研究与开发

加载应力和硫化氢耦合对油井管耐蚀性能的影响

钟彬[1,2],陈义庆[1,2],邸军[3],孟凡磊[3],伞宏宇[1,2],艾芳芳[1,2],李琳[1,2],高鹏[1,2]
(1.海洋装备金属材料及其应用全国重点实验室,辽宁 鞍山 114009; 2.鞍钢集团钢铁研究院,辽宁 鞍山 114009; 3.鞍山钢铁集团有限公司,辽宁 鞍山 114021)

摘要:采用弯曲加载试验,研究加载应力与硫化氢耦合作用对油井管耐蚀性能的影响。利用SEM、LCSM和EPMA等手段,分析不同施加载荷对110S油井管的腐蚀形貌、耐蚀性能和腐蚀深度的影响,探究侵蚀性硫离子在锈层中的迁移机制。结果表明:弯曲加载产生的拉应力能够明显促进腐蚀,加载应力的作用远大于硫化氢的腐蚀作用,试样表面的最大腐蚀深度与拉应力的大小呈现正相关。随着载荷的增加,试样表面的圆形腐蚀坑转变为船形腐蚀坑,腐蚀坑的长度、宽度和深度随之增加,且深宽比变大。在加载应力和硫化氢的耦合作用下,油井管的腐蚀速率显著提高,腐蚀坑的深度由6.278 6 μm增加到约131 μm。叠加闭塞电池效应,促使硫离子不断从锈层中向锈层/基体的交界面迁移,进一步增大了应力腐蚀断裂倾向性。

关键词:110S油井管;加载应力;硫化氢;腐蚀深度;耐蚀性能
中图分类号:TG174 **文献标志码**:A **文章编号**:1006-4613(2026)05-0043-05
DOI:10.3969/j.issn.1006-4613.2026.05.007

The Influence of Loading Stress and Hydrogen Sulfide Coupling on Corrosion Resistance of Oil Well Pipe

ZHONG Bin[1,2], CHEN Yiqing[1,2], DI Jun[3],
MENG Fanlei[3], SAN Hongyu[1,2], AI Fangfang[1,2], LI Lin[1,2], GAO Peng[1,2]
(1. State Key Laboratory of Metallic Materials for Marine Equipment and Applications, Anshan 114009, Liaoning, China; 2. Ansteel Iron & Steel Research Institutes, Anshan 114009, Liaoning, China; 3. Anshan Iron & Steel Group Co., Ltd., Anshan 114021, Liaoning, China)

Abstract: A flexural loading test was used to study the influence of loading stress and H_2S coupling environment on the corrosion resistance of oil well pipes. SEM、LCSM and EPMA were used to analyze the influence of different loads on the corrosion morphology, corrosion resistance and corrosion depth of 110S oil well pipes, and to explore the migration mechanism of corrosive S ions in the rust layer. The results showed that the tensile stress produced by bending loading could significantly accelerate the corrosion, and the effect of loading stress was much greater than that of hydrogen sulfide. The maximum corrosion depth of the specimen surface was positively correlated with the magnitude of the tensile stress. With the increase of load, the circular corrosion pits on the specimen surface transformed into boat-shaped corrosion pits, and the length, width and depth of the corrosion pits increased with the applied load, as did the depth-to-width ratio. Under the coupling effect of loading stress and H_2S, the corrosion rate of oil well pipes significantly increased, and the depth of corrosion pits increased from 6.278 6 μm to approximately 131 μm. The superimposed

钟彬,硕士,正高级工程师,2007年毕业于大连理工大学材料表面专业。E-mail: 22941478@qq.com

blocked cell effect caused S ions to migrate continuously from the rust layer to the rust layer/substrate interface, which further increased the stress corrosion cracking tendency.

