

压应力对特殊螺纹套管材料腐蚀的影响

王新虎, 尹成先, 王建东

(中国石油天然气集团公司 石油管工程技术研究院, 陕西 西安 710065)

摘要: 设计模拟材料承受压应力的夹具, 运用高温高压釜, 试验研究不同压应力下两种套管钢材料在硫化氢、二氧化碳与氯离子共同作用下的腐蚀速率, 测试压应力作用下套管钢材材料的腐蚀电化学行为。结果表明: 在试验介质中石油套管材料腐蚀形态为点蚀, 压应力的增加对试样的腐蚀有促进作用; 当压应力小于材料屈服强度的一半时, 材料腐蚀不明显, 当压应力大于材料拉伸屈服强度的一半以后, 材料腐蚀速率快速增加; 石油套管与油管特殊螺纹接头密封面及扭矩台肩压应力设计值不应超过材料屈服强度的一半。

关键词: 套管; 油管; 特殊螺纹; 碳钢; 不锈钢; 压应力; 腐蚀

中图分类号: TG 142; TG 171

文献标志码: A

Influence of compressive stress on corrosion of premium connection casing material

WANG Xin-hu, YIN Cheng-xian, WANG Jian-dong

(CNPC Tubular Goods Research Center, Xi'an 710065, China)

Abstract: The fixture was design to simulate material enduring compressive stress, and the fixture was put in high temperature autoclave, and the corrosion rates of two kinds of casing materials (carbon steel and stainless steel) enduring compressive stress were tested in H_2S and CO_2 and CL water solution. The corrosion electrochemical behaviors of the steel casing were tested under compressive stress. The results show that the corrosion morphology of oil casing is pitting in the test medium. The compressive stress accelerates the corrosion of petroleum casing steel. When the compressive stress is less than the half of the material yield strength, material corrosion is not obvious, and the corrosion rate increases quickly when compressive stress is greater than the half of the yield strength. The compressive stress design values of oil casing and tubing premium connection sealing surface and torque shoulder should not exceed the half of yield strength of material.

Key words: casing; tubing; premium connection; carbon steel; stainless steel; compressive stress; corrosion

西部某油田多口井超级 13Cr 油管特殊螺纹接头扭矩台肩附近发生腐蚀, 外螺纹接头端面和接箍副扭矩台肩位置有一定的倒角, 当流体流过时会形成紊流, 从而产生冲刷腐蚀^[1]。李振智等^[2]发现在油套管特殊螺纹扭矩台肩处发生缝隙腐蚀, 造成腐蚀穿孔。傅朝阳等^[3]发现油、套管腐蚀形态的形成与流体的冲刷磨蚀作用和油管连接处的缝隙腐蚀作用有关。高速流体流过 API 圆螺纹接头时, 流场发生突变, 流线先扩大, 然后又收缩, 由此会造成局部涡流和较大的压力波动, 局部区域出现超低压, 造成

流场诱导腐蚀^[4]。特殊螺纹套管在接头部位的腐蚀程度比管体严重, 即使高合金耐腐蚀管材在严酷腐蚀环境中也发生接头局部腐蚀。姚京等^[5]发现压应力下 1Cr18Ni9 不锈钢在沸腾 $MgCl_2$ 溶液中产生了应力腐蚀裂纹。褚武扬等^[6]发现 LC4 铝合金在 3.5% NaCl 水溶液中当压缩位移大于临界值后产生压应力腐蚀裂纹。周长海^[7]发现压应力促进了几种金属材料 (纯 Ni、Fe、Fe-xCr、Ni-xCr、Fe-xNi 合金) 的高温氧化速率。笔者研究压应力对钢铁材料在硫化氢、二氧化碳与氯离子共同作用下腐蚀的影

响规律。

1 试验材料及方法

如图 1 所示,特殊螺纹接头在上扣紧固后,内螺纹接头扭矩台肩与外螺纹接头端面紧密压在一起,所以此处除了结构不连续外,还受到压应力作用。压应力也会影响此处腐蚀。

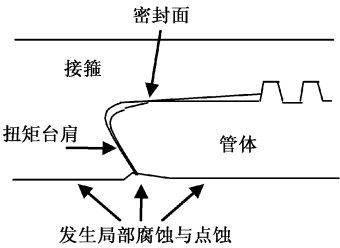


图 1 特殊螺纹接头结构及通常发生腐蚀的部位
Fig.1 Configuration of premium connection and its position occuring corrosion usually

