

C90 级耐腐蚀 HFW 套管性能试验研究^{*}

何石磊^{1,2}, 张 峰^{1,2}, 毕宗岳^{1,2}, 白 鹤^{1,2}, 李远征^{1,2},
王 涛^{1,2}, 李周波^{1,2}, 王 军^{1,2}, 党 涛^{1,2}, 张选龙²

(1. 国家石油天然气管材工程技术研究中心, 陕西 宝鸡 721008;

2. 宝鸡石油钢管有限责任公司, 陕西 宝鸡 721008)

摘 要: 从强韧性、显微组织、残余应力、沟槽腐蚀性能、抗氢致开裂性能、抗 H₂S 应力腐蚀性能等方面, 分析研究了采用“HFW 高频焊接+热张力减径+全管体调质热处理”工艺开发的 C90 级耐腐蚀 HFW 套管产品的性能。结果表明, 采用该工艺生产的 C90 级耐腐蚀套管屈服强度、拉伸强度均满足 API 5CT 标准对 C90 套管的要求, 母材和焊缝的横向冲击功均大于 100 J, 且冲击功差异不大, 残余应力小于 80 MPa, 并且对焊缝沟槽腐蚀和氢致开裂腐蚀均不敏感; 在加载 80% 和 85% 名义屈服强度应力下, H₂S 应力腐蚀 720 h 后试样不开裂, 说明该工艺生产的 C90 级耐腐蚀 HFW 套管具有良好的综合力学性能和抗 H₂S 腐蚀性能。

关键词: HFW 套管; 沟槽腐蚀; 氢致开裂; 应力腐蚀; 残余应力

中图分类号: TG113.231

文献标志码: A

文章编号: 1001-3938(2014)08-0005-07

Study on the Performance of C90 Grade Corrosion Resistance HFW Casing

HE Shilei^{1,2}, ZHANG Feng^{1,2}, BI Zongyue^{1,2}, BAI He^{1,2}, LI Yuanzheng^{1,2},
WANG Tao^{1,2}, LI Zhoubo^{1,2}, WANG Jun^{1,2}, DANG Tao^{1,2}, ZHANG Xuanlong²

(1. Chinese National Engineering Research Center for Petroleum and Natural Gas Tubular Goods, Baoji 721008, Shaanxi, China; 2. Baoji Petroleum Steel Pipe Co., Ltd., Baoji 721008, Shaanxi, China)

Abstract: The properties of C90 grade corrosion resistance HFW (high-frequency welding) casing, by adopting *HFW + hot stretch reducing + quenched-tempered heat treatment for the pipe full body* process were analyzed and researched from several aspects, such as properties of strength and toughness, microstructure, residual stress, grooving corrosion, hydrogen induced cracking resistance, H₂S stress corrosion resistance. The results showed that the yield and tensile strength of the C90 grade HFW casing produced by the above process can meet the requirements of API 5CT standard for C90 grade casing. The transverse impact toughness of base metal and weld both are high than 100 J, the differences of impact toughness are less, and the residual stress is less than 80 MPa, and the casing is not sensitive to grooving corrosion and hydrogen induced cracking corrosion. Under the load of 80% and 85% nominal yield strength stress, the specimen of H₂S stress corrosion does not crack after 720 h, the result indicated that show that C90 grade HFW casing produced by the above process is with good comprehensive mechanical properties and H₂S corrosion resistance performance.

