

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/002365 A1

(51) 国际专利分类号:

<i>C22C 38/02</i> (2006.01)	<i>C22C 38/50</i> (2006.01)
<i>C22C 38/04</i> (2006.01)	<i>C22C 38/06</i> (2006.01)
<i>C22C 38/42</i> (2006.01)	<i>C21D 8/02</i> (2006.01)
<i>C22C 38/44</i> (2006.01)	<i>C21D 1/18</i> (2006.01)
<i>C22C 38/48</i> (2006.01)	<i>B21B 37/74</i> (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/102421

(22) 国际申请日: 2024 年 6 月 28 日 (28.06.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202310780899.2 2023年6月29日 (29.06.2023) CN

(71) 申请人: 宝山钢铁股份有限公司(BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。

(72) 发明人: 张豪臻(ZHANG, Haozhen); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。章传国(ZHANG, Chuanguo); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。王波(WANG, Bo); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。孙磊磊(SUN, Leilei); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。李龙(LI, Long); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。梅峰(MEI, Feng); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。陈国锋(CHEN, Guofeng); 中国上海市宝山区富锦路885号, Shanghai 201900 (CN)。

(74) 代理人: 上海华诚知识产权代理有限公司(WATSON & BAND INTELLECTUAL PROPERTY AGENT LTD.); 中国上海市徐汇区长乐路989号世纪商贸广场27楼, Shanghai 200031 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: PIPELINE STEEL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种管线钢及其制造方法

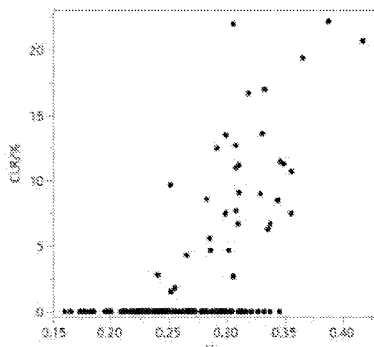


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to a pipeline steel and a manufacturing method therefor. In addition to Fe and inevitable impurities, the pipeline steel further contains the following chemical elements in percentage by mass: 0.015-0.040% of C, 0.10-0.30% of Si, 1.18-1.45% of Mn, $0 < P \leq 0.008\%$, $0 < S \leq 0.0010\%$, 0.05-0.35% of Cu, 0.05-0.30% of Ni, 0.15-0.30% of Cr, 0.02-0.09% of Mo, 0.025-0.055% of Nb, 0.005-0.020% of Ti, 0.0010-0.0040% of Ca, 0.010-0.040% of Al, $0 < B \leq 0.0004\%$, $0 < O \leq 0.0026\%$, $0 < N \leq 0.0050\%$, $0 < H \leq 0.0002\%$, $0 < Sn \leq 0.0050\%$, $0 < Sb \leq 0.0025\%$, $0 < Bi \leq 0.0030\%$, $0 < Pb \leq 0.0050\%$, and $0 < As \leq 0.0030\%$, and the chemical elements satisfy: $Nb+Ti \leq 0.07\%$; $Ca/S \geq 2$; $Cu+Ni+Cr+Mo \leq 0.80\%$; $0 < N+O+H \leq 0.0070\%$; and $0.7 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 5.0$; a hydrogen induced cracking (HIC) sensitivity coefficient $K_s \leq 0.23$, and $K_s=8.0C+24S-Alt-2.3Nb+2.8Ti+117B+0.34Ni-0.30Mo+24.5N-0.19$. The obtained pipeline steel can reach an X60/X65 strength level, and has good low-temperature toughness, and excellent HIC resistance and SSC resistance.



(57) 摘要: 本发明涉及一种管线钢及其制造方法, 该管线钢除含有Fe和不可避免的杂质之外, 还含有按质量百分比计的如下化学元素: C 0.015 ~ 0.040%、Si 0.10 ~ 0.30%、Mn 1.18 ~ 1.45%、 $0 < P \leq 0.008\%$ 、 $0 < S \leq 0.0010\%$ 、Cu 0.05 ~ 0.35%、Ni 0.05 ~ 0.30%、Cr 0.15 ~ 0.30%、Mo 0.02 ~ 0.09%、Nb 0.025 ~ 0.055%、Ti 0.005 ~ 0.020%、Ca 0.0010 ~ 0.0040%、Al 0.010 ~ 0.040%、 $0 < B \leq 0.0004\%$ 、 $0 < O \leq 0.0026\%$ 、 $0 < N \leq 0.0050\%$ 、 $0 < H \leq 0.0002\%$ 、 $0 < Sn \leq 0.0050\%$ 、 $0 < Sb \leq 0.0025\%$ 、 $0 < Bi \leq 0.0030\%$ 、 $0 < Pb \leq 0.0050\%$ 、 $0 < As \leq 0.0030\%$, 并且满足: $Nb+Ti \leq 0.07\%$; $Ca/S \geq 2$; $Cu+Ni+Cr+Mo \leq 0.80\%$; $0 < N+O+H \leq 0.0070\%$; $0.7 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 5.0$; 氢致开裂敏感系数 $K_s \leq 0.23$, $K_s = 8.0C+24S-Al-2.3Nb+2.8Ti+117B+0.34Ni-0.30Mo+24.5N-0.19$ 。得到的管线钢能够达到X60/X65强度级别, 并且具有良好的低温韧性以及优异的抗HIC、SSC性能。

一种管线钢及其制造方法

5 技术领域

本发明属于金属材料及其制造领域，尤其涉及一种管线钢及其制造方法。

背景技术

随着常规油气田的不断开发，储量不断减少，含 H_2S 酸性油气田的开发比例进一步增加，这就要求输送管线管具有抗酸性能。不同的抗酸管线工程的设计方会根据管道服役条件制定个性化的抗酸相关指标，包括 NACE 标准的抗氢致开裂（HIC）性能、抗硫化氢应力腐蚀开裂（SSC）性能，以及严格的低倍评级、探伤要求等。

中国专利 CN202010552764.7 公开了“一种耐酸性能优良的含镁 X65 管线钢及生产方法”，该管线钢组分及重量百分比含量为：C：0.03~0.05%、Si：0.17~0.20%、Mn：0.40~0.70%、Ni：0.12~0.15%、Cr：0.45~0.48%、Mo：0.10~0.15%、Mg：0.002~0.004%、Nb：0.06~0.09%、Ti：0.01~0.02%， $P \leq 0.008\%$ 、 $S \leq 0.010\%$ ，其余为 Fe 及不可避免的杂质。该专利采用 Mg 处理方法进行夹杂物处理，化学成分中 Mn 含量较低，因此通过添加较多的 Nb、Cr 及一定量的 Mo 以保证强度，获得 X65 强度级别的抗酸管线钢。但是，使用 Mg 来处理夹杂物的方式对稳定添加进行控制的难度较高，并且对 MnS 等夹杂物的控制效果较差，对于抗酸及韧性均有不利影响，所得抗酸管线钢-20℃夏比冲击功 $\geq 200J$ ，-15℃ DWTT SA% $\geq 90\%$ 。

中国专利 CN201510870777.8 公开了“一种厚规格抗酸性 X60MS 热轧卷板及其制造方法”，该钢板的成分按重量百分比计如下：C：0.050~0.070%、Si：0.15~0.25%、Mn：1.35~1.45%、Nb：0.025~0.045%、Ti：0.008~0.025%、Mo：0.06~0.10%、Cr：0.08~0.18%、Als：0.015~0.045%、 $P \leq 0.015\%$ 、 $S \leq 0.0015\%$ 、 $N \leq 0.006\%$ ，由于 C 含量增加会显著增加钢中的偏析程度，增加钢材的 HIC 敏感性，并在一定程度上降低钢材的低温韧性，所得钢材的-40℃夏比冲击功 $\geq 300J$ ，-30℃ DWTT SA% $\geq 85\%$ 。

中国专利 CN202011197059.6 公开了“一种 X60/X65 级抗酸管线钢及其制备方法”，其化学成分及质量百分含量如下：C：0.02~0.06%，Si：0.10~0.20%， $Mn \leq 0.90\%$ ，Alt：0.020~0.050%，Nb：0.060~0.080%， $Ti \leq 0.020\%$ ， $Cr \leq 0.30\%$ ， $Ni \leq 0.20\%$ ， $Cu \leq 0.40\%$ ， $P \leq 0.012\%$ ， $S \leq 0.002\%$ ， $N \leq 0.0060\%$ ， $B \leq 0.0005\%$ ， $Mn+Cr \leq 1.2\%$ ，其余为铁及不可避

