

表面缺欠对超级 13Cr 油管在气井酸化过程中的 腐蚀行为影响研究

谢俊峰¹, 付安庆^{2,3}, 秦宏德¹, 谢刚⁴, 赵密锋¹, 李岩¹, 王华¹

(1. 中国石油塔里木油田分公司油气工程研究院, 新疆 库尔勒 841000; 2. 中国石油集团石油管工程技术研究院, 西安 710077; 3. 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 西安 710077; 4. 中国石油长庆油田分公司基建工程部, 西安 710018)

摘要: **目的** 研究光滑表面、无缺欠原始表面和带缺欠原始表面 13Cr 油管试样在气井酸化增产改造过程中的腐蚀行为, 明确不同表面状态对超级 13Cr 油管腐蚀行为及机理的影响。**方法** 采用高温高压腐蚀模拟实验, 研究了三种表面状态的超级 13Cr 油管在气井酸化过程中鲜酸和残酸环境下的腐蚀行为。分别通过宏观观察、扫描电镜、三维共聚焦显微镜分析了试样在鲜酸和残酸中腐蚀后的宏观、微观和三维形貌。**结果** 在鲜酸溶液中, 无缺欠原始表面试样和带缺欠原始表面试样腐蚀速率相当, 但均明显高于光滑表面试样。在残酸溶液中, 缺欠导致超级 13Cr 油管腐蚀速率显著增大, 带缺欠原始表面试样的腐蚀速率是, 是无缺欠原始表面试样的 2 倍, 光滑试样的 7.3 倍。**结论** 超级 13Cr 油管表面状态对其在气井酸化过程中的平均腐蚀速率和局部腐蚀有显著的影响, 内表面缺欠会降低其在酸化过程中的耐蚀性能, 且此类缺欠对残酸介质更为敏感。

关键词: 超级 13Cr; 油管; 酸化; 鲜酸; 残酸; 腐蚀

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0051-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.008

Influence of Surface Imperfection on Corrosion Behavior of 13Cr Tubing in Gas Well Acidizing Process

XIE Jun-feng¹, FU An-qing^{2,3}, QIN Hong-de¹, XIE Gang⁴, ZHAO Mi-feng¹, LI Yan¹, WANG Hua¹

(1. Oil and Gas Engineering Research Institute of Petro China Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China;

2. CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China;

3. SKL for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, Xi'an 710077, China;

4. Infrastructure Construction Department of Petro China Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the influence of surface imperfection on corrosion behavior and mechanism of 13Cr

收稿日期: 2017-12-06; 修订日期: 2018-01-25

Received: 2017-12-06; **Revised:** 2018-01-25

基金项目: 国家自然科学基金应急管理项目 (51641409); 中石油科学研究与技术开发项目 (2016A-3905); 中石油基础研究和战略储备技术研究基金项目 (2017Z-03)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51641409), CNPC Science and Technology Project (2016A-3905) and CNPC Fundamental Research and Strategy Reserve Technology Project (2017Z-03)

作者简介: 谢俊峰 (1980—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为油井管腐蚀与防护。

Biography: XIE Jun-feng (1980—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: tubing corrosion and protection.

通讯作者: 付安庆 (1981—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为石油管材腐蚀与防护。

Corresponding author: FU An-qing (1981—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: OCTG corrosion and protection.

tubing in gas well acidizing process by studying corrosion behavior of super 13Cr tubing samples with smooth surface, nondefective surface and defective surface in gas well acidizing and capacity increasing revamp process. High temperature high pressure simulation experiment was completed to study the corrosion behavior of as-received tubing samples in three conditions gas well acidizing process in live and spent acid. Macro-, micro- and 3D morphology of the samples being corroded in live and spent acid was analyzed with optical microscope, SEM, and 3D confocal microscope. In live acid, corrosion rate of nondefective as-received surface sample was almost equal to that of defective as-received surface sample, but corrosion rate of smooth surface sample was much lower. In spent acid, corrosion rate of the nondefective as-received surface sample was 7.3 times of that of the smooth surface sample, and 2 times of that of the nondefective as-received surface sample. Surface state of super 13Cr tubing has a substantial influence on its average corrosion rate and local corrosion rate in gas well acidizing process, imperfection on internal surface reduces corrosion resistance of 13Cr tubing in both acidizing processes. Moreover, such imperfection has a greater influence on 13Cr tubing corrosion in spent acid than that in live acid.

