

## · 国外钢管 ·

在含硫化氢环境下使用的高  
强度低合金管线钢的发展

〔意大利〕M·Pontremoli 等

研究在严苛条件下使用的管线钢直接影响对H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>等有害杂质含量高的油田和天然气田，特别是近海区域油气田的开发，也影响到要求提高管线工作压力的趋势。评价某种钢在酸性环境下的性能是很复杂的，因为难以估计现场的实际条件，而在实验室进行加速然而并不改变形式的试验又很难出现这些条件。例如，HIC和SSCC之间的差异，在管线钢中仅用“应力”这一条件即可清楚地加以区别。HIC（也称“内起泡”或“分段裂纹”）是一种众所周知的现象，它甚至在没有外加应力时也会发生。其特征是在平行于轧面的平面上形成纵向裂纹（起泡），随后便在相邻鼓泡顶端的45°平面上连接起来，导致“分段”形式为特征的断裂。SSCC一般系在存在压力的条件下所发生的断裂现象。尽管高强度钢中的典型SSCC断裂是通过表面裂纹在垂直于载荷方向上扩展而发生的，但是在管线钢中，横向裂纹的存在似乎肯定与不同程度扩展的起泡现象有关。尽管如此，在有外应力存在时，可以设想肯定会有不同于HIC典型特征的断裂现象

发生（如〔1-4〕所阐述的）。关于HIC和SSCC敏感性之间的相互关系问题，尚有不同的观点〔6-7〕。正如在施加持续载荷的光滑试样上，分别进行浸渍试验和延迟断裂试验测试所表明的那样，对于采用哪种形式的实验室试验能更好地反映出材料在现场实际条件下的性能没有统一的认识，至少在定性比较方面是如此。虽然最近的全面试验结果表明与改进的“单侧”浸渍试验关系十分密切。这种试验是仅使试样的一个侧面暴露于加氧介质中〔8〕。

另一种基于断裂力学概念的方法（缺陷容限法），能有助于定量地预示材料的性能。但是，SSCC的亚临界扩展仍然强烈地依赖于管线所处的特定现场条件。因此，在实验室研究工作中，同时采用不同的试验方法，在目前看来似乎是必不可少的。本文介绍了由不同工业生产流程生产的管线钢的研究结果。

## 材料与方法

实验用钢的化学成份示于表1。研究了

研究钢的化学成分（%重量）

表1

钢种	C	Mn	Si	Cr	Nb	V	Al	S	P	N	Ca	Ceq*
A	.160	1.43	.20	.04	.040	—	.036	.0100	.016	.0080	—	.406
B	.080	1.65	.30	.02	.050	.061	.050	.0040	.015	n.d.	.0040	.371
C	.074	1.33	.28	.25	.030	.020	.030	.0043	.023	.0084	.0045	.350
D	.068	1.09	.21	—	.037	.080	.028	.0020	.015	.0060	.0025	.266
E	.087	1.66	.31	.23	.060	.070	.022	.0052	.018	.0087	—	.414
F	.095	1.57	.36	.23	.067	.070	.018	.0058	.020	.0057	—	.417
G	.098	1.53	.25	.21	.027	.020	.020	.0047	.021	.0083	.0022	.400
H	.140	1.36	.36	.10	.010	.020	.058	.0080	.009	.0118	—	.387

$$*Ceq = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Mo + V + Cr}{5} + \frac{Ni + Cu}{15}$$



钢板 A、B、D、F 在两种标准溶液中的试验结果表明：在 pH=5 的情况下，低 S 和硫化物的完全变性处理足以防止 HIC。因此，其他合金元素 (Cu, Ni) 的加入量是没有必要的。

另一方面，在 pH=3.5 情况下，只有低 Mn 钢板 (D) 没有观察到 HIC。该钢曾在溶态进行过适当的均匀化处理以减少 Mn 和 P 在板厚中部的偏析 (在连铸过程中，采用 Ar 气搅拌和电磁搅拌)。因此，显微组织的均匀化是在极恶劣的环境下防止 HIC 的一个决定性重要因素。