免的杂质元素。该专利合金成分的设计方案添加较多 Nb (0.060~0.080%)，高 Nb 含量使得钢中含 Nb 颗粒在芯部偏聚的倾向性增加，钢板芯部出现 HIC 裂纹的概率随之增加。

从现有专利可发现，现有的抗酸管线钢中添加的 C 和 Nb 等易偏析元素含量过高，容易导致芯部出现偏析及夹杂，提高了钢材料的抗 HIC 敏感性，出现氢致开裂的可能性增大，且钢材的低温韧性难以进一步提升。

发明内容

本发明的目的在于提供一种高韧性 X60/X65 级抗酸管线钢及其制造方法，该管线钢能够达到 X60/X65 强度级别，并且具有良好的低温韧性以及优异的抗酸性能（例如抗 HIC 性能、抗 SSC 性能），所述管线钢 $R_{t0.5}$ 屈服强度为 430~570MPa，抗拉强度为 520~690MPa，屈强比 ≤ 0.92 ，延伸率 $A50 \geq 30\%$ ，硬度 $HV10 \leq 220$ ， -49°C 夏比冲击功 $\geq 400\text{J}$ ， -35°C DWTT SA% $\geq 90\%$ 。

为达到上述目的，一方面，本发明提供了一种管线钢，其除了含有 Fe 和不可避免的杂质之外，还含有按质量百分比计的如下化学元素：C：0.015~0.040%、Si：0.10~0.30%、Mn：1.18~1.45%、 $0 < P \leq 0.008\%$ 、 $0 < S \leq 0.0010\%$ 、Cu：0.05~0.35%、Ni：0.05~0.30%、Cr：0.15~0.30%、Mo：0.02~0.09%、Nb：0.025~0.055%、Ti：0.005~0.020%、Ca：0.0010~0.0040%、Al：0.010~0.040%、 $0 < B \leq 0.0004\%$ 、 $0 < O \leq 0.0026\%$ 、 $0 < N \leq 0.0050\%$ 、 $0 < H \leq 0.0002\%$ 、 $0 < Sn \leq 0.0050\%$ 、 $0 < Sb \leq 0.0025\%$ 、 $0 < Bi \leq 0.0030\%$ 、 $0 < Pb \leq 0.0050\%$ 、 $0 < As \leq 0.0030\%$ ，并且满足：

$$\text{Nb} + \text{Ti} \leq 0.07\%;$$

$$\text{Ca}/\text{S} \geq 2;$$

$$\text{Cu} + \text{Ni} + \text{Cr} + \text{Mo} \leq 0.80\%;$$

$$0 < \text{N} + \text{O} + \text{H} \leq 0.0070\%;$$

$$0.7 \leq (\text{Nb} + 27.5 * \text{Ti}) / (5\text{C} + 27 * \text{N}) \leq 5.0; \text{ 和}$$

氢致开裂敏感系数 $K_s \leq 0.23$ ， $K_s = 8.0\text{C} + 24\text{S} - \text{Al} - 2.3\text{Nb} + 2.8\text{Ti} + 117\text{B} + 0.34\text{Ni} - 0.30\text{Mo} + 24.5\text{N} - 0.19$ ，式中元素符号代入其对应元素含量的质量百分号前的数值。

在本文中，“不可避免的杂质”指除 P、S 之外的其他不可避免的杂质。

优选地，所述管线钢含有按质量百分比计的如下化学元素：C：0.015~0.040%、Si：0.10~0.30%、Mn：1.18~1.45%、 $0 < P \leq 0.008\%$ 、 $0 < S \leq 0.0010\%$ 、Cu：0.05~0.35%、Ni：

0.05~0.30%、Cr: 0.15~0.30%、Mo: 0.02~0.09%、Nb: 0.025~0.055%、Ti: 0.005~0.020%、Ca: 0.0010~0.0040%、Al: 0.010~0.040%、 $0 < B \leq 0.0004\%$ 、 $0 < O \leq 0.0026\%$ 、 $0 < N \leq 0.0050\%$ 、 $0 < H \leq 0.0002\%$ 、 $0 < Sn \leq 0.0050\%$ 、 $0 < Sb \leq 0.0025\%$ 、 $0 < Bi \leq 0.0030\%$ 、 $0 < Pb \leq 0.0050\%$ 、 $0 < As \leq 0.0030\%$ ，余量为 Fe 和不可避免的杂质，并且满足：

5 Nb+Ti $\leq$ 0.07%；

Ca/S $\geq$ 2；

Cu+Ni+Cr+Mo $\leq$ 0.80%；

$0 < N+O+H \leq 0.0070\%$ ；

$0.7 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 5.0$ ；和

10 氢致开裂敏感系数 $K_s \leq 0.23$ ， $K_s = 8.0C + 24S - Al - 2.3Nb + 2.8Ti + 117B + 0.34Ni - 0.30Mo + 24.5N - 0.19$ ，式中元素符号代入其对应元素含量的质量百分号前的数值。

本发明所述的管线钢的化学成分设计原理如下：

15 C: C 元素为钢中最经济的强化元素，其通过间隙固溶强化提升钢的强度。提高碳含量可大幅提升钢的淬透性，减少其他贵重合金元素添加量，降低生产成本，但 C 含量增加对钢的延性、韧性、焊接性和耐腐蚀性能不利，尤其容易加重芯部偏析，对抗酸性能有显著的不利影响。因此，本发明中采用超低 C 的设计，其质量百分比含量控制在 0.015~0.040%，优选为 0.017~0.032%。

20 Si: Si 元素为固溶强化元素，同时也是钢中的脱氧元素，但 Si 含量过高会对表面质量及焊接性能产生不利影响，若 Si 含量超出 0.30%，韧性可能下降。因此，本发明中将 Si 的质量百分比含量控制在 0.10~0.30%，优选为 0.18~0.27%。

25 Mn: Mn 元素通过固溶强化提高钢的强度，是钢中补偿因 C 含量降低而引起强度损失的最主要且最经济的强化元素。Mn 有助于获得细小的相变产物，也有助于在炼钢过程中对氧和硫的控制。如果 Mn 含量过低，将难以达到目标强度水平，但 Mn 含量过高也会加重中心偏析。因此，本发明中将 Mn 的质量百分比含量控制在 1.18~1.45%，优选为 1.25~1.43%。

30 Cr: Cr 元素具有一定的固溶强化作用，并可有效提升钢的淬透性。Cr 含量在 0.15% 以上时，能有效改善钢的耐腐蚀性能，在钢的表面形成较为致密的保护层，起到保护基体的作用。但当钢中的 Cr 含量过高时，将不利于焊缝质量，易形成灰斑缺陷。因此，本发明中将 Cr 的质量百分比含量控制在 0.15~0.30%，优选为 0.20~0.25%。

Nb: Nb 元素为低碳微合金钢的重要元素，热轧过程中固溶的 Nb 经应变诱导析出

从而形成 Nb 的碳氮化物，钉扎晶界抑制形变奥氏体的长大，经控制轧制和控制冷却使形变奥氏体相变为具有高位错密度的细小产物。固溶 Nb 在钢带卷取后会以第二相粒子 NbC 在基体内弥散析出，起到析出强化的作用。过多的 Nb 使得板坯容易产生裂纹，从而影响表面质量，此外还会恶化焊接性能。因此，本发明中将 Nb 的质量百分比含量控制在 0.025~0.055%，优选为 0.035~0.045%。

Ti: Ti 元素为良好的脱氧去气剂和固定氮碳的有效元素。Ti 的未溶碳氮化物在钢加热时可以阻止奥氏体晶粒的长大，在高温奥氏体区粗轧时析出的 TiN 和 TiC 可有效抑制奥氏体晶粒长大从而细化晶粒，同时还能提高 Nb 的固溶度，降低含 Nb 钢的微裂纹敏感性，Ti 一般与 Nb 复合加入，另外在焊接过程中析出也能抑制高温晶粒长大从而改善焊接性能。因此，本发明中将 Ti 的质量百分比含量控制在 0.005~0.020%，优选为 0.007~0.018%。

Nb+Ti: 添加过多的 Nb、Ti 容易导致钢板中出现较粗的含 Nb/Ti 颗粒的聚集，容易在芯部形成沿轧制方向分布的长条状偏聚，该长条状偏聚为硬质相并且其硬度高于基体，增加组织的氢致开裂敏感性，使氢钉扎在其周围不再扩散，因此容易成为氢聚集处，也易成为氢致开裂的起始位置，显著增加芯部 HIC 开裂倾向，恶化钢材的抗酸性能，因此，本发明中控制 Nb、Ti 元素的质量百分比含量满足 $Nb+Ti \leq 0.07\%$ ，优选为 0.033~0.069%，更优选为 0.033~0.065%。

