

双金属复合管环焊缝耐蚀性能评价方法

钟洋¹ 毛汀¹ 黄洪发¹ 曾德智² 罗涛³ 杨廷加³ 汪枫¹ 胡梅⁴

1. 中国石油西南油气田公司天然气研究院 2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室·西南石油大学

3. 中国石油西南油气田公司天然气净化总厂 4. 中国石油西南油气田公司输气管理处

摘要: **目的** 建立双金属复合管环焊缝耐蚀性能评价方法,为双金属复合管在高酸性气田现场应用提供依据。**方法** 针对双金属复合管环焊缝在高酸性环境中的主要腐蚀类型,参考标准 Q/SY 06018—2016 中冶金复合管直焊缝和堆焊层腐蚀评价内容,确定以晶间腐蚀、抗 SCC/SSC 性能、点腐蚀、模拟工况腐蚀为评价指标,并通过整管段试验验证评价结果的双金属复合管环焊缝耐蚀性能评价方法,同时以国产 L360/825 冶金复合管环焊缝为例对建立的评价方法进行验证。**结果** 通过使用建立的方法对 L360/825 双金属复合管环焊缝耐蚀性能进行评价,验证了评价方法有效可靠,评价结果显示 L360/825 双金属复合管环焊缝具有良好的耐蚀性能。**结论** 建立的评价方法可以直接应用于高酸性气田用双金属复合管的环焊缝耐蚀性能评价,为双金属复合管的现场应用提供依据。

关键词: 双金属复合管; 环焊缝; 耐蚀性能; 高酸性气田

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2024.01.016

引用格式: 钟洋, 毛汀, 黄洪发, 等. 双金属复合管环焊缝耐蚀性能评价方法研究[J]. 石油与天然气化工, 2024, 53(1): 104-109. ZHONG Y, MAO T, HUANG H F, et al. Corrosion resistance evaluation method of bimetallic composite pipe girth weld[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2024, 53(1): 104-109.

Corrosion resistance evaluation method of bimetallic composite pipe girth weld

ZHONG Yang¹, MAO Ting¹, HUANG Hongfa¹, ZENG Dezhi², LUO Tao³,
YANG Tingjia³, WANG Feng¹, HU Mei⁴

1. Research Institute of Natural Gas Technology, PetroChina Southwest Oil&Gasfield Company, Chengdu, Sichuan, China;

2. National Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, China; 3. Natural Gas Purification Plant General, PetroChina Southwest Oil&Gasfield Company, Chongqing, China;

4. Gas Transmission Division, PetroChina Southwest Oil&Gasfield Company, Chengdu, Sichuan, China

Abstract: **Objective** The aim is to establish a method of evaluating the corrosion resistance of bimetal composite pipe girth weld, and provide a basis for the field application of bimetal composite pipe in high acid gas field. **Methods** In view of the main corrosion types of bimetallic composite pipe girth welds in high acid environment, the intergranular corrosion, SCC/SSC resistance, point corrosion and corrosion under simulated condition were determined as evaluation indexes by referring the standard Q/SY 06018—2016 *Corrosion evaluation contents of straight weld and surfacing layer of metallurgical composite pipes*. The method was verified through the whole pipe section test, and the domestic L360/825 metallurgical composite pipe girth weld was taken as an example to verify the method. **Results** The method was used to evaluate the corrosion resistance of the girth weld of L360/825 bimetal composite pipe, and the evaluation method was validated to be effective and reliable. The evaluation results showed that the girth weld of L360/825 bimetal composite pipe had good corrosion resistance. **Conclusion** The method can be directly applied to the evaluation of girth weld corrosion resistance of bimetallic composite pipe used in high acid gas field, which provides a basis for the field application of bimetal composite pipe.

