

文章编号: 0253-2697(2006) 02-141-04

N80 钢在地层水中的应力腐蚀行为研究

顾春元^{1,2} 狄勤丰¹ 王掌洪²

(1. 上海大学上海市应用数学和力学研究所 上海 200072; 2. 中国石化江苏油田分公司 江苏扬州 225009)

摘要: 分别在空气和地层水两种环境中进行了不同应变速率下 N80 钢的慢应变拉伸(SSRT)实验, 并进行了断口电镜扫描分析。研究发现, N80 钢在空气中断口为均匀的韧窝, 呈韧性断裂; 而在地层水中, 出现了晶间断裂, 显示出应力腐蚀断裂(SCC)的敏感性, 力学性能明显降低, 并受到应变速率与温度的共同影响。试片腐蚀率实验结果表明, 在应力作用下的 N80 钢腐蚀速率比无应力状态下高 12%, 而添加适当的缓蚀剂可以减缓 N80 钢的应力腐蚀, 缓蚀率为 38%~43.2%, 同时力学性能有所改善。

关键词: N80 钢; 应力腐蚀; 慢应变拉伸实验; 定向井; 韧性断裂; 晶间断裂

中图分类号: TE89

文献标识码: A

Stress corrosion performance of N80 steel in formation water

Gu Chunyuan^{1,2} Di Qinfeng¹ Wang Zhanghong²

(1. Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Sinopec Jiangsu Oilfield Company, Yangzhou 225009, China)

Abstract: The stress corrosion performance of N80 steel was experimented respectively under the condition of slow strain rate tension in air and formation water. The corroded fractures on the steel were analyzed with SEM. The fractures on columned samples of N80 steel showed lots of homogeneous dimples in air and was characterized by tough fractures. Many intercrystalline fractures appeared on the steel samples in formation water, which indicates the stress corrosion cracking sensitivity. The fracture shrinkage rates are not proportional to the extending rate, and the mechanical property of N80 steel is worse and influenced by strain rate and temperature. Under the action of stress, the corrosion rate of N80 steel samples increased 12 percent than that without stress. When some proper corrosion inhibitors are put into water, the stress corrosion decreasing rates was 38% to 43%, and the mechanical property can be improved.

Key words: N80 steel; stress corrosion; slow strain rate tension experiment; directional well; tough fracture; intercrystalline fracture

石油行业因腐蚀造成的损失巨大, 仅中国石油天然气集团有限公司在 1996~1999 年间平均每年的损失就达到 14 亿元, 其中应力腐蚀占到一定的比例。调查结果表明, 辽河油田发生的 4 例套管腐蚀中有 2 例是应力腐蚀, 而四川石油管理局的 5 例管杆腐蚀中有 3 例是应力腐蚀开裂^[1]。这些应力腐蚀主要与硫化氢或氢有关, 四川石油管理局和长庆石油管理局针对硫化氢的应力腐蚀开展了相关的研究工作^[2-4]。关于套管的应力研究多是采用物理方法对套管进行受力分析, 通过建立数学模型, 归纳出作用于套管的应力方程。应力腐蚀机理有多种假说^[5-6], 但普遍认为产生应力腐蚀需要特定的条件。N80 钢作为油田套管和油管的主要材质之一, 其腐蚀行为越来越受到人们的重视。笔者通过慢应变拉伸实验、试片应力腐蚀实验和断口形貌电镜扫描分析对 N80 钢的应力腐蚀行为及特征

进行了研究。

1 应力腐蚀条件分析

应力腐蚀破裂(SCC)是金属材料在拉应力和特定腐蚀介质的共同作用下所引起的破裂。在定向井中, 由于井斜、全角变化率和固井等因素使套管受到残余拉应力作用, 或者受到地层挤压作用, 使套管处于复杂的应力状态。

N80 钢为铁、锰、碳类合金, 其中碳、锰的质量分数分别为 0.08% 和 1.19%。低碳合金钢发生应力腐蚀的特定介质主要是 NaCl、FeCl₃、MgCl₂ 等溶液^[5]。根据地层水的离子分析, 其总矿化度为 32 g/L, 其中 Na⁺ 和 K⁺ 浓度为 11 g/L, Mg²⁺ 浓度为 284 mg/L, Cl⁻ 含量达到 17 346 mg/L。因此, 在地层水中受拉的 N80 套管段具备了发生应力腐蚀的 3 个条件。

