

铌在高强度油井管中的应用

Yu-Ichi Komizo, Takahiro Kushida, Kaori Miyata, Tomohiko Omura
(Corporate Research & Development Laboratory, Japan)

摘要: 本文综述了铌在高强度油井管中的应用现状和未来趋势,用于酸性天然气井的高强度油井管普遍采用铌微合金化,以提高强度和抗硫化物应力开裂(SSC)的能力。铌的一个优点是在奥氏体化时促进细晶粒组织形成。并且,铌在新的热处理过程中阻碍晶粒长大起着十分重要的作用,如研究发现,轧后加速冷却和感应淬火后可以获得超细晶粒。铌的另一个重要作用是NbC的析出强化。含铌钢在高温下奥氏体化可以在后续的回火过程中细化NbC析出物。因此,加铌使得在高温下回火成为可能,利于提高抗硫化物应力开裂。

1 引言

开采深油气井需要高强度的油井管。然而,用于正在运行的含腐蚀性硫化氢的油井中的高强度钢面临着硫化物应力开裂的问题。近数十年来就降低高强度油井管的SSC倾向进行了大量研究。理想的抗SSC的显微组织通常是具有细小原始奥氏体晶粒和均匀分布碳化物颗粒。对于传统的高强度油井管,如规定最小屈服强度(SMYS)为620MPa的C90和SMYS为689MPa的C100,铌的优点是借以细小的碳氮化铌的钉扎作用,促使细小的奥氏体组织的形成。

20世纪90年代,已开发出SMYS为758MPa的C110。对于这样高强度的钢,获得强度和抗SSC性的最佳组合,需要用铌微合金化。此外,研究了获得超细晶粒所需的新的热处理工艺,如轧后加速冷却和感应加热。在这些新工艺中,铌起到重要的细化晶粒作用。此外,发现含铌钢在高温下奥氏体化其二次析出强化作用可以有效提高后续的回火软化抗力。

本文分析了加铌的作用,并提出这些作用的最佳组合以优化油井管的强度和SSC抗力。

2 铌微合金化在淬火回火过程中作用

铌对淬火回火处理的C90和C100钢级的抗SSC性能的有利影响已被公认。20世纪90年代,应对高强度钢级的需求,开发了C110。表1简述了过去十年间有关高强度油井管的研究。这种高强度钢级通常用铌微合金化以产生Nb(C,N)颗粒。碳氮化物阻碍晶粒长大,可以在奥氏体化时形成细晶粒组织。这是铌在获得最佳抗SSC性能方面最重要的特性。

奥氏体化状态和添加铌对晶粒度的影响如图1所示。在同样的奥氏体化条件下,含铌钢HMN较不含铌的HC、HM和LM钢具有更小的晶粒尺寸。图2所示为晶粒尺寸与抗SSC特性(根据单轴恒载荷试验判定)之间的关系。Rs值以其屈服强度决定的最大承载应力定义。当屈服强度大于700MPa时,晶粒细化提高抗SSC性能。晶粒度为9.4的不含铌HM钢和晶粒度为10的含铌的HMN钢的Rs值没有显著差别。这表明铌的有利作用主要通过细化晶粒表现出来。

表 1 高强度油井管中的铌微合金化

编号	钢级	化学成分（质量%）				热处理	测试方法
		C	Cr	Mo	Nb		
1)	C100	0.29	1	0.5	0.03	淬火回火	恒载荷, DCB 3 点弯曲, SSRT
2)	C110	0.2~0.3	0~2	0~0.5	0.03	淬火回火	DCB, 恒载荷
3)	C110	0.2~0.3	0.3~1	0.1~0.8	0.03	淬火回火	恒载荷
4)	C110	0.22	0.5	0.8	0.03	淬火回火	恒载荷, DCB 3 点弯曲, CT
5)	C110	0.33	1	0.8	0.03	淬火回火	恒载荷
6)	C110	0.29	1	0.7	0.03	淬火回火	SSRT
7)	C110	0.3	1	0.8	0.04	淬火回火	恒载荷, DCB
8)	C110	0.02~0.3	1	0.5~0.7	0.03	淬火回火	DCB
9)	C110	0.26	1	0.5	0.03	加速冷却+淬火回火	SSRT
10)	C125	0.24	0.6	0.8	?	感应淬火回火	恒载荷, DCB 4 点弯曲, CT
11)	C110	0.25	1	0.7	0.03	淬火回火	恒载荷, DCB

