BT110TS 抗挤毁抗硫化氢腐蚀专用套管开发*

王丽妍[1,2],计云萍[1],石晓霞[1,3]

(1. 内蒙古科技大学材料与冶金学院,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心,内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古包钢钢联股份有限公司钢管公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 文章设计的BT110TS高抗挤毁及抗硫化氢腐蚀专用套管钢种为26CrMoVNbRE,采用转炉冶炼、LF精炼、VD真空处理、圆坯连铸、环形炉加热、菌式穿孔机穿孔、PQF连轧、张减径、调质处理工艺进行小批量试制,对套管外径壁厚、力学性能、显微组织、残余应力、抗挤毁性能及SSC抗硫化氢腐蚀性能进行检测,各项指标均满足技术要求,抗挤毁强度标准推荐值38%以上,采用NACE 0177标准A法,加载应力606 MPa,720 h后试样未断裂,试样表面光滑无裂纹。

关键词: BT110TS; 抗挤毁; 抗 H_2S 腐蚀; 石油套管

中图分类号: TE934$^+$.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2020)06-0041-05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.06.012

Development of BT110TS Special Casing Resistant to Collapse and Hydrogen Sulfide Corrosion

Wang Li-yan[1,2], *Ji Yun-ping*[1], *Shi Xiao-xia*[1,3]

(1. *School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
2. *Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*;
3. *Steel Tube Co. of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The steel grade for BT110TS special casing highly resistant to collapse and hydrogen sulfide corrosion designed in the article is 26CrMoVNbRE, the small-batch trial production is with converter smelting, LF refining, VD vacuum treatment, continuous casting of round billet, heating with annular furnace, piercing with cone roll piercing mill, PQF tandem rolling, stretch reducing, quenched and tempered process as well as the outer diameter and wall thickness, mechanical properties, microstructure, residual stress, collapse resistance and SSC hydrogen sulfide corrosion resistance of casing are detected. All the indicators could meet the technical requirements, the recommended value of standard for collapse resistance was over 38%, NACE 0177 standard A method was used, loading stress was 606 MPa, sample did not break after 720 h and surface of sample was smooth without cracks.

Key words: BT110TS; resistant to collapse; resistant to H_2S corrosion; oil casing

---

* **收稿日期:** 2020-07-13

作者简介: 王丽妍(1984-),女,河北省蔚县人,在读硕士,工程师,现从事化检验及科研工作。

国内外约1/3的油气田存在硫化氢腐蚀，作为油气开采的伴生气体，在水的作用下，对采油采气用油井管腐蚀极为严重，造成油套管腐蚀壁厚减薄、腐蚀穿孔及应力腐蚀断裂。另外，我国西北地区的油气田，大多处于岩盐层、泥岩层、膏岩层，高地层压力状况下的气井，经常会发生套管被挤毁的失效事故，因挤毁与硫化氢腐蚀带来的失效不仅严重影响了气田生产成本，同时也为人身与环境安全带来严重的威胁。BT110TS作为包钢自主研发的非API spec 5CT标准[1]抗硫化氢腐蚀抗挤毁专用套管(简称BT110TS)，在成分设计上，采用了中碳低锰CrMo合金兼V、Nb、RE微合金化的钢种设计，在冶炼连铸过程中采用了洁净钢技术、夹杂物变形变性技术，在轧制过程中采用缓慢加热、低温穿孔技术，结合淬火+高温回火调质热处理，试制的BT110TS实现了高强高韧、高抗挤毁、高抗硫化氢腐蚀的技术要求。

1 关键技术指标设计

1.1 钢种及化学成分设计

碳元素是保证套管高强度最有效的合金元素，但碳含量过高，一方面，容易在淬火过程中产生淬火裂纹，另一方面，强度增加，冲击韧性降低，因此一般控制在0.35%以下为宜。Si作为镇静钢有效加入元素，能提高钢的屈服强度，但延展性与韧性受到消极影响，因此控制在0.35%以下最佳。Mn元素能有效提高钢的强度与淬透性，但其含量过高容易造成偏析，不利于钢的组织性能均匀稳定。适当添加提高淬透性有效元素Cr、Mo等可以弥补碳含量降低对淬透性的不利影响，另外，Cr、Mo的添加在钢中起到一定的固溶强化作用，而且作为氢的强陷阱，能有效提高钢的耐硫化氢应力腐蚀性能，但CrMo合金特别是Mo合金价格昂贵，添加时需要考虑成本。V是强碳化物形成元素，V的碳氮化物在铁素体中细小弥散析出，可以在回火的过程中进一步达到析出强化的效果，可以有效地钉扎位错的运动，阻碍滑移系的开动，延缓压溃失稳的过程。Nb的加入使得钢在热轧时可以推迟奥氏体再结晶，从而达到细晶强化韧化的作用，另外，在随后的冷却及热轧过程中，Nb(C,N)粒子弥散析出，又能起到析出强化的作用。稀土在钢中能净化钢质，发挥夹杂物变形变性作用以及微合金固溶强化作用，但稀土含量不宜过高，稀土夹杂团絮作用造成大的非金属夹杂，不利于材料的综合力学性能与耐蚀性。P、S作为钢中有害残余元素，应尽量去除，设计的BT110TS钢种为26CrMoVNbRE，具体化学成分见表1。

