L245MS/BMS抗H_2S腐蚀管线钢热轧卷板多样化设计*

曹 妍,李志成

(内蒙古包钢金属制造有限责任公司,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。添加合金元素Cr弥补低锰的强度损失。合理制定冶炼、连铸及热轧工艺制度是确保产品满足用户要求的重要环节。包钢稀土钢板材厂生产的L245MS/BMS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。设计方案主要适用于生产出口产品。

关键词: 氢致裂纹; 管线钢; 超低硫; 微合金化

中图分类号: TG142.1; TG335.11 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2020)03-0042-05

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2020.03.011

Diversified Design of Hot Rolled Coil with L245MS/BMS H_2S Corrosion Resistant Pipeline Steel

Cao Yan, Li Zhi-cheng

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

Abstract: It is the key factor to strictly control the contents of C, Mn, P, S and gas elements in steel for improving purity of molten steel, decreasing segregation of casting blank and improving H_2S corrosion resistance. The loss of strength caused by low manganese can be made up by adding the alloy element Cr. It is the important link to reasonably formulate the process system of smelting, continuous casting and hot rolling for guaranteeing products to meet user requirements. The chemical composition and process design of L245MS/BMS hot rolled coil produced by Rare Earth Steel Plate Plant of Baotou Steel are reasonable, it is purified as well as with uniform microstructure and good synthesized mechanical properties, especially the resistance to hydrogen induced cracking and stress corrosion. This design scheme is mainly suitable for producing the export products.

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

伴随国内外抗酸性输送管道项目的大规模开工建设,抗硫化氢腐蚀管线用钢的出口需求量不断增加[1]。国内外抗硫化氢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,出口量逐年上升。近两年,包钢2 250 mm热轧生产线结合市场需求,大力开发抗硫化氢管线钢热轧卷板,合理分配资源和优化工艺以满足用户多样化需求。优质L245MS/BMS热轧卷板已顺利打入中东市场并获得了用户一致好评。

* **收稿日期:** 2020-03-23

作者简介: 曹 妍(1984-),女,内蒙古包头市人,工程师,现从事产品研发工作。

1　设计依据

合理设计化学成分不仅要考虑产品的性能是否满足 API5L 标准[2]要求，更应该结合产品的规格和应用环境以及客户不同需求对产品进行多样化设计。L245MS/BMS 管线钢化学成分采用低碳 C + Mn + Cr(+ Ti)，其中 C、Mn 是极易偏析元素，不易过高，加 Cr 是作为出口可退税元素来补偿 Mn 减造成的强度损失，同时提高钢的淬透性和耐腐蚀性。Ti 是细化晶粒元素，提高钢材的强度[3]，而且钛铁合金成本相对较低，因此根据用户实际需求在成分设计时可以考虑 Ti、Cr 的合理配比。氢在固态钢中溶解度极小，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 HIC 和 SSCC 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 SSC 性能。法国 G. M. Pressouyr 等人研究表明：随着钢中硫含量的增加，裂纹敏感率显著增加；只有当硫含量低于 0.002% 时，HIC 明显降低，甚至可以将其忽略[4]。

2　工艺流程

L245MS/BMS 管线钢生产工艺流程图，如图 1 所示。

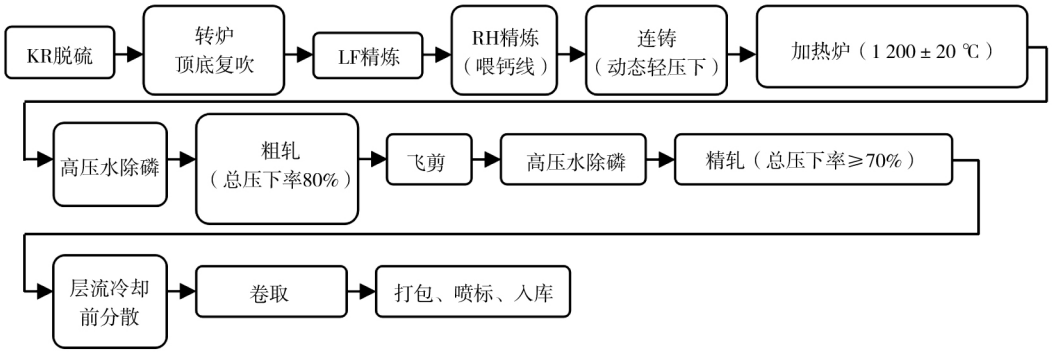


图 1　L245MS/BMS 管线钢生产工艺流程图

3　多样化设计案例

3.1　案例一

3.1.1　技术解析

出口印度输气管道制造公司的 Gr. BMS 抗硫化氢管线钢热轧卷板，规格 9.53 mm × 1 294 mm，技术条件严于标准要求。主要力学要求见表 1，考虑包辛格效应屈服强度最小值比标准最小值高 35 MPa，屈强比≤0.91，非金属夹杂物 ABCD 类要求严格。试用于直缝焊管制造。

