



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111471935 A

(43)申请公布日 2020.07.31

(21)申请号 202010410385.4

(22)申请日 2020.05.15

(71)申请人 佛山科学技术学院

地址 528000 广东省佛山市禅城区江湾一路18号

申请人 佛山环境与能源研究院

云浮(佛山)氢能标准化创新研发中心

广东氢标科技有限公司

(72)发明人 聂宝华 赵吉诗 陈东初 赵连玉
王子缘

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 邓建辉

(51)Int.Cl.

C22C 38/20(2006.01)

C22C 38/28(2006.01)

C21D 6/00(2006.01)

C21D 1/18(2006.01)

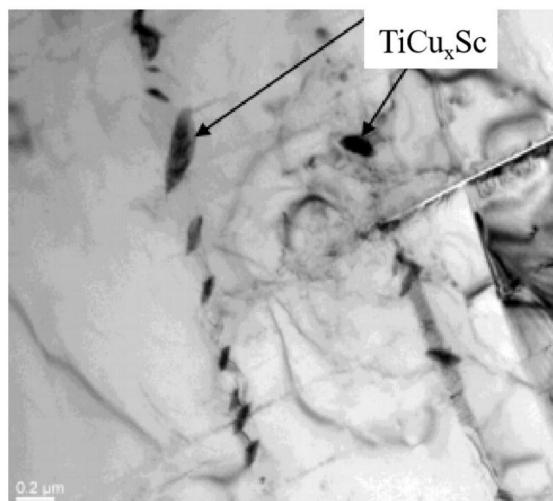
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种抗HIC管道用钢及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种抗HIC管道用钢及其制备方法。该抗HIC管道用钢中,含有C、Cr、Cu、Ti、Sc和Fe,具有较强的抗HIC能力,HIC敏感性指标均为0,对于抗HIC管道用钢而言,虽然可以通过低碳含量的合金设计来降低合金的HIC敏感性,但同时合金强度也会被降低,而本发明实施例的抗HIC管道用钢,设计了 $TiCu_xSc$ 相,显著提高了合金钢强度,同时降低了合金的氢脆敏感性。



1. 一种抗HIC管道用钢,其特征在于,包括以下质量百分比计的制备原料:
C:0.02~0.05%,
Cr:1.2~1.7%,
Cu:0.70~1.30%,
Ti:0.5~1.0%,
Sc:0.05~0.20%,
余量为Fe。
2. 根据权利要求1所述的抗HIC管道用钢,其特征在于,包括以下质量百分比计的制备原料:
C:0.05%,
Cr:1.20%,
Cu:0.80%,
Ti:1.0%,
Sc:0.15%,
余量为Fe。
3. 根据权利要求1或2所述的抗HIC管道用钢,其特征在于,所述抗HIC管道用钢中S含量小于0.01%。
4. 根据权利要求1或2所述的抗HIC管道用钢,其特征在于,所述抗HIC管道用钢中P含量小于0.01%。
5. 根据权利要求1~4任一项所述的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
S1:按配比称取所述C、Cr、Cu、Ti、Sc和Fe,熔融后连铸,得到钢坯;
S2:将步骤S1得到的钢坯进行热处理,即得所述抗HIC管道用钢。
6. 根据权利要求5所述的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,所述热处理包括淬火和高温时效。
7. 根据权利要求6所述的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,所述淬火的步骤为:以大于300℃/s的升温速度,将所述钢坯加热至1100~1400℃,保温30min后,以第一冷却速度进行冷却。
8. 根据权利要求7所述的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,所述第一冷却速度大于100℃/s。
9. 根据权利要求6所述的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,所述高温时效的步骤为:以大于60℃/s的升温速度,将所述钢坯加热至700~750℃,保持300h后,以第二冷却速度冷却至温度低于50℃。
10. 根据权利要求9所述的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,所述第二冷却速度大于10℃/s。

一种抗HIC管道用钢及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于钢材制备领域,具体涉及一种抗HIC管道用钢及其制备方法。

