

抗氢致开裂(HIC)管道用钢设计

孙雯芬^{1*}, 辛彪², 陈锦芳², 叶超³

(1. 中国石油管道学院, 河北廊坊 065000; 2. 中国石油管道公司(管道销售公司), 河北廊坊 065000; 3. 中国石油天然气管道局, 河北廊坊 065000)

摘要:从国内的实际出发,在研究陕京、忠武及西气东输输气管道管材设计的基础上,从管材化学成分、钢材冶炼(真空脱气、钙处理)、晶粒度、硬度、非金属夹杂物形状等方面提出抗氢致开裂(HIC)管道用钢的设计要求。

关键词:管道用钢;氢致开裂;成分设计;冶炼要求

中图分类号:U174

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0207-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.07.052

Design of anti-hydrogen induced cracking (HIC) pipeline steel

SUN Lang-fen^{1*}, XIN Biao², CHEN Jin-fang², YIE Chao³

(1. China Petroleum Pipeline College, Langfang 065000, China;

2. Petrochina Pipeline Company (Pipeline Marketing Company), Langfang 065000, China;

3. CNPC China Petroleum Pipeline Bureau, Langfang 065000, China)

Abstract: The pipe designs of Shanjing, Zhongwu and West-to-East natural gas transmission project are analyzed. According to the actual situation in China, the design demands for design anti-hydrogen induced cracking (HIC) pipeline steel are then put forward from the aspect of the chemical composition of the pipe, steel smelting (vacuum degassed calcium treatment), grain size, hardness, shape of nonmetallic inclusions, etc.

Key words: pipeline steel; hydrogen induced cracking; composition design; smelting requirements

氢致开裂是指钢材在酸性环境中,由于电化学反应产生的氢原子进入金属材料内部而产生的阶梯形裂纹,简称HIC^[1-2]。HIC可使管线钢在没有明显预兆的情况下突然开裂,破坏性和危害性极大^[3]。因此,发展具有良好的抗氢致开裂(HIC)性能的管道用钢是十分必要的,抗HIC性能是高压输送含酸性介质的管线用钢的一项不可缺少的技术要求。

抗HIC管线钢是管道用钢系列的一个组成部分,是最高层次水平的管线钢。近年来,国内较大的钢铁企业如宝钢、武钢等在对引进钢种和工艺消化吸收的基础上,通过对高韧性管线钢的研究开发和对原有的X系列管线钢的优化,已较好地掌握了高强度、高韧性管线钢生产技术,形成了自己的X系列管线钢生产体系。产品已广泛用于国内外重大输油输气管线工程。然而,在抗HIC管线钢的生产上,由于装备水平的限制,国内钢铁企业与国外少数钢铁强国的一些生产厂家的生产水平相比还有很大的差距。目前国内生产的管线钢仅能用于输送净化天然气,尚不具备生产输送酸性气体管线钢的能力。

鉴于国内管线钢的生产水平,要生产出优质抗

HIC管道用钢,应从钢材的化学成分、组织性能、工艺参数以及炼制、热轧等发面入手,生产出适合我国国情的酸性环境用钢。

1 国内4条主要输气管线用钢抗HIC性能分析

1.1 抗HIC性能的试验

选择陕京管线、忠武管线、西气东输管线等国内4条主要输气管线用钢,按照NACE TM 0284—96进行抗HIC性能试验。试验溶液选用NACE TM 0284—96的A溶液,试验时间96 h,试验结果参见表1^[4-5]。