基金项目: 国家自然科学基金(50174047)和上海市重点学科建设项目(Y0103)联合资助。

作者简介: 顾春元, 男, 1970 年 2 月生, 1993 年毕业于西安石油学院, 现为上海大学博士研究生, 研究方向为油气田开发工程技术和工程力学。

E-mail: wein1989@163.com

2 慢应变拉伸实验

2.1 实验方法的优选

由于实验工作量大且实验时间长, 实验中优选了慢应变速率试验法(SSRT) 和恒电流或恒电位法来研究应力腐蚀。

SSRT 法采用慢应变速率拉伸试验机, 该试验机通过链、链轮等组成的联动机构, 可准确可靠地改变拉伸速度, 其实验结果与早期常用的恒载荷法或恒形变法得到的结论相符。其优点是能有效地做到其他方法不容易达到的应力腐蚀开裂。SSRT 法在试样断裂后

结束试验, 然后再根据断口形态及其他参数来评价 SCC 敏感性。这样可以在一个较短的时间内得出明确的结果。

应力腐蚀实验中常采用预裂纹试样和光滑试样。SSRT 法采用光滑表面试样评定 SCC 敏感性, 可提供应力腐蚀裂纹成核的信息, 而预裂纹试样无法做到这一点。

2.2 实验结果

在空气中和油田地层水中分别进行了 SSRT 实验, 比较了不同应变速率对 N80 钢的力学性能的影响。实验结果见表 1。

表 1 N80 钢的慢应变拉伸实验结果

Table 1 Experimental results of slow strain rate tension for N80 steel

参 数	空 气		75℃ 油田水		90℃ 油田水	
	$\dot{\epsilon}_1=2\times10^{-4}$	$\dot{\epsilon}_2=5.67\times10^{-5}$	$\dot{\epsilon}_1=5.67\times10^{-5}$	$\dot{\epsilon}_2=1.61\times10^{-5}$	$\dot{\epsilon}_1=5.67\times10^{-5}$	$\dot{\epsilon}_2=1.61\times10^{-5}$
	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s	mm/s
断裂时间/h	9.0	20.5	23.98	104.72	24.23	92.46
最大载荷 σ_b /MPa	783.49	794.70	753.05	775.37	766.81	767.70
屈服强度 σ_s /MPa	580.20	630.18	500.01	529.47	513.88	478.90
伸长率 δ /%	15.93	17.5	8.68	19.58	20.00	25.00
收缩率 ϕ /%	56.95	61.54	37.90	52.67	65.87	49.87

2.2.1 应变速率对 N80 钢应力腐蚀的影响

由表 1 中的数据得知, 在空气中, 随着应变速率 $\dot{\epsilon}$ 的减小, 断裂时间增大, 最大载荷 σ_b 、屈服点强度 σ_s 、伸长率 δ 、断面收缩率 ϕ 增大, δ 与 ϕ 成正比关系, ϕ 与 δ 的比值约为 3.5。在油田地层水中, 随着应变速率 $\dot{\epsilon}$ 的减小, 断裂时间延长, 但 δ 与 ϕ 不再成正比例关系, σ_b 、 σ_s 、 δ 和 ϕ 在不同的温度下也发生了不同的变化。在 75℃ 时, 各参数值有所提高, 而在 90℃ 时, σ_b 和 δ 值略有提高, 而 σ_s 和 ϕ 值下降。

2.2.2 温度对应力腐蚀的影响

由表 1 数据可以看出: $\dot{\epsilon}$ 为 5.67×10^{-5} mm/s 时, 油田地层水温度的提高使得 N80 钢的断裂时间延长, 同时 σ_b 、 σ_s 、 δ 、 ϕ 值均增大, 即力学韧性提高。在 $\dot{\epsilon}$ 为 1.61×10^{-5} mm/s 时, 随着油田地层水温度由 75℃ 提高到 90℃, N80 钢的断裂时间缩短, σ_s 随之减小, 说明 N80 钢的力学韧性有所下降。这主要是由于在低应变速率下, 随着温度的提高, 油田采出水中的腐蚀性离子的活度有所提高, 尤其是 Cl^- 、 SO_4^{2-} , 促进了应力腐蚀作用, 导致 σ_s 和 σ_b 减小。

