

· 工艺技术 ·

Φ219.1 mm × 9.5 mm 抗硫化氢腐蚀无缝管线钢管 X52QS 的生产实践

王学敏^{1,2} 邓叙燕^{1,2} 李健强^{1,2} 冯莹^{1,2} 李英真^{1,2} 胡楚江^{1,2}

(1 达力普石油专用管有限公司技术中心, 沧州 061000; 2 河北省石油专用管工程技术研究中心, 沧州 061000)

摘要 根据 API 5L 标准设计的 X52QS 管线钢管的化学成分为(%) : 0.11 ~ 0.14C, 0.20 ~ 0.35Si, 0.95 ~ 1.20Mn, ≤0.010P, ≤0.0015S, 0.10 ~ 0.20Ni, 0.10 ~ 0.20Cu, 0.008 ~ 0.020Ti, 0.0015 ~ 0.0040Ca。采用“100 t EAF-LF + VD 精炼-Φ210 mm 圆坯连铸-精密斜轧机组轧制-880 °C 淬火-655 °C 回火调质热处理”工艺流程对 X52QS 钢管进行了批量化生产。主要工艺措施为电弧终点控制钢水温度 1 620 ~ 1 640 °C, 0.05% ~ 0.08% C, ≤0.008% P, 精炼渣组分(%) : 58CaO, 7SiO₂, 22Al₂O₃, 8MgO, 3% 氟化物, VD 后喂 Ca-Si 线等。检验结果表明, X52QS 管线钢管的金相组织主要为铁素体 + 回火贝氏体, 晶粒度 ≥8.5 级, 各类夹杂物的总和 ≤2 级; 力学性能和抗硫化氢腐蚀性能完全满足 API 5L 的标准要求; 具有良好的焊接性能和低温冲击韧性, 韧脆转变温度为 -95 °C。

关键词 X52QS 管线钢管 抗硫化氢腐蚀 化学成分 调质处理 生产实践

Production Practice of Φ219.1 mm × 9.5 mm Anti-Hydrogen Sulfide Corrosion Seamless Pipe Line Steel Tube X52QS

Wang Xuemin^{1,2}, Deng Xuyan^{1,2}, Li Jianqiang^{1,2}, Feng Ying^{1,2}, Li Yingzhen^{1,2} and Hu Chujiang^{1,2}

(1 R&D Center, Dalipal Pipe Co, Cangzhou 061000; 2 Hebei OCTG Engineering Technology Research Center, Cangzhou 061000)

Abstract Based on standard API 5L the designed chemical composition of pipe line steel tube X52QS is (%): 0.11 ~ 0.14C, 0.20 ~ 0.35Si, 0.95 ~ 1.20Mn, ≤0.010P, ≤0.0015S, 0.10 ~ 0.20Ni, 0.10 ~ 0.20Cu, 0.008 ~ 0.020Ti, and 0.0015 ~ 0.0040Ca. The batch production of pipe line steel tube X52QS is carried out by process of 100 t EAF-LF + VD refining-Φ210 mm round bloom casting-ACCU ROLL mill rolling-heat treatment quenching at 880 °C-tempering at 655 °C. The main process measures are EAF end controlling liquid temperature 1 620 ~ 1 640 °C, 0.05% ~ 0.08% C, ≤0.008% P, refining slag ingredient (%): 58CaO, 7SiO₂, 22Al₂O₃, 8MgO and 3% fluoride, and feeding Ca-Si wire after VD process. The examination results show that the main structure of pipe line steel tube X52QS is ferrite + tempered bainite, the rating of grain size ≥8.5, the total rating of various inclusions ≤2, the mechanical properties and anti-hydrogen sulfide corrosion performance meet the requirement of standard API 5L, and the steel tube has excellent weld and low temperature impact toughness and its ductile-brittle transition temperature is -95 °C.

Material Index Pipe Line Steel Tube X52QS, Anti-Hydrogen Sulfide Corrosion, Chemical Composition, Quenching-Tempering Heat Treatment, Production Practice

X52QS 是 API 5L 标准的抗硫化氢腐蚀无缝管线钢管, 主要用于含硫化氢石油和天然气的集输管线工程建设。X52QS 无缝管线钢管必须具有良好的力学性能、焊接性能和抗硫性能, 属于高附加值产品, 因此成为钢铁企业研究的热点^[1-3]。本文对采用“100 t EAF→LF 精炼→VD 真空精炼→4 机 4 流圆坯连铸→精密斜轧机组轧制→热处理调质处理”生产 Φ219.1 mm × 9.5 mm 抗硫化氢腐蚀无缝管线钢管的关键控制技术和产品性能进行了介绍。

