

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

N80 套管钢腐蚀产物膜在碳封存环境长周期演化规律研究

张伟¹, 赵泽辉¹, 闵鹏瑞¹, 王维斌², 欧阳欣², 吴春生³, 王英伟⁴, 潘杰⁴, 鞠辉⁵, 张春霞⁶, 向勇¹

(¹ 中国石油大学(北京)低碳能源装备与材料保护实验室, 北京 102249; ² 国家管网集团科学技术研究总院分公司, 天津 300457; ³ 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; ⁴ 中国石化石油工程设计有限公司, 山东 东营 257026; ⁵ 湖南纳菲尔新材料科技股份有限公司, 湖南 长沙 410000; ⁶ 宝山钢铁股份有限公司中央研究院, 上海 201999)

摘要: CO₂ 腐蚀是碳封存安全的主要威胁之一, 其腐蚀产物膜结构与成分的演化将直接影响套管钢的耐腐蚀性。本研究针对 N80 套管钢在 80°C、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar 的地层水环境中开展 24~1440 小时的不同周期腐蚀实验, 通过失重法、电化学阻抗谱 (EIS)、动电位极化及一系列微观表征方法: 扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、能谱仪 (EDS)、激光共聚焦显微镜, 揭示产物膜动态演化规律与机制。结果表明, 第一阶段 (24 h) 为晶体少量形核期, 产物以 Fe₃C 为骨架形核、生长; 第二阶段 (24~168 h) 为晶体大量形核生长期, 产物膜致密化, 腐蚀速率急剧下降; 第三阶段 (168~360 h) 为外层产物膜生长期, 外层膜以较低过饱和度形成晶粒尺寸较大、疏松结构; 第四阶段 (360~1440 h) 为双层产物膜时期, 外层膜在 720~1080 h 出现溶解现象, 至 1440 h 内膜层电阻升高、致密性增加。本研究揭示产物膜在碳封存环境中的内在生长机制, 为深入理解封存井筒的长期完整性演化过程提供参考。

关键词: CO₂; 碳封存; 腐蚀; 腐蚀产物膜; 溶解; 长周期; 井筒完整性

中图分类号: TE 822

文献标志码: AA

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-12

Long-term evolution of the corrosion product film on N80 casing steel in a simulated carbon sequestration environment

ZHANG Wei¹, ZHAO Zehui¹, MIN Pengrui¹, WANG Weibin², OUYANG Xin², WU Chunsheng³, WANG Yingwei⁴, PAN Jie⁴, JU Hui⁵, ZHANG Chunxia⁶, XIANG Yong¹

(¹ Laboratory for Low Carbon Energy Equipment and Materials Protection, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; ² PipeChina Institute of Science and Technology, Tianjin 300457, China; ³ Oil & Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, Shaanxi, China; ⁴ SINOPEC Petroleum Engineering Corporation, Dongying 257026, Shandong, China; ⁵ Hunan Nanofilm New Material Technology Co., Ltd., Changsha 410000, Hunan, China; ⁶ Central Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201999, China)

Abstract: CO₂ corrosion is one of the main threats to the safety of carbon sequestration, and the evolution of the corrosion product film directly affects the corrosion resistance of casing steel through changes in its structure and composition. This study conducted 24 to 1440 hours corrosion experiments on N80 casing steel in a formation water

收稿日期: 2026-04-27 修回日期: 2026-06-15

通信作者: 向勇(1983—), 男, 博士, 教授, xiangy@cup.edu.cn

第一作者: 张伟(1999—), 男, 博士研究生, zhangwei@student.cup.edu.cn

基金项目: 新型油气勘探开发国家科技重大专项(2024ZD1406603); 国家自然科学基金项目(52271082)

引用本文: 张伟, 赵泽辉, 闵鹏瑞, 王维斌, 欧阳欣, 吴春生, 王英伟, 潘杰, 鞠辉, 张春霞, 向勇. N80 套管钢腐蚀产物膜在碳封存环境长周期演化规律研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–12

Citation: ZHANG Wei, ZHAO Zehui, MIN Pengrui, WANG Weibin, OUYANG Xin, WU Chunsheng, WANG Yingwei, PAN Jie, JU Hui, ZHANG Chunxia, XIANG Yong. Long-term evolution of the corrosion product film on N80 casing steel in a simulated carbon sequestration environment[J].

CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–12

environment at 80 °C and with a $p(\text{CO}_2)$ of 0.53 bar. Using mass-loss measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization, and multiple microstructural characterization methods—scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and laser scanning confocal microscopy—the dynamic evolution law and mechanism of the corrosion product film were systematically revealed. The results showed a four-stage evolution process. Stage 1 (24 h), limited nucleation of the crystals occurred, in which they preferentially nucleated and grew upon the Fe_3C network. Stage 2 (24–168 h) was characterized by extensive nucleation and growth of crystals, during which the product film densified and the corrosion rate decreased sharply. Stage 3 (168–360 h) was a period of outer product film growth, where the outer layer formed with larger grain size and a looser structure under relatively low supersaturation. Stage 4 (360–1440 h) represented the period of the bilayer product film, where the outer layer showed dissolution between 720 and 1080 h, and by 1440 h, the resistance of the inner layer increased indicating enhanced densification. This study reveals the intrinsic growth mechanism of the product film in carbon storage environments, providing insights for a deeper understanding of the long-term integrity evolution of storage wellbores.

Keywords: CO_2 ; sequestration; corrosion; corrosion product film; dissolution; long-term; wellbore integrity

引 言

2025年世界气象组织报告指出^[1],全球平均气温已较工业化前升高1.2℃。碳捕集、利用与封存技术是实现全球温控目标的重要途径^[2]。尽管全球理论 CO_2 封存容量达数千万亿吨,但截至2025年仅封存约0.28亿吨^[3]。理论与现实的巨大差距凸显大规模、长期 CO_2 封存仍面临严峻挑战。在长达千年的封存过程中,井筒材料可能因复杂地层环境腐蚀而形成泄漏通道,直接威胁井筒完整性。

纯 CO_2 不具有腐蚀性,但溶于水形成酸性环境,经电化学腐蚀生成 FeCO_3 产物膜^[4,5]。致密 FeCO_3 膜阻碍腐蚀介质扩散或覆盖表面活性位点,将腐蚀速率降低一个量级以上^[6]。腐蚀产物膜形成包括晶体非均质形核与生长两个阶段^[7],其热力学驱动力与温度和溶液过饱和度有关^[8]。因此,温度、压力、离子成分及强度等均影响 FeCO_3 的形核与生长。向勇等^[5]指出,温度影响腐蚀产物膜形貌与致密性。Yin等^[9]研究表明,低温(50℃)形成的 FeCO_3 较高温(70–180℃)更疏松多孔。此外,地层水中的 Ca^{2+} 、 Cl^- 等离子,能改变产物膜结构并影响其保护性能。Esmaeely等^[10]发现, Ca^{2+} 会取代 FeCO_3 中的 Fe^{2+} 形成 $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ 。Liu等^[11]指出 Cl^- 破坏产物膜结构加速腐蚀,但不改变其成分。

动力学上,晶体形核速率随过饱和度增加呈指数增长,生长速率则呈线性增长^[12,13]。当本体溶液过饱和度(S_{bulk})较高时,沉淀过程由生长步骤控制。Kahyarian和Nesic等^[14]认为, FeCO_3 沉淀动力学较

