



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114908298 B

(45) 授权公告日 2023.04.28

(21) 申请号 202210648955.2 *C22C 38/04* (2006.01)
(22) 申请日 2022.06.09 *C22C 38/12* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C22C 38/14* (2006.01)
申请公布号 CN 114908298 A *C22C 38/16* (2006.01)
C22C 38/60 (2006.01)
(43) 申请公布日 2022.08.16 *C21D 8/02* (2006.01)
(73) 专利权人 武汉钢铁有限公司 审查员 刘彪
地址 430083 湖北省武汉市青山区厂前2号
门内
(72) 发明人 郎丰军 周庆军 程鹏 崔雷
马颖 庞涛 李江文 陈勇
(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限
公司 42102
专利代理师 张秋燕
(51) Int. Cl.
C22C 38/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种耐海洋大气腐蚀高强钢及其生产方法

(57) 摘要

本发明属于耐大气腐蚀钢技术领域,公开了一种耐海洋大气腐蚀高强钢及其生产方法,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的组分按质量百分含量计为:C:0.03~0.05%,Si:0.6~0.8%,Mn:1.4~1.7%,Cu:0.3~0.6%,Mo:0.3~0.6%,Sb:0.2~0.3%,Mg:0.003~0.005%,Ti:0.05~0.08%,P:0.1~0.2%,S≤0.003%,其余为Fe及不可避免的杂质。本发明不添加Ni、Cr等昂贵元素,通过Mo、P、Sb等合金元素的协同作用,采用微镁处理结合钛微合金化,配合控轧控冷工艺,最终获得高强度、低屈强比和优良韧性的耐海洋大气腐蚀钢。

1. 一种耐海洋大气腐蚀高强钢,其特征在于,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的组分按质量百分含量计为:C:0.03~0.05%,Si:0.6~0.8%,Mn:1.4~1.7%,Cu:0.3~0.6%,Mo:0.3~0.6%,Sb:0.2~0.3%,Mg:0.003~0.005%,Ti:0.05~0.08%,P:0.1~0.2%,S \leq 0.003%,其余为Fe及不可避免的杂质;

所述耐海洋大气腐蚀高强钢的生产方法,包括如下步骤:

1) 按耐海洋大气腐蚀高强钢的组分及其质量百分含量进行转炉冶炼、真空微镁处理后浇注成坯;

2) 对铸坯加热,加热温度为1200~1230℃;

3) 对铸坯进行两阶段轧制,第一阶段为粗轧,开始温度1050~1100℃,终了温度880~940℃,总压下率70~80%;第二阶段为精轧,开始温度870~900℃,终了温度820~850℃,累积压下率不低于80%,经过7~12道次轧制成钢板;

4) 对钢板进行层流冷却,以20~25℃/s的冷却速度,冷却至500~530℃后卷曲,得到板卷状的耐海洋大气腐蚀高强钢。

2. 根据权利要求1所述的耐海洋大气腐蚀高强钢,其特征在于,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的组分按质量百分含量计为:C:0.03~0.04%,Si:0.65~0.75%,Mn:1.5~1.6%,Cu:0.4~0.5%,Mo:0.4~0.5%,Sb:0.23~0.25%,Mg:0.003~0.004%,Ti:0.06~0.07%,P:0.15~0.18%,S \leq 0.001%,其余为Fe及不可避免的杂质。

3. 根据权利要求1所述的耐海洋大气腐蚀高强钢,其特征在于,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的非金属夹杂物级别 \leq 0.5级。

4. 根据权利要求1所述的耐海洋大气腐蚀高强钢,其特征在于,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的金相显微组织为多边形铁素体,晶粒度级别 \geq 10级。

5. 根据权利要求1所述的耐海洋大气腐蚀高强钢,其特征在于,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的屈服强度为600~700MPa,抗拉强度为750~850MPa,屈强比 \leq 0.86,断后延伸率 \geq 20%,-20℃冲击功 \geq 100J。

6. 根据权利要求1所述的耐海洋大气腐蚀高强钢,其特征在于,所述钢板的厚度为3~10mm。

一种耐海洋大气腐蚀高强钢及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明属于耐大气腐蚀钢技术领域,具体涉及一种耐海洋大气腐蚀高强钢及其生产方法。

背景技术

[0002] 我国是海洋大国,拥有漫长的海岸线,沿海港口城市众多,工业发达。距离海岸20km以内范围是受海洋大气腐蚀影响较严重的区域,海洋大气中含有高浓度氯离子,严重侵蚀区域内的钢结构。

