X65M管线钢抗HIC性能分析与生产实践

刘少峰[2],王 皓[1,2],杨 峰[2],陈 胜[1,2],张嘉华[2],魏晓东[2]

(1. 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司稀土钢板材厂,内蒙古包头 014010)

摘 要: 针对在H_2S含量偏高特殊环境下使用的X65M管线钢产品抗氢致裂纹(HIC)进行了分析与研究。通过对化学成分、元素偏析、非金属夹杂物对抗氢致裂纹影响的机理分析,指导冶炼过程硫、磷、氢及氧化夹杂物等关键工艺控制,并通过连铸过程严格的保护浇铸措施,实现了钢水$w[S] < 0.002\%$,$w[P] < 0.010\%$,$w[H] < 2.0 \times 10^{-6}$,钢中各类夹杂物小于1.0的控制水平。X65M管线钢抗氢致裂纹检测符合产品开发标准要求。

关键词: X65M; 抗氢致裂纹; 洁净度

中图分类号: X784 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2018)03-0013-04

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2018.03.003

Analysis and Production Practice on Hydrogen Induced Cracking Resistance of X65M Pipeline Steel

Liu Shao-feng[2], *Wang Hao*[1,2], *Yang Feng*[2], *Chen Sheng*[1,2], *Zhang Jia-hua*[2], *Wei Xiao-dong*[2]

(1. *State Key Laboratory of New Ferrous Metallurgy Technology, University of Science & Technology Beijing, Beijing Municipality* 100083, *China*;
2. *Rare Earth Steel Plate Plant of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The hydrogen induced cracking (HIC) resistance of X65M pipeline steel products used in the special environment with high H_2S content is analyzed and researched. The control level of $w[S] < 0.002\%$, $w[P] < 0.010\%$, $w[H] < 2.0 \times 10^{-6}$ and the content of all inclusions in steel less than 1.0 is reached through the mechanism analysis on effects of chemical composition, elemental segregation and nonmetallic inclusions on hydrogen induced cracking, guiding the smelting process and the key process control of S, P, H and oxide inclusions as well as the strict protective casting measures in the continuous casting process. The inspection of hydrogen induced cracking resistance for X65M pipeline steel meets the requirements of product development standards.

Key words: X65M; hydrogen induced cracking resistance; purity

高级别管线钢是近年来开发的主要品种之一,通过研发,已逐步形成X55—X80不同级别系列品种[1]。管线钢的腐蚀包括内腐蚀和外腐蚀,内腐蚀主要是由于湿的含H_2S和CO_2气体的天然气,在管道输送过程中,容易导致氢诱导裂纹,即氢致开裂HIC(Hydrogen Induced Cracking)[2]。其中抗氢致裂纹(HIC)管线钢具有广泛的用途,中东地区油气中H_2S含量普遍偏高,某厂在开发出口到该地区的

收稿日期: 2018-03-10

作者简介: 刘少峰(1980-),男,山西省河曲县人,工程师,现从事炼钢及产品开发工作。

中国知网 https://www.cnki.net

X65M 管线钢产品对抗氢致裂纹提出了严格要求。本文主要分析了夹杂物对 X65M 管线钢产品抗氢致裂纹(HIC)的影响机理,通过研究提高生产过程夹杂物的控制水平,优化冶炼过程中的工艺参数,使钢水成分、夹杂物控制水平满足抗氢致裂纹管线钢产品要求,提高了产品质量。

1 试验材料及检测方法

X65M 管线钢化学成分如表 1 所示。产品规格(厚度 × 宽度):16 mm × 1 500 mm;交货状态:按 TMCP 状态交货,同时要求抗氢致裂纹(HIC)符合相关要求。

表 1 X65M 化学成分(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Nb	Ti	Al_t	N
0.06	0.20	1.50	<0.010	<0.003	0.050	0.012	0.030	<0.004

抗氢致裂纹(HIC)检测方法为:试验中溶液为 0.5% 醋酸 +5% NaCl 溶液(pH 值为 2.7),并用 H_2S 气体饱和,试验时间 96 h,试验温度 23 ~ 26 ℃。

2 影响管线钢抗 HIC 因素分析

造成氢致开裂(HIC)的主要原因是:钢质不够纯净,钢中硫、磷等杂质元素及夹杂物含量偏高,介质中的氢腐蚀进入钢中,在其周围富集,形成裂纹源,并向其四周扩展形成裂纹[3]。氢致开裂(HIC)是输气管线主要失效形式之一,影响钢材本身抗 HIC 的因素主要有以下几方面。

