

文章编号: 0253-2697(2011)03-0543-04

高酸性气藏完井类陶瓷覆膜处理技术

何祖清^{1,2} 马开华¹ 王 晖³ 刘文玲³

(1. 中国石化石油工程技术研究院 北京 100101; 2. 中国石油大学石油工程学院 北京 102249;
3. 中国石化江汉油田采油工艺技术研究院 湖北武汉 430035)

摘要: 完井工具在高酸性气藏中的腐蚀破坏普遍存在。对完井工具的腐蚀形式和各种处理技术进行了研究。研究表明,采用化学气-固平衡反应工艺制取 $(\text{TiCr})_x\text{N}_y$ 和 $(\text{TiCr})_x\text{N}_y$ 膜具有很好的阻氢效果,其防止氢渗透的效率是抗氢不锈钢的 1000 倍以上,可以有效防止氢进入材料内部所造成的氢致应力腐蚀。通过模拟井下 H_2S 环境的室内的腐蚀试验结果表明,在各种工具表面制备的多层致密类陶瓷覆膜能够适应油田井下各种复杂的腐蚀环境,提高完井工具的防腐性能及其部分机械性能指标,从而为高酸性气藏完井研究了一种安全新型、经济合理的关键技术。

关键词: 完井工具;类陶瓷覆膜;表面处理;腐蚀;酸性气藏

中图分类号: TE257.9

文献标识码: A

Application of the quasi-ceramic coating technique to well completion in highly sour gas reservoirs

HE Zuqing^{1,2} MA Kaihua¹ WANG Hui³ LIU Wenling³

(1. Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing 100101, China;
2. Faculty of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;
3. Research Institute of Oil Production Technology, Sinopec Jiangnan Oilfield Company, Wuhan 430035, China)

Abstract: The corrosion of well-completion tools used in highly sour gas reservoirs is very common. The present paper dealt with the corrosion of well-completion tools and the related anti-corrosion techniques, and the study found that $(\text{TiCr})_x\text{N}_y$ and $(\text{TiCr})_x\text{N}_y$ membranes prepared in a chemical gas-solid equilibrium reaction process were very helpful in hydrogen resistance, their efficiency of preventing hydrogen from permeation was 1000 times higher than that of hydrogen-proof stainless steel, so they could effectively resist the hydrogen-induced stress corrosion by preventing hydrogen from entering the interior of materials. Through a laboratory corrosion experiment on material samples used for well-completion tools at a simulated downhole H_2S environment, the study proved that dense quasi-ceramic multi-layer coatings prepared on the surface of various tools were capable of adapting to various complex down-hole corrosive environments, enhancing corrosion-proof properties of well-completion tools and improving some of their mechanical performance indicators. Therefore, this key technique is a safe and economical new approach for the anticorrosion of well-completion tools used in highly sour gas reservoirs.

Key words: well-completion tool; quasi-ceramic coating; surface treatment; corrosion; sour gas reservoir

1 完井工具的主要腐蚀破坏形式

在含氯离子、 H_2S 及 CO_2 等酸性气体和气流混合体的油气井中,完井工具材料(主要为钢基材料)的腐蚀破坏形式通常为以下 3 种^[1-6]:①酸性化学腐。其使材料表面生成酸性化合物,加速氧化,造成钢材表面疏松直至成块状剥落,如 H_2S 气液混合腐蚀。②电化学腐蚀。由于材料内部及内外部浓度、结构不同造成电极电位差,形成原电池腐蚀,如 CO_2 腐蚀。③氢致应力腐蚀开裂。由于酸性气液混合体在一定温度和压力作用下,发生析氢反应^[7],由此产生的氢及氢离子进入材料内部,富集于晶界处,造成晶界破坏,在外力的作用

下,使材料开裂,即氢脆现象。在开采一些高含硫、高温高压的深井时,完井工具必须使用一些强度较高的钢材,然而大多数的高强度钢对氢敏感,以至于许多工具在未见较明显腐蚀时,就出现开裂。

2 现有完井工具防腐处理技术

目前对工具表面处理的方法主要有化学镀、发黑处理、表面渗氮及表面涂层等技术,其中化学镀和发黑处理约占 90%^[4-6]。

(1) 化学镀处理运用了化学中的氧化还原反应,在钢件的表面附上一层致密的合成金属膜,从而减缓或阻止腐蚀的进行。如镍磷化学镀层,尽管易产生针

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX05005-006-04)资助。

第一作者及通讯作者: 何祖清,男,1966 年 11 月生,2007 年获西南石油大学工学博士学位,现为中石化石油工程技术研究院教授级高级工程师,中国石油大学(北京)博士后,主要从事完井工程技术等方面的研究工作。E-mail: hezq.sgky@sinopec.com

