

# 经济型低 Cr 抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀合金石油管材钢开发现状

王献昉<sup>1</sup>,董振江<sup>2</sup>,梁拥军<sup>2</sup>,张忠铎<sup>3</sup>,陈长风<sup>1</sup>

1. 中国石油大学材料科学与工程系,北京 102249; 2. 新疆石油工程建设有限责任公司,克拉玛依 834000;  
3. 上海宝钢钢铁研究院,上海 200940

**摘要:** 主要介绍低 Cr 钢的开发背景、目标、现状,分析了低 Cr 合金开发的基本思路以及目前低 Cr 合金的特征,重点对低 Cr 合金的抗腐蚀机理以及合金元素、组织成分对材料腐蚀性能的影响,以及低 Cr 合金的机械性能和抗 H<sub>2</sub>S 应力腐蚀开裂的特征作了综述。

**关键词:** 低 Cr 合金;CO<sub>2</sub> 腐蚀;石油管材

**中图分类号:** TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)06-0436-04

## DEVELOPMENT OF ECONOMIC STEELS WITH LOW Cr CONTENT FOR ANTI-CORROSION OIL TUBE

WANG Xian-fang<sup>1</sup>, DONG Zhen-jiang<sup>2</sup>, LIANG Yong-jun<sup>2</sup>,  
ZHANG Zhong-hua<sup>3</sup>, CHEN Chang-feng<sup>1</sup>

1. Department of Materials Science and Technology, China University of Petroleum, Beijing 102249;  
2. Xinjiang Petroleum Engineering Construction Co. Ltd., Karamay 834000;  
3. Research Institute for Baosteel of Shanghai, Shanghai 200940

**ABSTRACT:** The development of economic steels with low Cr content for anti-corrosion oil tube is of great significance to the safe production of petroleum and natural gas. The background, purpose and current research status of the development of low Cr steels are presented in this paper. The basic developing route and characteristics of this kind of steel used at present are also discussed. More attentions are paid to the corrosion mechanism and effects of elemental composition, microstructure on the corrosion resistant properties. Furthermore, mechanical properties and characteristics of SCC resistance in H<sub>2</sub>S environment are also discussed.

**KEY WORDS:** low Cr steel; carbon dioxide corrosion; oil tube

石油天然气的钻采过程中,地层中的 CO<sub>2</sub> 会对油管、套管以及管线等设备造成严重腐蚀,目前,CO<sub>2</sub> 腐蚀是威胁油气田安全生产的重要因素之一。在我国无论陆地油田以及海洋油田都发生过由于 CO<sub>2</sub> 腐蚀导致的油井停产、报废事故,经济损失和人员安全都受到严重威胁。控制 CO<sub>2</sub> 腐蚀的方法目前主要有三种:添加缓蚀剂,使用防腐内涂层以及使用耐蚀合金(Corrosion Resistance Alloys),其中耐蚀合金主要有 13Cr 马氏体不锈钢、超级 13Cr 马氏体不锈钢以及 22Cr 双相不锈钢。缓蚀剂以及内防腐涂层不能完全达到工程预期效果,耐蚀合金虽然具有优异的抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能,但是,耐蚀合金的价格昂贵,投资成本较高,特别是对于一些 CO<sub>2</sub> 含量

不是太高的油井,如果选用耐蚀合金则显得保守。另外,耐蚀合金的焊接性能、高 Cl<sup>-</sup> 条件下的抗点蚀性能以及抗 H<sub>2</sub>S 应力腐蚀开裂性能不理想<sup>[1-4]</sup>,因此考虑开发具有一定抗 CO<sub>2</sub> 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,使得投资费用相对较低。

### 1 低 Cr 合金钢的特征

低 Cr 合金钢开发的目的是主要有以下三点<sup>[5]</sup>:(1)比目前使用的普通碳钢的抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀能力提高 3 倍~4 倍;(2)价格是目前使用的碳钢的 1.5 倍左右;(3)机械性能与焊接性能满足工程需要。

