# 高强度抗硫化氢应力腐蚀油套管的研制*

宋江波，郭智韬，张学颖

（内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心，内蒙古 包头 014010）

**摘 要：** 文章主要叙述了抗硫化氢腐蚀性能的影响因素和控制要点。结合包钢的生产实践，生产出了具有自主知识产权的抗硫化氢应力腐蚀套管，产品具有良好的抗 $H_2S$ 腐蚀性能。经使用证明，产品性能良好达到国内同类产品的水平。

**关键词：** 套管；应力腐蚀；硫化氢

**中图分类号：** TG335.7 **文献标识码：** B **文章编号：** 1009－5438(2019)04－0048－04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.04.012

# Development of High Strength Hydrogen Sulfide Stress Corrosion Resistant Casing

*Song Jiang－bo, Guo Zhi－tao, Zhang Xue－ying*

(*Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

**Abstract:** In the paper, the influencing factors and control main points of resistance to hydrogen sulfide corrosion are mainly described. The hydrogen sulfide stress corrosion resistant casing with independent intellectual property rights is produced combining with the production practices of Baotou Steel, which is with good resistance to $H_2S$ corrosion. It is proved after being used that the product performances are good and can reach the level of domestic like products.

**Key words:** casing; stress corrosion; hydrogen sulfide

随着世界经济的飞速发展，人类社会对石油资源的需求、依赖日益增加。因此，对石油资源的开采力度不断加大，其开采的难度也在不断增加，仅符合API标准的油套管已经无法满足使用要求，迫切需要高性能的非API油井管例如深井开采、热稠油开采和硫化氢腐蚀环境开采等。这就要求石油专用管材在特殊的地质开采条件下，必须具备相应的特殊使用性能。普通套管在用于含硫化氢的油气资源开采时，套管在使用应力和湿硫化氢环境作用下，往往会在受力远低于其本身屈服强度时突然发生脆断（这种现象称为硫化氢应力腐蚀），轻者造成套管柱或整口井报废，重者会造成井喷，使硫化氢随油气一同外溢，造成整台钻机及周围生态环境的巨大破坏。因此，开采含硫化氢的油气资源就必须使用抗硫化氢套管。

## 1 技术要求

### 1.1 化学成分及力学性能要求

API Spec 5CT标准对90 ksi钢级抗 $H_2S$ 腐蚀油套管的化学成分及力学性能要求见表1、表2。

* 收稿日期：2019－06－05

作者简介：宋江波（1972－），女，内蒙古包头市人，硕士，高级工程师，现从事无缝管产品研发工作。

表 1　API Spec 5CT 对 90 ksi 钢级油套管化学成分(质量分数)　　%

| C | Mn | P | S | Cr | Mo | Ni |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ≤0.35 | ≤1.20 | ≤0.020 | ≤0.010 | ≤1.50 | 0.25 – 0.85 | ≤0.99 |

表 2　API Spec 5CT 对 90 ksi 钢级油套管性能规定

| 屈服强度 /MPa | 抗拉强度 /MPa | 伸长率 /% | 0 ℃夏比吸收能(全尺寸) /J | | *HRC* |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 纵向 | 横向 | |
| 621 ~ 724 | ≥689 | ≥19 | ≥53 | ≥26 | ≤25.4 |

### 1.2　淬透性—马氏体最小百分比

淬硬是体现规格、壁厚、化学成分及奥氏体化/淬火工艺所形成的综合性能。

全壁厚硬度试验应在每一生产流程的淬火后、回火前进行。取一只淬火状态的整管体试样,作为其淬硬情况的表征,其硬度值应等于或大于公式的计算值。该硬度为马氏体最少为 90% 时的硬度值。

对应于最小 90% 马氏体的硬度值计算公式:$HRC_{min} = 58 \times w(C) + 27$。

### 1.3　对抗硫化氢应力腐蚀性能要求

采用 ANSI – NACE TM0177 标准的要求测定产品室温下的抗硫化物应力开裂性能,采用方法 A 光滑拉伸试验进行检验 SSC 应力腐蚀试验。

BT90SS 氢致开裂门槛应力 $\geq 0.90\ YS_{min}$,最小屈服强度 = 559 MPa。

## 2　硫化氢应力腐蚀性能的因素

### 2.1　化学元素影响

(1) P、S、以及有害元素 As、Sn、Pb、Sb 和 Bi 的含量应尽可能低,因为它们是很强的脆化晶界元素。此外,MnS 夹杂是氢致裂纹发源地,故 S 应尽量低,P 容易造成微观偏析,降低氢致开裂门槛应力。

(2) Mo、Cr、Ti、Nb、V 均为抗 $H_2S$ 的合金元素,因为它们均为晶界韧化元素,另外它们的碳化物是氢的不可逆陷阱,可形成弥散的碳化物,故上述元素有利于提高氢致开裂门槛应力。对 Mo 和 Cr 来说,除上述两个作用外,它们能在表面形成阻碍 $H_2S$ 进入的钝化膜,其中 Mo 更为有效,故 Cr 和 Mo 是抗 $H_2S$ 最重要的合金元素。为使设计简化且降低成本,可以不用 Ti,Nb,和 V,而仅用 Cr 和 Mo。

