



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111500941 A

(43)申请公布日 2020.08.07

(21)申请号 202010410322.9

(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 38/32(2006.01)

C22C 38/28(2006.01)

C22C 38/26(2006.01)

C22C 38/24(2006.01)

C22C 38/22(2006.01)

C22C 38/04(2006.01)

C21D 8/00(2006.01)

C21D 1/18(2006.01)

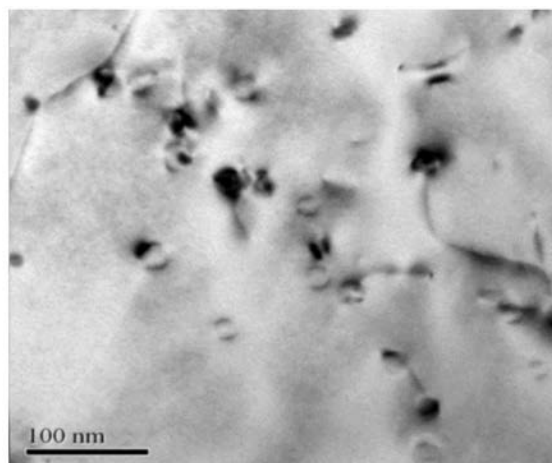
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

### (54)发明名称

一种基于组织调控的抗HIC管道用钢及其制备方法

### (57)摘要

本发明提供了一种基于组织调控的抗HIC管道用钢及其制备方法,该基于组织调控的抗HIC管道用钢,有较强的抗HIC能力,HIC敏感性指标均为0,通过添加微量的B、N、V、Zr等微量元素,设计了(V,B)N和(Nb,B)<sub>x</sub>N高度稳定的高温第二相,在控轧控冷的过程中能有效细化晶粒,将晶粒尺寸降低至1 μm左右,并通过调控Mo元素的均匀分布,实现了高抗HIC性能和高强度的综合性能。



1. 一种基于组织调控的抗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:0.01~0.1%,  
Mn:0.50~1.00%,  
Nb:0.01~0.10%,  
Cr:1.0~1.5%,  
Mo:0.5~1.5%,  
V:0.05~0.20%,  
B:0.05~0.10%,  
N:0.01~0.02%,  
Zr:0.01~0.2%,  
余量为Fe。

2. 根据权利要求1所述的基于组织调控的抗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:0.08%,  
Mn:0.8%,  
Nb:0.10%,  
Cr:1.2%,  
Mo:1.5%,  
V:0.06%,  
B:0.10%,  
N:0.02%,  
Zr:0.01%,  
余量为Fe。

3. 根据权利要求1或2所述的基于组织调控的抗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所述的基于组织调控的抗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任一项所述的基于组织调控的抗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、Mn、Nb、Cr、Mo、V、B、N、Zr和Fe,熔融后连铸,得到钢坯;

S2:将步骤S1得到的钢坯进行控轧控冷处理,即得所述基于组织调控的抗HIC管道用钢。

6. 根据权利要求5所述的基于组织调控的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,所述控轧控冷包括依次进行的粗轧、精轧和水冷工序。

7. 根据权利要求6所述的基于组织调控的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,所述粗轧的开轧温度为1070℃,单道次压下率大于15%。

8. 根据权利要求6所述的基于组织调控的抗HIC管道用钢的制备方法,其特征在于,所述精轧的中间坯待温厚度为60mm。

9. 根据权利要求6所述的基于组织调控的抗HIC管道用钢的制备方法, 其特征在于, 所述精轧的开轧温度为900℃。

10. 根据权利要求6所述的基于组织调控的抗HIC管道用钢的制备方法, 其特征在于, 所述水冷工序的入水温度为780℃, 冷速为13℃/s, 终冷为温度620℃。

