

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.022

双马来酰亚胺 / 碳纤维复合非金属油井管的性能

张江江^{1,2}, 郭玉洁^{1,2}, 李芳^{1,2}, 吕毅男³, 孟晓宇³

[1. 中国石油化工集团有限公司碳酸盐岩缝洞型油藏提高采收率重点实验室, 乌鲁木齐 830011; 2. 中国石油化工股份有限公司西北油田分公司, 乌鲁木齐 830011; 3. 中国石油大学(北京)新能源与材料学院材料科学与工程系, 北京 102249]

摘要: 针对双马来酰亚胺(BMI)/碳纤维(CF)复合非金属油井管进行热学性能测试及模拟油气田深井管道服役工况环境腐蚀试验, 测试了 120℃ 腐蚀前后 BMI/CF 复合非金属油井管的力学性能。结果表明, BMI/CF 复合非金属油井管内纤维连续, BMI 与 CF 结合紧密。BMI/CF 复合非金属油井管具有良好的热稳定性与力学性能, 其径向压缩强度为 137.5 MPa, 轴向压缩强度可达 290 MPa, 200℃ 高温下的拉伸强度可达 825 MPa。120℃ 模拟油气田深井管道服役工况环境下腐蚀 7 d 后, BMI/CF 复合非金属油井管的力学性能的变化较小, 拉伸强度可达 663 MPa 以上, 冲击强度为 $2.18 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$, 与未腐蚀的试样相比, 分别降低了 6.1% 和 6.4%。证明 BMI/CF 非金属油井管具有优异的力学性能及耐温耐腐蚀性能, 可适用于油气田深井管道服役工况环境。

关键词: 非金属油井管; 双马来酰亚胺; 碳纤维; 力学性能; 耐温耐腐蚀性能

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0118-05

Properties of Bismaleimide / Carbon Fiber Composite Non-metallic Oil Well Pipe

Zhang Jiangjiang^{1,2}, Guo Yujie^{1,2}, Li Fang^{1,2}, Lyu Yinan³, Meng Xiaoyu³

(1. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery in Carbonate Fractured-vuggy Reservoirs, SINOPEC, Urumqi 830011, China; 2. Northwest Petroleum Branch, SINOPEC, Urumqi 830011, China; 3. Department of Materials Science and Engineering, College of New Energy and Materials, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: The thermal properties of the bismaleimide (BMI) / carbon fiber (CF) composite non-metallic oil well pipe were tested and the environmental corrosion test simulating the service condition of deep well pipeline in oil and gas field was carried out. The mechanical properties of the BMI / CF composite non-metallic oil pipe before and after corrosion at 120℃ were tested. The results show that the fiber in the BMI / CF composite non-metallic oil pipe is continuous, and BMI is closely combined with CF. The BMI / CF composite non-metallic oil well pipe has good thermal stability and mechanical properties. The radial compressive strength of the BMI / CF composite non-metallic oil well pipe is 137.5 MPa, the axial compressive strength is 290 MPa and the tensile strength at 200℃ can reach 825 MPa. The mechanical properties of the BMI / CF composite non-metallic oil well pipe change little after 7 d corrosion under the service condition of simulated oil and gas field deep well pipeline at 120℃, the tensile strength can reach more than 663 MPa and the impact toughness is $2.18 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$, reduce by 6.1% and 6.4% respectively compared with the non corroded samples. It is proved that the BMI / CF non-metallic oil pipe has excellent mechanical properties, temperature and corrosion resistance, and it can be applied to the service environment of deep well pipeline in oil and gas field.

Keywords: non-metallic oil pipe; bismaleimide; carbon fiber; mechanical property; temperature and corrosion resistance

金属油气管道在油气田开发与输送等领域具有广泛应用。但随着油气井开发深度的增加, 开发环境更加恶劣, 金属油管的耐压、耐腐蚀等性能逐渐不能满足深井开发需要。金属油管的高压、腐蚀破

裂不仅造成财产损失, 更威胁着环境与人身安全^[1]。

非金属及复合材料管由于具有质量轻、综合成本低等特点, 近年来在深井开发与油气输送中得到了越来越广泛的应用^[2-3]。相比于金属油管, 非金属

通信作者: 孟晓宇, 博士, 副教授, 研究方向为高分子复合材料

收稿日期: 2021-10-19

引用格式: 张江江, 郭玉洁, 李芳, 等. 双马来酰亚胺 / 碳纤维复合非金属油井管的性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12): 118-122.

