



## 新型 L80 钢级 13Cr 马氏体油井管的开发

彭俊<sup>1,6</sup>, 李丹阳<sup>2</sup>, 丁磊<sup>1</sup>, 陈鹏飞<sup>1</sup>, 李阳<sup>3</sup>, 吴忠<sup>4</sup>, 吕传涛<sup>1</sup>, 万五霞<sup>5,6</sup>  
(1 天津钢管制造有限公司研究分院, 天津 300301; 2 中国石油塔里木油田公司物资采办事业部, 库尔勒 841000;  
3 航天长征睿特科技有限公司技术中心, 天津 300301; 4 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072;  
5 大冶特殊钢有限公司, 黄石 435001; 6 高品质特殊钢湖北省重点实验室, 黄石 435001)

**摘要:** 为满足 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 共存腐蚀环境对 L80 钢级 13Cr 油井管的需求, 通过添加 Ni、Mo、V、Nb 等合金元素开发了新型 L80 钢级 13Cr, 进行了 920~960 °C 空气淬火, 700~750 °C 高温回火工艺优化, 开展了不同耐腐蚀环境下的评价试验研究。试验结果表明, 开发的新型 13Cr 油井管的力学性能及耐硫化物应力腐蚀开裂性能, 满足 API 5CT 规范 L80-13Cr 标准要求; 符合高浓度 Cl<sup>-</sup>、微量 H<sub>2</sub>S 腐蚀环境需求; 在 CO<sub>2</sub> 腐蚀电化学测试中, 具有较高开路电位 -184 mV, 与 1Cr 碳钢耦接试验, 平均电偶电流达 1.6 μA/cm<sup>2</sup>, 具有良好的耐腐蚀性能。

**关键词:** 13Cr; 硫化物应力腐蚀开裂(SSC); CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>S; 点腐蚀

**DOI:**10. 20057/j. 1003-8620. 2024-00199 **中图分类号:** TG113. 23

## Development of a New Type L80 Grade 13Cr Martensitic Oil Well Pipe

Peng Jun<sup>1,6</sup>, Li Danyang<sup>2</sup>, Ding Lei<sup>1</sup>, Chen Pengfei<sup>1</sup>, Li Yang<sup>3</sup>, Wu Zhong<sup>4</sup>,  
Lv Chuantao<sup>1</sup>, Wan Wuxia<sup>5,6</sup>

(1 Research Institute of Tianjin Pipe Corporation, Tianjin 300301, China; 2 Purchasing Department of PetroChina Tarim Oilfield Company Material, Korla 841000, China; 3 Technology Center of Aerospace Long March Rui Tech Co., Ltd., Tianjin 300301, China; 4 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 5 Daye Special Steel Co., Ltd., Huangshi 435001, China; 6 Hubei Provincial key laboratory of high-quality special steel, Huangshi 435001, China)

**Abstract:** In order to meet the demand of Grade L80 13Cr oil well pipe in coexisting corrosion environment of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S, a new type of L80 steel grade 13Cr material was developed by adding Ni, Mo, V, Nb and other alloy elements, and the heat treatment process of 920 °C-960 °C air quenching 700 °C-750 °C high temperature tempering process was optimized and the evaluation test of corrosion resistance of materials under different corrosion resistant environments was carried out. The test results showed that mechanical property and the sulfide stress cracking resistance of the developed new type 13Cr oil well pipe met the requirements of API 5CT Grade L80 13Cr standard, It met the user's requirements of high Cl<sup>-</sup> concentration and trace H<sub>2</sub>S corrosion environment. In the electrochemical test of CO<sub>2</sub> corrosion, Grade L80 13Cr had a high open circuit potential -184 mV, and the coupling test with 1Cr carbon steel, the average galvanic current reaches 1.6 μA/cm<sup>2</sup>, and had good corrosion resistance.

