



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105200328 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201510522056. 8

(22) 申请日 2015. 08. 24

(71) 申请人 宝鸡石油钢管有限责任公司

地址 721008 陕西省宝鸡市渭滨区姜谭路
10 号

(72) 发明人 毕宗岳 何石磊 李远征 张峰

韦奉 白鹤 王涛 李周波

周新义 鲁碧为 王亮 梁航

徐凯 杨晓龙

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务

所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51) Int. Cl.

G22C 38/32(2006. 01)

G21D 8/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀的直缝焊接石油套管及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀的直缝焊接石油套管及其制造方法, 经过冶炼、连铸成方坯、控制轧制成卷板、卷板纵剪、气体保护焊接成管坯、热张力减径、全管体热处理、接箍表面处理及螺纹加工后, 制成石油套管。本发明的产品具有强韧性匹配高、晶粒细小、抗 H₂S 应力腐蚀性能高于 API 5CT 标准规定的 C90 钢级的抗 H₂S 应力腐蚀门槛值; 可以在 H₂S 和 CO₂ 两种腐蚀气体共存的环境中使用, 其抗二氧化碳腐蚀能力是比常规产品提高 1.5 倍以上, 可用于含有对 H₂S 和 CO₂ 腐蚀性能具有一定要求的油气田。

1. 一种抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀的直缝焊接石油套管及其制造方法, 其特征在于: 所述石油套管化学成分的重量百分比配比为 C: 0.01-0.08% ; Si : 0.15-0.30% ; Mn : 0.3-0.8% ; P : ≤ 0.010% ; S : ≤ 0.005% ; Cr : 0.8-2.0% ; Mo : 0.3-0.5% ; Nb : 0.05 ~ 0.2% ; Ti : ≤ 0.02% ; Al : 0.005-0.01% ; Cu : 0.05-0.2% ; Ca : 0.001-0.003% ; Zr : 0.0005-0.01% ; B : 0.0005-0.001% ; RE : 0.0002 ~ 0.0005% ; 余量为 Fe 和不可避免的杂质。

2. 根据权利要求 1 所述石油套管的化学成分特征在于所述 Cr 元素的质量百分比含量为 0.08% ~ 2.0% , Zr 元素的质量百分比含量为 0.0005% ~ 0.01% , RE 元素的质量百分比含量为 0.0002% ~ 0.0005% 。

3. 根据权利要求 1 所述石油套管的化学成分特征在于所述 Nb 元素的质量百分比含量为 0.05% ~ 0.2% , Ti 元素的质量百分比含量为 ≤ 0.02% , B 元素的质量百分比含量为 0.0005-0.001% 。

4. 根据权利要求 1 所述石油套管的制造方法, 其特征在于 :

(1) 将原料铁水和废钢经过冶炼、炉外精炼和真空脱气后连铸成板坯, 然后轧制和冷却后制成优质卷板 ;

(2) 采用高精度热轧卷板为原料, 将钢带纵剪、铣边, 经 FFX 弯曲成型和 HFW 焊接, 调整成型工艺、控制焊接参数焊成直缝焊管 ; 管坯在 HFW 焊接成型过程中采用氩气进行全程保护。

(3) 焊后及时内外焊缝毛刺修整, 内毛刺刮槽与外毛刺余高均 ≤ 0.25mm, 使焊道与管体内外表面齐平、光滑, 壁厚不均度 ≤ 4% , 外径不圆度 ≤ 0.35% ;

(4) 采用中频感应以 20℃ -50℃ /s 加热, 将 HFW 焊管管坯快速加热至管材的奥氏体化相变温度 Ac₃ 以上约 960℃ -1050℃ , 然后进入热张力减径机轧辊机组, 减径减壁厚至所需规格的管坯 ;

(6) 采用全管体调质热处理将热张减管坯机械性能调整至所要求的范围, 并用回火后余温运送进入热矫直机进行高温矫直, 温度控制为 500-600℃ ; 进矫直机的入口温度 ≥ 550℃ ;

(7) 全管体无损探伤合格后管端车丝、接箍拧接、静水压试验、上保护环、喷标和涂漆等制成成品套管。

5. 根据权利要求 4 所述石油套管的制造方法, 其特征在于 :