## 一种基于组织调控的抗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,具体涉及一种基于组织调控的抗HIC管道用钢及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 管道网络建设是战略需求。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CH<sub>4</sub>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,本发明提出一种基于组织调控的抗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基于组织调控的抗HIC管道用钢,包括以下质量百分比计的制备原料:

- [0008] C:0.01~0.1%,
- [0009] Mn:0.50~1.00%,
- [0010] Nb:0.01~0.10%,
- [0011] Cr:1.0~1.5%,
- [0012] Mo:0.5~1.5%,
- [0013] V:0.05~0.20%,
- [0014] B:0.05~0.10%,
- [0015] N:0.01~0.02%,
- [0016] Zr:0.01~0.2%,
- [0017] 余量为Fe。

[0018] 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。在炼钢过程中,Mn是良好的脱氧剂和脱硫剂,Mn量增高,可以减弱钢的抗腐蚀能力,降低焊接性能。

[0019] Nb能细化晶粒和降低钢的过热敏感性及回火脆性,提高强度,但塑性和韧性有所下降。在普通低合金钢中加Nb,可提高抗大气腐蚀及高温下抗氢、氮、氨腐蚀能力。Nb可改善焊接性能。在奥氏体不锈钢中加铌,可防止晶间腐蚀现象。

[0020] 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。

[0021] Mo能使钢的晶粒细化,提高淬透性和热强性能,在高温时保持足够的强度和抗蠕变能力。结构钢中加入Mo,能提高机械性能,还可以抑制合金钢的脆性。

[0022] V是钢的优良脱氧剂。钢中加0.5%的V可细化组织晶粒,提高强度和韧性。V与C形成的碳化物,在高温高压下可提高抗氢腐蚀能力。

[0023] 钢中加入微量的B就可改善钢的致密性和热轧性能,提高强度。

[0024] N能提高钢的强度,低温韧性和焊接性,增加时效敏感性。

[0025] Zr是高熔点的稀有金属,是碳化物的形成元素,在炼钢过程中是最强力的脱氧和脱氮元素,有脱氢及脱硫的作用。Zr能细化钢的奥氏体晶粒,固溶于奥氏体中的锆能提高钢的淬透性,但若较多地以ZrC的形态存在,则反而降低淬透性。

[0026] 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:

- [0027] C:0.08%,
- [0028] Mn:0.8%,
- [0029] Nb:0.10%,
- [0030] Cr:1.2%,

[0031] Mo:1.5%,  
[0032] V:0.06%,  
[0033] B:0.10%,  
[0034] N:0.02%,  
[0035] Zr:0.01%,  
[0036] 余量为Fe。

[0037] 根据本发明的一些实施方式,所述基于组织调控的抗HIC管道用钢中S含量小于0.01%。

[0038] S会在热轧时生成沿轧制方向延伸的MnS,使低温韧性降低。因此,本发明实施例的抗HIC管道用钢中,需要降低S量,将上限限制为0.01%以下,S量越少越好。

[0039] 根据本发明的一些实施方式,所述基于组织调控的抗HIC管道用钢中P含量小于0.01%。

[0040] P是杂质元素,含量超过0.01%时,损害耐HIC性,并且会降低HAZ的韧性。因此,将P的含量的上限限制为0.01%以下。

[0041] 根据本发明实施例的基于组织调控的抗HIC管道用钢,至少具有如下技术效果:

[0042] 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。

[0043] 本发明实施例的抗HIC管道用钢,添加了微量的B、N、V、Zr等微量元素,设计了(V,B)N和(Nb,B)<sub>x</sub>N高度稳定的高温第二相,在控轧控冷的过程中能有效细化晶粒,将晶粒尺寸降低至1μm左右,并通过调控Mo元素的均匀分布,实现了高抗HIC性能和高强度的综合性能。

[0044] 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:

[0045] S1:按配比称取所述C、Mn、Nb、Cr、Mo、V、B、N、Zr和Fe,熔融后连铸,得到钢坯;

