

· 工艺材料进展 ·

酸性环境用油气专用无缝钢管的研发现状

邢娜 黄宝 何立波 赵婷婷
(鞍钢股份有限公司技术中心, 鞍山 114009)

摘要 采用抗 H₂S 应力腐蚀开裂无缝钢管是酸性油气田开发的关键之一。国内外主要钢管企业对酸性油气田专用无缝钢管进行了研究和开发。本文重点介绍了宝钢、天津钢管、衡阳华菱、新日铁住金、JFE 等企业酸性环境用油气田专用无缝钢管的品种规格、钢种成分和性能的研发现状。

关键词 H₂S 应力腐蚀开裂 石油套管 管线管 开发现状

Present Status of Research and Development of Special Seamless Steel Tubes for Oil and Gas Field in Acidic-Corrosive Environment

Xing Na, Huang Bao, He Libo and Zhao Tingting
(Technology Center, Angang Iron & Steel Co Ltd, Anshan 114009)

Abstract The one of key issue for development of acidic-corrosive oil and gas field is to use H₂S stress corrosion cracking resistant seamless steel tube. The research and development of special seamless steel tubes for acidic oil and gas field are carried out at main tube enterprises at home and abroad. The present status of research and development on variety size, grade composition and properties of special seamless steel tubes for oil and gas field in acidic-corrosive environment at Baosteel, Tianjin Steel Tube Co, Hengyang Hualing, Sumitomo Metal, JFE etc enterprises is presented in this article.

Material Index H₂S Stress Corrosive Cracking, Oil Casing Tube, Tube for Pipe Line, Present Status of Development

由于 H₂S 条件下腐蚀所造成的破坏往往与安全环境保护直接相联系,因而成为制约酸性油气田开发的瓶颈^[1]。如果防腐蚀技术能够得到充分应用,腐蚀损失的 30%~40%是可以挽回的^[2]。

随着油气井深度越来越深,腐蚀性介质 H₂S、CO₂ 等含量也越来越高^[3]。目前世界油气田中大约 1/3 含有 H₂S 气体,当 $P_{H_2S} \geq 0.0003$ MPa 时,管材就处于酸性使用环境^[4]。因此石油专用管必须具备抗硫化物应力腐蚀开裂(SSC)性。

1 酸性环境用油套管品种发展现状

1.1 国外酸性环境用油套管品种发展现状

目前国外生产酸性环境用油套管的生产厂家主要有新日铁住金、JFE 以及 V&M 公司等,产品钢级主要有 80、90、95、110 等^[5]。

1.1.1 新日铁住金酸性环境用油套管

(1)新日铁住金酸性环境用油套管(外径范围 60~406 mm)的力学性能见表 1。

SM-125S 是强度级别最高的超高强度抗硫油套管,适用于温和的酸性环境。SM-125S 控制了 Cr 的添加并新添加了 V。控制晶界上粗大碳化物 M₂₃C₆ 的生成,使 M₃C 碳化物球状化并均匀分散,防止发生

SSC。此外,利用微细碳化物 MC 的析出强化作用,提高了热处理温度,同时减少了内部变形。SM-125S 在不损坏耐蚀性的情况下提高了强度,已成功用于深度超过 5 500 m 的天然气井与深油井的开发,而采用原有钢则不能实现^[6]。

(2)新型酸性环境用油套管。新日铁住金开发的新型酸性环境用低合金油套管,其适用环境和力学性能见表 1。外径范围为 60~406 mm 的 SM-125S 是传统酸性环境用油套管中强度级别最高的油套管,但由于含有粗大夹杂物,H₂S 临界分压仅为 0.003 MPa。为了进一步提高抗 SSC 性,新日铁住金采用夹杂物微细化控制技术,开发了增强型酸性环境用油套管 SM125ES,H₂S 临界分压提高到 0.01 MPa^[7]。SM125ES 管内部的细小复合夹杂物的内核是钢水凝固时生成的弥散的 Al-Ca 硫氧化物,外面是 Ti-Nb 碳氮化物,这种复合夹杂物不易粗大,从而使夹杂物对裂纹的诱发作用最小化。

