

一种新型油井管材机械及防腐性能研究

谷林, 冯桓楷, 周定照, 何松, 邢希金

(中海油研究总院有限责任公司, 北京 100028)

摘要: **目的** 重点评价一种新型油井管钢材 00Cr9 材质的拉伸强度、冲击韧性、硬度及螺纹连接等力学性能和防腐性能, 为该新材料质的使用条件提供理论依据。**方法** 力学性能方面, 根据 GB/T 228—2002《金属材料室温拉伸试验方法》对 00Cr9-110 钢级的材料试样(2 个)进行抗拉强度、屈服强度标准测试, 参考 API SPEC 5CT (2011) 对该材质(2 个试样)的夏比 V 形缺口冲击韧性 (CVN 吸收能) 进行测试。选取 00Cr9 管材 (00Cr9-110 钢级) 和马氏体不锈钢 13Cr 两种材质进行显微维氏硬度对比测试, 同时联合国家石油管材质量监督检验中心对 00Cr9 管材的螺纹连接性能进行实验分析。防腐性能方面, 采用腐蚀质量损失实验和硫化氢环境下抗应力腐蚀开裂 (Stress Corrosion Cracking, SCC) 实验分别对其防二氧化碳 (CO₂) 和硫化氢 (H₂S) 的耐蚀性能进行评价。腐蚀模拟实验采用磁力驱动反应釜来模拟实际腐蚀工况环境, 实验过程中通过调节釜的转速带动试片模拟流速。材料的常温常压 SCC 实验设计的实验条件为 NACE A 溶液, 设计加载 80% 实际屈服强度, 温度为 24 °C, 实验气体为 0.1 MPa H₂S, 实验周期为 30 天, 加载强度的方式包括 C 形环及单轴拉伸。**结果** 00Cr9 材质较常规 13Cr 管材降低了金属中的含碳量, 并细化了晶粒组织, 使钢材中的杂质均匀化, 减少了金相中的组织缺陷, 从而提高了油井管的机械强度与耐蚀性能, 大幅提高了现场作业效率。该材质的抗拉强度和冲击韧性满足要求, 维氏硬度 (HV₁=256) 出现硬度轻微超标的现象 (规定 HV₁<250), 螺纹连接性能达标。在低温含 CO₂ 的环境中点蚀速率很小, 主要为均匀腐蚀, 腐蚀质量损失满足要求。应力腐蚀开裂敏感性高, 容易发生硫化物应力腐蚀开裂, 不满足 NACE MR0175 抗硫要求。建议在 90 °C 以下、含 CO₂ 和不含 H₂S 的井下环境中使用。**结论** 目前 00Cr9 材质油井管价格低于普通 13Cr 材质管材, 在渤海区域大规模应用可降低油田开发成本, 未来有望在渤海地区取代目前常用的 13Cr 材质油井管材。

关键词: 00Cr9; 9Cr; 油井管; 机械性能; 防腐性能

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2021)01-0084-07

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2021.01.013

Research on the Mechanical and Anti-corrosion Properties of a New Type of Oil Well Pipe

GU Lin, FENG Huan-zhi, ZHOU Ding-zhao, HE Song, XING Xi-jin

(CNOOC Research Institute Co., Ltd., Beijing 100028, China)

ABSTRACT: This article aims to evaluate the tensile strength, impact toughness, hardness and threaded connection and other

收稿日期: 2020-09-29; 修订日期: 2020-11-19

Received: 2020-09-29; Revised: 2020-11-19

基金项目: 中海石油(中国)有限公司科研项目(YXKY-2015-ZY-12)

Fund: CNOOC (China) Co., Ltd. Scientific Research Project (YXKY-2015-ZY-12)

作者简介: 谷林(1988—), 男, 博士研究生, 工程师, 主要研究方向为油田化学。

Biography: GU Lin (1988—), Male, Ph. D. Candidate, Engineer, Research focus: oilfield chemistry.