所述的焊接管坯所需要的热轧卷板晶粒度应 10 级以上, 厚度比最终管坯壁厚厚 0.15-0.30mm。并在热张力减径中减小管坯外径和壁厚尺寸至最终尺寸, 减径截面积比 ≥ 1.45。

一种抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀的直缝焊接石油套管及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到一种低合金石油天然气石油套管,具体涉及一种抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀的直缝焊接石油套管及其制造方法。

背景技术

[0002] 在我国油气资源中,大部分油气田存在着 H₂S、CO₂、Cl⁻ 等气体和介质, H₂S 和 CO₂ 腐蚀成为制约油气田发展的一个重大问题。目前大部分油田普遍存在严重的 H₂S 和 CO₂ 腐蚀问题。CO₂ 腐蚀主要为局部腐蚀, H₂S 腐蚀主要为应力腐蚀和氢致开裂腐蚀。在 H₂S、CO₂、Cl⁻ 等气体和介质腐蚀环境中多数油田使用的普通套管或单纯的抗硫套管,每年因 H₂S 和 CO₂ 腐蚀而导致油田管柱失效发生多起事故,严重影响了油田的经济效益和生产安全。

[0003] 目前国内开发的抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀石油套管大部分基于无缝钢管,而直缝电阻焊钢管以品质优良而在越来越多的领域取代无缝管,特别是“高频电阻焊成型+热张力减径+全管体调质热处理”等组合工艺作将直缝电阻焊管焊缝处理融入热机械高温轧制,使焊缝质量和性能得到优化并提高。研究表明:晶粒尺寸减小对于提高钢的强韧性和抗腐蚀性能有利,同时细晶粒有利于保护性的内锈层快速形成。直缝电阻焊钢管以内在质量高的热轧卷板为原料,可实现石油套管管材的晶粒细化,有利于套管管体的腐蚀性能提高。

[0004] 中国专利申请号为 CN201410557684 的发明公开了一种抗硫化氢应力腐蚀直缝石油套管及制造方法,成分设计上没有考虑抗 CO₂ 腐蚀,Cr 元素含量较少,不含 Cu 元素;而本发明专利在抗硫化氢应力腐蚀的基础上考虑了 CO₂ 腐蚀性能,增加了 Cr 和 Cu 有利于 CO₂ 腐蚀性能的元素,但也增加钢的焊接难度。中国专利申请号为 CN00125882.6、CN2137308.6 分别公开了两种有关抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀油套管用钢,并未涉及到钢的焊接问题,因而发明钢焊接后抗腐蚀性能未知。并且 CN00125882.6 发明钢中含 Ni 元素增加了 HFW 焊接热裂纹倾向,含 W 元素虽然可提高钢腐蚀性能,但 W 元素碳化物耐高温不利于 HFW 高速焊接。CN2137308.6 发明钢中添加了作微合金元素添加了 V 和 Nb,并未添加 B。而本发明中采用 Nb、Ti 和 B 微合金化,Ti 与 B 同时加入对 HFW 焊缝性能的影响最佳,并且焊缝中再加入微量 Ti,更能发挥 Mo 的有益作用,使焊缝金属的组织更加均匀,冲击韧性、腐蚀性能显著提高;除了添加 RE 元素外还添加了 Zr 元素,其与 Cr、RE 元素复合化作用,可降低 Cr 在 HFW 焊接中的影响,提高焊缝的抗腐蚀开裂的能力。

[0005] 因而,本发明采用直缝电阻焊管方式开发抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀性能套管产品可保证套管腐蚀性能优异,同时实现套管的经济性。

发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀的直缝焊接石油套管及其制造方法,适用于含有一定成份 H₂S 和 CO₂ 腐蚀具有要求的油气井管柱设计。本发明的直缝焊接石油套管产品屈服强度为 621 ~ 724MPa,抗拉强度为 720-890MPa,屈强比 ≤ 0.87,延伸率 ≥ 22%,硬化变量 ≤ 3HRC,残余应力 ≤ 80MPa。产品具有强韧性匹配高、晶粒细小;焊缝和母材的

