

· 组织和性能 ·

控轧控冷工艺对抗 H₂S 腐蚀 X70 管线钢组织和性能的影响

叶晓瑜¹ 孙新军² 张开华¹ 王小江² 李卫平³ 任守斌³

(1 攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 攀枝花 617000; 2 钢铁研究总院
工程用钢研究所, 北京 100081; 3 攀钢集团西昌钢铁有限公司, 西昌 615000)

摘要 根据抗 H₂S 腐蚀 X70 管线钢的使用特点, 采用低碳、超低硫、超低磷、控制 Mn 含量的技术思路, 以控制 MnS 夹杂物数量和形态、铸坯的枝晶偏析与中心偏析。通过实验室的控轧控冷试验, 分析了不同终轧温度和终冷温度对组织和性能的影响, 试验结果表明, 终轧温度为 820 ℃ 和 840 ℃ 时, 均可获得准多边形铁素体 + 粒状贝氏体组织, 随着终轧温度的降低, 晶粒细化; 随着终冷温度的降低, 粒状贝氏体含量增加。通过实验室研究结果, 确定了工业生产方案, 并完成了工业试制。试验结果表明, 在 820 ℃ 终轧, 400 ℃ 卷取可以获得组织为准多边形铁素体 + 粒状贝氏体、综合性能优良的产品, 其抗 HIC 敏感测试为 0, 抗 SSCC 性能未失效。

关键词 抗 H₂S 腐蚀 X70 管线钢 控轧控冷 组织 性能

Effect of Controlled Rolling and Cooling Process on Microstructure and Performance of X70 Pipeline Steel with Hydrogen Sulfide Corrosion Resistance

Ye Xiaoyu¹, Sun Xinjun², Zhang Kaihua¹, Wang Xiaojiang², Li Weiping³ and Ren Shoubing³
(1 State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co Ltd, Panzhihua 617000; 2 Department of Structural Steel, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 3 Pangang Group Xichang Steel & Vanadium Co Ltd, Xichang 615000)

Abstract According to the applied characteristics of X70 pipeline steel with hydrogen sulfide corrosion resistance, the technical ideas of low carbon, ultra-low sulfur, ultra-low phosphorus and controlled Mn content are used to control the number and shape of MnS inclusions, as well as dendritic segregation and center segregation of casting blank. Through controlled rolling and cooling experiment in laboratory, the effects of various finishing temperatures and final cooling temperatures on the microstructure and performance are analyzed. The experiment results show that, with finishing rolling at 820 ℃ or 840 ℃, the microstructure of quasi-polygonal ferrite + granular bainite can be obtained, with the decrease of finishing temperature, grain size decreases; with the decrease of coiling temperature, the content of granular bainite increases. Based on the experiment results, the industrial production plan is determined, and the trial production has been completed. The experiment results show that, with finishing rolling at 820 ℃ and coiling at 400 ℃, the product with microstructure of quasi-polygonal ferrite + granular bainite can be obtained, it shows excellent comprehensive performance, the anti-HIC sensitivity is 0, and the anti-SSCC performance is not invalid.

Material Index X70 Pipeline Steel with Hydrogen Sulfide Corrosion Resistance, Controlled Rolling and Cooling, Microstructure, Performance

我国许多油气田含有 H₂S 和 CO₂, 特别是在四川, 约有 70% 的气井所产天然气含有 H₂S, 且含量高达 4% ~ 13%, 这易导致管线钢在使用过程中开裂, 使管材早期失效^[1]。

管线钢最常见的 H₂S 环境断裂可分为氢致开裂(HIC)和硫化物应力腐蚀开裂(SSCC), 主要受环境介质和材质本身的影响。在材质方面, 主要影响因素包括: MnS 夹杂物数量和形态, 铸坯的枝晶偏析与中心偏析以及微观组织结构等^[2]。因此, 抗 H₂S 管线钢采用低碳、超低硫、超低磷、控制 Mn 含量的技术思路设计成分, 在实验室完成了控轧控冷工艺对组织和性能的影响研究以及 HIC、SSCC 敏感性测