冶金及环境参数对阈应力的影响

显微组织

图 1 示出了具有相似夹杂物含量，但不同显微组织的两种钢板在 NACE 溶液中试验后得到的曲线。具有铁素体—贝氏体显微组织 (针状铁素体—X70) 的钢板的阈应力

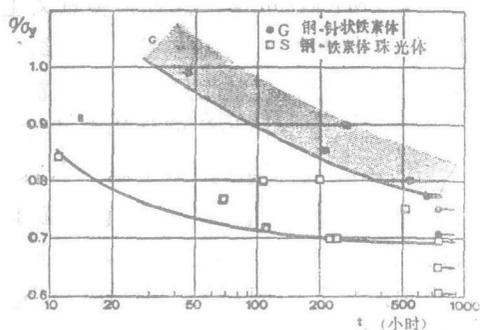


图 1 显微组织对阈应力的影响

(0.78σ<sub>y</sub>, 表 3)，比具有铁素体—珠光体组织的 X65 级别 (0.68) 的钢板的阈应力要高得多。通过比较含有低 S 和非变性夹杂物的 E (铁素体—珠光体) 和 F (铁素体—贝氏体) 钢板的阈值可以证明 AF 显微组织的优越性。

夹杂的形态

显微组织相同 (表 3 中 F 和 G, 针状铁素体; B 和 E 铁素体—珠光体)，而硫化物形态不同的钢板的 σ<sub>th</sub> 值表明：在低 S 钢中，硫化物形态似乎不是影响 NACE 溶液中耐 SSCC 性能的重要因素。这与 HIC 有关的观

察结果存在着明显的差别。特别是 F 钢板 (X70、无 Ca) 在浸渍实验中的性能对比，与在相同环境中的 SSCC 试验结果 (表 3) 相反。

环境

B 钢在 pH=5.0 时的 σ<sub>th</sub> 值明显高于其在 pH=3.5 时的值 (σ<sub>y</sub> 0.87~0.67)。众所周知，在 H<sub>2</sub>S 浓度相同的条件下，降低 pH 值导致材料渗 H<sub>2</sub> 的数量显著增加。这是由于在液—固界面上 H<sup>+</sup> 离子浓度较高，以及表面钝化膜上不稳定化作用较强的缘故。

实验温度

C 钢在 22℃ 饱和 H<sub>2</sub>S 海水中的阈应力为 0.84σ<sub>y</sub>。而在 0℃ 下，经 720 小时试验后，即使当所加应力接近于钢的屈服应力时，也没发现断裂。这个结果与浸渍实验结果相一致 [13、14]。它表明，在饱和 H<sub>2</sub>S 溶液中，发生 HIC 现象的最敏感温度大约为 15~30℃。在这一温度范围内，表面反应动力学达到最大值。

金相学

随着显微组织类型的不同，SSCC 试样的纵断面在断裂过程中显示出明显的差异。在所有情况下，裂纹沿垂直于载荷方向的扩展都与起泡现象有关。这主要与富马氏体带有关。然而，在铁素体—珠光体 (FP) 钢中，一般来说，气泡较短。但是，在样品的断面上 (图 2) 出现了更多的成条排列的气



图 2 持续载荷试验的铁素体—珠光体钢 (B) 中鼓泡的堆积排列

泡，而且只有在 FP 钢中才发现有某些小的横向裂纹 (与气泡没有必然联系) (图 3)。这主要是由于硬的氢脆相条带产生的裂纹。

由于样品的最终断裂是连接不同气泡的横向裂纹扩展的结果(图2)。所以,这些特殊的堆垛排列的鼓泡及其形成横向裂纹的较大趋势可能是FP钢 $\sigma_{th}$ 值的主要原因。其他作者也指出过这一点<sup>[15]</sup>。D钢(18ppm—低Mn)在NACE溶液中得到较高的阈应力( $0.78\sigma_r$ )也和这一结论有关。由于Mn含量低,此钢实际具有非常均匀的薄带状FP显微组织,没有中间偏析,而且珠光体的体积分数也低(图4)。