试验用石油套管材料为标准 API Spec 5CT 规定的 L80(1 类)钢级套管以及非 API 标准规定的超级 13 Cr 材料,其化学成分经过 Baird Spectrovac2000 直读光谱仪与 LECO CS-444 红外碳硫分析仪分析确定,结果见表 1。

表 1 材料化学成分

Table 1 Chemical composition of material

套管钢级或材料种类	化学组成/%							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
L80(1 类)	0.25	0.11	1.42	0.019	0.006	0.01	0.01	0.15
超级 13 Cr	0.026	0.23	0.40	0.028	0.0006	12.85	5.42	2.20

试验夹具和试样采用相同的材料,夹具结构如图 2 所示。固定横梁的厚度为 6 mm,支撑立柱为 $\Phi 10$ mm 螺栓。

利用螺栓的螺纹旋紧产生试样的预紧压应力,将载荷通过垫片分散传递到试样上的均力块后加载到试样上各点。由于试样及夹具尺寸限制无法测量获得试样的压应力,利用螺栓的位移与施加到试样上的载荷的关系,只要用螺旋测微器控制螺栓的位移变化,就可以控制施加到试样上的预紧压应力。用有限元模拟方法获得这个载荷关系。

本夹具设计中的接触问题为平面对平面接触。用有限元分析方法分析线弹性范围内接触问题,具有较高精度。采用直接约束的接触算法,对大面积接触,能根据物体的相互作用自动探测接触区域,施加接触约束。这种方法对接触的描述精度高。两接触物体定义为可变形接触体,采用三维实体六面体

单元划分网格。

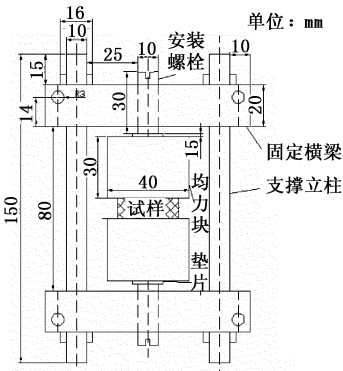


图 2 夹具示意图
Fig.2 Schematic diagram of fixture

对螺栓螺纹的位移与施加到试样上的载荷的关系进行分析,得到了位移和平均预紧压应力的近似直线关系(图 3),采用此关系进行加载位移的计算和试验。

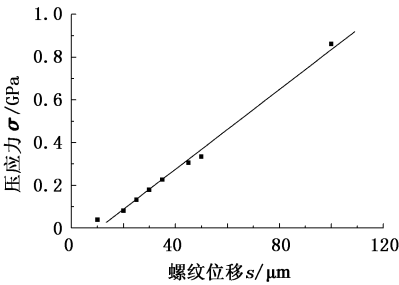


图 3 螺栓螺纹位移与预紧压应力关系
Fig.3 Relation between bolt thread displacement and compressive stress induced by tighten bolt

试样选用有效段长度为 10 mm 的 $\Phi 4$ mm 棒状试样。试样的有效段用水砂纸从 100 $^\#$ 、400 $^\#$ 、800 $^\#$ 、1200 $^\#$ 、1500 $^\#$ 逐级打磨,使试样表面呈镜面。打磨标号后,经金属清洗剂除油,然后再在丙酮中超声波清洗 20 min,烘干,称重,记录试样腐蚀前的质量,再经清洗干燥后置于干燥器中备用。佩戴细纱手套将试样装夹在夹具上,试样的有效段用丙酮擦洗保护后再对其余部分用 LG31 耐高温胶密封,以避免产生缝隙腐蚀。

