

120 ksi 高强度小油管应力腐蚀性能研究*

李鸿斌^{1,2,3}, 王 涛^{1,2,3}, 张锦刚^{1,2,3}, 余 晗^{1,2,3},
苑清英^{1,2,3}, 王晓波²

- (1. 中油国家石油天然气管材工程技术研究中心有限公司, 西安 710018;
2. 中国石油宝鸡石油钢管有限责任公司, 陕西 宝鸡 721008;
3. 陕西省高强度连续管重点实验室, 陕西 宝鸡 721008)

摘 要: 对采用高强度卷板、高频焊焊接 (HFW) 工艺开发的 120 ksi 钢级小油管, 开展了母材和焊缝的理化性能、氢致开裂、应力腐蚀等试验分析研究。结果表明: 120 ksi 小油管样品理化性能控制较好, 但氢致开裂试验均出现大量裂纹, 其裂纹敏感率、裂纹长度率、裂纹厚度率均较高, 同时管材抗应力腐蚀性能较差, 样管在 66% σ_s 应力加载下出现大量裂纹或断裂, 表明普通 120 ksi 强度级别的油管无法满足抗硫化氢腐蚀要求。

关键词: 高强度; 油管; 氢致开裂; 应力腐蚀

中图分类号: TG172.9

文献标识码: A

DOI: 10.19291/j.cnki.1001-3938.2024.04.006

120 ksi High Strength Small Tubing Stress Corrosion Performance

LI Hongbin^{1,2,3}, WANG Tao^{1,2,3}, ZHANG Jingang^{1,2,3}, YU Han^{1,2,3}, YUAN Qingying^{1,2,3}, WANG Xiaobo²
(1. Chinese National Engineering Research Center for Petroleum and Natural Gas Tubular Goods Co., Ltd., Xi'an 710018, China; 2. CNPC Baoji Petroleum Steel Pipe Co., Ltd., Baoji 721008, Shaanxi, China; 3. Shaanxi Province Key Laboratory of High Performance Coiled Tubing, Baoji 721008, Shaanxi, China)

Abstract: The physical and chemical properties, hydrogen-induced cracking, stress corrosion of the base material and weld of 120 ksi steel grade small tubing developed by high strength coil and high frequency welding (HFW) process were studied. The physical and chemical properties of 120 ksi small tubing samples are well controlled, but there are a lot of cracks in hydrogen induced cracking tests, and the crack sensitivity rate, crack length rate and crack thickness rate are high. The stress corrosion resistance of the pipe is poor, and the sample pipe has a lot of cracks or fractures under 66% σ_s stress loading. It indicates that the ordinary 120 ksi strength level of tubing can not meet the requirements of hydrogen sulfide corrosion resistance.

Key words: high strength; tubing; hydrogen-induced cracking; stress corrosion

0 前 言

随着浅层油气资源的濒临殆尽, 油气开采不断地向深层发展, 我国陆地油气开采深度从 3 000 m 突增至 5 000 m 以上^[1]。根据中石油的统计^[2], 2006 年到 2015 年井深超过 4 000 m 的

井口数量从 22 口猛增到 155 口, 同时间段 6 000 m 超深井井口数量从 231 口增加到 783 口。为满足我国深井、超深井油气开发需求, 高钢级的油气管材开发及应用发展迅速。伴随着井深的提高, 高温高压环境以及高腐蚀性气体对管材的强度、抗硫化物应力腐蚀开裂 (SSC) 等性能提出了更

* 基金项目: 中国石油天然气集团有限公司科学研究与技术开发项目“致密气及页岩气井连续管带压完井与采气一体化技术现场试验”(项目编号 2022ZS26)。

苛刻的要求^[3]。NACE MR 0175 标准规定的管材抗硫化氢硬度要求 $\leq 22\text{HRC}$ ^[4]，而许多高强度管材硬度早已高于 22HRC。据相关文献报道^[5-10]，含硫化氢（ H_2S ）环境是油气管材失效的主要因素，油气管材在酸性环境下腐蚀失效的占比高达 73.8%，其中应力腐蚀失效占比高达 41.6%。