Zhang Jiangjiang, Guo Yujie, Li Fang, et al. Properties of bismaleimide / carbon fiber composite non-metallic oil well pipe[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 118-122.

油管耐腐蚀,使用寿命长,极大缓解了油气输送过程中油管腐蚀问题,使油田管道腐蚀穿孔破裂几率大幅下降^[4]。随着非金属与复合材料研究的深入,非金属油管的性能逐渐提高,得到了广大石油行业及各研究所的广泛关注。

碳纤维增强塑料复合材料(CFRP)具有高阻尼和良好的耐腐蚀性能,在石油、天然气和加工工业等腐蚀性工业应用中逐渐成为金属材料的替代品^[5]。双马来酰亚胺(BMI)是一种热固性树脂,具有优异的耐温性能、耐辐射和热膨胀系数较小等优点^[6-8],相对于环氧树脂,BMI具有更好的耐温、耐腐蚀性,近年来得到广泛应用^[9-10]。碳纤维(CF)具有高模量、高强度、质量轻等优点^[11-12],是复合材料中的有效增强组分。BMI/CF复合材料除兼具有两者的优点之外,还能够满足耐高温等高性能要求^[13-16]。刘斌等^[10]采用预浸料热压罐成型工艺制备了BMI/CF复合材料层合板,表现出良好的力学性能及热学性能,经热老化测试,BMI/CF复合材料的力学性能下降较小,说明BMI/CF复合材料具备优异的耐热老化性能。

非金属油管的使用目前处于起步阶段,多用于注水井的石油输送,相关性能测试及适用性评价较少^[17]。笔者在BMI/CF复合材料层合板研究的基础上,将BMI/CF复合材料制备成BMI/CF复合非金属油井管并进行了热稳定性、力学性能测试,在模拟油气田深井管道服役工况下,对BMI/CF复合材料油井管的力学性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BMI/CF复合非金属油井管:长1.6 m,外径100 mm,内径76 mm,壁厚12 mm。由威海光威复合材料有限公司生产的T700级CF和中航复合材料有限责任公司生产的QY8911 BMI制备而成,中国石油化工股份有限公司西北油田分公司。

1.2 主要仪器及设备

热重(TG)分析仪: TG209型,德国耐驰仪器公司;

金相显微镜: MR2000型,江南永新光学有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-50S型,济南恒思盛大仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDL-10型,深圳市凯强利试验仪器有限公司。

1.3 性能测试

(1) 热稳定性测试。

使用TG分析仪测定BMI/CF复合非金属油井管的热稳定性及BMI与CF两相比比例。测定温度范围为40~800℃,升温速率为10℃/min。

(2) 力学性能测试。

① 径向压扁试验: 参照GB/T 5566-2003,使用万能试验机测试径向压缩强度。取长度为60 mm的BMI/CF复合非金属油井管作为试样,将试样平放在试验机的两压缩板间,即试样轴向与两压缩板平行,保持试样与压缩板接触位置位于压缩板中部,使用万能试验机测试非金属油管抗径向挤压的能力(被测管的负荷应在试样机满负荷的15%~85%之间)。

② 轴向压缩试验: 参照GB/T 5350-2005,使用万能试验机测试轴向压缩强度。采用对端头加固型式,即选取长度为60 mm的BMI/CF复合非金属油井管作为试样,将试样两端加固,控制两加固段间距离为30 mm,使试样的轴线与万能试验机上、下压板的中心对准,使用万能试验机对试样施加均匀、连续的载荷直到破坏,测试试样轴向抗压能力。

