

高温高压高含 CO₂ 环境下两种氟橡胶密封可靠性评价

李天雷^{1,2}, 曹大勇³, 李科^{1,2}, 钟洋⁴, 姜放^{1,2}, 曾德智⁴

(1.中国石油工程建设有限公司西南分公司, 成都 610500; 2.CNPC 石油管工程重点实验室, 成都 610500; 3.川南航天能源科技有限公司, 四川 泸州 646000; 4.西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500)

摘要: 目的 研究两种氟橡胶 O 型圈在总压为 25 MPa, CO₂ 体积分数为 5%, 温度为 120 °C, 液相介质 Cl⁻ 质量浓度为 7000 mg/L 的高温高压高含 CO₂ 工况下的密封可靠性。方法 通过高温高压釜模拟井下实际工况, 采用自研橡胶 O 型圈密封装置实现试样的承压状态, 以物理性能、腐蚀形貌和抗渗透性能为考察指标, 对两种氟橡胶 O 型圈的耐蚀性能和密封性能进行测试评价。结果 氟硅橡胶 O 型圈在承压状态下腐蚀后, 拉伸强度由 18.1 MPa 下降为 13.4 MPa, 拉断伸长率由 172.8% 下降为 151.9%。AFLAS 橡胶 O 型圈在承压状态下腐蚀后, 拉伸强度由 21 MPa 下降为 14.6 MPa, 拉断伸长率由 277% 下降为 212.3%, 硬度从 84HA 下降为 75.5HA, 表面破損严重。两种橡胶 O 型圈抗渗透性能随压差增大、温度上升而减弱。结论 承压状态下, 两种橡胶 O 型圈性能衰减程度低于自由状态, 氟硅橡胶 O 型圈在承压状态下表现出更好的密封可靠性。

关键词: 模拟工况; 承压状态; CO₂ 腐蚀; 氟硅橡胶; 物理性能; 抗渗透性能; 密封可靠性

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.11.003

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)11-0018-06

Evaluation on Sealing Reliability of Two Kinds of Fluorinated Rubber in High Temperature, High Pressure and High CO₂ Environment

LI Tian-lei^{1,2}, CAO Da-yong³, LI Ke^{1,2}, ZHONG Yang⁴, JIANG Fang^{1,2}, ZENG De-zhi⁴

(1. China Petroleum Engineering & Construction Corporation Southwest Company Co. Ltd., Chengdu 610500, China;
2. CNPC Key Tubular Goods Laboratory, Chengdu 610500, China; 3. Southern Sichuan Aerospace Energy
Technology Ltd, Luzhou 646000, China; 4. State Key Laboratory of Southwest Petroleum University Oil and
Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: The work aims to study the sealing reliability of two kinds of fluorosilicone O-ring in high temperature, high pressure and high CO₂ environment (25 MPa, 5% CO₂, 120 °C and 7000 mg/L Cl⁻). The actual conditions were simulated by the high-temperature and high-pressure autoclave. The stress state of the specimen was realized with self-grinding rubber O-ring sealing device. The corrosion resistance and sealing properties of two kinds of fluorine rubber O-rings were tested and evaluated in terms of physical properties, corrosion morphology and permeability resistance. The tensile strength of fluorosilicone O-ring

收稿日期: 2020-09-27; 修订日期: 2020-10-10

Received: 2020-09-27; Revised: 2020-10-10

作者简介: 李天雷 (1980—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为油气田地面工程的材料选择与内腐蚀控制。

Biography: LI Tian-lei (1980—), Male, Senior engineer, Research focus: material selection and internal corrosion control of oil and gas field surface engineering.

decreased from 18.1 MPa to 13.4 MPa and the elongation at break decreased from 172.8% to 151.9% after corrosion under stress state. After the corrosion of AFLAS rubber O-ring under stress state, the tensile strength decreased from 21 MPa to 14.6 MPa, the elongation at break decreased from 277 % to 212.3 % and the hardness decreased from 84 HA to 75.5 HA. The surface damage of AFLAS rubber O-ring was serious. The permeability resistance of two rubber O-rings decreased with the increase of differential pressure and temperature. The degree of performance attenuation of two rubber O-rings under stress state was lower than that under free state. The fluorosilicone O-rings show better sealing reliability under stress state.