**Key Words:** 13Cr; Sulfide Stress Cracking(SSC); CO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>S; Pitting Corrosion

API 5CT 规范中 L80-13Cr 马氏体油井管具有良好的抗 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能, 为经济型马氏体不锈钢管材产品, 在目前耐 CO<sub>2</sub> 腐蚀油气田中有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。

随着国内外油气田的不断开发, 腐蚀环境日趋苛刻, 特别是高温、高压、CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 共存的腐蚀环境, 对油井管的耐腐蚀性能提出了更高的要求。为适应腐蚀环境开发需求, 开发高温、高压、

CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>S 共存的腐蚀环境下的油井管材质及适用性评价, 对腐蚀性油气田开发具有重要的意义<sup>[4-5]</sup>。

通过油气田腐蚀失效案例的分析, 根据腐蚀环境的需求, 经过研究试制, 成功开发了满足实际苛刻腐蚀工况需求的 L80 钢级 13Cr 油井管产品。同时为双金属复合层油套管的开发, 提供了耐蚀材料的选择依据。

**基金项目:** 国家重点研发计划资助(2022YFB3705803), 2023 年湖北省重大攻关(JD)项目(2023BAA019)

**作者简介:** 彭俊(1982—), 男, 硕士, 高级工程师; **E-mail:** pengjun@citicsteel.com; **收稿日期:** 2024-08-09

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

表1 L80-13Cr化学成分(质量分数)  
Table 1 L80-13Cr chemical composition

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Nb	%
优化前要求	0.15~0.22	≤0.50	0.25~1.00	≤0.020	≤0.005	12.0~14.0	-	-	-	-	
优化后要求	0.15~0.22	≤0.50	0.25~1.00	≤0.020	≤0.005	12.0~14.0	0.10~0.50	0.10~1.00	0.01~0.20	0.01~0.10	
优化前 实测值(1#)	0.18	0.24	0.35	0.012	0.001	12.82	0.07	0.04	0.02	0.01	
优化后 实测值(2#)	0.20	0.22	0.54	0.011	0.001	12.65	0.37	0.41	0.10	0.05	

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料开发

为提高材料综合力学性能和耐腐蚀性能,确保油气田安全高效开发的需求,开展了材料化学成分的优化设计。适当添加Ni元素,提高材料的韧性和耐蚀性能,减少高温 $\delta$ 铁素体的形成,同时,有利于降低材料的低温冷脆转变温度<sup>[6-7]</sup>。添加适量Mo元素,提高耐点蚀性能及耐硫化物应力腐蚀开裂性能,修复耐蚀膜及提高耐蚀膜致密性的功能<sup>[8]</sup>。添加适量V、Nb元素,提高材料的高温回火温度及热处理回火稳定性,降低残余应力,同时起到细化晶粒,形成稳定的强碳化物(VC或NbC)而减少晶界析出( $Cr_{23}C_6$ )导致贫铬现象<sup>[9-10]</sup>。依据API 5CT规范对L80-13Cr要求,新优化设计的化学成分见表1,力学性能要求见表2。

表2 L80-13Cr力学性能  
Table 2 L80-13Cr mechanical properties

项目	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	伸长率/ %	全尺寸0℃夏比 冲击值/J		平均硬度 (HRC)
				横向 (T)	纵向(L)	
标准要求	552~655	≥655	≥19	≥40	≥60	≤23.0
实测值	575~642	720~780	30~36	76~114	105~152	19.2~22.5

### 1.2 试验材料生产方法

#### 1.2.1 管材生产试制

优选原材料,低五害元素、低硫磷控制,采用电弧炉冶炼,钢水防过氧化处理,出钢磷含量 $\leq 0.010\%$ 。LF精炼,保持炉内还原气氛、电极加热、氩气搅拌,确保脱硫含量 $\leq 0.003\%$ 。VD真空处理,真空条件下处理时间 $\geq 15$  min,适当调整吹氩强度,使钢水充分搅拌。真空处理后,底吹氩气充分弱搅拌,确保夹杂物上浮。采用低过热度模铸,快锻锻造成坯。为提高轧制钢管表面质

量,结合热模拟试验结果及现场验证,圆坯加热采用1150~1250℃均热,热连轧方式轧制 $\phi 244.48$  mm $\times$ 13.84 mm套管<sup>[11]</sup>。

