



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108026619 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201680052940.2

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105

(22)申请日 2016.09.16

代理人 王利波

(30)优先权数据

2015-184334 2015.09.17 JP

(51)Int.Cl.

G22C 38/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.13

G21D 6/00(2006.01)

G21D 8/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/004256 2016.09.16

G22C 38/12(2006.01)

G22C 38/58(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/047099 JA 2017.03.23

G21D 9/00(2006.01)

(71)申请人 杰富意钢铁株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 长尾彰英 高木周作

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物及其制造方法

(57)摘要

本发明通过具有以下钢组成:以质量%计,含有C:0.02~0.50%、Si:0.05~0.50%、Mn:0.5~2.0%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Al:0.01~0.10%、N:0.0005~0.008%及0:0.01%以下,还含有V及Mo,且满足V:0.05~0.30%、Mo:0.05~1.13%且V的原子数/Mo的原子数为0.6~2.0的范围,余量由Fe及不可避免的杂质构成,而且将由V及Mo构成的复合微细碳化物的平均粒径控制在1~20nm的范围,可以得到高压氢气中的耐氢脆化特性优异的储氢容器、氢用管线等氢用钢结构物。

1. 一种高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物,其具有以下钢组成:以质量%计,含有C:0.02~0.50%、Si:0.05~0.50%、Mn:0.5~2.0%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Al:0.01~0.10%、N:0.0005~0.008%及O:0.01%以下,还含有V及Mo,且满足V:0.05~0.30%、Mo:0.05~1.13%且V的原子数/Mo的原子数为0.6~2.0的范围,余量由Fe及不可避免的杂质构成,而且由V及Mo构成的复合微细碳化物的平均粒径为1~20nm。

2. 一种高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物,其具有以下钢组成:以质量%计,含有C:0.02~0.50%、Si:0.05~0.50%、Mn:0.5~2.0%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Al:0.01~0.10%、N:0.0005~0.008%及O:0.01%以下,还含有Ti及Mo,且满足Ti:0.02~0.12%、Mo:0.02~0.48%且Ti的原子数/Mo的原子数为0.5~2.0的范围,余量由Fe及不可避免的杂质构成,而且由Ti及Mo构成的复合微细碳化物的平均粒径为1~20nm。

3. 根据权利要求1或2所述的氢用钢结构物,其钢组成中以质量%计进一步含有选自Cu:0.05~1.0%、Ni:0.05~12.0%、Cr:0.1~2.5%、Nb:0.005~0.1%、W:0.05~2.0%及B:0.0005~0.005%中的一种或两种以上。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的氢用钢结构物,其钢组成中以质量%计进一步含有选自Nd:0.005~1.0%、Ca:0.0005~0.005%、Mg:0.0005~0.005%及REM:0.0005~0.005%中的一种或两种以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的氢用钢结构物,所述氢用钢结构物为储氢容器或氢用管线。

6. 一种高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物的制造方法,其是权利要求1~5中任一项所述的氢用钢结构物的制造方法,该方法包括:

将具有权利要求1~4中任一项所述的钢组成的钢原材料加热至Ac<sub>3</sub>相变点以上,在热轧后,以1~200℃/秒的冷却速度从Ar<sub>3</sub>相变点以上的温度淬火至250℃以下,接着在600℃以上且Ac<sub>1</sub>相变点以下的温度进行回火。

7. 一种高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物的制造方法,其是权利要求1~5中任一项所述的氢用钢结构物的制造方法,该方法包括:

将具有权利要求1~4中任一项所述的钢组成的钢材成型为给定形状后,加热至Ac<sub>3</sub>相变点以上,接着以0.5~100℃/秒的冷却速度从Ar<sub>3</sub>相变点以上的温度淬火至250℃以下,接着在600℃以上且Ac<sub>1</sub>相变点以下的温度进行回火。

## 高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在高压氢环境中具有优异的耐氢脆化特性的储氢容器、氢用管线等氢用钢结构物及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,从作为清洁能源、以及能源多样化的观点考虑,氢受到了全世界的关注。特别是对以高压氢气为燃料源的燃料电池汽车的期待增大,全世界广泛地进行了与燃料电池汽车的开发相关的研究,其中一部分已经进行了实用化试验。

[0003] 燃料电池汽车将氢储存在罐中代替汽油来行驶,因此,为了普及燃料电池汽车,需要用进行燃料补充的加氢站来代替加油站。在加氢站里,从作为以高压储存氢的容器的储氢容器向车载氢燃料罐中填充氢。在目前的情况下,向车载的氢罐中填充的最高填充压力为35MPa,但为了使续航里程能与汽油车相同,期待能使最高填充压力为70MPa。因此,要求能够在这样的高压氢环境下安全地储存、供给氢。

[0004] 因此,虽然在目前的情况下,加氢站的储氢容器的压力为40MPa,但在将最高填充压力升高至70MPa时,要求加氢站的储氢容器的压力为80MPa。即,使加氢站的储氢容器处于80MPa的环境中。