Key words: 110S oil well pipe; loading stress; hydrogen sulfide; corrosion depth; corrosion resistance

目前，我国多数油气田中的酸性物质较多，如四川、新疆、华北、江汉等油气田中都含有硫化氢。在油气田的采、集、输等系统中，钢铁设备及管道都会因硫化氢和水的存在而发生严重腐蚀破坏，井下服役的油井管也容易发生硫化氢应力腐蚀开裂(SSC)，从而造成比较重大的经济损失、环境污染，甚至引起严重事故[1-5]。石油工业领域相关的硫化氢应力腐蚀问题是一个复杂的电化学过程，主要受材料、应力和多种环境因素的交互影响、协同作用，涉及电化学、化学、力学、材料等学科，是目前很活跃和较受重视的研究领域和重点方向之一[6-11]。但是在加载应力和硫化氢共存的复杂井况中，两者的耦合作用以及加载应力与油井管的应力腐蚀敏感区形貌和腐蚀深度扩展等相关内容的研究比较少，锈层中硫离子的迁移机制也需要进一步深入研究。

抗硫化氢腐蚀的油井管是套管中的高附加值产品，具有优良的综合性能和抗SSC性能，逐步应用于井深大、硫化氢含量高和腐蚀苛刻的油气田。本文通过研究加载应力与硫化氢耦合作用下110S抗硫油井管的耐蚀性能，阐明了加载应力对油井管抗应力腐蚀敏感性的影响关系，确定除锈后试样的表面形貌和最大腐蚀深度与加载拉应力的相关性，进一步探究合金元素的耐蚀机制和侵蚀性硫离子在锈层中的迁移机制。为进一步开发高级别抗硫化氢腐蚀专用管和研究抗SSC腐蚀机理奠定一些基础，使不能开采的油气井和恶劣腐蚀环境的油气田的持续开发变成现实，对油气田的安全、平稳运行具有重要意义。

1 试验材料和方法

试验所用的待测试样为鞍钢无缝厂提供的抗硫化氢油井管110S，热处理方式为调质处理，尺寸为Φ85 mm×14 mm，其化学成分见(质量分数)表1。

表1 抗硫化氢油井管的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical Composition of H_2S-Resistant Oil Well Pipes (Mass Fraction)　%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Als
0.21	0.22	0.44	0.011	0.001 6	0.72~1.05	0.42~0.78	0.01~0.04	0.024

将待测试样加工成尺寸为115 mm×15 mm×5 mm的标准试样，进行弯曲加载测试，加载方式示意图如图1所示。弯曲加载的测试溶液为NACE标准A溶液，按照油井管的名义屈服强度来进行弯曲加载，施加载荷比例分别为0%、50%、80%、90%。

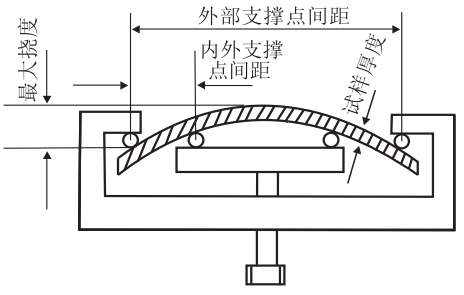


图1 加载方式示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Bending Loading Method

将加载完成后的标准试样一同放入专用的密闭储罐，浸没于测试溶液中，通入硫化氢气体，待溶液饱和后开展抗SSC试验，720 h后取出，试样均未断裂，表面未见裂纹。按照标准GB/T 19292.4—2018对试验后的标准试样(以下简称“试样”)进行除锈处理，干燥24 h后称重，利用JEM5600型扫描电子显微镜(SEM)进行微观组织及微观形貌分析，激光共聚焦显微镜(LCSM)对除锈后试样表面进行腐蚀坑的深度测量，采用EPMA-1610型电子探针进行锈层横截面的成分分析。