1 化学成分设计

API 5L 标准对 X52QS 钢的化学成分进行了规范, 但是比较宽泛, 各钢管制造企业需要根据产品规格和自身的装备条件进行化学成分设计。目前抗硫

管线钢管的成分设计都是在 C-Mn 钢的基础上加入 Nb、V、Ti、Mo、Cu、Ni 等合金元素提高其强度和抗硫性能。

参考 API 5L 标准, 结合各元素的作用^[1-3], X52QS 钢的设计成分、API 5L 要求和分析成分如表 1 所示。

2 X52QS 钢生产工艺

2.1 纯净钢冶炼工艺路线

冶炼工艺流程为 100 t EAF→LF 精炼→VD 真空精炼→4 机 4 流圆坯连铸, 连铸机的弧形半径为 10.5 m, 断面为 Φ210 mm。

2.1.1 电弧炉冶炼

电弧炉的炉料结构为 30% 生铁 + 70% 优质废

表 1 X52QS 管线钢设计、API 5L 要求和分析的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of design, API 5L standard requirement and analysis of pipe line steel X52QS /%

项目	C	Si	Mn	P	S	Ni	Ti	Cu	Ca	T. Al	N	CEQ
设计成分	0.11 ~ 0.14	0.20 ~ 0.35	0.95 ~ 1.20	≤ 0.010	≤ 0.001 5	0.10 ~ 0.20	0.008 ~ 0.020	0.10 ~ 0.20	0.001 5 ~ 0.004 0	-	-	-
API 5L 要求	≤ 0.16	≤ 0.45	≤ 1.65	≤ 0.020	≤ 0.003	≤ 0.30	≤ 0.04	≤ 0.35	-	≤ 0.06	≤ 0.012 0	≤ 0.39
检测范围	0.10 ~ 0.12	0.23 ~ 0.27	0.97 ~ 1.03	0.006 ~ 0.008	0.001 0 ~ 0.001 4	0.11 ~ 0.12	0.007 ~ 0.009	0.11 ~ 0.12	-	0.019 ~ 0.028	0.0060 ~ 0.008 6	0.29 ~ 0.31
平均值	0.11	0.25	1.00	0.007	0.0011	0.11	0.008	0.11	-	0.023	0.007 2	0.29

注:表中 CEQ- 碳当量。

钢,严格控制炉料中的残余元素和硫含量。采用金属锰、硅铁进行锰、硅合金化,减小合金化过程的增碳和增磷量。

电弧炉熔炼开始时加入 1.5 t 石灰造渣,熔清 [C] 控制在 0.3% 以上,保证在 1550 ℃ 以上有 0.2% 以上的脱碳量,通过碳氧反应对熔池搅拌,促进钢液成分的均匀并加快脱磷反应的进行,脱磷排渣后再加入 1 t 石灰造新渣保持终点渣的碱度大于 3.0。

电弧炉的出钢温度控制在 1620 ~ 1640 ℃,减少熔炼末期的回磷量,出钢终点 [C] = 0.05% ~ 0.08%,出钢 [P] ≤ 0.008%。采用偏心炉底出钢技术,通过留钢留渣操作,避免出钢大量下渣。出钢过程进行预脱氧合金化,加入预熔精炼渣、石灰和萤石进行造渣预精炼。

2.1.2 LF + VD 精炼

LF 精炼过程继续加入石灰和萤石造渣进行深脱硫;往钢包渣中加入 SiC 和铝粒进行扩散脱氧,精炼过程钢液中 [Al] 控制在 0.015% 以上。

LF 精炼渣系的组成是实现精炼过程高效深脱硫的关键,对于 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元渣系硫的分配比,前人已经做了大量的研究^[4-5],渣中的 CaO 含量越高、Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量越低,硫的分配比越大,但熔点也越高,流动性越差,影响硫在钢渣间的传质。本文采用热力学软件对不同组成的渣系的熔点进行了计算,当渣的成分为 58% CaO-7% SiO₂-22% Al₂O₃-8% MgO-3% F 时,在 1600 ℃ 条件下的液相量达到 88%,具有较好的流动性,有利于改善脱硫的动力学条件。

VD 精炼过程中,在高真空度 (≤67 Pa) 条件下的保持时间在 20 min 以上,VD 结束后喂入 Ca-Si 线,并进行良好的软搅拌,软搅拌时间 ≥ 15 min。