[0005] 另一方面,已知氢侵入到低合金钢中会导致脆化。只要氢压力低于15MPa左右,就使用了具有足够厚度的低合金钢。但是,在15MPa以上的压力下,使用中发生氢脆性破坏的危险性增高,因此不使用低合金钢而使用了比低合金钢更不容易氢脆化的SUS316L钢等奥氏体类不锈钢等。

[0006] 然而,由于SUS316L钢等不仅钢材的成本高,而且强度低。因此,为了使其能够耐受80MPa的氢压力,需要大幅增加厚度,储氢容器自身的价格也变得非常高。因此,希望开发能够以更低的成本耐受80MPa压力的加氢站用储氢容器。

[0007] 为了解决上述问题,对用于将低合金钢应用于高压储氢容器的技术进行了各种研究。

[0008] 例如,在专利文献1中提出了一种高压氢环境用钢,所述高压氢环境用钢充分利用MnS、Ca类夹杂物或VC作为钢中的氢的捕获位点来形成非扩散性氢,从而抑制扩散性氢导致的脆化。

[0009] 在专利文献2、3中提出了一种耐高压氢环境脆化特性优异的低合金高强度钢,其通过在Cr-Mo钢的调质处理中用较高的温度进行回火处理,将拉伸强度控制在900~950MPa的极窄范围内。

[0010] 在专利文献4中提出了一种高压氢环境用低合金钢,其通过有效利用V-Mo系碳化物提高回火温度而使耐氢环境脆化特性提高。

[0011] 在专利文献5中提出了一种耐氢性优异的高压氢气储藏容器用钢,其通过大量添加Mo和V,在制造钢板时于正火处理之后实施长时间的去除应力退火,从而使(Mo,V)C大量

析出。

[0012] 在专利文献6中提出了一种通过渗碳体的微细化来降低氢侵入量使母材韧性提高,从而抑制氢脆化的技术。

[0013] 在专利文献7中提出了一种通过抑制粗大渗碳体及岛状马氏体(MA)的生成来抑制氢侵入和延展性降低,从而抑制氢脆化的技术。

[0014] 需要说明的是,在非专利文献1、2等中记载了有关通常的低合金钢的疲劳裂纹扩展特性。

[0015] 现有技术文献

[0016] 专利文献

[0017] 专利文献1:日本特开2005-2386号公报

[0018] 专利文献2:日本特开2009-46737号公报

[0019] 专利文献3:日本特开2009-275249号公报

[0020] 专利文献4:日本特开2009-74122号公报

[0021] 专利文献5:日本特开2010-37655号公报

[0022] 专利文献6:日本特开2012-107332号公报

[0023] 专利文献7:日本特开2012-107333号公报

[0024] 非专利文献

[0025] 非专利文献1:和田洋流著:“氢能源系统(水素エネルギーシステム)”,Vol.35, No.4(2010),p.38~44

[0026] 非专利文献2:宫本泰介等著:“日本机械学会论文集(日本機械学会論文集)(A篇)”,78卷,788号(2012),p.531~546

## 发明内容

[0027] 发明要解决的课题

[0028] 特别是对于高压氢环境下使用的储氢容器,由于反复进行氢的填充而反复对容器施加应力,因此难以确保长时间的使用寿命。为了使使用寿命长期化,降低疲劳裂纹扩展速度是重要的。

[0029] 然而,上述现有技术无法充分降低疲劳裂纹扩展速度。

[0030] 另外,即使是对于氢用管道所使用的氢用管线等现在未必处于储氢容器那样的高压氢环境下的氢用钢结构物,也希望要求将来确保与储氢容器相同程度的安全性。

[0031] 本发明是鉴于上述情况而开发的,其目的在于提供一种通过使高压氢环境中的疲劳裂纹扩展速度比现有钢降低而表现出优异的耐氢脆化特性的储氢容器、氢用管线等氢用钢结构物及其有利的制造方法。

[0032] 解决课题的方法

[0033] 本发明人等为了实现上述目的,对具有各种组织形态的氢用钢结构物在高压氢气中的耐氢脆化特性进行了认真研究,其结果是获得了下述见解:

[0034] 通过下述(1)~(2),可以使高压氢气中的耐氢脆化特性比现有材料有所提高,其结果是能够得到耐氢脆化特性优异的储氢容器、氢用管线等氢用钢结构物。

[0035] (1)优化V及Mo的添加量及它们的原子数比,

[0036] (2)或者,优化Ti及Mo的添加量及它们的原子数比。

[0037] 本发明是基于以上新见解并进一步进行研究而完成的。

[0038] 即,本发明的主要构成如下。

[0039] 1.一种高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物,其具有以下钢组成:以质量%计,含有C:0.02~0.50%、Si:0.05~0.50%、Mn:0.5~2.0%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Al:0.01~0.10%、N:0.0005~0.008%及O:0.01%以下,还含有V及Mo,并且满足V:0.05~0.30%、Mo:0.05~1.13%且V的原子数/Mo的原子数为0.6~2.0的范围,余量由Fe及不可避免的杂质构成,而且由V及Mo构成的复合微细碳化物的平均粒径为1~20nm。

