

G105 钢级钻杆在含有 H₂S 环境下的腐蚀研究

熊建新

(中国石油化工股份有限公司物资装备部, 北京 100728)

摘要: 根据 NACE TM 0284-2003 标准的试验方法, 采用 NACE TM 0177-2005 标准的 A 溶液(5%NaCl+0.5%CH₃COOH+饱和 H₂S 水溶液)对 G105 钢级钻杆在 3 种不同温度下进行标准氢致开裂(HIC)评价实验和应力腐蚀(SSC)实验。结果表明, 在标准 HIC 实验中试样没有出现裂纹, 在标准 SSC 实验中试样发生断裂, 因此, G105 钢级钻杆在含有 H₂S 环境下不宜长期使用。

关键词: G105 钢级钻杆; H₂S 环境; 氢致开裂; 应力腐蚀

中图分类号: TE921+.2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-2311(2009)03-0028-05

Research on H₂S Corrosive Operation Condition for Drill Pipe in G105 Steel

Xiong Jianxin

(Materials and Equipment Dept., Sinopec, Beijing 100728, China)

Abstract: Following the test method as specified in Specification NACE TM 0284-2003 and using Solution A (5%NaCl+0.5%CH₃COOH+saturated H₂S water solution) as per Specification NACE TM 0177-2005, standard HIC evaluation test and SSC test are conducted to G105 drill pipe at three different temperatures. The results show that no cracking developed with the specimen under the standard HIC test, and no fracture took place with the specimen under the standard SSC test, which leads to such a conclusion that the G105 drill pipe is not suitable for long-time operation under the H₂S-corrosive atmosphere.

Key words: G105 drill pipe; H₂S condition; HIC; SSC

0 引言

四川省东北部的天然气井大部分为含硫天然气井, 钻井所发生的钻杆失效事故相对较多, 例如仅某井采用 G105 钢级钻杆作业过程中, 就先后发生 9 次钻具失效事故, 其中钻具断裂 6 次, 脱扣 3 次。钻具失效比例之高充分说明 G105 钢级钻杆钻具已难以适应该地区钻井的需要, 因此, 必须对 G105 钢级钻杆在含有 H₂S 环境下的腐蚀行为进行研究, 从而确保安全、可靠、经济地进行油气勘探开发。本文将介绍对 G105 钢级钻杆抗氢致开裂(HIC)性能及抗应力腐蚀(SSC)性能的研究情况。

熊建新(1964-), 男, 硕士, 西南石油大学在读博士, 高级工程师, 主要从事石油化工装备供应管理工作。

1 G105 钢级钻杆的抗 HIC 性能研究

1.1 实验条件

针对 G105 钢级钻杆, 根据 NACE TM 0284-2003 标准方法, 采用 NACE TM 0177-2005 标准 A 溶液(5%NaCl+0.5%CH₃COOH+饱和 H₂S 水溶液)进行标准 HIC 评价实验(实验条件见表 1)。利用金相显微镜、扫描电子显微镜(SEM)观察腐蚀产物膜的表面形貌, 根据 NACE TM 0284-2003 标准分析材料的抗 HIC 性能。

1.2 实验结果及分析

1) 状态 1

由于 G105 钢级钻杆材料的屈服强度在 724~931 MPa 之间^[1], 为高强度钢, 其硬度 HRC>22, 故对 HIC 和 SSC 敏感。G105 钢级钻杆 HIC 试样的宏观和微观照片分别示于图 1 和图 2, 从图中可

以看出, G105 钢级钻杆表面覆盖了一层厚厚的腐蚀产物, 腐蚀产物疏松, 不能阻止基体被进一步的腐蚀。经打磨后试样表面没有氢鼓泡现象, 侧面没有发现裂纹, 按照标准要求将试样切开后, 截面上同样没有发现裂纹。说明 G105 钢级钻杆腐蚀较严重, 但氢致开裂的敏感性较低。

表 1 G105 钢级钻杆材料的 HIC 实验条件

状态	温度/℃	H ₂ S 压力/MPa	介质	时间/h
状态 1	25	0.1	NACE标准 A 溶液	96
状态 2	40	0.1	NACE标准 A 溶液	96
状态 3	60	0.1	NACE标准 A 溶液	96