孔、加剧点蚀的发生,但以其较好的工艺性能及耐磨性能,目前仍广泛应用于油气田防腐^[8-9]。

(2) 发黑处理是在铁的表面上合成黑色氧化物层。发黑处理分为高温碱性发黑和常温发黑处理两种方式,使金属表面形成一层黑色氧化膜,从而减缓金属被腐蚀。常温发黑处理配方有多种,较成熟且常用的为硒化物发黑处理,镀层致密、抗腐蚀能力强,但常温发黑处理存在膜层容易磨蚀脱落的缺点。

(3) 表面渗氮处理是一种以氮原子渗入钢件表面,形成一层以氮化物为主的渗层的化学热处理方法。渗氮的基本过程为活性氮原子的产生、表面的吸收和氮原子的扩散。渗氮不仅可以提高工件表面的硬度、耐磨性以及耐疲劳性,而且还可以提高工件在腐蚀介质中工作的耐蚀性,但渗层脆性大、生产周期长。

(4) 等离子喷涂类陶瓷涂层技术是将类陶瓷粉末材料掺入等离子体中或等离子射流中,使粉末颗粒在其中加速熔化或部分熔化,在基底上铺展并凝固形成层片,进而通过层片叠层形成涂层的一类处理工艺。等离子喷涂类陶瓷涂层由于具有高硬度、高熔点、耐磨、隔热、绝缘等特点,近年来成为国内外热喷涂领域研究的热点,其中 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 Cr_2O_3 是研究最多的陶瓷涂层,其研究涉及到涂层的耐磨性、耐蚀性和耐热冲击性等,其缺点是当发生伸缩变形时涂层易剥落,当工件表面复杂时难于喷涂。

(5) 激光熔覆类陶瓷粉末、耐蚀合金技术是利用激光熔化需要覆在基材表面的类陶瓷粉末或硬质合金粉末,同时基材金属也有一熔化薄层,与之形成冶金结合体。然而熔覆层体系具有基材所缺少的高性能,包括硬质耐磨、减摩润滑、耐高温和隔热及耐腐蚀、抗氧化等性能。日本在该项技术方面发展较好,国内正处于研究阶段。

3 类陶瓷覆膜处理技术

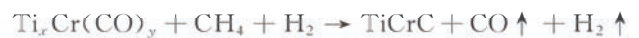
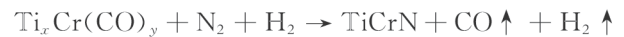
3.1 抗腐蚀陶瓷膜材料的选择

3.1.1 常规陶瓷与金属陶瓷

以 Al_2O_3 和 ZrO_2 为基的陶瓷材料具有耐磨蚀性能,这种优异性能源于其高硬度和高抗腐蚀性能。目前,陶瓷材料已逐渐进入油田并发挥作用,已经用于诸如泥浆泵缸套、喷嘴等钻采设备上。但是,由于陶瓷材料的高脆性(低的抗弯强度)以及在某些油田腐蚀介质中的表面不适应性,也制约了其在油田的广泛应用。

金属陶瓷是以金属化合物为基的一大类材料,由于这类材料兼具有金属和陶瓷的性能正日益受到人们的关注。采用化学气-固平衡反应工艺可以制取 $TiCrN$ 、 $TiCrC$ 膜以及 AlN 和以上 3 种材料的复合膜。

其中 3 种膜的反应式如下:



3.1.2 陶瓷性能对比

鉴于以上原因,选择 Ti 、 Cr 、 Al 的 N 化物、 C 化物构成的金属陶瓷作为井下工具用钢表面抗腐蚀陶瓷覆膜的材料。所选材料的基本抗物理性能和腐蚀性能如表 1 和表 2 所示。

表 1 金属陶瓷材料的物理性能

Table 1 Physical properties of different cermet materials

材 料	密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	硬度/ ($kgf \cdot mm^{-2}$)	粘结强度/ kg	(20~800℃)热膨胀 系数/(K^{-1})
$TiCrN$	4.5	1900	15	10
$TiCrC$	4.5	3000	15	10
$FeCrON$	5.0	900	20	10
35CrMo 钢淬火态	8.0	550	—	11

