抗 H_2S 管线钢 X42MS 热轧卷板的研制*

曹 妍

(内蒙古包钢金属制造有限责任公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 针对客户技术需求进行了 X42MS 级别抗硫化氢腐蚀用管线钢热轧卷板的产品设计、生产和组织性能检测。设计内容包括化学成分、热轧工艺、生产工艺流程。性能检测项目包括拉伸、弯曲、冲击、硬度、金相、非金属夹杂物、抗氢致开裂(HIC)、硫化氢应力腐蚀开裂(SSCC)。试验结果表明包钢金属制造有限责任公司生产的 X42MS 抗硫化氢腐蚀管线钢热轧卷板满足技术要求,并实现了批量生产。

关键词: 氢致裂纹; 管线钢; 超低硫; 微合金化

中图分类号: TG335.11 **文献标识码**: B **文章编号**: 1009-5438(2020)05-0043-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.05.014

Development of X42MS Hot Rolled Coil for Pipeline Steel Resistant to H_2S

Cao Yan

(*Inner Mongolia Baotou Steel Metal Manufacturing Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The product design, production as well as the tests of microstructure and properties for X42MS hot rolled coil for pipeline steel resistant to H_2S corrosion are carried out aiming at the technical demands of user. The design content includes chemical component, hot rolling process and production technology process. The performance tests include stretch, bending, impact, hardness, metallographic phase, nonmetallic inclusion, hydrogen induced cracking (HIC) and sulfide stress corrosion cracking (SSCC). The experimental results showed that the X42MS hot rolled coil for pipeline steel resistant to H_2S corrosion manufactured by Inner Mongolia Baotou Steel Metal Manufacturing Co., Ltd. could meet the technical requirements and its batch production was realized.

Key words: hydrogen induced cracking; pipeline steel; ultra-low sulfur; microalloying

抗 H_2S 腐蚀管线钢应用于富含 H_2S、CO_2 酸性介质例如原油、成品油、天然气及水、煤气等物质的输送,仍属于高附加值产品,大批量应用的抗 H_2S 腐蚀管线钢为 X65MS 及以下级别,多以出口中东、印度等国家地区,年需求量不低于 15~20 万 t,并逐年上升[1]。

H_2S 遇水反应生成的 H^+ 会渗入到钢材内部并不断聚集,即使在较低输送压力下也会导致钢的腐蚀开裂,具有极大的危害性。2019—2020 年初,包钢 2 250 mm 热轧生产线结合市场需求,大力开发酸性服役(抗 H_2S 腐蚀)下的 X42MS 管线钢热轧卷板,目前产品已顺利进入中东地区以及缅甸市场,并获得了用户一致好评。

* **收稿日期**: 2020-05-28

作者简介: 曹 妍(1984-),女,内蒙古包头市人,工程师,主要从事产品技术研发工作。

中国知网 https://www.cnki.net

1 产品技术要求

1.1 化学成分要求

参考用户技术规范，X42MS 化学成分要求见表1。

表1 X42MS 化学成分要求及碳当量(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Al_t	Nb	V	Ti	Cr	Mo	Ni	Cu	C_E pcm
≤0.10	≤0.35	≤1.25	≤0.015	≤0.001 5	≤0.06	≤0.04	≤0.04	≤0.04	≤0.20	≤0.10	≤0.30	≤0.25	≤0.19

表1是国内某钢管厂 X42MS 热轧卷板的化学成分要求，相比普通管线钢该产品的 P、S 元素控制极其严格，是生产该产品的主要技术难点。

1.2 力学性能要求

参考用户技术规范，X42MS 拉伸、冲击、落锤撕裂和维氏硬度试验要求见表2。

表2 X42MS 力学性能要求

$R_{t0.5}$/MPa	R_m/MPa	$R_{t0.5}/R_m$	A_{50}/%	K_{V_2}(−20 ℃)/J	DWTT(0 ℃)/%	HV10
310～495	425～655	≤0.93	≥26	≥70	≥85	≤250

表2是国内某钢管厂 X42MS 热轧卷板的力学性能要求，相比普通管线钢该产品增加0 ℃试验温度下落锤撕裂性能要求。

1.3 抗硫化氢腐蚀性要求

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[2]和硫化物应力腐蚀开裂(Sulfide Stress Corrosion Cracking 简称 SSCC)试验[3]进行评估。HIC 试验要求试样经酸性溶液浸泡 96 h 后其裂纹敏感率(*CSR*)不大于2%、裂纹长度率(*CLR*)不大于15%、裂纹厚度率(*CTR*)不大于5%；SSCC 试验要求试样经酸性溶液浸泡 720 h 后在72%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。