1.1.2 JFE 酸性环境用油套管

JFE 开发了淬透性和耐回火性良好的 Cr-Mo-Nb 合金钢,用于生产酸性环境用油套管,经高温回火后,可获得细小而均匀的回火马氏体组织,表现出优异的抗 SSC 性^[8]。JFE-80S、JFE-85S、JFE-90S、JFE-

表1 新日铁住金酸性环境用普通与低合金油套管的力学性能和耐应力腐蚀开裂测试

Table 1 Mechanical properties and stress corrosive cracking resistance examination of general and low alloying oil casing tube for acidic-corrosive environment produced at NSSMC

类型	环境	牌号	应用环境/ MPa	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	硬度 (HRC)	回火温度/ ℃	耐应力腐蚀测试* (NACE TM0177、方法 A)
普通钢	高酸性	SM-80S	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 552	≥ 655	≤ 23.0	≥ 621	溶液 A, 90% 屈服强度 (Y. S)、 720 h
		SM-90S	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 621	≥ 689	≤ 25.4	≥ 621	
		SM-95S	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 655	≥ 724	≤ 25.4	≥ 621	
	高强、 高酸性	SM-C100	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 689	≥ 724	≤ 27.0	≥ 593	A, 85% Y. S, 72 h
		SM-C110	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 758	≥ 793	≤ 30.0	≥ 593	
		SM-110S	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 758	≥ 793	≤ 30.0	≥ 593	
高强、温 和酸性	SM-125S	$P_{H_2S} \leq 0.003$	≥ 862	≥ 896	≤ 36.0	≥ 566	B, 85% Y. S, 720 h	
低合金钢	强酸性	SM80XS	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 552	≥ 655	≤ 23.0	-	A, 90% Y. S, 720 h
		SM90XS	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 621	≥ 690	≤ 25.4		
		SM95XS	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 655	≥ 724	≤ 25.4		
		SM110XS	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 759	≥ 793	≤ 30.0		
	酸性	SM110ES	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 759	≥ 793	≤ 30.0		B, 85% Y. S, 720 h
		SM125ES	$P_{H_2S} \leq 0.1$	≥ 862	≥ 896	≤ 36.0		

注:对于要求初始 pH 值在 2.6~2.8 的试验将使用试验溶液 A。试验溶液 A 由 5.0% (质量百分比) 的 NaCl 和 0.5% (质量百分比) 的冰乙酸溶解在蒸馏水或去离子水中组成。对于要求初始 pH 值在 3.4~3.6 的试验将使用试验溶液 B。试验溶液由 5.0% (质量百分比) 的 NaCl, 0.4% (质量百分比) 的乙酸钠 (CH_3COONa) 和 0.23% (质量百分比) 的冰乙酸溶解在蒸馏水或去离子水中组成(表 3, 表 4, 表 5 下同)。

95S、JFE-110S 可用于连续作业温度超过 65℃ 的酸性环境。JFE 酸性环境用 $\Phi 139.7 \text{ mm} \times 30.5 \text{ mm}$ 油套管的化学成分和力学性能见表 2。

1.2 国内酸性环境用油套管研发现状

1.2.1 宝钢酸性环境用油套管

(1) Cr-Mo 酸性环境用油套管。宝钢开发的 Cr-Mo 合金钢具有高淬透性和回火稳定性,回火后可获得细小而均匀的回火马氏体,具有优异的抗 SSC 性,产品已广泛用于塔里木、四川以及俄罗斯等国的含 H_2S 油气田。为了满足西部深井超深井含硫气田的需求,宝钢正在组织开发 125S、125SS 及更高强度的抗 H_2S 腐蚀油套管^[9]。表 3 为宝钢酸性环境用普通油套管 $\Phi(21.3 \sim 180) \text{ mm} \times (2.5 \sim 30) \text{ mm}$ 的化学成分、力学性能和抗 SSC 性测试方法。

