

# 油气开采用钛合金石油管材料耐腐蚀性能研究

刘 强<sup>1,2</sup>, 惠松骁<sup>1</sup>, 汪鹏勃<sup>2</sup>, 叶文君<sup>1</sup>, 于 洋<sup>1</sup>, 宋生印<sup>2</sup>

(1. 有研科技集团有限公司 有色金属材料制备加工国家重点实验室, 北京 100088)

(2. 中国石油集团石油管工程技术研究院 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 陕西 西安 710077)

**摘 要:** 选取 5 种油气开发常用钛合金材料(Ti-6Al-4V、Ti-6Al-4V-0.1Ru、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo 和 Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo)为研究对象, 使用高温高压釜模拟国内典型严酷服役工况环境, 研究了不同钛合金材料耐均匀腐蚀、局部腐蚀、点蚀、应力腐蚀开裂(SCC)及缝隙腐蚀的性能, 通过使用扫描电镜和能谱分析等手段对腐蚀形貌和腐蚀产物进行了分析, 并使用电化学方法对不同合金的耐腐蚀机理进行了研究。结果显示, 在所测试工况条件下, 所有钛合金材料腐蚀反应均为阳极控制过程, 均匀腐蚀速率均低于 0.001 mm/a, 并且对应力腐蚀开裂均有良好的抗力。Ti-6Al-4V 和 Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo 合金出现明显的点蚀和缝隙腐蚀问题。对腐蚀机理研究表明, 在工况条件温度下, 随着 pH 值的降低, 所有钛合金均发生自腐蚀电位降低, 极化电阻减小, 腐蚀电流增大, 耐腐蚀性能下降, 其中 Ti-6Al-4V 耐腐蚀性能下降的最为明显, 研究结果为油气开发工况下钛合金石油管的选材和缝隙腐蚀问题防治提供理论基础。

**关键词:** 钛合金; 石油管; 腐蚀性能; 服役工况; 腐蚀机理; 缝隙腐蚀

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1427-10

随着世界范围内对油气资源消耗量的不断增长, 促使油气勘探开发逐步向深井超深井、高温高压、高腐蚀环境和海洋油气等非常规油气资源拓展<sup>[1-3]</sup>。由于我国油气资源圈盖构造的特殊性, 高产油气资源的开发具有高温、高压、高腐蚀的“三高”特点。例如塔里木区块的气井服役工况已经达到超深 (>6000 m), 超高温 (>160 °C), 超高压 (井口压力达到 110~130 MPa), 高腐蚀 (高含 Cl<sup>-</sup>达到 1.5×10<sup>5</sup> μL/L, CO<sub>2</sub> 超过 1 MPa)<sup>[4]</sup>; 我国含硫气田也占相当大的比例, 特别是 2006 年发现的川渝地区大型整装海相气田, 埋藏深度 4500~5700 m, 气藏压力 55~57 MPa, 井底温度 130~150 °C, H<sub>2</sub>S 的平均含量 15.37%, CO<sub>2</sub> 的平均含量 8.26%, Cl<sup>-</sup>含量约 100 000 mg/L, 天然气的 pH 值约等于 3<sup>[5]</sup>。罗家寨气田的 H<sub>2</sub>S 含量为 7.13%~13.74%, CO<sub>2</sub> 含量为 5.13%~10.41%, 井底温度 85~105 °C, 是目前我国也是世界上腐蚀环境最恶劣的气田之一<sup>[6]</sup>。

严酷的开发环境对石油管材的高耐腐蚀性和高性能提出了更高的要求, 钛合金材料由于本身的高强度、低密度、耐蚀性优异、抗海水冲刷性好、低弹性模量和高耐疲劳性能, 成为高端石油管材料研究的热点方向, 国际上在 20 世纪 80 年代起就开始对钛合金在油

气开发应用进行了研究。Schutz 等学者对钛合金在油气工况下的性能进行详细测试, 并证明钛合金在油气开发有巨大的应用潜力<sup>[7,8]</sup>, Kane 等人对高温高压、天然气环境下钛合金的各项性能进行了模拟工况评价, 指出并不是所有的钛合金在这些环境下都可以使用, 要进行细致的评价和筛选<sup>[9,10]</sup>。RMI 公司等通过在部分钛合金中加入贵金属铂族元素等对钛合金的耐腐蚀性能进行提升, 成功地研制出强度超过 1000 MPa 的钛合金油套管、连续管、海洋钻井隔水管等产品, 1999 年起在美国多个区块的油气井、墨西哥湾的 Oryx 海王星钻井项目和 Mobile Bay Field (莫比尔湾油田) 热酸性油气井成功应用<sup>[11-14]</sup>。国内钛合金石油管研究起步较晚, 中国石油集团石油管工程技术研究院最早对钛合金用于油井管的可行性和腐蚀性能进行了评价, 证明钛合金在油气勘探开发中有着良好的应用前景<sup>[15]</sup>; 西安石油大学研究了 TC4 钛合金的耐腐蚀性能<sup>[16]</sup>, 东方钽业、天津钢管集团、攀钢集团成都钢钒有限公司等制造厂家对钛合金管材进行了试制研究, 初步开发出了不同的钛合金油井管产品<sup>[17-19]</sup>。

由于我国的油气开发环境与国际上相比更为恶劣, 国际上钛合金的评价试验结果并不完全能用于我

收稿日期: 2019-04-25

基金项目: 国家科技重大专项 (2016ZX05020-002); 陕西省创新能力支撑计划 (2018KJXX-046)

作者简介: 刘 强, 男, 1983 年生, 博士, 高级工程师, 中国石油集团石油管工程技术研究院, 陕西 西安 710077, E-mail: liuqiang030@cnpc.com.cn

国环境，不同的钛合金在我国典型服役工况下的适用性还是未知。特别是钛合金在酸性环境中易发生应力腐蚀开裂和缝隙腐蚀等问题<sup>[9]</sup>，这些问题对于石油管安全可靠非常重要，特别是由于井下油井管的连接和气密封主要依靠螺纹和密封结构，这些都会产生大量细小的缝隙，缝隙腐蚀性能的好坏直接决定了油井管的密封完整性和结构完整性，选材不当甚至会带来整口井的失效报废，而国内外在此方面的研究极少。本研究通过研究几种油气开发常用的钛合金在国内典型腐蚀工况下的腐蚀性能，重点研究不同合金成分、不同缝隙条件对钛合金缝隙腐蚀性能的影响，探讨在服役工况下的腐蚀性能机理，为今后钛合金石油管的选用提供数据和理论支撑。

### 1 实 验

试验选用的几种钛合金名义化学成分和拉伸性能见表 1，均使用 3 次 VAR 熔炼、锻造和热轧的工艺制成  $\Phi 88.9 \text{ mm} \times 6.45 \text{ mm}$  规格的管材。

