

超临界 CO₂ 环境 13Cr 材质腐蚀行为研究

邢希金, 谢仁军, 马岩, 刘书杰

(中海油研究总院, 北京 100028)

摘要: **目的** 我国南海西部东方气田高温高压, 气层温度高达 141 °C, CO₂ 体积分数高达 50%, CO₂ 分压值高达 27.9 MPa, 井下 CO₂ 处于超临界状态, 通过模拟井下环境腐蚀实验为该气田选择合适的井下防腐材质。**方法** 室内模拟地层水离子组成与含量, 利用高温高压 FCZ 磁力驱动反应釜, 选取中国产和日本原产的 13Cr 钢在东方气田超临界 CO₂ 环境进行防腐实验研究, 腐蚀前对两种不同产地的金属材料进行化学成分与金相组织对比, 腐蚀后对实验样品进行微观观察。**结果** 模拟实际气田井下超临界 CO₂ 条件实验结果表明, 无论是液相还是气相状态, 13Cr 马氏体不锈钢均未发生点蚀现象, 且均匀腐蚀速率低于 0.0013 mm/a, 腐蚀产物晶粒均匀, 结构致密。**结论** 证实了两种不同产地的 13Cr 钢在东方气田井下超临界状态下的耐蚀性能相当。考虑高压气井气体流速及地层出砂的影响, 探讨了 13Cr 马氏体不锈钢在超临界 CO₂ 气井中的使用条件, 为减少流速与出砂对腐蚀产物膜的破坏, 应在实际生产中合理限制产能以降低流速, 采取必要的防砂措施减小对油管壁冲刷。

关键词: 南海西部; 东方气田; 超临界 CO₂; 13Cr; 马氏体不锈钢; 腐蚀行为

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)05-0079-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.012

Corrosion Behaviour of 13Cr in Supercritical CO₂ Environment

XING Xi-jin, XIE Ren-jun, MA Yan, LIU Shu-jie

(CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China)

ABSTRACT: **Objective** The Dongfang gas field in western South China Sea is under high temperature and high pressure condition, with gas reservoir temperature of 141 °C, CO₂ content of 50%, and CO₂ partial pressure of 27.9 MPa, and the CO₂ in downhole is under supercritical state. The suitable downhole anticorrosion material for this gas field was chosen by the simulation of underground environment corrosion experiment. **Methods** In this paper, HTHP FCZ magnetic driving reactor was used to simulate the composition and content of underground water ions, and 13Cr steel materials produced by China or Japan were chosen for anticorrosion experiment under supercritical CO₂ condition in Dongfang gas field. The chemical composition and microstructure of the metal materials in two different regions were compared. **Results** The experimental results showed that pit-

收稿日期: 2016-01-18; 修订日期: 2016-04-24

Received: 2016-01-18; **Revised:** 2016-04-24

基金项目: 中国海洋石油有限公司项目 (YXKY-2015-ZY-12)

Fund: Supported by CNOOC Limited (YXKY-2015-ZY-12)

作者简介: 邢希金 (1981—), 男, 硕士, 主要研究方向为油田化学。

Biography: XING Xi-jin (1981—), Male, Master, Research focus: oilfield chemistry.

通讯作者: 刘书杰 (1966—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋钻井。

Corresponding author: LIU Shu-jie(1966—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: offshore drilling.

ting did not occur on the 13Cr martensitic stainless steel in either liquid phase or gas phase. The uniform corrosion rate was lower than 0.0013 mm/a. Meanwhile, the corrosion products were uniform and the structure of them was compact. **Conclusion** Simulated corrosion experiments in Dongfang gas field showed that the corrosion resistance of 13Cr steel in two different regions was similar. Considering the influence of gas flow velocity and sand production in high pressure gas wells, the application condition of 13Cr martensitic stainless steel in supercritical CO₂ gas wells was discussed. To reduce the damage to corrosion product film, the flow rate in practical and decrease erosion in tubing should be reduced.

