

# 超级 13Cr 马氏体不锈钢在入井流体与产出流体环境中的腐蚀行为研究

Corrosion Behaviors of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel Under Drilling and Completion Fluids Environment

刘亚娟<sup>1,2</sup>, 吕祥鸿<sup>1</sup>, 赵国仙<sup>1</sup>, 陈长风<sup>2</sup>, 薛艳<sup>3</sup>

(1 西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065;

2 中国石油大学(北京) 材料科学与工程系, 北京 102249;

3 西安摩尔石油工程实验室, 西安 710065)

LIU Ya-juan<sup>1,2</sup>, LU Xiang-hong<sup>1</sup>, ZHAO Guo-xian<sup>1</sup>,

CHEN Chang-feng<sup>2</sup>, XUE Yan<sup>3</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University,

Xi'an 710065, China; 2 Department of Materials Science and Engineering,

China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 3 Xi'an

Maurer Petroleum Engineering Laboratory, Xi'an 710065, China)

**摘要:** 通过模拟油田超深超高压高温油气井腐蚀环境, 研究超级 13Cr 马氏体不锈钢管材抗均匀腐蚀、点蚀、应力腐蚀开裂(SCC)及酸化液腐蚀的性能。研究表明: 随着井深的增加, 超级 13Cr 马氏体不锈钢的均匀腐蚀速率逐渐增大, 且气相的均匀腐蚀速率要大于液相的腐蚀速率, 但不论在液相还是在气相腐蚀条件下, 均匀腐蚀速率均远小于 0.1mm/a; 由于超级 13Cr 马氏体不锈钢有较高的 Mo, Ni 含量, 在模拟腐蚀环境中未出现明显点蚀现象, 且具有良好的抗 SCC 性能; 循环酸化腐蚀试验后试样管体和接箍部分没有出现点蚀、缝隙腐蚀等局部腐蚀迹象。

**关键词:** 超级 13Cr 马氏体不锈钢; 均匀腐蚀; 点蚀; 应力腐蚀开裂(SCC); 循环酸化

**中图分类号:** TG172.8    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2012)10-0017-05

**Abstract:** By simulating drilling and completion fluids environment, the performance of super 13Cr martensitic stainless tubular products against uniform corrosion, pitting, stress corrosion cracking (SCC) and acid liquid corrosion was studied. The results indicate that the uniform corrosion rate of super 13Cr martensitic stainless steel increases as the well depth increases. Further, the uniform corrosion rate of super 13Cr in gas phase is higher than the one in the liquid phase, but it is far less than 0.1mm/a both in liquid phase and gas phase corrosion conditions. Since super 13Cr martensitic stainless steel contained relatively higher Mo and Ni element, obvious pit corrosion and stress corrosion cracking did not occur under simulating corrosion environment. After the cyclic acid corrosion test, local corrosion including pitting, crevice corrosion, etc., did not occur either on the pipe body or on the coupling.

**Key words:** super 13Cr martensitic stainless steel; uniform corrosion; pitting; stress corrosion cracking (SCC); cyclic acid

随着超深、超高压、超高温井的开发, 对油套管材料的选择有以下要求: (1) 材料要求: 不论是经冷加工或沉淀硬化处理获得的油套管材料, 必须具有足够高的强度; 在油气田腐蚀环境条件下, 必须具有足够高的腐蚀抗力。 (2) 力学性能要求: 相应的最低屈服强度 ( $R_{p0.2}$ ); 相应的抗拉强度 ( $R_m$ ); 相应的伸长率 ( $A_{50}$ );

相应的硬度; 相应的缺口冲击韧性<sup>[1]</sup>。

在高含  $CO_2$  环境下, API 13%Cr 马氏体不锈钢 (普通 13Cr) 具有良好的腐蚀抗力, 作为石油管材的应用稳定增长。其主要靠添加质量分数 12%~14% 的 Cr 在表面形成一定程度的钝化膜来提高材料的  $CO_2$  腐蚀抗力。但是, 普通 13Cr 高温时的均匀腐蚀、中温

