

抗酸性 X70MS 直缝埋弧焊管的研制*

黄晓辉^{1,2}, 毕宗岳^{1,2}, 牛 辉^{1,2}, 张世涛^{1,2},
牛爱军^{1,2}, 吴佩军^{1,3}, 陈长青^{1,2}

(1. 国家石油天然气管材工程技术研究中心, 陕西 宝鸡 721008;

2. 宝鸡石油钢管有限责任公司, 陕西 宝鸡 721008;

3. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065)

摘 要: 采用低 C、低 Mn、合金化设计和超净化冶炼制造的 X70MS 抗酸性钢板, 通过控制焊接接头硬度、焊接热输入以及钢管残余应力等, 开发制造出了 X70MS 抗酸性直缝埋弧焊管, 并对焊管管体和焊缝组织性能进行了研究。结果表明, 管体和焊缝的硬度均小于 250HV₁₀, 0℃下母材冲击功大于 410 J, 焊接接头冲击功大于 168 J; 按照 NACE-0284 标准进行 HIC 测试, 管母和焊接接头裂纹敏感率(CSR)、裂纹长度率(CLR)及裂纹厚度率(CTR)均为 0; 按照 NACE-0177 标准进行 SSCC 测试, 采用 A 溶液, 在 72% R_{el} 及 90% R_{el} 载荷下, 管母和焊接接头均未出现断裂, 管材表现出良好的力学性能和耐酸性。

关键词: 焊管; X70MS 钢板; 抗酸性; 直缝埋弧焊接

中图分类号: TE988.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-3938(2014)06-0005-06

Development of X70MS Grade Acid-resistance SAWL Pipe

HUANG Xiaohui^{1,2}, BI Zongyue^{1,2}, NIU Hui^{1,2}, ZHANG Shitao^{1,2},
NIU Aijun^{1,2}, WU Peijun^{1,3}, CHEN Changqing^{1,2}

(1. National Petroleum and Gas Tubular Goods Engineering Technology Research Center, Baoji 721008, Shaanxi, China;

2. Baoji Petroleum Steel Pipe Co., Ltd., Baoji 721008, Shaanxi, China;

3. School of Material Sciences and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: The X70MS grade acid-resistance steel plate was produced by using the technology of low carbon, low manganese, microalloying design and clean smelting. By controlling the hardness of welded joints, welding heat input and the residual stress of steel pipe, the X70MS grade acid-resistance SAWL pipe was developed. Test results showed that the hardness of pipe body and weld both are less than 250 HV₁₀. Under 0℃, the impact energy of base metal is greater than 410 J, and the impact energy of welded joint is greater than 168 J. The HIC tests were conducted in accordance with the NACE-0284 standard, the cracking sensitivity(CSR) of base metal and welded joints, the crack length ratio(CLR), and the crack thickness ratio(CTR) are all zero; The SSCC tests were conducted in accordance with NACE-0177 standard by using A solution under 72% R_{el} and 90% R_{el} loading, the fracture did not appear in base metal and welded joints, the pipes showed good mechanical properties and acid resistance.

Key words: welded pipe; X70MS steel plate; acid resistance; longitudinal submerged-arc welding

*基金项目: 国家科技支撑计划(2011BAE25B03)。

0 前 言

H₂S 是石油和天然气中最具有腐蚀作用的有害介质之一,其中氢致开裂(HIC)和硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)是 H₂S 酸性腐蚀的主要形式,制约着油气输送管道的安全服役^[1]。我国大部分油气田中含有 H₂S 且浓度含量较高,对抗酸管的需求量较大,特别是载荷 H₂S,在苛刻的酸性环境中,管线钢的强度级别目前仅限于 X65 钢级。但是通过技术改进,国外已试制出 X70MS 抗 H₂S 腐蚀埋弧焊管,大大节约了集输管道建设成本,但制管技术严格保密。因此,笔者旨在开发出国产 X70MS 高钢级抗 H₂S 腐蚀管,满足国内外酸性油气田高压大流量输送需要。本研究主要从 X70MS 抗酸管制造中的特殊性,如炼钢要求、化学成分、硬度要求和腐蚀试验等进行了研究。