另外，TiN、NbC 是钢中重要的第二相，对于强韧性等具有重要影响。当 $(Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) > 5$ 时，第二相颗粒较为粗大、分布较为不均，易在芯部偏析处聚集，造成应力集中，引发脆性断裂，导致钢材的低温韧性急剧减小，显著降低钢材及焊缝热区韧性，还会成为导致形成氢致开裂的硬质相。当 $(Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) < 0.7$ 时，析出相的数量过少，且尺寸过于细小，容易再固溶进钢材中，晶界钉扎效果微弱，同样对韧性不利。因此，本发明中控制 Nb、Ti 元素的质量百分比含量满足 $0.7 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 5.0$ ，优选满足 $0.81 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 3.69$ ，更优选 $1.13 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 2.70$ 。

Mo: Mo 为强淬透性元素，其能够显著推迟铁素体相变，抑制铁素体和珠光体的形成，有效促进贝氏体转变并起到强化基体的作用，得到更加细小的组织。一定量的 Mo 对钢材的组织性能改善有明显益处，但当 Mo 含量过高时，钢的塑性降低，并且 Mo 的成本高昂。因此，本发明中将 Mo 的质量百分比含量控制在 0.02~0.09% 的低水平。

Cu、Ni: Cu 元素和 Ni 元素可通过固溶强化作用提高钢的强度，并改善钢的耐大

气腐蚀性能，但 Cu 元素和 Ni 元素含量过高时会导致钢板热裂纹，而 Ni 则可细化晶粒，并改善 Cu 在钢中易引起的热脆性，对于低温韧性提升有显著帮助。因此，本发明中将 Cu 的质量百分比含量控制在 0.05~0.35%，优选为 0.15~0.33%；将 Ni 的质量百分比含量控制在 0.05~0.30%，优选为 0.10~0.22%。

- 5 Cu+Ni+Cr+Mo: Cu、Ni、Cr、Mo 元素的添加会增加生产成本，并且如果 Cu、Ni、Cr、Mo 的含量过高，将会增加钢材的热脆性倾向，同时会促进 MA 颗粒形成，增加钢中的硬质相比比例，从而成为氢陷阱，产生氢脆性、脆性相等系列问题，从而降低抗 HIC 性能及低温韧性，影响钢材的性能。为确保钢材的强度、韧性等综合性能，并降低生产成本，本发明中控制 Cu、Ni、Cr、Mo 元素的质量百分比含量满足
- 10 Cu+Ni+Cr+Mo $\leq$ 0.80%，优选满足 $0.34\leq$ Cu+Ni+Cr+Mo $\leq$ 0.79%。

S、P: S、P 元素是钢中主要的杂质元素，P 元素易导致钢的冷脆，S 元素易引起热脆，从而导致钢的性能不稳定，尤其是随着 S 含量提高，MnS 夹杂物增多，会显著增加钢的氢致开裂敏感性，降低钢的抗酸性能，因此，应尽量降低钢中的磷、硫的含量。因此，本发明中控制 S、P 元素的质量百分含量为 S $\leq$ 0.0010%，P $\leq$ 0.0080%。

- 15 Ca: 通过 Ca 处理可以控制硫化物的形态，改善钢板的各向异性，提高低温韧性；另外，当 S 含量过高时，控制适当的 Ca/S 比以确保钢材的抗 HIC 性能，但 Ca 含量过高容易导致钢中 CaO 等夹杂物增多增大。本发明中将 Ca 的质量百分比含量控制在 0.0010~0.0040%，优选为 0.0021~0.0035%，同时控制 Ca/S $\geq$ 2，优选地，Ca/S 比为 3~13，更优选为 4.1~8.7。

- 20 Al: Al 元素用于钢的脱氧，适量 Al 元素还有利于细化晶粒，改善强韧性能，但若总铝 (Alt) 含量大于 0.04%，则可能形成粗的沉淀物从而降低钢的抗酸性能及低温韧性。因此，本发明将 Alt 的质量百分比含量控制在 0.010~0.040%。

- 25 N、O、H: 对于低温韧性，O、N 和 H 元素都可能导致脆性断裂的发生，尤其是在低温下。O 和 N 的存在会形成 O 化物和 N 化物，这些物质可能在晶界处聚集，导致晶间脆性的发生。同时，H 也可能会渗入晶粒中，使得晶格变形、形成孔洞，从而导致脆性断裂。因此，钢的低温韧性与 O、N、H 的含量有关，过高或不当的含量都可能导致脆性断裂的发生。对于抗酸性能，O、N 和 H 的影响也比较显著。在酸性环境下，O 会与钢中的铁元素发生氧化反应，使钢材失去一定的抗腐蚀能力，N 则可能与钢中的铬元素形成 N 化物，导致钢材的耐腐蚀性下降，而 H 则会促进钢的应力腐蚀开裂，对钢的抗酸性也会造成一定的影响。因此，本发明中将 N、O、H 元素的质量百分比含量控制为 $0<O\leq0.0026\%$ 、 $0<N\leq0.0050\%$ 、 $0<H\leq0.0002\%$ ，并且 $0<$
- 30

$N+O+H \leq 0.0070\%$, 优选为 $0.0024\% \leq N+O+H \leq 0.0065\%$ 。

B: B 元素在钢中的主要作用是增加钢的淬透性和强度, 从而节约其他稀有贵重的金属, 但 B 元素的加入会对钢材的低温韧性产生显著的不利影响。因此, 本发明中将 B 元素的质量百分比含量控制为 $0 < B \leq 0.0004\%$ 。

5 Sn、Sb、Bi、Pb、As: Sn、Sb、Bi、Pb、As 元素在钢中的含量超过一定限度时, 会降低钢的强度, 并且容易造成严重偏析, 在晶界形成偏聚, 导致脆性裂纹从晶界开始, 沿晶界延伸直至完全断裂, 显著降低钢材的低温韧性; 此外在钢中 Sn 含量过高会显著降低钢的抗 HIC 氢致开裂性能, 这是因为 Sn 会促进氢的扩散和聚集, 从而加速氢致开裂的发生, Pb 也具有类似的作用。因此, 本发明中将 Sn、Sb、Bi、Pb、As
10 元素的质量百分比含量控制为 $0 < Sn \leq 0.0050\%$ 、 $0 < Sb \leq 0.0025\%$ 、 $0 < Bi \leq 0.0030\%$ 、 $0 < Pb \leq 0.0050\%$ 、 $0 < As \leq 0.0030\%$ 。

氢致开裂敏感系数 K_s : 抗 HIC 性能受钢中各种元素的影响, 如其中偏析程度较显著的元素 C、S, 参与第二相颗粒析出的 Nb、Ti, 以及 N、B 等夹杂元素, 根据各元素的易偏析程度, 以及对各元素与抗 HIC 性能之间的规律的研究, 本发明中提出氢
15 致开裂敏感系数 K_s , $K_s = 8.0C + 24S - Alt - 2.3Nb + 2.8Ti + 117B + 0.34Ni - 0.30Mo + 24.5N - 0.19$, 其中各元素符号表示各元素含量的质量百分号前的数值。HIC 裂纹长度率 CLR 与系数 K_s 的相关性如图 1 所示, 随着 K_s 增加, 钢材的氢致开裂敏感性越高, 出现 HIC 裂纹的概率越高, 裂纹的长度也越长。当 $K_s \leq 0.23$ 时, 经受 HIC 试验的钢材均未开裂, 当 $K_s > 0.23$ 时, CLR 开始显著升高。API 5L SPEC 标准对于
20 CLR 的要求为 $\leq 15\%$, 另外一些工程项目要求 $CLR \leq 10\%$ 甚至更加严格。根据 CLR 与 K_s 的关系, 为保证钢材的抗酸性能, 本发明中控制 $K_s \leq 0.23$ 。

总体上, 本发明采用上述设计的成分体系, 综合考虑了钢中 C、S 等易偏析元素, Cu、Ni、Cr、Mo 和 Nb、Ti 微合金化元素, 以及 N、O、H、B 和 Sn、Sb、Bi、Pb、As 等元素对钢材的抗酸性能和低温韧性的影响, 并根据各元素的易偏析程度以及与抗
25 HIC 性能的关系, 提出对氢致开裂敏感系数 K_s 的控制要求, 以提高钢材的抗酸性能。在此基础上, 重点考虑 TiN、NbC 等第二相颗粒对钢材抗酸性能和低温韧性的影响, 控制 $Nb+Ti \leq 0.07\%$, $0.7 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 5.0$, 同时, 通过控制 $Cu+Ni+Cr+Mo \leq 0.80\%$, 降低对块状铁素体的抑制作用, 从而使钢组织中含有少量块状铁素体 (块状铁素体含量 3~10 体积%), 由此抑制裂纹的产生, 从而使管线钢在具有
30 较高强度和抗酸性能的基础上, 还具有较好的低温韧性。

