抗硫化氢管线钢X52MS热轧板卷的开发*[1]

曹 妍,杨 峰,胡 强

(内蒙古包钢稀土钢板材厂,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 严格控制钢中C、Mn、P、S和气体元素含量是提高钢水纯净度、减轻铸坯偏析以及提高抗H_2S腐蚀的关键因素,适量添加合金,合理制定冶炼、连铸及热轧工艺制度是确保产品满足标准要求的重要环节。包钢稀土钢板材厂开发的X52MS热轧板卷化学成分和工艺设计合理,钢质纯净、组织均匀、具有优良的综合机械性能,特别是具有抗氢致开裂能力和抗应力腐蚀能力,产品质量已达到国际先进水平。

关键词: 氢致裂纹; 管线钢; 超低硫; 微合金化

中图分类号: TG142.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2018)02-0053-05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.02.015

Development of Hot Rolled Coil for Hydrogen Sulphide-proof Pipeline Steel X52MS

CAO Yan, YANG Feng, HU Qiang

(*Rare Earth Steel Plate Plant of Baotou Steel (Group) Corp.*, *Baotou* 014010, *Inner Mongolia*, *China*)

Abstract: Strictly controlling the content of C, Mn, P, S and gas elements in steel is the key factor to improve the purity of molten steel, reduce the segregation of casting blank, and increase the resistance to H_2S corrosion. The proper addition of alloys and the rational formulation of smelting, continuous casting and hot rolling process system is an important link to ensure that the product meets the standard requirements. The chemical composition and process design of X52MS hot rolled coils developed by Rare Earth Steel Plate Plant of Baotou Steel are reasonable, and the steel is pure, uniform in structure and has excellent comprehensive mechanical properties, in particular, it has resistance to hydrogen induced crack and stress corrosion resistance, product quality having reached the international advanced level.

Key words: hydrogen induced crack; pipeline steel; ultra-low sulphur; microalloying

随着全球易开采资源逐年减少,富含H_2S/CO_2腐蚀介质天然气资源开采的工作日渐重要。腐蚀环境中产生的H原子向钢中的缺陷位置和应力集中区不断渗透、积聚,即使在较低输气压力下也会导致钢的腐蚀开裂,具有极大的危害性[1]。自2005年宝钢集团率先开发出了满足A溶液的X65MS耐酸管线钢开始,首钢和武钢集团陆续开发出了高强度级别的耐酸管线钢。目前耐酸管线钢仍属于高附加值产品,多以出口中东、印度等国家地区为主,需求量逐日上升。包钢稀土钢板材厂作为行业新星抢抓“一带一路”战略机遇,成功自主开发优质X52MS耐酸管线热轧板卷,顺利打入中东市场并获得了用户一致好评。

1 产品技术解析与工艺流程

1.1 标准要求

* 收稿日期:2017-11-20

作者简介:曹 妍(1984-),女,内蒙古包头市人,工程师,现从事管线钢产品研发。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1.1.1 化学成分要求

参考管线钢管规范 API5L 第 45 版[2]，要求 X52MS 化学成分见表 1。

表 1 化学成分要求(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Alt	Nb	V	Ti	Cr	Mo	Ni	Cu	CE_{pcm}
≤0.1	≤0.45	≤1.45	≤0.02	≤0.002	≤0.06	≤0.06	≤0.05	≤0.04	≤0.3	≤0.15	≤0.3	≤0.35	≤0.2

1.1.2 力学性能要求

参考管线钢管规范 API5L 第 45 版，要求 X52MS 拉伸、冲击和落锤性能要求见表 2。

表 2 力学性能要求

屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	屈强比	伸长率/%	0 ℃全尺寸冲击吸收能/J	冲击平均剪切面积/%	0 ℃ DWTT 平均剪切面积/%
360～530	460～760	≤0.93	≥28	≥40	≥85	≥85