2 试验结果

2.1 L80(1 类)钢级材料腐蚀

在常压条件下用 L80(1 类)钢级材料进行腐蚀试验。加入分析纯 Na_2S 代替通入 H_2S 气体,用盐酸调节溶液 pH 至计算值,然后封闭反应釜,向溶液中通入 CO_2 ,4 h 后溶液饱和, Cl^- 质量浓度为 100 g/L,试验温度 65 $^\circ C$,时间为 168 h。

图 4 给出了用失重法测量的腐蚀速率。表明均匀腐蚀不严重。用体视显微镜与扫描电镜观察试样表面腐蚀形貌,发现腐蚀形态主要为点蚀。相比均匀腐蚀,点蚀是危险的腐蚀类型,用扫描电镜对观测区域内的点蚀密度和蚀坑几何尺寸进行测量与统计,图 5 为典型的扫描电镜观察与分析形貌,图 6 为测量的点蚀严重程度随压应力变化情况,其中, σ_s 为材料的屈服强度。相比点蚀密度,点蚀深度更能反映点蚀的危害程度,结果表明腐蚀速率随压应力总体呈现增加趋势,当压应力水平低于 0.5,压应力

对 L80 钢材料腐蚀影响较小,当压应力水平大于 $0.8\sigma_s$ 时腐蚀速率显著增加。

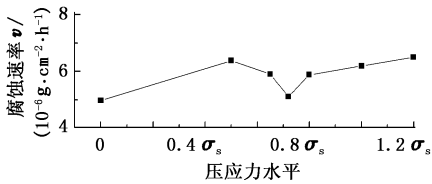


图 4 L80(1 类) 钢级套管材料的失重法腐蚀试验结果

Fig. 4 Corrosion test result of L80(1) casing materials using weight loss method

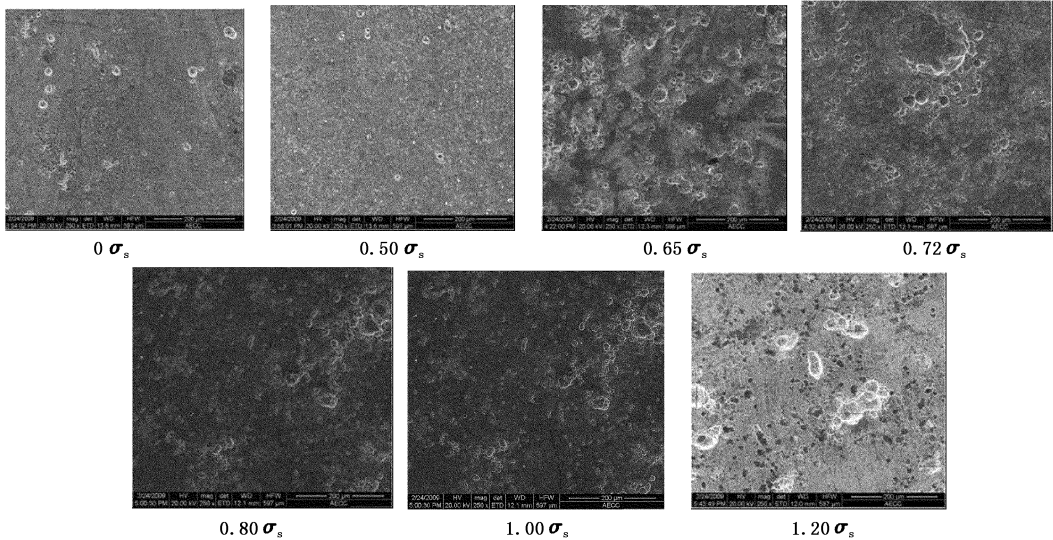


图 5 L80(1 类) 钢级套管材料在各种压应力下的腐蚀形貌

Fig. 5 Corrosion appearance of L80(1) casing materials at compressive stress

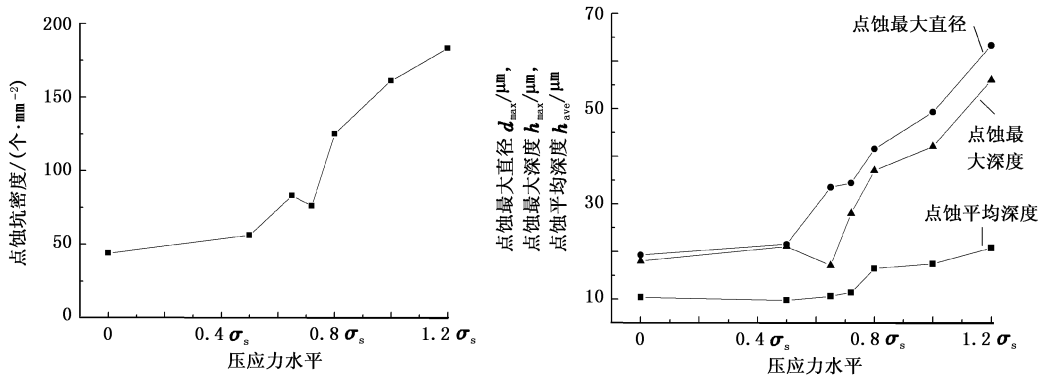