2.1 化学成分

钢中的夹杂物对 HIC 性能有着不同程度的影响。碳含量、锰含量越高,HIC 敏感性越大,HIC 抗力降低。磷、硫是钢中有害元素,易形成偏析带,严重影响钢材的质量。硫在钢中易形成硫化锰夹杂物,成为 HIC 裂纹敏感源,对抗 HIC 性能极为不利;磷极易在中心偏析,在轧制过程中,易形成组织硬化带,对抗 HIC 性能极为不利。因此,炼钢过程中应尽可能减少磷含量、硫含量,降低其危害作用。

2.2 元素偏析

不同组织对钢的抗 HIC 性能影响不同,针状铁素体组织具有良好的抗 HIC 性能。管线钢级别不同,其组织略有差异,中低级别管线钢组织以珠光体为主,尤其是高强度管线钢,随着合金元素的增加,元素偏析带严重,加重了带状组织硬化带的出现,不利于钢的抗 HIC 性能。因此,控制连铸过程中心偏析程度,保证管线钢组织均匀、细化有利于钢的抗 HIC 性能[4]。

2.3 非金属夹杂物

铝镇静钢中的非金属夹杂物主要以硫化物、氧化物及硫化物与氧化物复合夹杂为主。这些夹杂物的形态、尺寸、数量及分布情况将直接影响管线钢的抗氢致开裂(HIC)性能。钢中的夹杂物在轧制过程中会沿轧向变形拉长或破碎,能谱分析确定夹杂物类型为硫化物 MnS 具有较好的塑性,拉长后呈条状分布。因为 MnS 夹杂物膨胀系数较大,在冷却过程中会在周围尤其是夹杂物的尖角处易形成空隙[5]。管线介质中所含有的 H_2S 分解出的氢原子在钢中具有极强的扩散能力,夹杂物附近空隙将聚集更多的氢原子,从而形成 H_2 分子并会在钢中形成很大的内力,当产生的内力大于钢材的强度时就会造成钢材开裂。

3 冶炼过程关键工艺控制

抗氢致裂纹(HIC)管线钢在夹杂物控制方面的研究思路可以归纳为避免长条状硫化锰、簇群状 Al_2O_3 或 CaO - CaS 的产生,同时对硫化物进行球化处理是避免氢致开裂的主要措施之一[6]。夹杂物是形成管线钢 HIC 裂纹的主要因素,通过炼钢工艺控制减少钢中硫、磷、氧化物等夹杂物以及氢含量,以提高管线钢的抗 HIC 裂纹能力。

3.1 超低硫钢冶炼工艺

超低硫钢冶炼工艺的思路是充分发挥 KR 铁水脱硫预处理的作用,将入炉铁水硫含量降低到 0.002% 以内,同时控制转炉废钢及炉料中带入的硫,以使 LF 就位硫含量低于 0.008%。这样可以减少 LF 处理时间,避免炉渣卷入钢水,减少钢中的脱硫产物和 LF 脱硫过程产生的 Al_2O_3 夹杂物为达到 LF 精炼深脱硫的目标。LF 精炼工艺采用以下工艺条件进行:①实现高碱度操作,控制炉渣成分,提高碱度选择硫容渣系,将碱度提高到 5 ~ 7 的范围;②强化对炉渣和钢水的脱氧工序,选择含铝顶渣改质剂和铝铁进行复合脱氧处理,保证钢渣(w(FeO) + w(MnO)) ≤1.0%;③较高的冶炼温度和良好的搅拌条件,提高转炉出钢温度的同时,保证钢包周转情况和钢包底吹效果;④足够的渣量,除转炉出钢加入和精炼初期白灰加入外,脱硫过程中后期白灰分批量、小批量加入;⑤炉渣流动性保持良好,根据炉渣流动性情况补加化渣剂以提高流动性。

3.2 Al_2O_3 夹杂物去除工艺

中国知网 https://www.cnki.net

B 类夹杂物的控制要从转炉冶炼过程，尤其是终点氧含量的控制做起，避免钢水过氧化和转炉下渣，减少脱氧产物的生成。同时通过钙处理形成液态的钙铝酸盐，以促进夹杂物长大上浮[7]。精炼渣系设计合理能够吸收、溶解上浮的夹杂物。降低真空度、提高环流气量有利于增大钢水环流量，促进夹杂物的上浮去除。

