

L80 钢在 CO₂/H₂S 腐蚀环境中的力学特性

林海¹, 许杰¹, 范白涛¹, 张羽臣¹, 王桂萍¹, 霍宏博¹, 殷启帅²

(1. 中海石油有限公司天津分公司, 天津 300452; 2. 中国石油大学 石油工程学院, 北京 102249)

摘要:目的 研究 L80 钢在 CO₂/H₂S 环境中的力学特性。方法 利用微机控制慢应变速率拉伸试验机, 对特定腐蚀条件下的 L80 钢试样进行拉伸实验, 分析各因素对 L80 钢力学特性的影响变化规律。结果 在 CO₂/H₂S 环境中, 随着含水率的增加, L80 钢的屈服强度、抗拉强度、延伸率均下降, L80 钢拉伸曲线出现劣化。随预拉应力的增大, L80 钢的屈服强度变化不明显, 而抗拉强度和延伸率降低, 当预拉应力超过 $0.8\sigma_s$ 时, L80 钢的腐蚀速率显著增加, 表现出较强的应力腐蚀敏感性; 随着 H₂S 分压的增加, L80 钢的力学性能发生劣化, 表现出氢脆敏感性, 而受 CO₂ 分压的影响不明显; 温度升高导致 L80 钢的拉伸曲线出现了轻度劣化, 延伸率和屈服区宽度小幅降低, 但抗拉强度变化不大。结论 L80 钢在 CO₂/H₂S 环境中的力学特性受温度、CO₂ 分压影响程度小。含水率和预拉应力的增大降低了 L80 钢的力学韧性, 预拉应力的存在使 L80 腐蚀速率加快, 缩短了耐腐蚀寿命。L80 钢的力学性能对于 H₂S 分压较对 CO₂ 分压更为敏感, 试样的断裂是机械拉力和应力腐蚀共同作用的结果。

关键词: L80 钢; CO₂ 腐蚀; H₂S 腐蚀; 力学特性; 腐蚀速率; 应力腐蚀

中图分类号: TG172.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)05-0091-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.014

Mechanical Properties of L80 Steel in CO₂/H₂S Environment

LIN Hai¹, XU Jie¹, FAN Bai-tao¹, ZHANG Yu-chen¹, WANG Gui-ping¹, HUO Hong-bo¹, YIN Qi-shuai²

(1. CNOOC China Limited, Tianjin Branch, Tianjin 300452, China;

2. Department of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the mechanical properties of L80 steel in CO₂ / H₂S environment. **Methods** Slow strain rate tensile testing machine was used to conduct tensile tests on L80 samples in specific corrosion conditions, and the influence rules of each factor on the mechanical properties of L80 steel were analyzed. **Results** In CO₂/H₂S environment, with the increase of water cut, the tensile curve of L80 tubing steel appeared to degrade, the yield strength, tensile strength, and elongation all decreased; With the increase of tensile stress, the yield strength of L80 steel had no significant change, the tensile strength and elongation decreased, and the corrosion rate significantly changed when the tensile stress exceeded $0.8\sigma_s$, which showed strong

收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-03-30

Received: 2016-01-22; Revised: 2016-03-30

基金项目: 总公司科技重大专项 (YXKY-2013-TJ-01, YXKY-2015-TJ-04)

Fund: Supported by Science Fund for CNOOC Science and Technology Major Projects (YXKY-2013-TJ-01, YXKY-2015-TJ-04)

作者简介: 林海(1987—), 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向为岩石力学、油套管腐蚀与防护。

Biography: LIN Hai (1987—), Male, Master, Assistant engineer, Research focus: rock mechanics, casing corrosion and protection.

stress corrosion sensitivity; With the increase of H_2S partial pressure, the mechanical properties of L80 steel decreased, showing relatively strong hydrogen embrittlement sensitivity, but influence of CO_2 partial pressure on L80 steel was not obvious; Tensile curve of L80 steel underwent mild degradation with the increase of temperature, the elongation and yield zone width reduced with a small amplitude, but the tensile strength just changed a little. **Conclusion** Temperature and CO_2 had a small effect on the mechanical properties of L80 steel; The increase of water cut and tensile stress reduced the mechanical toughness of L80 steel, accelerated the corrosion rate of L80 steel, and shortened the anticorrosion longevity of L80 steel; Mechanical properties of L80 steel were more sensitive to H_2S than CO_2 , and sample fracture was the result of the combination of machine tensile and stress corrosion.