试分析, 并根据试验结果, 制定了工业生产方案, 生产出了性能优良的产品。

1 试验材料和方法

1.1 控轧控冷实验

试验钢经 150 kg 真空感应炉冶炼, 其化学成分见表 1。根据抗 H₂S 管线钢超低碳、超低硫、超低磷、控制 Mn 含量的总体成分要求设计试验钢化学成分。将 110 mm 厚试验钢以 20 ℃/s 的速度加热至 1 200 ℃ 保温 5 min 后, 通过 2 道次轧制为 75 mm 后的坯子, 待温至 1 080 ℃ 进行 6 道次轧制成 16.0 mm 的成品, 其轧制工艺为 110 mm-92 mm-75 mm (1 080 ℃ 待温) -56 mm (1 020 ℃ 轧制) -44 mm (920 ℃ 轧

表 1 试验钢化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of test steel / %

C	Si	Mn	P	S	Mo	Nb	Ti	Cr	Ni	Cu
0.03	0.24	1.30	≤ 0.005	≤ 0.002	0.18	0.05	0.02	0.22	0.21	0.23

表 2 试验方案

Table 2 Experiment plan

序号	加热 温度/℃	终轧 温度/℃	冷却速度/ (℃·s ⁻¹)	水冷终止 温度/℃	保温方式
1	1 200	840	31.2	400	进保温炉保温 1 h 后炉冷到室温
2			32.7	450	
3			30.5	500	
4	1 200	820	30.9	400	进保温炉保温 1 h 后炉冷到室温
5			27.9	500	
6			31.1	400	

制)-36 mm-28 mm-21 mm-16 mm (820/840 ℃ 终轧),主要考察不同终轧温度和终冷温度(水冷终止温度)对组织和性能的影响(表 2)。

1.2 NACE 标准 A 溶液 HIC 敏感性测试方法

根据标准 NACE0284-2003 规定,采用了酸性条件更为苛刻的标准 A 溶液, pH = 3, 试验时间是 96 h。本试验可以在任何方便的密闭容器中进行,容器应该有足够的容积放置试验样,并且具有充气和导入 H₂S 气体的进出口管路。试验装置中涉及的任何一种材料都不应该污染试验环境或者与试验环境介质发生反应。

试验溶液采用 NACE TM0284-2003 A 溶液,即 NaCl + CH₃COOH 的 H₂S 饱和溶液,试验步骤如下:

(1) 将每种线切割成 100 mm × 20 mm × 16 mm (厚度)试样钢各三块打号。

(2) 配制试验溶液:0.5% 冰醋酸 + 5% 氯化钠 + 94.5% 蒸馏水 + 饱和 H₂S 气体。所有加入试验溶液试剂的数量误差不能超过给定量的 1.0%,试验溶液量与试样表面积之比最小比率为 3 mL/cm²。只要满足规定的比值并保证试样完全浸没在溶液且相互不接触,就可以在容器中放置尽可能多的试样。测试并记录试验溶液的 pH 值,其值应为 (2.7 ± 0.1)。

(3) 所有试样先经去污剂清洗、除去表面杂质油污等,再用丙酮清洗干净。清洗后的试样装夹在专门制作的有机玻璃试样架上,然后放入试验容器中。将溶液注入试验容器之后将容器密封,保持常压和常温(25 ± 0.3)℃。

(4) 以 2 L/min 的速度通入 N₂,通 N₂ 时间为 2 h,其目的是将溶液中溶解的氧置换完全,以减少试样表面氧化,排除氧化作用对渗氢的影响。

(5) 关闭 N₂ 并以 2.4 L/min 的速度通入硫化氢气体 2 h,使试验溶液达到饱和状态。然后将硫化氢气体通气速度降为 0.12 L/min,持续 96 h,维持溶液的饱和溶度。

(6) 试验结束,先用 N₂ 置换硫化氢气体,1 h 后测试并记录试验的 pH 值,其值为 3.8,小于 4.0,符合试验指标。

(7) 最后取出试样并把试样表面清理干净,用酒精擦干再用冷风吹干,对试样宏观状态拍照并进行对比。

按照 GB8650-2006 规定:裂纹长度率(CLR)、裂纹厚度率(CTR)和裂纹敏感率(CSR)3 个参数作为评价材料的抗氢致裂纹(HIC)性能优劣的指标,计算表达式如下:

(1) 裂纹敏感率

$$CSR = [\sum (a \times b) / (W \times T)] \times 100\%$$

(2) 裂纹长度率

$$CLR = [\sum a / W] \times 100\%$$

(3) 裂纹宽度率

$$CTR = [\sum b / T] \times 100\%$$

式中:a- 裂纹长度/mm;b- 裂纹宽度/mm;W- 试样宽度/mm;T- 试样厚度/mm,在测量裂纹长度和宽度时,把距离小于 0.5 mm 的两条或两条以上的裂纹均看作一个裂纹,距边缘 1.0 mm 之内的裂纹可以不涉及在内。

2 分析讨论

根据 Goldren 和 Smith 提出的管线钢中针状铁素体的特征为:呈不规则非等轴状、晶粒界限模糊、没有完整的连续晶界、粒度参差不一,因此将连续冷却过程中形成的准多边形铁素体、无明显原奥氏体晶界的贝氏体铁素体、粒状贝氏体及 M/A 组员归类到工程用管线钢针状铁素体组织范畴^[3]。

2.1 微观组织

终轧温度为 840 ℃ 时,试验钢微观组织形貌见图 1。由图 1 可见,组织为准多边形铁素体 + 粒状贝氏体,晶界呈弯曲锯齿状,且部分晶界模糊。随着保温温度的降低,铁素体含量逐渐减少,粒状贝氏体含量逐渐增加。实验钢组织不均匀,含有部分尺寸较大的块状铁素体,这是由于试验钢保温时间较短,奥氏体没有完全长大,奥氏体成分出现不均匀所造成。

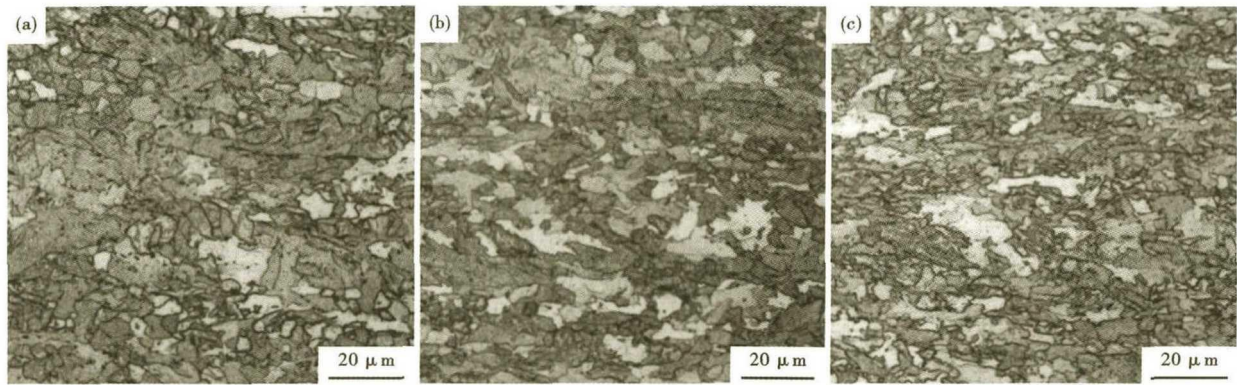


图1 X70 管线钢终轧温度 840 °C 水冷至 400 °C 1 h(a), 450 °C 1 h(b) 和 500 °C 1 h(c) 炉冷的组织形貌

Fig. 1 Morphology of structure of X70 pipeline steel finishing rolling temperature at 840 °C, water cooling to 400 °C for 1 h (a), 450 °C for 1 h (b) and 500 °C for 1 h (c), furnace cooling

终轧温度为 820 °C 时, 试验钢微观组织形貌见图 2(a₁, b₁, c₁)。可见, 组织为准多边形铁素体 + 粒状贝氏体, 400 °C 和 500 °C 保温条件下, 晶粒较 840 °C 终轧温度的更细, 粒状贝氏体含量更多。400 °C 保温和空冷条件下, 显微组织差异较小, 这是由于在 400 °C 时, 粒状贝氏体、准多边形铁素体等组织已经相变完成, 保温方式仅对残余奥氏体向 M/A 岛转变有影响。

典型试验钢的 M/A 岛形貌见图 2(a₂, b₂, c₂)。可见, 终冷温度 400 °C 空冷的试验钢 M/A 岛较多,

且尺寸较大, 终冷温度 400 °C 保温的 M/A 岛含量较少, 且弥散分布, 而终冷温度 500 °C 保温的 M/A 岛含量和尺寸均高于 400 °C 保温的 M/A 岛。