优选地, 所述管线钢的微观组织为粒状贝氏体+块状铁素体。

优选地, 所述块状铁素体含量为 3~10 体积%, 更优选为 4.6~8.5 体积%。

优选地, 所述块状铁素体的晶粒度 ≥ 10 级, 更优选为 10.5~11 级。

优选地, 所述粒状贝氏体的含量为 90~97 体积%, 更优选为 91.5~95.4 体积%。

优选地, 所述粒状贝氏体为均匀细化的粒状贝氏体。

5 优选地, 所述管线钢的微观组织中没有明显的偏析带或硬相组织。

优选地, 所述管线钢的 $R_{t0.5}$ 屈服强度为 430 MPa 以上, 优选为 450~570MPa, 更优选为 510~570MPa; 抗拉强度为 520 MPa 以上, 优选为 540~690MPa, 更优选为 615~690MPa; 屈强比 ≤ 0.92 , 优选为 ≤ 0.87 , 更优选为 0.81~0.87; 延伸率 $A_{50} \geq 30\%$, 优选为 30%~47%, 更优选为 40%~47%; 硬度 $HV_{10} \leq 220$, 优选为 195~220; -49°C 夏比冲击功 $\geq 400J$, 优选 $\geq 430J$, 更优选为 430J~500J; -35°C DWTT SA% $\geq 90\%$, 优选为 90~98%。

15 优选地, 所述管线钢满足如下性能中的至少一项: 在根据 NACE TM0284-2016 标准《管道和压力容器用钢抗氢致开裂性能评价的试验方法》进行的抗 HIC 性能测试中无裂纹; 在根据 NACE TM 0177-2016 标准《金属材料在含压 S 环境中抗硫化物应力腐蚀开裂性能试验方法》进行的抗 SSC 性能测试中无开裂。

另一方面, 本发明还提供了制造上述管线钢的方法, 其包括如下步骤:

1) 铁水预处理

控制预处理前铁水的 S 含量 $\leq 0.050\%$, 入炉铁水的 S 含量 $\leq 0.0020\%$;

2) 冶炼

20 对步骤 1) 的铁水进行冶炼, 控制出钢的 C 含量 $\leq 0.035\%$, 出钢的 S 含量 $\leq 0.0080\%$;

3) 精炼

对步骤 2) 的出钢进行 LF 精炼和 RH 精炼, 在 LF 精炼期间, 合金全部添加完后的搅拌时间 $\geq 3min$, 在 RH 精炼期间, 喂钙线的量为 200~350m, 喂钙线结束后的吹氩时间 $\geq 5min$, 目标 Ca 含量为 10~40ppm, Ca/S 比 ≥ 2 ;

25 4) 连铸

连铸镇静时间 $\geq 3min$, 过热度控制在 10~40°C;

5) 再加热

加热温度为 1100~1200°C, 保温时间为 200~350min;

6) 控制轧制

30 终轧温度为 750~900°C;

7) 轧后冷却

开冷温度为 700~800℃，停冷温度为 300~550℃，冷速 $\leq 30^{\circ}\text{C/s}$ ，冷速优选为 10~30℃/s。

优选地，在步骤 2) 中，转炉底镇静阶段底吹流量 $\geq 900\text{Nm}^3/\text{h}$ ，控制停吹游离氧 $\leq 900\text{ppm}$ 。

5 成分设计及对内部质量的控制对于改善钢材的抗酸性能及韧性至关重要。过程以及成品的 S 含量增多会增加钢中 MnS 等夹杂物的析出聚集，芯部产生的 MnS 夹杂物经轧制被拉长，冷却后易形成间隙，MnS 是最易形成 HIC 的位置之一，大幅降低低温韧性和抗 HIC 性能。为保证成品及过程中含有较低的 S，在本发明方法的步骤 1) 中控制预处理前的铁水的 S 含量 $\leq 0.050\%$ ，控制入炉铁水的 S 含量 $\leq 0.0020\%$ ，脱硫后铁水包扒渣干净。

在本发明方法的步骤 2) 中，在冶炼过程中，转炉底镇静阶段底吹流量 $\geq 900\text{Nm}^3/\text{h}$ ，从而增强熔池搅拌，使成分及温度更加均匀，改善钢水质量；控制停吹游离氧 $\leq 900\text{ppm}$ ，确保停吹时钢水具有较低氧含量，减少后续凝固过程中气孔、夹杂等缺陷，提高板坯质量。C 含量升高会加剧钢中偏析程度，使得 MnS 等夹杂在芯部进一步聚集，发生氢致开裂的倾向会显著增加，因此，对于钢包钢水的 C 和 S 需进行严格控制，本发明中钢包钢水（即出钢）的 C 含量控制为 $C \leq 0.035\%$ ， $S \leq 0.0080\%$ 。

在本发明方法的步骤 3) 中，在 LF 精炼中，根据转炉炉后预脱硫和预脱氧情况，渣脱氧采用铝渣，通过底搅氩气搅拌达到脱硫的目的，控制搅拌时间 $\geq 3\text{min}$ 。RH 精炼中硅钙丝目标喂丝量为 200~350m，RH 精炼喂丝结束后进行小流量钢包底吹氩 5min 以上，控制目标 Ca 为 10~40ppm、Ca/S 比 ≥ 2 ，以对钢中的 MnS 和 Al_2O_3 等夹杂物进行改性。通过增加钢中有效钙含量，在钢水凝固过程中提前形成高熔点 CaS，抑制此过程中生成 MnS 的总量，并将其全部或部分改性成 CaS，另一方面使大颗粒 Al_2O_3 夹杂物变成低熔点复合夹杂物，促进其上浮，净化钢水。LF 及 RH 全部使用低碳合金，即 C 含量控制在 0.015~0.040%。

25 在本发明方法的步骤 4) 中，在连铸过程中，控制连铸镇静时间 ≥ 3 分钟，以减少板坯缩孔、疏松等缺陷，提高板坯质量。过热度较高会加重偏析程度，过低则夹杂物无法充分上浮，均对抗酸及低温韧性产生不利影响。因此，本发明中将过热度控制在 10~40℃，以控制中心偏析，低倍评级曼内斯曼标准 ≤ 2 级。优选地，采用全程保护、恒速浇注的方式确保板坯具有良好内部质量及偏析水平。

30 在本发明方法的步骤 5) 中，板坯加热温度为 1100~1200℃；板坯保温时间为 200~350min。通过足够的加热温度和时间保证合金充分固溶，并且有较好的均匀性，

有利于获得均匀的组织及板形。

在本发明方法的步骤 6) 中, 终轧温度控制为 750~900℃。当终轧温度过高时, 奥氏体晶粒粗化明显, 这将对最终钢板组织性能产生不利影响, 而当终轧温度偏低时, 钢中易产生混晶组织, 对钢材的韧性、塑性及加工性能产生不利影响。优选地, 轧制

5 采用 TMCP 工艺。

在本发明方法的步骤 7) 中, 轧后采用 DQ+ACC 冷却模式, 通过将 Mo、Nb 元素的添加量限制在较低水平, 适当降低其对块状铁素体的抑制作用, 使得钢在开冷温度为 700~800℃, 停冷温度为 300~550℃, 冷速 $\leq 30^{\circ}\text{C/s}$ (优选 $10\sim 30^{\circ}\text{C/s}$) 的条件下进行相变, 此时少量铁素体首先沿原奥氏体晶界析出, 并有足够的相变时间转变为形状
10 相对规则的块状铁素体, 从而得到少量块状铁素体 (≤ 10 体积%) 同时不影响贝氏体的相变。块状铁素体作为韧性相, 可以增加界面面积, 并使裂纹尖端发生较大塑性变形, 缓解裂纹尖端的三向拉应力, 阻碍裂纹扩展; 同时粒状贝氏体的存在抑制了铁素体的协调变形, 增加了变形抗力。大部分裂纹在扩展过程中需要频繁穿过贝氏体和多边形铁素体的界面, 当组织中具有少量比例的块状形铁素体时, 裂纹发展被有效抑制,
15 因而表现出较好的低温 DWTT 韧性。优选地, 块状铁素体的含量为 3~10 体积%, 当低于 3 体积%时, 组织协调变形能力不足, 整体韧塑性较差, 容易产生应力集中, 导致裂纹快速传播; 当高于 10 体积%时, 组织变形抗力较低, 整体强韧性不足, 抵抗裂纹发展的能力较差。