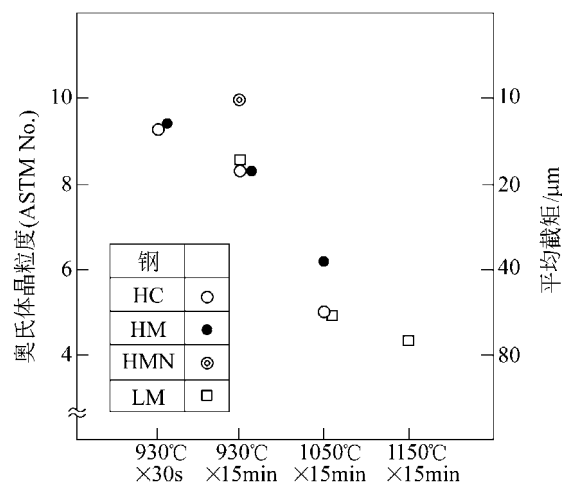


图 1 奥氏体化条件对晶粒度的影响

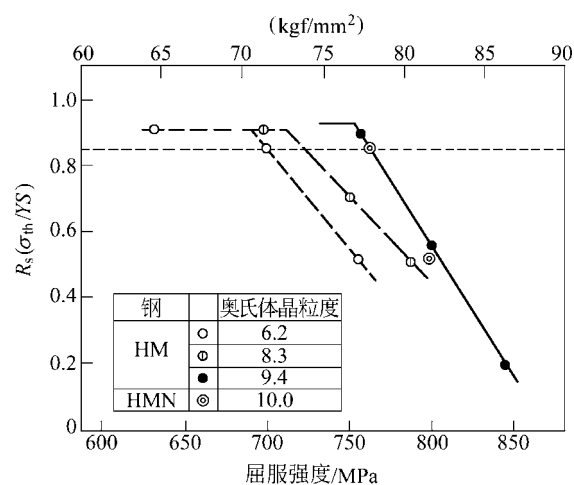


图 2 晶粒尺寸对 SSC 抗力的影响

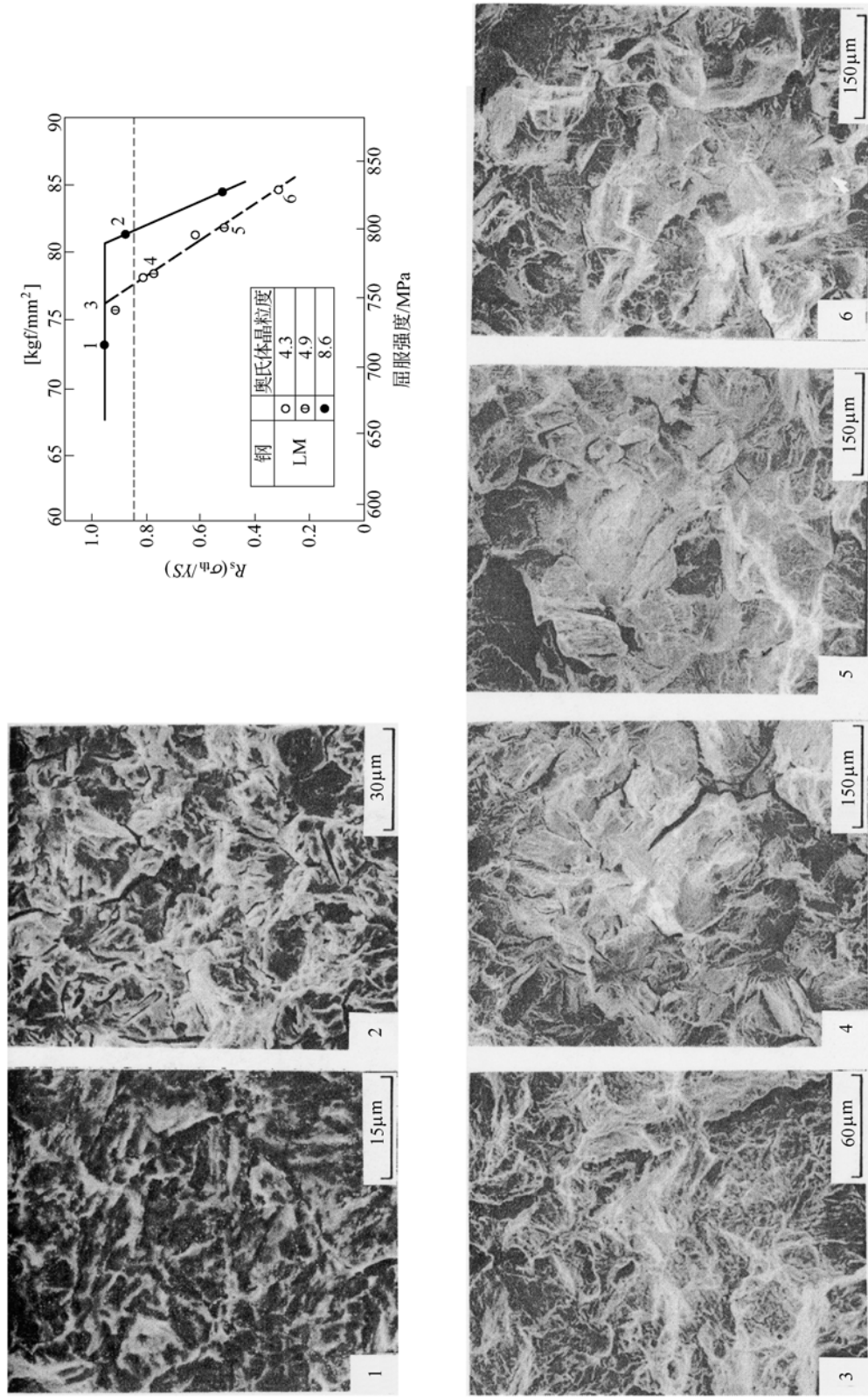


图3 SSC断口形貌的变化

图 3 所示为强度对 SSC 断面变化的影响。在屈服强度大于 750MPa 时，断口呈明显的沿晶裂纹，如照片 2/4/5/6 所示。断口的显微研究揭示了细化晶粒可以降低晶界的 SSC 倾向从而改善抗 SSC 性能。高强钢高的 SSC 倾向与低温回火时片状渗碳体沿晶界析出有关。

按照国家腐蚀工程师协会（NACE）标准 TM-0177-A 的单轴恒载荷试验可能是使用最多的评定抗 SSC 性能的试验。此外，据报道，细化晶粒还可以提高双悬臂梁试验中的抗硫化物断裂韧性 K_{ISSC} 和低应变速率拉伸试验中的延伸率。

表 2 试验钢的化学成分（质量%）

钢	C	Mn	Cr	Mo	Nb
HC	0.20	1.46	0.49	-	-
HM	0.19	1.47	0.52	0.20	-
HMN	0.19	1.46	0.52	0.20	0.03
LM	0.20	0.51	0.51	0.20	-

2 加速冷却和感应加热获得超细晶粒

已就获得超细晶粒的新工艺进行了研究。图 4 所示为热轧后加速冷却细化晶粒的情况。不含铌的 A 钢在热轧后经正常淬火和回火。A 钢具有粗大奥氏体晶粒。含 0.03% 铌的 B 钢用与 A 钢同样的工艺生产，可得到较细的晶粒。含 0.03% 铌的 C 钢在热轧后经加速冷却则得到最细小的晶粒。图 5 比较了三种钢在大气和含硫化氢腐蚀环境下低应变速率拉伸试验的延伸率。超细晶粒的 C 钢具有更高的延伸率。这个结果表明超细晶粒可以改善抗 SSC 性能。

研究了感应加热热处理。研究了利用感应淬火和回火生产的 SMYS 为 861MPa 的 C125。对晶粒度为 9.4 的钢在不同的硫化氢分压的酸性环境下进行了评估，如图 6。