KEY WORDS: western South China Sea; Dongfang gas field; supercritical CO₂; 13Cr; martensitic stainless steel; corrosion behavior

石油天然气开采过程中 CO₂ 作为伴生气的一部分,普遍存在于油气生产过程中,在有水条件下 CO₂ 对钢铁材料有极强的腐蚀性,常常给石油天然气的开发设施带来严重腐蚀和安全隐患^[1-2]。随着世界天然气的广泛勘探与开发,气井开采环境越趋苛刻,这使得油井管面临的腐蚀环境更趋严酷,其中 CO₂ 腐蚀已经成为国内乃至全球凝析气田开发过程中的主要腐蚀问题之一。南海西部东方气田 CO₂ 含量和分压值极高,为目前国内海上油气田之最。东方气田气层温度 141 ℃,CO₂ 含量为 50%,分压值达到了 27.9 MPa,井下已经处于超临界 CO₂ 状态。超临界 CO₂ 是指温度和压力均超过临界点,其中 CO₂ 的临界温度为 31 ℃,临界压力为 7.29 MPa。由于分压值已超过现有的防腐图版选择范畴和软件的量化预测范畴,本文对该超临界 CO₂ 环境下的 13Cr 马氏体不锈钢材质进行腐蚀行为研究。13Cr 马氏体不锈钢由于具有较好的综合力学性能和腐蚀抗力,因此通常用其来防止 CO₂ 腐蚀的发生^[3-5]。但 13Cr 马氏体不锈钢在高温时存在较严重的均匀腐蚀且中温时会出现点蚀,这均成为限制其广泛应用的主要障碍^[6-7]。张颖^[8]、李春福^[9]等研究了 N80 碳钢在超临界 CO₂ 环境下的腐蚀机制。2014 年孙冲^[10]等研究了 J55 钢在超临界 CO₂ 油水系统中的腐蚀行为及产物膜特征。关于研究在超临界 CO₂ 环境下 13Cr 马氏体不锈钢的腐蚀行为鲜见于文献。本文设计了高温高压实验方案,对国内外两种 13Cr 材质进行腐蚀行为分析,并对其适用性进行讨论。

1 实验

1.1 材料

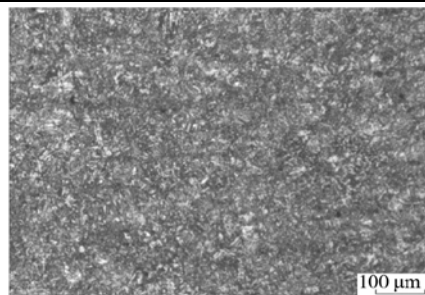
孔见^[11]将马氏体不锈钢定义为在常温下金相组织为马氏体的不锈钢。马氏体不锈钢在化学成分

上具有含铬大于 12%、不含镍或含镍不大于 2.0%、碳含量一般大于 0.1%等特点^[12]。这些特点导致了其抗氯化物或硫化物的腐蚀性能变低,仅适合在轻度腐蚀的环境中使用^[13]。

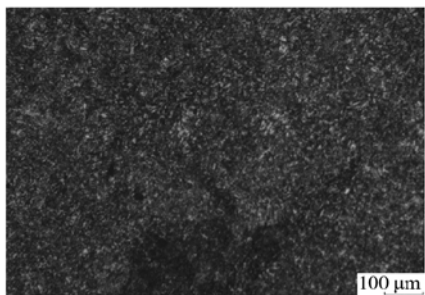
为考察马氏体不锈钢在东方高温高压气田的适用性,实验选用两种不同来源的 13Cr 材料,13Cr-1 为中国产 13Cr 材料,13Cr-2 为日本原产 13Cr 材料,两种不同产地的马氏体不锈钢的化学成分如表 1。从表 1 可知,日本产的 13Cr 马氏体不锈钢在 Si 和 S 元素控制上更加严格,且 Cr 含量相对低 0.31%。图 1 给出两种不同产地金属材料的

表 1 两种实验金属材料的化学成分(质量分数)