图 6 L80(1 类) 钢级套管材料的点蚀程度与压应力关系

Fig. 6 Relation between compressive stress and pitting corrosion of L80(1) casing materials

2.2 超级 13Cr 材料腐蚀

在高温高压釜中进行有腐蚀性气体 H_2S/CO_2 共同作用下的腐蚀,试验总压力 10.34 MPa, H_2S 分压 0.21 MPa, CO_2 分压 3.45 MPa, Cl^- 质量浓度 100

mg/L,温度 90 ℃,试验时间为 72 h。
如图 7 所示,材料腐蚀形态为点蚀,根据点蚀坑的密度和点蚀坑的大小,可以看出压应力增加对试样的腐蚀速率有一定的促进作用。

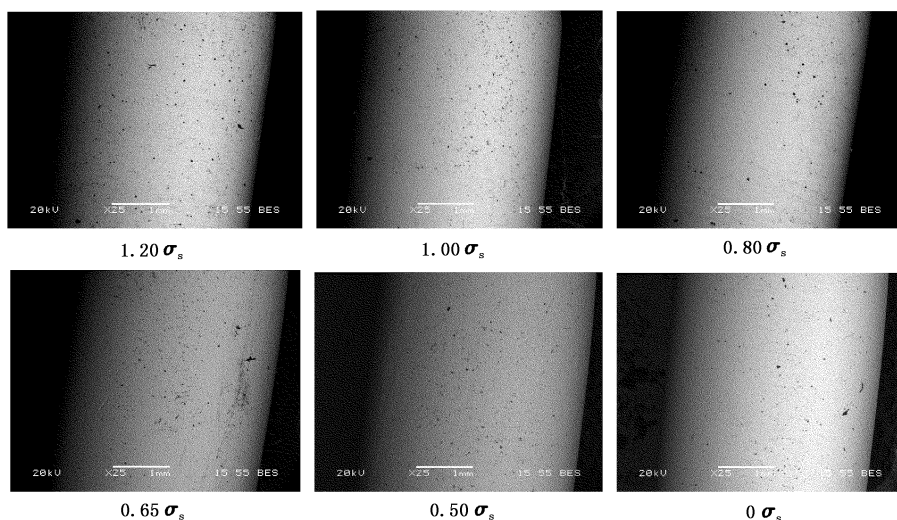


图 7 超级 13Cr 材料在各种压应力下的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion appearance of HP13Cr materials at compressive stress

2.3 L80(1 类) 钢级材料电化学试验结果

压应力对材料腐蚀的影响,在电化学参量上表现为自腐蚀电位 E_c 、自腐蚀电流密度 I_c 、点蚀电位 E_b 、交流阻抗谱和极化行为随压应力的变化。

图 8 给出了不同压应力作用下 L80(1 类) 钢级材料腐蚀电化学行为。从图 8 可以看出,材料在相

同溶液同一条件下具有相似的极化行为特征,但随着压应力增大自腐蚀电位 E_c 和点蚀电位 E_b 都相应负移,这表明其热力学稳定性变差,腐蚀倾向增加。从软件拟合求解出的自腐蚀电流密度 I_c 对比来看,随着压应力水平的增加,腐蚀速率增大。