③ 拉伸试验: 参照GB/T 5349-2005测试拉伸强度。选取的BMI/CF复合非金属油井管应无可见裂纹、划痕和其它影响试验结果的缺陷,制备拉伸试样,试样端面平整与其轴线垂直,且平整、无分层、撕裂等现象。使用万能试验机均匀、连续加载,直至试样破坏,以评价BMI/CF复合非金属油井管抵抗轴向载荷的能力。

④ 冲击试验: 参照GB/T 1451-2005,使用简支梁冲击试验机测试冲击试样的冲击强度。

(3) 腐蚀试验。

使用BMI/CF复合非金属油井管模拟现场工况条件开展腐蚀试验,验证复合非金属油井管耐工况环境下的服役特性,参照GB/T 5349-2005测试拉伸试样的拉伸强度,参照GB/T 1451-2005测试冲击试样的冲击功与冲击强度。将复合非金属油井管两端与试验堵头紧密连接,固定加热、控温装置;向油井管内加入矿化水及原油,构成腐蚀试验液相环境,其中矿化水与原油分别占液相成分体积的50%;向油井管中鼓入氮气除去氧气,鼓入气体时间不少于3 h;向油井管中分别注入试验气体(H₂S, CO₂)到指定分压,构成腐蚀试验气相环境。腐蚀试验条件见表1。

表1 腐蚀试验条件

项目	试验条件
试验介质	H ₂ S分压 0.9 MPa, CO ₂ 分压 1.15 MPa, 体积分数 50%的矿化水 (pH 值为 6.2), 体积分数 50%的原油
试验温度 / °C	120
试验压力 / MPa	10
试验时间 / d	7
矿化水配方	矿化度 224 060 mg/L, Cl ⁻ 浓度 135 080 mg/L, Ca ²⁺ 浓度 11 467 mg/L, Mg ²⁺ 浓度 1 169 mg/L, Fe ²⁺ 浓度 46.9 mg/L, Na ⁺ 和 K ⁺ 浓度 65 928 mg/L, 硫化物浓度 38.9 mg/L, 总铁浓度 49.8 mg/L

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图1为BMI/CF复合非金属油井管的照片。可以看出,管体光滑且无明显缺陷,BMI与CF结合紧密,没有出现明显分层。图2为使用光学显微镜观察复合非金属油井管外表面的照片。可以看出,管体为单向纤维增强,纤维连续,界面结合紧密。



图1 BMI/CF复合非金属油管照片



图2 BMI/CF复合非金属油管外表面的光学显微镜照片(放大400倍)

2.2 热稳定性测试

BMI/CF复合非金属油井管的TG曲线如图3所示。由图3可知,在400℃以下,样品基本没有发生热分解,具有良好的热稳定性;温度高于400℃时,质量出现明显下降,原因是BMI发生热分解。质量的减少在800℃之前基本结束,此时残炭率约

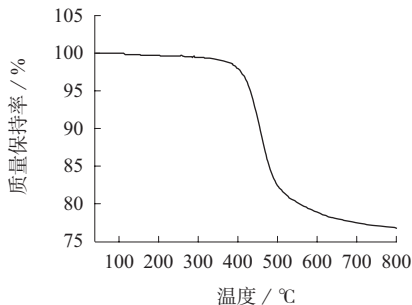


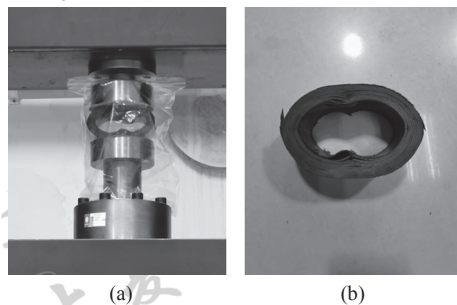
图3 BMI/CF复合非金属油井管的TG曲线

为76.7%,为CF在BMI/CF复合材料中的质量分数。由此可计算出复合非金属油井管中CF和BMI的质量比约为3.3:1。

2.3 力学性能测试

(1) 径向压扁试验。

图4为BMI/CF复合非金属油井管压扁试验及试验后的照片。从图4可以看出,从侧面对管体进行压扁试验,管体出现明显的压扁变形甚至断裂,说明管体侧面进行压缩更容易使管体变形失效。管体侧面的压缩应力可达16.5 kN,按照管体与压缩板接触面宽度为2 mm计算,径向压缩强度为137.5 MPa。