表1 26CrMoVNbRE化学成分(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Cr+Mo+V+Nb	RE加入量
≤0.3	0.15~0.25	0.4~0.5	≤0.015	≤0.002	≤2.0	适量

1.2 生产工艺设计

由于BT110TS抗硫化氢腐蚀抗挤毁专用套管设计的钢种26CrMoVNbRE属于中碳低合金钢，根据目前包钢的生产设备及生产中碳低合金CrMo无缝管的工艺，设计的BT110TS生产工艺如下：高炉铁水→铁水预处理(预脱硫)→100 t顶底复吹转炉冶炼→LF钢包炉外精炼→VD真空脱气处理→夹杂物变形变性处理→圆坯连铸→管坯检验→管坯环形炉加热→菌式穿孔机斜轧穿孔→PQF三辊连轧→张减径定径→冷床冷却→锯切→矫直→探伤。BT110TS高强高韧，因此需要对无缝管进行淬火+高温回火处理，获得均匀单一的索氏体组织。热处理性能合格的无缝管进行螺纹加工。本次试制的BT110TS主要应用于复杂工况天然气开采，因此配套了包钢自主研发的BT-1气密扣。

1.3 技术指标设计及要求

影响套管抗挤毁强度的因素主要有管体的强度、壁厚不均度、外径椭圆度、残余应力及径壁比[2-3]。影响套管抗硫化氢腐蚀的关键因素有材料的强度、显微组织、非金属夹杂物及有害元素[4-6]。110 ksi钢级的油套管，屈服强度过高，不利于硫化氢应力腐蚀。套管的强度可以通过热处理工艺进行调质，同时获得均匀单一的回火索氏体。本次试制的BT110TS规格为Φ139.7 mm×7.72 mm，设计的技术指标见表2，壁厚不均度要求不大于12%，外径椭圆度要求不大于0.5%。

表 2　关键技术指标

屈服强度 /MPa	抗拉强度 /MPa	延伸率 /%	0 ℃冲击功 /J	洛氏硬度 HRC	残余应力 /MPa	抗挤溃强度 /MPa
758 ~ 862	≥793	≥18	≥120	≤30	≤50	≥51.6

2　试制结果及分析

本次试制规格为 Φ139.70 mm × 7.72 mm 的 BT110TS 抗硫化氢腐蚀抗挤毁套管，试制 135 t，对其各相关性能所做的检验结果如下。

2.1　尺寸控制

随机抽取热处理后的 BT110TS 抗硫化氢腐蚀抗挤毁专用套管用无缝管（热处理后）6 支，编号 1#—6#，测量的壁厚及外径，测量数据见表 3。

表 3　外径及壁厚检测结果

编号	外径最大值 /mm	外径最小值 /mm	壁厚最大值 /mm	壁厚最小值 /mm	外径椭圆度 /%	壁厚不均度 /%
1#	139.95	139.42	5.93	5.32	0.38	10.8
2#	139.93	139.47	5.94	5.35	0.33	10.5
3#	139.89	139.43	5.89	5.36	0.33	9.4
4#	139.88	139.41	5.91	5.34	0.34	10.1
5#	139.97	139.45	5.94	5.39	0.37	9.7
6#	139.99	139.42	5.93	5.41	0.41	9.2

注：外径椭圆度 =（最大外径 - 最小外径）×2/（最大外径 + 最小外径）；壁厚不均度 =（最大壁厚 - 做小壁厚）×2/（最大壁厚 + 做小壁厚）。

从表 3 抽检产品尺寸检测及计算结果可以看出，外径椭圆度均控制在 0.45% 以内，满足技术指标（≤0.45%）的要求，壁厚不均度均控制在 11% 以内，满足技术指标（≤12%）的要求。