慢,需过饱和度10~100才能形成保护性 FeCO_3 膜。然而,研究发现^[15–17],即使 $S_{\text{bulk}} < 2$,碳钢表面仍能形成致密 FeCO_3 膜,表明本体与局部过饱和度存在差异。当 S_{bulk} 过小,形核步骤成为控制环节,金属表面仅形成疏松多孔的产物膜^[12]。

然而,以往研究多聚焦于 FeCO_3 形成初期的形核与生长。腐蚀初期, CO_2 经水合与电离反应为电化学反应提供 H^+ ,并为 FeCO_3 沉淀提供 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 。Farelas等^[18]指出,碳钢在腐蚀初期以 Fe_3C 为阴极, $\alpha\text{-Fe}$ 为阳极,形成微原电池,导致基体选择性溶解。阳极溶解后,晶体的形核迅速且依赖表面特性^[8]。Nesic等^[19]建立产物膜沉淀速率模型时,主要考虑晶体生长过程。De Motte等^[20]指出 FeCO_3 初始沉淀是形核与生长同步进行的过程,并强调其对界面组分浓度的依赖。同期,Ma等^[21]利用电化学石英晶体微天平优化了 FeCO_3 沉淀动力学模型。然而,既有研究对 FeCO_3 膜形成后的长期演化关注仍显不足。Gao等^[12]发现X65钢在 CO_2 环境中240 h内,膜层会在某时间点形成外层结构,此后膜层保护性能增强。Wei等^[22]研究X70钢在 CO_2 环境中400 h内的产物膜演化,发现双层产物膜结构,腐蚀速率随时间增大而降低,膜厚先增后稳,孔隙率减小。更长周期方面,Pfennig等^[23]对比研究1Cr、13Cr钢在气/液相中长达8000 h的腐蚀行为,但仅关注腐蚀速率与宏观膜厚变化。因此,目前仍缺乏产物膜在上千小时尺度下结构、稳定性与保护性能演化规律的系统研究,而这正是建立准确沉淀动力学模型的关键前提。

为此,本研究在模拟地层水环境中对 N80 钢进行长周期腐蚀实验,结合失重、电化学及多种形貌表征手段,揭示腐蚀产物膜在长达 1440 h 内的动态演化规律,以深入理解封存井筒长期完整性演化过程。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料及制备

实验采用符合 API SPEC 5CT 标准的 N80 套管钢(上海砾崧提供)以模拟井下实际材质,化学成分见表 1。实验前,将试样加工成 $50 \times 10 \times 5$ 、 $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ 两种规格。所有试样经 SiC 砂纸逐级打磨至 1000 #,随后丙酮、无水乙醇清洗,并高纯氮气(99.999%)吹干。其中,大尺寸试样用游标卡尺(0.01 mm)和电子天平(0.0001 g)测量;电化学试样在清洗干燥后焊接铜导线,环氧树脂封装脱模,将 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 工作面打磨至 1000 #后进行测试。

模拟地层水成分为 Ca^{2+} (2000 mg/L)、 Cl^- (20000 mg/L)和 Na^+ (10655 mg/L)。实验前,利用高纯 N_2 对 2 L 溶液进行除氧至少 2 h,再利用 CO_2 去除溶液中 N_2 。

1.2 腐蚀浸泡及电化学测试

实验装置为恒温磁力搅拌玻璃电解池,如图 1 所示。实验温度为 80°C , $p(\text{CO}_2)$ 为 0.53 bar, 2L 地层水溶液。失重、表征及动电位极化实验时间为 24、168、360、720、1440 h。每次实验结束后,失重试样按 ASTM G1-03^[24]用克拉克溶液(1000 mL HCl、20 g Sb_2O_3 与 50 g SnCl_2)^[24]清洗腐蚀产物,计算均匀腐蚀速率。

表 1 N80 套管钢化学成分

Table 1 Chemical composition of N80 steel

元素	含量/(质量分数)
C	0.320
Si	0.209
Mn	1.650
P	0.180
S	0.090
Al	0.070
Cr	0.070
Ni	0.080
V	0.118

电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)的测试时间为 24、48、120、168、360、720、1080、1440 h。本研究采用 Gamry 600+ 三

电极体系进行 EIS 测试,其中 N80 为工作电极,表面积为 $10 \times 10 \text{ cm}^2$; Ag/AgCl 电极为参比电极;铂电极为对电极。EIS 是在开路电位下测得的,测试频率 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$,振幅为 10 mV。待 EIS 测试结束后,用 ZsimpWin 拟合数据。动电位极化范围 $-300 \sim 500 \text{ mV}$ (相较于开路电位),扫描速率为 0.4 mV/s 。

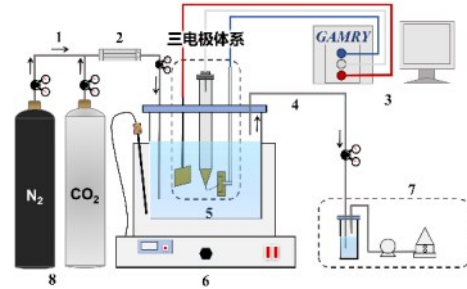


图 1 腐蚀浸泡实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the corrosion immersion test
注:1—气路及进气管;2—转子流量计;3—GAMRY 电化学工作站;4—出气管;5—玻璃反应釜;6—磁力加热搅拌器;7—尾气瓶;8—气瓶

1.3 产物膜表征

本研究利用 FEI Quanta 200F 场发射环境扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和能量色散 X 射线光谱仪(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)对试样表面形成的腐蚀产物及截面形貌进行表征分析;利用带有铜靶 1.5406nm 40KV 40mA 的 Rigaku Ultima IV 对腐蚀产物进行 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)表征,扫描角度 $5 \sim 90^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$;利用激光共聚焦显微镜(Laser Scanning Confocal Microscopy)对酸洗后试样表面腐蚀坑深进行测量,根据最大点蚀坑深计算最大点蚀速率 PR ,见式 1^[25]。点蚀因子 PF 为最大点蚀速率与均匀腐蚀速率的比值^[26]。

$$PR = \frac{8.76(h + \Delta\delta)}{t} \quad (1)$$

式中 PR 为最大点蚀速率, mm/a ; h 是腐蚀坑的深度, μm ; $\Delta\delta$ 为均匀腐蚀的厚度, μm ; t 为浸泡时间, h 。

1.4 孔隙率分析

孔隙率参考 Sun 等^[7]人利用失重法结合 SEM 截面形貌进行定性表征。孔隙率定义式及相关计算式见式 2。

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{pore}}}{V_{\text{total}}} = 1 - \frac{V_{\text{FeCO}_3(s)}}{V_{\text{total}}} = 1 - \frac{\delta_{\text{FeCO}_3(s)}}{\delta_{\text{SEM}}} = 1 - \frac{1000 \times m_{\text{FeCO}_3(s)}}{\rho_{\text{FeCO}_3(s)} \cdot A} \quad (2)$$

式中 ε 为孔隙率; V_{pore} 为产物膜空隙体积, cm^3 ;

V_{total} 为产物膜表观体积, cm^3 ; $\delta_{\text{FeCO}_3(\text{s})}$ 为根据失重法假设 FeCO_3 无孔隙时产物膜厚度, μm ; δ_{SEM} 为取多个截面样产物膜厚度平均值, μm ; $m_{\text{FeCO}_3(\text{s})}$ 为 FeCO_3 沉淀质量, g ; A 为截面样表面积, 为 1 cm^2 ; $\rho_{\text{FeCO}_3(\text{s})}$ 为 FeCO_3 密度, 取 3.96 g/cm^3 [27]。

另外, 针对本研究提出另一个假设: Fe 的失重质量全部用来生成基体表面 FeCO_3 沉淀, 忽略溶液中 FeCO_3 的量和产物中少量的 CaCO_3 , 以此作为定性分析的参考依据。

