

某井油管腐蚀原因分析

Analysis of the Reason on Tubing Corrosion Failure

赵国仙¹, 吕祥鸿¹, 韩 勇²

(1 西安石油大学 材料科学与工程学院,

西安 710065; 2 西安摩尔石油工程实验室, 西安 710065)

ZHAO Guo-xian¹, LU Xiang-hong², HAN Yong²

(1 Material Science and Engineering Institute, Xi'an Petroleum University,

Xi'an 710065, China; 2 Xi'an Maurer Petroleum Engineering Lab, Xi'an 710065, China)

摘要: 对某井油管检查发现, 管内外壁均有不同程度的腐蚀, 但是在某些井段腐蚀最严重。对油管的化学成分分析、金相显微组织检测和 SEM, EDS 及 XRD 的分析结果表明: 管体具有正常的化学成分和金相组织, 腐蚀坑底部有大量的腐蚀产物堆积, Cl^- 在腐蚀产物层下富集。油管内壁产物为 FeCO_3 , $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ 和 Fe_3O_4 , 外壁产物主要有 FeCO_3 , $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$, CaCO_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 。表明该井油管内壁腐蚀原因为 CO_2 腐蚀, 内壁腐蚀穿孔后, 腐蚀性的介质和气体由此进入套管和油管的环空造成油管外壁 CO_2 腐蚀。井深 3279m 处油管处于 CO_2 腐蚀速率最大的温度区间, 腐蚀最严重。 Cl^- 的富集是诱发局部腐蚀的主要原因。

关键词: CO_2 腐蚀; 油管; 失效分析

中图分类号: TG174; TG179 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0051-05

Abstract: Varying degree of corrosion occurred in internal and outer wall of tubing string. Serious corrosion is found in some well deep. The results of chemical composition analysis, metallurgical structure test, SEM, EDS and XRD show that chemical composition and metallurgical structure of the tubing meet the API Spec 5CT standard requirement. Large corrosion products stack at the bottom of the pitting. Cl^- enriches under the corrosion product layer. Corrosion product in internal wall are FeCO_3 , $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ and Fe_3O_4 , that in outer wall are FeCO_3 , $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$, CaCO_3 and $\text{FeO}(\text{OH})$. Internal wall are damaged by CO_2 corrosion. Corrosive gas and medium come into the space between casing string and tubing string corrode outer wall of tubing. Tubing around 3279 meter is most hardly affected because it is at the temperature which CO_2 corrosion is most seriously. Cl^- enrichment is the important reason inducing local corrosion.

Key words: CO_2 corrosion; tubing; failure analysis

该井井深 6200m, 1993 年 1 月 31 日完井, 1994 年 8 月 3 日含水达到 100%, 8 月 30 日高含水停喷关井。2007 年 7 月 6 日验收合格后开井。起出油管过程中发现, 3850m 处 N80 的 73.0mm × 5.51mm 油管断裂, 随后进行打捞落鱼, 2007 年 8 月 4 日将所有油管捞出。

1 宏观分析

井底 6200m 处油管外壁腐蚀轻微, 内壁腐蚀形貌如图 1 所示。可见, 内壁有腐蚀迹象, 肉眼观察可见局部腐蚀形成的台地状痕迹和壁厚减薄。试油井史显示, 新油管壁厚为 5.51mm, 而该油管部分部位壁厚小