Key words: HFW casing; grooving corrosion; hydrogen induced cracking; stress corrosion; residual stress

^{*} 基金项目: 国家科技支撑计划课题(课题编号: 2011BAE25B04)。

0 前 言

随着国内油气田开发环境越来越苛刻,特别是因含有 H_2S 和 CO_2 等酸性气体而造成苛刻复杂酸性的工况,这些工况要求高强度钢套管材料具有抗 SCC(应力腐蚀开裂)的能力^[1-4]。试验研究结果表明^[5-10],适当的合金成分、较低的夹杂物含量、低硫及低氢控制,加上均匀细小的晶粒组织,可使油套管产品的抗 H_2S 腐蚀性能得到较大提高。近年来,随着超纯净钢、连铸板坯及低碳微合金化钢板控轧技术的发展,HFW 焊缝优化技术和生产工艺进步,以及无损探伤检测技术水平的提高,为 HFW 焊接套管工艺生产耐腐蚀套管产品提供了优质的原料和技术保障^[11-12]。本研究采用工业在线 HFW 套管生产工艺,通过设计卷板化学成分,检测分析力学性能、显微组织及腐蚀性能等方面,讨论研究了用 HFW 套管生产高强度耐腐蚀套管的性能和可行性。

1 试验材料

1.1 材料成分设计

采用 HFW 焊管生产耐腐蚀套管,其卷板化

学成分既要考虑可焊性,又要考虑热处理及力学性能要求,同时还要考虑成分对腐蚀性能的影响,因而将卷板碳含量 $w(C)$ 设计在 0.20%~0.25% 之间。Cr 和 Mo 可提高淬火透性,保证回火后获得单一的回火马氏体,同时碳化物是氢的不可逆陷阱,可有效提高抗硫化氢应力腐蚀性能^[9];但 Cr 含量较高对 HFW 焊接影响较大,容易在焊缝中形成灰斑,降低焊缝性能。Mn 元素可促进有害元素 P 和 S 等向晶界集聚,降低晶界结合力^[14],也可与 S 元素形成 MnS 夹杂物,造成材料腐蚀性能恶化,因而采用低 Mn 成分设计。S 和 P 是晶界脆化元素,特别是 S 元素在 HFW 焊接急热和急冷过程中容易形成富 S 区,恶化焊缝性能,而且 MnS 夹杂物是氢致裂纹主要发源地^[15-18],因而 S 和 P 含量必须严格控制。Nb、V 和 Ti 微合金元素不仅可以阻止奥氏体晶粒长大,细化晶粒,而且对后续焊接和热处理有利,可有效控制热张减后管坯晶粒尺寸增大。在考虑原料成本和生产成本的基础上,试验卷板化学成分见表 1。

1.2 材料性能

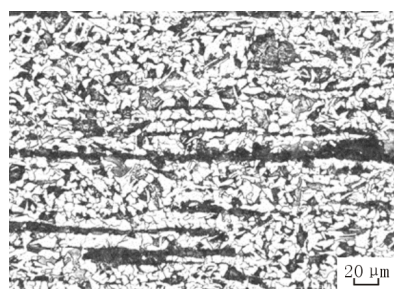
试验卷板供货状态为热轧态,常温下力学性能见表 2,其卷板显微组织如图 1 所示,显微组织主要为铁素体+珠光体。

表 1 卷板原料化学成分

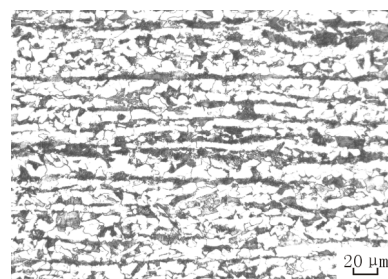
| 项目 | $w(C)$ | $w(Si)$ | $w(Mn)$ | $w(P)$ | $w(S)$ | $w(Cr)$ | $w(Mo)$ | $w(V+Nb+Ti)$ |
|------|-----------|-----------|-----------|-------------|--------------|-----------|-----------|--------------|
| 设计成分 | 0.20~0.25 | 0.20~0.50 | 0.40~0.90 | ≤ 0.01 | ≤ 0.005 | 0.20~0.80 | 0.30~0.70 | ≤ 0.50 |
| 熔炼成分 | 0.22 | 0.25 | 0.64 | 0.005 | 0.002 | 0.53 | 0.45 | ≤ 0.20 |