通讯作者: 邢希金(1981—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为油田化学。

Corresponding author: XING Xi-jin (1981—), Male, Master, Senior engineer, Research focus: oilfield chemistry.

mechanical properties and anti-corrosion properties of a new type of oil well pipe steel 00Cr9, which provides a theoretical basis for the use of the new material. In terms of mechanical properties, according to GB/T228-2002 *Metallic Material - Tensile Testing at Room Temperature*, the 00Cr9-110 grade steel samples (2) were tested for tensile strength and yield strength; referring to API SPEC 5CT (2011), the materials (2 samples) were tested for the Charpy V-notch impact toughness (CVN absorption energy); and 00Cr9 pipe (00Cr9-110 grade) and martensitic stainless steel 13Cr were conducted for microscopy Vickers hardness comparison test. At the same time, an experimental analysis on the threaded connection performance of 00Cr9 pipe was carried out with the National Supervision and Inspection Center for Petroleum Pipe Quality. In terms of anti-corrosion properties, the corrosion resistance against carbon dioxide (CO_2) and hydrogen sulfide (H_2S) was evaluated through the corrosion weight loss test and anti-stress corrosion cracking (SCC) test under hydrogen sulfide environment. During the corrosion simulation experiment, a magnetic drive reactor is used to simulate the actual corrosion environment. During the experiment, the speed of the kettle is adjusted to drive the test piece to simulate the flow rate; the designed conditions for SCC test under normal temperature and pressure are as follows: the solution is NACE A solution, the load is 80% of the actual yield strength, the temperature is $24\text{ }^\circ\text{C}$, the test gas is $0.1\text{ MPa H}_2\text{S}$, the test period is 30 days, and the method of loading strength includes C-ring and uniaxial stretching. The research results show that compared with the conventional 13Cr pipe material, 00Cr9 material reduces the carbon content in the metal, refines the grain structure, homogenizes the impurities in the steel, and reduces the structural defects in the metallography, such improving the mechanical strength and corrosion resistance properties of the oil well pipe, and greatly enhancing the efficiency of on-site work. The tensile strength and impact toughness of this material meet the requirements, the Vickers hardness ($\text{HV}_1=256$) has slightly exceeded the standard hardness (specified as $\text{HV}_1<250$), and the threaded connection performance reaches the standard. The pitting corrosion rate in the low-temperature environment with CO_2 is very small, mainly uniform corrosion, and the corrosion weight loss meets the requirements. The stress corrosion cracking sensitivity is high, and sulfide stress corrosion cracking is prone to occur, so it does not meet the NACE MR0175 sulfur resistance requirements. It is recommended to be used in downhole environment below $90\text{ }^\circ\text{C}$, with CO_2 and without H_2S . At present, the price of 00Cr9 oil well pipe is lower than ordinary 13Cr pipe. With large-scale application in the Bohai Sea area, the oilfield development costs can be reduced. It is expected to replace the currently commonly used 13Cr oil well pipe in the Bohai Sea in the future.

KEY WORDS: 00Cr9; 9Cr; oil well pipe; mechanical properties; corrosion resistance properties

我国近海油气田井下环境具有低含二氧化碳 (CO_2)、不含或微含硫化氢 (H_2S) 特征, 目前主要使用 13Cr 材质的油井管进行井下防腐^[1]。根据海上平台现场反馈的结果, 目前普遍使用的 13Cr 材质油井管材质与普通碳钢材质相比, 强度低, 容易损扣, 作业过程中易导致管体出现压痕, 影响管材服役年限。现场解决方案是在作业时使用特殊上扣工具, 导致作业效率低^[2]。从 20 世纪 80 年代末期开始, 国内的钢材生产企业宝钢、天钢以及阿根廷、日本等国家相继开始研究低合金钢, 特别是低含 Cr 钢, 其成本比碳钢稍高, 但防腐蚀性能大大优于普通碳钢^[3]。

00Cr9 管材油井管, 经特殊冶炼工艺, 降低了金属中的含碳量, 并细化了晶粒组织, 使钢中的杂质均匀化, 减少了金相中的组织缺陷, 从而提高了油井管的机械强度与耐蚀性能^[4], 可以省去使用特殊上扣工具的环节, 大幅提高现场作业效率。从 00Cr9 高强度耐蚀油井管的定名牌照中可以看出, 其碳 (C) 元素含量小于 0.03% (质量分数, 下同), 铬 (Cr) 含量为 9%。00Cr9 钢材在实际生产过程中的碳含量控制在 0.015%, 目前市场价格低于普通 13Cr 材质。在降

本增效的大趋势下, 采用低价新材料是降低油气田开发投资的有效途径, 同时也推动高强度耐蚀油井管的国产化进程。

前人研究表明, 在油气开采过程中, 抽油杆作为将机械动力传递到井下抽油泵的一个重要部件, 面临腐蚀疲劳损坏、应力腐蚀破坏和磨损腐蚀等问题。其中以腐蚀疲劳破坏为主要失效形式。00Cr9 材料最初应用于抽油杆上, 因为该材质克服了传统抽油杆易发生腐蚀疲劳损坏的弱点, 后被应用于套管防腐领域。

