经济型抗 CO_2 腐蚀专用油管钢种成分设计与优化[*1]

石晓霞[1], 高 峰[2], 崔 弘[2]

(1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司钢管公司, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章通过二氧化碳腐蚀机理研究, 结合化学元素对钢的组织、力学性能及耐蚀性能影响, 设计了经济型抗 CO_2 腐蚀专用油管钢种及成分, 通过对实验钢 CCT 曲线测试、淬透性检测、热处理后力学性能检验及抗二氧化碳腐蚀性能的检测分析, 结果显示, 设计钢种淬透性及力学性能均满足设计要求, 但耐蚀性能与设计指标有一定的差距, 成分设计存在优化空间。在此基础上, 对经济型抗二氧化碳腐蚀专用油管钢种及化学成分进行优化, 从实验结果可以看出, 优化的钢种, 调质处理后抗腐蚀指标达到设计要求。

关键词: 经济型; 油管; CO_2; 成分设计; 腐蚀

中图分类号: TG142.13 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-5438(2017)06-0033-06

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2017.06.013

Composition Design and Optimization of Economical Special Tubing Steel for CO_2 Corrosion Resistant

SHI Xiao-xia[1], *GAO Feng*[2], *CUI Hong*[2]

(1. *Technical Center of Steel Union Co. Ltd. of Baotou Steel (Group) Corp.*, *Baotou* 014010, *Nei Monggol*, *China*;
2. *Steel Tube Co. of Steel Union Co. Ltd. of Baotou Steel (Group) Corp.*, *Baotou* 014010, *Nei Monggol*, *China*)

Abstract: Through the research of carbon dioxide corrosion mechanism, combined with the influence of chemical elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of steel, economical special tubing steel and its components for CO_2 corrosion resistance are designed. Through the CCT curve measurement, hardenability testing, mechanical property testing after heat treatment and detection analysis of carbon dioxide corrosion resistance on test steel, the results show that the hardenability and mechanical properties of the designed steel can meet the design requirements, but there is a certain gap between the corrosion resistance and the design index, and there is optimization space in composition design. On this basis, the steel grade and chemical composition of economical special tubing steel for carbon dioxide corrosion resistant are optimized. It can be seen from the experimental results that the anti-corrosion index of optimized steel grade after quenching and tempering treatment can meet the design requirements.

Key words: economical; tubing; CO_2; composition design; corrosion

* **收稿日期**: 2017-03-01

作者简介: 石晓霞(1984-), 女, 甘肃省陇南市人, 硕士, 高级工程师, 现从事无缝管新产品开发及质量攻关工作。

中国知网 https://www.cnki.net

CO_2 腐蚀是世界石油天然气工业中常见的一种腐蚀类型，也是困扰我国石油天然气工业发展的一个极为突出的问题[1-3]。据相关资料显示，油气资源中多含有一定量的 CO_2，CO_2 与地层水共存时，对油套管钢有着很强的腐蚀性[4]。针对 CO_2 腐蚀，国内外相关研究人员提出三种抗二氧化碳腐蚀方案，即添加缓蚀剂、使用防腐内涂层以及使用耐蚀合金。工程应用中发现，缓蚀剂及防腐内涂层不能完全达到预期效果，且耐蚀剂在高温环境时易分解，从而导致耐蚀作用消失。耐蚀合金目前主要有 13Cr、超级 13Cr 及 22Cr。耐蚀合金虽然具有极高的抗 CO_2 腐蚀性能，但是，耐蚀合金的价格昂贵，生产成本很高，特别是对于一些 CO_2 含量不是太高的油井及贫油低渗透油井，如果选用耐蚀合金则大材小用。因此开发具有一定抗 CO_2 腐蚀能力的低含 Cr 合金钢来代替耐蚀合金，在保证安全的情况下，降低投资费用，成为抗二氧化碳腐蚀油套管行业的共识。钢铁材料抗湿二氧化碳腐蚀的本质在于形成腐蚀产物膜的保护作用，腐蚀产物膜的致密度越高，腐蚀产物膜与基体接触越紧致，腐蚀产物膜分布越均匀，耐蚀性越好。

