

ERW 钢管的沟状腐蚀敏感性评价

郭生武 张全明

(石油管材研究所)

1994 年 9 月 北京

ERW 钢管的沟状腐蚀敏感性评价

摘 要

本文主要研究了 ERW 钢管沟状腐蚀问题,阐明了沟状腐蚀的机理及主要影响因素,并采用动态浸泡试验方法对日本和国内生产的十四种 ERW 钢管及三种螺旋埋弧焊钢管焊区的沟状腐蚀敏感性进行了评价。结果认为,材质中 S、Cu 含量、焊缝亮线宽度、金属流线上角、焊后热处理、环境因素等严重影响 ERW 钢管的沟状腐蚀敏感性。

前 言

直缝电阻焊(ERW)钢管是由带钢在常温下压力成型、高频电流电阻加热、压力焊接制成的焊管。由于这种焊管壁厚均匀、抗挤溃能力强、材质综合机械性能好、抗射孔开裂性能好、价格便宜、可代替部分 K55、J55 和 N80 套管在某些情况下服役,所以 50 年代后期即得到迅速发展,60 年代又开发了较大直径的 ERW 油气输送管。但实践表明,ERW 钢管在使用过程中会发生焊缝的局部腐蚀,焊缝区在几个月到一、二年内首先出现蚀孔、蚀孔沿着焊缝发展并向焊缝两侧母材侵蚀而形成沟状腐蚀形态(图 1)。

早期的沟状腐蚀多发生于用 ERW 钢管输送海水和工业用水的场合,失效年限一般为 1~5 年。后来,ERW 钢管被应用于油气采集和输送,也存在沟状腐蚀失效危险。

随着我国石油工业的发展,国产及进口 ERW 钢管用量逐年递增^[1]。因此,研究 ERW 钢管发生沟状腐蚀的机理及影响因素,探索防止沟状腐蚀的途径,对于预防和减少因沟状腐蚀而引起的腐蚀失效事故,提高油田经济效益和社会效益,都具有重大意义。

试验内容及试验方法

1. 试验内容

本文主要采用动态浸泡试验方法,控制介质的浓度、流速、温度、敞开体系进行试验,采用几何方法测定焊缝沟腐蚀敏感系统,对国产及进口

ERW 钢管的沟状腐蚀敏感性进行系统评价,并对沟状腐蚀的机理和影响因素进行了探讨。

2. 试验方法

(1) 试验装置

动态浸泡试验装置见图 2。

(2) 试验介质

用 NaCl(化学纯)、蒸馏水制备 3.5%NaCl 溶液(重量比),初始 PH 值约为 6.9。

(3) 试样

1) 试样基本情况:见表 1,除 P5~P10 为国产钢管外,其余为进口管。P1~P7 为 ERW 输送管, P8~P10 为螺旋埋弧焊输送管, C1~C7 为 ERW 套管。

表 1 试样基本情况 mm

试样编号	钢 级	规 格
P1	X52	273×6
P2	X52	273×6
P3	X52	273×6
P4	X52	273×6
P5	TS 52K	219.1×6
P6	SM 41B	273×7.09
P7	X60	159×6
P8	TS 52K	720×8
P9	TS 52K	630×8
P10	SM 41B	426×7
C1	J-55	139.7×6.20
C2	J-55	139.7×9.17
C3	J-55	244.5×10.03
C4	N-80	139.7×7.72
C5	N-80	139.7×7.72
C6	J-55	339.7×10.54
C7	N-80	244.5×10.03

表 2 试样化学成分分析结果(Wt%)