时的点蚀和低温时的应力腐蚀开裂(Stress Corrosion Cracking, SCC)成为限制其广泛应用的主要障碍。鉴于普通 13Cr 在使用中的缺陷,超级 13Cr 马氏体不锈钢材料已经进入油套管市场。该类合金是由普通 API 5CT 13Cr 钢发展而来的,加入了 Ni, Mo, Cu 等合金元素。相对于普通 13Cr 不锈钢来说,该类材料具有高强度、低温韧性和改进的抗腐蚀性能的综合特点,可以在更高温度、更高 CO<sub>2</sub> 分压腐蚀环境中使用,并已在国内外各大油气田广泛应用<sup>[2,3]</sup>。

通过模拟国内某油田超深超高压高温油气井腐蚀环境,从均匀腐蚀、点蚀、应力腐蚀开裂及酸化液腐蚀方面,研究超级 13Cr 马氏体不锈钢管材在入井流体与产出流体环境中的腐蚀行为,探讨其在超深超高压高温油气井应用的可行性。

1 实验方法

1.1 实验材料及装置

实验所用材料为 110 钢级的超级 13Cr 马氏体不

锈钢,其化学成分(质量分数)为 C: 0. 030%; Si: 0. 29%; Mn: 0. 54%; P: 0. 009%; S: 0. 002%; Cr: 13. 18%; Mo: 0. 92%; Ni: 5. 46%; V: 0. 0026%; Ti: 0. 10%; Nb: 0. 006%; Cu: 0. 038%。电化学测试试样为测试面 1. 0cm<sup>2</sup> 的圆片状试样,厚度为 3mm。

高温高压腐蚀实验选用 Fcz-25/250 型磁力驱动反应釜;SCC 实验选用 C276 四点弯曲夹具;电化学测试选用 PARSTAT 273A 电化学工作站;超级 13Cr 马氏体不锈钢的夹杂物形态、微观组织及点蚀形貌和深度选用 Olympus PM-T3 金相显微镜。

1.2 实验原理

1.2.1 均匀腐蚀速率及点蚀速率测试实验

均匀腐蚀速率测试试样尺寸为 50mm×10mm×3mm 的片状试样。实验前,将试样分别用 400, 600, 1000# 砂纸逐级打磨以消除机加工的刀痕,此后,将试样清洗、除油、冷风吹干后测量尺寸并称重。然后,将试样相互绝缘安装在特制的实验架上,放入高压釜内的腐蚀介质中。随着井深增加,CO<sub>2</sub> 分压及温度也会随之增大,具体实验条件见表 1。

表 1 实验条件  
Table 1 Test conditions

Well depth/m	0	1524	3353	5182	7090	9000
Temperature/°C	40	70	100	130	150	170
CO <sub>2</sub> pressure/MPa	0.8	0.8	0.9	0.9	1	1.6
Solution/(mg · L <sup>-1</sup> )	Cl <sup>-</sup> :50500;SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> :1217;HCO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> :1142;Mg <sup>2+</sup> :140;Ca <sup>2+</sup> :160;Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> :33700					
Sample state	Liquid phase					—
	—					Gaseous phase
Flow rate/(m · s <sup>-1</sup> )	Static state					

1.2.2 SCC 实验

SCC 实验试样尺寸为 67mm×5mm×3mm 的矩形试样。用砂纸人工将试件表面抛光,最高的砂纸粒度为 600#,终极划痕与试件的长度方向平行。参照美国石油学会 API Spec 5CT-2001,四点弯曲试样加载应力为最低屈服强度的 80%Y<sub>Smin</sub>(110 钢级的最低屈服强度为 758MPa),即 606. 4MPa。采用缓慢加载方式,避免加载应力超过实验设计应力。实验条件见表 1。

1.2.3 循环酸化实验

循环酸化实验模拟油田酸化压裂工艺进行,即前置酸 1(54min)+前置酸 2(15min)+主体酸 1(12min)+主体酸 2(20min)+后置液(27min);温度为 100℃;实验材料为一对带接箍螺纹/母材的超级 13Cr 马氏体不锈钢油管。实验结束后,考察接箍、管体及结合部(密封台肩处)是否出现点蚀、缝隙腐蚀(见图 1)。