材料编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	备注
13Cr-1	0.18	0.38	0.49	0.010	0.002	12.81	中国产
13Cr-2	0.19	0.29	0.48	0.013	0.0013	12.5	日本产



a 13Cr-1



b 13Cr-2

图 1 实验材料的金相组织

Fig.1 Microstructure of the two test materials

显微组织，均为针状马氏体特征，对比发现两种材料的金相组织并无较大差异。

1.2 方法

超临界 CO₂ 环境腐蚀实验在磁力驱动的高温高压 FCZ 型反应釜中进行,实验装置示意图如图 2 所示。根据夹具形态,实验材料需要加工制造成弧形挂片。加工好的挂片在实验前先用 360#砂纸打磨,再用 800#砂纸打磨到表面光滑,放入蒸馏水中清洗,再用丙酮擦拭除油.FCZ 型高温高压釜配套有聚四氟乙烯夹具,挂片在放到聚四氟乙烯夹具上时应使用 704 硅胶进行密封固定,并仅使弧形外圆暴露在外。根据挂片数量将相应的模拟地层水加到高温高压反应釜中,开始实验前腐蚀挂片需用 99.95%高纯氮气除氧至少 4 h,在反应釜体中充满 N₂的情况下迅速将挂片固定到夹具上放入釜内,安装过程可能混入空气中的氧气,安装好后继续通高纯氮气除氧至少 1 h。除氧结束后通 CO₂ 至饱和,设定温度

141 ℃,通过增压泵增压至设定值,调转速至设定值,待温度和压力稳定,实验开始计时,气体出口用水密封,防空气倒吸。

实验所用的溶液为室内模拟地层水,水型为 NaHCO₃型 总矿化度为 15 071 mg/L,pH 值为 7.31。其中阳离子中钾和钠总含量为 5142 mg/L,钙含量为 70.83 mg/L,镁含量为 16.33 mg/L;阴离子中氯含量为 5432 mg/L,硫酸根含量为 610.5 mg/L,碳酸氢根含量为 3780 mg/L,碳酸根含量为 20.2 mg/L。

2 结果分析与讨论

根据上述高温高压实验方法对两种不同产地的 13Cr 进行了腐蚀模拟实验研究,表 2 给出了 13Cr 不锈钢腐蚀速率及腐蚀形态。实验设计了气相和液相两种模拟工况相态,实验后测得的腐蚀速率介于 0.0008 ~ 0.0013 mm/a 之间,液相状态下的腐蚀速率略高于气相状态。根据 2005 年发布的 NACE RP-0775 国际标准,其腐蚀程度位于轻中度腐蚀范围。而井下设备及附件通常可接受的均匀腐蚀速率为 0.1 mm/a。由于均匀腐蚀处于可控制状态,一些国家或油井管生产厂家会将其放至更宽,JFE 公司可以接受的均匀腐蚀速率为 0.127 mm/a,俄罗斯可接受的均匀腐蚀速率高达 0.5 mm/a。从实验所得的均匀腐蚀速率数据,两种 13Cr 马氏体不锈钢的腐蚀速率均可被油气田接受。基于现有技术点蚀仍处于不可控状态,实际气井井下环境的点蚀潜在更大风险,更应该值得关注。

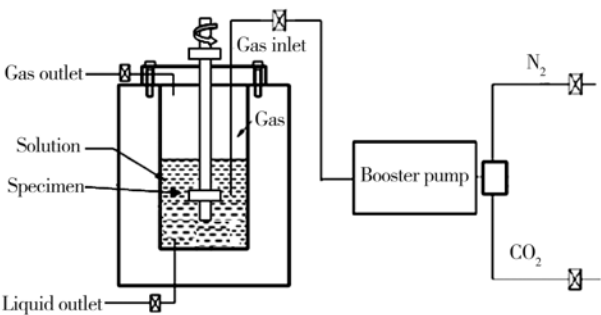


图 2 实验装置示意图
Fig.2 Schematic diagram of experimental device

表 2 超临界 CO₂ 环境腐蚀实验结果
Tab.2 Test results of corrosion in supercritical CO₂ environment

材料	温度/℃	CO ₂ 分压/MPa	流速/(m · s ⁻¹)	相态	实验周期/h	腐蚀速率/(mm · a ⁻¹)	腐蚀形态
13Cr-1	141	27.9	0	液相	240	0.0013	全面腐蚀
13Cr-1	141	27.9	0	气相	240	0.0010	全面腐蚀
13Cr-2	141	27.9	0	液相	240	0.0011	全面腐蚀
13Cr-2	141	27.9	0	气相	240	0.0008	全面腐蚀