[0040] 2.一种高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物,其具有以下钢组成:以质量%计,含有C:0.02~0.50%、Si:0.05~0.50%、Mn:0.5~2.0%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Al:0.01~0.10%、N:0.0005~0.008%及O:0.01%以下,还含有Ti及Mo,并且满足Ti:0.02~0.12%、Mo:0.02~0.48%且Ti的原子数/Mo的原子数为0.5~2.0的范围,余量由Fe及不可避免的杂质构成,而且由Ti及Mo构成的复合微细碳化物的平均粒径为1~20nm。

[0041] 3.如上述1或2所述的氢用钢结构物,其钢组成中以质量%计进一步含有选自Cu:0.05~1.0%、Ni:0.05~12.0%、Cr:0.1~2.5%、Nb:0.005~0.1%、W:0.05~2.0%及B:0.0005~0.005%中的一种或两种以上。

[0042] 4.如上述1~3中任一项所述的氢用钢结构物,其钢组成中以质量%计进一步含有选自Nd:0.005~1.0%、Ca:0.0005~0.005%、Mg:0.0005~0.005%及REM:0.0005~0.005%中的一种或两种以上。

[0043] 5.如上述1~4中任一项所述的氢用钢结构物,所述氢用钢结构物为储氢容器或氢用管线。

[0044] 6.一种高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物的制造方法,其是上述1~5中任一项所述的氢用钢结构物的制造方法,该方法包括:

[0045] 将具有上述1~4中任一项所述的钢组成的钢原材料加热至Ac<sub>3</sub>相变点以上,在热轧后,以1~200℃/秒的冷却速度从Ar<sub>3</sub>相变点以上的温度淬火至250℃以下,接着在600℃以上且Ac<sub>1</sub>相变点以下的温度进行回火。

[0046] 7.一种高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物的制造方法,其是上述1~5中任一项所述的氢用钢结构物的制造方法,该方法包括:

[0047] 将具有上述1~4中任一项所述的钢组成的钢材成型为给定形状后,加热至Ac<sub>3</sub>相变点以上,接着以0.5~100℃/秒的冷却速度从Ar<sub>3</sub>相变点以上的温度淬火至250℃以下,接着在600℃以上且Ac<sub>1</sub>相变点以下的温度进行回火。发明的效果

[0048] 根据本发明,能够得到高压氢气中的耐氢脆化特性与以往相比极其优异的储氢容器、氢用管线等氢用钢结构物,在工业上极其有用。

## 具体实施方式

[0049] 下面,对本发明进行详细说明。

[0050] 本发明的氢用钢结构物可以通过以下方式得到:以质量%计,在满足V:0.05~0.30%、Mo:0.05~1.13%且V的原子数/Mo的原子数为0.6~2.0的范围内含有V及Mo,使淬

火回火过程中的回火温度为600℃以上且Ac<sub>1</sub>相变点以下,或者,以质量%计,在满足Ti:0.02~0.12%、Mo:0.02~0.48%且Ti的原子数/Mo的原子数为0.5~2.0的范围内含有Ti及Mo,使淬火回火过程中的回火温度为600℃以上且Ac<sub>1</sub>相变点以下,并且使由V及Mo构成的复合碳化物或由Ti及Mo构成的复合碳化物以平均粒径1~20nm的范围微细析出。

[0051] 通过如上所述的淬火回火处理,在添加了V及Mo的情况下,作为由V及Mo构成的复合碳化物,主要生成(V,Mo)C组成的微细析出物,另外,在添加了Ti及Mo的情况下,作为由Ti及Mo构成的复合微细碳化物,主要生成(Ti,Mo)C组成的微细析出物。

[0052] 由此,通过优化V及Mo的添加量及它们的原子数比、或者Ti及Mo的添加量及它们的原子数比,使有效捕获氢的微细析出物发生分散,其结果是可以使高压氢气中的耐氢脆化特性比现有材料有所提高,能够表现出优异的耐氢脆化特性。

[0053] V与Mo的原子数比或Ti与Mo的原子数比越接近1,这样的微细析出物所带来的捕获氢的效果越有效,优选V的原子数/Mo的原子数或Ti的原子数/Mo的原子数为0.75~1.75的范围,进一步优选为0.9~1.1的范围。

[0054] 另外,微细析出物的尺寸及数密度对于耐氢脆化特性也是重要的因素。即,微细析出物的平均粒径需要为1~20nm,优选为1~10nm,更优选为1~5nm的范围。微细析出物的平均粒径小于1nm时,析出物与母相的界面面积小,捕获氢的效果降低。另一方面,微细析出物的平均粒径超过20nm而过大时,与母相的匹配性丧失,发生非匹配析出,该情况下捕获氢的效果也降低。

[0055] 另一方面,微细析出物的数密度优选在通过抽选复制品的TEM观察时为50/100μm<sup>2</sup>以上,由此可获得高的捕获氢的效果,更优选为50/10μm<sup>2</sup>以上,进一步优选为50/μm<sup>2</sup>以上的范围。

[0056] 在如上所述的微细析出物的生成中,淬火回火工艺是必须的,如果不将回火温度设为600℃以上且Ac<sub>1</sub>相变点以下,则无法得到希望的微细析出物。