表 2 卷板常规性能检测结果

| 位置 | 屈服强度/MPa | 抗拉强度/MPa | 延伸率/% | 横向冲击功/J | 纵向冲击功/J | 晶粒度 |
|----|----------|----------|-------|---------|---------|-----|
| 头部 | 490 | 650 | 30.0 | 105 | 112 | 10 |
| 尾部 | 505 | 675 | 30.5 | 118 | 184 | 10 |



(a) 头部



(b) 尾部

图 1 卷板头尾部显微组织

2 试验方法

2.1 管坯制备

将工业卷板纵剪成窄钢带, 然后通过粗成型、精成型、HFW 焊接及切管形成毛坯管。采用在线加热装置, 将 HFW 焊管管坯加热到奥氏体化以上温度, 在高温下将管材按照一定的速率进行热张力减径处理, 将管坯减径至所需的管径和壁厚。对热张减后管坯进行调质处理, 将淬火温度控制在 $850\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, 回火温度控制在 $650\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可以得到较好的组织与性能; 同时热处理后的热矫直温度应 $\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可保证较低的残余应力。

2.2 检测方法

从焊缝位置取 $20\text{ mm}\times 18\text{ mm}$ 块状金相试样, 用 3% 硝酸酒精溶液腐蚀, 采用 DMI 5000 M 金相显微镜进行组织观察。冲击试验采用 PSW 750 示波冲击试验机, 分别采用 6 件尺寸为 $55\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 7.5\text{ mm}$ 的焊缝和母材的横向试样, 试验温度为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测定后转换成全尺寸冲击功。残余应力测试采用环切法, 通过测量切开管段张开量计算残余应力值。

沟槽腐蚀试验采用恒电位电化学极化方法对焊缝试样进行加速腐蚀, 腐蚀环境为 3.5% NaCl 中性水溶液, 阳极极化电位 -550 mV , 极化时间为 144 h, 试验温度为室温; 采用金相法和显微镜测量焊缝的腐蚀深度 h_2 和母材的平均腐蚀深度 h_1 , 根据沟槽腐蚀敏感性系数公式 $\alpha=h_2/h_1$, 评价焊缝沟槽腐蚀敏感性。

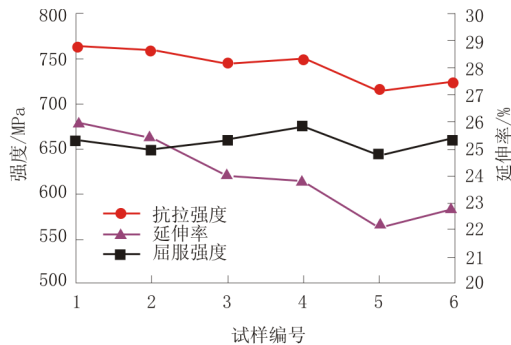
氢致开裂试验依据 NACE TM 0284—2003 标准, 试验溶液为 A 溶液, 即 5% NaCl+0.5% CH_3COOH +饱和 H_2S 水溶液, 试验温度为 $25\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。起始试验溶液的 pH 测试值不超过 3.3, 试验后溶液的 pH 测试值不超过 4.0, 试验时间为 96 h。

应力腐蚀试验依据 NACE TM 0177—2005, 试验溶液为 A 溶液, 即 5% NaCl+0.5% CH_3COOH +饱和 H_2S 水溶液, 试验温度为 $24\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。起始试验溶液的 pH 测试值为 2.7 ± 0.1 , 试验后溶液的 pH 测试值不超过 4.0, 试验时间为 720 h。加载方式为四点弯曲, 加载应力值为 80% 名义屈服强度和 85% 名义屈服强度。

