

经济型抗 H₂S+CO₂ 腐蚀油管 BG110S-2Cr 开发

谭淳礼, 张忠铎, 蔡海燕, 孙元宁

(宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

摘要: 根据 Cr 元素对低合金钢力学性能的影响规律, 在 3Cr 系列经济型抗 H₂S 和(或)CO₂ 腐蚀钢种基础上, 成功开发出 110 kpsi(758 MPa)钢级经济型抗 H₂S+CO₂ 腐蚀油管 BG110S-2Cr。试验表明, 大生产 BG110S-2Cr 油管具有优良的抗 H₂S 应力腐蚀开裂(SSC)性能。与常规 P110 油套管相比, 在模拟油田典型腐蚀介质中其 CO₂ 腐蚀速率降低了一半以上。

关键词: 油管; 110 kpsi(758 MPa)钢级; H₂S; CO₂; 腐蚀

中图分类号: TE931+2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-2311(2008)03-0024-04

Development of Economical Oil Tubing BG110S-2Cr with Good H₂S+CO₂ Corrosion-resistant Properties

Tan Zhunli, Zhang Zhonghua, Cai Haiyan, Sun Yuanning

(Research Institute of Baoshan I & S Corp., Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: On the basis of Baosteel 3Cr series economical oil pipe steels which are used to resist H₂S and (or) CO₂ corrosion and according to the effect of Cr content on low alloy steels' mechanical properties, economical 110kpsi (758MPa) grade oil tubing BG110S-2Cr, which has good H₂S+CO₂ corrosion-resistant performance, has been developed successfully. The results showed that the mass produced tubing owned excellent ability of hydrogen sulphide stress corrosion (SSC) resistance. Furthermore, In simulated media of typical oil field, CO₂ corrosion velocity of BG110S-2Cr was less than half that of common P110 tubing and casing.

Keywords: Oil tubing; 110kpsi (758MPa) steel grade; H₂S; CO₂; Corrosion

0 前言

目前, 国内外许多油田存在着 CO₂、H₂S、Cl⁻ 等气体或介质对油井管的单独腐蚀或综合腐蚀。H₂S 和 CO₂ 腐蚀成为油气田开采过程中常见的腐蚀形式, 也成为长期以来制约油气田发展的一个重大问题。国内外对 H₂S 和 CO₂ 腐蚀机理进行了大量研究^[1-7], 并开发出相应的抗腐蚀材料, 如住友公司改良型抗 CO₂ 腐蚀 13Cr 钢、川崎公司抗 CO₂ 腐蚀 11Cr 和 12Cr 钢, 以及高抗腐蚀的 Ni 基合金^[8]等。但是, 上述材料中因含大量 Cr、Ni 等贵金属, 使得钢管成本大增, 从而限制了其在油气田的广泛使用。我国多数油田属贫矿低渗透油田, 若使用价

格昂贵的油套管, 一次性投资大, 经济性较差, 故多数油田在 CO₂ 腐蚀环境中还是采用普通 J55、N80 和 P110 管, 致使 CO₂ 腐蚀事故频发, 严重影响到油田正常生产。因此, 经济型低合金抗腐蚀油套管成为各油气田的迫切需要。

目前, 经济型抗腐蚀油套管研制已成一种发展趋势。据资料介绍, 阿根廷已研究出抗 CO₂ 腐蚀的 1Cr 经济型油管, 这种钢配合缓蚀剂在墨西哥湾已取得良好的使用效果; 日本、挪威等也正在开发低成本抗 CO₂ 与抗 H₂S 腐蚀用钢管。国内宝钢已成功生产出 3Cr 系列抗 CO₂ 腐蚀油套管 BG110-3Cr 等与同时抗 CO₂ 与 H₂S 腐蚀用油套管 BG80S-3Cr、BG90S-3Cr 和 BG95S-3Cr 等^[9]。近年来, 随着我国西部油田和海上油田的开发、深井和超深井的开采, 以及开采条件的不断恶化, 对油管管的强

谭淳礼(1974-), 男, 博士, 研究员, 主要从事金属材料的热处理及相变研究工作。

度和抗 CO₂、H₂S 腐蚀等综合性能的要求不断提高。有油田对油套管产品提出要求, 希望产品能在 CO₂ 和 H₂S 共存环境下使用的同时, 其强度达到 95 kpsi(655 MPa) 钢级以上, 以满足深井开采的需要。但是, 到目前为止, 国际上还没有 95 kpsi(655 MPa) 钢级以上同时抗 CO₂ 和 H₂S 腐蚀的经济型低合金油套管, 故开发 110 kpsi(758 MPa) 钢级经济型抗 H₂S+CO₂ 腐蚀油管具有现实意义。

