



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106756602 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201611097512.X

G22C 38/60(2006.01)

(22)申请日 2016.12.02

(71)申请人 钢铁研究总院

地址 100081 北京市海淀区学院南路76号

(72)发明人 黄涛 刘清友 陈小平 汪兵

贾书君

(74)专利代理机构 北京华谊知识产权代理有限公司

公司 11207

代理人 刘月娥

(51) Int. Cl.

G22C 38/42(2006.01)

G22C 38/02(2006.01)

G22C 38/04(2006.01)

G22C 38/44(2006.01)

G22C 38/48(2006.01)

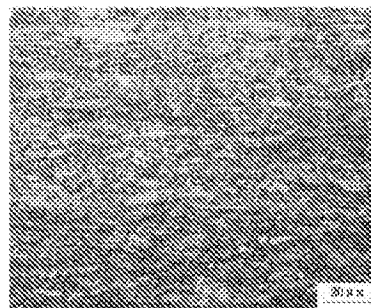
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种耐高湿热海洋大气高强度耐候钢

(57)摘要

一种耐高湿热海洋大气高强度耐候钢,属于耐候钢技术领域。该耐候钢的化学成分wt%为: C:0.01~0.03、Si:0.30~0.50、P≤0.01、S≤0.007、Mn:0.30~0.50、Cu:0.80~1.00、Ni:2.90~3.10、Mo:0.10~0.30、Sn:0.20~0.30、Sb:0.05~0.10、Cr:0.40~0.60、Nb≤0.02、RE:0.01~0.03,其余为Fe和其他不可避免杂质元素。本发明在成分设计上采用超低碳,在Cu-Ni-Cr-Mo合金体系基础上复合添加Sn、Sb、RE缓蚀合金元素,并辅以微合金化元素Nb,获得了大量的细小针状铁素体组织。优点在于,具有优良的耐候性,尤其是耐高湿热海洋大气环境,其耐蚀性比普通碳钢Q345提高约3倍,比传统耐候钢Q450NQR1提高约2倍以上;同时具备700MPa级强度,曲强比≤0.80,延伸率≥15%。



1. 一种耐高湿热海洋大气高强度耐候钢,其特征在于,所述钢的化学成分wt%为:C:0.01~0.03、Si:0.30~0.50、P $\leq$ 0.01、S $\leq$ 0.007、Mn:0.30~0.50、Cu:0.80~1.00、Ni:2.90~3.10、Mo:0.10~0.30、Sn:0.20~0.30、Sb:0.05~0.10、Cr:0.40~0.60、Nb $\leq$ 0.02、RE:0.01~0.03,其余为Fe和其他不可避免杂质元素。

2. 根据权利要求书1所述的耐高湿热海洋大气高强度耐候钢,其特征在于:经轧制后钢的组织主要为细小的针状铁素体。

## 一种耐高湿热海洋大气高强度耐候钢

### 技术领域

[0001] 本发明属于耐候钢技术领域,具体地涉及一种耐高湿热海洋大气高强度耐候钢,该耐候钢具备700MPa级强度,屈强比 $\leq 0.80$ ,延伸率 $\geq 15\%$ ,并有着优异的耐高湿热海洋大气环境性能。

### 背景技术

[0002] 耐候钢从其诞生到现在已有80多年的历史,最初的耐候钢只是在普碳钢中添加Cu元素,美国学者Buck在1913年发表了有关大气的暴晒试验结果,阐明了在大气中含Cu钢的耐蚀性。德国受美国初期报告的启发,匹配了不同Cu、P含量的试验钢进行了田园大气、工业大气和北海海岸大气暴晒试验,结果表明Cu与P共存在工业地区效果明显。1928年英国钢铁协会腐蚀委员会与钢铁联盟合作,把了解Cr、Cr+Cu、Ni、Si、Mn、P等的效果作为试验目的进行大气暴晒试验。此后,1933年美国钢铁公司开发了Corten钢,在具备高强度结构的同时赋予了比含铜钢更好的耐大气腐蚀性,这可以称之为真正意义上耐候钢。与初期的Cu-Cr-P系不同,变成了Cu-Cr-Ni-P系耐候钢,其中Ni能提高一定的强度,还能防止轧制时由Cu引起的缺陷,更主要的目的是在提高耐候性的同时,特别提高在一定程度的盐分作用下的耐候性。日本在20世纪50年代引进耐候钢技术后,发展很快,1963年即开始投入使用,广泛用于车辆及桥梁。由于日本四面环海,气候湿润,属于海洋性大气腐蚀环境,随着材料向沿海地区的使用,实际环境中海洋粒子的浓度远大于 $0.05\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$ (耐候钢桥适用海岸环境飞来盐分的判断标准),沿海环境的苛刻性对耐候钢的性能也提出更高的要求,传统的耐候钢使用受到限制,需要设计新型的耐候钢来抵御高浓度海盐粒子的环境。1989年日本提出了合金设计的概念,旨在提高钢铁材料的抵御滨海地区海盐粒子的性能,打破耐候钢原来的地域禁忌。新日铁公司最先研发出含 $3\%\text{Ni}+0.4\%\text{Cu}$ 的耐候钢,与传统耐候钢相比其耐蚀性显著。国内耐候钢的研究起于20世纪60年代,并结合我国富有的矿产资源,经过几十年的发展形成了自己的特色。开发研究的耐候钢种特点是:钢中不含Ni、Cr,以Cu或P或Cu+P为主,添加了V、Ti、Nb、RE等或者是仿Corten钢(09CuPCrNi)。