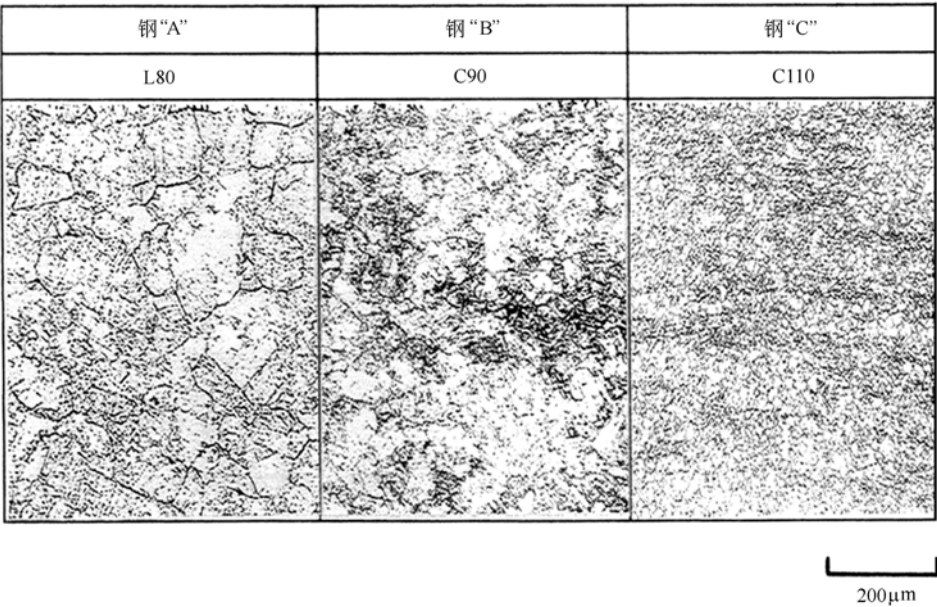


图 4 加速冷却对晶粒尺寸的影响

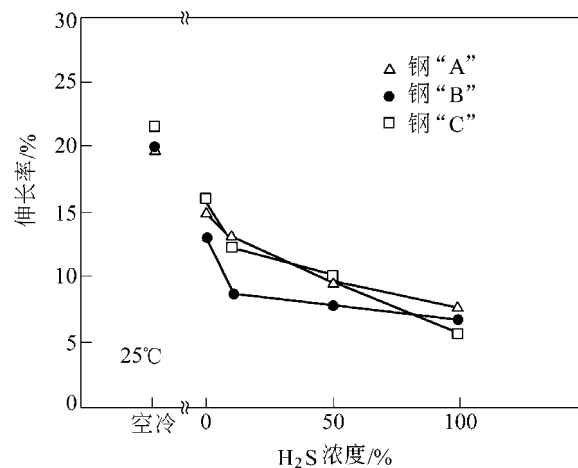


图 5 加速冷却对抗 SSC 性能的影响

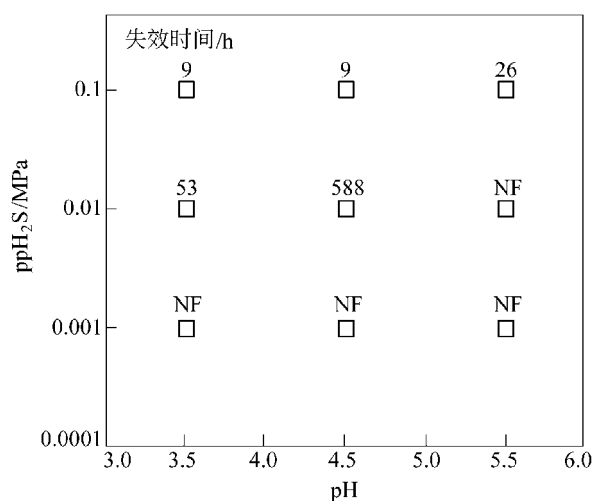


图 6 C125 的 SSC 测试结果

表 3 试验用钢的化学成分和轧后冷却方式（质量%）

钢	C	Mn	Cr	Mo	Nb	轧后冷却
A	0.25	1.16	-	-	-	正常冷却
B	0.27	0.62	1.01	0.24	0.034	正常冷却
C	0.26	0.52	0.94	0.47	0.027	加速冷却

