

## 110SS 级别抗硫化氢应力腐蚀厚壁无缝钢管的开发

李永灯<sup>1,2</sup> 彭俊<sup>1,2</sup> 唐科<sup>1,2</sup> 向鑫<sup>1</sup>

(1 大冶特殊钢有限公司; 2 湖北省高品质特殊钢重点实验室, 黄石 435001)

**摘 要** 开发的 110SS 钢 (  $\% : 0.28 \sim 0.33\text{C}, 0.20 \sim 0.30\text{Si}, 0.60 \sim 1.00\text{Mn}, \leq 0.015\text{P}, \leq 0.005\text{S}, 1.20 \sim 1.45\text{Cr}, 0.65 \sim 0.85\text{Mo}, 0.01 \sim 0.05\text{Al}, 0.01 \sim 0.05\text{Ti}, 0.01 \sim 0.05\text{Nb}, 0.01 \sim 0.10\text{V}$  )  $\Phi 325 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$  厚壁管的生产流程为 BOF-LF-RH-CC-ASSEI rolling。通过控制 BOF 出钢  $\text{C} \geq 0.03\%$ , LF 渣碱度  $3.0 \sim 4.0$ , RH 真空时间  $\geq 30 \text{ min}$ , 连铸钢的过热度  $\leq 15^\circ\text{C}$ , 拉速  $0.30 \sim 0.50 \text{ m/min}$ , 钢管淬火温度  $880^\circ\text{C}$ , 回火温度  $650^\circ\text{C}$  时, 得到产品夹杂物尺寸  $\leq 20 \mu\text{m}$ 、屈服强度  $760 \sim 820 \text{ MPa}$ , 厚壁无缝钢管的抗硫化氢应力耐腐蚀性能满足标准要求。

**关键词** 110SS 钢 抗硫化氢应力腐蚀 厚壁无缝钢管

## Development of Grade 110SS thick-wall Seamless Pipe which Resistant to Cracking in $\text{H}_2\text{S}$ -Containing Environments

Li Yongdeng<sup>1,2</sup>, Peng Jun<sup>1,2</sup>, Tang Ke<sup>1,2</sup> and Xiang Xin<sup>1</sup>

(1 Daye Special Steel Co Ltd; 2 Hubei Province Key Laboratory of High Quality Special Steel, Huangshi 435001)

**Abstract** Developmental 110SS steel  $\Phi 325 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$  thick-wall seamless pipe (  $\% : 0.28 \sim 0.33\text{C}, 0.20 \sim 0.30\text{Si}, 0.60 \sim 1.00\text{Mn}, \leq 0.015\text{P}, \leq 0.005\text{S}, 1.20 \sim 1.45\text{Cr}, 0.65 \sim 0.85\text{Mo}, 0.01 \sim 0.05\text{Al}, 0.01 \sim 0.05\text{Ti}, 0.01 \sim 0.05\text{Nb}, 0.01 \sim 0.10\text{V}$  ) is produced by process of BOF-LF-RH-CC-ASSEI rolling. By controlling BOF end point  $[\text{C}] \geq 0.03\%$ , LF refining slag basicity  $3.0 \sim 4.0$ , HR vacuum treating for  $\geq 30 \text{ min}$ , CC steel overheating  $\leq 15^\circ\text{C}$ , continuous casting speed  $0.30 \sim 0.50 \text{ m/min}$ , steel pipe quenching temperature at  $880^\circ\text{C}$  and tempering at  $650^\circ\text{C}$ , the product inclusion size is less than  $20 \mu\text{m}$ , yield strength is  $760 \sim 820 \text{ MPa}$ , at that time, the thick wall seamless steel pipe meets the requirements of hydrogen sulfide-proof.

