

# 酸性环境 X70QS 管线管用无缝钢管的研制

李 艳, 赵兴亮, 刘江成, 张国柱  
(天津钢管集团股份有限公司, 天津 300301)

**摘要:** 介绍国产酸性环境 X70QS 管线管用无缝钢管的研发情况。简述 X70QS 管线管用无缝钢管的化学成分、生产工艺流程, 分析生产的  $\Phi 168.3 \text{ mm} \times 18.26 \text{ mm}$  规格 X70QS 管线管用无缝钢管的拉伸性能、冲击韧性、硬度、金相组织和抗腐蚀性能。分析认为: 该 X70QS 管线管用无缝钢管的各项性能指标可以满足标准和用户的需求。

**关键词:** 无缝钢管; 管线管; 酸性环境; X70QS; 力学性能; 抗腐蚀性能

**中图分类号:** TG335.71 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-2311(2019)03-0020-04

## Development of X70QS Seamless Steel Pipe for Linepipe for Sour Service

LI Yan, ZHAO Xingliang, LIU Jiangcheng, ZHANG Guozhu  
(Tianjin Pipe (Group) Corporation, Tianjin 300301, China)

**Abstract:** Introduced in this paper is the research and development of X70QS seamless steel pipe for linepipe for sour service. Briefed are the chemical composition and the manufacturing process flow of X70QS seamless steel pipe for linepipe. Analyzed are the tensile strength, the impact toughness, the hardness, the metallographic structure and the corrosion resistance of the produced  $\Phi 168.3 \text{ mm} \times 18.26 \text{ mm}$  X70QS seamless steel pipe for linepipe. The analysis shows that all the mechanical properties of the X70QS seamless steel pipe for linepipe can satisfy the requirements of relevant standards and the needs of users.

**Key words:** seamless steel pipe; linepipe; sour service; X70QS; mechanical properties; corrosion resistance

天津钢管集团股份有限公司 2010 年进行了酸性环境 X70QS 管线管用无缝钢管(简称 X70QS 无缝钢管)的相关研究, 并申请了相关专利。2015 年获得首个订单, 进行了批量生产。现对 X70QS 无缝钢管的生产研制情况进行介绍<sup>[1-4]</sup>。

### 1 X70QS 与 X65QS 性能对比

X65QS 是国内外应用最多的酸性环境用高钢级无缝管线管, API Spec 5L—2012《管线钢管规范》对 X70QS 与 X65QS 的化学成分、几何尺寸、探伤等的要求均相同, 主要差别集中在力学性能和抗腐蚀性能上。API Spec 5L—2012 标准对 X70QS 与

X65QS 的性能要求对比见表 1。同规格 X70QS 的延伸率要小于 X65QS 的。

### 2 材料设计

生产的 X70QS 无缝钢管规格为  $\Phi 168.3 \text{ mm} \times 18.26 \text{ mm}$ , 考虑到小规格厚壁管的特点, 以 C-Mn 为基础, 融入 Nb+V 微合金设计, 增加 Mo 元素的使用提高材料的淬透性并通过固溶强化和第二相弥散析出强化提高基体强度和高温强度, 能够提高铁素体对蠕变的抗力, 同时避免碳化物在高温下聚集, 起到弥散强化的作用。控制杂质元素 P、S、O、H 和五害元素(Pb、Sn、As、Sb、Bi)的含量, 控制夹杂物的形状和大小, 夹杂物通常是氢原子聚集点, 也是 SSC 裂纹源的起点, 如 MnS、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等<sup>[5-8]</sup>。虽然有研究<sup>[9]</sup>说明, Cu、Ni 在  $\text{H}_2\text{S}$  环境下腐蚀试样

李 艳(1980-), 女, 硕士, 高级工程师, 从事无缝钢管的研发工作。

表1 API Spec 5L—2012 标准对 X70QS 与 X65QS 的性能要求对比

| 项目    | 屈服强度/MPa | 抗拉强度/MPa | 冲击功/J | 屈强比  | 硬度 HV10 | 抗 HIC 性能 | SSC 性能         |
|-------|----------|----------|-------|------|---------|----------|----------------|
| X65QS | 450~600  | 535~760  | ≥45   | 0.93 | ≤250    | CSR≤2%,  | 若协商, 在 A 溶液中   |
| X70QS | 485~635  | 570~760  | ≥50   |      |         | CLR≤15%, | 按照 72%最小屈服强    |
|       |          |          |       |      |         | CTR≤5%   | 度加载 720 h, 不断裂 |