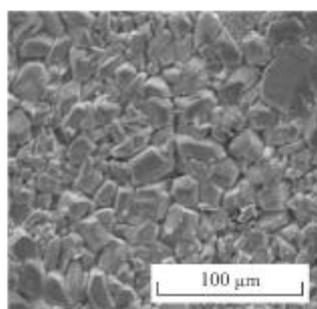


(a) 正面

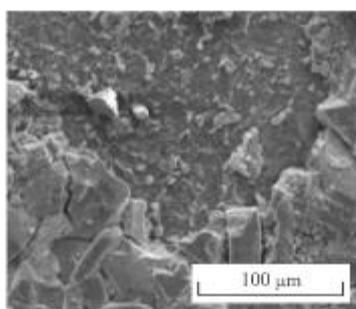


(b) 侧面(腐蚀产物去除后)

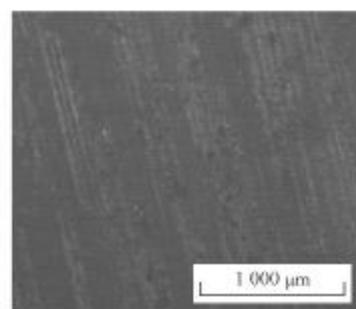
图 1 G105 钢级钻杆在 NACE 标准环境下(状态 1) HIC 试样表面宏观腐蚀形貌



(a) 正面



(b) 正面



(c) 侧面(腐蚀产物去除后)

图 2 G105 钢级钻杆在 NACE 标准环境下(状态 1)SEM 照片

2) 状态 2 和状态 3

温度是影响材料氢致开裂性能的主要因素, 为此选取 40 ℃(状态 2)、60 ℃(状态 3)与 25 ℃(状态 1)对比开展 G105 钢级钻杆在不同温度下的 HIC 实验研究, 试样的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看出, 试样表面腐蚀严重, 并生成了一层腐蚀产物膜, 60 ℃时产生的腐蚀产物膜比 40 ℃时产生的腐蚀产物膜致密, 将腐蚀产物去除后, 试样表面未发现裂纹, 说明在 40 ℃、60 ℃时, G105 钢级钻杆的 HIC 开裂敏感性较低。对试样表面进行能谱分析发现, 状态 2 中试样表面腐蚀产物中含 Fe 59%, S 41%; 状态 3 中试样表面腐蚀产物中含 Fe 56.93%, S 43.07%。这说明试样表面的腐蚀产物以 Fe 的硫化物为主, 并且随着实验温度的升高, 腐蚀产物中 S 含量增加, 腐蚀产物膜增厚, 腐蚀加重, 因此, 温度升高, G105 钢级钻杆 HIC 开裂敏感性降低。

2 G105 钢级钻杆的抗 SSC 性能研究

2.1 实验条件

针对 G105 钢级钻杆, 采用四点弯曲试件, 按照 NACE TM 0177-2005 标准进行应力腐蚀 SSC 实验; 利用扫描电子显微镜(SEM)观察腐蚀产物膜的表面形貌; 利用能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)分析腐蚀产物膜的成分。实验条件见表 2。

2.2 实验结果

1) 状态 1

图 4 所示为 G105 钢级钻杆材料在 25 ℃标准环境下(状态 1)SSC 应力腐蚀试样的宏观照片。

从图 4 可以看出在标准环境下腐蚀 720 h 以后, 试样表面生成了一层很厚的腐蚀产物, 将试样表面完全覆盖; 试样取出后与氧气接触, 在表面生成了一层氧化膜。G105 钢级钻杆的 SSC 试样发生了明显的开裂现象, 说明 G105 钢级钻杆在 25 ℃标准环境中腐蚀严重, 产生腐蚀产物堆积现象, 其

