

镍基合金 Inconel 718 与抗硫油套管钢在模拟气田地层水中的电偶腐蚀

魏斌^{1,2}, 严密林^{1,2}, 白真权¹, 冯耀荣¹

1. 中国石油天然气集团公司 管材研究所, 西安 710065;

2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049

摘要:采用电化学方法研究了在模拟罗家寨气田地层水中镍基合金 Inconel 718 和抗硫管材 VM80 SS 之间的电偶腐蚀特征和电偶效应. 结果表明, Inconel 718 和 VM80 SS 的自腐蚀电位分别为 -260 mV 和 -770 mV, 当阴阳极面积比 $S=0.25, 1, 4, 8$ 时, 电偶电位 E_g 处于 -760 mV ~ -700 mV 之间, 随 S 增大, E_g 正移, I_g/A_a 的初始值、稳态值和平均值均增大; 而 I_g/A_c 的初始值降低, 稳态值变化不大. 根据混合电位理论计算的 VM80SS 的电偶腐蚀效应 γ 随 S 增大而增大, $\gamma=1.14 \sim 4.82$.

关键词:电偶腐蚀; 气田地层水; 镍基合金 Inconel 718; 抗硫管材 VM80 SS

中图分类号: TG980 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2007)05-0319-04

GALVANIC CORROSION OF NICKEL ALLOY INCONEL 718 COUPLED WITH VM 80 SS STEEL IN A SIMULATED FORMATION WATER

WEI Bin^{1,2}, YAN Mi-lin^{1,2}, BAI Zhen-quan¹, FEGN Yao-rong¹

1. Tubular Goods Research Center, CNPC, Xi'an 710065;

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

Abstract: Galvanic corrosion characteristic and galvanic effect of VM80 SS coupled with nickel alloy Inconel 718 in the simulated formation water of LuoJiazhai gas field have been investigated using potentiodynamic and zero resistance ampere measurement. These results indicate that the free corrosion potential of VM80 SS and Inconel 718 in simulated formation water are -770 mV and -260 mV, respectively. The galvanic potentials E_g are located in a range of -760 mV ~ -700 mV when Inconel 718/VM80 SS area ratio $S=0.25, 1, 4, 8$. As S increases, the initial, stable and average values of anodic galvanic current density I_g/A_a increase; but initial values of cathodic galvanic current density I_g/A_c decreases, stable values of I_g/A_c show almost unchanged. The mixed potential theory is used to obtain that the galvanic effect γ increases with the increase of S , and $\gamma=1.14 \sim 4.82$.

Keywords: galvanic corrosion; nickel alloy Inconel 718; VM80 SS

四川罗家寨气田属于典型的高酸性气田, 产出气中 H_2S 浓度为 $6.7\% \sim 16.65\%$, CO_2 浓度为 $5.87\% \sim 9.13\%$, 气田地层水中 Cl^- 浓度为 17.5 g/L^[1]. 合理选材是解决该气田油套管腐蚀问题的重要途径之一. 根据日本住友公司和 NKK 选材图^[2], 只有镍基合金(譬如 Inconel 718, alloy C-276、Alloy 825 和 Alloy 028 等)可以适合罗家寨气田井下腐蚀环境. 该气田对防腐效果、成本、作业的难易程度和相关风险进行综

合考虑后, 决定采用组合套管串设计, 即在腐蚀严重井段采用镍基合金 Inconel 718, 其余部分选用抗硫管材 VM80 SS. 两种具有不同自腐蚀电位的油套管采用螺纹联接结构, 且处在溶解有 H_2S 和 CO_2 、 Cl^- 等离子地层水组成的电解质溶液中, 两种材料必将产生电偶腐蚀. 电偶效应会加速腐蚀低电位材料而导致油套管穿孔断裂^[3-5]. 然而, 抗硫钢材与镍基合金组成的电偶对在模拟气田环境中的电偶腐蚀试验没有被报道过. 因此, 研究抗硫管材与镍合金的电偶腐蚀特征与规律对提高组合套管串设计可靠性以及安全开发该气田具有重要意义.