#### 1.2.2 材料热处理

新开发的13Cr马氏体油井管,因添加了Ni等奥氏体合金元素,相较于优化前材质(见表1), $Ac_1$ 温度由原来的818℃降至788℃, $Ac_3$ 温度由原来的902℃降至898℃, $Ac_1$ 及 $Ac_3$ 温度均略有下降,13Cr材料热膨胀曲线如图1所示。为降低抗硫化物应力腐蚀敏感性,热处理工艺宜采用920~960℃高温空气淬火+700~750℃高温回火工艺。热处理后,采用API 5CT规范标准进行力学性能检验,检验结果见表2。金相检验结果为细小碳化物均匀分布的回火马氏体组织如图2所示。力学性能、金相检验合格后,进行耐腐蚀性能的评价试验。

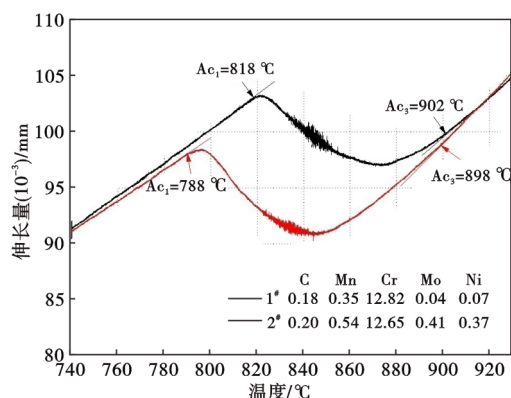


图1 L80-13Cr材料热膨胀曲线

Fig. 1 Thermal expansion curve of L80-13Cr material

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 A法耐硫化物应力腐蚀性能评价

耐硫化物应力腐蚀性能评价(SSC),采用NACE TM0177—2016方法A进行标准试样的恒载荷试验,试验采用B溶液(5.0%的氯化钠,2.5%的冰醋酸,和0.41%的醋酸钠,初始PH值3.4~3.6)。选

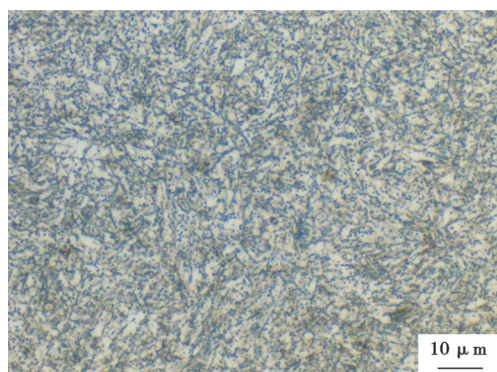


图2 L80-13Cr金相组织(回火马氏体)

Fig. 2 L80-13Cr Metallographic structure (tempered martensite)

取硬度最高试样进行试验,试验条件及试验结果见表3。试验条件1的试验结果满足L80钢级13Cr油井管的标准要求。

表3 L80-13Cr A法耐硫化物应力腐蚀性能试验

Table 3 L80-13Cr sulfide stress corrosion cracking resistance test of method A

试验条件	试验溶液	H <sub>2</sub> S分压/kPa	应力载荷×SMYS*/%	试验温度/℃	试验时间/h	试验结果
1	B	10	80	24±3	720	无氢致裂纹、无开裂,通过
2	B	10	85	24±3	720	无氢致裂纹、无开裂,通过
3	B	10	90	24±3	720	595 h发生试样开裂,失效

注:其余为CO<sub>2</sub>气体。:L80-13Cr名义最小屈服强度(SMYS)为552 MPa。

应力载荷为90%SMYS的试验条件3试样开裂后,进行了开裂断面的SEM电镜扫描分析,如图3所示,试样表面形成极为局部的小孔形状点腐蚀,为

介质中的活性氯离子在特定点(如缺陷或夹杂处)与钝化膜中的铁离子结合成可溶性的化合物,发生了点腐蚀,进一步扩展为具有一定深度的坑腐蚀,在拉应力载荷和氢聚集形成的氢压共同作用下,导致应力集中,多个点腐蚀坑前端形成微细裂纹,裂纹进一步扩展,发生脆性的氢致开裂<sup>[12-13]</sup>。