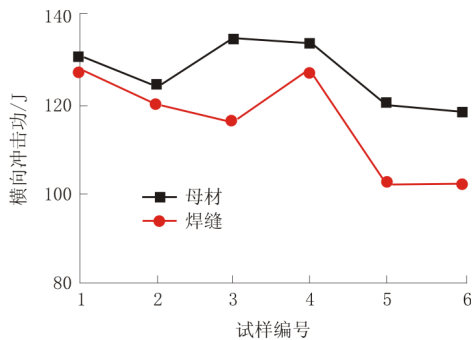
3 试验结果

3.1 强韧性

图 2 为 C90 级耐腐蚀 HFW 套管的力学性能。拉伸试验结果表明, 采用“高频焊接+热张力减径+全管体调质热处理”工艺的耐腐蚀套管的屈服强度和抗拉强度可满足 API 5CT 标准对 C90 套管的要求, 而且其延伸率远高于标准的要求, 最低值为 21%。冲击试验结果表明, 该工艺下 C90 级耐腐蚀套管母材和焊缝的横向冲击韧性趋于一致, 并具有较高的冲击韧性值 (图 2(b))。



(a) 拉伸性能及延伸率



(b) 管坯横向冲击功

图 2 C90 级耐腐蚀 HFW 套管的力学性能

3.2 显微组织

图 3 和图 4 分别为 C90 级耐腐蚀 HFW 套管热张力减径后和全管体调质处理后母材与焊缝区域的显微组织。分析结果表明, 在热张力减径工艺作用下, HFW 焊接管坯在热机械变形和微合金元素 V, Ti 和 Nb 等共同作用下使焊缝区域组织细化、均匀化, 与母材显微组织趋于一致。经过全管体调质处理后, 焊缝与母材的差异进一步减少。

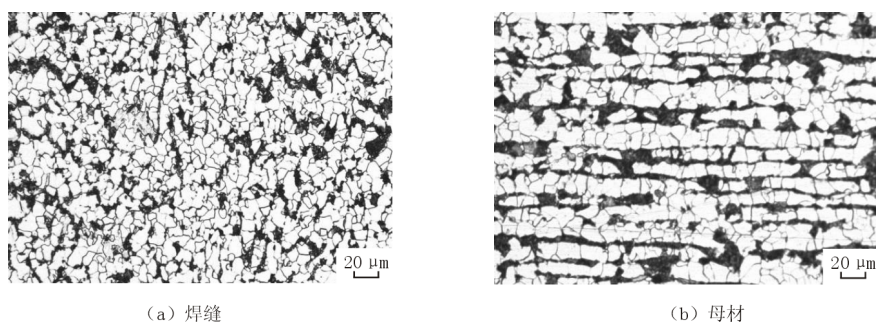


图3 热张力减径后管坯显微组织

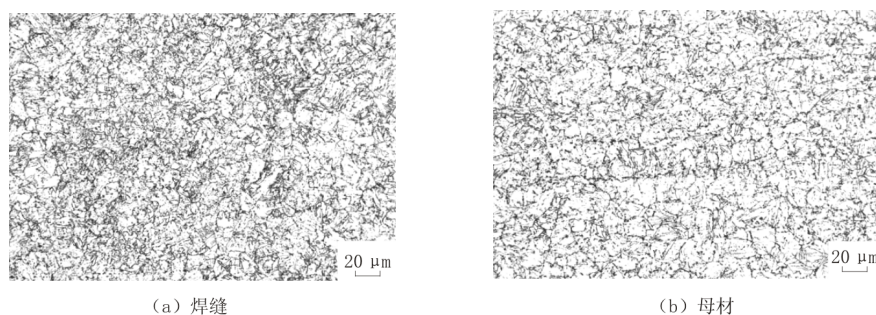
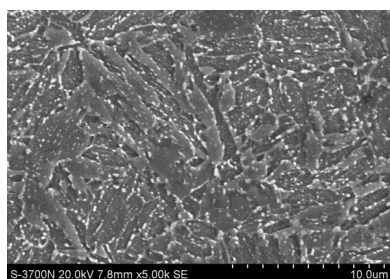
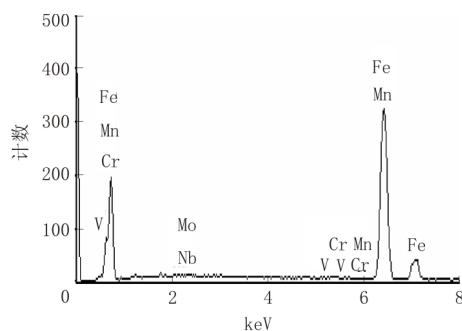