于 5mm。

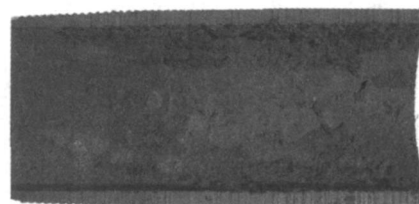


图 1 6200m 处油管内壁腐蚀的宏观形貌

Fig. 1 Corrosion morphology of tubing internal wall at 6200m hole depth

3279m 处油管腐蚀形貌见图 2。由图 2 可见, 管壁明显减薄, 管体被拉断的痕迹明显。管子外表面布满局部腐蚀形成的凹坑, 内表面虽然也明显腐蚀, 但是

外腐蚀比内腐蚀严重。

2350m 处油管腐蚀形貌见图 3。由图 3 可见, 沿

着管体轴向外壁分布有局部腐蚀形成的凹坑, 管体内表面亦有较深的点蚀坑。



图 2 3279m 处油管腐蚀的宏观形貌

Fig. 2 Corrosion morphology of tubing at 3279m hole depth

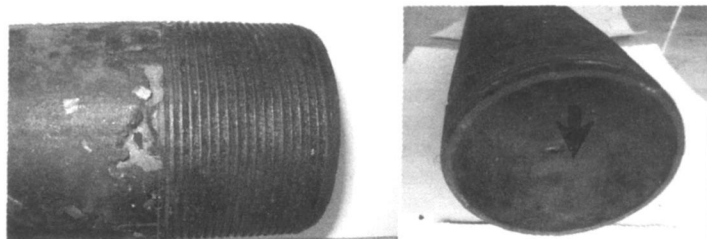


图 3 2350m 处油管腐蚀的宏观形貌

Fig. 3 Corrosion morphology of tubing at 2350m hole depth

2 化学成分分析

在油管管体上取样进行化学成分分析, 结果见表

1。由表可见, 油管化学成分满足 API Spec 5CT 标准

要求, 没有明显正常。

3 金相分析

在油管上取样进行金相分析, 结果见图4。由图4

表 1 管体的化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition of tubing body

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Ti	Cu
Mass fraction/ %	0.23	0.27	1.15	0.013	0.0052	0.16	0.030	0.015	0.005	0.008	0.016

可见, 油管管体为正常的回火索氏体组织。在管体腐蚀坑处取样, 对坑底进行金相观察, 结果见图 5。由图 5 可见, 腐蚀坑底部有大量的腐蚀产物堆积。

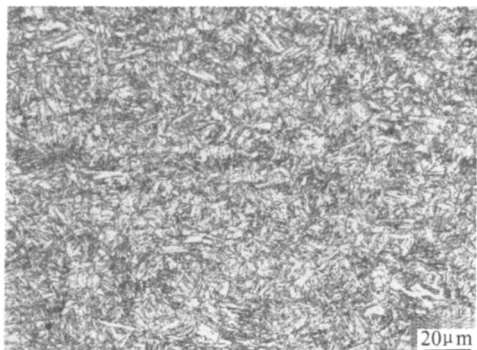


图 4 油管管体的金相照片

Fig. 4 Metallography of tubing body

4 扫描电镜分析

对腐蚀坑底部进行扫描电镜观察, 结果见图 6。

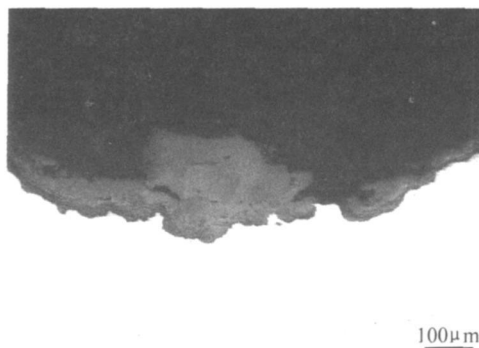


图 5 腐蚀坑的金相照片

Fig. 5 Metallography of pitting

由图 6 可见, 腐蚀坑底部确实有大量的腐蚀产物堆积。在腐蚀产物和油管管体上分别取点进行能谱分析, 取点部位示于图 6, 能谱分析结果示于表 2。

由表 2 可见, 由于 3 点为基体, 所以只检测到 C, Mn 和 Fe 元素。2 点和 5 点位于腐蚀产物的外层, 接近腐蚀介质, 所以 O 和 Ca 的含量较高, 1 点和 4 点在

腐蚀产物的内层,接近基体,所以 C, Fe, Cl 含量较高。结果显示,基体成分对腐蚀产物膜的成分影响较大,氯元素在腐蚀产物层下富集。

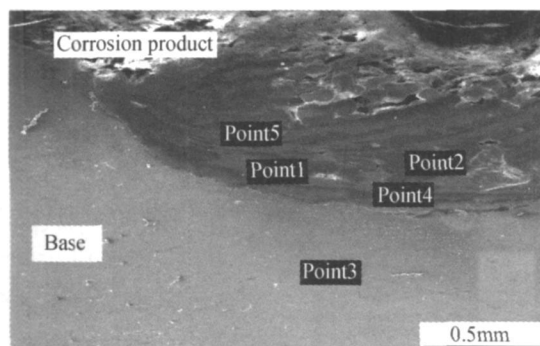


图 6 能谱分析取点部位示意图

Fig. 6 Diagram of EDS analysis position

表 2 各点的能谱分析结果(质量分数/%)