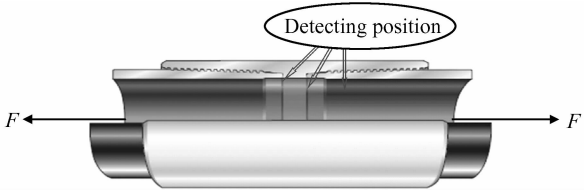


图 1 点蚀及缝隙腐蚀检测位置  
Fig. 1 The detecting position of pitting and crevice corrosion

2 实验结果分析与讨论

2.1 两种材料夹杂物形态及显微组织

图 2(a)为超级 13Cr 马氏体不锈钢在实验前基体夹杂物及显微组织分析,参照 GB/T 10561—2005《钢中非金属夹杂物的测定评级图显微检测法》标准,超级 13Cr 马氏体不锈钢 D 型夹杂为 1 级;DS 型夹杂为 1. 5 级(直径<30μm)。图 2(b)为超级 13Cr 马氏体不

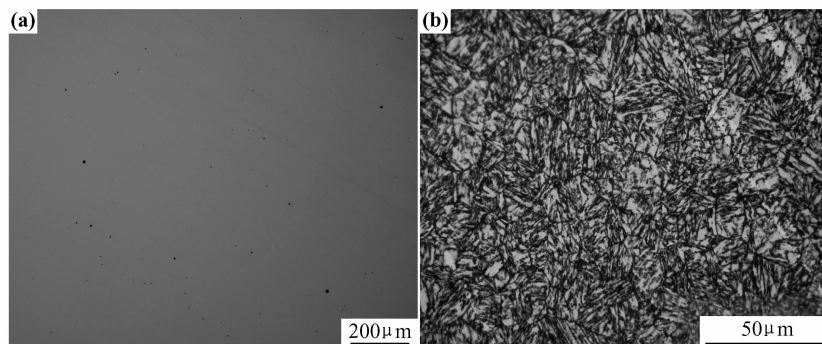


图 2 超级 13Cr 马氏体不锈钢夹杂物及显微组织分析

(a) 夹杂物; (b) 显微组织

Fig. 2 Inclusion and microstructure of super 13Cr martensitic stainless steel

(a) inclusion; (b) microstructure

锈钢的显微组织分析,不难看出,超级 13Cr 马氏体不锈钢的显微组织为回火索氏体组织。

## 2.2 均匀腐蚀

图 3 为模拟不同井段腐蚀环境下超级 13Cr 马氏体不锈钢的均匀腐蚀速率汇总。从图中可以看出,随着井深的增加,超级 13Cr 马氏体不锈钢的均匀腐蚀速率增大,这是因为  $\text{CO}_2$  分压增大,腐蚀介质 pH 值降低,酸性增强;温度升高,对于由阴极反应控制的  $\text{CO}_2$  腐蚀电化学反应,阴极反应加速,阳极的溶解速率加快,表现为均匀腐蚀速率增大。同时,在相同井深条件下,超级 13Cr 马氏体不锈钢气相的均匀腐蚀速率要大于液相的腐蚀速率,这主要是因为气相腐蚀条件下,由于试样表面液膜厚度较小,反应物或反应产物的传输速度同全浸电解液下的物质传输相比,速度加快,均匀腐蚀速率上升。

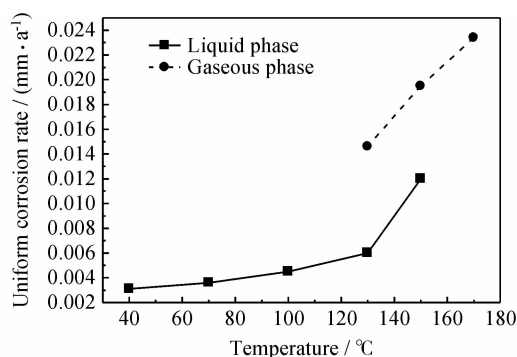


图 3 不同井段超级 13Cr 马氏体不锈钢的均匀腐蚀速率变化关系

Fig. 3 Uniform corrosion rate of super 13Cr martensitic stainless steel under different well depth

