高钢级管线钢的性能要求与元素控制

王立涛[1] ,李正邦[1] ,张乔英[2]

(1. 钢铁研究总院 工艺研究所 ,北京 100081 ;2. 北京科技大学 ,北京 100083)

摘 要:综述了高钢级管线钢的性能要求 ,以及钢中碳、硫、磷、氧、锰、氢等元素的作用及其控制技术。管线钢开发的关键是将成分调整、冶金技术和 TMCP 工艺结合起来。探讨了我国的管线钢与国外的差距以及进一步发展的方向。

关键词:管线钢;强度;韧性;元素控制;性能

中图分类号:TG142 **文献标识码**:A **文章编号**:1001 - 1447(2004)04 - 0013 - 05

PROPERTY REEQUIREMENTS AND CONTROL OF ELEMENTS FOR HIGH GRADE PIPELINE STEEL

WANG Li - tao[1] ,LI Zheng - bang[1] ,ZHANG Qiao - ying[2]

(1. Division of Technology Research ,Central Iron and Steel Research Institute ,Beijing 100081 ,China ;2. University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 ,China)

Synopsis: This paper describes the property requirements of high grade pipeline steel and discusses the effect of elements , such as C ,S ,P ,O ,Mn ,H_2 , on the steel properties as well as the control of the elements. The integration of compositions adjustment ,metallurgical technology and TMCP can be considered the key poinst to develop high grade pipeline steels. A gap in high grade pipeline development between China and developed countries and the trend of its development are also reviewed in the paper.

Keywords:pipeline steel ;strength ;toughness ;control of element ;property

1 前 言

随着石油、天然气工业的发展 ,管线钢的需求量增加。服役条件的日益恶化 ,对管线钢的质量要求愈来愈严格 ,在成分和组分上要求“超高纯、超均质、超细化”。西部大开发战略的实施 ,能源结构的调整和环境保护力度的加强 ,以“西气东输”为代表的一系列管线工程的立项标志着我国 21 世纪的前十年 ,将进入一个石油天然气长输管道建设的高峰期。

石油、天然气输送管道通常位于环境比较恶劣的地区 ,管道压力大、介质复杂 ,这就对管线钢提出了很高的性能要求 ,只有深入了解各成分的作用及其对性能的影响 ,选择合理的冶炼工艺进行精确的成分控制和夹杂物形态控制 ,才能满足管线钢高质量、高性能的要求。

2 高级管线钢的主要性能要求

2.1 高强度

加大管道直径 ,增加管道工作压力是提高管道运输效率的有力措施 ,也是油气管道发展的基本方向。管径增大和输送压力提高均要求管材有较高的强度。目前管线钢的强度已由最初的 295～360 MPa(相当于 API 标准的 X42～X52 级管线钢)提高到 526～703 MPa(相当于 X80～X100 级管线钢)[1] ,而现在 X120、X130 级管线钢也在开发之中[2] 。

随着钢等级的提高 ,屈强比增高 ,如 Alliance 管线的 X70 钢要求 $\sigma_s/\sigma_b \leq 0.93$,实际测定为 0.91[2] ,我国的“西气东输”用管线钢要求 $\sigma_s/\sigma_b \leq$

作者简介:王立涛(1968 -) ,男 ,北京市人 ,博士研究生 ,主要从事金属材料性能研究.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

0.90。高屈强比表明钢的应变硬化能力降低,使管线抗侧向弯曲能力降低。应变硬化能力对于在土质不稳定区、不连续区及地震带铺设的管线钢是很重要的。

2.2 高韧性

随着高寒地带油气田的开发,对输送管的低温韧性要求日益增高。韧性是管线钢的重要性能之一,它包括冲击韧性和断裂韧性等。由于韧性的提高受到强度的制约,因此管线钢生产常常采用晶粒细化的强韧化手段,既可以提高强度又能提高韧性,另外,钢中杂质元素和夹杂物对管线钢的韧性具有严重的危害性,因此,降低钢中有害元素含量并进行夹杂物变性处理是提高韧性的有效手段。

