

高 pH 值完井液中钛合金管材的腐蚀行为研究

吕祥鸿¹, 刘乐乐¹, 李健¹, 于浩波², 谢俊锋³

(1. 西安石油大学, 陕西 西安 710065)

(2. 中国石油大学(北京), 北京 102249)

(3. 塔里木油田分公司油气工程研究院, 新疆 库尔勒 841000)

摘要: 基于高温高压腐蚀速率和原位电化学测试, 并结合分子动力学模拟和第一性原理计算, 探讨了钛合金(TC4)管材在高 pH 值完井液中的腐蚀行为, 以及钝化膜的热力学稳定性。结果表明: TC4 钛合金在 180 °C 的高 pH 值磷酸盐完井液中的腐蚀极为严重, 其均匀腐蚀速率高达 0.4429 mm/a; 在高 pH 值磷酸盐完井液中, TC4 钛合金的腐蚀为阳极反应过程控制, 随着温度的升高, 其腐蚀电位、腐蚀产物膜的膜阻和极化电阻显著降低, 腐蚀反应的热力学驱动力增大、动力学阻力降低, 腐蚀电流密度显著升高; 在碱性溶液中, TiO₂ 钝化膜的钛氧键发生不同程度断裂, 并且随着温度升高、碱性增强, TiO₂ 与溶液的界面结合能逐渐增大, 钝化膜的热力学稳定性明显降低; 在碱性焦磷酸钾溶液中, TiO₂ 钝化膜均可与 K₂HPO₄、K₃PO₄ 反应生成疏松多孔的 KTiOPO₄ 腐蚀产物膜, 但 TiO₂ 与 K₃PO₄ 反应的热力学倾向更大。

关键词: 高 pH 值完井液; 钛合金; 腐蚀行为; 钝化膜; 热力学稳定性

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2326-07

随着世界对能源需求的日益增长, 深井、超深井以及地热井不断涌现。目前, 在国际上的一些能源新兴作业区, 如墨西哥湾、北海等地区多数油气井的垂深已经超过 9000 m, 地层压力超过 140 MPa, 地层温度超过 200 °C, 已达到高压高温 (HPHT) 井的钻完井范畴; 而对于地热井和热采井来说, 井底温度已经超过 260 °C、井底压力高于 240 MPa, 已经达到最为极限的钻完井环境一极高压高温 (XHPHT) 井^[1]。另外, 地层流体矿化度极高, 并且存在高浓度 H₂S 和 CO₂ 等腐蚀性介质。因此, 苛刻的钻完井工况迫切需要使用高强度耐蚀管材。钛合金管材由于具有良好的机械性能和极其优越的抗腐蚀性能, 已越来越被重视。从 20 世纪 80 年代中期, 国外已经将钛合金用于一些高压高温、超高压高温热酸性油气井 (如墨西哥湾) 的套管、油管及一些井下工具的制造材料^[2-4]。

由于在深井超深井完井过程中, 一般要在油套环空加入完井液 (或环空保护液) 以降低油管柱和套管柱之间的压差, 从而保障井下管柱的安全运行, 同时对套管内壁以及油管外壁提供一定的保护作用。出于经济性、适用性等原因, 国内外通常采用具有高完井密度和良好保护特点的高 pH 值磷酸盐完井液 (主要成分为焦磷酸钾 (K₄P₂O₇), 纯度为 98% 左右), 以代

替有机盐完井液和卤化物完井液。磷酸盐完井液与碳钢或低合金钢管柱 (套管和油管) 的匹配性较好, 但随着高耐蚀钛合金油管在深井超深井的广泛应用, 其与高 pH 值完井液在井下高温环境中存在匹配性较差的问题。尽管有些学者对不同完井管柱材质 (如碳钢、低合金钢以及马氏体不锈钢等) 在高 pH 值磷酸盐完井液的腐蚀行为进行了相应的研究^[5-7], 但关于钛合金管材在高 pH 值完井液中的腐蚀行为和腐蚀机理研究, 还未见详细报道。本研究在钛合金管材高温高压腐蚀实验的基础上, 通过原位电化学测试以及钛合金钝化膜稳定性的分子动力学模拟和反应焓变的第一性原理计算, 探讨钛合金管材在高 pH 值完井液的腐蚀行为和钝化膜的热力学稳定性。