表 2 金属陶瓷材料抗腐蚀性能

Table 2 Corrosion resistivity of different cermet materials

试 剂	平均腐蚀速率/($10^{-2} mg \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$)				
	$TiCrN$ 金属陶瓷	$TiCrC$ 金属陶瓷	AlN 陶瓷	$FeCrON$ 金属陶瓷	1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢
50% H_2SO_4	31	42	38	200	7.300
30% H_2SO_4	14	28	25	120	3.400
35% HNO_3	19	20	17	40	45
15% HNO_3	6	8	14	20	21
50% $NaOH$	1.0	1.2	1.6	2.0	2.0
5% $NaCl$ 盐雾	—	—	—	0.05	0.25
乳 酸	1.0	2.4	1.0	3.00	5.10

从表 1 和表 2 中可以看出,以金属氧化物、氮化物、碳化物为代表的陶瓷类材料,具有很高的硬度与耐磨性,尤其是金属陶瓷在酸性介质中的抗腐蚀性能比不锈钢强得多^[4]。由于该类材料的电化学惰性以及阻氢能力,使其对油气井中各种氯离子、硫化氢和二氧化碳腐蚀有极强的阻碍作用。同时,由于所选金属陶瓷与钢的热膨胀系数相等或相近,故这些膜材料与钢材有很好的相容性,与钢的结合力很强。因此,选择 $(TiCr)_xN_y$ 和 $(TiCr)_xN_y$ 作为工具用钢的表面覆膜保护材料,可以有效地防止氢进入材料内部所造成的氢致应力腐蚀,是高强钢抗腐蚀保护的首选。

3.2 完井工具基材处理

目前的完井工具主要采用 35CrMo 钢材^[10-12],部分也采用 45 号钢等。研究发现,35CrMo 钢抗应力腐蚀效果较差。完井封隔器主要零件通过采用化学气-

固平衡反应工艺制取 TiCrN、TiCrC 膜以及 AlN 和以上 3 种材料的复合膜,并用 10 kg 压力对工件垂直喷石英砂处理,未见复合膜脱落(图 1)。



图 1 气-固反应 TiCrC 类陶瓷覆膜

Fig. 1 TiCrC quasi-ceramic coating through gas-solid reaction process

3.3 常规钢材的高温高压腐蚀失重试验

通过对 N80、42CrMo 及 45 号 3 种油气井用高级合金钢在类陶瓷覆膜处理前、后对其在高硫环境中的腐蚀失重的试验结果表明:①在高含硫及高温、高压环境中,42CrMo 钢、45 钢及 N80 钢腐蚀速率极快,均为 10^{-1} mm/a 数量级,但腐蚀速率随含碳量减少而放慢,说明碳是钢中硫化氢腐蚀敏感元素。②由于 42CrMo 比油气井常用高强钢 35CrMo 的含碳量高,对其表面气-固处理的钢试样腐蚀速率评价结果表明,其失重腐蚀率仅为未处理试样和液-固表面处理试样失重腐蚀率的 1.4%。

3.4 材料抗应力腐蚀开裂试验

图 2 为 35CrMo 钢气-固相处理前、后试样。采用 NACETM 0177—2005A 溶液浸泡试样,浸泡时间为 96 h,经浸泡的抗拉试样在 48 h 内进行抗拉强度试验。该试验主要用于测试材料在硫化氢环境中的氢致应力腐蚀开裂状况,并通过抗拉时的塑性变形现象判断材料内部氢脆状况。

两种试样的测试结果表明,硫化氢溶液浸泡后的 35CrMo 试棒经表面气-固处理并淬火后的抗拉强度达到 1790 MPa,拉断后的伸长率为 23%。浸泡后的只经过调质处理而未经气-固表面保护处理的 35CrMo 钢试样,抗拉强度只有 760 MPa,拉断后的伸长率只有 21%(表 3)。一般认为,同种材料强度越高,氢脆越容