本文针对四川罗家寨高酸性气田腐蚀环境, 研究了抗硫管材 VM80 SS 和镍基合金 Inconel 718 在饱和 CO_2 地层水溶

收稿日期: 2006-01-05 初稿; 2006-11-07 修改稿

作者简介: 魏斌(1975-), 男, 博士, 工程师, 从事油田腐蚀与防护研究

Tel: 029-88726008 E-mail: weib128@163.com

液中的电偶腐蚀特征以及阴阳极面积比对电偶腐蚀效应的影响规律。

1 实验方法

1.1 实验材料

试验所用材料为抗硫管材 VM80 SS 和镍基合金 Inconel 718 油套管钢。VM80 SS 化学成分为 (mass%): 0.22 C, 0.22 Si, 0.53 Mn, 0.008 P, 0.006 S, 1.05 Cr, 0.037 Ni, 0.007 Mo, 0.048 Ti; Inconel 718 化学成分为 (mass%): 0.041 C, 0.11 Si, 0.10 Mn, 0.006 P, 0.005 S, 18.41 Cr, 51.20 Ni, 2.90 Mo, 1.02 Ti。

实验前工作面用水砂纸逐级打磨至 1000[#]后,清洗、除油、冷风吹干后称重。用环氧树脂封蔽不试验部分。用分析纯化学试剂和蒸馏水配制四川罗家寨气田模拟地层水(罗 8 井)溶液,介质的成分和浓度为 (mg/L): HCO_3^- (4200), Cl^- (17500), SO_4^{2-} (8500), Ca^{2+} (400), Mg^{2+} (80), $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ (16600)。

1.2 电偶腐蚀电化学参量测定

电化学测试采用 EG&G 公司的 Potentialsta/Galvanosta M273A 恒电位仪和 1 升容积的玻璃电解池,辅助电极选用大面积石墨惰性电极,参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。预先向模拟地层水中通入高纯氮气除氧 2 h 以上,然后通入 0.1 MPa 高纯 CO_2 ,使介质中 CO_2 达到饱和组成试验溶液(以下简称“溶液”)。试验温度为 90℃。

将 VM80 SS 和镍基合金 Inconel 718 工作面积均为 1 cm^2 的圆片状试样分别置于该溶液中,监测自腐蚀电位随时间变化。用恒电位法测量极化曲线,扫描速率为 0.5 mV/min。为了解 Inconel 718 在溶液中的钝化性能,Inconel 718 的极化曲线从阴极到阳极极化;而 VM80 SS 的阴极和阳极极化曲线分别从稳定开路电位开始极化。

将 Inconel 718 加工成 4 种尺寸的试样,使之与 VM80 SS 工作面积的比例分别为 0.25、1、4 和 8。将 Inconel 718 与 VM80 SS 试样工作面平行置于溶液中,稳定 15 min 后,测量耦合电位和电偶电流随时间变化关系,研究不同阴阳极面积比对电偶效应的影响规律。

2 结果与讨论

2.1 极化曲线特征

图 1 为两种材料在 90℃ 的饱和 CO_2 的模拟地层水中的自腐蚀电位随时间的变化关系。从图 1 可见,Inconel 718 试样在浸入溶液后,自腐蚀电位稍负向偏移,浸泡 300 min 后,电位稳定在 -260 mV。VM80 SS 在溶液中的自腐蚀电位也缓慢负移,300min 后稳定在 -770 mV 左右。

图 2 为两种材料在 90℃ 的饱和 CO_2 的模拟地层水中的极化曲线。由图 2a 可见,VM80 SS 的阳极极化曲线在 -770 mV ~ -630 mV 之间呈阳极活化极化控制,塔菲尔斜率 $b_a = 54.8$ mV,在 -630 mV ~ -150 mV 之间处于弱钝化状态,钝化电流密度在 14 mA ~ 21 mA/ cm^2 之间,这是由于 VM80 SS 表面在饱和 CO_2 溶液中形成碳酸亚铁保护膜降低了腐蚀速率。

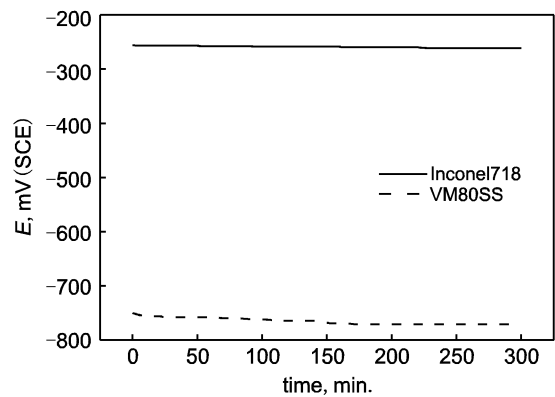


Fig. 1 Free corrosion potentials of VM80 SS and Inconel 718 in simulated formation water saturated with CO_2 at 90℃

