

具有耐高湿热大气腐蚀性的海洋工程用钢及其制造方法

技术领域

本公开涉及一种钢材及其制造方法，尤其涉及一种海洋工程用钢及其制造方法。

背景技术

众所周知，中国南海中蕴含着大量的能源和资源。为了开发和应用中国南海中的资源，目前已经投入了相当多的人力和物力。

南海的环境比较特殊，其高湿热、强辐射、高氯的环境容易造成钢铁材料的严重腐蚀，且易导致漆膜发生皂化、老化，引起严重腐蚀。Cl⁻易吸附在金属表面，导致发生阳极溶解，形成点蚀，甚至会发展为裂纹源，在氢的共同作用下导致应力腐蚀开裂。这些问题降低了海洋平台用钢的力学性能和使用寿命。此外，由于海洋平台的服役周期较长且远离海岸，定期维修和保养非常困难，因此海洋平台用钢需要具有相当高的耐腐蚀性能。

近年来，随着中国逐渐行使南海主权并开始开发利用南海资源，为了克服南海的极端环境，急需研发适用于高湿热海洋环境的耐腐蚀钢，以满足海工装备建造的需求。

目前，虽然全球许多钢铁企业已开发了具有耐大气腐蚀性能的耐候钢和具有耐海水腐蚀性能的耐海水腐蚀钢。但这些钢的应用情况均不理想，并不能在高湿热海洋环境中得到很好的应用。

在现有海工钢的生产和开发过程中，并未充分考虑钢板的耐海洋大气腐蚀性能，而主要考虑的是钢材的强度和冲击性能。在南海等高湿热地区，这些现有海工钢的耐海洋大气腐蚀性能不够优异，钢板的使用寿命并不高。

例如：公开号为 CN106756476A、公开日为 2017 年 5 月 31 日、名称为“高强度耐高湿热海洋大气环境用耐候钢及制备方法”的中国专利文献公开了一种高强度耐高湿热海洋大气环境用耐候钢，其通过提高 Ni 含量、添加极少 Cr 元素，复合添加 Mo、Sn、Sb、RE 等微合金元素，再通过微量 Nb 元素细化晶粒

组织达到改善耐蚀性的目的。此专利的亮点为采用 Sn、Sb 来提高钢板的耐腐蚀性能。但 Sn 和 Sb 为结构钢中严格控制的杂质元素，其无疑会对钢的综合力学性能产生不利影响，对海洋工程平台的安全性产生不利影响。

又例如：公开号为 CN105132832A、公开日为 2015 年 12 月 9 日、名称为“一种耐高湿热海洋大气腐蚀钢板及其制造方法”的中国专利文献公开了一种耐高湿热海洋大气腐蚀钢板及其制造方法，其添加 0.5~0.6%Si、0.5~0.7%Mn、0.5~0.6%Cu、0.5~0.6%Ni，0.3~0.5%Mo，同时添加较高的 Cr（3.00~3.50%），复合添加 Sn（0.20~0.30%）和 Sb（0.06~0.10%）。该专利优点在于：大幅度提高耐候钢耐南海高湿热严酷大气腐蚀环境下的耐蚀性能，并且生产成本相对较低，经济实用。

再例如：公开号为 CN103741056A、公开日为 2014 年 4 月 23 日、名称为“一种耐南海海洋环境用耐蚀钢板及其生产工艺”的中国专利文献公开了一种耐南海海洋环境用耐蚀钢板，其采用低碳成分，分别添加较多的 Si、Mn、Cu、Cr、Ni，同时还有一些 Sn 元素，钢板组织为单相多边形铁素体组织，平均晶粒尺寸 10.17 μ m，钢级屈服强度 355MPa，抗拉强度 490-630MPa，-40℃夏比冲击功>34J。

鉴于现有技术的上述缺陷，期望获得一种新的海洋工程用钢，该海洋工程用钢不仅具有优异的强韧性能，还具有优良的断裂止裂性能和耐高湿热海洋大气腐蚀性。

发明内容

本公开的目的之一在于提供一种海洋工程用钢，该钢种不仅具有优异的强韧性能，还具有优良的断裂止裂性能和耐高湿热海洋大气腐蚀性。本公开的海洋工程用钢可用于船舶及海洋工程结构，特别是海洋工程结构的海洋大气结构部件，且可在不同海域服役，尤其适用于南海等高湿热海域，其具有广阔的应用前景。

为了实现上述目的，本公开提供一种海洋工程用钢，其包含以质量百分比计的如下化学元素：

C: 0.01~0.05%，Si: 0.05~0.60%，Mn: 0.50~1.30%，Cr: 0.6~1.20%，Ni: 2.0~3.0%，Al: 0.01~0.06%，Ti: 0.005~0.012%，Mg: 0.0005~0.0015%，0<

$\text{Ca} \leq 0.0045\%$, $0 < \text{Cu} \leq 0.5\%$, $0 < \text{Mo} \leq 0.40\%$, 余量为 Fe 和不可避免的杂质。

在一个实施方案中,本公开的海洋工程用钢中的各化学元素的质量百分含量如下:

C: 0.015~0.04%, Si: 0.15~0.60%, Mn: 0.50~1.30%, Cr: 0.6~0.90%, Ni: 2.0~2.85%, Al: 0.01~0.06%, Ti: 0.005~0.012%, Mg: 0.0005~0.0015%, $0 < \text{Ca} \leq 0.0045\%$, $0 < \text{Cu} \leq 0.5\%$, $0 < \text{Mo} \leq 0.40\%$; 余量为 Fe 和不可避免的杂质。

本公开的海洋工程用钢采用超低 C, 利用 Mn、Nb、V、Ti 微合金化和 Cr-Ni-Mo-Cu 的合金化成分体系设计。在本公开的海洋工程用钢中, 各化学元素的设计原理具体如下所述:

C: 在本公开的海洋工程用钢中, 采用了超低碳的设计, 其不仅利用碳的间隙强化作用, 保证发明钢板具有适宜的强度, 还可以有效防止过多的碳化物析出, 减少基体与碳化物相之间的电位差以获得良好的耐蚀性, 同时钢板具有良好的低温韧性和焊接性能。因此, 在本公开的海洋工程用钢中, 将 C 的质量百分含量控制在 0.01~0.05% 之间。

Si: 在本公开的海洋工程用钢中, Si 元素是炼钢中常见的弱脱氧元素, 其具有一定的固溶强化作用。需要注意的是, 在 Cl- 条件下, Si 元素可以在锈层中形成 FeAlSiO 复杂氧化物, 并堵塞空洞和裂纹, 从而起到保护作用。基于此, 在本公开的海洋工程用钢中, 将 Si 的质量百分含量控制在 0.05~0.60% 之间。

Mn: 在本公开的海洋工程用钢中, Mn 是低合金高强钢种最基本的合金元素, 其可以通过固溶强化提高钢的强度, 补偿钢中因 C 元素含量降低而引起强度损失。但需要注意的是, 钢中 Mn 元素含量不宜过高, 当钢中 Mn 元素含量过高时, 则易在钢板中心位置产生偏析, 减低钢材的低温韧性。基于此, 在本公开的海洋工程用钢中, 将 Mn 的质量百分含量控制在 0.50~1.30% 之间。

Cr: 在本公开的海洋工程用钢中, Cr 元素可以提高钢的钝化性能, 其能够促使钢表面形成致密的氧化膜, 且易在内锈层中富集, 细化阿尔法羟基氧化铁。但需要注意的是, 钢中 Cr 元素含量不宜过高, 在 Cl- 环境下添加过多的 Cr 在腐蚀后期钢材耐腐蚀性会急剧变差。因此, 综合考虑 Cr 元素的有益效果和不利影响, 在本公开的海洋工程用钢中, 将 Cr 元素的质量百分含量控制在 0.6~1.20% 之间。

Ni: 在本公开的海洋工程用钢中, Ni 元素可以与铁基体可无限固溶, 其可

以提高钢材低温韧性，尤其是厚钢板中心部位的冲击韧性，并可以提高钢板的断裂止裂性能。同时，钢中 Ni 元素含量的提高对改善钢材在海洋环境下的耐腐蚀性也有较大作用，Ni 可减缓材料的腐蚀随时间的发展趋势，并抑制腐蚀的逆效应及点蚀倾向。但需要注意的是，钢中 Ni 元素含量也不宜过高，钢中 Ni 元素含量太高时，板坯表面容易生成黏性较高的氧化铁皮，难以去除，进而会影响到钢板的表面质量和疲劳性能。基于此，在本公开的海洋工程用钢中，将 Ni 的质量百分含量控制在 2.0~3.0% 之间。

Al: 在本公开的海洋工程用钢中，Al 属于细化晶粒元素。Al 元素是为了脱氧而加入钢中的元素，脱氧完全后，降低材料中的 O 含量，改善时效性能。此外，需要说明的是，钢中添加适量的 Al 元素还有利于细化晶粒，改善钢材的强韧性能。因此，在本公开的海洋工程用钢中，将 Al 元素的质量百分含量控制在 0.01~0.06% 之间。

Ti: 在本公开的海洋工程用钢中，Ti 元素是强的固 N 元素，其可以有效抑制钢中的 N 元素含量，防止因 N 含量过高而对钢材性能的不利影响。同时，Ti 元素与 N 所形成 TiN 析出相可抑制板坯和钢板在加热过程中晶粒的过分长大。因此，在本公开的海洋工程用钢中，控制添加的 Ti 元素的质量百分含量在 0.005~0.012% 之间。

Mg: 在本公开的海洋工程用钢中，Mg 元素可以有效改善硫化物形态，细化夹杂物，并提升钢板耐腐蚀性能。Mg 元素是实现本公开夹杂物有益化改性技术的重要元素，当钢中 Mg 元素含量过低时，则起不到夹杂物变性的作用；而当钢中 Mg 元素含量太高时，则又容易形成 MgO、MgS，堵塞水口。因此，在发明所述的海洋工程用钢中，控制添加的 Mg 元素的质量百分含量在 0.0005~0.0015% 之间。

