

100 t BOF-LF-VD-CC 流程抗硫管线钢 KS30 的生产实践

魏 巍 李 虹

(石钢京诚装备技术有限公司, 营口 115100)

摘 要 抗硫管线钢主要用于加工石油、天然气的输送管道,对钢的强度、韧性、抗氢致裂纹(HIC)、抗硫应力腐蚀裂纹(SSC)和焊接性能等要求很高。结合石钢京诚生产抗硫管线钢的生产实践,对各成分的作用及影响进行了分析,并对抗硫管线钢 KS30 生产实践进行了介绍。在铁水 P 含量 $\leq 0.120\%$ 、铁水 S 含量 $\leq 0.050\%$ 的情况下,优选原辅料,可保证抗硫管线钢 KS30 成品 P 含量 $\leq 0.010\%$ 、S 含量 $\leq 0.0015\%$ 、O 含量 $\leq 0.0012\%$,轧材抗 HIC、抗 SSC 性能全部合格。

关键词 抗硫管线钢 KS30 生产实践

Production Practice of Sulfur Resistant Pipeline Steel KS30 by 100 t BOF-LF-VD-CC Flowsheet

Wei Wei and Li Hong

(Shi Gang Jing Cheng Equipment Development and Manufacturing Co Ltd, Yingkou 115100)

Abstract Sulfur resistant pipeline steel is mainly used in the processing of petroleum and natural gas pipeline. It requires high strength and toughness of steel, anti hydrogen induced cracking (HIC), anti sulfide stress corrosion cracking (SSC) and welding performance. Combining with the practice of Shi-Gang Jing-Cheng Equipment Development and Manufacturing Co Ltd, the role and influence of each element in steel have been analyzed, and the production practice of sulfur resistant pipeline steel KS30 is introduced. With molten iron P $\leq 0.120\%$ and S $\leq 0.050\%$, optimizing raw materials and accessories, the sulfur resistant pipeline steel KS30 with P $\leq 0.010\%$, S $\leq 0.0015\%$ and O $\leq 0.0012\%$ is produced. The ability of anti-HIC and anti-SSC of rolled steel is all qualified.

Material Index Sulfur Resistant Pipeline Steel KS30, Production Practice

抗硫管线钢主要用于加工石油、天然气的输送管道,由于其服役环境极为苛刻,对钢材侵蚀比较严重,因此对钢材的性能有很高的要求,尤其是抗氢致裂纹(HIC)和抗硫应力腐蚀裂纹(SSC)要求极高。

氢致裂纹(HIC)。在硫化氢腐蚀过程中,析出的氢原子向钢中扩散,在夹杂物和偏析附近聚集形成氢分子并聚集成氢鼓泡。不同层面上相邻的氢鼓泡相互连接形成阶梯状的内裂纹,称为氢致裂纹。其特点:裂纹大多与钢材的轧制方向平行[图 1(a, b)],钢材夹杂物越多,发生氢致裂纹的可能性越大。

硫应力腐蚀裂纹(SSC)。在硫化氢环境中,应力和腐蚀共同作用下形成的裂纹。在硫化物的侵蚀下,氢原子渗入钢的内部固溶晶格中而造成的。其特点:受外部应力或残余应力的影响,裂纹一般沿壁厚方向排列,与管壁垂直的裂纹[图 1(c, d)]。

1 化学成分的作用及影响

1.1 硫

硫化物的带状组织会成为氢析出的聚集点,还

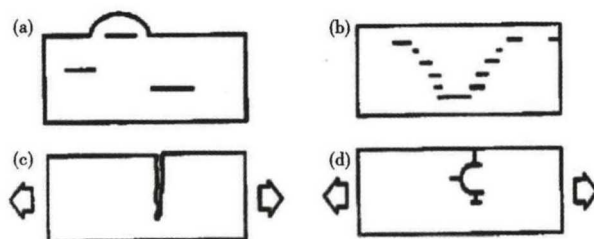


图 1 氢致裂纹 HIC(a)(b)和硫应力腐蚀裂纹 SSC(c)(d)示意图

Fig. 1 Schematics of hydrogen-induced cracking (HIC) (a) (b) and sulphur stress cracking (SSC) (c)(d)