KEY WORDS: simulation condition; stress state; CO₂ corrosion; fluorosilicone rubber; physical properties; permeability resistance; sealing reliability

橡胶 O 型圈是油气田常用的一种橡胶密封件, 在油气开采过程中发挥着重要作用^[1-2]。其在井下服役时, 常被腐蚀性介质所包围, 在井下高温高压的作用下易形成腐蚀损伤, 降低密封性能, 甚至引发环空窜漏等一系列安全问题^[3-6]。因此, 研究橡胶密封件在井下恶劣工况下的密封可靠性具有重要意义。

国内外对橡胶密封件的研究颇多, 唐庆云等^[7-8]对橡胶密封圈的热老化行为进行了研究; 朱达江等^[9-10]对橡胶密封件在压应力作用下的二氧化碳腐蚀损伤进行了研究; 侯学勤等^[11-12]对橡胶密封件的失效形式进行了试验研究。目前所进行的研究多以物理性能为考察指标, 对橡胶密封件的密封可靠性进行评价^[13-15], 而橡胶材料的抗渗透性能也是影响橡胶密封件耐蚀性能和密封性能的重要因素^[16-18]。为此, 笔者在对两种氟橡胶 O 型圈进行模拟工况腐蚀试验研究的基础上, 进一步开展渗透特性试验评价材料密封可靠性, 以期为实际生产中橡胶密封件的材质优选提供有效参考。

1 试验

1.1 试样材质

试验采用氟硅橡胶、AFLAS 橡胶两种材料的 O 型圈为试样, 设计尺寸为 $\phi 54.28 \text{ mm} \times 3.53 \text{ mm}$, 实际尺寸均在公差允许范围内, 试样表面平整光滑。

1.2 试验设备

采用自主设计的密封装置(见图 1)实现橡胶 O 型圈的承压状态。装配时, 将 O 型圈安装在密封盖上的沟槽内, 密封盖与密封本体装配后, 其压缩率约为 10%。沟槽尺寸按照 ISO 3601/1—2012 设计, 其余部件均严格按照设计尺寸在公差允许范围内制造^[20]。

1.3 试验条件

1) 腐蚀试验。模拟某油田井筒高温高压高含 CO₂ 的恶劣工况, 设置试验压力为 25 MPa, 温度为 120 °C, 试验周期为 168 h, CO₂ 体积分数为 5%, 配制模拟地层水作为液相介质, Cl⁻ 的质量浓度为 7000 mg/L。

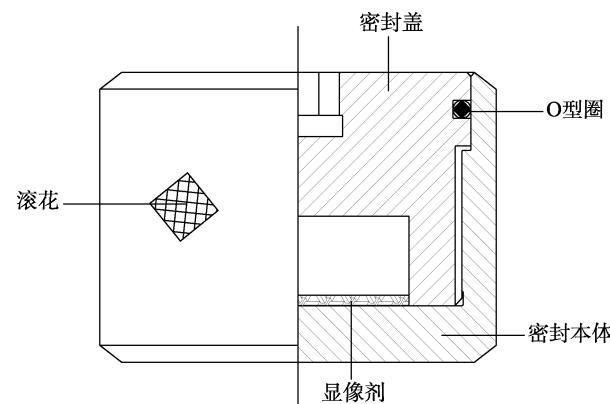


图 1 密封装置
Fig.1 Sealing device

2) 渗透试验。为模拟橡胶 O 型圈在井下的不同工作状态, 设置试验压差分别为 5、10、15、20 MPa, 温度分别为 80、100、120、140 °C, 试验周期为 18 h, CO₂ 体积分数为 5%, 配制模拟地层水作为液相介质。

1.4 试验步骤

1.4.1 腐蚀试验

将两种橡胶 O 型圈分为 3 组, 每组各 5 件。第一组用于初始状态下的物理性能对比分析; 第二组用于自由状态下的试验测试; 第三组用于承压状态下的试验测试。装配完成承压状态试验所用橡胶 O 型圈与密封装置, 配置模拟地层水。将装配好的密封装置和用于自由状态下试验测试的橡胶 O 型圈放入高温高压釜内指定位置, 倒入预配好的模拟地层水至完全淹没试样(即为液相环境), 将釜密封。通入 N₂ 除氧完成后, 升温至 120 °C, 通入 1.25 MPa CO₂ 后继续通入 N₂ 至 25 MPa, 稳定后关闭阀门, 开始试验。试验保持 168 h 后, 降温泄压, 取出试样。观察各组试样的形貌, 对比测试试验前后试样的物理性能(均以测试数据算术平均值作为试验结果)。