试样编号	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	V	Ti	Nb
P1	0.07	0.16	1.16	0.015	0.006	0.010	0.023	—	0.010	0.007	0.034
P2	0.16	0.21	0.82	0.018	0.005	0.007	0.032	—	0.010	0.007	0.032
P3	0.08	0.23	0.91	0.014	0.012	0.007	0.015	—	0.010	0.007	0.018
P4	0.14	0.13	0.72	0.016	0.004	0.008	0.021	—	0.010	0.007	0.030
P5	0.15	0.21	1.22	0.020	0.018	0.007	0.023	—	0.010	0.007	0.029
P6	0.18	0.20	0.67	0.011	0.006	0.007	0.014	—	0.010	0.007	0.002
P7	0.07	0.29	1.24	0.014	0.011	0.041	0.010	—	0.010	0.007	0.054
P8	0.14	0.21	1.07	0.015	0.004	—	0.020	0.014	—	—	—
P9	0.10	0.20	1.25	0.027	0.050	—	<0.01	0.016	—	—	—
P10	0.14	0.06	1.05	0.014	0.010	—	<0.01	0.06	—	—	—
C1	0.05	0.22	1.40	0.009	0.004	0.30	—	—	<0.03	<0.03	0.033
C2	0.05	0.20	1.33	0.010	0.003	0.31	—	—	<0.03	<0.03	0.032
C3	0.06	0.21	1.30	0.011	0.003	0.30	—	—	<0.03	<0.03	0.029
C4	0.19	0.20	1.63	0.009	0.003	0.29	—	—	<0.03	<0.03	0.043
C5	0.19	0.22	1.64	0.011	0.004	0.29	—	—	<0.03	<0.03	0.040
C6	0.20	0.20	1.18	0.016	0.007	<0.05	—	—	0.01	0.036	—
C7	0.23	0.19	1.38	0.015	0.003	<0.05	0.15	—	<0.03	—	—

2)取样方法:在 ERW 钢管上沿纵向焊缝切取 50mm×40mm(输送管)或 40mm×30mm(套管)的试样,原始壁厚,焊缝居于试样中部。另外对套管和螺旋埋弧焊输送管加工 5mm 厚平面试样,与原始壁厚试样进行比较。

3)试样准备方法:将试样表面用砂纸打磨,丙酮、无水乙醇清洗,干燥后置于干燥器中备用。

4)试样的称量及尺寸测量:在试验前后将 ERW 输送管样品用分析天平逐个称量,精确到 0.001g。在试验前后用读数显微镜测量所有样品焊缝区域的厚度,精确到 0.01mm。

5)试样的化学成分:见表 2。

6)金相分析:对试样的显微组织、夹杂物、晶粒度、焊缝金属流线上角、焊缝亮线宽度进行分析,见表 3。

(4)试验条件^{[2]~[6]}

试验介质:3.5%NaCl 溶液

流速:1m/s

温度:40℃

试验周期:ERW 输送管的试验周期为 150d;螺旋输送管和 ERW 套管的试验周期为 120 d。

(5)评价方法

1)沟状腐蚀敏感性评价:从宏观角度来评价,可以定义一个参数,称为沟状腐蚀敏感系数(图 3)。

表 3 ERW 钢管金相分析结果

试样 编号	显微组织		硫化物 夹杂		晶 粒 度	金属 流线上 升角度 (°)	焊缝 亮线 宽度 mm
	母 材	焊 缝	薄	厚			
P1	F+P	F+P	0.5	0.5	11	—	—
P2	F+P	F+P	0.5	0.5	11	—	—
P3	F+P	F+P	0.5	0.5	10	—	—
P4	F+P	F+P	0.5	0.5	11	75	—
P5	F+P	F+P	—	—	—	80	0.04
P6	S _{II} +B _L	F+P	—	—	—	75~80	0.06
P7	F+P	F+P	—	—	—	70	0.05
C1	F+P	F+P	0.5	0.5	11	73.5	—
C2	F+P	F+P	1.0	1.0	11	78.5	—
C3	F+P	F+T	0.5	0.5	12	76	—
C4	F+P	F+T	1.5	1.5	12	83.5	0.02
C5	F+P	F+P	1.0	0.5	12	83	0.02
C6	F+T	F+P	1.0	1.0	11	72	0.04
C7	S _{II} +S _L	S _{II} +S _L	1.5	1.5	9	71	0.01

注:①P—珠光体;F—铁素体;S_{II}—回火索氏体;B_L—上贝氏体;T—屈氏体。②“—”表示不明显或无法测量。

2)输送管母材的腐蚀速度^[7]

$$\text{腐蚀速度} = (k \times w) / (A \times D \times T)$$

式中:W 为失重,g;A 为试样暴露面积,cm²;T 为试验周期,h;K 为常数,0.000327;D 为密度,

7.68g/cm³。

试验结果

1. ERW 输送管浸泡试验结果

ERW 输送管浸泡试验结果见表 4, 浸蚀后试样形貌见图 4, 其沟状腐蚀敏感系数相差较大, 按其敏感程度由小到大排列为: P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7。

