

酸压工况对氢化丁腈橡胶 O 型圈的损伤评价

曹大勇¹ 钟 洋² 曾德智² 赵 鹏³ 付团辉¹

1. 川南航天能源科技有限公司, 四川 泸州 646000;
2. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500;
3. 中国石油集团测井有限公司天津分公司, 天津 300280

摘 要:为考察酸压工况对橡胶密封圈的损伤程度,以氢化丁腈橡胶 O 型圈为对象,通过高温高压釜模拟现场高温高压高含酸液介质工况,以截面积变化率、拉伸性能、硬度、压缩永久变形、宏观形貌变化和密封装置变化情况为指标,对其在酸压工况下的腐蚀损伤进行了试验评价。试验结果表明:腐蚀试验后,氢化丁腈橡胶 O 型圈截面积增大、物理性能出现一定程度的下降,有变形、鼓胀、表面破损的现象发生,自由状态下 O 型圈腐蚀损伤程度大于承压状态。研究结果表明,氢化丁腈橡胶 O 型圈在试验周期范围内具有一定密封性能,长期服役时存在密封失效的风险。研究结果可为酸化压裂工况下的氢化丁腈橡胶密封体的选用提供技术参考。

关键词:酸压;氢化丁腈;O 型圈;腐蚀损伤;物理性能

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2020.06.015

Damage Assessment on HNBR O-Type Ring Under Acid Fracturing Condition

Cao Dayong, Zhong Yang², Zeng Dezhi², Zhao Peng³, Fu Tuanhui¹

1. Chuanan Aerospace Energy Technology Co., Ltd., Luzhou, Sichuan, 646000, China;
2. State Key Laboratory of Geology and Development Engineering of Oil and Gas Reservoirs, Southwest University of Petroleum, Chengdu, Sichuan, 610500, China;
3. CNPC Logging Co., Ltd. Tianjin Branch, Tianjin, 300280, China

Abstract: In order to investigate the degree of damage of rubber sealing rings under the acid fracturing condition, an experiment was carried out using HNBR O-ring in a High-Temperature High-Pressure strong acidic medium in an autoclave. The performance indicators included the rate of change of cross-sectional area, tensile properties, hardness, permanent deformation after compression, change in macro morphology and sealing properties. The experiment results showed that with the increase of cross-sectional area of the HNBR O-ring, its physical properties degenerated, and deformation, swelling and surface damage were detected after the corrosion test. The degree of corrosion damage of the O-ring in free state was more severe than that under pressurised conditions. The results showed that the HNBR O-ring has certain sealing performance within the test period, but there is a risk of sealing failure in long-term service. The study results can be used as a basis and reference for the selection of HNBR sealing ring in acidic fracturing service condition.

Keywords: Acid fracturing; HNBR; O-ring; Corrosion damage; Physical properties

收稿日期:2020-05-25

基金项目:国家自然科学基金项目“静载、振动与腐蚀作用下 H₂S/CO₂ 气井完井管柱螺纹密封面的力学损伤机制研究”(51774249)

作者简介:曹大勇(1986-),男,四川自贡人,工程师,学士,主要从事石油井下工具研发工作。E-mail:caody@cetcoil.com

0 前言

橡胶是典型的非线性材料,很小力的作用即可使其产生较大变形,适合制为密封件使用^[1-3]。但另一方面,橡胶作为高分子材料,其物理性能易受外界环境因素影响,在高温高压高含酸的储层酸化工况下服役时,极易发生性能下降,导致密封失效,威胁井场安全作业^[4-5]。

目前,桂强、侯学勤、田帅承等已对橡胶密封制品在高温高压环境、高含 CO₂ 环境、酸性环境下的耐蚀性能进行了研究^[6-10]。高温高压环境会加速橡胶的老化过程,加速其物理性能的下降;CO₂ 具有较高的溶解性,在高压环境下会在橡胶中大量溶解,破坏橡胶分子链结构,引起橡胶密封件鼓泡,甚至爆破;酸性环境可能导致密封失效,影响作业安全。而关于橡胶密封制品在酸液中腐蚀损伤的研究鲜见报道。

对此,本文以氢化丁腈橡胶为对象,采用高温高压釜模拟井场实际工况,对其在酸压条件下的腐蚀损伤进行研究,为橡胶密封制品在该工况下的使用提供参考。

1 试验方案

试验采用氢化丁腈橡胶 O 型圈作为试样。试验共设置 15 件试样,尺寸为 $\Phi 47.2 \text{ mm} \times 3.6 \text{ mm}$,实际尺寸在公差允许范围内,试样表面平整光滑。