2.3 焊接性

钢材良好的可焊性对保证管道的整体性和野外焊接质量也至关重要。对评价可焊性的指标"碳当量",各个国家有不同的计算公式和要求。近年来,美国 Amoco 公司针对一些管道焊缝撕裂事故,提出了更为严格的控制指标[3],即碳当量(Ce)与裂纹敏感系数(Pcm)两个指标的合格界限是:

$$Ce \leq 0.35\ \%\ (C \geq 0.12\ \%);$$

$$Pcm \leq 0.20\ \%\ (C < 0.12\ \%)。$$

钢的化学成分对高强度钢的焊接性有直接的重大影响,提高焊接性能的有效措施是降低 C、P、S 含量和选择适当的合金元素。其次,适当控制 Ti、Al 等的氮化物和 Ti 的氧化物对降低淬硬性和防止冷裂纹及提高韧性也有好处,加 Ca、Re 等对防止裂纹和层状撕裂及提高韧性也有效果。

2.4 抗氢致裂纹(HIC)和硫化物应力腐蚀断裂(SCC)

氢致裂纹(HIC)是由腐蚀生成的氢原子进入钢后,聚集在 MnS/αFe 的界面上,沿着碳、锰和磷偏析的异常组织扩展或沿着带状珠光体和铁素体间的相界扩展,当氢原子结合成氢分子,导致在轧制过程中产生裂纹。

硫化物应力腐蚀(Stress Corrosion Cracking - SCC)是在 H_2S 和腐蚀介质及酸性离子等作用下生成的氢原子经钢表面进入内部,富集后产生沿垂直于拉伸力方向扩展而开裂。硫化物应力腐蚀断裂易造成突发性灾难事故。

3 高钢级管线钢的成分控制

为满足管线钢高强度、高韧性、良好的焊接性能及抗 HIC、SCC 性能的要求,除了采用合理的冶金技术以外,还要严格控制管线钢的成分。

3.1 碳的控制

碳是强化结构钢最有效的元素,然而碳对韧性、塑性、焊接性等有不利的影响,降低碳含量可以改善转变温度和钢的焊接性。对于微合金化钢,低的碳含量可以提高抗 HIC 的能力和热塑性,如图 1。

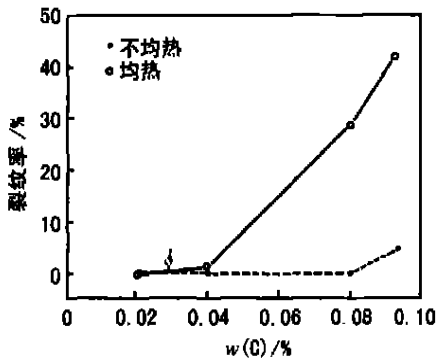


图 1 热轧钢板氢致裂纹敏感性与碳含量的关系

按照 API 标准规定,管线钢中的 $w(C)$ 通常为 0.025 %～0.12 %,并趋向于向低碳方向或超低碳方向发展,尤其是高钢级管线钢,如武钢三炼钢厂 X80 管线钢的 $w(C)$ 仅为 0.02 %～0.05 %[4]。在综合考虑管线钢抗 HIC 性能、野外可焊性和晶界脆化时,最佳 $w(C)$ 应控制在 0.01 %～0.05 %之间。

采用炉外精炼是实现精确控制碳含量的有效手段。日本钢管京滨厂的 50 t 高功率电炉与 VAD 和 VOD 精炼炉相配。处理前 $w(C)$ 为 0.40 %～0.60 %,处理后 $w(C)$ 可达 0.03 %～0.05 %[5]。一些钢厂在 RH 上采用增大氩气流量、增大浸渍管直径和吹氧方式进行真空脱碳,保证了管线钢精确控制碳含量的要求。

3.2 硫的控制

硫是危害管线钢质量的主要元素之一,它严重恶化管线钢的抗 HIC 和 SCC 性能。法国 Schaw-winhold D 等人研究表明[5]:随着钢中硫含量的增加,裂纹敏感率显著增加;只有当 $w(S) < 0.0012\ \%$ 时,HIC 明显降低,甚至可以将其忽略,如图 2 所示。硫还影响管线钢的冲击韧性,硫含量升高冲击韧性值急剧下降。另外,硫还导致管线钢各向异性,在横向和厚度方向上韧性恶化。高钢级管线钢对硫含量的要求很苛刻,某些管线钢要求 $w(S) < 20 \times 10^{-6}$ 甚至 10×10^{-6}。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