KEY WORDS: L80 steel; CO_2 corrosion; H_2S corrosion; mechanical property; corrosion rate; stress corrosion

油气资源开采过程中,油套管腐蚀问题在我国很多油田日益严重^[1-4]。随着我国海洋石油开采的不断深入,高温、高压、含 H_2S 和 CO_2 等强腐蚀环境导致大量油套管腐蚀开裂问题发生,给海上油套管及井口设备防腐带来诸多技术挑战^[5-10]。 H_2S/CO_2 腐蚀与防护理论研究一直是石油领域的重要的热点课题之一,但对 H_2S/CO_2 腐蚀研究分散,没有形成完整的理论体系,缺乏对腐蚀机理及相应防护技术的全面认识^[11-19]。渤海地区蓬莱油田伴生气中 H_2S/CO_2 含量较高,这些特点会对油套管产生一定的腐蚀作用。本文模拟蓬莱油田 CO_2 和 H_2S 共存的油套管腐蚀环境,对使用的 L80 油管钢进行力学实验研究,探讨温度、 H_2S 和 CO_2 浓度、含水率对 L80 油管钢力学性能的影响规律,同时考虑应力状态下的 L80 油管的腐蚀行为,为该油田油管设计提供理论基础,通过合理选择材质,控制成本,达到降本增效的目的。

1 实验

1.1 L80 钢成分检测

实验选用蓬莱油田使用的 L80 油管,其成分

(以质量分数计)为:C 0.32%, Si 0.19%, Mn 1.35%, P 0.0088%, S 0.015%, Cr 0.24%, Cu 0.033%, Mo<0.10%。

1.2 介质及条件

实验所用介质为蓬莱油田采出的油样经油水分离后的水样,该油田典型的水介质成分为: $K^+ + Na^+$ 9608.71 mg/L, Mg^{2+} 632.32 mg/L, Ca^{2+} 264.53 mg/L, HCO_3^- 1818.40 mg/L, CO_3^{2-} 312.00 mg/L, Cl^- 14 702.89 mg/L, SO_4^{2-} 1345.83 mg/L, 总矿化度 28 684.00 mg/L。蓬莱油田水质的 pH 值为 7.29, 偏中性, Cl^- 浓度较高(大于 11 000 mg/L), 对 CO_2 腐蚀具有一定促进作用。

1.3 装置及过程

实验装置采用高温高压釜(SENLE-HT 型)和微机控制慢应变速率拉伸试验机(WOML-30KN 型),先把高温高压釜通氮气除氧,根据表 1 中的实验条件将试样放入釜中,总压 10 MPa,腐蚀时间 720 h,然后取出试样进行慢应变速率拉伸,直到断裂,测得各个条件下的应力-应变曲线,分析各个腐蚀环境中 L80 钢应力-应变的变化规律。

表 1 实验参数
Tab.1 Experimental parameters

Factors	p_{H_2S} /MPa	p_{CO_2} /MPa	Tensile stress	Water cut/%	t / $^{\circ}C$
1	0.15	1.08	0	5, 50, 80, 100	80
2	0.15	1.08	0, $0.5\sigma_s$, $0.8\sigma_s$, $1.0\sigma_s$	80	80
3	0.04, 0.15, 0.30	1.08	0	80	80
4	0.15	0.50, 1.08, 1.5	0	80	80
5	0.15	1.08	0	80	40, 80, 100, 120

2 结果及分析

2.1 宏观腐蚀形貌

腐蚀实验完成后,取出无预应力拉伸试样、预应力试样,这些试样经过 H_2S 和 CO_2 共存腐蚀环境之后的宏观形貌见图 1—2,两端白色物质为高温硅橡胶。由图 1 和图 2 可以看出, L80 钢在模拟环境中腐蚀之后,表面均生成一层黑褐色腐蚀产物,无预应力试样的腐蚀产物比较均匀,而预应力试样中部拉伸区的腐蚀产物较厚,说明预应力促使试样腐蚀程度加剧。