KEY WORDS: super 13Cr; tubing; acidizing; live acid; spent acid; corrosion

近年来随着我国高温高压气井的大规模和深入开发,高温、高压、高含 CO₂ 等苛刻工况环境对作业和生产管柱提出了更高的要求, J55、N80、P110 等普通碳钢管柱已无法满足苛刻工况,特别是高含 CO₂ 环境的耐蚀性能需要。由于 13%Cr 马氏体不锈钢在 CO₂ 环境中具有良好的耐腐蚀性能,因而被广泛应用于高含 CO₂ 油气田开发和生产管柱^[1,2]。目前绝大部分高温高压气井需要采用酸化压裂工艺进行增产改造,所使用的酸液通常为土酸,即盐酸为主酸(10%~15%),辅酸为少量(<3%)的氢氟酸和醋酸,然而超级 13Cr 耐土酸腐蚀性能差,目前通过添加咪唑啉和曼尼希碱复配的酸化缓蚀剂较为有效地解决了超级 13Cr 在酸化压裂增产改造阶段的腐蚀问题^[3,4]。根据油田现场油管失效统计,油管柱在投产一年后以内,失效井的共同特征都是经过了酸化压裂作业^[5],因此,需要关注高温高压气井管柱在酸化压裂阶段的酸液腐蚀问题。对油田现场酸化压裂作业的油管检测时发现,大量腐蚀发生在油管表面缺陷、组织不均匀、结构变化、受力异常的部位。研究表明,金属表面粗糙度^[6]、应力状态^[6,7]、热处理^[8,9]、氧化皮^[10]等对耐蚀性能有一定的影响。

油管在制造和成型过程中,表面质量控制不当会

导致内壁存在不同形式的微小缺陷,但部分缺陷采用常规的无损检测手段无法检出。由于高温高压气井对管柱的完整性要求非常高,加之“高温、高压、高腐蚀”等苛刻的服役工况环境,因此有必要评价微小缺陷对油管耐酸液腐蚀性能的影响。本文采用高温高压釜模拟高温高压气井酸化压裂过程工况,研究 4 种表面状态对超级 13Cr 油管在鲜酸和残酸介质中腐蚀行为的影响。通过本研究,明确了超级 13Cr 油管内表面状态与腐蚀行为的定量关系,可为超级 13Cr 油管表面质量控制提供理论和数据支持。

1 实验材料及方法

实验所用超级 13Cr 马氏体不锈钢油管试样来自某油田现场库存的油管产品,化学成分见表 1。现场检测发现油管内表面存在不同类型的缺陷,主要包括轴向缺欠、环向缺欠、点缺欠、修磨缺欠(图 1)等。

表 1 超级 13Cr 的化学成分
Tab.1 Chemical composition of super 13Cr

| | wt% | | | | | | | | |
|----|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 元素 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | Fe |
| 含量 | 0.027 | 0.18 | 0.47 | 0.022 | 0.004 | 12.87 | 5.32 | 2.20 | Bal. |

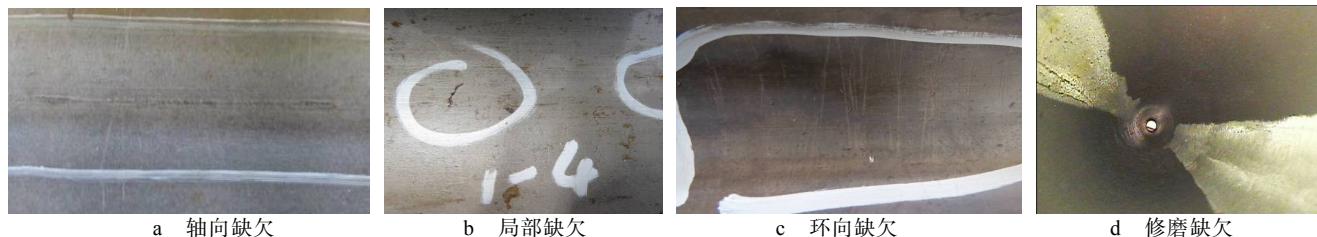


图 1 超级 13Cr 油管内表面各类缺陷宏观照片

Fig.1 Macrophotograph of various defects on inner surface of super 13cr tubing: a) axial imperfection; b) local imperfection; c) circumferential imperfection; d) grinding imperfection

