

· 工艺材料进展 ·

非 API 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的发展现状

邢娜 何立波 黄宝 高真凤 张志勤 黄维

(鞍钢股份有限公司技术中心, 鞍山 114009)

摘要 API(美国石油协会)13Cr 油套管具有良好的耐 CO₂ 腐蚀性,但随新油田的开发,要求油套管具有优良的抗 H₂S、CO₂ 高温耐蚀性。文中分析了国内外非 API 13Cr 马氏体不锈钢油套管(Cr13-Ni5-Mo, Cr13-Ni5-Mo₂, Cr15-Ni6-Mo₂-Cu 等)的发展现状,叙述了相关生产厂家油套管的化学成分、力学性能和耐蚀性。

关键词 非 API 油套管 马氏体不锈钢 耐蚀性

Present Status of Development of Non-API 13Cr Martensitic Stainless Steel for Oil Tube and Case

Xing Na, He Libo, Huang Bao, Gao Zhenfeng, Zhang Zhiqin and Huang Wei
(Technology Center, Angang Iron and Steel Co Ltd, Anshan 114009)

Abstract The API 13Cr for oil tube and case has good corrosion resistance in CO₂, but with new oilfield development, it requires the steel for oil tube and case has excellent corrosion resistance in H₂S and CO₂ at elevated temperature. The development status of non-API 13Cr martensitic stainless steels for oil tube and case including Cr13-Ni5-Mo, Cr13-Ni5-Mo₂, and Cr15-Ni6-Mo₂-Cu at home and abroad are analyzed in this paper and the chemical composition, mechanical properties and corrosion resistance of steels for oil tube and case produced at relative steelworks are presented.

Material Index Non-API Oil Tube and Case, Martensitic Stainless Steel, Corrosion Resistance

美国石油协会 API Spec 5CT 标准中列有的 13Cr 油套管(API L80-13Cr)具有良好的耐 CO₂ 腐蚀性,是用于含有 CO₂ 潮湿环境的代表性产品^[1-3]。一些地质和环境条件十分苛刻的油气田相继投入开发,这要求管材具有优异的抗 H₂S、CO₂ 高温耐蚀性^[4]。L80-13Cr 油套管已经无法满足使用要求,迫切需要高性能或具有特殊性能的非 API 油套管。油套管在石油工业中用量大、花钱多,其质量、性能与石油工业发展的关系重大^[5]。目前国内外先进钢管集团已开发出满足使用要求的非 API 13Cr 系马氏体不锈钢高耐蚀油套管。

1 非 API 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的开发背景

研究表明,对于含 CO₂ 的油气井,应采用 13Cr 马氏体不锈钢;对于 H₂S 和 CO₂ 共存情况,必须采用超级 13Cr 马氏体不锈钢、22Cr~25Cr 双相不锈钢甚至是镍基耐蚀合金才能满足需求^[6]。Cr 是防止 CO₂ 腐蚀最有效的元素,能迅速在金属表面形成致密而极薄的 Cr₂O₃ 钝化膜,随着 Cr 含量的增加,耐 CO₂ 腐蚀效果增强^[7]。CO₂ 分压是影响腐蚀速率的主要因素,CO₂ 腐蚀率随着 CO₂ 分压的增加而加快(图 1)。在工程上,一般把 CO₂ 分压为 0.02 MPa 确定为发生 CO₂ 腐蚀的临界值^[8]。油井温度一般随

