

# 泥浆膜在大气环境下对钻杆的腐蚀机理研究

Study on Drill Pipe with Mud Membrane Corrosion  
Mechanics Under Atmospheric Environment

刘婉颖<sup>1,2</sup>, 施太和<sup>1</sup>, 曾德智<sup>1</sup>, 朱泽华<sup>2</sup>, 贾华明<sup>3</sup>, 卢强<sup>3</sup>, 刘鹏<sup>3</sup>

(1 西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500;

2 西南石油大学 材料科学与工程学院, 成都 610500;

3 塔里木油田公司 工程技术部, 新疆 库尔勒 841000)

LIU Wan-ying<sup>1,2</sup>, SHI Tai-he<sup>1</sup>, ZENG De-zhi<sup>1</sup>, ZHU Ze-hua<sup>2</sup>,

JIA Hua-ming<sup>3</sup>, LU Qiang<sup>3</sup>, LIU Peng<sup>3</sup>

(1 State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation,

Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2 School of Materials

Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

3 Engineering Department of Tarim Oil Company, Kuerle 841000, Xinjiang, China)

**摘要:** 采用高温高压釜模拟研究塔里木油田现场环境所用聚磺体系钻井液对 S135 钻杆的腐蚀行为及腐蚀机理。通过对表面黏附有泥饼的挂片进行 XRD 和 SEM 观察, 分析钻杆表面黏附的泥饼形貌特征及腐蚀行为。结果表明: S135 钻杆发生了局部氧腐蚀, 特征为溃疡状腐蚀、局部连片腐蚀和深坑蚀。腐蚀产物主要是正交(斜方)晶系的针铁矿。钻杆腐蚀的主要原因是起钻时未刮泥浆, 黏附在钻杆外壁的泥浆膜在空气中因水分挥发而形成泥饼壳后, 留下铁矿粉、重晶石、土粉、碳酸钙粉等作为骨架的固相物, 该固相物称为垢层。垢层与钻杆表面接触, 产生三种相互关联的局部腐蚀, 即供氧差异微电池腐蚀、电偶腐蚀和缝隙腐蚀。

**关键词:** 泥浆膜; 钻杆; 腐蚀; 磺化泥浆

中图分类号: TG172.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)08-0019-05

**Abstract:** High temperatures and pressures autoclave were used to simulate the field environment of Tarim oil deposit. And corrosion behavior and mechanism of S135 drill pipe in lignosulfonate mud were studied. Topographic features of mud cake adhering to the drill pipe and the corrosion product of drill pipe were analyzed by XRD and SEM. The results showed that S135 drill pipe emerged local oxidation corrosion. Features were ulcer-like corrosion and local contiguous corrosion and pit corrosion. Main corrosion products were orthorhombic crystal system's allcharite. The main reason of drill pipe corrosion was unscrapped mud while hoisting. Moisture from mud membrane volatilized on the air and formed mud cake shell. Then iron hematite, barite, bentonite powder, and calcium powder were left as the framework for solid phase substrates. That was called scale buildup. It contacted drill pipe's surface and three interrelated local corruptions, which were differential oxygen concentration, bimetallic corrosion and crevice corrosion, were produced.

**Key words:** mud membrane; drill pipe; corrosion; lignosulfonate mud

钻井过程中, 石油钻杆工作条件比较恶劣, 其中钻井泥浆腐蚀造成钻杆的腐蚀失效占有很大的比例<sup>[1,2]</sup>。如果钻杆内壁没有内涂层, 那么钻杆内壁的腐蚀最为严重, 钻杆使用寿命最短<sup>[3]</sup>。如果钻杆有内涂层, 但内涂层局部鼓泡或剥落, 将形成点蚀坑, 直至穿孔。起钻时钻杆外壁未认真刮泥或清洗, 泥浆膜也

会严重腐蚀钻杆外壁。

塔里木油田的钻杆普遍采用内涂层, 对防止内壁腐蚀和延长钻杆寿命起重要作用。但是近年来发现钻杆的外壁腐蚀比较严重, 已造成很多钻杆报废或降级使用<sup>[4-6]</sup>。曾对钻遇含二氧化碳地层时, 深井聚磺钻井液在高温下分解出的硫化氢等气体对钻杆造成的影