抗硫化氢腐蚀性能按 NACE TM0177-2005 标准采用 A 法在 A 溶液中加载 90% 名义屈服强度载荷下试样经过 720 小时不开裂, 优于标准规定的抗 H₂S 应力腐蚀门槛值; 抗 CO₂ 腐蚀性能在相同 CO₂ 腐蚀条件下比常规产品提高 1.5 倍以上。可用于含有对 H₂S 腐蚀和抗 CO₂ 腐蚀具有一定要求的油气田。

[0007] 本发明基于以下设计思路得出:

[0008] 材料的内在质量决定了材料腐蚀性能, 焊缝质量高低直接影响套管性能和产品质量。研究表明钢的洁净度对腐蚀性能影响很大。因而本发明的卷板通过精选冶炼原料、连铸技术、炉外精炼和真空脱气技术, 添加 Zr、RE、Al、Ca 等元素有效降低卷板中 S、P、O、N、H 等有害元素含量, 提高钢水的洁净度; 同时可控制卷板轧制和 HFW 焊接过程中形成 MnS 等夹杂物形态, 提高管体和焊缝腐蚀性能。在高洁净度卷板基础上, 基于 Nb、Ti、RE 等元素改善焊缝性能的作用, 采用气体保护保证 HFW 焊缝质量和稳定性, 同时添加 B 元素提高管坯在热张减过程中的热轧性能, 保证了管坯奥氏体晶粒尺寸。利用 Cr、Zr 和稀土混合加入可显著抑制合金的再结晶, 提高合金钢抗应力腐蚀; 利用添加 Zr 和稀土 Re 元素有效控制 Cr、Mo、Nb、Ti 和 B 的碳化物形态和分布。提高 Cr 的含量, 并添加 Mo、Cu 元素提高钢种的抗 H₂S 腐蚀和 CO₂ 腐蚀性能, 特别是局部腐蚀性能。选择合适的热处理工艺温度, 使热处理后铁素体形成球状、细小的球状碳化物, 减少碳化物在板条界或晶界的析出, 从而提高套管管体和焊缝区域的抗 H₂S 应力腐蚀和 CO₂ 性能。

[0009] 为实现上述要求, 本发明的抗硫化氢应力腐蚀石油套管用热轧卷板化学成分为: C: 0.01-0.08%; Si: 0.15-0.30%; Mn: 0.3-0.8%; P: ≤ 0.010%; S: ≤ 0.005%; Cr: 0.8-2.0%; Mo: 0.3-0.5%; Nb: 0.05 ~ 0.2%; Ti: ≤ 0.02%; Al: 0.005-0.01%; Cu: 0.05-0.2%; Ca: 0.001-0.003%; Zr: 0.0005-0.01%; B: 0.0005-0.001%; RE: 0.0002 ~ 0.0005%; 余量为 Fe 和不可避免的杂质。

[0010] 本发明中设计合金成分选取说明:

[0011] C: 碳是主要固溶强化元素, 可与多种合金形成强化相, 可提高钢的强度; 但当提高 H₂S 和 CO₂ 腐蚀时应严格限制碳含量。因该产品采用热轧卷板要充分考虑到焊接性能和焊缝质量, 同时有利于后续热处理工艺可弥补强度不足。为实现本发明的目的将 C 含量控制在较低的范围, 既可发挥强化作用, 又不降低焊接和腐蚀等性能, 因而 C 设计范围为 0.01% - 0.08%。

[0012] Si: 硅主要起脱氧作用, 含量多时对韧性和抗腐蚀性能不利, 故含量越低越好, 将其限定在 0.15-0.30%。

[0013] Mn: 锰可显著提高钢的淬透性, 提高钢的强度。但当含量多时容易形成带状组织, 降低钢的抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀性能。为达到发明的目的, 设计范围为 0.3-0.8%。

[0014] P、S: 硫、磷含量越低对钢的抗腐蚀越有利, 因此, 限定 P: ≤ 0.010, S: ≤ 0.005, 以保证钢实现抗 H₂S 和 CO₂ 腐蚀性能指标。