[0046] S2:将步骤S1得到的钢坯进行控轧控冷处理,即得所述基于组织调控的抗HIC管道用钢。

[0047] 根据本发明的一些实施方式,所述控轧控冷包括依次进行的粗轧、精轧和水冷工序。

[0048] 根据本发明的一些实施方式,所述粗轧的开轧温度为1070℃,单道次压下率大于15%。

[0049] 根据本发明的一些实施方式,所述精轧的中间坯待温厚度为60mm。

[0050] 根据本发明的一些实施方式,所述精轧的开轧温度为900℃。

[0051] 根据本发明的一些实施方式,所述水冷工序的入水温度为780℃,冷速为13℃/s,终冷为温度620℃。

## 附图说明

[0052] 图1是实施例3的钢样品中(V,B)N和(Nb,B)<sub>x</sub>N高度稳定的高温第二相形貌示意图。

## 具体实施方式

[0053] 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。

[0054] 实施例1

- [0055] 本例提供了一种基于组织调控的抗HIC管道用钢,包括以下质量百分比计的组分:
- [0056] C:0.01~0.1%,Mn:0.50~1.00%,Nb:0.01~0.10%,Cr:1.0~1.5%,Mo:0.5~1.5%,V:0.05~0.20%,B:0.05~0.10%,N:0.01~0.02%,Zr:0.01~0.2%,余量为Fe。
- [0057] 其中,S含量小于0.01%,P含量小于0.01%。
- [0058] 实施例2
- [0059] 本例提供了一种基于组织调控的抗HIC管道用钢的制备方法,包括以下步骤:
- [0060] S1:按配比称取所述C、Mn、Nb、Cr、Mo、V、B、N、Zr和Fe,熔融后连铸,得到钢坯;
- [0061] S2:将步骤S1得到的钢坯进行控轧控冷处理,即得所述基于组织调控的抗HIC管道用钢。
- [0062] 其中,控轧控冷包括依次进行的粗轧、精轧和水冷工序。粗轧的开轧温度为1070℃,单道次压下率大于15%。精轧的中间坯待温厚度为60mm。精轧的开轧温度为900℃。水冷工序的入水温度为780℃,冷速为13℃/s,终冷为温度620℃。
- [0063] 实施例3
- [0064] 本例采用实施例2的制备方法,参考实施例1的配方,制备了一种基于组织调控的抗HIC管道用钢,具体包括以下质量百分比计的组分:
- [0065] C:0.1%,Mn:0.80%,Nb:0.05%,Cr:1.5%,Mo:0.6%,V:0.06%,B:0.05%,N:0.015%,Zr:0.15%,余量为Fe和杂质元素。
- [0066] 实施例4
- [0067] 本例采用实施例2的制备方法,参考实施例1的配方,制备了一种基于组织调控的抗HIC管道用钢,具体包括以下质量百分比计的组分:
- [0068] C:0.05%,Mn:0.70%,Nb:0.08%,Cr:1.0%,Mo:0.9%,V:0.1%,B:0.08%,N:0.015%,Zr:0.15%,余量为Fe和杂质元素。
- [0069] S含量<0.01%。P含量<0.01%。
- [0070] 实施例5
- [0071] 本例采用实施例2的制备方法,参考实施例1的配方,制备了一种基于组织调控的抗HIC管道用钢,具体包括以下质量百分比计的组分:
- [0072] C:0.08%,Mn:0.80%,Nb:0.1%,Cr:1.2%,Mo:1.5%,V:0.06%,B:0.1%,N:0.02%,Zr:0.10%,余量为Fe和杂质元素。
- [0073] S含量<0.01%。P含量<0.01%。
- [0074] 对比例1
- [0075] 采用与实施例5相同的制备方法,本例制备了一种基于组织调控的抗HIC管道用钢,与实施例5的区别在于,不含B元素,具体包括以下质量百分比计的组分:
- [0076] C:0.08%,Mn:0.80%,Nb:0.1%,Cr:1.2%,Mo:1.5%,V:0.06%,N:0.02,Zr:0.10%,余量为Fe和杂质元素。
- [0077] S含量<0.01%。P含量<0.01%。
- [0078] 对比例2
- [0079] 采用与实施例5相同的制备方法,本例制备了一种基于组织调控的抗HIC管道用钢,与实施例5的区别在于,不含N元素,具体包括以下质量百分比计的组分:
- [0080] C:0.08%,Mn:0.80%,Nb:0.1%,Cr:1.2%,Mo:1.5%,V:0.06%,B:0.1%,Zr:

