

X100 高钢级管线钢的发展及组织设计

张小立¹, 冯耀荣², 庄传晶²

(1 中原工学院材料与化学工程学院, 郑州 450007 ; 2 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049)

摘要 对高钢级管线钢 X100 的发展历史和组织设计的思路进行了综述。X100 管线钢已在加拿大建成了试验段, 有关标准和现场焊接方案正在推出。X100 开发的关键环节主要为 C_{eq} 、冷却工艺及合金含量的控制。组织设计主流为粒状贝氏体组织。管线钢组织设计可以通过引入较硬第二相的办法来得到高 n 值。统计分析表明, n 值随着较硬第二相的增加而增加。

关键词 X100 组织设计 高钢级管线钢 开发

Development and Microstructural Design of X100 High Grade Pipeline Steel

ZHANG Xiaoli¹, FENG Yaorong², ZHUANG Chuanjin²

(1 Materials and Chemical Engineering School of Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007;

2 Material Science and Engineering School of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The developmental history and microstructure design idea of X100 high grade line pipeline were summarized in this paper. The testing section of X100 pipeline steel has been build up in Canada, and the corresponding standard and field welding scheme are being pushed-out launched. The key point of exploitation of X100 pipeline steel are controlling of C_{eq} , cooling techniques and alloy content. The mainstreams of microstructural design of X100 are granula bainite. By introducing the stiffer second phase, the n value will be improved. The stat. analysis shows that the n value will be increased with the increase of the stiffer second phase.

Key words X100, microstructural design, high grade pipeline steel, exploitation

1 X100 管线钢的发展历史

2002 年 TCPL 在加拿大建成了一条管径 1219mm、壁厚 14.3mm、X100 钢级的 1km 试验段^[1]。同年,新版的 CSZ245-1-2002 首次将 Grade690 (X100) 列入加拿大国家标准; 2004 年 2 月, Exxon Mobil 石油公司采用与日本新月铁合作研制的 X120 钢级焊管在加拿大建成一条管径 914 mm、壁厚 16mm、1.6 km 长的试验段。

X100 级管线钢在 20 世纪 80 年代中期已完成了试验, 但那时尚无实际应用的需求, 图 1 为管线钢的发展历史。到 1995 年几家石油和天然气公司开始设计 X100 级的材料。有关 X100 最早的研究报告发表于 1988 年, 通过大量工作已形成很好的技术体系。欧洲钢管自 1995 年开始进行 X100 的开发试制, 采用 TMCP 工艺。到 2002 年已生产了数百吨壁厚在 12.7~25.4mm 的 X100 管线钢。

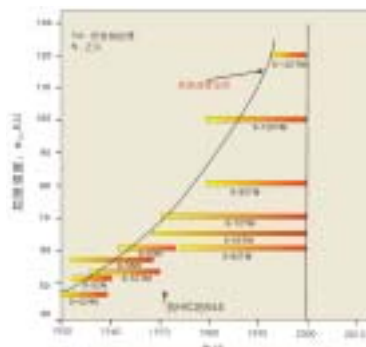


图 1 管线钢钢级随年代的发展变化

2002 年 9 月, TransCanada 用 JFE/NKK 提供的口径 1219mm、壁厚 14.3mm 的 X100 钢管在加拿大 WESTPATH

项目中铺设了 1km 长的试验段, 进行了世界上首次 X100 的应用试验^[2]。通过现场焊接试验, 认为只要采取适当的措施, X100 现场焊接的焊缝强度和韧性可以获得满意结果。这对推广应用 X100 管线钢具有指导意义。

随着中国经济的强劲增长, 对石油天然气等能源的需求也相应增加, 而大半需从国外进口。这意味着从中亚和西西伯利亚到中国东北部将建设一巨大的长距离管线输送的网络工程。而长距离管线输送的关键在于不断提高其工作压力, 降低单位输送成本, 且通过减少其管壁厚度来降低材料及相关建设费用。鉴于此, 长距离输送则要求更高钢级的高强度管线钢管, 同时还要求有高韧性, 特别是很高的 CVN。因此, 近年来开发更高强度管线钢的经济驱动力不断增加, 曾在国际标准中处于最高钢级的 X70 已被 X80 所取代, X100 和 X120 国际标准的草稿业已推出。