Keywords: bimetallic composite pipe; girth weld; corrosion resistance; high acid gas field

我国高酸性天然气累计探明储量已超过万亿立方米,其中 90% 以上属于四川盆地。四川盆地高酸性气田腐蚀环境苛刻, H_2S 体积分数超过 15%, 地面管线运行压力最高达到 10 MPa, 一旦发生腐蚀失效, 会造成严重的经济损失和环境污染, 甚至引发灾难性事故。因此, 要实现其安全开采, 获得清洁能源, 腐蚀控制是关键技术之一^[1-4]。

为了既增加防腐措施的可靠性, 又降低耐蚀合金管材成本, 国内外高酸性气田选用双金属复合管来代替耐蚀合金管, 其两端采用特殊方法焊接或特殊结构连接^[5-6]。双金属复合管是一种高性价比防腐材料, 在高酸性气田地面管线中的应用具有十分广阔的场景。由于焊缝通常是腐蚀环境中最薄弱环节^[7-12], 同时双金属复合管焊接难度高, 因此, 其在腐蚀环境中的使用

很大一部分取决于其焊接部位的耐蚀性能。在双金属复合管的推广应用,其焊缝与本体的性能差异是限制其在高酸性气田应用的主要障碍之一。

目前,在双金属复合管焊缝交货条件、性能指标以及现场应用等方面已经形成了一些相关标准,如 API Spec 5LD《内覆或衬里耐腐蚀合金复合钢管》、Q/SY 06018—2016《油气田地面工程防腐保温设计规范》和 GB/T 37701—2019《石油天然气工业用内覆或衬里耐腐蚀合金复合钢管》等。但这些标准主要针对双金属复合管的制造和机械性能评定。Q/SY 06018—2016提出了冶金复合管直焊缝和堆焊层的腐蚀评价内容及方法。铁山坡高酸性气藏采用的双金属复合管为堆焊成形的 825 冶金复合管,焊缝为环焊缝,其耐蚀性能评价缺乏相关标准。

因此,针对双金属复合管环焊缝在高酸性工况下的主要腐蚀类型,参照 Q/SY 06018—2016 中冶金复合管直焊缝和堆焊层腐蚀评价内容,明确表征双金属复合管耐蚀性能关键参数及指标,形成有效的评价方法,为双金属复合管的现场应用提供依据。

1 评价方法

1.1 评价参数及指标确定

在高酸性环境中,镍基合金及其焊缝以局部腐蚀为主。局部腐蚀包括应力腐蚀开裂、点腐蚀、晶间腐蚀、疲劳腐蚀和缝隙腐蚀。疲劳腐蚀的发生需要循环载荷作用,缝隙腐蚀通常发生在螺栓或接头等位置,通常地面管线不会发生疲劳腐蚀和缝隙腐蚀^[13-15]。因此,本研究主要考虑从抗晶间腐蚀性能、抗应力腐蚀开裂性能和耐点蚀性能 3 个方面对复合管焊缝耐蚀性能进行评价。Q/SY 06018.10—2016《油气田地面工程防腐保温设计规范 第 10 部分:耐腐蚀合金 UNS N08825 冶金复合钢管》的复合管直焊缝和堆焊层腐蚀评价内容同样为抗晶间腐蚀性能、抗应力腐蚀开裂性能和耐点蚀性能。

1.1.1 抗晶间腐蚀性能

双金属复合管焊接为异种焊接,在焊接过程中,材料的组织结构不可避免地会发生变化。同时,由于基层材质为碳钢,焊接过程中易发生元素偏析,在晶界析出富 Cr 和富 Ni 的碳化物,影响焊缝抗晶间腐蚀性能^[16]。因此,首先进行晶间腐蚀评价试验,确认焊缝

处组织结构良好。

1.1.2 抗 SCC/SSC 性能

双金属复合管的焊接接头存在覆层、基层及焊缝的三区交汇区域,极易存在应力集中,物理化学性能分布不均匀等情况,从而降低抗 SCC/SSC 性能。因此,在高酸性环境使用时,SCC/SSC 对焊接接头的损伤是双金属复合管最严重的安全隐患^[17],进行相应性能评价是必不可少的。

