

自蔓延高温合成陶瓷内衬油管的力学和耐腐蚀性能分析

管西巧¹, 肖凤艳¹, 黄智², 谢维涛³, 王守泽⁴, 魏世丞⁵

1. 烟台职业学院智能制造系, 烟台 264670
2. 中山职业技术学院机电工程学院, 中山 528400
3. 中国石油长庆油田分公司第九采油厂, 银川 721000
4. 吉林省大多天盛金属陶瓷技术有限公司, 松原 138000
5. 陆军装甲兵学院再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072

摘要 为提升油田开发用油管的使用服役性能, 以 $\Phi 73 \times 5.51$ mm J55 油管为基体, 运用自蔓延高温合成技术(SHS)在 $Al+Fe_2O_3$ 基本铝热体系中(B组分)添加质量分数为 4% Nb_2O_5 、8% ZrO_2 、13% CrO_3 、5% SiO_2 为新型 SHS 材料体系, 制备了新型陶瓷内衬耐磨涂层油管(A组分)。运用 SEM、EDS、XRD、FTIR 等分析手段测试了耐酸性腐蚀、结合强度、弯曲强度和压溃强度等性能, 对比分析结果表明: A 组分制备的陶瓷内衬层的耐腐蚀性、弯曲强度、结合强度及压溃强度均优于 B。其中, A 组分涂层和 B 组分涂层 1200 h 的流动腐蚀失重率分别为 0.42%、0.54%, 性能均优于 J55 油管基体。A 组分制备的陶瓷内衬油管弯曲强度比 B 组分提升了 15.9%。基于滑脱位置观测, 确定了 Fe-Fe 界面部分冶金结合力与 Fe- Al_2O_3 界面机械结合力强弱的转换温度约为 200°C, 低温时机械结合力大于冶金结合力, 高温时机械结合力小于冶金结合力。

关键词 油管; 自蔓延高温合成技术; 组织结构; 力学性能; 耐腐蚀性能

油管是油气田开发最主要生产耗材之一, 肩负着将地下数千米深处的原油和天然气输送到地面, 再将地面的污水、高温蒸汽、酸碱溶液、各种表面活性剂、聚合物等注入地层的使命, 承受着数十吨的

收稿日期: 2023-08-28; 修回日期: 2024-02-05

基金项目: 烟台职业学院校本科研项目(2022XBYB009); 山东省青少年研究课题(23QSN041); 山东省自然科学基金青年基金(ZR2022QE239); 广东省教育厅高职院校激光与增材制造产教融合创新平台(2023CJPT018); 广东省继续教育质量提升工程建设类项目(JXJYGC2022GX419)

作者简介: 管西巧, 讲师, 研究方向为机械制造, 电子信箱: qiao19880828@163.com

引用格式: 管西巧, 肖凤艳, 黄智, 等. 自蔓延高温合成陶瓷内衬油管的力学和耐腐蚀性能分析[J]. 科技导报, 2024, 42(23): 108-118;

doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2023.08.01261

拉力、数百摄氏度的温度、数十兆帕的压力、各种介质的腐蚀以及抽油杆对其每天上万次的往复摩擦,工作环境极其恶劣,受力情况极其复杂^[1-4]。中国石油行业每年约有70万t油管因上述原因失效报废,价值60多亿元,占油管投入的70%。油管的失效破坏会带来巨大的损失,除管材本身成本外,还有高昂的修井作业费用、作业期间影响的石油和天然气产量,还会带来恶劣的环境影响和重大的安全风险,间接损失高达上百亿元。常规碳钢油管已经无法满足生产要求,寻找一种高性能、长寿命、低成本的新型油管成为石油行业亟待解决的重要问题^[5-6]。

目前常用的耐蚀材料油管、涂镀层油管、内衬油管往往存在价格高难推广、涂层薄易损伤、不耐温易老化、结合差易脱落、寿命短成本高等问题^[7-8]。应用自蔓延高温合成技术(SHS)^[9-10],能够将陶瓷材料衬入油管内壁,制成防腐、耐磨、机械性能优异的陶瓷内衬油管,制备过程微耗能、微耗水、微排放、无污染,是强化金属管材性能的绿色制造方法。但由于生产设备、制备工艺及材料体系等原因,陶瓷内衬油管制备过程中存在整管弯曲与内衬层厚度不均的现象,导致成品率较低,制造成本偏高,严重影响工业化制备;又因为陶瓷层韧性较差,在应用过程中易出现因冲击、弯曲等原因破裂、脱落,造成生产事故及油管腐蚀,严重制约了陶瓷内衬油管的推广应用^[11-12]。因此,开展石油管SHS内衬陶瓷涂层制备及防护机理的研究,具有巨大的经济价值和社会效益。上述两方面问题严重制约了陶瓷内衬油管的产业化生产和大规模推广应用。

对于Al-Fe₂O₃基本体系,加入添加剂可以起到控制和调整SHS总放热量及反应速度、反应产物的作用,直接影响陶瓷内衬钢管的质量^[13-14]。李俊寿、王双喜等研究了SiO₂/CrO₃复合添加剂对重力分离法制备的内衬钢管压溃强度、剪切强度等性能的影响,结果表明,添加SiO₂可以提高内衬钢管的力学性能,以CrO₃部分取代Fe₂O₃可以提高内衬钢管的力学性能。同时加入质量分数为4%的SiO₂和8%的CrO₃,可以获得性能优良的陶瓷内衬钢管^[15]。An等研究发现,添加ZrO₂后陶瓷层的相组成为Al₂O₃相、FeAl₂O₄相和t-ZrO₂相,ZrO₂的加入降低了

