

# 抗硫化氢腐蚀专用油井管性能研究

黄禄璐<sup>1</sup>, 谢丽<sup>1</sup>, 张娜<sup>1</sup>, 石晓霞<sup>2</sup>

- 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古包头 014010;
- 内蒙古包钢钢管有限公司, 内蒙古包头 014010)

**摘要:** 文章对比研究了热轧态钢管和调质态钢管在显微组织、力学性能和抗硫化氢应力腐蚀性能上的差异。研究表明, 热轧态钢管显微组织为贝氏体、马氏体及少量铁素体和珠光体, 抗拉强度满足技术协议要求, 但延伸率接近技术协议要求下限; 调质态钢管显微组织为回火索氏体, 与热轧态钢管相比强韧性及延展性明显改善, 0℃冲击功是技术协议要求下限的2.5倍以上, 同时具有良好的抗硫化氢应力腐蚀能力。

**关键词:** 调质工艺; 28MnCrMoRE; 力学性能; 显微组织; 硫化氢腐蚀

中图分类号: TG172.3

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2024)03-0067-04

## Study on Performances of Special Oil Well Pipe Resistant to Hydrogen Sulfide Corrosion

Huang Lu-lu<sup>1</sup>, Xie Li<sup>1</sup>, Zhang Na<sup>1</sup>, Shi Xiao-xia<sup>2</sup>

- Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
- Inner Mongolia Baotou Steel Pipe Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

**Abstract:** In this paper, the differences of microstructure, mechanical properties and resistance to hydrogen sulfide stress corrosion between as-hot-rolled steel pipe and quenched and tempered steel pipe are compared and studied. The study results showed that the microstructure of as-hot-rolled steel pipe consisted of bainite, martensite as well as a small amount of ferrite and pearlite, its tensile strength could meet the requirements of technical agreement, but elongation was close to lower limit of the requirements of technical agreement; the microstructure of quenched and tempered steel pipe was tempered sorbite, strength and toughness and ductility were significantly improved compared with those of as-hot-rolled steel pipe, impact energy at 0℃ was over 2.5 times of lower limit for the requirements of technical agreement as well as it is with good resistance to hydrogen sulfide stress corrosion.

**Key words:** quenching and tempering process; 28MnCrMoRE; mechanical properties; microstructure; hydrogen sulfide corrosion

硫化氢( $H_2S$ )腐蚀是一种非常严重的失效腐蚀。 $H_2S$ 作为油气开采的伴生气体,溶于开采液中会造成油套管局部腐蚀穿孔及应力腐蚀开裂,使得油套管失效,造成油气开采风险加大,另外,由于 $H_2S$ 气体具有毒性,一旦发生泄露会对作业人员及周围环境造成非常严重的伤害。相较于均匀腐蚀造成的油套管壁厚减薄及局部腐蚀造成的穿孔,应力腐蚀造成的脆断危害更大。据统计,世界大约 1/3 油气田中含有  $H_2S$  气体,我国的四川、长庆、中原、华北和塔里木油气田均存在不同程度的油套管硫化氢腐蚀失效问题<sup>[1-3]</sup>。为应对硫化氢应力腐蚀,国内外研究人员做了大量的工作,从材料的成分设计、材料的冶金质量控制、材料防护以及油气开采缓蚀技术方面,提出了一系列应对措施,也取得了良好应用效果<sup>[4-6]</sup>。

28MnCrMoRE 钢是包钢自主开发的 BT80S 抗硫化氢腐蚀专用油井管钢种,该材料制备的 BT80S 油套管经适当的调质热处理后,不仅具有良好的强度、低温韧性、延展性,而且具有良好的抗硫化氢腐蚀性能。本文通过对比热轧态钢管、调质态钢管的显微组织、力学性能、抗硫化氢应力腐蚀性能的差异,揭示热轧态钢管、调质态钢管在性能上的优劣势,为 BT80S 钢种选材提供技术指导。

## 1 材料及方法

试验材料取自规格为  $\Phi 177.8 \text{ mm} \times 11.99 \text{ mm}$  的 28MnCrMoRE 热轧无缝钢管,其化学成分见表 1。试验分两组进行,一组为热轧态钢管,编号 1<sup>#</sup> 试验钢;另一组为调质态钢管,编号 2<sup>#</sup> 试验钢,其调质工艺为  $900 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  淬火(淬火加热保温时间为 50 min)及  $710 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  回火(回火加热保温时间为 75 min)。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试验钢对比检测项目包括拉伸、冲击、金相组织、抗硫化氢应力腐蚀性能等。

拉伸试样、冲击试样均按照 API Spec 5CT 标准加工制作,数量各为 1 组。利用万能电液伺服拉伸试验机检测 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试验钢的屈服强度、抗拉强度及延伸率;利用摆锤冲击试验机检测冲击功。拉伸性能及 0  $^\circ\text{C}$  冲击韧性测试取样位置及检测方法执行 API spec 5CT《套管和油管规范》<sup>[7]</sup>;抗硫化氢应力腐蚀试验采用应力腐蚀环,测试方法执行 NACE 0177A 法<sup>[8]</sup>。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试验钢各取金相试样 1 块。金相试样采用电火花线切割机制取,试样尺寸为 15 mm(轧向)  $\times$  8 mm(厚度方向)  $\times$  10 mm(横向),采用蔡氏光学显微镜与透射电镜观察 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试验钢试样的显微组织,采用扫描电镜对冲击试样断口形貌进行分析。

