



镍元素对低温钢组织演变及综合力学性能影响的研究进展

王堤鹤¹, 庞启航^{1*}, 李维娟¹, 杜林², 史津铭¹, 霍钰¹, 赵星宇¹

(1. 辽宁科技大学材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁 鞍山 114009)

摘要: 镍系低温用钢凭借良好的性能成为低成本制造低温液化气储罐用钢的高性能材料。通过梳理镍系低温钢的研发历程, 归纳总结了镍系低温钢成分设计中C、Si、Mn、Ni等合金元素对镍系低温钢低温韧性的显微组织的影响, 分析了不同热处理工艺对低温钢力学性能的影响。从成分设计、显微组织构成、制备工艺和力学性能优化等角度, 揭示了镍元素对低温钢组织性能的影响规律, 实现了对宏观力学性能的“定制”制备。最后, 基于现有镍系低温用钢的研究现状, 展望了9Ni低温钢的未来发展方向, 为我国高品质镍系低温钢研究及应用提供理论支撑。

关键词: 镍系低温钢; 显微组织; 力学性能; 低温韧性

中图分类号: TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)06-1051-09

引文格式: 王堤鹤, 庞启航, 李维娟, 等. 镍元素对低温钢组织演变及综合力学性能影响的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(6): 1051-1059.

WANG Dihe, PANG Qihang, LI Weijuan, et al. Research Progress on the Influence of Nickel on Microstructure Evolution and Comprehensive Mechanical Properties of Low Temperature Steel[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(6): 1051-1059.

0 引言

中国已迈上全面建设社会主义现代化国家的新征程, 民生、经济和军事等各个领域的高质量发展都离不开能源的支撑^[1]。我国海洋面积约为300万平方公里, 但海上石油和天然气资源开采程度约为11.9%, 远低于世界平均水平^[2]。相比煤炭能源, 更为清洁的天然气资源在开采、储存、运输和利用效能等方面已逐步成为我国能源开发的重点^[3]。在此背景下, 用于储存液化天然气的低温用钢成为研究热点。目前, 国内外对于低温用钢的范围有不同的定义, 在我国通常将-20℃以下服役的合金钢统称为低温用钢, 根据GB/T50235工业金属管道工程施工规范规定, 低温管道的低温指标温度为-29℃^[4]。低温钢能够用于液化气的储运, 其低温韧性是最关键的性能指标。在低温钢几十年的研发及应用历程中, 镍系低温钢以优良的低温力学性能逐步成为主流产品。

本文梳理了镍系低温钢的研发历程, 并从成分设计、显微组织构成、制备工艺和力学性能优化等角

度, 揭示了镍元素对低温钢组织性能影响规律。重点分析了目前应用中所存在的问题, 并提出了可操作的解决措施, 为我国高品质镍系低温钢研究及应用提供理论支撑。

1 国内外含镍低温合金钢的研发历程

在很长一段时间内, 欧美国家和日本均处于镍系低温钢研发的领先地位。从二十世纪20年代开始, 西欧国家首先提出了低温用钢概念, 并率先开始了0.5Ni和1.5Ni低温钢的研制, 之后新日铁、日本钢管和神户制钢主要承担了含镍低温合金钢的开发, 日本对1.5Ni钢性能的提升做出较大贡献^[5-6]。1948年, 美国INCO公司发明的2.25%Ni和3.5%Ni的低温钢投入量产, 并纳入了ASTM标准, 这标志着镍系低温钢开启大规模应用的新纪元^[7]。5Ni和5.5Ni钢的出现继续刷新低温使用条件, 能够用于储存液化乙烯气。直到二十世纪60年代, 比利时研制出了镍含量在8.5%到9%的钢(后来统称为9Ni钢), 可用于储存液化天然气^[8]。镍元素能够综合提升低温钢的力学性能, 不同工艺决定了镍系低

收稿日期: 2023-04-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(52004122)

作者简介: 王堤鹤, 硕士研究生, 研究方向为高性能金属材料组织与性能调控, E-mail: wdh960616@163.com。

通信作者: 庞启航, 博士, 副教授, 研究方向为先进高强钢组织性能调控, E-mail: qihang25@163.com。

温钢的力学性能提高程度,而焊接性能是判断相应工艺能否用于实际生产的检测标准。1993年以日本学者为代表的学者们研究了不同Ni含量低碳马氏体钢热处理工艺对性能的影响,随后讨论了加入Ni元素对低温钢的强度和韧性的影响^[9]。2003年他们开始研究9Ni钢的焊接性能,将研究方向转向

实际生产制造^[10]。经过不断研究积累,2010年荷兰和日本学者分别提出采用控轧控冷工艺生产6Ni和7Ni钢,在很大程度上提高了生产效率。2016年,Kamo^[11-12]等人进行了大量7Ni和9Ni钢的性能测试,以疲劳性能为切入点发现7Ni钢和9Ni钢有相似的性能,Ni系低温钢的研发历程如图1所示。