Ca: 在本公开的海洋工程用钢中，通过 Ca 处理可以控制钢中硫化物的形态，改善钢板的各向异性，提高低温韧性。Ca 元素同样也是实现本公开夹杂物有益化改性技术的重要元素，其含量需与 Mg 含量相匹配，因此在本公开的海洋工程用钢中，控制添加的 Ca 元素质量百分含量为 $0 < \text{Ca} \leq 0.0045\%$ 。

Cu: 在本公开的海洋工程用钢中，Cu 元素可以适当提高钢的淬透性，并可以提高钢的抗大气腐蚀能力。但钢中 Cu 元素含量不宜过高，如果钢中 Cu 含量过高，则会恶化钢的焊接性能。因此，在本公开的海洋工程用钢中，可以

优选地将 Cu 的质量百分含量控制为 $0 < \text{Cu} \leq 0.5\%$ 。

Mo: 在本公开的海洋工程用钢中, Mo 元素可以有效提高钢的耐点蚀能力, 但过高含量的 Mo 会增加钢板的冷裂倾向性。因此, 在本公开的海洋工程用钢, 可以将 Mo 元素的质量百分含量控制为 $0 < \text{Mo} \leq 0.40\%$ 。

在一个实施方案中, 本公开的海洋工程用钢还含有下述化学元素中的至少一种: $0 < \text{Nb} \leq 0.04\%$, $0 < \text{V} \leq 0.05\%$, $0 < \text{B} \leq 0.0005\%$ 。

在本公开的上述技术方案中, Cu、Mo、Nb、V 和 B 元素均可以进一步地提高本公开海洋工程用钢的性能。

Nb: 在本公开的海洋工程用钢中, Nb 是强烈的碳氮化物形成元素, 具有强烈的细晶作用。钢中加入适当的 Nb 以获得均匀的晶粒尺寸, 可以有效防止加热过程中部分晶粒的过分长大, 形成混晶组织, 恶化强韧性能及腐蚀性能。因此在本公开的海洋工程用钢中, 可以将 Nb 元素的质量百分含量控制为 $0 < \text{Nb} \leq 0.04\%$ 。

V: 在本公开的海洋工程用钢中, V 元素可以通过与 C 和 N 形成 VN 或 V(CN) 微细析出粒子, 从而对钢的强化做出贡献。同时, V 元素有利于提高调质后硬度的稳定性。但需要注意的是, 钢中 V 元素含量不宜过高, 如果钢中 V 元素含量太高, 则会使成本显著提高。因此, 在本公开的海洋工程用钢中, 可以将 V 元素的质量百分含量控制为 $0 < \text{V} \leq 0.05\%$ 。

B: 在本公开的海洋工程用钢中, B 元素可以提高钢的淬透性, 会影响钢材的冷裂性能。因此, 在本公开的海洋工程用钢中, 可以将 B 元素的质量百分含量控制为 $0 < \text{B} \leq 0.0005\%$ 。

需要说明的是, 上述 Cu、Mo、Nb、V 以及 B 元素的加入会增加材料的成本。因此, 综合考虑到性能与成本控制, 在本公开技术方案中, 优选添加上述元素中的至少一种。

在一个实施方案中, 在本公开的海洋工程用钢中, 在不可避免的杂质中, $\text{P} \leq 0.015\%$, 和/或 $\text{S} \leq 0.0040\%$ 。

在上述技术方案中, P 和 S 均为钢中的杂质元素。因此, 为了获得性能更好且质量更优的钢材, 在技术条件允许的情况下应尽可能降低钢中杂质元素的含量。钢中 P 和 S 元素的含量过高时, 易形成偏析、夹杂等缺陷, 恶化钢板的焊接性能、冲击韧性和抗 HIC 性能。

因此,优选地,在本公开的海洋平台用钢中,控制 $P \leq 0.015\%$ 、 $S \leq 0.0040\%$ 。更优选地,通过夹杂物有益化改性技术,使夹杂物形态球化、尺寸细化且分布均匀,减少夹杂物对韧性和腐蚀性的影响。

在一个实施方案中,本公开的海洋工程用钢中的化学元素的质量百分含量还满足下述各项中的至少一个:

$$1.8 \leq \alpha \leq 2.0, \text{ 其中 } \alpha = 1.2\text{Cr} + 5\text{Ni} - \text{Cr}^2 - \text{Ni}^2 - 4.61;$$

$$4.2 \leq \beta \leq 7.9, \text{ 其中 } \beta = 40\text{Al} + 60\text{Ti} + 20\sqrt{\text{Nb} + \text{V} + \text{Ti}};$$

$$35 \leq \gamma \leq 65, \text{ 其中 } \gamma = 10\text{Si} + 30\sqrt{\text{Mo}} + 57\sqrt{\text{Cu}}。$$

式中的各化学元素均代入该化学元素的质量百分含量的百分号前面的数值。

在上述技术方案中,在控制本公开的海洋工程用钢中的单一元素的质量百分含量的同时,还优选控制钢中的化学元素的质量百分含量满足: $1.8 \leq \alpha \leq 2.0$ 、 $4.2 \leq \beta \leq 7.9$ 和 $35 \leq \gamma \leq 65$ 中的至少一个,以确保合金元素含量的平衡,使钢材获得良好的耐高湿热腐蚀性能,以及平衡改善的强度和韧性。