该材料的主要防腐性能是铬原子在合金基体中的扩散速度要比在普通 20CrMo 奥氏体不锈钢中快^[5]。同样条件下, 铁素体与索氏体材料的金相组织中, 晶内和晶界的 Cr 元素含量容易达到平衡, 可以防止晶界腐蚀, 不会出现点腐蚀^[6]。而普通钢材难以达到晶内和晶界的 Cr 元素含量平衡, 无法有效防止晶间腐蚀, 会出现点蚀。00Cr9 材料金相组织为回火索氏体, 索氏体本质上是一种细小的珠光体, 强度与韧性匹配好, 细小的晶体, 具有耐磨、减摩的功能, 应用前景好。

龚杰^[7]在通过独立实验对 00Cr9 材料进行了实验分析, 相比龚杰的研究, 文中更加专精于 00Cr9 材料

的各原始性能测试,对于该材料的腐蚀实验条件进行了针对性的细化,以求较为全面地呈现其在海上油田服役环境中的腐蚀行为,对比组选取宝钢的 13Cr 管材进行比较。龚杰的研究则偏重于探讨调制处理工艺对于新材料性能的影响,性能测试方面也更偏向于对比不同工艺处理后的样品。从实验结果分析,拉伸强度方面,笔者测得的 00Cr9 管材屈服强度 (917、847 MPa) 及抗拉强度 (992、943 MPa) 均高于龚杰的实验结果 (屈服强度平均为 723.5 MPa, 抗拉强度平均为 775 MPa)。对于冲击功的测试,文中仅针对试样的原始状态进行测试,龚杰的研究成果中对 00Cr9 材质原始态和经过不同调制处理工艺后的冲击功进行了纵向的细致分析。文中补充了硬度测试内容,并选取宝钢 13Cr 进行对比分析。同时针对油井管使用要求,由国家石油管材质量监督检验中心对新材质的螺纹连接性能进行了专业监测。两篇文章对于 00Cr9 材料在 CO₂ 环境中腐蚀质量损失实验和 H₂S 环境下抗应力腐蚀开裂实验都进行了分析,文中实验扩大了 CO₂ 分压范围,细化了实验时间,并增加了静态腐蚀试验,更加全面地展示了 00Cr9 材质在 CO₂ 环境中的腐蚀行为,而在 H₂S 环境中的腐蚀结果,都得到了相似的结论,即新材质不适用于含 H₂S 的工作环境。

1 00Cr9 研发原理及加工工艺

00Cr9 钢种研究开发主要定位在低合金钢范畴,通过同时加入少量或微量阻滞阳极过程的元素 (如 Cr、Mo、Ni、Al 等元素) 和促进阴极过程以及表面活性的元素 (稀土、Cu、Si、Mn 等元素) 来提高钢材的抗 CO₂、H₂S、Cl⁻、H⁺ 的腐蚀性能。这样的钢组分设计,既达到了防腐的目的,又降低了成本^[8]。

降低材料含碳量,提高其他合金元素含量,并采用合适的控轧控冷工艺,可以细化钢的组织并优化钢的结构。00Cr9 材料中的含碳量小于 0.03%,合金钢中含碳量降低,可以减少碳元素向晶界析出,以减少 Cr₂₃C₆ 碳化物的形成和沿着晶界析出,从而避免了贫铬区形成,达到防止发生晶界腐蚀的目的。同时,由于 00Cr9 材料碳含量较低、铬含量较高,可以达到均匀微小腐蚀的目的,因此抗点蚀的能力比较强。基体与腐蚀介质反应的时候表面会形成一层富铬的钝化膜,使基体金属与腐蚀介质相互隔离。腐蚀介质温度升至 120~180 °C 后,00Cr9 材料会发生再钝化及富铬作用,对损坏的钝化膜进行修复。在流体环境中,钝化膜中一些不稳定成分被冲走,修复后,钝化膜成分的稳定性比该温度下静态时形成的钝化膜更好^[9]。00Cr9 管材和马氏体不锈钢 13Cr 化学组分对比见表 1。

表 1 两种实验管材 (00Cr9 管材和马氏体不锈钢 13Cr) 的主要化学组分

Tab.1 Chemical composition of 2 kinds of experimental pipes (00Cr9 pipes and martensitic stainless steel 13Cr) %

样品材质	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	Cu
00Cr9	0.045	0.29	0.9	0.011	0.019	9.26	0.4	0.19	0.35
13Cr	0.03	0.4	0.4	0.005	<0.005	13	5.4	1.9	0.03