2.2.3 油田水对 N80 钢力学性能的影响

表 2 给出 N80 钢在相同应变速率 (5.67×10^{-5} mm/s) 时不同环境中的力学性能数据。N80 钢在油田水中与在空气中相比, 断裂时间变化不大; σ_b 和 σ_s 大大降低, σ_b 由 794.7 MPa 下降到 753.05~766.81 MPa, σ_s 由 630.1 MPa 降到 500~513.88 MPa。由此可见, 由

表 2 N80 钢的力学性能参数

Table 2 Mechanical parameters of N80 steel

性能参数	空 气 (常温)	地层水 (75℃)	地层水 (90℃)	地层水+ 缓蚀剂 (75℃)
断裂时间/h	20.5	23.98	24.23	31.2
σ_b /MPa	794.70	753.05	766.81	769.23
σ_s /MPa	630.18	500.01	513.88	530.13
δ /%	17.50	8.68	20.00	36.10
ϕ /%	61.54	37.90	65.87	58.02

于油田水的腐蚀作用, N80 钢的力学性能明显下降。

2.2.4 缓蚀剂对应力腐蚀的影响

实验中使用了油田水专用缓蚀剂 NKSW。其缓蚀机理是: 在阳极促进亚铁离子形成致密的 Fe_2O_3 保护膜, 在阴极与钙离子、氢氧根离子形成沉积膜以及有机缓蚀剂形成吸附膜, 在几种膜之间具有良好的协同作用。

由表 2 中的数据可以看出, 添加缓蚀剂后, N80 钢的断裂时间由 23.98 h 延长至 31.2 h, σ_b 值由 753.05 MPa 增至 769.23 MPa, σ_s 值由 500.01 MPa 增至 530.13 MPa; δ 值由 8.68% 增至 36.10%, ϕ 值由 37.90% 增至 58.02%。实验结果说明缓蚀剂使 N80 钢的韧性有明显的增加, 力学性能有明显的改善, 可以减缓应力腐蚀。

2.2.5 SCC 敏感性

试样的断裂强度 S_k 、断裂延伸率 δ 和断面收缩率

ϕ 是作为评定 SCC 的重要指标。表 3 给出 N80 钢在不同环境中的实验数据。从中可见: 当 ε 为 5.67×10^{-5} mm/s 时, N80 钢在 75℃ 的油田地层水中与在空气中相比, S_k 、 δ 、 ϕ 值均明显减小, 其降低率分别为

45.51%、11.68%、38.41%, 这表明 N80 钢在该条件下的断裂具有 SCC 敏感性; 在 75℃ 的地层水中, ε 值越小, δ 、 S_k 、 ϕ 值越大, 说明较低的应变速率有助于减小 N80 钢的韧性损失, 降低 SCC 的敏感性。

表 3 N80 钢的 SCC 敏感性参数

Table 3 Parameters of stress corrosion cracking sensitivity for N80 steel

参 数	空 气		75℃ 油田地层水	
	$\varepsilon_1 = 2 \times 10^{-4}$ mm/s	$\varepsilon_2 = 5.67 \times 10^{-5}$ mm/s	$\varepsilon_1 = 5.67 \times 10^{-5}$ mm/s	$\varepsilon_2 = 1.61 \times 10^{-5}$ mm/s
$\delta / \%$	17.5	15.93	8.68	19.58
S_k / MPa	582.27	624.40	551.50	601.12
$\phi / \%$	56.95	61.54	37.90	52.67

3 断口形貌分析

根据断裂前所产生的宏观塑性变形量大小可将金属的断裂分为韧性断裂与脆性断裂。一般来讲, 拉伸试样的断面收缩率大于 5% 时为韧性断裂。由表 1 可知, N80 钢的断面收缩率均大于 5%, 总体上表现出良好的韧性。