1.4.2 渗透试验

试验步骤与腐蚀试验基本保持一致。装配前, 用胶头滴管向每个密封装置的密封腔内滴入 10 mL 碱液(腐蚀介质呈酸性, 为了更加直观地对比显像剂的变化, 采用 pH=10 的现配 NaOH 试剂作为显像剂)。

试验结束后, 打开密封装置, 及时测定溶液的 pH 值, 进行对比分析。具体试验方案见表 1。

表 1 渗透试验方案
Tab.1 Permeability test scheme

O型圈材质	试验序号	平行试样数/个	温度/℃	CO ₂ 分压/MPa	压差/MPa	试验周期/h
氟硅橡胶 AFLAS 橡胶	1	3	120	0.5	5	18
	2	3	120	0.5	10	18
	3	3	120	0.5	15	18
	4	3	120	0.5	20	18
	5	3	80	0.5	10	18
	6	3	100	0.5	10	18
	7	3	140	0.5	10	18

2 结果与分析

2.1 物理性能

高温高压腐蚀试验后, 两种橡胶 O 型圈的物理性能变化如图 2 所示。可以看出, 两种橡胶 O 型圈腐蚀后, 物理性能均出现不同程度的下降。氟硅橡胶在自由状态下腐蚀后, 拉伸性能大幅下降, 拉伸强度从 18.1 MPa 下降至 6 MPa, 降幅达到 66%, 拉断伸长率从 172.8% 下降为 81.2%; 承压状态下腐蚀后, 拉伸强度下降为 13.4 MPa, 拉断伸长率下降为 151.9%, 性能衰减程度远小于自由状态。AFLAS 橡胶在自由状态下腐蚀后, 拉伸强度从 21 MPa 下降为 10.3 MPa, 降幅约为 50%, 拉断伸长率从 277% 下降为 122.2%; 承压状态下腐蚀后, 拉伸强度下降为 14.6 MPa, 拉断伸长率下降为 212.3%, 硬度从 84HA 下降为 75.5HA, 整体上性能衰减程度小于自由状态。相比之下, 承压状态下 AFLAS 橡胶 O 型圈腐蚀后拉伸性能数值相对较高, 但氟硅橡胶 O 型圈性能衰减程度更低, 整体表现出更好的耐蚀性能。

同时, 从两种橡胶 O 型圈在自由状态和承压状态下腐蚀后的物理性能变化情况可以看出, 模拟工况下, 承压状态橡胶 O 型圈腐蚀损伤程度低于自由状态。这可能是因为相较于自由状态, 承压状态下橡胶 O 型圈试样暴露在腐蚀介质中的部分减少。另一方面, 承压状态下试样受到压应力的约束, 橡胶分子链间距被压缩, 腐蚀介质渗入困难; 而自由状态下无压应力约束, 间距相对较大, 腐蚀介质渗入难度低, 从而破坏橡胶分子链结构, 造成相较于承压状态更严重的腐蚀损伤^[19]。实际使用中, 橡胶密封件服役状态多为承压状态, 因此应以承压状态下的测试结果作为其应用时的主要参考依据^[20]。

2.2 腐蚀形貌

两种橡胶 O 型圈腐蚀后的宏观形貌如图 3 和图 4 所示。自由状态下腐蚀后, 氟硅橡胶 O 型圈有轻微鼓胀的现象发生, 但不明显, AFLAS 橡胶 O 型圈出