表 4 ERW 输送管浸泡试验结果

试样 编号	沟状腐蚀敏感系数 α				母材腐 蚀速率 mm/a
	α_1	α_2	α_3	平均值	
P1	1.28	2.51	1.71	1.83	1.36
P2	1.41	2.56	1.71	1.89	1.77
P3	1.52	—	2.44	1.98	1.32
P4	1.73	2.45	3.10	2.43	1.52
P5	2.30	3.32	1.95	2.54	1.52
P6	2.64	3.95	3.21	3.20	1.40
P7	1.47	—	4.96	3.22	1.13

2. 螺旋输送管浸泡试验结果

本试验采用的三种螺旋埋弧焊输送样品, 在试验期内, 焊缝、热影响区和母材均未发生明显的腐蚀。说明该批 TS 52K、SM41B 卷板材质耐蚀性良好。

3. ERW 套管浸泡试验结果

结果表明, 几乎所有的 ERW 套管试样在试验周期内均未出现明显的沟状腐蚀现象, 且其母材也表现出良好的耐蚀性(见图 5)。说明这批 ERW 套管样品沟状腐蚀敏感性较小, 母材耐蚀性也较好。

分析讨论

1. 沟状腐蚀的机理

众所周知, ERW 钢管焊缝部位的显微组织与母材稍有差异, 并带有因快速加热和冷却滞后作用而形成的局部残余应力, 对腐蚀介质较敏感。而且, 由于焊接时的挤压作用, 卷板轧制方向的带状组织(宏观表现为金属流线)朝着焊缝区域的内外表面突出, 除去毛刺后, 金属流线暴露在管子内外表面, 沿金属流线分布的 MnS 夹杂物直接露在管子表面, 我们用金相显微镜对沿壁厚方向磨制的样品进行分析, 出现焊缝内近亮线两侧富集夹

杂物(图 6), 一般为大量的氧化物夹杂和硫化物夹杂, 亮线内夹杂物也较母材多, 焊缝内典型的硫化物形貌见图 7。由于在焊接时, 焊缝区域的 MnS 首先溶解析出, 故在其周围形成富 S 区。采用扫描电镜对焊缝内 MnS 夹杂物进行研究, 发现该夹杂物周围 S、Mn 含量均较高(图 7), 其中黑框内各元素含量如下:

元 素	夹杂物及其周围区域	基 体
Al	6.018%	—
S	15.019%	0.016%
Mn	18.465%	0.67%
Fe	60.499%	—

这些富 S 区活性较大, 当遇到腐蚀性介质时, 富 S 区对于母材和 MnS 呈阳极, 被优先腐蚀, 在 MnS 夹杂物周围形成蚀坑。由于蚀坑内液体的 PH 值很低, MnS 发生化学溶解, 使蚀坑扩大, MnS 溶解形成 HS⁻、S²⁻ 以及蚀坑内外存在有氧浓差加速了腐蚀过程。由于连续的 Al₂O₃、MnS 夹杂物不仅在焊缝表面形成, 也在焊缝内形成, 因此形成一个有一定宽度和深度的连续局部腐蚀点, 最后, 许多蚀坑连续成沟槽。在沟状腐蚀的扩展过程中, 也遵循这一规律。我们用扫描电镜观察了沟槽底部的形貌(图 9), 在沟槽底部观察到许多由于夹杂物溶解形成的点蚀坑, 尚未连续在一起。焊缝和母材之间的显微组织差异、焊缝存在的残余应力等对沟状腐蚀有一定的加速作用。

2. 材质对 ERW 钢管沟状腐蚀敏感性影响

(1) 化学成分的影响

分析试验样品的化学成分, 发现几种 ERW 输送管的 S 含量约为 0.01%, 远高于 ERW 套管的 S 含量(0.004%), 增大了 ERW 输送管的沟状腐蚀敏感性。另外, 试验用的七种 ERW 套管样品中有五种添加了约 0.30% 的 Cu, 这也是其耐沟状腐蚀的主要原因之一。因为加入 Cu 形成 CuS 夹杂物, 由于 Cu 的硫化物可形成固溶体分散在母材中, 因此, 通过焊后热处理, 可消除 MnS 周围的富 S 区, 降低沟状腐蚀敏感性; 另一方面, 可在钢铁表面形成致密且附着力强的保护膜, 从而抑制腐蚀过程。

十五种进口 ERW 套管的化学成分, 其 S、Cu 和 Ti 含量列于表 5。由表 5 可以看出, 进口 ERW 套管的化学成分有两个显著的特点: ①S 含量很低, 一般不高于 0.004%; ②添加了适量的 Cu、Ti 等合金元素, Cu 的添加量一般为 0.30%。