管线钢对硫的控制要综合考虑铁水预处理、转炉冶炼、炉外精炼等各个环节上的诸多因素,尤其是采用合适的炉外精炼手段。如新日铁大分厂代用喷粉法精炼钢液后,钢中 $w(S)$ 可稳定在 0.000 5 %左右。

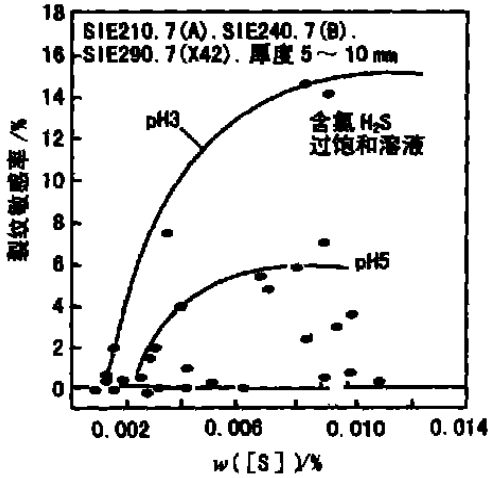


图 2　硫含量对裂纹敏感比值的影响

3.3　磷的控制

磷在钢中是一种易偏析元素,偏析区的淬硬性约是碳的 2 倍。由碳当量与 2 倍磷含量(Ceq + 2P)对管线钢硬度的影响可知[6]:随着 Ceq + 2P 的增加,碳质量分数为 0.12 %～0.22 %的管线钢的硬度呈线性增加;而碳质量分数为 0.02 %～0.03 %C 的管线钢,当 Ceq + 2P 大于 0.6 %时,管线钢硬度的增加趋势明显减缓,见图 3。除此之外磷还会恶化管线钢的焊接性能,显著降低钢的低温冲击韧性,提高钢的脆性转变温度,使钢管发生冷脆。对于高质量的管线钢应严格控制钢中的磷含量。

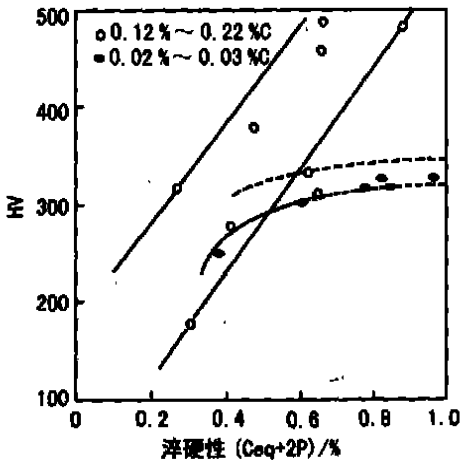


图 3　管线钢硬度和淬硬性的关系

脱磷可以在炼钢的全过程中进行,如铁水预脱磷、转炉出钢深脱磷和二次精炼,最近出现的在 H 型炉内进行铁水预处理脱磷,反应容积大,并能充分发挥顶渣的作用。在出钢过程中对炉渣进行改性还可以进一步深脱磷。鹿岛制铁所采用 LF 分段工艺进行精炼,脱磷终了时 $w(P) < 10 \times 10^{-6}$。

3.4　氧的控制

钢中的氧含量增加导致氧化物夹杂增多,严重影响管线钢的洁净度。而钢中氧化物夹杂是管线钢产生 HIC 和 SCC 的根源之一,危害钢的各种性能,为减少氧化物夹杂的数量,一般把铸坯中 $w(O)$ 控制在(10～20) $\times 10^{-6}$,目前世界上最具竞争力的管线钢的 $w(O)$ 可以达到 ≤0.001 %[7]。

在转炉炼钢工艺方面,减少补吹、降低钢包渣中 FeO + MnO 含量、严格挡渣出钢和钢包除渣等方法都能降低终点氧含量。钢液中加稀土脱氧效果很好,通常加稀土脱氧后,钢的 $w(O)$ 可降低到 8×10^{-6} 以下[8]。