1.2 国内4条主要输气管线用钢化学成分要求

国内4条主要输气管线用钢化学成分要求参见表2。

1.3 国内4条主要输气管线用钢的冶金要求

国内4条主要输气管线用钢的冶金要求参见表3。

1.4 国内4条主要输气管线用钢的硬度要求

国内4条主要输气管线用钢的硬度要求参见表4。

表 1 国内 4 条主要输气管线用钢抗 HIC 性能的试验结果

管道材料	试验溶液	试验时间/h	试样类型	试样外观	抗 HIC 性能/%		
					CLR	CTR	CSR
陕京气管线 X60, SSAW, φ660 × 7.1 mm, 沙市制管	A	96	焊缝	无氢鼓泡	0	0	0
			母材	无氢鼓泡	7.27	1.67	0.32
忠武气管线 X60, SSAW, φ711.2 × 8 mm, 武钢板材, 沙市制管	A	96	焊缝	有氢鼓泡	0.07	0.002	0.0001
			母材	有氢鼓泡	0.11	0.050	0.0003
涩宁兰气管线 X60, SSAW, φ711 × 7.9 mm, 宝钢板材, 青县制管	A	96	焊缝	无氢鼓泡	0	0	0
			母材	无氢鼓泡	8.49	1.56	0.41
西气东输气管线 X70, SSAW, φ1400 × 10.3 mm, 宝钢板材, 青县制管	A	96	焊缝	无氢鼓泡	0	0	0
			母材	无氢鼓泡	4.26	1.14	0.24

表 2 国内 4 条主要输气管线用钢化学成分要求 (最高质量分数)

元素	陕京管线	忠武管线		涩宁兰管线	西气东输管线
	X60	WX52	X60	X60	X70
C	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09
Mn	1.55	1.40	1.50	1.45	1.60
Si	0.35	0.40	0.40	0.35	0.35
P	0.025	0.020	0.020	0.018	0.020
S	0.01	0.004	0.004	0.008	0.005
V		0.06	0.06	0.06	0.06
Nb	Nb + V + Ti 之和小于 0.12	0.06	0.06	0.06	0.06
Ti		0.06	0.06	0.06	0.04
C _{eq}	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
P _{cm}	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

注: C_{eq} = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15; P_{cm} = C + V/10 + Mo/1.5 + (Cr + Mn + Cu)/20 + Si/30 + Ni/60 + 5B。

表 3 国内 4 条主要输气管线用钢的冶金要求

	陕京管线	忠武管线	涩宁兰管线	西气东输管线
制管用钢材	细晶粒的镇静钢	须为吹氧转炉或电炉冶炼并经真空脱气和钙处理的细晶粒纯净的镇静钢	须为吹氧转炉或电炉冶炼并经真空脱气和钙处理的细晶粒纯净的镇静钢	须为吹氧转炉或电炉冶炼并经真空脱气和钙处理的以针状铁素体组织为主的细晶粒纯净镇静钢
钢板	控轧或正火态生产	须用控轧技术生产	须用控轧技术生产	须用控轧技术生产
晶粒度	ASTM E112 No. 9 或更细	ASTM E112 No. 10 或更细	ASTM E112 No. 9 或更细	ASTM E112 No. 10 或更细
带状组织和非金属夹杂物		钢中非金属夹杂物应球化, 并无明显的纤维状结构或夹杂物 (小于等于 2.5 级)。钢中 A、B、C、D 类非金属夹杂物应小于等于 2.0 级 (ASTM E45A)	钢中 A、B、C、D 类非金属夹杂物应小于 2.0 级, 并无明显的纤维状结构或夹杂物	钢中非金属夹杂物应球化, 并无明显的纤维状结构或夹杂物 (小于等于 2.5 级, GB 14299)。钢中 A、B、C、D 类非金属夹杂物应小于等于 2.0 级 (ASTM E45A) 总和不得大于 8

表4 国内4条主要输气管线用钢的硬度要求

位置	陕京管线	忠武管线		涩宁兰管线	西气东输管线
	X60	X52	X60	X60	X70
焊缝及热影响区硬度	≤240Hv10	≤210Hv10	≤220Hv10	≤220Hv10	≤245Hv10

1.5 试验结果讨论

从表1~表4可以看出,忠武气管线和西气东输气管线的钢管抗HIC性能好于陕京气管线和涩宁兰气管线钢管的抗HIC性能。这主要是因为,在制订陕京气管线和涩宁兰气管线用钢技术条件时,考虑到输送介质较纯净,因此对管材没有提出抗HIC性能指标要求,在管材冶金方面不明确规定要真空脱气和钙处理,并放宽了管材中硫的最大含量控制。但考虑到管线在运行过程中有可能短期内输送有一定湿度和硫化氢含量偏高的气体,因此管材也要有一定抗HIC的能力,为此对管材在硬度、非金属夹杂物形状等方面的指标提出了相应的要求。从表4的试验结果来看,陕京气管线和涩宁兰气管线管材的抗HIC 3项敏感性指标低于CLR=15%、CTR=5%、CSR=2%的临界敏感性指标值,说明陕京气管线和涩宁兰气管线管材有一定的抗HIC性能,满足实际工况的需要。在制订忠武气管线和西气东输气管线用钢技术条件时,对管材提出了抗HIC性能要求。从试验结果来看,忠武气管线和西气东输气管线管材的抗HIC 3项敏感性指标远低于CLR=15%、CTR=5%、CSR=2%的临界敏感性指标值,说明忠武气管线和西气东输气管线管材的抗HIC性能良好。