Al₂O₃枝晶的宽度,形成了分布在Al₂O₃枝晶边界上的细小ZrO₂颗粒的微观结构。断裂韧性由Al₂O₃陶瓷层的0.56 MPa/m提高到5.74 MPa/m,在氧化铝基体中加入ZrO₂后,陶瓷内衬管中心抗25 J的冲击性能由原来的2次提高到19次^[16-17]。Hou等研究发现在Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃反应体系中加入Na₂B₄O₇,陶瓷涂层的相组成为Al₂O₃-FeCr合金复合材料,随着Na₂B₄O₇加入量的增加,陶瓷涂层中的Fe-Cr、合金颗粒增多且分布均匀,陶瓷涂层更加致密。当Na₂B₄O₇加入量进一步增加到4%以上时,陶瓷涂层开始断裂,硬度下降^[18]。

本研究对陶瓷内衬油管制备及应用过程中存在的弯曲、质量不稳定、陶瓷层易破损、脱落导致腐蚀等问题,以提升陶瓷内衬油管性能,陶瓷层与伴生金属层一体化改性及强化为目标,设计SHS材料体系。同时改进制备设备和工艺,利用新设备、新工艺制备新材料体系的陶瓷内衬油管。以J55油管为基管,在Al+Fe₂O₃基本铝热体系中额外添加质量分数为4%的Nb₂O₅、8%的ZrO₂、13%的CrO₃为新型SHS材料体系,制备新型陶瓷内衬油管。结合SEM、EDS、XRD等技术手段,对新型陶瓷内衬油管进行了系统的表征、评价和对比分析。

1 实验

1.1 涂层制备

本研究以Φ73×5.51 mm J55油管为基管,在Al+Fe₂O₃基本铝热体系中额外添加Nb₂O₅、ZrO₂、CrO₃、SiO₂为新型SHS材料体系,制备了新型陶瓷内衬油管(A组分)并与Al+Fe₂O₃基本铝热体系组分(B组分)进行对比。其中,J55油管化学元素组成见表1,实验材料见表2。

将所有粉料经300目土壤筛,避免粉料团聚成团块,准确计量石油管的长度、内径等尺寸,按照表3组分称取药粉,放入三维运动混合机中混合2 h,保证药粉混合均匀,然后放入200℃干燥箱中干燥2 h备用。采用吉林省大多天盛金属陶瓷技术有限公司自研的高温自蔓延成型涂层设备进行油管内衬涂层的制备,工艺过程为首先将油管内壁喷砂去

表1 J55油管化学元素组成

钢级	化学成分/%										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Al
J55	0.34~0.39	0.20~0.35	1.25~1.50	≤0.02	≤0.015	≤0.15	≤0.2	≤0.2	—	—	≤0.2

表2 实验材料

材料名称	规格	生产厂家
Al粉	工业级, 300目	湖南金天铝业公司
Fe ₂ O ₃ 粉	工业级, 300目	栾城德信化工公司
SiO ₂ 粉	工业级, 325目	桦甸山威硅灰石矿业公司
CrO ₃ 粉	工业级, 300目	中冶鑫盾合金公司
ZrO ₂ 粉	工业级, 300目	中冶鑫盾合金公司
Nb ₂ O ₅ 粉	工业级, 300目	国药集团化学试剂公司

除油、锈等杂质,将干燥的粉料装入油管,再通过自动进出管机将油管装入离心机,安装专用护帽,调整油管中心卡紧卡盘固定管体,调整点火线圈位置,设置好点火器动平衡点火参数。整个过程中避免油管震动,水平倾斜角度应不大于10°,防止粉料

在管内流动造成粉料不均。启动离心机,匀速提升离心机转速至2400 r/min,动平衡检测仪显示进入离心机振幅低于50 μm 阈值时点火器在空气气氛下自动点燃体系,待粉料燃烧结束后匀速降低离心机转速至完全停止,制备的涂层厚度和椭圆度可控。

表3 不同成分的材料体系

试样号	质量分数/%				
	Fe ₂ O ₃ +Al/%	Nb ₂ O ₅ /%	ZrO ₂ /%	CrO ₃ /%	SiO ₂ /%
A	70	4	8	13	5
B	95	0	0	0	5

1.2 性能测试

为了分析陶瓷内衬油管整管的组织形貌、微观结构以及腐蚀前后的组织形貌、微观结构的变化情况,本研究采用德国ZEISS MERLIN 场发射扫描电子显微镜进行分析,选用加速电压5~15 kV,电子束电流150~350 pA,设备还配有EDS能谱功能,可对分析对象进行点、线的成分扫描分析。

耐蚀性能:本次试验温度设定为室温,试验时间为1200 h,腐蚀性介质为质量分数为20%的硫酸溶液,循环泵排量为19 L/min。为分析腐蚀试验前后实验对象的物相变化,采用布鲁克公司生产的D8 advance 型X射线衍射仪分析材料的相构成。为了研究陶瓷层腐蚀产物的成分,利用德国NETZSCH生产的X70型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析腐蚀产物中各组分吸收峰位移的变化情况,研究陶瓷层的耐蚀性能。

弯曲性能:应用万能试验机三点弯曲法测试陶

瓷内衬油管的弯曲强度,截取400 mm 陶瓷内衬油管置于实验装置上,支点间距240 mm,从试样中点位置匀速加载力F,直至陶瓷层破坏,读取并记录此时的力值并计算弯曲强度。

结合强度:从样品管上随机截取长度约为20 mm 的管段作为试件,放入自制的装置中,测试并计算出结合强度。实验从室温开始至600°C,每100°C测试一组数据,由于实验对试样的尺寸要求较高,为保证结果的准确性,每个温度测试3次,取3次测试结果的平均值。