Table 2 EDS results of different point(mass fraction/%)

Element	C	O	S	Mn	Si	Ca	Fe	Cl
Point 1	0.66	36.07	-	-	1.62	-	56.52	5.12
Point 2	2.24	43.84	-	-	0.57	1.69	51.25	0.40
Point 3	1.37	-	-	0.88	-	-	97.75	-
Point 4	0.68	32.92	0.42	0.43	1.09	0.43	60.76	3.27
Point 5	2.50	39.49	-	0.87	4.89	2.80	48.91	0.54

5 X 射线衍射分析

从 3279m 处的油管内壁和外壁分别刮取腐蚀产物进行 X 射线衍射分析,结果示于图 7。由图 7 可见,内壁腐蚀产物主要有 FeCO_3 , $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$,

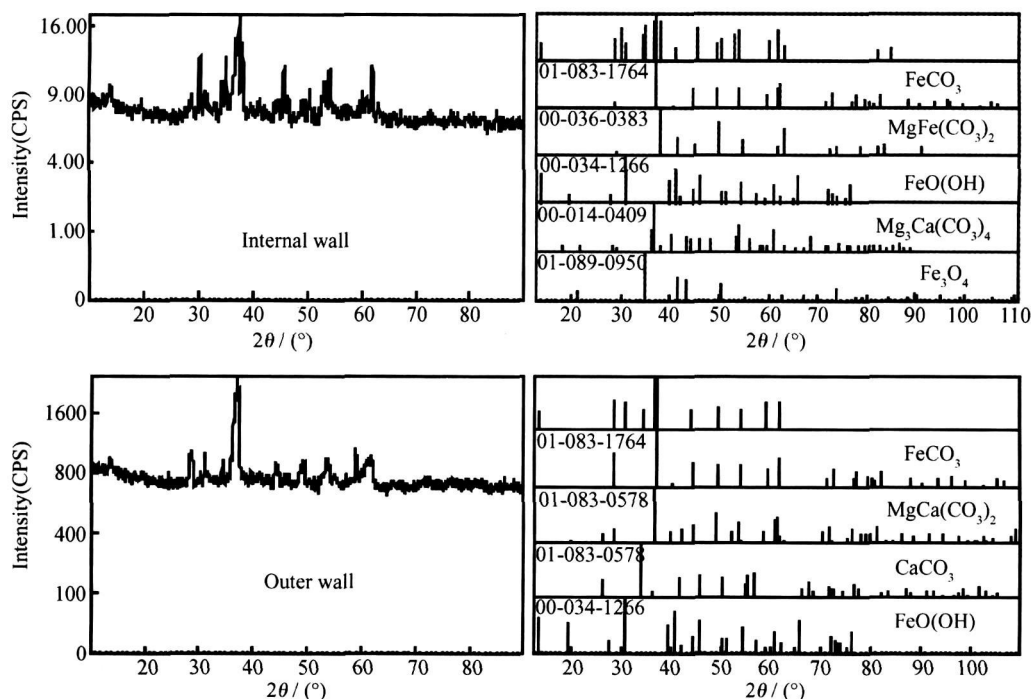


图 7 3279m 处油管腐蚀产物的 X 射线衍射谱

Fig. 7 XRD of corrosion product of tubing at 3279m hole depth

$\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ 和 Fe_3O_4 。外壁腐蚀产物主要有 FeCO_3 , $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$, CaCO_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 。

从 2350m 油管外表面取样进行腐蚀产物分析,结果见图 8。由图 8 可见,腐蚀产物主要是 $\text{FeO}(\text{OH})$, FeCO_3 和 Fe, 其中, Fe 为刮取腐蚀产物时同时刮下的金属基体。