为了研究不同缺陷对超级 13Cr 油管腐蚀行为的影响, 试样尺寸按照 SY/T 5405—1996 中规定的 $50\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 进行加工, 共有 3 种表面状态: 1) 光滑表面试样, 即试样表面依次采用 240[#]、400[#]、600[#]、800[#]砂纸逐级打磨; 2) 无缺欠原始表面试样, 即从油管内表面无缺欠部位取样, 1 个面为油管原始表面, 其余 5 面用砂纸打磨至 800[#]并用高温环氧进行密封, 仅留原始表面为工作面; 3) 带缺欠原始表面试样, 即从油管内表面含缺欠处取样, 1 个面为带缺欠表面, 其余 5 面用砂纸打磨至 800[#]并用高温环氧进行密封, 仅留带有缺欠的表面为工作面。所有试样经丙酮除油、去离子水清洗、无水乙醇清洗后吹干、称重, 并测量几何尺寸。

高温高压腐蚀模拟实验为两组: 1) 鲜酸实验: 介质为鲜酸溶液, 主要组成为 10%HCl+1.5%HF+3%HAc+5%TG201 缓蚀剂, 温度为 120 °C, 压力为 10 MPa (N_2), 时间 4 h, 不除氧, 实验中介质为静态; 2) 残酸实验: 残酸取自油田现场高温高压气井返排出的液体和碳酸盐岩层作用后的液体, 主要成分为盐酸和氯化钙, pH 值为 2.03, 实验温度为 168 °C, 压力为 10 MPa (CO_2 1.04 MPa, 其余 N_2), 时间 72 h, 实验前除氧 4 h。实验后试样使用无水乙醇清洗 2 遍, 吹干后称重。腐蚀速率计算采用 SY/T 5405—1996 规定的方法。实验后, 使用 VEGA- TESCAN LSU 扫描电镜观察试样的微观形貌, 采用 HIROX KH-7700 数字式三维视频显微镜观察试样表面的三维形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 不同表面状态超级 13Cr 油管在鲜酸中的腐蚀速率及形貌

三种表面状态试样在鲜酸中的平均腐蚀速率如图 2 所示。可以看出, 光滑试样的腐蚀速率最小, 为 $5.4464\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。无缺欠原始表面试样的腐蚀速率和带缺欠原始表面试样的腐蚀速率相当, 前者为 $8.7484\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 后者为 $8.8631\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。实验结果表明, 表面状态对超级 13Cr 油管在鲜酸溶液中的腐蚀速率有较为显著的影响, 相对于光滑表面状态, 无缺欠和带缺欠表面状态的 13Cr 油管的腐蚀速率升高 60%。

图 3 为三种表面状态试样在鲜酸中实验前后的宏观形貌。可以看出, 光滑试样的表面总体上腐蚀轻微, 只观察到了十分轻微的点蚀。无缺欠原始表面试样在腐蚀前后, 表面宏观形貌并无明显变化, 而带缺欠原始表面试样的缺欠部位相对实验前尺寸有所增加, 说明缺欠部位腐蚀稍微严重一些, 这正是其平均腐蚀速率高于光滑试样和无缺欠原始表面试样的原因。缺欠之所以导致腐蚀加重, 是因为这些缺欠形成往往是塑性变形所致, 缺欠部位基体金属位错密度高

于附近, 在热力学上能量较高, 腐蚀活性更大, 导致这些部位优先发生腐蚀^[11]。

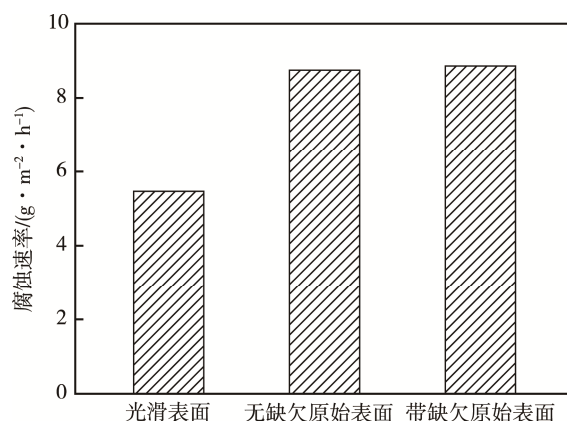


图 2 三种表面状态试样在鲜酸中的平均腐蚀速率
Fig.2 Average corrosion rate of three samples in different surface states in live acid