按 GB/T 5720-2008《O 型橡胶密封圈试验方法》制备物理性能测试用试样,并按照以下步骤进行试验。

1) 将试样分为三组,第一组用于初始状态(即不进行腐蚀试验)下的试验测试;第二组用于自由状态下的试验测试;第三组用于承压状态下的试验测试,每组各 5 件。依据 GB/T 5720-2008《O 型橡胶密封圈试验方法》进行测试。

2) 使用自主设计的密封组件^[11]进行承压状态试验,见图 1。以 pH 试纸为显像剂,装配时放入清洁干净的装置空腔内,在密封盖的凹槽中装配 O 型圈后,拧紧密封盖(试样安装于密封盖上,与密封本体装配后,其压缩率约为 10%,由此实现试样的承压状态。试验采用公差配合同等水平的密封组件,使得各橡胶密封件的承压应力大致相近,同时,平行设置 5 具装配 HNBR O 型圈的密封圈夹具以减小试验误差^[12])。

3) 将装配好的密封圈夹具和用于自由状态下试验测试的试样放入高温高压釜内指定位置,倒入预配好的溶液(现场使用的酸化压裂液,其中, HCl 含量为 15%)。至完全淹没试样,形成液相环境,将釜密封,连续通入 2 h 的 N₂ 以除净釜内 O₂,升温至预定温度后(120 ℃),通 N₂ 至 70 MPa,待釜内参数稳定后关闭阀门。

4) 试验保持 168 h 后,降温泄压,取出试样,观察试

样形貌,测试试验前后试样物理性能。

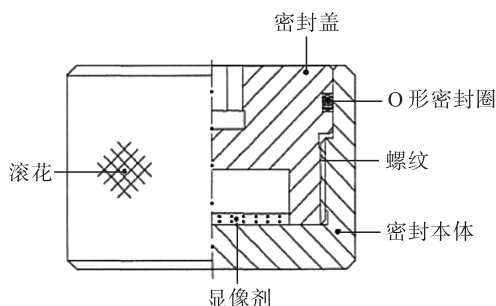


图 1 密封圈夹具图

Fig. 1 The sealing device

2 试验结果

2.1 截面积变化率对比

测量腐蚀前后各试样的截径,计算出截面积变化率,见表 1。腐蚀试验前后各组试样平均截面积变化率对比,见图 2(均以各组试样试验数据的算数平均值作为最终测试结果)。可以看出,两种状态下腐蚀后,O 型圈截面积均发生了不同程度的增大,且为不可恢复的塑性变形,服役后不可重复使用。自由状态下载面积增大程度大于承压状态,说明氢化丁腈橡胶 O 型圈在自由状态下腐蚀相对更为严重^[13-14]。

表 1 腐蚀试验前后 O 型圈截面积变化率表

Tab. 1 Change rate of O-type ring cross-sectional area before and after the corrosion test

试验状态	截径 /cm	截面积变化率 / (%)	平均截面积变化率 / (%)
初始状态	3.49	0	0
自由状态	3.88	0.24	0.20
	3.77	0.17	0.20
	3.82	0.20	0.20
承压状态	3.75	0.15	0.16
	3.80	0.19	0.16
	3.73	0.14	0.16

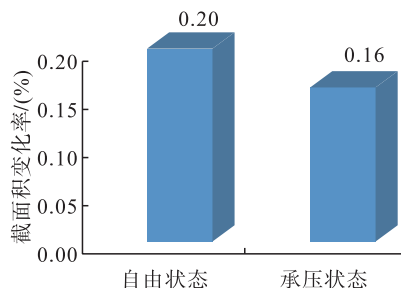


图 2 腐蚀试验前后 O 型圈平均截面积变化率对比图

Fig. 2 Change rate comparison of O-type ring average cross-sectional area before and after the corrosion test

实际使用中,橡胶 O 型圈服役状态一般均为承压状态,因此应以承压状态下的测试结果作为其应用时的主要参考依据^[15-19]。

2.2 物理性能分析

2.2.1 拉伸性能和硬度分析

腐蚀试验前后 O 型圈的拉伸性能变化见表 2,硬度变化见表 3,拉伸性能和硬度的测试结果见图 3 ~ 5^[15-19]。可以看出,腐蚀试验后,试样拉伸强度、拉断伸长率、硬度均下降。与自由状态下试验结果对比,承压状态下腐蚀后橡胶材料的三种性能下降程度均更小,说明其在承压状态下表现出更好的耐酸液腐蚀性能。

