



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107974612 A

(43)申请公布日 2018.05.01

(21)申请号 201711032843.X

C22C 38/48(2006.01)

(22)申请日 2017.10.26

C21D 8/02(2006.01)

(71)申请人 江阴兴澄特种钢铁有限公司

C21D 6/00(2006.01)

地址 214429 江苏省无锡市江阴市滨江东路297号

(72)发明人 杨宏伟 丁庆丰 李经涛 袁伽利
徐君 吴扬

(74)专利代理机构 北京中济纬天专利代理有限公司 11429

代理人 赵海波

(51)Int.Cl.

C22C 38/02(2006.01)

C22C 38/04(2006.01)

C22C 38/44(2006.01)

C22C 38/46(2006.01)

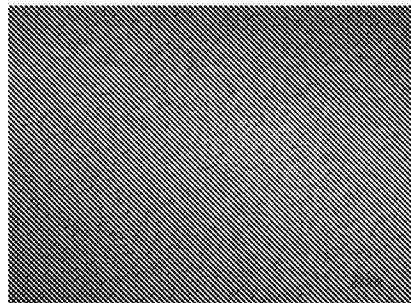
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种抗SSCC球罐用高强韧钢板及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种抗SSCC球罐用高强韧钢板，该钢板的化学成分按质量百分比计为C: \leq 0.09%、Si:0.15~0.40%、Mn:0.90~1.60%、P \leq 0.006%、S \leq 0.003%、Mo:0.10~0.30%、Nb+V \leq 0.12%、Ni+Cr \leq 1.5%、30ppm \leq N \leq 50ppm、H \leq 2ppm，余量为Fe及不可避免的杂质元素。工序流程：转炉冶炼→钢包炉精炼→真空处理→连铸→铸坯加热→控制轧制→控制冷却→缓冷→淬火→回火→探伤→性能检验。本生产钢板具有较好的强韧性匹配、可焊性等力学性能，而且具有的优良的抗SSCC性能。



1. 一种抗SSCC球罐用高强韧钢板，其特征在于：该钢板的化学成分按质量百分比计为C:≤0.09%、Si:0.15~0.40%、Mn:0.90~1.60%、P≤0.006%、S≤0.003%、Mo:0.10~0.30%、Nb+V≤0.12%、Ni+Cr≤1.5%、30ppm≤N≤50ppm、H≤2ppm，余量为Fe及不可避免的杂质元素，同时满足：

$$P_{cm} = C + Si / 30 + (Mn + Cu + Cr) / 20 + Ni / 60 + Mo / 15 + V / 10 + 5B \leq 0.19\%,$$

$$8 \leq w(V) / w(N) \leq 15.$$

2. 根据权利要求1所述的抗SSCC球罐用高强韧钢板，其特征在于：钢板的力学性能满足屈服强度≥510MPa，抗拉强度Rm≥630MPa，延伸率A≥18%，屈强比≤0.88，板厚1/4处横向冲击功-50℃KV₂≥200J，按NACE TM0177-2016《金属耐特殊形式的断裂的实验室试验》标准，在溶液A中四点弯曲试验产生裂纹的最大载荷达实际屈服70%，钢板的金相组织为均一的板条贝氏体。

3. 一种抗SSCC球罐用高强韧钢板的制造方法，其特征在于：工序流程，转炉冶炼→钢包炉精炼→真空处理→连铸→铸坯加热→控制轧制→控制冷却→缓冷→淬火→回火→探伤→性能检验，具体要求如下：

(1) 铁水经150t顶底复吹氧气转炉冶炼，然后采用钢包炉精炼和真空处理，进行软吹10分钟以上后冶炼成高纯净钢水，精炼时，在钢包炉进一步深脱硫，通过A1线脱氧并控制钢水中的O含量，结束前按要求添加Nb、V合金，使钢中形成细小高温质点Nb(C,N)、V(C,N)，采用全过程保护浇注、轻压下技术在连铸机上浇注成150mm或以上厚度的铸坯，铸坯堆垛缓冷；