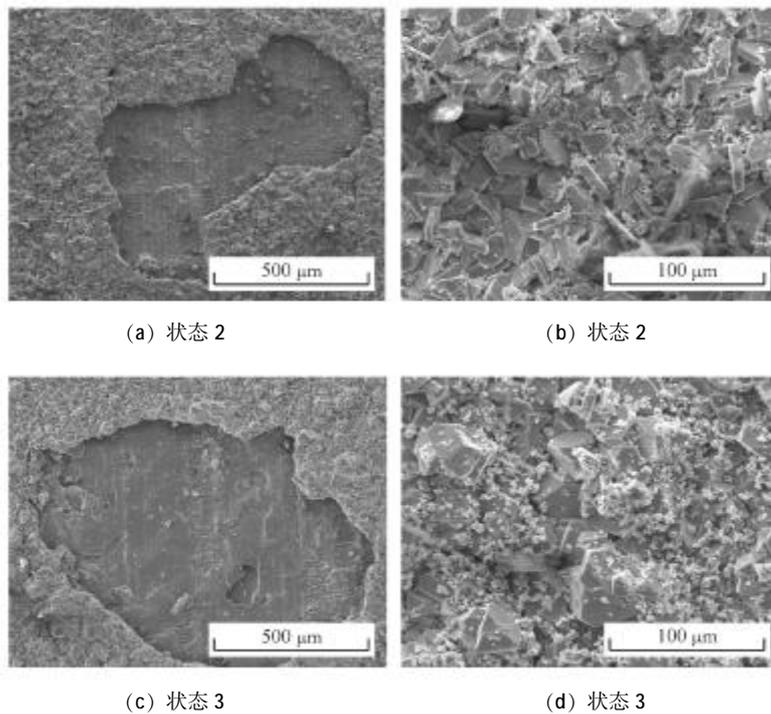


图 3 G105 钢级钻杆在不同环境下 HIC 试样表面的 SEM 照片

表 2 G105 钢级钻杆材料的 SSC 实验条件

状态	温度 / $^{\circ}\text{C}$	H_2S 压力 /MPa	载荷 /% AYS	介质	时间 /h
状态 1	25	0.1	90	NACE 标准 A 溶液	720
状态 2	40	0.1	90	NACE 标准 A 溶液	720
状态 3	60	0.1	90	NACE 标准 A 溶液	720



图 4 G105 钢级钻杆在 NACE 标准环境下(状态 1) SSC 试样的宏观照片

SSC 开裂敏感性高, 试样发生断裂, 没有达到标准的要求, 所以不能用于 25°C 标准酸性环境中。

G105 钢级钻杆的应力腐蚀 SSC 试样在腐蚀后与 HIC 试样类似, 材料表面也同样出现疏松的腐蚀产物膜(图 5)。试样表面出现了点蚀坑和宏观裂纹(图 5a, c), 点蚀坑较深, 周围覆盖了腐蚀产物,

这说明 G105 钢级钻杆的腐蚀较为严重。点蚀坑底部由于腐蚀电位较低, 可作为腐蚀原电池的阳极而溶解, 随着时间的延长, 点蚀坑逐渐加深、扩展, 并造成应力集中而形成裂纹。

图 6 所示为 G105 钢级钻杆在 25°C 标准环境中腐蚀后开裂试样的断面 SEM 照片。从图中可以看出, 试样断口为脆性断裂, 附近无宏观塑性变形, 结构粗糙, 断裂区呈结晶颗粒状, 为典型的应力集中导致的氢脆型断裂。

采用 EDS 对 G105 钢级钻杆断口进行成分分析, 结果为 S 11.04%, Mn 1.25% 以及 Fe 87.71%, 断面上存在 Fe 和 Mn 的硫化物(图 7)。对 G105 钢级钻杆表面的腐蚀产物进行 XRD 分析, 结果如图 8 所示。由图 8 可知, G105 钢级钻杆表面的腐蚀产物主要是由 Fe 的硫化物 FeS 组成。EDS 分析表明, 腐蚀产物中各元素的含量分别为 Fe 55.98%, S 44.02%, 说明 G105 钢级钻杆在标准环境中发生了严重的腐蚀, 生成了以 FeS 为主的腐蚀产物, 并且产生宏观裂纹, 试样断裂, 因此没有达到标准要求。