[0003] 从上述背景来看,各国耐候钢的发展及合金体系既有相同之处,又各自具有特色,都是依据本地区的气候和本国矿产资源特点进行耐候钢研发和使用。目前,我国正在进行的海洋战略,尤其是在南海地区的开发活动频繁,海洋工程装备材料的腐蚀已成为严重制约重大海洋工程技术和装备发展的技术瓶颈之一。然而,整个南海的气候特征又与我国的渤海、黄海和东海等海域的不同,表现为终年高温、雨量充沛、季风明显、易受台风影响,而西沙又是典型的高温、高湿、高盐雾、强日照地区,属热带海洋性季风气候(高湿热海洋大气环境)。表1是我国海南万宁和南海西沙大气腐蚀试验站点的气候特征参数。但是,作为用于近海岸南海地区的高湿热海洋腐蚀环境用耐候钢,国际上均无使用的历史,国内也无耐南海高湿热海洋大气腐蚀的成熟品种,在南海地区现有的耐候钢均出现腐蚀速率先低后高,n值大于1的异常现象。中国南海岛礁地区是典型的高湿热海洋性腐蚀环境,在中国的沿海地区中腐蚀条件最为恶劣,金属材料曝露试验结果表明在西沙曝露1年,相当于在海南万宁曝

露4年,相当于在广州曝露5年;根据IS09223,西沙群岛地区的腐蚀性超过了最高级C5级。

[0004] 表1我国万宁、西沙大气腐蚀试验站点的气候特征参数

[0005]

站名	平均温度/°C	相对湿度/%	湿润时 间/(h/a)	日照时 间/(h/a)	降雨量 /(mm/a)	Cl <sup>-</sup> 沉积率 /(mg100cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	SO <sub>2</sub> 沉积率 /(mg100cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	雨水pH
万宁	24.6	86	6736	1563	2043	0.387	0.060	5.00
西沙	27.0	82	5600	1526	2675	1.123	<0.001	6.50

[0006] 从现有的公开专利来看,中国专利申请号200410061112.4公开了“针状组织高强度耐候钢及其生产方法”,中国专利公开号CN101376953A公开了“一种高耐蚀高强度耐候钢及其制造方法”,中国专利申请号201210262485.2公开了“一种钒氮微合金化高强度耐候钢的制备方法”,美国专利号为US6315946的专利公开一种“Ultra-low Carbon Bainitic Weathering Steel”,日本专利号为JP特开2006-118011A专利公开了一种海滨地区的耐候性结构钢。这些专利大多采用Cu-Cr-Ni系,再添加微量合金元素Nb、V、Ti等,获得所需的力学性能和耐腐蚀性能,但未见有在高湿热海洋大气使用的情况。在某些腐蚀严酷的环境条件下,如南海地区三高一强“高温、高湿、高盐雾、强日照”气候环境,由于Cl<sup>-</sup>的强烈渗透造成腐蚀产物膜的破坏,上述以Corten钢为基础的改进耐候钢均会出现腐蚀加速,表面形成不了稳定化锈层,出现腐蚀产物剥落,钢表面减薄情况。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种耐高湿热海洋大气高强度耐候钢,结合南海地区高湿热海洋大气这一特征环境因素,突破已有的耐候钢成分体系,在提高耐候钢的强度级别时保证其具有更加优异的耐高湿热海洋大气腐蚀性能,以满足目前我国正在进行南海地区海洋基础设施建设中对新型耐高湿热海洋大气腐蚀耐候钢的迫切需要。