2 00Cr9 力学性能评价

本节重点对新型 00Cr9 材质高强度油井管进行力学性能方面的考察,并与相关标准进行对比分析。根据油套管关注的力学性能参数,开展了抗拉试验、冲击实验、硬度测试及螺纹连接性能测试方面的评价。

2.1 实验内容及方法

抗拉实验参考 GB/T 228—2002《金属材料室温拉伸试验方法》^[10],对 00Cr9-110 钢级的材料试样进行抗拉强度、屈服强度标准测试。冲击实验方法参考 GB/T 229—1994《金属夏比缺口冲击试验方法》^[11]对材料的冲击功进行测定。硬度测试采用维氏硬度仪进行测定,加载载荷为 1 kg。螺纹连接性能委托国家石油管材质量监督检验中心进行测试,实验标准为 API RP 5C5《套管和油管接头评价程序推荐作法》第 3 版^[12]。

2.2 实验结果

2.2.1 拉伸强度

抗拉强度 (tensile strength) 是金属在静拉伸条件下的最大承载能力,表征材料最大均匀塑性变形的抗力。API 普通管材一般采用碳素钢,其屈服强度小于 500 MPa。高强度和超高强度的管材则采用锰 (Mn) 系、锰-钼 (Mn-Mo) 系、铬-钼 (Cr-Mo) 系、锰-钼-钒 (Mn-Mo-V) 系、铬-锰-钼 (Cr-Mn-Mo) 系、铬-锰-钼-钒 (Cr-Mn-Mo-V) 系等低合金高强度钢,其屈服强度在 500~900 MPa 之间,而超高强度管材的屈服强度大于 900 MPa^[13]。近年来,为了提高高强度抗酸性油套管的抗硫化物应力开裂 (Sulfide Stress Cracking, SSC) 性能,严格限制了屈服强度的窗口范围。屈服强度降低,有益于油套管硬度的减小,提高了高强度抗酸性油套管的抗 SSC 性能。

共测试了 2 个试样,试样 1#的屈服强度为 917 MPa、抗拉强度为 992 MPa,试样 2#的屈服强度为 847 MPa、抗拉强度为 943 MPa。根据 API SPEC 5CT

(2011) 标准^[14]规定, P110 钢级油套管的拉伸性能要求其屈服强度在 758~965 MPa 之间,其抗拉强度大于 862 MPa。从数据对比可看出, 00Cr9-110 钢级材料的屈服强度和抗拉强度均符合标准要求。

2.2.2 冲击韧性

从油套管柱的安全性和可靠性考虑, 韧性是最重要的性能之一。韧性常和断裂过程联系在一起, 足够的韧性可延缓或阻止断裂事件的进程。API SPEC 5CT (2011) 标准对 H40、J55、K55 钢级和 N80 钢级 1 类管体的夏比 V 形缺口冲击韧性 (CVN 吸收能) 没有强制性要求。同样, 为了提高高强度油套管的使用性能和应用范围, 国内外各大钢管生产厂家在改进合金成分及热处理措施的基础上, 大幅度提高了高强度油套管用钢的韧性, 以满足苛刻环境对材料的韧性要求。对 00Cr9-110 钢级材料的试样进行了冲击性能测试, 共测试了 2 个试样 (编号 1#和编号 2#), 其冲击性能测试结果分别为 146 J 和 152 J。对比 API SPEC 5CT (2011) 标准, 00Cr9 油管的冲击性能满足要求。

2.2.3 硬度

硬度测试选取了 00Cr9 管材和马氏体不锈钢 13Cr 做对比, 并对有害元素硫、磷进行分析。硫元素在绝大多数钢材中(除易切削钢外)属于有害杂质, 钢材中硫元素的偏析系数在所有元素中最大。硫元素会增加夹杂物颗粒, 易引发夹杂物裂纹, 使钢材的工艺性能和使用性能受到损害, 因此必须严格控制硫含量, 以保证必要的韧性。磷元素是钢材中的有害杂质, 在钢材中的偏析倾向严重, 会形成带状组织, 使钢材的力学性能不均匀。目前普遍认为磷元素是引起钢材低温脆性的主要原因, 低含量的磷元素就可以对钢的性能造成危害, 因此必须控制管材的磷含量。实验所

选的两种钢材的硫元素、磷元素含量控制在较低水平 (<0.02%)。根据 ISO 15156^[15]中对碳钢 ($HV_1<250$) 和马氏体不锈钢 ($HV_1<290$) 硬度的规定, 00Cr9-110 ($HV_1=256$) 和 13Cr ($HV_1=305$) 的维氏硬度均出现超标的现象。