1 X70MS 耐酸管线钢的开发

1.1 炼钢

酸性钢管所用管线钢按照 API SPEC 5L(45 版)标准要求应为纯净镇静钢,即要求钢材的纯净度较高,保证低的 S 和 P 等杂质元素含量,并要控制管线钢的夹杂物大小和形状,这是因为夹杂物引起的氢致开裂决定于它的形态^[2]。抗酸性 X70MS 钢板采用全流程超洁净化炼钢技术,采用精料及高效铁水预处理和精炼工艺,严格控制 S 和 P 等危害元素含量,控制夹杂物数量和尺度,特别注意对 II 型 MnS 夹杂物的控制,避免夹杂物在轧制过程中发生变形,或沿轧制方向成为线状或长条状,从而避免管线钢的各向异性,提高其抗 HIC 性能^[3]。

在 TMCP 轧制工艺中,通过第一阶段的奥氏体再结晶,控制轧制细化奥氏体晶粒,通过在奥氏体未再结晶区的累积形变,增加了相变的形核点,为了细化抗酸性 X70MS 钢板相变组织和降低带状组织级别,将冷速控制在 13~15 °C/s,终冷温度控制在 580~610 °C,通过轧制后快冷得到细化的组织,提高管线钢的抗 HIC 性能^[4]。

1.2 成分设计

X70MS 抗酸性钢管化学成分中 C、碳当量、P 和 S 含量相对要低,要求较为严格,尤其是对

S 的控制,而 Mn, Si, Nb, V 和 Ti 的变化依不同钢厂自行而定。优良的抗 SSCC 能力要归于低的碳当量,尤其是低的裂纹敏感系数(Pcm)^[5-6]。管线钢中 C 和碳当量的增加会使钢在热轧状态下生成对氢鼓泡敏感性最为有害的马氏体组织,降低 C 和碳当量可以提高管线钢的抗 H₂S 腐蚀性能。P 易偏析产生带状组织,在热轧过程中形成对 HIC 敏感的低温转换硬组织带, HIC 经常沿组织带扩展。S 能促进 HIC 发生,是极为有害的元素, S 与 Mn 生成的 MnS 夹杂是 HIC 最易成核的位置,含 S 高的管材其抗 SSCC 性能也较差。Mn 用来提高 X70MS 管线钢的强度,但 Mn 含量过高对管线钢的焊接性造成不利影响,有可能导致在管线钢铸坯内发生 Mn 偏析。添加一定的 Cr, Ni 和 Cu 可弥补 X70MS 降 C 和降 Mn 造成的强度损失,并增加抗酸性。一般认为,管线钢中单独加入 Si, Nb, V 和 Ti 等元素对氢致裂纹敏感性有影响,但是影响不大^[7-11]。对 X70MS 耐酸钢板进行成分设计后轧制,化学成分见表 1。对开发出的 X70MS 进行多视域夹杂物观察,几乎未见尖角的夹杂物,带状组织 0.5 级,非金属夹杂仅存在 DS 类细系 0.5 级, X70MS 板材边部和壁厚中心组织均匀一致,金相组织如图 1 所示,组织以细晶粒 B_粒+少量 P 为主,晶粒度 11,开发出的 X70MS 板材基本实现了超低偏析、超低夹杂和超细晶化。

表 1 X70MS 耐酸钢板化学成分 %

试样	w(C)	w(Si)	w(Mn)	w(P)	w(S)
X70MS	0.04	0.28	1.25	0.01	0.001 2
API 要求	≤0.10	≤0.45	≤1.60	≤0.020	≤0.002
试样	w(Cu+Ni+Cr)	w(Nb+V+Ti)	w(Al)	Pcm	
X70MS	0.53	0.116	0.04	0.14	
API 要求					≤0.22



图 1 X70MS 耐酸钢板金相组织 500×

2 X70MS 直缝埋弧焊管制造技术

2.1 管体低残余应力控制

钢管制造过程中的残余应力会严重影响钢管的 HIC 和 SSCC 结果，制造过程中的内应力会促使微观裂纹形成，像陷阱一样吸收着氢原子。所以，抗酸管的环向、轴向及径向需具有小的尺寸偏差，更高的尺寸稳定性，这样有利于得到更小的残余应力，有利于抵抗 SSCC 应力腐蚀。

因此，选择适当预弯模具的曲率半径、铣边坡口角度、JCO 成型模具的曲率半径、压制次数以及扩径工艺来控制钢管制造过程的残余应力。尤其是采用整体扩径工艺可降低钢管的残余应力，扩径可以使直缝埋弧焊管残余应力分布更加均匀，幅值更低，经过多种扩径试验后选择 0.83% 的扩径率对钢管进行扩径，扩径后钢管椭圆度均 ≤ 2 mm。采用环切法现场测量残余应力（如图 2 所示），径向弹复量和轴向弹复量均为 0，环向弹复量为 29 mm，低的弹复量有利于提高 X70MS 抗酸直缝焊管管体及焊缝的抗 SSCC 腐蚀性能。