通常，管材强度的提高往往诱发 SSC 敏感性^[11-13]，然而现有文献中，对高强度管材的应力腐蚀性能研究较少。因此，本研究针对采用高强度卷板、通过高频焊焊接（HFW）工艺开发的 120 ksi 钢级小油管开展了理化性能、氢致开裂、不同加载力下的应力腐蚀（SSC）试验，并分析

试验样品失效断裂的原因，为高强度管材在含硫工况下的应用及高强度抗硫管材的开发提供参考。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

采用低碳微合金成分设计的高强度卷板，通过 HFW 焊接、热处理等工艺，制备出了规格为 $\Phi 60.3\text{ mm} \times 5.0\text{ mm}$ 小油管，其化学成分见表 1。对屈服强度达到 120 ksi 的小油管，开展理化性能及腐蚀性能评价。

表 1 120 ksi 小油管化学成分

$w(\text{C})$	$w(\text{Si})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{P})$	$w(\text{S})$	$w(\text{Cr}+\text{Ni}+\text{Cu})$	$w(\text{Nb}+\text{V}+\text{Ti})$	$w(\text{Fe})$
0.14	0.32	1.45	0.010	0.002	≤ 1.6	≤ 0.15	余量

1.2 试验方法

对试样采用 Olympus GX71 型光学显微镜依据 ASTM E3-11 《金相试样制备标准指南》、ASTM E45 《钢中夹杂物含量的测定—标准检验法》、ASTM E112-13 《测定平均粒径的标准试验方法》进行金相组织分析；采用德国司特尔 DuraScan-70 全自动显微维氏硬度计，依据 ASTM E92 《金属材料维氏及努氏硬度标准试验方法》进行硬度检测；采用 ZWICK Z1200 型全电子式万能材料试验机，依据 ASTM A370—2009 《钢制品力学性能试验的方法和定义》进行整管拉伸试验。

在管体上分别切取尺寸为 $100\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的母材和焊缝试样。采用美国 CORTEST 集成式氢致开裂测试系统，按照 GB/T 8650—2015 《管线钢和压力容器钢抗氢致开裂评定方法》要求进行氢致开裂（HIC）试验，溶液为 A 溶液（质量分数为 5% $\text{NaCl}+0.5\% \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶解在蒸馏水中制备）^[14]。经过 96 h 后取出试样，经过清洗、烘干后，先肉眼观察母材和焊缝试样表面，随后对试样切割抛光，切割面在放大 100 倍显微镜下进行观察，检查是否有裂纹。试样的裂纹敏感率 CSR、裂纹长度率 CLR 和裂纹厚度率 CTR 计算要求如图 1 所示。试验完成后采用蔡司 LSM-700 激光共聚焦显

微镜和 Leica 金相显微镜对其分析测量。每一截面应用式（1）~式（3）计算，并计算出每个试样的平均值。

$$\text{CSR} = \frac{\sum(a \times b)}{(W \times t)} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{CLR} = \frac{\sum a}{W} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{CTR} = \frac{\sum b}{t} \times 100\% \quad (3)$$

式中： a ——裂纹长度，mm；

b ——裂纹厚度，mm；

W ——截面宽度，mm；

t ——试样厚度，mm。

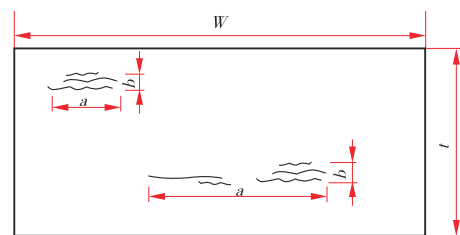
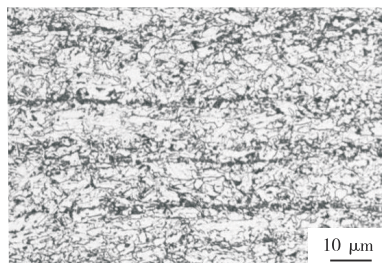


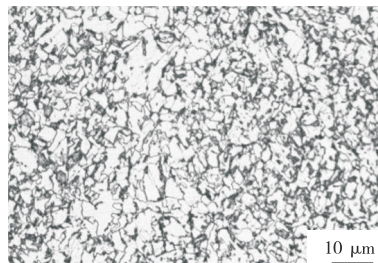
图 1 试样的 CSR、CLR 和 CTR 计算要求

采用四点弯曲试验（FPBT），在管体上分别切取试样尺寸为 $115\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的母材和焊缝试样。采用美国 CORTEST 集成式氢致开裂测试系统，按照 GB/T 4157—2017 《金属在硫化氢环境中抗硫化物应力开裂和应力腐蚀开裂的实验室试验方法》要求的 E 法进行

