

开发的石油化工抗 HIC 容器用 SA-516Gr65 钢板的组织和性能

郑建平¹ 吴日铭² 项少松²

(1 南京钢铁股份有限公司科技质量部, 南京 210035; 2 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201600)

摘 要 开发的 SA-516Gr65 钢板(12.70~28.58 mm) (C: 0.13%, Si: 0.26%, Mn: 0.89%, P: 0.006%, S: 0.0007%, Ni: 0.33%, Al: 0.062%) 经 150 t BOF-LF-RH-CC-TMCP 流程生产。结果表明, 经 880~910 °C 正火后钢板屈服强度 344~417 MPa, 抗拉强度 485~500 MPa, -50 °C 冲击功 167~292 J, 满足标准要求。钢中非金属夹杂物主要为球状氧化物, 大小在 10 μm 内; 氢致开裂敏感性试验后, 未观察到裂纹, 其裂纹长度百分比 (CLR)、裂纹厚度百分比 (CTR)、裂纹敏感百分比 (CSR) 平均值均为 0, 满足 MESG SPE 74/125 标准; 钢板显微组织主要为珠光体+铁素体, 晶粒均匀细小。

关键词 SA-516Gr65 抗 HIC 钢板 屈服强度 氢致开裂 显微组织

Structure and Performance of Developed SA-516Gr65 HIC-Resistant Steel Plate for Pressure Vessel in Petrochemical Industry

Zheng Jianping¹, Wu Riming² and Xiang Shaosong²

(1 Department of Technology and Quality, Nanjing Iron & Steel Co Ltd, Nanjing 210035;

2 School of Material and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600)

Abstract The developed 12.70~28.58 mm SA-516Gr65 steel plate (C: 0.13%, Si: 0.26%, Mn: 0.89%, P: 0.006%, S: 0.0007%, Ni: 0.33%, Al: 0.062%) is produced by 150 t BOF-LF-RH-CC-TMCP flow sheet. Results show that of the steel plate normalized at 880~910 °C, the yield strength 344~417 MPa, tensile strength 485~500 MPa, -50 °C impact energy 167~292 J, to meet the requirement of specification. The non-metallic inclusions in steel are mainly consisted of spherical oxide inclusions, and the size is less than 10 μm. After hydrogen induced cracking (HIC) test, no cracks are observed on the specimen, and the average values of CLR (cracking length ratio), CTR (cracking thickness ratio) and CSR (cracking sensitivity ratio) are zero, it is up to the MESG SPE 74/125 technical specification. The main microstructure of the steel plate is pearlite and ferrite, and the grains are refined and dispersed uniformly.

Material Index SA-516Gr65 HIC-Resistant Steel Plate, Yield Strength, Hydrogen Induced Cracking, Microstructure

天然气作为一种高效、低碳、清洁的化石能源, 在很多能源消费领域已经开始替代煤炭和石油等一次能源, 由于大部分的天然气富含 H₂S, H₂S 气体在管道、压力容器等设备中极易因腐蚀引起氢侵入钢内而产生裂纹^[1-3], 这种因腐蚀吸氢产生的开裂称为氢致开裂 (Hydrogen induced cracking) (HIC), 其对石油天然气用设备具有较大的危害, 易引起油气的泄漏, 浪费能源和污染环境, 还可能引起爆炸^[3-4]。因此, 石油化工行业对含 H₂S 腐蚀环境下使用的材料提出了越来越严格的要求, 按 ASME 规范设计、制造的压力容器及管道设备大多使用 SA-516 系列钢板。SA-516 系列钢板不仅有足够的强度和低温韧性, 还要有优异的抗氢致开裂性能^[5-6]。

油气管道在潮湿或酸性环境中的氢致开裂现象通常包含以下阶段, 首先是氢元素物理吸附于钢材表面, 随后发生化学反应及解离产生氢原子, 氢原子进入钢材表层^[7], 氢原子再通过晶格缺陷, 如非金属夹杂物: MnS、铝氧化物、硅氧化物^[8-10]等扩散进