2.2 力学性能

试验钢的力学性能见表 3。可见, 与 X70 抗硫化氢腐蚀管线钢技术指标相比, 1#、4# 和 5# 力学性能均满足要求, 即终轧温度 840 °C 下, 400 °C 保温以及终轧温度 820 °C 下, 400 ~ 450 °C 保温均可获得较好的力学性能。因此, 820 °C 终轧温度对于提高试验钢的强度和韧性均是有利的。

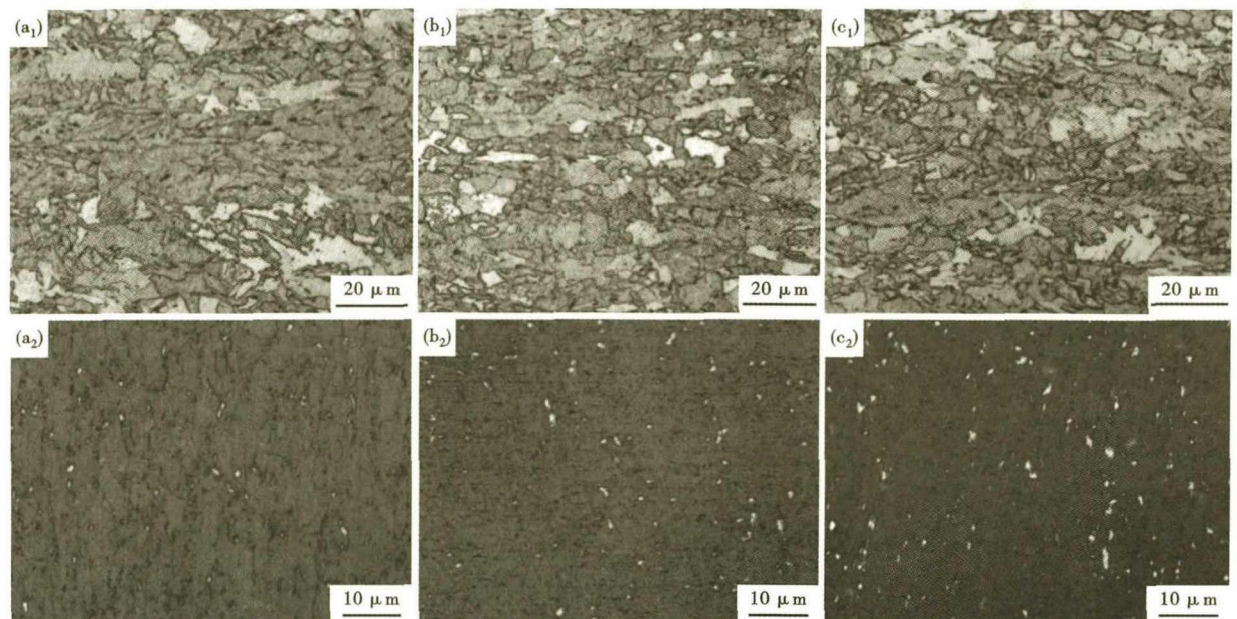


图2 X70 管线钢终轧温度 820 °C 水冷至 400 °C 1 h(a₁)(a₂) 和 500 °C 1 h(b₁)(b₂) 炉冷, 以及水冷至 400 °C 空冷(c₁)(c₂) 的组织(a₁)(b₁) 和(c₁), 以及马氏体-奥氏体(M-A)岛(a₂)(b₂) 和(c₂)

Fig. 2 Morphology of structure (a₁)(b₁) and (c₁) and M-A island (a₂)(b₂) and (c₂) of X70 pipeline steel finishing rolling temperature at 820 °C, water cooling to 400 °C 1 h (a₁)(a₂) and 500 °C 1 h (b₁)(b₂) furnace cooling, and water cooling to 400 °C air cooling (c₁)(c₂)

表 3 X70 钢的力学性能
Table 3 Mechanical performance of steel X70

序号	加热温度/ ℃	终轧温度/ ℃	终冷温度/ ℃	保温方式	$R_{0.5}/$ MPa	$R_m/$ MPa	$A_{50}/$ %	屈强比	$-20\text{ }^\circ\text{C } A_{KV}/\text{J}$
1	1 200	840	400		503	573	25.5	0.88	283
2	1 200	840	450	保温 1 h 后炉冷到室温	491	552	24.0	0.89	303
3	1 200	840	500		476	542	30.0	0.88	190
4	1 200	820	400	保温 1 h 后炉冷到室温	521	581	23.0	0.90	304
5	1 200	820	500		502	578	23.5	0.87	298
6	1 200	820	400	空冷	481	546	27.5	0.88	261
试验要求					485 ~ 635	570 ~ 760	≥ 23.0	≤ 0.93	$-20\text{ }^\circ\text{C } , \geq 220\text{ J}$