(2) 经济型 3Cr 系列酸性环境用油套管。宝钢针对油田井况条件含有 CO_2 、 H_2S 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等综合腐蚀环境及其腐蚀失效方式主

要是局部快速穿孔腐蚀失效的特点,同时加入少量阻滞阳极过程的元素 Cr、Mo、Ni 等和促进阴极过程以及表面活性的元素 Cu、Si、Al 等,开发出 3Cr 系列抗 H_2S 、 CO_2 腐蚀油套管,不仅对 CO_2 腐蚀有明显的抑制作用,还具有良好的抗 SSC 性^[10]。DST 公司开发的低 Cr 合金也具有抗 SSC 性^[11],住友研究也认为低 Cr 合金的抗 SSC 性优于 13Cr 钢^[12],3Cr 油套管的抗 SSC 性满足 NACE-0177 标准要求,耐 CO_2 腐蚀性和常规产品相比提高 5 倍以上。宝钢 3Cr 系列管规格为 $\Phi(21.3 \sim 180) \text{ mm} \times (2.5 \sim 30) \text{ mm}$ 的化学成分和力学性能如表 3 所示^[13]。

3Cr 管表面 CO_2 腐蚀产物主要由非晶态的 $Cr(OH)_3$ 构成, $Cr(OH)_3$ 使得腐蚀产物膜具有阴离子选择性,降低了腐蚀产物与金属基体界面处阴离子溶度,使点蚀坑不易形核长大,因此含 Cr 钢腐蚀速率低且腐蚀形态均匀,无点蚀产生^[14]。

1.2.2 天津钢管酸性环境用油套管

表2 JFE 酸性环境用油套管的化学成分和力学性能

Table 2 Chemical composition and mechanical properties of oil casing tube for acidic-corrosive environment produced at JFE

牌号	化学成分 / %										屈服强度 / MPa	抗拉强度 / MPa	硬度 (HRC)	
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb				B
JFE-80S	0.15~0.35	≤ 0.35	≤ 1.35	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.10	≤ 1.60	0.80~1.60	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 552	≥ 655	≤ 22
JFE-85S	0.15~0.35	≤ 0.35	≤ 1.35	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.10	≤ 1.60	0.80~1.60	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 586	≥ 655	≤ 23
JFE-90S	0.15~0.35	≤ 0.35	≤ 1.35	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.10	≤ 1.60	0.80~1.60	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 621	≥ 689	≤ 24
JFE-95S	0.15~0.35	≤ 0.35	≤ 1.35	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.10	≤ 1.60	0.80~1.60	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 655	≥ 724	≤ 25
JFE-85SS	0.15~0.35	≤ 0.35	≤ 1.00	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.10	0.80~1.60	0.80~1.60	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 586	≥ 655	≤ 23
JFE-90SS	0.15~0.35	≤ 0.35	≤ 1.00	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.10	0.80~1.60	0.80~1.60	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 621	≥ 689	≤ 24
JFE-95SS	0.15~0.35	≤ 0.35	≤ 1.00	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.10	0.80~1.60	0.80~1.60	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 655	≥ 724	≤ 25
JFE-110S	≤ 0.50	≤ 0.35	≤ 1.00	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.20	≤ 1.60	≤ 1.10	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 758	≥ 827	≤ 31
JFE-110SS	≤ 0.50	≤ 0.35	≤ 1.00	≤ 0.020	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.20	≤ 1.60	≤ 1.10	≤ 0.050	≤ 0.004	≥ 758	≥ 827	≤ 31

表 3 宝钢酸性环境用普通和 3Cr 系列油套管的化学成分、力学性能和耐应力腐蚀开裂测试

Table 3 Chemical composition, mechanical properties and stress corrosive cracking resistance examination of general and 3Cr series oil casing tube for acidic-corrosive environment produced at Baosteel