2.1.3 圆坯连铸

连铸过程全程保护浇铸,采用结晶器液面自动控制技术、结晶器电磁搅拌和凝固末端电磁搅拌技术等。中间包的过热度控制在 15 ~ 35 ℃;连铸拉速按平均每炉钢浇铸时间在 60 min 左右控制;结晶器液面波动控制在 ±3 mm 以内;加强二冷喷嘴的检查和维修,保证每个喷嘴雾化均匀,实现铸坯均匀冷却;铸坯进缓冷坑的温度在 500 ℃ 以上,在缓冷坑中的停留时间在 24 h 以上,进一步降低铸坯中的氢含量。

2.2 轧制工艺主要参数控制

钢管轧制主要工艺流程:管坯加热→穿孔→ACCU-ROLL 精密斜轧机组轧制→微张力减径→步进式冷床冷却。要控制钢管轧制过程中的表面质量、外径和壁厚等,工模具参数的设计和温度控制是关键。

环炉加热均热段的温度控制在 1240 ~ 1260 ℃,炉温采用全自动智能闭环控制系统,炉气温度控制精度可达 ±10 ℃;管线钢管的碳含量较低、质地较软,穿孔过程容易粘钢,为了解决这一问题,穿孔工序采用高 Ni 含量的导板,轧制工序中采用集中变形轧辊,减小宽展系数,使金属的流动更加顺畅,同时加强导板和导盘的冷却。穿、轧各变形阶段延伸系数见表 2。

2.3 热处理工艺参数研究

钢管的工业调质处理在全自动热处理线上进行,淬火炉、回火炉均为步进式装置,水淬系统为内喷 + 外淋系统。钢管热处理主要工艺流程:淬火炉加热→水淬→回火炉加热→热矫直→步进式冷床冷却。

表 2 钢管各变形阶段的尺寸和延伸系数
Table 2 Size and elongation coefficient of tube at each deformation stage

坯料外径/mm	坯料长度/m	毛管			荒管			成品		
		外径/mm	壁厚/mm	延伸系数	外径/mm	壁厚/mm	延伸系数	外径/mm	壁厚/mm	延伸系数
210	2.29	243	15.3	3.14	237	9.2	5.24	219.8	9.5	5.37

采用热处理实验炉研究了淬火温度、淬火时间、回火温度、回火时间对钢管强度、冲击功、硬度等的影响。根据试验结果制定热处理工艺参数,工艺参数设计如表 3 所示。

3 试验结果与分析

3.1 组织和力学性能

用金相显微镜对管线钢管的夹杂物、组织和晶粒度进行了分析,结果如表 4。可以看出,非金属夹杂物的含量低,大部分为 D 或 D_s 类夹杂,这类夹杂对钢管的抗硫化氢腐蚀性能影响较小。金相组织为铁素体 + 回火贝氏体的平衡组织,晶粒均匀细小,晶粒度在 8.5 级以上,具有良好的抗硫化氢腐蚀性能。

拉伸试验取钢管全壁厚纵向试样,并在 SHT4605 微机控制电液伺服万能试验机上进行室温拉伸试验,测得热处理后试样的抗拉强度 R_m 、屈服强度 $R_{t0.5}$ 和延伸率 A; 冲击试样加工成横向 3/4 尺寸,即 (mm) $55 \times 10 \times 7.5$,在 JB-300B 冲击试验机上进行试验,检测冲击功 K_{V2} ; 用 HVS-50 维氏硬度计进行维氏硬度检测。测得的力学性能如表 5 所示。

根据文献 [8] 的工序能力指数 C_p 判断标准, $C_p > 1.33$, 工序能力充足。由表 5 可以看出,力学性能各参数的工序能力指数均 > 1.33 , 其中冲击功的工序能力指数达到 4.08, 这说明 X52QS 钢的力学性能符合要求且稳定性较好。

3.2 韧-脆转变温度

材料的韧脆转变温度是衡量材料低温韧性的主要指标。对管线钢管进行了一系列低温冲击试验,试样尺寸为纵向 3/4 尺寸,试验温度 $-110 \sim +20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。根据 GB/T 12778-2008《金属夏比冲击断口测定方法》对脆性断口率进行测定,并将试验得到的冲击值换算成全尺寸冲击值,冲击吸收能与温度曲线(K-T 曲线)关系如图 1 所示。

根据 GB/T 229-1994《金属夏比缺口冲击试验方法》中 FATT50 方法规定,将 50% 的脆性断口率所对应的温度作为韧脆转变温度,根据这一标准, X52QS 管线钢的韧脆转变温度为 $-95 \text{ }^\circ\text{C}$, 这说明 X52QS 管线钢具有良好的低温韧性,可在低温环境下服役。