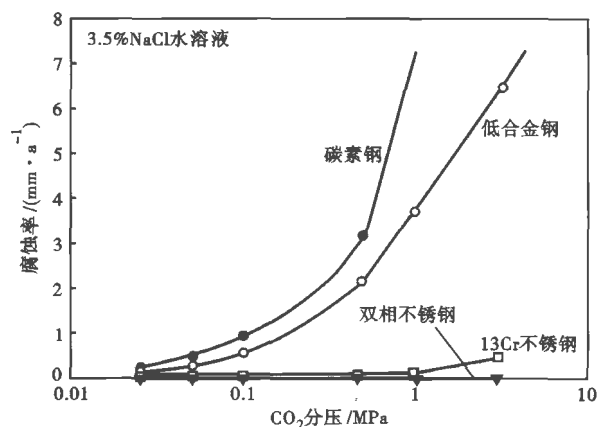


图 1 CO₂ 分压对碳素钢、低合金钢、13Cr 钢和双相不锈钢腐蚀率的影响

Fig. 1 Effect of CO₂ partial pressure on corrosion rate of carbon steel, low alloy steel, 13Cr steel and dual-phase stainless steel

井深的增加而升高,在多数情况下,CO₂ 分压的增加和温度的升高是同步的。

当油井温度超过 100 °C 时,API L80-13Cr 油套管会出现均匀腐蚀、耐蚀性变差,不再满足使用要求;而且也不能在高 CO₂ 分压下使用。另外,随着含 H₂S 油井开发数量的增多,因 H₂S 而产生的硫化物应力腐蚀开裂也成为 API L80-13Cr 油套管的另一局限。因此,需开发具有高耐 CO₂ 腐蚀性并具有

一定抗硫化物应力腐蚀开裂性的 13Cr ~ 15Cr 系马氏体不锈钢油套管。

2 非 API 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的开发现状

为了满足苛刻的服役条件对油套管抗 H₂S、CO₂ 腐蚀性能的要求,住友金属、JFE、宝钢和天津钢管公司(简称天津钢管)等国内外先进钢管企业都建立了自己的非 API 13Cr 系,表 1 为国内外非 API 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的生产厂家和产品。

表 1 国内外非 API 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的生产厂家和产品

Table 1 Manufactures and products of non-API 13Cr martensitic stainless steel for oil tube and casing at home and abroad

公司	耐 CO ₂ 腐蚀	耐 CO ₂ + 少量 H ₂ S
日本住友金属	SM-13CrM-95,110	SM13CrS-95,110
日本 JFE	JFE-HP1-13Cr-95,110	JFE-HP2-13Cr-95,110 JFE-UHP-15Cr-125
中国宝钢	BG95-13Cr BG110-13Cr	BG13Cr-110U BG13Cr-110S
中国天津钢管	TP80 ~ 110NC-13Cr TP95-HP13Cr TP110-HP13Cr TP125-HP13Cr	TP95-SUP13Cr TP110-SUP13Cr TP125-SUP13Cr

2.1 国外非 API 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的开发现状

2.1.1 住友金属超级 13Cr 系马氏体不锈钢油套管

(1) 超级 13Cr 马氏体不锈钢油套管。超级 13Cr-SM13CrM、SM13CrS 均适用于 CO₂ 分压大于 0.02 MPa 的腐蚀油井环境。SM13CrM 为“改进型 13Cr”马氏体不锈钢油套管,其强度和高温耐蚀性都优于 API L80-13Cr。SM13CrM 的耐 CO₂ 腐蚀的临界使用温度为 150 °C, H₂S 临界分压仅为 0.000 3 MPa,抗硫化物应力腐蚀开裂性差,因此限于仅含 CO₂ 的腐蚀环境;SM13CrS 为“超级 13Cr”马氏体不锈钢油套管,其耐 CO₂ 腐蚀的临界使用温度为 180 °C, H₂S 临界分压为 0.003 MPa,具有一定的抗硫化物应力腐蚀开裂性,填补了 API L80-13Cr 和双相不

锈钢油套管之间的性能空白。由图 2 可见,高温下 SM13CrM 和 SM13CrS 的耐 CO₂ 腐蚀性均高于 API L80-13Cr。表 2 是住友金属 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的化学成分和力学性能^[9,10]。