表 1　Gr. BMS 力学性能要求及检测结果

$R_{t0.5}$/MPa	R_m/MPa	屈强比	A_{50}/%	全尺寸 CVN 吸收能(0 ℃)/J	CVN 平均剪切面积/%	维氏硬度 HV10	备注
245 ~ 450	415 ~ 655	≤0.93	≥30%	≥40	≥85%	≤275	标准要求
280 ~ 420	420 ~ 620	≤0.91	≥30%	≥100	≥90%	≤240	用户要求
350 ~ 370	430 ~ 450	0.8 ~ 0.82	38 ~ 47	245 ~ 265	100	147 ~ 161	实际检测

3.1.2　化学成分设计

由于 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，一般 w [C] ≤0.07%。考虑出口退税元素添加，因此采用低 C + Mn + Cr 合金设计，见表 2。Mn、P 极易富集板坯中心，产生中心偏析带[5]，一般 P 不超过 0.015% 甚至更低，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 w[S] 在0.002%以下，这也是产品的控制难点。w[H] 在0.000 2%以下；微合金元素Cr作为退税元素需要加入钢中且不小于0.3%，Cr的固溶强化作用可以补偿C和Mn造成的强度损失，除此以外，Cr可以提高抗腐蚀性和抗氧化性[7]。

表2 Gr. BMS化学成分(质量分数) %

C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Cr	H	O	N	备注
≤0.10	≤0.40	≤1.25	≤0.020	≤0.003	≤0.04	≤0.006	≤0.30			≤0.012	标准要求
≤0.10	≤0.40	≤1.25	≤0.020	≤0.003	0.30~0.40	≤0.006	0.30~0.40	≤0.000 2	≤0.003	≤0.005	用户要求
≤0.07	≤0.20	≤0.85	≤0.015	≤0.002	0.30~0.40	≤0.003	0.30~0.40	≤0.000 2	≤0.003	≤0.004	设计范围

3.1.3 性能评估

在板宽1/2处取拉伸试样，取样方向为沿轧向90°，试样宽度38 mm；在0 ℃试验温度下，板宽1/4处取冲击试样，取样方向为沿轧向90°；在板宽1/2处取硬度试样，取样方向为沿轧向90°，力学性能如表1所示。各项力学指标均满足用户要求，富余量适中。C、Mn元素降低后，Cr元素弥补强度损失作用明显。

非金属夹杂物如表3所示，均满足标准要求，A类硫化物和B类氧化物夹杂极少，非金属夹杂物整体水平优于普通L245M 0.5~1.0级，体现了超低硫控制对钢质纯净度的影响。金相组织如图2所示，组织类别为多边形铁素体+少量珠光体，可以清晰看出晶粒细小均匀，晶粒大小9.0~9.5级(标准要求≥8级，太钢9.5~10级)，无带状组织，体现了快速冷却对均匀细化晶粒的影响，与国内L245M常规管线相比高出0.5~1.0级，其晶粒度级别已达到同级别业内先进水平。

表3 非金属夹杂物

A		B		C		D		备注
细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	
≤1.5	≤1.0	≤1.5	≤1.0	≤1.5	≤1.0	≤1.5	≤1.0	用户要求
≤0.5	≤0	≤1.0	≤0	≤0.5	0	≤1.5	≤0	实际检测
≤1.5	≤1.0	≤1.5	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤1.5	≤1.0	普通L245M