3.3 焊接性能

根据 API 1104 (2013) 管道及相关设施焊接标准进行焊接性能试验。

试验采用最常用的手工电弧焊接方法,选用 J507SHA 焊条,焊条在 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 1 h 以上,以保证充分去除药皮中的水分。焊接前使用火焰喷枪对样

表 3 X52QS 管线钢管热处理工艺

Table 3 Heat treatment process of pipe line steel tube X52QS

淬火炉加热 温度 (± 10)/ $^\circ\text{C}$		回火炉加热 温度 (± 10)/ $^\circ\text{C}$		外淋		内喷	
预热区	保温区	预热区	保温区	时间/s	泵数/台	时间/s	泵数/台
800	880	655	655	14	2	12	3

表 4 X52QS 管线钢管的夹杂物、组织和晶粒度

Table 4 Rating of inclusions and grain size and structure in pipe line steel tube X52QS

夹杂物/级					组织	晶粒度/级
A	B	C	D	D _s		
0	0	0	1 ~ 1.5	0 ~ 0.5	铁素体 + 回火贝氏体	8.5 ~ 9.0

表 5 X52QS 管线钢管的力学性能

Table 5 Mechanical properties of pipe line steel tube X52QS

项目	$R_{t0.5}$ / MPa	R_m / MPa	屈强比	A/ %	K_{V2} / J	HV10 硬度值
标准	360 ~ 530	460 ~ 760	≤ 0.90	≥ 20	≥ 36	≤ 248
实测	282 ~ 474	499 ~ 570	0.75 ~ 0.85	29.0 ~ 46.5	184 ~ 278	148 ~ 190
标准偏差	17.79	13.59	0.017	2.05	15.72	7.51
样本个数	282	282	282	282	841	417
工序能力指数 (C_p)	1.59	3.68	2.16	3.05	4.08	3.57

注:表中的工序能力指数^[6-7]表示工序能力满足工序质量标准(公差、工序质量规格)要求程度的量值。

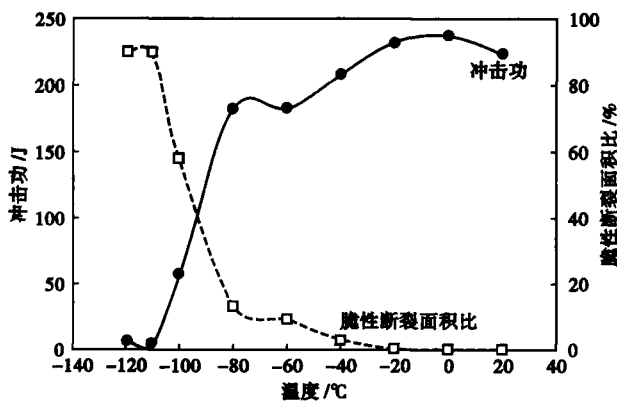


图 1 X52QS 管线钢的 K-T 曲线

Fig. 1 K-T curves of pipe line steel X52QS

管进行预热,预热温度 $\geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。焊接设备采用 ZX5-500 直流电弧焊机,焊接电流 $100 \sim 140 \text{ A}$,电弧电压 $15 \sim 30 \text{ V}$ 。

根据 API 1104 标准中焊接工艺评定及取样位置要求,进行了焊接性能评价试验,项目包括:拉伸试验、弯曲试验、刻槽锤断试验、冲击试验、金相检测、硬度试验。

拉伸试样断口均位于母材上,抗拉强度分别为 521 MPa、522 MPa,高于 X52 钢级管线管要求的最小抗拉强度(460 MPa)。弯曲试验包括面弯和背弯试验,弯曲后试样呈 U 形,内外表面均完好,未发现明显裂纹等缺陷,表明焊接接头具有良好的延伸性和致密性。刻槽锤断试样在拉伸试验机上拉断,然后检验刻槽断裂面,断裂面是完全焊透和熔合的,未发现气孔、夹渣等缺陷。

冲击试验试样尺寸(mm)为纵向 10×7.5×55,缺口分别位于焊缝中心和热影响区(熔合线外),试验温度 -30℃,焊缝中心的冲击功平均 98 J,热影响区的冲击功平均 233 J,均高于 X52 钢级要求。焊缝 HV10 硬度平均值 170,热影响区 HV10 硬度平均值 150,说明焊缝和热影响区未发生明显硬化现象。金相组织如图 2 所示,可以看出焊缝、热影响区组织为铁素体+珠光体;由于母材和焊缝组织均匀、细小,限制了热影响区柱状晶的长大趋势,因此热影响区宽度仅 50 μm 左右,粗晶区宽度只有 10~20 μm。焊接试验结果表明 X52QS 管线钢具有良好的焊接性能。