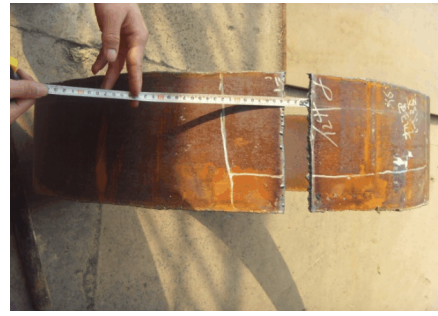


图 2 X70MS 耐酸管环切法后测量残余应力

2.2 焊接接头组织控制

为抵抗焊接接头软化并降低焊接接头硬度，对 X70MS 耐酸板材经过焊接参数匹配试验后，采用最优的热输入得到合适的熔深^[12]。依据表 2 焊接工艺参数进行 $\phi 813$ mm \times 17.5 mm 直缝埋弧焊管试制，试制采用自主研发的两种超低 S、P 含量高洁净度的焊丝 ZY1 和 ZY2，结合林肯 995N 焊剂进行多丝焊接，焊接过程中，调节焊丝角度和焊丝伸长量，杜绝焊缝噉嘴在内焊趾根部存在的高拉伸应力，使焊接接头具备优良的抗 SSCC 应力腐蚀能力。

合金元素影响着焊缝的组织 and 性能，X70MS

表 2 X70MS 耐酸直缝焊管试制焊接工艺参数

焊道	电源	焊丝	焊剂	焊接电流/A	焊接电压/V	焊速/(m/min)	线能量/(kJ/cm)
内焊	1 st 丝	DC+	ZY1	950	33	1.7	11.1
	2 nd 丝	AC+	ZY1	750	35		9.3
	3 rd 丝	AC+	ZY1	650	37		8.5
外焊	1 st 丝	DC+	ZY2	1 130	35	1.7	14.0
	2 nd 丝	AC+	ZY2	850	38		11.4
	3 rd 丝	AC+	ZY2	650	40		9.2

耐酸管焊缝的化学成分见表 3。由表 3 可知，焊缝中 C、Mn、P 及 S 含量也极低，Cr、Ni、Cu 及 Mo 等合金元素既可提高强度，也可增加 X70MS 耐酸管焊缝的耐腐蚀性能。

针对 X70MS 抗酸焊管内焊硬度易于超标现象，选用强度稍低的 ZY1 焊丝进行内焊。为弥

补焊接接头强度损失，选用强度稍高的 ZY2 焊丝进行外焊。

X70MS 耐酸管焊接接头组织如图 3 所示。经过金相组织分析，焊缝组织为 IAF+B 粒，内焊趾组织为 B 粒，HAZ 组织为 B 粒。裂纹遇到 IAF 或 B 粒时会弯曲前行，有时被阻断，阻断后会在

表 3 X70MS 耐酸管焊缝化学成分

位置	w(C)	w(Si)	w(Mn)	w(P)	w(S)	w(Cu)	w(Ni)
内焊缝	0.040	0.27	1.38	0.012	0.003 4	0.17	0.20
外焊缝	0.041	0.27	1.39	0.013	0.003 5	0.17	0.20
位置	w(Cr)	w(Ti)	w(Mo)	w(V)	w(Al)	w(Nb)	w(B)
内焊缝	0.21	0.016	0.08	0.028	0.016	0.031	0.001
外焊缝	0.21	0.016	0.07	0.028	0.016	0.031	0.001