此外, $10\sim 30^{\circ}\text{C/s}$ 的冷速有利于组织快速均匀转变, 减少芯部组织偏析及夹杂物
20 聚集, 并避免表面局部出现硬点缺陷, 获得厚度方向及全板均匀细化的组织晶粒, 确保钢板整体性能均匀稳定, 确保钢板在具有良好的低温韧性的前提下, 还能具有优异的抗酸性能。

优选地, 所述方法满足如下条件中的至少一项:

在步骤 2) 中, 出钢的 C 含量为 0.018%~0.035%, 和/或出钢的 S 含量为
25 0.0036~0.0080%;

在步骤 3) 中, 合金全部添加完后的搅拌时间为 3~12min, 喂钙线结束后的吹氩时间为 5~14min, 和/或 Ca/S 比为 3~13;

在步骤 4) 中, 连铸镇静时间为 3~12min;

在步骤 7) 中, 冷速为 $15\sim 30^{\circ}\text{C/s}$ 。

30 与现有技术相比, 本发明具有如下优点:

在成分设计方面, 本发明采用超低 C、超低 S 及低夹杂元素方案, 根据各元素的

易偏析程度及与抗 HIC 性能关系，提出对氢致开裂敏感系数 K_s 的控制要求（即 $K_s \leq 0.23$ ， $K_s = 8.0C + 24S - Alt - 2.3Nb + 2.8Ti + 117B + 0.34Ni - 0.30Mo + 24.5N - 0.19$ ），以提高钢材的抗酸性能。在此基础上，控制 $Nb + Ti \leq 0.07\%$ ， $0.7 \leq (Nb + 27.5 * Ti) / (5C + 27 * N) \leq 5.0$ ，重点考虑 TiN、NbC 等第二相颗粒对钢材抗酸性能和低温韧性的影响，同时，通过控制 $Cu + Ni + Cr + Mo \leq 0.80\%$ ，降低对块状铁素体的抑制作用，从而使钢组织中含有少量块状铁素体（块状铁素体含量 3~10%），抑制裂纹的产生，从而使管线钢在具有较高强度和抗酸性能的基础上，还具有较好的低温韧性。而常规的抗酸管线钢中 C、Mo、Nb 元素含量较高，也没有考虑对夹杂元素（例如 N、B 等）的控制。

在制造方法方面，本发明在轧后采用 DQ+ACC 冷却模式，控制开冷温度为 700~800℃，停冷温度为 300~550℃，冷速 $\leq 30^\circ\text{C/s}$ （优选 10~30℃/s），同时由于降低了 Mo 等元素对块状铁素体的抑制作用，在该模式下能够形成均匀细化的粒状贝氏体+少量块状铁素体的微观组织，其中块状铁素体含量 3~10%，晶粒度 ≥ 10 级，没有明显的偏析带或硬相组织，块状铁素体作为韧性相，可以增加界面面积，并使裂纹尖端发生较大塑性变形，缓解裂纹尖端的三向拉应力，阻碍裂纹扩展，从而是抗酸管线钢具有良好的低温韧性。

本发明的管线钢的 $R_{t0.5}$ 屈服强度为 430~570MPa，抗拉强度为 520~690MPa，屈强比 ≤ 0.92 ，延伸率 $A_{50} \geq 30\%$ ，硬度 $HV_{10} \leq 220$ ，-49℃夏比冲击功 $\geq 400\text{J}$ ，-35℃ DWTT SA% $\geq 90\%$ ，具有优异的抗酸性能（在国际 NACE 标准 A 溶液下进行的抗 HIC 及 SSCC 试验（90% SYMS）中均未开裂），完全满足 API 5L 的评定标准。本发明的管线钢相对于现有技术具备更好的低温韧性 -49℃夏比冲击功 $\geq 400\text{J}$ ，-35℃ DWTT SA% $\geq 90\%$ 。而常规抗酸管线钢中，低温韧性最好的管线钢为 -40℃夏比冲击功 $\geq 300\text{J}$ ，-30℃ DWTT SA% $\geq 85\%$ 。

附图说明

图 1 为 HIC 裂纹长度率 CLR 与系数 K_s 的散点关系图。如图中所示，当 $K_s \leq 0.23$ 时，CLR 为 0，即不发生开裂。

图 2 为本发明实施例 1 的管线钢的微观组织照片。

具体实施方式

下面结合实施例和附图对本发明的管线钢及其制造方法做进一步说明，该说明并

不对本发明的技术方案构成限定。

本发明实施例 1-10 的管线钢和对比例 1-2 的对比钢材均通过如下步骤制得：

1)铁水预处理

控制预处理前铁水的 S 含量 $\leq 0.050\%$ ，入炉铁水的 S 含量 $\leq 0.0020\%$ ；

5 2)冶炼

对铁水进行冶炼，转炉底镇静阶段底吹流量 $\geq 900\text{Nm}^3/\text{h}$ ，控制停吹游离氧 $\leq 900\text{ppm}$ ，控制出钢的 C 含量 $\leq 0.035\%$ ，出钢的 S 含量 $\leq 0.0080\%$ ；

3)精炼

10 对步骤 2) 的出钢进行 LF 精炼和 RH 精炼，在 LF 精炼期间，合金全部添加完后的搅拌时间 $\geq 3\text{min}$ ，在 RH 精炼期间，喂钙线的量为 200~350m，喂钙线结束后的吹氩时间 $\geq 5\text{min}$ ，目标 Ca 含量为 10~40ppm，Ca/S 比 ≥ 2 ；

4)连铸

连铸镇静时间 $\geq 3\text{min}$ ，过热度控制在 10~40℃；

5)再加热

15 加热温度为 1100~1200℃，保温时间为 200~350min；

6)控制轧制

终轧温度：750~900℃；

7)轧后冷却

20 轧后采用 DQ+ACC 冷却模式，开冷温度为 700~800℃，停冷温度为 300~550℃，冷速 10~30℃/s。

通过上述步骤制得的本发明实施例 1-10 的管线钢和对比例 1-2 的对比钢材的化学元素成分如表 1 和表 2 所示，余量包括 Fe 及不可避免的杂质；本发明实施例 1-10 的管线钢和对比例 1-2 的对比钢材的制造工艺参数如表 3 所示。实施例 1-10 的管线钢的化学元素成分和相关工艺设计均满足本发明设计要求；对比例 1-2 的对比钢材
25 采用与本发明实施例 1-10 基本相同的方法制备，所不同的是其化学成分和/或工艺参数中的至少一个不符合本发明要求。

对制得的实施例 1-10 的管线钢和对比例 1-2 的对比钢材分别取样进行各项性能测试，所得的力学性能及微观组织测试结果如表 4 所示，抗 HIC 性能及 SSC 性能测试结果如表 5 所示。

30 相关性能测试的方法如下所述：

(1) 拉伸、硬度、夏比冲击试验：根据 ASTM A370 进行拉伸、硬度、夏比冲击

试验，测试获得各实施例的管线钢和各对比比例的对比钢材在室温下的 $R_{t0.5}$ 屈服强度、抗拉强度、屈强比、延伸率 A50，HV10 维氏硬度，以及 -49℃ 夏比冲击功数值。其中，屈强比 = 屈服强度/抗拉强度。

5 (2) DWTT 落锤撕裂试验：根据 API RP 5L3 测试获得的各实施例的管线钢和各对比比例的对比钢材的 -35℃ DWTT SA%。

(3) 微观组织观测：通过光学显微镜（生产商 ZEISS，型号：Axio Imager.M2m）观察实施例 1 的微观组织形貌，并通过金相显微镜法测得块状铁素体的体积百分比含量和晶粒度。

10 (4) 抗氢致开裂（HIC）性能测试：采用 NACE TM0284-2016 标准《管道和压力容器用钢抗氢致开裂性能评价的试验方法》，测量湿硫化氢（ H_2S ）环境中抗氢致开裂（HIC）性能，将所得钢分别在标准试样及 A 溶液中持续浸泡 96h，测量结果如表 5 所示，由本发明实施例 1-10 获得的试样均未出现裂纹。

15 (5) 抗硫化氢应力腐蚀开裂（SSC）性能测试：依据 NACE TM 0177-2016 标准《金属材料在含压 S 环境中抗硫化物应力腐蚀开裂性能试验方法》，测量抗硫化氢应力腐蚀开裂（SSC）性能，采用四点弯曲法，应力加载为 90% SYMS，经过 720 小时 A 溶液浸泡，测量结果如表 5 所示，本发明获得的实施例试样均未断裂。