模拟工况均匀腐蚀实验在管材纵向上取样尺寸为  $40 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的腐蚀挂片试样，经过 480#，600#，1200#砂纸打磨后抛光，表面粗糙度小于  $1.6 \mu\text{m}$ 。模拟工况应力腐蚀开裂试验用试样在管体纵向截取  $115 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$  四点弯曲试样，经过 1200#砂纸沿试样长边进行打磨抛光后，划痕均平行于长边方向，依照 NACE TM0177-2005 标准，采用四点弯曲方式进行应力加载，加载应力为  $100\% \text{ YS}_{\text{min}}$  ( $758 \text{ MPa}$ )，见图 1。缝隙腐蚀试样在管体上截取  $38 \text{ mm} \times 38 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  方片，用 1200#砂纸打磨抛光后在片中心钻  $\Phi 10 \text{ mm}$  圆孔，使用  $0.3 \text{ mm}$  的  $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  聚四氟乙烯垫片，垫在方片之间以形成一定的缝隙，最后用和试样一样材质的钛合金螺栓将每种成分的钛合金缝隙腐蚀试片串起来，使用扭矩扳手统一施加  $86 \text{ cm} \cdot \text{kg}$  的扭矩将试片串上紧，组成缝隙腐蚀试样串，见图 2。

选取我国西部某油田典型腐蚀工况条件作为钛合金均匀腐蚀、应力腐蚀开裂 (SCC) 和缝隙腐蚀试验条件，模拟井深为  $6000 \text{ m}$ ，井底温度  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ，试验时间为  $720 \text{ h}$ ，详见表 2。将按照表 2 的工况配成的模拟

表 1 试验用钛合金化学成分和性能

Table 1 Nominal composition and properties of titanium alloys used in test

| Specimen | Nominal composition   | YS/MPa | UTS/MPa |
|----------|-----------------------|--------|---------|
| 1#       | Ti-6Al-4V             | 758    | 827     |
| 2#       | Ti-6Al-4V-0.1Ru       | 758    | 827     |
| 3#       | Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo    | 965    | 1034    |
| 4#       | Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo | 896    | 965     |
| 5#       | Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo | 850    | 952     |

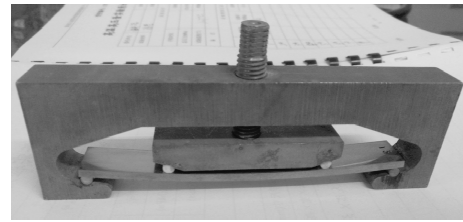


图 1 钛合金四点弯曲应力腐蚀开裂试样形貌

Fig.1 Four point bent SCC specimens of titanium alloys used in tests



图 2 钛合金缝隙腐蚀试样

Fig.2 Crevice corrosion specimens of titanium alloys used in tests

表 2 钛合金抗腐蚀性能评价试验条件

Table 2 Test conditions of corrosion resistance evaluation of titanium alloys

| Test item conditions                         | SCC  | Crevice corrosion                |
|--|--|----------------------------------|
|  | Applied stress $758 \text{ MPa}$   | Crevice size $0, 0.3 \text{ mm}$ |
| Total pressure/MPa                           | 12 (inlet $\text{N}_2$ )   |                                  |
| Temperature/ $^\circ\text{C}$                | 160  |                                  |
| $\text{H}_2\text{S}$ partial pressure/MPa    | $\leq 1.2$   |                                  |
| $\text{CO}_2$ partial pressure/MPa           | 6  |                                  |
| Test duration/h                              | 720  |                                  |
| Composition/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | $\text{CO}_3^{2-}/0, \text{HCO}_3^-/189, \text{OH}^-/0, \text{Cl}^-/128000, \text{SO}_4^{2-}/430, \text{Ca}^{2+}/8310, \text{Mg}^{2+}/561, \text{K}^+/6620, \text{Na}^+/76500$ |                                  |
| pH   | 2.5  |                                  |

工况液体装入 Cortest 公司制造的  $34.4 \text{ MPa}$  高温高压釜内，试验前先通入高纯氮  $10 \text{ h}$  以上除氧，再装上试样并将高压釜密封，继续通入高纯氮除氧，然后再通入介质气体压力、升温至所需温度，开始计时试验。腐蚀试验后试样表面使用 TESCAN-VEGA II 扫描电镜和 OXFORD-INCA350 型能谱仪进行观察和分析，

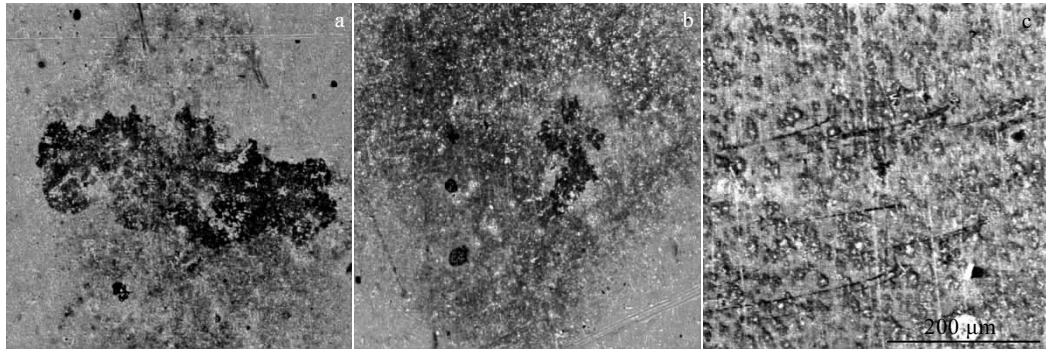


图3 试验后1#和5#钛合金试样表面点蚀形貌

Fig.3 Pits morphologies of titanium alloy specimen surface after test: (a, b) 1# and (c) 5#

腐蚀产物使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行定性分析。

电化学试样在管体上截取  $\Phi 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  圆片并用环氧树脂封装在特制圆环中, 工作面积为  $1.76 \text{ cm}^2$ 。试验前, 工作电极要用水砂纸逐级打磨至 1000#, 然后用蒸馏水清洗、丙酮除油, 再用乙醇清洗制成试样。电化学测量采用美国 AMETEK 公司的 273A 恒电位仪、K0047 电解池辅助, 恒温加热仪器为国产 CS501-3C 型恒温水浴加热器, 电极选用大面积石墨惰性电极, 参比电极为饱和甘汞参比电极 (SCE), 极化曲线测试时动电位扫描范围为开路电位  $-250 \sim 1600 \text{ mV}$ , 动电位扫描速率为  $0.5 \text{ mV/s}$ 。电化学阻抗试验在开路电位测试后进行, 扫描频率的范围为:  $0.01 \sim 10^5 \text{ Hz}$ , 信号幅值为  $\pm 10 \text{ mV}$ , 波形为正弦波。

