface technology, 2016, 45(10): 180-186.
- [9] SUN Q, CHEN C F, ZHAO X, et al. Ion-selectivity of iron sulfides and their effect on H₂S corrosion[J]. Corrosion science, 2019, 158: 108085.
- [10] SATO N. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes[J]. Corrosion science, 1989, 45(5): 354-368.
- [11] HUANG F, CHENG P, ZHAO X Y, et al. Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H₂S environments[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(7): 4561-4570.
- [12] TOMIO A, SAGARA M, DOI T, et al. Role of alloyed molybdenum on corrosion resistance of austenitic Ni-Cr-Mo-Fe alloys in H₂S-Cl⁻ environments[J]. Corrosion science, 2015, 98: 391-398.
- [13] MIYUKI H, YAMASHITA M, FUJIWARA M, et al. Ion selective properties of rust membranes and protective effect of stable rust layer formed on weathering steel[J]. Zairyo-to-kankyo, 1998, 47(3): 186-192.
- [14] 常伟, 胡丽华. 温度对 X65 和 3%Cr 管线钢 CO₂ 腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(S2): 100-105.
CHANG Wei, HU Li-hua. Effect of temperature on CO₂ corrosion behavior of X65 and 3%Cr pipeline steels[J]. Corrosion and protection, 2012, 33(S2): 100-105.
- [15] 杨建伟, 章军, 曹建平, 等. 温度对管线钢 H₂S/CO₂ 腐蚀行为的影响[J]. 材料工程, 2011(1): 87-91.
YANG Jian-jun, ZHANG Jun, CAO Jian-ping, et al. Effect of temperature on H₂S/CO₂ corrosion behavior of pipeline steel[J]. Materials engineering, 2011(1): 87-91.
- [16] 李国敏, 刘烈伟, 郑家燊. 碳钢在含硫化氢及高压二氧化碳饱和的 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2000(4): 204-210.
LI Guo-min, LIU Lie-wei, ZHENG Jia-shen. Corrosion behavior of carbon steel in high pressure carbon dioxide saturated NaCl solutions containing hydrogen sulfide[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2000(4): 204-210.
- [17] WANG Xin, XU Jin, SUN Cheng. Effects of sulfate-reducing bacterial on corrosion of 403 stainless steel in soils containing chloride ions[J]. International journal of electrochemical science, 2013, 8(1): 821-830.
- [18] THURMAN R B, GERBA C P, BITTON G. The molecular mechanisms of copper and silver ion disinfection of bacteria and viruses[J]. Critical reviews in environmental control, 1989, 18(4): 295-315.