易发生,因而塑性变形越小,在硫化氢环境中更明显。但本试验反应出的 35CrMo 钢的趋势正好相反,说明气-固表面处理技术用于高强钢的防氢致应力开裂有效果。

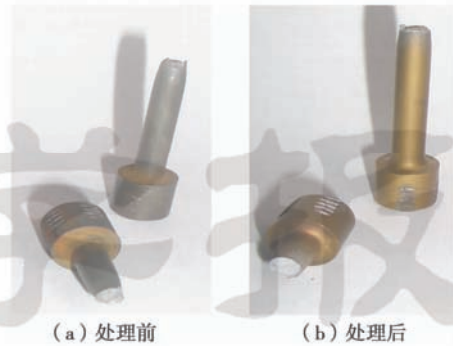


图 2 气-固相处理前、后试样

Fig. 2 Samples before and after gas-solid phase treatment

表 3 力学拉伸实验数据

Table 3 Experimental data of mechanical tensile

处理方式	弹性模量/ GPa	上屈服/ MPa	下屈服/ MPa	伸长率/ %	抗拉强度/ MPa	极限载荷/ kN
未处理	16.40	158	158	21.0	760	22.35
气-固处理	16.76	365	365	23.0	1790	52.74

3.5 高强钢组织结构与性能观察试验

3.5.1 X 射线衍射

测试结果见衍射谱图 3,对 42CrMo 基材经高温高压腐蚀试验后的谱图显示,钢材表面有 FeS 结构的物质形成,即在湿硫化氢环境中发生了析氢反应,同时还生成了疏松的 FeS 表层,使腐蚀向材料内部发展。而气-固表面处理的试件,经相同的腐蚀实验后,X 衍射谱图未见任何腐蚀产物,表面仍为金属陶瓷膜层。

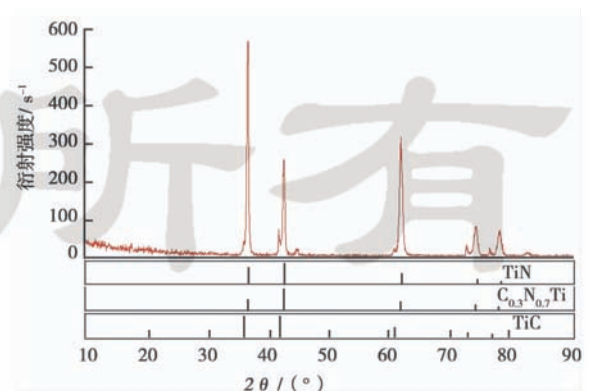


图 3 气-固相 X 射线衍射谱图

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of gas-solid phase

3.5.2 扫描电子显微镜

在扫描电子显微镜下对被腐蚀的 35CrMo 基材试件和气固处理试件进行表面和近表面基体形貌观

察,如图4所示。从未处理基材形貌观察可以看出:表面出现颗粒析出,近表面有疏松层。5000倍的图像显示,小晶粒晶界已被破坏,晶粒堆积不紧密[图4(a)]。通过对腐蚀后的气固处理试样观察表明:未见腐蚀裂纹,说明材料表面防护得很好,表面膜层厚度达 $50\mu\text{m}$ 以上[图4(b)]。

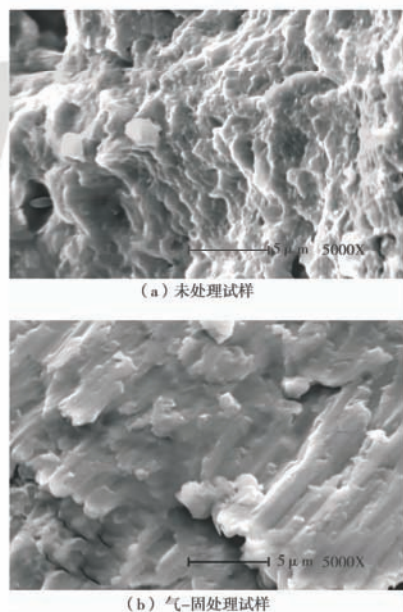


图4 扫描电子显微镜照片对比

Fig. 4 Contract of scanning electron microscope photos

4 结论

(1) 完井工具类陶瓷覆膜技术,主要使用以金属氧化物、氮化物、碳化物为代表的类陶瓷材料。由于该类材料的电化学惰性以及阻氢能力,使其对油井中各种氯离子、硫化氢和二氧化碳腐蚀有极强的阻碍作用。

(2) 通过化学平衡反应类陶瓷覆膜处理,能在基材表面生长一层或多层具有优良性能的类陶瓷膜,膜与基材有极高的附着力。类陶瓷膜制备时采用渗入和平衡反应涂覆相结合,并且膜层采用多层涂覆以形成合适的硬度梯度。因此,被涂工件膜层与基体结合强度极好,工件承受一定变形时,膜层不会脱落;任何复杂形状的零件,其表面都可较均匀地生长陶瓷膜。