表 2 腐蚀试验前后 O 型圈拉伸性能变化表

Tab.2 Tensile properties change of O-type ring before and after the corrosion test

试验状态	拉伸强度 /MPa	平均拉伸强度 /MPa	拉断伸长率 /(%)	平均拉断伸长率 /(%)
初始状态	16.70	16.70	331.4	331.4
自由状态	13.85	13.45	309.2	303.5
	13.20	13.45	297.7	303.5
	12.95	13.45	298.4	303.5
	13.15	13.45	305.4	303.5
	14.10	13.45	306.8	303.5
承压状态	16.70	16.65	327.1	322.7
	16.65	16.65	319.6	322.7
	16.60	16.65	323.5	322.7
	16.70	16.65	325.4	322.7
	16.60	16.65	317.9	322.7

表 3 腐蚀试验前后 O 型圈硬度变化数据表

Tab.3 The hardness of O-type ring

试验状态	硬度 /HA	平均硬度 /HA
初始状态	72	72
自由状态	66	62
	61	62
	59	62
	68	62
承压状态	71	70
	71	70
	68	70

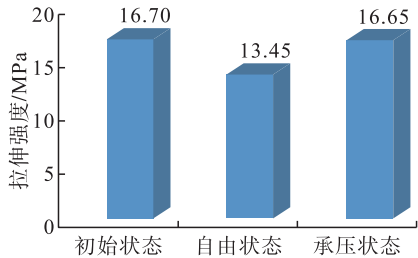


图 3 腐蚀试验前后 O 型圈平均拉伸强度对比图

Fig.3 Comparison of the average tensile strength of O-type ring before and after the corrosion test

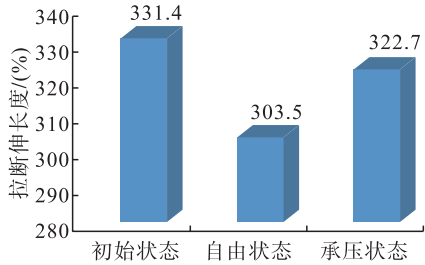


图 4 腐蚀试验前后 O 型圈平均拉断伸长率对比图

Fig.4 Comparison of the average elongation at break of O-type ring before and after the corrosion test

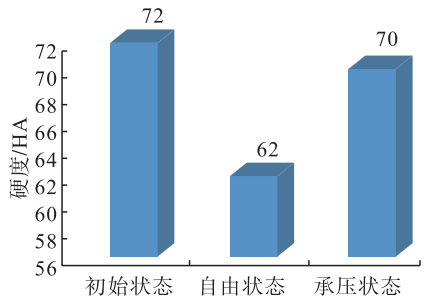


图 5 腐蚀试验前后 O 型圈平均硬度对比图

Fig.5 Comparison of the average hardness of O-type ring before and after the corrosion test

2.2.2 压缩永久变形

腐蚀前后橡胶 O 型圈的压缩永久变形见表 4 及图 6,两种状态下试验后 O 型圈的压变均增大。承压状态下增大程度略低于自由状态下增大程度,但增幅仍达到 50% 左右,腐蚀程度严重。

表 4 腐蚀试验前后 O 型圈压缩永久变形变化

Tab.4 Change of compression permanent deformation of O-type ring before and after the corrosion test

试验状态	压缩永久变形 /(%)	平均压缩永久变形 /(%)
初始状态	52.5	52.5
自由状态	81.7	83.1
	85.2	83.1
	82.4	83.1
	77.4	83.1
承压状态	77.4	76.0
	75.6	76.0
	75.0	76.0

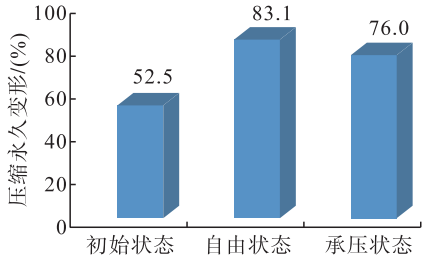


图 6 腐蚀试验前后 O 型圈平均压缩永久变形对比图

Fig.6 Comparison of the average compression permanent deformation of O-type ring before and after the corrosion test

