高温高含二氧化碳条件下五种含 Cr 钢适用性评价

高搏[1]，钟洋[2]，赵格[2]，程地奎[3]，同航[2,4]，曾德智[2]

（1.中石油川庆钻探安检院，四川 广汉 618300；2.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；3.四川新创能石油工程技术有限公司，四川 广元 628400；4.延长油田股份有限公司勘探开发技术研究中心，陕西 延安 716000）

摘要：目的 预测某高温高含二氧化碳油井中管柱的腐蚀情况，为该油井推荐安全经济的材质。**方法** 采用高温高压反应釜模拟现场工况进行腐蚀试验，通过失重法、扫描电子显微镜（SEM）和 X 射线能谱分析（EDS）对五种含 Cr 钢的适用性进行评价。**结果** 在 40~160 ℃温度范围内，五种钢材随温度的升高，其均匀腐蚀速率先升高后降低，且均在 80 ℃时达到最大值。3Cr 钢的腐蚀速率最高，在整个温度范围内，均远高于 0.076 mm/a。在温度为 120 ℃时，9Cr 钢开始出现局部腐蚀。在温度为 160 ℃时，13Cr 钢有一定的局部腐蚀倾向。S13Cr、22Cr 钢在整个温度范围内的腐蚀速率都较低，试验后试样表面平整连续，耐蚀性能好。**结论** 建议在采出井井筒中上部 40~80 ℃较低温度井段选用 9Cr 钢，中部 80~120 ℃中高温井段选用 13Cr 钢，底部 120~160 ℃高温井段选用 S13Cr 钢。

关键词：CO_2 腐蚀；含 Cr 钢；腐蚀速率；局部腐蚀；适用性评价；材质优选

DOI：10.7643/issn.1672-9242.2020.11.009

中图分类号：TG172　　**文献标识码：**A

文章编号：1672-9242(2020)11-0060-06

Evaluation of Applicability of Five Cr-containing Steels at High Temperature and High Carbon Dioxide

GAO Bo[1], *ZHONG Yang*[2], *ZHAO Ge*[2], *CHENG Di-kui*[3], *TONG Hang*[2,4], *ZENG De-zhi*[2]

(1. CNPC Chuanqing Drilling Engineering Co. Ltd., Guanghan 618300, China;
2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
3. Sichuan Xinchuangneng Petroleum Engineering Technology Co. Ltd., Guangyuan 628400, China;
4. Exploration and Development Technology Research Institute, Yanchang Oilfield Co. Ltd., Yan'an 716000, China)

ABSTRACT: The work aims to predict the corrosion of the string in the high temperature and high carbon dioxide oil well and recommend safe and economical materials for the well. The actual working conditions were simulated by a high-temperature and high-pressure autoclave. The applicability of five kinds of Cr-containing steels was evaluated by weight loss method, scanning electron microscope (SEM) and X-ray energy spectrum analysis (EDS). Within 40-160 ℃, the uniform corrosion rate of five kinds of steel first increased and then decreased with the increase of temperature, and all reached the maximum at 80℃. The

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：高搏（1979—），男，硕士，高级工程师，主要研究方向为石油钻采设备的监理检验及评估。

Biography：GAO Bo (1979—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: supervision inspection and evaluation of oil drilling equipment.

corrosion rate of 3Cr steel was the highest and was far higher than 0.076 mm/a in the whole temperature range. At 120 ℃, local corrosion of 9Cr occurred. 13Cr steel had a tendency to corrode locally at 160 ℃. The corrosion rate of S13Cr and 22Cr steel was low in the whole temperature range. After the test, the surface of the samples was smooth and continuous with good corrosion resistance. It is suggested to use 9Cr steel in the upper section of low temperature (40 ℃~80 ℃), use 13Cr steel in the middle section of mid-high temperature (80 ℃~120 ℃) and use S13Cr steel at the bottom of high temperature (120 ℃~160 ℃).