[0057] 需要说明的是,在上述公开的非专利文献2中,V及Mo的添加量分别为0.25质量%及0.45质量%,且V的原子数/Mo的原子数为1.0,虽然在本发明的V及Mo的规定范围内,但并没有记载回火条件,因此,并不清楚是否以适当的尺寸和数密度生成了捕获氢的微细析出物。另外,S含量高达0.016质量%,由于S向旧奥氏体晶界的偏析,晶界结合力降低,因此可推测捕获氢所带来的氢脆化抑制效果也小。

[0058] 另外,高压氢气中的耐氢脆化特性优异的氢用钢结构物是指,在后面叙述的慢应变速度拉伸试验(Slow Strain Rate Test:SSRT)中,氢气中的拉深不会较大气中的拉深大幅降低的氢用钢结构物,作为代表性结构物,可举出氢用管线、储氢容器。

[0059] 这里,作为本发明的氢用钢结构物的氢用管线,是无缝型或UOE型钢管,作为氢的压力,为5MPa以上。

[0060] 另外,如上所述,作为本发明的氢用钢结构物的储氢容器是在加氢站等使用的储存容器,例如为仅使用1型钢材的类型、或在2型及3型的钢材上卷绕碳纤维增强塑料(Carbon Fiber Reinforced Plastic:CFRP)的类型。需要说明的是,这里,1型、2型、3型是指按照与压缩天然气汽车燃料箱相关的各标准、ISO11439、ANSI/NGV、高压气体安全法的容器安全规则例示基准附录9等所记载的容器结构的分类。另外,作为储存的氢的压力,为35MPa左右或70MPa左右。

[0061] 接下来,对将本发明的氢用钢结构物的钢组成限定于上述范围的原因进行说明。需要说明的是,在没有特别说明的情况下,表示成分组成的%表示质量%。

[0062] C:0.02~0.50%

[0063] C(碳)是为了确保适度的淬火性而含有的,但在低于0.02%时其效果不足。另一方面,如果超过0.50%,则不仅母材及焊接热影响部的韧性变差,而且焊接性也显著变差。因此,C量限定于0.02~0.50%的范围。

[0064] Si:0.05~0.50%

[0065] Si(硅)是作为炼钢阶段的脱氧剂及确保淬火性的元素而含有的,但在低于0.05%时其效果不足。另一方面,如果超过0.50%,则晶界脆化而使低温韧性变差。因此,Si量限定于0.05~0.50%的范围。

[0066] Mn:0.5~2.0%

[0067] Mn(锰)是作为确保淬火性的元素而含有的,但在低于0.5%时其效果不足。另一方面,如果含有超过2.0%,则晶界强度降低而使低温韧性变差。因此,Mn量限定于0.5~2.0%的范围。

[0068] P:0.05%以下

[0069] 作为杂质元素的P(磷)容易在晶界发生偏析,如果超过0.05%,则使相邻晶粒的接合强度降低,使低温韧性变差。因此,P量抑制为0.05%以下。

[0070] S:0.01%以下

[0071] 作为杂质元素的S(硫)容易在晶界发生偏析,另外,容易生成作为非金属夹杂物的MnS。特别是S含量超过0.01%时,相邻晶粒的接合强度降低,夹杂物的量增多,使低温韧性变差。因此,S量抑制为0.01%以下。

[0072] Al:0.01~0.10%

[0073] Al(铝)不仅作为脱氧剂是有用的,而且形成Al系氮化物的微细析出物,在对其加热时填塞(pinning)奥氏体晶粒,具有抑制晶粒粗大化的效果。然而,其含量低于0.01%时其效果不足,另一方面,如果超过0.10%,则钢板容易产生表面缺陷。因此,Al量限定于0.01~0.10%的范围。

[0074] N:0.0005~0.008%

[0075] N(氮)通过与Nb、Ti、Al等形成氮化物而形成微细析出物,其通过在加热时填塞奥氏体晶粒来抑制晶粒的粗大化,具有提高低温韧性的效果,因此添加。然而,在其添加量低于0.0005%时,不能充分地表现出组织微细化的效果。另一方面,添加超过0.008%时,固溶N量增加,因此会损害母材及焊接热影响部的韧性。因此,N量限定于0.0005~0.008%的范围。

[0076] O:0.01%以下

[0077] O(氧)通过与Al等形成氧化物而对材料的加工性造成不良影响。特别是在含量超过0.01%时,夹杂物增加,损害加工性。因此,O量抑制为0.01%以下。

[0078] 对于本发明而言,在上述的基本成分中,在满足V:0.05~0.30%、Mo:0.05~1.13%、且V的原子数/Mo的原子数为0.6~2.0的范围内含有V及Mo,或者,以质量%计,在满足Ti:0.02~0.12%、Mo:0.02~0.48%、且Ti的原子数/Mo的原子数为0.5~2.0的范围内含有Ti及Mo。V为0.05~0.30%,Mo为0.05~1.13%,且V的原子数/Mo的原子数之比为0.6~