2.2.4 螺纹连接性能

根据国家石油管材质量监督检验中心的检测报告, 测试项目见表 2。实验送检样品在上、卸扣实验中均未出现粘扣及密封面损伤现象。1#、2#样品在拉伸条件下气密封实验过程中均未发生泄漏现象。3#、4#样品在拉伸至失效实验中, 当载荷分别达到 1039.1 kN 和 1045.5 kN 时, B 端螺纹连接处滑脱失效, 其抗拉强度仍满足 API SPEC 5CT (2011) 要求。

表 2 螺纹连接性能实验					
Tab.2 Threaded connection performance test					
试样 编号	上卸扣实验				螺纹脂 要求
	上扣扭矩 /(N·m)	上扣速度 /(r·min ⁻¹)	A 端/次	B 端/次	
1#	2800	5~10	1	1	SHELL Type 3 均 匀涂抹
2#	2800	5~10	4	1	
3#	2800	5~10	6	1	
4#	2800	5~10	6	1	

3 00Cr9 防腐性能评价

3.1 实验内容及方法

3.1.1 腐蚀质量损失实验

腐蚀模拟实验采用磁力驱动反应釜来模拟实际腐蚀工况环境^[16], 釜的工作原理和质量损失挂片的挂载方式如图 1 所示。其中质量损失挂片安装在聚四氟

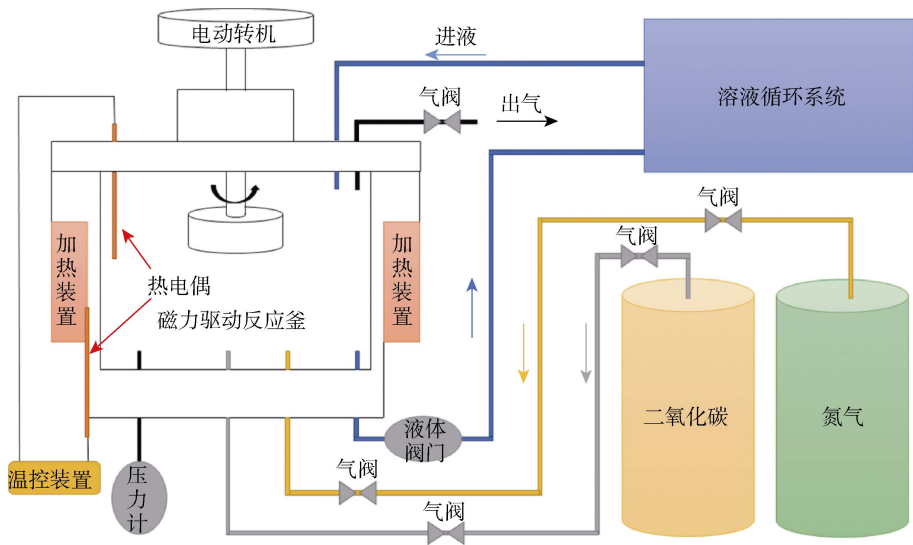


图 1 工作原理
Fig.1 Schematic diagram of working principle

乙烯材质的夹具上,实验过程中通过调节釜的转速带动试片模拟流速。

模拟腐蚀实验结束后,保留试样表面腐蚀产物,利用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)分析表面腐蚀产物微观形貌,并利用能谱分析仪(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)分析腐蚀产物元素种类及含量,然后利用X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)分析腐蚀产物元素化合物种类^[17]。按照 GB/T 18175—2000^[18]计算试样腐蚀质量损失速

率 r_{corr} :

$$r_{\text{corr}} = \frac{8.76 \times 10^{-4} \times (m_0 - m_t)}{S \cdot t \cdot \rho}$$

式中: r_{corr} 为腐蚀速率, mm/a; m_0 为实验前试样质量, g; m_t 为实验后试样质量, g; S 为试样受试总面积, cm^2 ; ρ 为试样材料的密度, g/cm^3 ; t 为实验时间, h。

实验条件见表 3。

表 3 腐蚀失重实验条件
Tab.3 Corrosion weight loss test conditions

编号	温度/℃	CO ₂ 分压/ MPa	流速/ (m·s ⁻¹)	周期/h	实验溶液	备注
1# 2#	60 90	1	1.5	120	NaCl(30.7 g/L), CaCl ₂ (1.67 g/L), NaHCO ₃ (0.83 g/L), MgCl ₂ (0.85 g/L), Na ₂ SO ₄ (1.78 g/L)	仅用 00Cr9 材料实验
3#	150	5	0.5	168	NaCl(58 g/L), CaCl ₂ (6.3 g/L), KCl(1.2 g/L), MgCl(0.2 g/L), LiCl(0.06 g/L), NH ₃ Cl(0.3 g/L), Na ₂ SO ₄ (1 g/L), NaF(0.04g/L)	00Cr9 与普通 API 13Cr 对比实验