2 成分设计思路

X42MS 采用 C + Mn、Cr、Ti 合金元素的化学成分设计思路，其中 C、Mn 是极易偏析元素，含量不易过高，一般 w[C]不超过 0.07%，w[Mn]不超过 1.2%。加 Cr 不但可以提高钢的淬透性和耐腐蚀性，补偿 Mn 含量降低造成的强度损失，而且可以满足钢材出口退税要求。钛是细化晶粒元素，可提高钢材的强度[4]，而且钛铁合金价格低廉。氢在固态钢中溶解度极小，但在高温时溶入钢液，冷却时来不及逸出而聚集在组织中形成高压细微气孔，从而会加剧钢材的硫化氢腐蚀开裂。氧在钢中主要以夹杂物形式存在，过多的氧会与 Ca、Al 形成粗大或线性分布的复合氧化物类夹杂，严重降低 HIC 性能。有害杂质元素 S、P 不仅严重危害管线钢产品的质量，而且严重恶化 HIC 和 SSCC 性能。法国 G. M. Pressouyr 等人研究表明：随着钢中 S 含量的增加，裂纹敏感率显著增加；只有当 w[S]低于 0.002%时，HIC 明显降低，甚至可以将其忽略[5]。

3 工艺流程

X42MS 热轧卷板生产工艺流程见图1。LF－RH双联工艺可以显著降低钢中气体和夹杂物数量，提高钢水纯净度，提高钢材抗氢致开裂性能；大的粗轧和精轧压下量轧制以及轧后快速冷却的工艺控制可以显著细化钢材晶粒尺寸，确保产品的综合机械性能满足技术要求。

4 工业生产

4.1 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，X42MS 热轧板卷实际熔炼成分控制见表3。

中国知网 https://www.cnki.net

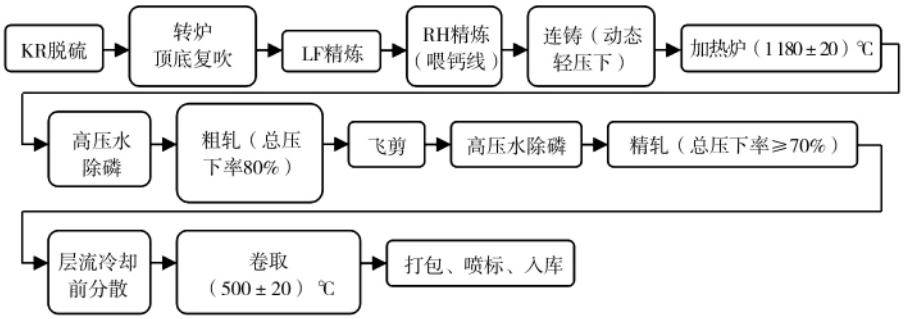


图 1　X42MS 生产工艺流程图

表 3　X42MS 化学成分(质量分数)　　%

C	Si	Mn	P	S	Al_t	Ca	Ti	Cr	H	O
≤0.07	≤0.20	≤1.15	≤0.015	≤0.002	≤0.035	≤0.004	≤0.025	≤0.20	≤0.000 2	≤0.002 5

4.2　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拉伸试样,试样宽度 38 mm,标距 50 mm。表 4 为钢带厚度 10.15 mm、10.55 mm、10.8 mm、11.13 mm 的 X42MS 热轧板卷拉伸性能统计结果,可以看出钢材具有优良的拉伸性能,各项技术指标均满足用户技术要求且富余量充足。

表 4　X42MS 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
10.15	367 ~ 411	455 ~ 492	≥45	≤0.85
10.55	375 ~ 397	458 ~ 477	≥43	≤0.83
10.80	324 ~ 377	420 ~ 460	≥48	≤0.83
11.13	362 ~ 434	451 ~ 519	≥42	≤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。钢带在 0 ℃、-20 ℃、-40 ℃、-60 ℃四个温度下做 V 形缺口冲击试验,试样尺寸(宽度 × 高度 × 长度) 为 10 mm × 10 mm × 55 mm。试验结果如图 2 所示,剪切断面率均为 100%,从图中可以看出 -60 ℃试验温度下冲击韧性良好,满足用户技术要求(冲击功≥60 J) 。

