

石油天然气生产中的不锈钢

宫少涛, 李为卫, 张奕, 王冉, 冯耀荣

(中国石油管材研究所石油管力学与环境行为重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 随着石油天然气工业的发展, 耐蚀性差的碳钢和低合金钢材料已难以满足生产需要, 因此耐蚀性优良的不锈钢材料就成为一个油气工业选材的研究热点。阐述了油气生产中硫化氢、二氧化碳、氯离子、温度、硫、海水及人工操作这些影响腐蚀的因素, 介绍了适合于油气生产中使用的铁素体不锈钢、马氏体不锈钢、奥氏体不锈钢及双相不锈钢。

关键词: 石油; 天然气; 腐蚀环境; 不锈钢

文章编号: 1006-5539(2009)03-0024-03

文献标识码: A

0 前言

油气生产过程中, 材料往往处于高温、高压环境和气、水、烃、固共存的多相流腐蚀介质中, H_2S 、 CO_2 、 Cl^- 和地层水、土壤是最主要的腐蚀介质。腐蚀是金属材料主要失效形式之一, 石油和天然气开发与加工行业历来是腐蚀比较严重的几个行业之一, 而且几乎涉及到各种腐蚀类型。而未来的石油工业将面临油井开采后期含水量的提高、深井、超深井的开发将会导致温度/压力进一步提高、强腐蚀环境油井的开发和注 CO_2 驱采油技术应用会导致 CO_2 、 H_2S 和 Cl^- 含量上升等问题, 都将使石油管的内外腐蚀更趋严重。

然而, 目前在油气生产中主要采用的是碳钢材料, 对于这些强腐蚀环境, 在服役多年的老井和开采腐蚀性更强的油气井时常常需要使用大量的缓蚀剂。而采用碳钢+缓蚀剂方案, 会遇到许多不可预见的换管、停产作业等失效风险。清管等运行作业未考虑而且缓蚀剂的加注有效性存在不确定性, 有较高风险和安全隐患。所以采用耐蚀性能优良的不锈钢材料就成为腐蚀防护的主要方向之一。虽然其一次性投资高, 但从长远的经济角度来看, 因为维护成本低、重量减少 (因不需要增加腐蚀余量), 以及使用寿命更长的特点, 采用不锈钢材料可以为石油工业带来巨大的经济效益。因此, 油气工业中不锈

钢的使用越来越多^[1~3]。

另外, 缓蚀剂或多或少的都对环境存在危害, 从环境的角度考虑, 也使不锈钢的使用量逐步增加。本文对油气生产中的腐蚀因素和使用的不锈钢材料作了介绍。

1 油气生产中影响腐蚀的因素

石油天然气本身对金属材料并没有腐蚀性, 而且在一定程度上, 石油对腐蚀还有抑制作用, 当油膜很厚时就可以全面的抑制腐蚀, 但是, 当油膜很薄并且孤立地存在于腐蚀液中时, 这种抑制作用就会大大减弱。而真正会对金属材料产生腐蚀风险的是石油天然气中含有的腐蚀性杂质 (如硫化氢、氯离子、氧、二氧化碳等等)。

1.1 硫化氢

通常, 依据硫化氢含量, 油气工业生产的液体和气体可分为“甜性”和“酸性”两种环境。甜性环境即油气产品不含硫化氢或其含量很少可忽略不计。但甜性环境也可能含有大量的二氧化碳, 会加速碳钢的腐蚀, 酸性环境即油气产品中的硫化氢含量很高。

硫化氢对金属材料的主要危害, 就是在一定的条件下使金属脆化, 在拉应力的作用下导致材料产生“硫化物应力腐蚀开裂”(SSCC)。另外, 在含 H_2S

收稿日期: 2009-03-06

作者简介: 宫少涛 (1980-), 男, 陕西西安人, 工程师, 本科, 现主要从事油气输送管的材料与焊接研究工作。电话: (029) 88726272

的油气腐蚀环境中, H_2S 腐蚀产生的氢原子通过金属表面, 渗入基体内部。氢原子在金属内部沿轧制方向分布的非金属夹杂物和晶体缺陷等处聚集, 并结合形成氢分子, 局部产生很大的内压力, 致使金属材料产生氢致开裂 (HIC)。但是, 如果硫化氢的含量很低, 它在环境中会起到一定的氧化作用, 因此还降低了如应力腐蚀开裂、点蚀以及缝隙腐蚀等氯离子局部腐蚀的风险。实际上硫化氢分压的极限临界值是很难确定的, 因为诸如温度、 pH 值和氯离子浓度等这些因素都可能对其产生很大的影响^[3]。