**Material Index** 110SS Steel, Resistant to Cracking in  $\text{H}_2\text{S}$ -Containing Environments, Thick-Wall Seamless Steel Pipe

石油及天然气资源是支撑国家发展的重要基础能源,随着我国经济的高速发展,中东部的油气资源已难以满足需求,以四川、新疆塔里木等西部油气田开采已成为我国近几年油气资源开发的重点方向<sup>[1]</sup>。然而这些地区油气资源普遍存在高温、高压及硫化氢腐蚀环境,如川南气田就是典型的含硫化氢酸性井,80%以上气藏中都含有1%~13%的硫化氢。

含硫井的开发,必须使用专门的抗硫化物应力腐蚀钢管,目前国内外抗硫管的研究主要集中在油井管领域,这类钢管管壁通常较薄,主要用于制造油管、套管、普通钻杆等,目前广泛应用的材料中最高强度等级为110KSI,管壁不超过25.4 mm<sup>[2-3]</sup>。而对于井下工具用抗硫管,国内外的研究较少,这类钢管通常壁厚较厚(大于30 mm),多用于制造封隔器、扶正器等部件,相较于油套管,封隔器等部件使用的油气井更深、受力更复杂、环境更恶劣,因此对于强度、韧性、使用寿命、抗腐蚀性的要求也更高。

相较于油井管,井下工具用管在偏析、性能均匀

性、组织一致性等方面的控制难度更大,而这些却是影响材料抗硫化氢应力腐蚀性能的关键指标。本文将从成分设计、冶炼控制、热处理工艺3个方面对 $\Phi 325 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$ 规格110SS级别厚壁抗硫化氢腐蚀钢管的生产进行介绍。

### 1 110SS级别抗硫化氢应力腐蚀钢管的要求及现状

1999年IRP钻杆委员会在加拿大成立,IRP制定了《苛刻酸性环境钻井用钻柱构件推荐做法》,表明高强度耐硫化氢腐蚀钢管开发研究进入新阶段。2012年API 5CT 9th正式实施,里面包含了C90、T95、C110等耐硫化氢腐蚀的钢级,并对成分、性能、使用环境进行了明确规定。110SS钢级应按照AN-SI-NACE TM0177-2016的方法A溶液A进行测定室温下的抗硫化氢应力腐蚀开裂(SCC)性能,最低的SCC要求如表1。

因受到冶炼、热处理等生产工艺的影响,目前国外能生产出高强度抗硫化氢应力腐蚀调质无缝钢管

表 1 110SS 钢管应力腐蚀开裂 (SCC) 测试要求

Table 1 110SS steel pipe stress corrosion cracking (SCC) test requirements

| 钢级    | 全尺寸试样<br>直径/mm | 85% YS <sub>min</sub><br>预加应力/MPa | 试验要求      |
|-------|----------------|-----------------------------------|-----------|
| 110SS | 6.35           | 644                               | 720 h 不断裂 |

表 2 API 5CT 10<sup>th</sup> 标准及各企业 110SS 钢管化学成分控制范围Table 2 Chemical composition control range for 110SS steel pipe of API 5CT 10<sup>th</sup> standard and each company

| 企业      | 钢级      | C         | Mn        | Mo        | Cr        | Ni    | Cu    | P      | S      | Si        | V         | Nb        |
|---------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|
| 5CT     | C110SS  | ≤0.35     | ≤1.2      | 0.25~1.00 | 0.4~1.5   | ≤0.99 | —     | ≤0.020 | ≤0.005 | —         | —         | —         |
| Tenaris | TN110SS | 0.20~0.30 | 0.20~0.70 | 0.50~0.85 | 0.80~1.20 | ≤0.20 | —     | ≤0.010 | ≤0.005 | 0.10~0.40 | 0.01~0.10 | 0.01~0.10 |
| 宝钢      | BG110SS | 0.20~0.32 | 0.40~1.00 | 0.50~1.20 | 0.10~0.80 | —     | —     | ≤0.015 | ≤0.005 | 0.10~0.50 | 0.01~0.10 | 0.01~0.10 |
| 天管      | TP110SS | 0.25~0.32 | 0.60~1.20 | 0.10~0.50 | 0.55~1.20 | ≤0.25 | ≤0.30 | ≤0.020 | ≤0.005 | 0.10~0.40 | —         | —         |

## 2 110SS 钢管的成分设计

对于 110SS 级别油井管,各企业均有相应的专利产品<sup>[4]</sup>,虽然元素控制不尽相同,但均通过增加 Mn、Cr、Mo、Ni 等合金元素来提高材料的抗 SCC 性能(表 2)<sup>[5-6]</sup>。