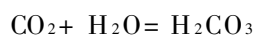
6 讨论

该井氯离子的含量为 10510mg/L, 钙镁离子的含量也相对较高, pH 值在 5~7 范围内, 而且都不同程

度地含有 CO_2 , 腐蚀产物主要是 CO_2 腐蚀生成物。从腐蚀形貌和腐蚀产物的对比分析可以看出, 井下 3279m 处油管腐蚀最为严重, 壁厚减薄明显, 腐蚀最严重井段对应 CO_2 腐蚀较严重的温度区间。基于上述分析认为, 该井油管内腐蚀的主要原因是 CO_2 腐蚀。

CO_2 腐蚀是石油工业中常见的一种腐蚀类型, 其实质为 CO_2 溶解于水生成 H_2CO_3 , 金属在 H_2CO_3 溶液中发生的电化学腐蚀^[1]。

该腐蚀过程包括:



(1)

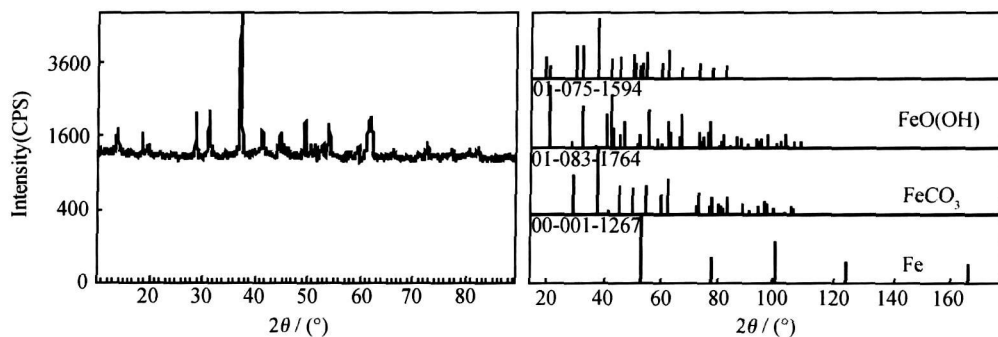
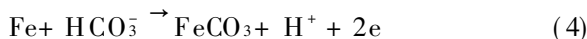
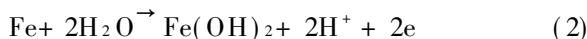


图8 2350m 处油管内壁腐蚀产物的 X 射线衍射谱

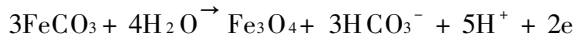
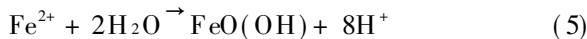
Fig. 8 XRD of corrosion product of tubing outer wall at 2350m hole depth

溶液中的 H_2CO_3 是以 H^+ 和 HCO_3^- 存在的。所以, 在 CO_2 腐蚀反应中, 铁的溶解反应包括^[2]:



反应产物主要是 FeCO_3 。

但是, 在金属材料遭受腐蚀, 腐蚀反应生成晶体的过程中, 镁、钙离子会部分置换 FeCO_3 晶体点阵中的铁离子而形成类似 $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$ 的产物。同时, 在腐蚀反应过程中, 还存在以下的反应过程:



所以, 在腐蚀产物中同时出现了 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和 Fe_3O_4 。

当然, $\text{FeO}(\text{OH})$ 也可以认为是在有氧存在时 Fe^{2+} 的水合氧化物:



由于井下是无氧环境, 所以 $\text{FeO}(\text{OH})$ 只能是在空气中氧化生成。 Fe_3O_4 也可能是空气中长期存放后氧腐蚀的产物。这两种产物都可能不是腐蚀反应的产物。

至于内壁腐蚀产物中出现的 $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$, 也是水介质中的钙离子和二氧化碳反应生成的 CaCO_3 晶格点阵中的部分钙离子被镁离子置换后形成的沉积垢, 不是腐蚀产物。

该井中, 3279m 处油管内壁腐蚀最为严重与温度对 CO_2 腐蚀的影响有密切关系。

在 CO_2 腐蚀过程中, 温度是最重要的影响因素之一。温度对腐蚀速率的影响, 不仅体现于温度对气体及组成溶液的各种化学成分的溶解度的影响, 还体现在其对腐蚀产物膜形成和腐蚀产物的形态、结构的影响上^[3-5]。 CO_2 腐蚀失效通常以局部腐蚀穿孔为主要