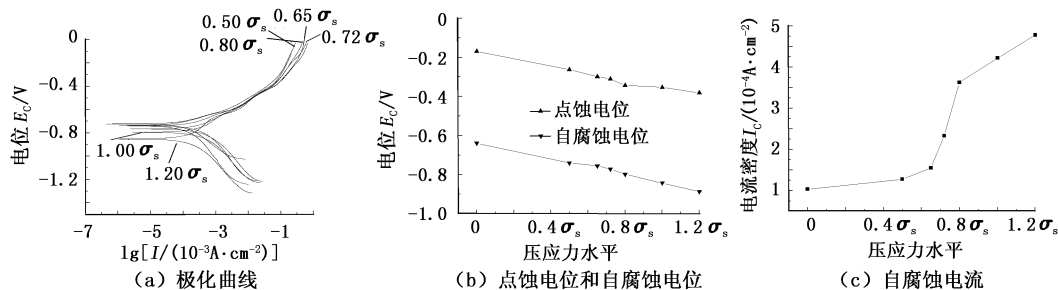


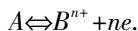
图 8 不同压应力作用下 L80(1 类) 钢级材料腐蚀电化学行为

Fig.8 Corrosion electrochemistry of L80(1) casing materials at compressive stress

3 分析讨论

对于存在应力作用下材料腐蚀的增加,按照 Gutaman^[8] 的理论实质应归因于对金属热力势(或化学位)的影响,从而导致对金属平衡电势、电极电势的影响而引起的。研究金属应变电化学过程需要考虑化学反应活化自由能变化、电荷传递反应自由能变化以及力学应变能对反应的影响。

对一个不受力状态的可逆电极反应:



阳极反应和阴极反应的电流密度分别为

$$\vec{I} = nF \vec{k}_a C_R \exp\left(\frac{\alpha n F E}{RT}\right) = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}\right) =$$

$$I_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{\beta_a}\right). \quad (2)$$

$$\vec{I} = nF \vec{k}_a C_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF\Delta E}{RT}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c}\right). \quad (3)$$

外电路电流为

$$I = \vec{I} - \vec{I} = I_0 \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c}\right) \right]. \quad (4)$$

式中, $\vec{I}$, $\vec{I}$ 分别为未变形电极的阳极电流(正向半反应)和阴极电流(逆向半反应); $\vec{k}_a$ 和 $\vec{k}_a$ 分别为正、逆方向反应速度常数。

受力应变状态下的电化学反应,总自由能变化为

$$\Delta G_{A \rightarrow B}^{\neq} = \Delta G_{A \rightarrow B}^{\neq} + \alpha n F E + W_{\sigma, A \rightarrow B}, \quad (5)$$

$$\Delta G_{B \rightarrow A}^{\neq} = \Delta G_{B \rightarrow A}^{\neq} + (1 - \alpha) n F E + W_{\sigma, B \rightarrow A}. \quad (6)$$

式(5)、(6)中,第一项为化学反应的活化自由能变化,第二项为电荷传递反应的自由能变化,第三项为施加的应力(或应变)引起的体系自由能的变化。

承受应力状态下式(2)、(3)变为

$$\vec{I}' = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{W_{\sigma, A \rightarrow B}}{RT}\right) =$$

$$\vec{I} \exp\left(-\frac{W_{\sigma, A \rightarrow B}}{RT}\right).$$

$$\vec{I}' = I_0 \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F \Delta E}{RT}\right) \exp\left(-\frac{W_{\sigma, B \rightarrow A}}{RT}\right) =$$

$$\vec{I} \exp\left(-\frac{W_{\sigma, B \rightarrow A}}{RT}\right).$$

代入式(4),此时外电路电流变为

$$I' = \vec{I}' - \vec{I}' = I_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{\beta_a}\right) \exp\left(-\frac{W_{\sigma, A \rightarrow B}}{RT}\right) -$$

$$I_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c}\right) \exp\left(-\frac{W_{\sigma, B \rightarrow A}}{RT}\right) =$$

$$I_0 \left[\exp\left(\frac{\Delta E}{\beta_a} - \frac{W_{\sigma, A \rightarrow B}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta E}{\beta_c} - \frac{W_{\sigma, B \rightarrow A}}{RT}\right) \right].$$