## 2 结果与分析

### 2.1 均匀腐蚀及点蚀

依照 GB/T 18590 标准对不同钛合金试样在模拟工况条件下对均匀腐蚀性能进行计算, 结果见表 3。从表中可以看出, 在试验工况条件下 5 种钛合金试样均具有良好的耐蚀性能, 年平均腐蚀速率均不超过  $0.001 \text{ mm/a}$ , 其中 2# 试样的腐蚀速率在实验室条件下基本为 0, 依据 NACE 标准 RP-0775-91<sup>[20]</sup> 对腐蚀程度的规定, 在本试验条件之下所有钛合金试样均属于轻微腐蚀范畴。

对试样表面进行放大观察, 发现 1# 试样的点蚀坑数量稍多且分布较为分散, 点蚀坑面积较大且深度较深, 见图 3a 和 3b; 5# 试样的点蚀坑数量较多, 点蚀坑面积小且深度浅, 见图 3c。2#、3# 和 4# 钛合金试样表面未发现明显点蚀形貌。从以上结果可以看出, 试验的几种钛合金试样虽然具有良好的抗均匀腐蚀性能, 但是在局部腐蚀方面 1# 和 5# 试样均发生不同程

表 3 试样腐蚀速率计算结果

Table 3 Calculated results of corrosion rates for samples

| Specimen | Average mass before test/g | Average mass after test/g | Mass loss/g | Sample surface area/ $\text{mm}^2$ | Corrosion rate/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ |
|----------|----------------------------|---------------------------|-------------|------------------------------------|---|
| 1#       | 4.8751                     | 4.8748                    | 0.0003      | 1075.38                            | 0.0008  |
| 2#       | 4.8448                     | 4.8448                    | 0.0000      | 1068.034                           | 0   |
| 3#       | 5.2134                     | 5.2130                    | 0.0003      | 1082.73                            | 0.0007  |
| 4#       | 5.4921                     | 5.4917                    | 0.0004      | 1063.70                            | 0.0009  |
| 5#       | 4.9849                     | 4.9846                    | 0.0003      | 1070.72                            | 0.0007  |

度的点蚀问题, 其中 1# 钛合金试样的点蚀最为严重。

### 2.2 应力腐蚀开裂性能

对试验后的应力腐蚀开裂试样表面形貌如图 4 所示, 从图中可以看出, 在试验工况下 5 种钛合金试样经过 720 h、758 MPa 应力的加载下均未发生开裂, 对试样表面进行观察也均未发现明显的裂纹, 由此可以说明这几种钛合金试样在模拟工况条件下均具有良好的抗应力腐蚀开裂性能。

### 2.3 抗缝隙腐蚀性能

对试验后的不同试样缝隙腐蚀试样表面进行观察, 结果见图 5。试样片中的正方形区域为聚四氟乙烯垫片覆盖区域, 此处缝隙大小为  $0 \text{ mm}$ , 从图中可以看出 1# 试样无论是垫片下还是缝隙处均发生较为严重的腐蚀, 腐蚀产物厚并且致密, 其中在  $0.3 \text{ mm}$  缝隙中腐蚀更为严重, 试样周围有部分材料已经断裂缺失。2#~4# 试样在垫片和  $0.3 \text{ mm}$  缝隙处均未发现明显的腐蚀形貌, 5# 试样在垫片下部分区域有腐蚀痕迹, 在  $0.3 \text{ mm}$  缝隙处有多处疑似腐蚀痕迹。

对发生腐蚀问题的 1# 和 5# 试样在不同缝隙大小下的腐蚀形貌进行分析, 结果见图 6, 从 6a 和 6b 中可以看出, 1# 试样随着缝隙尺寸的增大, 腐蚀越来越严重, 腐蚀产物也迅速增多, 在聚四氟乙烯垫片的边

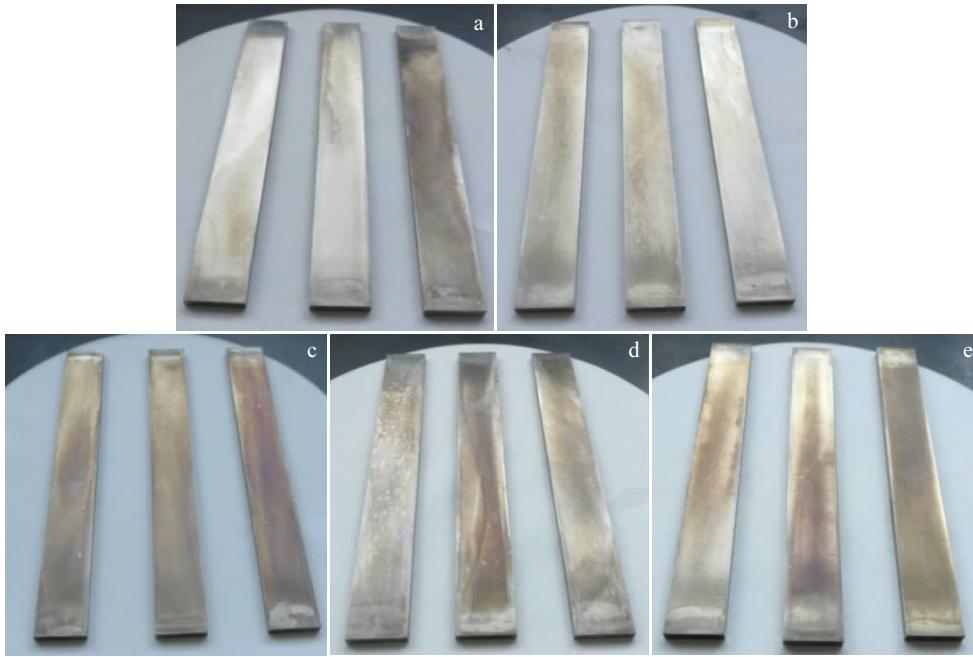


图 4 应力腐蚀开裂试验后不同试样表面宏观形貌

Fig.4 Macromorphologies of specimen surfaces for different titanium alloys after SCC test: (a)1#, (b) 2#, (c) 3# , (d) 4#, and (e) 5#