1 实验

实验材料选用 110 ksi (758 MPa) 钢级的 TC4(Ti6Al4V) 钛合金油管, 规格尺寸为 $\Phi 88.9 \text{ mm} \times 6.45 \text{ mm}$, 化学成分 (质量分数, 下同) 为: Al, 6.0%; V, 4.2%; Fe, 0.04%; C, 0.01%; N, 0.01%; O, 0.09%。高温高压腐蚀速率测试试样尺寸为 50 mm \times 10 mm \times 3 mm, 最终打磨为 1200# 水砂纸, 表面粗糙度 $\leq 1.6 \mu\text{m}$; 电化学试样是测试面积为 1 cm² 的圆片状试样, 厚度为 3 mm。

收稿日期: 2019-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51601148); 陕西省自然科学基金 (2016JM5064, 2018JQ5108); 中国石油科技创新基金 (2018D-5007-0216)

作者简介: 吕祥鸿, 男, 1971 年生, 博士, 教授, 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065, E-mail: lxhong71@sina.com.cn

腐蚀模拟实验介质为高 pH 值磷酸盐完井液高温高压腐蚀率测试条件见表 1。钛合金试样表面腐蚀产物的去除方式为: 将试样放入 4%(质量分数)的 NaOH 分析纯溶液中(温度为 40 °C), 超声波清洗 50 min。最终, 根据失重法计算腐蚀速率。

钛合金管材在高 pH 值磷酸盐完井液中电化学特性测试的模拟实验条件见表 1(未通 N₂ 提高总压, 电极稳定后, 立即进行电化学测试)。极化曲线测量的初始电位为 -500 mV (Ag/AgCl 电极, 相对于自腐蚀电位), 扫描速度为 0.3333 mV/s; 交流阻抗测试的频率范围: 5 mHz~100 kHz, 阻抗测量信号幅值为 10 mV 正弦波。

高温高压腐蚀实验选用 TFCZ5-35/250 型磁力驱动反应釜; 电化学测试采用 AMETEK 公司的 273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器, 辅助电极选用大面积铂金电极, 参比电极为外置式 Ag/AgCl 高温电极(饱和 KCl (0.5 mol/kg) 盐桥)。

2 钛合金钝化膜热力学稳定性计算

2.1 钛合金钝化膜结构

钛和氧可以形成多种不同钛/氧比和多种不同结构的氧化物, 如 TiO₂、TiO、Ti₃O₄、Ti₂O₃ 等。一般情况下, 在新鲜的钛表面可快速形成 5~10 nm 厚的 TiO₂ 氧化膜(钝化膜)^[8], 其具有 3 种结构: 金红石、锐钛矿和板钛矿^[9-11]。3 种形态均是由八面体结构组成, 但是其排列、链接及晶格结构有所不同^[11]。金红石相 TiO₂ 属四方晶系结构, 分子式为 Ti₂O₄; 锐钛矿相 TiO₂ 属四方晶系结构, 分子式为 Ti₄O₈; 而板钛矿相 TiO₂ 属斜方晶系, 分子式为 Ti₆O₁₂。金红石相在大气条件下

处于稳定状态, 也是钛合金钝化膜的主要成分相。因此, 本研究选取金红石相 TiO₂ 的(110)晶面进行第一性原理计算和分子动力学模拟, 探讨钛合金管材钝化膜在高 pH 值磷酸盐完井液的热力学稳定性。

2.2 模型构建及计算方法

2.2.1 不同 pH 值碱性溶液中钝化膜热力学稳定性的分子动力学模拟

基于 Materials Studio 软件, 首先采用分子动力学(molecular dynamic)方法中的 COMPSS II 力场, 根据金红石型 TiO₂ 体相晶胞, 对 TiO₂ 体相晶胞进行弛豫优化, 建立 TiO₂ (110) 6×3 晶面; 然后, 根据不同碱性溶液的 pH 值, 建立含有不同数量 OH⁻ 的水溶液/TiO₂(110)的界面模型。为消除顶面和底面由于三维周期性晶胞引入的虚拟作用, 加入了厚度为 1.5 nm 的纯水分割层, 然后对界面结构进行弛豫优化, 图 1 为不同 pH 值碱性溶液中优化后的界面构型, 界面结合能根据公式(1)计算。

$$E_{\text{interface}}=(E_{\text{total}}-(E_{\text{liquid}}+E_{\text{TiO}_2}))/S \quad (1)$$

式中, E_{total} 是整个体系几何优化之后的总能量, E_{liquid} 、 E_{TiO_2} 分别为系统内溶液体系和 TiO₂(110)表面的能量, S 为界面面积。界面结合能一般为负值, 其绝对值越大,

表 1 腐蚀实验条件

Table 1 Corrosion test conditions	
Corrosion medium	Phosphate completion fluid 1.4 g/mL; pH value 11.1; deoxygenation time 0.5 h
Temperature/°C	180
Pressure/MPa	10 (inlet N ₂)
Test duration/h	720