阿根廷 DST 公司对含 CO<sub>2</sub> 油田使用不同材料以后的经济性进行了评价<sup>[5]</sup>,包括普通油管套钢管加缓蚀剂防腐、采用低含 Cr 油管套钢管、耐蚀合金防腐。对比结果表明,采用普通碳钢或 1%Cr 钢通过添加缓蚀剂的方法来防 CO<sub>2</sub> 腐蚀,缓蚀剂投资费随着使用年限的增加将大大高于材料本身的费用,

收稿日期:2006-08-28 初稿;2006-09-20 修改稿

基金项目:教育部科学技术研究重点项目(106035)

作者简介:王献昉(1961-),男,博士研究生,高级工程师,主要从事石油工程腐蚀与防护研究

Tel: 13909900334 E-mail: wangxfang@163.com

Table 1 Chemical compositions of new developed low Cr steels

iron and steel corporation	C	Cr	Mn	V	Mo	Si
Bao Steel(宝钢) <sup>[14]</sup>	~0.16	3Cr	~1			~0.23
Tenaris Group, DST(阿根廷) <sup>[5,15]</sup>	0.07~0.08	2.8~3.3	~0.5	0.4~0.52	~0.25	~0.3
Europipe16	0.07~0.08	0.5~1	~1.5	0.05~0.08	0.13~0.37	0.29~0.35
Sumitomo Corp(住友) <sup>[17]</sup>	0.01~0.18	3.32	0.43	-	-	0.24
Sumitomo Corp(住友) <sup>[18]</sup>	~0.13	2~5	~1.1	-	-	-
Sumitomo Corp(住友) <sup>[19]</sup>	0.14~0.25	1~5	0.71~1.1	-	-	0.19~0.23
Nippon(新日铁) <sup>[20-22]</sup>	0.005~0.2	1~5	0.5~1.5		0.5	0.02~0.11
other <sup>[11-13]</sup>	~0.06	0.5~1	~1.1			~0.24

这其中还不考虑添加的缓蚀剂能否起到工程预期效果,3% Cr 合金的投资仅为普通碳钢的 1.2 倍~1.3 倍左右,由于不用加缓蚀剂,在整个使用年限中投资最少,耐蚀合金由于材料成本很高,随着耐蚀合金的级别提高,投资费用也大大增加,因此,对于腐蚀性不强的环境,选用碳钢加缓蚀剂或者是耐蚀合金从经济上是不合适的,低 Cr 合金的经济性最佳。

从上世纪 70 年代油田 CO<sub>2</sub> 腐蚀再次被关注以来,针对碳钢、耐蚀合金的 CO<sub>2</sub> 腐蚀问题曾经作了大量研究,耐蚀合金在油田也得到了广泛应用,尽管不同 Cr 含量对钢的 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能的研究开展的较早,但直到上世纪 90 年代初期人们还未注意到低 Cr 合金的工程应用价值,原因主要是由于最初的研究发现低 Cr 钢并不能明显降低腐蚀速率,有时反而会加速腐蚀<sup>[6-9]</sup>。上世纪 90 年代中期以后,针对低 Cr 合金的研究逐渐增多,证明低 Cr 合金确实具有抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀的能力,从而逐渐开发出了相应的低 Cr 钢并用于油田现场。

住友公司的 Ikeda 等最先系统研究了 Cr 含量对腐蚀速率的影响<sup>[7]</sup>,指出含 Cr 钢的腐蚀性能与腐蚀温度有密切的关系,基体中 Cr 含量越高,出现最大腐蚀速率的峰值越偏离高温区,同时峰值也逐渐减小,在中低温区含 Cr 钢的腐蚀速率明显小于碳钢。最初,研究的低 Cr 合金钢的化学成分主要集中在 0.5% Cr~1% Cr<sup>[7,9-13]</sup>,随着研究的深入,国内外公司系统的开展了 1%~5% Cr 的研究,已经取得了比较满意的效果,目前,由于 3% Cr~5% Cr 合金钢具有较好的性价比,是研究开发的重点。

