

C90-1 级耐腐蚀石油套管用钢 25CrMoTi 的开发

周志伟 俞杰

(江苏苏钢集团有限公司, 苏州 215151)

摘要 通过 100 t DC 电弧炉-LF-VD-5 流 260 mm × 340 mm 连铸-轧制流程开发了石油套管(Φ139.7 mm × 7.72 mm)用钢 25CrMoTi(/%: 0.23 ~ 0.29C, 0.15 ~ 0.35Si, 0.50 ~ 0.70Mn, 0.015 ~ 0.035Ti, ≤0.015P, ≤0.003S, 0.50 ~ 0.70Cr, 0.25 ~ 0.35Mo, 0.010 ~ 0.025Al)。通过电弧炉配加 50% 铁水,控制钢中有害元素 As + Sn + Pb + Sb + Bi ≤ 0.035%,高碱度渣(CaO)/(SiO₂) = 4 精炼,控制[S] ≤ 0.002%,VD 真空处理后喂 Ti 线,并进行钙处理,控制 Ca/S 为 1.5 ~ 2.0,连铸全程保护浇铸,采用结晶器和末端电磁搅拌,管坯中心疏松为 1.0 级,一般疏松、中心偏析为 0.5 级,各类非金属夹杂物 ≤ 0.5 级。在 H₂S 饱和溶液中 720 h 的应力腐蚀试验后钢管表面无裂纹,满足 C90-1 石油套管的使用要求。

关键词 C90-1 级耐腐蚀石油套管 25CrMoTi 钢 硫化物控制 开发

Development of Steel 25CrMoTi for C90-1 Grade Anti-Corrosion Petroleum Casing Tube

Zhou Zhiwei and Yu Jie

(Jiangsu Susteel Group Co Ltd, Suzhou 215151)

Abstract The steel 25CrMoTi (/%: 0.23 ~ 0.29C, 0.15 ~ 0.35Si, 0.50 ~ 0.70Mn, 0.015 ~ 0.035Ti, ≤0.015P, ≤0.003S, 0.50 ~ 0.70Cr, 0.25 ~ 0.35Mo, 0.010 ~ 0.025Al) for petroleum casing tube (Φ139.7 mm × 7.72 mm) has been developed by 100 t DC arc furnace-LF-VD-5 strand 260 mm × 340 mm bloom casting-rolling process. With adding 50% hot metal in arc furnace steelmaking to control the deleterious elements content in steel (As + Sn + Pb + Sb + Bi ≤ 0.035%), refining with high basicity slag- (CaO)/(SiO₂) = 4 to control [S] ≤ 0.002%, after VD process feeding Ti wire and carrying out calcium treatment to control Ca/S = 1.5 ~ 2.0, whole process shield casting and using M-EMS and F-EMS, the rating of tube bloom central porosity is 1.0, the rating of general porosity and the rating of central segregation are 0.5, and the rating of each kinds of inclusions is ≤ 0.5. After stress corrosion test in saturated H₂S solution for 720 h the tube surface hasn't crack that meets the requirement for service of C90-1 grade petroleum casing tube.

Material Index C90-1 Grade Anti-Corrosion Petroleum Casing Tube, Steel 25CrMoTi, Sulfide Control, Development

世界油田中约有一半含有 H₂S 和 CO₂ 等气体。H₂S 和 CO₂ 溶于水后形成弱酸,对油气开采、炼制、集装和运输设备产生严重腐蚀,导致油井管和集装运输设备的服役寿命大大缩短。为了提高石油管的使用寿命,各公司纷纷研制新钢种。江苏苏钢集团有限公司通过化学成分设计和工艺控制,成功研发了 C90-1 级抗硫化物开裂钢种 25CrMoTi,产品通过了国家质监部门的认证。

1 化学成分的设计

由于本钢种最终用途为 C90-1 级油套管,产品除应具备足够的强度(≥90KSI)外,还须有较强的抗硫化物腐蚀的要求。为满足该要求,苏钢公司在设计该产品成分时,参考了国家标准合金结构钢 30CrMo 的生产经验,对此成分进行了调整。

因 Cr、Mo、Ti、Nb、V 等元素均是强碳化物形成元素,在钢中可形成弥散分布的碳化物,该类碳化物

恰是氢的不可逆陷阱^[1],故该类元素的加入可明显提高材料耐 H₂S 腐蚀的性能。同时 H₂S 裂纹的发源往往源于钢中的 MnS 夹杂,故为抑制 MnS 夹杂的形成,在生产中一方面必须尽量降低钢中的 S 含量;另一方面,通过钙处理,使 MnS 夹杂变性为 CaS,从而降低 H₂S 裂纹的敏感度。

同时,一定量 Cu、Ni 的加入可提高钢管的抗油气腐蚀性,故在成分设计时加入一定量的 Cu 和 Ni。P 和五害元素(Pb、Sb、As、Sn、Bi)等极易在晶界处聚集,严重影响产品的性能和使用寿命^[2,3],故在成分设计时,应尽可能地降低该类元素的含量。具体设计成分见表 1 所示。