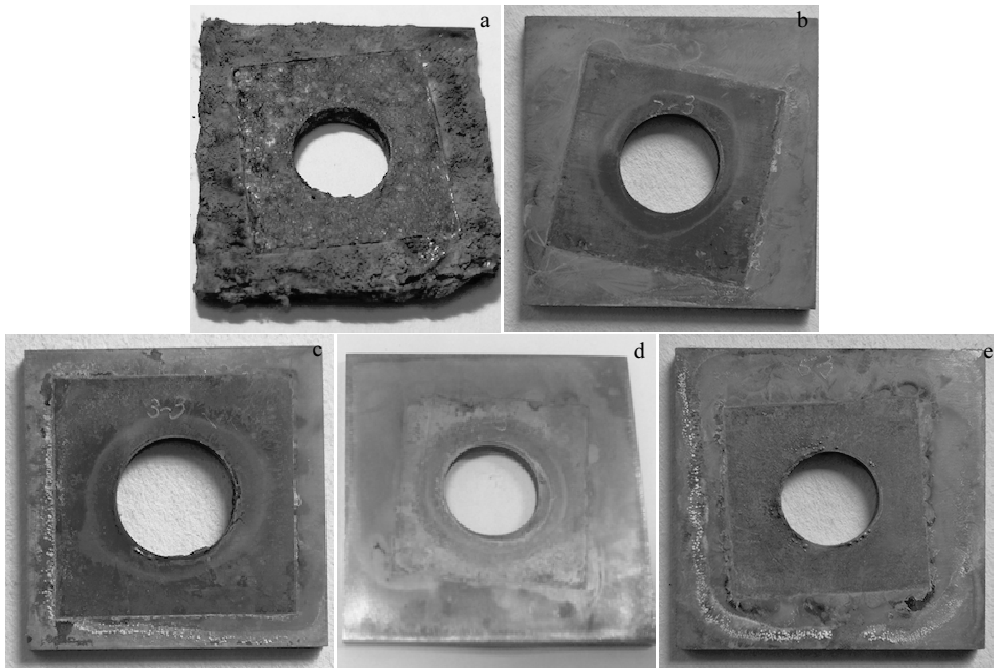


图 5 缝隙腐蚀试验后不同钛合金 0.3 mm 缝隙试样表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of different titanium alloy specimens in 0.3 mm crevice size after crevice corrosion test:

(a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, (d) 4#, and (e) 5#

缘出现有较深的腐蚀坑和微裂纹，在垫片下部（0 mm 缝隙）腐蚀情况有所减轻，对 1#试样表面的腐蚀产物

进行能谱分析，可知主要的腐蚀产物为氧化铝和氧化钛，见图 7 和表 4；而 5#试样正好相反，在聚四氟乙

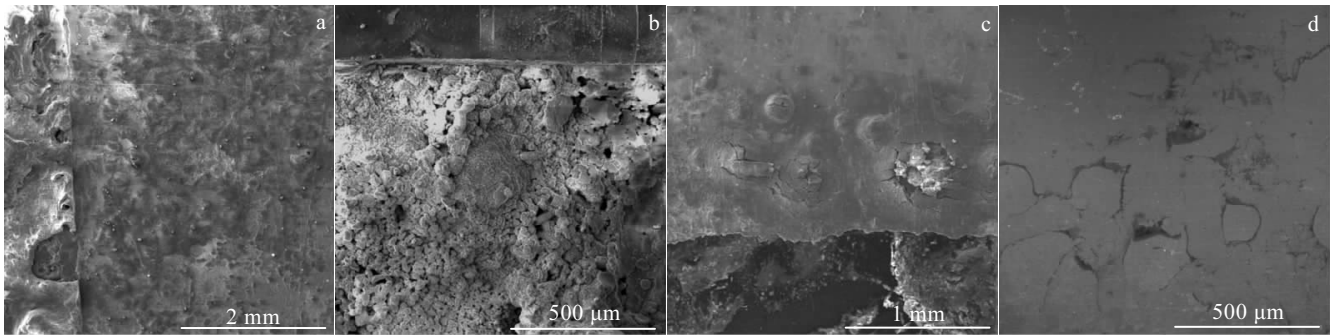


图 6 缝隙腐蚀试验后 1#和 5#钛合金试样不同缝隙大小下的微观形貌

Fig.6 Micromorphologies of 1# (a, b) and 5# (c, d) titanium alloy specimens after crevice corrosion test: (a, c) 0 mm and (b, d) 0.3 mm

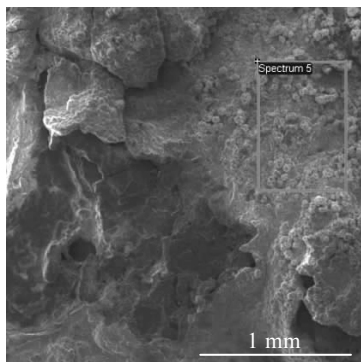


图 7 缝隙腐蚀试验后 1#钛合金试样腐蚀产物形貌

Fig.7 Morphology of 1# titanium alloy specimen after crevice corrosion test

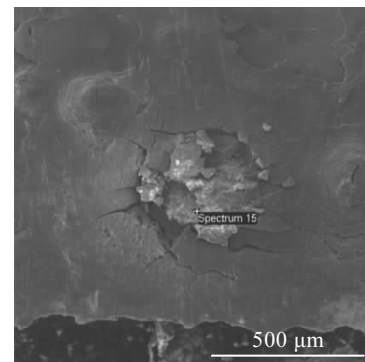


图 8 缝隙腐蚀试验后 5#钛合金试样腐蚀产物形貌

Fig.8 Morphology of 5# titanium alloy specimen after crevice corrosion test

表 4 图 7 中缝隙腐蚀试验后 1#钛合金试样腐蚀产物能谱试验结果

Table 4 EDS results of 1# titanium alloy specimen after crevice corrosion test in Fig.7

| Element | ω/%    | at%   |
|---------|--------|-------|
| O       | 53.16  | 73.80 |
| Al      | 12.76  | 10.50 |
| Ti      | 30.11  | 13.96 |
| V       | 3.96   | 1.73  |
| Total   | 100.00 |       |

表 5 图 8 中缝隙腐蚀试验后 5#钛合金试样腐蚀产物能谱试验结果

Table 5 EDS results of 5# titanium alloy specimen after crevice corrosion test in Fig.8

| Element | ω/%   | at%   |
|---------|-------|-------|
| O       | 24.98 | 59.32 |
| Al      | 1.12  | 1.58  |
| Cl      | 0.37  | 0.40  |
| Ti      | 45.26 | 35.90 |
| V       | 3.29  | 2.45  |
| Mo      | 0.89  | 0.35  |
| Totals  | 75.90 |       |

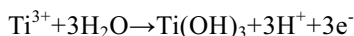
烯垫片的边缘产生出轻微的缝隙腐蚀形貌，在沿晶部位腐蚀较为明显，已经形成了明显的腐蚀坑，见图 6d，但是在垫片下部（0 mm 缝隙处）5#试样的缝隙腐蚀较为严重，出现了较深的蚀坑和大量的微裂纹，如图 6c，对蚀坑内的腐蚀产物进行能谱分析表明较浅色相的主要成分为钛的氧化物，见图 8 和表 5。