1 材料设计及试验方法

试验设计开发的油管综合使用性能要求较高, 不仅要求强度达到 110 kpsi(758 MPa) 级别, 还要求同时具有抗 H₂S+CO₂ 腐蚀性能。对于高强度油套管而言, 因强度对抗 H₂S 腐蚀性能有很大的敏感性, 较高的强度将制约其在 H₂S 环境中的应用, 这是一对矛盾, 须二者兼顾。

根据 Cr 元素含量对低合金钢力学性能的影响规律: 强度随 Cr 含量增加而增加, 当 Cr 含量增加到约 2% 时, 强度达极大值, Cr 含量进一步增加, 强度反而下降。因此, 对于 3Cr 系列抗 H₂S 腐蚀管, 强度要达到 110 钢级, 就必须降低回火温度, 但这样做其抗 H₂S 腐蚀性能无法满足标准要求。可见, 要同时满足钢的抗 H₂S 腐蚀性能和强度达到 110 kpsi(758 MPa) 级别的要求, 必须降低钢中 Cr 含量。因此, 开发新产品 BG110S-2Cr 的化学成分设计总体原则为: 以 Mn、Cr、Mo 为主要合金元素, 再添加适量的微合金元素 V, 参考宝钢已成功开发的经济型 3Cr 系列合金 BG95S-3Cr 等的化学成分, 在其基础上进行调整。

实验室开发的钢种经大生产 150 t 电炉冶炼、连铸、轧管和热处理后得到成品管材 Φ88.9 mm×9.52 mm 的油套管体和配套的 Φ112 mm×21 mm 接箍。从成品管材上切取试样, 分别进行力学性能测试和抗腐蚀性能检测。抗 H₂S 腐蚀试验根据 NACE TM0177-2005 标准采用应力环进行测试。CO₂ 腐蚀试验采用特制的 10 L 动态高温高压釜, 介质由二次蒸馏水和分析纯化学试剂配制而成。试验结束后根据失重法或局部腐蚀坑深度计算其腐蚀速率。

2 试验结果及分析

2.1 力学性能

根据 API Spec 5CT 的要求, 从大生产所获得的管体和接箍分别批量取样进行力学性能检测, 检

测结果见表 1。

表 1 大生产成品管力学性能

产品规格 /mm	拉伸性能			硬度 (HRC)
	R _{0.2} /MPa	R _m /MPa	A _{5.08} /%	
管体(Φ88.9×9.52)	780~800	≥870	≥23	25.1~27.0
接箍(Φ112×21)	771~785	≥865	≥30	25.4~26.7
API Spec 5CT 要求	758~965	≥862	≥14.5	

可见, 新产品 BG110S-2Cr 管体和接箍的力学性能都满足 API Spec 5CT 中 110 kpsi(758 MPa) 钢级的要求, 同时具有较低的硬度。

2.2 金相组织

图 1 显示了大生产管体和接箍的淬火态和回火处理后心部的典型金相组织。淬火处理后, 管体和接箍心部得到细小均匀的板条马氏体组织, 显示出良好的淬透性; 经高温回火后, 大量细小的碳化物弥散而均匀地分布于基体组织上, 形成细小均匀的回火索氏体组织。有研究认为, 调质处理后均匀细小的回火索氏体组织具有较好的抗 CO₂ 腐蚀和抗 SSC 性能。

设计钢调质处理后得到良好的回火索氏体组织源于钢中适量加入的几种主要合金元素。元素 Mn 起到固溶强化作用, 还能降低钢中 γ→α 的相变温度, 该温度的降低具有细化 α 晶粒, 改变相变后的微观组织的作用。钢中加入微合金元素 V, 可形成细小稳定的碳、氮化物, 有效阻止奥氏体晶粒的长大, 细化晶粒, 从而有效的增强钢管抗 H₂S 腐蚀的能力。Mo 元素能大幅度提高合金的淬透性, 使淬火后钢管全截面可获得 95% 以上马氏体组织, 回火后得到细小均匀的回火索氏体组织。

2.3 抗腐蚀性能

针对 BG110S-2Cr, 在 H₂S 和 CO₂ 共存的环境中进行腐蚀实验应该更具有科学性。但是, 受限于目前的实验装备和条件, 实验很难在二者共存的环境中进行。目前的普遍做法是分别在 H₂S 和在 CO₂ 环境中单独进行实验。