在一个实施方案中,本公开的海洋工程用钢中,其微观组织具有相比比例 $\geq 95\%$ 的回火贝氏体。

在上述技术方案中,本公开的海洋工程用钢的微观组织为回火贝氏体组织,且回火贝氏体的相比比例 $\geq 95\%$,从而使钢材具有更优异的平衡改善的强度和韧性。

在一个实施方案中,本公开的海洋工程用钢的屈服强度 $\geq 355\text{MPa}$,抗拉强度为 $500\sim 650\text{MPa}$,延伸率 $\geq 22\%$, -60°C 下的冲击功 $\geq 100\text{J}$, -60°C 下的裂纹尖端张开位移 (CTOD) $\geq 0.8\text{mm}$,无延展性转变温度 (NDTT) $\leq -65^\circ\text{C}$,在耐高湿热大气环境下的腐蚀速率 $\leq 0.85\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

相应地,本公开的另一目的在于提供一种海洋工程用钢的制造方法,该制造方法的步骤简单,通过该制造方法制备的海洋工程用钢不仅具有优异的强韧性能,还具有优良的断裂止裂性能和耐高湿热海洋大气腐蚀性。

在一个实施方案中,通过本公开的制造方法制备的海洋工程用钢的屈服强度 $\geq 355\text{MPa}$,抗拉强度为 $500\sim 650\text{MPa}$,延伸率 $\geq 22\%$, -60°C 下的冲击功 $\geq 100\text{J}$, -60°C 下的 CTOD $\geq 0.8\text{mm}$,NDTT $\leq -65^\circ\text{C}$,在耐高湿热大气环境下的腐蚀速率 $\leq 0.85\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。通过本公开的制造方法制备的海洋工程用钢可用于船舶及海洋

工程结构，具有广阔的应用前景。

为了实现上述目的，本公开提供了一种海洋工程用钢的制造方法，其包括如下步骤：

- (1) 冶炼和浇铸；
- (2) 加热；
- (3) 控制轧制，轧制后原奥氏体晶粒尺寸为 20~25 μm ；
- (4) 空冷；
- (5) 淬火和回火，淬火后奥氏体晶粒尺寸为 20~25 μm 。

在一个实施方案中，在本公开的制造方法中，在步骤（1）中，依次进行铁水预处理、转炉冶炼、LF 精炼、RH 精炼、夹杂物有益化处理和连铸，其中在夹杂物有益化处理阶段，形成以 $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心、包覆 CaS 和 MnS 的复合夹杂物，该复合夹杂物的尺寸为 0.2~2.5 μm ，该尺寸范围的复合夹杂物的数量占夹杂物总数量的 95% 以上。

在一个实施方案中，在本公开的制造方法中，在步骤（1）中，其中在转炉冶炼阶段，挡渣出钢，控制渣层的厚度 $< 30\text{mm}$ ；在 LF 精炼阶段，控制渣中 FeO 和 MnO 的质量百分含量之和 $< 1\%$ ，控制 $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO})/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5) > 9$ ，式中的各物质均代入其质量百分含量；在夹杂物有益化处理阶段，进行 Mg 处理或者 Mg 和 Ca 复合处理；当进行 Mg 和 Ca 复合处理时需同时喂入 Ca 和 Mg ，喂丝速度为 150-250m/min。

在上述技术方案中，在本公开制造方法的步骤（1）中，在转炉冶炼阶段，挡渣出钢，控制渣层的厚度 $< 30\text{mm}$ ，这样可以减少钢包内渣的氧化性，防止增加氧活度，钢水回磷，利于后续造白渣及夹杂物变性处理。

在上述技术方案中，在 LF 精炼阶段控制 $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO})/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5) > 9$ 可以保证炉渣有良好的脱磷脱硫能力。在钢包造白渣过程中，控制渣中 FeO 和 MnO 的质量百分含量之和 $< 1\%$ 可以保证熔渣的还原性，充分脱硫，降低钢液夹杂物含量，提升钢材的强韧性能与耐腐蚀性能。

在一个实施方案中，在本公开的制造方法中，在步骤（2）中，控制板坯的加热温度 $T_h = 1150 + 600C + 120\sqrt{\text{Nb} + \text{Ti} + \text{V}}$ ，其单位参量为 $^{\circ}\text{C}$ ，上式各化学元素均代入该化学元素的质量百分含量的百分号前面的数值。

在上述技术方案中，在本公开制造方法的步骤（2）中，控制板坯的加热

温度为上述值是为了保证微合金碳氮化物的充分固溶，并促进合金元素的均匀化，减轻钢中宏观与微观偏析，减轻由于不同相及成分间电位差不同而形成腐蚀原电池，提高钢板的耐腐蚀性。

在一个实施方案中，在本公开的制造方法中，在步骤（3）中，控制开轧温度 $T_{sr}=0.92T_h\sim 0.96T_h$ ；终轧温度 $T_{fr}=1100-199C-98\sqrt{Mn}-42\sqrt{Ni}-21Cr$ ；开轧和终轧温度的单位参量均为℃，上式各化学元素均代入该化学元素的质量百分含量的百分号前面的数值。