形式, 其原因就在于腐蚀过程中不可避免地形成 FeCO_3 产物膜, 而 FeCO_3 膜的特性和温度具有密切关系。

Ikeda 等人^[6]认为: 在 60°C 左右, 碳钢表面生成的是少量松软且不致密的 FeCO_3 , 腐蚀速率是由 CO_2 水解生成碳酸和碳酸扩散至金属表面的速度共同决定, 此时, 腐蚀以均匀腐蚀为主; 在 100°C 左右, 腐蚀产物较厚但还很疏松, 腐蚀速率由腐蚀介质穿越产物膜的传质过程决定, 此时腐蚀速率最大, 形成深坑状或环状腐蚀; 在 150°C 左右的温度条件下, 生成致密且附着力极强的 FeCO_3 , 腐蚀过程基本被阻止, 腐蚀速率较低。

正是由于温度对腐蚀的强烈影响造成局部腐蚀常常选择性地发生在油气井的某一深度。 3279m 处油管工作温度为 90°C 左右, 由于 90°C 附近是 CO_2 腐蚀速率最大的温度区间, 所以宏观观察可发现井深 3279m 处油管内壁腐蚀最严重。

查试油记录发现, 5560m 以下的油管均在封隔器以下, 油管内外壁面临同样的腐蚀环境, 但是由于此处温度较高, CO_2 腐蚀并不严重。 3279m 和 2350m 处油管均在封隔器以上。对 3279m 和 2350m 处油管外壁腐蚀产物的 X 射线衍射结果表明, 腐蚀产物主要是 FeCO_3 和 $\text{FeO}(\text{OH})$, 从形貌上看也是 CO_2 腐蚀形貌, 表明实际上, 套管和油管的环空已经和油管内的介质导通。

在本井腐蚀环境中, 除了 CO_2 外, 高氯离子也是造成油管腐蚀穿孔的重要因素之一。在送检的各个油管上尤其是 3279m 和 2350m 处油管内壁都存在明显的局部腐蚀, 该类腐蚀和氯离子对局部腐蚀的促进有密切关系。

由于 CO_2 腐蚀形成的产物通常都是晶体, 堆垛之间必然有空隙, 造成膜本身存在大量缺陷, 而且由于膜脆性很大, 容易破损或者脱落。图 9 给出当存在腐蚀产物膜时, 腐蚀产物的局部破损区域的横截面示意图。

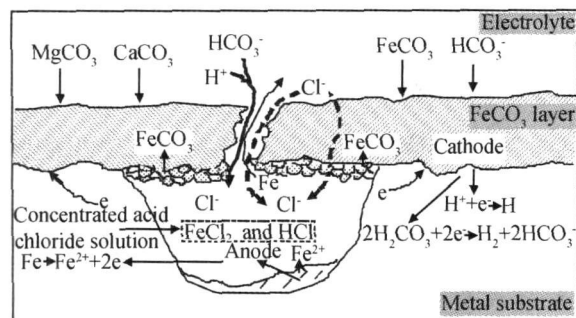


图9 产物膜缺陷处局部腐蚀机理示意图

Fig. 9 Diagram of local corrosion mechanism around defects of corrosion product layer

由图9可见, CO_2 腐蚀形成点蚀坑后, 随着腐蚀反应的进行, 点蚀坑内金属阳离子不断增加, 其水解作用导致氢离子活度增加, 即发生酸化作用, pH 值降低。为了维持点蚀坑内溶液的电中性, 点蚀坑外部的阴离子将向点蚀坑内迁移, 尤其是腐蚀介质中的氯离子将优先扩散到点蚀坑内部, 造成坑内溶液的化学和电化学状态和坑外溶液不同。此处, pH 值较低, 氯离子浓度较高, 从而使与之相接触的金属的电极电位低于外部溶液中金属的电极电位, 造成点蚀坑内腐蚀反应加剧。腐蚀产物能谱上可清晰地观察到氯离子在腐蚀产物膜下的富集。但是, 对比环空和油管内环境发现, 在环空中介质相对静止, 而油管内的介质是流动的。当存在高氯离子的液体时, 流动促使液体循环, 阻止了氯离子向腐蚀产物膜下的扩散, 而环空内相对静止的腐蚀环境更有利于氯离子在腐蚀产物膜下的富集, 造成环空内的腐蚀相对于油管内更严重。所以, 宏观形貌观察发现, 3279m 和 2350m 处油管外腐蚀明显比内腐蚀更加严重。