[0003] 耐大气腐蚀钢,又叫耐候钢,是在碳素钢的基础上为改善钢的耐大气腐蚀性能,添加适量的一种或几种合金元素制备的低合金钢,该钢种的主要特点是,在大气服役环境中的耐蚀性能明显优于碳素钢和其它普通低合金钢。目前国内的耐大气腐蚀钢主要是09CuPCrNi和09CuPTiRe两大体系,以及在这两大体系基础上增加Cu、Cr、Ni、Mo等合金元素的含量研发的新钢种。但是实际应用在海洋大气环境时这些钢种相对于碳钢未表现出更明显的耐腐蚀性。而且随着人类对低碳环保要求提高,耐大气腐蚀钢的高强轻量化需求日益增长。现有的GB/T 4171-2008《耐候结构钢》标准中强度最高的耐候钢为Q550NH,屈服强度为550MPa,还有进一步提升的空间。因此,通过合金元素调配及组织控制提高耐大气腐蚀钢的强度以及耐海洋大气腐蚀性能,以提高沿海地区结构钢强度及使用寿命具有重要意义。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对现有耐大气腐蚀钢强度低、耐海洋大气腐蚀性能差的问题,提供一种耐海洋大气腐蚀高强钢及其生产方法,不添加Ni、Cr等昂贵元素,通过Mo、P、Sb等合金元素的协同作用,采用微镁处理结合钛微合金化,配合控轧控冷工艺,最终获得高强度、低屈强比和优良韧性的耐海洋大气腐蚀钢。

[0005] 为解决本发明所提出的技术问题,本发明提供一种耐海洋大气腐蚀高强钢,其组分按质量百分含量计为:C:0.03~0.05%,Si:0.6~0.8%,Mn:1.4~1.7%,Cu:0.3~0.6%,Mo:0.3~0.6%,Sb:0.2~0.3%,Mg:0.003~0.005%,Ti:0.05~0.08%,P:0.1~0.2%,S≤0.003%,其余为Fe及不可避免的杂质。

[0006] 优选地,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的组分按质量百分含量计为:C:0.03~0.04%,Si:0.65~0.75%,Mn:1.5~1.6%,Cu:0.4~0.5%,Mo:0.4~0.5%,Sb:0.23~0.25%,Mg:0.003~0.004%,Ti:0.06~0.07%,P:0.15~0.18%,S≤0.001%,其余为Fe及不可避免的杂质。

[0007] 本发明还提供一种耐海洋大气腐蚀高强钢的生产方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 按耐海洋大气腐蚀高强钢的组分及其质量百分含量进行转炉冶炼、真空微镁处理后浇注成坯;

[0009] 2) 对铸坯加热,加热温度为1200~1230℃;

[0010] 3) 对铸坯进行两阶段轧制,第一阶段为粗轧,开始温度1050~1100℃,终了温度

880~940℃,总压下率70~80%;第二阶段为精轧,开始温度870~900℃,终了温度820~850℃,累积压下率不低于80%,经过7~12道次轧制成钢板;

[0011] 4)对钢板进行层流冷却,以20~25℃/s的冷却速度,冷却至500~530℃后卷曲,得到板卷状的耐海洋大气腐蚀高强钢。

[0012] 上述方案中,所述钢板的厚度为3~10mm。

[0013] 上述方案中,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的非金属夹杂物级别 ≤ 0.5 级。

[0014] 上述方案中,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的金相显微组织为多边形铁素体,晶粒度级别 ≥ 10 级。

[0015] 上述方案中,所述耐海洋大气腐蚀高强钢的屈服强度 $R_{t0.5}$ 为600~700MPa,抗拉强度 R_m 为750~850MPa,屈强比 $R_{t0.5}/R_m \leq 0.86$,断后延伸率 $A_{50mm} \geq 20\%$, -20°C 冲击功 $KV_2 \geq 100\text{J}$ 。

[0016] 本发明中各元素的作用及机理如下:

[0017] 碳(C):碳是最经济、最基本的强化元素,可以减少其它贵重合金的加入量;但另一方面,碳对钢的延性、耐蚀性、焊接性能有负面影响。因此,本发明将碳含量控制在0.03~0.05%,优选为0.03~0.04%。

[0018] 硅(Si):硅不仅起脱氧和固溶强化作用,而且能够提高钢的耐海洋大气腐蚀性能,这是由于硅在锈层中形成具有反尖晶石结构的 Fe_2SiO_4 ,增强了锈层的稳定性,并且硅元素在裂纹和锈巢边缘出现富集,起到修复锈层缺陷作用;但添加过量硅会导致钢的塑、韧性、焊接性降低。因此,本发明将硅含量控制在0.6~0.8%,优选为0.65~0.75%。