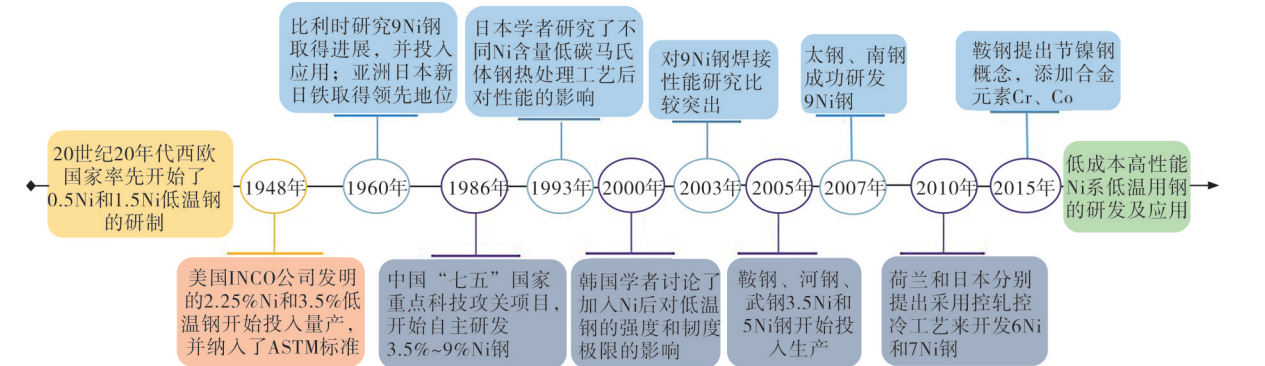


图1 国内外Ni系低温用钢研发历程

Figure 1 Domestic and overseas development history of nickel-based low temperature steel

我国含镍低温合金钢的研究始于“七五”国家重点科技攻关课题。研发初期,大部分研究材料需要依赖进口,未能制定出相关国家标准。为了早日实现镍钢国产化,国内各大钢厂、技术研究院和高等院校逐年加大研究投入。2005年,鞍钢、河钢和武钢相继开发的3.5Ni和5Ni钢投入生产,从而进入储罐用含镍低温钢国产阶段。仅过两年太钢和南钢成功地研制出9Ni钢,并且投入生产。此阶段,国内以

低镍钢(镍含量在3.5%—9%)的研究占据主要地位,国内储罐用低温钢的技术标准基本达到了国际水平(见表1)。为了节能减排和降低生产成本,鞍钢中厚板研究所提出了节Ni钢的概念,即添加Co或Cr元素以获得更优力学性能的低Ni钢^[13]。为了研究出适合国内需求的含镍储罐用低温钢,国内学者不仅在精确调整合金元素含量,也在探索低能耗的工艺,以实现低温钢性能最大化提升。

表1 各国镍系低温钢的技术标准

Table 1 Technical standards of nickel-based low-temperature steel in various countries

钢种	标准	化学成分							$R_{el}/$ MPa	$R_m/$ MPa	冲击实验		
		C	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe			取样 方向	温 度/℃	KV2 /J
2.25Ni	ASME	≤0.21	≤0.035	≤0.035	2.10—2.50	—	—	剩余	≥275	450—600	纵向	—68	≥20
	JISG3127	≤0.17	≤0.025	≤0.025	2.10—2.50	—	—	剩余			纵向	—70	≥21
3.5Ni	JISG3127	≤0.15	≤0.025	≤0.25	3.25—3.75	—	—	剩余			纵向	—110	17
	ISO9328	≤0.15	≤0.020	≤0.005	3.25—3.75	—	—	剩余	≥325	490—640	横向	—100	27
	EN10028-4	≤0.15	≤0.020	≤0.005	3.25—3.75	—	—	剩余			横向	—100	27
5Ni	ISO9328	≤0.1	≤0.020	≤0.00	4.75—5.20	—	—	剩余			横向	—120	27
	JISG3127	≤0.1	≤0.020	≤0.020	4.75—6.0	—	—	剩余	≥390	530—710	纵向	—130	34
	EN10028-4	≤0.1	≤0.020	≤0.00	4.75—5.20	—	—	剩余			横向	—120	27
9Ni	GB24510-2009	≤0.1	≤0.010	≤0.005	8.50—10.0	≤0.1	≤0.25	剩余			横向	—196	180
	ASTM	≤0.13	≤0.035	≤0.035	8.50—9.50	—	—	剩余	≥590	690—830	横向	—196	≥80
	JISG3127	≤0.12	≤0.025	≤0.025	8.50—9.50	—	—	剩余			横向	—196	≥34

未来高性能镍系低温钢的研发是大规模建设LNG基础设施不可或缺的部分。目前,随着液化天然气等清洁能源需求不断走高,低成本高性能镍系低

温用钢的研发及应用得到极大重视。现阶段,镍系低温钢的研发更多是满足气体最低储存温度且最大程度提升力学性能。同时,镍系低温钢也被应用于海洋

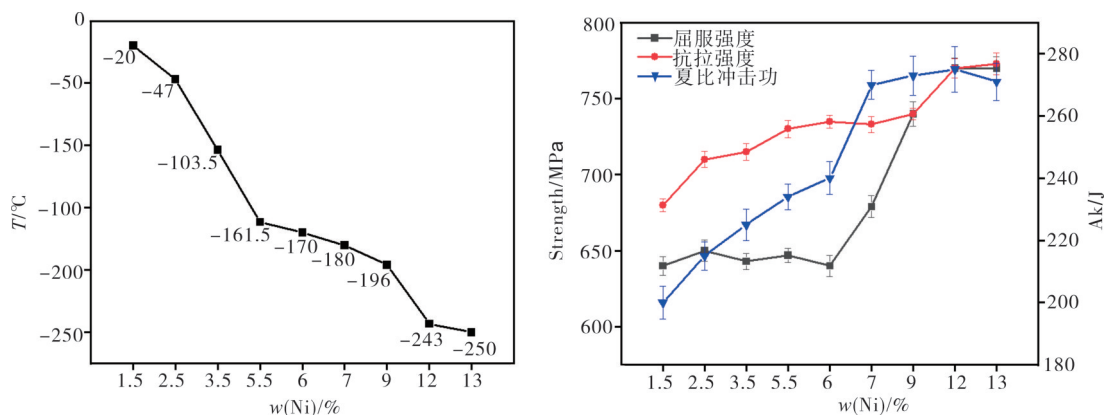
工程,其腐蚀与防护引起各国学者关注,他们将研究目标转向研发高性能与长使用寿命的镍系低温钢。