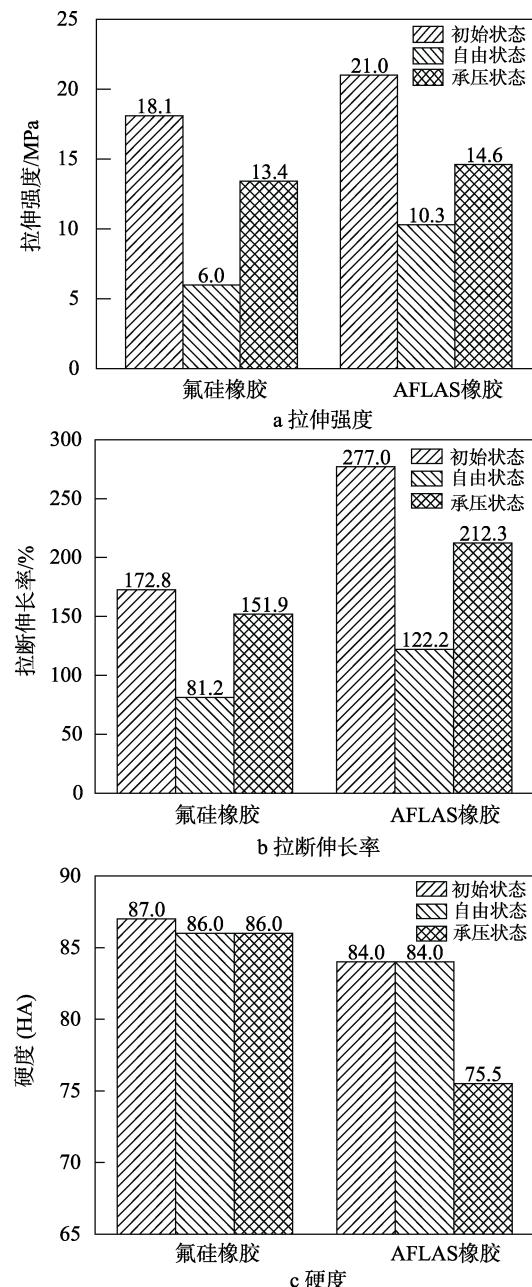


图 2 腐蚀前后两种橡胶物理性能变化情况
Fig.2 Physical performance change of two kinds of rubber before/after corrosion: a) tensile strength; b) elongation at break; c) hardness

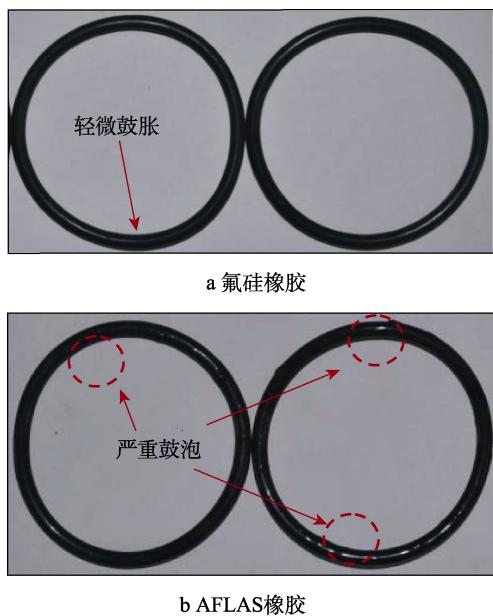


图 3 两种材质自由状态下腐蚀后宏观形貌
Fig.3 Macroscopic morphology of the two materials after corrosion in free state: a) fluorosilicone rubber; b) AFLAS rubber

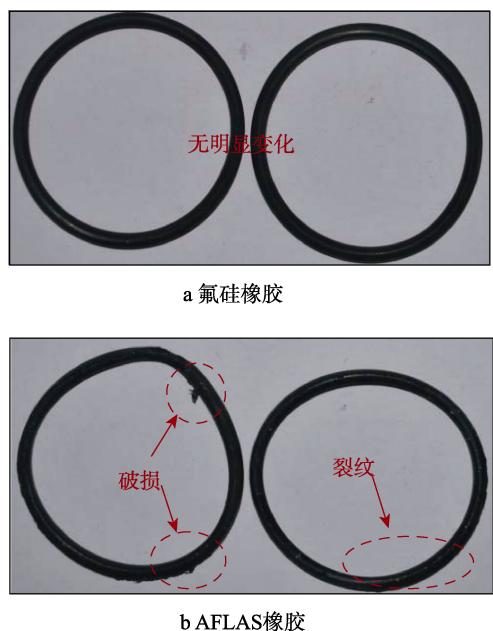


图 4 两种材质承压状态下腐蚀后宏观形貌
Fig.4 Macroscopic morphology of the two materials after corrosion in stress state: a) fluorosilicone rubber; b) AFLAS rubber