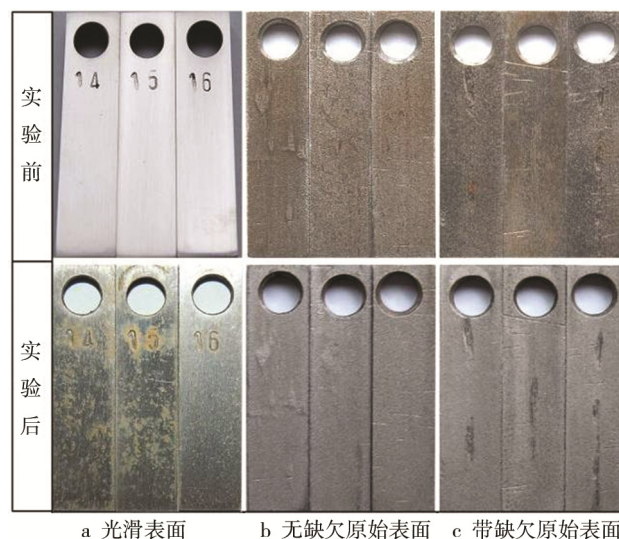


图 3 三种表面状态试样在鲜酸中腐蚀后的宏观形貌
Fig.3 Macro morphology of three samples in different surface states corroded in live acid: a) smooth surface; b) as-received surface without imperfection; c) as-received surface with imperfection

图 4 为三种表面状态试样在鲜酸中腐蚀后的微观形貌。从图 4a 可以看出, 光滑试样表面存在较浅的点蚀形貌, 属于典型的局部腐蚀。无缺欠原始表面试样为典型的均匀腐蚀, 这是因为油管成型工艺得到的原始表面往往比较粗糙, 表面存在多而浅的起伏, 即存在大量的腐蚀活性点, 所以使得试样整体受到腐蚀, 但较难发生图 4a 所示的点蚀现象。带缺欠的原始表面试样, 缺欠位置出现了疑似裂纹的形貌, 如图 4c 所示, 缺欠左侧的腐蚀形貌与无缺欠原始表面试样 (图 4b) 的微观形貌基本一致, 但缺欠右半部分发现了类似于带状腐蚀的形貌特征, 在每个腐蚀带中分布着大量的微小蚀孔, 这说明该部位的腐蚀速率高于基体, 具有更高的腐蚀活性。

通常认为,裂纹和点蚀等局部腐蚀对油管的服役寿命有很大的危害。因此,虽然无缺欠原始表面试样的腐蚀速率最高,但其对超级 13Cr 油管的服役安全相对光滑表面和带缺欠表面影响较小,故实际现场使用的油管产品内表面存在一定的粗糙度。

图 5 为三种表面状态试样在鲜酸中腐蚀后表面的三维形貌。图中右侧的标尺为腐蚀深度数据,标尺

的最大值反映了表征区域最深腐蚀坑底部到试样表面最高点的差值,可以定量反映试样表面的局部腐蚀特征。图 5a、5b、5c 的最大深度值分别为 84、156、390 μm 。实验前测试带缺欠表面试样的最大深度值约为 200 μm 。因此,鲜酸腐蚀使得带缺欠试样的腐蚀坑深度增大了 190 μm 。