在上述技术方案中，控制开轧温度 $T_{sr}=0.92T_h\sim 0.96T_h$ 主要是为了确保钢板在再结晶区较高温度下轧制，以充分再结晶，形成均匀等轴的奥氏体晶粒。

在上述技术方案中，控制终轧温度 $T_{fr}=1100-199C-98\sqrt{Mn}-42\sqrt{Ni}-21Cr$ 可以保证钢板在非静态再结晶温度以上轧制，防止发生混晶，晶粒不均匀；其次可以保证轧制过程中有足够的温降空间。

在一个实施方案中，在本公开的制造方法中，在步骤（3）中，轧制单道次的压下量为 8~12%，累计压下量 $\geq 60\%$ 。

在本公开上述技术方案中，控制轧制单道次的压下量为 8~12%主要是为了保证钢板在每一道次有足够的再结晶驱动力，同时又具有足够多的轧制道次使钢板晶粒均匀化，以满足轧制后原奥氏体晶粒尺寸保持在 20~25 μm 之间。并且，在本公开的步骤（3）中，控制累计压下量 $\geq 60\%$ 主要是为了使钢板心部发生足够再结晶，充分均匀化，保证芯部强韧性能及断裂止裂性能。

进一步地，在本公开的制造方法中，在步骤（5）中，控制淬火温度 $T_q=955-11C-14Mn-17\sqrt{Cr}+16\sqrt{Mo}$ ；和 / 或 控制回火温度 $T_t=710-203\sqrt{C}-15.2Ni+44.7Si+104V+31.5Mo$ ；淬火温度和回火温度的单位参量均为℃，上式各化学元素均代入该化学元素的质量百分含量的百分号前面的数值。

在本公开上述技术方案中，设定上述的淬火温度，首先是为了保证钢板完全奥氏体化，其次在较高的温度下进行奥氏体化可以使碳氮化物充分固溶，促进合金在钢中分布均匀化，减轻由于偏析形成的微观电化学腐蚀。同时，淬火温度又不致过高，使部分奥氏体晶粒急剧长大，造成混晶。随后可以进行水淬，这是为了获得较高的冷速，形成单一马氏体组织，保证淬火后奥氏体晶粒尺寸保持在 20~25 μm 之间。

在本公开上述技术方案中，在本公开的步骤（5）中，设定上述的回火温度，首先是为了保证钢板具有良好的力学性能和断裂止裂性能，其次是为了回火消除钢板内淬火应力，防止钢板内部各处受力不同而引起腐蚀，最后，回火后钢板能够获得回火贝氏体组织，从而可以降低多相引起的微观腐蚀原电池。

需要说明的是，在本公开中，当回火温度过高时，钢中将形成铁素体组织，降低钢板的强度和冲击性能；而当回火温度过低时，钢板强度过高且冲击韧性较低。

本公开的海洋工程用钢及其制造方法相较于现有技术具有如下所述的优点以及有益效果：

通过成分设计、组织调控、生产工艺等方面的条件控制，本公开的钢板同时实现了合适的强度性能、优异的冲击韧性、良好的断裂止裂性能和优异的耐高湿热海洋大气腐蚀性能。

相较于现有技术，本公开的制造方法采用了独有的成分设计技术、纯净钢冶炼技术、夹杂物有益化控制技术、钢质均匀化技术、晶粒尺寸控制及微观组织调控技术，可生产具有 355MPa 级强度要求、良好的低温冲击韧性、良好断裂止裂性能和优异耐高湿热大气腐蚀性能的钢种。通过本公开的制造方法制备的钢板与现有的钢板在组织、成分、工艺设计上存在较大差别。

本公开的海洋工程用钢可实现：屈服强度 $\geq 355\text{MPa}$ ，抗拉强度为 500~650MPa，延伸率 $\geq 22\%$ ， -60°C 下的冲击功 $\geq 100\text{J}$ ， -60°C 下的 CTOD $\geq 0.8\text{mm}$ ，NDTT $\leq -65^\circ\text{C}$ ，在耐高湿热大气环境下的腐蚀速率 $\leq 0.85\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

本公开的海洋工程用钢可用于船舶及海洋工程结构的关键构件，符合我国当前对船舶及海洋工程装备用钢的发展需求，具有广阔的应用前景。

具体实施方式

下面将结合具体的实施例对本发明的具体实施方式做进一步的解释和说明，然而该解释和说明并不对本公开的技术方案构成限定。

实施例 1-6 和对比例 1

实施例 1-6 的海洋工程用钢和对比例 1 的对比钢均采用以下步骤制得：

（1）按照下表 1-1 和表 1-2 所示的化学成分进行冶炼和浇铸：依次进行铁水预处理、转炉冶炼、LF 精炼、RH 精炼、夹杂物有益化处理和连铸，其中在

夹杂物有益化处理阶段，形成以 $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心，包覆 CaS 和 MnS 的复合夹杂物，该复合夹杂物的尺寸为 $0.2\sim 2.5\mu\text{m}$ ，该尺寸范围的复合夹杂物的数量占夹杂物总数量的 95% 以上。