2 试验结果

2.1 微观组织分析

利用扫描电子显微镜(SEM)对110S油井管

进行微观组织形貌分析，110S油井管的微观组织形貌如图2所示。经过调质处理后，110S油井管的微观组织显现为回火索氏体，组织细小、均匀。

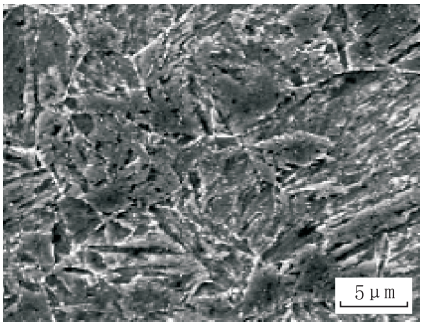


图2 110S油井管的微观组织形貌

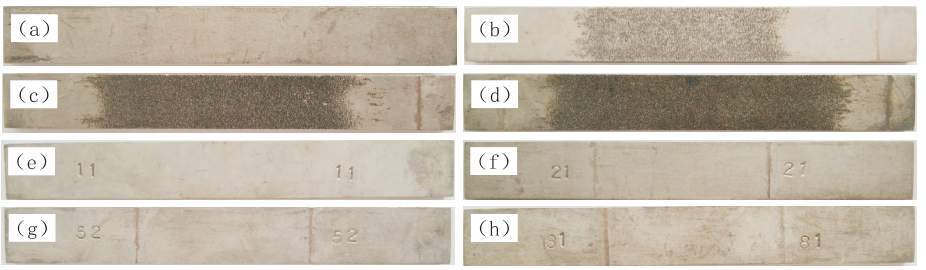
Fig. 2 Microstructure Morphology of 110S Oil Well Pipes

2.2 除锈后试样的宏观形貌

除锈处理后，不同加载条件下试样表面的宏观形貌如图3所示，其中3(a)~3(d)为承受拉应力的上表面形貌，3(e)~3(h)为承受压应力的下表面形貌。由图3可知，对于加载比例为0%(即未施加载荷)的试样来说，其上下两个表面一致，腐蚀较轻、较均匀；对于施加载荷的试样来说，承受压应力的下表面腐蚀很轻，非常均匀，而承受拉应力的上表面腐蚀相对严重，两个内支点中间的区域承受着较大的拉应力，表面出现明显的腐蚀痕迹，颜色发暗，表面粗糙，此处即为应力腐蚀敏感区域[12-13]。由图3(b)、3(c)、3(d)可知，随着施加载荷比例从50%进一步增大到90%，沿着试样的长度方向，应力腐蚀敏感区域增大。

2.3 除锈后试样的微观形貌

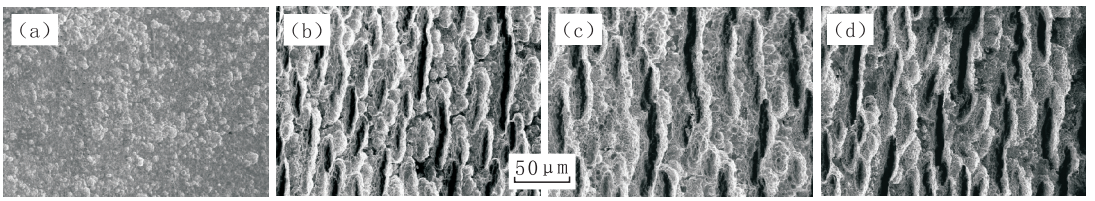
截取承受拉应力上表面试样(即图3(a)~3(d))的应力腐蚀敏感区域用于微观形貌分析，不同加载条件下试样表面的微观形貌如图4所示。



(a) 加载比例0%上表面；(b) 加载比例50%上表面；(c) 加载比例80%上表面；(d) 加载比例90%上表面；(e) 加载比例0%下表面；(f) 加载比例50%下表面；(g) 加载比例80%下表面；(h) 加载比例90%下表面

图3 不同加载条件下试样表面的宏观形貌

Fig. 3 Macro-morphology of the Specimen Surface under Different Loading Conditions



(a) 加载比例0%；(b) 加载比列50%；(c) 加载比列80%；(d) 加载比例90%

图4 不同加载条件下试样表面的微观形貌

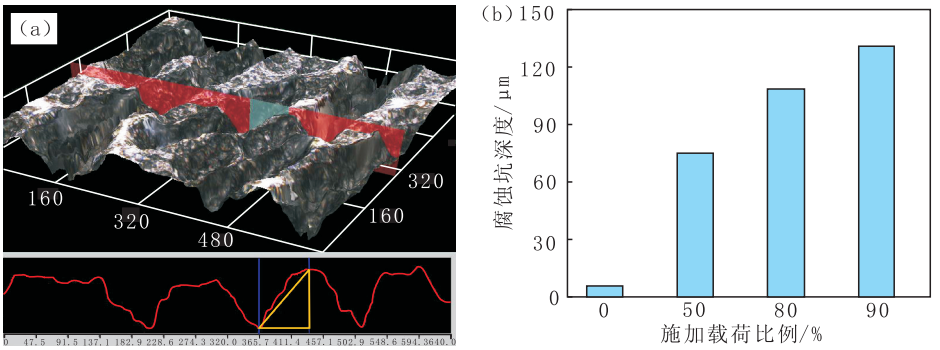
Fig. 4 Micro-morphology of the Specimen Surface under Different Loading Conditions