超级 13Cr 马氏体不锈钢均匀腐蚀主要靠钝化膜中的富 Cr 成分(例如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )的不断氧化来实现的,远低于一般碳钢或低合金钢的均匀腐蚀速

率<sup>[4]</sup>。一般情况下,井下设备可接受的均匀腐蚀速率为  $0.1\text{mm/a}$ <sup>[5]</sup>,而国外的一些油套管生产厂家,例如 JFE 钢管公司将其定为  $0.127\text{mm/a}$ ,挪威国家石油公司将腐蚀速率标准设定为  $0.1\text{mm/a}$ <sup>[6]</sup>,而俄罗斯标准将此放宽到  $0.5\text{mm/a}$ <sup>[7]</sup>。因此,从均匀腐蚀速率的大小可以看出,不论在液相还是在气相腐蚀条件下,超级 13Cr 马氏体不锈钢的腐蚀速率远小于油气田可接受的极限数值,其在工况环境的点蚀更应该值得关注。

## 2.3 点腐蚀

图 4 及图 5 为超级 13Cr 马氏体不锈钢液相及气相腐蚀试样表面的金相显微分析。可以看出,相比于图 2(a),在  $\text{CO}_2$  腐蚀液相条件下,超级 13Cr 在  $150^\circ\text{C}$  时存在点腐蚀,点蚀深度为  $3\mu\text{m}$ ,约为  $0.16\text{mm/a}$ 。在气相条件下,超级 13Cr 在  $130^\circ\text{C}$  时点蚀深度为  $3\mu\text{m}$ ,约为  $0.16\text{mm/a}$ ;在  $150^\circ\text{C}$  时点蚀深度为  $5\mu\text{m}$ ,约为  $0.26\text{mm/a}$ ;在  $170^\circ\text{C}$  时,点蚀深度为  $8\mu\text{m}$ ,约为  $0.42\text{mm/a}$ 。Tiziana Cheldi<sup>[8]</sup>将点腐蚀程度分为 5 个级别,当点蚀坑的数目大于 25,蚀坑的深度小于  $5\mu\text{m}$ (即最大点腐蚀速率小于  $0.26\text{mm/a}$ ),材料的抗点腐蚀性符合要求的。因此,  $0.26\text{mm/a}$  作为最大点腐蚀速率的经验判据。超级 13Cr 在  $170^\circ\text{C}$  时的点腐蚀速率高于点腐蚀判据  $0.26\text{mm/a}$ ,点蚀较为严重,在该条件下不推荐使用。对于不锈钢来说,主要靠合金元素 Cr 在表面形成致密的钝化膜来提高其抗腐蚀的目的<sup>[9]</sup>。而钝化膜是一种非晶态、半导体性质、厚度为  $1\sim 3\text{nm}$  的薄膜,在其表面形成微观腐蚀电池的电阻阻滞作用(界面电阻大)明显,均匀腐蚀程度低,一旦钝化膜表面存在缺陷,极易造成微观腐蚀电池的作用增强,同时若考虑到局部腐蚀的自催化效应,其腐蚀速率会远大于其均匀腐蚀速率<sup>[10,11]</sup>。由于超级 13Cr 含有数量较多的 Mo 及 Cu 等有益元素,这些元素与 C 结