注: CSR为裂纹敏感率, CLR为裂纹长度率, CTR为裂纹厚度率。

后会在其表面产生一层钝化膜从而抑制腐蚀。在设计 Φ168.3 mm×18.26 mm 规格 X70QS 无缝钢管的化学成分时, 未考虑添加 Cu、Ni, 而是限制合金元素 Cu、Cr、Ni 含量, 保证稳定的碳当量。规定 N 含量的上限和 Al 含量, 保证  $w(\text{Al})/w(\text{N}) \geq 2$ 。控制较低的 C 含量, 并使碳当量  $\leq 0.39\%$ 。

### 3 生产工艺

炼钢工艺: 采用短流程纯净钢冶炼技术, EAF 电炉冶炼+LF 精炼+VD 真空处理+CCM 连铸。

采用 Φ168 mm PQF 高精度轧管机组进行轧制, 其轧管工艺: 管坯加热→穿孔→轧管→定(减)径→冷却→锯切→矫直→探伤→检验。

采用调质热处理工艺, 其工艺为: 淬火→回

火→矫直→管体探伤→定尺→管端探伤→水压试验→喷标→终检→戴管帽→入库。

### 4 性能分析

连续生产 9 炉、共 1 275 支 Φ168.3 mm×18.26 mm 规格 X70QS 无缝钢管。现对这 9 炉无缝钢管的化学成分、力学性能和抗腐蚀性能进行分析。

#### 4.1 化学成分

X70QS 无缝钢管的化学成分实测值见表 2, 化学成分满足设计要求, 同时各元素的波动范围很窄, 成分控制稳定, 保证了管材的性能稳定; 所有炉次  $w(\text{S}) \leq 0.003\%$ 、 $w(\text{P}) \leq 0.015\%$ 、 $w(\text{O}) \leq 0.002 0\%$ 、 $w(\text{H}) \leq 0.000 2\%$ , 从源头上降低了杂质元素的含量, 保证了管材的抗腐蚀性能。

表2 X70QS 无缝钢管的化学成分(质量分数)实测值

| C    | Si   | Mn   | Ni   | Cr   | Mo   | Cu   | Al   | V    | Nb   | $CE_{\text{Pcm}}$ |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------|
| 0.03 | 0.10 | 0.20 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.10 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.04              |

注: 碳当量  $CE_{\text{Pcm}}=w(\text{C})+w(\text{Si})/30+w(\text{Mn})/20+w(\text{Cu})/20+w(\text{Ni})/60+w(\text{Cr})/20+w(\text{Mo})/15+w(\text{V})/10+5w(\text{B})$ 。

#### 4.2 拉伸性能

按照 API Spec 5L—2012 标准对 X70QS 无缝钢管进行纵向拉伸试验, 取 Φ12.7 mm 圆棒试样, 具体拉伸试验结果见表 3。从表 3 可以看出, 该 X70QS 无缝钢管的屈服强度主要集中在 520~560 MPa, 最小实测值高出 API Spec 5L—2012 标准最

小要求值 35 MPa; 抗拉强度主要集中在 610~650 MPa, 最小实测值高出 API Spec 5L—2012 标准最小要求值 40 MPa; 屈强比在 0.83~0.86; 延伸率均高于 35%, 最高达到 51%, 材料具有良好的延展性。X70QS 无缝钢管的拉伸性能指标满足技术要求, 性能波动范围比较小<sup>[10]</sup>。

表3 X70QS 无缝钢管的纵向拉伸试验结果

| 项目  | 屈服强度/MPa | 抗拉强度/MPa | 延伸率/% | 硬度 HV10 | 冲击功/J   | 剪切面积百分比/% |
|-----|----------|----------|-------|---------|---------|-----------|
| 实测值 | 520~560  | 610~650  | 37~51 | 191~241 | 236~347 | 100       |
| 标准值 | 485~635  | 570~760  | ≥24   | ≤250    | ≥50     | -         |