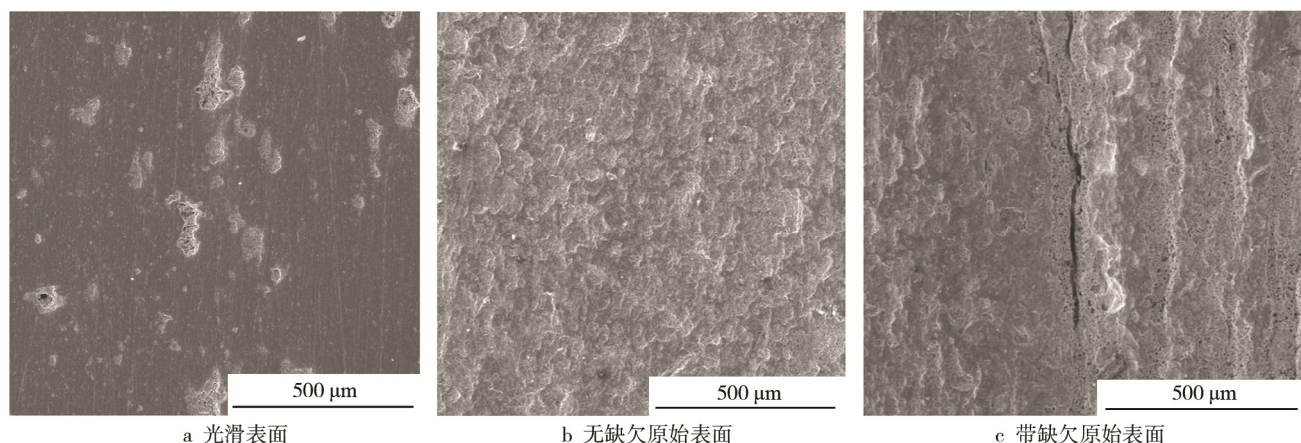


图 4 三种表面状态试样在鲜酸中腐蚀后的微观形貌

Fig.4 Micro-morphology of three samples in different surface states corroded in live acid: a) smooth surface; b) as-received surface without imperfection; c) as-received surface with imperfection

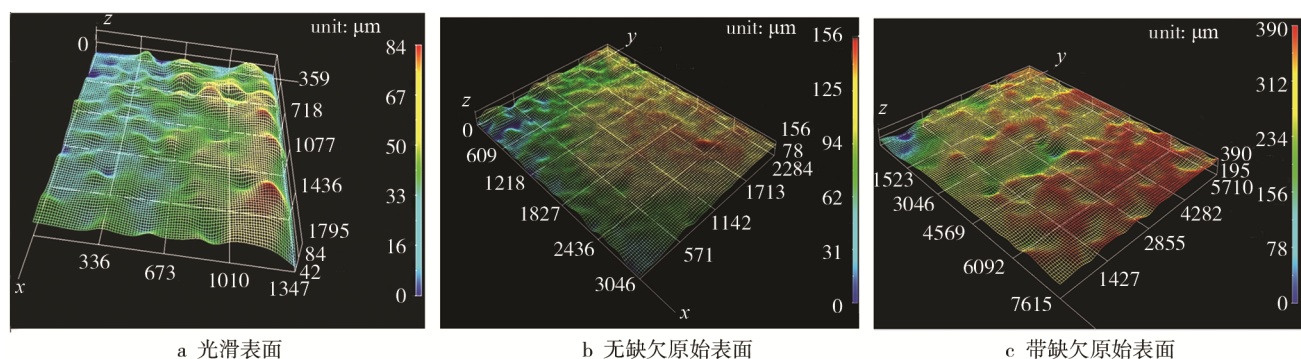


图 5 三种表面状态试样在鲜酸中腐蚀后的三维形貌

Fig.5 3D morphology of three samples in different surface states corroded in live acid: a) smooth surface; b) as-received surface without imperfection; c) as-received surface with imperfection

2.2 不同表面状态超级 13Cr 油管在残酸中的腐蚀速率及形貌

三种表面状态的试样在残酸中的平均腐蚀速率如图 6 所示。光滑试样的腐蚀速率最低,为 0.0372 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;无缺欠原始表面试样的腐蚀速率居中,为 0.1365 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;带缺欠原始表面试样的腐蚀速率为 0.2728 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,是光滑试样腐蚀速率的 7.3 倍,是无缺欠原始表面试样的 2 倍。平均腐蚀速率结果表明,油管内壁粗糙度和缺欠显著促进了超级 13Cr 在残酸溶液中的腐蚀。

残酸腐蚀前后试样的宏观形貌如图 7 所示。可以看出,光滑表面试样发生了轻微腐蚀,与鲜酸腐蚀后

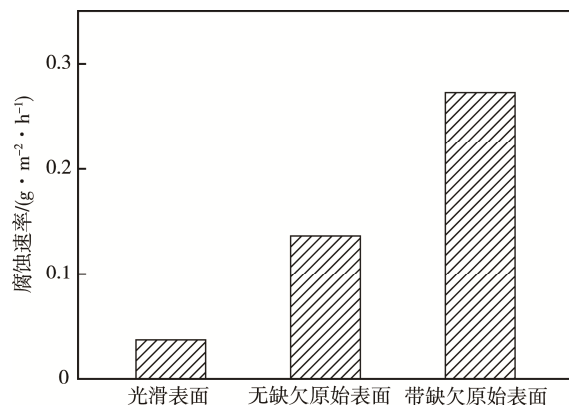


图 6 三种表面状态试样在残酸中的平均腐蚀速率
Fig.6 Average corrosion rate of three samples in different surface states in spent acid