2.3 分析讨论

对比分析力学性能和显微组织可以看出,细化晶粒以及提高粒状贝氏体含量可以提高管线钢的强韧性,但 M/A 岛对冲击韧性的影响较大。M/A 岛是高级别管线钢种的一种马氏体和奥氏体的混合组织,根据文献[4-5]表明:适当增加 M/A 岛的体积分数,可以提高钢材的强度,但是当 M/A 岛的体积分数一定时,其尺寸越大,对钢材的韧、塑性的损害越明显。M/A 岛的形成受 C 扩散的影响,随着冷却速度的增加,过冷奥氏体的过冷度增加,C 的扩散系数降低,只能在小区域富集,形成尺寸较大的岛状结构,这种 M/A 岛弱化了板条的界面,降低了界面的结合能,从而降低了管线钢的韧性。

因此,在工业生产中为了控制最终组织为准多边形铁素体 + 粒状贝氏体 + 弥散分布的 M/A 岛,首

先要在轧制时细化晶粒,其次在层流冷却过程中选择合适的终冷温度以控制粒状贝氏体的含量,并且在卷取后保温促进 C 有足够的时间进行扩散,以获得弥散分布的 M/A 岛。

2.4 工业试制方案

根据实验室研究结果,提出了工业试制的化学成分和轧制工艺方案,见表 4 和表 5。

3 工业试制

3.1 力学性能和工艺性能

采用上述成分和工艺方案进行 X70MS 工业试制,试制的试验钢典型力学性能见表 6。可见,试验钢强度有一定的富余量,冷弯性能较好, $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 冲击值和落锤剪切面积均有较大的富余量,满足技术指标要求。

表 4 工业试制 X70 钢化学成分 / %
Table 4 Chemical composition of industrial trial steel X70 / %

C	Si	Mn	S	P	Mo	Nb	Ti	Als	Cr	Ni	Cu
0.020 ~ 0.050	0.10 ~ 0.30	1.00 ~ 1.50	<0.001	<0.010	0.10 ~ 0.30	0.030 ~ 0.065	0.01 ~ 0.02	0.02 ~ 0.05	0.10 ~ 0.50	0.10 ~ 0.50	0.10 ~ 0.50

表 5 X70 钢工业生产轧制工艺
Table 5 Rolling process of industrial production of steel X70

加热温度/ ℃	精轧开轧 温度/℃	终轧温度/ ℃	冷却速度/ ($^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$)	卷取温度/ ℃
1 200 ± 20	<950	820 ± 20	>25	400 ~ 450

表 6 工业试制 X70MS 试验钢力学性能
Table 6 Mechanical performance of commercial pilot X70MS steel

试样 编号	$R_{0.5}/$ MPa	$R_m/$ MPa	$A_{50}/$ %	$R_{0.5}/$ R_m	$-20\text{ }^\circ\text{C } A_{KV}/\text{J}$	$-20\text{ }^\circ\text{C } \text{DWTT}$ 剪切面积/%	$180^\circ,$ $d = 2 a$
1#	547	611	36.0	0.90	290.3	98.5	面弯、 背弯均 合格
2#	555	616	39.0	0.90	307.7	100.0	
3#	578	653	41.2	0.89	315.0	100.0	
4#	522	596	38.8	0.88	300.7	98.0	
5#	540	598	39.6	0.90	305.7	100.0	
6#	545	613	30.0	0.89	320.3	100.0	
7#	550	616	36.0	0.89	304.7	99.0	
8#	568	615	38.0	0.92	321.3	100.0	

3.2 显微组织

典型试验钢显微组织见图 3(a),扫描电镜观测的微观形貌见图 3(b)。试验钢组织主要为准多边形铁素体、粒状贝氏体、微量的珠光体以及弥散分布的 M/A 岛(图 3c)。

3.3 耐蚀性能评价

3.3.1 HIC(氢致开裂)试验

试验钢 HIC 测试按照 NACE 标准,经过 96 h H_2S 饱和 A 溶液浸泡试验后,试样表面均无氢鼓泡, X70MS 卷板头、中、尾的 HIC 测试全部为 0。

