苛刻环境中钛合金石油管材的抗腐蚀性能研究

高文平1, 吕祥鸿1, 谢俊峰2, 计 玲3, 赵密锋2, 梁建军3, 梁 伟1, 赵国仙1

(1. 西安石油大学,陕西西安 710065)(2. 中国石油塔里木油田分公司,新疆 库尔勒 841000)(3. 中国石油新疆油田分公司,新疆 克拉玛依 834000)

摘 要:通过高温高压腐蚀速率和应力腐蚀开裂(SCC)性能评价试验,辅以原位电化学测试分析,研究 TC4 钛合金石油管 材在苛刻 CO₂环境中的腐蚀行为和耐蚀机理。结果表明:TC4 钛合金在高温高压 CO₂腐蚀环境中具有极其优越的抗均匀腐蚀、 局部腐蚀和 SCC 性能,在高达 220 ℃的温度条件下均匀腐蚀速率仅为 0.0012 mm/a。TC4 钛合金在 CO₂环境中的阳极极化曲 线均有明显钝化区,腐蚀反应为阳极过程控制;随温度升高,TC4 钛合金的自腐蚀电位降低,极化电阻减小,电化学腐蚀的 热力学驱动力增大,而动力学阻滞性能减弱,腐蚀速率增大;但在高温 CO₂腐蚀环境中,TC4 钛合金的保护电位和点蚀电位 较高,仍具有良好的钝化和再钝化能力,其在 180 ℃时的极化电阻高达 2328.2 Ω·cm²,具有良好的抗 CO₂腐蚀性能。

关键词: TC4 钛合金; CO₂腐蚀; 腐蚀速率; SCC; 点蚀电位

中图法分类号: TG146.2⁺3 文献标识码: A 文章编号: 1002-185X(2018)01-0151-06

随着世界对油气资源需求的日益增长,促使油气田的开发逐渐向纵深发展。国内外一些著名油田,如塔里木大北气田,墨西哥湾、北海等地区油田多数井的垂直井深已经超过 9000 m,地层压力超过 140 MPa,地层温度超过 200 ℃,已达到超高压高温钻完井的水平^[1]。高压高温、超高压高温井的不断涌现致使勘探开发难度逐渐增大,钻完井问题明显增多。最为突出的问题体现在由于井深过大,管柱长度极大,井口悬挂器的拉伸载荷极大,对井口设备提出了更高要求,也对井口部位管柱的开裂敏感性提出更高的要求。除此之外,由于高压高温、超高压高温井一般含有 CO₂、H₂S 和 Cl⁻, 苛刻的井底温度、压力及腐蚀工况条件迫切需要使用高强度的耐蚀石油管材(OCTG)。

钛合金具有高的比强度、良好的高温机械性能和极强的抗腐蚀性能,使其成为 21 世纪的新型材料^[2-7]。从上个世纪 80 年代中期,国外已经将钛合金用于一些高压高温、超高压高温热酸性油气井(如墨西哥湾)的套管、油管及一些井下工具的制造材料^[2]。国内各大钢管制造公司和科研院所,如宝钢、天钢、华菱钢管、西北有色金属研究院和宝钛实业等都在积极研发钛合金石油管材。但是,由于目前在塔里木、川西北等油田的高压高温井还没有采用钛合金石油管材,对钛合金石油管材在苛刻井下环境中的腐蚀行为和耐蚀机理研究很少。本研

究通过高温高压腐蚀速率和抗应力腐蚀开裂(SCC)性能评价试验,辅以电化学测试分析,探讨 TC4 (Ti-6Al-4V)钛合金石油管材在 CO₂环境中的腐蚀行为 和耐蚀机理,以期为其在高压高温、超高压高温井苛刻 环境中的使用提供数据和理论支撑。