由于井下工具用管的管壁较厚,为提高材料的淬透性,适当的提高了 C、Cr、Mo 的含量,同时加入 V、Nb、Ti 等微合金元素用于细化晶粒及提升抗硫化物应力腐蚀开裂能力。

C: 提高淬透性最显著的元素,确保淬火后形成均匀、充分的马氏体组织,足够的 C 含量可以保证在淬火过程中不形成贝氏体、铁素体等对于材料抗硫化物应力开裂有害的组织。

Mn、Ni、Cu: 强奥氏体元素,有利于增加材料淬透性,使厚壁管性能更均匀、组织更稳定。

Mo: 强碳化物形成元素,高温回火时,可以降低材料的位错密度、减少氢扩散、提高材料的抗硫化物应力开裂能力。

Cr: 与 Mo 类似,高温回火时,可以降低材料的位错密度、减少氢扩散、提高材料的抗硫化物应力开裂能力。

Nb: 提高材料的回火稳定性并提高回火温度,从而降低材料的位错密度、减少氢扩散,同时与 Cr、Mo 复合后,可形成弥散的碳化物,提高材料的抗硫

化物应力开裂能力。  
Ti: 可以提高材料的热塑性,降低材料表面微裂纹的产生概率,从而减少应力集中的风险。

基于钢管的成分分析,110SS 钢级别厚壁抗硫管成分控制见表 3。

3 冶炼工艺  
根据实际生产经验,钢材中的夹杂物特别是大颗粒夹杂物的尺寸、含量、偏析程度,对材料的抗硫化物应力腐蚀开裂性能影响较大。

3.1 夹杂物

钢材在腐蚀介质中发生电化学反应所产生的氢原子,被钢材吸收后,会在大颗粒夹杂物与基体间的缝隙处聚集,当累积到一定程度,在内外应力的共同作用下,钢材会萌生裂纹并扩展,最终发生硫化物应力开裂<sup>[7]</sup>。生产实践经验表明,当钢中最大夹杂物颗粒超过 20 μm 时,SCC 测试合格率将会大幅降低。

通过研究,选择采用高炉铁水 + 废钢→顶底复吹转炉→LF 精炼→RH 真空脱气的工艺流程。针对影响钢材抗硫化物应力腐蚀性能的夹杂物,从减少脱硫、脱氧产物、充分去除夹杂等方面对冶炼工艺进行了优化:

### 3.1 夹杂物

根据实际生产经验,钢材中的夹杂物特别是大颗粒夹杂物的尺寸、含量、偏析程度,对材料的抗硫化物应力腐蚀开裂性能影响较大。

### 3.1 夹杂物

钢材在腐蚀介质中发生电化学反应所产生的氢原子,被钢材吸收后,会在大颗粒夹杂物与基体间的缝隙处聚集,当累积到一定程度,在内外应力的共同作用下,钢材会萌生裂纹并扩展,最终发生硫化物应力开裂<sup>[7]</sup>。生产实践经验表明,当钢中最大夹杂物颗粒超过 20 μm 时,SCC 测试合格率将会大幅降低。

通过研究,选择采用高炉铁水 + 废钢→顶底复吹转炉→LF 精炼→RH 真空脱气的工艺流程。针对影响钢材抗硫化物应力腐蚀性能的夹杂物,从减少脱硫、脱氧产物、充分去除夹杂等方面对冶炼工艺进行了优化:

(1) 优选炉料。采用预脱硫铁水和返回切头,保证初始铁水 S≤0.010%。

表 3 110SS 钢厚壁无缝管成分控制目标

Table 3 Chemical composition control target of 110SS steel thick-wall seamless pipe

| 项目    | C         | Si        | Mn        | P      | S      | Cr        | Mo        | Al          | Ti          | Ni    | Cu    | Nb          | V     | B        |
|-------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------|----------|
| 标准要求  | ≤0.35     | —         | ≤1.20     | ≤0.020 | ≤0.005 | 0.40~1.50 | 0.25~1.00 | —           | —           | ≤0.99 | —     | —           | —     | —        |
| 110SS | 0.28~0.33 | 0.20~0.30 | 0.60~1.00 | ≤0.015 | ≤0.005 | 1.20~1.45 | 0.65~0.85 | 0.010~0.050 | 0.010~0.050 | ≤0.25 | ≤0.25 | 0.010~0.050 | ≤0.03 | ≤0.002 5 |
| 目标    | 0.32      | 0.28      | 0.95      | 0.010  | 0.003  | 1.40      | 0.83      | 0.035       | 0.035       | 0.18  | 0.18  | 0.01        | 0.01  | 残余       |