现了多处鼓泡。承压状态下腐蚀后, 氟硅橡胶 O 型圈无明显变化, AFLAS 橡胶 O 型圈上有明显的裂纹出现, 表皮破损, 发生了严重的塑性变形, 不能再次使用。相比之下, 氟硅橡胶表现出更好的耐蚀性能。

2.3 抗渗透性能

渗透试验时, 腐蚀介质会渗透进入密封装置内部, 渗透的难易程度则反映了橡胶材质的抗渗透性

能。试验后, 显像剂 (NaOH 溶液) pH 值越高, 则意味着腐蚀介质渗透越难, 橡胶材质抗渗透性能越好。试验结果如图 5 和图 6 所示。

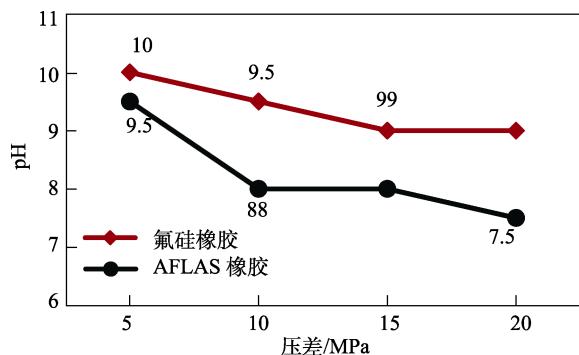


图 5 压差对两种橡胶渗透性的影响
Fig.5 Influence of differential pressure on the permeability of two types of rubber

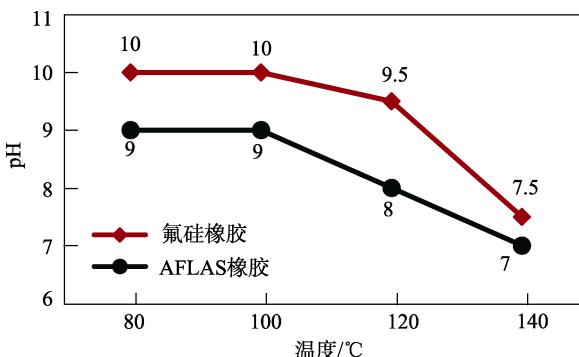


图 6 温度对两种橡胶渗透性的影响
Fig.6 Effect of temperature on the permeability of two types of rubber

从图 5 可以看出, 氟硅橡胶在整个压差范围内抗渗透性能好。5~15 MPa 压差范围内密封装置内部溶液 pH 值缓慢下降; 在压差达到 15 MPa 时, pH 下降为 9, 且在 15~20 MPa 压差范围内保持不变。AFLAS 橡胶在低压差条件下抗渗透性能优于高压差条件, 但整体相较于氟硅橡胶差。

从图 6 可以看出, 在 80~100 °C 温度范围内, 氟硅橡胶 O 型圈密封装置内部溶液 pH 值没有变化, 试样抗渗透性能好。当温度超过 100 °C, 溶液 pH 值开始缓慢下降。在 120 °C 时, 下降为 9.5, 试样依旧表现出较好的抗渗透性能。在 120~140 °C 温度范围内, 溶液 pH 值迅速下降。在温度达到 140 °C 时, 下降为 7.5, 抗渗透性能明显减弱。

对于 AFLAS 橡胶而言, 当温度为 80~100 °C 时, 密封装置内部溶液 pH 值相比于初始 pH 值略有下降, 且都保持为 9。在 100~140 °C 温度范围内, AFLAS 橡胶 O 型圈密封装置内部溶液 pH 值表现为匀速下降, 且均低于对应温度下氟硅橡胶 O 型圈密封装置内部溶液 pH 值, 抗渗透性能进一步减弱。横向对比来看, 氟硅橡胶抗渗透性能好, 且远好于 AFLAS 橡胶。