2 镍系低温钢的基础研究

2.1 合金成分设计

镍系低温钢主要以C、Si、Mn、Ni元素为主,在所有合金元素中C元素对钢铁材料的强度提升至至关重要。C元素的含量必须要控制在标准范围内,否则会严重影响其韧性和焊接性能;Si元素的作用,在于充当炼钢过程中的脱氧剂和还原剂;Mn元素可

以扩大奥氏体相变区间,与Ni元素具有相同作用。Moszner^[14-15]等研究了不同Mn元素含量的Fe-Mn合金,不同加热速率下Mn元素有向奥氏体偏聚的现象,说明Mn元素有利于奥氏体的形成。Ni元素是镍系低温钢中最重要的合金元素,Ni含量的增加不仅提高了镍系低温钢的最低使用温度,同时还提高了其强度和低温韧性(见图2)。Wang^[16]等对比了Ni元素含量从3.5%到9%的低温镍合金钢的力学性能,发现随着Ni元素的增加,其抗拉强度、屈服强度及低温冲击功均有提高。



(a)—镍含量与温度的关系;(b)—镍含量与力学性能。

(a)—temperature with different Ni contents;(b)—mechanical properties with different Ni contents.

图2 不同镍含量下的含镍低温合金钢压力容器的温度和力学性能

Figure 2 Temperature and mechanical properties of nickel-based low temperature steel pressure vessels with different Ni contents

在镍系低温钢中添加Mo、Cr、Cu、Ti、Nb等元素,也能够改善镍系低温钢的力学性能。例如:Norström^[17]在5Ni钢中添加0%—3%Mo,能够增加其抗拉强度和屈服强度;Song^[18-20]等在Fe-Ni合金中加入11.54%和0.5%的Cr和Mo后发现,Ni、Mo和Cr元素在回火后向奥氏体区偏聚,这有利于提高合金的性能,因为Cr元素能够提高钢铁材料的淬透性和增强二次硬化,添加Mo会增加淬透性、延缓回火脆化,并且促进形成合金碳化物的二次硬化反应;Nakada^[21]等分析了Cu元素对镍系低温钢性能的影响并发现,马氏体组织周围存在细小颗粒,经分析得知颗粒(含铜碳化物)的析出提升了其抗拉强度;李建华^[22]等证明了在镍系低温钢中加入Ti和Nb元素后,能够提高其力学性能。

合金元素的添加对合金力学性能的提升主要有两种形式:一是,在热处理过程中合金元素偏聚,形成有利于力学性能的形状、尺寸和合理体积分数的显微组织;二是,合金碳化物的析出。目前,合金元素对镍系低温钢显微组织和性能的影响规律,大多还停留在经验规律上,在从热动力学机理到宏观力

学性能的跨尺度调控上还没有形成统一的理论体系,因此需要进一步深入研究。

2.2 镍系低温钢的热处理工艺设计及其显微组织演变

决定镍系低温钢力学性能的显微组织分别是逆转变奥氏体和回火马氏体,对比于轧后显微组织,热处理后的显微组织更能决定镍系低温钢的力学性能。

3.5Ni钢热处理工艺主要采用正火+回火(NT)或淬火+回火(QT),表2为不同Ni含量低温钢热处理后组织演变及力学性能^[23-44]。刘国权^[23]等的研究结果显示,NT处理后试验钢的显微组织主要由铁素体和回火马氏体构成,表明控轧控冷相比普通热轧细化了原始组织的晶粒尺寸。李建华^[22-24]等分析了3.5Ni钢中加入微量Ti元素后,采用NT和QT工艺的组织演变规律发现,采用QT工艺能够获得铁素体和更细小的板条马氏体组织。较多学者^[25-28]讨论了处理工艺对5—5.5Ni钢力学性能的影响,研发初期热处理工艺延续了淬火+高温回火,后期提出了两相区淬火工艺(QLT)的优化设计方案。5—5.5Ni

钢经 QLT 工艺处理后,与其性能相关的重要显微组织是逆转变奥氏体(见图 3)^[25-26,35]。

表 2 不同 Ni 含量低温钢热处理后组织演变及力学性能
Table 2 Microstructure evolution and mechanical properties of low temperature steel with different Ni contents after heat treatment

种类	热处理工艺	主要组织演变	力学性能	参考文献
3.5Ni	控轧控冷+高温回火;热轧+正火+高温回火(NT)	铁素体基体上形成马氏体以及回火马氏体	屈服强度均值 650 MPa;抗拉强度均值 710 MPa;冲击功均值 280 J;断后延伸率最低 21.5%	[23-25]
	正火+回火(NT)	铁素体+少量的珠光体		
	淬火+高温回火(QT)	板条马氏体+回火马氏体+少量渗碳体析出		
5Ni—5.5Ni	淬火+高温回火(QT)	板条马氏体+残余奥氏体+回火马氏体+逆转变奥氏体	屈服强度均值 580 MPa;抗拉强度均值 670 MPa;冲击功均值 280 J 左右;断后延伸率最低 20%	[26-28]
	淬火+两相区淬火+回火(QLT)	板条马氏体+残余奥氏体+逆转变奥氏体		
	正火+淬火+回火	板条马氏体		
6Ni—7Ni	淬火+高温回火(QT)	板条马氏体+逆转变奥氏体	屈服强度和抗拉强度均值 780 MPa;冲击功均值 280 J 左右;断后延伸率约 20%	[29-35]
	淬火+两相区淬火+回火(QLT)	板条马氏体+少量的残余奥氏体		
9Ni	双正火+回火(NNT)	板条马氏体+逆转变奥氏体	屈服强度和抗拉强度均达到 800 MPa;冲击功达到 280 J;断后延伸率最低 25%	[36-44]
	淬火+回火(QT)			
	淬火+两相区淬火+回火(QLT)			