图4 全管体调质热处理后管坯显微组织

图5显示了C90级耐腐蚀HFW套管调质后碳化物在基体上的分布情况及碳化物类型。扫描电镜和碳化物能谱分析结果表明,经全管体调质处理后,形成的细小球化Cr, Mo, V和Nb等强碳化物,这些细小的合金碳化物均匀、弥散地分布在铁素体基体上形成氢陷阱,特别是组织界面上仍然呈现不连续分布,从而提高了基体抗H₂S应力腐蚀性能。



(a) 碳化物分布形貌



(b) 碳化物能谱图

图5 套管调质后的碳化物分布形貌及能谱图

3.3 残余应力

图6显示了C90级耐腐蚀HFW套管残余应力测量结果。从测试结果可以看出,经全管体调质处理后,该工艺生产的C90级耐腐蚀套管残余应力较低,基本测量值维持在60~80 MPa,表明该工艺在降低套管残余应力方面的效果比较明显。

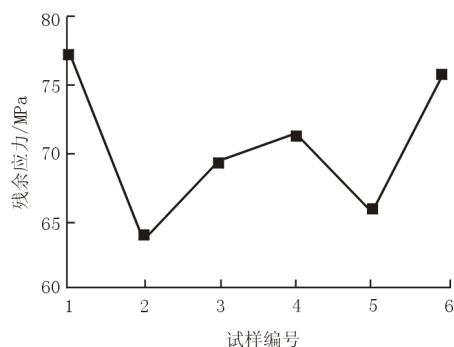


图6 残余应力测量结果

3.4 沟槽腐蚀

HFW高速焊接过程中,因高热量输入易造成焊缝区合金元素分布不均匀、残余应力、焊缝缺陷及夹杂物等,这些因素容易致使焊缝区域形成腐蚀电池,增加了焊缝沟槽腐蚀的发生率。目前,对HFW焊管焊缝沟槽腐蚀敏感性评价通常采用沟槽腐蚀敏感性系数 $\alpha=h_2/h_1$ (h_2 和 h_1 分别为焊缝的腐蚀深度和母材的平均腐蚀

深度)来衡量。一般认为,当 $\alpha < 1.3$ 时,焊缝对沟槽腐蚀不敏感。C90 级耐腐蚀HFW 套管的沟槽腐蚀试验结果见表 3,腐蚀前后的试样形貌如图 7 所示。试验结果表明,该工艺生产的 C90 级耐腐蚀套管焊缝具有优良的抗沟槽腐蚀性能。

表 3 沟槽腐蚀试验检测结果

| 编号 | 沟槽腐蚀敏感性系数 α | | | |
|----|--------------------|------|------|------|
| | 剖面 1 | 剖面 2 | 剖面 3 | 平均值 |
| 1# | 1.08 | 1.08 | 1.10 | 1.09 |
| 2# | 1.09 | 1.09 | 1.07 | 1.08 |
| 3# | 1.06 | 1.08 | 1.08 | 1.08 |