压溃强度:从陶瓷内衬油管上截取长度为50 mm 左右的7段管段作为本研究试件。按照GB/T 6804标准要求,从室温开始至600°C,每100°C测试一组数据。测试方法为将试件水平放置于测试平台上,平稳加载径向压力于试件管上,观察并记录陶瓷内衬层破坏时的载荷及压缩位移并计算出压溃强度。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷内衬油管宏观结构

图1为陶瓷内衬油管的端面结构,从图1(a)能够看到内衬管整体由油管层、伴生金属层及陶瓷层组成,3层之间结合非常紧密,肉眼观察见不到明显缝隙;陶瓷层端面光滑、平整,未发生陶瓷破碎、崩落现象。图1(b)给出了陶瓷内衬油管剖开后的形貌照片。敲打管壁,陶瓷层能够从伴生金属层上脱离,陶瓷层与伴生金属层的结合面呈现出高低不平的锯齿状,陶瓷层局部还夹杂着金属颗粒;伴生金属层与油管则结合较好,剖开管段后,未发生伴生金属层脱落现象。伴生金属层是SHS生成的液态金属在离心力作用下依靠密度差异与陶瓷相分离并凝固的产物,位于陶瓷涂层与金属基管之间,是连接油管和内衬陶瓷层的过渡层,与金属基管形成部分冶金结合,与陶涂层形成凹凸表面间的机械结合是连接油管和内衬陶瓷层的过渡层。

2.2 陶瓷内衬油管微观结构及界面结合特征

图2给出了A组分与B组分制备的陶瓷内衬油管截面扫描电镜照片,从图2(a)中能够看到陶瓷层与伴生金属层间的界面较为清晰,结合较为紧密,中间几乎没有空隙;伴生金属层与基管层间的界面比较模糊,存在一条具有一定宽度的高低起伏的界限,原因是基管表面瞬间受热融化与伴生金属层发生冶金结合所致。从图2(b)中能够看到陶瓷层与伴生金属层之间存在较为明显的孔隙,伴生金

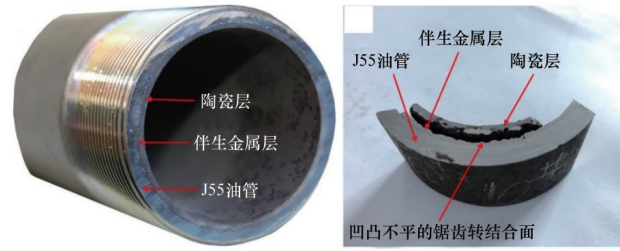


图1 陶瓷内衬油管的宏观结构

属层与基管之间能够看到一条比较清晰平直的界限,但在界面右端有2处明显的向下弯曲,弯曲部位同样发生了伴生金属层与基管之间的冶金结合。

表4与表5分别给出了各测试位置的元素含量。结果发现A组分伴生金属层(表4位置1)主要成分的质量分数为58.68% Fe、21.2% Nb、11.7% Cr,还含有少量的Si、Al、C等元素;基本组分伴生金属层(表5谱图5)主要成分质量分数为90.7% Fe、7.05% C、2.25% Si,与制备材料吻合。A组分的陶瓷层(表4位置2)主要成分质量分数为34.35% O、34.17% Al、14.2% Zr,同时含有少量的Fe、Cr、Si等元素。B组分的陶瓷层(表5谱图2)主要成分质量分数为46.81% O、44.86% Al、8.33% Fe,比1组分含有更多的Fe,且测试位置更加远离陶瓷层底部,这是由于基本组分中含有 FeAl_2O_4 相。伴生金属层与基管的结合部位(表4位置3,表5谱图6)、陶瓷层与伴生金属层的结合部位(表4位置4,表5谱图4)的测试结果各元素含量介于结合层之间。

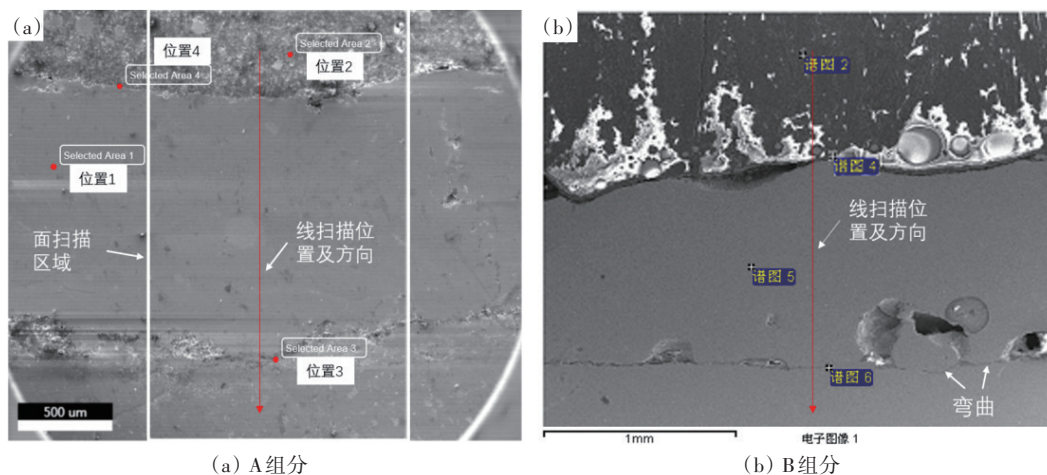


图2 陶瓷内衬油管结合面SEM

表4 A组分陶瓷内衬油管不同位置的成分(质量分数/%)

位置	C	O	Al	Si	Zr	Ti	Cr	Fe	Nb	Co	Mn
位置1	1.66	—	1.01	4.38	—	—	11.7	58.68	21.2	0.78	0.59
位置2	6.84	34.35	33.17	1.04	14.2	0.77	2.69	6.94	—	—	—
位置3	1.05	—	2.01	1.33	—	—	16.6	76.38	1.26	0.72	0.66
位置4	2.81	16.82	41.5	1.37	—	—	6.39	26.13	4.57	—	0.42

