

稀土微合金化 C110 钢级石油套管试验研究

郭智韬, 米永峰, 宋江波, 张学颖

(内蒙古包钢钢管有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘 要: 根据 C110 抗硫化氢腐蚀套管产品的性能要求, 设计开发了 Cr-Mo 微合金化钢种成分, 基于钢种特性实验室研究结果, 开展了工业化试验。结果表明, 设计产品在经过淬火及高温回火热处理后具有良好的强度及韧性, 满足标准对力学性能的要求; 而在屈服强度满足标准要求且小于 800 MPa 时钢管具有良好的抗硫化氢应力腐蚀性能, 抗硫化氢检验达到 100% 通过率难度较大。

关键词: 石油套管; C110; 热处理; 抗硫化氢应力腐蚀

中图分类号: TF713.6

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2022)03-0059-05

Experimental Study on Rare Earth Microalloyed C110 Grade Oil Casing

Guo Zhi-tao, Mi Yong-feng, Song Jiang-bo, Zhang Xue-ying

(Inner Mongolia Baotou Steel Tube Co., Ltd., Baotou 014010,
Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The components of Cr-Mo microalloyed steel are designed and developed according to the performance requirements of C110 oil casing with resistance to hydrogen sulfide corrosion as well as the industrial tests are carried out based on the research results of characteristics of steel in laboratory. The results showed that the designed product was with good strength and toughness after heat treatment of quenching and high temperature tempering, which could satisfy the requirements of mechanical properties of standard; while when the yield strength satisfied the standard requirement and was less than 800 MPa, the tube was with excellent resistance to hydrogen sulfide stress corrosion and the percent of pass for test of resistance to hydrogen sulfid was more difficult to achieve 100%.

Key words: oil casing; C110; heat treatment; resistance to hydrogen sulfide stress corrosion

随着高温、高压含 H₂S 油气井的勘探开发, 适合于 H₂S 介质环境用的更高强度石油套管的研制倍受关注。C110 钢级低合金高强度抗 H₂S 腐蚀套管, 可使钻井和完井成本获得持续改善。抗 H₂S 腐蚀 C110 钢级用管材, 采用典型的 Cr-Mo 钢, 用深脱 S、P 铁水经转炉炼钢, 采用钢包精炼和真空脱气工艺; 采用钢包电磁搅拌、钢包吹氩工艺, 促进合金均匀化、非金属夹杂物充分上浮^[1], 降低非金属夹

杂物含量, 提高钢水纯净度; 采用钢包喷粉处理或喂丝钙处理工艺, 使钢中残留非金属夹杂物球化。对铸坯加热温度及轧制和热处理温度控制, 使 C110 钢管的力学性能波动偏差较小, 提高抗 H₂S 腐蚀能力。

C110 钢级石油套管是 API 5CT 标准中等级最高的抗硫化氢腐蚀产品, 不仅要求具有良好的强韧性, 产品的屈服强度控制区间为 70 MPa, 而且对产

品的抗硫化氢应力腐蚀要求苛刻。文章从产品性能要求出发,开展实验室研究,测试分析了设计产品的关键特性,以期形成 C110 石油套管工业化控制技术,并实现产业化应用。

1 C110 钢级石油套管的标准要求

1.1 化学成分

表 1 C110 化学成分要求(质量分数)

						%
C	Mn	Mo	Cr	Ni	P	S
≤0.35	≤1.20	0.25 ~ 1.00	0.40 ~ 1.50	≤0.99	≤0.020	≤0.005

1.2 拉力及硬度要求

力学性能要求屈服强度 $R_{10.7}$ 为 758 ~ 828 MPa; 抗拉强度 $R_m \geq 793$ MPa; 同时要求延伸率 $A \geq 16\%$, 由于屈服强度范围很窄,因此要求化学成分稳定控制在较窄的范围。

试样标距段总伸长率为 0.7%, 在材料屈服时,

API Spec 5CT—2018 版中对 C110 钢级化学成分的要求见表 1。C110 钢级的 P 含量控制为 $\leq 0.020\%$ 、S 含量控制为 $\leq 0.005\%$, 对有害元素的控制更严格,纯净度要求更高。标准中对 Cr、Mo 元素含量有明确的下限要求,以保证钢管的抗腐蚀性^[2]。

