抗硫油管与镍铬合金钢材料的电偶腐蚀研究

殷名学[1], 曹晓燕[1], 罗泽斌[2], 唐 瑜[2]

(1. 中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017;
2 中国石油西南油气田分公司川西北气矿, 四川 江油 621709)

摘 要: 在川东北高酸性天然气田开发过程中, 部分气井使用了 718镍铬合金井下工具, 与在用的普通抗硫油管之间可能发生电偶腐蚀。为进一步了解川东北高酸性天然气田普遍使用的 VM80 SS抗硫油管与 718镍铬合金井下工具材料间电偶腐蚀的影响程度, 以罗家 11H井完井油管管串结构为例, 进行了电偶腐蚀评价试验研究。结果表明, 在井下环境 VM80 SS油管和 718镍铬合金井下工具材料间存在发生电偶腐蚀的条件和可能性, 阳极 (VM80 SS)面积越小, 腐蚀率越大。罗家 11H井完井管串中没有出现 VM80 SS/718面积比 < 1的情况, 因此完井管串组合结构中的电偶腐蚀影响并不十分严重。

关键词: 电偶腐蚀; 抗硫油管; 镍铬合金; 面积比

文章编号: 1006-5539(2009)02-0016-04 文献标识码: A

1 概述

在气田水环境中当两种不同的金属材料相互接触时, 由于它们之间存在的电位差就会驱动电子由电位较低的金属流向电位较高的金属。与此同时, 在金属和溶液的界面上发生电化学反应, 电位较低的金属遭受腐蚀称为电偶腐蚀。电偶腐蚀主要集中在距离接触边线附近区域[1]。根据材料、腐蚀环境和时间的不同电偶腐蚀区域的宽度会有所变化。需要指出的是, 缝隙腐蚀不但可以在相同金属之间发生[2], 同样可以在不同的金属材料之间发生。如果不同金属材料的接触面之间有电解液时, 将遭受缝隙腐蚀和电偶腐蚀的联合作用, 其腐蚀会更严重。

采用电化学测量方法可以测量出金属材料在特定介质环境中的腐蚀电位, 按腐蚀电位大小排列的电偶序中两种金属的位置相隔越远, 电位差越大, 发生电偶腐蚀的趋势越大。但是电位差大并不表明电偶腐蚀的速度也大。这是由于在特定介质环境中, 电位只能决定电偶腐蚀电流的方向, 而电偶腐蚀电流的大小还取决于电极的极化、介质环境体系的电阻和阴阳极面积比等。

在研究电偶腐蚀的体系中, 通常都涉及到含溶解氧的溶液。电偶腐蚀电流受溶解氧扩散速度控制, 如果增加阴极面积, 则可以使阴极还原反应总的速度增加 (电偶腐蚀电流增大)。在井下气田水环境中没有溶解氧的参与, 并且油管管串组合结构对电偶电流的分布有一定影响, 会一定程度限制其面积效应, 但电偶腐蚀随阴/阳极面积比的增加而增大的一般规律仍然存在。

在川东北高酸性天然气田开发过程中, 部分气井使用了 718镍铬合金井下工具 (以下简称 718), 与在用的普通抗硫油管之间可能发生电偶腐蚀。为进一步了解高酸性天然气田普遍使用的 VM80 SS抗硫油管 (以下简称 VM80 SS)与 718电偶腐蚀的影响程度, 本文以罗家 11H井完井油管管串结构为例 (表 1), 重点对 VM80 SS井下管柱材料进行电偶腐蚀评价试验研究。以达到满足气田开发应用的基本要求。

收稿日期: 2008-11-09
作者简介: 殷名学 (1952-), 男, 重庆万州人, 高级工程师, 主要从事油气田材料选择、腐蚀与防护研究。电话: (028) 86014357。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　罗家 11H井完井油管管串结构

名　称	数　量	钢级×壁厚 /mm	长度 /m	累长 /m	下深 /m	备　注
球座接头	1		0.31	0.31	3 586.07	718
油管	19根	VM80SS×8.56	175.98	176.29	3 585.76	
座放短节	1		0.68	176.97	3 409.78	718
油管	1根	VM80SS×8.56	8.68	185.65	3 409.10	
转换接头	1		0.23	185.88	3 400.42	
磨铣延伸筒	1		1.59	187.47	3 400.19	718
锚定式封隔器	1		1.54	189.01	3 398.60	718
锚定式密封总成	1		0.33	189.34	3 397.06	718
油管	1根	VM80SS×8.56	9.24	198.58	3 396.73	
伸缩器	1		6.96	205.54	3 387.49	718
CMD滑套	1		1.56	207.10	3 380.53	718
油管	356根	VM80SS×8.56	3 284.41	3 491.48	3 378.97	
流动接头	1		0.93	3 492.41	94.56	718
井下安全阀门	1		2.16	3 494.57	93.63	718
流动接头	1		0.93	3 495.50	91.47	718
油管	9根	VM80SS×8.56	83.44	3 578.97	90.54	
油管挂	1		0.60	3 579.57	7.10	
油补距			6.50	3 586.07	6.50	钻杆送挂