(2) 高强度高抗应力腐蚀性油井管用不锈钢。住友金属采用 Cr 含量高于 13Cr 系钢,并添加适量 Ni、Mo、Cu 和稀土金属(REM)等合金元素的合金设计,设计了耐蚀性优于 13Cr 系不锈钢且制造成本低与双相不锈钢的新型不锈钢。此不锈钢适用于制造在含有 H₂S、CO₂ 的 150 °C 以上的高温氯化物水溶液环境中使用的油井管,降低了腐蚀速度,提高了抗应力腐蚀开裂性,屈服强度可达到 758 MPa 以上、甚至 862 MPa 以上。并申报了专利,公开号为 WO2009/119048。

合金设计思路如下:①添加 ≥ 16% Cr 和少量 Mo 降低腐蚀速度;②添加奥氏体形成元素 Ni 稳定高温奥氏体,以便通过淬火形成高强度马氏体相;③添加 Cu 强化铁素体相,降低腐蚀速度并提高抗 SCC 性;④添加适量 REM,即使在含有 CO₂ 的高温氯化物水溶液环境中也可获得优良的抗 SCC 性;⑤添加

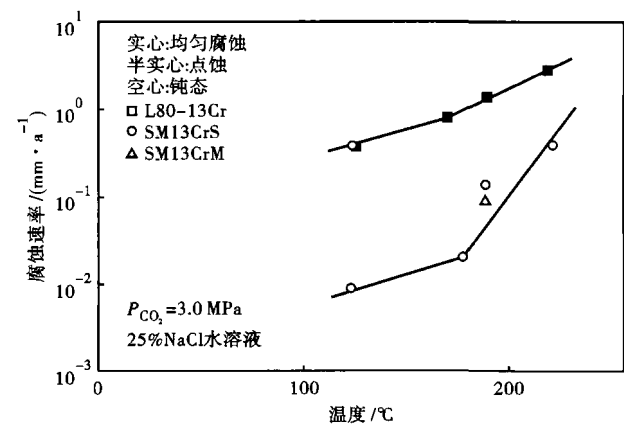


图 2 含 CO₂ 环境下 API L80-13Cr、SM13CrM 和 SM13CrS 的点蚀和均匀腐蚀

Fig. 2 Pitting and general corrosion resistance of API L80-13Cr, SM13CrM and SM13CrS in environment containing CO₂

表 2 住友金属 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的化学成分和力学性能

Table 2 Chemical composition and mechanical properties of 13Cr series martensitic stainless steel for oil tube and casing at Sumitomo metal

钢级	化学成分/%						屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	硬度 (HRC)
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo			
API L80-13Cr	0.15 ~ 0.22	≤1.00	0.25 ~ 1.00	12.0 ~ 14.0	≤0.50	-	≥552	≥655	≤23
SM13CrM-95	≤0.03	≤0.50	≤1.00	11.0 ~ 14.0	4.0 ~ 6.0	0.2 ~ 1.2	≥655, ≥759	≥724, ≥759	≤28, ≤32
SM13CrS-95	≤0.03	≤0.50	≤0.50	11.5 ~ 13.5	5.0 ~ 6.5	1.5 ~ 3.0	≥655, ≥759	≥724, ≥759	≤28, ≤32

注:API L80-13Cr 的 P、S、Cu 含量分别小于等于 0.020%、0.010%、0.25%。

碳化物形成元素 Ti、Zr、Hf、V、Nb 中的 1 种或 2 种以上,抑制铬碳化物形成,从而防止形成贫 Cr 层后产生点腐蚀。成分(/%)为 0.001~0.05C、0.5~1.0Si、 ≤ 2.0 Mn、 ≤ 0.03 P、 < 0.002 S、16~18Cr、3.5~7.0Ni、 $2.0 < Mo \leq 4.0$ 、1.5~4.0Cu、0.001~0.300REM、0.001~0.100Al、0.0001~0.0100Ca、 ≤ 0.05 O、 ≤ 0.05 N,选择添加元素含量(/%)Ti、Zr、Hf、V、Nb 都小于 0.5 中的 1 种或 2 种以上,余量为 Fe 和杂质。采用淬火回火热处理工艺,得到马氏体、铁素体和残余奥氏体等构成的多相组织(淬火温度为 980~1200℃,回火温度为 500~650℃)^[11]。