3.3.2 SSCC(硫化物应力腐蚀开裂)试验

试验钢 SSCC 测试按照 NACE 标准,采用四点弯标准尺寸试样,应力加载为名义屈服强度 100%,经过 720 h H_2S 饱和溶液浸泡, X70MS 卷板头、中、尾

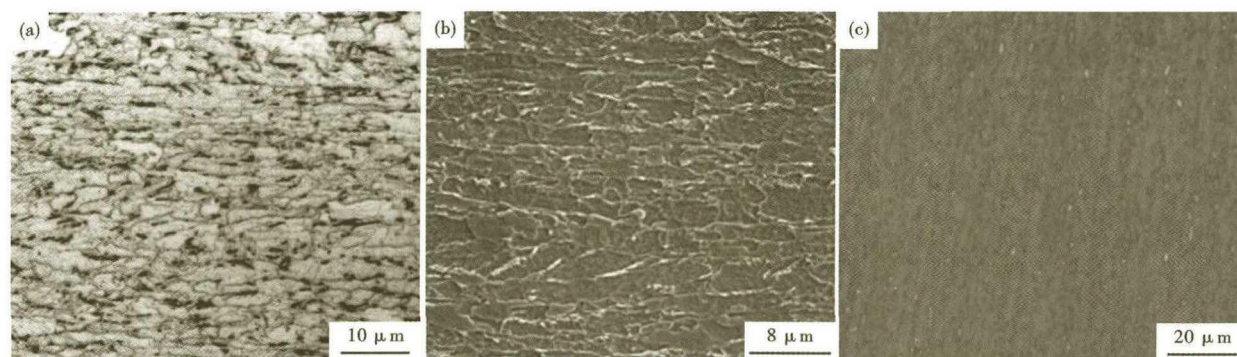


图3 工业试制典型试验 X70MS 钢显微组织形貌:(a)光学;(b)扫描电镜;(c)M/A 岛
Fig.3 Microstructure morphology of typical commercial pilot X70MS steel; (a) optical, (b) SEM, (c) M/A island

试样未出现断裂(无失效)。

4 结论

(1)终轧温度为820 ℃和840 ℃时,均可获得准多边形铁素体+粒状贝氏体组织,随着终轧温度的降低,晶粒明显细化;随着终冷温度的降低,粒状贝氏体含量增加。

(2)通过实验室研究,确定在 820 ℃终轧,400~450 ℃卷取保温时可以获得综合力学性能优良的 X70 管线钢。

(3)工业生产的 X70 管线钢组织为准多边形铁素体+粒状贝氏体+微量的珠光体,含有少量弥散分布的M/A岛。其各项综合项目检测均满足技术指标要求,-20 ℃冲击值和落锤剪切面积均有较大的富余量。

(4)工业生产的 X70 管线钢经过 96 h H₂S 饱和 A 溶液浸泡试验后,试样表面均无氢鼓泡, X70MS 卷板头、中、尾的 HIC 测试全部为 0。经过 720 h H₂S 饱和溶液浸泡, X70MS 卷板试样未出现断裂,

SSCC 测试全部为 0。

参考文献

- [1] 李晓刚,杜翠薇,董超芳. X70 钢的腐蚀行为与试验研究[M]. 北京:科学出版社,2006:193-216.
- [2] 甘春瑾,董文玲,夏崇博. 影响管线钢氢致开裂敏感性的因素分析[C]. 川气东送管道工程生产与科研论文集,西安:陕西科学技术出版社,2011:134-139.
- [3] (美)布鲁克斯(Brooks, C. R), 有色合金的热处理、组织与性能[M]. 北京:冶金工业出版社,1988.
- [4] 黄开文. X80 和 X100 级管线钢的合金化原理和生产要点 E[J]. 轧钢,2004,21(6):55-58.
- [5] Sudhakar K V, Dwarakadasa E&A. Study on Fatigue Crack Growth in Dual Phase Martensitic Steel in Air Environment[J]. Indian Academy Sci. 2000,23(3):193-197.

叶晓瑜(1982-),女,博士生,高级工程师,2004年昆明理工大学(本科)毕业,热轧板带产品开发。

E-mail:yexiaoyupzh@163.com

收稿日期:2019-05-07