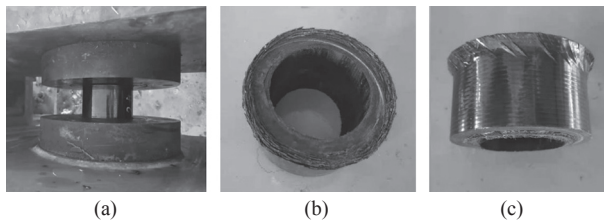


a—压扁试验;b—压扁试验后的管体

图4 BMI/CF复合非金属油井管压扁试验及试验后的照片

(2) 轴向压缩试验。

图5为BMI/CF复合非金属油井管轴向压缩试验及试验后的照片。轴向压缩至966 kN时,油井管发生破坏,样品发生分层,但未发生整体破坏。结合非金属油井管截面面积进行计算,得到其轴向压缩强度为290 MPa。



a—轴向压缩试验;b—轴向压缩试验后的管体端面;

c—轴向压缩试验后的管体侧面

图5 BMI/CF复合非金属油井管轴向压缩试验及试验后的照片

(3) 拉伸试验。

常温(25℃)下的拉伸断裂过程主要是纤维丝的逐根崩裂,直至所有纤维丝全部断裂,断面为不规则长度层状纤维。分别将拉伸试样在100,150,200℃下进行高温拉伸试验,表征油井管的高温拉伸性能。100℃时的所有拉伸试样及150℃和200℃时的部分拉伸试样在拉伸过程中出现滑脱,并未发生彻底断裂,只有表层纤维发生断裂。推测由于外表

层纤维散热过快,而内层纤维散热慢,导致纤维层表层与内层存在温度差而出现表层纤维与内层纤维之间分离,从而导致表层纤维更容易发生断裂。150℃拉伸时完全断裂的试样表现为纤维层多次断裂,200℃拉伸时断裂的拉伸试样表现为几乎直接完全断裂。

表2为不同温度下BMI/CF复合非金属油井管的拉伸强度。

表2 不同温度下BMI/CF复合非金属油井管的拉伸强度

项目	温度/℃			
	25	100	150	200
拉伸强度/MPa	706	631 ¹⁾	784	825

注:1)该数值为100℃拉伸试样滑脱时的强度。

从表2可以看出,常温下BMI/CF复合非金属油井管的拉伸强度达到706 MPa。100℃拉伸滑脱时的强度为631 MPa,150℃时的拉伸强度为784 MPa,200℃时的拉伸强度为825 MPa。与常温拉伸强度相比,100℃时试样滑脱时导致强度较低,但实际拉伸强度应高于常温拉伸强度,150℃和200℃时的拉伸强度明显优于常温拉伸强度,高于部分目前石油管线常用的钢管,如K55钢管的拉伸强度 ≥ 655 MPa;N80钢管的拉伸强度 ≥ 689 MPa,证明BMI/CF复合非金属油井管具有良好的耐高温拉伸性能。

2.4 腐蚀试验

在腐蚀后的BMI/CF复合非金属油井管油管上截取试样,分别进行拉伸试验和冲击试验,并与未腐蚀的原始试样进行对比。试验表明,120℃腐蚀前后拉伸试样的断裂形式发生了变化,腐蚀后的试样纤维层中渗入腐蚀稠油,拉伸更容易滑脱,纤维层的断裂根数大大减少,往往只断裂一部分纤维丝,基本没有出现完全断裂的情况。腐蚀前后冲击试样的断裂情况相同,冲击试样完全断裂,断口完整。