入钢材内部, 并在此聚集形成氢分子, 氢分子在晶格缺陷处产生压力并导致钢材出现微裂纹^[10], 微裂纹在 H₂S 等酸性富氢环境容易出现扩展, 导致设备损坏而失效。为获得良好抗 HIC 性能, 需要控制钢材中杂质及确保材料均匀性。抗 HIC 容器钢的中心偏析控制困难, 心部杂质含量高, MnS、Al₂O₃ 等夹杂物易在心部聚集, 其抗 HIC 性能更难得到保证^[11-12]。通过降低 C、S、P 含量, 控制铸坯中心偏析, 保证材料均匀性, 从而达到抗 HIC 的目的^[13-14]。

根据技术协议要求, SA-516Gr65 钢板需要在苛刻的 MESG SPE 74/125 标准下对试样进行抗 HIC 性能检测。因此, 为生产抗 HIC 性能优良钢板, 通过采用合适的炼钢工艺控制 S、P 元素含量, 减少钢板中非金属夹杂和组织偏析, 配合合理的热处理工艺, 获得具有强韧性和抗 HIC 性能优异的 SA-516Gr65 钢板。

1 试验方案

1.1 成分设计与热处理工艺

表 1 SA-516Gr65 钢板的设计与成分分析 / %

Table 1 Design and measured chemical compositions of SA-516Gr65 steel plate / %

项目	C	Si	Mn	Alt	Ni	P	S
设计	≤0.20	≤0.40	0.79 ~ 1.30	≥0.20	≤0.40	≤0.010	≤0.010
实测	0.13	0.26	0.89	0.062	0.33	0.006	0.000 7

根据材料的技术协议,SA-516Gr65 钢板的设计与所有炉次实测平均成分,如表 1 所示。

生产 SA-516Gr65 钢板采用的工艺路线: 预脱硫处理: 采用石灰石进行预脱硫,熔融铁预脱硫后温度控制在 1 250 ℃ 以上; 转炉 (转炉钢水容量 (150 ± 3) t) 冶炼: 顶底复吹终点温度控制在 1 600 ~ 1 640 ℃,钢包温度控制在 1 560 ~ 1 590 ℃,出钢过程采用流量为 500 ~ 600 L/min 的氮气进行搅拌,出钢后控制氮气流量为 10 ~ 50 L/min; RH 处理: LF 精炼使用大功率 (8 000 ~ 12 000 W) 进行供电,通电时间控制在 8 ~ 10 min,LF 处理后喂 Ca 线; 连铸: 结

晶器液面波动控制在 ± 3 mm 以内,中间包过热度控制在 20 ℃ 以内; 所得的铸坯尺寸 (mm) 为 260 × 2 570 × 1 610。

采用 260 mm 厚度铸坯进行两阶段控制轧制,加热阶段温度 1 220 ~ 1 240 ℃,均热段温度 1 190 ~ 1 210 ℃,在炉时间为 250 ~ 280 min,均热段时间 ≥ 30 min,钢板轧制的具体工艺参数如表 2 所示; 钢板轧后经过新一代超快冷设备进行加速冷却 (ACC),具体工艺如下: 钢板精轧终轧后,进入在线预矫直机将钢板校平后进入超快冷设备进行加速冷却,冷却工艺: 下集管和上集管水比控制在 1.0 ~ 1.2,总水量控制在 2 500 ~ 3 000 m³/h,辊道速度 1.05 ~ 1.1 m/s,辊道加速度为 0.007 ~ 0.010 m/s²; 轧后的 3 种钢板尺寸 (mm) 分别为 12.70 × 3 790 × 12 010、23.83 × 3 276 × 12 010、28.58 × 3 262 × 12 010,经表 3 所示的 880 ~ 910 ℃ 正火热处理后,分别对其取样检验分析。