#### 4.3 冲击韧性

一般钢管横向最低冲击功 CVN 按 SMYS(最小屈服强度)的 1/10 计; 因此, X70 钢级酸性环境用无缝钢管(最小屈服强度 485 MPa)的 CVN>48.5 J (取整为 49 J 或者 50 J)<sup>[11-12]</sup>。X70QS 无缝钢管的冲击韧性设计是在 API 标准基础上对冲击要求按

照先破后裂理论进行计算, 要求 0℃冲击功大于 200 J, 剪切面积百分比为 100%, 韧-脆转变温度低于 -60℃。采用试样尺寸为 10 mm×10 mm, 槽口深度为 2.0 mm, V 型缺口, 横向, 试验温度 0℃, 实际生产检验的冲击功均在 230 J 以上, 剪切面积百分比为 100%, 远高于标准中 50 J 的要求,

达到了设计要求,说明该无缝钢管具有良好的冲击韧性。X70QS 无缝钢管的冲击功实测值分布如图 1 所示。随机选择一根 X70QS 无缝钢管,在 0℃、-20℃、-40℃、-60℃、-80℃进行系列冲击试验,得到其在不同温度下的冲击功和剪切面积百分比,具体见表4,韧-脆转变温度低于-80℃。

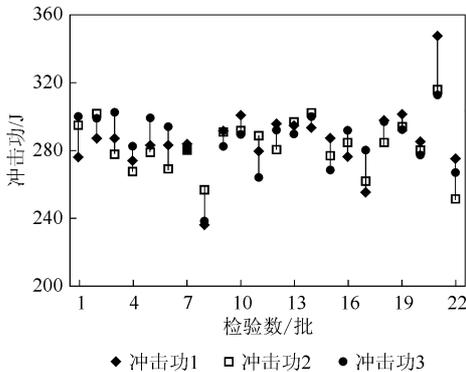


图 1 X70QS 无缝钢管的冲击功实测值分布

表 4 X70QS 无缝钢管在不同温度下的冲击功和剪切面积百分比

| 试验温度/℃ | 冲击功/J |     |     |     | 剪切面积百分比/% |     |     |     |
|--------|-------|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|
|        | 1     | 2   | 3   | 平均值 | 1         | 2   | 3   | 平均值 |
| 0      | 293   | 301 | 301 | 298 | 100       | 100 | 100 | 100 |
| -20    | 237   | 297 | 248 | 261 | 100       | 100 | 100 | 100 |
| -40    | 232   | 249 | 240 | 240 | 100       | 100 | 100 | 100 |
| -60    | 232   | 240 | 202 | 225 | 100       | 100 | 100 | 100 |
| -80    | 216   | 216 | 223 | 218 | 90        | 90  | 90  | 90  |

#### 4.4 硬度

钢材的硬度(强度)是控制钢材是否发生 SSC 的重要指标。钢材的硬度越高,开裂所需时间越短,说明 SSC 敏感性越高。ISO 15156:2015《石油和天然气工业 油气开采中用于含 H<sub>2</sub>S 环境的材料》对所有抗 SSC 材料均有硬度要求。X70QS 无缝钢管按照 API Spec 5L—2012 附录 H 进行横向维氏(HV10)硬度测量,内壁、中部、外壁 3 个位置共计 12 个硬度点;硬度实测值分布如图 2 所示。硬度值主要集中在 220 HV10,最大值为 241 HV10,所有炉次全部满足酸性环境使用钢管硬度不大于 250 HV10 的要求。

#### 4.5 金相组织

按照 ASTM E 45—2013《钢中非金属杂质物显微评定方法》和 ASTM E 112—2013《金属平均晶粒度测量方法》对 X70QS 无缝钢管的夹杂物和晶粒度进行评级,具体见表 5。该 X70QS 无缝钢管的非