2 实验结果与讨论

2.1 均匀腐蚀速率

失重法计算的均匀腐蚀速率如图2所示。结果表明, N80钢腐蚀过程主要分为两部分: 24~168 h 腐蚀速率急剧下降和 168~1440 h 腐蚀速率缓慢下降部分。24~168 h 腐蚀速率从 2.242 mm/a 降至 0.980 mm/a , 下降梯度 $8.76 \times 10^{-3} \text{ mm}/(\text{h} \cdot \text{a})$ 。168~1440 h 下降梯度降至 $5.63 \times 10^{-4} \text{ mm}/(\text{h} \cdot \text{a})$ 。1440 h 时均匀腐蚀速率较 24 h 降低 88.22%, 对应瞬时腐蚀速率低于 0.264 mm/a 。

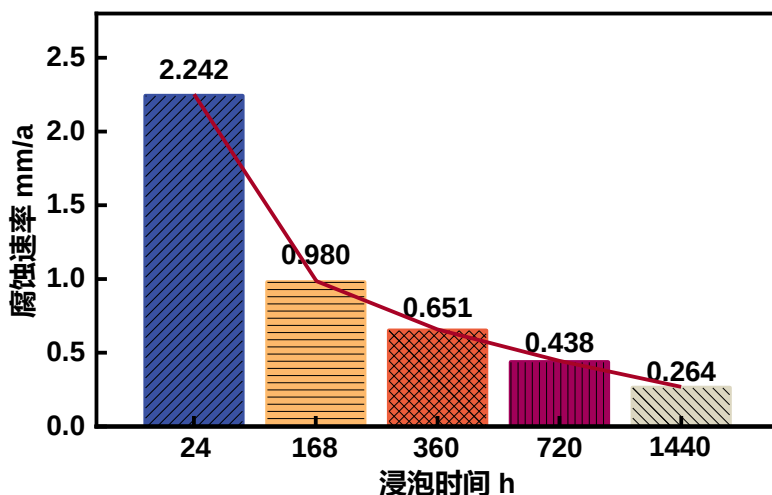
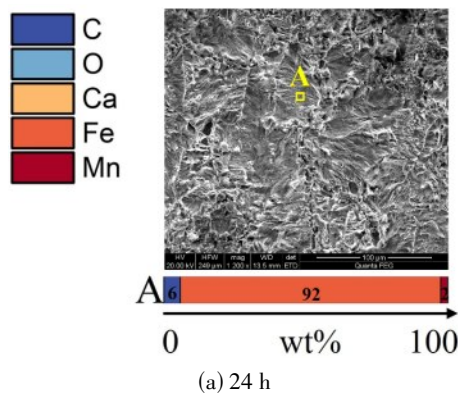


图2 N80在 80°C 、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar 地层水环境中浸泡不同时间的均匀腐蚀速率

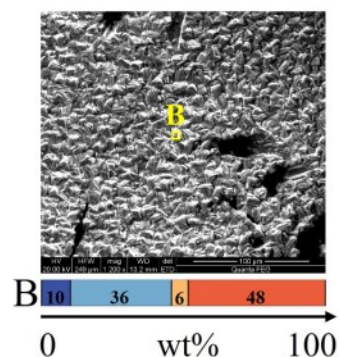
Fig. 2 Uniform corrosion rate of N80 Steel in the formation water environment at 80°C and with a $p(\text{CO}_2)$ of 0.53 bar for different immersion times

2.2 产物膜结构及成分分析

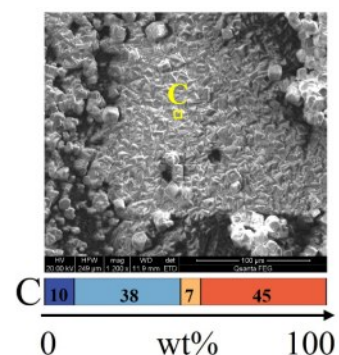
2.2.1 形貌、成分表征 腐蚀后 N80 钢表面形貌及能谱如图3所示。图3 a 表明, 24 h 后试样表面残留大量因基体阳极溶解生成的纤维网状结构(区域 A), EDS 分析表明存在 Fe_3C 。图4 XRD 24 h 结果中仅检测到 Fe , 表明残余 Fe_3C 可能为非晶态。图3 b 表明, 168 h 后试样表面产物膜未完全覆盖, 存在孔洞。EDS 与 XRD 结果表明, 168 h 膜层主要成分为 FeCO_3 , 但 XRD 中特征峰较标准 PDF 卡片负向偏移, 可能与 $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ 形成有关 [28]。研究表明 [10, 29, 30], $\text{Fe}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ 产物膜保护性不如 FeCO_3 。图3 c 表明, 360 h 后试样表面出现两种晶粒大小的产物, 说明可能已初步形成双层产物膜。图3 d 表明, 720 h 后试样表面 FeCO_3 晶体叠加、晶界模糊, 与 Wang 等 [31] 发现的 FeCO_3 晶粒局部溶解现象一致。图3 e 表明, 1440 h 后试样外层产物膜局部隆起。



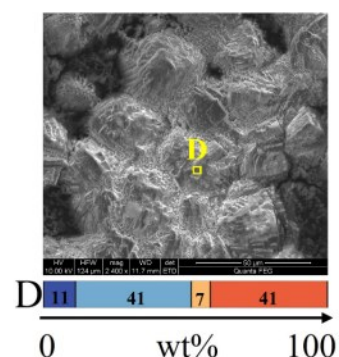
(a) 24 h



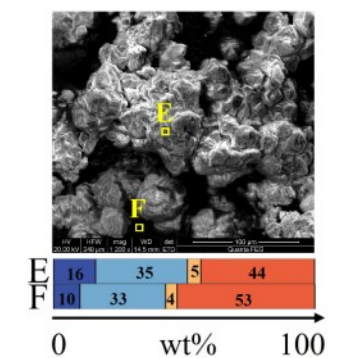
(b) 168 h



(c) 360 h



(d) 720 h



(e) 1440 h

图3 N80在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水环境中浸泡不同时间的表面形貌及成分图

Fig. 3 Surface morphology and EDS spectra (1200x magnification) of N80 steel in the formation water environment at 80℃ and with a $p(\text{CO}_2)$ of 0.53 bar for different immersion times

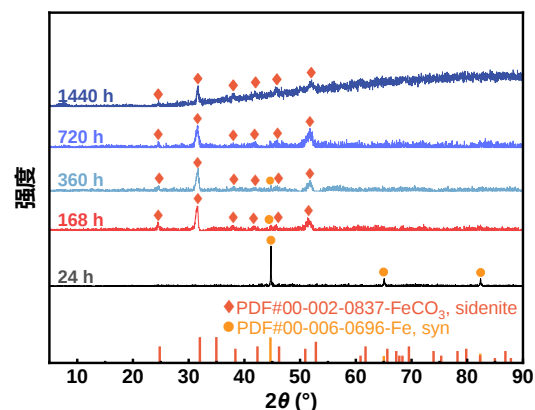
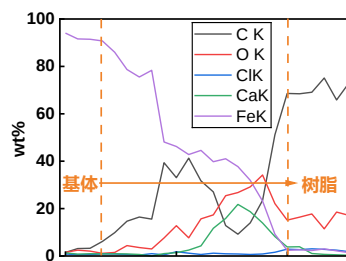


图4 N80在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水环境中浸泡不同时间的腐蚀产物XRD结果

Fig. 4 XRD patterns of the corrosion products on N80 steel in the formation water environment at 80℃ and with a $p(\text{CO}_2)$ of 0.53 bar for different immersion times