在转炉冶炼阶段，挡渣出钢，控制渣层的厚度 $< 30\text{mm}$ ；在 LF 精炼阶段，控制渣中 FeO 和 MnO 的质量百分含量之和 $< 1\%$ ，控制 $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO})/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)>9$ ，式中的各物质均代入其质量百分含量；在夹杂物有益化处理阶段，进行 Mg 处理或者 Mg 、 Ca 复合处理，当进行 Mg 、 Ca 复合处理时需同时喂入 Ca 和 Mg ，喂丝速度为 $150\sim 250\text{m/min}$ 。

(2) 加热：控制板坯加热温度 $T_h=1150+600C+120\sqrt{\text{Nb}+\text{Ti}+\text{V}}$ ，其单位参量为 $^\circ\text{C}$ 。

(3) 控制轧制，轧制后原奥氏体晶粒尺寸保持在 $20\sim 25\mu\text{m}$ ；控制开轧温度 $T_{sr}=0.92T_h\sim 0.96T_h$ ；终轧温度 $T_f=1100-199C-98\sqrt{\text{Mn}}-42\sqrt{\text{Ni}}-21\text{Cr}$ ；开轧和终轧温度的单位参量均为 $^\circ\text{C}$ ；轧制单道次的压下量为 $8\sim 12\%$ ，累计压下量 $\geq 60\%$ 。

(4) 空冷。

(5) 淬火+回火：控制淬火温度 $T_q=955-11C-14\text{Mn}-17\sqrt{\text{Cr}}+16\sqrt{\text{Mo}}$ ，控制回火温度 $T_t=710-203\sqrt{C}-15.2\text{Ni}+44.7\text{Si}+104\text{V}+31.5\text{Mo}$ ，淬火后奥氏体晶粒尺寸保持在 $20\sim 25\mu\text{m}$ 。

需要说明的是，在本公开的实施例 1-6 中，设计了 6 种不同的化学成分组成，并结合合适的生产工艺，以制造不同厚度规格的钢板，实施例 1-6 的海洋工程用钢的化学成分设计以及相关工艺均满足本公开的设计规范要求。

表 1-1 和表 1-2 列出了实施例 1-6 的海洋工程用钢和对比例 1 的对比钢的各化学元素的质量百分配比。

表 1-1. (wt.%, 余量为 Fe 和除了 P、S 以外的其他不可避免的杂质)

编号	化学元素															
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Ti	Mg	Ca	Cu	Mo	Nb	V	B
实施例 1	0.015	0.55	1.3	0.015	0.003	0.60	2.20	0.01	0.008	0.0010	0.0001	0.5	0.4	0.01	0.05	0.0003
实施例 2	0.020	0.45	1.2	0.012	0.002	0.90	2.40	0.05	0.009	0.0005	0.0006	0.4	0.1	0.015	0.03	0.0002
实施例 3	0.030	0.35	1.1	0.012	0.003	0.90	2.25	0.04	0.012	0.0012	0.0001	0.4	0	0.016	0.01	0.0001
实施例 4	0.030	0.45	1.0	0.010	0.002	0.70	2.50	0.03	0.012	0.0008	0.0002	0.3	0.4	0.016	0	0.0004

4																
实施例 5	0.040	0.15	0.8	0.008	0.002	0.60	2.75	0.02	0.011	0.0015	0.0010	0.1	0.3	0.02	0	0.0001
实施例 6	0.020	0.60	0.5	0.012	0.003	0.80	2.85	0.06	0.008	0.0005	0.0045	0.2	0.2	0	0	0
对比例 1	<u>0.12</u>	0.15	<u>1.35</u>	0.002	0.003	<u>0</u>	<u>0</u>	0.02	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	0	0	0.015	0	0

表 1-2.

编号	α	β	γ
实施例 1	1.91	6.1	64.78
实施例 2	1.90	7.2	50.04
实施例 3	1.85	6.2	39.55
实施例 4	1.99	5.3	54.69
实施例 5	1.94	5.0	35.96
实施例 6	1.84	4.7	44.91
对比例 1	-4.61	3.2	1.50

注：上表 1-2 中， $\alpha=1.2\text{Cr}+5\text{Ni}-\text{Cr}^2-\text{Ni}^2-4.61$ ， $\beta=40\text{Al}+60\text{Ti}+20\sqrt{\text{Nb}+\text{V}+\text{Ti}}$ ， $\gamma=10\text{Si}+30\sqrt{\text{Mo}}+57\sqrt{\text{Cu}}$ ；式中的各化学元素均代入该化学元素的质量百分含量的百分号前面的数值。

表 2 列出了制造实施例 1-6 的海洋工程用钢和对比例 1 的对比钢的具体工艺参数。

表 2.