由 1 600 ℃时渣系四元相图可知，随着精炼渣碱度的增加，精炼渣中氧化钙活度持续升高的同时，Al_2O_3 活度不断降低。当碱度为 3.0 ~ 6.0 时氧化钙活度达到最大值 0.1 mol/h，当碱度为大于 4.0 时 Al_2O_3 活度达到最小值 0.002 mol/h。结合精炼渣的脱硫能力，将精炼渣系碱度控制在 5.0 ~ 7.0 的范围内是合适的。精炼渣中氧化钙活度值高和 Al_2O_3 活度值低有利于提高吸附 Al_2O_3 夹杂物的能力，提高钢液的洁净度。

3.3　钢中氢含量控制

抗 HIC 管线钢主要用于油气的输送工作，为避免钢材氢致开裂的风险，要求钢中自身氢含量要低于 2.0×10^{-6}。氢气在炉气中的分压力很低，大气中氢的分压力为 0.053 Pa，因此钢中的氢主要有炉气中水蒸汽的分压来决定。氢进入钢液的主要途径是：通过废钢表面的铁锈（$xFeO\cdot yFe_3O_4\cdot 2H_2O$）、铁合金中的氢、增碳剂、脱氧剂、造渣料、沥青焦的水分。在转炉冶炼过程中，既有从气相吸收气体的过程，同时存在脱气的有利条件，由于吹炼过程中脱碳反应产生的大量 CO 气泡中所含 H_2 很低，所以钢液中溶解的氢进入 CO 气泡中而去除。

为保证钢水终点氢含量小于 2.0×10^{-6}，对 RH 真空处理工艺采用下列工艺进行：①低真空度控制，保障 RH 真空泵系统正常运行，对各个连接处进行密封检测，在线使用的浸渍管加强喷补维护，放置真空处理过程因焊缝漏气或浸渍管耐材裂缝导致钢水增氢；②真空处理前进行真空槽清洗操作，避免由于冷钢掉落导致钢液吸氢，同时真空室保证持续烘烤状态，放置耐材受潮；③真空处理过程所加合金料必须干燥，并在真空处理前在 LF 进行充分合金化处理，避免 RH 过程合金加入量过多；④保证 RH 真空处理过程纯脱气时间大于 7 min，以提高有效脱氢反应界面积，提高脱氢效率。图 1 是该厂跟踪抗氢致裂纹管线钢 X65M 结晶器内钢水氢含量情况，整浇次钢水氢含量小于 2.0×10^{-6}。

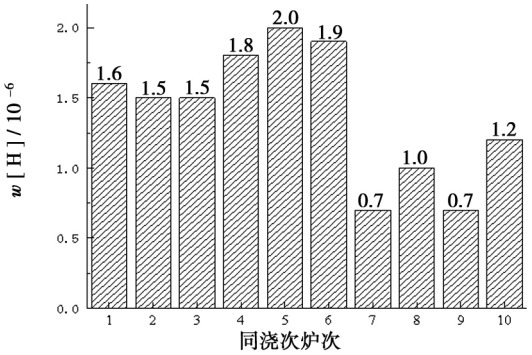


图 1　整浇次 X65M 结晶器内钢水 w[H]

3.4　低磷钢冶炼工艺

磷在钢中固溶于铁素体中，在钢中稳定存在的形式是 Fe_2P 和 Fe_3P，凝固过程易偏析。磷能显著降低钢的韧性，尤其是回火韧性和冲击韧性[8]。低温条件下，韧性的变化尤其显著，导致钢发生“冷脆”，随着钢中碳、氮、氧含量的增加，磷的这种有害作用增强。而且，磷能显著扩大液相和固相之间的两相区，在钢水凝固过程中的偏析比较严重，Mn、P 偏析易形成带状组织，HIC 易起源于带状组织。抗氢致裂纹（HIC）管线钢 API 标准要求 w[P] < 0.020%，用户一般要求 w[P] < 0.015%，但是也有特殊用途要求 w[P] <0.010%。