表 1（余量为 Fe 和除 S、P 之外的不可避免的杂质）单位：质量百分比

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	Ca	Alt	B	O	N
实施例 1	0.027	0.27	1.30	0.0053	0.0007	0.15	0.10	0.20	0.05	0.054	0.011	0.0022	0.035	0.0004	0.0016	0.0026
实施例 2	0.017	0.25	1.43	0.0063	0.0002	0.25	0.18	0.29	0.06	0.045	0.019	0.0010	0.039	0.0003	0.0015	0.0048
实施例 3	0.040	0.18	1.18	0.0045	0.0003	0.33	0.30	0.15	0.02	0.025	0.008	0.0025	0.011	0.0002	0.0011	0.0012
实施例 4	0.026	0.11	1.25	0.0080	0.0009	0.05	0.05	0.16	0.07	0.040	0.015	0.0037	0.026	0.0001	0.0025	0.0022
实施例 5	0.032	0.26	1.26	0.0052	0.0005	0.23	0.21	0.26	0.09	0.038	0.005	0.0032	0.032	0.0002	0.0013	0.0033
实施例 6	0.028	0.12	1.45	0.0077	0.0008	0.07	0.06	0.18	0.08	0.041	0.014	0.0040	0.027	0.0001	0.0026	0.0023
实施例 7	0.031	0.22	1.27	0.0059	0.0005	0.23	0.22	0.25	0.04	0.035	0.009	0.0035	0.033	0.0002	0.0014	0.0035
实施例 8	0.038	0.19	1.21	0.0047	0.0003	0.35	0.19	0.17	0.03	0.027	0.007	0.0026	0.012	0.0003	0.0010	0.0021
实施例 9	0.015	0.24	1.41	0.0065	0.0001	0.24	0.15	0.30	0.055	0.042	0.018	0.0013	0.038	0.0001	0.0021	0.0046
实施例 10	0.019	0.30	1.29	0.0051	0.0004	0.18	0.11	0.22	0.075	0.049	0.020	0.0021	0.025	0.0003	0.0017	0.0025
对比例 1	0.042	0.18	1.22	0.0045	0.0004	0.35	0.28	0.25	0.05	0.026	0.006	0.0025	0.012	0.0003	0.0023	0.0039
对比例 2	0.038	0.25	1.43	0.0061	0.0009	0.25	0.03	0.25	0.02	0.029	0.02	0.0009	0.009	0.0005	0.0024	0.0046

表 2

	H	Sn	Sb	Bi	Pb	As	N+O+H	Cu+Ni+Cr+Mo	Nb+Ti	Ca/S (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N)	Ks
实施例 1	0.0001	0.0006	0.0005	0.0017	0.0001	0.0012	0.0043	0.50	0.065	3.1 1.74	0.044
实施例 2	0.0002	0.0045	0.0002	0.0028	0.0035	0.0009	0.0065	0.78	0.064	6.0 2.64	0.057
实施例 3	0.0001	0.0023	0.0006	0.0001	0.0023	0.0008	0.0024	0.79	0.033	8.3 1.08	0.226
实施例 4	0.0001	0.0001	0.0004	0.0005	0.0047	0.0019	0.0048	0.34	0.055	4.1 2.39	0.025
实施例 5	0.0001	0.0017	0.0023	0.0009	0.0003	0.0026	0.0047	0.79	0.043	6.4 0.81	0.124
实施例 6	0.0002	0.0005	0.0005	0.0006	0.0046	0.0029	0.0051	0.39	0.055	4.9 2.11	0.036
实施例 7	0.0001	0.0015	0.0024	0.0011	0.0005	0.0016	0.0050	0.74	0.044	7.0 1.13	0.154
实施例 8	0.0001	0.0027	0.0008	0.0004	0.0022	0.0007	0.0032	0.73	0.034	8.7 0.89	0.209
实施例 9	0.0002	0.0049	0.0005	0.0029	0.0033	0.0006	0.0069	0.745	0.060	13.0 2.70	0.0075
实施例 10	0.0001	0.0007	0.0007	0.0015	0.0004	0.0013	0.0043	0.585	0.069	5.3 3.69	0.0015
对比例 1	0.0001	0.0026	0.0009	0.0005	0.0021	0.0008	0.0063	0.93	0.032	6.3 0.61	0.311
对比例 2	0.0002	0.0042	0.0022	0.0010	0.0021	0.0005	0.0072	0.55	0.049	1.0 1.84	0.289

表 3

	出钢 C 含量 %	出钢 S 含量 %	搅拌时间 min	喂钙线量 m	吹氩时间 min	连铸镇 静时间 min	连铸过 热度 °C	板坯加热 温度 °C	加热 时间 min	终轧 温度 °C	开冷 温度 °C	停冷 温度 °C	平均 冷速 °C/s
实施例 1	0.020	0.0052	6	275	14	5	15	1130	250	790	750	410	22
实施例 2	0.025	0.0078	7	230	10	4	40	1100	220	760	720	390	20
实施例 3	0.034	0.0060	8	290	6	6	32	1185	200	865	780	370	25
实施例 4	0.035	0.0055	5	340	5	9	25	1200	325	900	795	550	30
实施例 5	0.026	0.0042	9	290	7	3	10	1160	245	850	770	340	28
实施例 6	0.024	0.0036	4	350	8	8	33	1178	350	750	700	480	23
实施例 7	0.019	0.0066	11	340	12	7	20	1186	275	762	726	520	15
实施例 8	0.025	0.0080	12	220	9	11	30	1165	290	866	800	300	29
实施例 9	0.033	0.0056	10	200	11	10	18	1107	310	795	755	500	21
实施例 10	0.018	0.0065	3	330	13	12	22	1195	230	845	785	450	25
对比例 1	0.052	0.0077	7	310	7	5	30	1165	250	852	695	489	26
对比例 2	0.045	0.0069	6	180	6	5	20	1175	300	855	789	360	32

表 4

	R _{t0.5} 屈服强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	屈强比	延伸率 A50 (%)	-49°C夏比冲击功 (J)			-35°C DWTT SA(%)		HV10	ASTM E112 晶粒度	块状铁素体比 例(%)
					430	453	425	95	94			
实施例 1	430	520	0.83	30	430	453	425	95	94	201	10	10
实施例 2	452	540	0.84	42	450	465	463	96	99	195	10.5	8.5
实施例 3	530	597	0.89	40	450	499	431	94	97	204	11	6.2
实施例 4	565	615	0.92	46	462	439	423	95	96	206	11	3.5
实施例 5	515	580	0.90	45	400	460	457	97	95	202	10.5	5.3
实施例 6	512	575	0.88	44	435	463	447	98	96	203	10	4.6
实施例 7	450	539	0.84	41	426	466	426	97	98	196	10.5	7.5
实施例 8	570	690	0.83	47	472	449	433	95	96	220	11	3
实施例 9	450	559	0.81	36	431	443	431	96	90	205	10.5	9.8
实施例 10	522	598	0.87	45	498	423	439	93	97	213	10.5	6.7
对比例 1	535	602	0.89	37	420	366	378	85	84	223	9.5	12.5
对比例 2	540	611	0.88	39	320	309	208	70	75	225	10	1.8

表 5

	样品编号	HIC			SSC
		裂纹长度率 CLR %	裂纹厚度率 CTR %	裂纹敏感率 CSR %	
实施例 1	1-1	0	0	0	未开裂
	1-2	0	0	0	未开裂
	1-3	0	0	0	未开裂
实施例 2	2-1	0	0	0	未开裂
	2-2	0	0	0	未开裂
	2-3	0	0	0	未开裂
实施例 3	3-1	0	0	0	未开裂
	3-2	0	0	0	未开裂
	3-3	0	0	0	未开裂
实施例 4	4-1	0	0	0	未开裂
	4-2	0	0	0	未开裂
	4-3	0	0	0	未开裂
实施例 5	5-1	0	0	0	未开裂
	5-2	0	0	0	未开裂
	5-3	0	0	0	未开裂
实施例 6	6-1	0	0	0	未开裂
	6-2	0	0	0	未开裂
	6-3	0	0	0	未开裂
实施例 7	7-1	0	0	0	未开裂
	7-2	0	0	0	未开裂

	7-3	0	0	0	未开裂
实施例 8	8-1	0	0	0	未开裂
	8-2	0	0	0	未开裂
	8-3	0	0	0	未开裂
实施例 9	9-1	0	0	0	未开裂
	9-2	0	0	0	未开裂
	9-3	0	0	0	未开裂
实施例 10	10-1	0	0	0	未开裂
	10-2	0	0	0	未开裂
	10-3	0	0	0	未开裂
对比例 1	11-1	0	0	0	开裂
	11-2	22.17	0.36	0.08	开裂
	11-3	21.99	0.30	010	未开裂
对比例 2	12-1	0	0	0	未开裂
	12-2	0	0	0	开裂
	12-3	18.56	0.13	0.02	开裂