(2) 转炉出钢严格控制终点  $C \geq 0.01\%$ , 减少钢中残 O 含量。

(3) LF 工序全程白渣操作深脱硫, 渣碱度控制在  $3.0 \sim 4.0$ 。

(4) RH 循环真空处理, 真空度  $\leq 67$  Pa, 时间  $\geq 30$  min, 以达到深脱气、深脱夹杂的目的。

(5) 真空后加入  $300 \sim 400$  m Si-Ca 线进行夹杂物变性处理。

(6) 软吹氩弱搅拌, 使气体及夹杂物充分上浮, 软吹时间  $30 \sim 40$  min 为宜。

### 3.2 偏析

钢材在连铸过程中由于选分结晶和体积收缩, 造成 C、S、P 及 Mn、Cr 等元素易在中心区域形成成分偏析, 后续的轧制及热处理无法消除这种偏析, 这就导致钢管中出现显微硬度较高的带状偏析, 通过对部分断裂试样的分析, 试验发现原始材料的带状偏析, 会使材料在热处理后产生条带状的组织偏析, 部分组织的显微硬度比正常硬度要高很多, 最大的 HRC 硬度值差可达 10 以上。在这种硬度极高的区域对于氢粒子很敏感, 极易被腐蚀。

连铸工艺流程为: 连铸钢包→中间包→结晶器→二冷→拉坯矫直。通过调整拉速、过热度、二冷比水量等解决铸坯的中心疏松、缩孔等缺陷, 同时针对夹杂物及偏析还需要特别注意:

(1) 全程保护浇注, 防止钢水氧化。

(2) 选用优质耐材, 减少中间包侵蚀。

(3) 控制过热度  $\leq 15$  °C、拉速  $0.30 \sim 0.50$  m/min, 并配以二冷比水量  $\geq 0.2$  L/kg, 减少柱状晶宽度。

(4) 末端电磁搅拌  $300$  A/6 Hz, 配合轻压下, 消除柱状晶搭桥, 减少偏析。

(5) 管坯在加热过程中, 在  $1280$  °C 进行  $8$  h 高温扩散, 以改善铸坯偏析。

### 4 热处理工艺

研究表明, 完全的索氏体组织具有最佳的抗硫化物应力腐蚀能力。

(1) 110SS 抗硫钢管, 要求最低屈服强度为  $758$  MPa, 同时当屈服强度超过  $828$  MPa、达到  $828 \sim 862$  MPa 时, 材料的抗硫化氢应力腐蚀开裂性能会显著降低<sup>[8-9]</sup>, 为达到最佳的抗硫效果, 110SS 钢管的屈服强度只能控制在  $758 \sim 828$  MPa, 同时 HRC 硬度值不能超过 30, 这对于热处理制度提出了极高的要求。

(2) 腐蚀测试对于材料的均匀性要求非常高, 过高的强度/硬度会加大材料对于氢粒子的敏感性, 从而导致易腐蚀, 过低的强度/硬度又不能满足材料的设计要求, 材料实际可以控制的性能范围非常窄, 这就要求材料必须拥有非常好的均匀性。

对不同的热处理工艺进行了多轮的摸索, 并进行了批量的梯度试验, 对于几种不同工艺生产的钢管性能、均匀性、耐腐蚀性能、成本、周期等各方面进行了全面的评估, 最终选择了  $920$  °C 正火 +  $880$  °C 淬火 +  $650$  °C 回火 +  $600$  °C 去应力这组工艺。这主要是考虑到 110SS 钢合金含量较高的特点, 因此, 选择了较高的淬火温度以提高材料的淬透性及晶粒度, 同时回火保温时间应不低于  $1$  min/1 mm 壁厚, 以使材料充分均匀化。