应力腐蚀试验 (SSC), 溶液为 A 溶液 (质量分数为 5% NaCl+0.5% CH₃COOH 溶解在蒸馏水中制备)^[15]。加载应力分别为 66% σ_s 和 72% σ_s 。经过 720 h 后取出试样。随后对试验后氢致开裂 (HIC) 和应力腐蚀 (SSC) 试样采用日立 S-3700N 扫描电子显微镜、蔡司 LSM-700 激光共聚焦显微镜进行分析。



(a) 母材



(b) 焊缝

图2 小油管母材及焊缝微观组织形貌

2.2 拉伸性能

采用全管体拉伸方法对管材强度进行测试, 结果见表 2。可以看出, 样管屈服强度为

2 结果及分析

2.1 微观组织

图 2 所示为 120 ksi 小油管母材及焊缝金相组织形貌。由图 2 可知, 母材组织以多边形铁素体和粒状贝氏体为主, 组织均匀, 晶粒度均为 12 级, 带状组织 1.5 级, 非金属夹杂物最大为 D 类 1.0 级。

867 MPa, 抗拉强度为 936 MPa, 断后伸长率为 20.5%, 屈强比为 0.93, 管材具有较高的强度和塑性, 拉伸性能满足设计要求。

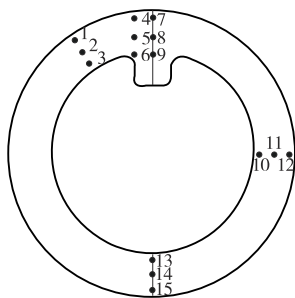
表2 拉伸试验结果

试样			屈服强度 $R_{p0.2}$ /MPa	抗拉强度 R_m /MPa	断后伸长率 A_t /%
位置	取向	直径×标距/(mm×mm)			
管体	纵向	60.3×50.8	867	936	20.5
设计要求			≥828	≥897	≥17.5

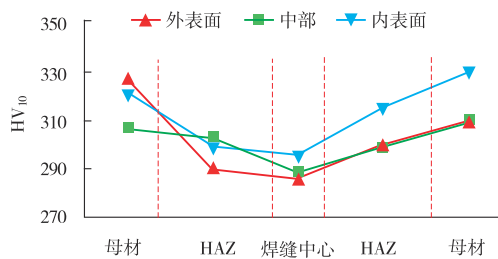
2.3 管材硬度

图 3 为 120 ksi 小油管硬度检测位置及检测结果。可以看出, 硬度由大到小依次为: 母材 >

HAZ > 焊缝, 管体硬度控制在 285HV₁₀~333HV₁₀, 根据标准 ASTM E140-07 换算为洛氏硬度为 29.4HRC~35.1HRC。



(a) 硬度测试位置示意图



(b) 不同测试位置硬度值

图3 120 ksi小油管硬度检测位置及结果

2.4 氢致开裂 (HIC) 试验

120 ksi 小油管焊缝和母材 HIC 试验结果见表 3, 经 HIC 试验后, 母材和焊缝表面均出现裂

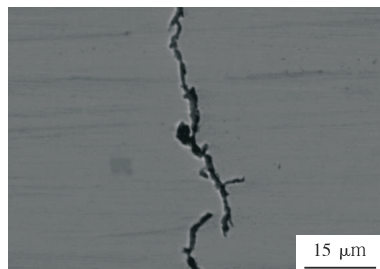
纹。对母材和焊缝样品切割抛光后, 采用日立 S-3700N 扫描电子显微镜观察母材和焊缝氢致开裂裂纹形貌, 如图 4 所示。通过图 4 (a) 可以

