

● 国外钢管

油井管用15%Cr马氏体不锈钢的开发

研究13%Cr马氏体不锈钢在含CO₂油井环境下的耐腐蚀性能的同时,开发了15%Cr马氏体不锈钢,并用该钢制造出L-80级无缝钢管。经试验,15%Cr钢具有良好的韧性,可在200℃以下含微量H₂S的CO₂环境中使用,其耐硫化氢应力腐蚀(SSC)性能与13%Cr钢相同,并比22%Cr双相不锈钢更为经济。

关键词 油井管 13%Cr钢 15%Cr马氏体不锈钢 开发

15%Cr MARTENSITIC STAINLESS STEEL DEVELOPED FOR OCTG

While studying the anti-corrosion property of 13%Cr martensitic stainless steel under oil well having CO₂, a new 15%Cr martensitic stainless steel was developed and the L-80 grade seamless tubes of the steel were manufactured. The experiment shows that the 15%Cr steel with high toughness and with the same SSC resistance property as that of 13%Cr steel, can be employed in CO₂ environment containing small amount of H₂S under the temperature up to 200°C and that it is more economic to use the steel than to use 22%Cr duplex stainless steel.

Key words OCTG 13%Cr steel 15%Cr martensitic stainless steel development

1 前言

过去,在含有微量H₂S的CO₂气体的油井环境中,采用13%Cr马氏体不锈钢(以下简称13%Cr钢)的管材。随着油井越来越深,达到13%Cr钢管材目前界限的油井(温度超过150℃或者NaCl浓度在4%以上)正在增多,在这类油井中多使用22%Cr双相不锈钢(以下简称22%Cr钢)。但22%Cr双相不锈钢的价格比13%Cr钢贵,所以希望能进一步提高13%Cr钢的耐腐蚀性能。

有关化学元素对13%Cr钢耐腐蚀性能影响的研究报道认为,增加Cr、Mo、Ni或降低C含量能改善钢的耐腐蚀性能。但是,这些元素是促进铁素体和奥氏体生成的元素。从希弗拉(Schaeffer)状态图可知,13%

Cr钢是一种马氏体、奥氏体、铁素体三相共存的钢。为改善钢的耐腐蚀性能,变动合金成分会形成含有铁素体或马氏体的组织,从而影响钢的机械性能。为查明13%Cr系钢的耐腐蚀性能、组织与合金元素含量的关系时,进行了既满足油井管各种性能且又比较经济的优质钢的研究。

2 实验方法

2.1 试验钢

试验钢的化学成分范围如表1所示,其含量在所给的范围内变化。试验钢经真空炉熔炼后热轧成厚12mm的板材并按规定强度进行淬火、回火,然后进行各项试验。采用13%Cr、420、22%Cr钢作比较。

2.2 试验方法

δ-铁素体含量的测定是将经过研磨和

表1 试验用钢的化学成分 (wt%)

钢号	C	N	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	附注
试验钢	0.015~0.220	0.002~0.08	0.25	0.75	12~16	1~5	0~1.0	基体	50kg VIM 板材
420钢	0.20	0.009	0.28	0.49	13.09	0.12	痕迹	基体	AISI 420 板材
22%Cr钢	0.013	0.131	0.48	0.95	22.93	5.6	3.5	基体	双相钢 50t EF 管材

腐蚀后的试样先进行显微组织照像, 然后使用图像处理装置进行检测; 拉力试验采用直径6mm、标距30mm的试样在室温下进行; 夏氏冲击试验采用2mm V型缺口试样在-40℃下进行; 耐腐蚀试验是将30mm×50mm×5mm的板状试样, 置于盛有10% NaCl (含3.03MPa CO₂+5.1kPa H₂S) 饱和溶液的高压蒸釜中浸渍336h, 然后测定其腐蚀减量。