图 1 至图 3 是 ε 为 5.67×10^{-5} mm/s 时、在不同介质中, N80 钢经慢应变拉伸后的断口形貌扫描电镜

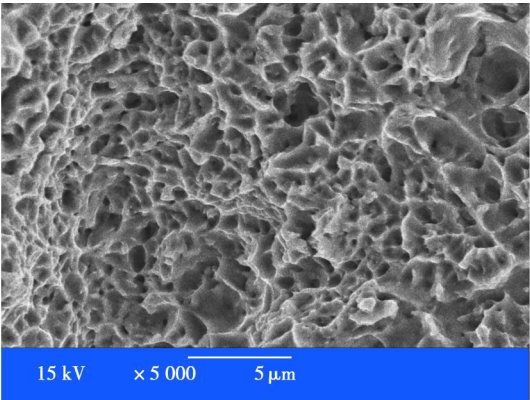


图 1 在空气中的断口扫描特征

Fig. 1 Fracture analysis with SEM in air

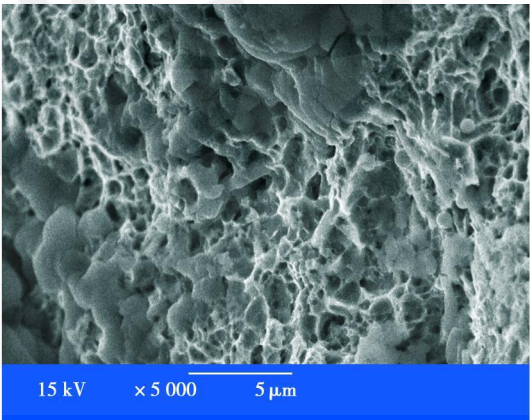


图 2 在 75℃ 地层水中的断口扫描特征

Fig. 2 Fracture analysis with SEM in the formation water at 75℃

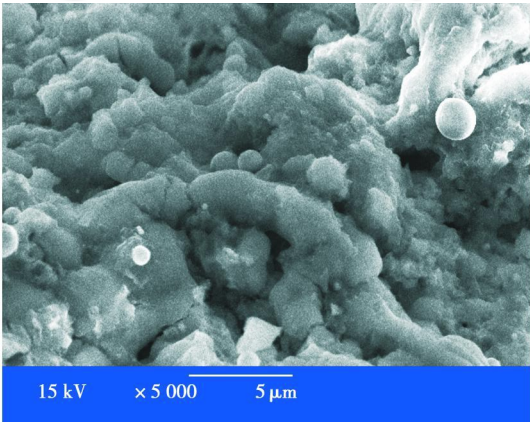


图 3 在加缓蚀剂的 75℃ 地层水中断口扫描特征

Fig. 3 Fracture analysis with SEM in the formation water with corrosion inhibitors at 75℃

(SEM) 分析图。从中可见: N80 钢在空气中的断口为大量微坑, 即韧窝, 呈窝口状, 未见裂口, 表现出良好的韧性断裂; 在油田水中 N80 钢的断口中有少量裂口, 在温度较高、应变速率较低时, 裂纹明显增加, 出现了沿晶断裂, 即脆性断裂, 说明产生了应力腐蚀行为;

添加缓蚀剂后, 断口的裂纹明显减小, 说明缓蚀剂降低了 N80 钢的 SCC 敏感性。

4 试片应力腐蚀实验

采用静态挂片实验对 N80 钢在几种状态下的腐蚀行为进行了研究。实验中, ε 为 5.67×10^{-5} mm/s, 温度为 75℃, 缓蚀剂为 NKS7, 实验时间为 208.5 h。实验结果见表 4。其中地层水放置时间较长, 发生曝氧。

表 4 中数据说明: 无应力作用时, N80 钢在油田水中的腐蚀速率为 0.22 mm/a, 而在含有缓蚀剂的油田水中的腐蚀速率为 0.125 mm/a, 缓蚀率为 43.2%;

在应力作用下, N80 钢在油田水中的腐蚀速率为 0.25 mm/a, 而添加了缓蚀剂后, 腐蚀速率为 0.155 mm/a, 缓蚀率为 38%; N80 钢的应力腐蚀速率与无应力相比, 在无缓蚀剂和有缓蚀剂时增幅分别

表 4 N80 钢试片在不同条件下的腐蚀速率
Table 4 Corrosion rates of N80 steel samples in different conditions

条 件	无应力无 缓蚀剂	无应力有 缓蚀剂	有应力无 缓蚀剂	有应力有 缓蚀剂
腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	0.22	0.125	0.25	0.155
缓蚀率/%	—	43.2	—	38