2.3 腐蚀后形貌变化及密封情况

氢化丁腈橡胶 O 型圈腐蚀试验后的宏观及显微镜下观察(25 倍)的形貌见图 7。从图 7 可以看出,自由状态下腐蚀后,O 型圈发生了变形、鼓胀、表面破损的现象。而在承压状态下腐蚀后,O 型圈同样发生了变形和一定程度上的鼓胀现象,但表面保持光滑,无破损,腐蚀程度比自由状态下的腐蚀程度较低。

密封装置中的显像剂变化情况见图 8。从图 8 可以看出,密封装置打开后,显像剂(pH 试纸)未变色,内部无液体,同时 O 型圈与密封盖上的沟槽保持贴合,说明在试验持续时间内,氢化丁腈橡胶 O 型圈密封性能保持

良好,但考虑到其物理性能出现一定程度的下降,该工况下长时间服役时,存在腐蚀损伤导致密封失效的风险^[20-21]。



图 7 橡胶圈自由状态下腐蚀试验后形貌图

Fig. 7 Morphology of O-type ring under free state after corrosion test



a) 密封装置 1#
a) Sealing device 1#



b) 密封装置 2#
b) Sealing device 2#

图 8 显像剂的变化图

Fig. 8 The changes in imaging agents

3 结论

氢化丁腈橡胶 O 型圈在模拟高温高压酸液环境中服役后,截面积变大,拉伸强度和硬度下降,压缩永久变形增大,试样表面出现破损,服役后不可重复使用。

密封试验结果表明,氢化丁腈橡胶 O 型圈在试验周期范围具有一定的密封性能,但因其物理性能下降,长期服役时存在密封失效的风险。

建议继续进行其余性能更优异的橡胶材质在该酸压工况下的腐蚀损伤研究,或对现有氢化丁腈橡胶的制造工艺进行优化研究。

Zhang Juhua, Wang Zhen, Zhang Hongyan, et al. Molecular Structure and Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber [J]. Journal of Materials Engineering, 2011 (2): 31-34.

[3] 梁 滔. 氢化丁腈橡胶的加工技术与应用进展[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(2): 158-163.

Liang Tao. Advances of Processing Technology and Application of Hydrogenated Nitrile Rubber [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2017, 40 (2): 158-163.

[4] 赵建勇, 岳 红, 陈兵勇, 等. 氢化丁腈橡胶耐热老化性能的研究[J]. 粘接, 2013, 34(10): 48-51.

Zhao Jianyong, Yue Hong, Chen Bingyong, et al. Study of Heat Aging Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber [J]. Adhesion, 2013, 34 (10): 48-51.

[5] Zeng Dezhi, He Qiyao, Li Tan, et al. Corrosion Mechanism of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber O-Ring Under Simulated Wellbore Conditions [J]. Corrosion Science, 2016, 107 (6): 145-154.

[6] 桂 强, 付含琦, 李 晶, 等. 丁腈橡胶性能稳定化研究[J]. 弹性体, 2015, 25(5): 56-59.

Gui Qiang, Fu Hanqi, Li Jing, et al. Research of Stabilizing Performance of Acrylonitrile Butadiene Rubber [J]. China Elastomerics, 2015, 25 (5): 56-59.

[7] 侯学勤, 范金娟. 橡胶密封件的失效分析与橡胶断口形态

参考文献:

[1] 黄 鑫, 董秀成, 肖春跃, 等. 非常规油气勘探发现状及发展前景[J]. 天然气与石油, 2012, 30(6): 38-41.

Huang Xin, Dong Xiucheng, Xiao Chunyue, et al. Present Situation and Development Prospect of Unconventional Oil and Gas Exploration and Development [J]. Natural Gas and Oil, 2012, 30 (6): 38-41.

[2] 章菊华, 王 珍, 张洪雁, 等. 氢化丁腈橡胶的结构与性能研究[J]. 材料工程, 2011(2): 31-34.