3 实验结果及考察

3.1 相平衡

测定了热处理后各种试样的δ-铁素体量, 其结果示于图1。希弗拉状态图中不包括含氮项, 但是氮在Ni当量项中采用与碳相同的系数(为30)。从希弗拉状态图的界限看, δ-铁素体的存在区域是向高Cr当量或向低Ni当量一侧移动, 即使马氏体单相区域扩大。该希弗拉状态图以铸造组织为对

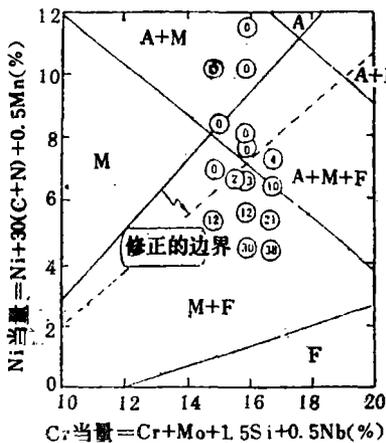


图1 希弗拉状态图中试样的位置和δ-铁素体的百分率
(圆圈中的数值系δ-铁素体的百分含量)

象, 而本试验使用的是轧制、热处理材料, 故加进了氮元素项。

高Ni当量的试验钢在奥氏体和马氏体两相区内存在着奥氏体, 其量可用X射线衍射法测定。试验发现, 马氏体相与马氏体-奥氏体相的边界向含高Ni区移动。在考虑改良型13%Cr钢相平衡状态时, 必须考虑合金元素或添加元素量增加的影响。

3.2 机械性能

δ-铁素体增加使抗拉强度降低, 但以马氏体相为主时, 选择适当的回火条件也可以达到抗拉强度的目标值。但是, 韧性直接受δ-铁素体量的影响, 调整热处理制度也很难改变钢的韧性。实验研究了常温屈服强度调整到约580MPa时δ-铁素体量和韧性的关系。-40℃时δ-铁素体量对冲击能的影响示于图2。无δ-铁素体时, 冲击能为200J, 随着δ-铁素体量的增加, 冲击能随之降低。当δ-铁素体量超过10%时, 冲击能则降到100J以下。从韧性来考虑, δ-铁素体量应在10%以下为好。

3.3 耐腐蚀性能

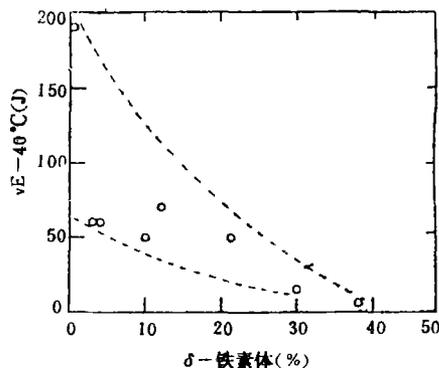
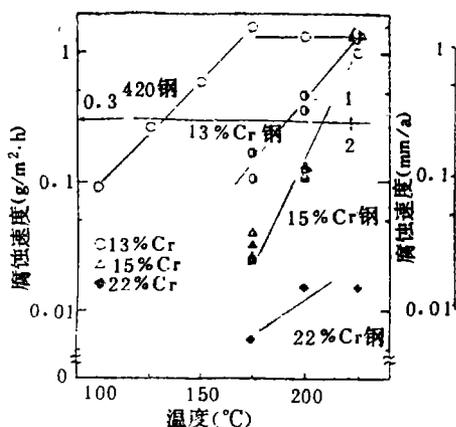


图2 -40℃时δ-铁素体量对冲击能的影响

在13%Cr 和 15%Cr 钢中添加 3.5%~5.0%Ni 后, 将其与420、22%Cr 钢一并置于高压蒸釜中进行腐蚀试验。结果表明, 420钢的腐蚀速度最快(见图3)。含Cr 相同的钢, 当C 含量低于0.06%、Ni 含量为4%时, 钢的腐蚀速度大大低于420钢; 若将Cr 量增至15%时, 还可使钢的腐蚀速度进一步减慢。从腐蚀状态来判断, 产生全面腐蚀的速度大致是0.3g/m²·h。420钢在130℃ 以上就出现明显的全面腐蚀, 22%Cr 钢则显示出良好的耐腐蚀性能, 15%Cr 钢在200℃ 左右也没有产生明显的全面腐蚀。