[0008] 本发明的耐高湿热海洋大气高强度耐候钢的化学成分(wt%)为:C:0.01~0.03、Si:0.30~0.50、P≤0.01、S≤0.007、Mn:0.30~0.50、Cu:0.80~1.00、Ni:2.90~3.10、Mo:0.10~0.30、Sn:0.20~0.30、Sb:0.05~0.10、Cr:0.40~0.60、Nb≤0.02、RE:0.01~0.03,其余为Fe和其他不可避免杂质元素。

[0009] 本发明采用超低C、提高Ni和Cu,添加Mo,辅以缓蚀元素Sn、Sb、RE等,并通过微合金化元素Nb,经轧制后钢的组织主要为细小的针状铁素体,具有耐高湿热海洋大气兼备高强度的耐候钢。

[0010] 下面对以上各成分元素作用机理简述。

[0011] C:本设计成分采用的是超低碳,有助于得到针状铁素体组织,改善钢基体的韧性以及有助于材料的焊接性和减小不同相之间的电位差以获得良好的耐蚀性,因而将其含量控制在0.01%~0.03%。

[0012] Si:是常用炼钢中的脱氧剂,Si可以细化腐蚀锈层中的 $\alpha$ -FeOOH,并且Si可以在内锈层富集,形成硅酸盐腐蚀产物膜,能有效抑制腐蚀的发展,降低钢基体的腐蚀速率,但是过高含量的Si对于材料的焊接性是有害的,故将其含量控制在0.30%~0.50%。

[0013] P:能有效提高钢的耐大气腐蚀性能,尤其是Cu-P复合效果更佳,但是P含量过高有损钢的韧性和焊接性,因而尽量控制P含量在≤0.01%。

[0014] S:易形成硫化物夹杂,损害钢的韧性,还严重恶化钢的耐蚀性能,其含量控制在 $\leq 0.007\%$ 。

[0015] Mn:在钢中起到固溶强化作用,能扩大奥氏体相区,是重要的强韧化元素,作为廉价的提高强度元素,可用来弥补耐候钢中降低C、P后强度的不足,还能提高钢对海洋大气的耐蚀性,但是Mn含量过高会增加钢的淬透性,影响焊接性和韧性,钢中本身有较高的Ni和Cr可提高强度,因而选择含量在 $0.30\% \sim 0.50\%$ 。

[0016] Cu:是耐候钢中最常用有效耐蚀元素之一,与Cr具有协同作用;但是含Cu钢由于Cu在钢表面富集与表面奥氏体晶界氧化易造成热脆,针对这一缺陷可采用添加Ni来防止,因而其含量可适当提高些,控制在 $0.80\% \sim 1.00\%$ 。

[0017] Ni:是耐候钢中最常用有效的耐蚀元素之一,质量分数在 $1\% \sim 3\%$ 的耐候钢在含盐大气中具有良好的耐蚀性,Ni含量的提高对于改善材料在海洋大气环境耐蚀性更为有效;一定比例的Ni/Cu,能防止轧制过程中Cu引起的缺陷,还能改善钢的低温韧性。因而适当提高Ni含量,对于耐高湿热海洋大气环境效果明显,综合考虑成本因素,可控制其含量在 $2.90\% \sim 3.10\%$ 。

[0018] Mo:是有效的提高耐蚀性元素,尤其是提高钢的耐点腐蚀能力,在腐蚀过程中生成的 $\text{MoO}_4^{2-}$ 具有缓蚀作用,还能促进钢表面形成非晶态氧化膜,Mo还是耐海水腐蚀钢常用元素。但是Mo含量过高会增加钢的淬透性,对焊接性和韧性不利,因而控制其含量 $0.10\% \sim 0.30\%$ 。

[0019] Sn:Sn对于提高钢在海洋环境下的耐蚀性已得到验证,少量Sn的加入甚至比Cu、Ni的改善在 $\text{Cl}^-$ 环境下耐蚀性作用还大; $\text{Sn}^{2+}$ 影响腐蚀过程的阳极溶解,是典型的阳极缓蚀剂。由于Sn含量过高会损害钢的韧性,因而控制其含量 $0.20\% \sim 0.30\%$ 。

[0020] Sb:是耐硫酸露点腐蚀钢中主要的耐蚀元素,Sb含量在 $0.10\%$ 时即可在钢表面形成 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 氧化膜而降低钢的腐蚀速率, $\text{Sb}^{3+}$ 还是腐蚀过程中的阴极缓蚀剂。本发明中发现Sb+Sn协同作用可以显著提高海洋环境下钢的耐蚀性能,但含量过高会不利于钢的韧性,因而Sb含量控制在 $0.05\% \sim 0.10\%$ 。