2.1.2 JFE 公司超级 13Cr 和 UHP15Cr 马氏体不锈钢油套管

减少 C 含量或增加 Cr 和 Ni 含量,可以有效提高在含有 CO₂ 潮湿环境中的耐均匀腐蚀性。而且 Cr 是提高耐 CO₂ 腐蚀性最有效的合金元素。添加 Mo 可有效提高耐点蚀性。为了适应高温以及同时含 CO₂ 和少量 H₂S 的苛刻环境,JFE 公司减少 C 含

量并增加 Ni 含量,开发了超级 13Cr-JFE-HP-13Cr,包括 JFE-HP1-13Cr 和 JFE-HP2-13Cr。JFE-HP1-13Cr 的耐 CO₂ 腐蚀性高于 API L80-13Cr,其耐 CO₂ 腐蚀的临界使用温度达到 160℃。但 JFE-HP1-13Cr 的抗硫性不足,会因点蚀而产生硫化物应力腐蚀开裂,并通过氢脆传播。JFE 公司以 JFE-HP1-13Cr 为基础,将 Mo 的添加量由 1% 增加到 2%,提高了耐点蚀性并减少了氢在钢中的侵入量,开发了同时具有耐 CO₂ 腐蚀性和抗硫化物应力腐蚀开裂性的 JFE-HP2-13Cr,当 pH 值为 4.5 时,其 H₂S 临界分压高达 0.01 MPa。为满足对于更高强度和耐高温性的使用需求,JFE 公司通过增加 Cr、Ni、Mo 和 Cu 等合金元素的含量,开发了 UHP15Cr,其耐 CO₂ 腐蚀的临界使用温度达到 200℃,pH 值为 4.5 时,H₂S 临界分压高达 0.01 MPa(表 3)。

与双相不锈钢相比,JFE-UHP15Cr 具有以下两个优点:①屈服强度高达 862 MPa(125 ksi),且高温下 UHP15Cr 屈服强度的下降比双相不锈钢小。

表 3 JFE 超级 13Cr 和 15Cr 马氏体不锈钢油套管的化学成分和力学性能

Table 3 Chemical composition and mechanical properties of super 13Cr and 15Cr martensitic stainless steel for oil tube and casing at JFE

钢级	化学成分/%									屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	硬度 (HRC)
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu			
API L80-13Cr	0.15~ 0.22	≤ 1.00	0.25~ 1.00	≤ 0.020	≤ 0.010	12.0~ 14.0	≤ 0.50	-	≤ 0.25	≥ 552	≥ 655	≤ 23
JFE-HP1-13Cr-95 JFE-HP1-13Cr-110	0.025	≤ 0.50	≤ 0.60	≤ 0.020	≤ 0.010	13.0	4.0	1.0	-	≥ 655	≥ 724	$\leq 28, \leq 30$
JFE-HP2-13Cr-95 JFE-HP2-13Cr-110	0.025	≤ 0.50	≤ 0.60	≤ 0.020	≤ 0.005	13.0	5.0	2.0	-	≥ 758	≥ 827	$\leq 32, \leq 32$
JFE-UHP-15Cr-125	0.030	≤ 0.50	≤ 0.60	≤ 0.020	≤ 0.005	15.0	6.0	2.0	1.0	≥ 862	≥ 931	≤ 37

UHP15Cr 钢管的高温拉伸试验结果和 25Cr 双相不锈钢钢管的试验结果如图 3 所示。在 200℃ 时,25Cr 双相不锈钢钢管的屈服强度比常温低约 150 MPa,而 UHP15Cr 钢管的屈服强度比常温低约 50 MPa,两者的差距达 100 MPa。这是因为双相不锈钢钢管通过冷拔获得高强度,因此在高温下位错开动,强度会下降;而 UHP15Cr 是通过控制组织和析出物来确保强度,因此即使在高温环境下强度的下降也较小。②UHP15Cr 具有制造成本低的优势,其耐蚀性比 API L80-13Cr 高,但成本比双相不锈钢低。虽然双相不锈钢在含 H₂S 环境下也具有很高的耐蚀性,但需通过冷拔提高强度,因此制造成本也随之大幅度升高^[12]。