KEY WORDS: CO_2 corrosion; Cr-containing steel; corrosion rate; local corrosion; evaluation of applicability; material optimization

CO_2 腐蚀是油气田开发过程中常见的一种腐蚀类型，也是制约油气田安全和生产的重要因素之一[1-4]。在高含二氧化碳的采油井中，油套管会发生严重的 CO_2 腐蚀，造成井筒失效，形成环空带压现象，影响井场的正常生产。相同 pH 值下，CO_2 溶于水后对管柱的腐蚀性超过盐酸，腐蚀形式主要是电化学腐蚀[5-7]。油井管作为良好的导电材料，在与电解质接触时，会形成腐蚀电池，加快腐蚀的进行，降低油气井生产寿命[8-9]。

国内外关于二氧化碳环境下钢件的腐蚀行为研究颇多，Ikeda 等人[10]对不同温下钢铁的 CO_2 腐蚀类型进行了划分。林冠发等人[11]对三种 13Cr 钢的 CO_2 腐蚀行为进行了对比研究。曾德智等人[12]对 CO_2 驱采油井用缓蚀剂进行了研究。同时，在大量试验以及现场应用数据的基础上，国内外建立了众多二氧化碳工况下的井下管柱材质选择标准，但由于材料腐蚀失效的影响因素众多且复杂，各个选材标准无法确切地指出某一种材质的使用界限[13-15]，与实际情况有一定的出入。

某采出井井口温度为 40 ℃，井底温度高达 160 ℃，井底压力为 35 MPa，二氧化碳分压高达 8 MPa。针对该恶劣工况，文中采用 3Cr、9Cr、13Cr、超级 13Cr、22Cr 等五种含 Cr 钢作为备选材料，使用高温高压釜模拟现场工况进行腐蚀试验，对五种钢材在高温高压高含二氧化碳工况下的腐蚀损伤进行研究，以期为油田材质优选提供更精确的参考依据，降低油套管的腐蚀风险，保证油气井的安全生产。

1　试验

1.1　材料

试验材料选用 5 种不同材质油套管钢，分别为 3Cr、9Cr、13Cr、超级 13Cr（S13Cr）、22Cr。5 种材质加工成尺寸为 30 mm×15 mm×3 mm 的挂片失重测试试样，每种材质设置 3 件平行样。

1.2　方法

试验参照 JB/T6073《金属覆盖层试验室全浸腐蚀试验》执行。清洗试样后用冷风吹干，放于干燥皿中干燥完成后，取出试样称量，并系挂于试片架上，准备试验。每种材质取 3 个平行试样，2 个用于测试腐蚀速率，1 个用于观察腐蚀产物膜分析。在高温高压釜（见图 1）中加入 1.5 L 除氧后的模拟地层水（根据该采出井地层水的离子含量所配制，其离子含量见表 1）（即为液相环境），密封高温高压釜，然后向釜内通入 N_2 除氧 2 h。

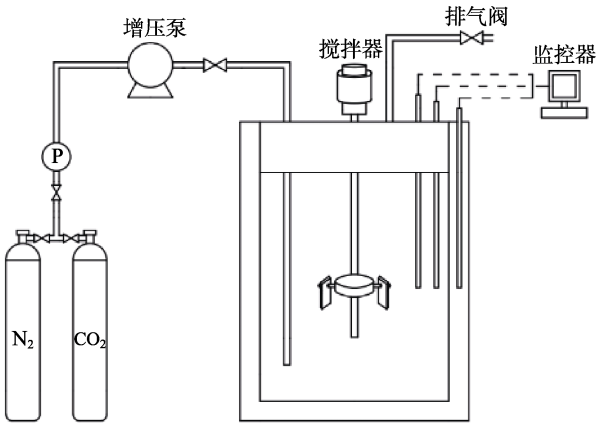


图 1　高温高压釜

Fig.1　High-temperature and high-pressure autoclave

表 1　模拟地层水的离子含量

Tab.1　Ionic content of simulated formation water

离子	Cl^-	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{2+}	K^+
质量浓度/(mg·L^{-1})	492.33	1612.54	50.8	1.4	250	75