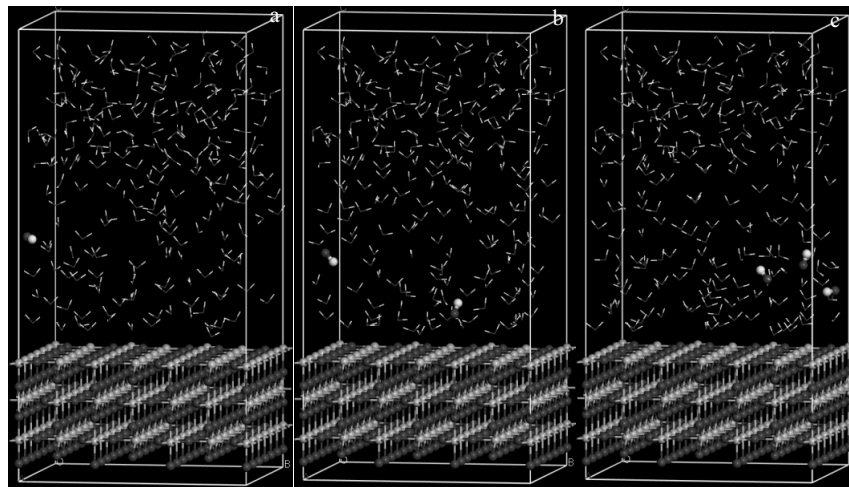


图 1 碱性溶液/TiO₂中的初始界面构型

Fig.1 Initial interfacial models of alkaline solution/TiO₂: (a) 1 OH⁻, (b) 2 OH⁻, and (c) 3 OH⁻

则界面处发生界面反应（或固态表面发生溶解）的倾向也越大。

2.2.2 高 pH 值磷酸盐溶液中钛合金钝化膜反应焓变的第一性原理计算

计算使用 Materials Studio 软件中基于密度泛函理论 (DFT) 的 DMol3 模块, 应用 GGA-PBE 泛函, 分别计算钛合金钝化膜 TiO_2 在高 pH 值磷酸盐溶液中反应前后各物质的能量, 进而计算相关化学反应的焓变。

3 结果与分析

3.1 腐蚀速率和腐蚀形貌

表 2 为 TC4 钛合金在高 pH 值磷酸盐完井液中的均匀腐蚀速率计算结果。由表可见, TC4 钛合金的均

匀腐蚀速率高达 0.4429 mm/a, 参照 NACE SP 0775-2013 标准^[12], 其均匀腐蚀程度为极严重腐蚀。TC4 钛合金在高 pH 值完井液中抗腐蚀性性能较差。

图 2 为实验后 TC4 钛合金试样的表面和横截面微观腐蚀形貌 (清洗前)。由图可见, 在高 pH 值磷酸盐完井液中, 试样表面存在厚度约为 30 μm 、较为疏松的腐蚀产物膜。TC4 钛合金在高温条件下的高 pH 值磷酸盐完井液中腐蚀极为严重。图 3 为 TC4 钛合金腐蚀产物膜的 EDS 元素面扫分析结果。可以看出, TC4 钛合金腐蚀产物膜中富集 K、P、Ti 等元素, 结合其 X 射线衍射分析结果 (见图 4), TC4 钛合金在高 pH 值磷酸盐完井液中的腐蚀产物为磷酸钛氧钾 ($KTiOPO_4$)。

表 2 TC4 钛合金在高 pH 值完井液腐蚀环境中的均匀腐蚀速率

Table 2 Results of uniform corrosion rate of TC4 titanium alloy in high pH completion fluid

No.	Mass before corrosion/ g	Mass after corrosion/ g	Mass loss/ g	Area of specimens/ mm^2	Corrosion rate/ $mm \cdot a^{-1}$	Uniform corrosion rate/ $mm \cdot a^{-1}$
1	5.9741	5.7475	0.2266	1367.68	0.4480	0.4429
2	5.9638	5.7462	0.2176	1343.43	0.4379	