(3) Mn 不利于抗 $H_2S$,一方面它是晶界脆化元素,另一方面 Mn 含量高,容易形成带状组织和微观偏析(Mn 和 P 是影响偏析的最重要元素),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 $H_2S$ 的有害程度比 Si 要小,故选 Mn 作为提高强度的合金元素[1]。

### 2.2　钢管的强度和硬度的影响

硫化氢应力腐蚀在不同强度级别的钢管中均可发生。有研究表明钢管的强度对抗硫化氢应力腐蚀的影响较大,一般来讲,随着强度和硬度增加,材料的 SSCC 敏感性增加。通过大量的试验发现屈服强度小于等于 700 MPa 时,屈服强度增加使抗硫化氢应力腐蚀门槛值增加。但是,当屈服强度大于 700 MPa时抗硫化氢应力腐蚀门槛值 $\sigma_c$ 急剧下降,产生硫化氢应力腐蚀的倾向增大。90 ksi 钢级的屈服强度为 621 ~ 724 MPa,这种强度范围恰处在硫化氢应力腐蚀敏感区。为了降低这种强度级别套管对硫化氢应力腐蚀的敏感性,提高它们的抗硫化氢性能,效的措施是采用高温调质热处理工艺,得到适当低的屈服强度和硬度[2]。

### 2.3　钢管组织的影响

经研究表明,均匀一致的回火马氏体组织和适当低的屈服强度对抗硫化氢应力腐蚀有利。因此,采用高温调质的工艺作为最终热处理制度对抗 $H_2S$ 有利。回火温度愈高,对抗 $H_2S$ 性能愈有利,因此采用淬火后高温回火工艺进行热处理。

### 2.4　钢中非金属夹杂物的影响

一般认为钢材中的夹杂物(尤其是长条状 MnS 系夹杂物)有损于抗 $H_2S$ 腐蚀性能,是导致氢致裂纹的主要原因。夹杂物对抗硫化氢应力腐蚀的影响主要决定于它的形态,夹杂物在轧制过程中发生形变,沿轧制方向形成线状或长条状,从而导致钢材性能的各向异性,故具有较大的危害性。

## 3　腐蚀套管的钢种设计

API 标准中对 90 ksi 钢级成分没有特别规定,

仅对其机械性能进行了要求，因此成分设计主要从各项性能和提高抗硫化氢应力腐蚀能力两方面考虑。由于轧成无缝管后要进行调质处理，因此塑性和韧性完全可以满足用户要求(即API标准)，而最关键的是强度和抗$H_2S$腐蚀性能。通过控制C和Mn含量满足强度要求，加入合金提高钢的淬透性，围绕如何提高抗$H_2S$腐蚀性能来选择合金元素和热处理工艺。通过分析各合金元素对硫化氢应力腐蚀影响因素确定所需加入的合金元素。

根据合金元素在钢中的主要作用，选Cr和Mo作为主要抗$H_2S$腐蚀元素，以保证不发生氢致沿晶断裂并使氢致开裂门槛应力不低于0.90 $YS_{min}$最小屈服强度；控制S和P等有害元素的含量，从而提高钢的耐腐蚀性能。由前面分析可知BT90SS钢级的屈服强度正好在700 MPa这个范围内，为了提高其抗$H_2S$腐蚀的能力，课题组主要是通过提高耐腐蚀元素铬和钼的含量提高强度及抗腐蚀能力。

## 4 生产工艺路线

铁水预处理→顶底复吹转炉冶炼→LF炉外精炼→VD真空处理→圆坯连铸→管坯加热→穿孔→连轧→定径→冷床冷却→锯切→热处理→探伤→检查。

## 5 试制结果

### 5.1 化学成分

实际生产中严格执行合金元素窄范围控制，降低磷、硫及五害元素含量。化学成分检验分析结果，采用转炉冶炼—精炼—VD—连铸生产的圆坯化学成分有害元素及残余元素较低，有利于石油套管的使用安全性。

### 5.2 金相组织及非金属夹杂物

钢中夹杂物的形态、大小和数量不仅影响钢的内在质量而且影响成品管的使用性能。为减少夹杂物含量，通过LF炉白渣精炼，底部吹氩进行搅拌增加钢液流动，使夹杂物充分上浮，得到有效去除。高倍金相检验的统计结果表明，套管热处理后的金相显微组织均匀、为均匀的回火马氏体组织，非金属夹杂含量低，有利于提高套管的耐腐蚀性。