表 5 进口 ERW 套管主要参数统计表

生 产 厂	P2						C1			
钢 级	N80	N80	N80	N80	N80	J55	TC-60LE			
S/(%)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.007	0.004	0.004	0.004	0.004
Cu/(%)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	—	0.30	0.30	0.30	0.29
亮线宽度/mm	0.02	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.035	0.03	0.02	0.035
金属流线上角/(°)	72	72	68	74	77	—	72.5	68	74	83

这说明采取适当措施减少钢中 S 含量, 添加适量的 Cu 等元素将大大降低 ERW 钢管的沟状腐蚀敏感性, 且较经济。

(2) 显微组织的影响

ERW 钢管焊接时, 焊接区域被加热到 1600℃ 左右, 在小于 0.1 s 的时间内焊合, 然后在 4~6s 内冷却到 40℃ 再在 10 s 内水冷至常温。这种急剧的冷热变化使焊缝的显微组织和夹杂物形态等发生了改变, 即使采用一般的焊后热处理也不能消除其影响。

此时焊缝的组织一般为上贝氏体、回火索氏体或珠光体与铁素体。我们采用图像分析仪对焊缝区域的组织进行定量分析, 发现即使焊缝和母材组织相似, 同为珠光体与铁素体, 焊缝的珠光体含量也明显低于母材和热影响区(见表 6)。这种显微组织的差别导致腐蚀介质中焊缝和母材的电位差异, 会引起焊缝选择性腐蚀。

表 6 ERW 钢管焊缝定量金相分析结果

区 域	焊 缝	热影响区	母 材
珠光体含量	14.983%	27.688%	18.166%

另外, 焊接区域内熔融金属在挤压力作用下被挤出焊缝, 并在其后的工艺中被去除, 造成焊缝部位金属流线上角和大量的流线露头, 使得带状偏析内的夹杂物直接露于表面, 易于被侵蚀。一般通过测量金属流线上角来控制挤压量的大小。挤压量越大, 金属流线上角越大, 流线露头和夹杂物暴露增多, 沟状腐蚀敏感性增大。

还有一点, 就是在高频电阻焊接时, 由于集肤效应, 仅焊接部位金属被熔化。由于温度很高, 熔融金属脱碳, 焊合后在焊缝处形成一条宽约为 0.02~0.20mm 的亮线带, 熔合线处碳含量远低于母材, 且变化范围很窄, 不超过 0.6mm, 使沟状腐蚀敏感性增大。

显然, 焊缝的显微组织差异对沟状腐蚀有一定的影响作用, 若能采用合适的焊接工艺和焊后

热处理工艺, 将会大大降低 ERW 钢管的沟状腐蚀敏感性。

3. 环境因素对 ERW 钢管沟状腐蚀敏感性的影响

使用的环境不同, ERW 钢管的沟状腐蚀敏感性也有差异。

下面主要就中性环境中溶解氧含量、溶液 PH、溶液的流速及温度等对 ERW 钢管沟状腐蚀敏感性的影响进行讨论。

(1) 溶解氧含量的影响

在中性或碱性溶液中, 溶解氧对 ERW 钢管沟状腐蚀敏感性影响很大。此时, 氧进行去极化反应, 溶解氧的扩散是腐蚀的控制步骤。有文献说明^[5], 如果溶解氧含量小于 5×10^{-6} 或从环境中除去氧, 则 ERW 钢管几乎不产生沟状腐蚀。

(2) 溶液温度的影响

一般认为^[7], 温度升高, 腐蚀速度加快。但是对于沟状腐蚀而言, 温度升高不会显著影响其敏感性。有的学者研究发现 30~90℃ 范围内沟状腐蚀敏感系数不随温度变化而变化。因此, 在接近实际使用条件的较低温度下(30~50℃)进行试验和评价, 就可以得到比较准确的结果。

(3) 溶液流速的影响

溶液的流速是影响沟状腐蚀速率的环境因素之一。流速增大, 会提高沟状腐蚀敏感性, 即随流速增大而增大。因为沟状腐蚀以点蚀机理扩展, 焊缝区形成近似自然封闭状态, 流速的增大一方面可以对母材上的锈层产生冲刷作用, 另一方面可加快氧的传递, 使蚀坑内外的氧浓度差进一步增大, 加速焊缝局部腐蚀, 增大沟状腐蚀敏感性系数。因此, 在输送腐蚀性流体时, 应适当地控制流速, 确保管线的安全。