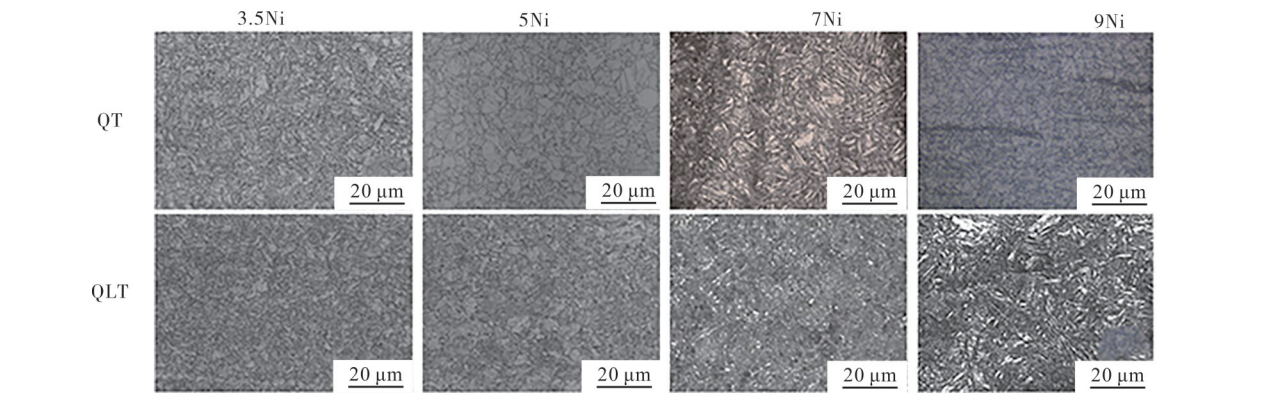


图 3 不同 Ni 含量低温钢经热处理后的显微组织特征^[25-26,35]
Figure 3 Microstructure characteristics of low temperature steels with different Ni contents after heat treatment

在 6Ni 钢中,QT 和 QLT 工艺主要为热处理工艺,研究残余奥氏体、板条马氏体和逆转变奥氏体组织。Kang^[29]等研究了 6Ni 钢在不同临界淬火温度下板条马氏体的变化状况。Yano^[30]等研究发现,经过 QLT 工艺处理后的 6Ni 钢和 9Ni 钢有相似的低温性能,而影响 6Ni 钢性能的是残余奥氏体的含量。Haga^[31-32]等分析了经 QLT 和 QT 工艺处理后的 6Ni 钢的显微组织,QLT 工艺后的 6Ni 钢板条马氏体和逆转变奥氏体更精细。7Ni 钢是基于对液化天然气大量需求和降低镍元素含量控制制造成本的研究背

景而提出的概念^[33]。朱莹光^[34-35]等对 7Ni 钢进行了 QLT 处理后发现,其回火前后的显微组织分别是板条马氏体、残余奥氏体和逆转变奥氏体。9Ni 钢热处理工艺设计经历了 NNT、QT 到 QLT 工艺。Pan^[36-44]等在研究中提到,QLT 和 QT 热处理过程中 9Ni 钢呈现以板条马氏体为基体,逆转变奥氏体与基体相邻分布的特征。大量 9Ni 钢热处理工艺研究说明 QLT 工艺能够更精准地调控基体和逆转变奥氏体,随着 9Ni 钢低温韧性需求的提高,QLT 工艺脱颖而出成为获得优良低温韧性的首选热处理工艺。