图 1 无预应力拉伸试样腐蚀后的宏观形貌
Fig.1 Macro-morphology of tensile samples without prestress after corrosion

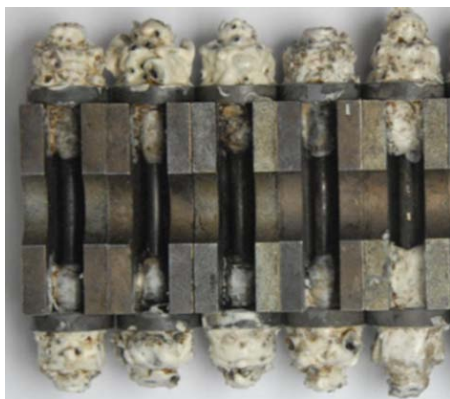


图 2 预应力试样腐蚀后的宏观形貌
Fig.2 Macro-morphology of prestressed tensile samples after corrosion

2.2 常规 L80 钢应力-应变曲线

对 L80 油管钢在空气中进行拉伸破坏试验,该试样数据与腐蚀后的相关试样作对比,其拉伸应力应变曲线见图 3。分析可知 L80 钢具有较高的强度和

较好的变形能力,屈服强度为 675 MPa,抗拉强度为 797 MPa,延伸率为 23.5%,断面收缩率为 69.5%。

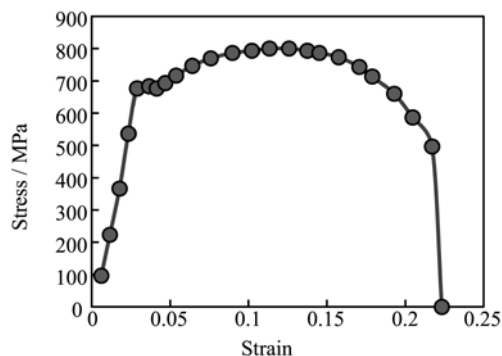


图 3 L80 钢在空气中的应力-应变曲线
Fig.3 Stress-strain curve of L80 steel in the air

2.3 腐蚀后 L80 钢应力-应变曲线

在无拉应力、 H_2S 分压为 0.15 MPa、 CO_2 分压为 1.08 MPa、温度为 80 °C 的腐蚀条件下,研究不同腐蚀介质含水率对 L80 钢应力应变的影响规律,见图 4。由图 4 可知, L80 油管钢拉伸曲线随含水率增大出现不同程度的劣化,屈服强度、抗拉强度和延伸率均降低。当含水率在 50% 以内时, L80 钢的力学性能变化不明显,而含水率为 80% 时,屈服强度为 645 MPa,抗拉强度为 756 MPa,延伸率为 20.6%,与空气中 L80 相比,分别下降了 4.5%、5.1%、12.3%,说明含水率的增大在不同程度上降低了油管钢的力学韧性。

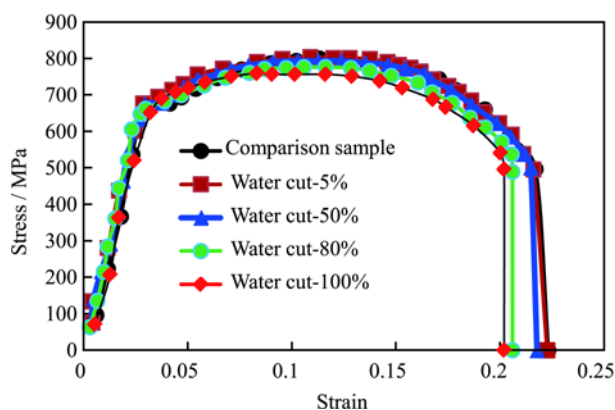


图 4 L80 钢在不同含水率介质中的应力-应变曲线
Fig.4 Tensile stress-strain curves of L80 steel in different water cut medium