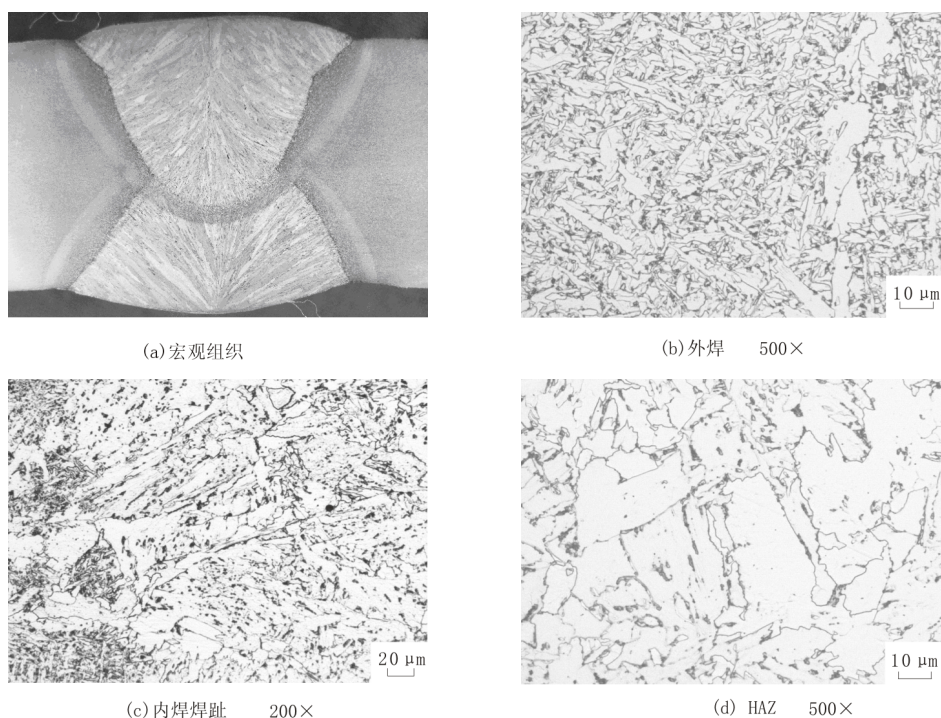


图 3 X70MS 耐酸管焊接接头组织

BF 偏多的位置重新引起裂纹源并继续延伸，裂纹的终止处一般也都在 IAF 或 B_粒 部分^[13-14]。所以 X70MS 抗酸焊管焊接接头中的 IAF 或 B_粒 具有良好的止裂作用和抗 SSCC 性能。

3 X70MS 直缝埋弧焊管力学性能

3.1 硬度检测

对于耐酸性焊管，标准明确要求其母材、焊缝及 HAZ 的硬度值不应超过 250HV₁₀，这是因为硬度值对 HIC 有较大的影响。研究表明，材料强度越高，硬度越大，HIC 敏感性越强。

控制硬度是控制管体和焊接接头抗 SSCC 敏感性的关键。焊接工艺影响着焊接接头组织形态和晶粒大小，热输入线能量大小通常对焊接接头冲击韧性和硬度变化影响很大^[12]。线能量大，冷却速度慢，易于形成晶粒粗大的组织，HAZ 区域易于软化，焊接接头硬度虽然降低，但韧性往往会大幅度下降。线能量小，冷却速度快，易于形成脆硬组织，焊接接头硬度往往会超过 250HV₁₀。采用最优的热输入，得到了如图 4 所示的焊接接头硬度分布图，焊接接头硬度都低于 250HV₁₀，符合 API SPEC 5L(45 版)标准要求。

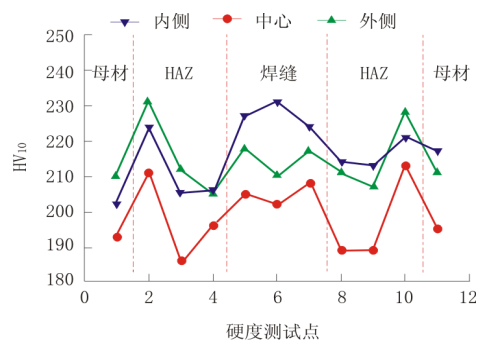


图 4 焊接接头硬度分布图

由于钢板中没有 Mo，且碳当量低，微观结构得到了更好的控制，也获得了理想的母材和焊缝硬度差异，焊缝中 IAF 和 HAZ 中 B_粒 的存在是硬度波动的原因，也造就了焊接接头良好的韧性和抗 HIC 敏感性。

3.2 拉伸及弯曲性能

表 4 为 X70MS 管母横向、焊缝拉伸及弯曲性能检测结果。由表 4 可见，管母横向及其焊缝强度适中，都符合 API SPEC 5L(45 版)标准要求。对焊缝进行正反弯试验，弯轴直径 180 mm，弯曲角度 180°，试验后的母材、HAZ 和焊缝或熔合线处都未见裂纹或破裂，符合 API SPEC 5L (45 版)标准要求。

表 4 X70MS 耐酸管拉伸及弯曲性能检测结果

试样	母材				焊缝	
	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	屈强比	伸长率/%	抗拉强度/MPa	弯曲结果
X70MS	521	600	0.87	48	614	未裂
API 要求	485~635	570~760	0.93	≥27	≥570	不开裂