响有过研究。深入研究钻杆腐蚀原因和机理,采取相应措施,提高使用寿命,对提高钻杆使用寿命和安全具有十分重要的意义。本工作采用从钻井现场取样的聚磺钻井液和 S135 钻杆,利用高温高压釜模拟塔里木油田井下腐蚀环境,对黏附有泥饼的挂片试样进行 SEM 和 XRD 分析,从材料成分、性能、腐蚀产物方面进行分析。研究其腐蚀行为特征和腐蚀机理,旨在为油田预防钻杆腐蚀提供可靠的依据。

## 1 实验方法

实验材料取自塔里木某井所用的 S135 钻杆,依据 GB/T223 标准,采用 BairdSpectrovac2000 直读光谱仪对 S135 钻杆化学成分进行取样分析,结果表明该材料成分符合 API SPEC 5D 要求。将原材料经过机加工,制成  $40\text{mm} \times 40\text{mm} \times 5\text{mm}$  的腐蚀挂片,试样加工成型后,各工作面依次经过打磨(粗糙度为  $0.8\mu\text{m}$ )、冲洗、丙酮除油、干燥处理。实验分三组进行,每三个试片为一组。第一组和第二组是模拟井下高温高压环境时泥浆对钻杆的腐蚀情况,第三组实验条件为常温常压。本次实验方案为:第一组试片从泥浆中取出后

将黏附的泥浆用蒸馏水、丙酮清洗干净,干燥后观察其腐蚀情况;第二组试片从泥浆中取出后对黏附在试片上的泥浆不做处理,直接将带有泥浆膜的试片放入烘箱烘干,然后取出试片用蒸馏水、丙酮清洗干净,干燥后观察其腐蚀情况;第三组试片直接浸入泥浆后取出,置于  $60^\circ\text{C}$  水面上的蒸汽相中,保持 72h,然后取出试片用蒸馏水、丙酮清洗干净,干燥后观察腐蚀情况。

高温高压动态实验设备采用 72MPa 的动态高压釜,实验前先通入高纯氮除氧,然后升温。通入  $\text{N}_2$  升压,工作温度为  $160^\circ\text{C}$ ,压力为 32MPa,高压釜内搅拌器持续旋转,实验时间 72h。试片取出后利用 D/Max-III A 型 X 射线衍射仪分析试样表面腐蚀产物膜物质结构;利用 JSM-6490LV 型扫描电镜(SEM)观测腐蚀层形貌;利用 OXFORD ISIS 能谱仪分析腐蚀产物膜元素含量。

## 2 钻杆外壁腐蚀形貌

图 1 为场地上摆放的黏附有泥浆膜的钻杆腐蚀状况。钻杆使用时间不到一年,单根最大进尺不到 10000m。在外螺纹端加厚过渡带附近腐蚀较严重,有部分钻杆出现环形槽。

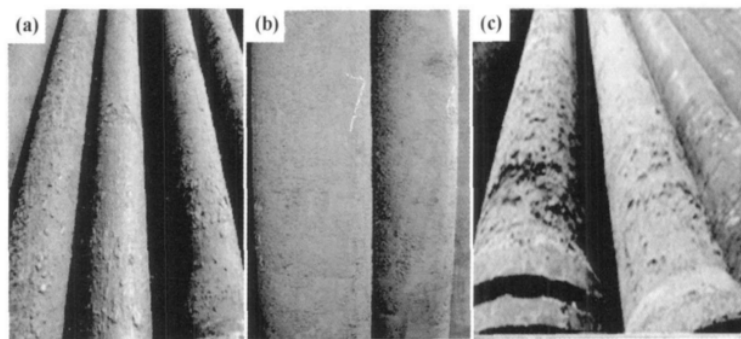


图 1 清洗前的钻杆腐蚀形貌

(a)泥浆未刮除干净的钻杆;(b)形成泥浆膜后的钻杆;(c)局部腐蚀的钻杆

Fig. 1 Macrographs of drill pipe corrosion before cleaning out

(a)drill pipe of mud unscraped clearly;(b)drill pipe with mud cake;(c)local corrosion drill pipe

图 2 为刮除管体外表面覆盖钻井液泥饼和腐蚀产物后的腐蚀坑形貌,呈比较典型的溃疡状腐蚀,局部腐蚀连片和深坑蚀,个别腐蚀坑深达 2.8mm。对于外壁腐蚀严重的钻杆,不得不退出使用,因此造成严重的经济损失。