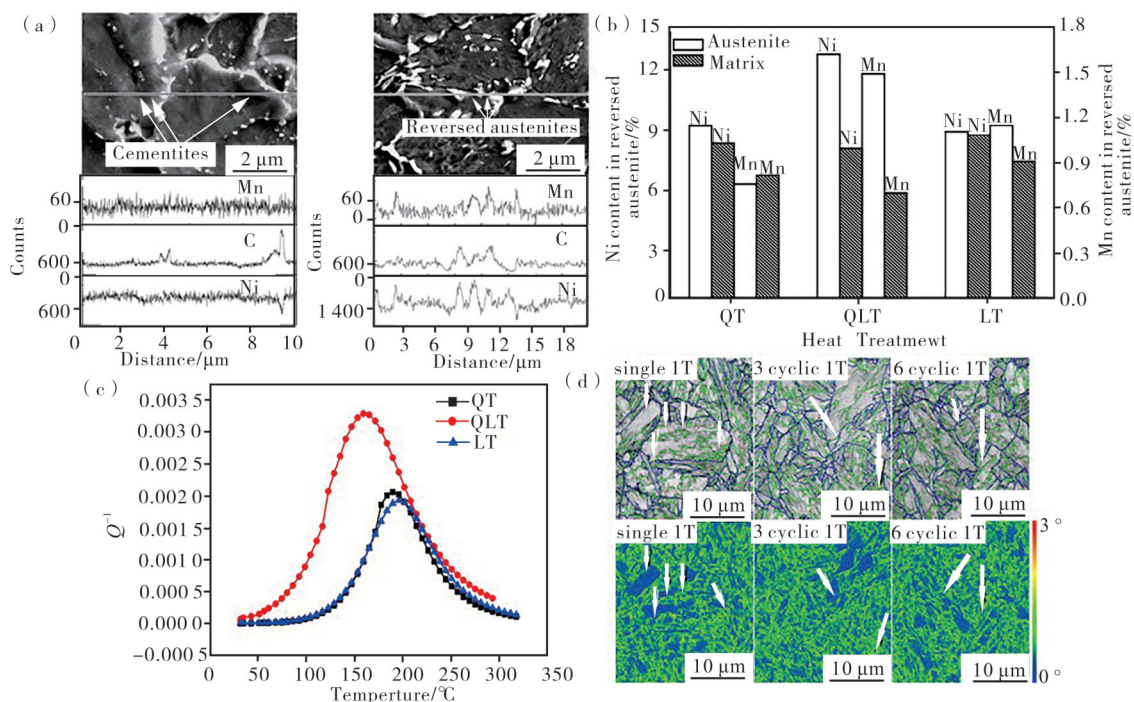
目前,在镍系低温钢的热处理工艺中,制备3.5Ni钢和5Ni钢时首先用到了NT工艺,随后制备9Ni钢时用到了双正火+回火(NNT)工艺,由于马氏体、奥氏体与镍系低温钢性能有更良好的关系,NT和NNT工艺逐渐被淘汰,而QT和QLT工艺应用居多。NNT工艺对镍系低温钢韧性的提升有限且能源消耗过多,QT工艺对镍系低温钢韧性的提升效果并非十分理想,而QLT处理后镍系低温钢韧性最好。Wu^[37]等采用两相区($\alpha+\beta$)进行多步循环淬火方法能够获得更加精细的板条马氏体,既可以保证高强度的低合金钢(HSLA)的强度,也能够为回火后逆相变生成奥氏体提供更多形核位点以提高韧性。Kang^[45]和Zhu^[46]等通过将临界间热处理(IHT)添加到常规淬火和回火处理中,研究了HSLA组织演变和循环奥氏体还原处理(ART)中的组织演变,共同说明了奥氏体是影响HSLA韧性的显微组织。综上所述表明,临界淬火有利于马氏体形态稳定,并可促进回火后奥氏体的生成及均匀分布。

由于镍系低温用钢的制备工艺复杂,所制备的产品被国内外公认为是高技术含量、高生产难度、高利润空间的“三高”产品,在国内只有少数几家钢企具备批量生产能力。随着海上运输行业高速发展,镍系低温钢在储罐制造中会被大量使用,其有着非

常大的发展空间。

2.3 镍系低温钢的综合力学性能研究

基于目前镍系低温钢的生产条件及苛刻服役环境,需要重点考虑合金钢的室温拉伸性能和低温韧性。众多研究^[47]已表明,镍系低温钢强度的提升归因于热处理后显微组织的晶粒细化和碳化物的析出(第二相析出),韧性的改善则归因于逆转变奥氏体。Hou^[48]等设计了“循环淬火+回火”工艺,借助EBSD表征结果得出回火马氏体的细化是试验钢具有高强度的主要原因。为了获得高强度镍系低温钢,需要对回火马氏体晶粒度进行合理地控制。逆转变奥氏体(如形貌、体积分数和分布特征等)与低温韧性之间关系是镍系低温钢韧性研究的关键,并且大部分学者所采用的分析与表征方法是XRD+夏比冲击试验法^[45,49]。李荣斌^[50]在不同两相区淬火温度对9Ni钢力学性能的影响实验中,分析了不同两相区淬火温度下的XRD图谱,经过计算得到逆转变奥氏体含量呈现先增加后减少的规律,以及统计出不同两相区淬火温度下试样夏比冲击试验后低温冲击功呈现先增加后减小的规律,即逆转变奥氏体含量直接决定了低温冲击功。表明,镍系低温钢良好低温韧性实现的关键是逆转变奥氏体的合理调控。图4为不同表征手段下微观组织的量化调控^[48,61-62]。



(a)—线扫描分析;(b)—EDS分析;(c)—内耗实验;(d)—EBSD分析。

(a)—line scanning;(b)—EDS analysis;(c)—internal friction test;(d)—EBSD analysis.

图4 不同表征手段下微观组织的量化调控^[48,61-62]

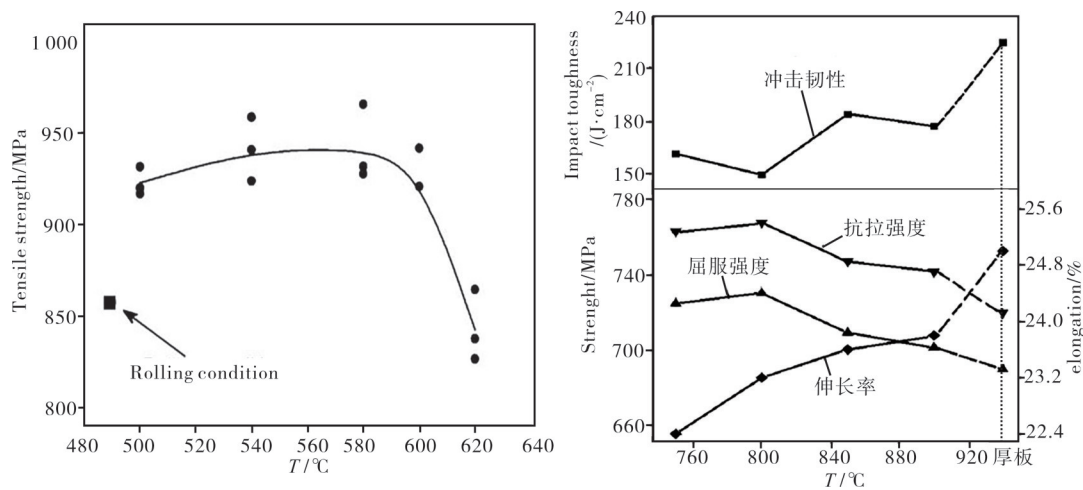
Figure 4 Quantitative regulation of microstructure under different characterization methods