2 具有一定抗HIC能力的管线钢技术指标确定原则

由以上分析可见,要使我国管道用钢具有一定的抗HIC能力,在参照国外各油气公司和部分管线用钢技术标准的基础上,必须满足化学成分、冶金工艺等方面的要求。

2.1 化学成分设计

化学成分要求是对管线钢的基本要求,是保证钢材质量、力学性能以及焊接性能的基础^[6]。

2.1.1 降碳、控锰

降低碳含量有助于减少偏析,提高抗HIC性能。实践表明,碳质量分数在0.005%以下能够有效阻止HIC的产生并提高现场焊接性能。但是,当碳质量分数小于0.01%时,会导致焊接热影响区的晶界开裂,焊接热影响区的韧性和抗HIC性能恶

化,特别是在含Nb的钢中。因此,抗HIC管线钢优化的碳含量应控制在0.01%~0.04%为宜。

Mn作为一个主要的添加元素来提高钢的强度与韧性,降低韧脆转变温度。但是,对抗HIC管线钢,在碳含量相对较高的情况下,因为锰具有较大的偏析倾向,对抗HIC不利,锰含量不宜过高。当钢中的碳质量分数为0.05%~0.15%时,锰质量分数至多为1.2%才能保证良好的抗HIC性能。

2.1.2 降磷、硫

磷与硫通常是不可避免的有害元素,在超纯净钢冶炼中,尽可能地降低磷、硫的含量,有助于改善管线钢的抗HIC性能。具有较好抗HIC的管线钢的硫质量分数应控制在 10×10^{-6} 左右。

2.1.3 合理控制铌、钒、钛等微合金元素的含量

铌、钒、钛是管线钢中主要常用的微合金元素。铌能够起到沉淀强化、细晶强化、位错强化的作用,影响相变行为以及形成铌的碳氮化物,控制钢的组织 and 性能,并且铌与钛复合加入时更有利于细晶强化作用,在氮被钛固定的情况下,当铌的质量分数大于0.06%时,它的作用不再十分明显,这是因为铌在奥氏体中的溶解度是0.03%。因此,铌在管线钢中的加入量一般为0.04%左右。

钛是细晶强化的有效元素,研究表明,微钛处理时,铌钛复合添加比单独加入铌或钛时能够更加细化微观组织,使晶粒尺寸从10 μm减少到3 μm。

在低碳贝氏体管线钢中,由于钛/氮、铌/碳的细化作用,钒主要通过析出起强化铁素体的作用。

2.1.4 合理控制镍、铬、铜等低合金元素的含量

铬、铜、镍主要是通过改善基体的抗腐蚀能力来提高HIC性能。

在pH>5时,铜、镍可以在钢管的表面形成一层保护膜,有效阻止氢的侵入,提高钢的耐腐蚀性能和抗HIC性能,镍能有效地消除铜的不利影响。Cu质量分数大于0.22%能够有效地防止HIC。但是当管线钢服役环境的pH小于一定值时,不能单独依靠铜、镍作用来提高其抗HIC性能。

铬的加入能够有效提高硬度,少量铬加入与中

心偏析不相关。在钢中加入质量分数 0.5% 铬使热轧板的强度达到 X80 水平而不损害抗 HIC 性能。

2.1.5 控钼、硅含量

钼能有效地影响贝氏体相变特性,有效地提高贝氏体含量,获得单一组织,从微观组织结构上提高抗 HIC 性能,此外,钼通过相变强化提高强度。加入质量分数 0.3% 的钼能够使拉伸强度急剧升高,而屈服强度升高幅度很小,这样不仅提高强度,而且有利于降低钢材的屈强比。一定数量的钼还能有效消除中心偏析,在低碳钢中效果更为明显,这样能够提高钢材的抗 HIC 性能。