背景技术

[0002] 管道网络建设是各个国家的战略需求。天然气管道输送具有高效、经济、安全等特点,是长距离输送气体的主要形式。随着国际能源结构的逐渐变化,在未来几十年内,天然气在能源中所占的比例将急剧增加。天然气输送管道的发展趋向于大口径、高压力和厚壁化。管线的服役条件越来越苛刻,如输送压力增大,输送介质复杂,许多管线需穿越人口稠密地区或沙漠、沼泽和严寒地带等,对管线用钢提出了更高的技术要求。

[0003] 腐蚀是影响管道输送系统可靠性及使用寿命的关键因素。它不仅能造成穿孔,引起油、气、水等被输送物质的泄漏,而且还会带来由于维修所产生的材料和人力上的浪费、停工停产所造成的损失,甚至引起火灾,尤其是天然气管道因腐蚀引起的爆炸,威胁人身安全,污染环境,后果极其严重。

[0004] 氢致开裂(Hydrogen Induced Cracking,简称HIC)是指钢材在酸性环境中,由于电化学腐蚀产生的氢原子进入金属材料内部而产生的阶梯形裂纹。酸性环境一般指湿硫化氢的环境。酸性环境中的钢材因吸收腐蚀生成的氢,使钢材内部产生裂纹和鼓泡,氢鼓泡是HIC的一种腐蚀形式,是金属再含硫天然气的电化学腐蚀后,在金属中产生从几到几十毫米直径的空泡,泡表面的金属发生龟裂或脱层。HIC可使管道用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。

[0005] 对于微合金化管线钢而言,非金属夹杂物和硬相界面是钢中主要的氢陷阱。而化学成分则是决定钢板抗HIC性能的关键因素。其中C、Mn、P元素的偏析极易在钢板中心形成对HIC敏感的显微组织,如在铁素体+珠光体钢中出现贝氏体甚至马氏体硬相,该硬质显微组织可成为HIC起裂源。高含量的碳化物形成高压CH₄气体,促进氢致开裂。另外,由于被轧制拉长的菱形MnS夹杂在随后的冷却后在周围造成空隙,成为氢聚集处,也易成为HIC起裂源。通过降低C、S等元素含量,可以显著降低HIC敏感性。CN102839326B提供了一种低碳含量合金,通过控轧空冷工艺,获得较为细小的铁素体组织,抗HIC性能提高,但是合金强度较低,抗力强度为437MPa,很难满足强度高、韧性好、抗氢致开裂性能等综合性能。而输氢管道日益大型化、高压化的要求使得钢制管道的壁厚不断增加,进一步增大了这类临氢管道的制造难度。

发明内容

[0006] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种抗HIC管道用钢及其制备方法。

[0007] 根据本发明第一方面实施例的一种抗HIC管道用钢,包括以下质量百分比计的制备原料:

[0008] C:0.02~0.05%,

[0009] Cr:1.2~1.7%,

[0010] Cu:0.70~1.30%,

[0011] Ti:0.5~1.0%,

[0012] Sc:0.05~0.20%,

[0013] 余量为Fe。

[0014] C是使钢的强度提高的元素,提高碳含量,会增加合金氢致开裂敏感性。本发明采用低碳含量的合金设计,能够显著降低合金的氢致开裂敏感性。C含量的降低,通常导致合金钢的强度降低,本发明设计一种高密度纳米级TiCuxSc相进行合金强化设计,尤其该含Sc相可以有效捕捉氢原子,提高合金的抗氢性能。

[0015] Cr加入钢中能显著改善钢的抗氧化作用,增加钢的抗腐蚀能力。Cr能显著增加钢的淬透性,也能增加钢的回火脆性倾向。Cr含量较高的钢,淬火后在400~500℃回火时,还会发生二次硬化现象。在调质结构钢中,Cr的主要作用是提高钢的淬透性,使钢经过淬火回火处理后具有较好的综合力学性能,也就是说,在一定的强度水平的情况下,有较好的塑性和韧性。在轴承钢中,由于Cr的特殊碳化物比较耐磨,且含Cr钢淬硬后经研磨加工,容易获得较好的表面光洁度。所以轴承钢多采用含Cr钢。在工具钢和高速钢中,Cr能提高钢的耐磨性,所以过去在合金工具钢中一般都含有Cr。