试样标距段更易延伸变形,总延伸长度增加^[2]。API 规范设定了屈服强度上限值,屈服强度“窗口”缩小至 70 MPa(10 kpsi),对屈服强度的控制要求在尽量提高 C110 钢级套管的硫化氢应力腐蚀(SSC)抗力。即要求进行更精确的化学成分控制,精确的热处理工艺控制等^[2]。

表 2 对力学性能的要求

加载下总 伸长率/%	屈服强度/MPa		抗拉强度/MPa	硬度(最大值)		规定壁厚 /mm	硬度允许变化 (HRC)
	min	max	min	HRC	HRW		
0.7	758	828	793	30	286	≤12.70	3.0
						12.71 ~ 19.04	4.0
						19.05 ~ 25.90	5.0
						≥25.40	6.0

1.3 冲击功要求

冲击功要求(均为最大壁厚时对应的最大值): 管体横向不小于 35 J,纵向不小于 70 J; 接箍横向不小于 35 J,纵向不小于 70 J。由此可见,在保证强度的同时对于塑性也有较高的要求。

1.4 晶粒度

原始奥氏体组织晶粒度不小于 6 级。

1.5 抗 H₂S 应力腐蚀

采用方法 A(光滑拉伸试验,试验溶液应采用(NACE0177)2005A 溶液,常温条件下): 全尺寸试样 85% YSmin—644 MPa,要求大于 720 h 不断裂。

1.6 热处理

C110 石油套管采用调质热处理工艺,保证使用产品的基体组织为回火索氏体;同时,要求回火后对

套管进行大于 620 °C 的热矫直,以保证产品具有较低的残余应力。

2 中频炉初次试验

2.1 化学成分设计

P、S 以及有害元素 As、Sn、Pb、Sb 和 Bi 的含量应尽可能低,Cr 和 Mo 是抗 H₂S 最重要的合金元素,Mn 含量高不利于抗 H₂S 腐蚀,但是除 C 以外,Mn 和 Si 是提高强度的最有效且最便宜的合金元素,考虑到 Mn 对 H₂S 的有害程度比 Si 要小,故选 Mn 作为提高强度的合金元素^[3-5]。

根据规范要求,设计了 C110 钢级套管钢的成分,见表 3。

表3 第一次中频炉试验成分(质量分数)

										%
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti	RE	Al
0.25	0.24	0.94	0.012	0.005	0.26	1.12	0.83	0.008	0.000 8	0.042

2.2 轧制过程控制

采用 25 kg 锭型轧制,轧制成 12 mm 厚板材,压缩比为 5.4,开轧温度为 1 230 ℃,终轧温度控制在 878 ℃。

2.3 热处理试验

淬火效果理想的结果是可以获得更多的马氏体组织(淬透性要求达到大于 95% 的马氏体组织),通过对回火温度的控制,可获得足够的强度及硬度,如果采用低温回火会降低钢的抗 SSC 性能^[2]。首次热处理试验制度见表 4,性能测试结果见表 5。

表4 第一次热处理试验制度

试验号	热处理制度
1	淬火温度 900 ℃ ± 15 ℃,加热保温 55 min 后水淬;700 ℃ + 10 ℃ 回火 ± 65 min 保温空冷
2	淬火温度 910 ℃ ± 15 ℃,加热保温 55 min 后水淬;690 ℃ + 10 ℃ 回火 ± 65 min 保温空冷

表5 第一次中频炉试验性能测试结果

试验号	拉伸性能						纵向冲击功值 KV ₈ /J		
	R _{0.7} /MPa		R _m /MPa		A/%		值 1		值 3
	值 1	值 2	值 1	值 2	值 1	值 2	值 1	值 2	值 3
1	716	717	801	804	17.5	19.0	116	118	108
2	744	734	842	840	18.5	17.5	128	130	124
API 5CT 标准	758 ~ 828		≥ 793		≥ 16		≥ 70		

注:冲击试验温度:0 ℃;试样尺寸:10 mm × 10 mm × 55 mm

2.4 小结

在设定的回火温度条件下,设计钢种的实验室性能测试结果显示不理想,主要表现为屈服强度低于设计要求下限,同时冲击韧性测试结果较设计要求高 50% 以上。

3 中频炉优化试验

3.1 成分的优化调整

基于首次成分设计及性能测试结果,Cr 含量较

高的钢的腐蚀速率较低,增加 Cr 含量,Mn 含量较高对的钢 H₂S 应力腐蚀不利^[3],成分优化后适当降低 Mn 含量。

3.2 热处理试验

按照相变点经验公式计算获得的相变点,制定热处理工艺制度见表 7。

热处理后具体性能见表 8,结果表明在热处理后,试验钢能够保持在高的强度同时还有较好的塑形。

表6 优化设计后实际成分(质量分数)