在温度为 80 °C、 H_2S 分压为 0.15 MPa、 CO_2 分压为 1.08 MPa、含水率为 80% 的腐蚀条件下,研究预加载拉应力对 L80 钢应力应变的影响规律,见图 5。由图 5 可知,拉应力对油管的拉伸性能有

影响,随预拉应力的增大,L80 钢的屈服强度变化不明显,而抗拉强度和延伸率降低;预拉应力为 $0.5\sigma_s$ 时,L80 钢的延伸率为 20.9%,预拉应力为 $1.0\sigma_s$ 时的延伸率为 18.8%,说明 L80 钢预加应力后表现出应力腐蚀敏感性,预加拉应力小于 $0.8\sigma_s$ 时,应力腐蚀倾向随预拉应力的增加变化较小。

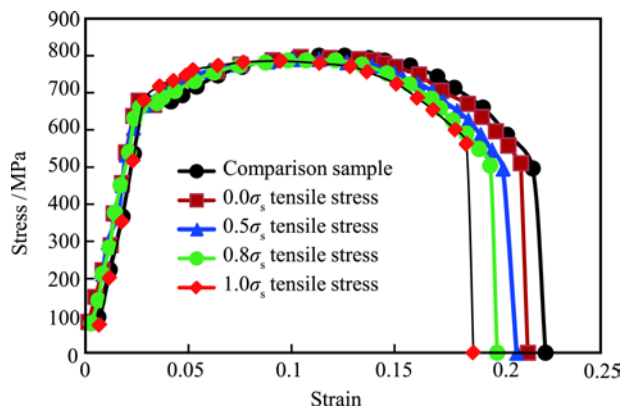


图 5 L80 钢在不同预加拉应力下的应力-应变曲线

Fig.5 Tensile stress-strain curves of L80 steel under different tensile prestress

在无预加载拉应力、温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 CO_2 分压为 1.08 MPa 、含水率为 80% 的腐蚀条件下,研究 H_2S 分压对 L80 钢应力应变的影响规律,见图 6。由图 6 可知,随着 H_2S 分压的增加,L80 的抗拉强度、延伸率比空气中的出现不同程度的降低,当 H_2S 分压由 0.15 MPa 升到 0.3 MPa 时,抗拉强度和延伸率分别降低了 4.3% 和 25%,表现出了较为强烈的氢脆敏感性。

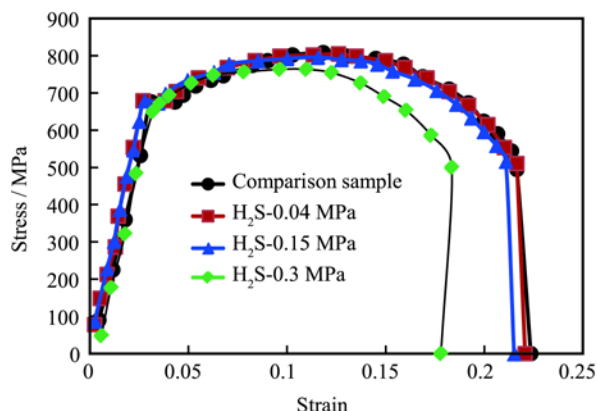


图 6 L80 钢在不同 H_2S 分压下的应力-应变曲线

Fig.6 Tensile stress-strain curves of L80 steel under different H_2S partial pressure

在无拉应力、温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 H_2S 分压为 0.15 MPa 、含水率为 80% 的腐蚀条件下,研究 CO_2 分压对 L80 钢应力应变的影响规律,见图 7。由图 7 可

知,随着 CO_2 分压的增加,L80 的屈服强度、抗拉强度和延伸率均未发生明显劣化,其应力应变曲线的变化幅度小,可能是因为 CO_2 分压增大对 H_2S 腐蚀产生抑制作用,促使具有良好保护性的 FeCO_3 保护膜生成而降低腐蚀。说明油管钢的力学性能对于 H_2S 较对于 CO_2 更为敏感。