[0015] Cr: 铬提高淬透性, 改善钢的强韧性, 提高钢的 H₂S 和 CO₂ 腐蚀性能。但含量多时容易在 HFW 焊接中产生夹杂物、灰斑等缺陷, 显著降低焊缝抗腐蚀性能。但含量低于 0.8 时对抗腐蚀性提高不明显, 过高则大幅增加 HFW 焊接难度, 降低焊缝质量, 因此控制铬含量在 0.8% - 2.0% 之间。

[0016] Mo: 钼提高钢的淬透性和回火稳定性, 细化晶粒和提高抗腐蚀性作用明显, 特别是

钢的局部腐蚀性能。还是强碳化物形成元素,其弥散的 Mo_2C 是氢的强陷阱,可提高钢的硫化氢应力腐蚀性能。但含量高时,因价格昂贵而成本增加明显,并且容易在晶界形成粗大的碳化物,降低硫化氢应力腐蚀性能。因此,本发明将其含量控制在 0.3-0.5% 之间。

[0017] Nb: 铌能够形成 C、N 化物,细化晶粒,提高钢的淬透性、强韧性和抗腐蚀性能;但价格高,添加过多增加成本,可选择添加,因而本发明控制其含量在 0.05 ~ 0.2%。

[0018] Zr: 锆在钢中作用与铌、钛相似。但加入微量锆具有脱氧、净化、细化晶粒及对夹杂物具有明显的变质作用。与 Cr 和稀土混合加入时,可显著抑制合金的再结晶,提高合金抗应力腐蚀。为达到发明目的控制 Zr 含量为 0.0005-0.01%。

[0019] Al: 铝能够在腐蚀中可形成氧化铝保护膜抑制腐蚀介质侵入基体,还可提高钢表面的膜稳定性和抗腐蚀性能;同时做为脱氧剂能提高钢的韧性和加工性。但含量过大,容易形成氧化物夹杂,降低韧性的腐蚀性能。因而将其含量控制在 Al :0.005-0.01%。

[0020] Ca: 钙可与硫形成硫化物,改善硫化物夹杂的形态,对提高钢的抗硫化物应力腐蚀性能非常有利。当含量 $\geq 0.003\%$ 时由于夹杂物增多,降低钢的洁净度,造成抗硫化氢应力腐蚀性能降低。为达到发明的目的,Ca 含量设计范围为 0.001-0.003%。

[0021] Cu: 可提高抗钢的 H_2S 和 CO_2 腐蚀性能;当铜含量小于 0.50% 对焊接性无影响,但添加过多影响 HFW 焊接性能,为达到发明的目的,Cu 含量设计范围为 0.05-0.2%。

[0022] Ti: 强碳化物形成元素,具有细化晶粒、提高强度和韧性、改善焊接性能的作用,提高钢的回火稳定性,可避免晶间腐蚀。;但含量过高时韧性降低,也不利于腐蚀性能。因而本发明控制其含量在 0.02% 以下。

[0023] B: 提高淬透性元素,强化晶界强度,在一定程度上可代替 Ni (Cr、Mo);加入微量的硼就可改善钢的热轧性能。优选的 B 含量为 0.0005-0.001%。

[0024] 稀土 RE: 加入稀土元素能改善非金属夹杂物形态、强化晶界等作用,提高钢的抗腐蚀性能和冲击韧性。与 Cr 和 Zr 混合加入时,可显著抑制合金的再结晶,提高合金抗应力腐蚀。为达到发明目的控制稀土 RE 含量为 0.0002-0.0005%。

[0025] 该发明产品相应制造方法,其工艺流程如下:

[0026] (1) 将原料铁水和废钢经过冶炼、炉外精炼和真空脱气后连铸成板坯,然后轧制和冷却后制成优质卷板。

[0027] (2) 采用高精度热轧卷板为原料,将钢带纵剪、铣边,经 FFX 弯曲成型和 HFW 焊接,调整成型工艺、控制焊接参数焊成直缝焊管;管坯在 HFW 焊接成型过程中采用氩气进行全程保护。

[0028] (3) 焊后即时内外焊缝毛刺修整,内毛刺刮槽与外毛刺余高均 $\leq 0.50\text{mm}$,使焊道与管体内外表面齐平、光滑,壁厚不均度 $\leq 5\%$,外径不圆度 $\leq 0.5\%$ 。