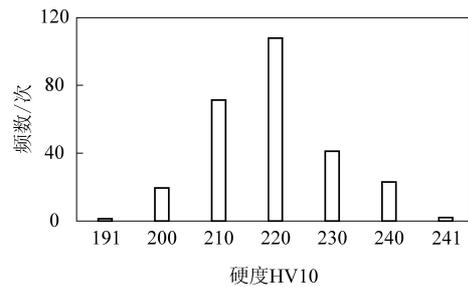


图 2 X70QS 无缝钢管的硬度实测值分布

金属夹杂含量低,夹杂物 B 类(粗)最大评级为 1.0, D 类(粗)最大评级为 0.5 级,纯净度好,为优异的抗腐蚀性能提供了良好条件。条形 MnS 和链状氧化物夹杂会增加氢鼓泡、HIC 裂纹的出现<sup>[13]</sup>,有效降低 B 类和 D 类夹杂物,即降低了氢致开裂的可能性。细晶粒组织是抗 HIC 理想组织,因为更多的晶界可成为 H 的捕获点,降低了局部氢压,不易形成 HIC;而具有低位错密度的粗晶粒会增加裂纹尖端应力集中区的氢聚集,促进 HIC<sup>[14]</sup>。X70QS 无缝钢管的晶粒度均在 9 级及以上,晶粒度细小。钢材的显微组织直接影响着钢材的抗 SSC 性能。X70QS 无缝钢管的金相组织如图 3 所示,为回火贝氏体 B<sub>回</sub>+铁素体 F,这种组织结构的特点是细小的贝氏体均匀地分布在针状铁素体表面,形成稳定的金相组织,有利于管材具有优异的抗腐蚀性能。

表 5 X70QS 无缝钢管的夹杂物及晶粒度等级

| 序号 | 夹杂物 |     |     |     |   |   |   |     | 晶粒度 |
|----|-----|-----|-----|-----|---|---|---|-----|-----|
|    | A   |     | B   |     | C |   | D |     |     |
|    | 细   | 粗   | 细   | 粗   | 细 | 粗 | 细 | 粗   |     |
| 1  | 0   | 0.5 | 0   | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.0 |
| 2  | 0   | 0.5 | 0   | 0   | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.0 |
| 3  | 0   | 0.5 | 0   | 0   | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.5 |
| 4  | 0   | 0.5 | 0   | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.0 |
| 5  | 0   | 0.5 | 0   | 0   | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.0 |
| 6  | 0   | 0.5 | 0.5 | 0   | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.0 |
| 7  | 0   | 0.5 | 0   | 1.0 | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.0 |
| 8  | 0   | 0.5 | 0   | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.5 |
| 9  | 0   | 0.5 | 0   | 0   | 0 | 0 | 0 | 0.5 | 9.0 |

#### 4.6 抗腐蚀性能

依据 API Spec 5L—2012 附录 H 的要求,分别进行了 HIC 和 SSC(四点弯曲)试验。

(1) HIC 试验。HIC 试验按照 NACE TM 0284—2011 标准进行,采用 5%NaCl+0.5%CH<sub>3</sub>COOH 的标准 A 溶液,试样尺寸按标准要求 100 mm(长)×20

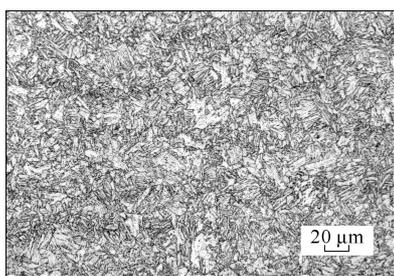


图3 X70QS 无缝钢管的金相组织

mm(宽) $\times$ t(壁厚)取, 实际试样尺寸为100.99 mm $\times$ 19.66 mm $\times$ 16.35 mm。A 溶液初始 pH 为 2.7, H<sub>2</sub>S 初始浓度为 0.264 7%, 浸泡96 h。试验结束后, 测定溶液 pH 为 3.5, H<sub>2</sub>S 浓度为 0.270 4%。试验结束后对试样进行宏观检查, 试样表面未发现氢鼓泡; 对金相剖面进行微观评定, 3 个平行试样每个截面剖面宏观检查与放大 100 倍检查均未发现氢致裂纹, 其裂纹敏感率 CSR、裂纹长度率 CLR、裂纹厚度率 CTR 均为 0, 满足 API Spec 5L—2012 标准要求, 可见 X70QS 无缝钢管具有良好的抗 HIC 性能。