2.2　残余应力检测结果

随机抽取热处理后的 BT110TS 抗硫化氢腐蚀抗挤毁专用套管用无缝管管头管尾 6 支，截取 450 mm长度管样（约外径的 2.5 ~ 3.0 倍），编号 1#—6#，使用开槽法对套管管体残余应力进行检测，环切法测量残余应力实物照片见图 1，试样切割前后外径及壁厚测量位置见图 2。

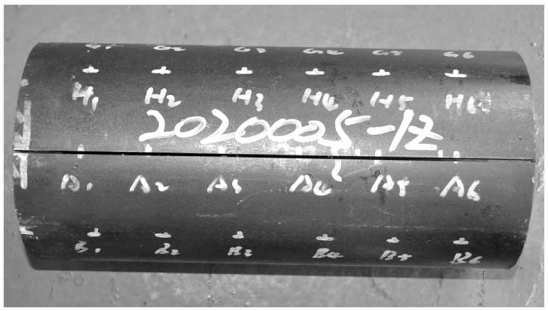


图 1　环切法测量残余应力实物照片

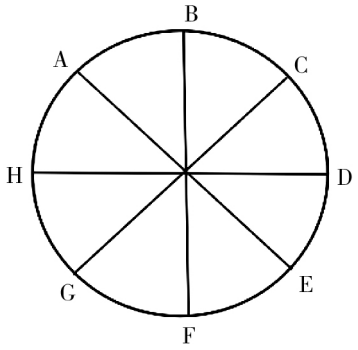


图 2　切割前后外径及壁厚测量位置

试样切割前分别沿着轴向每隔 80 mm 测量至少 4 个点外径和 8 个点的壁厚，试样切割后测量切割前测量位置的外径，求取切割前后平均外径及平均壁厚，根据公式（1）计算残余应力。

$$\sigma_{res} = Et_{cave}(1/D_{bc} - 1/D_{ac})/(1 - \upsilon_2) \quad (1)$$

式中，σ_{res} 为残余应力，MPa；E 为弹性模量，取值 206.9×10^9 N/m^2；D_{ac} 为切割后试样平均外径，mm；D_{bc} 为试样切割前平均外径，mm；t_{cave} 为平均壁厚，mm；υ 为泊松比，取值 0.3；根据测量结果利用公式（1）计算试样的残余应力见表 4。

表4 BT110TS 残余应力测试结果 MPa

编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
残余应力	31	22	28	26	29	28

2.3 力学性能及金相组织检测结果

将检测完成残余应力的试样加工成拉伸试样与纵向V型冲击试样，试样尺寸参考API spec 5CT标准要求，显微组织在完成硬度性能检测的试样上进行。力学性能主要测试拉伸性能(屈服强度、抗拉强度、延伸率)、0 ℃实验条件下冲击功及洛氏硬度。拉伸性能测试采用WAW－600 C型液压伺服拉伸机，冲击功采用NI 750摆锤实验机，洛氏硬度采用LC－200 RB全自动洛氏硬度计。检测完洛氏硬度的试样垂直轧制方向进行不同目数砂纸抛磨，抛光后用苦味酸加洗涤剂对原始奥氏体晶粒进行腐蚀，采用标准ASTM E 112进行评级。观察完原始奥氏体晶粒继续抛光后采用4%硝酸酒精溶液进行显微组织腐蚀，原始奥氏体晶粒即显微组织观察均采用OM蔡司显微镜。试样的力学性能检测结果见表5，非金属夹杂、显微组织及原始奥氏体晶粒度见表6。

表5 BT110TS 力学性能检测结果

编号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%	0 ℃冲击功/J	洛氏硬度 HRC
1#	805 811	866 859	25 26	158 159 163	27.5 27.3 26.1
2#	813 813	871 865	25 25	166 151 168	27.1 26.5 27.1
3#	809 807	849 865	24 26	159 168 151	27.3 26.2 27.5
4#	810 805	868 868	26 25	154 159 154	26.8 26.9 26.8
5#	811 813	879 869	25 25	169 152 153	26.9 27.6 26.9
6#	815 810	861 865	26 25	160 159 153	26.1 26.9 27.2
技术要求	758～862	≥793	≥18	≥120	≤30

表6 BT110TS 非金属夹杂、显微组织及原始奥氏体晶粒检测结果

编号	A/级	B/级	C/级	D/级	Ds/级	显微组织	晶粒度/级
1#	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	回火S	10.5
2#	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	回火S	10.0
3#	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	回火S	10.5
4#	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	回火S	10.5
5#	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	回火S	10.0
6#	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	回火S	10.0
技术要求	≤1.5	≤1.5	≤1.5	≤1.5	≤1.5	回火S	≥8