基于镍系低温钢的强度和韧性已可满足技术标准,重视其耐腐蚀性能和焊接性能的研究对大规模应用镍系低温钢具有重大意义^[51-52]。镍系低温钢的腐蚀与防护性及良好的焊接性能,在实际生产中发挥着重要的作用。刘旭霞^[53-54]等研究了9Ni钢在海水试压时阴极的反应过程,通过合理控制阴极电压能够有效防止9Ni钢在海水试压中发生氢脆。Mattos^[55]等研究了9Ni钢在H₂S和CO₂腐蚀液中的应力腐蚀开裂(SCC)敏感性,结果表明9Ni钢局部腐蚀和氢脆是影响SCC的主要因素。镍系低温钢焊接质量的提高和焊接工艺的简化,是安全使用和高效建设储罐的趋势。Huang^[56-57]等研究了一个或多个因素相互作用对激光焊接质量的影响,并对比了焊接性能以求设计影响因子合理的焊接方案。Zhu^[58]等设计了应用于中厚度9Ni钢板激光焊接的新工艺,扫描电镜下夏比冲击试验断裂试样断口有明显韧窝,保证了9Ni钢韧性没有损失。

众多学者^[59-61]期望能从合金成分和显微组织构成的设计,实现对宏观力学性能的“定制”,尤其是低温韧性。所以,构建包含显微组织表征参数(如晶粒尺寸、组织体积分数、形状、取向等)和韧性表征参数的“微-宏观”量化协同调控系统,是未来研究的必然趋势。在大量关于9Ni钢热处理工艺与力学性能的研究中,QLT处理后合金显微组织的晶粒尺寸要

比QT处理后的要细小,所产生的板条马氏体宽度更窄且数量更多。为了最终实现量化调控的目标,微观组织的表征就更需要精细和精准。Wang^[16]等对进行QT处理后不同Ni含量的试样进行EPMA线扫描分析及对比显微组织图得出,逆转变奥氏体的形成过程中C、Mn、Ni发生偏析。鲁广胜^[62]将不同热处理状态的试样采用能谱分析,以更精确分析Ni、Mn元素分配到逆转变奥氏体的行为,同时进行内耗实验分析不同工艺对C配分的影响。

基于Ni系低温钢制备工艺的研究往往只考虑了单一因素,Wu^[37]等研究了回火温度从480℃到620℃变化对合金抗拉强度的影响(见图5),结果表明随着回火温度的提高抗拉强度呈现下降趋势。谢章龙^[38]等在研究不同奥氏体化温度对9Ni钢薄板的强度和韧性的实验中发现,回火温度从760℃到920℃时合金的抗拉强度和屈服强度呈现下降趋势。实际生产的最终产品质量往往是众多影响因素的耦合,仅仅凭借普通金属学规律是不够的,需结合大生产数据才能够精确判断产品质量。戚桓^[63]等讨论了工艺参数的耦合作用对实际生产HRB400E钢筋屈服强度的影响,采用基础表征手段对生产数据进行分析,确定了影响合金性能的关键生产参数后进行精准的参数控制调整,经实际生产测试后新钢筋的屈服强度相比之前变化稳定。



(a)—抗拉强度;(b)—力学性能。

(a)—tensile strength;(b)—mechanical properties.

图5 回火温度对抗拉强度影响及不同奥氏体化温度下的力学性能^[37-38]

Figure 5 Effect of tempering temperature on tensile strength and mechanical properties at different austenitizing temperatures

3 研究展望

镍系低温钢的研究专注于性能最大化提升,而成分设计方面的研究已经从单独讨论Ni含量增多转变为微量合金化对力学性能影响,即打破了传统成分在技术指标上的限制,添加了对性能提升有利

的元素,如Nb、V、Ti等。关于镍系低温钢生产工艺的研究主要围绕热处理工艺的制定及结合成分进行深入讨论,以求从缩减工艺环节和降低成本出发能够得出逆转变奥氏体分布最好的工艺设计。QT和QLT工艺参数对逆转变奥氏体影响的研究,成为镍

系低温钢热处理工艺研究中的重要部分。

各国学者的深入研究有效推动了镍系低温钢的快速发展,形成了针对9Ni钢综合力学性能的课题研究。调研后发现镍系低温钢的研究中存在以下问题。(1)Ni的较多添加造成的制造成本提高是影响镍系低温钢发展的重要因素,用于储罐制造含镍低温钢的焊接方案精简及腐蚀防护措施标准制定资料需继续完善。(2)在未来大容量储罐生产需求下,镍系低温钢的研究存在成分设计单一的问题。同时,为满足生产要求,现有研究过多追求提高低温韧性,缺乏围绕“成分设计调整与性能提升”间关系的机理研究;现有研究倾向借助相关表征手段直观分析组织形态,从成分角度解释其影响镍系低温钢优良的低温韧性机理的研究较少。例如,9Ni钢微观组织演变规律研究中,从微观组织之间相互联系出发,需要注意逆转变奥氏体和回火马氏体之外其他组织与9Ni钢力学性能的关联。