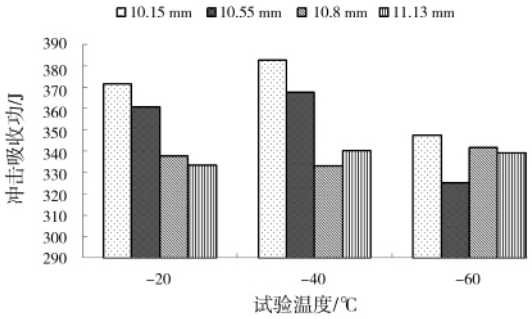


图 2　系列温度冲击性能结果

钢带尾部切掉 1 m 后,距板宽 1/4 处垂直于轧制方向进行 HV10 维氏硬度试验,试验结果如图 3 所示,从图中可以看出,维氏硬度值均满足用户技术要求(硬度值≤250) 。

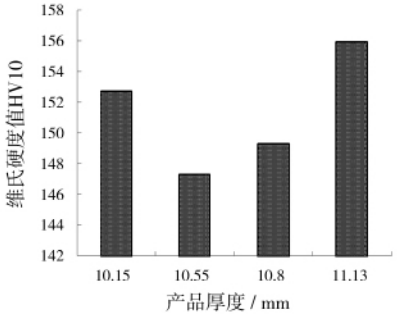


图 3　硬度 HV10 性能结果

中国知网　https://www.cnki.net

4.3 微观组织分析

金相组织是影响钢材力学性能的重要因素。X42MS基体组织为均匀细小的铁素体+珠光体+贝氏体,见图4,厚度方向组织均匀,铁素体晶粒度为10.5级,无带状组织[6]。这种组织体现了晶粒细化的强化效果,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[7]。

夹杂物控制在A类细系≤0.5,B类细系≤1.0,C类细系≤1.0,D类细系≤1.5,MnS和Al_2O_3夹杂的严格控制是提高抗氢致开裂性能的关键[8]。

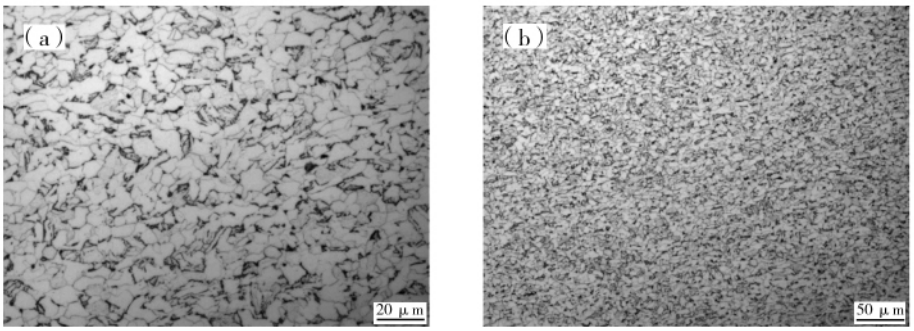


图4 X42MS金相组织图

4.4 抗硫化氢腐蚀性能

对4个厚度规格的钢带分别进行HIC和SSCC测试,裂纹长度率(*CLR*)、裂纹敏感率(*CSR*)、裂纹厚度率(*CTR*)均为0%(见表5),HIC测试结果满足用户技术要求。SSCC测试在720 h后,放大10倍试样未发现裂纹。

表5 HIC和SSCC实验结果

产品厚度/mm	HIC试验/%			SSCC试验有无裂纹
	CLR	*CTR*	*CSR*	
10.15	0	0	0	无
10.55	0	0	0	无
10.80	0	0	0	无
11.13	0	0	0	无

5 结论

(1)超低硫和低碳低磷的化学成分是生产抗硫化氢腐蚀钢基本设计思路。

(2)通过合理设计化学成分和热轧工艺,X42MS抗硫化氢腐蚀管线钢热轧卷板技术指标特别是HIC和SSCC均满足用户要求,实现工业生产。

(3)LF-RH双联工艺显著降低钢中气体和夹杂物数量,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。

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] NACE TM 0284,管线及压力容器钢抗氢致裂纹试验方法[S].

[3] NACE TM 0177,H_2S环境中抗特殊形式的环境开裂材料试验方法[S].

[4] 王春明. 管线钢的合金设计[J]. 鞍钢技术,2004,(6):22-28.

[5] 战东平,姜周华,王文忠,等. 高洁净度管线钢中元素的作用与控制[J]. 钢铁,2001,36(6):67-70,78.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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.

中国知网 https://www.cnki.net