2.4 抗挤毁性能检测结果

抗挤毁性能表征的技术参数为外压至失效的压溃值，试验设备采用SW LPTS－200水压增压系统，外压至失效的压溃值及与API Bul 5C2[7]推荐值的比值见表7。

表7 抗挤毁(压溃)试验检测结果

编号	试样压溃值/MPa	API Bul 5C2 推荐值/MPa	BT110TS 压溃设计值/MPa	试样压溃值/API Bul 5C2 推荐值
1#	78.6	51.6	67.1	1.52
2#	79.8	51.6	67.1	1.55
3#	78.9	51.6	67.1	1.53
4#	78.6	51.6	67.1	1.52
5#	78.8	51.6	67.1	1.53
6#	78.9	51.6	67.1	1.53

规格为 Φ139.7 mm×7.72 mm 的 110 ksi 钢级套管，API Bul 5C2 标准[7] 推荐抗挤毁(压溃)值为 51.6 MPa，同规格 BT110TS 抗挤毁抗硫化氢腐蚀专用套管设计的抗挤毁值为 67.1 MPa(API Bul 5C2 推荐值×130%)，从表 7 抗挤毁(压溃)试验检测结果可以看出，1#—6# 试样实测抗挤毁(压溃)值为 78.6～79.8 MPa，是 API Bul 5C2 标准[7] 推荐值的 1.52～1.55 倍，超出 BT110TS 抗挤毁设计值10 MPa 以上。

2.5　硫化氢应力腐蚀检测结果

随机抽取 BT110TS 试样进行硫化氢应力腐蚀性能检测，采用 NACE 0177—2005 标准[8] A 法光滑拉伸试验，试样加工尺寸为小尺寸试样(Φ3.18 mm)，加载应力为技术要求最低屈服强度的 80%(758 MPa×80%)，在 A 溶液(5% NaCl + 0.5% CH_3COOH 蒸馏水混合溶液中通入 H_2S 气体)中浸泡 720 h，试样未断裂，且试样表面无裂纹，腐蚀后的试样形貌见图 3。

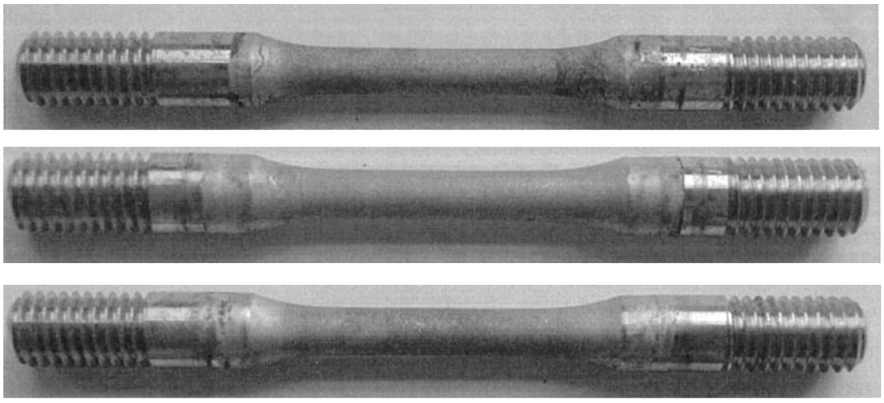


图 3　720 h 腐蚀后试样形貌

从图 3 可以看出，浸泡 720 h 的试样未发生断裂失效，且腐蚀结束后试样表面未发现裂纹，说明采用 26CrMoVNbRE 生产的 BT110TS 抗硫化氢腐蚀及抗挤毁专用套管抗 SSC 性能完全满足标准技术要求。

3　结论

(1) 抗硫化氢应力腐蚀要求强度不宜过高，而良好的抗挤毁性能必须有高的强度作保证，为了解决以上矛盾，通过细晶强化韧化，增加提高抗硫化氢应力腐蚀的元素 Cr、Mo、V 和 Nb，根据 BT110TS 技术要求，设计的钢种为 26CrMoVNbRE。

(2) 26CrMoVNbRE 试验钢经过转炉冶炼、LF 精炼、VD 真空处理、圆坯连铸、环形炉加热、斜轧穿孔、三辊连轧、张减径、调质热处理，强度达到 800 MPa左右，冲击韧性达到 160 J 左右，强韧比约为 5，完全满足标准对承压管强韧比不大于 10 的要求。

(3) 轧制规格为 Φ139.7 mm×7.72 mm，BT110TS 抗硫化氢腐蚀抗挤毁专用套管外径椭圆度控制在 0.45% 以下，壁厚不均度控制在 12% 以下，通过热处理后带温矫直，残余应力控制在 50 MPa 以内，抗挤毁值超过标准推荐值 38% 以上。

(4) 硫含量控制在 0.003% 以下，非金属夹杂物均控制在 1.0 级以下，采用 NACE 0177—2005 标准 A 法光滑拉伸试验，加载应力 606 MPa，在 A 溶液中浸泡 720 h，试样未断裂，且表面无裂纹。

参　考　文　献

[1] API spec 5CT 10th，油管与套管规范 [S].