1 实 验

试验材料选用 TC4 (110ksi (758 MPa) 钢级) 钛合 金油管,规格尺寸为 Φ88.9 mm×6.45 mm,化学成分(质 量分数)为:Al6.0%, V4.2%, Fe0.04%, C0.01%, N0.01%, O0.09%。高温高压失重腐蚀试样尺寸为 50 mm×10 mm×3 mm,最终打磨为 1200#水砂纸,表面粗糙度≤1.6 µm; 抗 SCC 性能测试采用四点弯曲光滑试样,尺寸为 115 mm×15 mm×5 mm,用砂纸人工将试样表面抛光, 最高的砂纸粒度为 600#,终极划痕与试样的长边平行; 电化学测试试样是测试面面积为 1.13 cm² 的圆片状试 样,厚度为 3 mm。

钛合金油管高温高压腐蚀速率测试试验条件为模拟 某油田苛刻生产工况腐蚀条件,即温度分别为 160, 180, 200 和 220 ℃; CO₂分压分别为 3.84, 4.16, 4.48 和 4.80 MPa; 试验介质为模拟某油田地层水; 试验时间为 360 h, 详见表 1。

均匀腐蚀速率的计算方法为:

收稿日期: 2017-01-10

基金项目:国家自然科学基金 (51271146);陕西省自然科学基础研究计划 (2016JM5064);陕西省石油专用管腐蚀与防护重点科技创新 团队基金

作者简介: 高文平, 女, 1991 年生, 硕士, 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065, E-mail: 13772072471@sina.cn

(1)

$$v_{\rm corr} = \frac{365000\Delta g}{vtS}$$

式中, v_{corr} 为均匀腐蚀速率,mm/a; Δg 为试样失重,g; γ 为材料密度,g/cm³ (TC4 为 4.5 g/cm³); t为试验时 间,d; S为试样表面积,mm²。

钛合金油管在高温高压苛刻环境中的抗 SCC 性能 评价试验的温度和 CO₂分压分别为 200 ℃和 4.48 MPa, 试验介质为模拟某油田地层水,加载应力为 90%YS_{min} (最低屈服强度),即 682.2 MPa,试验时间为 720 h(见 表 1)。

钛合金油管在苛刻环境中的电化学特性测试的模拟 试验介质同上,温度分别为 30,60,90 和 180 ℃; CO₂ 分压分别为 1.76,2.24,2.72 和 4.16 MPa (见表 1)。 极化曲线测量的初始电位为–500 mV (Ag/AgCl 电极, 相对于自腐蚀电位),终止电位为+1600 mV (Ag/AgCl 电极,相对于自腐蚀电位),扫描速度为 0.3333 mV/s; 循环极化曲线测试的初始电位为–500 mV (Ag/AgCl 电 极,相对于自腐蚀电位),回复电位为+1600 mV(Ag/AgCl 电 极,相对于自腐蚀电位),回复电位为+1600 mV(Ag/AgCl 电 极,相对于自腐蚀电位),回复电流为 1 mA,扫描速 率为 20 mV/s; 电化学阻抗测试的频率范围: 5 mHz~100 kHz,阻抗测量信号幅值为 10 mV 正弦波。

钛合金油管高温高压腐蚀速率测试及抗 SCC 性能 评价试验设备选用 TFCZ5-35/250 型磁力驱动反应釜及 C276 四点弯曲夹具;电化学测试采用 AMETEK 公司的 273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器,辅助电极选用大

面积铂金电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极。

2 结果分析

2.1 均匀腐蚀和局部腐蚀

表 2 和图 1 为 TC4 钛合金在不同条件的地层水 CO₂ 环境中的均匀腐蚀速率计算结果及腐蚀速率的对比分 析。可以看出,随温度升高,CO₂分压增大,TC4 钛合 金腐蚀速率变化不大,在整个温度测试区间,均保持极 低的腐蚀速率,在高达 220 ℃的 CO₂腐蚀环境中,腐蚀 速率仅为 0.0012 mm/a。参照 NACE SP 0775-2013 标准^[7] 对均匀腐蚀程度的规定,在苛刻的地层水 CO₂环境中, TC4 钛合金仅为轻微腐蚀。