截面形貌结果如图5所示。图5 a、b表明,24 h后试样表面形成网状疏松结构,线扫显示外层成膜产物膜Ca含量较高。图5 c、d表明,168 h后试样表面腐蚀产物逐渐沉淀填补网状结构,形成多裂纹、多孔洞产物膜,多孔隙结构导致线扫结果波动较大。图5 e、f表明,360 h后试样表面腐蚀产物继续沉淀,填补裂纹与孔洞,双层产物膜初步形成,可见内外层膜分界线。图5 g、h表明,720 h后试样表面双层产物膜完全形成。图5 i、j表明,1440 h后产物膜沿内外层分界线出现裂缝,说明内/外层膜物理性质存在差异,与陈长风等^[32]报道的产物膜内外层力学性能存在区别一致。图5 h、j线扫图表明,外层膜Fe少Ca多,内层膜Fe多Ca少,反映了 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 沿基体到本体溶液的浓度梯度。



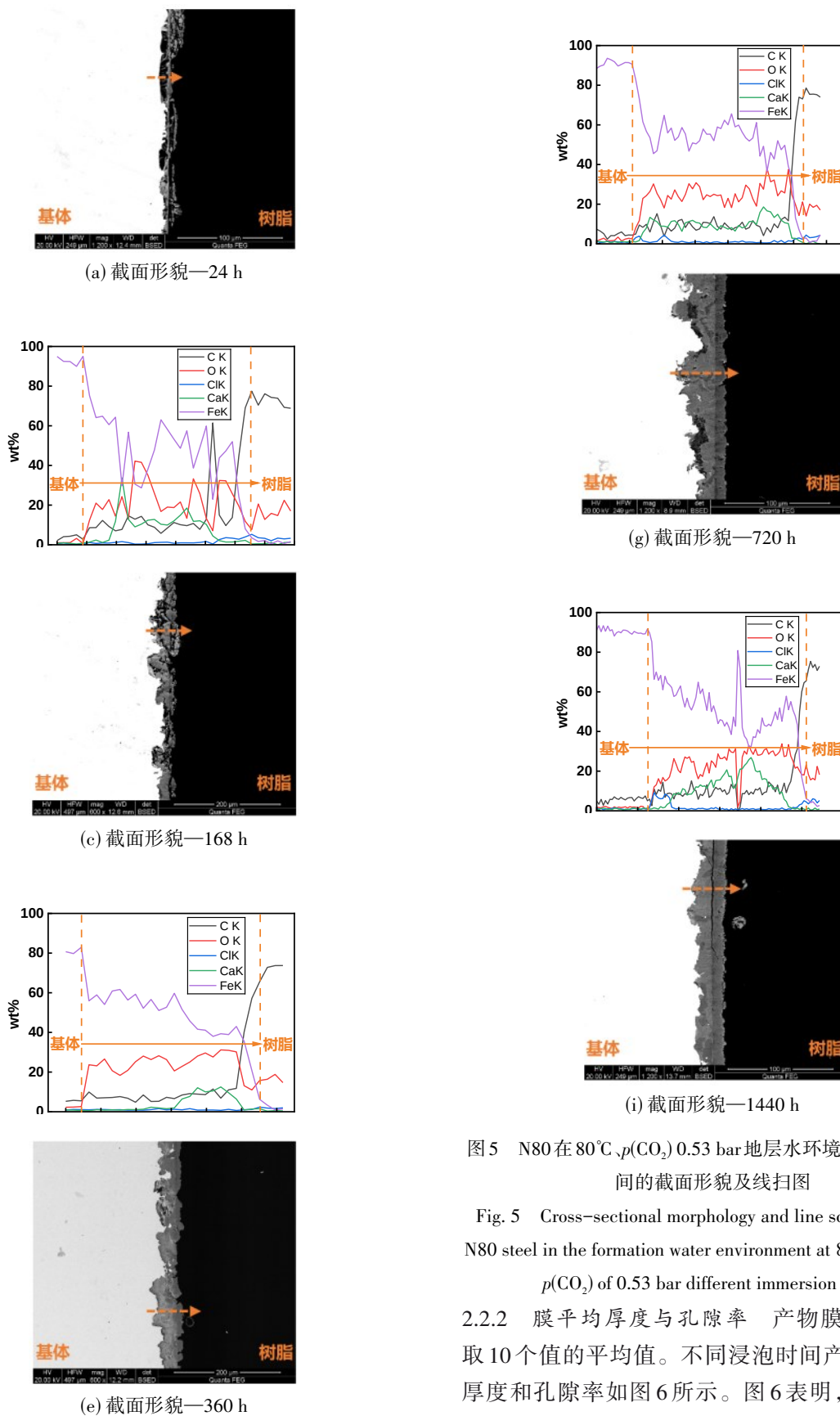


图5 N80在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水环境中浸泡不同时间的截面形貌及线扫图

Fig. 5 Cross-sectional morphology and line scan profiles of N80 steel in the formation water environment at 80℃ and with a $p(\text{CO}_2)$ of 0.53 bar different immersion times

2.2.2 膜平均厚度与孔隙率 产物膜厚度测量为取10个值的平均值。不同浸泡时间产物膜的平均厚度和孔隙率如图6所示。图6表明,产物膜平均厚度在360 h后趋于稳定;1440 h时略有减小,这可能和图3 d、e所示的外层膜溶解有关。孔隙率随浸

泡时间的增大而逐渐减小,说明产物膜随时间的增加而变得逐渐致密。

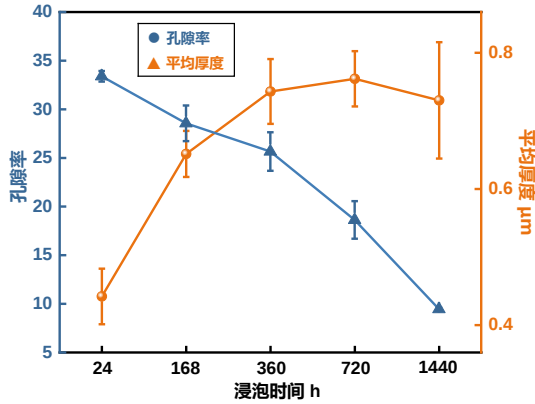


图6 N80在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水环境中浸泡不同时间产物膜孔隙率及平均厚度图

Fig. 6 Porosity and average thickness date of the corrosion product film on N80 steel in the formation water environment at 80℃ and with a $p(\text{CO}_2)$ of 0.53 bar for different immersion times

2.3 点蚀速率

酸洗后的试样经激光共聚焦测试,分析产物膜对基体的局部保护作用,最大点蚀相关结果如图7所示。结果表明,最大点蚀速率随时间的增大而减小。点蚀因子在360 h出现小幅度波动,整体随时间的增大而减小,24 h后的点蚀因子在2~3范围内变化,说明腐蚀类型以均匀腐蚀为主。整个过程中,最大点蚀坑深随时间增大依次为29.060、34.109、54.845、45.466、56.593 μm ,虽总体增加,但增幅减缓并趋于稳定,表明点蚀坑生长不再活跃,可能与已形成蚀坑的再钝化有关。

