

·新材料新技术·

C90 耐腐蚀油管用钢 Cr3 的开发

高泽平¹ 周维汉²

(1 湖南冶金职业技术学院, 株洲 412000; 2 衡阳钢管(集团)有限公司, 衡阳 421001)

摘要 根据 C90 耐腐蚀油管对力学性能和抗腐蚀性能的要求, 设计和开发出成分(%)为: C 0.24, Cr 3.05, Mo 0.48, Ti 0.02 的 Cr3 型 C90 级耐腐蚀油管用钢。衡钢采用 30 t EBT 电弧炉-LF(VD)-Φ110 ~ 140 mm HCC 工艺生产的 Cr3 型 C90 级耐腐蚀油管用钢力学性能为 $\sigma_{0.5}$ 680 MPa, σ_0 780 MPa, δ_{30} 24%, A_{KV} 51 ~ 60 J。按 API5CT 试验, 该钢抗硫化氢应力腐蚀率为: 液相 0.237 5 mm/a, 气相 0.626 3 mm/a, 优于 28CrMoTi 钢和 SM90 钢。

关键词 Cr3 钢 C90 级油井管钢 耐腐蚀性

Development of Anti-Corrosion Steel Cr3 for C90 Oil-Well Tube

Gao Zeping¹ and Zhou Weihang²

(1 Hunan Metallurgical Professional Technology College, Zhuzhou 412000;
2 Hengyang Steel Tube (Group) Co Ltd, Hengyang 421001)

Abstract According to requirement of mechanical properties and anti-corrosion for C90 anti-corrosion steel, the Cr3 steel - 0.24C, 3.05Cr, 0.48Mo, 0.02Ti has been designed and developed. The mechanical properties of C90 anti-corrosion steel Cr3 produced by 30 t EBT arc furnace - LF(VD) - Φ110 ~ 140 mm HCC process at Hengyang Steel were $\sigma_{0.5}$ 680 MPa, σ_0 780 MPa, δ_{30} 24% and A_{KV} 51 ~ 60 J. With test according to API5CT, the anti-hydrogen sulphide corrosion rate was 0.237 5 mm/a in liquid phase and 0.626 3 mm/a in gas phase which is higher than that of steel 28CrMoTi and steel SM90.

Material Index Cr3 Steel, C90 Oil-Well Tube Steel, Anti-Corrosion

油管腐蚀主要有 CO₂ 和 H₂S 腐蚀, 大多发生在高温、高压、高流速的环境中, 主要为局部穿孔腐蚀, 这种腐蚀局面很难控制。衡钢通过优化化学成分和生产工艺, 开发出抗腐蚀性能良好, 替代 Cr13, Cr22 ~ 25 不锈钢的 C90 级经济型 Cr3 耐腐蚀油管用钢。

1 成分设计

为了保证油管良好的力学性能与抗腐蚀性能, S、P、Si 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。可选 C 和 Mn 作为主要强化元素^[1], 因它们影响钢的耐蚀性, 其含量要适当控制。Mo、Cr 均为抗 H₂S 腐蚀的合金元素, 它们能在表面形成阻碍

H₂S 进入的钝化膜, 而且适量的 Cr(经济型油管钢的 Cr 为 3% ~ 4% 时, 抗腐蚀性能较为理想)可以降低 CO₂ 的腐蚀速率, 这主要是因为可在表面形成稳定的膜以及膜的自行修复能力所致^[2,3]。

衡钢将 [C] 控制在 0.3% 以下, 以适应水淬工艺; 加入适量的能阻滞阳极过程和促进阴极过程的表面活性元素 Cr、Mo 等, 来提高抗腐蚀性能, 将 [Cr] 控制在 3% 左右, [Mo] 控制在 0.5% 左右; 将 [P]、[S] 等有害元素含量控制在现有工艺装备可达到的最低值, 要求有害元素 ([As] + [Sn] + [Pb] + [Sb] + [Bi]) ≤ 0.050%, 以尽可能提高钢的纯净度。通过对成分的优化, C90 钢管坯的化学成分控制见表 1。