1.1.3 耐点蚀性能

点蚀通常发生在合金表面并且可以深入金属内部甚至穿孔形成孔蚀,通常具有钝化特性的金属都有发生点蚀的倾向。相关研究表明, Cl^- 不利于镍基合金钝化膜的形成,且点蚀敏感性随 Cl^- 含量的升高而增加^[18-19],一旦出现点蚀,双金属复合管在应力作用下长时间服役后,可能发生应力腐蚀开裂^[20]。川渝地区高酸性气田水 Cl^- 质量浓度大多超过 20 000 mg/L,如七里北气田 Cl^- 质量浓度超过 40 000 mg/L。双金属复合管在该条件下应用,必须提前对焊缝耐点蚀性能进行评价。

1.2 评价方法优选

1.2.1 性能评价方法

(1) 抗晶间腐蚀性能。晶间腐蚀评价方法已经形成了标准:GB/T 15260—2016《金属和合金的腐蚀镍合金晶间腐蚀试验方法》。GB/T 15260—2016 包含 4 种晶间腐蚀常用评价方法,4 种方法的对比分析如表 1 所列。从表 1 可看出,硫酸铁(Ⅲ)-硫酸试验(A 法)操作虽然相对复杂,但适用范围广,便于阶段数据记录,可通过比较腐蚀速率来确定晶间腐蚀的存在。因此,本研究选择该方法进行复合管晶间腐蚀评价,与 Q/SY 06018—2016 中复合管直焊缝和堆焊层晶间腐蚀评价方法一致。试验周期 120 h,温度 150 ℃。

(2) 抗 SCC/SSC 性能评价。NACE TM0177—2016《Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H_2S Environments》给出了常用的 4 种抗 SCC/SSC 性能评价方法。通过对 4 种方法的对比分析(见表 2)可知,A 法和四点弯曲法适合冶金复合管及其焊缝的应力腐蚀评价,本研究最终选用四点弯法进行复合管焊缝抗 SCC 性能评价,与 Q/SY 06018—2016 中采用的方法保持一致。

表 1 晶间腐蚀测试方法对比

方法	优点	缺点	适用范围
硫酸铁(Ⅲ)-硫酸试验	适用范围广,便于阶段数据记录,可通过腐蚀速率表征晶间腐蚀敏感性的大小	须连续进行,溶液不得蒸发损失,腐蚀速率过快时需要继续添加硫酸铁,操作较为复杂	镍合金晶间腐蚀敏感性测试
铜-硫酸铜-16%硫酸试验	试验周期可变,操作简便	不能测定 X 相、 σ 相、碳化铬或氮化铬有关的敏感性	镍合金,与碳化铬或氮化铬沉淀相关的晶间腐蚀敏感性测试
盐酸试验	操作简便,可通过腐蚀速率表征晶间腐蚀敏感性的大小	仅适用于高钼镍合金晶间腐蚀敏感性测定	高钼镍合金晶间腐蚀敏感性测试
硝酸试验	适用范围广	试验周期长,操作繁琐复杂	镍合金晶间腐蚀敏感性测试

表 2 抗 SCC/SSC 性能评价常用 4 种方法对比

方法	优点	缺点	适用范围
NACE A 法	冶金复合管及其焊缝可以制作非标试样	机械复合管难以获得有效试样	冶金复合管及其焊缝
三点弯曲法	常用于井下油管管的抗 SCC 性能评价	不适用于地面输送管线	井下油套管
NACE 标准 C 形环法	易取得有效试样	每支焊接接头只能取得一组试样,且厚度较薄	机械复合管及其焊缝
四点弯曲法	冶金复合管及其焊缝可以制作非标试样		复合管及其焊缝

(3) 耐点蚀性能评价。由于覆层焊缝一般材质为耐蚀合金(四川高酸性气田最新使用的 825 冶金复合管使用 625 焊丝进行焊接),腐蚀挂片方法在短周期内难以观测到局部腐蚀。同时,双金属复合管焊缝点蚀测试还未形成标准,故参照 GB/T 17899—1999《不锈钢点蚀电位测量方法》进行测试,即采用动电位法,通过比较在模拟环境中服役前后同一合金的点蚀电位变化,确定合金的点蚀倾向。

1.2.2 综合评价方法

(1) 模拟工况腐蚀评价。通过晶间腐蚀、SCC/SSC 和点蚀性能评价焊缝后,进一步开展现场工况下的取样评价试验。依据 JB/T 7901—1999《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》,模拟高酸性苛刻工况