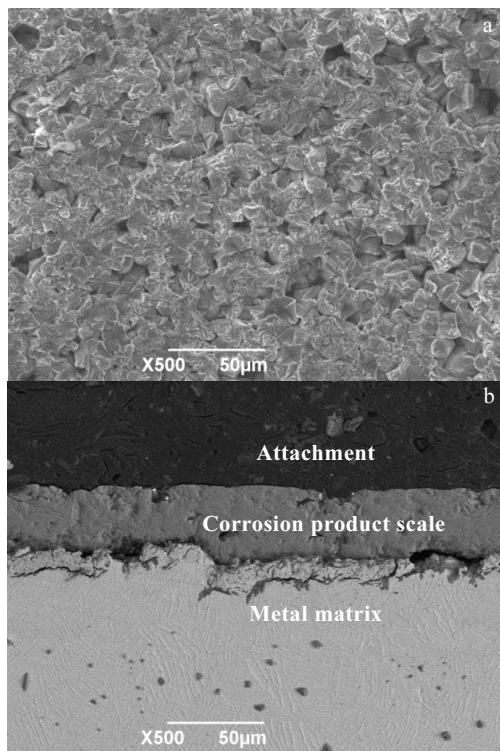


图 2 清洗前 TC4 钛合金试样的表面和横截面微观腐蚀形貌
Fig.2 Surface (a) and cross-section corrosion (b) morphologies of TC4 alloys (before corrosion product is removed)

3.2 钛合金腐蚀电化学特性

3.2.1 极化曲线

图 5 为 TC4 钛合金在不同温度高 pH 值磷酸盐完井液中的极化曲线测试结果。由于利用外置式 Ag/AgCl 高温参比电极进行电化学测试时, 所测电位包括盐桥热扩散电势, 根据 Macdonald 的研究结果^[13], 将图 5 中极化曲线所测电位转化为氢标电位 (SHE), 以便于对不同温度条件下的极化曲线进行对比分析。从图中可以看出, 在 3 个温度条件下, 钛合金的阳极极化曲线均存在明显的钝化区, 这表明 TC4 钛合金在高 pH 值磷酸盐完井液中的腐蚀反应为阳极反应过程所控制。表 3 为钛合金在不同温度高 pH 值磷酸盐完井液中的腐蚀电位、腐蚀电流密度以及 Tafel 斜率的拟合及分析结果。从表 3 中可以看出, 随着温度的升高, TC4 钛合金的自腐蚀电位降低, 腐蚀的热力学驱动力增大, 自腐蚀电流密度显著升高。因此, 在高 pH 值磷酸盐完井液中, 温度提高, TC4 钛合金腐蚀产物膜的保护性降低, 腐蚀程度明显增强。

3.2.2 电化学阻抗谱 (EIS)

图 6 为 TC4 钛合金在不同温度高 pH 值磷酸盐完井液中的 EIS 图谱及其等效电路。由图可见, 在 3 个温度条件下, TC4 钛合金的 EIS 图谱均具有 3 个时间常数, 其中高频区的容抗弧为反应转移电阻和电极界面电容组成的阻容弛豫过程; 而低频区的容抗弧则为

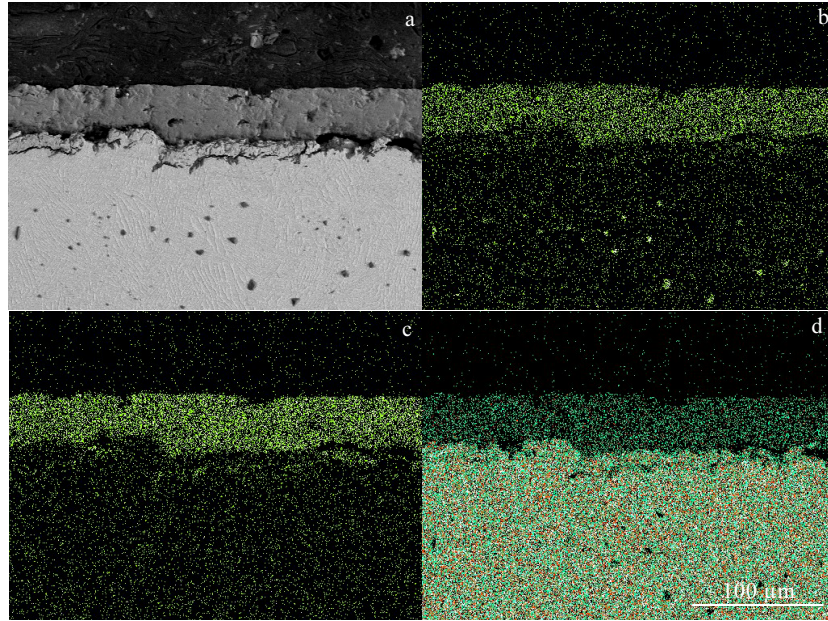


图 3 TC4钛合金腐蚀产物层的EDS元素面扫分析结果

Fig.3 Back scattered electron image (a) and EDS element mappings (b~d) of TC4 alloys corrosion product layer: (b) K, (c) P, and (d) Ti