此前, 宝钢自主开发的经济型 3Cr 低合金系列同时抗 H₂S+CO₂ 腐蚀管 BG80S-3Cr、BG90S-3Cr 等, 通过 H₂S 和 CO₂ 各自单独存在环境中的腐蚀评价后(BG90S-3Cr 评价结果见表 2~4), 在新疆塔里木油田、中石化集团西南石油管理局、中石化集团西北石油管理局、大庆油田等实际使用 3 年

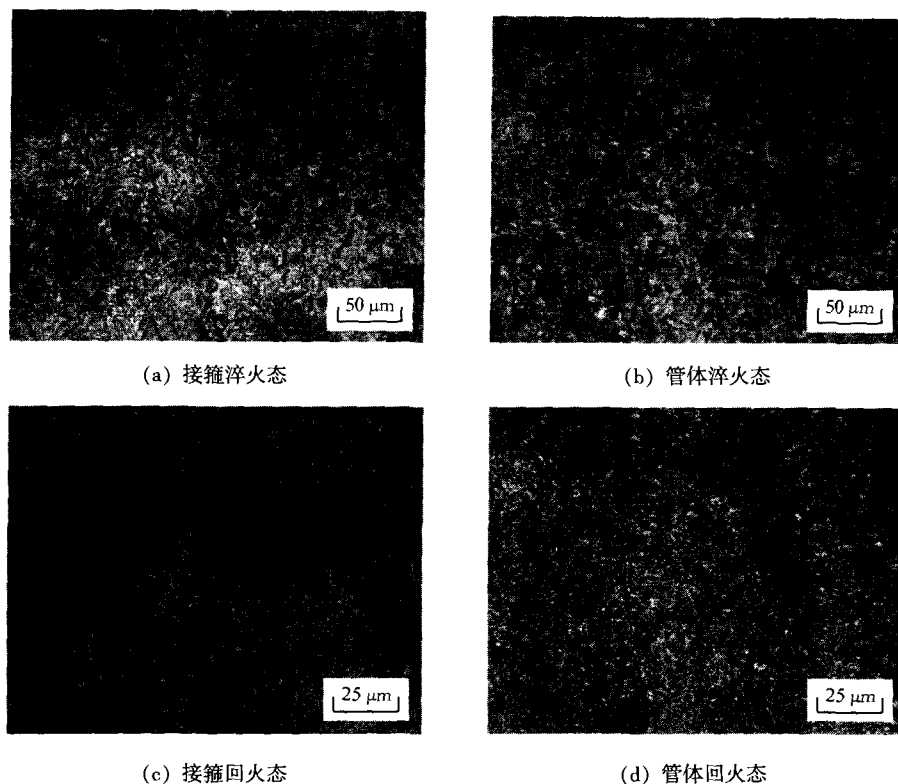


图1 管体和接箍中心部的金相组织

以上, 没有出现任何问题。鉴于此, BG110S-2Cr 亦采用在 H_2S 和 CO_2 各自单独存在的环境中进行腐蚀评价。

表2 BG90S-3Cr 和 BG110S-2Cr 钢管
抗 H_2S 应力腐蚀试验结果

部位	试样规格/mm	溶液	加载/MPa	断裂时间/h
管体	Φ3.81	A	758×81%	>720
			758×72%	>720
		B	758×81%	>720
			758×72%	>720
接箍	Φ6.40	A	758×80%	>720
			758×85%	>720
		B	758×80%	>720
			758×85%	>720

表3 BG90S-3Cr 钢管抗 CO_2 腐蚀实验工艺参数

Na^+K^+ /($mg \cdot L^{-1}$)	HCO_3^- /($mg \cdot L^{-1}$)	Cl^- /($mg \cdot L^{-1}$)	SO_4^{2-} /($mg \cdot L^{-1}$)	Fe^{2+} /($mg \cdot L^{-1}$)	Fe^{3+} /($mg \cdot L^{-1}$)
17 180	124	33 690	1 440	100	30
Ca^{2+} /($mg \cdot L^{-1}$)	Mg^{2+} /($mg \cdot L^{-1}$)	温度 /°C	流速 /($m \cdot s^{-1}$)	P_{CO_2} /MPa	初始 pH 值
1 603	642	110	1.5	1.5	6.0

表4 抗 CO_2 腐蚀试验结果

钢种	局部腐蚀	腐蚀速率/($mm \cdot a^{-1}$)
BG90S-3Cr	没有	3.1
普通 N80	有, 严重	30.6

2.3.1 抗 H_2S 应力腐蚀性能

根据 NACE TM 0177-2005 标准, 对大生产管体和接箍所取试样, 按规定最小屈服强度的不同比例加载后, 分别在饱和 H_2S 的 A 溶液和 B 溶液中进行抗 H_2S 应力腐蚀实验。结果见表 2。