3.3 断裂韧性

在 0℃下，两组管母 DWTT 剪切面积均为 100%，符合 API SPEC 5L(45 版)标准要求。图 5 为 X70MS 耐酸管夏比冲击试验结果，由图 5 可见，0℃下，母材、HAZ 和焊缝夏比冲击性能远高于标准要求，在不同温度下进行夏比冲击试验，焊缝和 HAZ 具有良好的韧性，-60℃的平均吸收功分别为 86 J 和 414 J，呈现出很好的低温韧性，裂纹要扩展就需很大能量，可见，焊接接头优异的低温韧性对 SSCC 有极强的抗力。

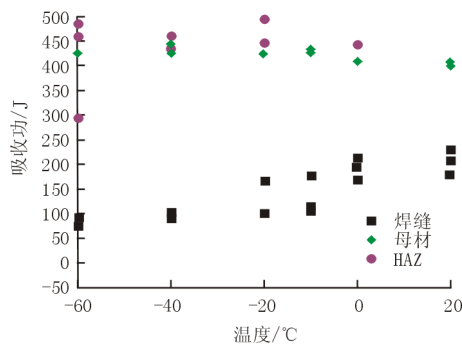


图 5 X70MS 耐酸管夏比冲击试验结果

4 X70MS 直缝埋弧焊管腐蚀性能

在酸性钢管中氢致开裂试验(HIC)及硫化物应力腐蚀开裂试验(SSCC)，是两项极其重要的试验指标，上述板材及焊接接头的化学成分、组织和硬度等要求都是为了保证 HIC 和 SSCC 试验结果。在 API SPEC 5L 中，HIC 试验应在 NACE TM0284 规定 A 溶液(环境)中进行，要求裂纹敏感率(CSR)≤2%，裂纹长度率(CLR)≤15%，裂纹厚度率(CTR)≤5%。SSCC 试验应根据 NACE TM0177 规定的 A 溶液中进行 720 h，试样的应力加载值为 $72\% R_{el}$ ，从试验介质中取出 SSCC 试样后，在 10 倍显微镜下对试样的拉伸面进行检查，并且要求拉伸表面不出现任何表面开裂或裂纹^[15]。

4.1 HIC 性能试验

依据美国腐蚀工程师协会标准 NACE TM 0284—2011《管线钢和压力容器钢抗氢致开裂评定方法》，对 X70MS 抗酸管在 H_2S 环境进行试验检测，溶液初始 pH 值为 2.7，试验结束时，测定溶液 pH 值为 3.7，浸泡 96 h 后，对 X70MS 抗酸管管母和焊接接头的 HIC 试样进行宏观检查，外表面未发现氢鼓泡现象。对金相剖面进行微观评定观察，管母和焊接接头每组 3 个 HIC 平行试样中，剖面上均无 HIC 裂纹，HIC 裂纹敏感率(CSR)、裂纹长度率(CLR)和裂纹厚度率(CTR)的测试结果均为 0 (见表 5)，管母和焊接接头 HIC 性能全部符合 API SPEC 5L(45 版)标准要求，表明试制的 X70MS 焊管对 HIC 不敏感。

表 5 X70MS 耐酸管 HIC 敏感参数测试结果

试样类别	$CSR/\%$	$CLR/\%$	$CTR/\%$
管母	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
焊接接头	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
API 要求	≤2%	≤15%	≤5%

4.2 SSCC 性能试验

依据美国腐蚀工程师协会标准 NACE TM 0177—2005《金属材料在含 H_2S 环境中抗硫化物应力腐蚀开裂性能试验方法》进行试验，加载方式采用四点弯曲法，腐蚀溶液为标准 A 溶液(硫化氢饱和和 5%NaCl +0.5%冰乙酸)，试验前溶液 pH 值为 2.7，试验后 pH 值为 3.9。对开发的 X70MS 抗酸管管母和焊接接头分别在 $72\%R_{el}$ 和 $90\%R_{el}$ 水平应力下加载 720 h。表 6 为 X70MS 耐酸管试样 SSCC 试验结果，图 6 为 X70MS 抗酸管加载后的表面宏观照片。结果表明，X70MS 抗酸管管母和焊接接头每组试样分别施加 $72\%R_{el}$ 和 $90\%R_{el}$ 拉伸应力时，全部试样均未发生 SSCC 开裂现象，管母和焊接接头 SSCC 性能全部符合 API SPEC 5L(45 版)标准要求。尤其是在 $90\%R_{el}$ 拉伸应力下，管母和焊接接头均未发生 SSCC 开裂现象，