2.0。

[0079] V(钒)和Mo(钼)形成对捕获氢有效的微细析出物,由此提高高压氢气中的耐氢脆化特性,其结果是能够获得优异的耐氢脆化特性。

[0080] 因此,需要使V量为0.05~0.30%、Mo量为0.05~1.13%的范围,且将V的原子数/Mo的原子数之比控制为0.6~2.0的范围。如果V及Mo含量分别低于下限,则捕获氢的微细析出物的生成量少,无法获得足够的氢脆化抑制效果,另一方面,如果超过上限,则会发生低温韧性降低等氢脆性以外的问题。另外,在V的原子数/Mo的原子数之比低于0.6时,昂贵的Mo过多,因此制造成本不必要地过度增高,另一方面,在超过2.0时,昂贵的V过多,因此在制造成本方面不利。

[0081] Ti:0.02~0.12%、Mo:0.02~0.48%、且Ti的原子数/Mo的原子数之比:0.5~2.0

[0082] Ti和Mo也形成对捕获氢有效的微细析出物,由此提高高压氢气中的耐氢脆化特性,其结果是能够得到优异的耐氢脆化特性。

[0083] 因此,需要使Ti量为0.02~0.12%、Mo量为0.02~0.48%的范围,且将Ti的原子数/Mo的原子数之比控制为0.5~2.0的范围。如果Ti及Mo含量分别低于下限,则捕获氢的微细析出物的生成量少,无法获得足够的氢脆化抑制效果,另一方面,如果超过上限,则会发生低温韧性降低等氢脆性以外的问题。另外,在Ti的原子数/Mo的原子数之比低于0.5时,昂贵的Mo过多,因此制造成本不必要地过度增高,另一方面,在超过2.0时,昂贵的Ti过多,因此在制造成本方面不利。

[0084] 在本发明中,上述成分组成以外的余量为Fe及不可避免的杂质,但也可以根据希望的特性进一步适当地含有下述元素。

[0085] 选自Cu:0.05~1.0%、Ni:0.05~12.0%、Cr:0.1~2.5%、Nb:0.005~0.1%、W:0.05~2.0%及B:0.0005~0.005%中的一种或两种以上

[0086] Cu:0.05~1.0%

[0087] Cu(铜)具有提高淬火性的作用。然而,在含量低于0.05%时其效果不足,另一方面,如果超过1.0%,则在钢片加热时、焊接时容易发生由热导致的破裂。因此,在含有Cu的情况下,在0.05~1.0%的范围含有。

[0088] Ni:0.05~12.0%

[0089] Ni(镍)与Cu同样地具有提高淬火性的作用,而且还具有提高韧性的作用。然而,在含量低于0.05%时其效果不足,另一方面,如果超过12.0%,则耐氢脆化特性变差。因此,在含有Ni的情况下,在0.05~12.0%的范围含有。

[0090] Cr:0.1~2.5%

[0091] Cr(铬)作为确保淬火性的元素是有用的,但在含量低于0.1%时其效果不足,另一方面,如果含量超过2.5%,则焊接性变差。因此,在含有Cr的情况下,在0.1~2.5%的范围含有。

[0092] Nb:0.005~0.1%

[0093] Nb(铌)具有提高淬火性的作用,并且形成Nb系碳氮化物的微细析出物在对其加热时填塞奥氏体晶粒,具有抑制晶粒粗大化的效果。然而,在含量低于0.005%时其效果不足,另一方面,如果超过0.1%,则使焊接热影响部的韧性变差。因此,在含有Nb的情况下,在0.005~0.1%的范围含有。



[0094] W:0.05~2.0%

[0095] W(钨)具有提高淬火性的作用,但在含量低于0.05%时其效果不足,另一方面,如果超过2.0%,则焊接性变差。因此,在含有W的情况下,在0.05~2.0%的范围含有。

[0096] B:0.0005~0.005%

[0097] B(硼)是作为确保淬火性的元素而含有的,但在含量低于0.0005%时其效果不足,另一方面,如果超过0.005%,则使韧性变差。因此,在含有B的情况下,在0.0005~0.005%的范围含有。

[0098] 此外,在本发明中还可以适当含有下述元素。

[0099] 选自Nd:0.005~1.0%、Ca:0.0005~0.005%、Mg:0.0005~0.005%及REM:0.0005~0.005%中的一种或两种以上

[0100] Nd:0.005~1.0%

[0101] Nd(钕)以夹杂物的形式而包含S,降低S的晶界偏析量,具有提高低温韧性及耐氢脆性的效果。然而,在含量低于0.005%时其效果不足,另一方面,在超过1.0%时,使焊接热影响部的韧性变差。因此,在含有Nd的情况下,在0.005~1.0%的范围含有。

[0102] Ca:0.0005~0.005%

[0103] Ca(钙)形成CaS,具有生成作为不易通过轧制而延展的球状夹杂物的CaS来代替容易通过轧制而延展的夹杂物的MnS的作用,以及控制硫化物类夹杂物的形态的作用。然而,在含量低于0.0005%时其效果不足,另一方面,如果含量超过0.005%,则洁净度降低,因此会导致韧性等材质变差。由此,在含有Ca的情况下,在0.0005~0.005%的范围含有。

[0104] Mg:0.0005~0.005%

[0105] Mg(镁)有时作为铁水脱硫剂而使用。然而,在含量低于0.0005%时其效果不足,另一方面,含有超过0.005%会导致洁净度降低。因此,在含有Mg的情况下,在0.0005~0.005%的范围含有。