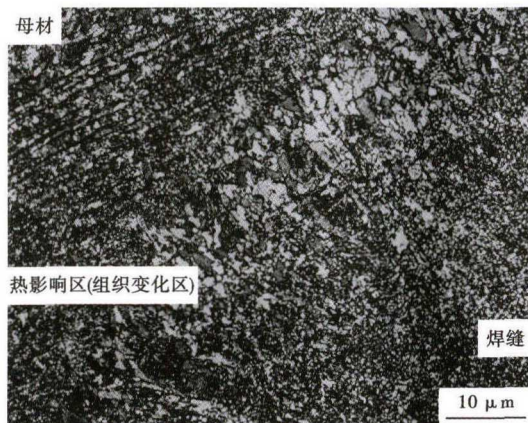


图 2 X52QS 管线钢焊接评价试验的组织形貌

Fig. 2 Morphology of structure of pipe line steel X52QS welding evaluation test

表 6 X52QS 管线钢管的抗腐蚀性性能

Table 6 Anti-corrosion performance of pipe line steel tube X52QS

检验项目	标准要求	试验结果
HIC(氢致裂纹)	A 溶液, CSR ≤ 2%、CLR ≤ 15%、CTR ≤ 5%	CSR、CLR、CTR 均为 0
SSC(硫化物应力腐蚀)	A 溶液, 72% SMYS, 试验时间 ≥ 720 h, 试样放大 10 倍检查, 不应有任何表面开裂或裂纹。	试样未出现裂纹及断裂

注: CSR (crack sensitive ratio), CLR (crack length ratio), CTR (crack thickness ratio)

3.4 抗硫化氢腐蚀性能

抗硫评价试验依据 API 5L 第 45 版附录 H 的要求进行,分别进行了氢致裂纹(HIC)和硫化物应力腐蚀(SSC)(A 法)试验, HIC 试验按照 NACE TM0284-2011 标准进行, A 溶液(0.5% CH₃COOH + 5% NaCl),浸泡 96 h。SSC 依据 NACE TM0177-2005 标准中 A 溶液(0.5% CH₃COOH + 5% NaCl),实验温度(24 ± 3)℃,试验周期 720 h。具体标准及试验结果见表 6。

4 结论

(1) 采用“100 t EAF→LF 精炼→VD 真空精炼→圆坯连铸”生产的 X52QS 管线钢的化学成分波动范围小,洁净度高,钢中[S]可稳定控制在 0.001 5% 以下,[P]可稳定控制在 0.008% 以下,轧制成钢管后各类夹杂物的总和不大于 2 级。

(2) X52QS 管线钢经轧制和热处理后,金相组织主要为铁素体+回火贝氏体,晶粒度在 8.5 级以上,力学性能和抗硫化氢腐蚀性能完全满足 API 5L 的标准要求;具有良好的焊接性能和低温冲击韧性,韧脆转变温度为 -95℃。

参考文献

- [1] 殷光虹,施青,孙元宁. 管线用钢氢致裂纹(HIC)影响因素分析[J]. 钢管,2004,33(6):20-26.
- [2] Malcolm Gray J. 高强度管线钢化学成分设计指南[J]. 微合金化技术,2007(4):1-25.
- [3] 洗爱平,张盾,王仪康. 钢中残余元素及其对钢性能的影响[J]. 钢铁,1999,34(10):64-68.
- [4] Barker K J, Blumenschein C D, Bowman B, et al. The Making, Shaping and Treating of Steel [M]. 11th Edition. Pittsburgh,1998.
- [5] Bannenberg N, Bergmann B, Gaye H. Combined Decrease of Sulphur, Nitrogen, Hydrogen and Total Oxygen in Only one Secondary Steelmaking Operation[C]. Proceedings 6th International Iron and Steel Congress. Nagoya,1990:603-610.
- [6] Kotz S, Johnson N L. Process Capability Indices [M]. London: Chapman and Hall,1993.
- [7] Rodriguez Robert. Recent Development in Process Capability Analysis[J]. Journal of Quality Technology,1992,24(4):176-187.
- [8] 刘阶萍,罗振璧,陈禹六. 工序能力指数的统计分析及改进[J]. 北京科技大学学报,2004,26(2):206-210.

王学敏(1988-),女,硕士(2014年燕山大学),2011年燕山大学(本科)毕业,石油管产品的开发。

E-mail:18631702797@163.com

收稿日期:2017-04-11