将 G105 钢级钻杆 SSC 试样表面的腐蚀产物去除后的金相照片如图 9 所示。从图 9 可以看出, 不仅试样表面产生了腐蚀, 并且产生了数量众多的点蚀坑。

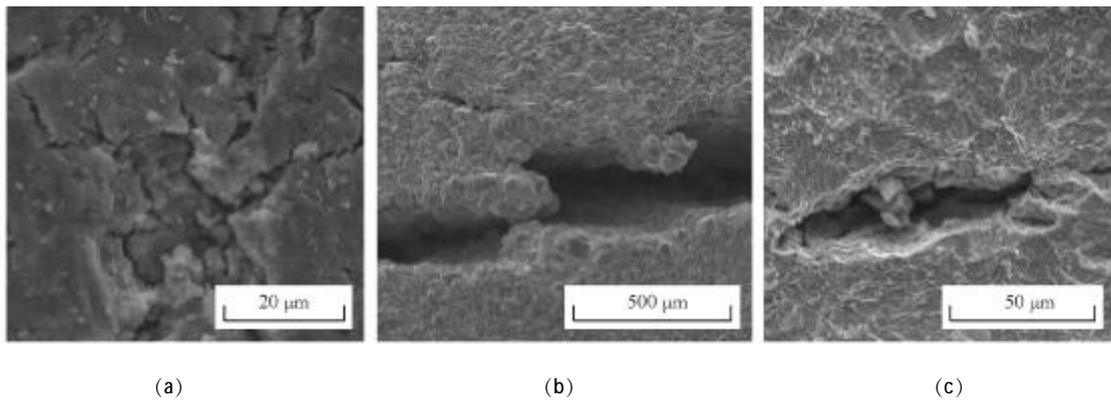


图 5 G105 钢级钻杆在 NACE 标准环境下(状态 1)SSC 试样表面的 SEM 照片

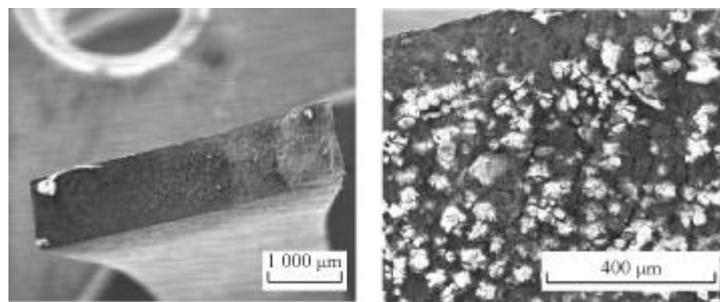


图 6 G105 钢级钻杆在 NACE 标准环境下(状态 1)SSC 试样断面的 SEM 照片

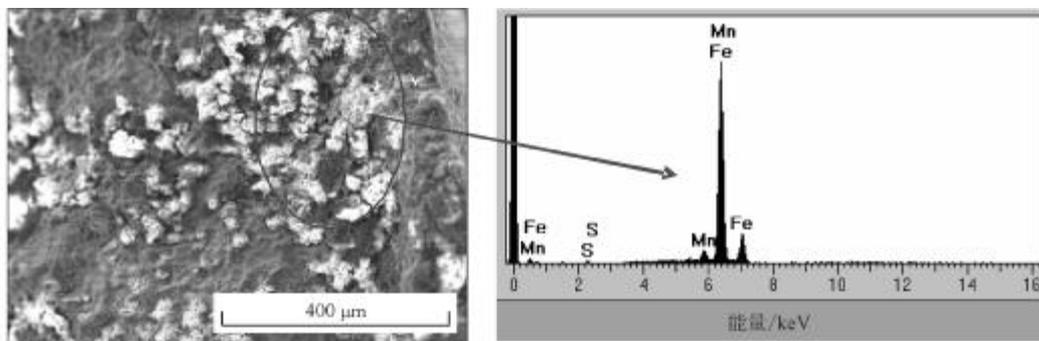


图 7 G105 钢级钻杆在 NACE 标准环境下(状态 1)SSC 试样断面的 EDS 分析结果

2) 状态 2 和状态 3

图 10 所示为 G105 钢级钻杆在状态 2 和状态 3 中 SSC 试样表面的 SEM 照片。实验发现，应力腐蚀的温度由 25 ℃提高到 40 ℃和 60 ℃后，试样没有产生开裂现象，这说明 G105 钢级钻杆的 SSC 应力腐蚀开裂敏感性在 25℃时最高，产生了裂纹，但温度增加到 40 ℃和 60 ℃后，G105 钢级钻杆的 SSC 开裂敏感性降低，这是因为温度升高后“氢陷阱”对氢的捕获能力降低，材料产生氢致裂纹的敏

