高酸性腐蚀气田用 BG2250 - 125 镍基合金油管开发

琛1、张忠铧2、张春霞2

(1. 中国石化股份有限公司油田勘探开发事业部,北京 100728; 2. 宝山钢铁股份有限公司,上海 201900)

「摘要」 综述了高酸性腐蚀气田用 BG2250 镍基合金油井管国产化开发进展情况。通过与国外同类产品的 实物质量分析以及成分、电弧炉冶炼、电渣重溶、锻造、热挤压、冷轧、特殊扣设计与加工、腐蚀评价等工艺技术 的研究, 宝钢开发的 BG2250-125 等镍基合金油管的产品质量达到了国际同类产品的先进水平, 并已在普光 气田成功下井使用,为我国高酸性气田的开发提供了重要的物资保障。

「关键词] 镍基合金;油管;酸性井;产品性能

「中图分类号 TG146.1 「文献标识码 A 「文章编号 1009-1742(2010)10-0035-04

1 前言

镍基合金油井管是涉及国家能源安全的重要产 品,其合金含量高达70%以上,主要用于地质结构 复杂、高温高压、高腐蚀性的特大型海相天然气田的 开采开发。因其服役条件恶劣、制造工序复杂、生产 难度大、产品质量要求苛刻等,被誉为钢铁产品中技 术含量最高的产品。该产品的核心制造技术仅被美 国特钢、德国曼内斯曼、日本住友等少数钢管企业所 垄断,其国内市场售价每吨曾高达70多万元。

近年来,随着我国川东北地区普光、元坝等高含硫 化氢、二氧化碳等强腐蚀性特大型天然气田的发现及 国家"川气东送"重大工程的建设,中石化对镍基合金 油套管的需求急剧增加。川东北普光气田天然气储量 大,但井下二氧化碳、硫化氢、氯离子等强腐蚀介质的 含量创世界之最,管材服役环境极为恶劣,对镍基合金 油套管的研发和生产带来极大挑战。为打破国外镍基 合金油井管进口价格居高不下、交货期难以保证等不 利局面,自2006年7月开始,中石化重大办牵头组织宝 钢、石油大学等开展了 G3(BG2250) 高强度镍基合金油 管的国产化合作及攻关,并于2008年在国内率先成功 开发出 BG2250-125 高强度、高气密封油管,产品已于 2009年6月成功用于普光气田,为我国高酸性腐蚀气 田安全、高效开发做出了重大贡献。

2 镍基合金油套管产品的特点及技术要求

镍基奥氏体合金油套管使用工况极其恶劣,产 品必须具有很高的抗 SCC(应力腐蚀开裂)、CO2、单 质硫等腐蚀的性能[1,2],因此对产品的化学成分、制 造工艺、组织、质量和性能检验及腐蚀评价等均提出 了极高的要求。表 1 列出了镍基合金油套管产品与 常规 OCTG 耐蚀产品在成分控制、制造工艺、产品质 量及检验等方面的一些主要不同点。

镍基合金油套管产品的制造难度较大,主要体 现在以下几个方面:

1)超低碳、高合金、超高纯净度等成分要求对 冶炼工艺及夹杂和偏析提出了很高的要求。以 BG2250 合金为例,标准中 C 含量要求 ≤ 0.015 %. Ni 含量在 50 % 左右, Cr 在 22 % 左右, 还有 7 % 左 右的 Mo。另外,为保证大锻压比条件下的加工性 能,合金中氧含量必须控制在0.002%以下。此外, 在 ISO13680 标准中对材料的纯净度也提出了具体

[收稿日期] 2010-07-28

「作者简介] 沈 琛(1964 -), 男, 浙江湖州市人, 教授级高级工程师, 长期从事油气田勘探开发理论、技术研究及现场应用工作;