在总压为 35 MPa、二氧化碳分压为 8 MPa、不同温度的液相条件下，试验测试 72 h。测试结束后，取出试样，各材质各工况分别取 1 个平行样用于腐蚀形貌观测，另外 2 个平行样清洗、干燥后称量，并按式（1）计算试样的均匀腐蚀速率：

$$v=\frac{87\,600\times(w_0-w_1)}{St\rho} \tag{1}$$

式中：v 为均匀腐蚀速率，mm/a；w_0 与 w_1 分别为腐蚀前、后试片的质量，g；S 为试片的面积，cm^2；ρ 为钢材的密度，g/cm^3；t 为试验时间，h。

2　结果与讨论

2.1　腐蚀速率

总压为 35 MPa，二氧化碳分压为 8 MPa 的液相条

件下，五种含 Cr 钢在不同温度下的均匀腐蚀速率见表 2。各钢材腐蚀速率与油田腐蚀控制指标（0.076 mm/a）和 NACE RP 0775—2005 中轻度腐蚀标准（0.025 mm/a）的对比如图 2 所示。

表 2　各材质的均腐蚀速率

Tab.2　Uniform corrosion rate of different materials

mm/a

材质	40 ℃	80 ℃	120 ℃	160 ℃
3Cr	0.2864	0.4278	0.2930	0.1254
9Cr	0.0211	0.0686	0.0214	0.0153
13Cr	0.0092	0.0574	0.0147	0.0047
超级 13Cr	0.0026	0.0073	0.0054	0.0047
22Cr	0.0013	0.0060	0.0047	0.0046

从图 2 中可以看出，五种钢材在 40~160 ℃温度范围内，均匀腐蚀速率均先上升后下降，并在温度为 80 ℃时达到最高。这可能是因为温度升高有利于含 Cr 钢表面钝化膜的形成。含 Cr 钢主要是通过基体中的 Cr 元素在材料表面富集形成结构致密的钝化膜，隔离金属基体与腐蚀介质来抵抗腐蚀[16-17]。温度较低时，基体表面含 Cr 腐蚀产物膜生成较少，无法起到保护金属基体的作用。温度升高到一定程度后，含 Cr 钢表面形成一层较完整的富 Cr 钝化膜，有效阻挡腐蚀介质侵入，降低均匀腐蚀速率[18-19]。

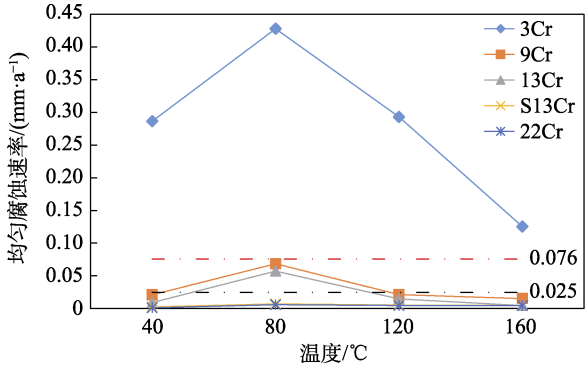
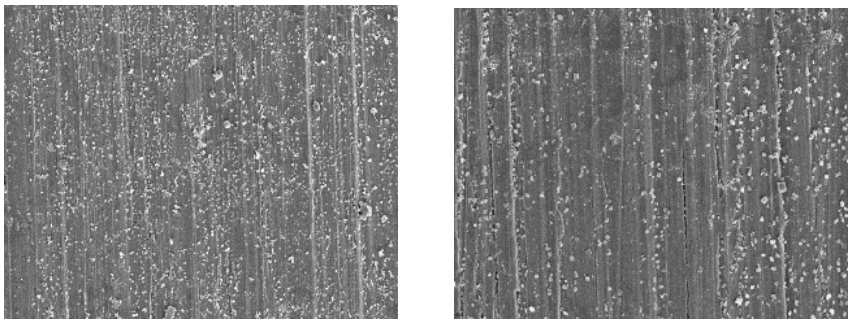