的形貌（图 3a）相比，未观察到明显点蚀。无缺欠原始表面试样腐蚀后，表面宏观形貌总体变化不大，但局部出现了少量点蚀坑。带缺欠原始表面试样可观察到明显的局部腐蚀，部分局部腐蚀呈现沟槽状特征，深度和宽度相对实验前显著增大，而且沟槽状蚀坑均发生在原缺欠部位。这说明表面缺欠明显加剧了残酸中超级 13Cr 的局部腐蚀。

图 8 为三种表面状态试样在残酸中腐蚀后的微观形貌。对于光滑试样，实验后试样表面仍可观察到制备过程中砂纸打磨的痕迹，腐蚀轻微且无点蚀发生。对于无缺欠原始表面试样，实验后总体为均匀腐蚀，与图 4b 的形貌十分相似。图 8c 中的缺欠部位发生了明显的局部腐蚀，底部已观察不到多而浅的起伏，而是分布着大量的蜂窝状蚀孔，这与周围基体的腐蚀形貌形成鲜明对比。

为了进一步观察残酸腐蚀实验前后带缺欠原始表面试样缺欠部位的形貌变化，采用体视显微镜对同一缺欠部位实验前后的形貌进行对比，如图 9 所示。

图 9a 中原缺欠为较浅的带状缺欠，经过残酸腐蚀后，带状缺欠明显加深变宽，形成沟槽，但总体上保留了其原始形状，这说明在残酸介质中，缺欠部位优先发生腐蚀，并倾向于沿纵深方向发展。经测量，该部位残酸腐蚀后的蚀坑深度达 $574\text{ }\mu\text{m}$ （图 8c）。沿纵深方向发展的蚀坑易形成闭塞电池^[12]，在自催化酸化作用下，会以更快的速度进一步沿纵深发展，这对于油管的安全服役极为不利。

综上所述，相对于鲜酸腐蚀，超级 13Cr 油管表面的缺欠对残酸介质更为敏感，这可能与残酸中缓蚀剂含量极低有关^[13]。在鲜酸溶液中，缺欠底部有向纵深发展的趋势，但是大量缓蚀剂分子的吸附有效地抑制了基体金属的腐蚀溶解过程，使得缺欠部位并未产生显著的腐蚀。相反，在残酸介质中，极少的缓蚀剂分子并不能有效地保护缺欠底部，加之阳极溶解所产生的闭塞环境限制了缓蚀剂分子的吸附，但无法阻碍 H^+ 的扩散进入，使得该部位的腐蚀不断发展，最终产生了上述的沟槽状蚀坑。

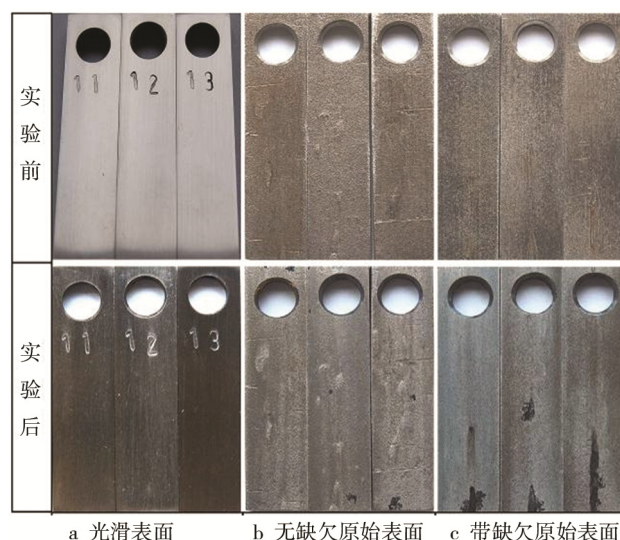


图 7 三种表面状态试样在残酸中的宏观形貌

Fig.7 Macro-morphology of three samples in different surface states corroded in spent acid: a) smooth surface; b) as-received surface without imperfection; c) as-received surface with imperfection)