[0029] (4) 采用中频感应以 $20^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C} / \text{s}$ 加热,将 HFW 焊管管坯快速加热至管材的奥氏体化相变温度 Ac_3 以上约 $960^\circ\text{C} - 1050^\circ\text{C}$,然后进入热张力减径机轧辊机组,减径减壁厚至所需规格的管坯。

[0030] (5) 采用全管体调质热处理将热张减管坯机械性能调整至标准所要求的范围;

[0031] (6) 经回火炉保温后出炉,利用余温运送进入热矫直机进行高温矫直,温度控制为 $500 - 600^\circ\text{C}$;进矫直机的入口温度 $\geq 550^\circ\text{C}$ 。

[0032] (7) 全管体无损探伤合格后管端车丝、接箍拧接、静水压试验、上保护环、喷标和涂

漆等制成成品套管。

[0033] 有益效果：

[0034] 1) 本发明石油套管符合 90ksi 钢级油井管力学性能要求，屈服强度为 621 ~ 724MPa，抗拉强度为 720-890MPa，屈强比 ≤ 0.87 ，延伸率 $\geq 22\%$ ，硬度化变量 $\leq 3\text{HRC}$ ，残余应力 $\leq 80\text{MPa}$ 。

[0035] 2) 本产品抗 H_2S 腐蚀性能按 NACE 0177-2005 标准采用 A 法在 A 溶液中加载 90% 名义屈服强度载荷下试样经过 720 小时不开裂，可以用于含硫化氢气体的油气井开采。

[0036] 3) 本产品的抗 CO_2 腐蚀性能在 H_2S 和 CO_2 两种腐蚀气体共存的环境中使用，其抗二氧化碳腐蚀能力比常规产品提高 1.5 倍以上。

具体实施方式

[0037] 结合实施实例对本发明进一步进行说明，其实例见下表 1- 表 2。由表 2 可以看出：采用本发明所述的化学成分和工艺，生产的试验耐腐蚀直缝石油套管的强韧性能优异，腐蚀性能良好，完全能满足 90ksi 钢级耐腐蚀石油套管的使用性能要求。

[0038] 1) 实测冶炼的化学成分

[0039] 表 1 试验钢的熔炼化学成分

[0040]

编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Zr	Ti	Cu	B	Ca	Al	RE
1	0.04	0.30	0.75	0.007	0.005	1.45	0.35	0.12	0.01	0.02	0.15	0.0009	0.003	0.008	0.0003
2	0.06	0.25	0.60	0.008	0.005	1.20	0.35	0.08	0.006	0.02	0.10	0.0008	0.002	0.007	0.0004
3	0.08	0.26	0.55	0.008	0.005	0.85	0.40	0.15	0.006	0.01	0.08	0.0006	0.002	0.008	0.0003
4	0.06	0.28	0.64	0.009	0.005	1.00	0.48	0.10	0.008	-	0.12	0.0005	0.001	0.007	0.0003

[0041] 2) 力学性能、抗硫化氢应力腐蚀性能及腐蚀速度

[0042] 表 2 本发明套管的力学性能及腐蚀性能

[0043]

编号	检测结果									
	加载下的总伸长率	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	0℃下冲击功/J		硬度 HRC	SSC 试验		腐蚀速率
					母材 横向	焊缝 横向		加载 90% *621MPa	720 小时不 断裂	
1	0.5	630	729	22	86	81	21	加载 90% *621MPa	720 小时不 断裂	0.27mm/a
2	0.5	685	824	23	83	78	23	加载 90% *621MPa	720 小时不 断裂	0.34mm/a
3	0.5	715	845	23	74	72	23	加载 90% *621MPa	720 小时不 断裂	0.37mm/a
4	0.5	674	798	22	84	80	22	加载 90% *621MPa	720 小时不 断裂	0.35mm/a

[0044] 注：油田模拟工况试验条件 Na^+K^+ :5391mg/L, Ca^{2+} :6553mg/L, Mg^{2+} :239mg/L, HCO_3^- :225mg/L, SO_4^{2-} :719mg/L, Cl^- :19794mg/L, PH = 6.27, 试验温度 105℃, 总压 20MPa,

CO₂分压 0.2MPa,流速为 3m/s。