表 1 C90 耐腐蚀油管用钢 Cr3 的熔炼控制成分/%

Table 1 Chemical compositions of anti-corrosion steel Cr3 for C90 oil-well tube controlling in steelmaking /%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Ti	B	Al	As	Sn
熔炼成分	0.22 ~ 0.28	≤ 0.25	≤ 0.70	≤ 0.012	≤ 0.008	≤ 0.20	≤ 0.20	2.85 ~ 3.15	0.40 ~ 0.55	≤ 0.08	0.01 ~ 0.04	0.000 5 ~ 0.002 0	≤ 0.04	≤ 0.020	≤ 0.015
吊包内控	0.22 ~ 0.26	≤ 0.25	≤ 0.60	≤ 0.010	≤ 0.006	≤ 0.20	≤ 0.20	2.60 ~ 3.10	0.43 ~ 0.50	≤ 0.08	0.01 ~ 0.04	0.000 5 ~ 0.002 0	≤ 0.02	≤ 0.020	≤ 0.015

2 生产工艺

2.1 炼钢

炼钢工艺流程如下:优质废钢、生铁和 HBI→30 t EBT 电弧炉→LF+VD 精炼→喂线→长水口氩气保护浇注→水平连铸→冷床→管坯检验→入库。

所配炉料中分选好的优质废钢占 50%~60%。用优质生铁配碳,配碳量 $\geq 1.20\%$ 。另配加 6~10 t HBI 或 DRI,以稀释钢中残存有害元素(As、Sn、Pb、Sb、Bi)含量。

EBT 电弧炉主要技术参数:2 座 30 t 高功率偏心电弧炉,电极直径 $\Phi 450$ mm,变压器功率分别为 16 000 kVA 和 25 000 kVA,平均出钢量 40 t,冶炼周期 90~100 min。

冶炼工艺要点为:

(1) 所有合金材料烘烤 ≥ 8 h,辅助材料烘烤 ≥ 12 h,粉状材料烘烤 ≥ 24 h;(2) 氧化期做到高温(≥ 1580 °C)氧化沸腾;(3) 采用偏心出钢及留钢留渣工艺,出钢温度 $1630\sim 1640$ °C,钢水成分:[C]0.08%~0.13%, [P] $\leq 0.004\%$, [As]、[Sn]、[Cu]、[Ni]符合要求;(4) 出钢前大包内加入硅钙钡铁 1.5~2.0 kg/t 钢,出钢时对钢水进行初步脱氧与合金化,Mn、Cr、Mo 按下限控制,Si 元素不添加,铬铁收得率按 95% 计算(使用 20%~30% 的低碳铬铁),钼铁按收得率 98% 计算配加。

LF+VD 精炼主要技术参数:2 座 40 t LF,变压器功率为 6 000 kVA,升温速度 $2\sim 4$ °C/min;1 座 40 t VD,抽气时间 5 min 左右[从 1 个大气压(101.325 kPa)到 67 Pa],真空保持时间 15 min。

LF+VD 的工艺要点为:(1) 精炼采用 LF+VD 全程吹氩工艺,精炼过程中分批次均匀加入 C、Si 粉;(2) 补加钼铁及其它铁合金,调整钢水化学成分;(3) LF 精炼时间 50~70 min,LF 精炼吊包前对钢水喂 Si-Ca 线(直径为 10 mm)(120 ± 10) m 进行终脱氧;(4) VD 前钢水温度为 $1620\sim 1640$ °C; [S] $\leq 0.007\%$;(5) 精炼炉做到吊包 [S] $\leq 0.006\%$ 、[P] $\leq 0.010\%$,浇注钢水吊包温度: $\Phi 120$ mm 坯为 (1630 ± 5) °C, $\Phi 130$ mm 坯为 (1620 ± 5) °C, $\Phi 140$ mm 坯为 (1610 ± 5) °C;(6) VD 破真空后,加入 Fe-Ti 和 Fe-B,Fe-Ti 收得率按 65%、Fe-B 收得率按 55% 计算,配至成分中限。