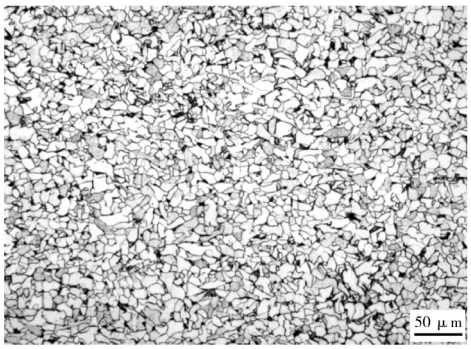


图2 Gr. BMS金相组织图

抗氢致开裂测试(HIC)要求每个厚度至少做1组(3个)试样，在距钢带边部1/2处纵向取样，按NACE TM0284标准要求进行试验；硫化氢应力腐蚀试验(SSC)要求每个厚度至少做1组(3)试样，在距钢带边部1/2处横向取样，按NACE TM0177以及4点弯曲测试法(ASTM 039)进行试验，试验中采用90%规定最小屈服强度的加载应力，拉伸表面上不得出现任何表面开裂或裂纹，试验结果见表4。

表4 HIC和SSC实验结果比较

HIC试验			SSC试验	备注
CLR/%	CTR/%	CSR/%	裂纹长度/mm	
≤15	≤5	≤2		标准范围
≤15	≤5	≤2		协议范围
0	0	0	无裂纹	检测结果

HIC和SSCC测试结果全部合格，裂纹长度率、裂纹敏感率、裂纹厚度率均为0，充分体现了超低S、高纯净钢的控制对钢材的抗H_2S腐蚀能力的提升发挥了重要作用。

3.2　案例二

新疆某焊管制造公司采购的 L245MS 抗硫化氢管线钢热轧卷板，规格 8.8 mm × 1 100 mm 和 10 mm × 1 300 mm，S 含量控制较严格，当 w[S] > 0.001 5% 则 Ca/S ≥ 1.0。主要力学要求见表 5，考虑包辛格效应屈服强度最小值比标准最小值高 30 MPa，屈强比 ≤ 0.90，增加 −20 ℃ 冲击试验和 −20 ℃ 落锤性能检测，适用于螺旋焊管制造。

表 5　L245MS 力学性能要求及检测结果

屈服强度 $R_{t0.5}$/MPa	抗拉强度 R_m/MPa	屈强比 $R_{t0.5}/R_m$	伸长率 A_{50}/%	全尺寸 CVN 吸收能(−20 ℃)/J	CVN 平均剪切面积/%	维氏硬度 HV10	DWTT 平均剪切面积(−20 ℃)/%	备注
245 ~ 450	415 ~ 655	≤0.93	≥30	≥40	≥85	≤275		标准要求
275 ~ 450	415 ~ 655	≤0.90	≥30	≥40	≥85	≤230	≤85	用户要求
330 ~ 400	430 ~ 470	0.74 ~ 0.85	45 ~ 53	230 ~ 290	100	129 ~ 146	96 ~ 98	实际检测

3.2.1　化学成分设计

由于该案例要求产品具有良好的低温断裂韧性，所以采用低碳 + 合金成分是设计基础，一般 w[C] ≤ 0.07%，化学成分见表 6。S 元素与 Mn 结合生成 MnS 夹杂极易吸附氢原子产生裂纹，需严格控制 w[S] 在 0.002% 以下。为了满足 Ca/S ≥ 1.0，应用 Ca 处理技术变性夹杂物[8]，这也是产品的控制难点。微合金元素 Cr 的固溶强化作用可以补偿 C 和 Mn 造成的强度损失，Ti 可以细化晶粒可以有效提高钢材冲击和断裂韧性。

表 6　L245MS 化学成分(质量分数)　%

C	Si	Mn	P	S	Al	Ca	Cr	H	O	N	备注
≤0.10	≤0.40	≤1.25	≤0.020	≤0.002	≤0.06	≤0.006	≤0.30			≤0.012	标准要求
≤0.10	≤0.40	≤1.25	≤0.020	≤0.002	≤0.06	≤0.006	≤0.30	≤0.000 2	≤0.003	≤0.012	用户要求
≤0.07	≤0.20	≤0.85	≤0.015	≤0.002	0.20 ~ 0.35	≤0.004	0.15 ~ 0.25	≤0.000 2	≤0.003	≤0.004	设计范围

3.2.2　性能评估

在板宽 1/4 处取拉伸试样，取样方向为沿轧向 45°，试样宽度 38 mm；在 −20 ℃ 试验温度下，板宽 1/4 处取冲击试样，取样方向为沿轧向 45°；在板宽 1/2 处取硬度试样，取样方向为沿轧向 90°，力学性能如表 5 所示。各项力学指标均满足用户要求，富余量适中。从冲击韧性和 DWTT 检测结果可以看出，钢材具有优良的低温断裂韧性，充分体现了低碳设计成分在韧性指标上的贡献优势。