为了高效地利用镍系低温钢,未来储罐用镍系低温钢的研究应该从以下方面开展:(1)控制Ni含量,不断尝试加入对性能提升有益的一种或多种合金元素,以求能够在达到现有镍系低温钢的性能标准后继续显著提升的效果,需对镍系低温钢强度的研究进行完善,如从屈强比的角度分析设计方案的可行性;(2)不仅需要关注点放在镍系低温钢高效节能的生产工艺方面,还需要进一步丰富镍系低温钢优良力学性能的机理来有效地指导实际生产,如从热力学与动力学角度解释镍系低温钢成分对力学性能与显微组织演变规律的影响;(3)镍系低温钢的腐蚀与防护与其长使用寿命不可分割,需要丰富镍系低温钢腐蚀机理分析和普及基础知识,以制定维护成本低的腐蚀防护措施。

4 结论

(1)镍系低温钢基本成分为C、Si、Mn、Ni元素,Ni元素是镍系低温钢中最重要的合金元素。Ni含量的增加不仅提高了镍系低温钢的最低使用温度,同时还提高了其强度和低温韧性。添加Mo、Cr、Cu、Ti、Nb等微量合金元素可使显微组织的形状、尺寸和体积分数及析出合金碳化物的形式更合理,从而改善镍系低温钢的力学性能。

(2)QLT工艺是最大程度提升镍系低温钢低温韧性的热处理工艺,从而揭示了影响镍系低温钢强度与低温韧性的显微组织主要是回火马氏体与逆转变奥氏体。现有研究的表征结果分析证明了逆转变奥氏体与低温韧性密切相关,低温钢强度与马氏体板条形态、大小有关。镍系低温钢应用于储罐生产中时,应当注重良好的焊接性能与合理的防腐措施。

(3)以9Ni钢为代表的镍系低温钢,未来研究发展方向建议从两方面入手:第一,尝试调整合金元素设计,探讨调整成分后镍系低温钢的性能与回火马氏体、逆转变奥氏体的联系;第二,增加镍系低温钢性能、成分及工艺设计的合理性三者相关联的机理性研究。热力学与动力学角度来分析镍系低温钢合金元素对显微组织演变规律的影响。需要丰富镍系低温钢的机理研究,为未来高性能和较长服役周期的镍系低温钢研发提供理论指导。

参考文献:

- [1] 黄维,张志勤,高真凤.石油及LNG储罐用钢现状及最新研究进展[J].上海金属,2016,38(2):74-78.
- [2] 战国锋,刘继雄,刘文斌.低温压力容器用9Ni钢的研究现状与展望[J].热加工工艺,2015,44(14):12-15.
- [3] 张丽红,陈芙蓉.低温钢及其低温韧性研究现状[J].电焊机,2020,50(12):88-91.
- [4] 杨晓峰,班慧勇,陈宏,等.低温钢的机理及研发进展和展望[J].钢结构(中英文),2022,37(1):1-8.
- [5] 刘晓哲.0.5Ni钢制低温压力容器试制[J].压力容器,1993(5):27-32.
- [6] 许强,顾先山,方国爱,等.1.5Ni钢及其焊接接头低温韧性和断裂性能的试验研究[J].压力容器,1991(4):14-20.
- [7] 马元学,陈涛,雒旭亮.-101℃用3.5Ni低温钢焊接工艺研究[J].化工机械,2015(3):5.
- [8] 刘东风,杨秀利,侯利锋,等.液化天然气储罐用超低温9Ni钢的研究及应用[J].钢铁研究学报,2009,21(9):1-5.
- [9] BANNYKH O A, BLINOV V M, KOSTINA M V. Effect of copper and nickel on strength and toughness of ageing austenitic Ni-Mn-Cu-V steels [J]. Russian Metallurgy, 1992(6):62-67
- [10] HATANAKA H, IDO N, FURIKOMA M, et al. Signal processing method based on wavelet transform for testing of 9% ni steel welds using ultrasonic time-of-flight-diffraction technique [J]. Hihakai Kensa (Journal of NDI), 2004, 53(2):88-92.
- [11] KAMO T, ARIMOCHI K, KAWABATA T, et al. Development of 7% Ni-TMCP steel plate for LNG storage tanks [J]. International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 2011, 44359: 113-122.
- [12] KIM Y W, JIN OH D, LEE J M, et al. An experimental study for fatigue performance of 7% nickel steels for type b liquefied natural gas carriers [J]. Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 2016, 138(3): 31401.
- [13] 黄维,高真凤,张志勤.Ni系低温钢现状及发展方向[J].鞍钢技术,2013(1):10-14.
- [14] MOSZNER F, POVODEN-KARADENIZ E, POGATSCHER S, et al. Reverse $\alpha' \rightarrow \gamma$ transformation mechanisms of martensitic Fe-Mn and age-hardenable Fe-Mn-Pd alloys upon fast and slow continuous heating