### 3 分析与讨论

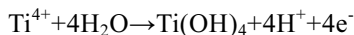
钛合金耐蚀的本质是由于钛是一种热力学不稳定的元素，标准电极电位只有-1.63 V（标准氢电极 HSE），因此使得钛及钛合金在空气甚至水中极易形成一种连续、致密同时有非常薄的表面氧化膜（TiO<sub>2</sub>），

氧化膜覆盖在钛合金的表面使得基体作为电极进行活性溶解的面积大为减少，或阻碍了反应电荷传输而减少或者抑制了钛合金在腐蚀介质中的溶解，出现钝化现象。钛的钝化膜又具有非常好的自愈性，当其钝化膜遭到破坏时，能够迅速修复，弥合形成新的保护膜。这个保护性的氧化层/钝化层在很大范围的电位和 pH 值内都保持稳定，从而保证钛合金在盐水、卤水、海水、氧化性酸、温和还原性酸和碱中具有很强的耐腐蚀性。

但是钛合金石油管在使用过程中，钛合金管之间依靠螺纹进行连接，当公母螺纹上扣后，会存在大量细小的连接缝隙，考虑到在缝隙的小空间内，随着钛逐渐被溶解氧化为钝态氧化物，进一步与溶液中的高含量氯离子形成能量较高的络合物，当缝隙空间内的氧逐渐耗尽，钝化膜的溶解速度增大，会造成钛离子数量的增多，当缝隙内的腐蚀产物（如钛离子等）的数量到达一定的浓度时，会发生如下的水解反应：



或



造成缝隙空间内 pH 值的迅速降低<sup>[21]</sup>，因此需要对模拟工况介质环境中不同 pH 值条件的钛合金腐蚀行为和腐蚀机理进行研究，定量的分析钛合金耐腐蚀性能的影响因素和特征。

### 3.1 开路电位行为

开路电位可以初步反映出电极/溶液界面发生的电化学反应。图 9 为 5 种钛合金试样在模拟实际工况介质环境不同条件下开路电位随着浸泡时间的变化曲线。从图中可以看出，在室温（23 ℃）和 pH 值为 3 条件时，所有钛合金试样的开路电位在浸泡开始的时候均迅速增大，并朝正方向移动，随着浸泡时间的增加所有钛合金试样的开路电位均逐步稳定，表明在这些试验钛合金的表面钝化膜均迅速形成并稳定。其中 4#钛合金的最终开路电位最高，稳定在大约-226 mV，说明 4#钛合金的钝化膜最稳定，2#及 5#钛合金最终开路电位稍低，分别大约稳定在-278 和-286 mV，1#及 3#钛合金最终开路电位最低，分别为-303 和-301 mV。

### 3.2 电位极化曲线

图 10 为不同钛合金试样在模拟工况介质环境中不同 pH 值条件时的极化曲线测试结果。由图可知，5 种钛合金试样在阳极极化曲线中当电位超过 0 V 时，腐蚀电流几乎不发生明显变化，试样表面存在明显的钝化区。表 6 为 pH=3 试验工况条件下不同钛合金试样拟合的电化学参数，从表中可以得到，当 pH=3 试验的 5 种钛合金试样中，2#钛合金试样的自腐蚀电位

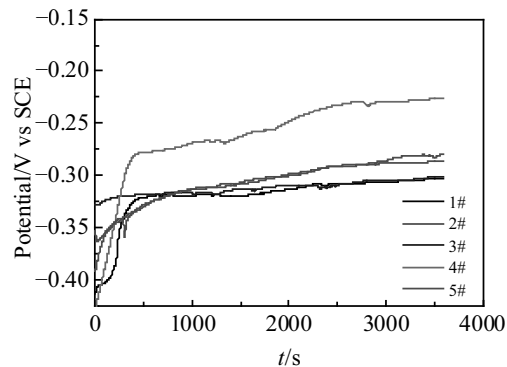


图 9 模拟工况介质环境 23 ℃，pH=3 条件下 5 种钛合金试样开路电位随时间的变化

Fig.9 OCP evolution with immersion time for different titanium alloy samples under test service environment condition at 23 ℃ and pH=3

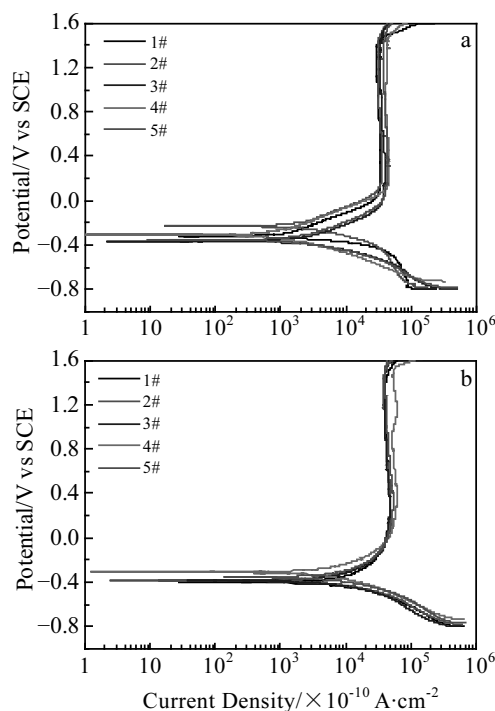


图 10 模拟工况介质环境中在不同条件下 5 种钛合金试样的极化曲线

Fig.10 Potentiodynamic polarization curves for different titanium alloy samples under test service environment conditions: (a) pH=3 and (b) pH=1.5

最高为-262 mV，3#钛合金试样的自腐蚀电位最低且自腐蚀电流最大，但 5 种钛合金试样的自腐蚀电流均相差不大，并且极化电流曲线均从阳极极化直接进入钝化区，说明这 5 种钛合金试样在 pH=3 时的耐腐蚀



性能相当，拟合的年腐蚀速率均不大于 0.003 mm/a。但是如果将环境 pH 值降低到 1.5 时，不同钛合金拟合的电化学参数见表 7，从表中可以看出虽然 5 种钛合金均可以保持钝化区，但是所有合金的自腐蚀电位均发生降低，且自腐蚀电流均有明显的升高，说明随着 pH 值的降低，钛合金的耐腐蚀性能均发生不同程度地

下降。横向对比可以发现 1#和 5#钛合金的自腐蚀电流增大最为显著，比其他 3 个合金要高出 1 个数量级，说明 1#和 5#钛合金的耐蚀性下降最快，当这 2 种钛合金处于缝隙空间内低 pH 值环境中时，钝化膜的溶解速度较高，特别是 1# Ti-6Al-4V 钛合金，耐蚀性能最低，这与前面腐蚀实验结果保持一致。