图 2　不同温度下各材质的腐蚀速率对比

Fig.2　Comparison of corrosion rate of different materials at different temperature

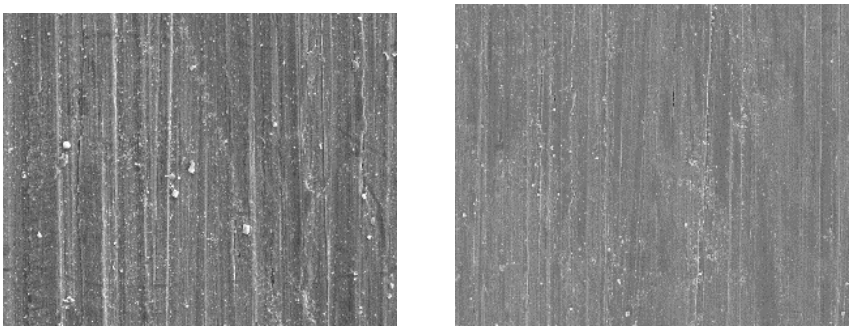
同时，从图 2 中还可以看出，在整个试验温度范围内，3Cr 钢腐蚀速率远超过油田腐蚀控制指标，不能满足在该工况下安全服役的要求，另外四种钢材在试验温度范围内均匀腐蚀速率均小于 0.076 mm/a。其中，S13Cr 和 22Cr 钢在试验温度范围内均匀腐蚀速率均远低于 0.0254 mm/a。S13Cr 和 22Cr 在均匀腐蚀速率最高的 80 ℃条件下和局部腐蚀风险最高的 160 ℃条件下腐蚀后的微观形貌分别如图 3 和图 4 所示。可以看出，腐蚀试验后试样基体平整，无明显腐蚀痕迹存留，表现出优异的耐蚀性能，可以在试验工况下长期安全服役。



a 80 ℃　　b 160 ℃

图 3　80 ℃和 160 ℃时 S13Cr 腐蚀后微观形貌

Fig.3　Microstructure of S13Cr after corrosion at 80 ℃ and 160 ℃



a 80 ℃　　b 160 ℃

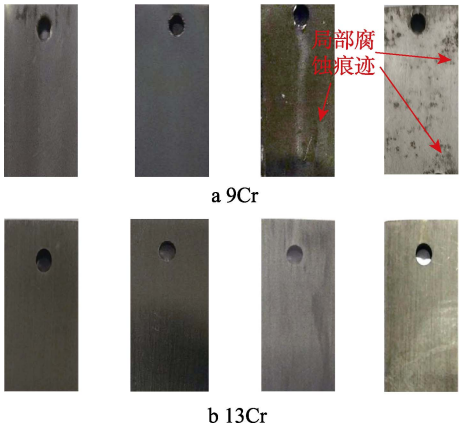
图 4　80 ℃和 160 ℃时 22Cr 钢腐蚀后微观形貌

Fig.4　Microstructure of 22Cr steel after corrosion at 80 ℃ and 160 ℃

2.2　腐蚀形貌

通过腐蚀速率的测试评价发现，除 3Cr 外，9Cr、13Cr、S13Cr、22Cr 四种材质的均匀腐蚀速率均满足油田腐蚀控制指标(0.076 mm/a)。其中 S13Cr 和 22Cr 钢在试验温度范围内腐蚀速率均远低于 0.0254 mm/a，可以在试验工况下长期安全服役，9Cr、13Cr 两种材质腐蚀速率相较于 S13Cr、22Cr 高，且有局部腐蚀出现。