[0021] Cr:耐候钢中一般都添加有Cr元素,Cu-Cr具有协同作用,含铜低铬钢具有优秀的强韧性和耐蚀性,因此需添加一定量的Cr来改善耐蚀性,因而Cr含量控制在 $0.40\% \sim 0.60\%$ 。

[0022] Nb:少量Nb的加入有助于细化钢的晶粒组织,这种组织能改善钢的耐蚀性;另外Nb易于形成碳氮化物,固溶的Nb能强烈阻止奥氏体再结晶,有助于提高强韧性。从微合金化成本角度,因而Nb含量控制在 $\leq 0.02\%$ 。

[0023] RE:RE元素的加入可细化晶粒,改变钢中夹杂物的存在状态,减少有害大夹杂物的数量,降低腐蚀源点,从而提高钢的抗大气腐蚀性能;RE离子在腐蚀过程起缓蚀剂作用,能抑制腐蚀过程的阴极反应。故控制其含量在 $0.01\% \sim 0.03\%$ 。

[0024] 有益效果

[0025] 1.根据本发明的合金设计成分得到的钢种,在模拟高湿热海洋大气环境和实际大气暴晒2年的数据表明,该实验钢种耐蚀性比普碳钢Q345提高约2.5倍,比传统耐候钢Q450NQR1提高约1倍以上(见实施例1和2);在实验室模拟的高湿热海洋大气环境下,添加微量合金元素Mo、Sn、Sb后改进的耐候钢其耐蚀性比普碳钢Q345提高约3倍,比传统耐候钢

Q450NQR1提高约2倍以上(见实施例3)。

[0026] 2.根据本发明提供的钢种,其屈服强度达到700MPa级别,曲强比 $\leq 0.80$ ,延伸率 $\geq 15\%$ ,属于高强度耐候钢,能够适用于桥梁、建筑上。

### 附图说明

- [0027] 图1为本发明钢的金相组织图。  
 [0028] 图2为实施例2中1#钢实际暴晒宏观腐蚀照片。  
 [0029] 图3为实施例2中2#钢实际暴晒宏观腐蚀照片。  
 [0030] 图4为实施例2中3#钢实际暴晒宏观腐蚀照片。  
 [0031] 图5为实施例2中4#钢实际暴晒宏观腐蚀照片。  
 [0032] 图6为实施例2中5#钢实际暴晒宏观腐蚀照片。  
 [0033] 图7为实施例2中Q345钢实际暴晒宏观腐蚀照片。  
 [0034] 图8为实施例2中Q450NQR1钢实际暴晒宏观腐蚀照片。

### 具体实施方式

[0035] 下面用实施例对本发明做进一步说明,但这些实施例绝非对本发明有任何限制。本领域技术人员在本说明书的启示下对本发明实施例中所做的任何变动都将落在权利要求书的范围内。

[0036] 实施例1不同Ni含量对耐候钢的耐高湿热海洋大气腐蚀性能的影响

[0037] Ni是最有效的耐蚀元素之一,但由于Ni的成本较高,因而选择一个合适的Ni含量,获得综合性能好及成本适宜的耐候钢具有重要意义。在传统耐候钢Q450NQR1(0#)成分基础上,只改变Ni含量,以获得不同Ni含量的耐候钢。然后采用25kg真空感应炉冶炼了Ni含量在1%~5%范围的5种含Ni耐候钢(分别编号1#~5#),化学成分见表2。按照铁路用耐候钢周期浸润腐蚀试验方法(TB/T2375-93)和钢筋在氯离子环境中腐蚀试验方法(YB/T4367-2014),试验参数设置为:浸润溶液为质量分数2%wtNaCl溶液,试验箱内溶液温度为 $45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度为 $75\% \text{RH} \pm 5\% \text{RH}$ ,一个循环周期为60min,其中浸润时间为 $12 \text{min} \pm 1.5 \text{min}$ ,试验周期96h。试验数据如表3所示。

[0038] 表2试验钢的化学成分(wt%)

[0039]