E - mail: shenchen1220@ sohu.com

表 1	镍基合金与常规 OCTG 耐蚀管的主要不同点[3]
-----	---------------------------

类别	镍基合金管	API 耐蚀管
产品执行标准	ISO 13680	API 5 CT
化学成分	对 C,Ni,Cr,Mo 等有具体要求,对纯净度也有要求	无特别要求
制造工艺	需经电渣重熔、锻造、热挤压、冷轧等工序	热轧和热处理
力学性能检验	-10 ℃横向冲击要求,压扁为替代性检验	室温冲击,可用纵向替代横向
表面质量	内表面都不能有氧化皮或退火残留物,表面缺欠深度 < 10 % 壁厚	表面缺欠深度 <12.5 % 壁厚
组织及析出相	单相奥氏体组织,对析出相数量有要求	无特别要求

- 2) 为保证耐蚀性能,镍基合金油套管产品中Mo,Cr,Cu等合金含量高,这也使得合金的高温塑性极差,低合金管使用的穿管工艺无法实现荒管的生产,而必须采用热挤压工艺。热挤压产品的质量与材料强度、塑性、温度、速度、润滑、模角、挤压比、坯料长度等工艺条件的选择有密切的关系。挤压力和挤压速度因材料性能和制品形状、大小变化而变化。
- 3)镍基合金油套管具有单相奥氏体组织,但是在合金热加工过程易形成析出相,且析出相的种类和形态分布多样化^[4],对材料的抗腐蚀性能有不良影响,因此在合金成分控制、锻造、热挤压、热处理等工艺参数控制方面都较为严格。另外,固溶态的奥氏体室温强度很低(大约 200 MPa),高钢级油套管的强度只能靠冷加工强化实现,但是冷加工硬化程度高,控制难度大。
- 4)镍基合金油套管的锯切、剥皮、钻孔、热挤压、管加工等难度均很大^[5],系统解决了挤压工模具、润滑以及管加工过程中出现刀具、冷却、接箍内镀层等综合工艺技术难点。

3 BG2250-125 国产化油管的产品质量

自 2006 年 7 月开始,中石化重大办牵头组织宝钢、石油大学等单位联合开展了 G3 (BG2250)高强度镍基合金油管的国产化攻关,根据 ISO 13680 标准(石油和天然气工业用耐腐蚀合金无缝套管、油管和接箍坯料的交货技术条件),在剖析了国外同类产品的实物水平的基础上结合普光气田的应用环境确定了研究内容和目标。主要研究内容和取得的成果如下:

1)通过开展金相、热加工性能、耐腐蚀性能等试验研究,对钢种成分设计和优化,确定了BG2250

国产化产品的内控成分。另外,研究发现总 O 含量达到 20 ppm (1 ppm = 10^{-6})以上时形成的氧化物夹杂易引起热加工过程中出现开裂,因此制定了 $O \le 20$ ppm 的内控要求,降低了由于氧化物夹杂引起成材率下降的风险。

2) 开展了 EAF 和 AOD 工艺以及电渣重熔 (ESR)过程的工艺研究,有效降低合金中 O,H 等有 害气体的含量,提高了冶炼工艺的水平。在最初采用 EAF + AOD + ESR 工艺冶炼 BG2250 合金时,O 的含量均在 30 ppm 以上,甚至最高的达到 90 ppm。经过工艺调整和优化后,O 含量大大降低,O 含量控制全部在 20 ppm 以下。图 1 是大生产产品 O 含量过程能力图。

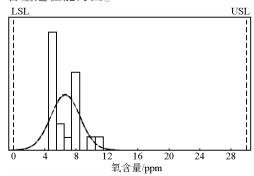


图 1 产品 O 含量过程能力 Fig. 1 The process capability of O content

3)由于锻造工艺是为了改善材料内部组织,焊合铸态组织的内部缺陷(如疏松、气孔等),以利于后续挤压的顺利进行,确保挤压坯的质量。因此锻造质量对合金管的质量和成材率具有至关重要的意义。因此对 BG2250 合金在锻造加热工艺、锻造火次、开锻终锻温度等方面进行了大量的研究,在消除粗晶、减少锻坯的点状偏析、白斑、环状偏析等方面取得了重要成果。