表5 B组分陶瓷内衬油管不同位置的成分(质量分数/%)

位置	C	O	Al	Si	Fe	S
谱图2	—	46.81	44.86	—	8.33	—
谱图4	7.42	12.05	0.95	2.82	76.77	—
谱图5	7.05	—	—	2.25	90.7	—
谱图6	42.62	21.43	—	6.09	29.36	0.51

分别对两组试样在图2红色箭头的位置进行EDS能谱线扫描分析,结果如图3所示。图中各元素曲线在陶瓷层、伴生金属层与基管层呈现出显著不同的特征。陶瓷层的主要组成元素是O与Al,同样还含有Fe元素,A组分陶瓷层中还检测到Zr元素,基本组分陶瓷层中检测到Si、Ca等元素。这一结果说明靠近基管方向的陶瓷层中含有一定的金属元素,形成了金属陶瓷层。图3(a)中,A组分中Nb元素曲线呈锯齿状,在扫描的直线上含量忽高忽低,代表Nb元素在金属中的含量不均匀,而Cr元素曲线则比较平稳,说明Cr元素在金属中的含量比较均匀。据图3还发现Cr元素与Nb元素在靠近基管方向整体呈现出逐渐下降的趋势,对应的Fe元素的含量则逐渐升高,这是因为SHS反应放热量有限,且Cr、Nb元素的熔点比Fe高,相对Fe元素,Cr、Nb元素在液相的停留时间更短,在靠密度

分离过程中会比Fe元素先凝固而失去流动性,而Fe元素熔点最低,在离心力作用下会更有利于流向基管层,所以形成上述现象。在图3(a)中还发现超过伴生金属层与基管的界面以外已属于油管基管的区域内仍然有微弱的Nb、Cr元素显示,表明油管基管在瞬间高温下表面元素与Nb、Cr元素形成冶金结合,这种融合能够强化界面的结合强度,有利于提高内衬管的性能。B组分中除Fe外由于没有额外添加其他元素,所以在曲线上无此特征显示,但图3(b)中伴生金属层与基管层界面的两处微小的弯曲说明基本组分制备陶瓷内衬油管过程中基管内壁同样发生了熔融与伴生金属层形成了部分冶金结合。

2.3 陶瓷内衬油管的耐蚀性能

两种组分制备的陶瓷内衬油管及普通J55油管的流动腐蚀对比试验数据见表6。

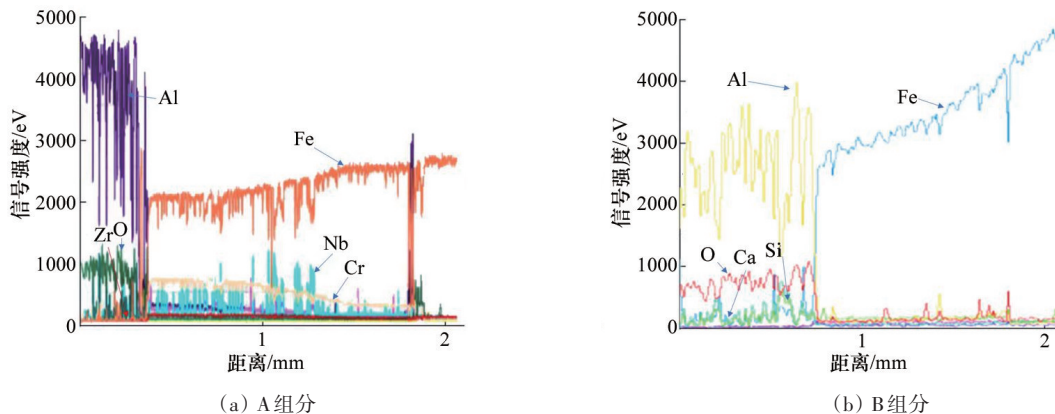


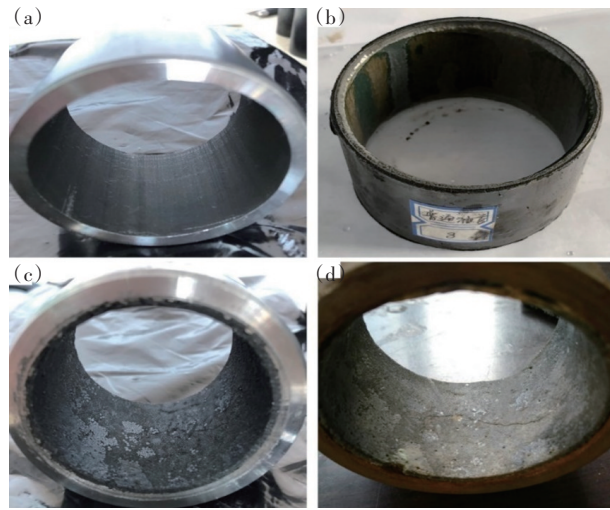
图3 EDS线扫谱图

表6 陶瓷内衬油管及J55油管流动腐蚀数据

编号	腐蚀前			腐蚀 1200 h		
	长度/mm	内径/mm	重量/g	内径/mm	重量/g	失重率/%
A	46.96	56.34	571.89	56.34	569.49	0.42
B	46.60	56.92	542.8	56.92	539.87	0.54
J55 油管	46.62	62.08	442.70	66.30	282.30	36.23