在业已竣工的西气东输工程中, 采用的是 X70 钢级。未来在中国铺设的天然气管线, 必然要采用更高的钢级, 基于 X120 钢级的技术准备仍然不够成熟, 那么其选择也必然在 X80~X100^[3] 之间。

2 X100 的开发历史

对于 X100, 欧洲钢管公司和英国钢管、意大利 SNAM 公司曾经做过 3 种不同的尝试: 第一种是高含碳量和碳当量、低冷速、高终冷温度; 第二种是低含碳量和碳当量、高冷速、低终冷温度; 第三种介于上述二者之间。3 种方法的化学成分见表 1, 经过控制快冷得到的结果如表 2。经过比较发现, 方法 尽管 C_{eq} 为 0.46, 但是在确保强度的同时, 还是可以得到良好的低温冲击韧性和满意的现场焊接性能,

效果最佳。

目前各家试制实物产品的化学成分如表3，对应力学性能如表4。各家均采用低C高Mn的纯净钢，结合微Ti 处理，在炼钢和轧钢工艺过程中通过Nb、Mo、B和Ni等合金元素

的固溶强化、沉淀强化、细晶强化等原理，得到高强度和高韧性以及良好焊接性能的管线钢。对于X100化学成分的准确控制、非再结晶区的总压下量、终冷温度及B组织的控制是各家比较注意的关键点^[4]。

表1 3种试验方法测得的X100钢级化学成分(%)

方法	直径×厚度	w (C)	w (Mn)	w (S)	w (Mo)	w (Nb)	w (Cu)	w (Ti)	w (N)
I	30 in×19.1mm	0.08	1.95	0.26	0.26	0.23	0.22	0.05	0.018
II	30 in×15.9mm	0.07	1.89	0.28	0.15	0.16	—	0.05	0.015
III	56 in×19.1mm	0.07	1.9	0.3	0.17	0.33	0.20	0.05	0.018
	36 in×16.0mm	0.06	1.90	0.35	0.28	0.25	—	0.05	0.018

表2 经控制快冷测得的X100钢级力学性能

方法	$\sigma_{0.2}/$ MPa	$\sigma_k/$ MPa	$\sigma_{0.2}/\sigma_k$	$\delta_5/\%$	C_{vJ} (20℃)	85% FATT/℃
I	739	792	0.93	18.4	235	-15
II	755	820	0.92	17.1	240	-25
III	737	800	0.92	18	200	-20
	752	816	0.92	18	270	-50

3 X100 组织设计思路

对于具有大变形能力的材料组织特征优化的分析和具有模拟双相组织行为的理论模型研究表明^[5]，硬化指数 n 可以通过增加基体相和第二相的强度差异来得到提高。这就意味着管线钢组织设计可以通过引入较硬第二相的办法来得到高的 n 值。具有拉长贝氏体的铁素体-贝氏体钢表现出圆屋顶型的应力应变曲线，并具有高的 n 值。

表3 X100 钢级试制实物产品的化学成分%

序号	w (C)	w (Mn)	w (S)	w (P)	w (S)	w (Mo)	w (Nb)	w (Ti)	w (Cr)	w (V)	w (Nb)/ w (Cu)	w (Al)	w (B)	w (N)	钢厂
1	0.06	1.96	0.22	0.006	0.0026	0.11	0.045	0.013			0.39/0.17				NSC
2	0.06	1.84	0.18	0.008	0.0030	0.25	0.04	0.008	—	—	0.42/0.17	—	0.0003	0.0023	SM
3															NKK
4	0.06	1.8	0.3	0.010	0.0010		0.06	0.015	—			0.03			Kawasaki
5	0.06	1.90	0.35			0.28	0.05	0.018	—	—	0.25/—	—	—	0.0040	Europipe