1 设计要求

为了满足贫油低渗透油田需要开发的经济型抗二氧化碳专用油管钢种合金含量不能太高，一般控制在中低合金范围内。众所周知，同材质的油管，钢级越高，耐蚀性能越差，目前油气田需求量较高且高强高韧的油井管为 110 钢级，因此常规性能设计满足 API spec 5CT 标准[5]要求。结合油气田腐蚀工况，耐蚀油井管 110 钢级力学性能设计具体见表 1。

表 1 110 钢级油井管力学性能要求

钢级	$R_{t0.7}$/MPa	R_m/MPa	A/%	A_{Kv}(0 ℃)/J	HRC
110	758～828	≥795	≥16	≥41	≤30

根据油田工况，设计的抗腐蚀性能指标平均腐蚀速率为对比钢种 30MnCr22 钢的 2～4 倍，腐蚀后试样宏观形貌没有蚀坑、蚀点及大面积脱落，微观形貌腐蚀产物膜颗粒细小、均匀、紧密分布在集体表面。

2 实验内容

2.1 二氧化碳腐蚀机理研究

普碳钢二氧化碳腐蚀机理可归结为以下反应：

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}$$

$$2H^+ + Fe \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3$$

当材料基体中含有 Cr 时，还会存在附加的阳极反应：

$$Cr + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 + 3e$$

Cr 的活性比 Fe 高，在活化状态下低 Cr 合金的腐蚀速率高于碳钢，但形成腐蚀产物膜以后低 Cr 合金的腐蚀速率却降低。研究发现[3]，Cr 的氢氧化物 $Cr(OH)_3$，其化学性质比较稳定，对基体保护作用增强的原因主要是由于其具有了阳离子选择性，对介质中的腐蚀性阴离子阻碍作用比较大，因此对基体的保护性大大增强。

2.2 合金元素在钢中的作用分析

Cr 是强碳化物形成元素，碳含量增加，使得 Cr 与碳形成 Cr 的碳化物，不利与 Cr 在基体表面的析出与富集，因此，碳高会降低钢的耐腐蚀能力。硅能显著提高钢的屈服点和抗拉强度，硅和钼、铬等结合，有提高抗腐蚀性的作用，但硅能促使铸钢中的柱状晶成长，降低塑性，硅易使钢中形成带状组织，降低横纵冲击比。锰是良好的脱氧剂和脱硫剂。锰改善钢的热加工性能，但锰量增高，减弱钢的抗腐蚀能力。磷最大的害处是偏析严重，增加回火脆性，显著降低钢的塑性和韧性。硫使钢产生热脆性，降低钢的延展性和韧性，在轧制时造成裂纹及微裂纹，裂纹及微裂纹的存在使得腐蚀介质富集形成浓差电池而降低材质的耐腐蚀性。钼能使钢的晶粒细化，提高淬透性、热强性能及抗回火性。钒细化组织晶粒，由于 V 是强碳化物形成元素，因此 V 可以形成碳化物，从而使得 Cr 更多地溶入基体中，提高耐蚀性。钢中加入少量的铝，可细化晶粒，提高冲击韧性。另外 Al 还能固氮，使得游离态的氮形成弥散化合物，从而改善钢的性能。钛是极为活泼的元素，它和硫、氧的亲和力比铁等强，因此钛是钢中强脱氧剂，另外，它能使钢的内部组织致密，细化晶粒。

2.3 抗 CO_2 腐蚀油井管钢种及成分设计

为了保证油管良好的力学性能与抗腐蚀性能，S、P、Si 以及有害元素的含量应尽可能低，因 C 和 Mn 降低钢的耐蚀性，其含量要控制。Cr 使钢具有较好的抗腐蚀能力，Mo 钼提高淬透性和热强性能；Ti、V、Al 微合金化，改善钢的力学性能。初步设计

中国知网 https://www.cnki.net

经济型抗 CO_2 腐蚀专用油管钢种为 15Cr3MoVTi，化学成分见表 2。

表 2　15Cr3MoVTi 钢种成分(质量分数)　　%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	V	Al
≤0.18	≤0.35	≤0.50	≤0.01	≤0.006	≤3.5	≤0.5	≤0.02	≤0.06	≤0.025

采用 20 钢 + 纯铁 + 合金的方式在 100 kg 中频冶炼炉进行 15Cr3MoVTi 冶炼，在 550 mm 热轧实验机组轧制成 35 mm 厚板样用以实验取样。