3 铌在高温奥氏体化条件下的析出强化

关于铌在油井管钢中的二次硬化作用很少有研究。这是因为铌在常规的奥氏体化温度下是不溶的。本文研究了含铌钢在高温奥氏体化条件下的二次析出强化。

在 1200℃ 以上奥氏体化使铌充分溶解，然后水淬。在后续回火过程中，铌析出成细小的 NbC。图 7 比较了不同含铌量的钢在 900~1250℃ 之间抗回火软化特性。在 900℃ 奥氏体化，增加铌含量未见对抗回火软化有有利影响。在 1200℃ 奥氏体化，在铌含量达 0.1% 的研究用钢中，都可提高强度。

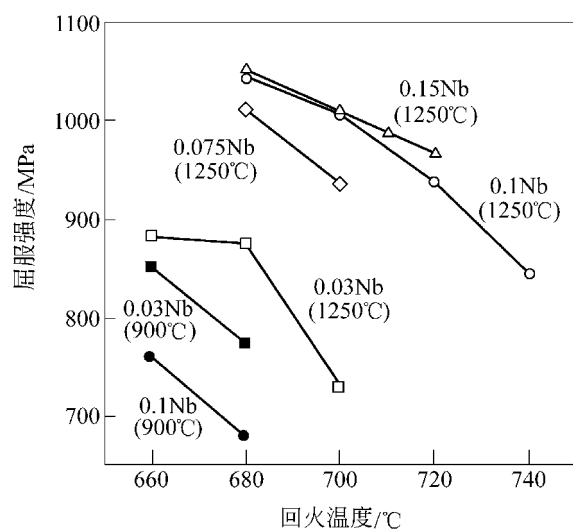


图 7 高铌钢经不同奥氏体化温度的抗回火性

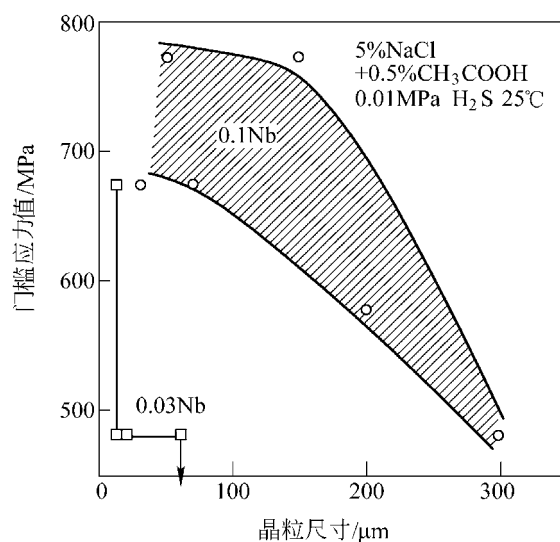


图 8 高铌钢的抗 SSC 性能

表 4 试验用钢的化学成分 (质量%)

钢	C	Mn	Cr	Mo	Nb
0.03Nb	0.24	0.20	0.49	0.70	0.030
0.07Nb	0.23	0.44	0.50	0.71	0.074
0.1Nb	0.24	0.19	0.50	0.70	0.086
0.15Nb	0.22	0.11	0.50	0.76	0.160

图 8 在近似的屈服强度水平上, 比较了 0.03% 铌和 0.1% 铌钢的抗 SSC 性能。定义门槛应力为单轴恒载荷试验不发生失效的最大应力。测试环境为 NACE 标准的含 5%NaCl 和 0.5% 醋酸水溶液, 并在环境温度下用 0.01MPa 的硫化氢使之饱和。通过改变奥氏体化温度和奥氏体化后的热轧和水淬来控制两种钢的晶粒尺寸。0.03% 铌钢晶粒尺寸减小提高了抗 SSC