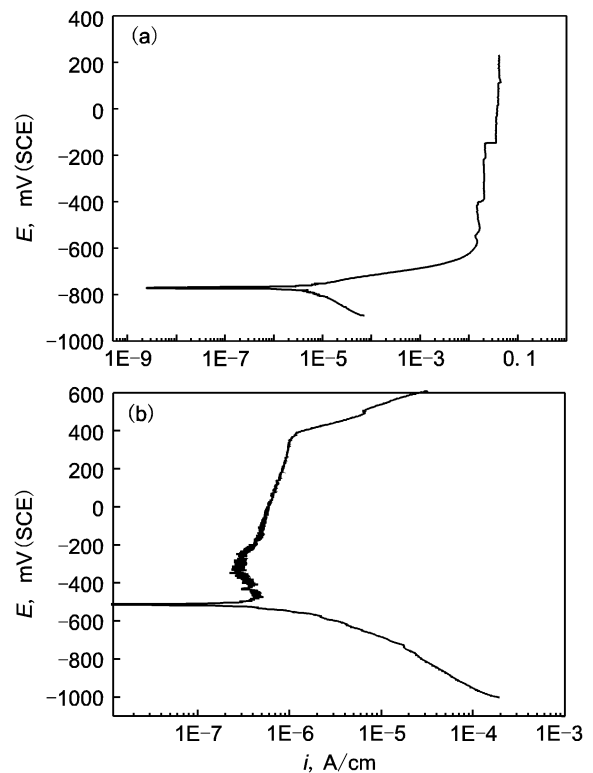


Fig. 2 Polarization curves of VM80 SS (a) and Inconel 718, (b) in simulated formation water saturated with CO_2 at 90℃

图 2b 给出了 Inconel 718 在 90℃ 饱和 CO_2 的模拟地层水中的极化曲线,自腐蚀电位为 -510 mV,这比图 1 给出的 Inconel 718 自腐蚀电位 ($E_{\text{corr}} = 260$ mV) 低很多。这是因为图 1 给出的自腐蚀电位是采用开路电位法测定的结果,Inconel 718 属于镍基合金,表面具有很好的钝化膜,金属钝化后自腐蚀电位向正方向移动很多,这是金属转变为钝化态时出现的一个普遍现象^[6]。图 2b 给出的极化曲线是从阴极到阳极极化,电位在 -600 mV ~ -1000 mV 之间属于还原反应的活化极化控制(塔菲尔斜率 $b_c = 163$ mV),钝化膜得以清除,自腐蚀电位下降。Inconel 718 的阳极极化曲线在 -500 mV ~ +400 mV 之间呈钝化状态,钝化电流密度在 0.2 μA ~ 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间。

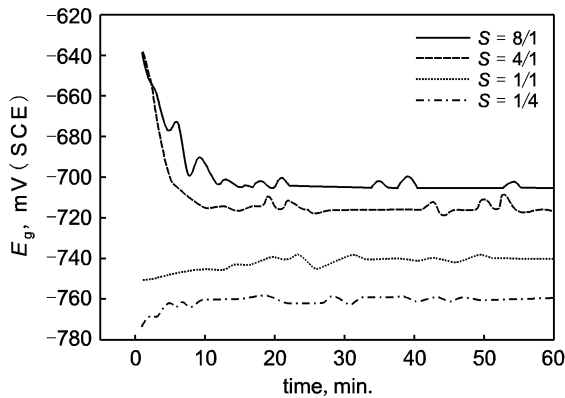


Fig. 3 Galvanic potential E_g vs. time curves as VM80 SS coupled with Inconel 718 of different area ratios in simulated formation water at 90°C

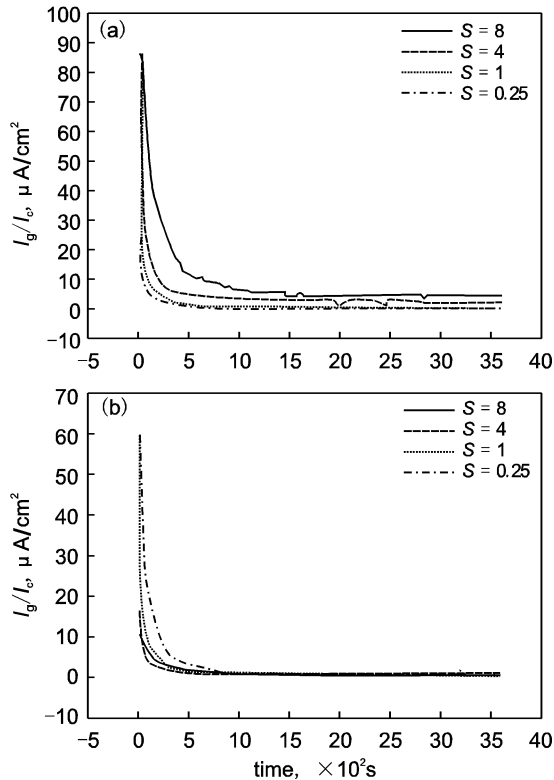


Fig. 4 Galvanic current density I_g/A_c (a) and I_g/A_a (b) vs. time curves as VM80 SS coupled with Inconel 718 of different area ratios in simulated formation water at 90°C