表4 X100 钢级试制实物产品的力学性能

序号	钢级	拉伸性能				CVN 冲击性能				BDWTT		生产厂家	
		屈服强度 $\sigma_{0.2}/$ MPa		拉伸强度 $\sigma_k/$ MPa		延伸率 $\delta_5/\%$		冲击能量 C_{vJ}		剪切 面积 SA/ $\%$	85% FATT /℃		
		母材	母材	焊缝 ^T	母材	实验 温度 /℃	母材	HAZ	焊缝				
1	X100	710	848	793	30	-20	133	144	71~130 (-10℃)(-10℃)		-15	NSC	
2		711~776	706~817	722~833	18~23	20	235~241					SM	
3		748	794			-5		102				-20	NKK
4		727~770	852~917			0	320~350	110	180	96 (-20℃)(-20℃)(-10℃)			Kawasaki
5		752	816		18	20	270					-50	Europipe

应变硬化能力强烈地受组织的影响。管线钢的变形能力可以通过改善该钢材的应变硬化能力来达到。图2表明屈曲应变和硬化指数 n 之间的关系。 n 值为代表材料变形能力的参数，目前许多研究针对提高应变硬化能力即 n 而展开。通常材料具有较高 n 值时即会拥有高的延伸率和低的屈强比 Y/T 。

从图3可以看出，当材料强度较高时，材料拥有低的均

匀延伸率，这意味着低的变形能力。因而，若使高强度管线钢拥有高的变形能力，就意味着需要高的应变硬化能力来抵抗屈曲，从而适用于地震或者冻结带。另一方面，当对应于低的加速冷却终止温度时，MA(图4)会在贝氏体相中形成。形成的MA强烈增强贝氏体相的硬度，也可提高 n 值。

根据前面的讨论，含有较硬第二相的双相组织表现出较高的 n 值。另外MA组元作为第二相时同样表现出高的变形

能力。为了获得含MA的双相组织，通过加热过程和随后的加速冷却过程，新的组织控制方法得以应用。

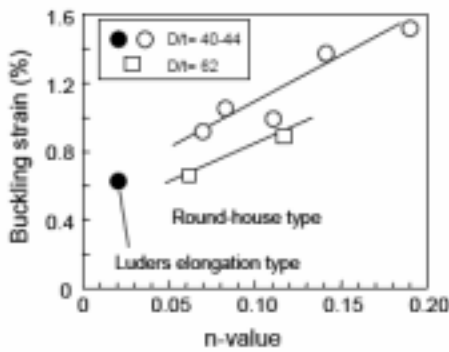


图2 屈曲应变和硬化指数n之间的关系

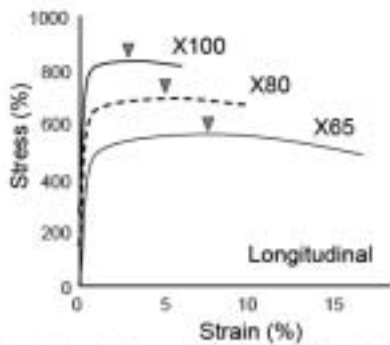


图3 不同管线钢的应力-应变曲线

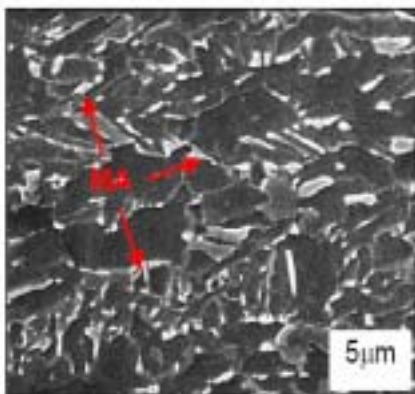


图4 组织中的MA(终止温度为305)