2.2 连铸

主要设备技术参数:2 台 SLD-140 型 2 机 2 流

圆坯水平连铸机,中间包容量 12 t,流间距 1 200 mm,冶金长度 10.5 m,拉坯速度 2.4~3.0 m/min,铸坯规格 $\Phi 110\sim 140$ mm。

钢水在浇入中间包时,采用长水口套管保护浇注,并在长水口与钢包滑板水口连接处吹入氩气,氩气压力控制在 0.05~0.08 MPa,中间包钢水使用碱性保温覆盖剂,防止钢水吸气和二次氧化,提高钢水质量。

C90 圆管坯采用水平连铸,规定拉速: $\Phi 120$ mm 坯为 ≤ 2.9 m/min, $\Phi 130$ mm 坯为 ≤ 2.7 m/min, $\Phi 140$ mm 坯为 ≤ 2.5 m/min。拉坯频率不小于 85 Hz;结晶器进出水温差在 35 °C 以下,且冷却均匀。

在钢水多炉连浇时,保持中间包钢水液面高度 ≥ 650 mm。

使用特殊钢连铸的专用结晶器,并适当减小结晶器锥度,使之能与 C90 钢的凝固收缩率相吻合,从而减小拉坯阻力,确保起铸顺利和拉坯正常。

2.3 热轧工艺

坯料检验→火焰切割下料→环形炉加热→二辊锥形穿孔→连轧管→步进炉再加热→高压水除鳞→张力减径→冷床冷却→瓦格拉锯中断、切头尾→入中间库→矫直→涡流+漏磁组合探伤→切定尺→检验→管加工。

坯料加热时采用低温慢速,高温快速,加热出炉(环形炉)温度控制在 $1260\sim 1280$ °C,管坯加热时间为 80~90 min;轧制节奏控制在 3 支/min,炉内布料支数保持在 230 支以上,从而使坯料能做到低温慢速加热。

为了降低张减机轧制负荷,一方面是将步进炉再加热温度比生产 J55、N80 油管提高 20~30 °C,使步进炉再加热温度控制在 (980 ± 10) °C,加热时间不大于 20 min;另一方面将减径机轧制速度整体下调,速度降为正常轧制时的 75%~80%;同时,平均减径量由正常约 7% 降到 6%~6.5% 比较合理。

热处理工艺流程:油管半成品→淬火炉加热→水淬→回火→高压水除鳞→冷却→矫直→冷床→硬度检测→电磁探伤→(管端磁粉探伤)→修磨→检验→入库。

钢管进行全长调质处理,采用步进式煤气加热炉,水淬工艺。加热温度 920 °C,在炉内时间 35

min, 水冷时间不小于 30 s。回火加热温度 710 °C, 在炉内时间 70 min。

3 管坯与钢管质量

在管坯横截面的酸浸低倍试片上, 无肉眼可见的气泡、夹杂、近表面裂纹、分层、翻皮和白点。酸浸低倍组织偏析不大于 1.5 级, 疏松及缩孔残余均不大于 1.5 级, 中心裂纹不大于 1.0 级, 中间裂纹不大于 0.5 级。

钢管晶粒度按 YB/T5148-93 评定, 在 6 级以上。钢管非金属夹杂物按 GB10561-89 JK 评级图评定, 各类夹杂物小于 2.5 级, A、B、C、D 之和小于 4.5 级。衡钢 Φ89 分厂及 Φ108 分厂生产的 C90 油管成材率在 80% 以上。

表 2 为衡钢生产的 Cr3 型 C90 油管与宝钢及日本住友生产的 Cr1 型 C90 油管成分对比。衡钢开发的 Cr3 抗腐蚀油管的抗硫化物应力破裂性能和腐蚀速率经国家级评定机构四川石油管理局酸