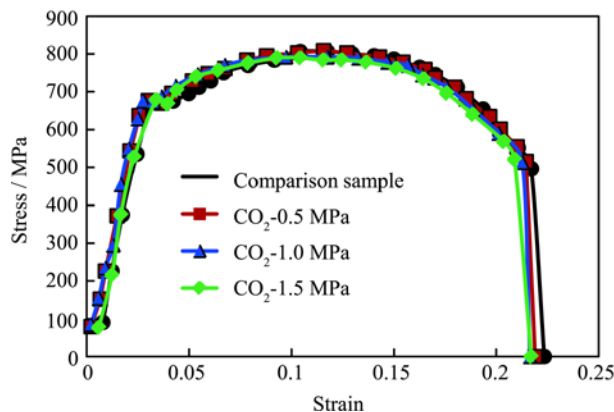


图 7 L80 钢在不同 CO_2 分压下的应力-应变曲线

Fig.7 Tensile stress-strain curves of L80 steel under different CO_2 partial pressure

在无拉应力、 CO_2 分压为 1.08 MPa 、 H_2S 分压为 0.15 MPa 、含水率为 80% 的腐蚀条件下,研究温度对 L80 钢应力应变的影响规律,见图 8。由图 8 可知,随着温度的升高,L80 钢的拉伸曲线出现了劣化,L80 钢的延伸率和屈服区宽度劣化程度较小,但 L80 钢的抗拉强度变化不大,说明 L80 钢的力学性能受温度的影响小。

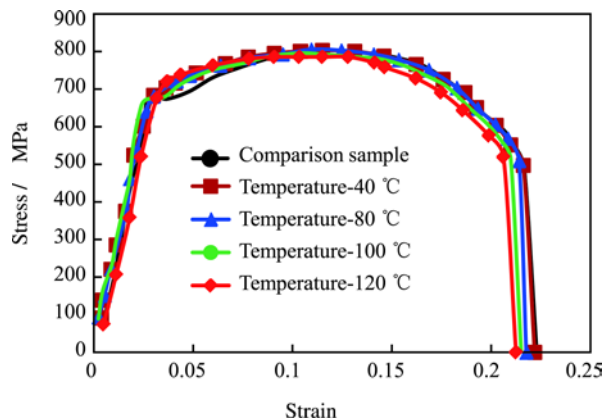


图 8 L80 钢在不同温度条件下的应力-应变曲线

Fig.8 Tensile stress-strain curves of L80 steel at different temperature

在不同预加拉应力下的应力-应变实验的基础上,对该腐蚀环境中的试样的腐蚀速率进行测定,研究预拉应力对腐蚀速率的影响规律,见图 9。由图 9 可知,在此腐蚀环境中,随着 L80 油管钢所承

受的预加载拉应力的增大,其腐蚀速率相应的增大;在预拉应力为 $0.5\sigma_s$ 时,腐蚀速率为 0.385 mm/a ,预拉应力从 $0.5\sigma_s$ 增加到 $0.8\sigma_s$ 时,腐蚀速率增加明显,达到 0.852 mm/a ;当预拉应力超过 $0.8\sigma_s$ 时,腐蚀速率变化更显著,表现出应力腐蚀敏感性,在 $1.0\sigma_s$ 时达到 2.255 mm/a 。

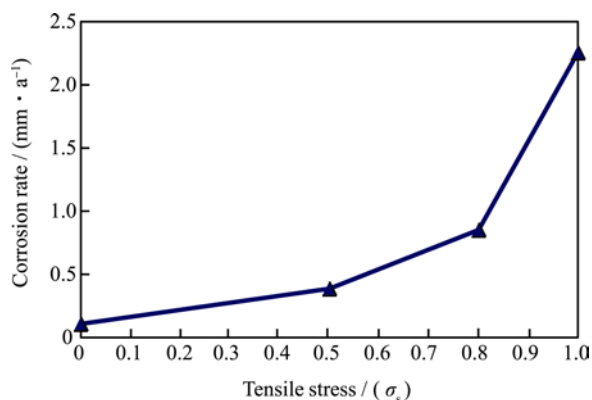


图9 L80 油管在不同拉应力下的腐蚀速率

Fig.9 Corrosion rates of L80 tubing under different tensile stress

3 结论

在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 共存环境中,随着含水率的增加,L80 油管的屈服强度、抗拉强度、延伸率均下降,说明腐蚀介质中含水率的增加会导致油管腐蚀速率的增大,造成 L80 油管力学性能的劣化。