- [J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(12): 33-37.
- Hou Xueqin, Fan Jinjuan. Failure Analysis of Rubber Sealing Elements and Rubber Fracture Morphology [J]. World Rubber Industry, 2010, 37 (12): 33-37.
- [8] 田帅承, 李再峰. 氟橡胶/氢化丁腈橡胶复合材料的性能与结构研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(10): 581-585.
- Tian Shuaicheng, Li Zaifeng. Study on Properties and Structure of FKM/HNBR Composite [J]. China Rubber Industry, 2017, 64 (10): 581-585.
- [9] 曾德智, 李 坛, 雷正义, 等. 承压状态下氟橡胶 O 型密封圈耐酸性介质腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(8): 88-92.
- Zeng Dezhi, Li Tan, Lei Zhengyi, et al. Corrosion Resistance to Acid Medium of Fluorine Rubber O-Ring in Compressive Stress State [J]. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38 (8): 88-92.
- [10] Zhu Dajiang, Lin Yuanhua, Ma Huiyun, et al. Experimental Studies on CO₂ Corrosion of Rubber Materials for Packer Under Compressive Stress in Gas Wells [J]. Engineering Failure Analysis, 2017, 80: 11-23.
- [11] 侯 铎, 曾德智, 张 智, 等. 一种承压状态下橡胶密封性能和腐蚀性能检验方法及装置: CN102661836 A [P]. 2012-09-12.
- Hou Duo, Zeng Dezhi, Zhang Zhi, et al. Test Method and Device for Rubber Sealing Performance and Corrosion Performance Under Pressure: CN102661836 A [P]. 2012-09-12.
- [12] 曾德智, 李 坛, 周之入, 等. 高温高压高 CO₂ 环境中橡胶 O 型圈的腐蚀损伤实验研究[J]. 核动力工程, 2015, 36(5): 194-198.
- Zeng Dezhi, Li Tan, Zhou Zhiru, et al. Experiment Research on Corrosion Damage of Rubber O-ring in High Temperature and High Pressure High CO₂ Environment [J]. Nuclear Power Engineering, 2015, 36 (5): 194-198.
- [13] Zhang Fuying, Shui Haoche, Zhang Yufei. Parameter Optimization of Sealing Performance for Packer Rubber [J]. Industrial Lubrication and Tribology, 2019, 71 (5): 664-671.
- [14] Bernstein R, Gillen K T. Predicting the Lifetime of Fluorosilicone O-Rings [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94 (12): 2017-2113.
- [15] 杨冠科. 酶技术在压裂酸化中的应用研究[J]. 天然气与石油, 2013, 31(5): 50-54.
- Yang Guanke. Application of Enzyme Technology in Fracturing and Acidizing [J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31 (5): 50-54.
- [16] 曾德智, 李 坛, 雷正义, 等. 橡胶 O 型圈耐 CO₂ 腐蚀测试及适用性评价[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2014, 36(2): 145-151.
- Zeng Dezhi, Li Tan, Lei Zhengyi, et al. CO₂ Corrosion Resistance Test and Applicability Evaluation of Rubber O-ring [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2014, 36 (2): 145-151.
- [17] 黄 霞, 程礼军, 李克智, 等. 川东北地区碳酸盐岩储层深度酸压技术[J]. 天然气与石油, 2012, 30(3): 40-44.
- Huang Xia, Cheng Lijun, Li Kezhi, et al. Application of Deep Acid Fracturing Technology in Northeastern Sichuan Carbonate Reservoir [J]. Natural Gas and Oil, 2012, 30 (3): 40-44.
- [18] Hao Dong, Li Dongxu. Determination of Dynamic Mechanical Properties of Carbon Black Filled Rubbers at Wide Frequency Range Using Havriliak-Negami Model [J]. European Journal of Mechanics—A/Solids, 2015, 53: 303-310.
- [19] Amirshaqai N, Salami-Kalajahi M, Mahdavian M. Investigation of Corrosion Behavior of Aluminum Flakes Coated by Polymeric Nanolayer: Effect of Polymer Type [J]. Corrosion Science, 2014, 87: 392-396.
- [20] 李 远, 陈 平, 张志广, 等. 硫化氢腐蚀丁腈橡胶的机理[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(1): 38-41.
- Li Yuan, Chen Ping, Zhang Zhiguang, et al. Corrosion Mechanism of Nitrile Rubber in Hydrogen Sulfide [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37 (1): 38-41.
- [21] 张 瑞, 李 奔, 冯丽莹, 等. 四丙氟橡胶在含 H₂S 和 CO₂ 酸性环境中的耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(8): 582-586.
- Zhang Rui, Li Hang, Feng Liying, et al. Corrosion Resistance of Tetrafluoroethylene-Propylene Rubber in H₂S/CO₂ Acidic Environment [J]. Corrosion & Protection, 2018, 39 (8): 582-586.