由图4可知，当加载比例为0%(即未施加载荷)时，试样表面上均匀分布着大小不一的圆形腐蚀坑，紧密排列，随机分布，没有方向性；对于施加载荷的试样来说，加载拉应力方向与腐蚀坑扩展方向垂直，表面上圆形腐蚀坑转变为船型腐蚀坑，相互紧邻。随着施加载荷从50%进一步增大到90%，船型腐蚀坑的长度和宽度随之增加，紧邻的腐蚀坑进一步合并、增大，腐蚀深度增大，腐蚀形貌具有纵横方向性。

2.4 试样表面的腐蚀坑深度测量

对承受拉应力上表面试样应力腐蚀敏感区域进行腐蚀坑深度测量，并在腐蚀坑中取五个较

大深度的腐蚀坑做算术平均值，腐蚀坑深度测量方式及结果如图5所示。由图5可知，当加载比例为0%时，试样表面的腐蚀坑很小，数值仅为6.278 6 μm，以此腐蚀坑深度为基数，随着施加载荷比例不断地提高，腐蚀坑的深度持续地增加，分别增加了约11倍，16倍和20倍，最大腐蚀坑深度可达约131 μm。施加载荷比例的提高，载荷产生的拉应力增大，腐蚀坑的深度也越深，施加载荷产生的拉应力可以明显促进腐蚀坑的扩展。



(a) 测量方式；(b) 测量结果

图5 110S腐蚀坑深度测量方式及结果

Fig. 5 Measurement Method and Result of 110S Corrosion Pit Depth

2.5 耐蚀性能分析

不同试验条件下试样的腐蚀速率如图6所示。在NACE标准A溶液中，未施加载荷试样的腐蚀速率仅为0.193 4 $g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$，在A溶液中通入硫化氢后，未施加载荷试样的腐蚀速率开始增大，达到了0.483 1 $g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$，腐蚀速率提高了1.50倍，以此腐蚀速率为基数，随着施加载荷比例达到50%，加载试样的腐蚀速率继续增大，达到了1.258 0 $g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$，提高了约1.60倍，随着施加载荷比例进一步增加到80%、90%，试样的腐蚀速率缓慢增加，最后达到了1.573 4 $g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$，腐蚀速率提高了2.26倍。施加载荷和通入硫化氢的耦合作用对油井管腐蚀速率的提高更加显著。

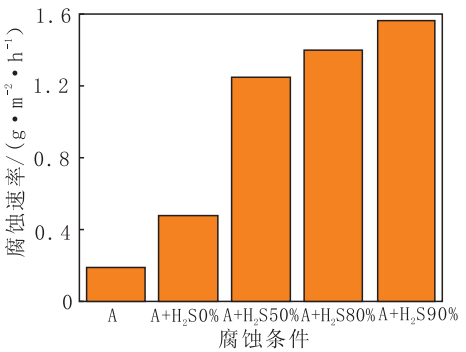


图6 不同试验条件下试样的腐蚀速率

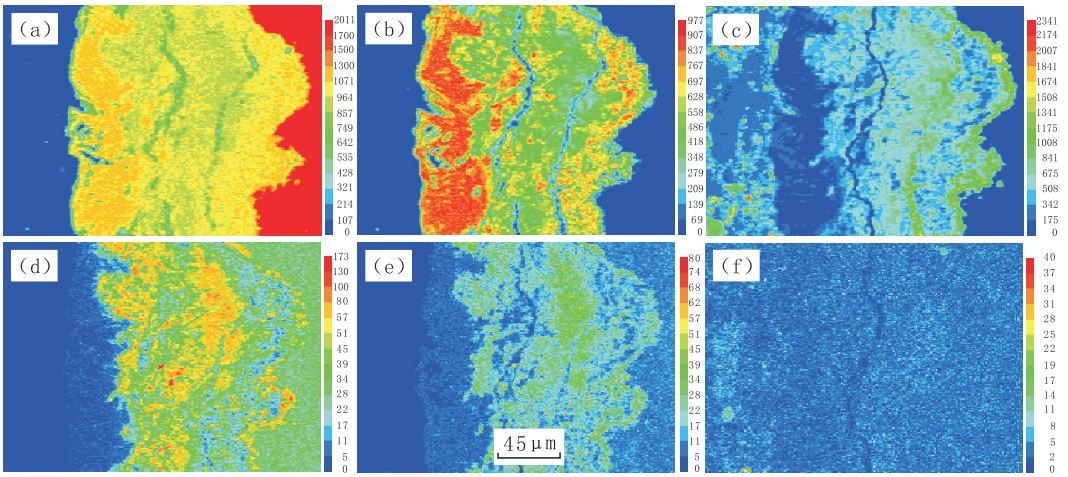
Fig. 6 Corrosion Rate of the Specimen under Different Test Conditions