对大生产管体的 $\Phi 3.81$ mm 试样, 加载规定最小屈服强度的 81% 和 72% 后, 在饱和 H_2S 的酸性 A 溶液和 B 溶液中经过 720 h 的腐蚀, 没有发生断裂, 且试样表面没出现裂纹, 表现出很好的抗 H_2S 应力腐蚀性能。

与管体相似, $\Phi 6.4$ mm 的大生产接箍试样, 加载规定最小屈服强度的 80% 和 85% 后, 在饱和 H_2S 的酸性 A 溶液和 B 溶液中, 通过了 H_2S 腐蚀实验, 大于 720 h 不断裂, 表面无裂纹出现; 并在加载规定最小屈服强度的 90% 后, 浸在饱和 H_2S 酸性 B 溶液中大于 720 h 不断裂。

可见,新钢种 BG110S-2Cr 在大生产调质处理后具有良好的抗 H₂S 应力腐蚀开裂性能。

2.3.2 抗 CO₂ 腐蚀性能

根据作者前期实验结果,参照国内较典型油田的实际井况,在比油田实际井况更加苛刻的介质和环境条件下模拟进行 CO₂ 腐蚀实验,具体实验参数见表 5。为比较,同时对常规 P110 油管进行相同条件下的腐蚀试验,试验结果见表 6。

表 5 BG110S-2Cr 钢管抗 CO₂ 腐蚀实验工艺参数

Na ⁺ +K ⁺ /(mg·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	Fe ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Fe ³⁺ /(mg·L ⁻¹)
62 346	57	119 066	55	100	30
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	温度 /℃	流速 /(m·s ⁻¹)	P _{CO₂} /MPa	初始 pH值
11 867	642	60	1.5	1.5	6.0

表 6 抗 CO₂ 腐蚀试验结果

钢种	局部腐蚀	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
BG110S-2Cr	有,很轻	4.0
P110	有,严重	10.6

在所采用试验参数下,新钢种 BG110S-2Cr 抗 CO₂ 腐蚀性能比常规 P110 油管提高了 1 倍以上,常规 P110 油管的腐蚀速率达 10.6 mm/a,并出现严重的局部腐蚀现象,而 BG110S-2Cr 腐蚀速率为 4.0 mm/a,且没有局部腐蚀发生。图 2 显示了二者 CO₂ 腐蚀试验后的形貌。



(a) P110



(b) BG110S-2Cr

图 2 CO₂ 腐蚀试验后的形貌

3 结论

(1) 宝钢成功开发出 110 kpsi(758 MPa) 钢级经济型低合金抗 H₂S+CO₂ 腐蚀油管 BG110S-2Cr。

(2) BG110S-2Cr 油管抗 SSC 性能优良,管体 Φ3.81 mm 试样加载 758×81% MPa 后在饱和 H₂S 的酸性 A 溶液和 B 溶液中,接箍 Φ6.4 mm 试样加载 758×85% MPa 后在饱和 H₂S 的酸性 A 溶液和 B 溶液中满足 NACE TM 0177-2005 标准要求。

(3) BG110S-2Cr 抗 CO₂ 腐蚀性能与常规 P110 油管相比提高了 1 倍以上。

4 参考文献

- [1] 张学元,王凤平,陈卓元,等.油气开发中二氧化碳腐蚀的研究现状和趋势[J].油田化学,1997,14(2):190-196.
- [2] Heuer J K, Stubbins J F. An XPS characterization of FeCO₃ films from CO₂ corrosion[J]. Corrosion Science, 1999(41): 1231-1243.
- [3] Masamura K, Hashizume S, Sakai J. Polarization behavior of high-alloy OCTG in CO₂ environment as affected by chlorides and sulfides[J]. Corrosion, 1987(6): 359.
- [4] Ma Houyi, Cheng Xiaoliang, Li Guiqiu, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions[J]. Corrosion, 2000(42): 1669-1683.
- [5] Stephen N Smith. Corrosion of carbon steel by H₂S in CO₂ containing oil field environments[J]. Corrosion, 2006, paper 06115.
- [6] 张忠铎,郭金宝. CO₂ 对油气管材的腐蚀规律及国内外研究进展[J]. 宝钢技术, 2000(4): 54-58.
- [7] 张清,李全安,文九巴,等. CO₂/H₂S 对油气管材的腐蚀规律及研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(7): 277-281.
- [8] 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[J]. 钢管, 2003, 32(1): 21-24.
- [9] 张忠铎,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(3): 5-8.

(收稿日期: 2007-08-31)