[0016] 在钢的显微组织及热处理的影响方面,Cu是扩大奥氏体相区的元素,但在铁中的固溶度不大,Cu与碳不形成碳化物。Cu能提高钢的强度,特别是屈强比。随着Cu含量的提高,钢的室温冲击韧度略有提高。Cu的添加能提高钢的疲劳强度。此外,少量的Cu加入钢中可以提高低合金结构钢和钢轨钢的抗大气腐蚀性能,与磷配合使用时效果更为显著。

[0017] 对钢的显微组织及热处理而言,Ti和氮、氧、碳都有极强的亲和力,是一种良好的脱氧去气剂和固定氮、碳的有效元素。Ti和碳的化合物结合力极强,稳定性高,只有加热到1000℃以上才会缓慢溶入铁的固溶体中,TiC微粒有阻止钢晶粒长大粗化的作用。Ti是强铁素体形成元素之一,使奥氏体相区缩小。固溶态Ti提高钢的淬透性,而以TiC微粒存在时则降低钢的淬透性。Ti含量达一定值时,由于TiFe₂的弥散析出,可产生沉淀硬化作用。

[0018] 单质形式的Sc,主要应用于铝合金的掺杂。在铝中只要加入千分之几的钪就会生成Al₃Sc新相,对铝合金起变质作用,使合金的结构和性能发生明显变化。加入0.2%~0.4%的Sc可使合金的再结晶温度提高150~200℃,且高温强度、结构稳定性、焊接性能和抗腐蚀性能均明显提高,并可避免高温下长期工作时易产生的脆化现象。Sc也是铁的优良改化剂,少量钪可显著提高铸铁的强度和硬度。另外,钪还可用作高温钨和铬合金的添加剂。

[0019] 根据本发明的一些实施方式,所述抗HIC管道用钢包括以下质量百分比计的制备原料:

[0020] C:0.05%,

[0021] Cr:1.20%,

[0022] Cu:0.80%,

[0023] Ti:1.0%,

[0024] Sc:0.15%,

[0025] 余量为Fe。

- [0026] 根据本发明的一些实施方式,所述抗HIC管道用钢中S含量小于0.01%。
- [0027] 根据本发明的一些实施方式,所述抗HIC管道用钢中P含量小于0.01%。
- [0028] 根据本发明实施例的抗HIC管道用钢,至少具有如下技术效果:
- [0029] 本发明实施例的抗HIC管道用钢,有较强的抗HIC能力,HIC敏感性指标均为0。
- [0030] 对于抗HIC管道用钢而言,虽然可以通过低碳含量的合金设计来降低合金的HIC敏感性,但同时合金强度也会被降低。本发明实施例的抗HIC管道用钢,设计了TiCu_xSc相,显著提高了合金钢强度,同时降低了合金的氢脆敏感性。
- [0031] 根据本发明第二方面实施例的抗HIC管道用钢的制备方法,包括以下步骤:
- [0032] S1:按配比称取所述C、Cr、Cu、Ti、Sc和Fe,熔融后连铸,得到钢坯;
- [0033] S2:将步骤S1得到的钢坯进行热处理,即得所述抗HIC管道用钢。
- [0034] 根据本发明的一些实施方式,所述热处理包括淬火和高温时效。
- [0035] 根据本发明的一些实施方式,所述淬火的步骤为:以大于300℃/s的升温速度,将所述钢坯加热至1100~1400℃,保温30min后,以第一冷却速度进行冷却。
- [0036] 根据本发明的一些实施方式,所述第一冷却速度大于100℃/s。
- [0037] 根据本发明的一些实施方式,所述高温时效的步骤为:以大于60℃/s的升温速度,将所述钢坯加热至700~750℃,保持300h后,以第二冷却速度冷却至温度低于50℃。
- [0038] 高温时效温度为700~750℃,高于常规合金钢回火温度,但这是针对TiCu_xSc相时效析出温度。TiCu_xSc相高度稳定相,获得高强度,同时可以有效捕获氢原子,降低氢脆敏感性。
- [0039] 根据本发明的一些实施方式,所述第二冷却速度大于10℃/s。