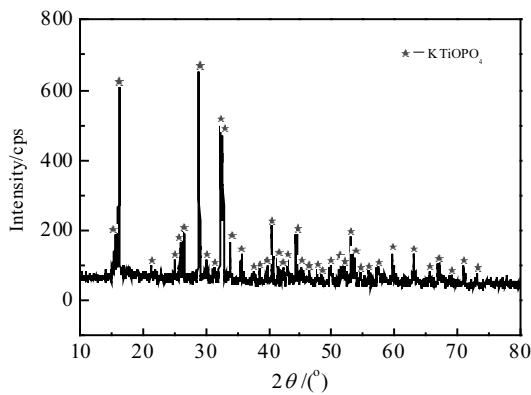


图 4 TC4钛合金腐蚀产物膜的XRD图谱

Fig.4 XRD pattern of TC4 alloys corrosion product scale

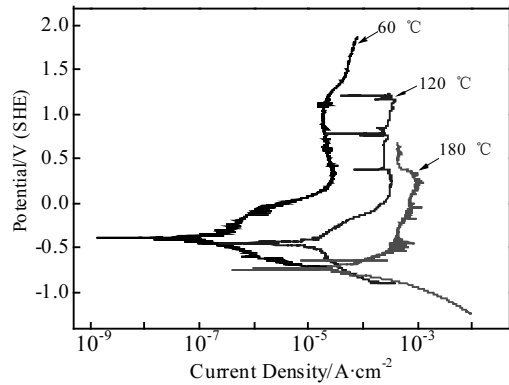


图 5 TC4钛合金在不同温度高pH值磷酸盐完井液中的极化曲线

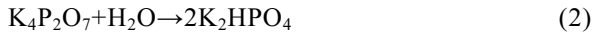
Fig.5 Polarization curves of TC4 alloys in high pH completion fluid at different temperatures

2 个容抗弧的叠加，其对应的状态变量分别为电极/溶液界面的粒子吸附率及腐蚀产物膜（或钝化膜）的电位差，其中腐蚀产物膜可以看作一个独立的变量与其他变量串联。表 4 为不同温度条件下 TC4 钛合金在高 pH 值磷酸盐完井液中 EIS 的拟合结果，其中 R_s 为溶液电阻、 R_t 为电荷转移电阻、 C_{dl} 为腐蚀产物膜/溶液界面的双电层电容、 C_c 和 R_c 为电极表面吸附粒子双电层电容和电阻、 C_m 和 R_m 为钝化膜的双电层电容及电阻。从表中可以看出，温度升高，膜阻 R_m 依次减小，

腐蚀产物膜（或钝化膜）的保护性减弱。取 $\omega \rightarrow 0$ 的实部减去 $\omega \rightarrow \infty$ 的实部计算 TC4 钛合金在不同温度高 pH 值磷酸盐完井液中的极化电阻 R_p ^[14]，其分别为 40300、1380、172 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，电化学腐蚀动力学阻力逐渐减小。因此，TC4 钛合金在高温高 pH 值磷酸盐完井液中抗腐蚀性能显著降低。

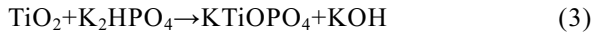
磷酸盐完井液的主要成分为焦磷酸钾 ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)，

其极易溶于水并具有极高的溶解度。在水溶液中， $K_4P_2O_7$ 会发生水解反应，生成磷酸氢二钾（见式(2)），水溶液呈碱性，其 1% 的水溶液 pH 值则高达 10.5 以上^[15]。因此，对于碳钢和低合金钢管柱而言，在高 pH 值碱性溶液中，其表面很容易形成磷酸盐保护膜，从而避免金属基体在环境苛刻井下发生严重的腐蚀。这也是国内外选用焦磷酸钾作为高完井密度和良好保护特点完井液主要成分的根本原因。



而钛是一种活性非常高的金属，钛及钛合金良好的抗腐蚀能力源于其表面形成稳定、致密的氧化钛层（钝化膜）。钛合金管材在苛刻环境中具有优良耐蚀性的关键在于其钝化膜的热力学稳定性，但上述高温高压腐蚀实验及电化学测试结果表明，在高 pH 值磷酸盐完井液中，TC4 钛合金的腐蚀速率较高，抗腐蚀性能较差，并且随着温度升高，腐蚀程度增强。图 7、图 8 及表 5 分别给出了溶液中 OH⁻ 和温度变化时，溶液/TiO₂ 钝化膜界面的分子动力学计算结果。从图 7 和图 8 可以看出，在碱性溶液中，TiO₂ 钝化膜的钛氧键发生不同程度断裂而溶解进入液相。从表 5 可见，随着 OH⁻ 浓度增大、温度升高，溶液与钝化膜的界面结合能逐渐增大（绝对值），钝化膜的热力学稳定性明显降低。