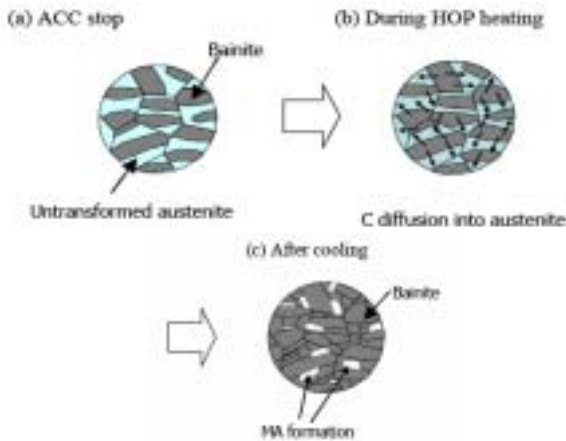


图5 获得贝氏体组织和M-A的过程示意图

图5示例说明了新的组织控制过程。该过程包括3个阶段：加速冷却终止于贝氏体转变结束温度之上，这时未转变

的奥氏体残余。在这个阶段，组织为贝氏体和未转变奥氏体。之后随即进行在线热处理，在加热过程中，贝氏体中的碳扩散进入奥氏体。加热之后，由于碳集中在奥氏体中，奥氏体中具有高的残余碳含量，空冷就可以使得其转变为MA。

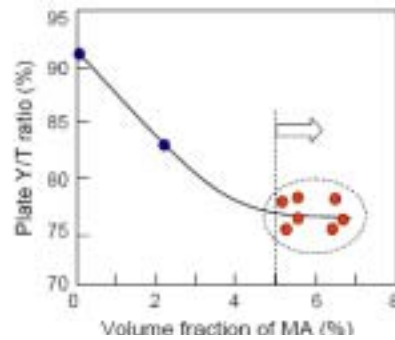


图6 M-A体积分数对Y/T的影响

具有贝氏体-MA双相组织的管线钢力学性能如表5所示。

表5 贝氏体-MA管线钢的力学性能

Grade	Dimension			Longitudinal tensile properties ¹⁾			
	OD (mm)	WT (mm)	D/T	YS (MPa)	TS (MPa)	Y/T (%)	n
X80	762	15.6	49	532	702	76	0.12
	1016	17.5	58	581	734	79	0.14

¹⁾ Full thickness strip specimen

对于铁素体-贝氏体双相钢的组织设计思路为：通过研究加速冷却条件对组织的影响，确定利用传统TMCP过程生产铁素体-贝氏体组织的过程。

实验室板轧试验利用化学成分为0.08C-0.25Si-1.5Mn-0.04Nb的钢来进行^[6]。钢板热轧后，不同温度的加速冷却得以应用。然后进行组织特征的研究。图7为加速冷却起始温度对贝氏体体积分数的影响。

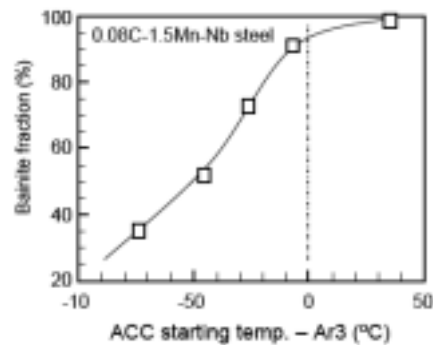


图7 加速冷却起始温度对贝氏体体积分数的影响

加速冷却起始温度表示为Ar₃ 减去的值，其为连续冷却下铁素体转变开始温度。当加速冷却起始温度高于Ar₃时，贝氏体体积分数为100%。研究表明，当加速冷却起始温度高于Ar₃时，可以获得贝氏体单相，降低加速冷却温度至Ar₃以下，可以获得铁素体-贝氏体双相组织。

统计分析表明，n值随着较硬第二相的增加而增加。铁素体-贝氏体钢中贝氏体的硬度受到加速冷却条件的强烈影响。如果加速冷却温度相对高于560，在加速冷却之后的空冷中渗碳体形成于贝氏体区域内部。另一方面，对于较低的加速冷却终止温度，MA形成于贝氏体相。该MA形成对提高贝氏体相的硬度有重要影响，从而提高n值。因而，加速冷却在提高铁素体-贝氏体双相钢应变硬化中发挥着重要