9Cr、13Cr 两种材质钢在各温度条件下腐蚀后的宏观形貌如图 5 所示。可以看出，在 40~80 ℃的较低温工况中，9Cr 钢试样表面保持光滑平整，有金属光泽，腐蚀轻微。在温度为 120 ℃时，出现了明显的局部腐蚀痕迹。当温度进一步升高，达到 160 ℃时，局部腐蚀程度进一步增强。13Cr 在各温度下腐蚀后，试样表面保持平整，无肉眼可见的明显局部腐蚀痕迹。一般而言，含 Cr 钢的点蚀随着温度升高而加剧[20]，这可能是因为温度升高有利于含 Cr 钢钝化膜的形成，但同时环境对钝化膜破坏能力也增强。含 Cr 钢在腐蚀介质作用下形成钝化膜保护金属基体，一定温度范围内，钝化膜在溶液中溶解和形成保持动态平衡。当温度升至足够高，含 Cr 钢表面钝化膜生成与破坏的平衡被打破，为材料形成稳定的局部腐蚀提供了条件，发生明显局部腐蚀[21]。



a 9Cr

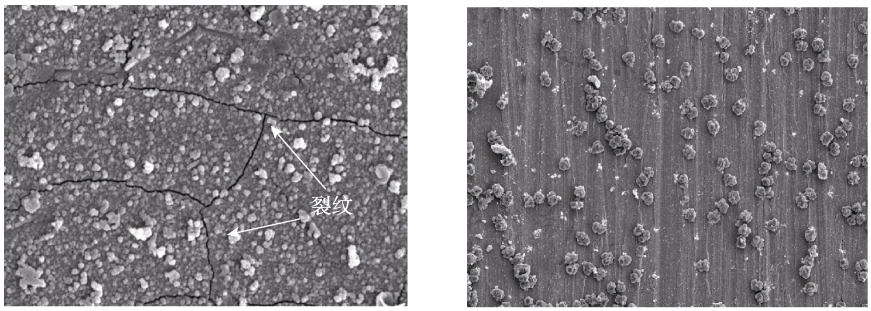
b 13Cr

图 5　两种材质腐蚀后宏观形貌（从左到右分别为：40、80、120、160 ℃）

Fig.5　Macroscopic morphology of the two materials after corrosion (at 40, 80, 120, 160 ℃ respectively from left to right)

9Cr 钢在 120 ℃条件下腐蚀后的微观形貌如图 6 所示。在 500 倍下观察，清晰看到试样表面腐蚀产物分布不均匀，结构不致密，有裂纹存在，腐蚀介质可以轻易渗透，对基体造成进一步的腐蚀。另一方面，9Cr 在 120 ℃时的均匀腐蚀速率为 0.0214 mm/a，略低于轻度腐蚀标准（0.0254 mm/a）。考虑到局部腐蚀的影响远大于均匀腐蚀，会造成应力集中，引发腐蚀穿孔等危害，建议在 120 ℃工况下选用性能更优的材质。从图 6b 中可以看出，当温度进一步升高达到 160 ℃时，试样表面有少量腐蚀产物堆积，腐蚀产物膜并不致密，主要以晶簇状的形式存在。虽然此时均匀腐蚀速率仅为 0.0153 mm/a，但极易发生严重的局部腐蚀，建议在 160 ℃工况下选用性能更优的材质。

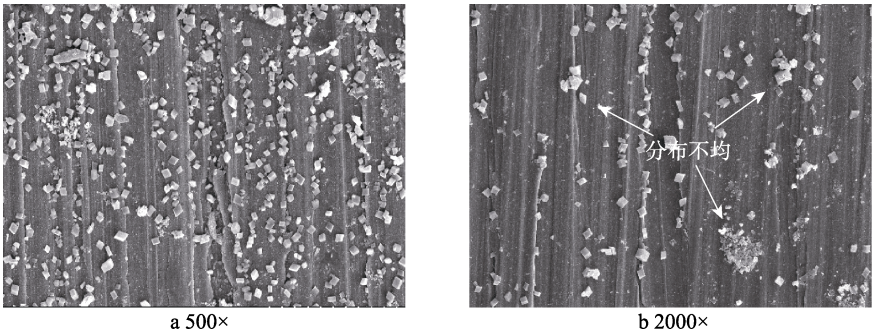
13Cr 钢在 40~120 ℃温度范围内腐蚀类型均为均匀腐蚀，扫描电镜下观察未见局部腐蚀痕迹。13Cr 钢在 160 ℃条件下腐蚀后的微观形貌如图 7 所示，可