2 关键生产工艺

2.1 工艺流程

100 t 直流电弧炉冶炼(表 2)→100 t LF 精炼→100 t VD 精炼→5 机 5 流大方坯连铸(连铸坯规格

表 1 25CrMoTi 钢主要化学成分/%

Table 1 Main chemical composition of steel 25CrMoTi / %

项目	C	Si	Mn	Ti	P	S	Cr	Mo	Al	Ni	Cu
设计成分	0.23 ~ 0.29	0.15 ~ 0.35	0.50 ~ 0.70	0.015 ~ 0.035	≤0.015	≤0.003	0.50 ~ 0.70	0.25 ~ 0.35	0.010 ~ 0.025	0.10 ~ 0.20	0.10 ~ 0.20
内控成分	0.24 ~ 0.27	0.18 ~ 0.30	0.54 ~ 0.64	0.017 ~ 0.028	≤0.012	≤0.003	0.60 ~ 0.65	0.26 ~ 0.30	0.012 ~ 0.025	0.12 ~ 0.16	0.15 ~ 0.18

注:内控(/%): ≤0.015As, ≤0.015Sn, ≤0.0025Pb, ≤0.010Sb, ≤0.010Bi, (As + Sn + Pb + Sb + Bi) ≤0.035。

表 2 电弧炉主要技术参数

Table 2 Main technical parameters of 100 t arc furnace

项目	参数
熔炼周期/min	45 ~ 51
日平均炉数	25
平均容量/t	103
炉料组成	铁水、废钢
变压器容量/MVA	100
电极直径/mm	711
电耗/(kWh · t ⁻¹)	164.3
电极消耗/(kg · t ⁻¹)	0.76
氧耗/(m ³ · t ⁻¹)	53.58
燃气耗/(m ³ · t ⁻¹)	9.63
产量/(万 t · a ⁻¹)	83.9
投产年份	1998

表 3 连铸机主要技术参数

Table 3 Main technical parameters of caster

项目	参数
中间包容量/t	33.5
中间包过热度/℃	25 ~ 35
铸坯断面/(mm × mm)	240 × 240, 260 × 340
弧形半径/m	10
流数	5
流间距/mm	1 600
铸(拉)坯速度/(m · min ⁻¹)	0.80, 0.50
冶金长度/m	14.61
出坯温度/℃	890 ~ 950
二次冷却方式(水、雾)	水雾
电磁搅拌	M-EMS、F-EMS、S-EMS
铸流保护	全程保护浇铸
连铸机平均作业率/%	83.82
连浇炉数	8
平均浇铸时间/min	55
生产能力/(万 t · a ⁻¹)	80

260 mm × 340 mm)(表 3)→铸坯缓冷→加热炉加热→往复式轧机轧制→红外探伤→超声探伤→精整。

2.2 冶炼与浇铸

电弧炉配料尽量多配入铁水,铁水配比一般在 50% 以上,以稀释钢中的残余元素。出钢时,控制出钢 C 含量不低于 0.06%,以保证钢水不过氧化。

表 4 LF 精炼换渣前后 25CrMoTi 钢的化学成分/%

Table 4 Chemical composition of steel 25CrMoTi before and after LF refining slag changing / %

项目	C	Si	Mn	P	S	Mo	Cu	Ni	Cr	Al
换渣前	0.238	0.231	0.562	0.006	0.003	0.61	0.270	0.151	0.129	0.631
换渣后	0.243	0.237	0.569	0.007	0.001	0.92	0.275	0.150	0.129	0.629

LF 精炼过程中当硫脱到低于 50×10^{-6} 时,采用换渣操作,换渣前钢的化学成分见表 4 所示。

换渣后重新造 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 三元精炼渣(/%:55CaO、32 Al_2O_3 、11 SiO_2)。该铝酸钙渣系具有好的脱硫能力,硫分配比可大于 250。同时该渣系主要矿相为熔点在 1450 ℃ 左右的低熔点物质 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。当其与钢水中的脱氧产物 Al_2O_3 、 SiO_2 相聚时,将生成低熔点共晶物 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-}12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1335 ℃),该共晶物具有很强的吸收脱氧产物 SiO_2 、 Al_2O_3 能力。同时 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 熔点低、离子半径大,还具有强的吸附硫化物及氮化物的能力。故苏钢公司在生产该钢种时,保证 CaO/SiO_2 在 4 以上,通过该渣系对钢水进行深脱硫,控制硫含量在 20×10^{-6} 以下。LF 吊包成分(LF 精炼换渣后钢的成分)见表 4。

VD 高真空时间不少于 12 min,使钢水在高真空下进一步脱硫。VD 结束后,喂入 Ti 线 150 m,然后根据钢中的硫含量对钢水进行钙处理,将钢中 Ca/S 控制在 1.5 ~ 2.0,使钢中的硫化物充分变性,同时使钢中弥散分布的 Al_2O_3 夹杂变成低熔点的 $\text{XCaO} \cdot \text{YAl}_2\text{O}_3$ 夹杂,随着钢水的软吹氩而去除。