系列	牌号	化学成分 / %										屈服强度 / MPa	抗拉强度 / MPa	硬度 (HRC)	耐应力腐蚀开裂测试 (NACE TM0177-96)	
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Cu	Ni	Al					
普通	BG55S	0.35	1.40	0.35	0.020	0.010			0.20	0.20	0.040	≥379	≥517	≤22	溶液 A, 85% 屈服强度 (Y.S), 720 h	
	BG55SS															
	BG80S	0.35	1.20	0.35	0.020	0.010	1.30	0.65	0.20	0.20	0.040	≥552	≥655	≤23		
	BG80SS															
	BG90S	0.35	1.00	0.35	0.015	0.010	1.20	0.75	0.20	0.20	0.040	≥621	≥689	≤25.4		
	BG90SS															
BG95S	0.35	0.75	0.35	0.010	0.005	1.20	1.00	0.15	0.15	0.040	≥655	≥724	≤25.4			
BG95SS																
BG110S	0.35	1.00	0.35	0.010	0.005	1.20	1.00	0.15	0.15	0.040	≥758	≥800	≤30			
BG110SS																
3Cr	BG80-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥552	≥589	≤23	无
	BG90-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥621	≥689	≤25.4	无
	BG95-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥655	≥724	≤25.4	无
	BG110-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥758	≥862	≤33	无
	BG125-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥862	≥931		无
	BG80S-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥552	≥655	≤23	A, 80% Y.S, 720 h
	BG80SS-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥552	≥655	≤23	A, 90% Y.S, 720 h
	BG90S-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥621	≥689	≤25.4	A, 80% Y.S, 720 h
	BG90SS-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥621	≥689	≤25.4	A, 90% Y.S, 720 h
	BG95S-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥655	≥724	≤25.4	A, 80% Y.S, 720 h
	BG95SS-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥655	≥724	≤25.4	A, 90% Y.S, 720 h
	BG110S-3Cr	0.10 ~ 0.50 ~ 0.20 ~ 0.40					2.00 ~ 4.00		0.10 ~ 1.00		0.10 ~ 0.50		≥758	≥800	≤30	A, 90% Y.S, 720 h

为保证材料具有良好的抗 SSC 性,天津钢管采取了一系列技术措施:(1)纯净钢冶炼技术,严格控制 MnS 形态;(2)采用中碳 Cr-Mo-V-Nb 钢,适当降低 Ni、Mn 含量,严格控制 S、P 等有害元素含量;(3)通过适当的热处理工艺,在细化的回火板条状马氏体基体形成细小弥散的多组元沉淀相,解决了长钢管淬火弯曲变形和易产生裂纹的质量问题;(4)运用独特的钢管二次定径、热矫直和去除应力处理技术,解决了抗 H₂S 应力腐蚀门槛值低的技术难题。天津钢管已开发出 TP125S、TP100S、TP100SS、TP90S、TP90SS、TP95S 和 TP80SS 酸性环境用油套管^[15-16],目前正在组织开发 125SS 钢级以上的抗 H₂S 油套管。表 4 为天津钢管部分酸性环境用油套管的力学性能,油套管的规格为 Φ(114.3 ~ 339.7) mm × (5.21 ~ 15.88) mm^[17]。

2 酸性环境用管线管品种研发现状

2.1 国外酸性环境用管线管品种研发现状

表 4 天津钢管部分酸性环境用油套管的力学性能和耐应力腐蚀测试

Table 4 Mechanical properties and stress corrosive cracking resistance examination of oil casing tube for acidic-corrosive environment produced at Tianjin Steel Tube Co

牌号	屈服强度 / MPa (平均值)	抗拉强度 / MPa	硬度 (HRC) 平均值	抗 SSC 性测试 (NACE0177-90, 方法 A)
TP90S、TP90SS	666	≥800	22.0	95%、90% 屈服强度、720 h
TP95S	690	≥850	23.5	95%、90% 屈服强度、720 h
TP80S、TP80SS	610	≥700	<22.0	90% 屈服强度、720 h