2.3.1　15Cr3MoVTi 实验钢 CCT 曲线测定

实验设备为全自动相变仪，880 ℃奥氏体化，加热速度 5 ℃/s，保温时间为 15 min；冷速从左到右为 40 ℃/s、20 ℃/s、10 ℃/s、5 ℃/s、2 ℃/s、1 ℃/s、0.5 ℃/s、0.1 ℃/s，CCT 曲线测定结果见图 1。

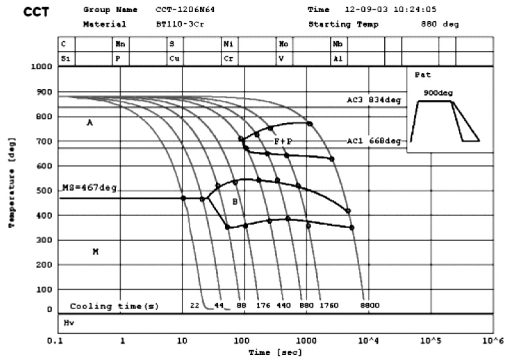


图 1　15Cr3MoVTi 的 CCT 曲线图

在所测 CCT 曲线中，15Cr3MoVTi 试验钢 A_{c1} 为 668 ℃，A_{c3} 为 834 ℃。冷却速度为 0.1 ~ 2.0 ℃/s 之间，室温组织为铁素体 + 珠光体 + 贝氏体，冷却速度为 2 ~ 10 ℃/s 之间，室温组织为贝氏体，当冷却速度不小于 20 ℃/s 时，室温组织为马氏体。

2.3.2　15Cr3MoVTi 实验钢淬透性

对于中低合金钢，淬火温度一般为 A_{c3} 以上 50 ~ 100 ℃，淬火后进行 HRC 检验，检验结果见表 3。

针对 15Cr3MoVTi，95% 的马氏体最小 HRC 硬度值为：$59 \times w[C] + 29$[5]。

15Cr3MoVTi 实验钢 $w[C]$ 为 0.15%，95% 马氏体 HRC 为 37.9，从检验结果可以看出，900 ℃淬火，15Cr3MoVTi 实验钢 35 mm 内可保证 95% 以上的马氏体组织。针对抗 CO_2 腐蚀专用油井管设计的钢种，其良好的淬透性，可以保证高温回火后组织的单一性与稳定性。

表 3　15Cr3MoVTi 的淬透性(900 ℃淬火，硬度 HRC)

端淬面距离/mm	1.5	3.0	5.0	7.0	9.0	11.0	13.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0
HRC 平均	44.4	44.1	44.2	44.5	44.6	44.6	44.3	44.2	40.3	40.1	38.4	38.1

2.3.3　15Cr3MoVTi 实验钢热处理后力学性能

淬火温度为(900 ± 10) ℃，淬火保温时间为 60 min；回火温度 A_{r1} 以下，回火加热时间 90 min，热处理后力学性能检测见表 4。

表 4　15Cr3MoVTi 力学性能

编号	$R_{t0.7}$/MPa	R_m/MPa	A/%	A_{Kv}(0 ℃)/J	HRC
1	799，790	892，880	20.0，19.5	65，68，73	24.5，25.4，25.4
设计要求	758 ~ 828	≥795	≥16.0	≥41	≤30

15Cr3MoVTi 实验钢力学性能检验结果可以看出，屈服强度、抗拉强度、延伸率、0℃低温冲击韧性及 HRC 洛氏硬度均满足设计要求。

2.3.4　15Cr3MoVTi 实验钢与对比钢种腐蚀实验

实验设备为 10 L 高温高压釜，实验在 pH 为 6，含水率 70% 的塔里木油井模拟环境中进行，实验周期为 168 h。将 30MnCr22 对比钢种与 15Cr3MoVTi 实验钢通过热处理调质为 110 钢级，加工成尺寸为

中国知网　https://www.cnki.net

10 mm×3 mm×55 mm 挂片试样，悬挂在模拟溶液中，实验结束后进行平均腐蚀速率测定，实验条件及平均腐蚀速率见表5。15Cr3MoVTi 实验钢与30MnCr22 对比钢种腐蚀产物膜宏观照片见图2，微观形貌见图3。