从罗家 11H井 718工具和 VM80SS油管完井管串组合结构可以看出，在 94.56 m井段 718工具与 3 284.41 m VM80SS油管相连接，可以认为 VM80SS/718的面积比远大于 1。发生电偶腐蚀的井段主要集中在 3 380.53～3 409 m。其中 3 396 m和 3 409 m处的两根 VM80SS油管最可能发生电偶腐蚀。将该井段 718和 VM80SS油管组合结构绘成示意图（见图 1）以确定电偶腐蚀的组合面积比例。

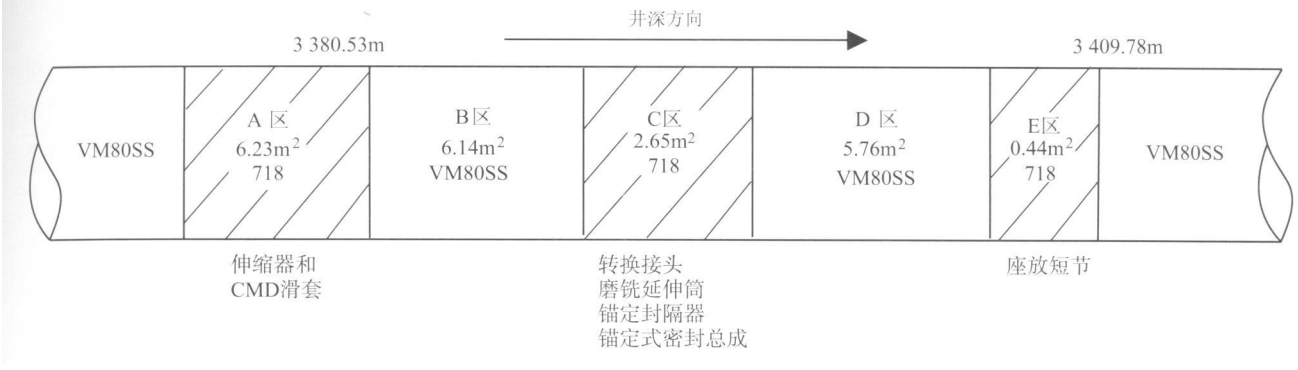

图 1　VM80SS/718完井管串（3 409～3 380 m）组合结构面积比例示意图

根据图 1组合结构面积比例示意图作如下假设：

a. A、C、E区的 718镍铬合金井下工具分别各为一个整体；

b. 每一个 718镍铬合金区域与两端的 VM80SS油管分别发生电偶腐蚀，各占 1/2面积比例；

c. A区左侧和 E区右侧，VM80SS/718面积比远大于 1。

根据以上假设，B区 VM80SS/718面积比为 1∶0.72；D区 VM80SS/718面积比为 1∶0.27。研究重点集中在此两个区域，VM80SS油管在模拟川东北高酸性天然气田井下高含 H_2S和 CO_2及高温、高压腐蚀环境条件下电偶腐蚀的影响规律。

2　电偶腐蚀试验

电偶腐蚀试验采用静态、模拟罗家 8井地层水介质条件。试验方法及腐蚀速率计算参照 JB/T 7901－1999《金属材料均匀腐蚀全浸试验方法》和 SY/T 0026－1999《水腐蚀性测试方法》进行。

罗家 8井地层水主要离子含量为：

K^+ 992 mg/L，Na^+ 14 811 mg/L，HCO_3^- 1 665 mg/L，SO_4^{2-} 3 154 mg/L，Cl^- 20 429 mg/L