1.1.3 耐酸性评估

抗硫化氢管线相比普通管线钢最大的区别就是其具有较强的耐 H_2S 腐蚀性，而耐 H_2S 腐蚀性主要是通过氢致开裂(Hydrogen Induced Cracking，简称 HIC)试验[3]和硫化物应力腐蚀开裂(Sulfide Stress Corrosion Cracking 简称 SSCC)试验[4]进行评估。HIC 试验要求试样经酸性溶液浸泡后其裂纹敏感率(*CSR*)≤1.5%、裂纹长度率(*CLR*)≤15%、裂纹厚度率(*CTR*)≤5%、裂纹面积率(*CAR*)≤5%；SSCC 试验要求试样经酸性溶液浸泡并在 80% 规定最小屈服强度的加载应力下，拉伸表面不得出现任何开裂或裂纹。

1.2 技术难点

氢致开裂是因腐蚀生成的氢原子进入钢中富集在夹杂物周围，形成裂纹并沿着碳、锰和磷偏析的异常组织扩展或沿着带状组织相界扩展[5]。硫化物应力腐蚀开裂是氢原子进入钢中逐步富集于应力集中区域，使钢材脆化并沿垂直于拉伸力方向扩展而开裂，因此超低 S、P 含量和高纯净钢是冶炼控制关键环节之一，而适当提高加热温度和延长加热时间可以减轻铸坯中心偏析，轧后冷却速度的控制也是减少带状组织生成的关键。

1.3 工艺流程

KR 脱硫→转炉顶底复吹→LF 精炼→RH 精炼(喂钙线)→连铸(动态轻压下)→加热炉(出炉温度 1 200 ℃；加热时间 > 180 min)→高压水除磷定宽机→粗轧(终轧温度 950～1 050 ℃，总压下率≥80%)→飞剪→高压水除磷→精轧(开轧温度 940～1 020 ℃；总压下率≥80%；终轧温度 840～860 ℃)→层流冷却(前分散)→卷取(温度 560～620 ℃)→打包、喷标、入库。

2 抗 H_2S 腐蚀性失效分析

2.1 化学成分影响

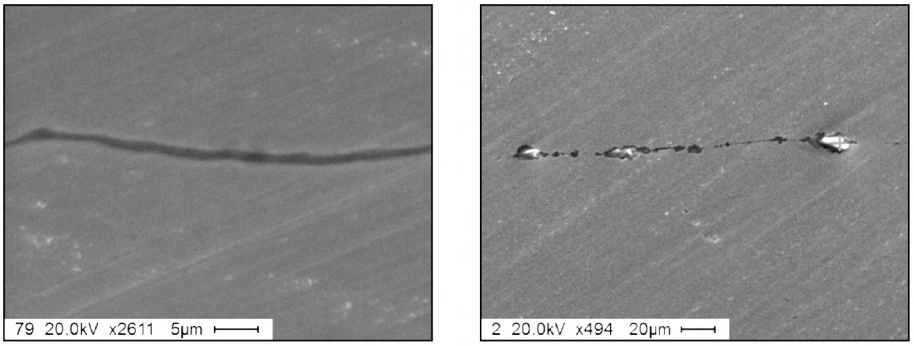
HIC 易起源于带状组织，过高的 C 会促进珠光体带状组织形成，所以采用低碳系成分是设计基础。而 Mn、P 极易富集板坯中心，产生中心偏析带，一般 P 不超过 0.015% 甚至更低，而 Mn 控制在 1.10% 以下；S 元素与 Mn 结合生成 MnS 夹杂极易吸附氢原子产生裂纹[6]，需严格控制 S 在 20×10^{-6} 以下，H 在 2×10^{-6} 以下；微合金元素 Nb、Ti 能够利用其细晶强化作用和析出强化作用来补偿 C 和 Mn 造成的强度损失，细化晶粒，提高抗氢致裂纹能力[7]；钢中加入铬和钼作为促进铁素体形成元素，不仅增加钢材强度而且可以提高钢的淬透性，使钢淬火后具有较好的综合力学性能，钢中加入一定量的 Cr 会使钢具有抗腐蚀性和抗氧化性能力。