表 6 X70MS 耐酸管试样 SSCC 试验结果

位置	施加应力水平	宏观开裂情况	微观开裂情况
管母	72% R_{eL}	均未开裂	均无裂纹
	90% R_{eL}	均未开裂	均无裂纹
焊接接头	72% R_{eL}	均未开裂	均无裂纹
	90% R_{eL}	均未开裂	均无裂纹



(a) 母材



(b) 焊接接头

图 6 加载 90% R_{eL} 试样 720 h 腐蚀试验后表面宏观照片

显示出 X70MS 抗酸管管母和焊接接头优异的抗 SSCC 性能。

5 结 论

(1) 采用超低 C、低 Mn 和全流程超洁净钢生产工艺技术获得的 X70MS 耐酸板材微观结构决定了钢板性能及其在制管期间得到较高的、一致的 HIC 试验结果的行为。

(2) 通过低应力成型技术及其合适的焊接工艺,得到了以良好低温韧性的细小 IAF 为主的焊缝组织,焊接接头硬度和强韧性达到良好的平衡。

(3) HIC 试验结果显示,管母、焊接接头表面均未发现氢鼓泡,试样剖面也无裂纹。在 72% R_{eL} 和 90% R_{eL} 两种应力下,母材、焊接接头试样均未发生 SSCC 开裂现象,表明开发的 X70MS 焊管具有较好的抗 HIC 和抗 SSCC 性能。

(4) 开发的抗酸性 X70MS 直缝埋弧焊管经过国家石油管材质量监督检验中心检测,力学性能和耐腐蚀性能全部符合 API SPEC 5L(45 版)标准要求,特别是抗 SSCC 应力水平远高于标准要求。

参考文献:

- [1] 龚卫斌. 酸性钢管与非酸性钢管标准对比与分析[J]. 标准科学, 2012(09): 69-72.
- [2] 李呐, 李晨光, 汤智涛, 等. 抗 H_2S 腐蚀管线管的开发[J]. 钢管, 2005, 34(05): 13-17.
- [3] 王斌, 李春福, 范舟, 等. 合金元素和控制轧制对低合金高强度钢抗硫化氢腐蚀的影响[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(09): 402-406.
- [4] 李家鼎, 李少波, 查春和, 等. 抗硫化氢腐蚀 X70MS 钢板及其生产方法: 中国, 201310275095.3[P]. 2013-10-09.
- [5] 张亮, 李晓刚, 杜翠薇, 等. 管线钢应力腐蚀影响因素的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(01): 62-65.
- [6] 周琦, 贾建刚, 赵红顺, 等. X60 管线钢在含 H_2S 及高温高压 CO_2 酸性溶液中的腐蚀特征[J]. 金属热处理, 2008, 33(05): 91-94.
- [7] 吕建华, 关小军, 徐洪庆, 等. 影响低合金钢材抗 H_2S 腐蚀的因素[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(02): 118-121.
- [8] 陶勇寅, 杜则裕, 李云涛. 管线钢硫化氢应力腐蚀的影响因素[J]. 天津大学学报, 2004, 37(04): 358-362.
- [9] 李鹤林. 天然气输送钢管研究与应用中的几个热点问题[J]. 中国机械工程, 2001, 12(03): 349-352.
- [10] 日本住友金属工业株式会社. 抗 HIC 性优良的管线钢及用该钢材制造出的管线管: 中国, ZL200480041358.3[P]. 2007-02-14.
- [11] 梁永昌, 李经涛, 莫德敏. 舞钢大厚度抗硫化氢腐蚀钢的开发[J]. 宽厚板, 2007, 13(05): 9-15.
- [12] 杜则裕, 陶勇寅, 李云涛, 等. 国产 X70 管线钢的硫化氢应力腐蚀性能及其焊接性[J]. 焊接学报, 2004, 25(05): 13-16.
- [13] 付俊岩. 含铌管线钢的焊接性和耐酸性[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013: 271-283.
- [14] 赵明纯, 单以银, 李玉海, 等. 显微组织对管线钢硫化物应力腐蚀开裂的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(10): 1087-1092.
- [15] 谢广宇, 唐荻, 武会宾, 等. X70 级管线钢硫化物应力腐蚀开裂实验研究[J]. 物理测试, 2008, 26(01): 26-29.

作者简介: 黄晓辉(1980—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事油气管材开发及焊接技术研究工作。

收稿日期: 2013-12-08

编辑: 罗 刚