编号	板厚	步骤 (1)	步骤 (2)	步骤 (3)				步骤 (5)	
		喂丝速度 (m/min)	板坯加热温度 (°C)	开轧温度 (°C)	终轧温度 (°C)	轧制单道次的压下量 (%)	累计压下量 (%)	淬火温度 (°C)	回火温度 (°C)
实施例 1	20	150	1190	1119	910	8	94	934	694
实施例 2	40	170	1190	1118	905	9	89	927	671
实施例 3	60	190	1191	1120	909	10	83	923	657
实施例 4	80	210	1188	1117	915	11	78	937	670
实施例 5	100	230	1195	1123	922	12	72	939	644
实施例 6	120	250	1173	1102	939	12	67	940	671
对比例 1	60	-	1120	1020	760	5~13	83	-	-

将得到的实施例 1-6 的海洋工程用钢和对比例 1 的对比钢分别取样，并对

各实施例和对比例成品板分别进行拉伸试验、夏比 V 型缺口冲击试验、CTOD 试验（检验钢板断裂韧性的指标）、NDTT 性能检验试验（衡量钢板止裂性能的重要指标）和高湿热腐蚀试验，并将各实施例和对比例的测试试验结果分别列于表 3 中。

相关试验测试手段，如下所述：

拉伸试验：依据 GB/T 228.1，对 50mm 以下钢板采用全厚度板状拉伸试样，对 50mm 以上钢板采用棒状拉伸试样，测试其室温拉伸性能。

夏比 V 型缺口冲击试验：依据 GB/T 229，采用夏比 V 型冲击试样，测试 -60℃ 下材料板厚 t/4 位置冲击性能。

CTOD 试验：依据 BS7448-1，采用全厚度 CTOD 试样，测试材料在 -60℃ 下断裂韧性。

NDTT 性能检验试验：依据 GB/T 6803-2008，采用 P3 试样，测试材料无塑性转变温度。

高湿热腐蚀试验：控制试验过程中采用 5%NaCl 溶液，且其温度为 35℃，pH 为 6.5-7.2，控制盐雾平均沉降率为 1.5mL/(80cm²·h)，并控制 RH（相对湿度）在 95%-100%之间。

表 3 列出了实施例 1-6 的海洋工程用钢和对比例 1 的对比钢的测试试验结果。

表 3.

编号	屈服强度 ReH (MPa)	抗拉强度 RM (MPa)	延伸率 A (%)	-60℃下的 冲击功 KV2 (J)	-60℃下的 CTOD 值 (J)	NDTT (℃)	在耐高湿热大气环境下的腐蚀速率 g/(m ² *h)
实施例 1	541	595	25	300	2.0	-80	0.83
实施例 2	532	587	24	305	1.8	-75	0.72
实施例 3	508	580	25	298	1.6	-75	0.79
实施例 4	488	570	23	268	1.5	-70	0.6
实施例 5	450	551	22	258	1.1	-70	0.8
实施例 6	423	532	22	270	0.8	-65	0.78
对比例 1	420	523	22	220	0.5	-45	1.21

从表 3 中可以看出，实施例 1-6 的海洋工程用钢的综合性能明显优于对比例 1 的对比钢。在耐高湿热大气环境下，实施例 1-6 的海洋工程用钢的腐蚀速率明显小于对比例 1。由此可见，相较于对比例 1 的对比钢，实施例 1-6 的

洋工程用钢具有更加优异的耐高湿热腐蚀性能。

如表 3 所示,相较于对比例 1 的对比钢,实施例 1-6 的海洋工程用钢具有优良的强韧性能,断裂止裂性能和耐高湿热腐蚀性能。实施例 1-6 的海洋工程用钢的屈服强度均 $\geq 423\text{MPa}$,抗拉强度为 532~595MPa, -60°C 下的冲击功 $\geq 270\text{J}$,延伸率 $\geq 22\%$, -60°C 下的 CTOD $\geq 0.8\text{mm}$, NDTT $\leq -65^{\circ}\text{C}$,在耐高湿热大气环境下的腐蚀速率 $\leq 0.83\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

综上所述,可以看出,通过合理的化学成分设计并结合优化工艺,本公开的海洋工程用钢同时实现了合适的强度性能、优异的冲击韧性、良好的断裂止裂性能和优异的耐高湿热海洋大气腐蚀性能。本公开的海洋工程用钢可以有效应用于制造船舶及海洋工程结构、海上风电平台、海岛建筑等的关键构件,符合中国当前对船舶及海洋工程装备用钢的发展需求,具有广阔的应用前景。