作用。并且,为了得到大变形的管线钢管,加速冷却起始温度、终止温度都需要精确控制。

对X80、X100 钢碳当量范围进行比较^[7]。显然,X100比X80 钢的 C_{eq} 含量高以增加强度,但二者的 P_{cm} 值在同一范围,并与 $w(C) < 0.12\%$ 的低碳钢 P_{cm} 值相当,X100 钢所需C含量较X80更低一些,X100钢C的质量分数为 $0.02\% \sim 0.08\%$,X80钢C的质量分数则为 $0.04\% \sim 0.09\%$ 。

尽管二者的 P_{cm} 值相当,但X100钢的抗拉强度($759 \sim 923$ MPa) 比X80 钢的抗拉强度($646 \sim 805$ MPa)高许多,这表明控轧技术发挥了充分作用。X100钢板状和圆棒试样取自同一管材, X100钢两组试样测出的屈强比有较大差距,对于圆棒试样,屈强比在 $0.90 \sim 0.97$ 范围内,板状试样在 0.90 以下。X100管线钢具有很高屈强比。

夏比冲击韧性被认为是输气管线动态延性断裂止裂的重要指标。图8为 -20 时X80和X100钢夏比冲击韧性实测值分布,图中没有明显级差,X100钢夏比冲击韧性预测值最大实测值 $300J$ 是所期望的。

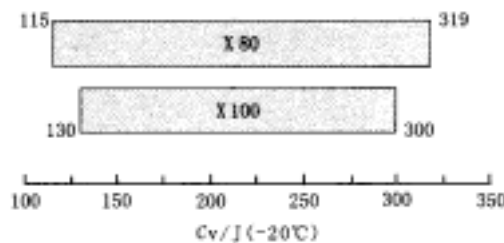


图8 母材夏比冲击能对比

4 X100 管线钢的组织

贝氏体组织现在愈来愈广泛地用以生产、制备强度和韧性较高的高强或超高管线钢。为了得到X100的目标性能,不仅细的或超细的贝氏体铁素体的有效的结构细化是必须的,而且正确贝氏体类型的形成也极其重要。例如,韧性对于第二相的类型和分布极其敏感。因此在贝氏体钢性能尺度控制的角度理解贝氏体的形貌非常重要。然而贝氏体是钢中发现的最复杂的组织(图9、10),定量描述较为困难。它的形貌在一般光镜下极难观测,需在先进的扫描电镜和电子背散射分析条件下确认。通常贝氏体组织定义为低共熔奥氏体的分解产物。先共析铁素体和贝氏体铁素体重要的成分区别是C含量。贝氏体铁素体残余的碳含量由各种第二相的析出而得到降低,并且分布于铁素体晶体之间和内部。

粒状贝氏体定义为由多边铁素体和分布于其上的第二相组成。高分辨电子显微分析表明,铁素体长大由扩散机制控制,少板条铁素体晶体限制残余奥氏体成为粒状或等轴状。

粒状贝氏体在组织上缺乏碳化物,相反,碳被从贝氏体铁素体分隔,以稳定残余奥氏体,因而最终组织可能含有任意由富碳奥氏体形成的转变产物。研究发现,不同第二相的形成与合金元素的影响直接相关,并且最终决定了转变产物奥氏体的尺寸和碳含量。下述第二相形貌通常可以观察到:(1)退化珠光体或碳化物残骸;(2)贝氏体;(3)不完全转变产物;(4)M/A;(5)马氏体。

由于双相组织由硬相和软相组成,非常有利于获得高的

可淬性和良好的变形能力。资料表明,如果针状铁素体配合分布有岛状硬相,其证明为高碳马氏体,并且通常含有残余奥氏体。那么其称为MA组元。针状铁素体和MA的组合也就是通常的粒状贝氏体。由于MA岛对力学性能有重要影响,优化这种弥散相就成为一个专门的话题。