表 2 SA-516Gr65 钢板的轧制工艺参数

Table 2 Rolling procedure parameters of SA-516Gr65 steel plate

成品厚度/ mm	粗轧终了温度/ ℃	粗轧压下率/ %	中间坯厚度/ mm	第二阶段精轧 开轧温度/℃	二阶段精轧 终轧温度/℃	精轧压下率/ %	返红温度/ ℃	冷速/ (℃ · s ⁻¹)
12.70	1 100	81	50	860	830	74.6	650	15
23.83	1 056	70	77	837	802	69.1	685	8
28.58	1 000	65	92	830	770	68.9	700	5

表 3 SA-516Gr65 钢板的热处理工艺

Table 3 Heat treatment procedure of SA-516Gr65 steel plate

厚度规格/ mm	保温温度/ ℃	升温速率/ (min · mm ⁻¹)	保温时间/ min	冷却方式
≤30	890 ± 10	1.5 ± 0.2	30 ~ 50	空冷

1.2 检验方法

1.2.1 显微组织和力学性能

在钢板的宽度方向 1/4 位置处取横向拉伸试样,将其加工为 Φ10 mm × 150 mm 的标准棒状及对应的板状拉伸试样,共计 3 组,利用 WAW-Y500 型电液伺服万能材料试验机进行拉伸试验。在钢板宽 1/4 位置处取横向冲击试样 3 组 (每组 3 个冲击试样),将其加工为 10 mm × 10 mm × 55 mm 的夏比 V 型缺口式样,利用 ZBC-300 型摆锤式冲击试验机测定试样的冲击吸收能量 (KV₈, -50 ℃)。

在钢板 1/4 板宽处取金相试样,经打磨、抛光后,用 3% ~ 4% 硝酸酒精溶液腐蚀 5 ~ 10 s,用 Olympus-PEM3 型光学显微镜观察样品不同位置组织形貌特征。

将样品加工为 20 mm × 20 mm × 钢板厚度,试验前打磨、抛光样品,保证样品干净整洁,利用 Explor-erTM 4 Analyzer 型扫描电镜观察样品截面上夹杂。

1.2.2 HIC 检测

将样品加工为 60 mm × 100 mm × 钢板厚度,用 1,1,1-三氯乙烷对试样除油,用丙酮清洗; 将处理好的试样装在专用有机玻璃试样架上。试验溶液按照 NACE TM0284-2016 中的 A 溶液配制,试验溶液由 5.0% NaCl 和 0.50% CH₃COOH 的去离子水构成,pH = 2.7,试验溶液体积为 7 L; 将样品放入试验容器中,注入预脱氧的溶液; 以 3 000 mm/min 速度通入纯度为 99.998% 以上的 N₂ 脱氧,1 h 后,以 3 200 mm/min 速度通入 H₂S 气体 1 h,然后用低流量 H₂S 持续通气 96 h; 试验后,取出试样清理干净,进行观察。

2 试验结果与分析

2.1 SA-516Gr65 钢板的力学性能

为验证钢板厚度变化对性能的影响,检测了不同厚度钢板的拉伸性能和冲击性能,结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出,随钢板厚度增加,其屈服强度和冲击吸收能量呈下降趋势,但不同规格钢板拉伸性能和冲击性能均符合技术标准,且最小屈服强度高于技术标准 104 MPa,断后伸长率高于技术标准 47.83%,平均冲击功最小为 167 J,高于技术标准 518.51 J,且钢板强韧性匹配良好。

2.2 SA-516Gr65 钢板夹杂物

析及抗 HIC 性能

为研究试验钢中夹杂物的形貌及分布情况,利用扫描电镜和能谱分析 28.58 mm 厚钢板样品的夹杂物分析,夹杂物形貌、分布成分如图 1(a,b) 所示。夹杂物形态近似为球状,分布在铁素体基体上,能谱分析显示图 1(a) 和图 1(b) 均是氧化物夹杂,夹杂物尺寸小于 10 μm ,夹杂物尺寸小且球状化,可以有效降低微裂纹萌生及扩展,从而改善钢板性能^[3]。