(2) 将铸坯加热至1180~1240℃，在炉时间为0.8~1.2min/mm×板厚(mm)，出炉后经高压水除鳞，除尽铸坯表面氧化铁皮；初轧钢坯，采用高温大压下少道次的原理，轧制道次为2~3道次，轧成中间坯，通过初轧使钢组织中形成更多的晶核点，并且让晶核点与步骤1中的氮化物均匀分布，为后面控轧提供基础；然后控制轧制，初轧开轧温度为1000~1080℃，终轧温度控制在980~1040℃，前2道次压下量≥30mm；精轧开轧温度为820~880℃，终轧温度为780~840℃，冷却速度控制为18~30℃/s，返红温度为500~600℃，轧制成10~50mm厚成品钢板；再进行880~930℃淬火和600~680℃回火处理，探伤及性能合格后出厂。

4. 根据权利要求1所述的抗SSCC球罐用高强韧钢板的制造方法，其特征在于：产品的化学成分按质量百分比计为C:≤0.09%、Si:0.15~0.40%、Mn:0.90~1.60%、P≤0.006%、S≤0.003%、Mo:0.10~0.30%、Nb+V≤0.12%、Ni+Cr≤1.5%、30ppm≤N≤50ppm、H≤2ppm，余量为Fe及不可避免的杂质元素，同时满足：

$$P_{cm} = C + Si / 30 + (Mn + Cu + Cr) / 20 + Ni / 60 + Mo / 15 + V / 10 + 5B \leq 0.19\%,$$

$$8 \leq w(V) / w(N) \leq 15.$$

一种抗SSCC球罐用高强韧钢板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明属于钢板冶金技术领域,尤其涉及一种具有抗SSCC球罐用高强韧钢及其制造方法。

背景技术

[0002] 在战略石油储罐库中,石油会在较长时间内储存不动,随着时间的不断推移,罐内气体空间蒸汽的凝结水和携带油田注入水就会沉积到罐底,积少成多,形成罐底沉积水,这些沉积水都含有一定量的硫化氢,硫化氢含量与石油来源有密切关系,酸性油气田开采的石油中的硫化氢含量明显高于碱性油气田。同时罐底因储存石油自重原因承受一定的压力,石油储罐体积越大,罐内储存的石油越多,罐底承受的应力就越大,腐蚀情况就越严重,开罐检查发现储罐的罐底、罐壁部位相继发生腐蚀,甚至穿孔,有些储罐还出现了跑油现象,给罐区安全、储运等工作带了较大影响。

[0003] 现有的石油储罐用钢解决了大线能量焊接、高强度和高韧性问题,但抗硫化氢应力腐蚀开裂性能仍然是薄弱环节。随着球罐体积从 500m^3 、 1000m^3 、 2000m^3 扩大到 4000m^3 ,甚至更大,特大型石油储罐需求日益增多,对建造特大型石油储罐用钢的抗硫化氢应力腐蚀开裂性能需求越来越迫切。

[0004] 专利(CN105543679A)申请了一种反应堆压力壳用调质板07MnNiMoDR厚度,其抗拉强度控制在 $650\sim697\text{MPa}$,屈服强度控制在 $578\sim610\text{MPa}$,母材 -50°C 下的冲击韧性控制在 $190\sim277\text{J}$,力学性能全面满足标准的要求,但未提及抗SSCC性能。

[0005] 专利(CN1013343298A)公布了一种低温容器用钢07MnNiMoDR的生产方法,其通过强化热机械轧制和轧后离线调质工艺来生产,采用Nb、V、Ti微合金化成分设计,优化铸坯加热和高压水除鳞工艺,生产的钢板性能稳定、具有良好的强韧性匹配,但其合金元素添加过多,生产成本大幅提升。

[0006] 专利(CN1116249A)申请了一种大型球罐钢成分及热处理方法,成分和生产控制方便,具有良好的焊接性能,但其强度和冲击韧性偏低,也未提及抗SSCC性能。