综上所述, 环境因素虽然不是影响沟状腐蚀的决定因素, 但却是诱发沟状腐蚀的直接因素。因此, 适当对环境因素进行控制, 将会降低沟状腐蚀失效的频率。

结 论

(1) ERW 钢管的沟状腐蚀起源于焊缝内的 MnS 夹杂物, 焊缝存在的残余应力及焊缝和母材间显微组织的差异起加速作用。

(2) 在中性 NaCl 环境中, 螺旋焊输送管及 ERW 套管沟状腐蚀敏感性较小, 而 ERW 输送管较大。

(3) 钢中 S、Mn 元素的含量对沟状腐蚀敏感性影响很大, 控制钢中 S 含量, 添加适量的 Cu、Ti 等合金元素可以大大降低 ERW 钢管的沟状腐蚀敏感性。

(4) 焊后高温退火可以消除焊缝和母材间的显微组织差异, 降低沟状腐蚀敏感性。

(5) 溶解氧及流速的增大, 会增加沟状腐蚀敏感系数; 温度对沟状腐蚀敏感性基本无影响。

参 考 文 献

- 1 王仪康. 我国石油和天然气工业发展中的油井管问题. 石油专用管, 1993 02
- 2 耐沟状腐蚀电焊钢管, 日本钢管
- 3 Kato C Otaguro Y, Kado S, Hisarmatsut Y. Grooving corrosion in Electric Resistance Weled Steel Pipe in Sea Water. *Corrosion*, 1978, 18: 61~74
- 4 Masamura Katsumi, Marsnshima Lwao. Grooving Corrosion of Electric Resistance Welded Steel Pipe in Water Case Histories and Alloying Elements. *Corrosion*, 1981
- 5 Miyasaka Akiniro, Ogawa Hiroyuki. Grooving Corrosion Behavior of HF-ERW Pipes and Tubes as Influenced by Petroleum Production Environments. *Corrosion*, 1991
- 6 Torri Nobumasa, Kashima Hiraku, Miyuki Hideaki. Grooving of Welded Steel Pipe for Water Transimission
- 7 方坦纲纳 M G, 格林 N D. 腐蚀工程, 化学工业出版社, 1982

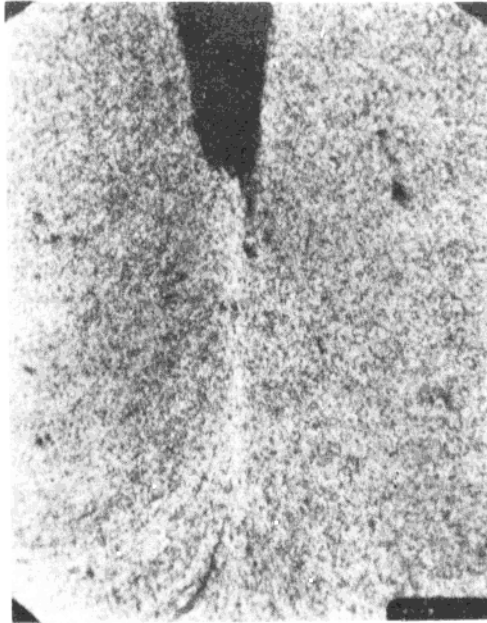


图 1 沟状腐蚀形态

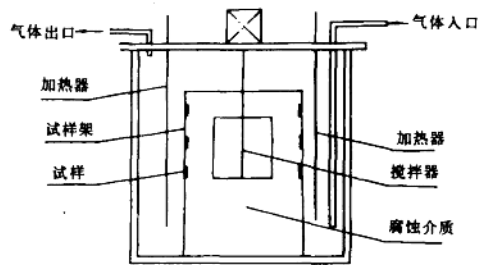


图 2 动态浸泡试验装置图

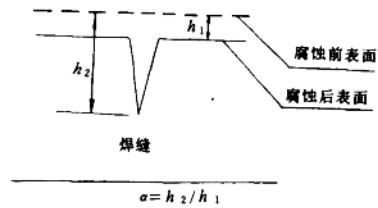
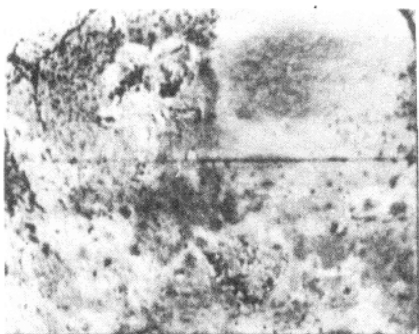
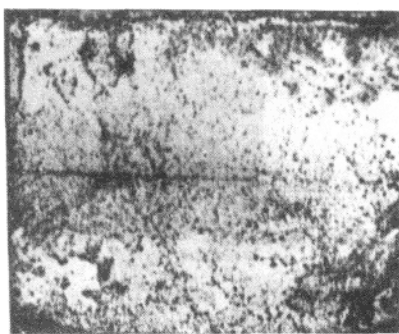