表 6 在 pH=3 试验工况条件下不同钛合金极化曲线参数拟合结果

**Table 6 Electrochemical parameters of different titanium alloys under test service environment conditions at pH=3**

| Specimen | $E_{corr}/mV$ | $I_{corr}/\times 10^{-7} A \cdot cm^{-2}$ | $B_a/mV \cdot dec^{-1}$ | $B_c/mV \cdot dec^{-1}$ | Corrosion rate/mm·a <sup>-1</sup> |
|----------|---------------|---|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1#       | -359          | 1.058                                     | 212.29                  | -61.056                 | 0.00124                           |
| 2#       | -262          | 1.878                                     | 222.43                  | -137.67                 | 0.00221                           |
| 3#       | -406          | 2.209                                     | 228.55                  | -128.59                 | 0.00259                           |
| 4#       | -348          | 0.8267                                    | 221.53                  | -153.26                 | 0.0009                            |
| 5#       | -399          | 1.838                                     | 227.57                  | -130.7                  | 0.0021                            |

表 7 在 pH=1.5 试验工况条件下不同钛合金极化曲线参数拟合结果

**Table 7 Electrochemical parameters of different titanium alloys under test service environment conditions at pH=1.5**

| Specimen | $E_{corr}/mV$ | $I_{corr}/\times 10^{-7} A \cdot cm^{-2}$ | $B_a/mV \cdot dec^{-1}$ | $B_c/mV \cdot dec^{-1}$ | Corrosion rate/mm·a <sup>-1</sup> |
|----------|---------------|---|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| 1#       | -356          | 22.19                                     | 1408.8                  | -324.06                 | 0.026101                          |
| 2#       | -335          | 8.454                                     | 414.27                  | -190.15                 | 0.01723                           |
| 3#       | -341          | 9.013                                     | 422.7                   | -190.15                 | 0.01060                           |
| 4#       | -465          | 7.002                                     | 315.56                  | -218.5                  | 0.00823                           |
| 5#       | -312          | 12.05                                     | 517.36                  | -218.05                 | 0.01418                           |

### 3.3 交流阻抗特性

为了进一步研究 5 种钛合金在模拟工况介质环境中的电化学特性，对同一工况介质环境中不同 pH 值条件下的电化学阻抗 (EIS) 进行了测试，测试及拟合结果见图 11 和 12。从图 11a 中的 Nyquist 图可以看出，5 种钛合金材料具有相似的容抗弧特征，图 11b 中的 Bode 图显示相位角在从低频到高频只有 1 个较宽的明显峰，说明该阻抗具有一个时间常数，并且 5 种合金的最大相位角均超过了 80°，因此具有典型的电容特征，符合致密钝化膜的等效电路<sup>[22,23]</sup>，如图 13 所示，在等效电路中， $R_s$  为溶液电阻，表示实验体系所使用的溶液的电阻阻值，相位角常数  $CPE_p$  表示溶液和合金表面形成的双电层的电容， $R_p$  表示合金表面钝化膜的电阻。表 8 为试验工况 pH=3 条件下不同钛合金阻抗拟合结果，从中可以看出，2#钛合金的钝化膜电阻最高，为 1011.3  $k\Omega \cdot cm^2$ ，其次为 1#钛合金，说明这 2 种合金在试验工况 pH=3 条件下均具有较稳定的钝化膜，其余合金的钝化膜电阻相差不大。

但是当这些钛合金处于缝隙条件下的较低 pH 值时，从图 12 可以看出，容抗弧特征和相位角等阻抗特征变化不大，因此等效电路也基本相同，但是通过对模拟工况介质中 pH=1.5 条件下不同钛合金阻抗结果进行拟合发现 (如表 9 所示)，钛合金的钝化膜电阻

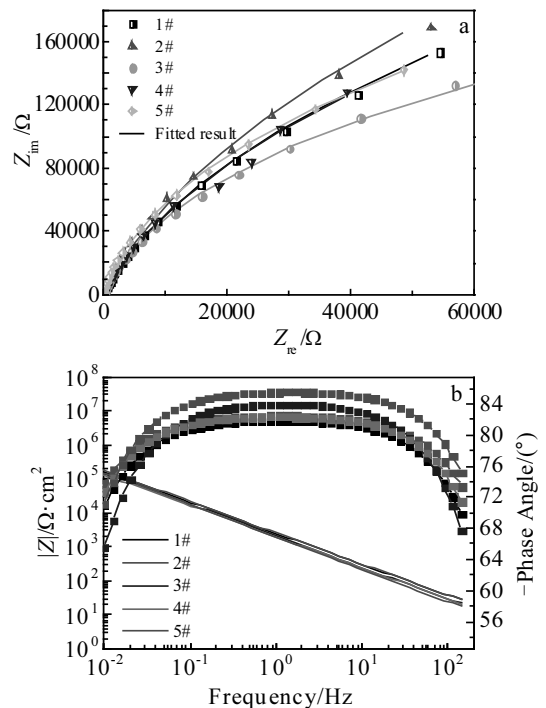


图 11 模拟工况介质环境中在 pH=3 条件下不同钛合金的电化学阻抗

Fig.11 Nyquist diagrams (a) and Bode plots (b) of different titanium alloys under test service environment conditions at pH=3

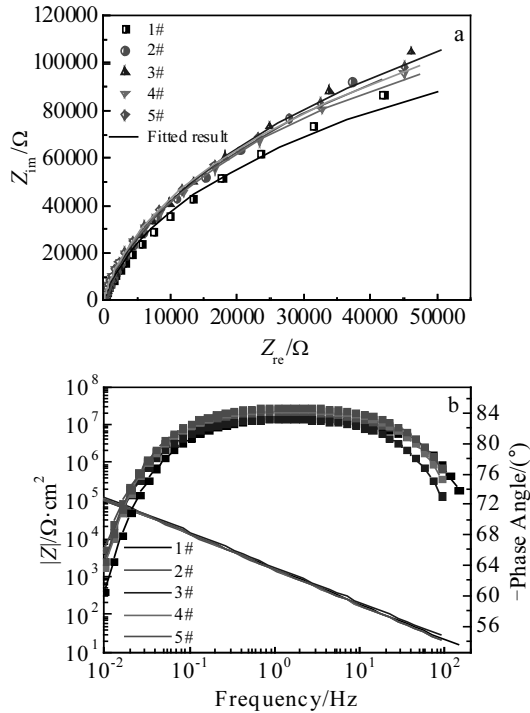


图 12 模拟工况介质环境中在 pH=1.5 条件下不同钛合金的电化学阻抗

Fig.12 Nyquist diagrams (a) and Bode plots (b) of different titanium alloys under test service environment conditions at pH=1.5