空心: 0%Ni, 半实心: 3.5%~4.5%Ni, 实心: 5%Ni

图3 13%Cr-Ni钢、15%Cr-Ni钢、420钢和22%Cr 钢在浸渍温度下的腐蚀速度比较

试验条件: P_{H₂S} = 5.1kPa, P_{CO₂} = 3.03MPa
10%NaCl, 浸渍336h

1—全面腐蚀明显 2—全面腐蚀不明显

在14%Cr-1%Ni 和 15%Cr-2%Ni 钢的基础上, 使C 含量在0.05%~0.22%之间变化, 并研究200℃ 时C 含量对腐蚀速度的影响(结果见图4)。上述钢种的腐蚀速度都随C 含量的增加而加快。

可以认为, C 含量增加而使耐腐蚀性能降低的原因是: 回火时析出的碳化物使基体中的Cr 含量减少。为弄清这个问题, 将420钢在不同的温度下回火, 以获得不同碳化物析出量的耐腐蚀试验试样。回火条件, 析出

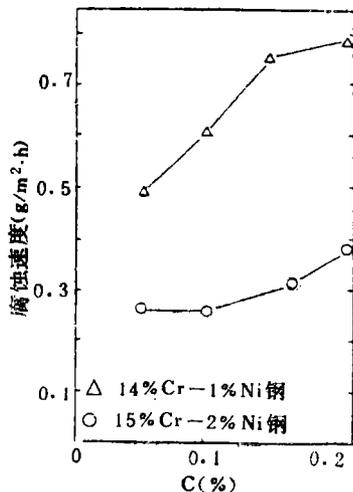


图4 C含量对14%Cr-1%Ni 和 15%Cr-2%Ni 钢腐蚀速度的影响

试验条件: 200℃, 10%NaCl, P_{CO₂} = 3.03MPa
P_{H₂S} = 5.1kPa, 浸渍时间336h

物中合金含量以及析出物类型的测定结果列于表2。随着回火温度的升高, 析出物量随之增加。析出物中Cr 含量和腐蚀速度的关系见图5。在100℃、125℃和150℃的试验温度下, 腐蚀速度随析出物中Cr 含量的增加而加快。因此可以认为, C 因引起基体中Cr 含量的减少而使耐腐蚀性能降低。

表2 420钢在500℃、600℃、700℃ 时析出物中元素的含量

调质条件(°C)	析出物中元素的含量(wt%)	析出物			
		Cr	Fe	Mn	总计
950 —	0.605 0.340 0.006 0.951	M ₂₃ C ₆			
950 700	2.381 0.982 0.033 3.396	M ₂₃ C ₆			
950 600	1.975 0.744 0.032 2.751	M ₂₃ C ₆			
950 500	0.688 0.684 0.010 1.382	M ₂₃ C ₆			

在200℃ 高压蒸釜中, Ni 含量为含0.1% C 的15%Cr 和 16%Cr 钢腐蚀性能的影响见图6。腐蚀速度随Ni 量增加而降低, 这一特点15%Cr 钢最明显。在含4.5%Ni 和 5%Ni 的15%Cr 钢中Mo 含量(由0%变化到1%)的变化对腐蚀速度的影响见图7。试验温度由175℃ 升到200℃ 和 225℃ 时, 腐蚀