表 1 无缝钢管化学成分(质量分数)

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	RE
范围	0.25 ~ 0.33	0.15 ~ 0.37	1.0 ~ 1.6	$\leq 0.015$	$\leq 0.005$	0.9 ~ 1.1	0.15 ~ 0.45	$\leq 0.005$
实测值	0.28	0.27	1.22	0.013	0.003	1.01	0.25	0.000 6

## 2 检测结果

### 2.1 力学性能

1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 试验钢力学性能见表 2。从表 2 可以看出,1<sup>#</sup> 热轧态试验钢屈服强度平均值为 533.5 MPa,低于 BT80S 钢级抗硫化氢腐蚀专用油套管屈服强度 552 ~ 655 MPa 的技术协议要求;1<sup>#</sup> 试验钢抗拉强度平均值为 824 MPa,比技术协议要求最低强度为 655 MPa 高 169 MPa;1<sup>#</sup> 试验钢延伸率为 20.5%,延伸率虽然满足技术协议要求,但是富余量较小。

0  $^\circ\text{C}$  低温冲击功为 10.4 ~ 18.2 J,远远低于最低 80 J 的技术协议要求,因此热轧态试验钢不能满足技术协议要求。

2<sup>#</sup> 试验钢屈服强度为 595 MPa 和 596 MPa,处于技术协议要求中线,抗拉强度实测值高于技术协议要求下限近 60 MPa,延伸率相较于技术协议要求下限提高了 6 ~ 8 个百分点,0  $^\circ\text{C}$  冲击功是技术协议要求下限的 2.5 倍以上。调质后的试验钢,强韧性及延展性得到明显改善,从而保障了抗硫化氢腐蚀油套管工程使用安全。

表2 试验钢力学性能

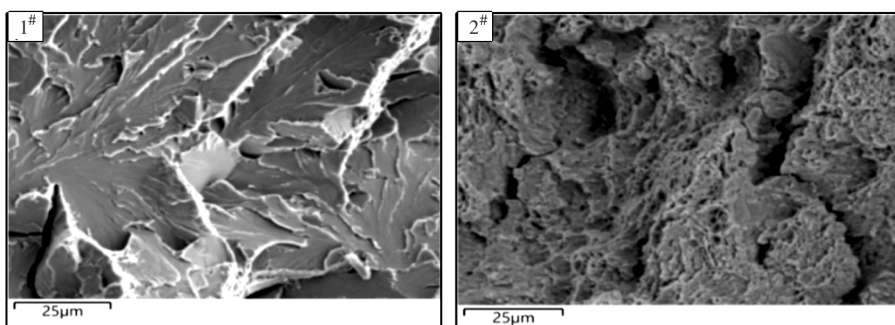
试样编号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%	0℃冲击功/J
1#	533,534	826,822	20.5,20.5	18.2,14.1,10.4
2#	595,596	714,715	26.0,28.0	217.0,220.2,215.3
技术协议要求	552~655	≥655	≥20	≥80

注:冲击功试样为纵向全尺寸V形试样。

## 2.2 断口形貌

采用SEM扫描电镜对0℃试验条件下的试验钢冲击断口形貌进行观察,1#热轧态及2#调质态试验钢断口形貌见图1。钢铁材料断口形貌一般分为准解理断口微观形貌、疲劳断裂微观形貌、韧窝微观形貌、沿晶断裂微观形貌和穿晶断裂微观形貌等。

从图1试验钢断口形貌照片可以看出,1#热轧态试验钢为准解理断口微观形貌,属于脆性断裂形貌;2#调质态试验钢断口呈蜂窝状,颜色发灰发暗,没有金属光泽,蜂窝边缘呈现塑性变形,因此属于纤维状韧窝断口形貌,表明钢材有良好的塑性和韧性,这也跟上文力学性能检测结果一一对应。



(a) 热轧态

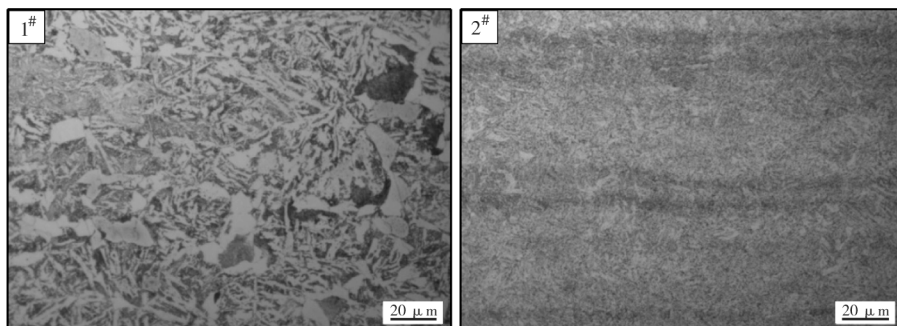
(b) 调质态

图1 试样断口形貌照片

## 2.3 显微组织

采用OM光学显微镜对热轧态试样及调质态试样显微组织进行观察,显微组织形貌见图2。从图2试验钢显微组织可以看出,1#热轧态试验钢显微组织为贝氏体+马氏体+铁素体+珠光体,白色等轴状组织为铁素体(F),黑色颗粒状组织为珠光体