2.2 国内非 API 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的开发现状

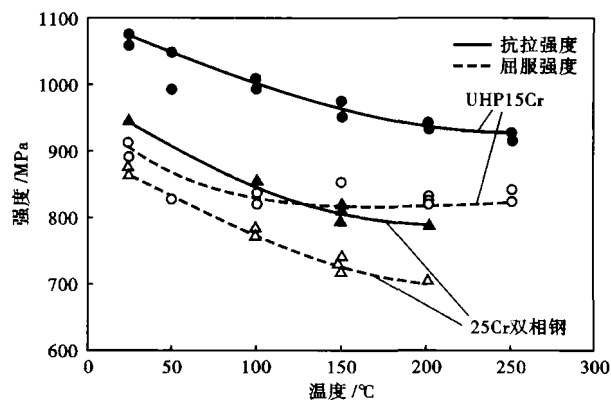


图 3 UHP15Cr 钢管和 25Cr 双相不锈钢钢管的高温拉伸强度
Fig. 3 Tensile strength of UHP15Cr steel tube and 25Cr dual-phase stainless steel tube

我国在抗 CO₂、H₂S 腐蚀的 13Cr 系马氏体不锈钢油套管方面已经进行了数年的研究与开发。目前

宝钢、天津钢管已经形成了 13Cr、超级 13Cr 系列产品,在塔里木、新疆、西安长庆、胜利等各大油田应用,并已出口美国、加拿大等国^[13]。

2.2.1 天津钢管 TP-13Cr 和超级 13Cr 马氏体不锈钢油套管

天津钢管研发了低成本 TP-13Cr 系列马氏体不锈钢,其实物性能高于 API L80-13Cr,适用于含高 CO₂、不含 H₂S 的井下环境使用,已在中石化华东分公司下井成功。此外,为了满足含有 CO₂、H₂S 和 Cl⁻ 的更严苛高温环境,天津钢管还开发了具有良好耐蚀性、且强度更高的超级 13Cr 马氏体不锈钢油套管即 TP-HP-13Cr 和 TP-SUP-13Cr。表 4 为天津钢管 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的力学性能^[14]。

2.2.2 宝钢 BG-13Cr 和超级 13Cr 马氏体不锈钢油套管

宝钢继成功开发 BG-13Cr 马氏体型不锈钢油套管后,又相继开发出适用于不同井况环境的高钢级、高耐 CO₂ 腐蚀的 BG13Cr110、BG13Cr110U 和 BG13Cr110S 等超级 13Cr 系列油套管产品。

表 4 天津钢管 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的力学性能
Table 4 Mechanical properties of 13Cr series martensitic stainless steel for oil tube and casing at TPCO

钢级	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	硬度 (HRC)
API L80-13Cr-80	≥552	≥655	≤23.0
TP80NC-13Cr	≥552	≥655	≤23.0
TP90NC-13Cr	≥621	≥689	≤25.4
TP95NC-13Cr	≥655	≥724	≤25.4
TP100NC-13Cr	≥689	≥724	≤28.0
TP110-HP13Cr、TP110-SUP13Cr	≥758	≥862	≤32.0
TP125-HP13Cr、TP125-SUP13Cr	≥862	-	-