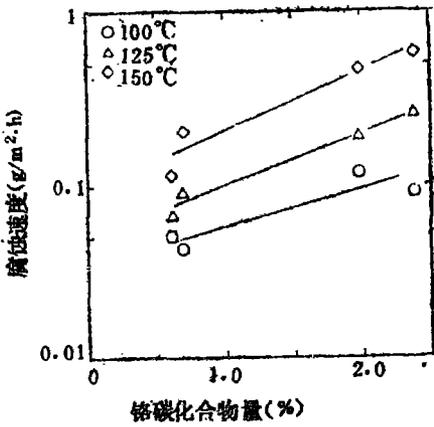


图5 铬碳化合物量对420钢腐蚀速度的影响
 试验条件: 10%NaCl, $P_{CO_2} = 3.03MPa$
 $P_{H_2S} = 5.1kPa$, 浸渍时间 336h

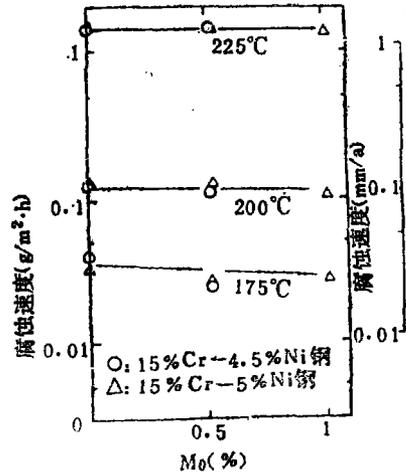


图7 Mo含量对15%Cr-4.5%Ni和
 15%Cr-5%Ni钢腐蚀速度的影响
 试验条件: $P_{H_2S} = 5.1kPa$, $P_{CO_2} = 3.03MPa$
 10%NaCl, 浸渍时间 336h

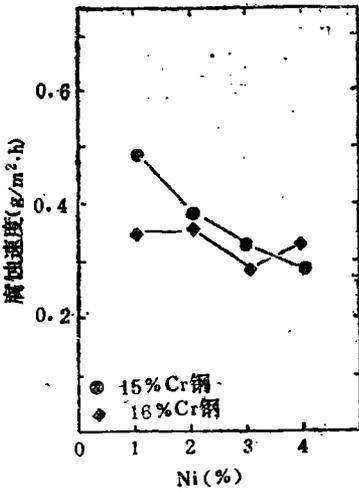


图6 Ni含量对15%Cr和16%Cr钢腐蚀
 速度的影响
 试验条件: 200°C, 10%NaCl, $P_{CO_2} = 3.03MPa$
 $P_{H_2S} = 5.1kPa$, 浸渍时间 336h

所以定为减号。腐蚀速度随GCI值的增加而降低。腐蚀速度和GCI具有良好的相关性, 可以认为, GCI是推断该系列钢腐蚀速度的有效指数。

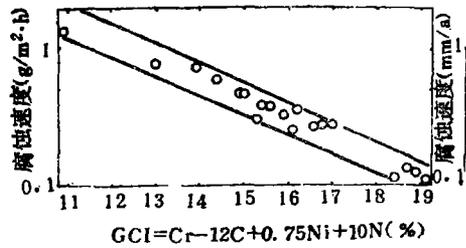


图8 200°C下的腐蚀速度与 GCI 的关系
 试验条件: 200°C, $P_{H_2S} = 5.1kPa$, $P_{CO_2} = 3.03MPa$
 10%NaCl, 浸渍时间 336h

速度也随之增快, 但看不出 Mo 含量变化的影响。由此, 对 200°C 高压蒸釜试验的结果进行重回归计算, 求出各元素的全面腐蚀指数 General Corrosion Index (以下简称 GCI), 并用 $Cr - 12C + 0.75Ni + 10N$ (wt %) 式加以整理, 其结果如图 8 所示。由表 2 可知, 由于碳与铬形成 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 从而确定碳的系数为 12。基体中的 Cr 降低,

在高温蒸釜耐腐蚀试验中, 把腐蚀速度 $0.3g/m^2 \cdot h$ 定为是否明显发生全面腐蚀的标准, 试验温度和 GCI 的关系如图 9 所示。温度升高会促进腐蚀, 为了不发生明显的全面腐蚀就需要较大的 GCI。例如, 为使使用温度达到 180°C 而不发生明显的全面腐蚀的成分设计就要求 GCI 在 14.5 以上。