弹性应变条件下,得到溶解电流为

$$I' = \vec{I} \exp(\Delta PV/RT) - \vec{I}. \quad (7)$$

式中, ΔPV 表示力学作用; R 为阿佛加德罗常数; T 为温度。

由式(7)可以看出,在弹性应变阶段,力学作用会对金属阳极电流产生影响,而不会影响阴极电流。

压应力造成的应变能是促进点蚀发生的动力,同时也影响点蚀坑的形貌,在扫描电镜下仔细观察点蚀坑的形貌变化,当压应力小于屈服强度时,点蚀坑由半球形状逐渐演化半长椭球,这可能与点蚀的驱动力为弹性应变能有关,韩忠英等^[9]认为点蚀的形貌由初始的半球形状逐渐演化为半长椭球;点蚀的演化形貌为体系应变能与点蚀内表面的表面能共同竞争的结果,应变能加速点蚀形状参数的变化,而表面能则抵制点蚀的形状演化。

本试验发现当压应力大于屈服强度时,点蚀坑为倒三棱锥形貌,可能与阳极溶解选择在三个晶粒交界处有关,说明塑性应变能使点蚀坑形貌发生了改变。这说明塑性应变能与弹性应变能影响点蚀的机理可能有差别。受力金属电化学行为的特点是由于不同变形阶段的金属化学位不同决定的,化学位的数值则决定于变形过程中形成并导致形变强化的位错亚结构。塑性变形条件下,在各种结构缺陷中位错对变形

能作出了主要贡献,位错密度与塑性变形程度间的关系几乎是线性的。形变强化和位错塞积群的形成对金属的力学化学活性起着决定性的作用。

塑性变形的金属局部阳极溶解电流可表示为

$$I' = \vec{I} \exp(n \Delta \tau / \alpha R' T) - \vec{I}. \quad (8)$$

其中

$$R' = k N_{\max}.$$

式中, $\Delta \tau$ 为材料形变强化程度; α 为位错密度; n 为塞积群中的位错数; k 为玻耳兹曼常数; $N_{\max}$ 为单位体积内的最大位错数。

当电位偏离平衡电位足够远时,忽略 $\vec{I}$ 值,此时变形引起的阳极电流增量为

$$\Delta \vec{I} = \vec{I} [\exp(n \Delta \tau / \alpha R' T) - 1]. \quad (9)$$

因此,在形变强化阶段塑性变形时,随着位错在障碍前形成的平面塞积群数量的增加,位错周围局部平衡电位降低,使金属阳极溶解过程加速,阴极反应同样被加速,所以塑性变形阶段力学化学效应比弹性应变阶段增长显著。

总之,力学作用,无论是压缩还是拉伸,在一定条件下,都将导致金属腐蚀速度的加速,但不同形变阶段金属力学化学活性存在一定的差别。弹性应变对金属腐蚀溶解过程产生作用,但是否影响阴极过程目前的认识上仍然存在不同的看法;塑性应变对金属腐蚀过程的影响由于形变强化和位错塞积群的形成对金属的力学化学活性起着决定性的作用,目前统一认为对阴/阳极过程均有促进作用。

4 结 论

(1)在试验介质中石油套管材料以 H_2S 腐蚀为主导,腐蚀形态为点蚀,压应力的增加对试样的腐蚀有促进作用。

(2)当压应力小于材料屈服强度的一半时,材料腐蚀不明显;当压应力大于材料屈服强度的一半以后,材料腐蚀速率快速增加。建议石油套管与油管特殊螺纹接头密封面及扭矩台肩压应力设计值不应超过材料屈服强度的一半。

参考文献:

- [1] 吕拴录,赵国仙,王新虎,等.特殊螺纹接头油管腐蚀原因分析[J].腐蚀与防护,2005,26(4):179-181.
LÜ Shuan-lu, ZHAO Guo-xian, WANG Xin-hu, et al. Analysis of downhole premium connection tubing corrosion [J]. Corrosion & Protection, 2005, 26(4): 179-181.