a 120 ℃　　b 160 ℃

图 6　9Cr 钢腐蚀后的微观形貌

Fig.6　Microstructure of 9Cr steel after corrosion



a 500×　　b 2000×

图 7　13Cr 钢在 160 ℃条件下腐蚀后的微观形貌

Fig.7　Microstructure of 13Cr steel after corrosion at 160 ℃

以看见试样表面存在一定的腐蚀产物堆积，但腐蚀产物堆积松散。高倍镜下（2000×），腐蚀产物主要以晶簇状的形式存在，连续性不强，有一定的局部腐蚀倾向。在该工况下长期服役时，存在因发生局部腐蚀而失效的风险，建议选用在该工况下耐蚀性能优异的 S13Cr 钢。

3　结论

1）在总压为 35 MPa、CO_2 分压为 8 MPa 的工况下，40~160 ℃的温度范围内，随温度的升高，五种钢材均匀腐蚀速率呈现出先升高后降低的规律，且均在 80 ℃时达到最大值。

2）3Cr 钢在整个温度范围内腐蚀速率均远高于 0.076 mm/a；9Cr 钢在温度为 120 ℃时开始出现局部腐蚀；13Cr 钢在温度为 160 ℃时有一定的局部腐蚀倾向；S13Cr、22Cr 钢在整个温度范围内腐蚀轻微，且均无局部腐蚀现象发生。

3）建议在采出井井筒中上部 40~80 ℃温度井段选用 9Cr 钢，中下部 80~120 ℃较高温井段选用 13Cr 钢，底部 120~160 ℃高温井段选用 S13Cr 钢。

参考文献：

[1] 邬元月, 石善志, 黄建波, 等. 含 CO_2 高温蒸汽环境中低合金钢耐腐蚀性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2017, 46(4): 77-81.
WU Y Y, SHI S Z, HUANG J B, et al. Evaluation of Corrosion Resistance for Low Alloy Steels in High Temperature Steam Environment with CO_2[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2017, 46(4): 77-81.

[2] CHOI Y S, NESIC S, YOUNG D. Effect of Impurities on the Corrosion Behavior of CO_2 Transmission Pipeline Steel in Supercritical CO_2−Water Environments[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(23): 9233-9238.

[3] 张仁勇, 漆亚全, 施岱艳, 等. 3Cr 钢在 CO_2 环境中的腐蚀研究[J]. 石油与天然气化工, 2013, 42(1): 61-63.
ZHANG R Y, QI Y Q, SHI D Y, et al. Experimental on Corrosion of 3Cr Steel in CO_2 Environment[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2013, 42(1): 61-63.

[4] WANG B, XU L, ZHU J, et al. Observation and Analysis of Pseudopassive Film on 6.5%Cr Steel in CO_2 Corrosion Environment[J]. Corrosion Science, 2016, 111: 711-719.

[5] 曾德智, 董宝军, 石善志, 等. 高温蒸汽环境中 CO_2 分压对 3Cr 钢腐蚀的影响[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(7): 548-554.
ZENG D Z, DONG B J, SHI S Z, et al. Effect of CO_2 Partial Pressure on Corrosion of 3Cr Steel in High Temperature Steam Environment[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2018, 30(7): 548-554.

[6] ZENG D Z, HE QY, 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.

[7] ZHANG X, ZEVENBERGEN J, BENEDICTUS T. Corrosion Studies on Casing Steel in CO_2 Storage Environments[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 5816-5822.

[8] 张瑾, 许立宁, 路民旭. 新型 2Cr1Mo2Ni 钢在含二氧化碳油田采出液中的腐蚀行为[J]. 工程科学学报, 2017(7): 93-100.
ZHANG J, XU L L, LU M X. Corrosion Behavior of Novel 2Cr1Mo2Ni Steel in the Oil Field Formation Water Containing CO_2[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017(7): 93-100.

[9] PAOLINELLI L D, PÉREZ T, SIMISON S N. The Incidence of Chromium-rich Corrosion Products on the Efficiency of an Imidazoline-based Inhibitor Used for CO_2 Corrosion Prevention[J]. Materials Chemistry & Physics, 2011, 126(3): 938-947.