在 28.58 mm 厚钢板 3 个不同位置取样进行抗 HIC 测试,试样通过抗 HIC 试验后,表面没有裂纹出现,HIC 检验报告显示试样裂纹长度百分比 (CLR)、裂纹厚度百分比 (CTR)、裂纹敏感百分比 (CSR) 平均值均为 0,远满足标准要求及技术协议对 $\text{CLR} \leq 15\%$, $\text{CTR} \leq 5\%$, $\text{CSR} \leq 2\%$ 的要求,且钢板抗 HIC 性能满足 I 级标准。

2.3 SA-516Gr65 钢显微组织

由图 2 钢板从表面到心部的金相照片可知,钢中出现细小均匀分布的等轴状铁素体组织且珠光体带状程度、厚度效应很小,偏析较轻,带状物为

表 4 不同厚度 SA-516Gr65 钢板的力学性能

Table 4 Mechanical properties of SA-516Gr65 steel plate with different thickness

厚度/ mm	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	屈强比 (R_t/R_m)	断后伸长 率/%	平均冲击功 (-50°C)/J
12.70	417	500	0.83	34	292
23.83	373	500	0.75	34	273
28.58	344	485	0.71	34	167
技术要求	≥ 240	450 ~ 585	—	≥ 23	≥ 27

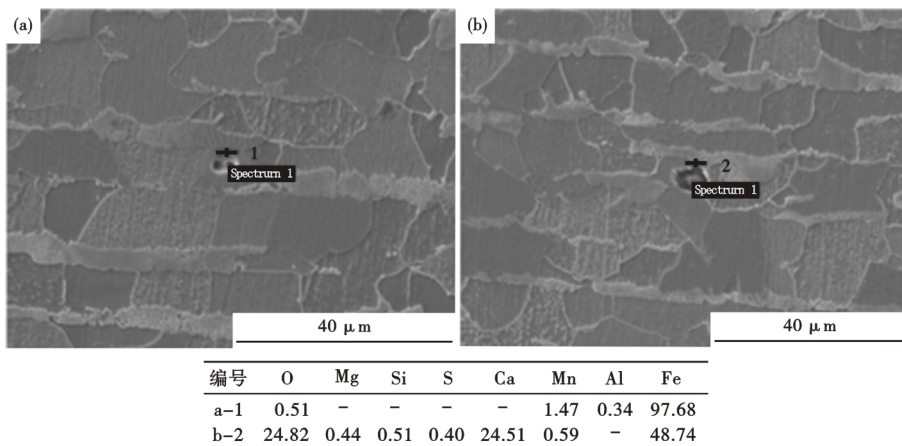


图 1 SA-516Gr65 钢板中夹杂物的形貌、尺寸和成分 /%

Fig. 1 Morphology, size and ingredient of inclusion in SA-516Gr65 steel plate /%

1.33 ~ 1.52 级,晶粒度为 8 ~ 9 级。在连铸过程中添加一定量的 Al 元素,增加了晶粒异质形核率减少了晶粒长大的倾向,对晶粒细化起重要作用,晶粒的细化可以有效增强钢板的强韧性^[6-7]。带状组织的良好控制可以增加氢原子发生偏聚的难度,进而增强 SA-516Gr65 钢板抗 HIC 性能^[8]。

SA-516Gr65 钢板的 SEM 组织如图 3 所示,可以看到 SA-516Gr65 钢板从表面到心部的组织均为铁素体 + 珠光体,和金相观察结果的组织一致,细小均匀的铁素体组织对冲击性能的提高有明显的促进作用^[9]。