在碱性焦磷酸钾溶液中，钛合金的 TiO₂ 钝化膜与 K₂HPO₄ 很容易反应生成疏松多孔的 KTiOPO₄（磷酸氧钛钾）（见公式 3），膜的保护性降低。



由于反应式(3)导致溶液的碱性进一步增强，水溶液中的与 K₂HPO₄ 在更高 pH 值条件下生成 K₃PO₄（见公式

表 3 TC4 钛合金在不同温度高 pH 值磷酸盐完井液中的极化曲线参数拟合结果

Table 3 Electrochemical parameters of TC4 alloys in high pH completion fluid at different temperatures

Temp./°C	$E_{corr}(SHE)/mV$	$I_{corr}/A \cdot cm^{-2}$	$b_a/V \cdot dec^{-1}$	$b_c/V \cdot dec^{-1}$
60	-385	5.09×10^{-7}	-	0.2764
120	-513	9.39×10^{-6}	-	0.2019
180	-806	9.28×10^{-5}	-	0.0637

表 4 不同温度条件下 TC4 钛合金在高 pH 值完井液中 EIS 的拟合结果

Table 4 Fitted results for EIS of TC4 alloys measured in high pH completion fluid at different temperatures

Temp./°C	$R_s/\Omega \cdot cm^2$	$C_{dl}/F \cdot cm^{-2}$	$R_i/\Omega \cdot cm^2$	$C_c/F \cdot cm^{-2}$	$R_c/\Omega \cdot cm^2$	$C_m/F \cdot cm^{-2}$	$R_m/\Omega \cdot cm^2$	$R_p/\Omega \cdot cm^2$
60	1.10	4.92×10^{-5}	120	7.47×10^{-5}	4.01×10^4	1.16×10^{-4}	52.4	4.03×10^4
120	1.80	5.15×10^{-2}	93.4	1.82×10^{-9}	1.27×10^3	8.09×10^{-4}	20.4	1.38×10^3

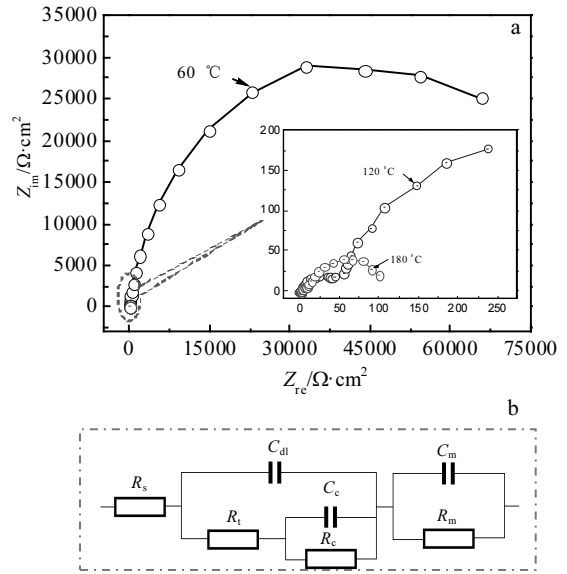
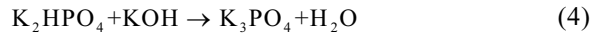


图 6 TC4 钛合金在高 pH 值完井液中的 EIS 图谱、等效电路及极化电阻

Fig.6 EIS plots (a) and equivalent circuit (b) of TC4 alloys in high pH completion fluid

(4)，其与 TiO₂ 也可反应生成 KTiOPO₄（见公式(5)）。表 6 为钛合金 TiO₂ 钝化膜在高 pH 值磷酸盐溶液中反应焓变的第一性原理计算结果。从表 6 中可见，反应(3)和反应(5)的焓变均为负值，2 个反应式均具有向右进行的热力学反应倾向。比较 2 个反应式的焓变，反应(5)的正向进行的热力学倾向更大。

由于公式(2)~公式(5)的反应导致溶液的 pH 值逐渐升高，具有碱性催化效应，钛合金 TiO₂ 钝化膜主要以反应(5)的形式转变为保护性极差的磷酸氧钛钾腐蚀产物膜，最终导致 TC4 钛合金高 pH 值完井液