2.2 夹杂物影响

长条状 MnS 夹杂见图 1(a)和线性分布的 Si、Ca、Al 及其复合型氧化物夹杂见图 1(b)都极易吸附氢原子形成 HIC 开裂。使用真空脱气和钙处理技术[8]，增加钢中有效钙含量，一方面可使大颗粒 Al_2O_3 改性成为低熔点低密度的钙铝酸盐复合夹杂物(如 $12CaO\cdot7Al_2O_3$)，促进夹杂物上浮，净化钢

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

液;另一方面 Ca 首先与 S 结合生成 CaS,减少 MnS 总量和聚集程度,而且可将长条状 MnS 变性为球形 CaS 或 $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaS$ 复合夹杂,提高抗氢致开裂性能[9]。

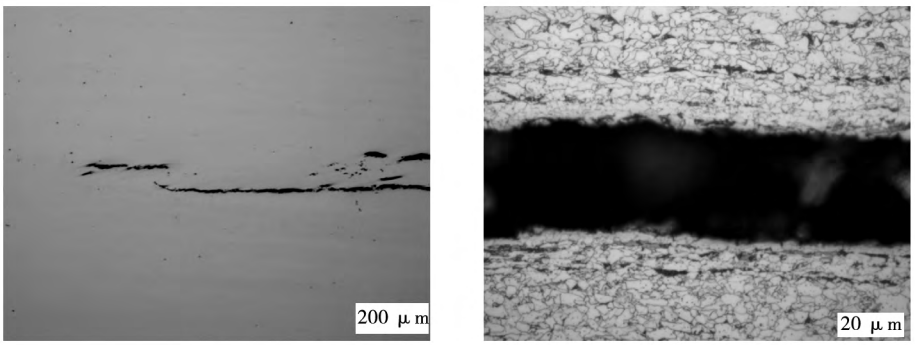


(a) MnS 夹杂　　(b) 氧化物夹杂

图 1　夹杂物类型图

2.3　带状组织影响

带状组织是钢材内部的一种缺陷,分为一次带状组织和二次带状组织。前者是炼钢过程中钢水凝固时产生枝晶偏析所形成的原始带状组织,后者是钢经热加工后由压缩比或冷却不均所产生的沿轧制方向平行排列、成层状分布、形同条带的组织。图 2 是 X52MS 管线钢 HIC 试样裂纹处纵向微观照片,位于厚度中心位置,清晰可见裂纹存在于偏析的珠光体带状组织层中,并沿着珠光体条带延伸和扩展。这是由于在氢渗透过程中,氢原子被偏析带捕获产生局部氢压,达到临界值以后,氢致裂纹便在偏析带上起源。一旦裂纹形核,裂尖的塑性区就有滑移带产生,滑移带与珠光体交界处又有大量位错产生,并伴以高浓度氢气团继续腐蚀和扩展[10]。



(a) 50 倍　　(b) 500 倍

图 2　X52MS 抗氢致裂纹(HIC)微观照片

3　工业生产

3.1　熔炼成分

产品实际化学成分控制是保证钢材产品力学性能、工艺性能以及耐酸性能的基础,X52MS 热轧板卷实际熔炼成分控制见表 3。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表3 化学成分明细表(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Ca	Nb	Ti	Cr	Mo	H	O
≤0.07	≤0.20	≤1.10	≤0.015	≤0.002	0.001~0.003	≤0.03	≤0.02	≤0.20	≤0.10	≤0.000 2	≤0.002 5

3.2 力学性能分析

钢带尾部切掉1 m后,距板宽1/4处垂直于轧制方向取一个拉伸试样,试样宽度38 mm,标距50 mm。表4为钢带厚度在7.11~8.73 mm范围内X52MS热轧板卷拉伸性能统计结果,图中可以看出钢材具有优良的拉伸性能,各项技术指标均满足要求且富余量充足。