2.4 产物膜电化学性能分析

本研究采用EIS和动电位极化方法分析产物膜耐蚀性能。EIS结果如图8所示。在24~120 h,内层膜未完全形成,EIS呈单时间常数特征,拟合电路如图9 a所示,其中 R_s 为溶液电阻, Q_{dl} 为存在弥散效应的常相位角元件, R_{ct} 为电荷转移电阻。在168~1440 h, Nyquist图被压扁、Bode相位图存在宽频峰,表明整个反应过程含至少两个时间常数。同时由于内、外层膜存在两个速率不等的法拉第反应,且内、外层膜分别在168 h、360 h后初步形成,结合已有短周期条件下双层产物膜研究^[12, 22], 168 h~1440 h拟合电路如图9 b、c所示,其中 Q_1 、 R_1 为内层膜元件, Q_2 、 R_2 为外层膜元件。膜层的有效电容 $\bar{C}_i$ 由式3计算得出^[33],拟合结果如表2所示。

$$\bar{C}_i = Y_i^{\frac{1}{n}} \cdot R_i^{\frac{1-n}{n}} \quad (3)$$

式中 $i = 1, 2$ 分别为内、外层膜下标符号;常相位角元件 Q_i 的参数有 Y_i 以及弥散系数 n ;相关符号单位见表2。

表2显示,24~1440 h内 R_{ct} 随浸泡时间的增加由65.7增大至1054 ohm cm^2 ,表明N80钢腐蚀速率随时间增大而减小^[34],与图2结果一致。在168~1440 h, R_1 由350.6增至973.5 ohm cm^2 ,表明内层膜逐渐致密。在360~1440 h, R_2 数量级低于 R_1 两位以上,表明外层膜对基体保护性远不及内层膜,该阶段耐蚀性能增加主要源于内层膜致密化。 R_1 在360~1080 h内比较稳定,而在1440 h显著增加; R_2 在3.0~3.6 ohm cm^2 区间内稳定,而在1080 h出现明显减小。同时,在1080 h $\bar{C}_1$ 明显增大, $\bar{C}_2$ 明显减小,表明内、外层膜电容离子吸附能力分别出现增大和减小,反映内外层膜表面离子浓度波动^[35]。结合形貌与1080 h、1440 h拟合结果可知,1080 h外层膜出现溶解现象;在1440 h, R_2 回升可能反映外层膜溶解后再沉淀过程, R_1 显著增加则反映内层膜在外层膜动态变化下的致密化过程。

动电位极化曲线如图10所示。结果表明,随着浸泡时间增加,极化曲线整体向低电流密度方向移动,表明在更加致密的产物膜作用下,阴、阳极反应均受到抑制。N80钢在腐蚀360 h之后由于金属表面被致密的双层腐蚀产物膜覆盖,出现电流密度减小,电位升高的“伪钝化”现象^[36]。随着浸泡时间的增加,阳极活性溶解区最大电流密度对应的电位与自腐蚀电位之差变小,表明“伪钝化”趋势增强,膜对基体的保护性能增强。

2.5 腐蚀产物膜演化机制分析

腐蚀产物膜的沉淀是晶体形核与生长的复杂过程,热力学驱动力如式4所示^[8]。

$$\Delta\mu = kT \ln S \quad (4)$$

$$S = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{sp}} \quad (5)$$

式4中 $\Delta\mu$ 为沉淀驱动力,为母相与晶体相化学势之差; k 为玻尔兹曼常数, J/K ; T 为绝对温度, K ; S 为过饱和度。式5中 $C_{\text{Fe}^{2+}}$ 、 $C_{\text{CO}_3^{2-}}$ 为溶液中 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度, mol/L ; K_{sp} 为 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 的溶解度积, mol^2/L^2 。基于上述热力学和引言所述动力学关系,结合形貌与电化学结果,将N80钢腐蚀产物膜演化过程分为四个阶段。

第一阶段(24 h),由于 Fe_3C 和 $\alpha\text{-Fe}$ 的电偶效应将促进 $\alpha\text{-Fe}$ 的阳极溶解,腐蚀速率较高,为2.242

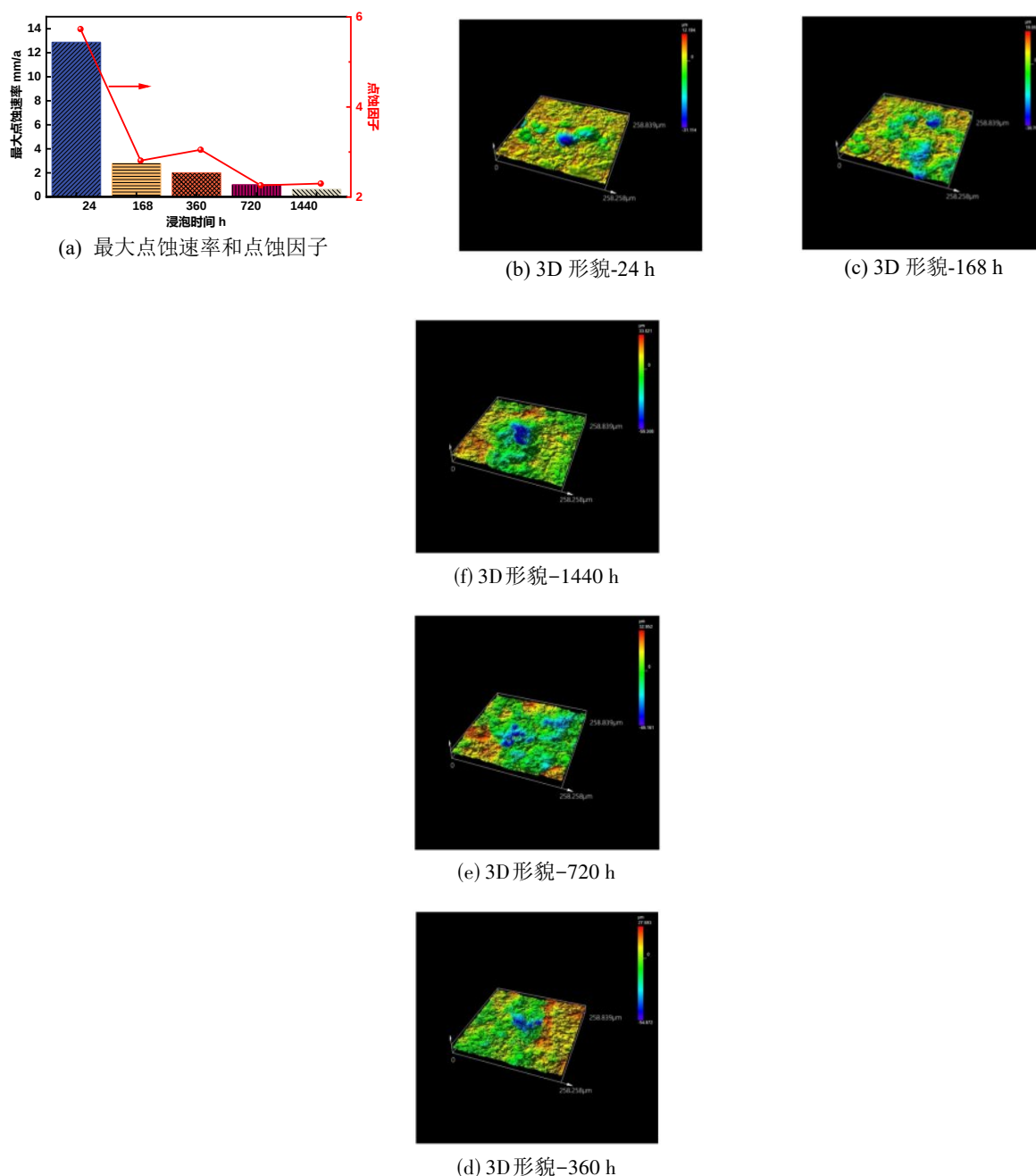


图7 N80在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水环境中浸泡不同时间的最大点蚀信息图

Fig. 7 3D morphology of the maximum pitting corrosion information of N80 steel in the formation water environment at 80℃ and with a $p(\text{CO}_2)$ of 0.53 bar for different immersion times

mm/a。形核过程可发生在溶液或者碳钢表面,低过饱和度条件下,腐蚀过的粗糙金属表面可促进晶体非均质形核^[12, 37, 38]。 Fe_3C 上的阴极反应将产生额外 CO_3^{2-} , FeCO_3 和 CaCO_3 晶体可在 Fe_3C 表面直接形核、生长,图3 a可见 Fe_3C 形貌。初始溶液 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 浓度高,随着腐蚀进行,图5 a、b表明,基体表面Fe、C元素较高,在此架构上形成疏松含Fe、Ca产物。