[10] IKEDA A, MUKAI S, UEDA M. Corrosion Behavior of 9% to 25% Cr Steel in Wet CO_2 Environment[J]. Corrosion, 1985, 41(2), 185-192.

[11] REHAN D M, EDOARDO B, RÉMY M, et al. A Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Analysis of Corrosion Product Layers Formed during CO_2 Corrosion of Low Alloy Steel[J]. Corrosion Science, 2020, 172: 11-25.

[12] 曾德智, 同航, 易勇刚, 等. 二氧化碳驱采油井缓蚀阻垢剂的复配实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(6): 68-73.
ZENG D Z, TONG H, YI Y G, et al. Compounding Experimental Study on Corrosion and Scale Inhibitor of CO_2 Flooding Well[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2018, 47(6): 68-73.

[13] 石善志, 董宝军, 曾德智, 等. CO_2 辅助蒸汽驱对四种钢的腐蚀性能影响模拟[J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2018, 40(4): 162-168.
SHI S Z, DONG B J, ZENG D Z, et al. Simulation of Corrosion Behavior of Four Steels by CO_2-assisted Steam Flooding[J]. Journal of Southwest Petroleum University: Natural Science, 2018, 40(4): 162-168.

[14] 张忠烨, 郭金宝. 对油气管材的腐蚀规律及国内外研究进展[J]. 宝钢技术, 2000(4): 54-58.
ZHANG Z Y, GUO J B. Law of CO_2 Corrosion of Oil Country Tubular Goods and the Study of Its Progress at Home and Abroad[J]. Baosteel Technical, 2000(4): 54-58.

[15] 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 X Y, DI C, LEI LC. Carbon Dioxide Corrosion and Control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[16] 韩燕, 赵雪会, 白真权, 等. 不同温度下超级 13Cr 在 Cl^-/CO_2 环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(5): 366-369.
HAN Y, ZHAO X H, BAI Z Q, et al. Corrosion Behavior

of Super 13Cr in Cl^-/CO_2 Medium at Different Temperatures[J]. Corrosion & Protection, 2011, 32(5): 366-369.

[17] 林冠发, 相建民, 常泽亮, 等. 3 种 13Cr110 高温高压 CO_2 腐蚀行为对比研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 1-4.
LIN G F, XIANG J M, CHANG Z L, et al. ComaPartive Study of CO_2 Corrosion Behavior of Three 13Cr Steels under High Temperature and High Pressure[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(5): 1-4.

[18] 张国超, 张涵, 牛坤, 等. 高温高压下超级 13Cr 不锈钢抗 CO_2 腐蚀性能[J]. 材料保护, 2012, 45(6): 58-60.
ZHANG G C, ZHANG H, NIU K, et al. Corrosion Resistance of Super 13Cr Stainless Steel to CO_2 under High Temperature and High Pressure[J]. Materials Protection, 2012, 45(6): 58-60.

[19] 董晓焕, 姜毅, 付彩利, 等. 温度对 Cr13 不锈钢 CO_2 腐蚀行为的影响[J].腐蚀与防护, 2012, 33(3): 196-198.
DONG X H, JIANG Y, FU C L, et al. Effect of Temperature on CO_2 Corrosion Behavior of Cr13 Stainless Steel[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(3): 196-198.

[20] 马朝晖. 13Cr 系列马氏体不锈钢的点蚀性能评价[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(9): 819-821.
MA C H. Evaluation of Pitting Corrosion Performance of 13Cr Series Martensite Stainless Steel[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(9): 819-821.

[21] 张国超, 林冠发, 张涓涛. 超级 13Cr 油套管钢的点蚀行为研究[J]. 焊管, 2013, 36(7): 20-24.
ZHANG G C, LIN G F, ZHANG J T. Study on Pitting Behavior of Super 13Cr Oil Casing Steel[J]. Welded Pipe and Tube, 2013, 36(7): 20-24.