										%
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Al _t	Ni	RE
0.27	0.15	0.38	0.014	0.005	1.46	0.64	0.03	0.029	0.18	0.001

表7 优化成分后热处理试验

试验号	热处理制度
1	淬火温度 900 ℃ ± 15 ℃,加热保温 55 min 后水淬;700 ℃ ± 10 ℃ 回火 + 80 min 保温空冷
2	淬火温度 900 ℃ ± 15 ℃,加热保温 55 min 后水淬;690 ℃ ± 10 ℃ 回火 + 80 min 保温空冷
3	淬火温度 900 ℃ ± 15 ℃,加热保温 55 min 后水淬;710 ℃ ± 10 ℃ 回火 + 80 min 保温空冷

表 8 第一次热处理试验

试验号	拉伸性能						纵向冲击功值 KV_8/J		
	$R_{10.7}/MPa$		R_m/MPa		$A/\%$		值 1	值 2	值 3
	值 1	值 2	值 1	值 2	值 1	值 2			
1	775	783	1 004	992	14.0	14.0	103	106	116
2	833	849	922	935	19.5	18.5	132	127	133
3	726	720	824	816	23.5	17.5	129	129	126
API 5CT 标准	758 ~ 828		≥ 793		≥ 16		≥ 70		

注:冲击试验温度:0℃;试样尺寸:10 mm×10 mm×55 mm

3.3 硬度结果

洛氏硬度检验结果表明,在样品全截面的内壁、中壁、外壁的硬度单值均满足 $HRC \leq 30$ 的设计要

求,同一象限的外中内硬度平均值差值符合设计不大于 3.0 的要求,具有较好的抗 SSC 能力^[2]。

表 9 洛氏硬度 HRC

试样 编号	第一象限				第二象限				第三象限				第四象限			
	外	中	内	差值	外	中	内	差值	外	中	内	差值	外	中	内	差值
1	25.2	25.0	26.1	1.1	27.0	25.8	26.1	1.2	27.3	27.2	27.6	0.4	27.3	27.9	26.8	1.1
2	26.8	27.0	27.4	1.4	26.0	26.5	27.7	1.7	27.0	27.0	24.9	2.1	27.7	27.4	27.1	0.6

3.4 抗硫化氢腐蚀试验

硫化氢应力腐蚀是一种瞬时断裂的腐蚀试验,即在应力作用下,经过一定的时间,产生裂纹扩展,从而脆性断裂。

实验室常用 NACE 中 A 法对材料的应力腐蚀试验进行评价,NACE 中 A 法是一强制性的评价方法,其操作简单并且应力情况明确,试验后又能得到断裂或未断裂的明确结论,强制应用于高酸性环境

下的所有低合金管材。一般需要模拟现场实际工况,利用高温高压恒载荷的方法对油井管进行环境开裂适用性评价^[6]。

抗硫化氢试验试样力学性能如表 10 所示。

对两组试验样品采用 NACE TM0177—2016 标准中规定的方法 A 进行硫化氢应力腐蚀试验,试验加载载荷为 644 MPa,试验周期 720 h,测试结果见表 11。

表 10 抗硫化氢试验试样力学性能

委托编号	拉伸				HRC
	$R_{10.7}/MPa$	R_m/MPa	$A/\%$		
1	774	872	20.0	26.5,26.1,25.4	
	765	854	20.5	25.3,26.2,25.6	
2	815	894	19.0	27.1,26.6,27.3	
	809	884	19.0	27.5,26.9,27.2	
API 5CT 标准	758 ~ 828	≥ 793	≥ 16	≤ 30	

表 11 抗硫化氢应力腐蚀测试结果

样号	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3
应力加载下保持时间/h	大于 720	大于 720	大于 720	大于 720	310	11

4 工业化试验

4.1 钢的化学成分

冶炼化学成分具体如表 12 所示。轧制规格为 $\phi 153.67 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ 。

4.2 热处理后力学性能

工业化试验的热处理制度设计为: 淬火温度

$890 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, 加热保温 50 min 后水淬, $700 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 回火, 70 min 保温后空冷, 热处理后力学性能见表 13, 1 号为钢管头部取样, 2 号为尾部取样, 从表中结果可以看出力学性能控制偏差很小。