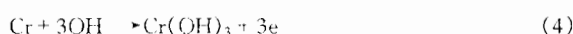
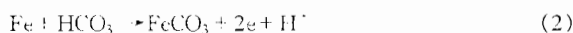
阿根廷 DST 公司认为低 Cr 合金钢开发应遵循以下基本思路<sup>[5]</sup>:

1. 降低碳含量,以此提高材料抗腐蚀能力和焊接性;
2. 最大限度提高添加的 Cr 元素的效率,确保其固溶于基体而不是形成碳化物;
3. 通过微合金化、机械加工以及热处理来实现材料预期性能。

表 1 是近些年研究开发的低 Cr 抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀合金钢的化学成分,从表中可以看出,研究开发的低 Cr 抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀合金钢的碳含量普遍比较低,Cr 含量以 3% Cr 为主,1% Cr 和 5% Cr 也是研究开发的重点,钢中 Mn 含量都在 1% 左右,Si 的含量大部分为 0.2%~0.3%。不同的厂家还在钢中添加一些微量元素来提高钢的抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀的能力或改善合金的组织结构性能,主要有 V, Ti, Cu, Nb, Mo 等。

## 2 低 Cr 合金钢抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀机理

CO<sub>2</sub> 腐蚀过程中的阳极反应目前归纳起来主要是以下(1)~(3)式表示的三种阳极氧化机制,当材料基体中含有 Cr 时,还会存在附加的阳极反应(4)<sup>[23]</sup>。



Cr 的活性比 Fe 高,在活化状态下低 Cr 合金的腐蚀速率较碳钢为大<sup>[21]</sup>,但形成腐蚀产物膜以后低 Cr 合金的腐蚀速率却降低,因此,抗腐蚀的关键在于腐蚀产物膜的保护作用<sup>5, [15, 21]</sup>。研究发现,低 Cr 合金钢腐蚀以后,表面会形成 Cr 的氢氧化物 Cr(OH)<sub>3</sub>,其化学性质比较稳定,随着腐蚀产物膜中 FeCO<sub>3</sub> 的溶解,Cr 元素会在腐蚀产物膜中富集<sup>[6, 7, 9, 13]</sup>,普遍认为 Cr 的富集是低 Cr 合金钢提高抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀能力的主要原因。另外,随着基体含 Cr 量的增加,Cr 的氢氧化物在腐蚀产物膜中的富集量也明显增加<sup>[7]</sup>,导致腐蚀产物膜结构发生显著变化<sup>[24, 25]</sup>。

低 Cr 钢的腐蚀产物膜对基体保护作用增强的原因可能是以下两个方面:一是腐蚀产物膜的致密度增大<sup>[6]</sup>;其二膜的导电性降低,同时腐蚀产物膜具有了阳离子选择性<sup>[24, 27]</sup>。

但是,近来的研究发现低 Cr 钢表面形成的 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜比碳钢的要疏松,但是腐蚀产物膜中水合 Cr(OH)<sub>3</sub> 的阳离子选择性对介质中的腐蚀性阴离子阻碍作用较大,因此对金属基体的保护性大大增强<sup>[24, 27]</sup>。

## 3 合金元素对低 Cr 钢抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀性的影响

由于低 Cr 合金钢抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀的机理主要是由于 Cr 的氢氧化物在腐蚀产物膜中富集,保护基体金属不受介质侵蚀,增加固溶在基体中的 Cr 含量,会显著增加腐蚀产物膜中的 Cr 的氢氧化物的含量,使得腐蚀产物膜的保护性进一步增强。但是,由于 Cr 是强碳化物形成元素,容易与基体中的碳形成(Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 等金属间化合物,如果基体中的碳含量较高的话,会消耗基体中的合金元素的量,降低了合金化的

效果,使得材料抗  $\text{CO}_2$  腐蚀能力降低.利用 X-射线衍射研究含 Cr 钢腐蚀产物膜的结构表明腐蚀产物膜含有一定数量的  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,这种化合物比较稳定,不会溶解,当基体溶解以后作为残余物质留在了腐蚀产物膜中<sup>[24,26]</sup>.因此,为了提高基体合金元素的利用效率,在研究开发过程中适当的降低了基体中的 C 的含量;同时降低碳含量对耐蚀性也有好处,研究表明含碳量降低,3Cr 合金  $\text{CO}_2$  腐蚀速率有所减小<sup>[17]</sup>.低 Cr 合金中同时添加一些微量合金元素,如 V、Mo、Ti、Nb 等强碳化物形成元素,以提高 Cr 的合金化效果.适当降低基体中碳的含量,有助于提高低含 Cr 合金管线钢的焊接性能<sup>[5]</sup>.