图3 氢脆硬相条带中的横向微裂纹

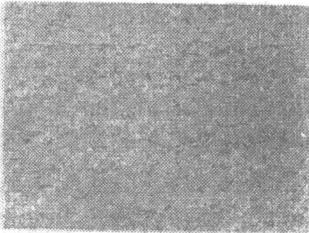


图4 低Mn钢D的显微组织

**$K_{I,SSCC}$  实验**

以自加载试样在 $H_2S$ 饱和海水中进行的“延迟断裂”试验反映出此方法应用于低强度钢的局限法。实际上,只有在高强度钢中(H/1、H/2)才能以各种试样(在不同的 $K_I$ 值下加载)同时确定与裂纹扩展速率 $a$ 和 $K_I$ 有关的三阶段断裂曲线,从而反映出通常发生的情况。然而在低强度的情况下,每一个试样都仅有一个速降阶段,并以一个 $K_I$ 的“伪阈值”为终止,这一伪值与 $K_I$ 的初始值密切相关(图5)。尽管在其他材料中(铝合金)也已发现类似的现象,并把它归因于电化学效应。但是,这个现象出现的原因至今尚不清楚。因而也就不可能确定在不同的钢同一环境系统中是否也出现这种

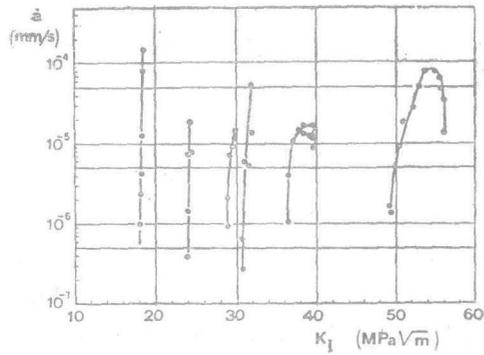


图5 低强度钢(A)在含 $H_2S$ 海水中进行的裂纹停滞试验的典型结果

现象。无论如何,在本研究的情况下,我们认为采用“持续加载”(增加 $K_I$ )试验来确定 $K_{I,SSCC}$ 是可取的。尽管这类试验不可能确定整函数 $a(K_I)$ ,而只能确定阈值,然而后者都是更重要的参数。由此获得的试验结果(见表3)充分表明,在 $H_2S$ 饱和的海水中,所有 $K_{I,SSCC}$ 值都落在相当窄的范围内( $32 \pm 2 MPa\sqrt{m}$ ),这在某种意义上说明 $K_{I,SSCC}$ 与钢种(因而也与显微组织)以及夹杂物含量无关。对此只有一个明显的例外,即含有高密度拉长状硫化物夹杂的A钢,其 $K_{I,SSCC}$ 值特别低(原文误为 $K_{I,SSCC}$ 值特别高一译者注)。环境的pH值也对 $K_{I,SSCC}$ 有重要影响,但试验温度对这一参数的影响却不大(图6)。这与研究 $\delta_{th}$ 时

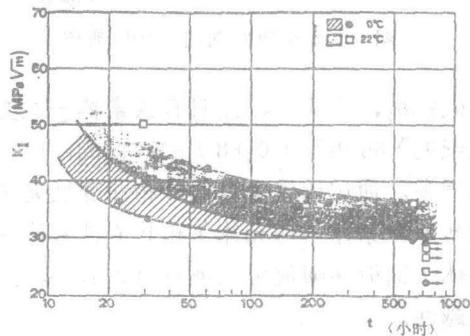


图6 试验温度对 $H_2S$ 饱和海水中 $K_{I,SSCC}$ 的影响

发现的规律刚好相反。这一结果可用表面反应动力学及原子氢在点阵中的扩散速率加以解释。二者皆随温度的降低而降低。在预裂纹试样的情况下,它们所起的作用很小。因为此时断裂过程所涉及的区域仅限于裂纹尖