感性降低。从图 10 可以看出，实验温度为 40 ℃时 G105 钢级钻杆表面腐蚀产物均匀，且相对致密，但温度增加到 60 ℃后，试样腐蚀加重，表面产生了腐蚀产物的堆积，分布不均匀，这说明温度升高后虽然钻杆的氢致开裂敏感性降低，但试样的腐蚀速率增加，腐蚀产物层变厚。根据 EDS 分析结果，40 ℃时 G105 钢级钻杆表面元素含量为 Fe 61.94%，S 38.06%；60 ℃时为 Fe 46.07%，S 53.93%，说明腐蚀产物主要是由 Fe 的硫化物组成。

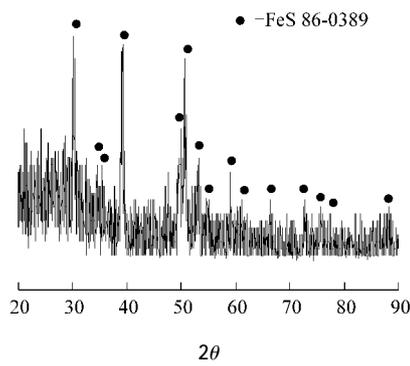
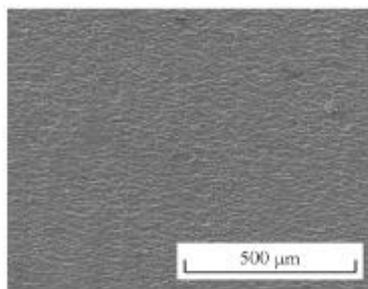


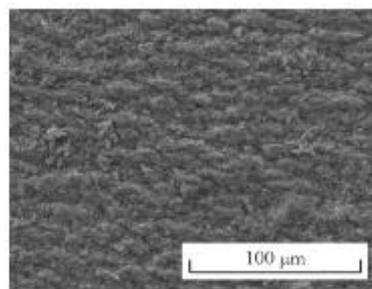
图8 G105 钢级钻杆在 NACE 标准环境下(状态 1) SSC 试样腐蚀产物 XRD 分析结果



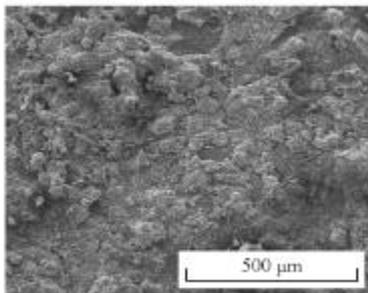
图9 G105 钢级钻杆在 NACE 标准环境下(状态 1) SSC 试样去除腐蚀产物后的金相照片



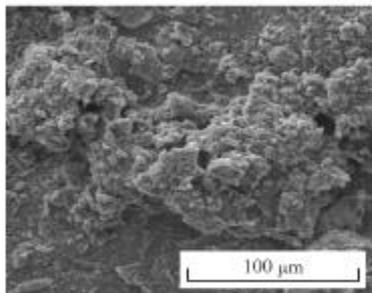
(a) 状态 2



(b) 状态 2



(c) 状态 3



(d) 状态 3

图10 G105 钢级钻杆在不同环境下的 SSC 试样表面的 SEM 照片

3 结 语

G105 钢级钻杆组织为回火索氏体, 在标准 HIC 实验中试样没有裂纹出现, 在标准 SSC 实验中试样发生断裂。G105 钢级钻杆没有通过标准 SSC 实验, 按照国际标准 NACE MR0175/ISO15156, G105

钢级钻杆在含有 H_2S 环境下不宜长期使用。

4 参考文献

[1] API Spec 5D, 石油钻杆规范[S]. 2001.

(修订日期: 2009-05-08)