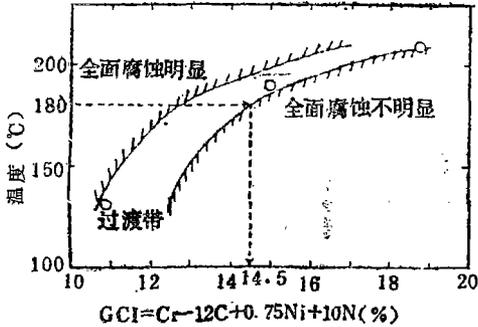


图9 临界温度与GCI之间的关系

Mo对腐蚀速度没有什么影响(见图7),但对防止孔蚀有效。Mo含量不同的钢的腐蚀状况见图10。15%Cr-5%Ni钢的腐蚀试验温度为175℃。可以看出,含Mo钢的表面有少量的局部腐蚀,而不含Mo的钢则产生10μm深的孔蚀。

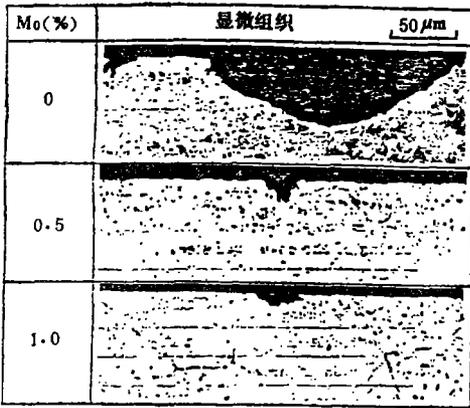


图10 添加Mo对15%Cr-5%Ni钢经175℃、336h浸渍试验后点蚀腐的影响

3.4 研制钢的成分

油井管要求的强度有几个级别,13%Cr的420系列钢若选择合适的回火温度便可得到预期的强度。当该系列钢中含有Ni时,由于Ac₁点降低,即使进行回火也不能降低强度,但Ni能有效地提高钢的耐腐蚀性能。所以,在考虑经济性的同时应限制钢中的Ni含量。从耐腐蚀要求出发,希望Cr含量能高一些,但会使δ-铁素体量增加,所

以又需添加一些奥氏体形成元素。碳化物以M₂₃C₆形式析出将使基体中的Cr含量降低,故碳含量不宜太高。把对耐腐蚀性能有效的N作为奥氏体形成元素加以利用,因此研制钢的成分定为0.12C-15Cr-1.5Ni-0.5Mo-N。

4 油井钢管的制造和性能评价

4.1 油井钢管的制造

采用5t真空炉冶炼试验钢,由初轧机轧成管坯,经曼氏轧管机轧制成φ73.0mm×5.51mm的钢管,采用淬火回火热处理使其达到L-80级强度。对其机械性能和耐腐蚀性能进行评定。

4.2 机械性能

试验钢的显微组织(见图11)属于回火马氏体组织,其机械性能(见表3)完全符合L-80级强度的要求,硬度为HRC20。-40℃时,夏氏冲击试验的冲击能为75J(1/2尺寸),断口脆性转变温度大约为-100℃,钢具有良好的韧性。

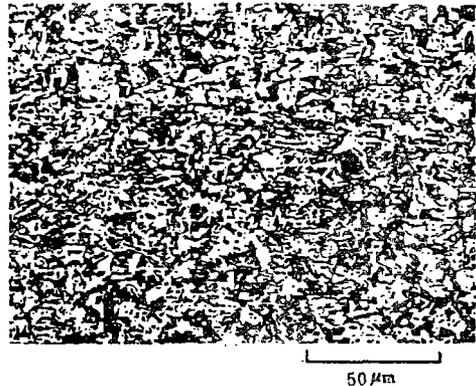


图11 试制钢管的显微组织

4.3 耐硫化氢应力腐蚀(SSC)性能

试制钢管的C-环状试验结果如图12所示。试验以NACE TM01-77为依据,24℃时NACE溶液中的H₂S分压在1.01~101.3kPa之间变化,浸渍30天后判定试样