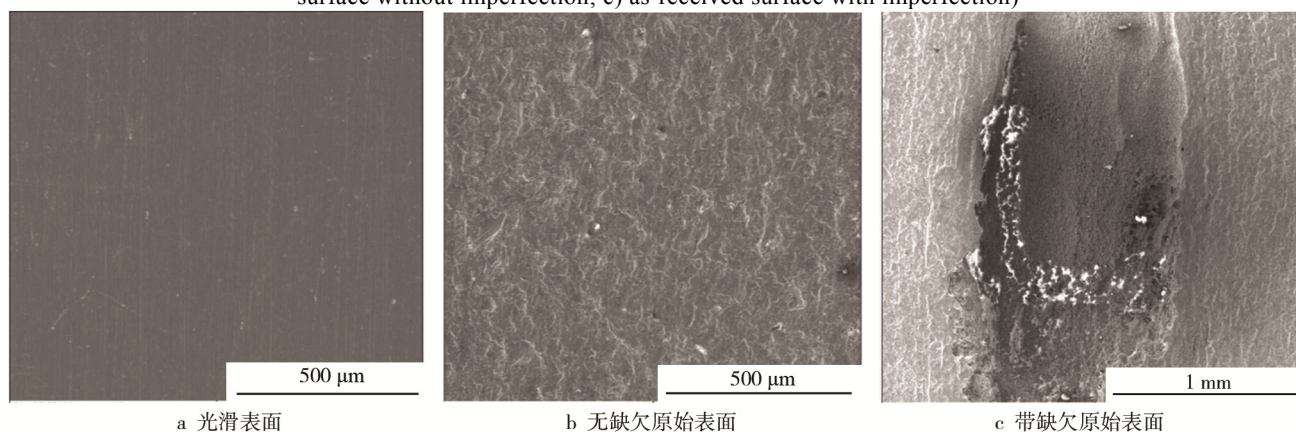


图 8 三种表面状态试样在残酸中腐蚀后的微观形貌

Fig.8 Micro-morphology of three samples in different surface states corroded in spent acid: a) smooth surface; b) as-received surface without imperfection; c) as-received surface with imperfection

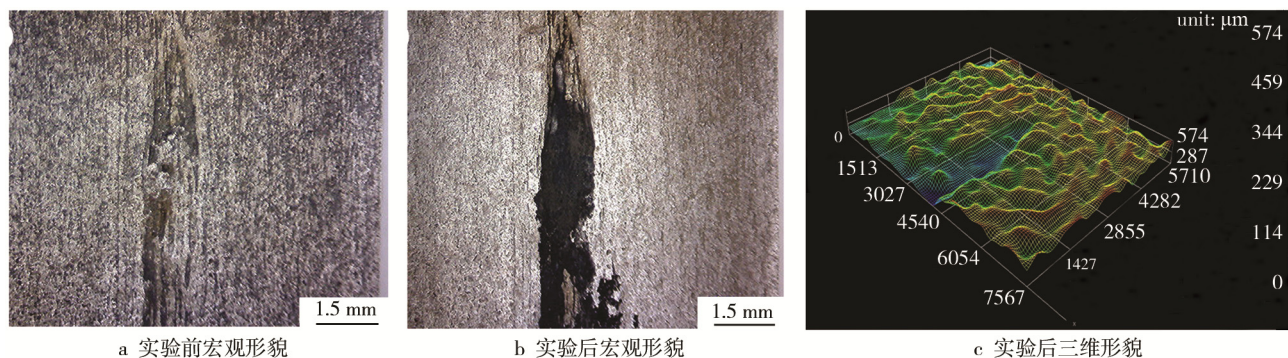


图9 残酸腐蚀实验前后带缺欠原始表面试样形貌

Fig.9 Surface morphology of three samples in different surface states corroded in spent acid: a) Macro-morphology before test; b) Macro-morphology after test; c) 3D morphology after test

3 结论

1) 在鲜酸介质中, 无缺欠原始表面试样和带缺欠原始表面试样的腐蚀速率相当, 但均明显高于光滑表面试样。

2) 在残酸介质中, 带缺欠原始表面试样的腐蚀速率是光滑试样腐蚀速率的 7.3 倍, 是无缺欠原始表面试样的 2 倍。缺欠明显加剧了超级 13Cr 的腐蚀, 且缺欠部位产生了沿纵深方向发展的沟槽状腐蚀。

