

高温高压下 N80 的 CO₂ 腐蚀

李 强¹, 姜 放¹, 陈文梅², 郑 初¹, 刘遇春¹, 林 普¹, 罗 波¹

(1. 中国石油工程设计有限公司西南分公司, 四川 成都 610017;
2. 四川大学化工学院化机系, 四川 成都 610063)

摘 要: 采用高温高压动态腐蚀模拟试验, 研究了普通 N80 钢在井下腐蚀环境中的腐蚀状态, 使用扫描电镜研究了腐蚀产物的结构特性。结果表明, 在高温环境下, CO₂ 分压越高, N80 钢的腐蚀越严重。在流体速度为 2.62 m/s 的情况下, 温度为 100 ℃、CO₂ 分压为 0.03 MPa 时, 发生的局部腐蚀主要为点蚀, 试样表面未能形成保护性腐蚀产物膜; 温度为 110 ℃、CO₂ 分压为 1.488 MPa 时, 材料表面极易形成腐蚀产物膜, 但腐蚀产物膜局部有缺陷, 在流体湍动剪应力作用下, 局部腐蚀主要为台面状侵蚀。

关键词: N80 钢; 高温高压; 点蚀; 台面状侵蚀; CO₂ 腐蚀

文章编号: 1006-5539(2006)06-0021-03 **文献标识码:** A

0 引言

在石油天然气工业中, CO₂ 腐蚀是遇到的最普遍的一种侵蚀形式^[1]。国内外众多的 CO₂ 腐蚀失效事例表明, CO₂ 引起的迅速的全面腐蚀和严重的局部腐蚀, 使得管道和设备发生早期腐蚀失效, 造成了巨大的经济损失和严重的社会后果。因此, 石油天然气工业中的 CO₂ 腐蚀一直备受重视。但是, 井下的腐蚀环境复杂, 温度高, 压力大, 对其模拟的试验装置要求较高。因此, 井下环境的 CO₂ 腐蚀研究

较少。本文以平湖油田为背景, 研究了油气田广泛使用的 N80 钢在井下 CO₂ 腐蚀环境中的腐蚀行为。

1 试验方法

试验材料为常用的油套管材料 N80 钢(其化学成分如表 1 所示), 试验在两种腐蚀条件下进行, 如表 2 所示, 其中油田水的离子浓度见表 3 和表 4。每种试验条件下的平行试样为 4 个, 试样为板状, 外形尺寸为 30 mm×15 mm×4 mm。用 120 号粒度的水砂纸打磨试样的工作面, 清水冲洗, 再用无水乙

表 1 材料 N80 钢的化学成分分析

材料	化 学 成 分 / (%)										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Al	Cu
N80	0.4	0.23	1.63	0.011	0.004	0.05	0.05	0.18	0.002	0.024	0.11

表 2 腐蚀试验条件

	CO ₂ 分压 / MPa	气体总压 / MPa	温度 / ℃	液相介质 (取自现场)	液相介质速度 / m·s ⁻¹	试验周期 / h
腐蚀条件 1	0.03	6.8	100	油田水	2.62	168
腐蚀条件 2	1.488	1.488	110	油田水+凝析油(1:1)	2.62	168

收稿日期: 2006-01-11

作者简介: 李 强(1978-), 女, 重庆人, 硕士, 毕业于四川大学化工学院, 主要从事油气田材料腐蚀研究工作。电话: (028)86014471。

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

表 3 油田水阴离子浓度							mg/L
Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	I^-	Br^-	B^-	
2 979.88	672.09	2 958.16	0.00	3.14	< 0.50	21.31	

表 4 油田水阳离子浓度						mg/L
K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	
137.50	1 954.35	28.57	144.42	0.47	0.28	

醇清洗去油,干燥后称重并测量工作面的尺寸。

腐蚀模拟试验装置采用的是美国 Corrtest Co. 35 MPa 耐腐蚀高压釜(带有旋转装置),其示意图如图 1 所示。将试样装入试样夹具后,加入腐蚀液相介质,密封好高压釜后,通入高纯氮气赶氧 1.5 h,然后,对腐蚀液相介质加热,待温度升至试验要求的温度后,通入 CO_2 气体至试验要求的压力,用氮气加压至总压,然后调节旋转装置,使液相介质流速为 2.62 m/s。待每种参数稳定后记录试验开始时间。