- 4)对热挤压过程的(预)加热温度、挤压温度、 挤压速率、润滑、工模具等开展了系统研究,BG2250 合金挤压荒管的内外表面质量满足后续冷轧工艺要 求。且随着6000 t 热挤压机组于2009年投产,宝 钢成为了国内首个也是目前唯一具有全流程制造镍 基合金油套管产品的企业。
- 5)由于 BG2250 镍基合金具有奥氏体组织的特 点,因此为获得油管所需的高强度只能通过冷加工 变形。为了生产满足现场需求钢级的油管产品并且 保证其耐腐蚀性能,通过实验室试验与现场试制相 结合,确定了保证尺寸精度和110,125 ksi 等强度的 冷轧工艺,经冷轧后的成品管组织中全部为单相奥 氏体组织,没有析出相产生,图 2 是 BG2250 - 125 油管的金相组织。
- 6)特殊扣油管气密封接头选用宝钢专利产品 BGT1,采用两点金属密封设计,但针对镍基合金材质 对螺纹和金属密封面过盈量进行了优化,形成了镍基 合金 BGT1 特殊扣油管产品设计公差技术。在管加 工方面,也积极开展了乳化液、刀具和镀铜等工艺的 研究,所研究的成果已应用于114.3×7.37BG2250

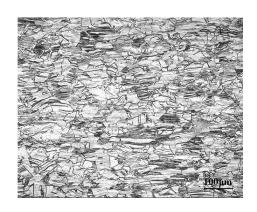


图 2 BG2250-125 油管的金相组织 Fig. 2 The metallurgical structure of BG2250 - 125 tubing

-125BGT油管的生产中。

通过冶炼、锻造、热挤压、冷轧等工艺技术控制 和生产过程的防护,宝钢生产的用于普光气田的 114.3×7.37BG2250-125BGT油管合同中,产品的 内外表面质量满足标准要求,达到了国外同类产品 的先进水平。产品的化学成分、纯净度、力学性能的 情况如表 2 所示。

表 2 宝钢 BG2250-125BGT 镍基合金油管的产品质量 Table 2 The quality of Baosteel BG2250 - 125 nickel - based alloy tubing

化学成分	合金元素和有害杂质控制都在标准范围之内							
	A 类		B类		C 类		D类	
纯净度	细	粗	细	粗	细	粗	细	粗
	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
力学性能	Rp0.2:920	~ 1 000 MPa	Rm:955 ~ 1	080 A _{50.8} :	15.5 % ~21.5 %	HRC:27.5 ~34	AKv:1	26 ~ 287 J
腐蚀性能	按照 ISO15156 标准第七级和普光气田工况条件进行耐蚀性能试验,均未发生应力腐蚀开裂							

BG2250 镍基合金油管在国产化的进程中,分别 对 110 钢级和 125 钢级进行过第三方的评估。其中 110 钢级产品的耐腐蚀性能分别在中国石油大学和 中石油天然气研究院进行评估,产品的实物性能在 中石油西安管材研究所进行评估。125 钢级产品的 耐蚀性能在中国石油大学、酸化压力下的试验在西 安摩尔实验室、实体性能在中石油西安管材研究所 分别进行评估。

无论是110钢级还是125钢级,其耐腐蚀性能 试验分别在 ISO 15156 标准第七级(205 ℃, H₂S 和 CO₂的分压均为 3.5 MPa, Cl 离子浓度达到了 151 700 mg/L)和模拟普光工况(130 ℃, H,S 和 CO, 的

分压分别为9 MPa和6 MPa, Cl离子浓度为 90 000 mg/L)两种条件下进行,试验载荷 100 % 实 际屈服强度,试验时间 720 h,未发生任何应力腐蚀 开裂。此外,酸化压力试验和实体性能试验也是按 照模拟普光工况条件下进行,所有性能指标全部符 合标准和现场技术要求。