进行腐蚀评价试验。通过对比前后结果,明确所选择的评价方法的有效性,评价焊缝高酸性环境下的服役性能。

(2) 整管段试验。通过将复合管置于腐蚀环境中,可以还原现场服役环境,同时还可以直接检验整管段的耐蚀性能。普通规格的复合管焊缝很难取到标准试样。因此,该方法虽然成本高,但其试验结果相较于取样评价方法更具可靠性,可以对取样评价方法进行验证和补充,以进一步明确所建立的评价方法的有效性。

本试验所设计的复合管整管段腐蚀评价装置如图 1 所示。该方案与国外文献基本一致,复合管焊接接头两端为 825 或 625 合金的堵头,复合管与堵头之间采用焊接。

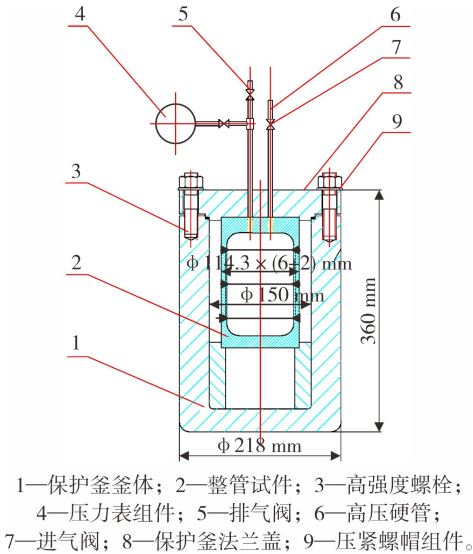


图 1 整管段试验装置主体结构

为了提高焊缝处应力水平至标准 ISO 3183:2019《Petroleum and natural gas industries—steel pipe for pipeline transportation systems》和 ISO 15156-3:2020《Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production — Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys》规定的应力水平(72% σ_s ~100% σ_s),形成苛刻应力条件,通过建立整管段有限元分析力学模型的方法进行开槽设计,改变焊缝处的机械尺寸,使焊缝的应力水平增加,同时保证设备的密封性和安全性。以四川某高酸性气

田采用的国产 L360/825 复合管为例,加工后的整管段试件如图 2 所示,在加载 10 MPa 压力时焊缝处应力为 268.68 MPa,达到接近焊缝屈服强度的应力水平。

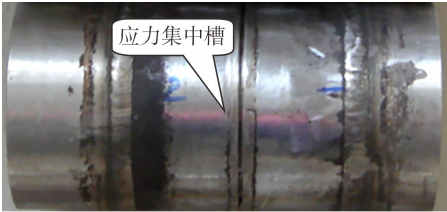


图2 加工应力槽后整管段试样

基于以上研究,根据确定的性能评价参数和方法,形成了如图 3 所示的双金属复合管环焊缝耐蚀性能评价方法。

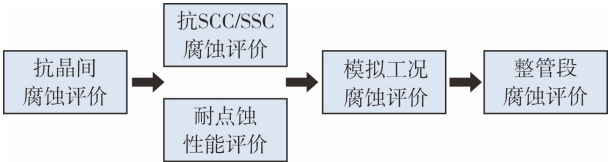


图3 双金属复合管环焊缝评价方法

2 评价结果

以四川某高酸性气田采用的国产 L360/825 复合管环焊缝为例,按照建立的评价方法进行评价,具体结果如下。

2.1 晶间腐蚀评价结果

按照 A 法对国产 L360/825 双金属冶金复合管环焊缝进行测试,测试结果见表 3 和图 4。从表 3 和图 4

表 3 晶间腐蚀速率

样品	试样总暴露面积/mm ²	腐蚀前质量/g	腐蚀后质量/g	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
L360/825 冶金复合管环焊缝	1 136	5.410 4	5.437 4	0.205 3