抗力，这与前述工作一致性很好。0.1%铌钢的门槛值高于 0.03%铌钢，并且使其保持最高值的晶粒尺寸达 $150\mu\text{m}$ 。

图 9 所示为晶粒尺寸相近的含 0.03%铌和 0.1%铌钢的 SSC 断裂表面。0.03%铌钢表现为沿晶断裂，而 0.1%铌钢表现为穿晶断裂。

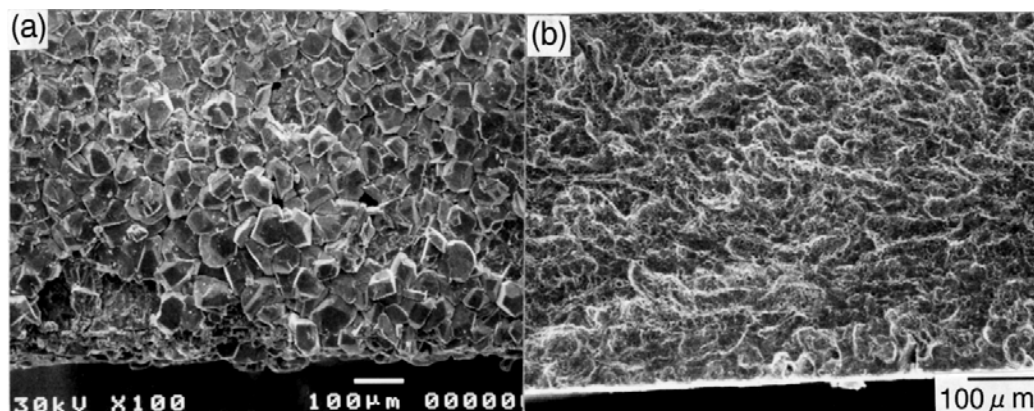


图 9 SSC 的断裂面 (a) 0.03 铌钢 (b) 0.1 铌钢

铌对 SSC 抗力的有利影响可以用碳化物形貌的改善解释。图 10 所示为 0.03%铌和 0.1%铌钢的萃取复型显微组织。0.03%铌钢中片状渗碳体沿晶界析出，在 SSC 试验中表现为沿晶断裂。0.1%铌钢的碳化物在高温回火过程中呈均匀分布并得到了球化，导致了晶界较低的 SSC 倾向性。用金属薄膜在高倍下进行观察，可以看到如图 11 所示的 NbC 细小颗粒。

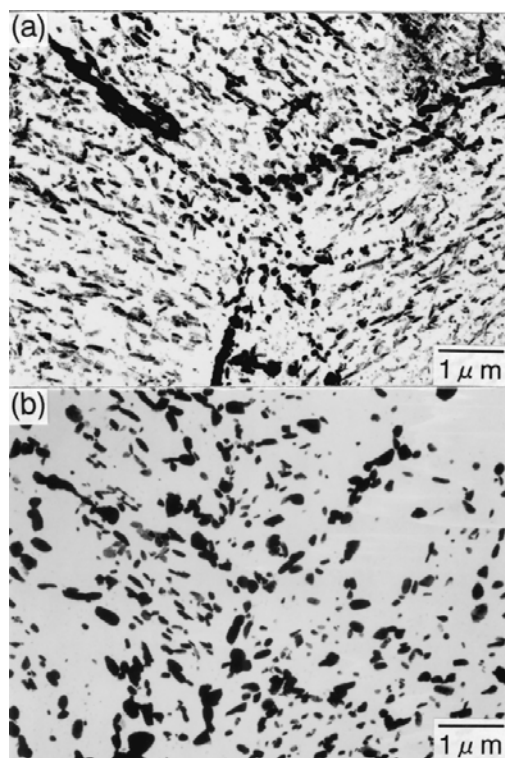


图 10 碳化物的分布 (a) 0.03%Nb (b) 0.1%Nb

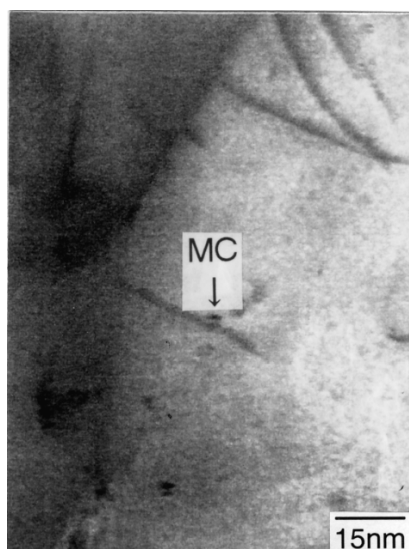


图 11 0.1Nb 钢中的细小 NbC

图 12 所示为 0.03%Nb 钢和 0.1%Nb 钢在与 SSC 试验相同的溶液中浸泡试验后进行热氢分析的脱氢曲线。一些研究认为，细小的 Nb(C,N)可能是吸氢的陷阱，导致抗 SSC 性能提高。然而在本研究中，脱氢曲线表明增加铌对吸氢没有明显效果。这可能是因为细小的 NbC 周围的界面太小，无法束缚足够的氢。