2.1.1 新日铁住金酸性环境用管线管

DP3W 是新日铁住金开发的钢级最高的酸性环境用管线管,管材为超级双相不锈钢,PREN(耐点蚀当量数)值超过 40。DP3W 具有良好的焊接性,TIG(钨极氩弧焊)、MIG(熔化极惰性气体保护电弧焊)和 SAW(埋弧焊)均适用^[18]。目前 DP3W 已供货于英国石油公司(BP)位于北海的 Rhum 气田,用

表5 研发的酸性环境用管线管钢的化学成分、力学性能和耐应力腐蚀开裂测试

Table 5 Chemical compositions, mechanical properties and stress corrosive cracking resistance examination of developed oil casing tube for acidic-corrosive environment

生产厂	牌号	主要化学成分/%										屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	硬度 (HRC)	伸长率/%	耐应力腐蚀测试方法	
		C	Cr	Ni	Mo	W	V	Nb	Ti	Cu	N						
新日铁住金	DP3W	≤ 0.03	24.0 ~ 26.0	6.0 ~ 8.0	2.5 ~ 3.5	1.5 ~ 2.5				0.20 ~ 0.80	0.24 ~ 0.32	≥ 550 ≥ 480 ⁽¹⁾	≥ 800 ≥ 725 ⁽¹⁾	≤ 32			
JFE	12HP1-X80	≤ 0.015	12	5	2						0.01	≥ 550	≥ 700	≤ 31	20 (20 °C)		
鲁宝钢	L245NCS ⁽²⁾	≤ 0.14										≥ 245	≥ 415		≤ 24		
	L290NCS ⁽³⁾	≤ 0.14					0.05	0.05	0.04			≥ 290	≥ 415		≤ 23		
	L360NCS ⁽⁴⁾	≤ 0.16					0.10	0.05	0.04			≥ 360	≥ 460		≤ 22		
天津钢管	X52	≤ 0.16					≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.04								NACE TM0177-2005, A 法, 72% 屈服强度, 720 h; HIC NACE TM0284-2003, CSR < 1.5%, CLR < 10.0%, CTR < 1.5%, 横向裂纹 < 0.1 mm。
	X60	≤ 0.16					≤ 0.08	≤ 0.05	≤ 0.04								
	X65S	≤ 0.14					≤ 0.08	≤ 0.05	≤ 0.04			≥ 480	≥ 560	≤ 22	≥ 20		
	X70QS ⁽⁵⁾	0.06 ~ 0.14	0.05 ~ 0.30	0.05 ~ 0.30	0.05 ~ 0.09	0.030 ~ 0.050				≤ 0.20	0.003 ~ 0.010	≥ 485	≥ 570	≤ 22	≥ 20		
衡阳华菱	X65 ⁽⁶⁾	0.06	0.40	≤ 0.10	0.15				0.05	0.020		489 ~ 525	580 ~ 622		24.5 ~ 26.5	(7)	

注:(1)100 °C;(2)碳当量 $C_{eq} \leq 0.36$, 焊接敏感系数 $P_{cm} \leq 0.19$, 屈服比 ≤ 0.90 ;(3) $C_{eq} \leq 0.36$, $P_{cm} \leq 0.19$, 屈服比 ≤ 0.90 ;(4) $C_{eq} \leq 0.43$, $P_{cm} \leq 0.22$, 屈服比 ≤ 0.90 ;(5) Al 0.015% ~ 0.060%, Ca $\leq 0.060\%$, Cr + Mo $\geq 0.15\%$, Cr + Mo + Nb $\leq 1.80\%$, 屈服比 ≤ 0.90 , 冲击功 ≥ 230 J;(6) 屈服比 0.80 ~ 0.86, -20 °C 冲击功 327 ~ 340 J;(7) NACE TM0177-2005, 72% 屈服强度, 720 h, 三点弯曲, H₂S 饱和的 0.5% 冰醋酸蒸馏水溶液, 试验 B 法。NACE TM0284-2003, B 溶液、浸泡 96 h; 无 HIC 裂纹。