参考文献

- API Spec 5CT-2005, 石油天然气工业-油气井套管或油管用钢管
- Gair D J, Moulds T P. Tubular Corrosion in the West Sole Gas Field. Corrosion Prevention & Control. 1985, 32(3):50
- Kobayashi K, Motoda K, Kurisu T, et al. Development of High Strength C110 Grade Steel and 13% Cr Stainless Steel for OCTG in Corrosive Wells. Kawasaki Steel Technical Report, 1988, 19:3
- 李鹤林, 韩礼红, 张文利. 高性能油井管的需求与发展. 钢管, 2009, 38(1):1
- 李鹤林, 张亚平, 韩礼红. 油井管发展动向及高性能油井管国产化(上). 钢管, 2007, 36(6):1
- Herbsleb G, Popperling R K. Corrosion Properties of Austenitic-Ferritic Duplex Steel AF-22 in Chloride and Sulfide Containing Environments. Corrosion, 1980, 36(11):611
- 张忠铎, 唐豪清, 张春霞, 等. 抗 CO₂ 和 H₂S 腐蚀油套管的开发与展望. 世界钢铁, 2007, 7(4):5
- 李鹤林, 张亚平, 韩礼红. 油井管发展动向及高性能油井管国产化(下). 钢管, 2008, 37(6):1
- Sumitomometals; Detailed Information by Product [OL]. 住友金属产品介绍, <http://www.sumitomo-tubulars.com/product-services/octg/materials/data-sheet/sml3cr110>
- Sumitomometals; Detailed Information by Product [OL]. 住友金属

BG13Cr110 和 BG13Cr110U 适于在高 CO₂、Cl⁻ 腐蚀等井况环境下使用,与 API L80-13Cr 相比不仅强度高,且其耐 CO₂ 腐蚀的临界使用温度分别可以提高到 170 ℃ 和 180 ℃;BG13Cr110S 产品由于其 Ni、Mo 等合金含量分别达到 5% 和 2%,因此适合在含高 CO₂ 和少量 H₂S 的腐蚀环境下使用,其 H₂S 临界分压高达 0.01 MPa。目前,上述产品经过工业试制和性能验证已具备批量生产能力,其中 BG13Cr110 油套管产品已大量用于高 CO₂ 腐蚀油气井的开发开采。表 5 为宝钢 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的钢级和腐蚀速率^[15]。

表 5 宝钢 13Cr 系马氏体不锈钢油套管的钢级和腐蚀速率
Table 5 Steel grade and corrosion rate of 13Cr series martensitic stainless steel for oil tube and casing at Baosteel

钢级	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
BG90-13Cr、BG95-13Cr	<1.0
BG13Cr110	<0.5
BG13Cr110U、13Cr110S	<0.1

注:3.5% NaCl 饱和 CO₂ 水溶液, P_{CO₂} = 3.5 MPa, T = 180 ℃, V = 1.5 m/s。

3 结语

目前 13Cr 系马氏体不锈钢在国内已基本实现了国产化,部分替代了进口产品。由于双相不锈钢和镍基合金的合金元素含量较大、制造成本较高,我国钢管企业可在普通 13Cr 的现有经验和技術积累基础上,通过实验室的合金化研究,不断改进冶炼、轧管和热处理工艺技术,开发出具有优异综合性能的高铬马氏体不锈钢油套管。

产品介绍, <http://www.sumitomo-tubulars.com/product-services/octg/materials/data-sheet/sml3crs-110>

- Sumitomo Metal Ind, Ltd. Stainless Steel for Use in Oil Well Tube [P]. European. [DB/OL]. EP2 256 225 A1. 2010-01-12
- Kimura Mitsuo, Tamari Takanori, Shimamoto Ken. High Cr Stainless Steel OCTG With High Strength and Superior Corrosion Resistance. JFE 技报, 2006:7
- 李鹤林, 韩礼红. 刍议我国油井管产业的发展方向(续). 焊管, 2009, 32(5):11
- 天津钢管:产品信息[OL]. 天津钢管产品手册, <http://www.tp-cointernational.com/Products/Sour+Service+Casing-C53.aspx>
- 张忠铎. 宝山钢铁股份有限公司超级 13Cr 油套管产品家族再添新军. 钢管, 2008, 37(1):47

邢娜(1984-),女,硕士(东北大学),工程师,2007年辽宁工业大学毕业,无缝钢管工艺技术和新产品开发。

收稿日期:2011-12-30