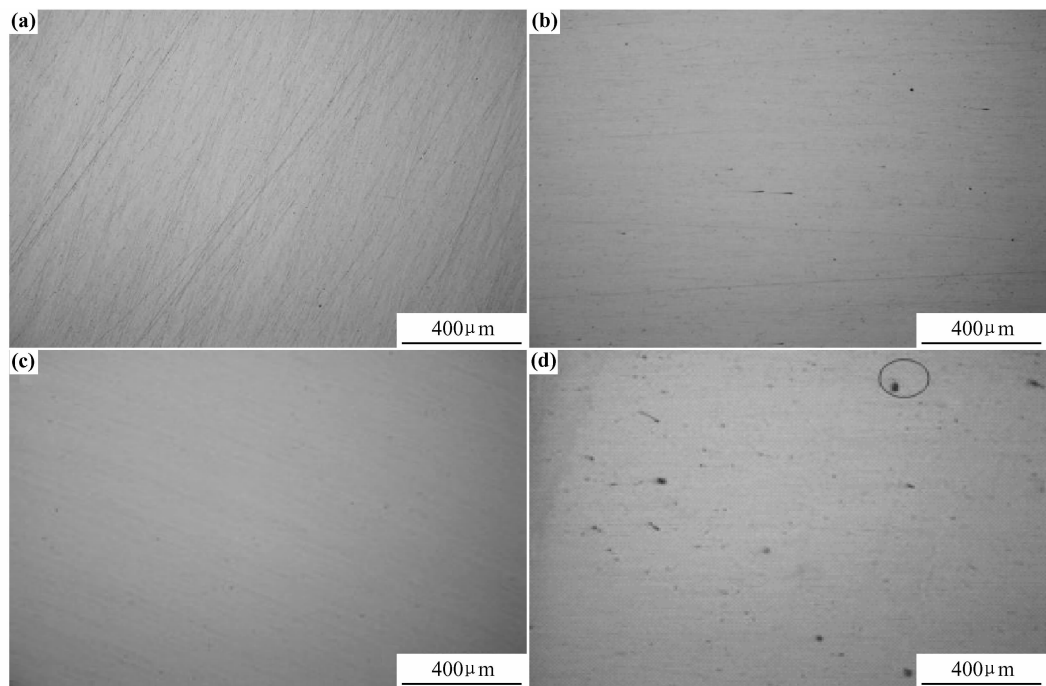


图 4 不同井段超级 13Cr 马氏体不锈钢液相腐蚀试样表面的金相显微分析  
(a)1500m;(b)3350m;(c)5180m;(d)7090m

Fig. 4 Pitting metallography of super 13Cr martensitic stainless steel at liquid phase corrosion under different well depth  
(a)1500m;(b)3350m;(c)5180m;(d)7090m

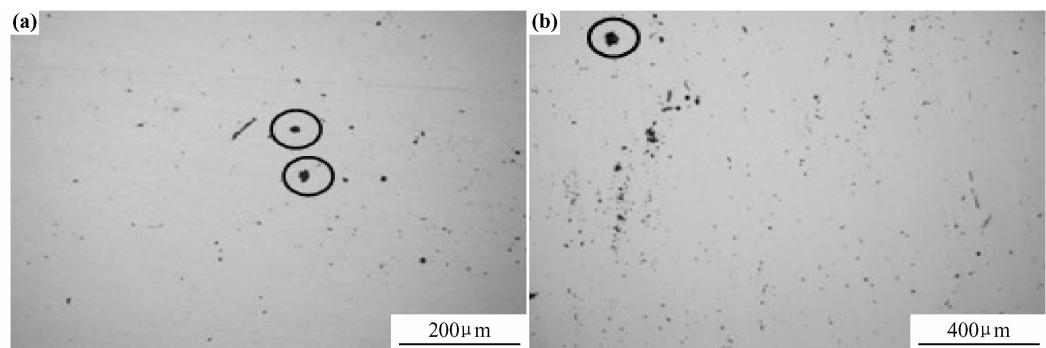


图 5 不同井段超级 13Cr 马氏体不锈钢气相腐蚀试样表面的金相显微分析  
(a)7090m;(b)9000m

Fig. 5 Pitting metallography of super 13Cr martensitic stainless steel at gaseous phase corrosion under different well depth  
(a)7090m;(b)9000m

合的能力大于 Cr,这些元素的加入导致固溶在基体中的 Cr 增加,晶界析出减少,因此对提高点腐蚀及均匀腐蚀的抗性均有很大帮助。图 6 为普通 13Cr、超级 13Cr 的点蚀电位测试结果,可以看出,相比于普通 13Cr,超级 13Cr 点蚀电位要高 0.25V。这主要是由于超级 13Cr 中 Mo,Ni 含量的升高,能够阻滞电化学腐蚀的阳极过程,马氏体不锈钢点蚀电位上升,钝化膜稳定性升高,点蚀敏感性降低。