[0007] 综上所述,现有大型球罐用钢虽具有较好强韧性和焊接性能,但合金元素加入过多,尤其是未提及或不具备抗硫化氢应力腐蚀开裂性能,无法满足现有特大型球罐用钢的技术要求。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术提供一种既具有高强韧性,又具有抗SSCC性能的大型球罐用钢板及其制造方法,该钢采用C-Mn-Ni系加Nb、V微合金化的成分设计体系和调质工艺生产,并解决现有同类产品组织成分不均一,抗SSCC性能差的问题。本申请产品具有组织稳定均一、强度高、低温韧性好、抗硫化氢应力腐蚀开裂性能优良等特性,且生产成本相对较低、可操作性强。

[0009] 本发明解决上述问题所采用的技术方案为:一种抗SSCC球罐用高强韧钢板,该钢

板的化学成分按质量百分比计为C:≤0.09%、Si:0.15~0.40%、Mn:0.90~1.60%、P≤0.006%、S≤0.003%、Mo:0.10~0.30%、Nb+V≤0.12%、Ni+Cr≤1.5%、30ppm≤N≤50ppm、H≤2ppm,余量为Fe及不可避免的杂质元素,同时满足:

$$[0010] \quad P_{cm} = C + Si / 30 + (Mn + Cu + Cr) / 20 + Ni / 60 + Mo / 15 + V / 10 + 5B \leq 0.19\%,$$

$$[0011] \quad 8 \leq w(V) / w(N) \leq 15.$$

[0012] 钢板产品的力学性能满足屈服强度≥510MPa,抗拉强度Rm≥630MPa,延伸率A≥18%,屈强比≤0.88,板厚1/4处横向冲击功-50℃KV₂≥200J,按NACE TM0177-2016《金属耐特殊形式的断裂的实验室试验》标准,在溶液A中四点弯曲试验产生裂纹的最大载荷达实际屈服70%,钢板的金相组织为均一的板条贝氏体。

[0013] 为获得本发明的目的,满足大型球罐用高强度钢高强度、优异低温韧性、优良的抗硫化氢应力腐蚀开裂等特性,本发明中C、Si、Mn、P、S、Mo、Nb、Ni、V、H、N等元素的设置原理阐述如下:

[0014] C是提高钢板强度的重要元素,随着C含量的增加,钢的强度和硬度升高,同时塑性、冲击韧性降低,焊接热影响区硬化和脆化倾向增大,容易产生裂纹。为了保证钢板及焊接接头的强度、韧性和可焊性等,因此本发明钢C的含量≤0.09%。

[0015] Si可提高钢板及焊接接头的强度和耐硫化氢等介质的腐蚀性,当Si含量过高时,钢中产生自由碳而石墨化,使钢板和焊接接头的冲击韧性显著降低,同时形成的坚硬硅酸盐夹杂物容易造成钢板表面的麻点和红锈,因此本发明钢Si的含量为0.15~0.40%。

[0016] Mn是提高钢板强度主要元素,适量的Mn可替代C元素来提高钢板及焊接接头的强度和改善韧性。随着Mn含量的增加,可提高钢中奥氏体的稳定性,降低临界冷却速度,强化铁素体,显著提高淬透性,同时可使淬火后回火过程中组织分解转变速度减慢,提高回火组织稳定性,但含量过高将使钢在高温下晶粒粗化,降低钢板及焊接接头的韧性和可焊性,因此本发明钢Mn的含量为0.90%~1.60%。

[0017] P作为杂质元素在钢中是不可避免的,但其对钢板的热加工性、力学性能是有害的,如无抗大气腐蚀性能要求,其含量越低越好,因此本发明钢P的含量≤0.006%。

[0018] S是不可避免的杂质元素,如果其含量高,会在钢中形成大量的低熔点FeS共晶体,造成热脆,另外当S与Mn结合形成长条状MnS夹杂物,易形成层状偏析,且会显著降低钢板的冲击韧性和抗硫化氢腐蚀性能,因此本发明钢S的含量≤0.003%。

[0019] Mo是提高钢的回火稳定性和细化晶粒的重要元素,在控轧控冷过程中抑制多边形铁素体形成,促进贝氏体形成,有利于钢板形成单一组织,提高钢的抗硫化氢腐蚀性能,适量的Mo元素还可改善焊接接头韧性,但Mo作为贵重金属,加入量过多会显著使钢的成本上升。因此本发明钢Mo的含量为0.10~0.30%。