端，但其影响距离仅为100 $\mu\text{m}$ 的数量级；相反在光滑试样的情况下，必须有大面积的表面腐蚀及原子氢的毫米范围的长距离扩散才能导致在材料中诱发鼓泡现象。

微观裂口金相学

断口的扫描电镜分析表明，在任何情况下，典型的断口形貌一般都属于TTS（撕裂形态表面），其形态特点介于准介理断裂和低能延性断裂之间（图7），其主要特点是在垂直于断裂表面和裂纹扩展前沿的平面

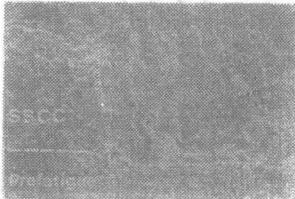


图7 “微鼓泡”垂直于裂纹前沿的SSCC断裂形态

上存在有微裂纹。在横向应力作用下（很可能由于分子氢造成的“内压”现象助长了这种应力），这些微鼓泡形成于裂纹尖端（平面应变）的最大三维区域内，亦即弱介面区域内（在本文情况下，即拉长状硫化物或条带状硬质相）。就此而言，显然只有在含有圆形硫化物夹杂及带状组织极少的正火B/N钢中才没有发现微鼓泡现象。该钢的 $K_{I,SSCC}$ 值很高（ $38\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ），而微鼓泡密度特别高的A钢的 $K_{I,SSCC}$ 值非常低（ $22\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ），这似乎表明微鼓泡在影响抗SSCC裂纹扩展性能方面起着有害作用。事实上，仔细的金相观察指出，主平面上裂纹的扩展是由微鼓泡在主应力的作用下相互连接起来而进行的。

表面缺陷的临界深度

曾采用 $K_{I,SSCC}$ 的试验值来计算各种形状管材的缺陷临界深度（小于这一临界深度时，SSCC亚临界裂纹不能扩展）。例如，图8系直径为1430mm（壁厚16mm）的管材上带有30mm长的纵向半椭圆形表面缺陷的情况。计算是采用线弹性断裂力学公式进行的（详见[12]）。图8中所示的缺陷临界

深度是工作压力（假设它等于 $0.70\sigma_y$ ）所决定的环向应力及 $K_{I,SSCC}$ 试验值的函数。结果发现，低S且经Ca处理的直到API X65类型的钢在 $\text{H}_2\text{S}$ 饱和的人造海水中的缺陷临界深度 $a_c$ 大约为3mm左右。因此，这类钢保证处于安全界限之内。然而，对于较高级别的钢来说，由于材料本身抗SSCC缺陷扩展的性能的改善不足以补偿外应力的急剧增大。因而其 $a_c$ 值的逐步降低是不可避免的。在 $\text{pH} = 3.5$ 的NACE溶液中，即使较低级别的钢，其缺陷临界深度也会降低到1.5mm左右。因此，在较高级别钢种的情况下，必须采用严格的NDT（无损检验）试验程序，以便揭示接近上述尺寸的所有缺陷。

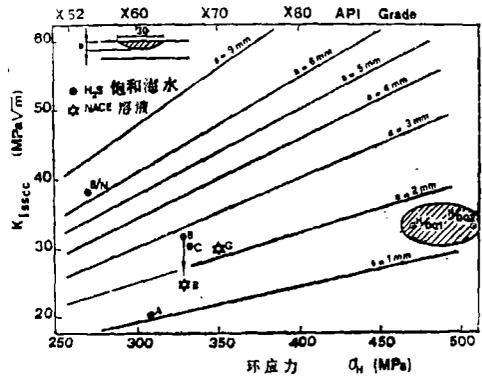


图8 外径为1430mm（厚度18mm）管材中半椭圆形表面缺陷（30mm长）的临界深度

结论

1. 实验室试验表明，SSCC实际上可在严苛的“酸性”条件下工作的管线中发生，但只与扩展的内部鼓泡有关。然而，本研究也清楚地表明，耐SSCC性能可用不同的方法进行评价，在某程度上它与实验室采用的方法有关，而与耐HIC性能没有直接关系。