[0019] 锰(Mn):锰不仅起到固溶强化作用,弥补低碳或超低碳造成的强度下降,而且能够提高钢的耐海洋大气腐蚀性能,这是由于锰元素在锈层中形成 MnO 或 Mn_3O_4 等氧化物能够填充裂纹与孔洞处,使得锈层更加致密,从而阻止氯离子向基体的渗透,提高钢铁的腐蚀性能;但过高的锰容易引起组织偏析。因此,本发明将锰含量控制在1.4~1.7%,优选为1.5~1.6%。

[0020] 铜(Cu):铜不仅是固溶强化元素,而且能明显提高钢耐海洋大气腐蚀性能,铜的添加使锈层表现出离子选择特性,排斥氯离子进入锈层,从而减缓腐蚀;但过高的铜会引起钢的热脆。因此,本发明将铜含量限制在0.3~0.6%,优选为0.4~0.5%。

[0021] 钼(Mo):钼能够提高钢的淬透性,改善钢的抗点蚀性能,钢中的钼在海洋大气腐蚀过程中被氧化成难溶钼酸盐,从而使锈层变得致密且具有离子选择性,阻止氯离子到达基体,降低腐蚀速率;但钼元素能使焊接性能下降。本发明适当提高钼含量并控制在0.3~0.6%,优选为0.4~0.5%。

[0022] 锑(Sb):锑元素提高钢的耐海洋大气和工业大气腐蚀性能作用明显,锑在锈层中生成稳定的 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 氧化物,促进锈层中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 转化为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 ,提升锈层稳定性,改善锈层的致密性和连续性;特别是在沿海带有工业污染的海洋大气环境中,Sb元素提高耐蚀性能作用明显;但是Sb添加量超过0.3%后耐蚀反而出现下降趋势。因此,本发明添加锑并将其含量控制在0.2~0.3%,优选为0.23~0.25%。

[0023] 镁(Mg):镁元素添加起到细化钢中夹杂物和晶粒组织作用,细小的非金属夹杂物与钢基体的界面较小,且作为活性阴极的面积较小,有利于提高钢的耐海洋大气腐蚀性能;微镁处理在钢液中生成大量细小弥散分布的复合夹杂物作为铁素体结晶晶核,诱使钢形成

细小的针状铁素体组织。因此,本发明进行微镁处理并将镁含量控制在0.003~0.005%,优选为0.003~0.004%。

[0024] 钛(Ti):钛元素有利于钢的脱氧,减少钢中的夹杂物;钛还能够提高钢的冲击韧性;钛元素也是耐蚀合金元素,添加后能够提高钢的自腐蚀电位,有利于钢的耐海洋大气腐蚀性能;但是钛含量超过一定值会使TiC的沉淀强化作用显现,降低钢的低温韧性。因此,本发明将钛含量控制在0.05~0.08%,优选为0.06~0.07%。

[0025] 磷(P):磷元素一方面与铜元素协同作用强化钢的耐海洋大气腐蚀性能,另一方面磷在锈层中富集后有阳极去极化、稳定锈层作用,促使锈层更加致密稳定,成为钢表面阻隔氯离子的保护屏障;但是过高的磷元素对钢板的低温韧性和焊接性能产生不好的影响。因此,本发明适当提高磷含量并控制在0.1~0.2%,优选为0.15~0.18%。

[0026] 硫(S):硫是钢中的有害元素,生成的硫化锰夹杂物不仅会降低钢的力学性能,而且会降低钢的耐海洋大气腐蚀性能。因此,本发明控制硫的含量 $\leq 0.003\%$,优选为 $\leq 0.001\%$ 。

[0027] 本发明生产方法的技术构思为:

[0028] 对钢水进行微镁处理结合钛微合金化,形成细小、弥散分布的非金属夹杂物,诱使铁素体形核,配合控制轧制和控制冷却技术,在较快的冷却速度下,最终获得细小的多边形铁素体组织,细小的多边形针状铁素体组织使钢具有较高的强度和韧性,弥补了高磷元素带来的韧性损失,也有利于钢的耐海洋大气腐蚀性。

[0029] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0030] 1) 本发明避免使用现有技术中普遍添加的Ni、Cr等价格昂贵的元素,通过适当提高Mo、P元素的含量并添加Sb、Mg元素,提高钢的锈层致密性、稳定性以及抗海水中氯离子腐蚀性,特别适用于沿海带含有高浓度氯离子的海洋大气环境,在海洋大气环境下的腐蚀速率较Q550NH耐候钢显著降低。