由表 4 可知，本发明获得管线钢的 Rt0.5 屈服强度为 430~570MPa，抗拉强度为 520~690MPa，屈强比≤0.92，延伸率 A50≥30%，硬度 HV10≤220，并具有良好的低温韧性，-49℃夏比冲击功≥400J，-35℃ DWTT SA%≥90%；块状铁素体含量为 3~10 体积%，晶粒度≥10 级，此外，图 2 还显示了由本发明实施例 1 获得的管线钢的显微组织照片，由图 2 可以看出，采用本发明的化学成分设计以及制造方法获得的钢板为均匀细化的粒状贝氏体及少量块状铁素体的显微组织；其中，块状铁素体含量为 3~10%，晶粒度≥10 级，没有明显的偏析带或硬相组织。

由表 5 的测试结果可知，实施例 1-10 的管线钢抗氢致开裂（HIC）性能测试和抗硫化氢应力腐蚀开裂（SSC）性能测试中均未出现开裂。

在对比例 1 的对比钢材中，C 含量为 0.042（超出了本发明的范围 C：0.015~0.040），并且 Ks 达到 0.311（本发明为 Ks≤0.23），(Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N)为 0.61（本发明为

0.7~5.0)，Cu+Ni+Cr+Mo 达到 0.93%（本发明的 Cu+Ni+Cr+Mo $\leq$ 0.80%），对比例 1 的对比钢在 HIC 试验中出现较大裂纹，三个试样中有两个均开裂，裂纹长度率 CLR 超过 20%，SSC 试验同样出现裂纹，DWTT 及冲击性能与实施例相比均更差。

在对比例 2 的对比钢材中，Ks 达到 0.289（本发明的 Ks $\leq$ 0.23），喂钙丝长度偏小，Ca/S 比仅为 1.0（本发明的 Ca/S $\geq$ 2），此外，B 含量达到 0.0005%（本发明的 B 含量 $\leq$ 0.0004%），O+N+H 达到 0.0072%（本发明的 O+N+H $\leq$ 0.0070%），对比例 2 的对比钢材抗 HIC 性能及韧性均较差，一个试样的裂纹长度率 CLR 达到 18.56%，SSC 试验也出现裂纹，DWTT 仅为 70%/75%，冲击功均值为 279J，并且其中一个单值仅为 208J。

综上所述，本发明的管线钢通过合理的成分匹配及工艺设计，能够实现在具有较高强度和抗酸性能的基础同时还具有良好的低温韧性的优异效果。

需要说明的是，本案中各技术特征的组合方式并不限本案权利要求中所记载的组合方式或是具体实施例所记载的组合方式，本案记载的所有技术特征可以以任何方式进行自由组合或结合，除非相互之间产生矛盾。

还需要注意的是，以上所列举的实施例仅为本发明的具体实施例。显然本发明不局限于以上实施例，随之做出的类似变化或变形是本领域技术人员能从本发明公开的内容直接得出或者很容易便联想到的，均应属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种管线钢，其除含有 Fe 和不可避免的杂质之外，还含有按质量百分比计的如下化学元素：C：0.015~0.040%、Si：0.10~0.30%、Mn：1.18~1.45%、 $0 < P \leq 0.008\%$ 、 $0 < S \leq 0.0010\%$ 、Cu：0.05~0.35%、Ni：0.05~0.30%、Cr：0.15~0.30%、Mo：0.02~0.09%、
5 Nb：0.025~0.055%、Ti：0.005~0.020%、Ca：0.0010~0.0040%、Alt：0.010~0.040%、 $0 < B \leq 0.0004\%$ 、 $0 < O \leq 0.0026\%$ 、 $0 < N \leq 0.0050\%$ 、 $0 < H \leq 0.0002\%$ 、 $0 < Sn \leq 0.0050\%$ 、 $0 < Sb \leq 0.0025\%$ 、 $0 < Bi \leq 0.0030\%$ 、 $0 < Pb \leq 0.0050\%$ 、 $0 < As \leq 0.0030\%$ ，并且满足：

$Nb+Ti \leq 0.07\%$ ；

$Ca/S \geq 2$ ；

10 $Cu+Ni+Cr+Mo \leq 0.80\%$ ；

$0 < N+O+H \leq 0.0070\%$ ；

$0.7 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 5.0$ ；

氢致开裂敏感系数 $K_s \leq 0.23$ ， $K_s = 8.0C + 24S - Alt - 2.3Nb + 2.8Ti + 117B + 0.34Ni - 0.30Mo + 24.5N - 0.19$ ，式中元素符号代入其对应元素含量的质量百分号前的数值。
15

2. 如权利要求 1 所述的管线钢，其中，所述管线钢含有按质量百分比计的如下化学元素：C：0.015~0.040%、Si：0.10~0.30%、Mn：1.18~1.45%、 $0 < P \leq 0.008\%$ 、 $0 < S \leq 0.0010\%$ 、Cu：0.05~0.35%、Ni：0.05~0.30%、Cr：0.15~0.30%、Mo：0.02~0.09%、
20 Nb：0.025~0.055%、Ti：0.005~0.020%、Ca：0.0010~0.0040%、Alt：0.010~0.040%、 $0 < B \leq 0.0004\%$ 、 $0 < O \leq 0.0026\%$ 、 $0 < N \leq 0.0050\%$ 、 $0 < H \leq 0.0002\%$ 、 $0 < Sn \leq 0.0050\%$ 、 $0 < Sb \leq 0.0025\%$ 、 $0 < Bi \leq 0.0030\%$ 、 $0 < Pb \leq 0.0050\%$ 、 $0 < As \leq 0.0030\%$ ，余量为 Fe 和不可避免的杂质，并且满足：

$Nb+Ti \leq 0.07\%$ ；

$Ca/S \geq 2$ ；

25 $Cu+Ni+Cr+Mo \leq 0.80\%$ ；

$0 < N+O+H \leq 0.0070\%$ ；

$0.7 \leq (Nb+27.5*Ti)/(5C+27*N) \leq 5.0$ ；

氢致开裂敏感系数 $K_s \leq 0.23$ ， $K_s = 8.0C + 24S - Alt - 2.3Nb + 2.8Ti + 117B + 0.34Ni - 0.30Mo + 24.5N - 0.19$ ，式中元素符号代入其对应元素含量的质量百分号前的数值。
30

3. 如权利要求 1 或 2 所述的管线钢，其中，所述管线钢的微观组织为粒状贝氏体

+块状铁素体。

4. 如权利要求 3 所述的管线钢, 其中, 所述块状铁素体的含量为 3~10 体积%, 优选为 4.6~8.5 体积%。

5 5. 如权利要求 3 或 4 所述的管线钢, 其中, 所述管线钢的晶粒度 ≥ 10 级, 优选为 10.5~11 级。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的管线钢, 其中, 所述管线钢的 $R_{t0.5}$ 屈服强度为 430 MPa 以上, 优选为 450~570MPa; 抗拉强度为 520 MPa 以上, 优选为 540~690MPa; 屈强比 ≤ 0.92 , 延伸率 $A_{50} \geq 30\%$, 优选为 $\geq 40\%$; 硬度 $HV_{10} \leq 220$, -49°C 夏比冲击功 $\geq 400\text{J}$, -35°C DWTT SA% $\geq 90\%$ 。

10 7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的管线钢, 其中, 所述管线钢满足如下性能中的至少一项: 在根据 NACE TM0284-2016 标准《管道和压力容器用钢抗氢致开裂性能评价的试验方法》进行的抗 HIC 性能测试中无裂纹; 在根据 NACE TM 0177-2016 标准《金属材料在含压 S 环境中抗硫化物应力腐蚀开裂性能试验方法》进行的抗 SSC 性能测试中无开裂。

15 8. 一种制造权利要求 1~7 中任一项所述的管线钢的方法, 其包括如下步骤:

1) 铁水预处理

控制预处理前铁水的 S 含量 $\leq 0.050\%$, 入炉铁水的 S 含量 $\leq 0.0020\%$;

2) 冶炼

对步骤 1) 的铁水进行冶炼, 控制出钢的 C 含量 $\leq 0.035\%$, 出钢的 S 含量 $\leq 0.0080\%$;