[0020] Ni可使钢板的强度提高,特别是有利于低温冲击韧性,也可减轻因Cu的添加而引起的铸坯表面裂纹倾向。Cr能显著提高钢板的淬透性,使热处理后钢板的性能更加均匀,但Ni、Cr价格昂贵,加入量过多会显著提高钢的生产成本,因此本发明钢Ni+Cr≤1.5%。

[0021] Nb、V在控制轧制过程中可显著增加变形奥氏体的应变积累,在非再结晶区轧制时引入大量高密度位错和畸变区,促进形成更多的相变核心和细化相变组织。同时形成碳氮化物,在奥氏体晶界的铁素体中沉淀析出,在轧制过程中能抑制奥氏体的再结晶并阻止晶粒长大,从而起到细化铁素体晶粒,提高钢的强度和韧性以及焊接性。若含量过高,不仅增

加成本,而且析出物数量和尺寸增大,会导致钢的韧性降低,因此,本发明钢 $N_{b+V} \leq 0.12\%$ 。

[0022] N与V、Nb结合形成氮化物,提高其析出温度及驱动力,促进V、Nb由固溶态向析出相转变,使析出的氮化物或富氮的碳氮化物颗粒尺寸和间距明显减小,从而充分发挥V、Nb的沉淀强化作用。若含量过高会恶化钢的冲击韧性,因此,本发明钢 $30ppm \leq N \leq 50ppm$ 。

[0023] H在湿H₂S环境下,腐蚀产生的氢原子向钢中扩散,在氢气压力的作用下,不同层面上的相邻氢鼓泡裂纹相互连接,从而形成阶梯状特征的内部裂纹,有时也会扩展到表面。因此,本发明钢 $H \leq 2ppm$,并对连铸坯进行扩氢处理。

[0024] 本申请的另一目的是提供上述抗SSCC球罐用高强韧钢板的制造方法工序流程,转炉冶炼→钢包炉精炼→真空处理→连铸→铸坯加热→控制轧制→控制冷却→缓冷→淬火→回火→探伤→性能检验,具体要求如下:

[0025] (1) 铁水经150t顶底复吹氧气转炉冶炼,然后采用钢包炉精炼和真空处理,进行软吹10分钟以上后冶炼成高纯净钢水,精炼时,在钢包炉进一步深脱硫,通过A1线脱氧并控制钢水中的O含量,结束前按要求添加Nb、V合金,使钢中形成细小高温质点 Nb(C,N)、V(C,N),采用全过程保护浇注、轻压下技术在连铸机上浇注成150mm或以上厚度的铸坯,铸坯堆垛缓冷;

[0026] (2) 将铸坯加热至1180~1240℃,在炉时间为 $0.8 \sim 1.2min/mm \times \text{板厚}(mm)$,出炉后经高压水除鳞,除尽铸坯表面氧化铁皮;初轧钢坯,采用高温大压下少道次的原理,轧制道次数为2~3道次,轧成中间坯,通过初轧使钢组织中形成更多的晶核点,并且让晶核点与步骤1中的氮化物均匀分布,为后面控轧提供基础;然后控制轧制,精轧开轧温度为1000~1080℃,终轧温度控制在980~1040℃,前2道次压下量 $\geq 30mm$;精轧开轧温度为820~880℃,终轧温度为780~840℃,冷却速度控制为18~30℃/s,返红温度为500~600℃,轧制成10~50mm厚成品钢板;再进行880~930℃淬火和600~680℃回火处理,探伤及性能合格后出厂。