(3) 将化学气-固处理制备陶瓷复合膜的工艺方法用于硫化氢腐蚀的防护,表现出较好的防腐性能。完井工具的该类陶瓷覆膜技术可以进行产业化应用。

参考文献

[1] 马永生,蔡勋育,赵培荣,等.四川盆地大中型天然气田分布特征与勘探方向[J].石油学报,2010,32(3):347-354.
Ma Yongsheng, Cai Xunyu, Zhao Peirong, et al. Distribution and further exploration of the large-medium sized gas fields in Si-

chuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 32(3): 347-354.

[2] 秦建中,腾格尔,杨琦,等.川东地区海相高演化层系的成熟度指标研究[J].石油学报,2009,30(2):208-213.
Qin Jianzhong, Tenger, Yang Qi, et al. Research on maturity indicators of high-maturity marine strata in the eastern Sichuan Basin[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(2): 208-213.

[3] 马开华,马兰荣,陈武君.高压油气井套管回接固井新技术[J].石油钻采工艺,2005,27(3):22-23.
Ma Kaihua, Ma Lanrong, Chen Wujun. New liner tieback cementing technology in high-pressure gas-oil wells[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2005, 27(3): 22-23.

[4] 卢绮敏.石油工业中的腐蚀与防护[M].北京:化学工业出版社,2001:87-126.
Lu Qimin. Petroleum industry of corrosion and protection[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 87-126.

[5] 顾春元,狄勤峰,王掌洪. N80 钢在地层水中的应力腐蚀行为研究[J].石油学报,2006,27(2):141-144.
Gu Chunyuan, Di Qinfeng, Wang Zhanghong. Stress corrosion performance of N80 steel in formation water[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, 27(2): 141-144.

[6] 王新虎,邝献任,吕拴录,等.材料性能对钻杆腐蚀疲劳寿命影响的试验研究[J].石油学报,2009,30(2):312-316.
Wang Xinhua, Kuang Xianren, Lü Shuanlu, et al. Experimental study on influence of material property on corrosion fatigue life of drill pipes[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 30(2): 312-316.

[7] 李子锋,田松柏,张雷,等.石油酸的腐蚀动力学[J].石油学报,2009,25(6):826-829.
Li Zifeng, Tian Songbai, Zhang Lei, et al. Corrosion kinetics of petroleum acids[J]. Acta Petrolei Sinica, 2009, 25(6): 826-829.

[8] 张轲,刘道新. FS-1 化学镀 Ni-P 镀层的性能研究[J].腐蚀科学与防护技术,2002,14(6):346-348.
Zhang Ke, Liu Daoxin. Microstructure and properties of Ni-P coating by electroless plating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(6): 346-348.

[9] 白永刚,王引真,宋玉强.高温热处理对高磷 Ni-P 化学镀层耐腐蚀性的影响[J].表面技术,2003,32(2):26-27.
Bai Yonggang, Wang Yinzheng, Song Yuqiang. Corrosion resistance of high phosphorus content Ni-P coating by heat treatment at high temperature[J]. Surface Technology, 2003, 32(2): 26-27.

[10] 徐兴权,薛歧.井下工具材料表面抗腐蚀陶瓷复膜技术研究[J].石油天然气学报,2009,31(3):339-342.
Xu Xingquan, Xue Qi. Downhole tool material surface corrosion ceramic films technical research[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2009, 31(3): 339-342.

[11] 宋显民,张立民,李良川,等.水平井和侧钻水平井筛管顶部注水泥完井技术[J].石油学报,2007,28(1):119-126.
Song Xianmin, Zhang Limin, Li Liangchuan, et al. Top screen pipe cementing technology of casing and liner in horizontal well and sidetracking horizontal well[J]. Acta Petrolei Sinica, 2007, 28(1): 119-126.

[12] 林轶斌,许峰,杨远程,等.罗家寨气田封隔器完井工艺的几点认识[J].钻采工艺,2008,31(4):12-14.
Lin Yibin, Xu Feng, Yang Yuancheng, et al. Packer completion technology in Luojiashai gas field[J]. Drilling & Production Technology, 2008, 31(4): 12-14.

(收稿日期 2010-10-18 改回日期 2010-12-30 责任编辑 黄小娟)