1.2 二氧化碳

不锈钢并不像碳钢那样对二氧化碳有很强的敏感性。因此对于存在二氧化碳腐蚀风险的碳钢管线, 如果使用不锈钢替代可以大幅度提高管线的寿命。然而, 二氧化碳也能间接地影响不锈钢的耐蚀性能。因为由于碳酸的溶解, 导致了氢离子浓度的增加。而氢离子具有很强的活性, 它会提高氢吸附于金属的活力, 因此在这种环境下金属更为容易产生腐蚀开裂。

但是多数实际的装置中都有自然的 pH 缓冲系统, 例如本来就存在的碳酸氢盐。因此, 由于这种缓冲作用, 溶解的 CO_2 不会明显地降低 pH 值。所以, 在许多实际情况中 CO_2 和 H_2S 的危害并没有理论分析那么严重。

1.3 氯离子

在油气生产过程中会产生大量的水, 而在这些水中氯离子的浓度通常都是很高的。通常情况下不锈钢的局部腐蚀是由氯离子引起的, 并且氯离子还可以引起很强的应力腐蚀开裂 (SCC)。

1.4 温度

对于氯化物引起的局部腐蚀, 温度越高腐蚀性越强。然而, 依据硫化氢的临界分压, 非铁素体不锈钢在 $80 \sim 100^\circ C$ 附近对 SCC 表现最为敏感。这种影响对双相不锈钢和低合金奥氏体不锈钢最为明显。

1.5 硫

硫元素对不锈钢的危害很大, 并且可以降低硫化氢的临界分压, 通常的一种解释就是通过氢离子形成硫化氢而降低它的有害作用。但是, 在大多数的油气井中并不存在硫。

1.6 人为因素

为了提高效率或者出于钻井初期操作的需要, 需要往井中加入大量的化学试剂。通常这些化学试剂大多为酸性物质, 而这些物质的积累常常会增大渗透性, 因此需要抑制这些酸性物质。现在对于碳钢已经有很多抑制酸性物质的方法, 但这些抑制方法却不一定对不锈钢有效。一般情况下推荐使用有机酸, 但注入剂量不宜过大。

为了维持油井中的压力相对平衡, 必须往油井中注入液体, 这些液体可能含有高浓度的氯化物或溴化物, 而这些卤化物原本就可以增加由其引起的局部腐蚀的风险。在海上油气生产中, 海水可能会被用作注入水或生产水。海水的用途不同处理方式也就不同, 不同处理方式其腐蚀性就不相同。

1.7 海水

海上油气生产中, 当使用海水作为冷却水或者用其生产淡水时, 设备内部可能接触到海水, 暴露在外面的设备又不可避免地受到海水的飞溅, 水下管线外部不可避免的要接触海水。在这些情况下, 选择材料时应该考虑最高温度和海水环境, 在海水飞溅情况下, 还应该考虑到蒸发问题。含 6% Mo (重量百分比) 的超级奥氏体不锈钢在许多海水环境中都表现出了优越的耐腐蚀性能。

2 油气生产中的不锈钢材料

不锈钢的发明是冶金史上一项重大成就, 不锈钢的发明始于 20 世纪初。经过半个世纪的时间, 不锈钢的五大主要类型即马氏体、铁素体、奥氏体、铁素体-奥氏体双相以及沉淀硬化型不锈钢基本形成, 并一直延续至今。不锈钢的不锈性和耐蚀性是相对的, 在一定的工况下选用适当的牌号材料, 需要一定的技术和大量的试验结果^[4]。

2.1 铁素体和马氏体不锈钢

铁素体不锈钢主要合金元素为 Cr 显微组织为铁素体, 典型牌号有 0Cr13A1、1Cr17。铁素体不锈钢对 SCC 非常敏感, 特别是在冷作状态下。一般铁素体不锈钢抗氯化物引起的点蚀和缝隙腐蚀的能力非常有限, 因此铁素体不锈钢很少应用于酸性环境中。

马氏体不锈钢主要合金元素为 Cr 显微组织为马氏体, 具有很高的强度, 典型牌号有 0Cr13

1C13 马氏体不锈钢抗氯化物引起的局部腐蚀非常有限,并且它对 SSCC也很敏感,主要应用于强度要求非常高的甜性环境中。

2 2 奥氏体不锈钢

不锈钢中奥氏体不锈钢的种类和牌号最多。一般常用奥氏体不锈钢主要合金元素为 Cr Ni Mo 304(18Cr-9Ni型, 316(17Cr-12Ni-2Mo型, 317型(19Cr-13Ni-3Mo等低合金奥氏体不锈钢常用于制作零部件。只要经过固溶处理,它们对 SSCC的敏感性就远远低于铁素体和马氏体不锈钢。然而,即使在室温下,经过大变形的冷作加工后,其 SSCC敏感性会明显增加。304型不锈钢经过 30%的冷变形,在极低的氯浓度环境下也对 SSCC非常敏感。