(P),暗黄色板条状组织为马氏体(M),呈一定交角的组织为下贝氏体(B)。2#调质态试验钢显微组织为回火索氏体,是铁素体基体上均匀分布的碳化物,因此有良好的综合力学性能。热轧态试样及调质态试样的夹杂物均满足技术协议要求。



(a) 热轧态

(b) 调质态

图2 试验钢显微组织照片(×500)

## 2.4 抗硫化氢应力腐蚀性能

对热轧态试样及调质态试样进行抗硫化氢应力腐蚀试验。加载应力为材料名义最小屈服强度的85%，BT80S最小屈服强度为552 MPa，试验钢加载应力为469 MPa，在标准要求的溶液中浸泡720 h，试验钢抗硫化氢应力腐蚀试验后试样照片见图3。从图3可以看出，1<sup>#</sup>热轧态试验钢3个试样均发生断裂，断裂时间分别是试验开始后12 h、16 h及31 h，1<sup>#</sup>热轧态试验钢抗硫化氢应力腐蚀的能力较

弱；2<sup>#</sup>调质态试验钢试验720 h后卸载，3个试样均未断裂，试样表面光滑无裂纹，调质态试验钢有良好的抗硫化氢应力腐蚀能力。

材料的抗硫化氢应力腐蚀能力与试验钢的显微组织密切相关。1<sup>#</sup>试验钢显微组织中存在马氏体，马氏体是一种不稳定组织，且马氏体组织存在大量残余应力，因此很容易产生应力腐蚀；而2<sup>#</sup>试验钢组织为回火索氏体，细小均匀的碳化物有一定的捕氢作用，因此有良好的抗硫化氢应力腐蚀开裂能力。

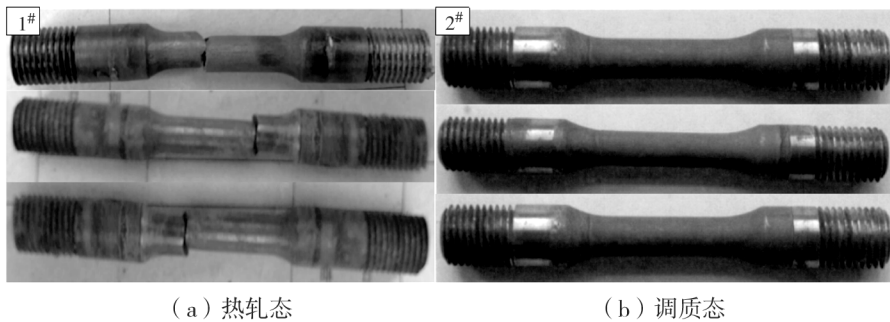


图3 试验钢抗硫化氢应力腐蚀试验后形貌

## 3 结论

(1)与热轧态钢管相比，调质态钢管延伸率比技术协议要求提高了6~8个百分点，0℃冲击功是技术协议要求的2.5倍以上，调质后的钢管强韧性及延展性得到明显改善，从而保障了抗硫化氢腐蚀油套管工程使用安全。

(2)热轧态钢管显微组织为贝氏体(B)+马氏体(M)+铁素体(F)+珠光体(P)，调质态钢管显微组织为回火索氏体；热轧态钢管试样断口为准解理断口形貌，属于脆性断裂典型形貌，调质态钢管试样断口为韧窝断口形貌，属于典型塑性断裂形貌。

(3)热轧态钢管显微组织中存在马氏体，容易产生应力腐蚀。调质态钢管组织为回火索氏体，细小均匀的碳化物有一定的捕氢作用，具有良好的抗硫化氢应力腐蚀开裂能力。

### 参 考 文 献

[1] 田伟,谢发勤,严密林,等. 温度对80SS油管钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护,2008,8

(1):34-37.

- [2] 杨怀玉,陈家坚,曹楚南,等. H<sub>2</sub>S水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2000,20(1):1-6.
- [3] 张玉芳. H<sub>2</sub>S分压对SM80SS油管钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2007,19(4):290-292.
- [4] 黎洪珍,罗立然,李娅,等. 油管腐蚀原因分析及腐蚀评价[J]. 天然气工业,2003,23(S1):107-110.
- [5] 花志斌. 油套管腐蚀与防护技术探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量,2013(24):75-77.
- [6] 孙世鹏. 油管腐蚀机理分析与防护措施的实验研究[J]. 石化技术,2016,23(3):258-260.
- [7] API Spec 5CT 10th,套管和油管规范[S].
- [8] NACE TM 0177—2016,金属在H<sub>2</sub>S环境中抗硫化物应力开裂和应力腐蚀开裂的实验室试验的标准试验方法[S].