拉应力的存在对油管的拉伸性能有影响,随预拉应力的增大,L80 钢的抗拉强度和延伸率发生不同程度的降低,加速了 L80 钢的腐蚀速率,表现出应力腐蚀敏感性,但预加拉应力小于 $0.8\sigma_s$ 时,应力腐蚀倾向随预拉应力的增加变化较小。

随着 H_2S 分压的增加,L80 的抗拉强度和延伸率比空气中的出现不同程度的降低,L80 钢表现出了较为强烈的氢脆敏感性,而在 CO_2 分压主导的腐蚀环境中均未发生明显劣化,说明油管钢的力学性能对于 H_2S 分压较对于 CO_2 分压更为敏感。

随着温度的升高,L80 钢的拉伸曲线出现轻微劣化,屈服区宽度缩小甚至消失,但 L80 力学性能变化不明显,说明 L80 钢的力学性能受温度的影响小。

参考文献

[1] 李平全,史交齐,赵国仙.油套管的服役条件及产品研

制开发现状[J].钢管,2008,37(4):6—12.

LI Ping-quan, SHI Jiao-qi, ZHAO Guo-xian. Service Conditions and Current R&D Situation of Oil Tubing and Casing[J]. Steel Pipe, 2008,37(4): 6—12.

[2] 张学元,邸超,雷良才.二氧化碳腐蚀与控制[M].北京:化学工业出版社,2000.

ZHANG Xue-yuan, DI Chao, LEI Liang-cai. CO_2 Corrosion and Control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[3] 李建平,赵国仙,王玉.塔里木油田用油套管钢的静态腐蚀研究[J].中国腐蚀与防护学报,2004,24(4):230—233.

LI Jian-pin, ZHAO Guo-xian, WANG Yu. Static Corrosion of Oilthimble Used in TRIM Oil Field[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2004, 24(4):230—233.

[4] 张强,杨文忠,唐永明,等.N80 钢在江苏油田水中的应力腐蚀行为研究[J].腐蚀与防护,2006,27(2):66—68.

ZHANG Qiang, YANG Wen-zhong, TANG Yong-ming, et al. Stress Corrosion Cracking of Steel N80 in Jiangsu Oil Field[J]. Corrosion & Protection, 2006,27(2):66—68.

[5] 刘然克,张德平,郝文魁,等. H_2S 分压对 N80 油套管钢 CO_2 环境下应力腐蚀开裂的影响[J].四川大学学报,2013,45(6):196—202.

LIU Ran-ke, ZHANG De-ping, HAO Wen-kui, et al. Effect of H_2S Partial Pressure on Stress Corrosion Cracking Behavior of N80 Oil Casing Steel in the Environment of CO_2 [J]. Journal of Sichuan University, 2013, 45(6): 196—202.

[6] 闫伟,邓金根,邓福成,等.油套管力学-化学腐蚀规律分析[J].中国海上油气,2014,26(1):87—91.

YAN Wei, DENG Jin-gen, DENG Fu-cheng, et al. Discussion of Mechanical-chemical Corrosion in OCTG Anti-corrosion Design[J]. China Offshore Oil and Gas, 2014, 26(1): 87—91.

[7] 路民旭,白真权,赵新伟,等.油气采集储运中的腐蚀现状及典型案例[J].腐蚀与防护,2002,23(3):5—7.

LU Ming-xu, BAI Zhen-quan, ZHAO Xin-wei, et al. The Corrosion Situation and Typical Cases of Oil and Gas Storage and Transportation[J]. Corrosion & Protection, 2002,23(3):5—7.

[8] 周波,崔润炯.浅谈对油井管的腐蚀及抗蚀套管的开发现状[J].钢管,2003,32(1):21—24.