力学性能如表 13 所示, 冲击试验试样缺口形状为 V 型, 取样方向横向, 试样尺寸 $7.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$, 试验温度为 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

表 12 化学成分控制(质量分数)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Ni	Al	稀土
0.28	0.25	0.43	0.009	0.003	1.37	0.64	0.02	0.12	0.039	0.000 7

表 13 工业化试验钢管性能

样号	$R_{0.7}$ /MPa	R_m /MPa	A /%	剪切面积百分比/%			冲击功/J		
				1	2	3	1	2	3
1	778	889	28	100	100	100	134	143	147
2	770	882	29	100	100	100	135	133	139
API 5CT 标准	758 ~ 828	≥ 793	≥ 16			≥ 75			≥ 24

4.3 硬度结果

从 $\phi 153.67 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ 钢管取样做硬度检验,

分四个象限, 同一象限的外壁、中壁、内壁硬度平均值及差值结果见表 14, 符合标准要求。

表 14 硬度值

第一象限				第二象限				第三象限				第四象限			
外	中	内	差值	外	中	内	差值	外	中	内	差值	外	中	内	差值
24.4	23.8	23.8	0.6	24.9	25.0	26.1	1.2	24.8	26.0	26.6	0.6	24.1	24.9	25.4	1.3

4.4 夹杂物结果

钢管的非金属夹杂物结果见表 15, 粗系 B 类夹杂物作为裂纹源可引起硫化氢应力腐蚀 A 法试验早期断裂。表面夹杂物和内部夹杂物均有可能成为裂纹源。氢致开裂试验中 A 类硫化物类、B 类氧化

铝类和 D 类球状氧化物均可形成氢鼓泡, 最终导致试样早期断裂^[7]。

4.5 抗硫化氢试验结果

表 16 为抗硫化氢试验结果, 1 号试样有一支 544 h 断裂, 而 2 号试样有一支 374 h 断裂。

表 15 夹杂物、晶粒度检验结果

编号	A 类粗	A 类细	B 类粗	B 类细	C 类粗	C 类细	D 类粗	D 类细	D _s 类	晶粒度
1	0	1	0	0.5	0	0	0	0.5	1	9
2	0	1	0	0.5	0	0	0	0.5	1	9

表 16 抗硫化氢试验结果(试验加载载荷 644 MPa)

样号	1-1	1-2	1-3	1-1	1-2	1-3
应力加载下保持时间/h	大于 720	大于 720	544	大于 720	374	大于 720

- 对策分析[J]. 华东科技:学术版,2016,(12):42.
- [2] 陈冬叶. 浅谈建筑工程的概、预算阶段的造价控制[J]. 现代经济信息. 2012,(7):258.
- [3] 黎扬标. 提高公路工程概预算编制质量的探讨[J]. 重庆交通学院学报. 2001,(1):83-85.
- [4] 王钧. 浅析石油企业工程项目审计[J]. 财经界. 2014,(12):241.

(上接第63页)

5 结论

(1) 经过中试试验选定了该钢级的钢种成分, 经轧制及热处理后性能稳定性较好, 抗硫化氢能力较好。

(2) 进行工业化试验, 采用调质热处理工艺, 性能稳定满足要求。

(3) 抗硫化氢检验达到 100% 通过率难度较大; 屈服强度控制在 758 ~ 800 MPa 范围内抗硫化氢能力更好一些。

参 考 文 献

- [1] 刘中柱. 纯净钢及其生产技术[J]. 中国冶金, 1999,(4):12-15.
- [2] 李昱坤. API 标准 C110 套管与国内外 110Ksi 钢级抗硫管制造工艺对比[J]. 热加工工艺, 2012,41(16):60-62.
- [3] 徐东林. 几种合金元素对油套管钢 H₂S、CO₂ 腐蚀的影响[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(1):20-23.
- [4] 闫凯. 合金元素和热处理工艺对 C110 套管性能影响的分析[J]. 热加工工艺, 2018, 47(20):90-92.
- [5] 林勤. 稀土在石油套管钢中的应用研究[J]. 中国稀土学报, 1996, 14(2):160-165.
- [6] 王哲. 110Ksi 套管应力腐蚀行为研究[D]. 成都:西南石油大学, 2015.
- [7] 穆瑞三. 油套管和管线管抗硫化氢腐蚀性能与夹杂物的关系[J]. 钢管, 2015, 44(4):17-21.