第二阶段(24~168 h),随着阳极溶解反应进行,溶液中 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度积大于 FeCO_3 溶解度, FeCO_3 过饱和度增加,形核速率指数升高,基体表面大量形核、生长。根据经典形核理论,临界形核半径 r_c 与 $\ln S$ 成反比^[39]。由式4可知,在该环境下,沉淀驱动力变量仅为过饱和度。当过饱和度 S 增加时, r_c 减小,形核自由能势垒减小,因此在基体表面形成大量晶

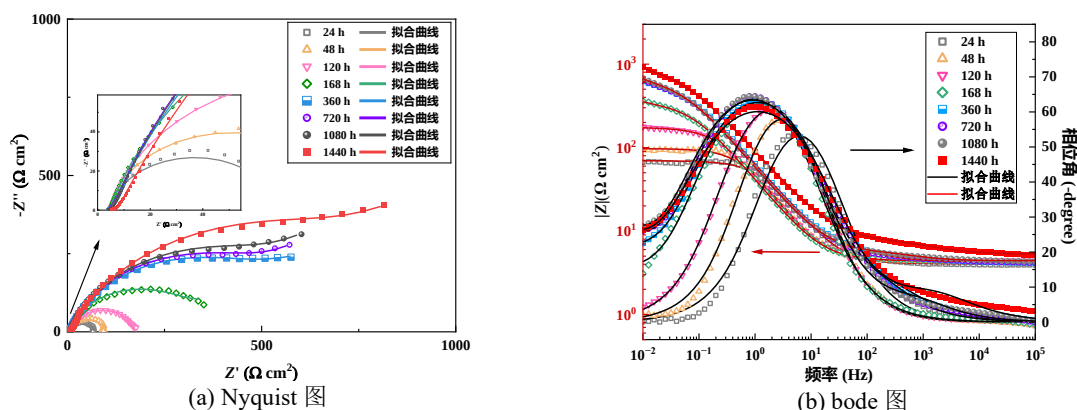
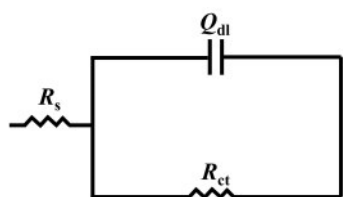
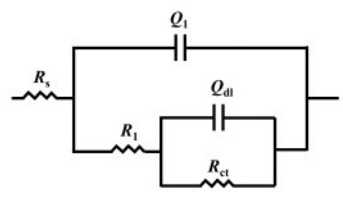
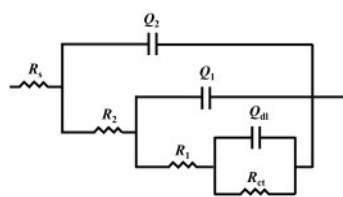
图8 N80在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水环境中浸泡不同时间的电化学阻抗谱Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy of N80 steel in the formation water environment at 80℃ and with a $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar for different immersion times(a) $24 \text{ h} \leq t < 168 \text{ h}$ (b) $168 \text{ h} \leq t < 360 \text{ h}$ (c) $360 \text{ h} \leq t < 1440 \text{ h}$

图9 不同浸泡时间段的EIS等效电路

Fig. 9 Equivalent electrical circuits for EIS data fitting in different immersion times

粒尺寸较小的晶体,如图3 b所示。第二阶段,“细晶强化”使产物膜孔隙率减小,在168 h时内层膜初步形成。

第三阶段(168~360 h)初期, R_1 为 350.6 ohm cm^2 ,表明内层膜已具备一定保护性能。此时,产物膜前两阶段在孔隙中形成的晶胚可在更低过饱和度和下非均质形核、生长^[40],使产物膜孔隙率减小。从

168 h起,内层膜的腐蚀屏障作用使产物膜与溶液界面 FeCO_3 过饱和度降低,外层膜以低过饱和度条件在其表面生长。

第四阶段(360~1440 h)初期,双层产物膜基本形成。图11为利用image J软件的ROI manager功能对该阶段的表面形貌图分别取30个晶粒直径的分析结果。其中,由于720~1440 h的内层膜晶粒边界不明显,未进行统计。图11表明,720 h、1440 h外层膜晶粒尺寸较360 h分别出现增大和减小,说明外层膜表面局部过饱和度出现波动。图6显示,第四阶段中后期(720~1440 h),产物膜厚度趋于稳定,孔隙率持续减小,表明产物沉淀速率高于基体腐蚀速率,腐蚀产生的 Fe^{2+} 被持续消耗于产物膜的沉积与致密化过程。此时,产物膜内部可能形成特定 Fe^{2+} 浓度分布:膜内某一区域 Fe^{2+} 浓度既低于基体/内层膜界面,也低于外层膜/溶液界面,从而在膜层内部建立指向外侧的 Fe^{2+} 浓度梯度。此外, CO_3^{2-} 扩散路径仅一条,即从溶液依次经外、内膜至基体表面,浓度沿路径逐渐减小。根据外层膜电阻较小、同时 FeCO_3 膜具有一定的阴离子选择透过性^[41, 42],故其在扩散路径上对 CO_3^{2-} 的屏障作用有限,对 FeCO_3 的过饱和度影响小。 Fe^{2+} 浓度变化在 FeCO_3 沉淀过程中为主要控制步骤,其浓度梯度导致外层膜表面 Fe^{2+} 浓度随时间增大而出现减小,局部过饱和度下降,原有沉淀-溶解平衡被打破,最终引发外层膜发生溶解。该溶解机制与图3 d中外层膜晶粒叠加、晶界模糊、表2中 R_2 的减小及图11 d中外层膜晶粒尺寸变大现象相符。

表2 拟合电路参数

Table 2 Fitted equivalent circuit parameters

时间/h	$R_s/$ (ohm·cm ²)	$Y_2/$ (F·s ⁿ⁻¹)	n_2	$\bar{C}_2/$ (μF/cm ²)	$R_2/$ (ohm·cm ²)	$Y_1/$ (F·s ⁿ⁻¹)	n_1	$\bar{C}_1/$ (μF/cm ²)	$R_1/$ (ohm·cm ²)	$Y_0/$ (F·s ⁿ⁻¹)	n_0	$R_{ct}/$ (ohm·cm ²)
24	4.05	—	—	—	—	—	—	—	—	2.59×10^{-3}	0.87	65.7
48	4.40	—	—	—	—	—	—	—	—	3.61×10^{-3}	0.9	93.0
120	4.47	—	—	—	—	—	—	—	—	4.27×10^{-3}	0.86	170.7
168	4.37	—	—	—	—	5.29×10^{-3}	0.83	6.00×10^3	350.6	1.60×10^{-1}	0.85	193.2
360	4.26	1.49×10^{-3}	0.79	3.55×10^2	3.05	2.10×10^{-3}	0.81	2.24×10^3	624.1	7.15×10^{-2}	0.92	407.3
720	4.30	1.70×10^{-3}	0.81	5.11×10^2	3.50	2.16×10^{-3}	0.82	2.32×10^3	641.1	5.96×10^{-2}	0.89	872.8
1080	4.40	9.60×10^{-3}	0.80	1.95×10^2	1.77	2.98×10^{-3}	0.81	3.54×10^3	698.2	5.55×10^{-2}	0.91	858.6
1440	5.25	6.30×10^{-3}	0.72	5.61×10^2	3.16	2.08×10^{-3}	0.78	2.54×10^3	973.5	4.15×10^{-2}	0.89	1054.0