2.4 抗 SCC 性能

图 7 为模拟不同井段腐蚀条件,加载应力为 80%  $Y_{Smin}$  时,超级 13Cr 马氏体不锈钢 SSC 试样的表面微

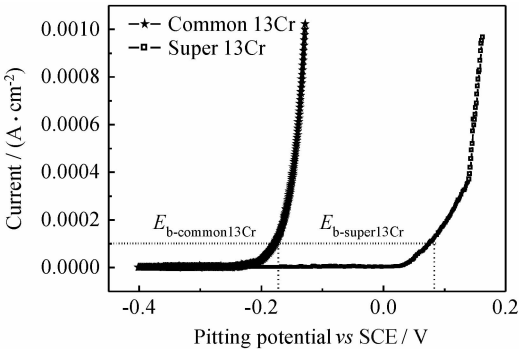


图 6 不同马氏体不锈钢的点蚀电位  
Fig. 6 The pitting potentials of different martensitic stainless steel

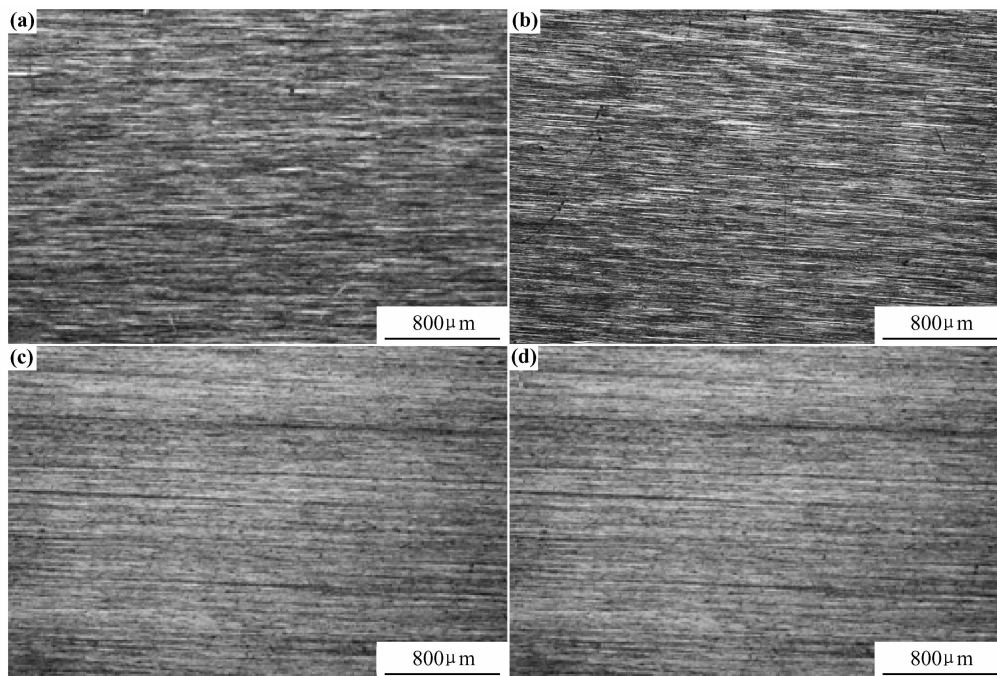


图 7 不同井段超级 13Cr 马氏体不锈钢 SCC 试样的表面微观形貌

(a)1500m;(b)3350m;(c)5180m;(d)7090m

Fig. 7 Specimen surface micro-morphologies of SCC specimens under different well depth

(a)1500m;(b)3350m;(c)5180m;(d)7090m

观形貌。从图 7 可以发现,所有试样均未发生断裂,表面无垂直于张应力方向的微观裂纹,超级 13Cr 马氏体不锈钢在模拟工况环境中具有良好的抗 SCC 性能。

## 2.5 抗酸化压裂性能

图 8 为循环酸化实验后超级 13Cr 马氏体不锈钢试样管体和接箍部分的宏观形貌。由图 8 可以看出,循环酸化实验结束后在接箍、管体及结合部没有出现明显的局部腐蚀迹象。