会导致钢材性能的不均匀,降低钢的韧性和强度。硫是管线钢中影响抗 HIC 和抗 SSC 的主要元素。当钢中 S 含量 $< 0.002\%$ 时,HIC 明显降低,甚至可以忽略;个别钢种的裂纹长度比接近于零。

1.2 磷

当 P 含量 $> 0.015\%$ 时,磷的偏析急剧增加,并促使偏析带硬度增加,使抗 HIC 性能下降。一般要求钢成品 P $\leq 0.010\%$,实际为 $0.005\% \sim 0.010\%$ 。

1.3 钙

采用钙处理可降低硫化物夹杂和氧化物夹杂的

数量和尺寸,使之在轧制过程中呈球状,从而改善管线钢抗 HIC 和抗 SSC 能力。当 S 含量较高时, Ca/S 比应控制在一个极其狭窄的范围内,否则,钢的抗 HIC 能力将明显减弱。当 S 含量 $\leq 0.002\%$ 时,即使形成 CaS 夹杂,由于其含量相对较低, Ca/S 比可控制在一个更广的范围内,甚至不考虑 Ca/S 比^[1]。

攀钢试验表明^[2], Ca 含量为 0.002 0% 时,便可将钢中 Al_2O_3 或镁铝尖晶石转化为液态夹杂物。Ca 含量过高,不仅没有降低钢中氧化物的含量,反而带入很多高熔点夹杂物,加剧对塞棒的侵蚀。因此将 Ca 含量控制在 0.001 0% ~ 0.002 0% 较为合理。

1.4 氧

钢中氧化物夹杂是产生 HIC 和 SSC 的根源之一,并恶化钢的各种性能^[3]。抗硫管线钢中 O 含量一般应控制 $< 12 \times 10^{-6}$ 。

1.5 氢

氢是导致白点和发裂的主要原因,管线钢中氢含量越高, HIC 产生的几率越大,腐蚀率越高,平均裂纹长度增加越显著。一般管线钢中 H 含量应控制 $< 1.5 \times 10^{-6}$ 。

1.6 锰

对于 C 含量较低的抗硫管线钢,通常提高 Mn 含量来保证其强度,但 Mn 含量过高会对管线钢的焊接性能造成不利影响,同时 Mn 含量偏高时,会发生 Mn 的偏析。有研究表明,管线钢 X70 中当 Mn 含量超过 1.0% 时,钢的 HIC 敏感性会突然增加。

1.7 铜

加入适量的铜可以显著改善管线钢抗 HIC 的能力。随着 Cu 含量的增加,可以有效防止氢原子渗入钢中,平均裂纹长度明显减少。

1.8 钼

Mo 可降低 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变温度,抑制多边形铁素体(块状铁素体)形成,促进针状铁素体转变,提高钢的强度和冲击韧性^[4],同时还具有抗腐蚀的作用。文献[5]研究表明,在 X80 管线钢中, $[Mo] = 0.20\%$ 时,可显著提高钢的抗拉强度,屈服强度也有所提高。

1.9 铬、镍

文献[6]研究表明,钢中加入 Cu、Cr、Ni 可形成钝化膜,使腐蚀产物在钢的表面形成保护膜,抑制了表面的腐蚀反应,减少了氢从环境中进入钢材的基体,降低氢鼓泡敏感性,增加了抗 HIC 性能。

1.10 夹杂物的影响

在大多数情况下,钢中的塑性夹杂物和脆性夹杂物是产生 HIC 的主要根源,为了提高抗 HIC 和抗

SSC 能力,必须尽量减少钢中的夹杂物、精确控制夹杂物的形态。

2 石钢京诚 KS30 生产实践

石钢京诚生产抗硫管线钢 KS30 的工艺路线为:高炉(580 m³)→BOF(100 t)→LF(120 t)→VD(120 t)→CC(弧形半径 R14 m)。