[0031] 2) 本发明采用微镁处理结合钛微合金化,一方面细化、球化钢中夹杂物,提高钢的耐海洋大气腐蚀性,另一方面细化钢的晶粒,提高钢的强度和韧性,再配合控轧控冷工艺,最终获得高强度、低屈强比和优良韧性的耐海洋大气腐蚀钢,钢的屈服强度为600~700MPa,抗拉强度为750~850MPa,屈强比 ≤ 0.86 ,断后延伸率 $\geq 20\%$, -20°C 冲击功 $\geq 100\text{J}$ 。

附图说明

[0032] 图1为本发明实施例1中耐海洋大气腐蚀高强钢的非金属夹杂物照片。

[0033] 图2为本发明实施例1中耐海洋大气腐蚀高强钢的金相显微组织照片。

具体实施方式

[0034] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0035] 实施例1-10

[0036] 实施例1-10中耐海洋大气腐蚀高强钢的组分及其质量百分含量见表1:

[0037] 表1

编号	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cu (%)	Mo (%)	Sb (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mg (%)	Ti (%)	P (%)	S (%)
实施例 1	0.034	0.65	1.49	0.60	0.34	0.21	/	/	0.0030	0.050	0.12	0.0021
实施例 2	0.038	0.77	1.51	0.52	0.49	0.29	/	/	0.0035	0.052	0.20	0.0020
实施例 3	0.045	0.62	1.43	0.55	0.60	0.20	/	/	0.0036	0.061	0.14	0.0011
实施例 4	0.036	0.61	1.70	0.35	0.50	0.28	/	/	0.0040	0.073	0.10	0.0027
实施例 5	0.050	0.78	1.66	0.40	0.30	0.27	/	/	0.0045	0.078	0.11	0.0028
实施例 6	0.030	0.60	1.50	0.30	0.44	0.22	/	/	0.0032	0.069	0.13	0.0029
实施例 7	0.041	0.80	1.59	0.50	0.51	0.23	/	/	0.0039	0.057	0.15	0.0022
实施例 8	0.042	0.79	1.65	0.56	0.57	0.24	/	/	0.0037	0.065	0.17	0.0030
实施例 9	0.043	0.63	1.40	0.43	0.48	0.30	/	/	0.0050	0.080	0.18	0.0026
实施例 10	0.049	0.75	1.60	0.39	0.43	0.25	/	/	0.0042	0.066	0.19	0.0025
对比例 1	0.053	0.63	1.51	0.34	0.16	/	1.1	0.50	/	0.05	0.015	0.0041
对比例 2	0.062	0.56	1.65	0.41	0.23	/	1.2	0.45	/	0.08	0.016	0.0032

[0039] 注：“/”表示未添加，对比例为Q550NH耐候钢。

[0040] 实施例1-10中耐海洋大气腐蚀高强钢的生产方法包括如下步骤：

[0041] 1) 按耐海洋大气腐蚀高强钢的组分及其质量百分含量进行转炉冶炼、真空微镁处理后浇注成坯；

[0042] 2) 对铸坯加热，加热温度为1200~1230℃；

[0043] 3) 对铸坯进行两阶段轧制，第一阶段为粗轧，开始温度1050~1100℃，终了温度880~940℃，总压下率70~80%；第二阶段为精轧，开始温度870~900℃，终了温度820~850℃，累积压下率不低于80%，经过7~12道次轧制成钢板；

[0044] 4) 对钢板进行层流冷却，以20~25℃/s的冷却速度，冷却至500~530℃后卷曲，得到板卷状的耐海洋大气腐蚀高强钢。

[0045] 生产方法主要工艺参数见表2：

[0046] 表2

编号	铸坯加热温度 (°C)	粗轧开始温度 (°C)	粗轧终了温度 (°C)	粗轧总压下率 (%)	精轧开始温度 (°C)	精轧终了温度 (°C)	精轧累积压下率 (%)	钢板厚度 (mm)	冷却速度 (°C/s)	卷曲温度 (°C)
实施例 1	1209	1060	880	70	870	820	85	6.0	23.0	520
实施例 2	1210	1070	925	71	888	828	86	5.0	24.0	530
实施例 3	1205	1050	915	79	875	835	84	5.5	23.5	522
实施例 4	1213	1095	930	77	883	825	88	3.0	20.0	505
实施例 5	1230	1090	900	78	879	830	86	8.0	24.5	518
实施例 6	1225	1080	890	72	876	832	83	6.5	20.5	525
实施例 7	1206	1065	895	79	870	847	87	4.5	21.2	530
实施例 8	1215	1085	905	80	900	840	80	9.0	24.2	515
实施例 9	1200	1075	935	74	885	842	82	4.0	25.0	500
实施例 10	1228	1100	940	75	890	850	81	10.0	24.4	510
对比例 1	1200	1010	980	76	930	820	79	5.0	18.2	512
对比例 2	1180	1030	950	71	920	810	75	4.0	22.5	499