3.5　锰的控制

为保证高钢级管线钢中低的含碳量,通常靠锰来提高其强度。并且锰还可以推迟铁素体-珠光体的转变,并降低贝氏体的转变温度,有利于形成细晶粒组织。但如果锰含量过高对管线钢的焊接性能造成不利影响,有可能导致在管线钢铸坯内发生锰的偏析,且随着碳含量的增加,这种缺陷会更显著。

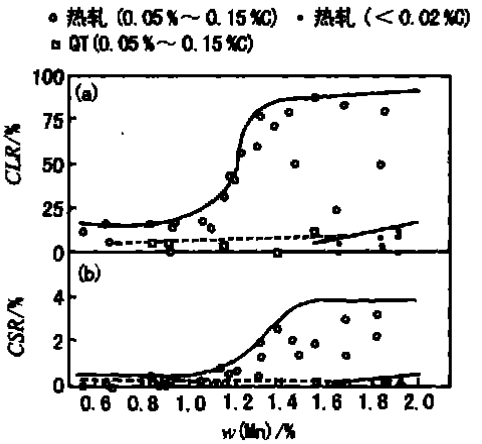


图 4　$w(Mn)$ 对抗 HIC 能力的影响

如图 4 所示,锰对于管线钢抗 HIC 性能也有影响,主要分为 3 种情况[5]:含 C0.05 %～0.15 %的热轧管线钢,当 $w(Mn)$ 为 1.0 %时,HIC 敏感性会突然增加;对于经过淬火和回火的管线钢,当 $w(Mn)$ 达到 1.6 %时,$w(Mn)$ 对钢的抗 HIC 能力没有明显影响;在偏析区,$w(C)$ 低于 0.02 %时,由于硬度降到低于 300 HV,这种情况下,即使钢中

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

w(Mn) 超过 2.0 %,仍具有良好的抗 HIC 能力。

3.6 氢的控制

氢是导致白点和发裂的主要原因,管线钢中的氢的质量分数越高,HIC 产生的几率越大,腐蚀率越高,平均裂纹长度增加越显著,图 5 是氢的质量分数与平均裂纹长度的关系。

钢中的氢主要在炼钢初期通过 CO 剧裂沸腾去除,自从真空技术出现后钢中 w(H) 已可稳定控制在 2×10^{-6} 的水平[9]。除此之外,要杜绝在后续工序中加入的造渣剂、变性剂、合金剂、保护渣、覆盖剂等受潮现象,避免碳氢化合物、空气与钢水接触,这样有助于降低钢中的氢含量。

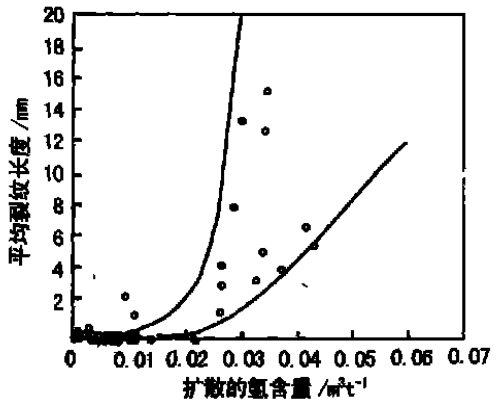


图 5 可扩散的氢含量与平均裂纹长度的关系

3.7 钼、铌、钛、钒等元素的控制

钼是影响管线钢机械性能的重要元素之一,图 6 是 w(Mo) 对 Nb - Mo 系 TMCP 钢板机械性能的影响,w(Mo) 升高,抗拉强度升高,鞍钢[10] 认为添加 0.2 %以上钼则可以满足 X100 的强度。低温韧性随着 w(Mo) 的增加而降低,但即使添加 0.3 %Mo 也具有良好的强度值。