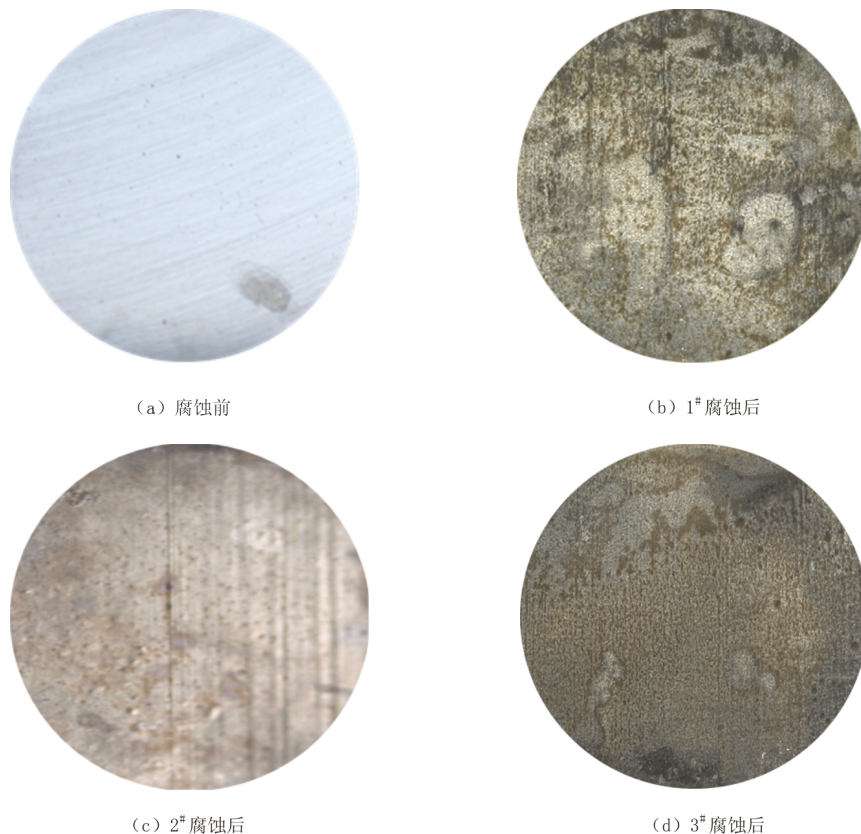


图 7 沟槽腐蚀前后试样形貌

4 抗氢致开裂(HIC)性能

在腐蚀过程中析出的氢原子向钢中扩散,在钢中非金属夹杂物、分层和其他不连续处易聚集形成氢分子。因氢分子较大,很难从钢的内部逸出,形成氢内压并作用于周围组织,从

而形成表面层下的氢鼓泡。图 8 为经过氢致开裂试验后试样的宏观形貌,图 9 为氢致开裂试验后试样放大 100 倍后的形貌。从宏观形貌观察,未发现试样表面产生氢鼓泡;从断面形貌观察,未能见到夹杂物及裂纹存在,表明试样对 H_2S 腐蚀不敏感。

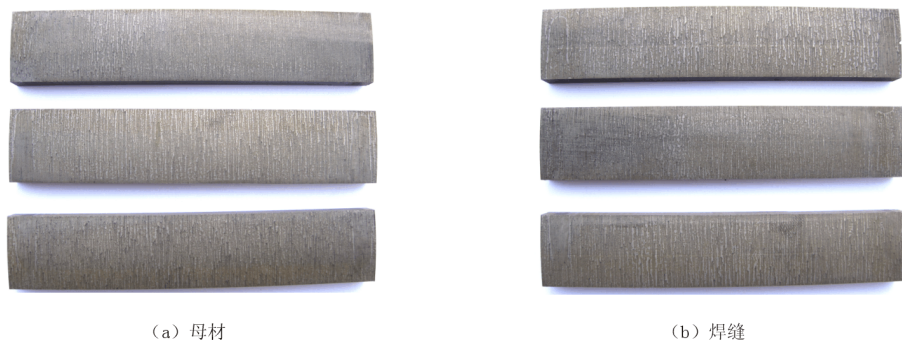


图 8 氢致开裂试验后试样的宏观形貌



(a) 母材



(b) 焊缝

图 9 腐蚀试样放大 100 倍下的形貌

5 抗硫化氢应力(SSCC)腐蚀性能

在四点弯曲试验中, 应力促使氢原子向母材和焊缝的夹杂物界面、晶界、偏析区、位错等区域形成氢陷阱聚集, 从而萌生裂纹和促进

裂纹的扩展。图 10 为在饱和 H_2S 的 A 溶液中试验 720 h 后, 加载应力分别为最小名义屈服强度 80% 和 85% 的试样形貌。可以看出, 试样均未产生裂纹, 表明在应力作用下该套管具有良好的抗 H_2S 应力腐蚀性能。