[0027] 本发明钢采用低C+Mn+Ni及微合金化成分设计、控轧控冷和调质工艺生产。炼钢前采用KR脱硫法将铁水进行脱硫,控制[S] $\leq 0.003\%$,在冶炼时严格控制合金及配料中杂质元素和有害元素含量。精炼时,在钢包炉进一步深脱硫,通过A1线脱氧并控制钢水中的O含量,结束前按要求添加Nb、V合金,使钢中形成细小高温质点 Nb(C,N)、V(C,N),在钢液凝固和轧制过程中起到抑制晶粒长大和细化晶粒作用,并促使高密度位错贝氏体的形成,进一步提高钢的强度以及保证钢成分的均一性,为获得优异的抗SSCC性能的组织提供前提。本申请通过初轧让氮化物高温质点与晶核充分混合,在后期的控轧过程中高温质点能够诱导晶核的统一生长,形成均一、细小、紧密的金相组织,并有助于消除轧制方向上的组织差异。在真空处理时,严格控制H含量,钢板轧制下线后进行缓冷,防止氢原子聚集,提高其抗硫化氢应力腐蚀开裂性能;最后对钢板再进行高温回火,进一步消除钢板应力和稳定组织,使钢板具有优异的强韧性匹配,以及具有抗SSCC性能的单一的板条贝氏体组织。

[0028] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0029] (1) 与现有相比,本发明钢板不仅有优良的强韧性匹配,还具有优良的抗SSCC特性,满足大型球罐用钢的要求。

[0030] (2) 本发明采用超低C-Mn-Ni系加Nb、V微合金化成分设计,经二次精炼及连铸坯轻

压下,使钢水更纯净,钢板性能更均匀,操作性强,生产成本相对较低。

[0031] (3) 本发明10~50mm厚抗SSCC球罐用高强韧钢板的Pcm≤0.19%,性能满足屈服强度≥510MPa,抗拉强度≥630MPa,延伸率≥18%,屈强比≤0.88,板厚1/4处横向冲击功-50°C KV₂≥200J。具有较好的强韧性匹配、可焊性等特点,而且产品具有的优良的抗SSCC性能。

附图说明

[0032] 图1为实施例1的48mm厚钢板1/4处金相组织。

具体实施方式

[0033] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0034] 本发明各实施例和对比例的熔炼化学成分见表1 (wt%),剩余为Fe及不可避免的杂质元素。

[0035] 表1

[0036]

| 元素 | C | Si | Mn | P | S | Mo | Nb | V | Ni | N | H | Pcm | [V]/[N] |
|----|---|----|----|---|---|----|----|---|----|---|---|-----|---------|
|----|---|----|----|---|---|----|----|---|----|---|---|-----|---------|

[0037]

| | | | | | | | | | | | | | |
|-------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|--------|--------|------|------|
| 实施例 1 | 0.06 | 0.21 | 1.53 | 0.005 | 0.002 | 0.22 | 0.026 | 0.047 | 0.40 | 0.0033 | 0.0001 | 0.17 | 14.2 |
| 实施例 2 | 0.07 | 0.20 | 1.55 | 0.006 | 0.002 | 0.19 | 0.021 | 0.045 | 0.42 | 0.0040 | 0.0001 | 0.18 | 11.2 |
| 对比例 | 0.09 | 0.24 | 1.45 | 0.012 | 0.006 | 0.12 | 0.030 | 0.031 | 0.55 | 0.0055 | 0.0003 | 0.20 | 5.6 |

[0038] 上述实施例均在150t转炉冶炼,铁水经KR脱硫,再经钢包炉深脱硫和精炼处理,精炼时,在钢包炉进一步深脱硫,通过A1线脱氧并控制钢水中的O含量,结束前按要求添加Nb、V合金,使钢中形成细小高温质点Nb(C,N)、V(C,N),还在真空炉进行脱气、除夹杂物精炼处理,软吹一定时间,使大夹杂物充分上浮去除,并保证成分均匀,然后经轻压下和全过程保护浇注成370mm厚铸坯。

[0039] 将370mm厚铸坯加热至1180~1240°C,在炉时间为0.8~1.2min/mm×板厚(mm),出炉后经高压水除鳞,除尽铸坯表面氧化铁皮;进行初轧,初轧2道次,道次压下率为12~22%,然后控制轧制,精轧开轧温度为1000~1080°C,终轧温度控制在980~1040°C,前2道次压下量≥30mm;精轧开轧温度为820~880°C,终轧温度为780~840°C,冷却速度控制为18~30°C/s,返红温度为500~600°C,轧制成10~50mm厚成品钢板;再进行880~930°C淬火和600~680°C回火处理,出炉后空冷至室温。各实施例和对比例主要轧制和回火工艺参数见表2。