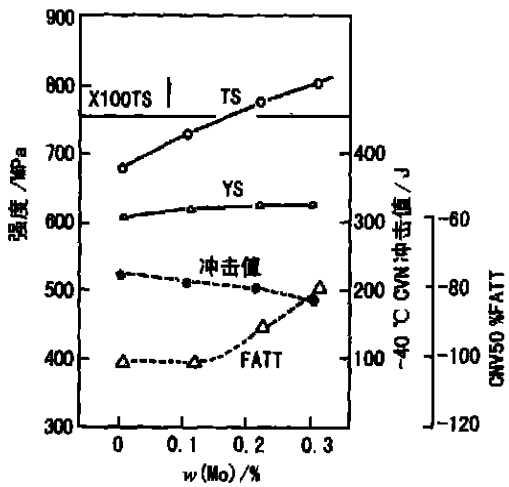


图 6 Mo 含量对 Nb - Mo 系 TMCP 钢板机械性能的影响

铌是管线钢中唯一不可缺少的微合金元素。铌可以产生非常显著的晶粒细化及中等程度的沉淀强化作用,并可改善低温韧性。为有效发挥铌对抑制奥氏体再结晶的作用,应尽可能采用低的碳和氮含量。

钛可以产生中等程度的晶粒细化及强烈的沉淀强化作用。钛的化学活性很强,易与钢中的 C、N 等形成化合物,为了降低钢中固溶氮含量,通常采用微钛处理使钢中的氮被钛固定,同时,TiN 可有效阻止奥氏体晶粒在加热过程中的长大,起直接强化作用。

钒的溶解度较低,对奥氏体晶粒及阻止再结晶的作用较弱,主要是通过铁素体中 C、N 化合物的析出对强化起作用。

4 管线钢的研究与开发现状

4.1 国外高钢级管线钢的开发

随着输送压力、输送介质以及自然环境的不断变化,高钢级管线钢的研制与开发已成为当今急待解决的问题之一。目前高钢级管线钢主要指 X80 以上的钢。众所周知,随着钢的强度增加,在同样的输气量下,降低用钢量,减少运输及施工费用,经济效益显著。20 世纪 80 年代 X80 钢开始在一些管线中投入使用,全球已制成的 X80 输送管道,主要集中在德国与加拿大[2],见表 1。

表 1 全球已制成的 X80 输送管道

年份	国家	工程名称	长度/km	管径/mm	壁厚/mm
1985	德国	Megel	3.2	1 118	13.6
1986	斯洛伐克	第四输油管道	1.5	1 422	15.6
1990	加拿大	Nova Express East	2.6	1 219	10.6
1992	德国	Ruhr Gas Project	250	1 219	18.4
1994	加拿大	Nova Matzhiwian	54	1 219	12.0
1995	加拿大	East Alberta System	33	1 219	12.0
1997	加拿大	Central Alberta System	91	1 219	12.0
1997	加拿大	East Alberta System	27	1 219	12.0

由表 1 可见,1985 年德国 Mannesmann 公司率先研制成功了 X80 钢级管线钢[11],并投入实际应用,而加拿大 Transcanada 于 1990 年[12] 开始小规模试用 X80 钢级的钢管并铺设了 2.6 km 长度的管道,至今已经铺设了超过 400 km 的管道长度,成功应用于加拿大 Alberta 省北部永久冻土地带。

英国 BP 公司 1995 年开始与钢铁和制管企业合作,开发了 X100 管线钢钢管,并进行了冶金、理

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化性能评价、可焊性评估等试验[13]。欧洲钢管公司也生产出了几百吨 X100 管线钢,钢板厚度可达 20 mm,用来制造口径 914 mm 的钢管,但其焊接问题还没有得到有效解决[14]。加拿大正考虑用 X100 建造阿拉斯加斜北坡到 Noethern Alberta 的管线,更高等级的 X120 或 X130 也正在开发之中[2]。

国外 X80 管线钢生产技术已基本成熟,而 X100 以上钢级管线钢还处于研究或试制阶段。X100 以上钢级管线钢的研究和开发主要存在如下问题[15]:

(1) 母材和焊缝金属强度的匹配与 HAZ 和焊缝金属的韧性之间的矛盾;

(2) 屈强比的升高与稳定塑性变形能力的矛盾;

(3) 止裂韧性与壁厚减薄之间的矛盾;