2.1 S 和 P 含量控制

通过控制铁水 S 含量(S 含量 $\leq 0.050\%$),转炉出钢加入钢芯铝 5 kg/t 钢,出钢加入白灰 1 000 kg、预熔渣 700 kg,钢包开通双透气砖,LF 冶炼选用优质精炼白灰,白灰加入量 10 ~ 15 kg/t,增加脱氧剂碳化硅、铝粒的用量等工艺措施确保成品 S 含量全部 $\leq 0.001 5\%$ 。

KS30 钢成品 S 含量控制范围 0.000 9% ~ 0.001 5%,平均 0.001 2%。图 2 为冶炼过程 KS30 钢 S 含量的变化。

通过控制铁水 P 含量(P 含量基本 $\leq 0.120\%$),加大转炉渣料用量、增大轻烧白云石用量,选用低 P 合金,安排在转炉出钢口前、中期生产,钢包无残钢、

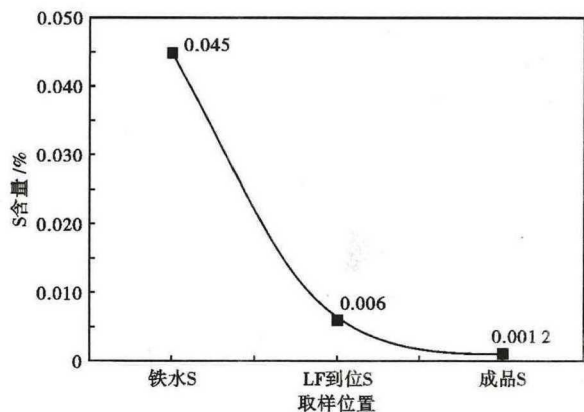


图2 KS30 钢生产过程 S 含量变化

Fig. 2 S content change in steel KS30 production process

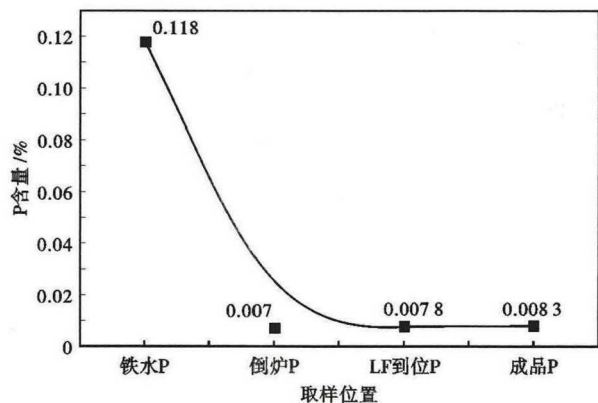


图3 KS30 钢生产过程 P 含量变化

Fig. 3 P content change in steel KS30 production process

无残渣,且钢包包沿残渣必须彻底清理。转炉出钢少量留钢,严格控制出钢下渣,出钢温度1610℃左右,确保成品P含量全部≤0.011%,其中成品P含量≤0.008%,占比达到50%。图3为冶炼过程KS30钢P含量的变化。

2.2 钙处理

KS30钢因钙含量较高,对连铸塞棒造成一定侵蚀,目前一个浇次最多生产10炉。VD后按0.05 kg/t喂入纯钙线,个别炉次按0.07~0.10 kg/t喂入纯钙线,成品Ca含量范围0.0010%~0.0019%,平均0.0015%。

经检测,抗HIC、抗SSC性能全部满足标准要求。

2.3 成品检测

KS30钢轧材非金属夹杂物的级别见表1。

成品O含量范围 $8 \times 10^{-6} \sim 12 \times 10^{-6}$ 、平均 10.9×10^{-6} ,成品N含量范围 $35 \times 10^{-6} \sim 55 \times 10^{-6}$ 、平均 45.4×10^{-6} ,H含量平均 1.0×10^{-6}

KS30钢化学成分和气体含量见表2。

表1 KS30钢轧材高倍非金属夹杂物/级

Table 1 Rating of non-metallic inclusions in rolled steel KS30/rating

A类		B类		C类		D类		Ds类
细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	细系	粗系	
0.3	0	0.65	0.25	0	0	1.0	0.5	0.25