表4 拉伸性能结果

产品厚度/mm	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%	屈强比
7.11	466	536	38.3	0.87
7.80	483	543	39.0	0.89
7.92	462	527	38.6	0.88
8.73	450	516	40.9	0.87

钢带尾部切掉1 m后,距板宽1/4处垂直于轧制方向取一组3个冲击试样。我们对钢带在-60~20 ℃五个温度下做冲击试验,其中产品厚度为7.8~8.73 mm试样尺寸(宽度×高度×长度)为7.5 mm×10 mm×55 mm;7.11 mm为6.7 mm×10 mm×55 mm。试验结果见图3,剪切面积均为100%,从图中可以看出0 ℃时产品冲击性能不仅满足标准要求,而且产品在低温条件下仍表现出了良好的低温韧性。

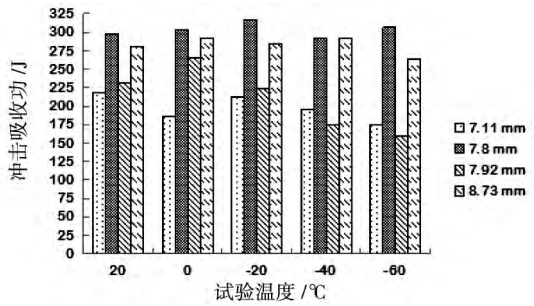


图3 系列温度冲击性能结果

钢带尾部切掉1 m后,距板宽1/4处垂直于轧制方向取一组两个落锤试样。选取钢带厚度为7.11 mm和8.73 mm的X52MS热轧板卷在-60~0 ℃五个温度点下做落锤撕裂试验(DWTT),试验结果见图4,从图中可以看出,0 ℃时剪切面积不仅满足标准要求,在低温条件下剪切面积也能满足标准要求,进一步证明了钢材具有优良的低温韧性。

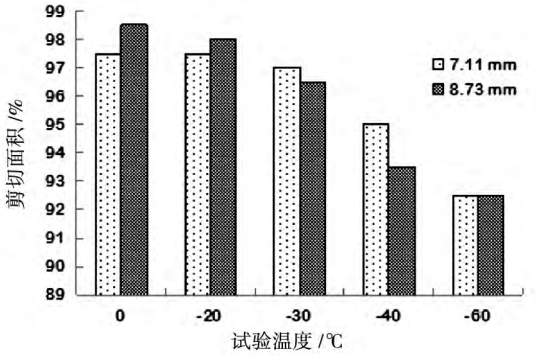


图4 系列温度DWTT性能结果

3.3 微观组织分析

金相组织是影响钢材力学性能的重要因素。X52MS基体组织为均匀细小的铁素体F+珠光体P见图5,厚度方向组织均匀,铁素体晶粒度为11级,无带状组织。这种组织不仅体现了晶粒细化的强化效果,而且晶粒越细小均匀,可以分摊局部氢压的晶界越多,越不容易引起氢致裂纹[11]。

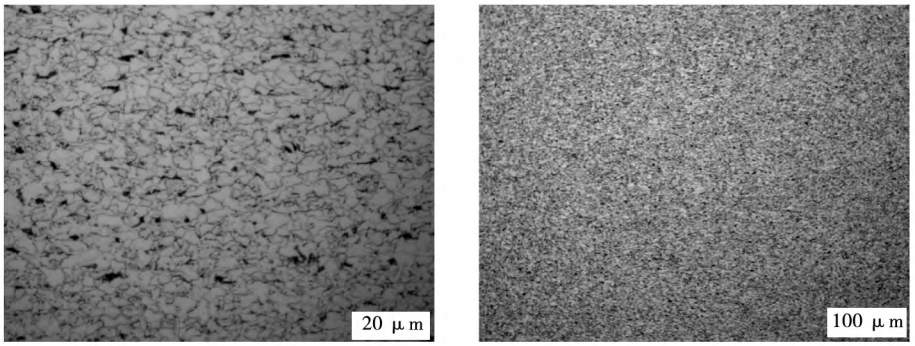
夹杂物控制在A类细系≤0.5,B类细系≤1.0,C类细系≤0.5,D类细系≤1.5,MnS和Al_2O_3夹杂的严格控制是钢材具有强HIC抗力的关键。