硅含量的增加,导致基体及焊接热影响区的 M* 含量增多,不仅使焊接热影响区的韧性恶化,而且会使抗 HIC 性能降低,影响焊接性能及板坯表面质量。从焊接热影响区韧性的角度出发,降低硅含量是有益的;而钼含量增加伴随着焊接热影响区的上贝氏体向下贝氏体转变。因此,钼的加入量(质量分数)在 0.2% ~ 0.3% 为适合。

2.2 冶炼、轧制要求

HIC 不在于腐蚀本身,而在于析出的氢原子在非金属夹杂物、成分偏析、组织偏析及硬化的二相粒子附近的聚集、结合。因此减少这些夹杂的数量及降低偏析是抗 HIC 钢冶炼的基本原则,通过预处理、炉外精练、钙处理、深脱硫等先进的炼钢技术,降低 P、S 等有害元素的数量。

采用控轧技术可以合理地控制钢的微观组织,减少偏析,并使组织均匀、细化,使其具有良好的性能匹配。

鉴于国内各钢厂的冶炼水平及国内输气管线的运行工况,目前国内提高管线钢的抗 HIC 性能可主要从以下方面考虑。

(1) 须为吹氧转炉或电炉冶炼并经真空脱气和钙处理的细晶粒纯净镇静钢。

(2) 钢板须用控轧技术生产。

(3) 晶粒度应满足 ASTM E112 No. 10 或更细的要求。

(4) 钢中非金属夹杂物应球化,并无明显的纤维状结构或夹杂物(小于等于 2.5 级,GB 14299)。钢中 A、B、C、D 类非金属夹杂物应小于等于 2.0 级(ASTM E45A),总和不得大于 8。

3 结论

(1) 由于管材中硫等化学成分含量的控制以及冶金要求的提高,使得忠武输气管线用钢、西气东输管线抗 HIC 性能明显提高。

(2) 具有抗 HIC 性能的管道用钢在化学成分设计上应合理控制碳、锰、磷、硫、铌、钒、钛等成分的含量。

(3) 在冶金过程中应采用适当的细化晶粒、使夹杂物球化等工艺来提高管材的抗 HIC 性能。

参考文献

- [1] 四川石油管理局勘察规划设计院六室. 含硫天然气的腐蚀与防腐[J]. 气田建设, 1978, (1): 28 - 29.
- [2] Barts M H, et al. Effect of hydrogen generated by corrosion of steel [J]. Corrosin, 1948, 4(5): 187 - 206.
- [3] 张旺峰, 梁永芳, 朱金华, 等. 石油专用管材的氢致开裂研究 [J]. 西安公路交通大学学报, 1998, 18, (3): 32 - 34.
- [4] 林雪梅. 管线钢和容器钢的氢诱发裂纹 [J]. 天然气与石油, 2001, 19, (2): 32 - 37.
- [5] 尹成先, 兰新哲, 刘伟, 等. 高强度天然气输送管抗氢致开裂试验研究 [J]. 石油机械, 2003, 31(S1): 8 - 11.
- [6] 高惠临. 管线钢 [M]. 太原: 山西科学技术出版社, 1995: 182 - 202. ■

赢创薄膜涂层工厂正式投产运行

2016 年 6 月, 赢创工业集团位于德国马尔基地的复合薄膜涂层材料工厂正式投产, 所生产的涂层材料将用于耐有机溶剂纳滤膜(OSN)以及气体分离膜。新工厂的启动还标志着第三代 DuraMem® 与 PuraMem® 薄膜的正式投产。全新产品预计于 2016 年下半年进入市场。

耐有机溶剂纳滤技术在有机溶剂相下具有极佳的材料分离效果。作为这一创新技术领域的全球领先者, 赢创旗下拥有 DuraMem® 与 PuraMem® 两大疏水性聚酰亚胺分离膜品牌, 其主要用于有价值的均相催化剂的高效

回收、溶剂回收以及天然油脂的温和加工。

在新近投产的复合薄膜涂层材料工厂中, 分离膜上均被涂上特种有机硅或其他材料。得到的复合膜片经过进一步生产加工, 再转变为耐溶剂或气密型螺旋缠绕膜组件。由赢创制造的这种有机硅涂层是决定分离膜分离特性的关键要素。

由于膜涂层的定制精细度达到分子级别, 赢创的膜技术拥有能耗低、高得率、分离精度极佳的优势。(方圆)