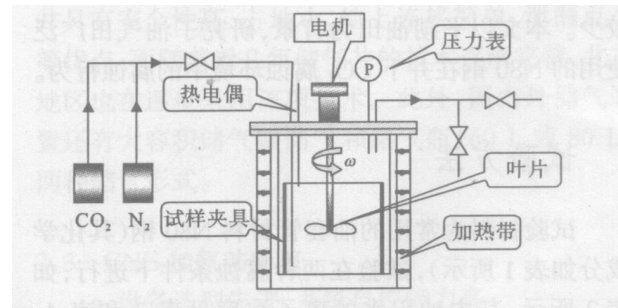


图 1 美国 Corrtest Co. 35 MPa 耐腐蚀高压釜结构示意图

试验时间达到试验周期后,取出试样,4 个平行试样取 3 个作失重分析,1 个作腐蚀产物成分和形貌分析。作失重分析的试样取出后用去膜液除去腐蚀产物膜,去油、干燥后称重,计算失重腐蚀速率。

2 试验结果及分析

N80 钢在两种腐蚀条件下的采用失重法所得的腐蚀速率如图 2 所示。结果表明,在高温下,温度增加, CO_2 分压增加,腐蚀越严重。由腐蚀产物的形貌分析可知,腐蚀条件 2 下产生的局部腐蚀比腐蚀条件 1 下产生的要严重,从而使 N80 钢在腐蚀条件 2 下的腐蚀速率更高。具体分析如下。

在 CO_2 分压为 0.03 MPa、总压 6.8 MPa、温度为 100℃、液相介质流速为 2.62 m/s 的条件下,N80

多在油田水中腐蚀 168 h 后,试样表面的腐蚀产物的形貌如图 3 和图 4 所示。由于 CO_2 分压较低,难以及时在试样表面形成具有保护性的腐蚀产物膜。而且,流体流速高,产生强烈的湍动,在流体湍动剪应力作用下,部分腐蚀产物被剥离掉。因此,在腐蚀产物的宏观图图 3 上观察到试样表面未被腐蚀产物完全覆盖,从扫描电镜图图 4 看到非保护性的腐蚀产物虽未大片脱落,但已高低不平。而且,由于部分点蚀坑较大,蚀坑内部出现空洞,穿过腐蚀产物膜直通向外面的溶液。因此,裸露的基体与腐蚀介质直接接触,继续被腐蚀,不同腐蚀产物覆盖度的区域之间形成具有自催化特性的腐蚀电偶,从而产生点蚀。

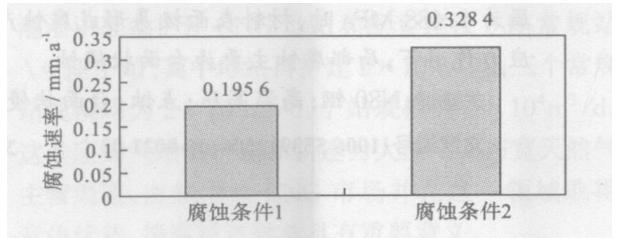


图 2 N80 钢在两处腐蚀环境中的腐蚀速率

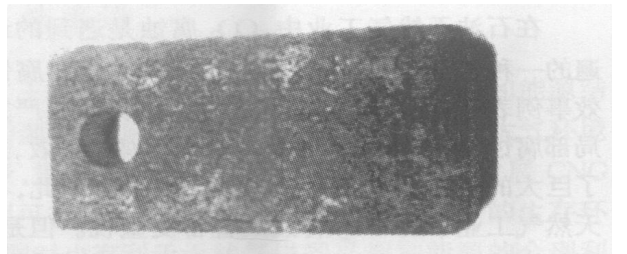


图 3 N80 钢在腐蚀条件 1 下腐蚀后腐蚀产物膜的宏观形貌

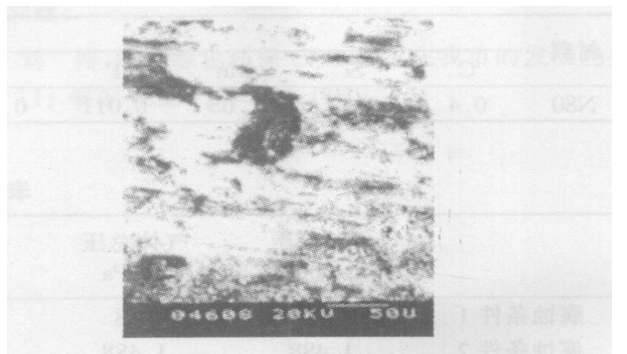


图 4 材料 N80 在腐蚀条件 1 下腐蚀后腐蚀产物膜的微观形貌(300×)