为 13.6% 和 24%；在应力作用下，缓蚀剂的缓蚀作用有所降低，缓蚀率由 43.2% 降到 38%。
由此可见，应力对 N80 钢的腐蚀有加速作用，而添加缓蚀剂具有一定的缓蚀作用。

5 应力腐蚀的预防

预防应力腐蚀的主要途径是控制其发生的 3 个条件。常用套管的管材基本都是碳钢合金类，已经下井的套管不可能取出，不容易做到再进行合理选材，因此推荐如下 3 种方法：控制应力：通过改善定向井的井身轨迹，减少弯曲曲率；提高固井质量，减少或消除残余应力；合理控制注水压力，减少注水直接对套管的作用或间接造成的地层对套管的作用。改善环境：通过添加合适的缓蚀剂，缓蚀剂需要经过有针对性的筛选实验来确定；控制流体中的腐蚀成分，主要控制注入水中的氧、细菌、pH 值等。电化学保护：金属发生 SCC 与电位有关，因此可通过电化学保护使金属离开 SCC 敏感区来减少应力腐蚀断裂。

6 结 论

- (1) N80 钢在油田水中有一定的应力腐蚀断裂敏感性，因而易产生应力腐蚀。N80 钢的应力腐蚀受到应变速率和温度的共同作用和影响。
 - (2) 试片腐蚀实验表明，应力对 N80 钢的腐蚀有加速作用。
 - (3) 缓蚀剂有助于降低 N80 钢的应力腐蚀断裂敏感性和减少应力腐蚀速率。
 - (4) 定向井的套管损坏与应力腐蚀有一定的关系。
- 致谢 王建军、冯恩山等同志对本研究给予大量的帮助和支持，在此表示感谢！

参 考 文 献

[1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 51-58.
[2] 杨小平, 贺泽元, 向伟. 磨溪气田腐蚀及防腐[J]. 天然气工业, 1998, 18(5): 67-71.
[3] 任骏. 长庆气田腐蚀及防护[J]. 天然气工业, 1998, 18(5): 63-67.
[4] 郝文森, 韩万学, 王宙. 1 000m 3N-TuF50 钢制球罐裂纹形成分析[J]. 石油学报, 1997, 18(1): 129-132.
[5] 王铎. 断裂力学[M]. 广西: 广西人民出版社, 1982: 386.
[6] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 74-79.

(收稿日期 2005-05-24 改回日期 2005-08-01 编辑 黄小娟)

维护科技道德 加强自律的联合公告

为了加强科技界精神文明建设, 提高科技工作者和编辑部工作人员的职业道德水平, 保障我国科技事业的健康发展, 我们经过认真讨论, 决定发表如下公告:

- 1. 提倡追求真理、实事求是、团结协作、诚实劳动; 坚持学术民主, 鼓励百家争鸣, 尊重他人劳动成果, 严肃政治纪律, 坚决反对伪科学。
- 2. 严格执行审稿制度, 不循私情, 不登人情稿, 公正廉洁。
- 3. 维护投稿人的合法权益, 一般在规定的期限内(收到稿件的 3 个月内) 对来稿是否采用予以答复。
- 4. 拒绝刊登署名有争议、引用他人著述未注明出处、在上述规定的期限内一稿两投或多投的稿件。
- 5. 对弄虚作假、抄袭剽窃和一稿两投或多投者, 一经查实, 相关编辑部将视其情节轻重分别给予书面警告、通知其所在单位、拒绝刊登有其署名的任何稿件、在所有签署本公告的期刊上公开曝光等处理。
- 6. 鼓励对上述所列违反道德规范的行为进行据实举报。强调编者、作者的诚信, 各编辑部保护举报人的合理要求。不接受匿名举报。
- 7. 对于严重违反科技工作者职业道德、情节严重, 影响极坏的事件, 将转请有关部门进行严肃处理。并在签署本联合公告的期刊范围内建立情况通报制度。
- 8. 本联合公告欢迎国内能源界科技期刊加盟。

本联合公告于各期刊编辑部签署并在期刊上刊出后生效。

目前签署本联合公告的期刊有:《石油学报》、《石油勘探与开发》、《天然气工业》、《石油地球物理勘探》和《新疆石油地质》。

《石油学报》编辑部