连铸全程采用保护浇铸,保证钢水不被二次氧化。另外,浇铸过程中,采取结晶器电磁搅拌、末端电磁搅拌、二冷段弱冷及低过热度和低拉速控制,以降低连铸坯的偏析。

2.3 管坯轧制及精整

管坯预热段温度不大于 900 ℃,加热段温度和均热段温度控制在 1190 ~ 1210 ℃,同时保证棒材在加热段和均热段的时间不少于 3 h,以保证铸坯中的合金元素能充分扩散,使产品的组织和性能进一步均匀。管坯轧后通过红外探伤和超声探伤保证产品的表面质量和内部质量。

3 管坯及钢管的质量

3.1 管坯的检验

Φ150 mm 管坯低倍按 GB/T226-1991《低倍组织检验方法》进行检测,按 GB/T1979-2001《结构钢低倍组织缺陷评级图》进行评级。Φ150 mm 20CrMoTi 管坯低倍酸浸组织形貌见图 1。管坯表面无肉眼可见的夹杂、气泡、近表面裂纹、分层、翻皮和白点。酸浸低倍组织中心疏松 1.0 级,一般疏松、中心偏析、锭型偏析 0.5 级。

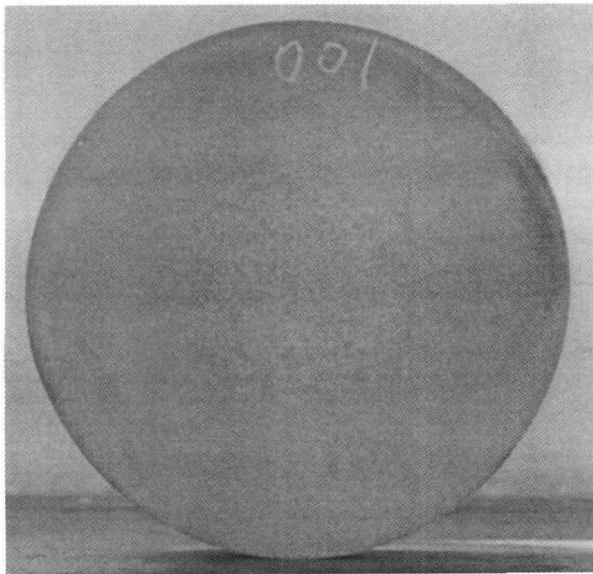


图 1 Φ150 mm 25CrMoTi 钢管坯低倍酸浸组织形貌
Fig. 1 Morphology of macro-structure of Φ150 mm tube bloom of steel 25CrMoTi

Φ150 mm 管坯非金属夹杂物检验按 GB/T10561-2005《钢中非金属含量的测定》进行检测,检测结果如表 5 所示。

管坯的表面质量、外形尺寸等经检测,符合 YB/T5221-1993《合金结构钢圆管坯》的要求。

3.2 钢管的抗硫化物开裂(SSC)检验

表 5 Φ150 mm 25CrMoTi 钢管坯的非金属夹杂物检验结果/级

Table 5 Examination results of non-metallic inclusions in Φ150 mm tube bloom of steel 25CrMoTi /rating

A		B		C		D		DS
粗	细	粗	细	粗	细	粗	细	
0	0.5	0	0.5	0	0	0	0.5	0
0.5	0.5	0	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5

生产的 Φ150 mm 管坯轧制成 Φ139.7 mm × 7.72 mm 成品管后,委托国家石油管材质量监督检验中心进行抗硫化物开裂检验。检验按 NACE Standard TM 0177-2005 标准 A 法进行,在载荷的情况下试样经过 720 h H₂S 饱和溶液浸泡后,试样并未断裂,且表面无裂纹。经评定,该产品满足 C90-1 级石油套管的使用要求。

4 结语

采用 100 t EAF 冶炼→LF 二次造渣脱硫精炼→VD 脱气→CCM 浇铸→轧制工艺生产的 Φ139.7 mm × 7.72 mm 25CrMoTi 低硫耐腐蚀钢管,在载荷的情况下试样经过 720 h H₂S 饱和溶液浸泡后,试样未断裂,且表面无裂纹,符合 API SPEC 5CT《套管及油管规范》C90-1 级套管的标准要求。

参考文献

- 褚武扬,王燕斌. 抗 H₂S 石油套管钢的设计. 金属学报,1998,34(10):1073
- 洗爱平,张 盾,王仪康. 钢中残余元素及其对钢性能的影响. 钢铁,1999,34(10):64
- 赵丙军,王继尧,杨树柱,等. 钢中残余有害元素的影响和控制. 特殊钢,1994,15(3):17

周志伟(1974-),男,1997 年湖南工业大学毕业,新产品研发。

收稿日期:2012-01-28

邮发代号:38-183

欢迎订阅《特殊钢》杂志

全国各地邮局均可订阅(可破订)

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社