2. 就本研究所涉及的钢种（API X65—X80，低S）而言，显微组织（组织类型、均匀性）对耐SSCC性能有着明显重要的影响。夹杂物形态只对阈应力有较小的影

· 消息 ·

## 中国金属学会轧钢学会热轧无缝钢管 技术讨论会在衡阳召开

中国金属学会轧钢学会钢管学术委员会于1987年11月5日~10日在衡阳召开了热轧无缝钢管技术讨论会。有50个单位的93名代表参加了这次会议，并有冶金部科技司、钢铁司、规划院、连铸协调组和轧钢学会以及湖南省冶金厅的负责同志到会指导。会议收到学术论文28篇，有19名同志在大会上宣讲了论文，评选了优秀论文5篇。

代表们在“十三大”加速改革精神的鼓舞下，分析讨论了我国钢管工业的发展方向；广泛交流了国内外钢管生产状况；并就中小钢管企业的改造、新建大型钢管厂中的问题、热轧钢管工艺以及大口径高压锅炉管的国产化等有关专题进行了充分的讨论；认真听取了衡阳钢管厂的生产情况及发展规划介绍，并参观了该厂。

与会代表就单孔型纵轧、CPE、二辊斜轧等热轧钢管工艺进行了充分的讨论，认为各厂应根据具体条件，以产品为纲，考虑到能源的节约，以取得最大的经济效益作为无缝机组选型的依据。

会议认为，为提高钢材产品中的管板比例，迅速扭转无缝钢管大量进口的局面，除

新建一批现代化的钢管生产厂外，还必须加速现有中小钢管生产企业的技术改造和扩建；并注意解决无缝钢管供坯的数量、质量和品种问题。有条件的无缝钢管厂尤其是专业生产厂，应建立相应的冶炼、炉外精炼、圆坯连铸，部分或全部自供管坯，以提高无缝钢管质量和扩大品种。

强张力减径机、微张力减径机以及二辊、三辊定减径机各有其适用范围和最佳使用条件，应根据产品要求、机组特长进行选择。

改造轧机不宜过分追求自动化水平，单机程序控制适应我国目前的操作管理水平，投资较低，可满足生产需要。

高压锅炉管尤其是大口径钢管十分紧缺，绝大部分靠进口，建议选择具备一定条件的钢管厂进行改建，提高重轧机精度，配备在线热处理和现代化检测手段，并新建一些高压锅炉管生产线，以满足能源工业的需要。

会议期间，钢管学术委员会召开了工作会议，拟定今后将每两年举行一届年会。

会议期间，还召开了《钢管技术》编辑委员会第七届会议，研究办刊事宜。

响，这与在研究HIC敏感性时所观察到的结果相反，在环境参数中，pH值不论对 $\sigma_{th}$ 还是对 $K_{I,SSCC}$ 都是最重要的，而试验温度（0~22℃）仅对前者有明显的影响。

3. 根据上述结果，发展了适用于在严苛“酸性”环境下使用的低Mn、低S钢种。正如在 $H_2S$ 饱和人造海水（pH=5.0）和NACE溶液（pH=3.5）中进行标准试验所测得的那样，这类钢显示出优良的耐HIC和SSCC性能。例如，在NACE溶液中得到如下实验结果：CLR=0，CSR=0， $\sigma_{th} =$

0.78 $\sigma_c$ 。

4. 根据 $K_{I,SSCC}$ 的实验值，以及由此对典型形状的管材和特定现场条件下的纵向表面裂纹所计算出来的临界深度 $a_c$ 值定量地估计了材料对SSCC所导致的已存在缺陷扩展的阻力。

李尚诣 译自《BTF—Special Issue 1985》

李丕钟 校