## 2.2 模拟应用环境的C法耐硫化物应力腐蚀性能评价

根据地质应用环境需求,开展了模拟应用环境的C法耐硫化物应力腐蚀性能评价,试验条件见表4,试验前的试样加载形貌如图4(a)所示。试验结束后在放大20倍体视镜下检查内壁、中部、外壁最大变形处均未见氢致裂纹或开裂。100%加载后,施加超过试验应力水平的应力,检查内壁、中间、外壁最大变形处,均未见氢致裂纹或开裂,满足标准要求。放大20倍体视镜检查试样腐蚀形貌特征如图4(b)所示。

采用光学显微镜放大200倍观察,发现试验条件1的三个试样中有一个试样表面有轻微外壁点蚀,点蚀坑长度为0.02~0.07 mm,如图4(c)所示;发现试验条件2的三个试样中有一个试样表面有轻微外壁点蚀,点蚀坑长度约0.02 mm,如图4(d)所示。

通过A法和C法试验结果表明,CO<sub>2</sub>与微量H<sub>2</sub>S共存腐蚀环境下,腐蚀主要表现为点腐蚀,此13Cr材质具有一定的耐微量H<sub>2</sub>S含量的应力腐蚀开裂能力。通过对点腐蚀程度分析,相较于Cl<sup>-</sup>浓度的影响,pH值对腐蚀程度有更显著的影响。主要是因为pH值影响阴阳极反应的速度,同时,还对钝化膜的形成与修复有重要影响。pH值越低,促使钝化膜溶解,钝化膜致密性变差,容易形成点腐蚀及坑腐蚀<sup>[14]</sup>。

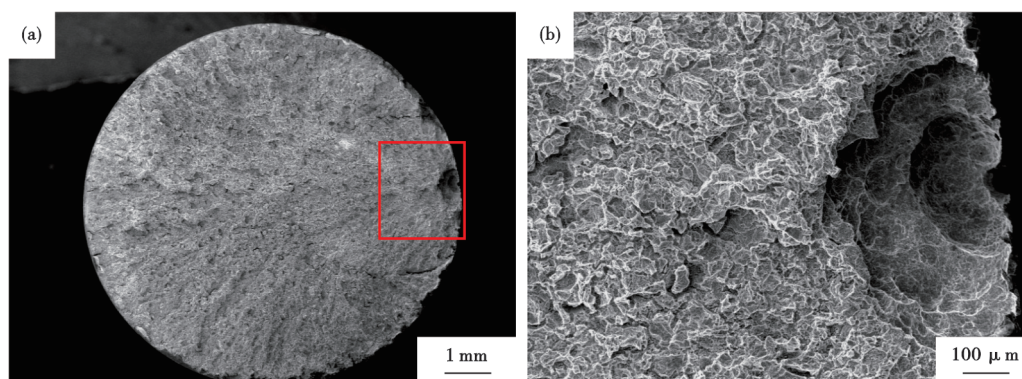


图3 L80-13Cr开裂断面SEM电镜照片:(a)全横截面断面形貌,(b)局部裂纹起始源断面形貌

Fig. 3 L80-13Cr SEM scanning photos of the cracked section: (a) full cross-section fracture morphology, (b) local crack origin fracture morphology

表 4 L80-13Cr C 法耐硫化物应力腐蚀性能试验  
Table 4 L80-13Cr sulfide stress corrosion resistance test of method C

试验条件	Cl <sup>-</sup> 浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> S 分压*/ kPa	应力载荷× SMYS <sup>**</sup> /%	pH 值	试验温度/ °C	试验时间/ h	试验结果
1	10 000	1.5	100	4.0	24±3	720	最大变形处无氢致裂纹、无开裂,通过
2	150 000	1.5	100	4.5	24±3	720	最大变形处无氢致裂纹、无开裂,通过