于输送天然气, 输送距离为 45 km^[19]。外径范围 26 ~ 426 mm 酸性环境用管线管 DP3W 的化学成分和力学性能见表 5。DP3W 具有良好的耐点蚀和缝隙腐蚀能力, 在 5% NaCl, pH3.0 ~ 3.5 条件下的使用范围为 H₂S 分压 0.003 6 ~ 0.100 MPa, 200 ~ 230 °C。

2.1.2 JFE 酸性环境用管线管

JFE-12HP1-X80 为酸性环境用马氏体不锈钢管线管, 采用低 C、添加合金元素 Ni 和 Cr 的合金设计, 提高了耐蚀性。添加 Ti 以防止焊接热影响区发生晶界应力腐蚀裂纹。JFE-12HP1-X80 具有较好的焊接性, GTAW(钨极惰性气体保护焊)和 GMAW(熔化极气体保护焊)均适用。另外还具有良好的低温韧性, 在 -20 °C 温度服役环境下, 夏比冲击吸收功为 75 J。JFE-12HP1-X80 的耐 CO₂ 腐蚀性与 13Cr 油套管相当。JFE-12HP1-X80 钢(外径 50.8 ~ 406.4 mm)的化学成分和力学性能见表 5。

2.2 国内酸性环境用管线管品种研发现状

2.2.1 宝钢酸性环境用管线管

鲁宝钢管是宝钢股份的控股子公司, 现有一套 Accu-Roll&Expander (ARE) 高精度轧扩管机组, 年产无缝钢管 $\Phi 159$ mm ~ $\Phi 325$ mm 约 6 万 t^[21]。公司共开发出 L245NCS、L290NCS、L360NCS 3 个钢级的酸性环境用管线管。C 含量对碳当量的影响最大, 为了兼

顾焊接性能和力学性能, 规定 C 含量不超过 0.2%, 在 0.1% 左右。添加 V、Ti、Nb 以提高强度, 但限制 V、Ti、Nb 的添加总量, 即 $(V + Ti + Nb) \leq 0.40\%$ ^[22]。表 5 为鲁宝钢管酸性环境用管线管 [$\Phi(168.3 \sim 323.9)$ mm \times (6.3 ~ 25) mm] 的化学成分和力学性能^[23]。

对管线管评价的结果为:(1)按 NACE TM0284-1996 标准规定, L245NCS、L290NCS、L360NCS 分别在 A、B 溶液中进行 96 h 氢致开裂试验(HIC), 所测结果均满足 ISO3183-3 所规定的验收标准, 即裂纹敏感系数(CSR) $\leq 2\%$, 裂纹长度系数(CLR) $\leq 15\%$, 裂纹厚度系数(CTR) $\leq 5\%$;(2)按 72% 屈服强度对试样加载后进行 720 h 抗 SSC 性四点弯曲试验, 在 100X 显微镜下观察试样无裂纹^[24]。

2.2.2 天津钢管酸性环境用管线管

天津钢管酸性环境用管线管目前有 BS、X42S、X46S、X52S、X56S、X60S、X65S, 外径范围 114.3 ~ 460 mm^[25]。X70QS 是天津钢管第 4 代产品, 属于储备一代产品, 规格为 $\Phi 406.4$ mm \times 17.5 mm。天津钢管已申请了专利(公开号为 101892432A)。公司生产酸性环境用管线管的控制重点:一是尽量降低钢中有害元素 P、S 的含量;二是降低钢中非金属夹杂物的含量, 特别是 MnS 夹杂物含量, 并对夹杂物进行变性处理, 使硫化物呈细小球形、弥散均匀分布。X70QS 无缝管