试样制备依据 ASTM G1—2003《腐蚀试样的制备、清洁处理和评定用标准实施规范》^[19]。通常在实验室条件下,平行试样的全面腐蚀速度在±10%的误差范围内。为了提高实验的准确性,每次实验中,一般使用 3 个平行试样。前两组实验仅用 00Cr9 材料进行实验,对比 60 ℃和 90 ℃下的腐蚀质量损失行为。第 3 组对比实验添加了普通 API 13Cr 试样,提高温度至 150 ℃、增加了 CO₂ 分压、延长了实验周期、降低流速,模拟极端工况下两种材料的腐蚀过程。

3.1.2 H₂S 环境下抗应力腐蚀开裂(SCC)实验

材料的常温常压应力腐蚀开裂(Stress Corrosion

Cracking, SCC)实验设计的实验条件:NACE A 溶液,设计加载 80%实际屈服强度,温度为 24 ℃,实验气体为 H₂S(分压 0.1 MPa),实验周期位 30 天。

分别选用 00Cr9-80 钢级、00Cr9-110 钢级以及普通 API 13Cr 材料进行腐蚀开裂实验,加载强度的方式包括 C 形环及单轴拉伸。

3.2 实验结果

3.2.1 腐蚀质量损失实验

腐蚀数据结果见表 4。

根据 NACE RP0775—2005^[20],认为平均腐蚀速

表 4 00Cr9 材料 60/90 ℃腐蚀失重实验结果
Tab.4 Corrosion weight loss test results of 00Cr9 materials under 60/90 ℃

温度/℃	流速/(m·s ⁻¹)	编号	质量损失/g	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	平均腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
00Cr9	0	1#	0.0013	0.0315	0.0300
		2#	0.0012	0.0284	
		3#	0.0024	0.0552	
		4#	0.0023	0.0536	
	1.5	5#	0.0021	0.0494	0.0486
		6#	0.002	0.0477	
		7#	0.0028	0.0664	
		8#	0.0028	0.0662	
	0.5	9#	0.2300	1.1881	1.2081
		10#	0.2374	1.1993	
		11#	0.2437	1.2369	
		12#	0.1043	0.5269	
13Cr	150	13#	0.1038	0.5331	0.5221
		14#	0.1005	0.5063	

率小于 0.025 mm/a 为轻微腐蚀, 速率在 0.025~0.12 mm/a 为中度腐蚀, 速率在 0.13~0.25 mm/a 为严重腐蚀, 速率在 0.25 mm/a 以上为极严重腐蚀。00Cr9 材料在 60 ℃静态和动态腐蚀环境中, 平均腐蚀速率 (0.0300~0.0486 mm/a) 属于中度腐蚀, 小于石油行业 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》^[21]中的规定值 (0.076 mm/a), 说明该材料适用于 60 ℃含 CO₂ 的腐蚀环境。00Cr9 材料在 90 ℃静态和动态腐蚀环境中, 平均腐蚀速率 (0.0544~0.0663 mm/a) 也属于中度腐蚀, 小于规定值, 适用于 90 ℃含 CO₂ 的腐蚀环境。在 150 ℃动态腐蚀环境中, 材料的平均腐蚀速率属于极严重腐蚀, 且远远

高于规定值, 故不适用于 150 ℃含 CO₂ 的腐蚀环境。作为对照组的 13Cr 材料在 150 ℃动态腐蚀环境中的平均腐蚀速率为 0.5221 mm/a, 同样属于极严重腐蚀, 不适用于 150 ℃含 CO₂ 的腐蚀环境。基于目前的研究, 00Cr9 材料适用于小于 90 ℃的含 CO₂ 的环境。

3.2.2 H₂S 环境下抗 SCC 实验

实验后试样的宏观形貌如图 2 和图 3 所示, 所有试样均断裂, 说明 00Cr9 氢脆型应力腐蚀敏感性高, 不满足 ISO 15156/NACE MR0175 要求, 不适用于含有 H₂S 的工况。