由于液相条件下的速率略高,这里仅以液相条件下的两组实验挂片为例进行微观分析。141 ℃、27.9 MPa CO₂ 分压条件下 13Cr 马氏体不锈钢除锈前宏观腐蚀形貌、除锈前 SEM 微观腐蚀形貌和除锈后宏观腐蚀形貌如图 3 所示。由图 3 可知,13Cr

马氏体不锈钢在 141 ℃, 27.9 MPa CO₂ 分压条件下,有明显的腐蚀产物,在 SEM 下观察腐蚀产物为晶态,13Cr 不锈钢腐蚀产物均匀致密,在 SEM 下观察腐蚀产物为均匀分布的晶粒堆垛。除锈后试样表面未发现局部腐蚀,腐蚀类型为全面腐蚀。实

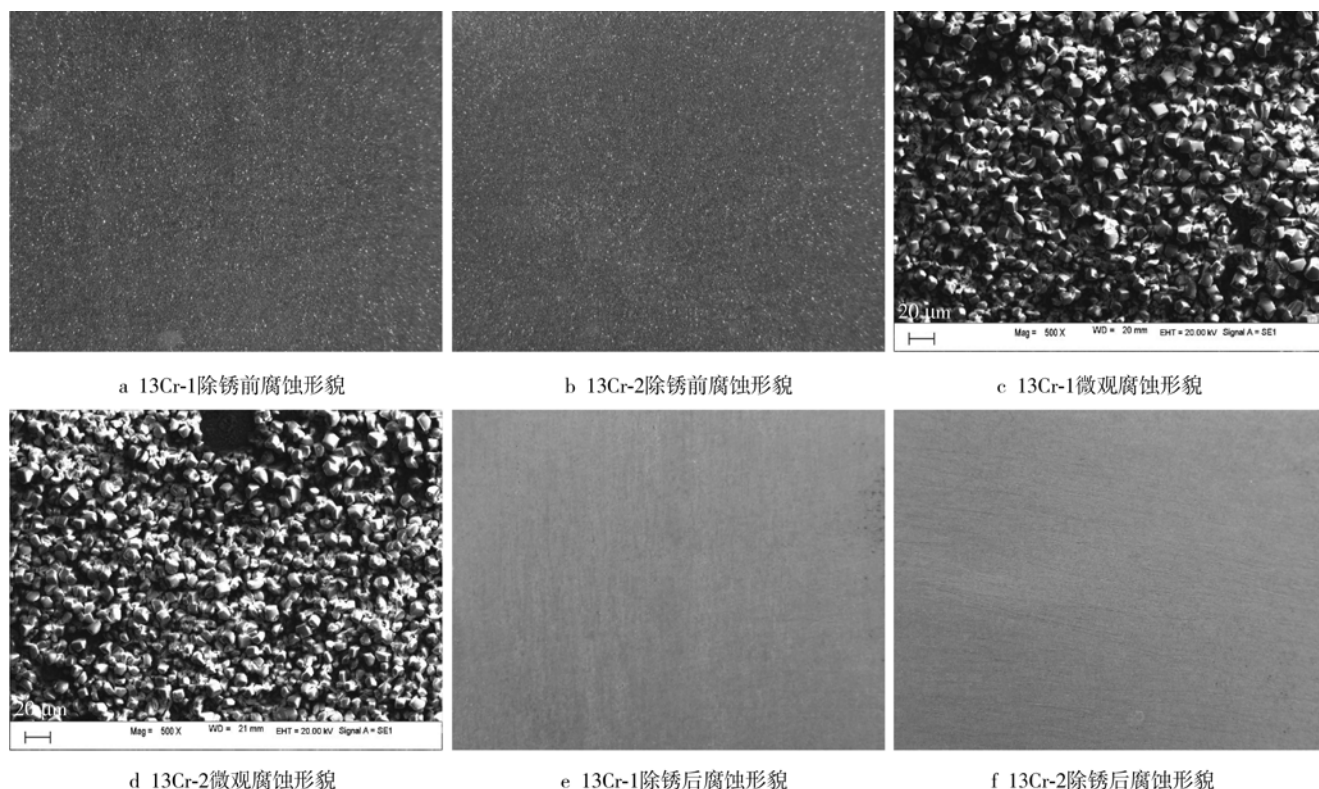
图 3 超临界 CO_2 条件下 13Cr 不锈钢腐蚀形貌

Fig.3 13Cr corrosion morphology in supercritical CO_2 environment: a) 13Cr-1 before corrosion, b) 13Cr-2 before corrosion, c) 13Cr-1 film after corrosion, d) 13Cr-2 film after corrosion, e) 13Cr-1 after derusting, f) 13Cr-2 after derusting