合金中 Cr 含量对低 Cr 钢抗  $\text{CO}_2$  腐蚀性能影响比较明显,随着 Cr 含量增加,低 Cr 钢抗  $\text{CO}_2$  腐蚀性能也明显增强<sup>[15,19,20]</sup>.当 Cr 含量在 0.5% 左右时,低 Cr 钢的腐蚀速率没有明显降低;但当 Cr 含量达到 3%~5% 时,低 Cr 钢抗  $\text{CO}_2$  腐蚀性能提高的非常明显,但是 3Cr 和 5Cr 钢的抗  $\text{CO}_2$  腐蚀的能力区别则不明显.这可能是目前研究开发的重点从 1Cr 转移到 3Cr 的原因.

目前研究发现,提高基体中的 Cr 含量不仅可以明显降低均匀腐蚀速率,而且可以显著抑制局部腐蚀的发生.其原因是含 Cr 钢的  $\text{CO}_2$  腐蚀产物膜容易修复,减小了局部腐蚀的倾向<sup>[28]</sup>;另外  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  富集的腐蚀产物膜本身可以有效的防止局部腐蚀的发生<sup>[24,27]</sup>.

DST 公司研究结果表明 V 的添加对腐蚀速率有非常明显的降低作用,同时也有利于合金机械性能的改善;Ti 能够增强合金的抗腐蚀性能,但是 Ti 也会降低焊接热影响区的硬度;Si、Cu、Mo 的添加对腐蚀速率也有益处,但主要的作用还是在改善显微组织和热处理性能方面<sup>[5]</sup>.

住友钢铁公司研究认为回火温度对腐蚀速率没有太大影响<sup>[17]</sup>,材料成分不同,热轧、控轧以及淬火回火组织的腐蚀速率变化规律也不同,但总的来说控轧出的材料具有较低的腐蚀速率<sup>[5]</sup>,但是材料组织成分对腐蚀速率的影响还要继续研究.

#### 4 低 Cr 合金的机械性能

低 Cr 合金除了要满足良好的抗  $\text{CO}_2$  腐蚀性能以外,材料本身的机械、焊接等性能也必须满足工程需要.从报道的情况来看,低 Cr 合金的拉伸性能和低温韧性都令人满意<sup>[20]</sup>,同时具有良好的热延展性能,控制轧制获得的材料韧性好,但是热轧材料的韧性受成分影响较大<sup>[5]</sup>.

低 Cr 合金焊接热影响区具有良好的冲击韧性,材料焊接性能良好.但低 Cr 合金管线钢的焊接性能与碳钢还有较多区别,这方面的研究还需要进一步加强<sup>[5,20]</sup>.

#### 5 低 Cr 合金 SCC 性能

目前,世界约有三分之一的油气田含有  $\text{H}_2\text{S}$ ,而且大量的油气田是  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2\text{S}$  并存.因此,低 Cr 合金的抗  $\text{H}_2\text{S}$  应力腐蚀开裂(SCC)性能对该种材料广泛应用有重要影响.

早期的研究表明,低 Cr 合金具有一定的抗 SCC 性能,甚至与抗硫碳钢相当<sup>[29,30]</sup>.目前,宝钢开发的低 Cr 合金

不仅对  $\text{CO}_2$  腐蚀有明显的抑制作用,同时还具有良好的抗 SCC 性能<sup>[14]</sup>;住友研究认为低 Cr 合金具有一定抗 SCC 能力,甚至优于 13Cr 钢,碳含量以及显微组织对 SCC 性能没有影响,但回火温度可以明显提高抗 SCC 能力<sup>[17]</sup>;DST 公司开发的低 Cr 合金也有明显的抗  $\text{H}_2\text{S}$  应力腐蚀开裂(SCC)性能<sup>[15]</sup>.总之,低 Cr 合金的良好抗 SCC 性能将大大拓宽其应用范围.