[0040] 表2

[0041]

| 实施例 | 钢板厚度 (mm) | 粗轧终轧 温度(℃) | 精轧开轧 温度(℃) | 冷却速 度(℃/s) | 返红温 度(℃) | 回火温 度(℃) | 在炉时 间(min) |
|-------|--------------|---------------|---------------|---------------|-------------|-------------|---------------|
| 实施例 1 | 12 | 1012 | 868 | 28 | 535 | 660 | 45 |
| 实施例 1 | 40 | 998 | 842 | 22 | 560 | 640 | 140 |
| 实施例 2 | 43 | 1000 | 850 | 20 | 558 | 640 | 150 |
| 实施例 2 | 48 | 999 | 834 | 20 | 555 | 640 | 170 |
| 对比例 | 20 | 1002 | 878 | 26 | 540 | 650 | 75 |
| 对比例 | 45 | 1008 | 852 | 20 | 562 | 640 | 160 |

[0042] 热处理后的钢板,在板厚1/4处横向取样加工成拉伸试样、冲击试样,并进行力学性能测试,检测结果见表3。

[0043] 表3

[0044]

| 实施例 | 钢板厚度 (mm) | 屈服强度 ReL(MPa) | 抗拉强度 Rm(MPa) | 屈强比 ReL/Rm | 延伸率 A(%) | 板厚 1/4 处冲击 -50℃ KV ₂ (J) |
|-------|--------------|------------------|-----------------|---------------|-------------|--|
| 实施例 1 | 12 | 602 | 692 | 0.87 | 20.5 | 282 295 232 |
| 实施例 1 | 40 | 576 | 678 | 0.85 | 22.0 | 298 302 211 |
| 实施例 2 | 43 | 552 | 665 | 0.83 | 23.5 | 221 259 298 |
| 实施例 2 | 48 | 551 | 656 | 0.84 | 22.5 | 276 210 265 |

[0045]

| | | | | | | |
|-----|----|-----|-----|------|------|-------------|
| 对比例 | 20 | 632 | 702 | 0.90 | 22.5 | 168 185 102 |
| 对比例 | 45 | 595 | 668 | 0.89 | 23.0 | 168 211 165 |

[0046] 由表3可见,本发明实施例试验钢板强度、延伸率、冲击韧性富裕量均较大,屈强比也较低,而对比例冲击功均值低于200J,且屈强比超过0.88。

[0047] 表4给出了实施例和对比例试验钢板按NACE TM0177-2016《金属耐特殊形式的断裂的实验室试验》标准在溶液A中的四点弯曲试验结果。

[0048] 表4

[0049]

| 实施例 | 厚度(mm) | 最大载荷/实际屈服(%) |
|------|--------|--------------|
| 实施例1 | 12 | 70 |
| 实施例1 | 40 | 70 |
| 实施例2 | 43 | 75 |
| 实施例2 | 48 | 75 |

| | | |
|-----|----|----|
| 对比例 | 20 | 50 |
| 对比例 | 45 | 55 |

[0050] 根据表4中试验结果可见,本发明实施例的最大试验载荷均在实际屈服的70%以上,具备良好的抗硫化氢应力腐蚀开裂性能,而对比例不足60%,不满足实际应用要求。

[0051] 图1所示为实施例1中40mm厚钢板在1/4厚度处的组织结构图,组织为板条贝氏体。该组织不仅保证了钢具有较好的强韧性,还使其具有较好的屈强比,单一组织也进一步提升其抗硫化氢腐蚀性能。本发明均可在冶金企业中厚板厂实施,工艺流程简单,可操作性强且成本较低,可应用于石油、化工等行业建造大型球形储罐。

[0052] 除上述实施例外,本发明还包括有其他实施方式,凡采用等同变换或者等效替换方式形成的技术方案,均应落入本发明权利要求的保护范围之内。



图1