### 5 实际检测结果

对生产的  $\Phi 325$  mm  $\times$  55 mm 规格 110SS 钢厚壁抗硫管进行常规性能检测及 SCC 测试, 测试结果完全满足设计要求。

#### 5.1 力学性能

按 ASTM A370 进行力学性能测试, 拉伸采用  $\Phi 12.7$  mm 圆棒纵向试样, 冲击为  $10$  mm  $\times$   $10$  mm 横向试样, 取样部位为壁厚  $1/2$  处, 检测结果见表 4。

表 4 110SS 钢管力学性能  
Table 4 Mechanical properties of 110SS steel pipe

| 项目 | $R_{0.7}$ /<br>MPa | $R_m$ /<br>MPa | $A$ /<br>%     | 0 °C 横向<br>冲击功 /J |
|----|--------------------|----------------|----------------|-------------------|
| 标准 | $758 \sim 828$     | $\geq 793$     | $\geq 16$      | $\geq 70$         |
| 实测 | 795/787/802        | 882/877/888    | 22.5/23.0/22.0 | 129/132/125       |

#### 5.2 截面硬度

钢管交货状态下逐支按 ASTM E18 进行头尾四象限环状硬度测试, 检验结果要求  $\leq 30$  HRC, HRC 硬度值最大差值不超过 5, 检验结果见表 5。

#### 5.3 SCC 测试

按 ANSI-NACE TM0177-2005 的方法 A, 溶液 A 进行检验, 采用全尺寸试样进行腐蚀试验, 预加应力为  $645$  MPa ( $85\% Y_{Smin}$ ), 测试  $720$  h 未断裂。测试结果见表 6。

### 6 结论

(1) 用于井下工具的 110SS 抗硫化氢应力腐蚀厚壁管, 各主要元素合适的控制范围 (%) 为:  $0.28 \sim 0.33C$ ,  $0.20 \sim 0.30Si$ ,  $0.60 \sim 1.00Mn$ ,  $\leq 0.015P$ ,  $\leq 0.005S$ ,  $1.20 \sim 1.45Cr$ ,  $0.65 \sim 0.85Mo$ ,

表 5 110SS 钢管截面 HRC 硬度值  
Table 5 Section HRC hardness value of 110SS steel pipe

| 象限 | 近外表  |      |      |      | 壁厚中心 |      |      |      | 近内表  |      |      |      | 硬度值<br>最大差值 |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------|
|    | 外    | 外    | 外    | 平均   | 中    | 中    | 中    | 平均   | 内    | 内    | 内    | 平均   |             |
| 一  | 26.8 | 27.2 | 28.5 | 27.5 | 27.6 | 28.6 | 27.5 | 27.9 | 27.0 | 26.8 | 26.1 | 26.6 | 1.3         |
| 二  | 25.9 | 26.5 | 26.2 | 26.2 | 27.5 | 28.8 | 27.4 | 27.9 | 26.9 | 26.3 | 26.6 | 26.6 | 1.7         |
| 三  | 26.4 | 27.9 | 27.7 | 27.3 | 26.7 | 27.9 | 27.3 | 27.3 | 27.9 | 26.2 | 26.4 | 26.8 | 0.5         |
| 四  | 26.8 | 26.2 | 25.3 | 26.1 | 26.6 | 27.6 | 27.1 | 27.1 | 27.9 | 26.3 | 26.4 | 26.9 | 1.0         |

表 6 110SS 钢管腐蚀检测结果  
Table 6 Corrosion test results of 110SS steel pipe

| 试样尺寸/mm | 溶液[ANSI-NACE TM 0177-2005] | 温度/℃  | 载荷/MPa | 初始 pH 值 | 终了 pH 值 | 断裂时间/h |
|---------|----------------------------|-------|--------|---------|---------|--------|
| 6.37    | A                          | 21~27 | 645    | 2.70    | 3.81    | ≥727   |
| 6.36    | A                          | 21~27 | 645    | 2.70    | 3.79    | ≥727   |
| 6.36    | A                          | 21~27 | 645    | 2.70    | 3.84    | ≥727   |