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 实验步骤

a.将 VM80 SS油管材料和 718镍铬合金材料按设定的面积比,制备成组合电偶试件(见图 2~4),并精磨,去脂,干燥,称量后备用。

b.用分析纯化学试剂和蒸馏水配制实验用模拟罗家 8井地层水溶液。通入高纯 N_2除氧 2 h以上,以模拟油井下无氧的实际情况;

c.将试片安放在试件挂上,放入高压釜中;

d.将试验溶液注入高压釜,至全部试件浸没于液相中;

e.用 N_2对高压釜进行试压,确保无泄漏;

f.用 N_2对高压釜吹扫除氧;

g.升温至设定值;

h.分别充入 H_2S和 CO_2,到达试验要求的分压值,用 N_2加压到设定值,并开始计时,试验开始。

达到试验要求的时间后,泄压、取出试片,按标准试验方法清洗试件,计算腐蚀速率。观察其外表面腐蚀状况。VM80 SS腐蚀试验结果见表 2,电偶腐蚀试验结果见表 3。

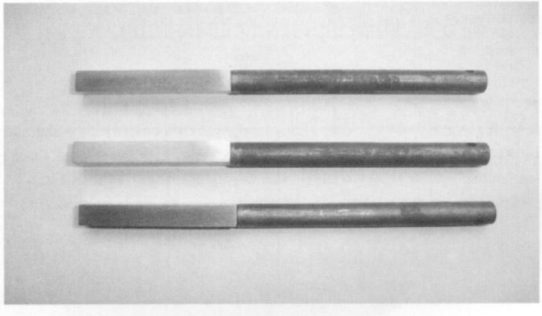

图 2 组合电偶试件 VM80SS/718面积比 1∶0.68

图 3 组合电偶试件 VM80SS/718面积比 1∶1

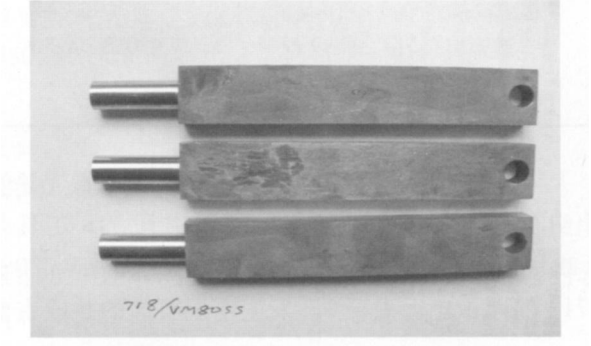

图 4 组合电偶试件 VM80 SS/718面积比 1∶0.15

表 2 VM80 SS腐蚀试验数据

试验材料	试验参数	介质溶液	腐蚀率/mm·a⁻¹
VM80 SS	H_2S=4.0 MPa; CO_2=3.2MPa; $P_{总}$=32 MPa; 静态,90℃,72 h	模拟罗家8井气田水	液相:0.101 3

表 3 电偶腐蚀试验数据

试验材料(电偶对)	试验参数	介质溶液	腐蚀率/mm·a⁻¹ 抗硫油管	腐蚀率/mm·a⁻¹ 718	备注
TP80SS/718	H_2S4.0 MPa; CO_2 3.2 MPa; $P_{总}$=25 MPa静态,90℃,72 h	模拟罗家8井气田水	(TP80 SS) 0.219 4	0.041 4	TP80SS/718 面积比 1∶1.05
VM80 SS/718	H_2S4.0 MPa; CO_2 3.2 MPa; $P_{总}$=25 MPa静态,90℃,72 h	模拟罗家8井气田水	(VM80SS) 0.208 3	0.048 5	VM80 SS/718 面积比 1∶1.08
VM80 SS/718	H_2S=4.0 MPa; CO_2=3.2MPa; $P_{总}$=32 MPa静态,90℃,72 h	模拟罗家8井气田水	(VM80SS) 0.386 1	0.006 4	VM80 SS/718 面积比 1∶1
VM80 SS/718	H_2S=4.0 MPa; CO_2=3.2 MPa; $P_{总}$=30 MPa静态,90℃,72 h	模拟罗家8井气田水	(VM80SS) 0.325 7	0.048 1	VM80 SS/718 面积比 1∶0.71
VM80 SS/718	H_2S=4.0 MPa; CO_2=3.2 MPa; $P_{总}$=32 MPa静态,90℃,72 h	模拟罗家8井气田水	(VM80SS) 0.272 7	0.010 2	VM80 SS/718 面积比 1∶0.68
VM80 SS/718	H_2S=4.0 MPa; CO_2=3.2 MPa; $P_{总}$=32 MPa静态,90℃,72 h	模拟罗家8井气田水	(VM80SS) 0.112 2	0.003 6	VM80 SS/718 平均面积比 1∶0.15