### 5.3 淬透性一马氏体最小百分数

硬度检验结果见表3，套管断面硬度较均匀，符合API 5CT标准对90 ksi钢级的要求。

### 5.4 力学性能

试样经过热处理后完全符合API 5CT标准对90 ksi钢级的要求。

力学性能检验结果见表4。

表3 高强度抗硫化氢油套管可淬硬性试验数据

| API 5CT规定最小值 | HRC | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 第1象限 | | | 第2象限 | | | 第3象限 | | | 第4象限 | | |
| | 内 | 中 | 外 | 内 | 中 | 外 | 内 | 中 | 外 | 内 | 中 | 外 |
| 41.0 | 50.9 | 48.3 | 51.4 | 50.2 | 48.5 | 51.0 | 51.0 | 48.6 | 51.3 | 50.0 | 48.5 | 50.9 |

表4 力学性能检验结果

| $R_{t0.5}$ /MPa | $R_m$ /MPa | $A$ /% | $KV_8$ 纵向(0 ℃) 10 mm × 10 mm × 55 mm/J | 回火后 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | HRC | 硬度差 |
| 627～716 | 730～807 | 23～30 | 120～168 | 18.2～21.2 | 0.2～1.5 |

### 5.5 抗硫化氢应力腐蚀性能

经NACE TM 0177 A法720 h试验.结果表明所研制的抗硫化氢套管具有很好的抗硫化氢应力腐蚀性能。其抗硫化氢应力腐蚀门槛值超过API 5CT 80% $YS_{min}$的要求，达到90% $YS_{min}$。

## 6 结束语

包钢开发出具有自主知识产权的90 ksi高强度抗硫化氢应力腐蚀套管，通过检验和使用，性能完全达到美国石油协会API 5CT的要求，具有很好的抗硫化氢应力腐蚀性能，实物质量达到国内同类产品的水平。抗硫化氢应力腐蚀套管的研制成功，使公

司具备了生产抗硫化氢套管的能力，进一步完善了自己的产品结构，增强了企业在国内外市场的竞争力，在企业取得良好经济效益的同时，也带来了很好的社会效益。

## 参 考 文 献

[1] 李呐，李晨光，汤智涛，等. 抗 $H_2S$ 石油套管钢的设计 [J]. 金属学报，1998，34(10)：1073－1076.

[2] 毕永德，许文妍，赵游云. 抗硫化氢应力腐蚀石油套管系列产品的开发与应用 [J]. 天津冶金，2005，(6)：23－25.

(上接第 38 页)

环向断续应力裂纹是根源，穿孔中演变成内离层，毛管穿得越薄，其焊合作用越大；内径减小是内离层缺陷暴露出来的动力，斜轧管环节温度高、减壁过程中内径几乎没有减小，“焊合”作用进一步加大；定径时虽然内径减径率与连轧管机组相近，但原来的离层“焊合”了，导致鼓包几乎消失。

## 4 预防措施

只要明确了大直径连铸圆管坯应力裂纹形成机理及其带来的轧管缺陷，预防措施也就明确了。铸坯外表面应力裂纹的预防由炼钢工序来控制，措施容易落实到位；心部应力裂纹由连铸低温段冷却与轧管加热低温段升温两个环节的应力共同作用产生，需要达成共识，共同控制和落实预防措施。综上所述，预防心部应力裂纹需要控制三个因素：一是防止炼钢连铸低温段冷却产生的心部拉应力过大，二是避免轧管加热时低温段升温叠加的心部拉应力过大，三是提高铸坯心部冶金质量水平及抗裂性。如这三者都控制到位，则能最大程度地避免产生铸坯心部裂纹风险。

### 4.1 炼钢连铸环节的预防措施

对容易出现心部应力裂纹的大直径连铸圆管坯，工艺上要求缓冷，并根据实际生产情况制定相应措施，以保证连铸坯的缓冷效果。

### 4.2 轧管加热环节的预防措施

适当减慢轧管加热过程中低温段升温速度是重要的预防措施。可参照易裂钢加热工艺制度试行加热作对比，即控制入炉时的炉温、延长低温段的加热时间，使钢坯在低温段的升温速度降到较低水平。

## 5 结语

通过分析大直径连铸圆管坯应力裂纹形成机理及其在轧管过程中的演变情况，能更好地分析理解相应轧管缺陷的来龙去脉，有利于找出关键因素并采取措施进行预防。大直径连铸圆管坯心部应力裂纹一般是铸坯冷却环节与轧管加热环节产生拉应力的合力过大所致，针对规格品种，从全流程角度优化铸坯缓冷工艺和轧管加热升温制度，明确需要炼钢与轧管工序协同落实工艺要求和预防措施，才能有效控制其危害。

## 参 考 文 献

[1] 中国机械工程学会热处理专业分会. 热处理手册(第 3 版第 1 卷) [M]. 北京：机械工业出版社，2001.

[2] 刘谦. 4130X 气瓶管内壁圈裂原因探究及解决办法 [J]. 中国冶金. 2016，26(4)：57－61.

[3] 周梦雄. 钢管内表面鼓包形成原因分析 [J]. 轧钢. 2006，23(4)：26－27.