## 3 结果与讨论

### 3.1 钻杆表面腐蚀产物 X 射线衍射分析

利用 X 射线衍射仪对 S135 钻杆表面氧腐蚀生成

物的组成进行 XRD 分析,其 X 衍射匹配峰如图 3 所示。结果表明,黏附在钻杆管体表面的腐蚀产物主要为正交(斜方)晶系的针铁矿,是一种水合铁氧化物,颜色呈黄褐和暗褐色,一定条件下结晶成  $\alpha$  相的氢氧化物矿物。其化学组成为  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 。由此说明已作业过的钻杆,因起钻时未清理干净黏附在钻杆表面的泥浆饼而置于空气中,泥浆膜中的水合作用,结晶成  $\alpha$  相的氢氧化物腐蚀物。一旦该腐蚀产物与铁矿粉等结合,组成混合体,用橡胶板刮泥器或手持橡胶条刮泥器很难将其刮下。

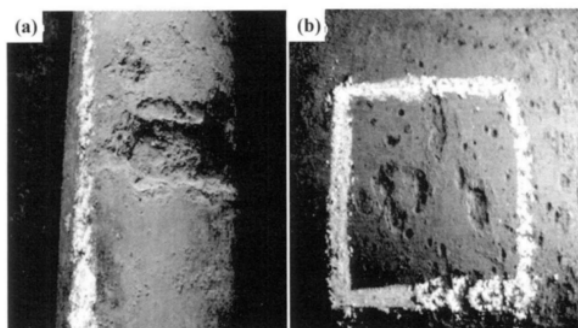


图 2 刮除管体外表面覆盖钻井液泥饼和腐蚀产物后的腐蚀坑形貌

(a)受到严重局部腐蚀的钻杆形貌;  
(b)局部腐蚀连片的钻杆形貌图

Fig. 2 Macrographs of corrosion pit after scraping mud cake and corrosion product

(a)macrograph of drill pipe which submitting serious local corrosion;

(b)macrograph of drill pipe with series of local corrosion

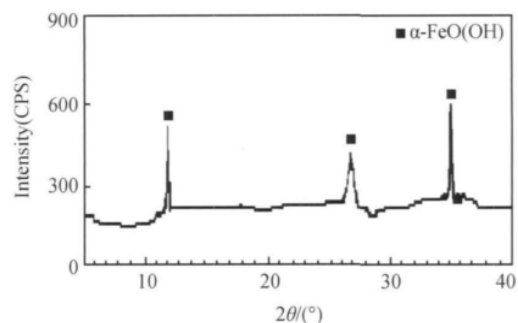


图 3 S135 钻杆管体表面腐蚀产物 X 衍射图谱

Fig. 3 The XRD of corrosion product on the S135 drill pipe surface

### 3.2 腐蚀产物形貌特征分析

利用 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 对试样的腐蚀状况进行电子能谱分析, 如图 4 所示。

从腐蚀图可以看出, 第一组试样 (图 4(a)) 的泥浆膜洗净后, 肉眼观察可见试件表面覆盖着均匀的腐

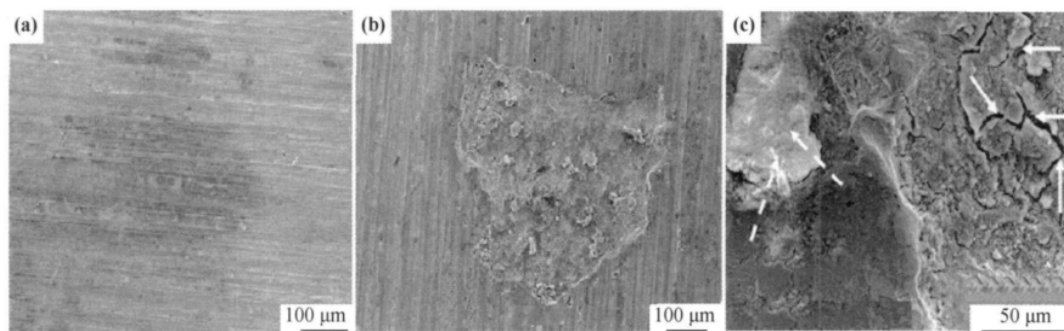


图 4 实验后试样 SEM 图 (a)第一组;(b)第二组;(c)第三组

Fig. 4 The SEM images of samples after experiment (a)the first sample;(b) the second sample; (c) the third sample