表5 15Cr3MoVTi 实验钢与 30MnCr22 对比钢种腐蚀条件及结果

试样编号	CO_2 分压/MPa	流速/(m·s^{-1})	温度/℃	平均腐蚀速率/(mm·a^{-1})
1#	2.0	1.5	90	2.7395
2#	2.0	1.5	90	1.9553

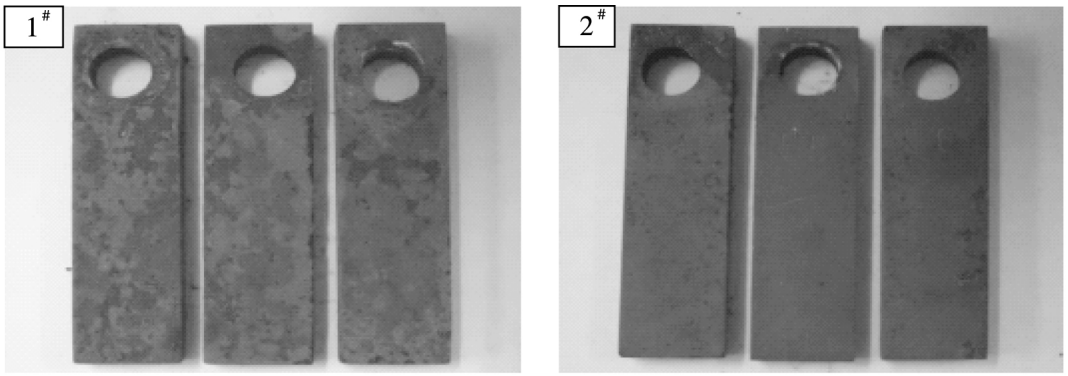


图2 15Cr3MoVTi 实验钢与 30MnCr22 对比钢种腐蚀产物膜宏观形貌

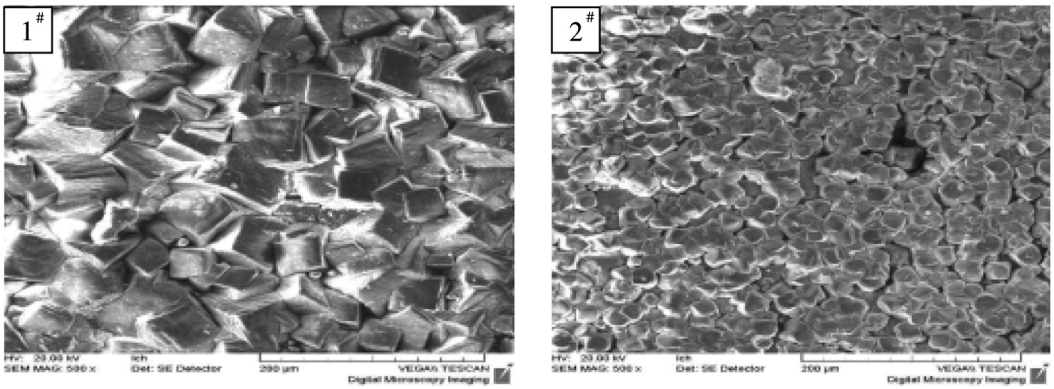


图3 15Cr3MoVTi 实验钢与 30MnCr22 对比钢种腐蚀产物膜微观形貌

1#为30MnCr22 对比钢，2#为15Cr3MoVTi 实验钢，从表5可以看出，同样的腐蚀环境下，从平均腐蚀速率可以看出，30MnCr22 对比钢平均腐蚀速率为2.739 5 mm/a，15Cr3MoVTi 实验钢平均腐蚀速率为1.955 3 mm/a，实验钢相对于对比钢，腐蚀速率明显降低，但未达到设计要求的2~4倍。从腐蚀产物膜宏观照片可以看出，1#试样表面有较多蚀坑，且存在大片脱落，2#试样腐蚀后试样表面较为平整，只有少量的点蚀。从表面腐蚀产物膜微观形貌可以看出，1#腐蚀产物膜为附着力较低的多面体块，且棱角分明，2#试样形成的腐蚀产物膜颗粒为球状，且较为平整，2#试样腐蚀产物膜相对致密，对基体的进一步腐蚀有一定的保护性。