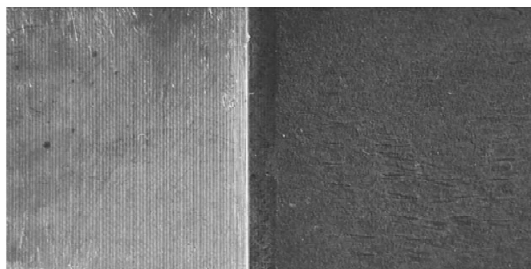


图 8 循环酸化实验后超级 13Cr 试样管体和接箍部分的宏观形貌

Fig. 8 Tube body and coupling corrosion morphology of super 13Cr stainless steel after cyclic acidification test

## 3 结论

(1)超级 13Cr 马氏体不锈钢的均匀腐蚀速率均未

超过 0.1mm/a,最大均匀腐蚀速率仅为 0.0234mm/a;随着井深的增加,均匀腐蚀速率增大;同一井深条件下,超级 13Cr 马氏体不锈钢的气相均匀腐蚀速率要大于液相均匀腐蚀速率。

(2)150℃液相腐蚀实验后,超级 13Cr 马氏体不锈钢出现点腐蚀,点腐蚀速率为 0.16mm/a;模拟气相腐蚀条件下,超级 13Cr 马氏体不锈钢的点蚀趋势随温度升高而增强,在 130℃时点腐蚀速率为 0.16mm/a,在 150℃时点腐蚀速率为 0.26mm/a,在 170℃时点腐蚀速率为 0.42mm/a。

(3)在加载应力为 80% $Y_{\text{Smin}}$ ,超级 13Cr 马氏体不锈钢试样未发生断裂,表面无垂直于张应力方向的微观裂纹,具有良好的抗 SCC 性能。

(4)循环酸化实验结束后在接箍、管体及结合部没有出现明显的局部腐蚀迹象。

## 参考文献

- [1] ABERLE D. High performance corrosion resistant stainless steels and nickel alloys for oil & gas applications[A]. 63th NACE Annual Conference[C]. New Orleans, LA: NACE International, 2008.
- [2] 林冠发,相建民,常泽亮,等. 3 种 13Cr110 钢高温高压 CO<sub>2</sub> 腐蚀行为对比研究[J]. 装备环境工程,2008,5(5):1-4.
- [3] 吕祥鸿,赵国仙,杨延清,等. 13Cr 钢高温高压 CO<sub>2</sub> 腐蚀电化学特性研究[J]. 材料工程,2004,(10):16-20. (下转第 47 页)

料的加工流动性得到明显改善。

### 3 结论

(1)经过硅烷偶联剂表面包覆处理的 HGB 能够在 PLA 基体中分散均匀,且与基体间具有较好的界面结合。

(2)随着 HGB 体积分数的增加,HGB/PLA 复合材料的比抗拉强度和断裂伸长率先上升再降低,分别在 15%和 10%时达到最大值,而比弹性模量则呈现一直增加的趋势。

(3)HGB 的引入降低了 PLA 基体的比冲击强度,但在 HGB 含量为 15%时,HGB/PLA 复合材料的比冲击强度最高,达到了纯 PLA 比冲击强度的 85%。