[0106] REM:0.0005~0.005%

[0107] REM(稀土元素)通过在钢中生成REM(O,S)这样的硫化物来降低晶界的固溶S量,具有改善耐SR裂纹特性的效果。然而,在含量低于0.0005%时其效果不足,另一方面,在超过0.005%时,REM硫化物明显在沉积晶带聚集,从而导致材质变差。因此,在含有REM的情况下,在0.0005~0.005%的范围含有。需要说明的是,REM是稀土金属(Rare Earth Metal)的简称。

[0108] 本发明的氢用钢结构物需要形成分散有上述微细析出物的组织,作为母相钢组织,优选为贝氏体及马氏体的混合组织或马氏体组织。

[0109] 接下来,以作为本发明的氢用钢结构物的氢用管线、储氢容器为例,对本发明的氢用钢结构物的优选的制造方法进行说明。

[0110] 需要说明的是,本发明的氢用钢结构物可以是直接使用高压氢气中的耐疲劳裂纹扩展特性优异的薄板、厚板、管、型钢及棒钢等各种钢材的氢用钢结构物,或者可以是成型为给定形状的氢用钢结构物。

[0111] 另外,制造条件中的温度限定为钢材中心部的温度,在薄板、厚板、管、型钢的情况下为板厚中心,在棒钢的情况下为直径方向的中心。但是,由于中心部附近处于基本相同的温度,因此并不限定于中心本身。

[0112] 作为本发明的氢用结构物的氢用管线可以通过例如在对钢原材料进行了热轧后进行加速冷却、或者直接淬火回火来制造。

[0113] 用于制造本发明的氢用管线的钢原材料由调整为上述成分组成的钢水来铸造。这里,不需要特别限定铸造条件,可以是在任意铸造条件下制造的钢原材料。由钢水制造铸片的方法、对铸片进行轧制来制造钢片的方法没有特别限定。可以利用通过转炉法、电炉法等熔炼的钢、通过连续铸造/铸锭法等制造的钢坯。

[0114] 直接淬火回火

[0115] 在将上述钢原材料加热至 $A_{c3}$ 相变点以上并进行了热轧后,以冷却速度 $1\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 从 $A_{r3}$ 相变点以上的温度淬火至 $250^{\circ}\text{C}$ 以下的温度,接着在 $600^{\circ}\text{C}$ 以上且 $A_{c1}$ 相变点以下的温度进行回火。

[0116] 在加热温度低于 $A_{c3}$ 相变点时,一部分未相变奥氏体残留,因此无法在热轧及淬火、回火后得到希望的钢组织。因此,将热轧前的加热温度设为 $A_{c3}$ 相变点以上。另外,如果热轧后的淬火开始温度低于 $A_{r3}$ 相变点,则会在淬火前发生奥氏体的部分相变,因此无法在淬火回火后得到希望的钢组织。因此,在热轧后,从 $A_{r3}$ 相变点以上开始冷却,进行淬火。

[0117] 为了得到希望的组织,将从 $A_{r3}$ 相变点以上进行淬火时的冷却速度设为 $1\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。需要说明的是,该冷却速度是板厚中心的平均冷却速度。对冷却方法不需要特别限定,只要通过水冷等进行即可。

[0118] 另外,在超过 $250^{\circ}\text{C}$ 的温度下停止淬火时,由于贝氏体相变、马氏体相变没有结束,因此在回火后无法得到希望的钢组织。因此,淬火至 $250^{\circ}\text{C}$ 以下的温度。

[0119] 在淬火后,继续在 $600^{\circ}\text{C}$ 以上且 $A_{c1}$ 相变点以下的温度进行回火。如果回火温度低于 $600^{\circ}\text{C}$ ,则无法得到希望的微细析出物,另一方面,如果超过 $A_{c1}$ 相变点,则一部分相变为奥氏体,因此无法在回火后得到希望的钢组织。

[0120] 另外,作为本发明的氢用结构物的储氢容器可以通过例如将具有给定成分组成的钢材成型为给定形状、即成型为希望的储氢容器的形状,然后通过再加热,淬火回火来制造。

[0121] 再加热、淬火、回火

[0122] 将具有上述成分组成的钢材成型为给定形状后,加热至 $A_{c3}$ 相变点以上,接着以冷却速度 $0.5\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 从 $A_{r3}$ 相变点以上的温度淬火至 $250^{\circ}\text{C}$ 以下的温度,并继续在 $600^{\circ}\text{C}$ 以上且 $A_{c1}$ 相变点以下的温度进行回火。

[0123] 这里,加热至 $A_{c3}$ 相变点以上的钢材只要具有上述成分组成即可,钢组织不需要特别进行限定。在成型为给定形状后的加热温度低于 $A_{c3}$ 相变点时,会残留一部分未相变奥氏体,因此无法在淬火、回火后得到希望的钢组织。因此,将加热温度设为 $A_{c3}$ 相变点以上。另外,如果加热后的淬火开始温度低于 $A_{r3}$ 相变点,则在冷却前奥氏体的一部分发生相变,因此无法在淬火、回火后得到希望的钢组织。因此,在加热后,从 $A_{r3}$ 相变点以上的温度开始冷却,进行淬火。