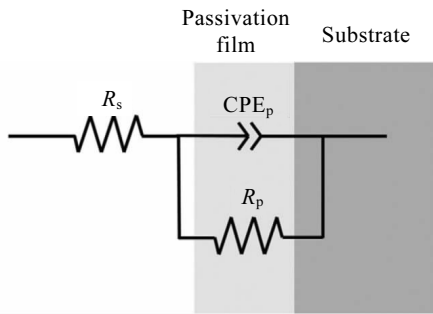


图 13 钛合金阻抗分析的等效电路

Fig.13 Equivalent electrical circuits used for impedance spectra analysis of titanium alloy

$R_p$  值均随着酸性的增强而显著下降, 其中 1#钛合金的钝化膜电阻  $R_p$  值从 pH=3 时的  $816.04 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  下降到 pH=1.5 时的  $255.56 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 在 5 种钛合金中最低, 说明钝化膜的溶解程度最高, 5#钛合金的钝化膜电阻  $R_p$  值也从  $587.85 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  下降到  $309.75 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 仅次于 1#钛合金, 结合前面的腐蚀试验结果, 可以说明这 2 种钛合金的耐蚀性受 pH 值影响最大, 而 2#钛

表 8 试验工况 pH=3 条件下不同钛合金阻抗拟合结果  
Table 8 Electrochemical parameters attained by fitting EIS data of different titanium alloys under test condition at pH=3

| Specimen | $R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$ | $R_p/\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ | $Q_p/\times 10^{-5} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ | $n$     |
|----------|------------------------------|--------------------------------------|---|---------|
| 1#       | $6.106\pm 0.24$              | 816.04                               | 7.4396  | 0.91268 |
| 2#       | $4.534\pm 0.25$              | 1011.3                               | 7.1233  | 0.91899 |
| 3#       | $6.234\pm 0.10$              | 453.97                               | 8.342   | 0.93742 |
| 4#       | $7.777\pm 0.10$              | 484.22                               | 11.496  | 0.93383 |
| 5#       | $3.236\pm 0.10$              | 587.85                               | 8.8634  | 0.95304 |

表 9 试验工况 pH=1.5 条件下不同钛合金阻抗拟合结果  
Table 9 Electrochemical parameters attained by fitting EIS data of different titanium alloys under test condition at pH=1.5

| Specimen | $R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$ | $R_p/\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ | $Q_p/\times 10^{-4} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ | $n$     |
|----------|------------------------------|--------------------------------------|---|---------|
| 1#       | 2.798                        | 255.56                               | 1.1287  | 0.92969 |
| 2#       | 2.887                        | 623.58                               | 1.1982  | 0.93543 |
| 3#       | 5.13                         | 354.61                               | 1.0132  | 0.9297  |
| 4#       | 3.714                        | 393.75                               | 1.1493  | 0.94422 |
| 5#       | 3.3                          | 309.75                               | 1.13  | 0.94551 |

合金虽然钝化膜电阻  $R_p$  值降幅较多, 但依然高达  $623.58 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 表明钝化膜具有较高的稳定性, 耐蚀性能最强。

参考室温下钛在水中的电位-pH 图<sup>[24]</sup>, 见图 14。在图 14a 上可以看出, 在水的还原反应线(即图中的 B 线)之下, 钛在  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值大于 5 时, 都可以保持表面氧化膜的钝化状态, 当 pH 值小于 5 时, 钛及钛合金是否能保持钝化膜不溶解取决于不同合金的电位, 从以上的电化学性能分析可以看出, 当 pH=3 时, 5 种钛合金的自腐蚀电位均处于  $-406\sim -262 \text{ mV}$  之间, 此时 5 种钛合金均处于图 14b 中的  $\text{TiO}_2$  钝化区, 从表 8 可以看出合金表面钝化膜电阻较高, 自腐蚀电流较

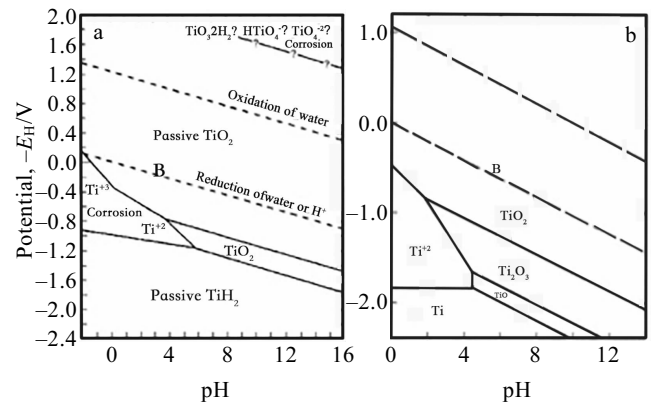


图 14 钛在水中的电位-pH 图

Fig.14 Pourbaix diagrams for titanium in water: (a)  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  and (b)  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[24]</sup>



低, 均具有较好的耐蚀性。赵永新等人的研究表明<sup>[21]</sup>, TA2 纯钛材料在 NaCl+HCl 的溶液环境中, 无论原溶液的 pH 值是多少, 发生缝隙腐蚀后缝隙部位的溶液 pH 值均降到 0.9~1.0 之间, 只是降到此值的时间长短不同。因此当环境(缝隙中)的 pH 值进一步降低时, 钛合金表面氧化膜 TiO<sub>2</sub> 由钝化状态逐渐向 Ti<sup>+3</sup> 和 Ti<sup>+2</sup> 活化溶解区域转变, 在 23 ℃, pH=1 时, 钝化膜活化溶解的临界电位已经升到-350 mV 附近, 已经非常接近 1#钛合金的稳态开路电位, 并且从图 14b 上可以看出, 随着温度的升高, 钝化膜活化溶解区域逐渐扩大, 不同钛合金钝化膜的溶解程度虽然不同, 但均发生不同程度的溶解, 造成自腐蚀电流的升高和钝化膜电阻的下降, 在本试验所测试的 5 种钛合金中, 1# Ti-6Al-4V 钛合金耐蚀性能下降最快, 引发了局部腐蚀以及严重的缝隙腐蚀, 5# Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo 合集次之, 发生了轻微的点蚀和缝隙腐蚀, 但随着时间的延长, 腐蚀会不断加剧, 其余 3 种合金在试验工况下未发生较明显的腐蚀问题, 因此在不同油气开发工况中使用钛合金时, 需谨慎选择钛合金, 并对缝隙腐蚀问题进行特别的关注。

## 4 结 论

1) 在本试验所模拟的油气开发工况条件下, Ti-6Al-4V、Ti-6Al-4V-0.1Ru、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo、Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo 和 Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo 5 种钛合金均具有良好的抗均匀腐蚀性能和良好的抗应力腐蚀开裂性能, 年平均腐蚀速率均不超过 0.001 mm/a。