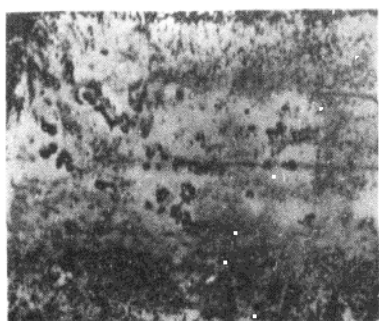
图 3 沟状腐蚀敏感性系数 α



(a)



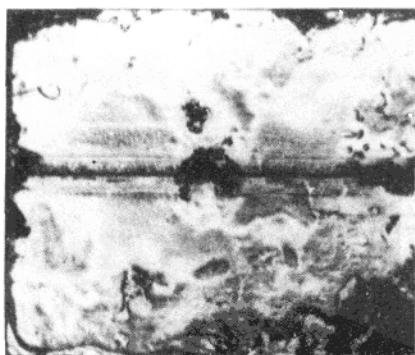
(b)



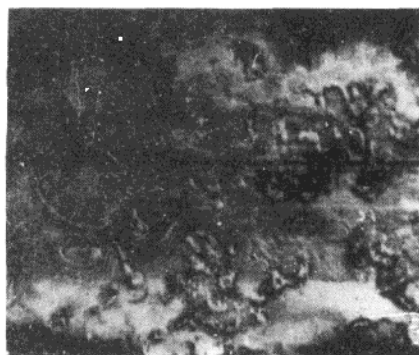
(c)



(d)



(e)



(f)

图 4 ERW 输送管浸蚀后的形貌

(a)P1 样品形貌;(b)P2 样品形貌;(c)P3 样品形貌;(d)P4 样品形貌;(e)P5 样品形貌;(f)P6 样品形貌

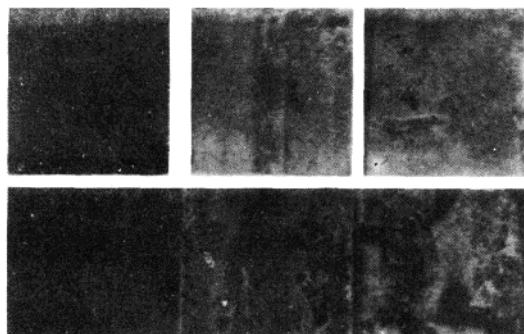


图 5 ERW 套管浸蚀后的形貌

左:原始壁厚未浸蚀样品;中:原始壁厚浸蚀后样品;右:5mm 厚试样浸蚀后形貌

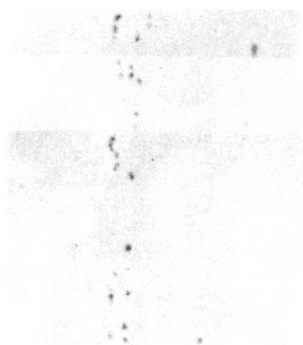


图 6 沿焊缝富集的夹杂物($\times 100$)

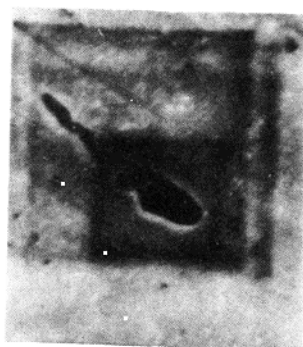


图 7 焊缝内 MnS 夹杂物

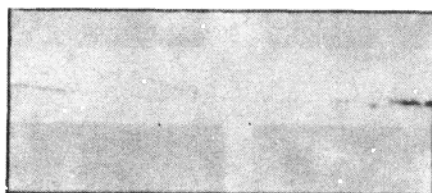


图 8 焊缝内 MnS 夹杂物



图 9 沟槽底部形貌

石油物探局制图印刷厂
照排印刷