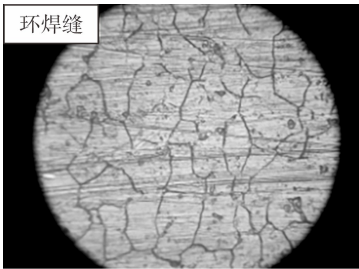


图4 试样晶间腐蚀试验结果

可知,试样仅发生了轻微的晶间腐蚀,制造工艺合格,满足进行下一步测试的要求。

2.2 抗 SCC/SSC 性能评价结果

采用四点弯方法对焊缝试样抗 SCC/SSC 性能进行评价。试验共设置 3 个平行样,依据 ISO 15156-3:2020 规定,加载应力达到 100% σ_s 。试验溶液为 NACE A 溶液,试验温度控制在(24±3)℃范围内,试验过程中连续通入 H₂S 气体,试验周期 720 h。试验结束后取出试样,清洗并观察形貌,如图 5 和图 6 所示。从图 5 和图 6 可知,试样表面无开裂裂纹,100 倍放大下未见微观裂纹,表明该焊接接头具有良好的抗 SCC/SSC 性能。



图5 试样清洗后形貌

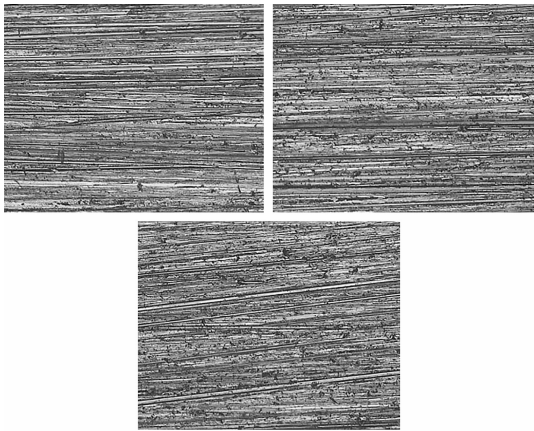


图6 试样微观形貌(100×)

2.3 点蚀性能评价结果

通过动电位法对复合管覆层焊缝进行点蚀性能评价,试验面面积 1 cm²,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为石墨电极。根据 825 复合管适用环境以及国内正开发的高酸性气田实际工况,设置以下 4 种苛刻工况进行测试。

条件 A: NaCl 质量浓度为 100 g/L 的模拟水;
 p_{H_2S} = 6 MPa, p_{CO_2} = 4 MPa, 总压 20 MPa; 150℃;
720 h。

条件 B: NaCl 质量浓度为 250 g/L 的模拟水;
 $p_{\text{H}_2\text{S}}=6\text{ MPa}$, $p_{\text{CO}_2}=4\text{ MPa}$, 总压 60 MPa; pH 值 = 3.5; 元素硫的质量浓度为 1 g/L; 200 °C; 720 h。

条件 C: NaCl 质量浓度为 250 g/L 的模拟水;
 $p_{\text{H}_2\text{S}}=6\text{ MPa}$, $p_{\text{CO}_2}=4\text{ MPa}$, 总压 60 MPa; pH 值 = 3.5; 200 °C; 720 h。

条件 D: NaCl 质量浓度为 250 g/L 的模拟水;
 $p_{\text{H}_2\text{S}}=3\text{ MPa}$, $p_{\text{CO}_2}=2\text{ MPa}$, 总压 20 MPa; pH 值 = 3.5; 150 °C; 720 h。

测试结果如图 7 所示。从图 7 可知, 条件(1)、(2)下, 试样表面状态保持良好, 元素硫存在条件下, 试样仍然保持良好的耐点蚀性能。条件(3)下, 试样表面出现了轻微的白色残留物, 条件(4)下有轻微的局部腐蚀发生, 形成了腐蚀产物膜。测试结果表明, 在类似环境中, 825 复合管焊缝确实可能发生局部腐蚀。从表 4 中试样点蚀电位的变化可以看出, 在 4 种工况下服役一段时间后, 试样点蚀电位仅在条件(4)下出现了轻微的下降, 仍保持良好的耐点蚀性能。