胶，但在 120~140 ℃的高温条件下减弱趋势明显。

综上所述，在试验所设置压差、温度范围内，模拟工况下两种橡胶整体上随着压差和温度的升高，抗渗透性能减弱。这一方面可能是压差增大，带给了腐蚀介质由外向内渗透更大的驱动力，同时，高压会破坏炭黑等填料的结构，降低其对橡胶的补强作用，从而降低橡胶材质抗渗透性能。另一方面，温度升高会导致分子运动加剧，橡胶分子链活动性变强，腐蚀介质扩散速率增大，橡胶材质抗渗透性能随之减弱^[21]。

3 结论

1) 模拟工况下腐蚀试验后，两种橡胶 O 型圈物理性能出现不同程度的下降，承压状态下性能衰减程度小于自由状态。两种状态下 AFLAS 橡胶表面均破损严重，氟硅橡胶自由状态下有轻微鼓胀发生，承压状态下无明显变化。

2) 模拟工况下氟硅橡胶抗渗透性能好，在温度达到 120 ℃以上时，减弱趋势明显。相较于氟硅橡胶，AFLAS 橡胶的抗渗透性能差。在试验设置压差、温度范围内，两种橡胶整体上随着压差和温度的升高，抗渗透性能减弱。

3) 腐蚀试验和渗透试验结果表明，相较于 AFLAS 橡胶，模拟工况承压状态下氟硅橡胶 O 型圈表现出更好的密封可靠性，但适用温度不宜高于 120 ℃。

参考文献：

- [1] 赵效锋, 张庆生. 气井套管环空密封失效预防措施初探[J]. 断块油气田, 2018, 25(5): 657-660.
- [2] ZHAO X F, ZHANG Q S. Preliminary Preventive Measure for Casing Annular Seal Failure in Gas Well[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2018, 25(5): 657-660.
- [3] 田帅承, 李再峰. 氟橡胶/氢化丁腈橡胶复合材料的性能与结构研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(10): 581-585.
- [4] TIAN S C, LI Z F. Study on Properties and Structure of FKM/HNBR Composite[J]. Rubber Industry, 2017, 64(10): 581-585.
- [5] 梁滔. 氢化丁腈橡胶的加工技术与应用进展[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(2): 158-163.
- [6] LIANG T. Advances of Processing Technology and Application of Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2017, 40(2): 158-163.
- [7] 杨晓露, 曾德智, 曹大勇, 等. 橡胶 O 型圈的抗酸性介质腐蚀性能[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(6): 420-424.
- [8] YANG X L, ZENG D Z, CAO D Y, et al. Rubber O-ring Corrosion Resistance to Acid Medium[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2012, 35(6): 420-424.
- [9] 朱忠猛, 蒋成凯, 蒋晗. 温度和应变作用下氢化丁腈橡胶的加速老化行为研究[J]. 应用数学和力学, 2014, 35(S1): 213-216.
- [10] ZHU Z M, JIANG C K, JIANG H. Study of Strain Accelerated Aging Behavior of Sulfured Nitrile-Butadiene Rubber[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2014, 35(S1): 213-216.
- [11] 韩旭, 李锐, 靳宝军, 等. 膨胀橡胶封隔器在油气井固井中的应用现状[J]. 钻采工艺, 2011, 34(2): 15-17.
- [12] HAN X, LI R, JIN B J, et al. Application Status of Expanded Rubber Packer in Cementing of Oil and Gas Well[J]. Drilling & Production Technology, 2011, 34(2): 15-17.
- [13] 唐庆云, 李锴. 丁腈橡胶密封圈高温老化行为——自由状态和承压状态[J]. 装备环境工程, 2017, 14(12): 93-96.
- [14] TANG Q Y, LI K. Aging Behavior of NBR Seals under High Temperature—Free-state and Pressured-state[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(12): 93-96.
- [15] 赵建勇, 岳红, 陈兵勇, 等. 氢化丁腈橡胶耐热老化性能的研究[J]. 粘接, 2013, 34(10): 48-51.
- [16] ZHAO J Y, YUE H, CHEN B Y, et al. Study of Heat Aging Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. Adhesion, 2013, 34(10): 48-51.
- [17] ZHU D J, LIN Y H, MA H Y, et al. Experimental Studies on CO₂ Corrosion of Rubber Materials for Packer under Compressive Stress in Gas Wells[J]. Engineering Failure Analysis 2017, 8(1): 311-317.
- [18] 曾德智, 李坛, 周之入, 等. 高温高压高 CO₂ 环境中橡胶 O 型圈的腐蚀损伤试验研究[J]. 核动力工程, 2015, 36(5): 194-198.
- [19] ZENG D Z, LI T, ZHOU Z R, et al. Experiment Research on Corrosion Damage of Rubber O-ring in High Temperature and high Pressure High CO₂ Environment[J]. Nuclear Power Engineering, 2015, 36(5): 194-198.
- [20] 侯学勤, 范金娟. 橡胶密封件的失效分析与橡胶断口形态[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(12): 33-37.
- [21] HOU X Q, Fan J J. Failure Analysis of Rubber Sealing Elements and Rubber Fracture Morphology[J]. World Rubber Industry, 2010, 37(12): 33-37.
- [22] 游革新, 曾韬, 张术宽, 等. PSA 程控阀 YX 型橡胶密封圈失效分析[J]. 石油化工设备技术, 2015, 36(4): 54-56.
- [23] YOU G X, ZENG T, ZHANG S K, et al. Failure Analysis of YX Rubber Seal Ring of PSA Program Control Valve[J]. Petro-Chemical Equipment Technology, 2015, 36(4): 54-56.
- [24] 张瑞, 李夯, 冯丽莹, 等. 四丙氟橡胶在含 H₂S 和 CO₂ 酸性环境中的耐蚀性[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(8): 582-586.
- [25] ZHANG R, LI H, FENG L Y, et al. Corrosion Resistance of Tetrafluoroethylene-propylene Rubber in H₂S/CO₂ Acidic Environment[J]. Corrosion & Protection, 2018, 39(8): 582-586.