4 结论

(1)钢材强度和塑韧性的良好匹配与生产工艺依依相关,通过合理的化学元素控制,钢质纯净的炼钢工艺,结合严谨的热轧工艺,其综合机械性能不仅能够满足标准要求,而且其表现出来的低温韧性已达到国际先进水平。

(2)LF-RH双联工艺显著降低钢中气体和夹杂物含量,大压下量轧制和轧后快速冷却显著细化了晶粒尺寸,从而保证了钢具有高的强度、良好的塑韧性及抗H_2S腐蚀能力。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



（a）500 倍　　（b）100 倍

图 5　X52MS 金相组织照片

(3) 热轧板带轧后易出现带状组织，其主要来源于连铸坯中产生的枝晶偏析，控制连铸坯的枝晶偏析、制定合理的加热、轧制和冷却制度是减轻或消除带状组织的有效方法。

参 考 文 献

[1] 徐锋. 高级别耐酸管线钢的开发现状及发展趋势 [J]. 钢铁研究，2014，42(4)：58－61.
[2] API SPEC 5L，管线钢管规范 [S].
[3] NACE Standard TM0284，管线及压力容器钢抗氢致裂纹试验方法 [S].
[4] NACE Standard TM0177，H2S 环境中抗特殊形式的环境开裂材料试验方法 [S].
[5] 王春明. 管线钢的合金设计 [J]. 鞍钢技术，2004，(6)：22－28.
[6] 周琦. 管线钢中的硫化夹杂物与氢致开裂 [J]. 材料工程，2002，(9)：37－46.
[7] 姚春发. 管线钢氢致裂纹影响因素研究进展 [J]. 上海金属，2014，36(5)：54－58.
[8] 李海波. 钙处理工艺对钢中夹杂物的影响 [A]. 第十七届全国炼钢学术会议论文集 [C]. 北京：中国金属学会出版社，2013.
[9] 陈永. 高级别管线钢钙处理冶金效果研究 [A]. 2011 年特钢年会论文集 [C]. 北京：冶金工业出版社，2011.
[10] 周琦. 管线钢中带状组织与氢致开裂 [J]. 甘肃工业大学学报，2006，28(2)：30－34.
[11] 顾宝兰. 管线用钢显微组织对氢致裂纹影响的研究 [J]. 理化检验－物理分册，2006，42(1)：8－11.

(上接第 32 页)

4　结论

(1) 利用稳定指数、结垢指数对以黄河澄清水为补水炼钢厂间冷开式循环冷却水系统的水质作定性判定，循环水系统基本为结垢型水质。

(2) 通过对炼钢厂采用的各类水质稳定剂的缓蚀性能进行测定，各水稳药剂的最佳加药量基本为 30 ~ 50 mg/L，碳钢缓蚀率为 50% ~ 70%。QYS－588 效果最好，综合考虑处理效果及成本，建议适宜加药量为 30 mg/L。

参 考 文 献

[1] GB/T 18175—2000，水处理剂缓蚀性能测定旋转挂片法 [S].
[2] GB 50050—2007，工业循环冷却水处理设计规范 [S].
[3] 张振声. 电厂高浓缩倍率循环水稳定处理的试验研究 [J]. 华北电力学院学报，1995，22(3)：77－79.
[4] 房金祥. 提高电厂循环水浓缩倍率的措施 [J]. 江苏电机工程，2006，25(2)：73－75.
[5] 程敏. 热电厂净循环水处理中的问题及对策 [J]. 梅山科技，2006，2：47－49.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net