看出,母材样品裂纹有细小分支,表现出呈树枝状扩展的特点,而图4(b)可见焊缝样品裂纹明显比母材的宽且深,这也与表3检测结果一致。参照 GB/T 9711—2017《石油天然气工业 管线输送系统用钢管》附录H中裂纹敏感率 $CSR \leq 2\%$ 、裂纹长度率 $CLR \leq 15\%$ 、裂纹厚度率 $CTR \leq 5\%$ 的要求,120 ksi 小油管母材及焊缝的氢致开裂敏感参数均不能满足标

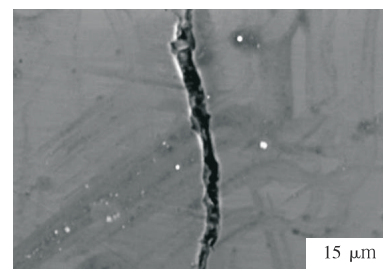
准要求。以上分析表明,120 ksi 小油管母材及焊缝对氢致开裂较敏感。

表3 120 ksi小油管HIC敏感参数测试结果

取样部位	开裂情况 (100×)	CSR 均值/%	CLR 均值/%	CTR 均值/%
母材	有裂纹	2.01	33.0	5.02
焊缝	有裂纹	2.13	67.6	7.05
GB/T 8650—2015要求		≤ 2	≤ 15	≤ 5



(a) 母材



(b) 焊缝

图4 120 ksi小油管母材及焊缝扫描电镜 (SEM) 照片

2.5 应力腐蚀开裂 (SCC) 试验

120 ksi 小油管焊缝和母材 SCC 试验结果见表4,宏观照片如图5所示。在 $72\% \sigma_s$ 应力水平下,母材及焊缝样品均发生应力腐蚀开裂;在 $66\% \sigma_s$ 应力水平下,母材样品未发生应力腐蚀开裂,焊缝样品发生应力腐蚀开裂。对样品清洗后,采用 Zeiss 光学显微镜放大 10 倍对试样的拉伸面进行检查, $72\% \sigma_s$ 应力加载的母材及焊缝样品、 $66\% \sigma_s$ 应力加载的焊缝样品

在厚度方向均出现明显裂纹及腐蚀坑。

表4 120 ksi油管应力腐蚀开裂测试结果

取样部位	施加最小规定应力水平	是否断裂	失效部位
母材	$72\% \sigma_s$	是	母材
	$66\% \sigma_s$	未断裂	无
焊缝	$72\% \sigma_s$	是	焊缝
	$66\% \sigma_s$	是	焊缝

注: σ_s 为管材名义屈服强度值。



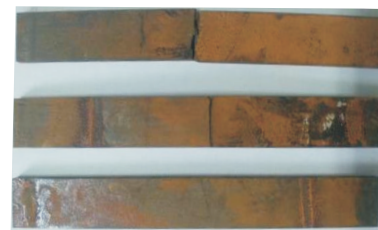
(a) 母材加载率 $66\% \sigma_s$



(b) 母材加载率 $72\% \sigma_s$



(c) 焊缝加载率 $66\% \sigma_s$



(d) 焊缝加载率 $72\% \sigma_s$

图5 120 ksi油管母材及焊缝SCC试验后宏观照片

针对 $66\%\sigma_s$ 应力加载下未发生断裂的母材样品, 采用 Zeiss 光学显微镜放大 100 倍观察, 可见样品表面出现大量细微裂纹, 裂纹的方向垂直于试样厚度方向, 微裂纹形貌如图 6 所示。采用蔡司 LSM-700 激光共聚焦对裂纹深度进行测量, 裂纹最深位置深度达 $100\ \mu\text{m}$, 如图 7 所示。检测结果表明, 虽然 $66\%\sigma_s$ 应力加载下的母材样品未出现断裂, 但其表面也出现大量腐蚀微裂纹, 因此也应判定为不合, 可见 120 ksi 小油管在 $66\%\sigma_s$ 应力加载下仍不能满足抗 SCC 性能的要求。