注: \* :其余为 CO<sub>2</sub> 气体。

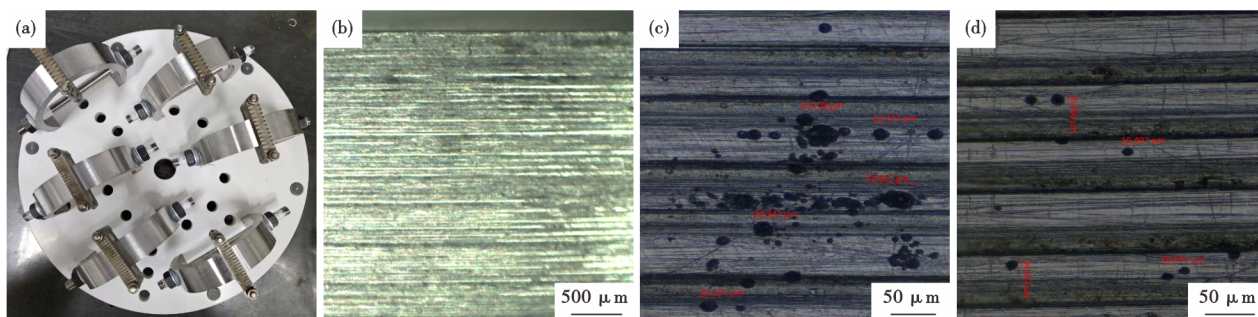


图 4 C 法耐腐蚀试验: (a) 试样加载, (b) 试样腐蚀形貌, (c) 试验条件 1 的外壁点蚀, (d) 试验条件 2 的外壁点蚀

Fig. 4 Corrosion resistance test of method C: (a) sample loading, (b) corrosion morphology, (c) outer wall pitting corrosion of test condition 1, (d) outer wall pitting corrosion of test condition 2

### 2.3 模拟 CO<sub>2</sub> 腐蚀环境下的电化学腐蚀性能评价

在相同的腐蚀环境条件下,不同材料的开路电位高低,可以预测耦接后的电偶腐蚀倾向性,反映不同材料在相同腐蚀环境条件下的腐蚀性能。在 NaCl 浓度 70 g/L、pH 值 5.2、CO<sub>2</sub> 分压 0.1 MPa、30 °C 试验条件下,测试 1Cr、5Cr、13Cr 三种材料的开路电位分别为 -658、-620、-184 mV,如图 5 所示,结果表明,13Cr 相较于 1Cr、5Cr 具有良好的耐腐蚀性能。

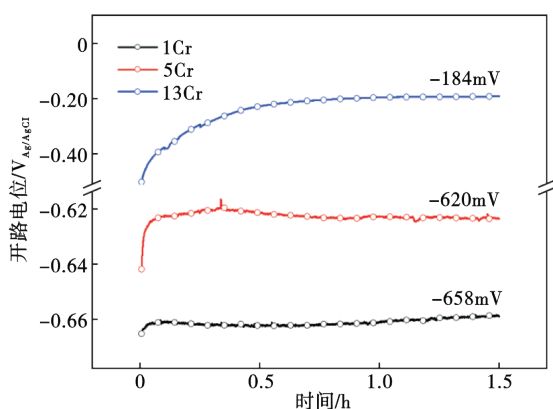


图 5 不同含 Cr 钢开路电位随时间变化曲线

Fig. 5 Curves of open circuit potential with time for different Cr-containing steels

同时,1Cr-13Cr 耦接时,存在 474 mV 电位差,为电偶腐蚀的发生提供了较大驱动力,1Cr 作为电偶对的阳极,腐蚀被加速。1Cr-13Cr 耦接,平均电偶腐蚀

电流密度为 1.6 μA/cm<sup>2</sup> (如图 6 所示),依据 HB5374 不同金属电偶电流测定方法的评定标准,属于 C 级,为轻微腐蚀,不建议这两种材料直接接触使用。

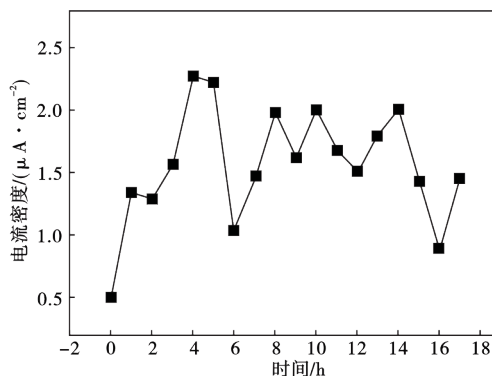


图 6 1Cr-13Cr 电偶腐蚀过程中电流密度随时间变化曲线  
Fig. 6 Curve of current density with time during galvanic corrosion of 1Cr-13Cr