0.10%，余量为Fe和杂质元素。

[0081] S含量<0.01%。P含量<0.01%。

[0082] 检测例-HIC试验

[0083] 本例对样品进行HIC试验。

[0084] 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。

[0085] 试样尺寸：长度为 $100 \pm 1\text{mm}$ ，宽度为 $20 \pm 1\text{mm}$ 。

[0086] 试验溶液为5%NaCl+0.5%乙酸的饱和H<sub>2</sub>S水溶液。

[0087] 试验温度为25℃，试验时间为96h。

[0088] 试样评定：

[0089] 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。

[0090] 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：

[0091]  $CSR = \Sigma (a \times b) / ((W \times T) \times 100\%)$  (1)，

[0092]  $CLR = \Sigma a / W \times 100\%$  (2)，

[0093]  $CTR = \Sigma b / T \times 100\%$  (3)，

[0094] 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。

[0095] 将实施例5和对比例1、2制备得到的三种对应编号的钢样品，按上述方法进行试验，具体结果如表1所示。

[0096] 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, %
[0097] 实施例 3	542	无氢鼓泡	0	0	0
对比例 1	490	1 个氢鼓泡	0.54	7.9	6.7
对比例 2	445	2 个无氢鼓泡	0.8	9.3	8.9

[0098] 此外，观察了实施例3的钢样品的微观组织，如图1所示，其中含有(V,B)N和(Nb,B)<sub>x</sub>N高度稳定的高温第二相形貌，说明本发明实施例的抗HIC管道用钢，添加了微量的B、N、V、Zr等微量元素，形成了(V,B)N和(Nb,B)<sub>x</sub>N高度稳定的高温第二相，在控轧控冷的过程中



能有效细化晶粒,将晶粒尺寸降低至 $1\mu\text{m}$ 左右,并通过调控Mo元素的均匀分布,实现了高抗HIC性能和高强度的综合性能。

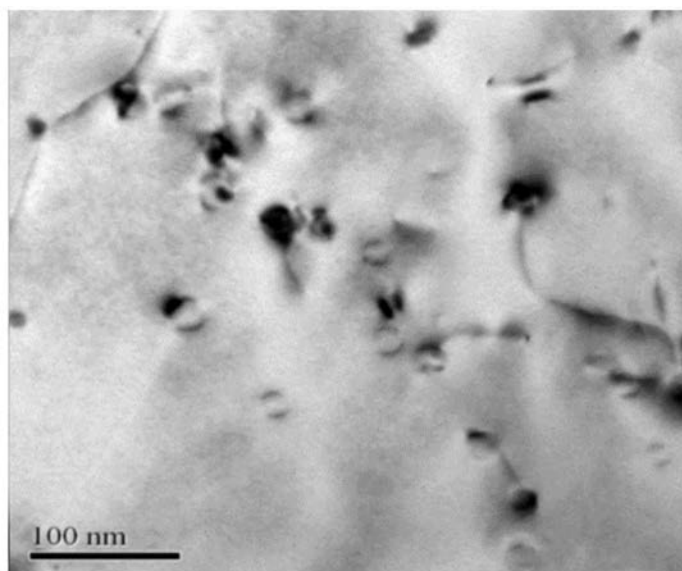


图1