(4)在所研究的体积分数范围内,HGB 的引入大幅改善了 HGB/PLA 复合材料的流动加工性能,其熔体流动速率的最高增幅超过 20 倍。

#### 参考文献

- [1] CHALIVENDAR V B, SHUKLA A, BOSE A, et al. Processing and mechanical characterization of lightweight polyurethane composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(8): 1631—1643.
- [2] 周祖福. 复合材料学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1995. 182—183.
- [3] NAMPOOTHIRI K M, NAIR N R, JOHN R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8493—8501.
- [4] YU T, LI Y, REN J. Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(s3): s651—s655.
- [5] HUDA M S, DRZAL L T, MOHANTY A K, et al. Effect of fi-  
\*\*\*\*\*
- (上接第 21 页)
- [4] 赵国仙,吕祥鸿. 温度油套管用钢腐蚀速率的影响[J]. *西安石油大学学报*, 2008, 23(4): 74—78.
- [5] FELTON P, SCHOFIELD M J. Understanding the high temperature corrosion behavior of modified 13Cr martensitic OCTG[A]. 53th NACE Annual Conference, San Diego, California, March 25—27, 1998[C]. Houston: Omnipress, 1998.
- [6] IBRAHIM M Z, HUDSON N, SELAMAT K. Corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steels in completion fluids[A]. 58st NACE Annual Conference, Houston, Texas, April 3—7, 2005 [C]. Houston: Omnipress, 2003.
- [7] 李平全. 俄罗斯油气输送钢管选用指南: 钢管技术条件汇编[M]. 西安: 中国石油天然气集团公司管材研究所, 1999.
- [8] TIZIANA C, EUGENIO L P, LUCREZIA S. Corrosion behavior of corrosion resistant alloys in stimulation acids[A]. *Long Term Prediction & Modeling of Corrosion*[C]. France: Eurocorr, 2004.

ber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf [J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(2): 424—432.

- [6] 于涛, 李岩, 任杰. 阻燃级黄麻短纤维/聚乳酸复合材料的制备及性能研究[J]. *材料工程*, 2009, (S2): 194—297.
- [7] OROZCO V H, KOZLOVSKAYA V, KHARLAMPIEVA E, et al. Biodegradable self-reporting nanocomposite films of poly(lactic acid) nanoparticles engineered by layer-by-layer assembly [J]. *Polymer*, 2010, 51(18): 4127—4139.
- [8] FUKUSHIMA K, ABBATE C, TABUANI D, et al. Biodegradation of poly(lactic acid) and its nano-composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(10): 1646—1655.
- [9] ZHAO Y Q, LAU K T, KIM J, et al. Nanodiamond/poly (lactic acid) nanocomposites: effect of nanodiamond on structure and properties of poly (lactic acid) [J]. *Composites: Part B*, 2010, 41(8): 646—653.
- [10] PAPAGEORGIOU G Z, ACHILIAS D S, NANAKI S, et al. PLA nanocomposites: effect of filler type on non-isothermal crystallization [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 511(1—2): 129—139.
- [11] HU X, XU H S, LI Z M. Morphology and properties of poly (L-lactide) (PLLA) filled with hollow glass beads [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2007, 292(5): 646—654.
- [12] KHAN M A, HASSAN M M. Effect of  $\gamma$ -aminopropyl trimethoxy silane on the performance of jute-polycarbonate composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(5): 4142—4154.

基金项目: 安徽理工大学青年教师科学研究基金资助(QN201116); 安徽理工大学博士启动基金(2010-11060)

收稿日期: 2011-12-07; 修订日期: 2012-03-28

作者简介: 杨继年(1981—), 男, 博士, 讲师, 研究方向是聚合物基复合材料, 联系地址: 安徽淮南市安徽理工大学材料科学与工程学院(232001), E-mail: yangjinian@163.com

- [9] YANG B Y, KOH S U, KIM J S. Effect of alloying elements on the susceptibility to sulfide stress cracking of line pipe steels[J]. *Corrosion*, 2004, 60(3): 262—274.
- [10] HASHIZUME S J. Performance of high strength low C-13Cr martensitic stainless steel [A]. 62nd NACE Annual Conference [C]. Houston: Omnipress, 2007.
- [11] 周波, 崔润炯, 刘建中. 增强型 13Cr 钢抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀套管的研制[J]. *钢管*, 2006, 36(6): 22—26.

收稿日期: 2011-05-13; 修订日期: 2011-12-01

作者简介: 刘亚娟(1986—), 女, 硕士, 研究方向: 金属腐蚀与防护, 联系地址: 北京市昌平区府学路 18 号(102249), E-mail: liuyajuan\_xin@163.com

通讯作者: 吕祥鸿(1971—), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 油气田腐蚀与防护, 联系地址: 西安石油大学材料科学与工程学院(710065), E-mail: lxhong71@sina.com.cn