[2] 王建军，林凯，申昭熙，等. 几何尺寸影响下的高钢级套管挤毁变形探讨 [J]. 石油机械，2010，38(3)：72－74.

[3] 胡文平，张来斌，樊剑春. 套管挤毁问题研究现状及发展趋势 [J]. 石油矿场机械，2020，35(5)：1－4.

[4] 高学仕，张作龙，赵怀文. 影响石油套管抗挤能力的因素 [J]. 管道技术与设备，1994，(2)：16－20.

(下转第 87 页)

法利用氧化钙转化，回收氨水、氯化钙晶体和冷凝水，其中氨水和冷凝水回用于萃取分离工序，氯化钙作为融雪剂等外售，目前运转的情况较好。

根据以上论述，结合现稀土生产企业工艺对比，笔者认为对于萃取分离及碳沉产生的氯化铵废水推荐的处理方法是采用膜浓缩及 MVR 蒸发技术，因为 MVR 蒸发技术具有以下优点：①低能耗、低运行费用；②占地面积小；③运行平稳，自动化程度高；④工艺简单，实用性强；⑤无需原生蒸汽。

稀土冶炼分离生产工艺过程中，浓硫酸高温焙烧包头稀土矿产生的焙烧烟气，水浸液经碳酸氢铵转型或镁皂化萃取转型分别产生的硫酸铵废水或硫酸镁废水，萃取分离氨皂化及单一氯化稀土沉淀过程产生的氯化铵废水，这些废水、废气只要突出分流分治，选择合理的工艺流程，就能完全实现稀土生产过程的废水、废气资源化循环利用，创造良好的经济效益和社会效益。

3　结论

（1）三代酸法高温焙烧包头稀土矿工艺中产生的焙烧烟气，通过采用喷淋循环吸收、气液混相换热等技术组合能实现对焙烧烟气中混酸的净化富集，进而回收氟酸和硫酸，焙烧烟气中的 SO_2 经有机胺液进过吸收—解析—制酸工艺，回收的浓硫酸全部回用于稀土精矿焙烧工段，实现了资源化循环利用。

（2）P507 全捞转型产生的废水、水浸液沉淀转型废水、萃取分离及碳沉产生的氯化铵废水均可以通过除油、除钙镁后采用膜浓缩以及 MVR 蒸发技术，实现废水的资源化循环利用。

参　考　文　献

[1] 凌诚，韩旗英. 稀土生产废水零排放工艺探讨[J]. 中国稀土学报，2010，28(4)：549－550.

[2] 李良才. 稀土提取及分离[M]. 呼和浩特：科学技术出版社，2011.

[3] 王俊兰，丁文华，安卫国. 对稀土酸法冶炼污染治理的探讨[J]. 内蒙古环境保护，2003，15(4)：16－21.

[4] 马克印，蔡隆九，聂永强，等. 酸法稀土生产中酸性废水的治理及回收[J]. 包钢科技，1999，(2)：96－99.

[5] 刘祖文，唐敏康. 采用混凝技术处理稀土冶炼废水[J]. 南方冶金学院学报，2001，22(3)：220－224.

[6] 孙锦宜. 含氮废水处理技术与应用[M]. 北京：化学工业出版社，2003.

[7] 郝先库，张瑞祥. 碳酸稀土沉淀废水自回用方法[P]. 中国专利：201010238904. X，2010－07－20.

[8] 全武刚，王继江. 高浓度氯氟废水治理技术[J]. 污染防治技术，2002，15(2)：24－26.

[9] 陈莉荣，武文斐，戴宝成. 稀土硫铵废水高浓度氨氮回收试验研究[J]. 环境科学与技术，2009，32(2)：147－150.

（上接第 45 页）

[5] 刘伟，蒲晓林，白晓东，等. 油田硫化氢腐蚀机理及防护的研究现状及进展[J]. 石油钻探技术，2008，36(1)：83－86.

[6] 柳曾典. 湿硫化氢环境用低合金高强钢[J]. 石油化工设备技术，1998，19(5)：57.

[7] API Bul 5C2，套管、油管和钻杆使用性能通报[S].

[8] NACE 0177—2005，硫化氢环境中金属抗 H_2S 应力开裂及 H_2S 应力腐蚀开裂实验室试验[S].