表3为BMI/CF复合非金属油井管120℃腐蚀前后的力学性能。

表3 BMI/CF复合非金属油井管120℃腐蚀前后的力学性能对比

项目	腐蚀前	腐蚀后
拉伸强度/MPa	706	663 ¹⁾
冲击强度/(J·cm ⁻²)	2.33×10^3	2.18×10^3

注:1)该数值为120℃腐蚀后拉伸试样滑脱时的强度。

从表3可以看出,120℃腐蚀前,拉伸试样的拉伸强度为706 MPa。120℃腐蚀后,滑脱试样的强度为663 MPa,降低了6.1%但实际拉伸强度高于滑脱时的强度;120℃腐蚀前的冲击强度为 2.33×10^3 J/cm²;120℃腐蚀后的冲击强度为

2.18×10^3 J/cm²,降低了6.4%。120℃腐蚀后试样的冲击性能略有下降,但变化不大。证明BMI/CF复合非金属油井管具有良好的耐腐蚀性能。

3 结论

试验结果表明,BMI/CF复合非金属油井管具有良好的热稳定性,在低于400℃条件下几乎不发生热分解。其抗压性能良好,径向压缩强度约为137.5 MPa,轴向压缩强度可达290 MPa。在150℃与200℃高温下的拉伸强度明显高于常温的拉伸强度,在200℃下的拉伸强度可达825 MPa,具有高于部分目前石油管线常用钢管的拉伸性能。受纤维层渗油的影响,120℃下模拟油气田深井管道服役工况环境腐蚀后,BMI/CF复合非金属油井管的力学性能略有下降,拉伸强度仍可达663 MPa以上,冲击强度为 2.18×10^3 J/cm²,分别降低了6.1%和6.4%,但总体变化较小,保持了良好的力学性能。证明BMI/CF复合非金属油井管具有优异的力学性能与耐腐蚀性能,可适用于油气田深井管道服役工况环境。

参考文献

- [1] 张冠军,齐国权,戚东涛.非金属及复合材料在石油管领域应用现状及前景[J].石油科技论坛,2017,36(2):26-31,37.
Zhang Guanjun, Qi Guoquan, Qi Dongtao. Present Conditions and prospect for application of non-metallic and composite materials for oil pipeline[J]. Oil Forum, 2017, 36(2):26-31, 37.
- [2] 张秉乾,张正荣.油气集输玻璃钢管道力学性能实验研究[J].辽宁化工,2021,50(6):766-771.
Zhang Bingqian, Zhang Zhengtang. Experimental study on mechanical properties of FRP pipes for oil and gas gathering and transportation[J]. Liaoning Chemical Industry, 2021, 50(6):766-771.
- [3] 韩方勇,丁建宇,孙铁民,等.油气田应用非金属管道技术研究[J].石油规划设计,2012,23(6):5-9.
Han Fangyong, Ding Jianyu, Sun Tiemin, et al. Application of the non-metallic pipeline technologies to the oil and gas field[J]. Petroleum Planning & Engineering, 2012, 23(6):5-9.
- [4] 胡铁华,郭静波.油气管道内检测新技术与装备的开发及应用[J].天然气工业,2019,39(1):118-124.
Hu Tiehua, Guo Jingbo. Development and application of new technologies and equipments for in-line pipeline inspection[J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(1):118-124.
- [5] Karnik S R, Gaitonde V N, Campos Rubio J, et al. Delamination analysis in high speed drilling of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using artificial neural network model[J]. Materials & Design, 2008, 29:1 768-1 776.
- [6] 杜善义.先进复合材料与航空航天[J].复合材料学报,2007,24(1):1-12.