中发生严重的腐蚀。因此，尽管钛合金管材具有高的比强度和极强的腐蚀抗力（相对于地层流体），但在深井或超深井的

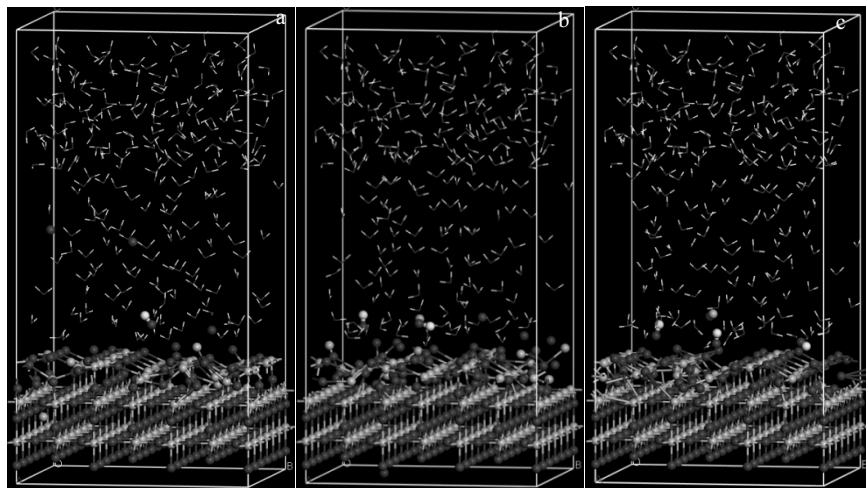


图 7 不同碱性溶液/TiO₂钝化膜的分子动力学平衡界面构型

Fig.7 Equilibrium interfacial models of different alkaline solution/TiO₂ passivation film: (a) 1 OH⁻, (b) 2 OH⁻, and (c) 3 OH⁻

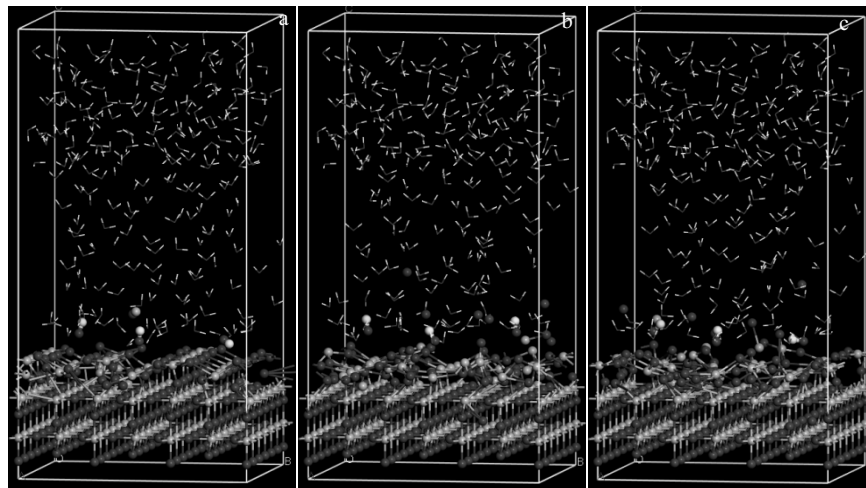


图 8 不同温度条件下溶液/TiO₂钝化膜的分子动力学平衡界面构型(3个OH⁻)

Fig.8 Equilibrium interfacial models of solution/TiO₂ passivation film at different temperatures (with 3 OH⁻ ions): (a) 60 °C, (b) 120 °C, and (c) 180 °C

表 5 钛合金TiO₂钝化膜在碱性溶液中的界面结合能

Table 5 Interfacial bonding energy [kcal/mol·(0.1 nm)²] of TiO₂ passivation film in alkaline solutions

Temp./ °C	1 OH ⁻	2 OH ⁻	3 OH ⁻
60	-7.21	-8.37	-9.01
120	-	-	-9.18
180	-	-	-9.62

表 6 反应式(3)和反应式(5)的反应焓变计算结果

Table 6 Calculated enthalpy change of reactions formula (3) and (5)

Reaction formula	Formula(3)	Formula(5)
Reaction enthalpy/ kcal·mol ⁻¹	-0.4349	-2.0826

4 结 论

1) TC4 钛合金在 180 °C 的高 pH 值磷酸盐完井液中的腐蚀极为严重，其表面生成疏松多孔的磷酸钛氧钾腐蚀产物膜，均匀腐蚀速率高达 0.4429 mm/a。