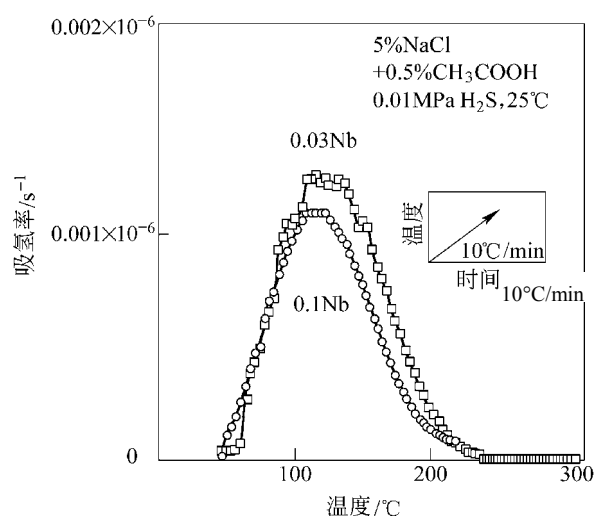


图 12 铌对吸氢的作用

4 结论

本文综述了铌在高强度低合金油井管的应用现状和未来趋势。在常规淬火和回火工艺中，铌可以通过显微组织的细化改善抗 SSC 特性。热轧后加速冷却和感应加热奥氏体化的超细晶粒工艺提高了铌微合金化的效果。此外，高温奥氏体化可以更有效的利用铌的抗回火软化作用。提出了一种高铌钢高温回火的新材料设计的可能性，

参考资料

- (1) T. Kaneko, Y. Okada and A. Ikeda: “Influence of Microstructure on SSC Susceptibility of Low Alloy High Strength Oil Country Tubular Goods”, Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 87, (1987), Paper No.291.
- (2) H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno and H. Higashiyama: “Metallurgical factors Controlling SSC Resistance of High Strength, Low Alloy Steels”, *Corrosion*, 45 (6) (1989), 519.
- (3) H. Asahi and M. Ueno: “Effect of Austenite grain Size of Low Alloy Martensitic Steel on SSC Resistance”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 90*, (1990), Paper No.66.
- (4) H. Asahi, Y. Tsukano and M. Ueno: “Sulfide Stress Cracking Resistance Evaluation Methods for Steels used in Oil Field Environments – Features and Properties”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 91*, (1991), Paper No.29.
- (5) B. J. Orlans-Joliet, F. A. Pellicani, G. C. Gunts and J-J. Servier: “Development of C110 Grade for Sour Service”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 93*, (1993), Paper No.147.
- (6) G. P. Echaniz, T. E. Perez, C. Pampillo, R. C. Newman, R. P. M. Procter and G. W. Lorimer: “The Effect of Microstructure on SSC Resistance of Low Alloy Carbon Steels”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 97*, (1997), Paper No.50.
- (7) C. P. Linne, F. Blanchard, F. Puissochet, B. J. Orlans-Joliet and R. S. Hamilton: “Heavy Wall Casing in C110 Grade for Sour Service”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 98*, (1998), Paper No.117.
- (8) G. Echaniz, C. Morales and T. Perez: “The Effect of Microstructure on the KISSC Low Alloy Carbon Steels”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 98*, (1998), Paper No.120.
- (9) Y. Kuriki, S. Hashizume, Y. Minami and Y. Ishizawa: “Development of High Strength SSC-Resistant Low Alloy Steel for OCTG”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 94*, (1994), Paper No.74.
- (10) H. Asahi and K. Nose: “Effect of Environmental Conditions on SSC Resistance of C125 OCTG”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 99*, (1999), Paper No.601.
- (11) G. L. Turconi, G. Echaniz, G. Cumino, E. Anelli, L. Scoppio, T. Perez and C. Morales: “Improvement of Resistance to SSC Initiation and Propagation of High Strength OCTG through Microstructure and Precipitation Control”, *Proc. Int. Conf. NACE Corrosion 2001*, (2001), Paper No.01077.

(宝钢技术中心产品所 朱晓东 译 陈玉珊 校)