根据 VM80 SS 和 Inconel 718 的电化学行为,可以预测两者偶接后的电偶腐蚀情况. VM80 SS 的自腐蚀电位为 -770 mV, 不仅负于 Inconel 718 钝化状态(具有钝化膜)时的自然腐蚀电位 -260 mV, 也负于 Inconel 718 经过阴极活化后(钝化膜得以清除)的自腐蚀电位 -510 mV. 所以 VM80SS 和 Inconel 718 偶接后, VM80 SS 作为电偶对的宏观阳极腐蚀速率增加, 而 Inconel 718 作为宏观阴极受 VM80 SS 提供的阴极保护电流腐蚀速率降低.

2.2 二氧化碳饱和溶液中的电偶腐蚀

图3为两种材料以不同面积比偶合后在90°C饱和CO₂

Table 1 Galvanic current density and galvanic effect as VM80 SS coupled with Inconel 718 of different area ratios

current density and galvanic effect	area ratio S			
	0.25	1	4	8
galvanic potential E_g , mV	-759	-740	-716	-705
initial anodic galvanic current density I_g/A_a , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	15.01	34.21	66.47	86.60
initial cathodic galvanic current density I_g/A_c , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	60.04	34.21	16.62	10.82
stable anodic galvanic current density I_g/A_a , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.19	0.64	2.35	4.48
stable cathodic galvanic current density I_g/A_c , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.77	0.64	0.59	0.56
average anodic galvanic current density I_g/A_a , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0.65	1.36	4.31	9.24
anodic dissolution current density I_a/A_a , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2.34	2.60	5.13	9.94
free corrosion current density of VM80SS I_{corr}/A_a , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2.06	2.06	2.06	2.06
galvanic effect of VM80 SS γ	1.14	1.26	2.49	4.82

的模拟地层水中电偶电位随时间的变化曲线. 如图3所示, VM80 SS 与 Inconel 718 偶接后, 耦合电位 E_g 偏离 VM80 SS 自腐蚀电位 E_{corr} 并逐渐趋于稳定. 阴阳极面积比 $S = A_c/A_a$ (A_c 为 Inconel 718 面积, A_a 为 VM80 SS 面积) 越大, E_g 偏离 VM80 SS 自腐蚀电位 E_{corr} 越大, 即 $|E_g - E_{\text{corr}}|$ 越大. 当 $S = 4, 8$ 时, 偶接瞬间 VM80 SS 上的电偶电流密度很大(分别为 $66.47 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $86.60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), VM80 SS 被迅速阳极极化, 整体耦合电位迅速正向偏移; 而 Inconel 718 受到阴极极化作用有活化趋势, 使得耦合电位又逐渐负移而趋于稳定. 当 $S = 0.25, 1$ 时, E_g 正移而稳定在 VM80 SS 的自腐蚀电位附近. 这是因为偶接瞬间 VM80 SS 上的电偶电流密度较小(分别为 $15.01 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $34.21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), VM80 SS 受到较弱的阳极极化作用, 耦合电位 E_g 正移很少.

图4为两种材料以不同面积比偶接后在90°C饱和CO₂的模拟地层水中电偶电流密度随时间变化的曲线. 如图4所示, 不同面积比 S 的电偶对在偶接后的阳极 (VM80 SS) 电偶电流密度 I_g/A_a 和阴极 (Inconel 718) 电偶电流密度 I_g/A_c 随时间而逐渐衰减, 并趋于稳定. 表3给出了阴阳极电偶电流密度特征参数. 对于阳极 (VM80 SS) 而言, 随面积比 S 增大, 电偶电位正移, 阳极极化增强, I_g/A_a 的初始值和稳态值均增大; 对于阴极 (Inconel 718) 而言, 随面积比 S 增大, 电偶电位正移, 阴极极化减弱, I_g/A_c 初始值降低. 初始态电偶电流密度受电极自腐蚀电位的影响较大, 而稳态电偶电流密度反映电极表面反应速率. $S = 0.25, 1, 4, 8$ 时, I_g/A_c 稳态值变化不大, 处于 $0.56 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 0.77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间. 这是因为四种面积比条件下耦合电位 E_g 均比 Inconel 718 阴极活化后的自腐蚀电位负移超过 100 mV, Inconel 718 虽被活化, 但其表面阳极反应速率很小, 阴极反应占主导地位. 这时电偶电流大小主要决定于 Inconel 718 表面在耦合电位 E_g 时的阴极反应