完井过程中，更应关注钛合金管柱与完井液（或环空保护液）的匹配性，否则，在井下高温工况环境中，钛合金管柱会发生严重的腐蚀。

2) TC4 钛合金在高 pH 值磷酸盐完井液中的腐蚀反应为阳极反应过程控制, 随着温度的升高, 其自腐蚀电位、腐蚀产物膜的膜阻和极化电阻显著降低, 腐蚀反应的热力学驱动力增大, 而动力学阻力降低, TC4 钛合金的腐蚀电流密度显著升高。

3) 在碱性溶液中, TiO_2 钝化膜的钛氧键发生不同程度断裂, 并且随着温度的升高、碱性增强, 溶液/ TiO_2 的界面结合能逐渐增大, 钝化膜的热力学稳定性明显降低。

4) 在碱性焦磷酸钾溶液中, 钛合金的 TiO_2 钝化膜均可与 K_2HPO_4 、 K_3PO_4 反应生成疏松多孔的 KTiOPO_4 腐蚀产物膜, 但 TiO_2 与 K_3PO_4 反应的热力学倾向更大。

参考文献 References

- [1] Wang Haige(汪海阁), Li Wanping(李万平), Guo Xiaoxia(郭晓霞). *Development of High Temperature and High Pressure Drilling and Completion Technology*[R]. Beijing: CNPC Economics & Technology Research Institute, 2009
- [2] Kane R D, Craig B, Venkatesh A. *64th NACE Annual Conference*[C]. Houston: Omnipress, 2009
- [3] Hargrave B, Gonzalez M, Maskos K *et al.* *65th NACE Annual Conference*[C]. Houston: Omnipress, 2010
- [4] Liu J, Alfabtazi A, Asselin E. *71th NACE Annual Conference*[C]. Houston: Omnipress, 2016
- [5] Chang Zeliang(常泽亮), Yue Xiaoqi(岳小琪), Li Yan(李岩) *et al.* *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2018, 39(7): 549
- [6] Xie Junfeng(谢俊峰), Yue Xiaoqi(岳小琪), Zhao Mifeng(赵密峰) *et al.* *Materials Protection*(材料保护)[J], 2018, 51(3): 11
- [7] 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
- [8] Deng Guozhu(邓国珠). *Titanium Metallurgy*(钛冶金)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 9
- [9] Perdew J P, Wang Y. *Physical Review B*[J], 1992, 45: 13 244
- [10] Pan Yongqiang(潘永强), Hang Lingxia(杭凌侠). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2011, 38(2): 180
- [11] Xing Xiao(邢晓), Wang Wenjun(王文军), Li Shuhong(李淑红) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2013, 40(2): 178
- [12] NACE SP 0775-2013[S]. 2013
- [13] Macdonald D D, Scott A C, Wentreck P. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1979, 126(6): 908
- [14] Chen Changfeng(陈长风). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2002
- [15] Chu Yu(褚彘). *China Water Transport*(中国水运)[J], 2007, 5(12): 85

Corrosion Behavior of Titanium Alloy in High pH Value Completion Fluid

Lv Xianghong¹, Liu Lele¹, Li Jian¹, Yu Haobo², Xie Junfeng³

(1. Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

(3. Petroleum Engineering Institute, PetroChina Tarim Oilfield Company, Kuerle 841000, China)

Abstract: Based on corrosion rate and in-situ electrochemical tests under high temperature and pressure, and combined with the Molecular Dynamic simulation and First-principle calculations, the corrosion behavior of titanium alloy (TC4) oil tube in high pH completion fluid was clarified, and the thermodynamic stability of passive film was also investigated. The results show that the corrosion of TC4 alloy is serious in the high pH completion fluid at 180 °C, and the uniform corrosion rate is as high as 0.4429 mm/a. The corrosion of TC4 in the high pH completion fluid is dominated as an anodic reaction controlled process. If temperature increases, the corrosion potential, the resistance of corrosion scale film and the polarization resistance will dramatically decrease, and the thermodynamic driving will be enhanced, while the dynamic resistance will be reduced. So, the corrosion current of TC4 will be significantly increased. The Ti-O bonds in the TiO_2 passive film tends to break in the alkaline solution. With the increase of temperature and alkalinity, the interfacial binding energy between TiO_2 and solution increases; therefore, the thermodynamic stability of passive film decreases. In alkaline potassium pyrophosphate solution, TiO_2 passive film can react with K_2HPO_4 and K_3PO_4 to form porous KTiOPO_4 corrosion scale; however, the thermodynamic reaction tendency between TiO_2 and K_3PO_4 is more preferable.

Key words: high pH value completion fluid; titanium alloy; corrosion behavior; passivation film; thermodynamic stability

Corresponding author: Lv Xianghong, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, P. R. China, Tel: 086-29-88252276, E-mail: lxhong71@sina.com.cn