附图说明

- [0040] 图1是TiCu_xSc析出相形态示意图。

具体实施方式

[0041] 以下是本发明的具体实施例,并结合实施例对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

[0042] 实施例1

[0043] 本例提供了一种抗HIC管道用钢,包括以下质量百分比计的组分:

[0044] C:0.05%,Cr:1.20%,Cu:0.80%,Ti:1.0%,Sc:0.15%,余量为Fe。

[0045] 其中,S含量小于0.01%,P含量小于0.01%。

[0046] 实施例2

[0047] 本例提供了一种抗HIC管道用钢的制备方法,包括以下步骤:

[0048] S1:按配比称取所述C、Cr、Cu、Ti、Sc和Fe,熔融后连铸,得到钢坯;

[0049] S2:将步骤S1得到的钢坯进行热处理,即得所述抗HIC管道用钢。

[0050] 其中。热处理包括淬火和高温时效。

[0051] 淬火的步骤为:以大于300℃/s的升温速度,将所述钢坯加热至1100~1400℃,保温30min后,以第一冷却速度进行冷却。第一冷却速度大于100℃/s。高温时效的步骤为:以大于60℃/s的升温速度,将所述钢坯加热至700~750℃,保持300h后,以第二冷却速度冷却

至温度低于50℃。

[0052] 第二冷却速度大于10℃/s。

[0053] 实施例3

[0054] 本例采用实施例2的制备方法,参考实施例1的配方,制备了一种抗HIC管道用钢,具体包括以下质量百分比计的组分:

[0055] C:0.02%,Cr:1.40%,Cu:1.0%,Ti:0.6,Sc:0.15%,余量为Fe和杂质元素。

[0056] S含量<0.01%。P含量<0.01%。

[0057] 制备方法中,淬火时钢坯的加热温度为1250℃,高温时效时钢坯的加热温度为725℃。

[0058] 实施例4

[0059] 本例采用实施例2的制备方法,参考实施例1的配方,制备了一种抗HIC管道用钢,具体包括以下质量百分比计的组分:

[0060] C:0.04%,Cr:1.60%,Cu:1.3%,Ti:0.8,Sc:0.15%,余量为Fe和杂质元素。

[0061] S含量<0.01%。P含量<0.01%。

[0062] 制备方法中,淬火时钢坯的加热温度为1250℃,高温时效时钢坯的加热温度为725℃。

[0063] 实施例5

[0064] 本例采用实施例2的制备方法,参考实施例1的配方,制备了一种抗HIC管道用钢,具体包括以下质量百分比计的组分:

[0065] C:0.05%,Cr:1.20%,Cu:0.8%,Ti:1.0,Sc:0.15%,余量为Fe和杂质元素。

[0066] S含量<0.01%。P含量<0.01%。

[0067] 制备方法中,淬火时钢坯的加热温度为1250℃,高温时效时钢坯的加热温度为725℃。

[0068] 对比例1

[0069] 采用与实施例5相同的制备方法,本例制备了一种抗HIC管道用钢,与实施例5的区别在于,其中的Cu含量低于最低限0.7%,具体包括以下质量百分比计的组分:

[0070] C:0.05%,Cr:1.20%,Cu:0.5%,Ti:1.0,Sc:0.15%,余量为Fe和杂质元素。

[0071] S含量<0.01%。P含量<0.01%。

[0072] 对比例2

[0073] 采用与实施例5相同的配方,本例制备了一种抗HIC管道用钢,与实施例5的区别在于,高温时效时钢坯仅加热至400℃,低于高温时效的温度下限。

[0074] 检测例-HIC试验

[0075] 本例对样品进行HIC试验。

[0076] 试验原理:管道用钢在含有硫化氢水溶液的腐蚀环境中,因吸氢而形成的HIC裂纹包括试样内部形成的阶梯型裂纹和试样表面形成的氢鼓泡。阶梯型裂纹是指管道用钢在含硫化氢的水溶液中,产生的沿轧制方向扩展、并在相邻的裂纹相互连接时形成的横截于厚度方向、形似阶梯的一种特殊形状的裂纹。管道用钢HIC裂纹敏感性的高低决定于该钢材在规定的环境中产生裂纹的数量、长度和形状。本试验测试是将不受力的试样暴露于规定的试验溶液中,在规定的试验时间以后取出试样,根据试样所产生裂纹的数量、长度以及宽度评