试验钢编号	C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Nb
Q345	0.162	0.015	0.014	1.40	0.40	0.15	0.14	0.125	-
0#	0.075	0.0068	0.012	0.80	0.39	0.502	0.193	0.243	0.035
1#	0.0696	0.0044	0.0049	0.8836	0.3968	0.5402	0.950	0.2720	0.0045
2#	0.0689	0.0057	0.0057	0.8695	0.3575	0.5075	1.903	0.2671	0.0032
3#	0.0813	0.0058	0.0061	0.8989	0.4034	0.5053	2.939	0.2719	0.0038
4#	0.0775	0.0056	0.0059	0.9120	0.4188	0.5146	4.013	0.2768	0.0039
5#	0.0759	0.0053	0.0053	0.8902	0.4156	0.5032	4.877	0.2671	0.0045

[0040] 实施例2不同Ni含量耐候钢在南海西沙实际暴晒试验

[0041] 试验钢同实施例1中的,在南海西沙进行2年实际暴晒试验,暴晒时间段2014.10~2016.10。图2是试验钢实际暴晒宏观腐蚀照片。

[0042] 表3实施例1和2腐蚀试验结果

[0043]

试样编号	实验室 72h 平均腐蚀速率 (g/m <sup>2</sup> ·h)	相对腐蚀速率	实际暴晒 2 年平均腐蚀速率 (g/m <sup>2</sup> ·h)	相对腐蚀速率
Q345	5.5691	100%	0.0485	100%
Q450NQR1	4.5238	81.23%	0.0344	71.01%
1#	4.2675	76.63%	0.0321	66.20%
2#	3.9874	71.60%	0.0264	58.95%
3#	2.4696	44.34%	0.0234	48.23%
4#	2.4061	43.20%	0.0228	47.01%
5#	2.3654	42.48%	0.0196	40.41%

[0044] 表3是实施例1和2腐蚀速率和相对腐蚀速率数据。从两种试验条件可知Ni的增加有助于提高试验钢的耐高湿热海洋大气腐蚀性,当Ni含量超过3%后,其腐蚀速率有明显下降趋势,比传统的Q450NQR1耐候钢下降了40%,比Q345碳钢下降50%以上,而3%、4%、5% Ni含量的试验钢之间耐蚀性相差很小,不超过10%。因此,从耐候钢经济成本及耐蚀性来看,3%左右含量Ni是合适的。

[0045] 实施例3

[0046] 在实施例1和2的基础上,选择3#试验钢再复合添加微合金元素Mo、Sn、Sb及RE元素,得到本发明钢。本发明钢与对比钢Q345碳钢和Q450NQR1传统耐候钢进行实验室周期浸润腐蚀试验,试验条件参数同实施例1,试验周期节点设置为24h、48h、72h、96h。表4是本实施例发明钢的化学成分,表5是腐蚀试验数据结果。表6是本发明钢的力学性能测试结果。

[0047] 表4本发明钢的化学成分 (wt%)

[0048]

C	S	P	Si	Cu	Cr	Ni	Mn	Nb	Sn	Sb	Mo	RE
0.022	0.006	0.005	0.39	1.02	0.58	2.90	0.48	0.02	0.30	0.07	0.20	0.02

[0049] 表5本发明钢和对比钢的腐蚀试验数据

[0050]

时间	24h		48h		72h		96h	
	腐蚀速率	相对	腐蚀速率	相对	腐蚀速率	相对	腐蚀速率	相对
编号	g/m <sup>2</sup> ·h	腐蚀率	g/m <sup>2</sup> ·h	腐蚀率	g/m <sup>2</sup> ·h	腐蚀率	g/m <sup>2</sup> ·h	腐蚀率
Q345	5.6282	100%	4.3563	100%	4.4635	100%	5.3056	100%
Q450NQR1	4.6797	83.15%	3.5193	80.79%	3.4707	77.76%	4.4393	83.67%
本发明钢	2.6786	47.59%	2.1785	50.00%	2.0835	46.68%	1.8185	34.28%

[0051] 表6本发明钢的力学性能测试结果

[0052]

试样编号	试样板厚 /mm	抗拉强度 /MPa	屈服强度 /MPa	屈强比	伸长率 /%	冲击功(半尺寸,30℃) /J
本发明钢	6	872	701	0.80	15.6	55

[0053] 综上所述,根据本发明要求内容制备的耐高湿热海洋大气高强度耐候钢,所得实施例中满足700MPa级强度,屈强比 $\leq 0.80$ ,延伸率 $\geq 15\%$ ,在较高温度30℃的冲击功(半尺寸)达到55J。在模拟高湿热海洋大气周期浸润试验NaCl溶液中的耐蚀性比同等试验条件下Q450NQR1耐候钢提高约2倍,比Q345碳钢提高约3倍,本发明钢达到了高强度并兼备优异的耐高湿热海洋大气环境性能,能够满足高湿热海洋大气环境下使用。