### 3 结论

(1) 添加 Ni(0.10%~0.50%)、Mo(0.10%~1.00%)、V(0.01%~0.20%)、Nb(0.01%~0.10%) 合金元素的化学成分优化设计,采用 920~960 °C 空气淬火,700~750 °C 高温回火热处理工艺,开发的新型 13Cr 油井管力学性能与金相组织等,完全满足 API 5CT 规范 L80-13Cr 油井管标准要求。

(2) 通过了 H<sub>2</sub>S 分压 10 kPa、pH 值 3.5、最低 80%SMYS 载荷条件的 API 5CT 10th 标准 A 法 SSC

性能评价试验,通过了开展的 pH 值和 Cl 浓度为变量的 C 法模拟应用环境的应力腐蚀性能评价试验,表明开发的 L80-13Cr 油井管具备 CO<sub>2</sub> 与微量 H<sub>2</sub>S 共存腐蚀环境应用需求。

(3)模拟 CO<sub>2</sub> 腐蚀环境,开展的开路电位测试和

平均电偶电流测试电化学腐蚀评价试验,得出 13Cr 材料相较于 1Cr、5Cr 材料,具有较高的开路电位,表现出良好的耐 CO<sub>2</sub> 腐蚀性能。CO<sub>2</sub> 腐蚀环境下 1Cr 与 13Cr 耦接时,因存在较大电位差,平均电偶腐蚀电流密度达 1.6 μA/cm<sup>2</sup>,会引起接触电偶腐蚀。

### 参考文献

- [1] Masamura K, Inohara Y, Minami Y, et al. Estimation models of corrosion rates of 13Cr alloys in CO<sub>2</sub> environments[J]. Corrosion 99[C]. San Antonio, TX: NACE International, 1999. 583.
- [2] 张晓诚, 林海, 谢涛, 等. 含铬油套管钢材在 CO<sub>2</sub> 和微量 H<sub>2</sub>S 共存环境中的腐蚀规律[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 197-205+216.
- [3] 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): 44-47.
- [4] 张俊莹, 朱新宇, 李希明, 等. 超级 13Cr 不锈钢在高 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 分压比环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2023, 44(9): 44-49.
- [5] 李琮玮, 奚运涛, 董晓焕, 等. 超级 13Cr 油套管在含 H<sub>2</sub>S 气井环境下的腐蚀试验[J]. 天然气工业, 2012, 32(12): 106-109.
- [6] 田世昌, 奥氏体耐蚀合金的应用[J]. 石油化工设备技术, 1994, 15(5): 43-45.
- [7] ASAHI H, HARA T, SUGIYAMA M. Corrosion performance of modified 13%Cr OCTG[C]. Corrosion 96. Denver, CO: NACE International, 1996.
- [8] 吕迎玺. 高 Mo 超级奥氏体不锈钢耐 Cl 腐蚀性能分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42(5): 765-770.
- [9] 毕凤琴, 周帮, 王勇. 合金化对不锈钢耐蚀性能影响的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(7): 1206-1214.
- [10] 邢娜, 何立波, 黄宝, 等. 非 API 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的发展现状[J]. 特殊钢, 2012, 33(3): 22-25.
- [11] 彭俊, 万五霞, 黎福华, 等. 马氏体不锈钢 420M Φ158.75 mm×25.4 mm 厚壁管 ASSEL 轧制工艺实践[J]. 特殊钢, 2018, 39(4): 35-37.
- [12] 吕祥鸿, 赵国仙, 王宇, 等. 超级 13Cr 马氏体不锈钢抗 SSC 性能研究[J]. 材料工程, 2011, 39(2): 17-21+25.
- [13] 张春霞, 齐亚猛, 张忠铎. 超级 13Cr 在 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub> 共存环境下的腐蚀行为影响研究[J]. 宝钢技术, 2020(1): 7-12.
- [14] 姚小飞, 谢发勤, 王毅飞. pH 值对超级 13Cr 钢在 NaCl 溶液中腐蚀行为与腐蚀膜特性的影响[J]. 材料工程, 2014, 42(3): 83-89.