[0124] 为了在得到希望的组织的同时防止淬裂,将从 $A_{r3}$ 相变点以上进行淬火时的冷却速度设为 $0.5\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。需要说明的是,该冷却速度是板厚(储存容器的壁厚)中心的平均冷却速度。对冷却方法不需要特别限定,只要通过油冷、水冷等来进行即可。

[0125] 另外,在超过 $250^{\circ}\text{C}$ 的温度下停止上述淬火、即冷却时,希望的相变没有结束,因此

无法在回火后获得希望的钢组织。因此，淬火至250℃以下的温度。

[0126] 在淬火后，接着以600℃以上且Ac<sub>1</sub>相变点以下的温度进行回火。如果回火温度低于600℃则无法得到希望的微细析出物，另一方面，如果超过Ac<sub>1</sub>相变点，则一部分相变为奥氏体，因此无法在回火后得到希望的钢组织。

[0127] 需要说明的是，在本发明中，Ac<sub>3</sub>相变点(℃)、Ar<sub>3</sub>相变点(℃)及Ac<sub>1</sub>相变点(℃)是根据下式算出的。

[0128]  $Ac_3 = 854 - 180C + 44Si - 14Mn - 17.8Ni - 1.7Cr$

[0129]  $Ar_3 = 910 - 310C - 80Mn - 20Cu - 15Cr - 55Ni - 80Mo$

[0130]  $Ac_1 = 723 - 14Mn + 22Si - 14.4Ni + 23.3Cr$

[0131] 需要说明的是，上述式中的各元素符号是各元素在钢中的含量(质量%)。

[0132] 通过按照上述制造条件进行制造，能够使有效捕获氢的微细析出物分散，可以使高压氢气中的耐氢脆化特性比现有材料有所提高，能够得到例如氢用管线、储氢容器等具有优异的耐氢脆化特性的氢用钢结构物。

[0133] 实施例

[0134] 以下，对于验证本发明效果的实施例进行说明。需要说明的是，在以下的实施例中，用钢板的制造方法及特性评价模拟了氢用管线及储氢容器的制造方法及特性评价。具体而言，制造方法为直接淬火回火的情况是模拟了氢用管线的情况，制造方法为再加热淬火回火的情况是模拟了储氢容器的情况。

[0135] 对表1所示的成分组成的钢A~H进行熔炼，铸造成钢坯后，加热至表2所示的加热温度，然后进行热轧，接着，通过表2所示条件下的水冷实施直接淬火回火处理，制造了钢板No.1~5。

[0136] 另外，在铸造成钢坯后，制成钢板，在表2所示的条件下对该钢板实施在加热后通过油冷进行淬火的再加热淬火回火，制造了钢板No.6~10。

[0137] 需要说明的是，钢板的温度测定通过插入于板厚中心部的热电偶来实施。另外，表2所示的水冷时的冷却速度为10~50℃/秒，油冷时的冷却速度在1~50℃/秒的范围内。

[0138] 对于得到的各钢板，对拉伸强度、大气中的拉深、120MPa高压氢气中的拉深、它们的拉深之比、以及对(V,Mo)C组成的析出物、(Ti,Mo)C组成的析出物的平均粒径进行了研究，并将其结果一并记载于表2中。

[0139] 需要说明的是，材料特性的评价方法如下。

[0140] 使用以轧制方向作为长度方向(拉伸方向)的平行部直径5mm的圆棒拉伸试验片，在大气中及120MPa高压氢气中以恒定的位移速度10<sup>-3</sup>mm/秒进行拉伸试验直至断裂，根据大气中的试验对拉伸强度及拉深进行了评价，另外，根据氢气中的试验对拉深进行评价。

[0141] 对于(120MPa高压氢气中的拉深/大气中的拉深)×100(%)而言，将70%以上设为目标，在满足该目标的情况下，评价为耐氢脆化特性优异。

[0142] 另外，(V,Mo)C组成、(Ti,Mo)C组成的析出物的平均粒径如下求出。

[0143] 对于通过薄膜TEM-EDX或抽选复制品TEM-EDX分析确认的(V,Mo)C析出物及(Ti,Mo)C析出物各50个，使用TEM照片测定粒径(等效圆直径:直径)，求出其平均值。

[0144]