蚀产物膜, 没有发生明显的大面积局部腐蚀。光学显微镜观察仅见程度较弱的局部腐蚀。说明高温高压下, 泥浆对其不能造成严重腐蚀, 其中的条纹为磨削加工的刀纹。图 4(b) 为第二组试样观察到的腐蚀形貌。试样从泥浆中取出后未冲洗黏附的泥浆便置于干燥箱里干燥, 待黏附有钻井泥浆的试样在  $35^{\circ}\text{C}$  的干燥箱里保持 48h 后, 取出清洗干净, 发现有大面积的局部腐蚀。图 4(c) 为第三组试样, 直接浸入泥浆, 使试样各表面都黏附一层泥浆, 然后取出置于  $60^{\circ}\text{C}$  的水蒸气相中, 保持 72h 后取出, 将试样清洗干净所观察到的腐蚀形貌。结果为第三组试样腐蚀最为严重, 发生了大面积的局部腐蚀, 且腐蚀产物膜严重开裂 (图 4(c) 中实线箭头), 腐蚀产物膜开裂后便失去了膜对基体的保护作用, 从而使腐蚀坑加深。一些腐蚀产物即将脱落, 一些已完全脱落 (图 4(c) 中虚线)。

利用电子能谱法确定腐蚀产物的化学元素组成。

图 5 为蚀坑底部腐蚀产物膜分析图谱。可知, 试片腐蚀深层接近钢基体的表面腐蚀产物, 主要物质为高分子聚合物  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}-\text{CH}_2]_n$  磺化酚醛树脂、铁的氧化物、氧化硅及氯化物。腐蚀产物膜中碳、氧、硫和氯含量很高, 这些元素系来自泥浆中磺化聚合物和外加的氯化钠及氯化钾。图 6 为腐蚀产物脱落后分析图谱, 揭示了蚀坑中主要物质为铁的氧化物、氯化物及泥浆残留物。蚀坑中 Cr 和 Ti 的含量高于钢的平均成分, 而泥浆含铁铬盐和铁矿粉, 说明它们为泥浆中的成分。蚀坑中氧化腐蚀产物膜呈粗颗粒状和块状, 块状氧化物膜破裂, 因此腐蚀产物膜失去保护作用, 导致蚀坑不断加深, 腐蚀不断加剧。腐蚀产物膜的不致密, 呈脆性, 与泥浆组分和氯根含量高有关。

### 3.3 结果分析

实验结果表明: 第三组腐蚀程度明显大于前两组, 由此可推断该井所用钻杆的腐蚀并不是发生在井下的

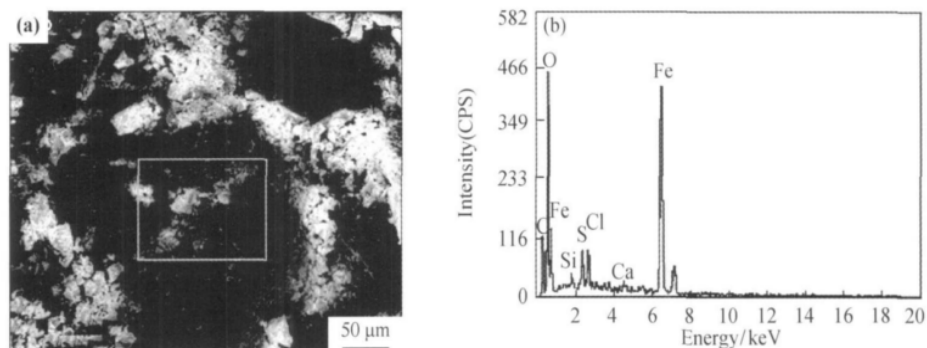


图5 蚀坑底部腐蚀产物膜分析图谱 (a)SEM图;(b)EDS图

Fig. 5 Analytical atlas of corrosion product film at the bottom of corrosion pit (a)SEM image;(b)EDS image