#### 6 结论

经济型低 Cr 抗  $\text{CO}_2$  腐蚀合金钢的开发对石油企业具有明显的经济效益,目前逐步得到石油企业的认可,开始小规模应用于油田.低 Cr 抗  $\text{CO}_2$  腐蚀合金钢的开发不仅仅包括腐蚀性能一个方面,它需要满足油管、套管以及管线钢生产工艺、性能等多个方面,包括显微组织特征,拉伸性能,冲击韧性,腐蚀性能,对轧制、热处理程序的适应性,焊接的可焊性能和可操作性能等等,还需要广泛深入的研究,挖掘低 Cr 合金的潜力.

#### 参考文献:

- [1] L M Smith, D E Jordan. Ensuring Corrosion Properties of CRA Welds Meet Requirements for the Oil and Gas Industry[J]. Corrosion/2003, Houston: NACE, 2003. Paper No. 91.
- [2] C P Linne, F Blanchard, G C Guntz. Corrosion Performances of modified 13Cr for OCTG in Oil and Gas Environments[J]. Corrosion/1997, Houston: NACE, 1997. Paper No. 28.
- [3] D Abayarathna, R D Krme. Definition of Safe Service Use Limits for Use of Stainless Alloys in Petroleum Production[J]. Corrosion/1997, Houston: NACE, 1997. Paper No. 34.
- [4] Sytze Huizinga, Willem E. Llek. Limitations for the Application of 13Cr Steel in Oil and Gas Production Environments[J]. Corrosion/1997, Houston: NACE, 1997. Paper No. 39.
- [5] M B Kermani, J C Gonzales, C Linne, M Dougan, R Cochrane. Development of Low Carbon Cr-Mo Steels with Exceptional Corrosion Resistance for Oilfield Applications[J]. Corrosion/2001, Houston: NACE, 2001. Paper No. 65.
- [6] A Ikeda, M Ueda, S Mukai.  $\text{CO}_2$  Behavior of carbon and Cr Steels. In: Hausler R H, Giddard H P (Eds), Advances in  $\text{CO}_2$  Corrosion[M]. Vol. 1, NACE, Houston, Texas, 1984. 39.
- [7] A Ikeda, M Ueda. " $\text{CO}_2$  Behavior of Cr-Containing Steels" in "Prediction of  $\text{CO}_2$  corrosion of carbon steel", European Federation of Corrosion Publications number 13, a Working Party Report on Predicting  $\text{CO}_2$  Corrosion in the Oil and Gas Industry [R]. London: Institute of Materials, 1994. 50.
- [8] G Schmitt, D Engels. SEM/EDX analysis of corrosion products for investigations on metallurgy and solution effects in  $\text{CO}_2$  corrosion[J]. Corrosion/1988, Houston: NACE, 1988. Paper No. 149.
- [9] S D Kapusta, S C Canter. Corrosion Control in  $\text{CO}_2$  Enhanced Oil Recovery [J]. Corrosion/1994, Paper No. 10, Houston: NACE, 1994.
- [10] M Kimura, Y Saito, Y Nakano. Effects of Alloying Elements on Corrosion Resistance of High Strength Linepipe Steel in Wet