由上述对腐蚀特征、腐蚀产物、不同井深的腐蚀形貌等方面的分析可以看出, 油管内壁腐蚀满足 CO_2 腐蚀的各项特征, 腐蚀成因主要为 CO_2 腐蚀。外壁腐蚀源于油管内壁腐蚀穿孔, 腐蚀性的介质和气体由此进入套管和油管的环空, 造成油管外壁腐蚀。在此过程中, 高氯离子含量的水介质对局部腐蚀的形成起促进作用。

(上接第50页)

- [2] 于萍, 魏云鹤, 冷霞, 等. 表面不均匀性黑膜的钢芯铝绞线耐蚀性能对及可用性研究[J]. 电线电缆, 2004, 10(2): 10-13.
- [3] 于萍. 钢芯铝绞线表面斑状污黑现象分析[J]. 中国表面工程, 2003, 16(3): 46-48.
- [4] BECCARIA A M, CHIARU TTINI L. The inhibitive action of metacryloxypropylmethoxysilane (MAOS) on aluminium corrosion in NaCl solutions[J]. Corrosion Science, 1999, 41(5): 885-899.
- [5] LIU Xiu yu, CHEN Sheir hao, MA H ou yi. Protection of iron cor-

7 结论

(1) 对该井油管的化学成分分析和金相观察表明, 油管材料符合 API SPEC 5CT 标准要求。

(2) 对腐蚀特征、腐蚀产物、不同井深的腐蚀形貌的分析表明, 油管内壁腐蚀源于油管材料和含 CO_2 的产出液相互作用造成的 CO_2 腐蚀。内壁腐蚀穿孔后, 腐蚀性的介质和气体由此进入套管和油管的环空造成油管外壁 CO_2 腐蚀。

(3) 氯离子在腐蚀产物膜下的富集使局部腐蚀加剧。

参考文献

- [1] WAARD C DE, LOTZ U. Prediction of CO_2 orrosion of carbon steel[A]. A Working Party Report on Prediction CO_2 Corrosion in Oil and Gas Industry[C]. London: The Institute of Materials, 1994. 30-58.
- [2] ZHOU S, STACK M M, NEWMAN R C. Electrochemical studies of anodic dissolution of mild steel in a carbonate bicarbonate buffer under erosion corrosion conditions[J]. Corrosion Science, 1996, 38(7): 1071-1084.
- [3] DUGSTAD A. Formation of protective corrosion films during CO_2 corrosion of carbon steel [A]. Advanced in Corrosion Corrtrol and Materials in Oil and Gas Production[C]. London: Eurσ European Federation of Corrosion Publication, 1994. 70-76.
- [4] HAUSLER R H, STEGM ANN D W. CO_2 corrosion and its prevention by chemical inhibitor in oil and gas production [A]. Corro sion/88[C]. Houston, Tx : NACE, 1988. 363.
- [5] LINTER B R, BURSTEIN G T. Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solution[J]. Corrosion Science, 1999, 41: 117-139.
- [6] IKEDA A, VEDA M. CO_2 corrosion behaviour of Cr containing steel [A]. A Working Party Report on Prediction CO_2 Corrosion in Oil and Gas Industry[C]. London: European Federation of Corrosion Publication, 1994. 59-93.

基金项目: 2007 年教育部新世纪优秀人才支持计划项目资助 (NCET-07-0686)

收稿日期: 2009-04-03; 修订日期: 2009-11-16

作者简介: 赵国仙(1968—), 女, 博士, 教授, 研究方向为金属材料的腐蚀与防护, 联系地址: 陕西省西安市电子二路 18 号西安石油大学材料科学与工程学院(710065), E-mail: zhaoguoixianxian@sohu.com

rosion by stearic acid and stearic imidazoline self assembled monor layers[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 1-7.

基金项目: 973 前期计划课题(2008CB617508)

收稿日期: 2009-02-26; 修订日期: 2009-10-05

作者简介: 于萍(1963—), 女, 副教授, 主要从事金属耐蚀理论与材料研究, 联系地址: 山东省济南市经十路 73 号, 山东大学南校区化学与化工学院(250061), E-mail: yuping@sdu.edu.cn