(a) 加载比例80%



(b) 加载比例85%

图 10 H_2S 应力腐蚀试验后的试样形貌

6 试验结果分析

研究表明, 适当的合金成分、较低的夹杂物含量、低 S 及低氢的工艺控制, 加上均匀细小的晶粒组织, 使低合金高强度钢的抗 H_2S 腐蚀性能得到较大提高^[5-10]。采用“HFW 高频焊接+热张力减径+全管体调质热处理”工艺生产的 C90 钢级耐腐蚀套管, 具有良好的塑性、强韧性、抗沟槽腐蚀性及抗 H_2S 腐蚀性能, 分析其原因在于:

(1) 套管采用 TMCP 工艺轧制的卷板为原料生产管坯, 在卷板成分设计中充分考虑了工艺特点, 降低了 C, S, P 及 Mn 含量, 添加有效提高抗 H_2S 腐蚀的合金元素 Cr, Mo 和 V 等, 防止 S 和 P 在奥氏体晶界附近聚集及 MnS 的形成^[10,14], 从本质上减小了腐蚀倾向;

(2) 在添加 Cr 和 Mo 的基础上, 增加适量 V

和 Ti 等合金元素, 不仅能够保证较高的回火温度, 防止回火脆性的出现, 还能增加基体的抗腐蚀能力^[19-21], 同时也保证了焊接性能及热处理性能, 而且在后续加工中保持了热轧卷板的原始奥氏体晶粒尺寸细小的优点, 可充分发挥合金元素的作用, 保证产品组织细小, 从而使套管产品具有良好的强度、塑性和韧性匹配, 并具有良好的抗 H_2S 腐蚀能力;

(3) 采用 HFW 高频焊接后进行热张力减径处理, 细化了焊缝组织, 减小了与母材的差异。同时全管体调质处理, 进一步减小了组织上的差异, 从而保证了焊缝与母材力学性能的一致性, 降低了焊缝沟槽腐蚀的倾向, 保证了低的沟槽腐蚀敏感系数。高温回火及高温热矫直, 不仅降低了残余应力, 而且有效减小了位错密度, 残余应力及位错密度的降低对提高 HFW 焊缝的抗沟槽腐蚀和 H_2S 应力腐蚀性能非常有利^[12-13,22-23];

(4) 全管体调质热处理后, 由于原始晶粒尺寸细小, 保证了基体上碳化物分布更加弥散, 并且呈不连续分布, 从而提高了基体的抗腐蚀能力。同时, 弥散分布于基体上的合金碳化物恰是氢的不可逆陷阱^[19,21], 从而提高了材料抗 H_2S 应力腐蚀的性能。

7 结 论

(1) 采用“HFW 高频焊接+热张力减径+全管体调质热处理”工艺开发的 C90 级耐腐蚀套管产品屈服强度和抗拉强度均满足 API 5CT 标准对 C90 套管的要求, 母材和焊缝的横向冲击功均大于 100 J, 且冲击功差异不大, 残余应力小于 80 MPa, 表明该工艺开发的 C90 级耐腐蚀套管具有良好的综合力学性能。