- CO<sub>2</sub> Environment[J]. Corrosion/1994, Paper No. 18, Houston: NACE, 1994.
- [11] M Ueda, A Ikeda. Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO<sub>2</sub> Corrosion[J]. Corrosion/1996, Paper No. 13, Houston: NACE, 1996.
- [12] Shi-Liang Fu, J G Garcia, A M Chiffn. Corrosion Resistance of Some Downhole Tubing Materials and Inhibitor Effectiveness in Sweet Environments[J]. Corrosion/1996, Paper No. 21, Houston: NACE, 1996.
- [13] T Rogne, T G Eggen, U Steinsmo. Corrosion of C-Mn-Steel and 0.5 % Cr Steel in Flowing CO<sub>2</sub> Saturated brines[J]. Corrosion/1996, Paper No. 33, Houston: NACE, 1996.
- [14] 张忠华, 黄子阳, 孙元宁, 等. 3Cr 抗 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 腐蚀系列油套管开发[J]. 宝钢技术, 2006, 24(3): 5.
- [15] M B Kermani, J C Gonzales, G L Turconi, et al. Development of Superior Corrosion Resistance 3% Cr Steels for Downhole Applications[J]. Corrosion/2003, Paper No. 116, Houston: NACE, 2003.
- [16] C Bosch, J P Jansen, R K Poepperling. Influence of Chromium Contents of 0.5 to 1.0 % on the Corrosion Behavior of Low Alloy Steel for Large-diameter in Pipes in CO<sub>2</sub> Containing Aqueous Media[J]. Corrosion/2003, Paper No. 118, Houston: NACE, 2003.
- [17] H Takabe, M Ueda. Corrosion Resistance of Low Cr Bearing Steel in Sweet and Sour Environments[J]. Corrosion/2002, Paper No. 41, Houston: NACE, 2002.
- [18] P I Nice, H Takabe, M Ueda. The Development and Implementation of a new Alloyed Steel for Oil and Gas Production Wells[J]. Corrosion/2000, Paper No. 154, Houston: NACE, 2000.
- [19] H Takabe, M Ueda. The Formation Behavior of Corrosion Protective Films of Low Cr Bearing Steel in CO<sub>2</sub> Environment[J], Corrosion/2001, Paper No. 66, Houston: NACE, 2001.
- [20] T Muraki, K Nose, H Asahi. Development of 3% chromium linepipe steel[J]. Corrosion/2003, Paper No. 117, Houston: NACE, 2003.
- [21] T Muraki, T Hara, K Nose, H, Asahi. Effects of Chromium Content up to 5% and Dissolved Oxygen on CO<sub>2</sub> Corrosion[J]. Corrosion/2002, Paper No. 272, Houston: NACE, 2002.
- [22] K Nose, H Asahi, P I Nice, J. Martin. Corrosion Properties of 3% Cr Steels in Oil and Gas Environments[J]. Corrosion/2001, Paper No. 82, Houston: NACE, 2001.
- [23] Chen Changfeng, Lu Minxu, Chang Wei, Zhao Guoxian, Bai Zhenquan. The Ion Passing Selectivity of CO<sub>2</sub> Corrosion Scale on N80 Tube Steel[J]. Corrosion/2003, Paper No. 03342, Houston: NACE, 2003.
- [24] Chen Changfeng, Lu Minxu, Sun Dongbai, Zhang Zhonghua, Chang Wei. The Effect of Cr on The Pitting Resistance of Oil Tube Steel in CO<sub>2</sub> Corrosion System[J]. Corrosion, 2005(6): 594.
- [25] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. 1% Cr N80 钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2003, 23(6): 335.
- [26] 陈长风, 赵国仙, 路民旭, 等. 含 Cr 油套管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜特征[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 335.
- [27] 陈长风, 路民旭, 赵国仙, 等. 油套管钢 CO<sub>2</sub> 腐蚀产物膜特征[J]. 金属学报, 2002, 38(4): 411.
- [28] Nyborg R, Dugstad A. Mesa Corrosion Attack in Carbon Steel and 0.5% Chromium Steel[J]. Corrosion/1998, paper No. 29, Houston: NACE, 1998.
- [29] M. Kimura, Y. Kataoka, Y. Nakano. Sulfide Stress Corrosion Cracking Resistance of Low Cr Steel[J]. Corrosion/1996, Paper No. 60, Houston: NACE, 1996.
- [30] G P Echeniz, T E Perez, C Pempillo, et al. The Effect of Microstructure on SSC Resistance of Low Alloy Carbon Steels[J]. Corrosion/1997, Paper No. 50, Houston: NACE, 1997.