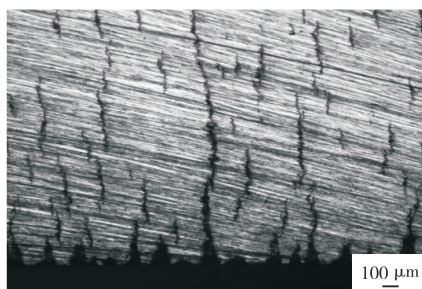


图 6 $66\%\sigma_s$ 应力加载未发生断裂的母材裂纹微观形貌

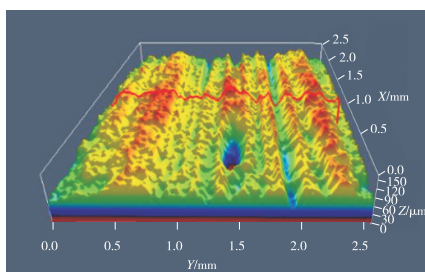


图 7 120 ksi 油管母材激光共聚焦下裂纹微观形貌

3 结果与讨论

120 ksi 小油管试样裂纹敏感率 CSR、裂纹长度率 CLR、裂纹厚度率 CTR 均较高, 表明其抗氢致开裂敏感性较高。为进一步评价管材性能, 开展了 $72\%\sigma_s$ 、 $66\%\sigma_s$ 两种应力加载下的 SCC 应力腐蚀试验, 结果表明试样在 $66\%\sigma_s$ 应力加载下仍不能满足抗 SCC 性能的要求, 作为油气管材, 继续开展低于 $66\%\sigma_s$ 应力加载下 SCC 试验已无实际工程意义。

屈服强度达到 120 ksi 小油管母材组织以多边形铁素体和粒状贝氏体为主, 晶粒度均为 12 级, 带状组织 1.5 级, 非金属夹杂物最大为 D 类

1.0 级, 整体管材组织均匀, 带状组织及非金属夹杂物控制均较严格, 但在抗氢致开裂方面表现较差。分析其原因, 高强钢中硫化物引起的金属开裂普遍认为是氢脆所致, 正是由于 H_2S 中氢原子扩散到裂纹前缘的金属内部, 使氢脆更快发生。有学者从微观角度分析, 腐蚀所引起的内部氢脆可分为以下阶段: 氢原子的化学吸附→溶解(吸附)→点阵扩散→氢原子聚集形成氢气分压→裂纹或气泡。影响材料抗硫化氢应力腐蚀性能的主要因素有显微组织、强度、硬度以及合金元素等。显微组织方面, 通常不同组织对应力腐蚀开裂敏感性排序为(由低到高): 铁素体中球状碳化物组织、完全淬火和回火组织、正火和回火组织、正火后组织、淬火后未回火的马氏体组织。本研究样管组织以“铁素体+粒状贝氏体”为主, 在应力腐蚀试验的过程中, 氢原子随位错迁移, 扩散富集至裂纹尖端, 裂纹在强度低、高韧性的铁素体和高强度、低韧性的贝氏体中迅速扩展, 导致氢脆敏感性大。硬度方面, 本研究样管硬度达到 29.4HRC~35.1HRC, 高于 NACE MR 0175 标准规定的管材抗硫化氢硬度要求 ($\leq 22\text{HRC}$), 验证了管材强度的提高易诱发的 SSC 敏感性。合金元素方面, C、Ni 含量的增加, 会提高钢在硫化物中的应力腐蚀失效的敏感性, 本研究样管为保证油管的高强度, C、Ni 含量也相对较高。

综合上述试验, 验证了管材的高强度、高硬度与抗应力腐蚀性能之间的矛盾难以协调, 如何使管材具备高强度的同时具有抗应力腐蚀(SSC)性能, 仍是材料学界的一项难题, 高钢级、抗硫、抗应力腐蚀管材开发仍需要开展成分、组织、带状、夹杂物等试验研究。

4 结 论

(1) 120 ksi 小油管屈服强度为 867 MPa, 抗拉强度为 936 MPa, 断后伸长率为 20.5%, 组织以多边形铁素体和粒状贝氏体为主, 晶粒度均为 12 级, 带状组织 1.5 级, 非金属夹杂物最大为 D 类 1.0 级, 硬度为 29.4~35.1HRC, 管材理化性能控制较好。

(2) 120 ksi小油管对氢致开裂较敏感,氢致开裂试验样管母材和焊缝裂纹敏感率(CSR)、裂纹长度率(CLR)、裂纹厚度率(CTR)均较高。

(3) 120 ksi小油管抗应力腐蚀性能较差,样管在 $66\%\sigma_s$ 应力加载下仍不能满足抗SCC性能的要求。

(4) 管材的高强度、高硬度易诱发严重的SSC敏感性,高钢级、抗应力腐蚀管材开发仍需开展进一步研究。

参考文献:

- [1] 李鹤林,田伟,邝献任.油井管供需形势分析与对策[J].钢管,2010,39(1):1-7.
- [2] WANG H, GE Y, SHI L. Technologies in deep and ultra-deep well drilling: Present status, challenges and future trend in the 13th five - year plan period (2016—2020) [J]. Natural Gas Industry B, 2017, 4(5): 319-326.
- [3] 许可望,孙强,贾小兰,等.高钢级油井管硫化物应力腐蚀试验的研究[J].中国石油和化工标准与质量,2016,36(11): 100-103, 110.
- [4] NACE International. Petroleum, petrochemical and natural gas industries—materials for use in H_2S -containing environments in oil and gas production: ANSI/NACEMR0175/ISO 15156-1[S]. [S.l.]: NACE International, 2015.
- [5] WAN L P, MENG Y F, LI G, et al. Corrosion behavior of drilling pipe steels for high sour gas field [J]. Advanced Materials Research, 2012(415-417): 2292-2297.
- [6] 侯铎.油井管环境敏感开裂适用性评价方法研究[D].成都:西南石油大学,2013.
- [7] 赵学芬,姚安林,游赞.天然气集输管道内腐蚀敏感性评价方法研究[J].焊管,2008,31(4):84-87.
- [8] BERTONCELLO J C B, SIMONY L, TAGLIARI M R, et al. Effects of thermal spray aluminium coating on SSC and HIC resistance of high strength steel in a sour environment [J]. Surface and Coatings Technology, 2020(399): 126156.
- [9] 胡挺,曾权先,李华磊,等.冻胶阀完井技术研究与应用[J].石油钻采工艺,2012,34(1):32-35.
- [10] 张驰,卞直兵,戴海雄,等.油井管工矿腐蚀防护技术的研究与发展现状[C]//LNG绿色船舶和LNG船舶与海洋工程技术创新发展交流会.扬州:[s.n.],2014.
- [11] 曾天翼.高强度油井管用钢的抗硫化物应力腐蚀开裂性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2022.
- [12] 薛锦.应力腐蚀与环境氢脆[M].西安:西安交通大学出版社,1991.
- [13] 陶勇寅,杜则裕,李云涛.管线钢硫化氢应力腐蚀的影响因素[J].天津大学学报,2004,37(4):358-362.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.金属在硫化氢环境中抗硫化物应力开裂和应力腐蚀开裂的实验室试验方法:GB/T 8650—2015[S].北京:中国标准出版社出版,2016.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.金属在硫化氢环境中抗硫化物应力开裂和应力腐蚀开裂的实验室试验方法:GB/T 4157—2017[S].北京:中国标准出版社出版发行,2018.

作者简介:李鸿斌(1984—),男,硕士研究生,高级工程师,主要从事连续管新产品开发及管材失效分析等工作。

收稿日期:2023-03-03

修改返回日期:2023-11-03

编辑:罗 刚

我国在大漠腹地打出首口万米深井

我国首口万米深地科探井——深地塔科1井正式穿越万米大关,成为世界陆上第二、亚洲第一垂深井。

超深层钻井技术是钻井技术发展水平的重要标志。全球有30多个国家具备超深井钻探能力,欧美一直处于世界领先水平,钻探能力已突破12 000 m垂深。我国超深井钻井技术起步较晚,近年来取得了明显进展,通过集智攻关,已掌握9 000 m钻探技术,初步形成了万米钻探能力。

钻探万米深井在塔里木盆地的超深层油气勘探中具有非常重要的意义和突破。通过钻探万米深井,可以推动油气勘探和开发技术、钻井技术等相关技术的进步和发展,从而提升我国油气勘探开发的综合能力和水平。还有利于超深层有形化成果的培育,形成超深层知识产权群,更好地抢占深地科技创新制高点。

深地塔科1井突破万米大关,标志着继深空、深海探索大自然的壮举之后,我国在深地领域实现重大突破,在深地科学研究和超深层油气勘探领域具有里程碑意义。

(摘自 新华网)