表 1

钢种	成分组成(质量%)																VMo (原子 数比)	TMo (原子 数比)	Ar <sub>3</sub> (°C)	Ar <sub>2</sub> (°C)	Ar <sub>1</sub> (°C)	备注						
	C	Si	Mn	Al	N	P	S	O	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Ti	B							Ni	W	Co	Mg	REM	
A	0.11	0.26	1.51	0.025	0.0033	0.015	0.0018	0.0032	—	—	—	0.16	—	0.050	0.000	—	—	—	—	—	—	0.6	0.3	923	749	707	符合	
B	0.14	0.32	1.81	0.026	0.0026	0.005	0.0025	0.0026	—	—	—	0.25	—	0.100	0.000	—	—	—	—	—	—	0.8	0.0	817	720	705	符合	
C	0.18	0.31	0.79	0.028	0.0032	0.010	0.0016	0.0030	—	—	—	0.69	0.40	0.020	0.000	0.0011	—	—	—	—	—	0.9	0.3	824	783	737	符合	
D	0.23	0.34	0.82	0.028	0.0038	0.012	0.0010	0.0031	—	—	—	0.47	1.10	0.300	0.000	0.0010	—	—	—	—	—	0.5	0.0	811	742	729	符合	
E	0.25	0.28	0.73	0.031	0.0040	0.008	0.0034	0.0035	—	—	—	0.72	0.06	0.020	0.000	0.020	—	—	—	—	—	0.0	0.7	808	726	738	符合	
F	0.31	0.37	0.95	0.033	0.0021	0.009	0.0015	0.0038	—	—	—	0.75	0.07	0.019	0.000	0.040	—	—	—	—	—	0.0	1.1	799	703	736	符合	
G	0.35	0.41	1.31	0.051	0.0035	0.010	0.0005	0.0032	0.52	0.67	0.76	0.10	0.021	0.000	0.000	0.0010	—	—	—	—	—	0.0	0.0	792	656	728	符合	
H	0.47	0.48	1.61	0.057	0.0037	0.018	0.0016	0.0026	—	—	—	1.51	0.47	0.024	0.000	0.100	0.0008	0.023	0.21	0.0012	0.0006	0.0005	0.0	0.4	769	586	741	符合

注1: Ar<sub>3</sub>(°C)=851-180C+448Si-148Mn-17.8Ni-1.7Cr, 其中, 各元素符号表示钢中含量(质量%)。  
 注2: Ar<sub>2</sub>(°C)=910-310C+80Mn+200Si-15Cr+55Ni+80Mo, 其中, 各元素符号表示钢中含量(质量%)。  
 注3: Ar<sub>1</sub>(°C)=723+140Mn+228Si+14.4Ni+23.3Cr, 其中, 各元素符号表示钢中含量(质量%)。

[0145]

表 2

钢板 No.	钢种	板厚 (mm)	制造方法	加热温度 (°C)	水冷开始温度 (°C)	水冷停止温度 (°C)	油冷开始温度 (°C)	油冷停止温度 (°C)	回火温度 (°C)	(V, Mo)C 析出物的平均粒径 (nm)	(Ti, Mo)C 析出物的平均粒径 (nm)	延伸强度 (MPa)	大气中的拉深率 (%)	120MPa 氢气中的拉深率 (%)	氢气中的拉深率/大气中的拉深率 ×100(%)	备注
1	A	10	直接淬火回火	1100	900	250	-	-	650	12	-	651	71	60	84.5	发明例
2	B	25	直接淬火回火	1100	900	250	-	-	650	7	-	712	68	55	80.9	发明例
3	C	32	直接淬火回火	1100	900	250	-	-	650	2	-	823	67	52	77.6	发明例
4	C	32	直接淬火回火	1100	900	250	-	-	500	-	-	941	65	42	64.6	比较例
5	D	12	直接淬火回火	1100	900	250	-	-	850	18	-	979	63	41	65.1	比较例
6	E	10	再加热淬火回火	920	-	-	850	250	650	-	6	1011	61	49	80.3	发明例
7	F	25	再加热淬火回火	920	-	-	850	250	650	-	2	1025	57	45	78.9	发明例
8	G	32	再加热淬火回火	920	-	-	850	250	650	-	15	1052	55	42	76.4	发明例
9	G	32	再加热淬火回火	920	-	-	850	250	500	-	2	1114	52	33	63.5	比较例
10	H	12	再加热淬火回火	920	-	-	850	250	650	-	17	1247	42	27	64.3	比较例

(注) 下列级表示为本发明范围以外。

[0146] 表2所示的钢板No.1~3、6~8的成分组成及制造条件均满足本发明，高压氢气中的拉深相对于大气中的拉深为70%以上，判定为高压氢气中的耐氢脆化特性优异。

[0147] 另一方面,钢板No.4、9的回火温度低于本发明范围的下限,在本发明范围以外,因此高压氢气中的拉深相对于大气中的拉深之比未达到目标值。钢板No.5、10的成分组成在本发明范围以外,因此高压氢气中的拉深相对于大气中的拉深之比未达到目标值。

[0148] 根据上述结果可知,对于本发明例而言,即使在高压氢气中,拉深的降低量也小,氢脆化特性优异,能够得到耐氢脆化特性优异的储氢容器、氢用管线等氢用钢结构物。

[0149] 另外,通过薄膜TEM-EDX对复合添加了V及Mo的符合钢中的微细析出物进行了分析,其结果是,得到的微细析出物主要为(V,Mo)C,V与Mo的原子比基本为1:1。而且,复合添加了Ti及Mo的符合钢中的微细析出物主要为(Ti,Mo)C,Ti与Mo的原子比基本为1:1。

[0150] 此外,作为发明例的钢板No.1~3、6~8的平均粒径均在本发明的范围内。相比之下,回火温度低于本发明范围的下限,在本发明范围以外的钢板No.4、9基本上未观察到(V,Mo)C微细析出物及(Ti,Mo)C微细析出物。需要说明的是,关于成分组成在本发明范围以外的钢板No.5、10,观察到了本发明范围内的平均粒径。