2.6 锈层横截面的成分分析

将施加载荷为90%的未除锈试样沿着长度方向截取，再利用电子探针进行锈层横截面的成分分析，观察锈层中铁、硫、氧、铬、钼和氯元素的分布情况，锈层横截面的成分分析如图7所示。结合7(d)和7(e)可知，图中从右向左依次为基体、锈层和镶料；加载后腐蚀产生的锈层比较致密、较厚，可以分为内锈层和外锈层。进一步通过铁元素和氧元素分布情况可以确定锈层与基体的交界处位置，腐蚀坑底部未见裂纹。而靠近腐蚀坑底部及远离基体的外锈层中含有的硫元素较多，处于中间部分的内锈层中硫元素含量有所降低；铬元素和钼元素的分布规律相同，与硫元素分布有所不同，中间部分内锈层中含量相对较高，外锈层中含量有所降低，其余的主要聚集于基体/锈层的交界处，锈层中由于氯元素含量较低，未检测到。

3 分析与讨论

调质处理后110S油井管微观组织为回火索氏体，组织细小、均匀。加载试验后未发生断裂，未见裂纹，试样的微观形貌为船型腐蚀坑，具有纵横方向性特征，最大腐蚀深度约为131 μm，腐蚀坑底部未发现裂纹，说明110S油井管具有优良的抗SSC性能。



(a) 铁元素；(b) 硫元素；(c) 氧元素；(d) 铬元素；(e) 钼元素；(f) 氯元素

图7 锈层横截面的成分分析

Fig. 7 Composition Analysis of the Cross Section of the Rust Layer

施加载荷后，试样的上表面和下表面发生的腐蚀行为不同，腐蚀形貌不同，腐蚀程度差别较大。承受压应力的下表面腐蚀较轻，承受拉应力的上表面腐蚀较重，施加载荷产生的拉应力能够明显促进腐蚀，对腐蚀速率的贡献率较大。随着施加载荷的增大，应力腐蚀敏感区域沿着试样长度方向不断扩展、变宽，微观形貌上由圆形腐蚀坑转变形成船形腐蚀坑，且深宽比变大，应力腐蚀断裂倾向性增大，腐蚀坑的深度与加载拉应力的大小呈现正相关关系。随着施加载荷比例达到90%，腐蚀速率增加了约2.26倍，而腐蚀坑的深度却增加了约20倍，在加载应力和硫化氢耦合作用下，110S油井管试样的腐蚀坑深度的增加远大于腐蚀速率的增加程度，因此，测试拉应力侧试样表面的腐蚀坑深度比计算腐蚀速率更有利于评价110S油井管试样的抗SSC性能，腐蚀坑深度与应力腐蚀断裂倾向性更相关。