表3 试验钢轧制管材的机械性能

屈服强度 σ_s (MPa)	抗拉强度 σ_b (MPa)	延伸率 (%)	断面收缩率 (%)	硬度 (HRC)	vE-40°C (J)	vTrs (°C)
585	790	26	73	20	75(1/2尺寸)	-100

有无裂纹。H₂S分压为10.1kPa、负荷应力为 σ_s 的90%时，试样没有产生裂纹。随着H₂S浓度的增加，不产生裂纹的负荷应力则降低，但H₂S分压在101kPa、负荷应力为 σ_s 的60%时，试样也未产生裂纹。

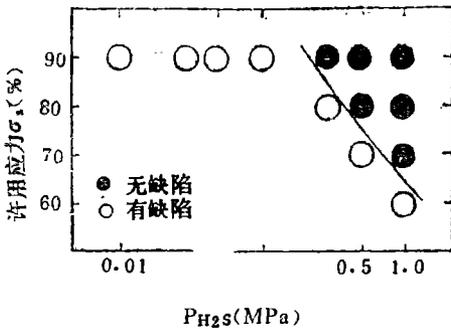
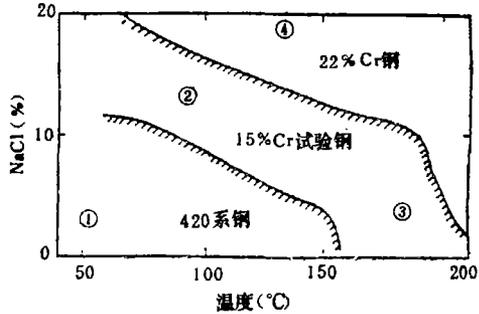


图12 进行光滑C-环状试验以测定 SSC 腐蚀对H₂S分压和许用应力的影响

4.4 耐腐蚀性能

通过改变温度和 NaCl 的浓度来评价试验钢的耐蚀性能。采用含13%Cr的420系钢和22%Cr钢作对比钢，判定各钢种的允许使用范围的试验结果如图13所示。随着温度的升高或者 NaCl 浓度的增大，环境条件更加恶劣。13%Cr钢在 NaCl 浓度为百分之几的范围内、温度在150°C以下时具有耐蚀性；但如果提高NaCl浓度，可以使用的温度则降至100°C以下。13%Cr不适宜在 NaCl 浓度超过10%的环境下使用。由于试验钢比13%Cr钢具有更为优良的耐蚀性能，可以在更高温、高的 NaCl 浓度环境下使用，推测 NaCl 浓度在百分之几的情况下使用温度可达200°C，在NaCl浓度为10%的条件下使用温度可达180°C。



条 件	420系钢	15%Cr钢	22%Cr钢
①	○	○	○
②	●	○	○
③	●	○	○
④	●	●	○

○：无全面腐蚀和点腐蚀
 ●：点腐蚀
 ●：严重全面腐蚀

图13 15%Cr试验钢与420系钢和22%Cr钢耐腐蚀性能的比较

5 结语

以改善13%Cr钢的耐腐蚀性能为目的，研究了该系列钢有关合金元素对耐腐蚀性能、相稳定性和机械性能等的影响，开发出了0.12C-15Cr-1.5Ni-0.5Mo-N钢，并对用该钢轧制的油井钢管的各项性能进行了评价。评价结果认为，该钢种具有L-80级钢的特性，可以在200°C以下含有微量H₂S的CO₂气体环境中使用，且比22%Cr双相不锈钢更为经济，可用于生产耐腐蚀性能较高的油井管。

曹长城 冯先锦编译

(收稿日期：1992-06-20)