图 2 和图 3 分别为清洗后试样表面及横截面微观腐 蚀形貌(清洗液为质量分数 4%的 NaOH 分析纯溶液, 温度为 40 ℃,超声波清洗 50 min)。由图可见,在 160 到 220 ℃温度范围内,TC4 钛合金的均匀腐蚀极其轻 微,试样表面打磨痕迹尚在,并且未见明显局部腐蚀迹 象。TC4 钛合金在苛刻高温高压 CO₂环境中具有极其优 越的抗均匀腐蚀和局部腐蚀性能。

2.2 抗 SCC 性能

图 4 为 720 h 试验后, TC4 钛合金光滑四点弯曲 SCC 试样的表面及纵向面宏观及微观(10 倍)形貌。由图可 见,所有试样均未发生断裂,并且表面均未出现垂直于 张应力方向的微观裂纹,TC4 钛合金在高温高压地层水 CO₂腐蚀环境中具有良好的抗 SCC 性能。

Test conditions of corrosion resistance and electrochemical performance of titanium tubing Table 1 SCC test Test condition Corrosion rate test Electrochemical test 180 30 220 160 200 200 60 90 180 4.8 3.84 4.16 4.48 4.48 1.76 2.24 2.72 4.16 Total pressure/MPa 10 (inlet N₂) Composition/g·L⁻¹ NaHCO3:0.26; Na2SO4:0.636; CaCl2:23.06; MgCl2:2.221; NaCl:173.958; KCl:12.646; pH:7.19 Applied stress/MPa 682.2 Test duration/h 360 720

表 1 钛合金油管抗腐蚀性能及电化学性能评价试验条件

Table 2 CO ₂ corrosion rate of TC4 anoy under different corrosion conditions								
Temperature/ °C	Areas of specimen/ mm ²	Mass before corrosion/g	Mass after corrosion/g	Mass loss/g	Corrosion rate/ mm·a ⁻¹	Uniform corrosion rate/mm·a ⁻¹		
160	1332.83	5.9480	5.9479	0.0001	0.0004	0.0004		
	1392.61	6.3864	6.3863	0.0001	0.0004	0.0004		
180	1387.01	6.1266	6.1265	0.0001	0.0004	0.0004		
	1401.99	6.4926	6.4925	0.0001	0.0004	0.0004		
200	1364.11	5.9736	5.9735	0.0001	0.0004	0.0004		
	1374.62	6.0782	6.0781	0.0001	0.0004	0.0004		
220	1403.36	6.4500	6.4496	0.0004	0.0015	0.0012		
	1409.09	6.4365	6.4363	0.0002	0.0008	0.0012		



图 1 不同温度条件下 TC4 钛合金 CO2 腐蚀速率对比分析

Fig.1 Comparative analysis of CO₂ corrosion rate of TC4 alloy at different temperatures

3 讨 论

钛是一种活性非常高的金属, 钛及钛合金良好的抗腐蚀能力源于其表面形成稳定、致密的氧化钛层(钝化膜)。TC4为 α/β 钛合金,可以通过热处理来提高其强度,在石油天然气工业上应用最为广泛。研究表明^[2],该类合金在热处理过程中,在 α+β 相区所处温度越高,在随后的冷却过程中,β 相转变组织越多;除固溶强化作用,其强度可以在时效处理过程中,通过 β 相析出 α 相的沉淀强化作用进一步提高,在 200 ℃以上的高温条件下, 屈服强度在 760 MPa (110 ksi)以上^[8]。

3.1 极化曲线和循环极化曲线

图 5 为 TC4 钛合金在 30,60,90 和 180 ℃的 CO₂ 环境中的极化曲线测试结果。由图可见,在测试的温度

范围内, 钛合金试样的阳极极化曲线均有明显钝化区, 表明腐蚀反应为阳极反应过程控制。表 3 为不同温度条 件下 TC4 钛合金的腐蚀电位、腐蚀电流密度及 Tafel 斜 率的拟合结果。由表可见,随温度升高,自腐蚀电位降 低,腐蚀驱动力增大,腐蚀速率上升。在 CO₂腐蚀环境 中,随温度升高, TC4 钛合金耐蚀性有所降低,但由于 钛合金表面的钝化膜在高温 CO₂腐蚀环境中具有良好的 保护作用(存在明显钝化区),腐蚀速率仍然保持在较 低的水平,在 180 ℃时, TC4 钛合金的腐蚀电流密度仅 为 4.15×10⁻⁵ A/cm²。