(2) 由“HFW 高频焊接+热张力减径+全管体调质热处理”工艺生产的 C90 级 HFW 套管焊缝具有低的沟槽腐蚀系数, 管体对氢致开裂腐蚀不敏感; 在加载 80% 和 85% 名义屈服强度应力下, 试样在饱和 H_2S 的 A 溶液中经过 720 h 不开裂。腐蚀试验表明, 该套管具有良好的抗 H_2S 应力腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 张华倩. 油井管腐蚀现状与防护技术初探[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012(11): 104.
- [2] 牟昊, 陈妍, 齐殿威, 等. 高强度油井管用钢专利技术的现状及发展趋势[J]. 特殊钢, 2012(05): 19-24.
- [3] 王文明, 张毅. 酸性气体腐蚀环境油井管选材分析与评价[J]. 腐蚀与防护, 2010(08): 645-648.
- [4] 徐东林. 两种油套管抗硫钢的 H_2S/CO_2 腐蚀研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [5] 王树涛, 郑新艳, 李明志, 等. 抗硫套管钢 P110SS 在高含 H_2S/CO_2 条件下的硫化物应力腐蚀破裂敏感性[J]. 腐蚀与防护, 2013(03): 189-192.
- [6] 田青超, 董晓明, 郭金宝. 抗挤抗硫套管用 CrMo 钢在硫化氢介质中的电化学行为[J]. 宝钢技术, 2008(05): 49-53.
- [7] 周志伟, 俞杰. C90-1 级耐腐蚀石油套管用钢 25CrMoTi 的开发[J]. 特殊钢, 2012(04): 39-41.
- [8] 赖宏. 超细晶耐腐蚀性钢的开发与研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2003.
- [9] 殷名学, 曹晓燕, 罗泽斌, 等. 抗硫油管与镍铬合金钢材料的电偶腐蚀研究[J]. 天然气与石油, 2009(02): 16-19.
- [10] 娄琦, 杜伟, 李东风, 等. 110 钢级抗挤抗硫套管性能试验研究[J]. 石油矿场机械, 2013(05): 65-68.
- [11] 黄云, 江健, 边华川. L80-13Cr 抗 CO_2 腐蚀油井管的研制与开发[J]. 柳钢科技, 2009(S1): 48-51.
- [12] 余灿生. C95 级 ERW 耐腐蚀油井管成分及热处理工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [13] 武会宾, 刘立甫, 王立东, 等. Q125 级套管钢高频电阻焊接头耐 CO_2/H_2S 腐蚀行为[J]. 焊接学报, 2013(10): 17-21.
- [14] 王伟, 齐慧滨, 肖光成, 等. ERW 焊管沟槽腐蚀行为研究与评价[J]. 世界钢铁, 2006, 7(06): 20-24.
- [15] 罗登, 崔海伟, 蔡庆伍, 等. X80 级管线钢抗氢致开裂和应力腐蚀开裂性能研究[J]. 物理测试, 2009(05): 11-16.
- [16] 彭先华. 不同微观结构管线钢氢致开裂(HIC)行为研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013.
- [17] CARNEIRO R A, RATNAPULI R C, LINS V C. The Influence of Chemical Composition and Microstructure of API Linepipe Steels on Hydrogen Induced Cracking and Sulfide Stress Corrosion Cracking [J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 357(01): 104-110.
- [18] 尹成先. X70 管线钢氢致开裂及应力腐蚀行为研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2003.
- [19] 周维汉, 杨扬, 谢凯意. 抗腐蚀油管热处理工艺的确定[J]. 材料保护, 2006(03): 69-71.
- [20] 王志奋, 吴立新, 孙宜强, 等. 组织结构对贝氏体钢的耐腐蚀性能影响[J]. 物理测试, 2011(04): 37-41.
- [21] 孙宇, 张志远, 韩丽华, 等. 铬钼系列抗腐蚀钢管的组织及析出相分析[J]. 钢管, 2011(06): 43-48.
- [22] PARK J, SEO B, LEE J. A Study on Grooving Corrosion Behavior of Electric Resistance Welded Steel Pipe for Post Weld Heat Treatment [J]. Journal-korean Institute of Metals and Materials, 2003, 41(01): 45-50.
- [23] 吕春雷, 曹为民, 陈浩, 等. 应力对直缝高频电阻焊管沟槽腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2010(07): 512-514.

作者简介: 何石磊(1983—), 男, 硕士, 主要从事油井管的工艺研究和新产品开发工作。

收稿日期: 2014-05-20

编辑: 李 超