此外,本公开中各技术特征的组合方式并不限权利要求或实施例中所记载的组合方式,本公开中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公开的具体方式。显然本公开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公开公开的内容直接得出或者很容易便联想到的,均应属于本公开的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种海洋工程用钢,其特征在于,其包含以质量百分比计的如下化学元素:
C: 0.01~0.05%, Si: 0.05~0.60%, Mn: 0.50~1.30%, Cr: 0.6~1.20%,
Ni: 2.0~3.0%, Al: 0.01~0.06%, Ti: 0.005~0.012%, Mg: 0.0005~0.0015%,
 $0 < \text{Ca} \leq 0.0045\%$, $0 < \text{Cu} \leq 0.5\%$, $0 < \text{Mo} \leq 0.40\%$, 余量为 Fe 和不可避免的杂质。
2. 如权利要求 1 所述的海洋工程用钢,其特征在于,其化学元素的质量百分含量如下:
C: 0.015~0.04%, Si: 0.15~0.60%, Mn: 0.50~1.30%, Cr: 0.6~0.90%,
Ni: 2.0~2.85%, Al: 0.01~0.06%, Ti: 0.005~0.012%, Mg: 0.0005~0.0015%,
 $0 < \text{Ca} \leq 0.0045\%$, $0 < \text{Cu} \leq 0.5\%$, $0 < \text{Mo} \leq 0.40\%$; 余量为 Fe 和不可避免的杂质。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的海洋工程用钢,其特征在于,其还含有下述化学元素中的至少一种: $0 < \text{Nb} \leq 0.04\%$, $0 < \text{V} \leq 0.05\%$, $0 < \text{B} \leq 0.0005\%$ 。
4. 如权利要求 1 或 2 所述的海洋工程用钢,其特征在于,在不可避免的杂质中, $\text{P} \leq 0.015\%$, 和/或 $\text{S} \leq 0.0040\%$ 。
5. 如权利要求 1 或 2 所述的海洋工程用钢,其特征在于,其化学元素的质量百分含量还满足下述各项中的至少一个:
 $1.8 \leq \alpha \leq 2.0$, 其中 $\alpha = 1.2\text{Cr} + 5\text{Ni} - \text{Cr}^2 - \text{Ni}^2 - 4.61$;
 $35 \leq \gamma \leq 65$, 其中 $\gamma = 10\text{Si} + 30\sqrt{\text{Mo}} + 57\sqrt{\text{Cu}}$ 。
6. 如权利要求 1 或 2 所述的海洋工程用钢,其特征在于,其微观组织具有相比例 $\geq 95\%$ 的回火贝氏体。
7. 如权利要求 3 所述的海洋工程用钢,其特征在于,其化学元素的质量百分含量还满足: $4.2 \leq \beta \leq 7.9$, 其中 $\beta = 40\text{Al} + 60\text{Ti} + 20\sqrt{\text{Nb} + \text{V} + \text{Ti}}$ 。
8. 如权利要求 1 或 2 所述的海洋工程用钢,其特征在于,其屈服强度 $\geq 355\text{MPa}$, 抗拉强度为 500~650MPa, 延伸率 $\geq 22\%$, -60°C 下的冲击功 $\geq 100\text{J}$, -60°C 下的 CTOD $\geq 0.8\text{mm}$, NDTT $\leq -65^\circ\text{C}$, 在耐高湿热大气环境下的腐蚀速率 $\leq 0.85\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。
9. 权利要求 1 至 8 中任一项所述的海洋工程用钢的制造方法, 其特征在于,

其包括以下步骤:

- (1) 冶炼和连铸;
- (2) 加热;
- (3) 控制轧制, 轧制后原奥氏体晶粒尺寸为 20~25 μm ;
- (4) 空冷;
- (5) 淬火和回火, 淬火后奥氏体晶粒尺寸为 20~25 μm 。

10. 如权利要求 9 所述的制造方法, 其特征在于, 在步骤 (1) 中, 依次进行铁水预处理、转炉冶炼、LF 精炼、RH 精炼、夹杂物有益化处理和连铸, 其中在夹杂物有益化处理阶段, 形成以 $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心, 包覆 CaS 和 MnS 的复合夹杂物, 该复合夹杂物的尺寸为 0.2~2.5 μm , 该尺寸范围的复合夹杂物的数量占夹杂物总数量的 95% 以上。
11. 如权利要求 10 所述的制造方法, 其特征在于, 在步骤 (1) 中, 其中在转炉冶炼阶段, 挡渣出钢, 控制渣层的厚度 $<30\text{mm}$; 在 LF 精炼阶段, 控制渣中 FeO 和 MnO 的质量百分含量之和 $<1\%$, 控制 $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO})/(\text{SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)>9$, 式中的各物质均代入其质量百分含量; 在夹杂物有益化处理阶段, 进行 Mg 处理或者 Mg 和 Ca 复合处理; 当进行 Mg 和 Ca 复合处理时需同时喂入 Ca 和 Mg , 喂丝速度为 150-250m/min。
12. 如权利要求 10 所述的制造方法, 其特征在于, 在步骤 (2) 中, 控制板坯加热温度 $T_h=1150+600C+120\sqrt{\text{Nb}+\text{Ti}+\text{V}}$, 其单位参量为 $^\circ\text{C}$ 。
13. 如权利要求 12 所述的制造方法, 其特征在于, 在步骤 (3) 中, 控制开轧温度 $T_{sr}=0.92T_h\sim 0.96T_h$; 终轧温度 $T_{fr}=1100-199C-98\sqrt{\text{Mn}}-42\sqrt{\text{Ni}}-21\text{Cr}$; 开轧和终轧温度的单位参量均为 $^\circ\text{C}$ 。
14. 如权利要求 12 所述的制造方法, 其特征在于, 在步骤 (3) 中, 轧制单道次的压下量为 8~12%, 累计压下量 $\geq 60\%$ 。
15. 如权利要求 12 所述的制造方法, 其特征在于, 在步骤 (5) 中, 控制淬火温度 $T_q=955-11C-14\text{Mn}-17\sqrt{\text{Cr}}+16\sqrt{\text{Mo}}$; 和 / 或控制回火温度 $T_r=710-203\sqrt{C}-15.2\text{Ni}+44.7\text{Si}+104\text{V}+31.5\text{Mo}$; 淬火温度和回火温度的单位参量均为 $^\circ\text{C}$ 。