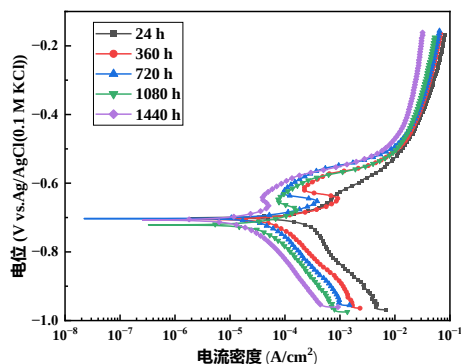
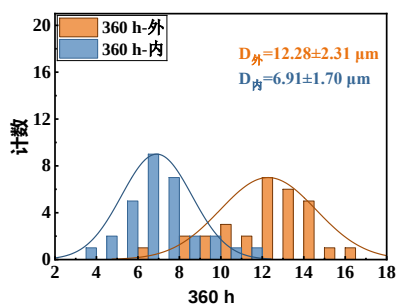
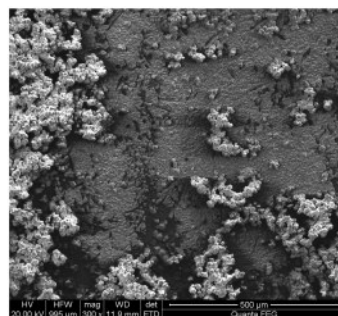
注:1. 电极表面积为1 cm²。图10 N80在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水环境中浸泡不同时间的动电位极化曲线

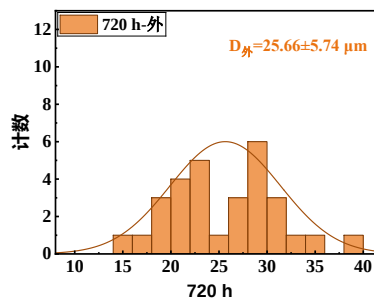
Fig. 10 Potentiodynamic polarization curves of N80 steel in the formation water environment at 80°C and with a $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar for different immersion times



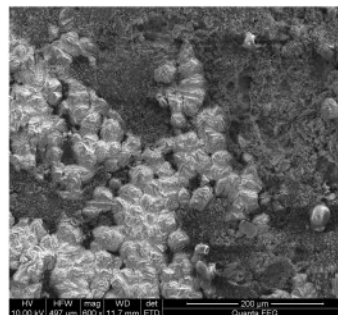
(b) 粒径分布—360 h



(a) 表面形貌—360 h



(d) 粒径分布—720 h



(c) 表面形貌—720 h

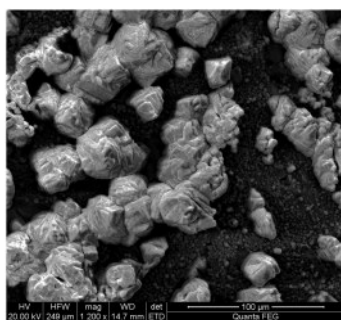
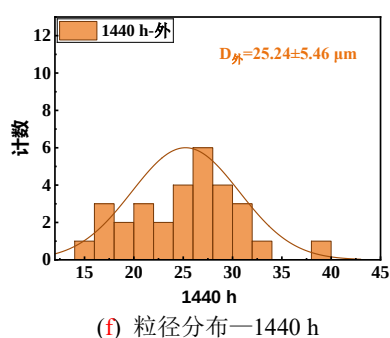


图11 N80在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水环境中浸泡360~1440 h的表面形貌及晶粒尺寸分布图

Fig. 11 Surface morphology and grain size distribution diagram of N80 steel in the formation water environment at 80℃ and with a $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar for 360–1440 h

3 结论

本文通过分析N80钢在80℃、 $p(\text{CO}_2)$ 0.53 bar地层水中腐蚀24~1440 h产物膜演化过程,得出以下结论:

(1)第一阶段(24 h)为 FeCO_3 少量形核期。N80钢表面形成网状无定型 Fe_3C 架构并生成致密性差且含Ca、Fe的薄腐蚀产物膜,电荷转移电阻最小,腐蚀速率最高。

(2)第二阶段(24~168 h)为 FeCO_3 大量形核生长期。随着 FeCO_3 过饱和度增大,N80钢表面晶体大量形核、生长。在168 h,内层产物膜初步形成,腐蚀速率急剧减小。

(3)第三阶段(168~360 h)为外层产物膜生长期。内层膜形成后, FeCO_3 会在其表面以低过饱和度进行形核与生长,形成晶粒尺寸较大、疏松外层膜结构。在360 h,双层产物膜初步形成,内膜层电阻显著提高1.78倍,外膜层电阻仅为3.05 ohm cm^2 ,极化曲线出现“伪钝化”现象。

(4)第四阶段(360~1440 h)为双层产物膜时期,该阶段产物膜厚度趋于稳定。在中后期,外层膜表面因局部过饱和度减小,出现溶解现象。在1440 h,经外层膜动态演变后,内膜层电阻出现明显升高,产物膜致密性增加。

根据N80套管钢内层膜在长期腐蚀中的稳定与致密化现象,以及点蚀深度随时间增大而增大的趋势,表明在套管钢腐蚀防护过程中需重点关注局部腐蚀的监测与防护,同时该认识可为井筒完整性管理提供理论依据。

参考文献

- [1] World meteorological organization. State of the global climate 2024: climate statement, WMO-NO. 1368[R]. 2025-03-19.
- [2] Ketzer J M, Iglesias R S, Einloft S. Reducing greenhouse gas emissions with CO_2 capture and geological storage[M]//Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation. Cham: Springer International Publishing, 2016: 2197-2237.[LinkOut]
- [3] United states energy association. Global CO_2 storage atlas: where can the world store its carbon?[R]. 2025-10: 1.
- [4] 丁宏鑫, 干文翔, 赵雍洋, 等. X65钢焊接接头在超临界 CO_2 相及富 H_2O 相中的腐蚀机理研究[J]. 化工学报, 2025, 76(7): 3426-3435.
Ding H X, Gan W X, Zhao Y Y, et al. Corrosion mechanisms of X65 steel welded joints in supercritical CO_2 and H_2O -rich phases [J]. CIESC Journal, 2025, 76(7): 3426-3435.[万方]
- [5] 向勇, 原玉, 周佩, 等. 碳捕集利用与封存中的金属腐蚀问题研究: 进展与挑战[J]. 中国工程科学, 2023, 25(3): 197-208.
Xiang Y, Yuan Y, Zhou P, et al. Metal corrosion in carbon capture, utilization, and storage: progress and challenges[J]. Strategic Study of CAE, 2023, 25(3): 197-208.[维普]
- [6] Dugstad A. The importance of FeCO_3 supersaturation on the CO_2 corrosion of carbon steels[C]//CORROSION 1992. April 27-May 1, 1992. Nashville, TN. NACE International, 1992: 1-13.[LinkOut]
- [7] Sun W, Nešić S. Kinetics of corrosion layer formation: part 1: iron carbonate layers in carbon dioxide corrosion[J]. Corrosion, 2008, 64(4): 334-346.[LinkOut]
- [8] Liu X Y. Generic mechanism of heterogeneous nucleation and molecular interfacial effects[M]//Advances in Crystal Growth Research. Amsterdam: Elsevier, 2001: 42-61.[LinkOut]
- [9] Yin Z F, Feng Y R, Zhao W Z, et al. Effect of temperature on CO_2 corrosion of carbon steel[J]. Surface and Interface Analysis, 2009, 41(6): 517-523.[LinkOut]
- [10] Navabzadeh Esmayeeli S, Choi Y S, Young D, et al. Effect of calcium on the formation and protectiveness of iron carbonate layer in CO_2 corrosion[J]. Corrosion, 2013, 69(9): 912-920. [LinkOut]
- [11] Liu Q Y, Mao L J, Zhou S W. Effects of chloride content on CO_2 corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments[J]. Corrosion Science, 2014, 84: 165-171.[LinkOut]
- [12] Gao M, Pang X, Gao K. The growth mechanism of CO_2 corrosion product films[J]. Corrosion Science, 2011, 53(2): 557-568. [LinkOut]