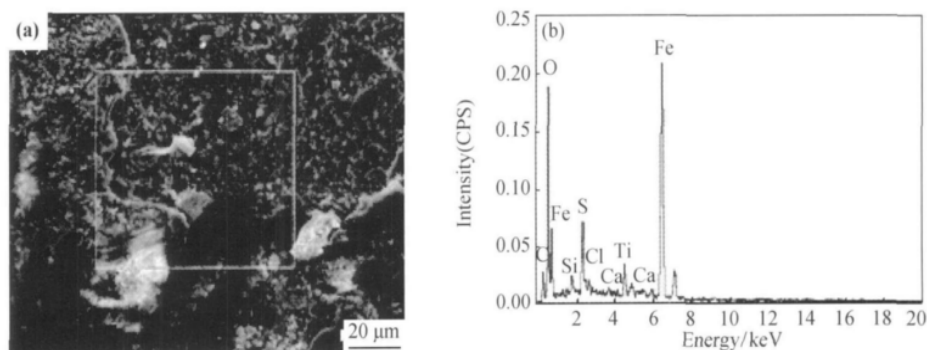


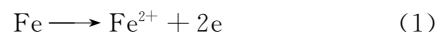
图6 腐蚀产物脱落后分析图谱 (a)SEM图;(b)EDS图

Fig. 6 Analytical atlas after the corrosion products falling off (a)SEM image;(b)EDS image

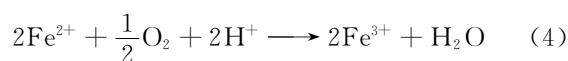
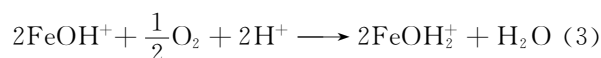
泥浆和高温环境。而是起钻时未刮泥浆,黏附在钻杆外壁的泥浆膜在空气中水分挥发过程和挥发后在钻杆表面形成泥饼,进而导致多种腐蚀机理(供氧差异微电池腐蚀、电偶腐蚀、缝隙腐蚀)并存。实验采用的钾聚磺泥浆中所含的氯化钾、氯化钠(工业盐)在水中电离,提供丰富氯离子,形成较强腐蚀介质。且空气中的水分作为泥浆饼对钻杆的腐蚀提供腐蚀环境与介质来源。氯离子妨碍生成铁的氧化物膜,同时使已形成的氧化物膜破坏。理论上氯离子半径小,易穿透氧化物膜,将优先与三价铁反应,生成可溶性氯化物<sup>[7,8]</sup>直立在井架上钻杆柱的泥浆膜在重力作用下只有很小的流动性,泥浆中的铁矿粉被已磁化的钻杆吸附,薄层处不再流动,厚层处流动在钢表面有毛刺、凹坑处被强磁吸附。基于上述重力与磁力作用,可形成不均匀分布的环状泥浆膜及水分挥发后的垢层<sup>[9]</sup>。

钻杆首次使用,起钻时若未清除干净黏附在钻杆外壁的泥浆,水分挥发后便留下铁矿粉、重晶石、土粉、碳酸钙粉等作为骨架的固相物,称为垢层。固体相与钻杆表面接触,产生三种相互关联的局部腐蚀。(1)供氧差异微电池腐蚀:带有上述垢层的钻杆再次入井后,上述腐蚀机理继续发生。同时再迭加疏松垢形成各种浓差电池腐蚀,如盐浓差、氢浓差、氧浓差等。因 FeS,

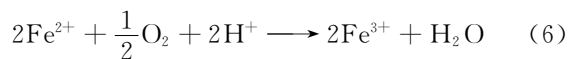
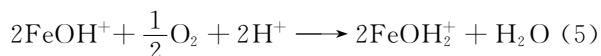
FeCO<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub> 等腐蚀产物和垢物的电位都比铁的电位高而成为阴极,基体铁成为阳极,腐蚀便持续进行<sup>[10]</sup>。泥浆中的腐蚀介质穿过不均匀的垢层对金属持续腐蚀,氯离子导致钢发生严重孔蚀、缝隙腐蚀等局部腐蚀。(2)电偶腐蚀:垢层与钢基体的电位能级差构成电偶对,钢基体处于阳极区,持续被腐蚀。(3)缝隙腐蚀:地面上钻杆外壁黏附的泥浆饼水分挥发后留下的骨架垢层与钢基体间有微缝/孔隙,微缝/孔隙中的氧被腐蚀产物消耗完后,垢层边缘或外部的氧开始富集,此时形成供氧差异微电池。同时氯离子向垢层内迁移,促使腐蚀反应继续发生。具体的腐蚀机制如下所示:



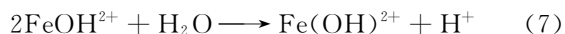
随之发生水解为  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$  (2)