含钼 6%的超级奥氏体不锈钢 254 SMO抗 SSCC和 SCC性能非常优异,甚至在冷作变形达 80%后和碳钢连接,254 SMO也有良好的抗 SSCC性能。实验室中(试验条件: $H_2S=1\text{ atm}$, $PH=3$ NACE溶液;采用 4点弯曲,拉应力为 90%屈服强度)254 SMO冷变形后良好的抗 SSCC的性能如表 1所示。

表 1 室温下 254 SMO的 SSCC试验结果

冷变形量 /(%)	NaCl浓度 /(%)	A /个	B /个	与碳钢连接	
				A/个	B/个
40	5	0	2	0	2
50	5	0	2	0	2
60	5	0	2	0	2

备注: A=失效试样数量; B=试验试样数量

2 3 双相不锈钢

近年来双相不锈钢不仅已被广泛用于各大石油公司的主要管道系统开发,并且也是海上采油采气输送工程的主要材料。标准双相不锈钢在甜、湿、酸服役环境下表现很好。而普通碳素钢因内部腐蚀率较高,尽管可以采用外加防腐剂来防止外部腐蚀,却不能有效地防止内部腐蚀。不仅如此,在 50℃以上的环境温度下,还可能会导致应力腐蚀裂纹(SCC),所以双相不锈钢也就逐步取代了 300系列不锈钢。随着 H_2S 在输送油气中的浓度增加,同时伴随着输气温度、压力及管道温度的增加,超级双相不锈钢开始用于管道系统、阀门、热交换器、压力容器油气用设备当中。当石油工业逐渐转向高温、高压工程时,超级双相不锈钢将会更多地被采用^[2]。一般的管道处理系统,将会采用 200~1000 超级双相不锈钢。此外,超级双相不锈钢还可用于低压输送系统、

海底输送管道^[4]。但由于双相不锈钢价格较高,其产品的推广受到影响。双相不锈钢的优点主要有以下几点:

- 屈服强度比普遍奥氏体不锈钢高 1 倍多,且有良好成型塑韧性,相同设计应力下可减少壁厚 30%~50%;
- 具有优异的耐应力腐蚀能力,在含氯离子环境中,它可解决奥氏体不锈钢难以解决的突出问题;
- 最普遍使用的 2205 双相不锈钢耐蚀性优于 316L奥氏体不锈钢,超级双相不锈钢在醋酸、甲酸等介质中可取代高合金奥氏体不锈钢;
- 良好的耐局部腐蚀、耐磨损腐蚀和腐蚀疲劳抗力,优于合金含量相当的奥氏体不锈钢;
- 线膨胀数低,与碳钢接近,适合与碳钢连接或复合。

典型的双相不锈钢有 2205 (22Cr-5Ni-3Mo)型和 2507 (25Cr-7Ni-4Mo)型,2205 用途最为广泛,石油和天然气工业目前已铺设的油气输送管线长度已超过 850 km,其中约 400 km属于海上油田,绝大部分为 2205 铁素体-奥氏体双相不锈钢(DSS)具有很高的强度和良好的抗氯化物局部腐蚀及应力腐蚀性能。然而,需要注意的是双相不锈钢在酸性环境下服役时还是有一些限制的。因为实验研究表明它对 SSCC是比较敏感的,实际使用时应注意环境的 PH值和应力水平。

3 结 语

由于碳钢、低合金钢的耐蚀性较差,而不锈钢具有良好的耐蚀性,随着腐蚀性强的油气田的增多和人们的安全意识增强,不锈钢在石油天然气生产中的使用会越来越多。不同的油气田其环境介质差异很大,而不同的不锈钢其耐蚀性差异也很大。应根据不同的环境工况和材料性能特点,经济、安全、合理的选用不锈钢材料。

参考文献:

[1] 米 琪,李庆林.管道防腐蚀与防护[M].北京:石油工业出版社,1998 27.
[2] 吴 玖.双相不锈钢[M].北京:冶金工业出版社,1999 127.
[3] 陆世英.不锈钢[M].北京:原子能出版社,1995 39
[4] 黄开文,陈诚德,刘晋珊,等.不锈钢在我国石油工业中的展望[J].焊管,2006 28(3): 4