统计 14 组 L245MS 冲击性能和落锤性能检测值如图 3 所示，14 组产品每组 3 个试样 −20 ℃ 冲击吸收功均在 230 J 以上，−20 ℃ 落锤剪切断面率 ≥94%，均满足用户要求，富余量适中。

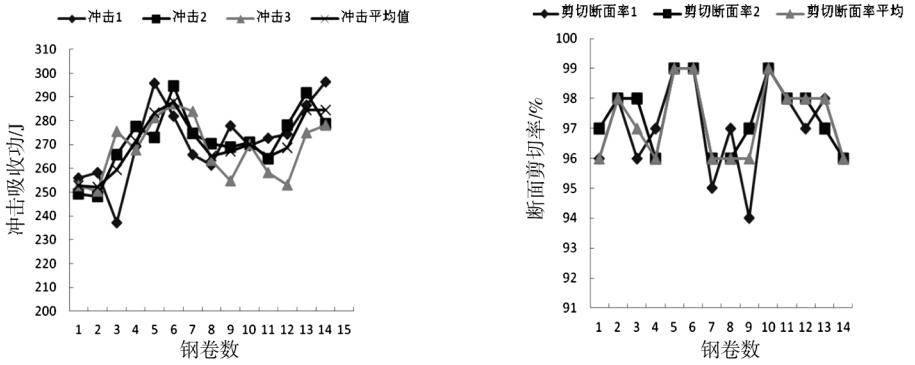


图 3　L245MS 冲击性能和落锤性能

抗氢致开裂测试(HIC)要求每个厚度至少做1组(3个)试样,在距钢带边部1/2处纵向取样,按NACE TM0284标准要求进行试验;硫化氢应力腐蚀试验(SSC)要求每个厚度至少做1组(3)试样,在距钢带边部1/2处纵向取样,按NACE TM0177以及4点弯曲测试法(ASTM 039)进行试验,试验中采用72%实际屈服强度的加载应力,拉伸表面上不得出现任何表面开裂或裂纹,试验结果见表7。

表7 HIC和SSC实验结果比较

HIC试验			SSC试验	备注
CLR/%	CTR/%	CSR/%	裂纹长度/mm	
≤15	≤5	≤2		标准范围
≤15	≤5	≤2		协议范围
0	0	0	无裂纹	检测结果

HIC和SSCC测试结果全部合格,裂纹长度率、裂纹敏感率、裂纹厚度率均为0,充分体现了超低S、低碳高纯净钢的控制对钢材的抗H_2S腐蚀能力的提升发挥了重要作用。

4 结论

(1)通过以上两组案例说明,抗硫化氢管线用钢技术要求已趋向多元化,高要求和超标准的多样化产品设计是企业能够优先占有国际市场、提升品种钢质量服务的重要途径之一。

(2)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技术要求,而且HIC、SSCC指标均满足用户要求,特别是表现出来的低温韧性已达到国际先进水平。

参 考 文 献

[1] 中研智业研究院. 中国焊接钢管市场现状调研与发展前景分析报告(2015 - 2020年)[R]. 北京: 中研智业研究院,2016.

[2] API SPEC 5L,管线钢管规范[S].

[3] 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.

[4] 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.

[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] 郝瑞辉. 合金元素在管线钢中的作用与控制[J]. 上海金属,2006,28(6):58 - 62.

[8] 夏春祥. 钙处理钢中夹杂物行为的研究[J]. 武钢技术,2012,50(3):8 - 12.

(上接第41页)

5 结论

(1)研发的Q500qENH贝氏体高性能耐候桥梁钢各项性能满足标准要求,具有低屈强比、良好的低温韧性和抗低温断裂性能,满足标准GB/T 714—2015要求。

(2)耐候指数I大于6.0,耐大气腐蚀性能良好,可以暴露在空气中免涂装使用。

(3)研发的宽厚板稀土高性能Q500qENH高性能耐候钢微观组织为回火索氏体+贝氏体,组织及性能均匀。

参 考 文 献

[1] 刘玉擎. 耐候钢桥的发展及其设计要点[J]. 桥梁建设,2003,(5):39.

[2] 邓伟. 高性能耐候桥梁钢Q345qENH—Q420qENH系列品种的开发[J]. 南钢科技与管理,2015,(2):16.