由耐蚀性能和锈层横截面的分析结果可知：单独通入硫化氢缓慢增加试样的腐蚀速率，进一步施加载荷可以显著提高试样的腐蚀速率，加载应力和硫化氢的耦合作用对油井管的耐蚀性能影响显著。由于合金元素铬和钼的作用使得加载试验后的试样表面形成了较厚、较致密的腐蚀产物，分为内锈层和外锈层，与基体结合性良好。腐蚀锈层中铬元素和钼元素存在二次分配，阻碍了氯离子的进入和延缓了硫离子的迁移，使得锈层中未检测到氯元素，较多的硫元素存在于外锈层中，较少的硫元素迁移到基体/锈层的交界处附近。同时，由于致密性锈层的原因，腐蚀坑底部因内外溶液对流扩散困难而发生闭塞电池反应，在相对封闭的蚀坑内部，腐蚀坑扩展是一个自催化进程，为了维持电中性，作为阴极反应的硫离子需要持续地从锈层向腐蚀坑底部的基体/锈层交界面附近迁移，分散于腐蚀坑内部，再次加剧闭塞电池反应[14-17]。在加载应力和闭塞电池效应的作用下，促使基体/锈层的交界面持续地向基体方向扩展，腐蚀深度增加，并进一步在硫化氢气体持续通入的情况下，周而复始地多次循环，试样表面的腐蚀深度越来越大，腐蚀坑外的锈层逐渐变厚、变致密。最终，形成了靠近腐蚀坑底部及外锈层中含有较多的硫元素，中间部分内锈层中硫元素含量有所降低的分布规律。

4 结论

（1）油井管110S经加载试验后均未发生断裂，未见裂纹，具有优良的抗SSC性能。

（2）施加载荷产生的拉应力与腐蚀坑的扩展方向相垂直，使圆形腐蚀坑转变为船形腐蚀坑。随着施加载荷比例的增加，腐蚀坑的深宽比变大，腐蚀坑的深度与加载拉应力的大小呈现正相关，腐蚀坑的深度由6.278 6 μm增加到约131 μm。

（3）致密锈层中硫离子迁移受控于加载应力与硫化氢腐蚀的耦合作用，叠加闭塞电池效应，持续地从锈层中向基体/锈层的交界面方向迁移，进一步增大了应力腐蚀断裂倾向性。

（下转第66页）

5 结语

(1) 取向硅钢加热过程只发生少部分α→γ相变,铸坯边角部表面特别是角部经较高温度和较长时间加热,会发生晶界氧化和脱碳,铁素体晶粒严重粗大,在粗轧过程中,发生晶界处的开裂。热轧过程中只发生少部分γ→α相变,绝大部分组织无法通过相变来细化晶粒,且边部温度大幅下降,抑制边部组织的再结晶行为,粗大、长条形的未再结晶组织脆性大,轧制过程中易撕裂形成微裂纹,精轧轧制过程中边部温度进一步降低,微裂纹进一步扩展成边部裂纹。

(2) 铸坯上表面温度高于下表面,上表面晶界氧化、脱碳较重且宽展大,边裂重于下表面,易出现一半厚度并且宽度超出下表面宽度的边裂缺陷。

(3) 采取无间隙装钢、降低加热温度、减少加热时间、大压下少道次轧制、增加立辊侧压量和投入边部加热器对温度补偿等工艺措施,取向硅钢热轧卷边部质量合格率由原来的76.3%提高到85.2%,冷轧因热轧卷边部质量提升减小了切变量,成材率提升0.86%,并且冷轧断带事故大幅降低。

参考文献

[1] 张世云,王国清. 宝钢产品实物质量创世界一流[J]. 冶金管理, 1995(9):25-28.
[2] 王健,田秀刚,房锦超,等. SPHC冷轧板带边裂原因分析[J]. 河北冶金,2011(10):45-47.
[3] 岳重祥,吴圣杰,曹垒,等. 冷轧薄板边损边裂原因概述及实例分析[J]. 锻压技术, 2014, 39(11):107-112.
[4] 贾丽慧,张玉文,马永乐,等. 冷轧裂边的原因分析及解决方案[C]//2012年全国轧钢生产技术会论文集(上). 宁波:中国金属学会, 2012:447-449.
[5] 焦国华,吴光亮,孙彦辉,等. CSP热轧板卷边部裂纹成因及控制[J]. 钢铁, 2006,41(6):27-31.
[6] 袁伟霞. 热轧铸坯纵裂纹综述[J]. 炼钢,1997(5):47-50.
[7] 唐年,闫梦江,冯宇阳. 热轧带钢边裂缺陷的成因分析及消除方法[J]. 新疆钢铁, 2024(3): 4-6.
[8] 祝桂合,万友堂,张继明,等. 钢板表面裂纹及氧化物圆点形成条件模拟试验[J]. 山东冶金,2012,34(2):30-33.
[9] 徐海卫,于洋,李飞,等. IF钢热轧薄板边部翘皮缺陷的产生原因及机制[J]. 钢铁, 2012, 47(9):53-56.
[10] 王国栋,朱鲁玲,张作贵,等. 热轧钢板表面翘皮缺陷分析[J]. 物理测试, 2009, 27(1):46-51.
[11] 高文芳,颜正国,宋平,等. 荫罩框架钢冷轧薄板边部线状缺陷研究[J]. 炼钢, 2003(1):31-36.
[12] 李婷婷,郭海荣,陈爱华,等. 无取向硅钢热轧边裂的形成原因[J]. 上海金属,2013,35(2):51-54.
[13] 刘招嵩. 减少取向硅钢热轧"边裂"的措施[J]. 武钢技术, 1991(3):24-27.
[14] 刘旺臣,贺亮,王存,等. 六西格玛方法在降低无取向硅钢热轧边裂缺陷中的应用[J]. 鞍钢技术,2020(3):58-62.
[15] 蔡海斌,黄东,何龙义,等. 低温取向硅钢边部"饼干脆"缺陷产生机理及控制措施[J]. 电工钢, 2021(3):5-10.