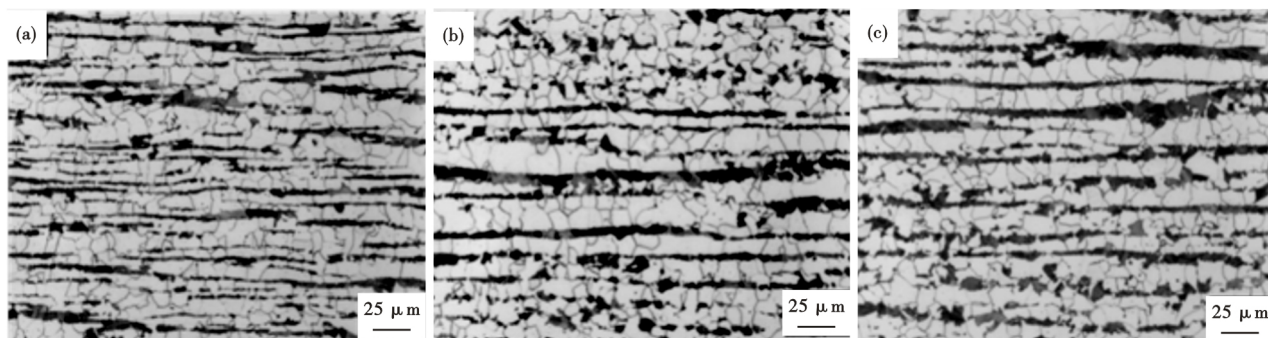


图 2 28.58 mm SA-516Gr65 钢板不同位置金相照片 (a) 近表面; (b) 1/4 位置; (c) 心部, $\times 500$

Fig. 2 Optical microstructure of 28.58 mm SA-516Gr65 steel plate at different place (a) close to surface (b) 1/4 thickness (c) center, $\times 500$

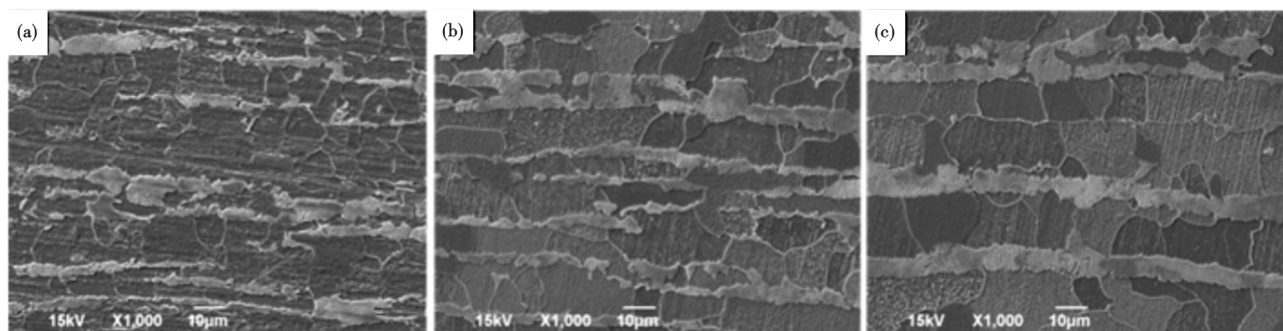


图 3 28.58 mm SA-516Gr65 钢板不同位置 SEM 照片 (a) 近表面, (b) 1/4 位置, (c) 心部, $\times 1000$

Fig. 3 Scanning electron microstructure of 28.58 mm SA-516Gr65 steel plate at different place (a) close to surface (b) 1/4 thickness (c) center, $\times 1000$

3 结论

(1) SA-516Gr65 钢板化学成分控制良好, 所有炉次 P 元素平均含量为 0.006 0%, S 元素平均含量为 0.000 7%; 拉伸性能和 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 横向冲击性能与技术标准对比分别高出 47.83% 和 518.51%。

(2) 试样经过 HIC 敏感性试验后, 没有裂纹出

现, 满足抗 HIC 性能 I 级标准要求。

(3) 钢板显微组织为铁素体 + 珠光体, 由表层至中心细小均匀分布的等轴状铁素体且珠光体带状程度, 厚度效应很小, 偏析较轻, 非金属夹杂物主要为球状氧化物, 其尺寸 $< 10\text{ }\mu\text{m}$; 带状物为 1.33 ~ 1.52 级, 晶粒度为 8 ~ 9 级。