从实验数据来看,两组设计组分制备的陶瓷内衬油管在室温、1 atm、1200 h,对 20% 质量分数硫酸溶液的失重率分别为 0.42%、0.54%,而 J55 油管在相同环境下的腐蚀失重率为 36.23%,A 的失重率低于 B 且仅为 J55 油管失重率的 1.16%,陶瓷内衬油管耐流动腐蚀能力远优于 J55 油管。

图 4 给出了 B 组分陶瓷内衬油管与 J55 油管腐蚀前后的对比照片,从宏观形貌观察,腐蚀后的陶瓷层仅颜色比腐蚀前更灰白,而 J55 油管壁厚损失十分明显。图 5 给出了 B 组分与 A 组分陶瓷内衬油管流动腐蚀后的陶瓷层内表面 XRD 图谱,腐蚀后的陶瓷层表面均为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 相组成。这是由于内衬陶瓷层表面主要由 Al_2O_3 相及晶间的 FeAl_2O_4 相组成, FeAl_2O_4 可与硫酸溶液发生化学反应生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,大部分 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 被流动的酸液带走造成了陶瓷内衬油管的腐蚀失重,少量 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 附着在陶瓷层的表面,所以 XRD 检测到了微弱的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 峰。对腐蚀后的基本组分陶瓷层进行了红外光谱分析,如图 6 所示,从图中能够看到腐蚀



(a) 普通油管腐蚀前;(b) 普通油管腐蚀后;(c) B 组分陶瓷内衬油管腐蚀前;(d) B 组分陶瓷内衬油管腐蚀后

图 4 流动腐蚀前后形貌对比

后陶瓷层表面确定存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,这与 XRD 分析结果相一致, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表层中的 FeAl_2O_4 等杂质被硫酸溶解后,剩余的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 呈白色。

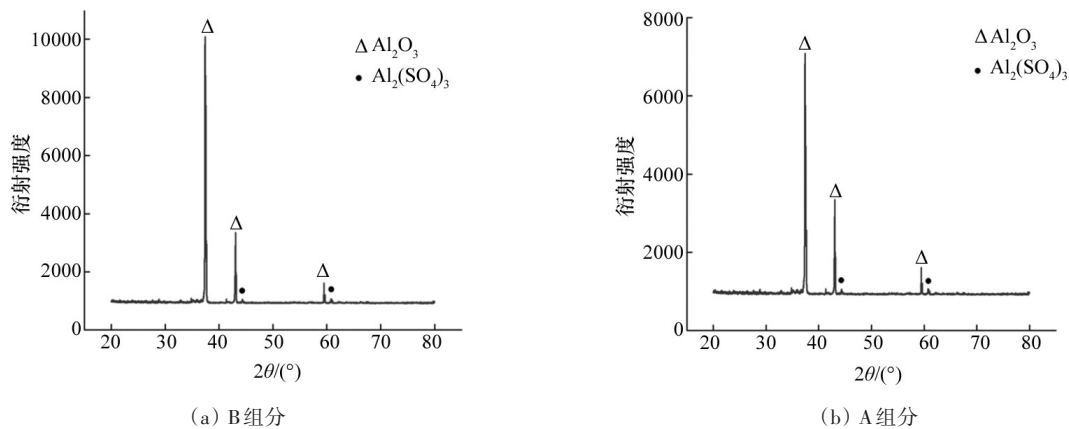


图 5 流动腐蚀后的陶瓷层表面 XRD

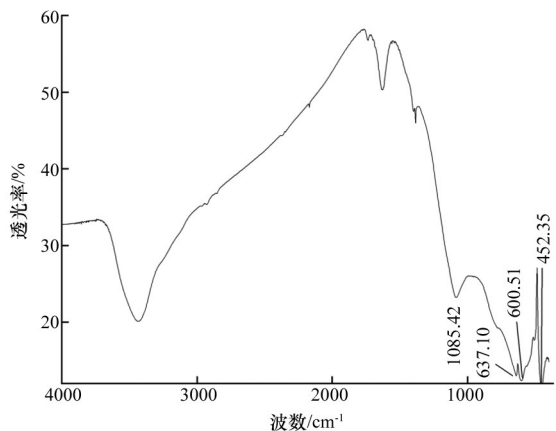


图6 B组分陶瓷层流动腐蚀后的红外光谱

2.4 陶瓷内衬油管弯曲强度

截取400 mm长的B组分和A组分制备的陶瓷内衬油管各3段进行弯曲强度试验,试验相关数据如表7所示。

B组分的3个试样分别在载荷加载到51015、49447、48850 N,试样径向压缩位移达到2.504、2.624、2.598 mm时,陶瓷内衬层发出崩裂的声音,意味着陶瓷内衬层遭到破坏,计算此时的内衬管弯曲强度 σ 值分别为123.247、120.443和118.556

MPa; A组分制备的3个试样分别在载荷加载到57708、59864、59949 N,试样径向压缩位移达到2.756、2.702、2.813 mm时,内衬陶瓷层发生崩裂,计算此时的内衬管弯曲强度 σ 值分别为136.526、141.589和141.802 MPa。数据对比来看,A组分制备的陶瓷内衬油管弯曲强度平均值为139.972 MPa,比B组分陶瓷内衬油管弯曲强度平均值120.749 MPa提升了15.9%。由于A组分陶瓷层中含有一定比例氧化锆,氧化锆对氧化铝陶瓷具有显著的增韧效果,致使弯曲试验中陶瓷层破坏时的侧向位移由B组分3个试样的平均值2.575 mm,上升为A试样3个试样的平均值2.757 mm,提高了0.182 mm。图7给出了弯曲载荷与位移关系曲线,从图中能够看到弯曲初始阶段内衬管段处于弹性变形阶段,载荷与位移曲线趋于直线,表现为正比关系,载荷随位移增大而增大;曲线后段斜率的变化表明管段已发生塑性变形,载荷仍然随位移增大而增大,但增大的趋势在逐渐减小。这一试验结果证明了陶瓷内衬油管具有一定的抗弯能力,满足实际油田的使用条件。