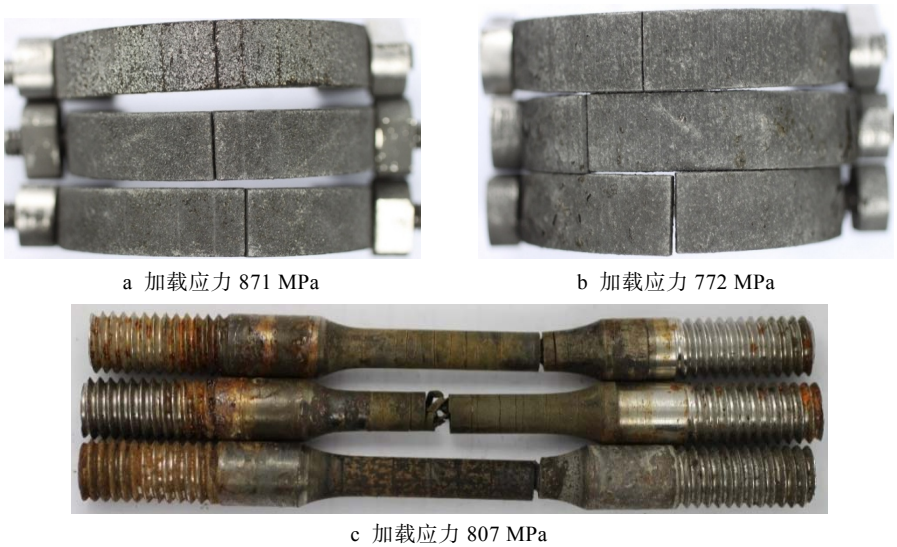


图 2 00Cr9-110 材质抗 SSC 实验后试样的宏观形貌
Fig.2 Macro morphology of the 00Cr9-110 sample after the anti-SSC experiment: a) loading stress: 871 MPa; b) loading stress: 772 MPa; c) loading stress: 807 MPa



图 3 00Cr9-80 材质抗 SSC 实验后试样的宏观形貌
Fig.3 Macro morphology of the 00Cr9-80 sample after the anti-SSC experiment: (a) loading stress: 552 MPa; (b) loading stress: 741 MPa

13Cr 抗 SSC 实验条件及实验结果见表 5, 试样宏观形貌如图 4 所示。所有 13Cr 试样均断裂, 说明 13Cr 氢脆型应力腐蚀敏感性高, 易发生断裂。

表 5 马氏体不锈钢常温常压酸性环境下
应力腐蚀实验结果

Tab.5 Stress corrosion test results of martensitic stainless steel in acidic environment at normal temperature and pressure

材质	加载	H ₂ S 混气 (摩尔分数)	pH	实验 结果	断裂 时间
13Cr	85%屈服强度	10%	3.5	断裂	3 d



图 4 马氏体不锈钢 13Cr 抗 SSC 实验后试样的宏观形貌
Fig.4 Macro morphology of martensitic stainless steel 13Cr after anti-SSC test

根据前文实验结果可以得出, 在单纯的 H₂S 环境下, 00Cr9 和 13Cr 均应力开裂, 应力腐蚀敏感性高, 不满足 ISO 15156/NACE MR0175 要求, 不适用于含有 H₂S 的工况。

4 结论

1) 00Cr9 材质的抗拉强度和冲击韧性均满足 API SPEC 5CT (2011) 对于油井管的要求, 维氏硬度 ($HV_1=256$) 出现硬度轻微超标的现象 (规定 $HV_1<250$), 螺纹连接性能达标。

2) 在低温含 CO_2 的环境中, 00Cr9 材质点蚀速率很小, 主要为均匀腐蚀, 腐蚀质量损失满足要求。应力腐蚀开裂敏感性高, 容易发生硫化物应力腐蚀开裂, 耐腐蚀性能不满足 NACE MR0175 抗硫要求。建议在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下、含 CO_2 和不含 H_2S 的环境中使用。

参考文献:

- [1] 邢希金, 周建良, 刘书杰, 等. 中国近海油套管防腐设计方法优化与防腐新策略[J]. 中国海上油气, 2014, 26(6): 75-79.
XING Xi-jin, ZHOU Jian-liang, LIU Shu-jie, et al. Design method optimization and new strategy for tubing and casing anti-corrosion in China offshore[J]. China offshore oil and gas, 2014, 26(6): 75-79.
- [2] 李鹤林. 油井管发展动向及若干热点问题 [C]// 石油管工程论文选编(2001—2005年). 北京: 石油工业出版社, 2005.
LI He-lin. Development trend of O. C. T. G. and related topics of general interest[C]// Selected papers on petroleum pipe engineering (2001—2005). Beijing: Petroleum Industry Press, 2005.
- [3] 何松, 邢希金, 刘书杰, 等. 硫化氢环境下常用油井管材质腐蚀规律研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 14-20.
HE Song, XING Xi-jin, LIU Shu-jie, et al. Corrosion rules of commonly used oil well pipes in hydrogen sulfide environment[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 14-20.
- [4] 贺景春, 马爱清, 井溢农. 一种适用于稠油热采工况钢种的实验研究[J]. 稀土, 2011, 32(5): 16-19.
HE Jing-chun, MA Ai-qing, JING Yi-nong. Experimental study of a grade of steel suitable for service conditions of steam injection well for dense oil[J]. Chinese rare earth, 2011, 32(5): 16-19.
- [5] 晁月林, 周玉丽, 程四华, 等. 组织对低碳高铬钢腐蚀行为的影响[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(6): 489-497.
CHAO Yue-lin, ZHOU Yu-li, CHENG Si-hua, et al. Effect of microstructure on corrosion behavior of low carbon high chrome steel[J]. Journal of iron and steel research, 2018, 30(6): 489-497.
- [6] 张湘黔, 陈朝轶, 杨京. 低合金钢腐蚀研究现状[J]. 广州化工, 2014, 42(22): 38-39.
ZHANG Xiang-qian, CHEN Chao-yi, YANG Jing. Study on status of the corrosion of the low-alloy steel[J]. Guangzhou chemical industry, 2014, 42(22): 38-39.
- [7] 龚杰. 00Cr9NiMo 钢耐蚀性规律研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
GONG Jie. Research of regular pattern on corrosion resistance of 00Cr9NiMo steel[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2018: 7-87.
- [8] 吕祥鸿, 赵国仙, 张建兵, 等. 超级 13 Cr 马氏体不锈钢在 CO_2 及 H_2S/CO_2 环境中的腐蚀行为[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(2): 208-212.
LU Xiang-hong, ZHAO Gao-xian, ZHANG Jian-bing, et al. Corrosion Behaviors of Super 13Cr martensitic stainless steel under CO_2 and H_2S/CO_2 environment[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2010, 32(2): 208-212.
- [9] 岳磊, 田青超. 火驱采油套管的试制开发 [J]. 山东冶金, 2010, 32(3): 53-55.
YUE Lei, TIAN Qing-chao. Trial-manufacture development of in-situ combustion oil casing[J]. Shandong metallurgy, 2010, 32(3): 53-55.
- [10] GB/T 228—2002, 金属材料室温拉伸试验方法[S].
GB/T 228—2002, Metallic materials—Tensile testing at ambient temperature[S].
- [11] GB/T229—1994, 金属夏比缺口冲击试验方法[S].
GB/T229—1994, Metal Charpy notch impact test method[S].
- [12] API recommended practice 5C5 fourth edition, Procedures for testing casing and tubing connections[S].
- [13] 许扬欢. 超高强度钢材钢结构的工程应用[J]. 建材与装饰, 2019(35): 68-69.
XU Yang-huan. Engineering application of super high strength steel structure[J]. Construction materials & decoration, 2019(35): 68-69.
- [14] API specification 5CT ninth edition, Specification for casing and tubing[S].
- [15] ISO 15156-1: 2015, Petroleum and natural gas industries—Materials for use in H_2S -containing environments in oil and gas[S].
- [16] 冯恒楷, 邢希金, 谷林, 等. 高温高压高含硫气井 T95 技术套管腐蚀实验研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 21-29.
FENG Huan-zhi, XING Xi-jin, GU Lin, et al. Corrosion behavior of T95 casing in high temperature high pressure and high H_2S condition[J]. Surface Technology, 2018, 47(12): 21-29.
- [17] 刘会, 赵国仙, 韩勇, 等. Cl^- 对油套管用 P110 钢腐蚀速率的影响[J]. 石油矿场机械, 2008, 37(11): 44-48.
LIU Hui, ZHAO Guo-xian, HAN Yong, et al. Effects of Cl^- on corrosion rate of P110 tube and casing steel[J]. Oil field machinery, 2008, 37(11): 44-48.
- [18] GB/T 18175—2000, 水处理剂缓蚀性能的测定旋转挂片法[S].
GB/T 18175—2000, Determination of corrosion inhibition performance of water treatment agents—Rotation specimen method[S].
- [19] ASTM G1—2003, Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens[S].
- [20] NACE RP0775—2005, standard recommended practice—Preparation, installation, analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations[S].
- [21] SY/T 5329—2012, 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S].
SY/T 5329—2012, Water quality standard and practice for analysis of oilfield injecting waters in clastic reservoirs[S].