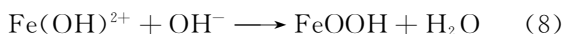
所产生的电子被 H<sup>+</sup> 接受形成氢原子或氢气,蚀孔内氯离子浓度迁移作用增大也将加速溶解。在蚀坑处,通过下列步骤生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和铁锈 (FeOOH) 膜层:



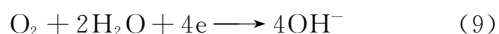
随后发生水解：



以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和铁锈沉淀：



在蚀坑外部发生溶解氧的还原以及铁锈的还原：



## 4 结论

(1)塔里木钻杆外壁腐蚀主要不是发生在井下的泥浆和高温环境,而是发生在起钻时未刮干净黏附在钻杆壁上的泥浆,在空气中泥浆膜对钻杆的腐蚀。泥浆膜水分挥发后留下铁矿粉、重晶石、土粉、碳酸钙粉等作为骨架的垢层。由此产生三种相互关联的局部腐蚀:即供氧差异微电池腐蚀、电偶腐蚀和缝隙腐蚀。

(2)钻杆外壁的腐蚀难以避免,不能因有腐蚀就报废或降级。科学判定钻杆外壁腐蚀后的承载能力对降低成本和科学管理具有重大意义。建议引用 API/ASME 标准《API 579-1/ASME FFS-1 2007 Fitness-For-Service》进行适用性评价研究。

## 参考文献

- [1] 张毅,赵鹏.  $\phi 127\text{mm} \times 9.19\text{mm}$  IEU S-135 钻杆腐蚀失效分析[J]. 试验与研究,2003,32(4):10-14.
- [2] 田伟,杨专钊,赵雪会,等. S135 钻杆接头失效及腐蚀特征[J]. 理化检验与物理分册,2008,44(10):20-24.
- [3] 李鹤林,李平全,冯耀荣. 石油钻柱失效分析及预防[M]. 北京:石油工业出版社,1999.
- [4] 李铭瑞,吴修斌. 聚合物盐水泥浆对钻具的腐蚀与防护[J]. 钻井液与完井液,1995,12(3):54-60.
- [5] RHODES P R. Environment-assisted cracking of corrosion-resistant alloys in oil and gas production environments; a review[J]. Corrosion, 2001, 57(11): 32-75.
- [6] FISCHER PAUL W, MALY GEORGE P, PYLE DELBERT E. Method for reducing erosion and corrosion of metal surfaces during gas drilling [P]. USA Patent:3653452,1972-04-04.
- [7] 谢颖,李瑛,孙挺,等. 在 Q235 钢表面原位生长的氧化铁膜对其在含  $\text{Cl}^-$  溶液中腐蚀行为的影响. II-原位生长的  $\alpha\text{-FeOOH}$  膜的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(2):131-133.
- [8] 王磊,胡锐. S135 钻杆钢在钻井液中的氧腐蚀行为[J]. 石油机械,2006,34(10):1-5.
- [9] 闰丽静,董俊华,林海潮,等. 铁在含  $\text{H}_2\text{S}$  的硫酸溶液中的腐蚀机制研究[J]. 中国腐蚀与防腐学报,1998,18(4):269-276.
- [10] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社,1987.

收稿日期:2010-08-04;修订日期:2011-04-27

作者简介:刘婉颖(1983—),女,硕士,助教,研究方向:石油管柱力学分析与环境行为研究,联系地址:四川省成都市新都区新都大道8号西南石油大学材料科学与工程学院(610500),E-mail:liuwanyingxx@163.com

\*\*\*\*\*

## 欢迎订阅《材料工程》

《材料工程》于1956年创刊,主要刊登有关材料科学与工程方面的学术论文,同时刊登综合性评述,报道新材料、新工艺、新产品信息,及时准确反映国内材料领域的新成就和新进展。

《材料工程》为美国《工程索引》(EI Compendex)、剑桥科学文摘(CSA)、美国化学文摘(CA)和日本科学技术数据库(JST)等多家国外权威检索系统收录期刊。同时入选《中文核心期刊要目总览》、中国科学引文数据库(CSCD)、中国学术期刊综合评价数据库、中国学术期刊(光盘版)及万方数据网和中国期刊网。

《材料工程》为月刊,大16开本,铜版纸印刷。

定价:25元/期,国内300元/年,国外180美元/年。

需订阅者可向编辑部索取订单或直接汇款至编辑部。