0.01 ~ 0.05Al, 0.01 ~ 0.05Ti, 0.01 ~ 0.05Nb, 0.01 ~ 0.10V。

(2) 采用 BOF 出钢 C ≥ 0.03%, LF 渣碱度 3.0 ~ 4.0, RH 真空时间 ≥ 30 min, CC 过热度 ≤ 15 °C, 拉速 0.30 ~ 0.50 m/min, 管坯在 1 280 °C 进行 8 h 高温扩散的工艺, 可以得到夹杂物尺寸 ≤ 20 μm, 偏析情况良好的钢管。

(3) 采用 920 °C 正火 + 880 °C 淬火 + 650 °C 回火 + 600 °C 去应力的工艺进行热处理, 材料屈服强度 787 ~ 802 MPa, 抗拉强度 877 ~ 888 MPa, 全截面 HRC 硬度值 ≤ 2, 0 °C 横向冲击功 ≥ 120 J, 此时厚壁钢管的抗硫化氢应力腐蚀性能最佳, 可以顺利通过 NACE TM0177-2015 的方法 A, 溶液 A, 85% 载荷的 SCC 测试。

#### 参考文献

- [1] 周总瑛, 张 抗. 中国油田开发现状与前景分析 [J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(1): 84-87.
- [2] API 5CT. Casing and Tubing [S]. Houston: American petroleum institute. 2018: 88-90.
- [3] IRP1. Critical Sour Drilling [S]. Canada: Drilling and Completion committee. 2015: 75-78.
- [4] 陈 妍, 潘文龙, 何舒薇. 耐腐蚀油井管用钢专利技术研发进展 [J]. 特殊钢, 2015, 36(4): 19-20.
- [5] 宝山钢铁股份有限公司, 抗硫化氢应力腐蚀油井管及其制造方法 [J]. 中国发明专利, 200510029218.0, 2007.3.19.
- [6] 天津钢管集团有限公司, 抗硫化氢应力腐蚀的石油钢管及其制造方法 [J]. 中国发明专利, 200610016498.6, 2007.4.18.
- [7] Carneiro R A, Ratnapuli R C and Lins V D F C. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking [J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 357(1): 104-110.
- [8] 张忠铎, 张春霞, 殷光虹, 等. 宝钢抗腐蚀系列油井管的开发 [J]. 宝钢技术, 2009(7): 62-66.
- [9] 赵 鹏, 潘存强, 黄子阳. C110 钢级套管标准详解 [J]. 世界钢铁, 2009, 9(6): 68-70.

李永灯(1968-), 男, 总经理助理, 1991 年西安建筑科技大学(本科)毕业, 管材压力加工。

收稿日期: 2021-11-11

## 下 期 要 目

|                                                              |      |
|--------------------------------------------------------------|------|
| 国内高速列车转向架用钢的发展 .....                                         | 张瑞琦等 |
| 大型钢锭重兼容设计的适用性研究和应用 .....                                     | 刘宁宁等 |
| 工艺因素对 82B 钢 280 mm × 325 mm 铸坯凝固过程的影响 .....                  | 吕 进等 |
| 连铸工艺参数对 20CrMnTi 齿轮钢 150 mm × 150 mm 铸坯凝固组织影响数值模拟和生产应用 ..... | 史建凯等 |
| 1 500 mm × 230 mm 板坯结晶器液面波动与卷渣行为水力学模型试验和应用 .....             | 杨文轩等 |
| 真空热轧 Q345B 碳钢-304 不锈钢复合板界面 Cr、Ni 扩散行为研究 .....                | 王光磊等 |
| 喂钙量与软吹氩对 316L 不锈钢中夹杂物的影响 .....                               | 邢 佳等 |
| 镍基耐蚀合金 N10276 开坯开裂原因分析和工艺改进 .....                            | 王鑫潮等 |
| 汽车轮毂用 S55C 中碳轴承钢的开发与生产实践 .....                               | 李永超等 |
| SCM435 低合金中碳冷镦钢 Φ12 mm 盘条混晶成因分析与工艺改进 .....                   | 董 庆等 |
| 碳含量及热加工变形量对镍基合金 GH3625 组织和性能的影响 .....                        | 李 烁等 |