图 6 为 TC4 钛合金在 60 和 180 ℃的 CO2环境中所 测得的循环极化曲线。理论研究表明^[9],对于钝化金属 来说,保护电位 E_p(循环极化曲线回扫电位)越高,金 属再钝化能力越强; 点蚀电位 E_b (循环极化反向扫描阳 极极化曲线与正向扫描阳极极化曲线的交点)越大,点 蚀处越容易再钝化,钝化膜越容易修复。由图6可见, TC4 钛合金在 60 和 180 ℃时的反向扫描极化曲线与正 向扫描极化曲线均相交于阳极极化区,其在 CO,腐蚀环 境中具有良好的钝化和再钝化能力。相比于 TC4 钛合金 在 60 ℃时的保护电位 En 和点蚀电位 En (分别为 1860 mV (Ag/AgCl)、1520 mV (Ag/AgCl)), 180 ℃时 TC4 钛合金的保护电位 E_n 和点蚀电位 E_h 有所降低,但 依旧很高(分别为 1500 mV(Ag/AgCl)、664 mV (Ag/AgCl)),表明在高温高压 CO2腐蚀环境中,TC4 钛合金仍具有良好的钝化和再钝化性能。这也是在高达 220 ℃的 CO₂ 腐蚀条件下, TC4 钛合金局部腐蚀极其轻 微,具有极其优越抗点蚀性能的根本原因。



图 2 TC4 钛合金试样表面微观腐蚀形貌

Fig.2 Specimen surface micro-morphologies of TC4 alloy at different temperatures: (a) 160 °C, (b) 180 °C, (c) 200 °C, and (d) 220 °C



图 3 TC4 钛合金试样横截面微观腐蚀形貌

Fig.3 Specimen cross-section micro-morphologies of TC4 alloy at different temperatures: (a) 160 °C, (b) 180 °C, (c) 200 °C, and (d) 220 °C



图 4 720 h 试验后 TC4 钛合金四点弯曲 SCC 试样的腐蚀形貌

Fig.4 Corrosion morphologies of four point bent SCC specimen of TC4 alloys after 720 h test duration: (a) surface macro-morphologies and (b) surface micro-morphologies

3.2 交流阻抗图谱 (EIS) 分析

图 7a 为 TC4 钛合金在 30,60,90 和 180 ℃的 CO₂ 腐蚀环境中所测得的 EIS 图谱。由图可见,TC4 钛合金 在各个温度条件下的 EIS 曲线具有两个时间常数,即高 频区的容抗弧为反应转移电阻和电极界面电容组成的阻 容弛豫过程;而低频区的容抗弧对应的状态变量为钝化 膜对离子穿越膜层的电阻和容抗的影响。图 7b 及表 4 为不同温度条件下 TC4 钛合金的等效电路图及阻抗谱 拟合结果,其中 R_s 为溶液电阻, C_{dl} 为金属基体、钝化 膜与溶液之间总的双电层电容, R_t 为电荷传递电阻, R_c 为钝化膜的电阻,C代表钝化膜电容的常相位角元件,n为弥散系数。从中可以看出,随着温度升高,电阻 R_c 减小,钝化膜的保护性降低。取 $\omega \rightarrow 0$ 的实部减去 $\omega \rightarrow \infty$ 的实部计算出极化电阻(见表 4),同样可以看出,随