定其HIC裂纹的敏感性。

[0077] 试样尺寸:长度为 $100 \pm 1\text{mm}$,宽度为 $20 \pm 1\text{mm}$ 。

[0078] 试验溶液为5%NaCl+0.5%乙酸的饱和H₂S水溶液。

[0079] 试验温度为25℃,试验时间为96h。

[0080] 试样评定:

[0081] 为了把裂纹与小的杂物、分层、划痕和其它不连续部分区分开,每个断面都应进行抛光。裂纹按图1进行测量。在测量裂纹长度和厚度时,应把距离小于0.5mm的两条或两条以上的裂纹均看做一条裂纹。除整条裂纹完全处在距离试样表面1mm内者外,凡放大100倍所能识别的裂纹都应计算在内。

[0082] 按照公式(1)~(3)计算每个试样的裂纹率敏感率(CSR)、裂纹长度率(CLR)和裂纹宽度率(CTR)。具体为:

[0083] $CSR = \Sigma (a \times b) / ((W \times T) \times 100\%)$ (1),

[0084] $CLR = \Sigma a / W \times 100\%$ (2),

[0085] $CTR = \Sigma b / T \times 100\%$ (3),

[0086] 其中,a指裂纹长度,mm;b指裂纹宽度,mm;W指试样宽度,mm;T指试样厚度,mm。

[0087] 将实施例5和对比例1~3制备得到的四种对应编号的抗HIC管道用钢样品,按上述方法进行试验,具体结果如表1所示。

[0088] 表1 强度与HIC性能测试结果

试样编号	屈服强度 MPa	浸泡后 试样外观	HIC 性能		
			CSR, %	CLR, %	CTR, %
[0089] 实施例 5	560	无氢鼓泡	0	0	0
对比例 1	480	1 个氢鼓泡	0.8	9.7	9.1
对比例 2	468	2 个无氢鼓泡	0.9	8.4	8.8

[0090] 此外,观察了实施例5的抗HIC管道用钢样品的微观组织,如图1所示,其中含有TiCu_xSc相,通过生成TiCu_xSc相,显著提高了合金钢强度,同时降低了合金的氢脆敏感性。

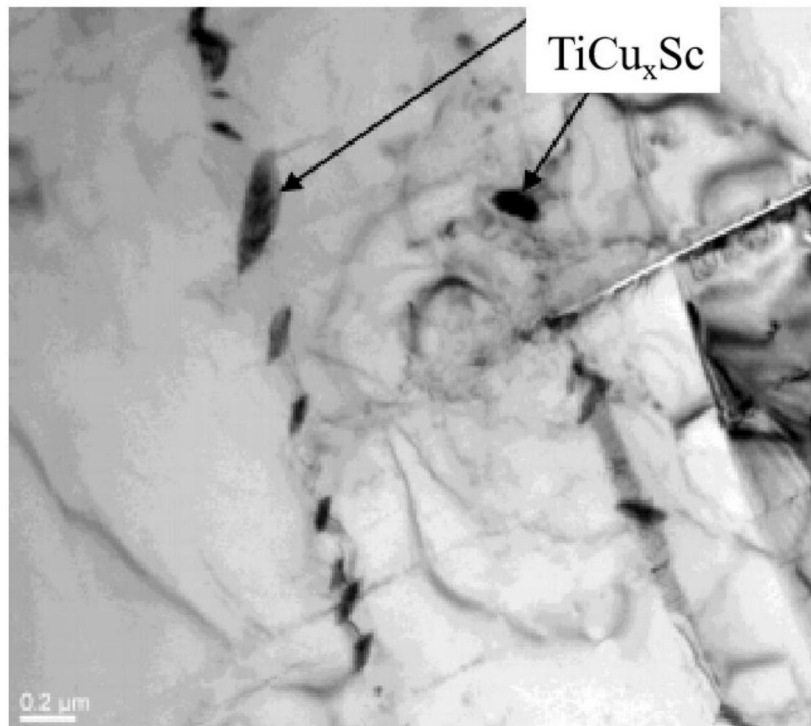


图1