表7 弯曲强度实验数据表

编号	序号	压力/N	σ /MPa	位移/mm
B组分	1	51015	123.247	2.504
	2	49447	120.443	2.624
	3	48850	118.556	2.598
A组分	4	57708	136.526	2.756
	5	59864	141.589	2.702
	6	59949	141.802	2.813

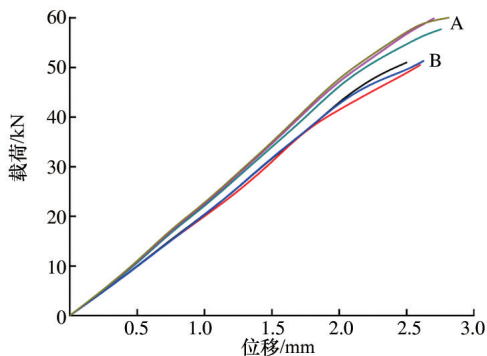


图7 弯曲强度实验载荷位移曲线

2.5 热加载条件下陶瓷内衬油管结合强度

B组分与A组分制备的陶瓷内衬油管内衬层与基管间的结合强度数值分别如表8与表9所示。从表8、9与图8看出,随着温度的升高,内衬层与油管的结合强度呈现出明显的下降趋势,说明内衬层之间的结合情况和结合力随着温度的升高发生了明显的变化。其中室温及100℃条件下,结合强度变化较小,滑脱位置均为油管与伴生金属层(Fe-Fe)之间的结合面。升温至200℃时,B组分内衬管3个试样中有2个试样在Fe-Fe结合面滑脱,其结

表8 B组分陶瓷内衬油管不同温度结合强度

序号	温度/℃	压力/N	结合强度/MPa	平均值/MPa	滑脱位置
1	25	108094.5	27.88		Fe-Fe
2	25	106822.8	27.55	29.87	Fe-Fe
3	25	134800.2	34.18		Fe-Fe
4	100	125898.3	31.98		Fe-Fe
5	100	119539.8	30.52	30.32	Fe-Fe
6	100	110637.9	28.45		Fe-Fe
7	200	106822.8	27.33		Fe-Fe
8	200	99828.5	25.74	23.76	Fe-Fe
9	200	64856.7	18.20		Fe-Al ₂ O ₃
13	300	66128.4	17.51		Fe-Al ₂ O ₃
14	300	73758.6	19.41	18.21	Fe-Al ₂ O ₃
15	300	67400.1	17.70		Fe-Al ₂ O ₃
10	400	69943.5	18.59		Fe-Al ₂ O ₃
11	400	59769.9	15.87	17.84	Fe-Al ₂ O ₃
12	400	72486.9	19.04		Fe-Al ₂ O ₃
16	500	72486.9	19.27		Fe-Al ₂ O ₃
17	500	58498.2	15.57	17.62	Fe-Al ₂ O ₃
18	500	68671.8	18.02		Fe-Al ₂ O ₃
19	600	50868	13.56		Fe-Al ₂ O ₃
20	600	57226.5	15.17	14.62	Fe-Al ₂ O ₃
21	600	57226.5	15.14		Fe-Al ₂ O ₃

表9 A组分陶瓷内衬油管不同温度结合强度

序号	温度/℃	压力/N	结合强度/MPa	平均值/MPa	脱离位置
1	25	135436.1	34.86		Fe-Fe
2	25	116360.6	29.98	32.38	Fe-Fe
3	25	126534.2	32.31		Fe-Fe
4	100	126534.2	32.24		Fe-Fe
5	100	130349.3	33.35	31.98	Fe-Fe
6	100	118268.1	30.35		Fe-Fe
7	200	107458.7	27.55		Fe-Fe
8	200	99192.6	25.45	25.35	Fe-Fe
9	200	90290.7	23.05		Fe-Fe
13	300	76937.85	20.17		Fe-Al ₂ O ₃
14	300	86475.6	22.85	20.96	Fe-Al ₂ O ₃
15	300	71215.2	19.85		Fe-Al ₂ O ₃
10	400	72486.9	19.29		Fe-Al ₂ O ₃
11	400	64856.7	17.21	18.75	Fe-Al ₂ O ₃
12	400	75030.3	19.75		Fe-Al ₂ O ₃
16	500	68035.95	17.98		Fe-Al ₂ O ₃
17	500	69943.5	18.45	18.40	Fe-Al ₂ O ₃
18	500	71215.2	18.76		Fe-Al ₂ O ₃
19	600	66764.25	17.70		Fe-Al ₂ O ₃
20	600	59769.9	15.92	16.90	Fe-Al ₂ O ₃
21	600	64856.7	17.07		Fe-Al ₂ O ₃

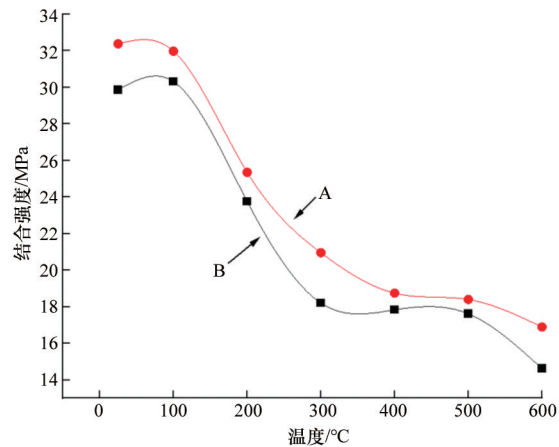


图8 内衬层与基管结合强度随温度的变化趋势

合强度与室温及100℃条件下测得的数值略有下降,另外一个试样在伴生金属层与陶瓷层结合面(Fe-Al₂O₃)之间滑脱,测得的结合强度值与Fe-Fe结合面比较有明显的下降。继续升温进行试验,温度在300~600℃的4组实验,所有试样的滑脱面全部为Fe-Al₂O₃结合面。这一结果说明在室温及200℃以下时,伴生金属层与陶瓷层之间的机械结合力大于基管与伴生金属层之间的部分冶金结合力。温度达到300℃以上时,伴生金属层与陶瓷层之间的机械结合力小于基管与伴生金属层之间的部分冶金结合力。且A组分制备的陶瓷内衬油管内衬层的结合强度高于B组分内衬油管。