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从表 2～3腐蚀试验结果可以看到，在模拟罗家 8井地层水溶液中，P_{H_2S}＝4.0 MPa，P_{CO_2}＝3.2 MPa，$P_{总}$＝32 MPa，静态，90℃环境条件下，VM80 SS液相腐蚀率为 0.101 3 mm/a。

当 VM80 SS/718面积比 1∶1时，VM80 SS腐蚀率为 0.386 1 mm/a，是同等条件下 VM80 SS腐蚀率的 3.8倍。

当 VM80 SS/718面积比 1∶0.71时，VM80 SS腐蚀率为 0.325 7 mm/a，是同等条件下 VM80 SS腐蚀率的 3.2倍。

当 VM80 SS/718面积比 1∶0.15时，VM80 SS腐蚀率为 0.112 2 mm/a，与同等条件下 VM80 SS的腐蚀率相当。

从表 2腐蚀试验数据可以看到，TP80 SS油管与 VM80 SS油管属同类材料，其同等条件下的腐蚀率也相当。在 P_{H_2S}＝4.0 MPa，P_{CO_2}＝3.2 MPa，$P_{总}$＝25 MPa，静态，100℃环境条件下，VM80 SS气相腐蚀率为 0.360 9 mm/a，液相腐蚀率为 0.138 7 mm/a。

当 H_2S增加至 4.8 MPa时，腐蚀率增加，气相腐蚀率为 0.536 1 mm/a，液相腐蚀率为 0.179 2 mm/a。

在上述环境条件下，718镍铬合金材料几乎不发生腐蚀。VM80 SS油管材料虽然遭受电偶腐蚀，但腐蚀的程度并不十分严重。从试后的试件腐蚀状态看，其腐蚀分布面比较宽，并未见到在距离接触边线附近区域的严重局部腐蚀情况发生（见图 2～4）。

在高酸性天然气田的井下环境，油管管串组合结构对电偶电流的分布有一定影响，限制了面积效应。在溶液体积相对油管表面积较小的情况下，由于腐蚀产物（如硫化铁）附着在电极（VM80 SS表面）上，使电极间的电阻增大，从而使电偶腐蚀电流减小。

4　电偶腐蚀试验结论

结合罗家 11H井 718工具材料和 VM80 SS油管完井管串组合结构，从应用的角度进行分析。对电偶腐蚀试验结果有如下认识：

a）井下环境，VM80 SS油管和 718镍铬合金井下工具材料间存在发生电偶腐蚀的条件和可能性。阳极（VM80 SS）面积越小，其腐蚀率越大。庆幸的是，该井完井管串中没有出现（应避免出现）VM80 SS/718面积比＜1的情况。

b）当 VM80 SS/718面积比远大于 1（1∶0.15）时，其腐蚀率与同等条件下 VM80 SS的腐蚀率相当。

c）电偶腐蚀是一种严重局部腐蚀，如果在接触面之间有电解液时往往还伴随有缝隙腐蚀发生。此时，将遭受缝隙腐蚀和电偶腐蚀的联合作用，其腐蚀会更严重。试验结果表明，在高酸性环境中 VM80 SS具有较高的腐蚀速率，应采取有效的防护措施。

d）一般情况下，井下管材的腐蚀分气相环境腐蚀和液相环境腐蚀。电偶腐蚀主要发生在液相环境。该井最可能发生电偶腐蚀的地方是井下 3 396 m处 1根 9.24 m的 VM80 SS油管。其 VM80 SS/718面积比约为 1∶0.7，此面积比时，VM80 SS腐蚀率约为 0.325 7 mm/a，与相同环境条件下 VM80 SS的气相环境腐蚀率相当。因此认为，该井完井管串组合结构中电偶腐蚀的影响并不十分严重。

5　建议

a）鉴于川东北高含硫气田开发过程中，部分气井使用了耐腐蚀合金钢（CRA）油管和多种牌号（钢级）的普通抗硫油套管材料，并伴随使用了许多种类的不锈钢井下工具材料。需要真实了解各材料在高酸性天然气田井下环境中的腐蚀电位值，即电偶序。建议开展高压硫化氢介质环境中测量材料的腐蚀电位的基础研究工作。

b）对油管完井管串组合结构而言，选择密封效果好的丝扣类型和丝扣密封脂是有效防护措施之一。建议对丝扣类型和丝扣密封脂的选择进行研究。

参考文献：

[1]　李金桂，赵闰彦．腐蚀和腐蚀控制手册［M］．北京：国防工业出版社，1988.

[2]　柯　伟，杨　武．腐蚀科学技术的应用和失效案例［M］．北京：化学工业出版社，2005.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net