管线^[26]的化学成分、力学性能和试验标准^[25]见表 5。

2.2.3 衡阳华菱酸性环境用管线管

衡阳华菱开发的酸性环境用管线管 X65, 含 C 量较低, 并添加 Cr、Mo 等元素改变表面膜结构及组份, 在有 CO₂ 和 H₂S 的环境中形成了一种稳定的氧化膜, 使钢管具有良好的抗 SSC 性和耐 CO₂ 腐蚀性。X60 的淬火温度是 30 °C, 回火温度 610 °C^[27-28]。2012 年 3 月, 衡阳华菱 Φ720 机组成功生产并热处理 X70QS 抗酸性管线管规格为 Φ460 mm × 51 mm, 经测试产品性能达到标准要求^[29]。其化学成分、力学性能和耐蚀性测试方法见表 5。X65 管线管的规格为 Φ102 mm × 14 mm。

3 结语

(1) 目前国内外多采用 Cr-Mo 合金钢生产抗硫

管。国外新日铁住金和 V&M 已经开发出 SM125S、SM125ES 和 VM125S 超高强度抗硫油套管。宝钢和天津钢管正在积极开发 125S、125SS 级及更高强度级别的抗 H₂S 油套管。

(2) 国外酸性环境用管线管采用超级双相不锈钢和马氏体不锈钢, 而国内企业多采用低合金钢。

(3) 使用高 Cr 耐蚀合金、双相不锈钢甚至镍基合金石油专用管是安全高效地开发、生产和输送高酸性油气的最有效的办法, 但因价格昂贵, 不可能大规模使用。各油气田迫切需要“经济型”的抗腐蚀石油专用管, 以满足开发、生产过程中的成本控制。因此, 经济型、高抗腐蚀石油专用管的研制开发已在国内外形成一个热点领域。