2.6 陶瓷内衬油管热加载条件下压溃强度

表10为陶瓷内衬油管不同温度压溃强度测试结果,A组分制备的陶瓷内衬油管在不同温度下的压溃强度均高于同一温度下的B组分陶瓷内衬油管,二者随着温度的升高压溃强度均呈现出明显的下降趋势,但压溃强度始终保持着较为稳定的差值(图9)。陶瓷内衬油管的压溃强度是基管与内衬层共同决定的,压溃强度随温度的下降与金属材料强度随温度变化趋势相吻合,主要是由于基管的强度下降导致的,而压溃强度的差值则主要取决于内衬层。在压溃实验过程中能够比基本组分制备的内衬层更晚破裂,所以在各个温度条件下的数据A组分试样均高于B组分。伴生金属层由于厚度较小,且存在一定的孔隙、裂纹,对压溃性能的贡献值不大。本研究对未衬陶瓷的基管在对应的不同温度进行了压扁实验,当压缩到与A组分陶瓷内衬油管相同的应变时,各个温度下的应力值均小于陶瓷内衬油管。为便于比较,按照陶瓷内衬油管的平均壁厚8.0 mm计算基管的压溃强度,能够看到陶瓷内衬油管的压溃强度明显高于基管,说明内衬层的存在能够提高油管的抗压强度。由于陶瓷层的热稳定性较好,陶瓷层随温度升高强度下降幅度较小,陶瓷内衬油管高温条件下的抗压性能好于普通油管,所以更适用于高温环境。

表10 陶瓷内衬油管不同温度压溃强度

序号	类型	试样壁厚/mm	温度/°C	压力/N	压溃强度/MPa
1	B组分陶瓷内衬油管	8.39	25	29249.1	527.1
2		8.50	100	26069.9	447.8
3		8.29	200	21618.9	405.3
4		8.54	300	22254.8	387.4
5		8.30	400	19520.6	365.8
6		8.52	500	19075.5	335.2
7		8.30	600	15260.4	286.7
8	A组分陶瓷内衬油管	8.08	25	31156.7	616.5
9		8.20	100	26705.7	503.1
10		8.23	200	23526.5	446.0
11		8.01	300	21618.9	438.2
12		8.02	400	20474.4	413.9
13		8.22	500	20347.2	390.3
14		8.25	600	17803.8	336.4

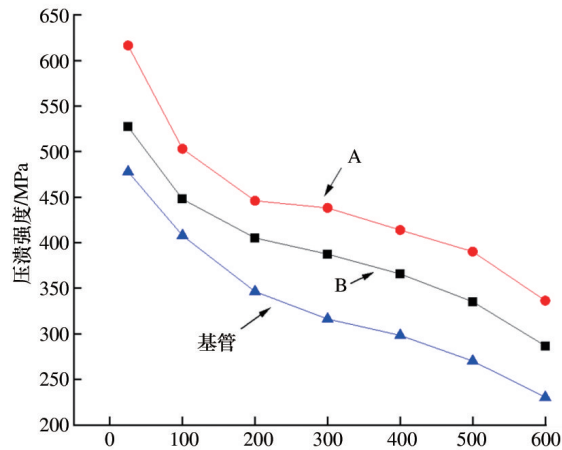


图9 陶瓷内衬油管不同温度压溃强度对比

3 结论

以陶瓷内衬油管为研究对象,对陶瓷内衬油管的宏观结构、微观结构进行了分析,对陶瓷内衬油管的弯曲性能、不同温度下的结合强度、压溃强度进行测试,得到了如下结论。

1) 陶瓷内衬油管整体分为油管基管层、伴生金属层及陶瓷层的3层结构,陶瓷层与伴生金属层之间为机械结合,伴生金属层与基管层在高温下形成了部分冶金结合,A组分制备的陶瓷内衬层可以起到提升J55油管使用服役性能的作用,其耐腐蚀性、弯曲强度、结合强度及压溃强度均优于B。

2) 陶瓷内衬油管耐流动腐蚀性能表明远优于J55油管。A的失重率低于B且仅为J55油管失重率的1.16%,其机理在于A组分陶瓷层中含有一定比例氧化锆,A组分制备的陶瓷内衬油管弯曲强度比B组分提升了15.9%。

3) 陶瓷内衬油管的结合强度与压溃强度性能均随着温度的升高呈现出明显的下降趋势。基于滑脱位置观测,确定了Fe-Fe界面部分冶金结合力与Fe-Al₂O₃界面机械结合力强弱的转换温度约为200℃,低温时机械结合力大于冶金结合力,高温时机械结合力小于冶金结合力。

参考文献(References)

[1] Deng K H, Zhou N T, Lin Y H, et al. Study on residual

strength and life prediction of corroded tubing based on thermal-mechanical coupling XFEM[J]. Ocean Engineering, 2022, 255: 111450.