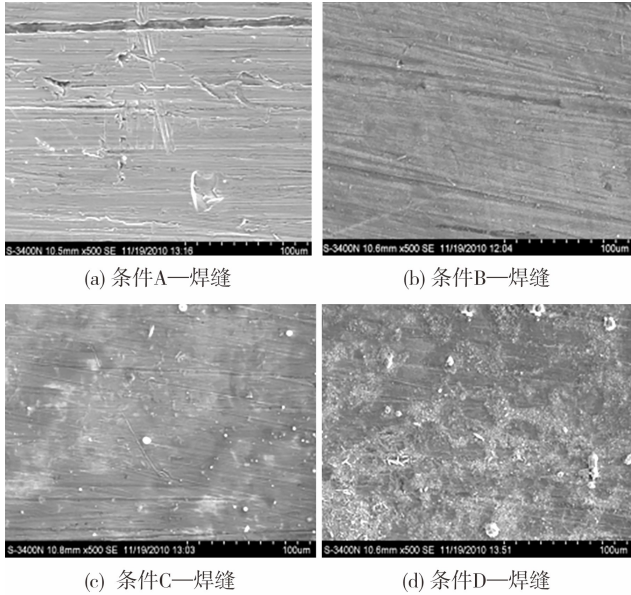


图7 试样点蚀形貌

表 4 试样点蚀电位变化 V

试样类型	原始试件	条件 A	条件 B	条件 C	条件 D
覆层焊缝	1.05	1.05	1.05	1.05	1.0

2.4 模拟工况腐蚀评价

焊缝通过晶间腐蚀、抗 SCC/SSC、点蚀性能评价后, 取得 3 个 30 mm×15 mm×3 mm 的标准腐蚀挂

片焊缝试样, 更换试验环境为条件更为苛刻的现场模拟工况, 对焊缝在模拟工况下的腐蚀性能进行评价。

实验根据现场条件设置试验参数, 液相介质为现场模拟水, 试验温度为 40 °C, 总压为 7 MPa, H_2S 分压为 2 MPa, CO_2 分压为 1.5 MPa, 试验周期为 720 h。试验结果如图 8 和图 9 所示。从图 8 和图 9 可知, 试样腐蚀失重均小于 0.000 3 g。实验结果表明, 焊缝试样在模拟工况下具有良好的抗电化学腐蚀性能。



图8 试样模拟工况腐蚀实验结果

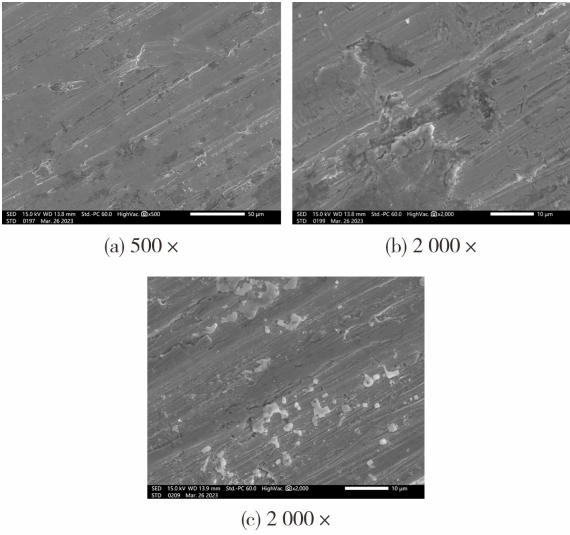


图9 试样腐蚀后微观形貌

2.5 整管段腐蚀评价

经 30 天实验后取出的 L360/825 冶金复合管整管试件如图 10 所示。从图 10 可知, 在整个实验过程中, 管段未出现泄漏, 取出的试件通过肉眼观察, 无损伤痕迹。实验后试件排出的溶液清澈, 可以推断复合管内无剧烈的电化学腐蚀。将试件进行 100% 射线探伤, 检测结果良好。说明复合管焊接接头经过一个月模拟工况下的腐蚀后, 未产生应力腐蚀裂纹。这与前文应力腐蚀评价结果一致。整管段腐蚀评价结果表明了耐蚀性能评价方法的合理性及评价结果的可靠性。