[0049] 注：对比例为Q550NH耐候钢。

[0050] 图1为实施例1中耐海洋大气腐蚀高强钢的非金属夹杂物照片,从图中可以看出,所得钢的非金属夹杂物数量少且颗粒细小,为0.5级。

[0051] 图2为实施例1中耐海洋大气腐蚀高强钢的金相显微组织照片,从图中可以看出,所得钢的金相显微组织为多边形铁素体,晶粒度12级。

[0052] 对实施例1-10中耐海洋大气腐蚀高强钢的力学性能进行检测,结果见表3:

[0053] 表3

[0054]

编号	屈服强度 $R_{i0.5}$	抗拉强度 R_m	屈强比 $R_{i0.5}/R_m$	断后延伸率 A_{50mm}	-20℃冲击功 KV_2
实施例 1	690MPa	800MPa	0.86	21%	120J
实施例 2	630MPa	750MPa	0.84	23%	122J
实施例 3	660MPa	835MPa	0.79	20%	125J
实施例 4	675MPa	783MPa	0.86	25%	130J
实施例 5	683MPa	850MPa	0.80	24%	100J
实施例 6	600MPa	750MPa	0.80	26%	115J
实施例 7	700MPa	820MPa	0.85	28%	102J
实施例 8	634MPa	810MPa	0.78	29%	118J
实施例 9	655MPa	770MPa	0.85	22%	127J
实施例 10	643MPa	780MPa	0.82	27%	119J
对比例 1	586MPa	675MPa	0.87	19%	87J
对比例 2	595MPa	680MPa	0.88	16%	98J

[0055] 注:对比例为Q550NH耐候钢。

[0056] 从表3可以看出,本发明耐海洋大气腐蚀高强钢的屈服强度为600~700MPa,抗拉强度为750~850MPa,屈强比 ≤ 0.86 ,断后延伸率 $\geq 20\%$, -20℃冲击功 $\geq 100J$,具有优异的力学性能。

[0057] 依据GB/T 19746-2018《金属和合金的腐蚀盐溶液周浸试验》,用含35g/L氯化钠的中性盐溶液开展模拟海洋大气环境的周浸腐蚀试验,得到腐蚀速率结果见表4:

[0058] 表4

[0059]

编号	平均腐蚀速率 (mm/a)	相对于对比例 1 的 相对腐蚀速率	相对于对比例 2 的 相对腐蚀速率
实施例 1	0.33	11.74%	9.46%
实施例 2	0.39	13.88%	11.17%
实施例 3	0.13	4.63%	3.72%
实施例 4	0.16	5.69%	4.58%
实施例 5	0.19	6.76%	5.44%
实施例 6	0.33	11.74%	9.46%
实施例 7	0.23	8.19%	6.59%
实施例 8	0.26	9.25%	7.45%
实施例 9	0.42	14.95%	12.03%
实施例 10	0.43	15.30%	12.32%
对比例 1	2.81	/	/
对比例 2	3.49	/	/

[0060] 注:对比例为Q550NH耐候钢。

[0061] 从表4可以看出,本发明耐海洋大气腐蚀高强钢的抗氯离子腐蚀能力更强,腐蚀速率较Q550NH耐候钢显著降低,仅为Q550NH耐候钢的3.72%~15.30%,更适用于含有高浓度氯离子的海洋大气环境。

[0062] 上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的实例,而并非对实施方式的限制。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动,这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举,而因此所引申的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。



图1

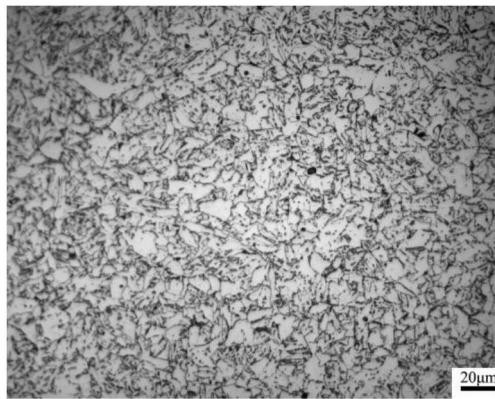


图2