(2) SSC 试验。SSC(四点弯曲)试验依据 ASTM G 39—1999(R2016)《弯曲梁应力腐蚀试样的制备和使用的标准》加工试样, 采用 NACE TM 0177—2005 标准 A 溶液, 试样尺寸为 115 mm(长) $\times$ 15 mm(宽) $\times$ 5 mm(壁厚), 试样取向为管体纵向, 靠近钢管内表面加工, 规定的 X70QS 无缝钢管的 SMYS 最小屈服强度为 485 MPa, 对试样施加初始应力为 72%SMYS, 实际加载率为 72.9%, 对应的加载挠度值为 0.78 mm, 试验周期 720 h。试验温度为 22~25 ℃, 试验开始时溶液的 pH 值为 2.7, 结束时 pH 值为 3.5; 试验开始 H<sub>2</sub>S 初始浓度为 0.264 2%, 试验结束 H<sub>2</sub>S 浓度为 0.270 1%。宏观检查时, 试样表面未有裂纹及开裂; 采用低倍显微镜在 10 倍率下对试验受拉的试样表面进行检查, 未出现任何的开裂或裂纹, 满足标准要求。

为考察同批次钢管最高强度的抗 SSC 性能, 在施加应力 90%最高实际屈服强度(560 MPa), 实际加载率为 90.3%, 对应的加载挠度为 1.12 mm, 同样进行 SSC 试验。结果发现, 720 h 后试样未出现裂纹及开裂, 说明材料抗腐蚀性能优异。

## 5 结 语

(1) X70QS 无缝钢管的低 C、高 Mn、微合金化材料设计符合酸性环境使用的设计要求。

(2) X70QS 无缝钢管的生产工艺满足技术要

求, 产品具有良好的力学性能、冲击韧性和抗腐蚀性能, 可以批量供货。

(3) X70QS 无缝钢管的组织为 B<sub>回</sub>+F, 细小的贝氏体均匀地分布在针状铁素体表面, 形成了稳定的金相组织, 保证了管材具有优异的抗腐蚀性能。

## 6 参考文献

- [1] 冯耀荣, 霍春勇, 吉玲康, 等. 我国高钢级管线钢和钢管应用基础研究进展及展望[J]. 石油科学通报, 2016, 1(1): 143-153.
- [2] 李艳, 赵兴亮, 刘江成, 等. 酸性油田管线管用无缝钢管抗腐蚀性能分析[J]. 钢管, 2019, 48(1): 24-27.
- [3] 谢仕强, 王波, 章传国. 酸性环境用 UOE 焊管的开发及应用[J]. 钢管, 2018, 47(6): 30-37.
- [4] 钟锡弟, 顾敬一. 我国钢管行业面向“十二五”的品种结构调整[J]. 钢管, 2014, 43(1): 5-10.
- [5] 周晓锋, 史庆志, 张传友, 等. 卷管式铺管作业管道用 X65 钢级无缝管线管综合评价[J]. 钢管, 2011, 40(5): 21-25.
- [6] 周晓锋, 刘江成, 张传友, 等. PSL2 X65Q 管线用无缝钢管力学性能分析[J]. 钢管, 2014, 43(4): 57-61.
- [7] 陈坤, 蒋世川. 高酸性环境用超低硫管线钢冶炼工艺研究[J]. 钢管, 2012, 41(2): 30-33.
- [8] 徐永康, 刘耀恒. 微合金化在正火态管线用无缝钢管中的应用[J]. 钢管, 2015, 44(4): 11-15.
- [9] 殷光虹, 施青, 孙元宁. 管线用钢氢致裂纹(HIC)影响因素分析[J]. 钢管, 2004, 33(6): 20-26.
- [10] 孙宏. 管线钢管拉伸试验的研究[J]. 钢管, 2009, 38(3): 56-58.
- [11] 苏阳, 邹喜洋, 朱林. 铁素体/珠光体带状组织对 L360N 管线用无缝钢管冲击性能的影响[J]. 钢管, 2012, 41(5): 40-44.
- [12] 侯强, 卢弘, 张志远, 等. 12Cr1MoVG 锅炉管冲击值偏低的原因分析[J]. 钢管, 2010, 39(5): 34-38.
- [13] Hejazi D, Haq A J, Yazdipour N, et al. Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 551: 40-49.
- [14] 穆瑞三, 张志远, 程林, 等. 油套管和管线管抗硫化氢腐蚀性能与夹杂物的关系[J]. 钢管, 2015, 44(4): 16-21.

(收稿日期: 2018-07-25; 修定日期: 2019-03-29)