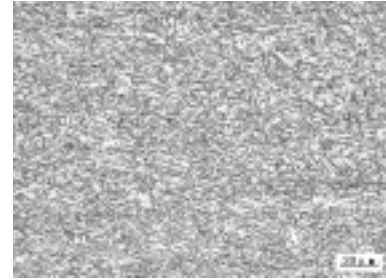


图9 X100 管线钢的金相组织, B 粒, 12.6 级

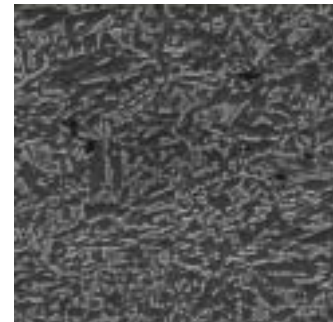


图10 X100 管线钢的扫描组织

对于X100,基体相由粒状贝氏体并配合合适数量的MA为弥散相,被证明是最佳选择。尽管严格的奥氏体条件必须以TMCP工艺精心控制,从而保障如此高的强度水平下的合适的DWTT韧性。已有资料报道了X100通过TMCP和Q&T工艺制备的两种产品的显微组织,结果表明TMCP工艺制备产品表现出明显的细晶特征。

图11是资料报道的系列高钢级管线钢典型的扫描组织,可以看到跟我们的检验评价结果和掌握资料是一致的。

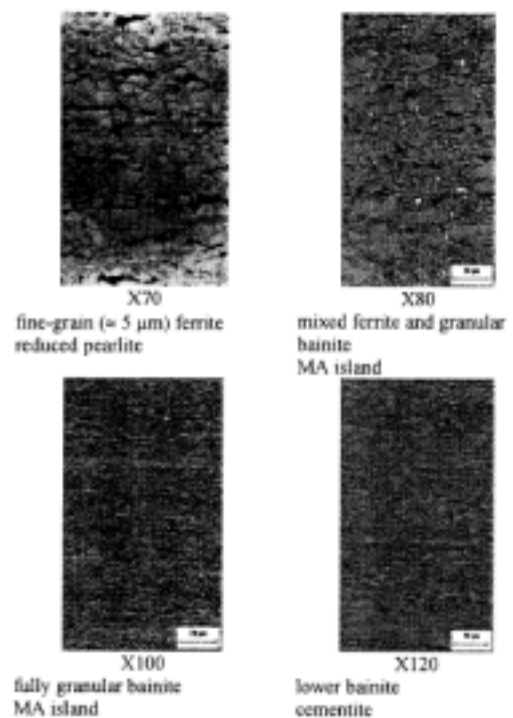


图11 X70至X120典型扫描组织

5 结语

X100 管线钢已在加拿大建成了试验段,有关标准和现场焊接方案正在推出。X100 开发的关键环节主要为 C_{eq} 、冷却工艺及合金含量的控制。组织设计主流为粒状贝氏体组织。管线钢组织设计可以通过引入较硬第二相的办法来得到高 n 值。统计分析表明, n 值随着较硬第二相的增加而增加。

参考文献

- 1 Hiroshi Tamehiro. High strength X80 and X100 line pipe steels[A].International Convention" Pipelines:The Energy Link"[C]. Australia,1996
- 2 新日铁株式会社. 近年管线用钢的特性及其生产技术发展[Z].日本,1993.
- 3 Shigeru Endo.Advanced in High-performance Linepipe with respect to strength and Deformability[A].Pipe Dreamer's Conference[C].UK:Scientific Surveys Ltd., 2002.273
- 4 Yoshiro Terada. Development of API X100 UOE Line Pipe [R]. Japan: Nippon Steel Corporation, 1997
- 5 BS7009-88.App location of real- time radiography to weld inspect ion
- 6 BS3971-80.Image quality indictors for industrial radiography