在高温高二氧化碳分压下,N80 钢表面产生的腐蚀产物碳酸铁溶解度低,沉积速度高,材料表面极

易形成腐蚀产物膜。但是,在湍动剪应力下,腐蚀产物膜呈台面状,如图 5 所示,台面状侵蚀边缘的延伸方向几乎与流体流动方向一致。将腐蚀产物去掉之后见图 6,可以看到,在台面侵蚀区域,有占蚀,蚀坑细小。从其扫描电镜图图 7 观察到, N80 表面形成有规则的 FeCO_3 晶体堆垛,单个晶体棱角分明,但晶体大小不一,细晶体填充于粗晶体间,使得局部腐蚀产物膜更加致密。从图 7 中的 c 图看到,部分区域的腐蚀产物膜本身不完整,晶体间结合不紧密,存在较大的空隙。因此,除了裸露钢与腐蚀介质接触产生点蚀外,腐蚀介质还可能穿过腐蚀产物间的缝隙侵蚀基体,产生点蚀。随后,点蚀逐渐长大,产生几处小面积的台面侵蚀,深度几乎一致,同时,新的点蚀产生,并逐渐长大。随着这些小面积进一步扩张,边缘相互交叉,最后消失,形成一块面积更大的、深度一致的台面侵蚀区域^[2],从而降低腐蚀产物膜的稳定性。在流体流动所产生大的剪应力作用下,稳定性差的腐蚀产物被剥离基体,而且,在高剪应力持续作用下,局部脱落的腐蚀产物膜难以修复。于是,在台面侵蚀底部的无腐蚀产物膜覆盖的腐蚀金属与台面侵蚀之外的保护性腐蚀产物膜覆盖的金属之间存在电位差,形成了具有很强的自催化能力的电偶腐蚀。因此,我们在材料表面可以观察到一个较深的、平坦的台面侵蚀区域,如图 6 所示。

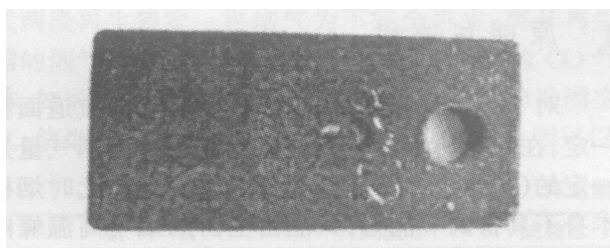


图 5 N80 钢在腐蚀条件 2 下腐蚀后腐蚀产物膜的宏观形貌

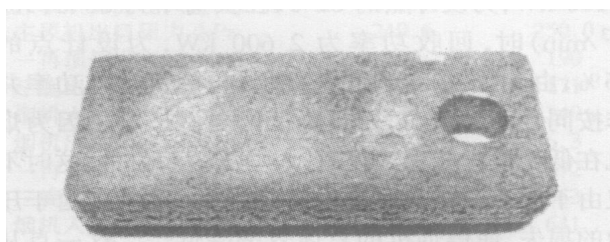


图 6 N80 钢去掉腐蚀产物后台面状腐蚀的形貌

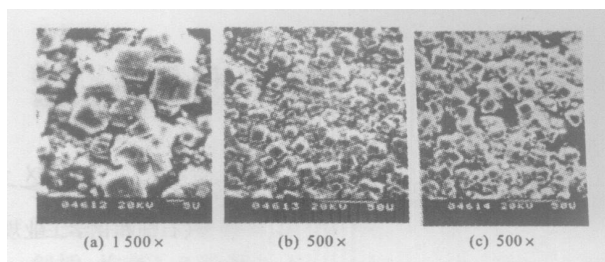


图 7 材料 N80 在腐蚀条件 2 下腐蚀后腐蚀产物膜的微观形貌

3 结论

a. 通过高温高压动态腐蚀模拟试验可知,在井下的高温、液相介质呈湍流运动的腐蚀环境中, CO_2 分压越高, N80 钢的腐蚀越严重。

b. 经对腐蚀产物的宏观和微观形貌分析可知,在流体速度为 2.62 m/s 的情况下,温度为 100°C 、 CO_2 分压为 0.03 MPa 时,发生的局部腐蚀主要为点蚀,试样表面未能形成保护性腐蚀产物膜;温度为 110°C 、 CO_2 分压为 1.488 MPa 时,材料表面极易形成腐蚀产物膜,但腐蚀产物膜局部有缺陷,在流体湍动剪应力作用下,局部腐蚀主要为台面状侵蚀。

参考文献:

- [1] Kermani M B, Smith L M. CO_2 Corrosion Control in Oil and Gas Production Design Considerations[M]. London: The Institute of Materials, 1997: 1-6.
- [2] Nyborg R. Initiation and Growth of Mesa Corrosion Attack During CO_2 Corrosion of Carbon Steel[EB/CD]. CORROSION, paper No. 48 Houston: NACE, 1998.