2) 在试验条件下, Ti-6Al-4V-0.1Ru、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 和 Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo 钛合金具有良好的抗点蚀和缝隙腐蚀性能, 但是 Ti-6Al-4V 和 Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo 钛合金均发生不同程度的点蚀和缝隙腐蚀问题, 其中 Ti-6Al-4V 钛合金的点蚀和缝隙腐蚀最为严重, 出现了较深的蚀坑和大量的微裂纹, 腐蚀产物主要成分为钛的氧化物。

3) 在工况条件温度下, 试验用 5 种钛合金腐蚀反应均为阳极控制过程, 随着 pH 值的降低, 钛合金均发生自腐蚀电位降低, 极化电阻减小, 腐蚀电流增大, 耐腐蚀性能下降, 其中 Ti-6Al-4V 钛合金的钝化膜溶解最为严重, 缝隙内较低的 pH 值和较高的温度引发了局部腐蚀的发生以及严重的缝隙腐蚀。

4) 在不同油气开发工况中使用钛合金时, 需谨慎选择钛合金, 并对缝隙腐蚀问题进行特别的防护。

## 参考文献 References

- [1] Gu Tan(谷 坛), Huo Shaoquan(霍绍全), Li Feng(李 峰). *Chemical Engineering of Oil and Gas*(石油与天然气化工)[J], 2008, 37(S1): 63
- [2] Shadravan A, Amani M. *Energy Science and Technology*[J], 2012, 4(2): 36
- [3] Ye Dengsheng(叶登胜), Ren Yong(任 勇), Guan Bin(管 彬) et al. *Natural Gas Industry*(天然气工业)[J], 2009, 29(3): 77
- [4] Zhang Shuichang(张水昌), Zhang Baomin(张宝民), Li Benliang(李本亮) et al. *Petroleum Exploration and Development*(石油勘探与开发)[J], 2011, 38(1): 1
- [5] Ma Yongsheng(马永生), Cai Xunyu(蔡勋育), Li Guoxiong(李国雄). *Acta Geologica Sinica*(地质学报)[J], 2005, 79(6): 858
- [6] Zhang Guilin(张桂林). *Petroleum Drilling Technique*(石油钻探技术)[J], 2009, 37(6): 6
- [7] Schutz R W, Watkins H B. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243(1-2): 305
- [8] Schutz R W. *24th Offshore Technology Conference*[C]. Houston: Omnipress, 1992: 319
- [9] Kane R D, Craig B, Venkatesh A. *NACE Corrosion 2009 Conference & EXPO*[C]. Houston: Omnipress, 2009: 09078
- [10] Kane R D, Srinivasan S, Craig B et al. *NACE Corrosion 2015 Conference & EXPO*[C]. Houston, TX: NACE International, 2015: 5512
- [11] Schutz R W. *Platinum Metals Review*[J], 1996, 40(2): 54
- [12] Schutz R W, Poter R L, Horrigan J M. *Corrosion*[J], 2000, 56: 1170
- [13] Schutz R W, Watkins H B. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243: 305
- [14] Schutz R W, Jena B C. *NACE Corrosion 2015 Conference & EXPO*[C]. Houston, TX: NACE International, 2015: 5794
- [15] Liu Qiang(刘 强), Song Shenying(宋生印), Li Dejun(李德君) et al. *Oil Field Equipment*(石油矿场机械)[J], 2014, 43(12): 88
- [16] Gao Wenping(高文平), Lv Xianghong(吕祥鸿), Xie Junfeng(谢俊峰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 151
- [17] Li Yonglin(李永林), Zhu Baohui(朱宝辉), Wang Peijun(王培军) et al. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2013, 30(2): 28
- [18] Wu Xinyuan(吴欣袁), Zhang Heng(张 恒), Xu Xuejun(徐学军) et al. *Petrochemical Industry Application*(石油化工应用)[J], 2016, 35(11): 105
- [19] Shi Xuezhi(史雪枝), Zhou Xiaohu(周小虎), Qiao Zhiguo(乔智国). *China Petroleum Machinery*(石油机械)[J], 2016, 44(8): 11

- [20] NACE Standard, *RP0775-99*[S], 1999 2014, 135: 526
- [21] Zhao Yongxin(赵永新), Yao Lu'an(姚禄安), Gan Fuxin(甘复兴). *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*(中国腐蚀与防护学报)[J], 1990, 10(3): 252
- [22] Wang Z B, Hu H X, Liu C B *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 135: 526
- [23] Li Yu, Xu Jian. *Electrochimica Acta*[J], 2017, 233: 151
- [24] Schutz R W, Xiao M, Bednarowicz T A. *47th NACE Annual Conference*[C]. Houston: Omnipress, 1992: 51

## Anti-corrosion Properties of Titanium Alloy OCTG Used in Oil and Gas Exploration

Liu Qiang<sup>1,2</sup>, Hui Songxiao<sup>1</sup>, Wang Pengbo<sup>2</sup>, Ye Wenjun<sup>1</sup>, Yu Yang<sup>1</sup>, Song Shengyin<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory for Fabrication & Processing of Nonferrous Metals,

Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

(2. State Key Laboratory for Performance and Structural Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials,

CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China)

**Abstract:** Five kinds of typical titanium alloy materials (Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V-0.1Ru, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo and Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo) used for oil & gas exploration were investigated. The influence of different alloy composition on anti-corrosion properties of these titanium alloys in China typical service environment were studied by high-temperature high-pressure autoclave simulation test. The corrosion morphology and corrosion products were also analyzed and summarized by scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), and the corrosion resistance mechanism of different alloys was discussed by electrochemical method. The results show that the corrosion reactions of all titanium alloy materials are anode-controlled under the test conditions, the uniform corrosion rates of all tested titanium alloy are lower than 0.001 mm/a, and the resistance to stress corrosion cracking (SCC) of all titanium alloys is excellent. However, Ti-6Al-4V and Ti-5.5Al-4.5V-2Zr-1Mo alloys have obvious pitting and crevice corrosion problems. The corrosion mechanism results show that under the test conditions, the self-corrosion potential and polarization resistance of all titanium alloys decrease and the corrosion current increases with the decrease of pH value, which illustrates that corrosion resistance of titanium alloys is reduced, especially for Ti-6Al-4V. The research results provide a theoretical basis for material selection and crack corrosion prevention of titanium alloy oil country tubular goods (OCTG) used in oil and gas exploration.

**Key words:** titanium alloys; oil country tubular goods; anti-corrosion properties; service environment; corrosion mechanism; crevice corrosion

---

Corresponding author: Liu Qiang, Ph. D., Senior Engineer, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, P. R. China, Tel: 0086-29-81887814, E-mail: liuqiang030@cnpc.com.cn