图10 整管段装置试验后形貌

3 结论

(1) 建立了包括抗晶间腐蚀、抗 SCC/SSC 和耐点蚀性能 3 项评价指标,并通过模拟工况腐蚀实验和整管段实验验证评价结果的双金属冶金复合管环焊缝耐蚀性能评价方法。

(2) 根据建立的评价方法对 L360/825 冶金复合管焊缝的耐蚀性能进行了评价。结果表明,L360/825 冶金复合管具有良好的耐蚀性能。

参考文献

- [1] 黄黎明,唐永帆,胡永碧,等.酸性气田缓蚀剂防腐现场应用技术研究[R].中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司,2008.
- [2] 刘志德,黄黎明,杨仲熙,等.高含硫环境中地面集输管线材质腐蚀影响因素[J].天然气工业,2004,24(12):122-123.
- [3] 刘志德,谷坛,唐永帆,等.高酸性气田地面集输管线电化学腐蚀研究[J].石油与天然气化工,2007,36(1):55-58.
- [4] 谷坛,霍绍全,李峰,等.酸性气田防腐技术研究及应用[J].石油与天然气化工,2008,37(增刊1):63-72.
- [5] 曾德智.双金属复合管液压成型理论与试验研究[D].成都:西南石油大学,2007.
- [6] 赵卫民.金属复合管生产技术综述[J].焊管,2003,26(3):10-14.
- [7] 谭丁森,张建勋,秦庆华.带环形焊缝双金属复合管屈曲失效研

究[J].塑性工程学报,2021,28(2):154-161.

- [8] 宋成立,王福善,冯泉,等.酸洗钝化对 316L/L415 双金属机械复合管焊缝耐蚀性的影响[J].腐蚀与防护,2020,41(11):56-60.
- [9] 杨专钊,李安强,魏亚秋.双金属复合管标准发展现状及存在的问题[J].油气储运,2020,39(4):395-399.
- [10] 巩建鸣,蒋文春,唐建群,等.湿 H_2S 环境下低合金钢焊接接头氢扩散数值模拟[J].焊接学报,2007,28(4):5-8.
- [11] 郑照东,佟雷,张弥.酸性天然气输送管道的焊接问题[J].油气储运,2007,26(3):54-56.
- [12] 阮鑫,张利锋,孔庆月,等.化工用不锈钢管件-管子焊接中的晶间腐蚀与防范措施[J].腐蚀科学与防护技术,2007,19(1):77-78.
- [13] 聂海亮,马卫锋,赵新伟,等.双金属复合管在油气管道的应用现状及分析[J].金属热处理,2019,44(增刊1):515-518.
- [14] 曾德智,杜清松,谷坛,等.双金属复合管防腐技术研究进展[J].油气田地面工程,2008,27(12):64-65.
- [15] HASHIM M, FARHAD F, SMYTH-BOYLE D, et al. Behavior of 316L stainless steel containing corrosion pits under cyclic loading[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(11): 2009-2019.
- [16] 徐连勇,邵春盛,荆洪阳,等.焊接方法对镍基合金耐晶间腐蚀性能的影响[J].天津大学学报(自然科学与工程技术版),2023,56(1):11-17.
- [17] 侯娟,彭群家,庄子哲雄,等.镍基合金焊接过渡区微观结构及应力腐蚀行为研究[J].金属学报,2010,46(10):1258-1266.
- [18] 钱进森,陈长风,李晟伊,等.元素 S 对镍基合金 G3 在高温高压 H_2S/CO_2 气氛中腐蚀行为的影响[J].中国有色金属学报,2012,22(8):2214-2222.
- [19] 王文明,张毅. Cl^- 浓度对双相钢和镍基合金腐蚀速率的影响[J].腐蚀与防护,2012,33(7):596-600.
- [20] 张瑞,阮臣良,尹慧博,等. H_2S/CO_2 环境中 Cl^- 浓度对镍基合金 718 耐腐蚀性能的影响[J].腐蚀科学与防护技术,2018,30(3):285-290.
- [21] KANE R D, WILHELM S M, YOSHIDA T, et al. Analysis of bimetallic pipe for sour service[J]. SPE Production Engineering, 1991, 6(3): 291-296.

收稿日期:2023-05-08;编辑:冯学军