(4) 目前还没有 X100 或更高钢级的通用标准,只有加拿大将 X100 钢级纳入其标准 CSAZ245.1 - 2002 中。

4.2 我国在管线钢发展方面存在的差距

宝钢和武钢是我国管线钢发展比较成熟的厂家,到目前为止,我国投入实际应用的钢管大部分是处于 X52～X65 之间的管线钢,对于 X70 钢级以上的管线钢应用还是空白。在中国石油天然气集团公司在陕西主持召开的"西气东输"X70 大口径管线用钢板卷及螺旋焊钢管国产化鉴定会上,由宝钢和武钢生产的 X70 级管线钢钢板卷通过鉴定,标志着我国 X70 管线钢板已进入正常生产轨道,填补了国内 X70 钢级管线钢生产的空白,使我国管线钢的生产技术水平提升到一个新的高度。但应该看到,我国管线钢的开发与国际上还有很大的差距,一些发达国家早在 20 世纪 70 年代就用 TMCP 工艺代替了热轧和正火,将生产出的 X70 钢应用于工程建设中,20 世纪 80 年代德国开始应用 X80 级管线钢,而我国同钢级管线钢的开发与应用整整比发达国家晚了近 30 年!国外在 X100、X120 及 X130 管线钢的研究与开发中已经获得了巨大突破,X100 管线钢将立即投入使用,而我国的管线钢研究还基本处于 X80 钢级阶段,对 X100 钢级管线钢的研究极少。

5 结 语

管线钢发展的最新趋势是:高纯净、高强度、高韧性、可焊性强及高抗腐蚀性。这就决定在生产中进行冶炼工艺选择时,仅考虑炉外精炼的功能和控制技术是不够的,还应考虑到各个生产环节上的诸多因素,进行复合冶炼。实践证明:合金成分调整、冶金技术的发展和 TMCP 工艺之间的最佳配合是高钢级管线钢开发中的关键。

随着环境保护要求的提高,我国能源结构将产生重大变化,油气管线的建设任重而道远,我国管线钢的开发与应用虽获得较大成绩,如 X70 钢的实际应用,X80 钢的深入研究等,但与国外还有很大的差距,国外已经发展到质量要求更高的 X100、X120 甚至 X130 级。我国应以 X70 钢的成功开发为起点,搞好技术进步和工艺创新,促进我国管线钢的发展。

[参考文献]

[1] 肖 冶. 国内外油气管道现状及发展趋势[J]. 焊管,1992,15(1):42～46.

[2] 钱百年,国旭明,李晶丽,等. 高强度管线钢 X80 的焊接研究[J]. 焊接,2002,(8):14～17.

[3] 江士昂. 超过工业标准的 Amoco 管线管规格[J]. 石油规划设计,1990(3).

[4] 贾宝军,郑 琳,郭 斌. 武钢管线钢生产情况及发展规划[J]. 焊管,2001,24(1):32～38.

[5] 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.

[6] Taira T, Kobayashi Y, Matsumoto K, et al. Resistance of Pipeline Steels to Wet Sour Gas. Proceeding of the First International Conference on Current Solution to Hydrogen Problems in Steels. Washington D C:1982,173.

[7] 高惠临,董玉华,周好斌. 管线钢的发展趋势与展望[J]. 焊管,1999,22(3):4～8.

[8] Kay D AR. Luw K, Mclena A Sulfide Inclusions in Steel[J]. A S M,1975,23.

[9] 李桂荣,王宏明. 管线钢冶炼工艺的特点[J]. 特殊钢,2002,23(5):23～26.

[10] 曹长娥. X100 管线钢的开发[J]. 焊管,1999,22(2):53～26.

[11] Hillenbrand I H G. Production and service behavior of high - strength large - diameter pipe[R]. Pipe Dreamer's Conference, Yokohama,2002,203～216.

[12] Alan Glover. Application of grade 550 and grade 690 in arctic climates[R]. Pipe Dreamer's Conference, Yolohama,2002,33～52.

[13] Hammond J dt al. Challenges of girth welding X100 linepipe for gas pipeline[R]. Pipe Dreamer's Conference, Yokohama,2002,931～955.

[14] Schwinn V et al. Production and progress of plates for pipes with strength leval of X80 and above[R]. Pipe Dreamer's Conference, Yokohama,2002,339～345.

[15] 黄开文. 国外高钢级管线钢的研究与使用情况[J]. 焊管,2003,26(3):1～10.

(收稿日期:2004 - 01 - 05)

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net