4 BG2250-125 油管使用情况

宝钢牛产的 114.3×7.37BG2250-125BGT 油 管已先后两次在普光下井,在两次的下井过程中,都 是一次作业成功。下井的情况如表3所示。

宝钢 114.3×7.37BG2250-125BGT 油管使用井况

Table 3 The applied well conditions of Baosteel 114.3 ×7.37BG2250 – 125BGT tubing

下井时间	2009年6月7— 13日	2010年5月5-8日
井号	普光千河村 P2011 - 5 井	普光千河村 P3011-5井
下井部位	循环滑套以上	循环滑套以上
下井数量	4 957 m/493 根	5 020 m/503 根
井况特点	最大井斜: 49. 27°; 完 钻 井 深: 5 733.00 m; 配 产: 135×10 ⁴ m ³ /d	最大井斜:35.37° 完钻井深:6066.00 m
井底条件	地 层 压 力: 55.8 MPa; 最高温 度:117 ℃; H ₂ S 分 压:7.68 MPa; CO ₂ 分压:5.46 MPa	地层压力:77.6 MPa;最高温度: 118℃; H ₂ S 分 压: 10.8 MPa;CO ₂ 分压: 7.42 MPa

结语 5

镍基合金油套管产品的合金含量高、工艺流程 长、制造难度大,堪称油井管产品中难度最大的钢铁 产品。中石化和宝钢在充分认识产品性能要求和使 用环境的基础上,通过强强联合,在较短的时间内攻

克了 BG2250 镍基合金的关键工艺及使用技术难 题,并成功开发出 BG2250-125 高强度镍基合金油 管。产品全面的性能检验和使用性能评估,达到了 国际同类产品的先进水平并已在普光气田成功下井 使用,为我国高酸性气田的开发提供了重要的物资 保障。

参考文献

- [1] Hausler R H. Contribution to the understanding of H2S corrosion [P]. NACE(2004), paper 04732, Orlando Florida, USA, 2004,
- [2] Hibner E L, Puckett B C, Patchell J K. Comparison of corrosion resistance of nickel - base alloys for OCTG's and mechanical tubing in severe sour service conditions [P]. NACE 2005, paper 05101, Houston, Tx, USA, 2005.1 - 15
- [3] ISO 13680:2008. Petroleum and natural gas industries Corrosion - resistant alloy seamless tubes for use as casing, tubing and coupling stock - Technical delivery conditions[S].
- [4] Klarstrom D L, Crook P. Proceedings of the eleventh international symposium on advanced superalloys - production and application [A]. A Review of the Corrosion Resistant HASTELLOY Alloy [C]. Shanghai: 2007,89 - 99
- [5] Ezugwu E O, Wang Z M, Machado A R. The machinability of nickel - based alloys: a review [J]. J Mat Pro Tech, 1999 (86):1-16

The development of BG2250 – 125 Ni-based alloy tubing used in severe sour oil field

Shen Chen¹, Zhang Zhonghua², Zhang Chunxia²

- (1. Exploration and Production Dept. SINOPEC, Beijing 100728, China;
 - 2. Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

[Abstract] The development of Ni-based alloy BG2250 tubing used in severe sour gas field is introduced in this paper. With great efforts in analysing imported similar products, and researching the techniques, such as composition optimization, AOD melting, electro-slag remelting, forging, extrusion, cold rolling, premium thread connection designing and machining, and corrosion evaluation, etc., the mechanical properties, corrosion resistance and pipe qualities of the Ni-based alloy tubing developed by Baosteel, such as BG2250-125, has reached advanced level compared with other international pipe companies. The Ni-based alloy tubing BG2250-125 has been successfully applied to Puguang gas well, which provides significant guarantee for the severe sour gas field exploration in China.

Key words Ni-based alloy; tubing; sour well; product properties