主要控制措施为出钢过程中防止下渣引起回磷现象，出钢时采用前挡出钢。防止出钢时钢渣混出，摇炉后到出钢位后液面静止 10 s 后开始出钢，保证渣子的充分上浮。出钢结束时防止下渣，及时关闭滑板。为避免锰铁合金增磷，采用金属锰合金化。精炼就位取样磷含量没有变化，表明出钢过程未发生回磷现象。

3.5　连铸保护浇注

铝损法可以客观评估连铸保护浇注的效果，通过中间包定期排渣、加强大包长水口氩气密封效果以及连铸过程保护浇铸措施，实现中间包钢水 Al_t 与 Al_s 差不高于 0.003%，w[O]$_T$ < 15×10^{-6}。可有效控制钢水中 Al_2O_3 夹杂物的数量，保证钢水洁净度，为后序的轧制工序提供优良的坯料，以提高 X65M 抗氢致裂纹（HIC）性能。

3.6　生产控制效果

在 X65M 生产过程中，通过以上关键工艺的控制，钢中夹杂物数量、尺寸、形态等控制水平得到了有效提升，实现了该厂抗氢致裂纹（HIC）管线钢的批量生产。对 2017 年生产的全部抗氢致裂纹

中国知网　https://www.cnki.net

(HIC)管线钢各类夹杂物含量检测结果进行了统计,除个别炉次检出与卷渣相关的C类夹杂物及少量De类夹杂物超过1.0级外,其他炉次夹杂物含量均小于1.0级,尤其是与氢致裂纹(HIC)关系紧密的A类和B类夹杂物。2017年4—7月份共生产了1.37万t抗氢致开裂X65M管线钢,用户所做抗HIC检测均合格,检测结果如表2所示。从检测结果看,该厂生产的X65钢带抗氢致裂纹性能良好,达到了要求。

表2 X65M管线钢氢致开裂(HIC)检测结果 %

试样	CSL	CLR	CTR
1#	0	0	0
2#	5.15	3.21	0.49
3#	0	0	0
平均	1.71	1.07	0.16

4 结论

(1)通过研究优化精炼渣系设计,提高了精炼过程炉渣脱硫及吸附夹杂物的能力,优化KR脱硫及LF精炼工艺,实现钢水$w_{[S]}$ <0.002%的控制水平。

(2)对钢中氢来源分析以及转炉和RH冶炼过程脱氢原理的研究和应用,使钢中氢稳定控制在小于2.0×10^{-6}的水平。

(3)研究了转炉脱磷工艺,采用高碱度、高氧化铁炉渣增强脱磷能力,并控制好转炉冶炼温度、适当加大渣量,充分发挥底吹作用,实现了用高磷铁水冶炼低磷钢($w_{[P]}$ ≤0.010%)的目标。

(4)通过对钢中夹杂物来源的分析,结合对夹杂物去除工艺的研究和相关措施的应用,以及连铸保护浇注的实施,使钢中各类夹杂物含量小于1.0,X65M管线钢抗氢致裂纹性能符合产品开发标准要求。

参 考 文 献

[1] 周民,杜林秀,衣海龙,等. X80管线钢落锤撕裂性能的影响因素分析[J]. 钢铁研究学报,2009,(2):33-36.

[2] 余音宏,潘涛,尹建成,等. S含量对高速车轮钢性能和夹杂物的影响[J]. 钢铁,2013,(10):58-62.

[3] 杜占兵,王福明,宋波,等. 含Ti复合夹杂物对中碳非调质钢组织和力学性能的影响[J]. 北京科技大学学报,2007,(11):1 096-1 099.

[4] 舒玮,王学敏,唐永鹏,等. 微合金钢中氧化物夹杂对焊接热影响区组织、性能的影响[J]. 北京科技大学学报,2010,(2):191-195.

[5] 李少华,曾燕屏,仝珂,等. 疲劳载荷作用下X80管线钢夹杂物的微观行为[J]. 石油学报,2012,(3):506-511.

[6] 刘晓,杨吉春,高学中,等. 稀土对2Cr13不锈钢夹杂物的变质及对冲击韧性的影响[J]. 北京科技大学学报,2010,(5):605-609.

[7] 江海涛,康永林,于浩,等. 国内外高钢级管线钢的开发与应用[J]. 管道技术与设备,2005,(5):21-23.

[8] 米秋占. 管线钢的氢致裂纹[J]. 焊管,2000,23(6):16-19.

中国知网 https://www.cnki.net