性油气田材料腐蚀检测评价中心检测, 腐蚀速率是在模拟我国腐蚀性最强的四川罗家寨气田的腐蚀介质中测试, 3 种钢的力学性能和抗腐蚀性能对比见表 3。

由表 2、表 3 可看出, 衡钢生产的 Cr3 型 C90 牌号油管与宝钢及住友的 Cr1 型 C90 油管在成分设计上有较大改进, 主要是提高了 Cr、Mo 含量。衡钢开发的 Cr3 抗腐蚀油管的力学性能和抗腐蚀性能完全符合 API5CT 标准中 C90 钢级要求, 优于国内外同类产品, 供用户使用后反映良好。

表 2 3 种钢的化学成分/%

钢种	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti
Cr3 (衡钢)	0.24	0.15	0.58	0.011	0.006	3.05	0.48	0.02
28CrMoTi (宝钢)	0.26	0.33	0.74	0.015	0.008	1.06	0.26	0.02
SM90 (日本住友)	0.23	0.21	0.67	0.013	0.005	0.95	0.21	-

表 3 3 种钢的力学性能和抗腐蚀性能对比

Table 3 Comparison of mechanical properties and anti-corrosion between 3 kinds of steels

钢种	力学性能						临界应力 SC/ 68.95 MPa	腐蚀速率/mm·a ⁻¹	
	$\sigma_{0.5}$ /MPa	σ_b /MPa	δ_{50} /%	HB	HRC	A _{KV} /J		液相	气相
Cr3 (衡钢)	680	780	24	202/210/208	19.9/18.5/19.1	51/55/60	13.3	0.237 5	0.626 3
28CrMoTi (宝钢)	710	800	20	210/215/225	22/23/23.5	40/48/38	12.5	1.025 7	1.958 6
SM90 (日本住友)	708	810	22	220/212/210	20/21/20.5	45/52/51	12.8	1.052 3	1.908 4
API5CT 标准	621 ~ 724	≥ 689	≥ 14	≤ 255	≤ 25.4	≥ 15	≥ 12.0	-	-

注: 伸长率试样宽度 19.05 mm; 冲击试样尺寸: 10 mm × 5 mm × 55 mm, 试验温度 0 °C。

4 经济效益

Cr3 油管属于高附加值产品, 每吨油管利润近 2 000 元。2004 年 C90 油管为衡钢新增利润 200 万元。如每年生产 5 000 t, 可为公司新增利润 1 000 万元。

随着西部油田和海洋油田的进一步开发, 腐蚀性油气田的数量将会明显增加, 而我国油气田的特点是贫矿低渗透, 大量使用价格昂贵的 Cr13 等抗腐蚀油管显然是不经济的。衡钢开发的 Cr3 型抗腐蚀油管, 与进口油管相比, 每吨管可节约人民币 1 400 元左右。

5 结论

(1) 衡钢采用 EBT-LF-VD-HCC 工艺开发出 Cr3 型 C90 油管钢, 实现了抗腐蚀油管的国产化。

(2) Cr3 型 C90 牌号油管的力学性能、抗腐蚀性能, 优于国内外同类产品。完全可替代进口油井管, 其性能价格比更适合我国国情, 市场前景十分广阔。

参考文献

- 褚武扬, 王燕斌, 关永生, 等. 抗 H₂S 石油套管钢的设计. 金属学报, 1998, 34(10): 1075
- 周波, 崔润炯. 浅谈 CO₂ 对油井管的腐蚀及抗蚀套管的开发现状. 钢管, 2003, 32(1): 23
- 谢香山. 高性能油井管的发展及其前景. 上海金属, 2000, 22(3): 8

高泽平(1965-), 男, 副教授。1989 年东北大学毕业, 从事钢铁冶金专业教学与研究。

收稿日期: 2005-10-21