Fig.5 Polarization curves of TC4 alloy at different temperatures

表 3 不同温度条件下 TC4 钛合金极化曲线参数拟合结果 Table 3 Electrochemical parameters of TC4 alloy at different fermeratures

	temperate				
Temp./°C	$E_{\rm corr}/{ m mV}$	$I_{\rm corr}$ /A·cm ⁻²	$b_a/V \cdot dec^{-1}$	$b_c/V \cdot dec^{-1}$	
30	-507	1.00×10 ⁻⁹	-	0.0461	
60	-587	1.08×10 ⁻⁷	-	0.0992	
90	-626	2.02×10 ⁻⁷	-	0.1130	
180	-687	4.15×10 ⁻⁵	-	0.1057	

温度升高,TC4 钛合金的极化电阻 *R* 减小,电化学腐蚀 动力学阻滞性能减弱,腐蚀速率增大。前期研究结果表 明^[10-12]:在稳态 CO₂腐蚀条件下,普通 P110 碳钢油管 用钢在 100 ℃时的极化电阻为 75 Ω·cm²,5Cr 钢在 60 ℃ 时的极化电阻为 972 Ω·cm², 13Cr 不锈钢在 150 ℃时的 极化电阻为 30 Ω·cm²,而本研究结果表明 TC4 钛合金在 直至 180 ℃的高温 CO₂腐蚀环境中的极化电阻仍然高达 2328.2 Ω·cm²。相比于碳钢、低合金钢和不锈钢油管,TC4 钛合金在高温条件下仍具有良好的抗 CO₂腐蚀性能。



图 6 TC4 钛合金在 60 和 180 ℃的循环极化曲线 Fig.6 Cyclic polarization curves of TC4 alloy at 60 and 180 ℃



图 7 不同温度条件下 TC4 钛合金的 EIS 图谱及其等效电路

Fig.7 EIS plots (a) and equivalent circuit (b) of TC4 alloy at different temperatures

表 4 不同温度条件下 TC4 钛合金的 EIS 拟和结果 Fitted results of FIS measured at different temperatures for TC4 al

Table 4 Fitted results of E18 measured at different temperatures for TC4 alloy								
Temperature/°C	$R_{\rm s}/\Omega \cdot {\rm cm}^2$	$C_{\rm dl}/{\rm F}{\cdot}{\rm cm}^{-2}$	$n-C_{dl}$	$R_{\rm t}/\Omega \cdot {\rm cm}^2$	$R_{\rm c}/\Omega \cdot {\rm cm}^2$	$C/F \cdot cm^{-2}$	n- <i>C</i>	$R/\Omega \cdot cm^2$
30	0.3805	5.709×10 ⁻⁵	0.8	0.1612	1×10^{21}	3.824×10 ⁻⁶	1	1×10^{21}
60	0.3774	1.432×10 ⁻⁵	1	16.3	1.968×10^{5}	1.091×10 ⁻⁴	0.7212	1.968×10^{5}
90	0.3399	1.201×10 ⁻⁵	1	12.8	1.014×10^{5}	1.525×10 ⁻⁴	0.6968	1.014×10^{5}
180	2.782	0.001727	0.5455	111.2	2217	0.01189	0.6143	2328.2

4 结 论

1) TC4 钛合金在高温高压 CO₂腐蚀环境中具有极低的腐蚀速率,在高达 220 ℃的温度条件下均匀腐蚀速率 仅为 0.0012 mm/a,并且试样表面未见明显局部腐蚀迹 象,其在苛刻井下工况环境中具有极其优越的抗均匀腐 蚀和局部腐蚀性能。 2) 在 200 ℃的地层水 CO₂腐蚀环境中, TC4 钛合 金光滑四点弯曲 SCC 试样未发生断裂,表面未出现垂直 于张应力方向的微观裂纹,其在苛刻井下工况环境中具 有良好的抗 SCC 性能。

3) TC4 钛合金在 CO₂环境中的阳极极化曲线均有明 显钝化区,腐蚀反应为阳极过程控制;随温度升高,自 腐蚀电位降低,腐蚀驱动力增大;在高温条件下,TC4 钛合金的保护电位和点蚀电位有所降低,但依旧较高,