3) 超级 13Cr 油管内表面缺欠会降低其在酸化过程中的耐蚀性能, 且此类缺欠对残酸介质更为敏感。

参考文献:

- [1] TAJI I, MOAYED M H, MIRJALILI M. Correlation between Sensitisation and Pitting Corrosion of AISI 403 Martensitic Stainless Steel[J]. Corrosion Science, 2015, 92(1): 301-308.
- [2] TAMAKI A. A New 13Cr OCTG for High Temperature and High Chloride Environment[C]//Corrosion'1989. Houston: NACE International, 1989.
- [3] 张娟涛, 李谦定, 赵俊. 油气井酸化缓蚀剂研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(6): 593-597.
ZHANG Juan-tao, LI Qian-ding, ZHAO Jun. Research Progress of Acidizing Corrosion Inhibitors in Oil/Gas Well[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(6): 593-597.
- [4] ZHANG J T, BAI Z Q, ZHAO J, et al. The Synthesis and Evaluation of N-carbonyl Piperazine as a Hydrochloric Acid Corrosion Inhibitor for High Protective 13Cr Steel in an Oil Field[J]. Petroleum Science and Technology, 2012, 30(17): 1851-1861.
- [5] 杨向同. 库车井筒完整性研究进展及下步工作思路[C]//2013 年塔里木油田井筒完整性会议. 北京: 石油工业出版社, 2013.
YANG Xiang-tong. Wellbore Integrity of Kuche Area Research Progress and Future Work[C]//2013 Wellbore Integrity Conference of Tarim Oilfield. Beijing: Petroleum Industry Press, 2013.
- [6] 郭跃岭, 韩恩厚, 王俭秋. 表面状态对核级 316LN 不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J]. 工程科学学报, 2016, 38(1): 87-94.
- [7] GUO Yue-ling, HAN En-hou, WANG Jian-qiu. Effects of Surface State on the Electrochemical Corrosion Behavior of Nuclear Grade 316LN Stainless Steel[J]. Chinese Journal of Engineering, 2016, 38(1): 87-94.
- [8] 冯兴国. 应力作用下碳钢在混凝土环境中的腐蚀与钝化[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
FENG Xing-guo. The Corrosion and Passive Behavior of Carbon Steel in Concrete Environment under Stress [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [9] 宋宜四, 高万夫, 王超, 等. 热处理工艺对 Inconel718 合金组织、力学性能及耐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2012(6): 37-42.
- [10] SONG Yi-si, GAO Wan-fu, WANG Chao, et al. Effect of Heat Treatment Technology on Microstructure, Mechanical Property and Corrosion Resistance of Nickel-base Alloy Inconel 718[J]. Material Engineering, 2012(6): 37-42.
- [11] 黄本生, 樊子萌, 陈浏, 等. 热处理对 X80 管线钢在模拟海水中应力腐蚀的影响[J]. 金属热处理, 2014, 39(8): 109-112.
- [12] HUANG Ben-sheng, FAN Zi-meng, CHEN Liu, et al. Effect of Heat Treatment on Stress Corrosion of X80 Pipeline Steel in Simulated Seawater[J]. Heat Treatment of Metals, 2014, 39(8): 109-112.
- [13] 谷荣坤, 王鸿, 宋义全. 氧化皮对 Q235 碳钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(1): 52-55.
- [14] GU Rong-kun, WANG Hong, SONG Yi-quan. Effect of Oxide Scales on Corrosion Behavior of the Q235 Carbon Steel[J]. Corrosion and Protection, 2014, 35(1): 52-55.
- [15] 赵麦群, 雷阿丽. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 98-123.
- [16] ZHAO Mai-qun, LEI A-li. Metal Corrosion and Protection[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011: 98-123.
- [17] LEI X W, FENG Y R, FU A Q, et al. Investigation of Stress Corrosion Cracking Behavior of Super 13Cr Tubing by Full-scale Tubular Goods Corrosion Test System[J]. Engineering Failure Analysis, 2015, 50: 62-70.
- [18] ZHU S D, WEI J F, CAI R, et al. Corrosion Failure Analysis of High Strength Grade Super 13Cr-110 Tubing String[J]. Engineering Failure Analysis, 2011, 18(8): 2222-2231.