验从腐蚀速率和点蚀情况上表明 13Cr 马氏体不锈钢可用于南海东方气田超临界 CO_2 环境。

上述实验证实了在井下超临界 CO_2 环境条件下 13Cr 马氏体不锈钢满足东方高温高压气田的防腐要求。由于实验条件为气井, 实际实验未考虑流速的影响, 也未考虑地层出砂的影响。然而高压气井在实际生产中常常伴有地层出砂现象, 由于气体高速从地层中泄出, 气体的拖曳力将带出地层中的细小砂粒, 气井生产过程中气体沿井筒高速流动, 砂粒与井壁摩擦、撞击将破坏不锈钢表皮腐蚀产物膜, 从而导致腐蚀加剧。

基于上述实际工况考虑, 拟通过相关文献加以佐证。现有发表文献显示, 近年来以碳钢为基础, 研究流速对腐蚀速率影响规律的较多, 而流速对 13Cr 马氏体不锈钢腐蚀速率影响的相对较少。早在 1985 年 Ikeda^[14]通过实验研究认为, 在温度介于 70~100 $^{\circ}\text{C}$ 之间范围, 并且实验流速低于 78.2 m/s 时, 普通 13Cr 马氏体不锈钢金属表面形成的腐蚀产物膜较厚。2004 年 Denpo^[15]通过研究也认为, 当实验模拟流速低于 3 m/s 时, 13Cr 马氏体不锈钢的腐蚀速率与流速 V 呈一定数学关系, 腐蚀速率与

$V^{0.5}$ 成正比关系; 如果高于 3 m/s 临界流速时, 流速与腐蚀速率无数学上规律, 腐蚀速率与流速无关。因此, 在超临界 CO_2 环境条件下使用 13Cr 钢防腐需要气井采取必要的限产措施, 通过控制产量以控制流速对腐蚀的影响。除限制产量外, 还应防止气井出砂, 但无论是限产与防砂, 其核心问题是防止腐蚀产物膜的破坏。因为腐蚀产物膜是否有保护性是评价钢材腐蚀速度高低的重要因素, 因此近年来有学者研究有产物膜存在条件下的腐蚀机理。目前学术界形成共识的观点是含铬不锈钢材质的腐蚀产物膜为碳酸亚铁和铬的氢氧化物沉淀膜。大部分学者认为, 铬钢腐蚀后表面容易形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 在水溶液条件下以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为主的腐蚀产物膜阳离子可以选择性通过, 而阴离子不能通过, 从而有效阻碍阴离子通过腐蚀产物膜到达未被腐蚀的金属表面 即 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 在腐蚀产物膜中富集会抑制阳极反应 $\text{Fe} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeCO}_3 + 2\text{e}^-$ 和 $\text{Fe} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{FeCO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 的进行, 从而起到耐蚀作用。与 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 产物膜相比, 在 H^+ 存在条件下 FeCO_3 比较容易溶解, 使金属最外层的 Cr 含量明显增高, 增加耐蚀性。也有学者研究认为, 元素 Cr 在产物膜的最外层主

要以 Cr(OH)₃ 和 Cr₂O₃ 的形式存在, 产物中间层以 Cr(OH)₃ 的形式存在, Cr₂O₃ 可能与 Cr(OH)₃ 的脱水有直接关系。13Cr 马氏体不锈钢由于其含铬量大于 12%, 腐蚀过程中能够形成较多的 Cr(OH)₃, 能有效阻止阳极反应发生, 表现出很好的耐 CO₂ 腐蚀特性。但气田生产井下处于无氧环境, 产物膜破坏后通常不具备自修复能力, 或自修复能力变弱, 会严重影响耐蚀性能。因而从耐蚀机理分析可知, 在气田生产中应保护现有产物膜, 通过限产和防砂提高气井管的使用寿命。