20 3) 精炼

对步骤 2) 的出钢进行 LF 精炼和 RH 精炼, 在 LF 精炼期间, 合金全部添加完后的搅拌时间 $\geq 3\text{min}$, 在 RH 精炼期间, 喂钙线的量为 200~350m, 喂钙线结束后的吹氩时间 $\geq 5\text{min}$, 目标 Ca 含量为 10~40ppm, Ca/S 比 ≥ 2 ;

4) 连铸

25 连铸镇静时间 $\geq 3\text{min}$, 过热度控制为 $10\sim 40^{\circ}\text{C}$;

5) 再加热

加热温度为 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 200~350min;

6) 轧制

终轧温度为 $750\sim 900^{\circ}\text{C}$;

30 7) 轧后冷却

开冷温度为 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$, 停冷温度为 $300\sim 550^{\circ}\text{C}$, 冷速 $\leq 30^{\circ}\text{C/s}$ 。

9. 如权利要求 8 所述的制造方法, 其中, 在步骤 2) 中, 转炉底镇静阶段底吹流量 $\geq 900\text{Nm}^3/\text{h}$, 控制停吹游离氧 $\leq 900\text{ppm}$ 。

10. 如权利要求 8 所述的制造方法, 其中, 所述方法满足如下条件中的至少一项:

在步骤 2) 中, 出钢的 C 含量为 0.018%~0.035%, 和/或出钢的 S 含量为
5 0.0036~0.0080%;

在步骤 3) 中, 合金全部添加完后的搅拌时间为 3~12min, 喂钙线结束后的吹氩时间为 5~14min, 和/或 Ca/S 比为 3~13;

在步骤 4) 中, 连铸镇静时间为 3~12min;

在步骤 7) 中, 冷速为 15~30°C/s。

10

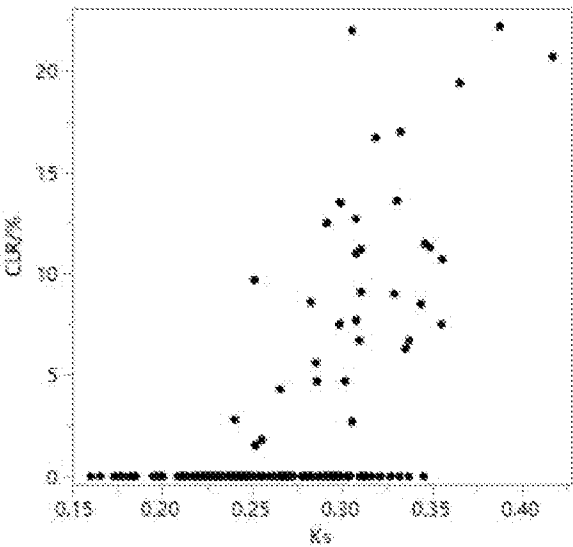


图 1

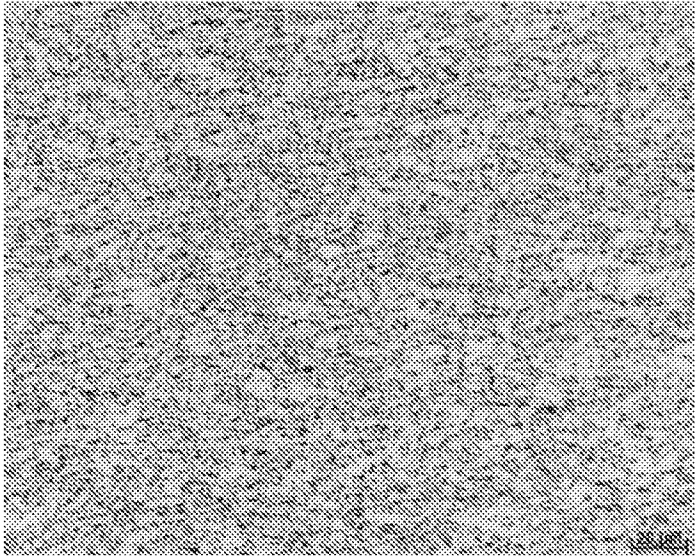


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/102421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/02(2006.01)i; C22C38/04(2006.01)i; C22C38/42(2006.01)i; C22C38/44(2006.01)i; C22C38/48(2006.01)i;
C22C38/50(2006.01)i; C22C38/06(2006.01)i; C21D8/02(2006.01)i; C21D1/18(2006.01)i; B21B37/74(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:C22C,C21D,B21B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, EPODOC, CNTXT, ENTXTC, CNABS, CNKI: 管线钢, 钢管, 抗酸, 耐酸, 氢致, HIC, SSC, 应力腐蚀开裂, 低温韧性, 夏比, DWTT, 落锤撕裂, pipeline steel, steel pipe?, acid resist+, re acid, hydrogen induced crack+, stress corros+ crack+, low temperat+ tough+, drop weigh tear+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115992332 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 21 April 2023 (2023-04-21) description, paragraphs 7-51, and embodiments A4-1 and 4-2	1-10
Y	CN 110616383 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 27 December 2019 (2019-12-27) description, paragraphs 24, 26 and 43, and embodiment 1	1-10
A	CN 107502821 A (JIANGYIN XINGCHENG SPECIAL STEEL WORKS CO., LTD.) 22 December 2017 (2017-12-22) entire document	1-10
A	CN 113913695 A (ANGANG STEEL CO., LTD.) 11 January 2022 (2022-01-11) entire document	1-10
A	CN 1811002 A (BAOSHAN IRON & STEEL CO., LTD.) 02 August 2006 (2006-08-02) entire document	1-10
A	JP 2021172849 A (NIPPON STEEL CORP.) 01 November 2021 (2021-11-01) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 September 2024

Date of mailing of the international search report

12 September 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/102421

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011030768 A1 (NIPPON STEEL CORP. et al.) 17 March 2011 (2011-03-17) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/102421

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115992332	A	21 April 2023	None			
CN	110616383	A	27 December 2019	None			
CN	107502821	A	22 December 2017	None			
CN	113913695	A	11 January 2022	None			
CN	1811002	A	02 August 2006	None			
JP	2021172849	A	01 November 2021	JP	7448804	B2	13 March 2024
WO	2011030768	A1	17 March 2011	BR	112012005189	A2	08 March 2016
				JP	5131715	B2	30 January 2013
				JPWO	2011030768	A1	07 February 2013

A. 主题的分类

C22C38/02(2006.01)i; C22C38/04(2006.01)i; C22C38/42(2006.01)i; C22C38/44(2006.01)i; C22C38/48(2006.01)i; C22C38/50(2006.01)i; C22C38/06(2006.01)i; C21D8/02(2006.01)i; C21D1/18(2006.01)i; B21B37/74(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:C22C,C21D,B21B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI,EPODOC,CNTEXT,ENTXTC,CNABS,CNKI:管线钢, 钢管, 抗酸, 耐酸, 氢致, HIC,SSC, 应力腐蚀开裂, 低温韧性, 夏比, DWTT, 落锤撕裂, pipeline steel, steel pipe?,acid resist+,re acid,hydrogen induced crack+,stress corros+ crack+,low temperat+ tough+,drop weigh tear+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 115992332 A (宝山钢铁股份有限公司) 2023年4月21日 (2023 - 04 - 21) 说明书第7-51段, 实施例A4-1, 4-2	1-10
Y	CN 110616383 A (宝山钢铁股份有限公司) 2019年12月27日 (2019 - 12 - 27) 说明书第24, 26, 43段, 实施例1	1-10
A	CN 107502821 A (江阴兴澄特种钢铁有限公司) 2017年12月22日 (2017 - 12 - 22) 全文	1-10
A	CN 113913695 A (鞍钢股份有限公司) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 全文	1-10
A	CN 1811002 A (宝山钢铁股份有限公司) 2006年8月2日 (2006 - 08 - 02) 全文	1-10
A	JP 2021172849 A (NIPPON STEEL CORP) 2021年11月1日 (2021 - 11 - 01) 全文	1-10
A	WO 2011030768 A1 (NIPPON STEEL CORP 等) 2011年3月17日 (2011 - 03 - 17) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

★ 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年9月9日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月12日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

王好

电话号码 (+86) 010-62084745

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/102421

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	115992332	A	2023年4月21日	无			
CN	110616383	A	2019年12月27日	无			
CN	107502821	A	2017年12月22日	无			
CN	113913695	A	2022年1月11日	无			
CN	1811002	A	2006年8月2日	无			
JP	2021172849	A	2021年11月1日	JP	7448804	B2	2024年3月13日
WO	2011030768	A1	2011年3月17日	BR	112012005189	A2	2016年3月8日
				JP	5131715	B2	2013年1月30日
				JPWO	2011030768	A1	2013年2月7日