速率大小,阴极反应电流密度相差不大。

两种材料偶接后,电偶电位 E_g 处于 $-760 \text{ mV} \sim -700 \text{ mV}$ 之间,从极化曲线可以看出,VM80 SS 与 Inconel 718 在此电位区间分别处于阳极活化和阴极活化控制条件下,根据混合电位理论^[7],电偶电流 I_g 是电偶电位 E_g 处材料的阳极电流 I_a 与阴极电流 I_c 之差,即:

$$I_g = I_a - I_c = I_{\text{corr}} \exp \left[\frac{-2.303(E_g - E_{\text{corr}})}{b_c} \right] \quad (1)$$

式(1)中 E_{corr} 、 I_{corr} 、 b_c 分别为阳极金属 VM80 SS 未成电偶对时的自腐蚀电位、自腐蚀电流和阴极极化 Tafel 斜率。

把 I_g/A_a 对时间 t 积分计算平均电偶电流密度,即 $I_g/A_a = (\int_0^T I_g dt)/TA_a$,然后由式(1)就可以得到电偶腐蚀时 VM80 SS 的平均腐蚀电流密度 I_a/A_a ,由此可以得到电偶腐蚀效应 γ ,

$$\gamma = I_a/I_{\text{corr}} = I_g/I_{\text{corr}} + \exp \left[\frac{-2.303(E_g - E_{\text{corr}})}{b_c} \right] \quad (2)$$

VM80 SS 在模拟地层水饱和 0.1 MPa 二氧化碳(90℃)溶液中浸泡腐蚀 1 h 的平均腐蚀速率为 0.0238 mm/a,换算为电流密度 I_{corr}/A_a 是 $2.06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,以此计算电偶腐蚀效应 γ 。结果见表 1。随面积比 S 增大,电偶腐蚀效应 γ 增大。当 $S=8$ 时, $\gamma=4.82$,阳极 VM80 SS 的溶解电流密度 I_a/A_a 达到 $9.94 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,换算为腐蚀速率是 0.11 mm/a,可见,当面积比 $S \geq 8$ 后,VM80 SS 腐蚀速率已很大,必须采取防腐措施。

3 结论

在模拟地层水饱和 0.1 MPa 二氧化碳(90℃)溶液中,

Inconel 718/VM80 SS 面积比 $S \leq 8$ 时,电偶电位 E_g 处于 $-760 \text{ mV} \sim -700 \text{ mV}$ 之间,在此电位区间 VM80 SS 与 Inconel 718 分别属于阳极活化和阴极活化控制。随着面积比 S 增大,电偶电位正移, I_g/A_a 的初始值、稳态值和平均值均增大,而 I_g/A_c 的初始值降低, I_g/A_c 稳态值变化不大。随面积比 S 的增大,VM80 SS 腐蚀速率增大,电偶腐蚀效应增大。因此,建议面积比 $S \leq 4$ 为佳。

参考文献:

- [1] 刘祥康,谈锦锋,李季. 罗家寨气田飞仙关气藏高酸性气井完井工艺技术实践[J]. 钻采工艺,2004,27(3):20.
- [2] 鲜思干,黄福良. 川东气田油管腐蚀与对策[J]. 钻采工艺,1994,17(2):38.
- [3] F E Varela, Y Kurata, N Sanada. The influence of temperature on the galvanic corrosion of a cast iron - stainless steel couple [J]. Corrosion Science,1997,39(4):775.
- [4] R L Martin. Corrosion consequences and inhibition of galvanic couples in petroleum production equipment [J]. Corrosion, 1995,51(6):482.
- [5] T Hara, H Asahi, Y Suehiro, et al. Effect of scratching on galvanic corrosion in oil and gas environments [J]. Corrosion,2000,56(2):183.
- [6] 刘秀晨,安成强. 金属腐蚀学[M]. 北京:国防工业出版社,2002. 121.
- [7] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京:化学工业出版社,1988. 193.