表2 KS30钢成品成分和气体含量

Table 2 Chemical composition and gas content of finished steel KS30

成分/%													气体含量/ 10^{-6}		
C	Si	Mn	P	S	Als	Cr	Mo	Cu	Ca	V	Ti	Nb	O	N	H
0.29	0.26	0.60	0.0085	0.0012	0.027	0.60	0.17	0.10	0.0015	0.01	0.025	0.03	10.9	45.4	1.0

表3 KS30钢轧材试样腐蚀检验结果

Table 3 Corrosion examination results of steel KS30 rolled products

炉号	试样尺寸/mm	压力/MPa	溶液	温度/℃	周期/h	载荷/MPa	pH			断裂时间/h
							初pH	通N ₂ 1h	末pH	
A00462-1	6.43	P _{H₂S} =0.1	A	24±3	720	558	2.70	3.1	3.9	>720
A00462-2	6.42	P _{H₂S} =0.1	A	24±3	720	558	2.70	3.0	3.9	>720
A00462-3	6.42	P _{H₂S} =0.1	A	24±3	720	558	2.70	2.9	3.9	>720
X06595-1	6.42	P _{H₂S} =0.1	A	24±3	720	558	2.70	3.1	3.92	>720
X06595-2	6.41	P _{H₂S} =0.1	A	24±3	720	558	2.70	3.0	3.92	>720
X06595-3	6.41	P _{H₂S} =0.1	A	24±3	720	558	2.70	2.9	3.92	>720

可保证抗硫管线钢KS30成品P含量≤0.010%、S含量≤0.0015%、O含量≤ 12×10^{-6} 、轧材抗HIC、抗SSC性能全部合格。

(2)VD破空后按0.05 kg/t喂入纯钙线,连铸一个浇次可生产10炉,成品Ca含量控制范围0.0010%~

0.0019%,且抗HIC、抗SSC性能全部满足标准要求。

参考文献

- [1] 战东平,姜周华,王文忠.高洁净度管线钢中元素的作用与控制[J].钢铁,2001,36(6):67-70.
- [2] 罗磊,孙彦辉,陈永,等.钙处理工艺对管线钢非金属夹杂物的影响[J].钢铁,2013,48(1):42-45.
- [3] 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.
- [4] 周瑰云.太钢X70高级别管线钢的开发[J].铸造设备与工艺,2009(6):22-24.
- [5] 孔君华,郑琳,郭斌,等.钼在高钢级管线钢中的作用研究[J].钢铁,2005,40(1):66-68.
- [6] 施青,脱光虹,孙元宁.抗硫无缝管线管用钢的研究[C].成都:第二届石油石化工业用材研讨会论文集,2001:76-82.

魏巍(1986-),男,硕士(2014年河北联合大学),工程师,钢铁冶金研究。E-mail:393301678@163.com

收稿日期:2019-04-11

经检测,KS30钢轧材抗HIC、抗SSC性能全部合格(表3,图4)。

3 结论

(1)在铁水P含量≤0.120%、铁水S含量≤0.050%的情况下,优选原辅料,严格控制生产细节,

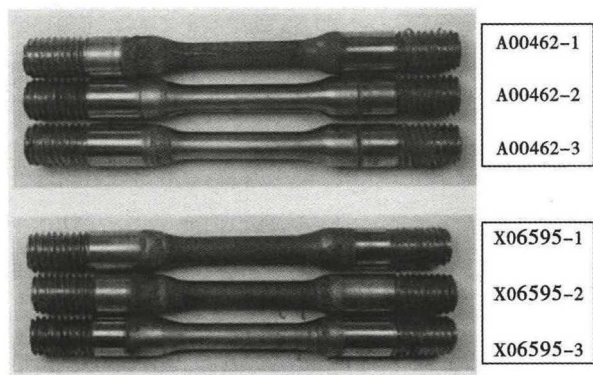


图4 KS30钢检测试样图

Fig. 4 Figure of steel KS30 test sample