其在高温高压 CO₂腐蚀环境中仍具有良好的钝化和再钝化性能。

4) 随温度升高,TC4 钛合金钝化膜的保护性降低, 极化电阻减小,电化学腐蚀动力学阻滞性能减弱,腐蚀 速率增大,但其在 180 ℃高温 CO₂腐蚀环境中的极化电 阻仍然高达 2328.2 Ω·cm²,具有良好的抗 CO₂腐蚀性能。

参考文献 References

- [1] Lv Xianghong(吕祥鸿), Shu Ying(舒 滢), Zhao Guoxian(赵国仙) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工 程)[J], 2014, 43(6): 1518
- [2] Ueda M, Kudo T, Kitayama S et al. Corrosion[J], 1992, 48(1): 79
- [3] Schutz R W, Watkins H B. Materials Science and Engineering A[J], 1998, 243(1-2): 305
- [4] Ueda M. 62th NACE Annual Conference[C]. Houston: Omnipress, 2007: 096
- [5] Kane R D, Craig B, Venkatesh A. 64th NACE Annual Conference

[C]. Houston: Omnipress, 2009: 09078

- [6] Schutz R W, Baxter C F, Caldwell C S et al. 65th NACE Annual Conference[C]. Houston: Omnipress, 2010: 313
- [7] Schutz R W, Thodla R, Baxter C F et al. 66th NACE Annual Conference[C]. Houston: Omnipress, 2011: 119
- [8] Ishiguro Y, Suzuki T, Miyata Y et al. 68th NACE Annual Conference[C]. Houston: Omnipress, 2013: 2436
- [9] Cao Chunan(曹楚南). Principles of Electrochemistry of Corrosion (腐蚀电化学原理)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008
- [10] Lv Xianghong(吕祥鸿), Xu Wenyan(许文研). Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报)[J], 2008, 26(4): 535
- [11] Lv Xianghong(吕祥鸿), Zhao Guoxian(赵国仙), Zhang Jianbing (张建兵) et al. Journal of Materials Science and Engineering(材 料科学与工程学报)[J], 2010, 28(4): 529
- [12] Lv Xianghong(吕祥鸿), Zhao Guoxian(赵国仙), Yang Yanqing (杨延清) et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)[J], 2004(10): 16

Corrosion Resistance of Titanium Alloy OCTG in Severe Environment

稀有金属材料与工程

Gao Wenping¹, Lv Xianghong¹, Xie Junfeng², Ji Ling³, Zhao Mifeng², Liang Jianjun³, Liang Wei¹, Zhao Guoxian¹

(1. Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. Petrochina Tarim Oilfield Company, Kuerle 841000, China)

(3. Petrochina Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China)

Abstract: The corrosion behavior and corrosion mechanism of TC4 titanium alloy OCTG in severe CO₂ environment were studied with high temperature and high pressure and stress corrosion cracking (SCC) test, as well as electrochemical in-situ measurement techniques. The results show TC4 titanium alloy possesses the excellent resistance to uniform corrosion, local corrosion and SCC in high temperature and high pressure CO₂ corrosion environment, and its uniform corrosion rate is only 0.0012 mm/a at the temperature up to 220 °C. The anodic polarization curves of TC4 titanium alloy have the obvious passivation zone in CO₂ environment, and the corrosion reaction is controlled by anodic process. With temperature increasing, the corrosion potential and polarization resistance of TC4 titanium alloy decrease, which indicate that the thermodynamic driving force of the electrochemical corrosion increases, while the dynamic resistance decreases; thus the corrosion rate of TC4 titanium alloy increases. However, the protective potential and pitting potential of TC4 titanium alloy are higher enough in high temperature CO₂ corrosion environment, and the polarization resistance is up to 2328.2 $\Omega \cdot cm^2$ at 180 °C, which still give TC4 titanium alloy the good passivation and re-passivation ability and the superior resistance to CO₂ corrosion at high temperature.

Key words: TC4 titanium alloy; CO2 corrosion; corrosion rate; SCC; pitting potential

Corresponding author: Lv Xianghong, Professor, School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, P. R. China, Tel: 0086-29-88252276, E-mail: lxhong71@sina.com.cn