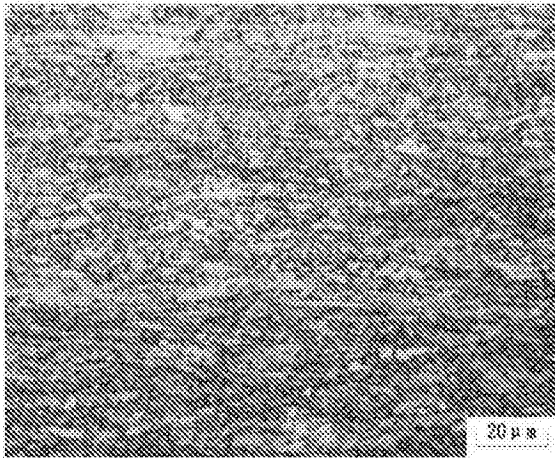


图1

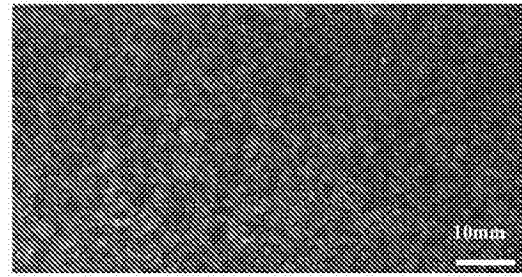


图2

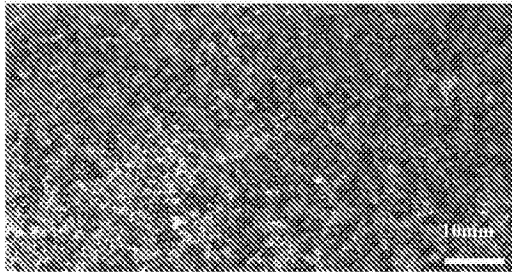


图3

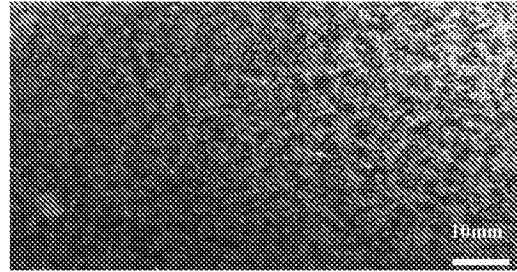


图4

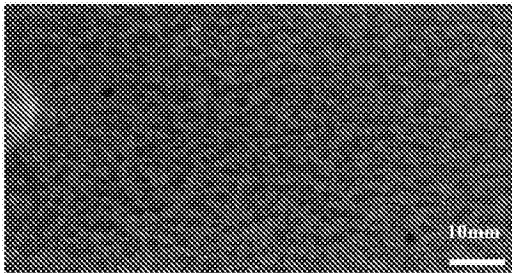


图5

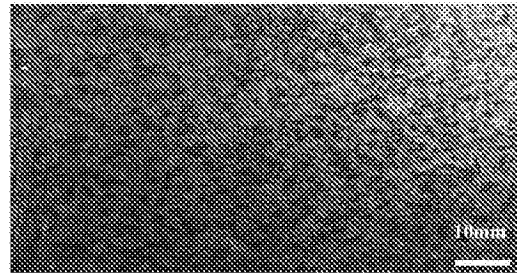


图6

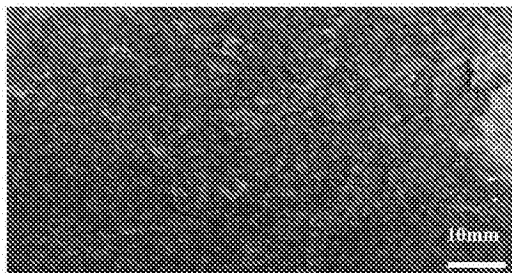


图7

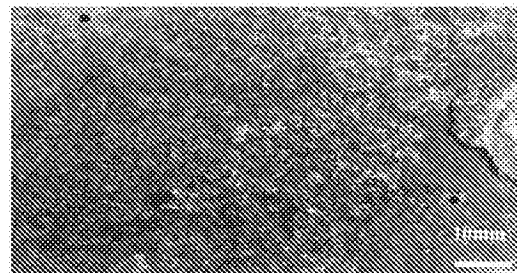


图8