- [14] 李远, 陈平, 张志广, 等. 硫化氢腐蚀丁腈橡胶的机理[J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(1): 38-41.
LI Y, CHEN P, ZHANG Z G, et al. Corrosion Mechanism of Nitrile Rubber in Hydrogen Sulfide[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(1): 38-41.
- [15] 章菊华, 王珍, 张洪雁, 等. 氢化丁腈橡胶的结构与性能研究[J]. 材料工程, 2011(2): 31-34.
ZHANG J H, WANG Z, ZHANG H Y, et al. Molecular Structure and Properties of Hydrogenated Nitrile Rubber[J]. China Academic Journal, 2011(2): 31-34.
- [16] 桂强, 付含琦, 李晶, 等. 丁腈橡胶性能稳定化研究[J]. 弹性体, 2015, 25(5): 56-59.
GUI Q, FU HQ, LI J, et al. Research of Stabilizing Performance of Acrylonitrile Butadiene Rubber[J]. China Elastomerics, 2015, 25(5): 56-59.
- [17] LAINÉ E, GRANDIDIER J C, BENOIT G, et al. Effects of Sorption and Desorption of CO₂ on the Thermomechanical Experimental Behavior of HNBR and FKM O-rings Influence of Nanofiller-reinforced Rubber[J]. Polymer Testing, 2019, 75(2): 298-311.
- [18] 曾德智, 李坛, 雷正义, 等. 承压状态下氟橡胶 O 型密封圈耐酸性介质腐蚀性能[J]. 机械工程材料, 2014, 38(8): 88-92.
ZENG D Z, LI T, LEI Z Y, et al. Corrosion Resistance to Acid Medium of Fluorine Rubber O-ring in Compression Stress State[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2014, 38(8): 88-92.
- [19] ZENG D Z, HE Q Y, LI T, et al. Corrosion Mechanism of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber O-ring under Simulated Wellbore Conditions[J]. Corrosion Science, 2016, 107(6): 145-154.
- [20] LOU W T, ZHANG W F, WANG H X, et al. Influence of Hydraulic Oil on Degradation Behavior of Nitrile Rubber O-rings at Elevated Temperature[J]. Engineering Failure Analysis, 2018, 92(5): 1-11.
- [21] 李舜水, 葛俊瑞, 殷启帅, 等. 气井腐蚀环境对封隔器胶筒橡胶材料的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 51-59.
LI S S, GE J R, YIN Q S, et al. Influence of Gas Well Corrosion Environment on Rubber Material of Packer Rubber Barrel[J]. Surface Technology, 2018, 47(12): 51-59.