- Du Shanyi. Advanced composite materials and aerospace engineering[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(1):1-12.
- [7] Biresaw G, Carriere C J. Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch / biodegradable poly-mer blends[J]. *Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics*, 2001, 39:920-930.
- [8] 程俊梅, 于广水, 赵树高, 等. 动态热力学分析法评估短纤维 / 橡胶复合材料界面粘合效果 [J]. *橡胶工业*, 2006, 53(3):139-142.
- Cheng Junmei, Yu Guangshui, Zhao Shugao, et al. Evaluation of adhesive effect on short fiberrubber interface by DTMA[J]. *China Rubber Industry*, 2006, 53(3):139-142.
- [9] 李金亮, 高小茹. 不同温度下国产 T800 / 双马来酞亚胺树脂预浸料的力学性能研究 [J]. *纤维复合材料*, 2020, 37(2):16-18.
- Li Jinliang, Gao Xiaoru. Study on the mechanical resistance of domestic-made T800 / bismaleimide resin prepreg at different temperature[J]. *Fiber Composites*, 2020, 37(2):16-18.
- [10] 刘斌, 杨兰田, 李芳, 等. 双马来酞亚胺树脂 / T700 碳纤维复合材料性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(11):117-120.
- Liu Bin, Yang Lantian, Li Fang, et al. Research on properties of bismaleimide / T700 carbon fiber resin composite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(11):117-120.
- [11] 周春华, 刘威, 张志谦, 等. CF / PMR-15 复合材料界面的湿热稳定性研究 [J].
- Zhou Chunhua, Liu Wei, Zhang Zhiqian, et al. Study of moisture-stability of CF / PMR-15 matrix interface[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1997, 14(4):133-138.
- [12] Ray B C, Rathore D. Durability and integrity studies of environmentally conditioned interfaces in fibrous polymeric composites:Critical concepts and comments[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 209:68-83.
- [13] Kim R Y, Donaldson S L. Experimental and analytical studies on the damage initiation in composite laminates at cryogenic temperatures[J]. *Composite Structures*, 2006, 76(1-2):62-66.
- [14] Kim M-G, Kang S-G, Kim C-G, et al. Tensile response of graphite / epoxy composites at low temperatures[J]. *Composite Structures*, 2007, 79(1):84-89.
- [15] 罗云烽, 李阳, 肇研, 等. 国产 T800 级碳纤维表面特性及其复合材料微观界面性能 [J]. *材料工程*, 2014(9):83-88.
- Luo Yunfeng, Li Yang, Zhao Yan, et al. Surface characteristics of domestic T800 grade carbon fiber and microscopic interphase properties of composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2014(9):83-88.
- [16] Yao Lirui, Li Min, Wu Qing, et al. Composite of sizing effect of T700 grade carbon fiber on interfacial properties of fiber / BMI and fiber / epoxy[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 263:326-333.
- [17] 李文彬, 苏欢, 王珂, 等. 连续管检测系统及设计方案 [J]. *石油矿场机械*, 2010, 39(2):48-52.
- Li Wenbin, Su Huan, Wang Ke, et al. Inspection system of coiled tubing and design tentative[J]. *Oil Field Equipment*, 2010, 39(2):48-52.
- =====
- (上接第 117 页)
- Li Ben, Zhu Guangming, Li Suqin. Effect of stretching process on structure and properties of polytetrafluoroethylene[J]. *China Plastics*, 2020, 34(1):1-5.
- [15] 王永军, 郭玉梅, 张华鹏. PTFE 薄膜的横向非均匀拉伸行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(12):141-144.
- Wang Yongjun, Guo Yumei, Zhang Huapeng. Transversely stretching behavior of PTFE membrane[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2008, 24(12):141-144.
- [16] 田普峰, 寇开昌, 丁美平, 等. 聚四氟乙烯拉伸微孔膜的结构与性能 [J]. *中国塑料*, 2006, 20(4):59-61.
- Tian Pufeng, Kou Kaichang, Ding Meiping, et al. Structure and property of porous polytetrafluoroethylene membrane prepared by stretching[J]. *China Plastics*, 2006, 20(4):59-61.
- [17] Kong Y, Hay J N. The Enthalpy of fusion and degree of crystallinity of polymer as measured by DSC[J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(8):1 721-1 727.
- [18] 赵凯. 四针状氧化锌晶须填充聚四氟乙烯复合材料的制备和性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- Zhao Kai. Study on preparation and properties T-ZnO_n filled polytetrafluoroethylene composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2011.