ZHOU Bo, CUI Run-jiong. Discussion on CO_2 Corrosion of Oil Well Tubes and Current Development of Anti-corrosion Casing[J]. Steel Pipe, 2003,32(1):21—24.

[9] 张星,李兆敏,张志宏,等.深井油管 H_2S 腐蚀规律实验研究[J].腐蚀科学与防护技术,2006,18(1):16—19.

ZHANG Xing, LI Zhao-min, ZHANG Zhi-hong, et al. Experimental Study on H_2S Corrosion of Tube in Deep Well[J]. Corrosion Science and Protection, 2006, 18(1): 16—19.

[10] 陈长风,路民旭,赵国仙,等.油套管 CO_2 腐蚀产物膜的力学性能[J].金属学报,2003,39(2):175—181.

CHEN Chang-feng, LU Min-xu, ZHAO GUO-XIAN, et

- al. Mechanical Properties of CO₂ Corrosion Scale on N80 Well Tube Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(2): 175—181.
- [11] 王峰,王立贤,刘智勇,等.TP110TS 油管在酸性气田环境中的应力腐蚀行为研究[J].表面技术,2015,44(3): 57—62.
- WANG Feng, WANG Li-xian, LIU Zhi-yong, et al. Study on Stress Corrosion Behavior of TP110TS Oil Pipeline Steel in the Sour Gas Field Environment[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 57—62.
- [12] 艾志久,范钰伟,赵乾坤.H₂S 对油气管材腐蚀及防护研究综述[J].表面技术,2015,44(9):108—112.
- AI Zhi-jiu, FAN Yu-wei, ZHAO Qian-kun. Review on H₂S Corrosion of Oil Gas Tubing and Its Protection [J]. Surface Technology, 2015, 44(9): 108—112.
- [13] ZHANG S Q, CHEN L Q, CHEN C F. Failure Analysis of an A333Gr6 Pipeline after Exposure to Hydrogen Sulfide Environment[J]. Engineering Failure Analysis, 2013, 35(15): 516—523.
- [14] LI W F, ZHOU Y J, XUE Y. Corrosion Behavior of 110S Tube Steel in Environment of High H₂S and CO₂ Content[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2012(19): 59—65.
- [15] 黄天杰,殷安会,刘智勇,等.吉林油田矿场条件下 CO₂ 腐蚀模拟装置的建立及实验研究[J].表面技术, 2015, 44(3): 69—73.
- HUANG Tian-jie, YIN An-hui, LIU Zhi-yong, et al. Setup of CO₂ Corrosion Simulation Unit and Test Study under Field Site Conditions in Jilin Oilfield[J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 69—73.
- [16] LIU Q Y, MAO L J, ZHOU S W, et al. Effects of Chloride Content on CO₂ Corrosion of Carbon Steel in Simulated Oil and Gas Well Environments[J]. Corrosion Science, 2014, 84: 165—171.
- [17] 吕旺燕,于全成,王振尧,等.P265GH 低合金钢在模拟污染大气环境中的腐蚀行为[J].装备环境工程, 2015, 12 (4): 66—71.
- LYU Wang-yan, YU Quan-cheng, WANG Zhen-yao, et al. Corrosion Behavior of Low Alloy Steel P265GH in Simulated Atmospheric Environment with Pollutants[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12 (4): 66—71.
- [18] 刘巾军.铝合金在模拟海岛环境中腐蚀产物的红外光谱研究[J].装备环境工程, 2015, 12(4): 124—128.
- LIU Jin-jun. IR Analysis of Corrosion Products on Aluminum Alloy in Simulate Island Environments[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12 (4): 124—128.
- [19] 邢青,郭为民,陈祥曦,等.铜合金在模拟深海低温条件下的电偶腐蚀行为研究[J].装备环境工程, 2015, 12 (2): 1—5.
- XING Qing, GUO Wei-ming, CHEN Xiang-xi, et al. Study on Galvanic Corrosion Behavior of Copper Alloys in Simulated Deep Sea Low-temperature Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12 (2): 1—5.