2.4 经济型抗 CO_2 腐蚀专用油管钢种优化

15Cr3MoVTi 抗腐蚀性能明显优于30MnCr22，但与设计抗二氧化碳腐蚀指标有一定的差距，w[C]的加入有一定的余量，可适当降低 w[C]，增加 w[Cr]对经济型抗二氧化碳专用油管钢种及化学成分进行优化，具体的优化钢种为10Cr5MoVTi，具体化学成分见表6。

中国知网 https://www.cnki.net

表 6　10Cr5MoVTi 钢种成分(质量分数)　　%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	V	Al
≤0.15	≤0.35	≤0.50	≤0.01	≤0.006	≤5.0	≤0.5	≤0.02	≤0.06	≤0.025

2.4.1　10Cr5MoVTi 钢种淬透性

采用末端淬火试验方法进行 10Cr5MoVTi 钢种淬透性测试,具体测试结果见表 7。

表 7　10Cr5MoVTi 的淬透性(890 ℃,硬度 HRC)

端淬面距离/mm	1.5	3.0	5.0	7.0	9.0	11.0	13.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0
HRC 平均值	40.5	41.3	41.8	41.9	41.9	42.0	41.7	42.0	41.7	41.7	41.6	41.1

从表 7 检测结果可以看出,检测点到端淬面距离 35 mm 以内,HRC 硬度均在 40 以上,且 HRC 硬度变化小于 2,这说明实验钢淬火后各检测点组织变化不大,均为马氏体组织,优化后的 10Cr5MoVTi 钢种具有良好的淬透性。

2.4.2　10Cr5MoVTi 钢种热处理后力学性能

对优化的 10Cr5MoVTi 钢种进行调质处理,热处理工艺为 890 ℃淬火,保温 60 min,A_{r1} 以下某一温度回火,保温 90 min,10Cr5MoVTi 钢种热处理后的力学性能见表 8。

表 8　10Cr5MoVTi 力学性能

编号	$R_{t0.7}$/MPa	R_m/MPa	A/%	A_{Kv}(0 ℃)/J	HRC
1	795,805	884,889	22,22	150, 149 ,151	26.8,26.4,26.4
设计要求	758 ~ 828	≥795	≥16	≥41	≤30

2.4.3　10Cr5MoVTi 实验钢与对比钢种腐蚀实验

将 30MnCr22 对比钢与优化的经济型抗 CO_2 腐蚀专用油井管用钢 10Cr5MoVTi 钢种挂片试样,悬挂在模拟溶液中,实验结束后进行平均腐蚀速率测定,具体见表 9。10Cr5MoVTi 钢种与 30MnCr22 对比钢种腐蚀产物膜宏观照片见图 4,微观形貌见图 5。

表 9　10Cr5MoVTi 钢种与 30MnCr22 对比钢种腐蚀条件及结果

试样编号	CO_2 分压/MPa	流速/(m·s^{-1})	温度/℃	平均腐蚀速率/(mm·a^{-1})
1#	2.0	1.5	90	2.844 5
2#	2.0	1.5	90	1.114 4