- [13] Dugstad A. Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion part I: mechanism[C]//CORROSION 2006. March 12–16, 2006. San Diego, CA. NACE International, 2006: 1–18.[LinkOut]
- [14] Kahyarian A, Brown B, Nesic S. Electrochemistry of CO₂ corrosion of mild steel: Effect of CO₂ on iron dissolution reaction[J]. Corrosion Science, 2017, **129**: 146–151.[LinkOut]
- [15] Ieamsupapong S, Brown B, Singer M, et al. Effect of solution pH on corrosion product layer formation in a controlled water chemistry system[C]//CORROSION 2017. March 26–30, 2017. New Orleans, LA. NACE International, 2017: 1–13.[LinkOut]
- [16] Burkle D, De Motte R, Taleb W, et al. *In situ* SR–XRD study of FeCO₃ precipitation kinetics onto carbon steel in CO₂-containing environments: The influence of brine pH[J]. Electrochimica Acta, 2017, **255**: 127–144.[LinkOut]
- [17] Burkle D, De Motte R, Taleb W, et al. Development of an electrochemically integrated SR–GIXRD flow cell to study FeCO₃ formation kinetics[J]. Review of Scientific Instruments, 2016, **87** (10): 105125.[LinkOut]
- [18] Farelas F, Galicia M, Brown B, et al. Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corroding in a CO₂ environment studied by EIS[J]. Corrosion Science, 2010, **52**(2): 509–517.[LinkOut]
- [19] Nešić S, Lee K J. A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films: part 3: film growth model[J]. Corrosion, 2003, **59**(7): 616–628.[LinkOut]
- [20] De Motte R A, Barker R, Burkle D, et al. The early stages of FeCO₃ scale formation kinetics in CO₂ corrosion[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, **216**: 102–111.[LinkOut]
- [21] Ma Z, Yang Y, Brown B, et al. Investigation of precipitation kinetics of FeCO₃ by EQCM[J]. Corrosion Science, 2018, **141**: 195–202.[LinkOut]
- [22] Wei L, Pang X L, Liu C, et al. Formation mechanism and protective property of corrosion product scale on X70 steel under supercritical CO₂ environment[J]. Corrosion Science, 2015, **100**: 404–420.[LinkOut]
- [23] Pfennig A, Kranzmann A. Effect of CO₂ and pressure on the stability of steels with different amounts of chromium in saline water[J]. Corrosion Science, 2012, **65**: 441–452.[LinkOut]
- [24] ASTM G1–03 Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens: [S].
- [25] NACE SP 0775–2023 Preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in hydrocarbon operations: [S].
- [26] ASTM G46–21 Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion: [S].
- [27] Ramachandran S, Jovancicevic V, Ward M B. Understanding interactions between corrosion inhibitors & iron carbonate films using molecular modeling[C]//CORROSION 1999. April 25–30, 1999. San Antonio, TX. NACE International, 1999: 1–16. [LinkOut]
- [28] Tavares L M, da Costa E M, de Oliveira Andrade J J, et al. Effect of calcium carbonate on low carbon steel corrosion behavior in saline CO₂ high pressure environments[J]. Applied Surface Science, 2015, **359**: 143–152.[LinkOut]
- [29] Shamsa A, Barker R, Hua Y, et al. The role of Ca²⁺ ions on Ca/Fe carbonate products on X65 carbon steel in CO₂ corrosion environments at 80 and 150 °C[J]. Corrosion Science, 2019, **156**: 58–70.[LinkOut]
- [30] Esmaeely S N, Young D, Brown B, et al. Effect of incorporation of calcium into iron carbonate protective layers in CO₂ corrosion of mild steel[J]. Corrosion, 2017, **73**(3): 238–246.[LinkOut]
- [31] Ye T C, Zheng D J, Pan J, et al. Aging FeCO₃ films for mitigating steel corrosion induced by temperature drops in dense phase CO₂ environments with confined free water[J]. Corrosion Science, 2025, **256**: 113170.[LinkOut]
- [32] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. N80油套管钢CO₂腐蚀产物膜的力学性能[J]. 金属学报, 2003, **39**(2): 175–181.
Chen C F, Lu M X, Zhao G X, et al. Mechanical properties of CO₂ corrosion scale on N80 well tube steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, **39**(2): 175–181.
- [33] Mohammadi F, Nickchi T, Attar M M, et al. EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel[J]. Electrochimica Acta, 2011, **56**(24): 8727–8733.[LinkOut]
- [34] Epelboin I, Keddam M, Takenouti H. Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1972, **2**(1): 71–79.
- [35] Dunwell M, Yan Y S, Xu B J. Understanding the influence of the electrochemical double-layer on heterogeneous electrochemical reactions[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018, **20**: 151–158.[LinkOut]
- [36] Li W, Brown B, Young D, et al. Investigation of pseudo-passivation of mild steel in CO₂ corrosion[J]. Corrosion, 2014, **70** (3): 294–302.[LinkOut]
- [37] Nesic S, Nordsveen M, Maxwell N, et al. Probabilistic modelling of CO₂ corrosion laboratory data using neural networks[J]. Corrosion Science, 2001, **43**(7): 1373–1392.[LinkOut]
- [38] Brice J C. The Growth of Crystals from Liquids[M]. Amsterdam: North-Holland, 1973.[LinkOut]
- [39] 唐睿康. 表面能与晶体生长/溶解动力学研究的新动向[J]. 化学进展, 2005, **17**(2): 368–376.
Tang R K. Progress in the studies of interfacial energy and kinetics of crystal growth/dissolution[J]. Progress in Chemistry, 2005, **17**(2): 368–376.[万方]
- [40] Mullin J W. Crystallization[M]//Gao R, Liu H. 4th ed. Beijing: World Book Company Beijing Co., Ltd., 2015: 197–198.
- [41] Wei L, Gao K W. Understanding the general and localized corrosion mechanisms of Cr-containing steels in supercritical CO₂-saturated aqueous environments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, **792**: 328–340.[LinkOut]
- [42] Chen C F, Lu M X, Sun D B, et al. Effect of chromium on the pitting resistance of oil tube steel in a carbon dioxide corrosion system[J]. Corrosion, 2005, **61**(6): 594–601.[LinkOut]