参考文献

- [1] 张一苇, 顾超华, 李炎华, 等. 煤制天然气中氢对 X80 钢螺旋焊管力学性能的影响 [J]. 压力容器, 2020, 37(3): 1-8.
- [2] 艾芳芳, 陈义庆, 钟彬, 等. T95 油井管在酸性油气田环境中的应力腐蚀开裂行为及机制 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(5): 469-473.
- [3] 孙华鹏. Q345R(HIC) 钢与 SA-516 钢的比较与应用 [J]. 石油化工设备, 2011, 40(5): 87-89.
- [4] 李金玲. 油气运输及存储用钢力学性能及抗酸性能的研究 [J]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [5] 隋铁, 陈本文, 王华, 等. 中低温压力容器用钢 SA516Gr70 模拟焊后热处理研究 [J]. 宽厚板, 2012, 18(3): 5-8.
- [6] 孙华鹏. Q345R(HIC) 钢与 SA-516 钢的比较与应用 [J]. 石油化工设备, 2011, 40(5): 87-89.
- [7] Julio V, Adrian D P and Bernardo C, et al. Microalloyed Steels through History Until 2018: Review of Chemical Composition, Processing and Hydrogen Service [J]. Metals-Open Access Metallurgy Journal, 2018, 8(5): 351-400.
- [8] Sezgin J G, Cédric Bosch and Montouchet A, et al. Coupled Hydrogen and Phosphorous Induced Initiation of Internal Cracks in a Large 18MnNiMo5 Component [J]. Engineering Failure Analysis, 2019, 104: 422-438.
- [9] Singh V, Singh R and Arora K S, et al. Hydrogen Induced Blister Cracking and Mechanical Failure in X65 Pipeline Steels [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(39): 22039-22049.
- [10] Jack T A, Pourazizi R and Ohaeri E, et al. Investigation of the Hydrogen Induced Cracking Behaviour of API 5L X65 Pipeline Steel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(35): 17671-17684.
- [11] 赵新宇, 邹扬, 刘洋, 等. 热处理方式对中碳抗酸容器钢性能的影响 [J]. //“第十届中国钢铁年会”暨“第六届宝钢学术年会”论文集. 2015.
- [12] 金燕, 李尔强. 湿硫化氢环境用钢及其加工 [J]. 化学工业与工程技术, 2004, 25(4): 42-44.
- [13] 刘自亮, 熊思江, 郑津洋, 等. 氢气管道与天然气管道的对比分析 [J]. 压力容器, 2020, 37(2): 56-63.
- [14] 张新理, 左秀荣, 郭海滨, 等. 抗酸压力容器钢 SA516Gr60 连铸坯质量研究 [J]. 中北大学学报: 自然科学版, 2016(1): 83-89.
- [15] 黄宇, 成国光, 杨洪根, 等. 硼铬微合金钢的脆性断裂失效分析 [J]. 中国冶金, 2019, 29(1): 41-47.
- [16] 潘海成. 微合金化铝铁合金的强化机理 [J]. 热加工工艺, 2015, 44(21): 82-84 + 87.
- [17] Kim C S and Kim I H. Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-Fine Grain Al-Zr Alloy Fabricated by Mechanical Alloying Process [J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2015, 15(8): 6116-6119.
- [18] 石晓伟, 刘芳芳, 李行, 等. Q345R(HIC) 钢抗氢致开裂性能实验研究 [J]. 宽厚板, 2018, 24(5): 24-26.
- [19] 姚三成, 丁毅, 赵海, 等. 中碳微合金钢的断裂韧性与显微组织的关系 [J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 452-456.

郑建平(1981-), 男, 硕士(2009 年安徽工业大学), 高级工程师, 2006 年安徽工业大学(本科)毕业, 特殊容器品种研发和管理。E-mail: Zhengjianping@njsteel.com.cn

收稿日期: 2021-05-27