3 结论

1) 通过高温高压腐蚀实验证实了两种不同产地 13Cr 马氏体不锈钢均能满足东方气田井下超临界 CO₂ 环境防腐要求, 其腐蚀类型为全面腐蚀, 无点蚀, 液相状态下的腐蚀速率略高于气相状态, 腐蚀速率均小于 0.0013 mm/a, 属于气田可接受范围。

2) 考虑流速与地层出砂的影响, 为减少流速与出砂对腐蚀产物膜的破坏, 应在实际生产中合理限制产能以降低流速, 同时采取必要的防砂措施减小对井壁的冲刷, 从而提高气井管的使用寿命。

参考文献

- [1] KERMANI M B, MORSHED A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gasproduction-A Compendium[J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659—683.
- [2] ZHANG X Y, DI C, LEI L C. Corrosion and Control of CO₂[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 15.
- [3] DENPO K, OGAWA H. Fluid Flow Effects on CO₂ Corrosion Resistance of Oil Well Materials[J]. Corrosion, 1993, 49(6): 442—449.
- [4] PEREDA M D, GERRASI C A, LLORENTE C L, et al. Microelectrochemical Corrosion Study of Super Martensitic Welds in Chloride-containing Media[J]. Corrosion Science, 2011, 52(12): 3934—3941.
- [5] HARA T, ASAH I, SUEHIRO Y, et al. Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behavior in Oil and Gas Environments[J]. Corrosion, 1994, 56(8): 860—865.
- [6] KERMANI M B. Infield Corrosion Performance of 3%Cr Steels in Sweet and Sour Downhole Production and Water Injection[C]//Corrosion. Houston: NACE, 2004.
- [7] NICE P I, BUENE A M, TAKABE H, et al. Corrosion Problem and It's Countermeasure of 3Cr110 Production Tubing in NaCl Completion Brine on the Statfjord Field[C]//Corrosion. Houston: NACE, 2006.
- [8] 张颖, 李春福, 王斌. 超临界 CO₂ 对钢材的腐蚀实验研究[J]. 西南石油学院学报, 2006, 28(2): 92—96.
ZHANG Ying, LI Chun-fu, WANG Bin. Experimental Study of Corrosion of Steel in Supercritical Fluid CO₂[J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 2006, 28(2): 92—96.
- [9] 李春福, 王斌, 代家林, 等. 超高压高温 CO₂ 腐蚀研究理论探讨[J]. 西南石油学院学报, 2005, 27(1): 75—78.
LI Chun-fu, WANG Bin, DAI Jia-lin, et al. Study of Carbon Dioxide Corrosion Mechanism in High Pressure and High Temperature[J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 2005, 27(1): 75—78.
- [10] 孙冲, 孙建波, 王勇, 等. 超临界 CO₂/油/水系统中油气管材钢的腐蚀机制[J]. 金属学报, 2014, 50(7): 811—820.
SUN Chong, SUN Jian-bo, WANG Yong, et al. Corrosion Mechanism of OCTG Carbon Steel in Supercritical CO₂/Oil/Water System[J]. ACTA Metallurgical Sinica, 2014, 50(7): 811—820.
- [11] 孔见. 钢铁材料学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 131—133.
KONG Jian. Steel Material Science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 131—133.
- [12] 薄鑫涛. 不锈钢钢种发展的一些动向[J]. 热处理, 2007, 22(4): 5—9.
BO Xin-tao. Development Trend of Stainless Steels [J]. Heat Treatment, 2007, 22(4): 5—9.
- [13] 徐增华. 金属耐蚀材料[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(5): 229—231.
XU Zheng-hua. Corrosion Resistant Metal Material[J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(5): 229—231.
- [14] IKDEA, UEDA M. Corrosion Behavior of Cr Containing Steels Predicting CO₂ Corrosion in Oil and Gas Industry[J]. Corrosion, 1985, 37(2): 122—128.
- [15] DENPO K, OGAWA H. Corrosion Behavior of Pipe and Tube Materials in Injection Systems[C]//Corrosion. Houston: NACE, 1993.