参考文献

- [1] 方军锋, 路民旭. 油气田腐蚀的特点及防治对策[J]. 防腐蚀工程, 1995, 11(1): 27-28.
- [2] 吕瑞典, 薛有祥. 油气田腐蚀防护技术综述[J]. 石油天然气学报, 2007, 30(5): 367-369.
- [3] 崔 邛, 刘建中, 官 伟, 等. 高钢级抗 H₂S 腐蚀管线用无缝钢管的研制与开发[J]. 钢管, 2008, 37(4): 13-18.
- [4] 中国石油天然气股份有限公司. 高含硫化氢气田集输场站工程施工技术规范[S]. 四川石油天然气建设工程有限责任公司, 中国石油西南油气田分公司, 四川: 中国标准出版社, 2010.
- [5] 张忠铨, 唐豪清, 张春霞, 等. 抗 CO₂ 和 H₂S 腐蚀油套管的开发与展望[J]. 世界钢铁, 2007(4): 5-10.
- [6] Nippon Steel & Sumitomo Metal: Detailed Information by Product [OL]. 新日铁住金产品介绍, <http://www.tubular.nssmc.com/product-services/octg/materials/application-list/heritage-sour-service>.
- [7] Nippon Steel & Sumitomo Metal: Detailed Information by Product [OL]. 新日铁住金产品介绍, <http://www.tubular.nssmc.com/product-services/octg/materials/application-list/new-sour-service>.
- [8] JFE: Detailed Information by Product [OL]. JFE 产品手册, <http://www.jfe-steel.co.jp/en/products/pipes/catalog/ele-012.pdf>.
- [9] 宝钢: 产品信息 [OL]. 宝钢产品手册, <http://tv.baosteel.com/web/plc/p-pdf/YTC0607A1.pdf>.
- [10] 王献昉, 董振江, 梁拥军, 等. 经济型低 Cr 抗 CO₂ 腐蚀合金石油管材钢开发现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 436-439.
- [11] Kermani M B, Gonzales J C, Turconi G L, et al. Development of Superior Corrosion Resistance 3% Cr Steels for Downhole Applications [J]. Corrosion/2003, Paper No. 116, Houston: NACE, 2003.
- [12] Takabe H, Ueda M. Corrosion Resistance of Low Cr Bearing Steel in Sweet and Sour Environments [J]. Corrosion/2002, Paper No. 41, Houston: NACE, 2002.
- [13] 宝钢: 产品信息 [OL]. 耐腐蚀系列油套管产品手册, <http://esales.baosteel.com/portal/download/manual/Pipe-Corrosion.pdf>.
- [14] 张忠铨, 黄子阳, 孙元宁, 等. 3Cr 抗 CO₂ 和 H₂S 腐蚀系列油套管开发[J]. 宝钢技术, 2006, 24(3): 5-8.
- [15] 天津钢管: 产品信息 [OL]. TP 系列抗硫化氢腐蚀套管, <http://tpco.com.cn/cpml/system/2011/01/25/010000118.shtml>.
- [16] 天津钢管: 产品信息 [OL]. TP 系列抗硫化氢应力腐蚀油套管, <http://tpco.com.cn/cpml/system/2011/01/25/010000116.shtml>.
- [17] 毕永德, 许文妍, 赵游云. 抗硫化氢应力腐蚀石油套管系列产品的开发与应用[J]. 天津冶金, 2005(6): 23-26.
- [18] Nippon Steel & Sumitomo Metal: Detailed Information by Product [OL]. 新日铁住金产品介绍, http://line-pipes.tubular.nssmc.com/line_pipe/seamless/alloy_data.htm.
- [19] Nippon Steel & Sumitomo Metal: Detailed Information by Product [OL]. 新日铁住金产品介绍, <http://www.tubular.nssmc.com/news/details/sumitomo-metals-is-commended-by-bp-for-its-safety-management>.
- [20] JFE: Detailed Information by Product [OL]. JFE 产品手册, <http://www.jfe-steel.co.jp/en/products/pipes/linepipe/technical04.html>.
- [21] 鲁宝钢管: 公司概况 [OL]. 公司介绍, http://www.lubaosteelpipe.com/comcontent_detail/columnsld=37&columnsld=2&&i=2&comContentId=2.html.
- [22] 施 青, 殷光虹, 孙元宁. 抗硫无缝管线管用钢的研究 [C]. 成都: 第二届石油石化工业用材研讨会论文集, 2001, 76-82.
- [23] 宝钢: 产品信息 [OL]. 管线管产品手册, <http://esales.baosteel.com/portal/download/manual/LinePipe.pdf>.
- [24] 宝山钢铁股份有限公司. 宝钢抗腐蚀油井管产品介绍 [R]. 上海: 宝山钢铁股份有限公司, 2009: 1-97.
- [25] 张传友. 高性能管线管产品研发与应用 [R]. 天津: 天津钢管集团股份有限公司, 2009: 28-29.
- [26] 李 艳. 酸性环境用 X70QS 无缝管线管的制造方法. 中国专利: CN101892432A [P]. 2010-11-24.
- [27] 徐光辉, 孙群峰. X60 钢级海底无缝管线管的研发 [J]. 金属材料与冶金工程, 2008(1): 8-11.
- [28] 肖鸿光, 贺道中. HSL450S 海底管线管钢的开发 [J]. 特殊钢, 2008, 28(6): 63-64.
- [29] 我的钢铁: 钢材频道 [OL]. 华菱衡阳开发生产大规格 X70QS 抗酸性管线管, <http://factory.mysteel.com/12/0406/16/61CB9AD4BBE59DB5.html>.
- [30] 肖鸿光. HSL450S 海底管线管的开发 [J]. 钢管, 2008, 37(2): 23-28.

邢 娜 (1984-), 女, 硕士 (2009 年东北大学), 工程师, 2007 年辽宁工业大学 (本科) 毕业, 无缝管产品和工艺信息研究。

E-mail: xingna626@126.com

收稿日期: 2016-01-28