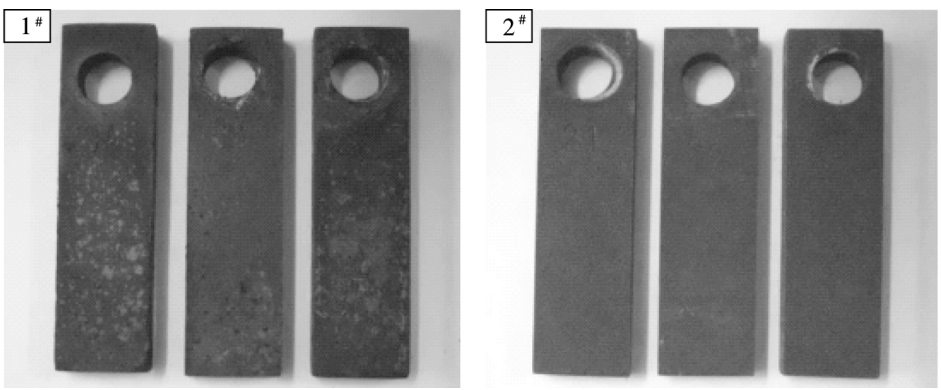


图 4　优化的 10Cr5MoVTi 钢种与 30MnCr22 对比钢种腐蚀产物膜宏观形貌

中国知网　https://www.cnki.net

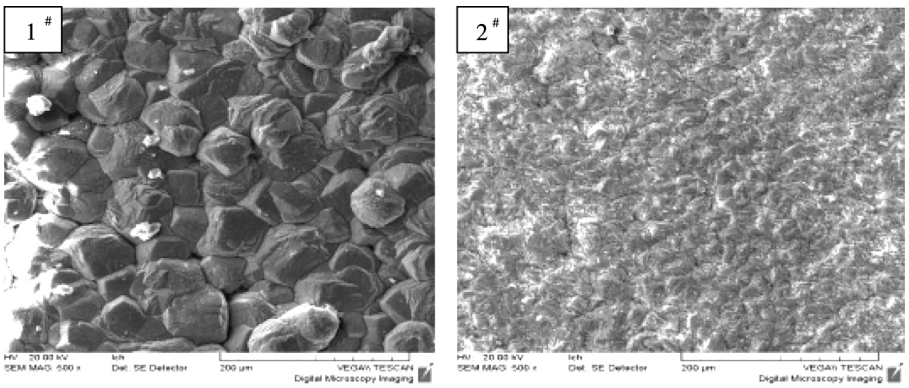


图5 优化的10Cr5MoVTi钢种与30MnCr22对比钢种腐蚀产物膜微观形貌

1#试样为30MnCr22钢，2#试样为10Cr5MoVTi钢，从表9平均腐蚀速率可以看出，1#试样的平均腐蚀速率为2.844 5 mm/a，2#试样平均腐蚀速率是1.114 4 mm/a，1#试样平均腐蚀速率是2#的2.5倍，达到了设计的2～4倍的要求。平均腐蚀速率是评价抗腐蚀性能的一个重要指标，腐蚀产物膜的形态及结构也对材料的抗腐蚀性能起到关键作用。从图5腐蚀产物膜宏观照片可以看出，1#试样表面有较多蚀坑，蚀坑较深，并且经过脱水处理后依然有掉渣现象，这说明该腐蚀产物膜极其疏松，容易脱落，而2#试样表面较为平整，没有蚀坑及腐蚀产物膜脱落。从图5微观腐蚀产物膜可以看出，1#腐蚀产物膜为大颗粒多面体，而2#腐蚀产物膜极其平整，且颗粒细小均匀，说明2#试样腐蚀产物膜相较于1#试样，对基体有较好的保护作用。

3 结论

(1) 通过二氧化碳腐蚀机理的研究，根据合金元素对钢的影响设计的经济型抗CO_2腐蚀专用油井管用钢钢种为15Cr3MoVTi，热处理后力学性能满足设计要求，耐蚀性没有达到设计要求；

(2) 优化的经济型抗CO_2专用油管钢钢种为10Cr5MoVTi，淬火温度890 ℃，保温60 min，回火温度在A_{r1}以下，保温时间为90 min，各项常规力学性能达到设计要求；

(3) 优化的经济型抗CO_2专用油管钢10Cr5MoVTi在选定的腐蚀模拟溶液及一定的腐蚀条件下，平均腐蚀速率为30MnCr22钢的2.5倍，满足设计要求2～4倍；

(4) 优化的经济型抗CO_2专用油管钢腐蚀后试样表面没有蚀坑、点蚀及腐蚀产物膜脱落现象，腐蚀产物膜颗粒细小、分布均匀致密，从而起到保护基体进一步腐蚀的作用。

参 考 文 献

[1] 赵国仙，严密林，路民旭，等. 石油天然气工业中CO_2腐蚀的研究进展[J]. 腐蚀与防腐，1998，19(2)：51－54.

[2] 张学元，王凤平，于海燕，等. 二氧化碳腐蚀与防腐对采研究[J]. 腐蚀与防腐，1997，18(3)：104－107.

[3] 李国敏，李爱魁，郭兴莲，等. 油气田开发中CO_2腐蚀及防治技术[J]. 材料保护，2003，36(6)：1－4.

[4] 路民旭，赵新伟，赵国仙，等. 油气采集储运中的腐蚀现状及典型案例[J]. 腐蚀与防护，2003，23(3)：36－40.

[5] API spec 5CT，套管和油管规范[S].

中国知网 https://www.cnki.net