(编辑 白璐)

修回日期:2024-09-12

(上接第47页)

参考文献

[1] 杨小佳,李清,朱仁政,等. 基于机器学习的耐蚀低合金钢跨尺度数据挖掘研究[J]. 鞍钢技术, 2024(6):76-89.
[2] 袁玮, 黄峰, 赵小宇, 等. X70 MS管线钢焊接接头硫化物应力腐蚀敏感性及氢捕获效率[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 34-44.
[3] Zhao M C, Shan Y Y, Li Y H, et a1. Effect of microstruc-ture on sulfide stress corrosion cracking of pipeline steels[J]. Acta Metallurgica Sinica,2001,37(10):1087-1092.
[4] 陈业新,常庆刚. 20 g纯净钢中氢陷阱对氢扩散系数的作用[J]. 金属学报,2011, 47(5): 548-552.
[5] 龚丹梅, 余世杰, 袁鹏斌, 等. L80油管腐蚀穿孔原因[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(9): 959-963.
[6] 蒋裕, 孙耀宁, 程旺军, 等. 金属应力腐蚀行为研究新进展[J]. 材料保护,2025, 58(2): 19-30.
[7] 董晓明,陈业新,张忠铧. 耐硫化氢腐蚀钢在硫化氢介质中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护,2016,37(10):832-837.
[8] 余军, 张德平, 潘若生,等. 井下含硫环空液中P110油管钢应力腐蚀开裂的电化学噪声特征[J]. 金属学报, 2018, 54(10):1399-1407.
[9] Wikjord A. G, Rummery T. E, Doern F. E, et al. Corrosion and de-position during the exposure of carbon steel to hydrogen sulphide-water solutions [J]. Corrosion Science, 1980 (5) : 651-671.
[10] 王立东,武会宾,刘跃庭. Cr对Q125级套管钢组织性能及H_2S/CO_2腐蚀行为的影响[J]. 材料科学与工艺, 2013, 21(5):8-14.
[11] 张学元,杜元龙. Fe的硫化物膜对UNSG11180钢在含H_2S的NaCl溶液中的腐蚀行为影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997,1(1):19-23.
[12] 褚武扬, 谷脱, 高克玮. 应力腐蚀机理研究的新进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,1995,7(2):97-100.
[13] 张毅, 袁鹏斌, 高连新. 油井管失效分析[M]. 北京:石油工业出版社, 2015:232-234.
[14] 柯克, 张学元, 闫一功,等. 体系中氢进入及破坏过程的电化学方法研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(1):42-55.
[15] 许洋. 针状铁素体X65MS钢在H_2S环境中的腐蚀行为及协同缓蚀研究[D]. 江苏:江苏科技大学, 2025.
[16] 许志昱, 胡骞, 黄峰,等. 缝隙几何尺寸对闭塞区化学环境及腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报,2025,44(6):208-215.
[17] 宋江波,米永峰,姜海龙,等. L80-13Cr油井管的研制及耐腐蚀性能研究[J]. 钢管,2022,51(1):49-52.

(编辑 白璐)

修回日期:2024-09-12