[2] Cui L, Qiao F F, Li M, et al. Study on the effect of fracturing pump start and stop on tubing fluid-structure interaction vibration in HPHT wells via MOC[J]. Energies, 2022, 15(24): 9291.

[3] 崔怀云, 刘智勇, 卢琳. J55钢在模拟CO₂注入井环空环境中的关键性腐蚀因素[J/OL]. 材料研究学报. [2023-07-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1328.tg.20230817.1257.002.html>.

[4] 张进科, 徐靖文, 申振坤, 等. J55油管冲蚀特性规律及预测模型研究[J]. 当代化工, 2023, 52(9): 2144-2148.

[5] 李雪, 朱庆杰, 周宁, 等. 油气管道腐蚀与防护研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 206-217.

[6] 岳明, 汪运储. 页岩气井下油管和地面集输管道腐蚀原因及防护措施[J]. 钻采工艺, 2018, 41(5): 125-127.

[7] Keresten A, Ostanin S, Zuev V. Advanced liquid epoxy and polyurethane materials: Internal and external coatings for pipeline and tubing protection[J]. E3S Web of Conferences, 2021, 225: 05004.

[8] 智勤功. 油管内壁耐温耐磨涂层材料的研制及性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(1): 128-134.

[9] 何宁宁, 侯晨曦, 舒小艳, 等. 自蔓延高温合成技术在高放废物处理领域的应用进展[J]. 材料导报, 2018, 32(3): 510-514.

[10] 刘鹏, 马钢, 郭琳, 等. 基于自蔓延高温合成技术的油气管道防腐研究现状及展望[J]. 热加工工艺, 2021, 50(20): 35-38.

[11] 房昺, 陈皓辉, 王守泽, 等. 合金元素对SHS伴生金属涂层基本性能的影响[J]. 科技导报, 2022, 40(5): 52-62.

[12] 朱建新, 陈梦君, 张付申. 高温自蔓延技术在环境保护领域中的应用[J]. 化学进展, 2009, 21(7): 1693-1704.

[13] Luts A R, Amosov A P, Latukhin E I, et al. Self-propagating high-temperature synthesis of (Al-2% Mn)-10% TiC and (Al-5% Cu-2% Mn)-10% TiC nanostructured composite alloys doped with manganese powder[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2019, 60(4): 413-421.

[14] 黄锋, 问朋朋, 何彦虎. 纳米TiO₂对离心自蔓延复合钢管组织性能的影响[J]. 湖州职业技术学院学报, 2016, 14(3): 72-75.

[15] 李俊寿, 王双喜, 王建江, 等. SiO₂/CrO₃对SHS陶瓷复合钢管力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 95-97.

- [16] An J, Zhao J, Su Z G, et al. Microstructure and mechanical properties of ZTA ceramic-lined composite pipe prepared by centrifugal-SHS[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2015, 40(9): 2701–2709.
- [17] An J, Yan X H, Lü X X, et al. Microstructure, mechanical properties and corrosion of ceramic-lined composite steel pipe prepared by centrifugal-SHS process[J]. *Science of Sintering*, 2017, 49(4): 359–372.
- [18] Hou X H, Yu J K, Sheng M K. Study on the preparation of the ceramic composite-lined steel pipe with the SHS reaction system of Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(14): 11078–11082.

Mechanical and corrosion resistance analysis of self-propagating high-temperature synthetic ceramic lined oil pipes

GUAN Xiqiao¹, XIAO Fengyan¹, HUANG Zhi², XIE Weitao³, WANG Shouze⁴, WEI Shicheng⁵

1. Department of Intelligent Manufacturing, Yantai Vocational College, Yantai 264670, China
2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Zhongshan Polytechnic, Zhongshan 528400, China
3. China Petroleum Changqing Oilfield Branch Ninth Oil Production Plant, Yinchuan 721000, China
4. Jilin Province, Most Tiansheng Metal Ceramics Technolog Co., Ltd., Songyuan 138000, China
5. Key Laboratory of Remanufacturing Technology for National Defense Science and Technology, Army Armored Forces College, Beijing 100072, China

Abstract In order to improve the service performance of oil pipeline for oilfield development, this paper takes $\Phi 73 \times 5.51$ mm J55 oil pipeline as the substrate, and uses self-spreading high-temperature synthesis technology (SHS) to add 4wt% Nb₂O₅, 8wt% ZrO₂, 13wt% CrO₃, and 5wt% SiO₂ to the basic aluminum thermal system of Al+Fe₂O₃ (B component) as a new type of SHS material system, and prepares a new type of ceramic lined wear-resistant coated oil pipe (A component). Using SEM analysis, EDS analysis, XRD analysis, FTIR analysis and other analytical means to test the acid corrosion resistance, bonding strength, bending strength and crush strength and other properties, comparative analysis results show that: the corrosion resistance, bending strength, bonding strength and crushing strength of the ceramic lining layer prepared by component A are better than that of component B. The flow corrosion weight loss rate of component A coating and component B coating at 1200 h is 0.42% and 0.54%, respectively, which is better than that of J55 tubing substrate, and the bending strength of ceramic lined tubing prepared by component A is 15.9% higher than that of component B. Based on the observation of the slip position, the transition temperature between the strength of partial metallurgical bonding at the Fe-Fe interface and the mechanical bonding at the Fe-Al₂O₃ interface was determined to be about 200°C, with the mechanical bonding strength being greater than the metallurgical bonding strength at low temperatures, and the mechanical bonding strength being less than the metallurgical bonding strength at high temperatures. Both the bond strength and the crush strength properties of the ceramic lining layer showed a significant decreasing trend with increasing temperature.

Keywords oil pipe; self propagating high-temperature synthesis technology; organizational structure; mechanical property; corrosion resistance ●



(责任编辑 王丽娜)