- [J]. *Acta Materialia*, 2014, 72: 99-109.
- [15] 杨壹, 杨浩坤, 何强, 等. 时效热处理对 Fe-Mn-Al-C 轻质高锰钢拉伸和冲击性能的影响[J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(2): 303-309.
- [16] WANG M, LIU Z Y, LI C G. Correlations of Ni contents, formation of reversed austenite and toughness for Ni-containing cryogenic steels[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2017, 30(3): 238-249.
- [17] NORSTRÖM L Å. The relation between microstructure and yield strength in tempered low-carbon lath martensite with 5% nickel [J]. *Metal Science*, 1976, 10(12): 429-436.
- [18] SONG Y Y, PING D H, YIN F X, et al. Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe-13% Cr-4% Ni-Mo martensitic stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(3): 614-618.
- [19] FONDA R W, SPANOS G. Effects of cooling rate on transformations in a Fe-9 pct Ni steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(13): 5982-5989.
- [20] SPEICH G R, DABKOWSKI D S, PORTER L F. Strength and toughness of Fe-10Ni alloys containing C, Cr, Mo, and Co[J]. *Metallurgical Transactions*, 1973, 4(1): 303-315.
- [21] NAKADA N, SYARIF J, TSUCHIYAMA T, et al. Improvement of strength - ductility balance by copper addition in 9% Ni steels [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 374(1-2): 137-144.
- [22] 李建华, 吴开明, 邱金鳌. Ti 微合金化对 3.5Ni 钢低温韧性的影响[J]. *武汉科技大学学报*, 2012, 35(3): 169-173.
- [23] 刘国权, 王贵, 沈稚伟, 等. 3.5%Ni 低温用钢板控制轧制控制冷却的研究[J]. *钢铁*, 1992(7): 30-34.
- [24] 刘海生, 李敬, 王会刚, 等. 热处理对不同碳含量 3.5Ni 钢力学性能和低温韧性的影响[J]. *金属热处理*, 2021, 46(10): 182-186.
- [25] 杜林. 热处理工艺对 3.5%Ni 和 9%Ni 钢低温韧性影响的研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2018.
- [26] 胡素坤, 鲁彦平. 国产 5Ni 钢性能和组织结构与热处理工艺关系的研究[J]. *材料开发与应用*, 1989(1): 1-5.
- [27] 朱莹光, 敖列哥, 侯家平, 等. 5%Ni 钢热处理工艺研究[J]. *鞍钢技术*, 2014(1): 34-37.
- [28] KIM J I, SYN C K, MORRIS J W. Microstructural sources of toughness in QLT-treated 5.5 Ni cryogenic steel[J]. *Metallurgical Transactions A*, 1983, 14(1): 93-103.
- [29] KANG S M, KWON H. Fracture behavior of intercritically treated complex structure in medium-carbon 6Ni steel [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1987, 18(9): 1587-1592.
- [30] YANO S, SAKURAI H, MIMURA H, et al. Effect of heat treatment in the ferrite-austenite region on notch toughness of 6% nickel steel [J]. *Tetsu-to-Hagane*, 1973, 59(6): 752-763.
- [31] HAGA H. The stability of reverted austenite in 6% nickel steel [J]. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1973, 13(2): 141-144.
- [32] FURUYA H, SAITOH N, TAKAHASHI Y, et al. Development of 6% nickel steel for LNG storage tanks [J]. *International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*, 2011, 44359: 327-331.
- [33] KAGAYA T, FURUYA H, KAMO T, et al. New steel plate for LNG storage tank [C]. Abu Dhabi: Society of Petroleum Engineers, 2016.
- [34] 朱莹光, 侯家平, 张宏亮. 7Ni 钢同 9Ni 钢性能与微观组织的对比分析[C]. 鞍山: 鞍钢集团钢铁研究院, 2016: 34-42.
- [35] 刘文斌, 战国锋, 黄峰. 回火温度对 7Ni 钢组织和性能的影响[J]. *金属热处理*, 2020, 45(12): 63-68.
- [36] PAN T, ZHU J, SU H, et al. Ni segregation and thermal stability of reversed austenite in a Fe-Ni alloy processed by QLT heat treatment [J]. *Rare Metals*, 2015, 34(11): 776-782.
- [37] WU S J, SUN G J, MA Q S, et al. Influence of QLT treatment on microstructure and mechanical properties of a high nickel steel [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2013, 213(1): 120-128.
- [38] 谢章龙, 刘振宇, 陈俊, 等. 9Ni 钢薄板的奥氏体化温度及强韧化因素分析[J]. *钢铁研究学报*, 2011, 23(9): 37-41.
- [39] XIE Z J, YUAN S F, ZHOU W H, et al. Stabilization of retained austenite by the two-step intercritical heat treatment and its effect on the toughness of a low alloyed steel [J]. *Materials & Design*, 2014, 59: 193-198.
- [40] 杨跃辉. 9Ni 钢断裂过程中的裂纹扩展行为[J]. *金属热处理*, 2015, 40(12): 177-180.
- [41] 张坤, 唐荻, 武会宾. 逆转变奥氏体对 9Ni 钢低温冲击韧度的影响[J]. *热加工工艺*, 2012, 41(8): 177-179.
- [42] 曲璇, 赵阳, 习小慧, 等. 一种低碳含钒超高强度高锰 TRIP 钢组织性能的研究[J]. *轧钢*, 2021, 38(6): 19-24.
- [43] 赵宏禹, 刘荣佩, 王长军, 等. QLT 与 QT 热处理工艺对 9Ni 低温钢性能的影响[J]. *金属热处理*, 2018, 43(12): 100-104.
- [44] 谢章龙, 苏波, 吴俊平, 等. 大厚度 9Ni 钢的开发及应用研究[J]. *宽厚板*, 2020, 26(6): 6-9.
- [45] KANG J, WANG C, WANG G D. Microstructural characteristics and impact fracture behavior of a high-strength low-alloy steel treated by intercritical heat treatment [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 553: 96-104.
- [46] ZHU J, DING R, HE J, et al. A cyclic austenite reversion treatment for stabilizing austenite in the medium manganese steels [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 136: 6-10.
- [47] FULTZ B, MORRIS J W. The mechanical stability of

- precipitated austenite in 9Ni steel [J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16(12): 2251-2256.
- [48] HOU W, LIU Q, WEN H, et al. Effect of cyclic intercritical tempering on the microstructure and mechanical properties of a low-carbon Cu-bearing 7Ni steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(8): 3981-3995.
- [49] 张玉妥, 李丛, 王培, 等. 9Ni钢拉伸性能的同时辐射高能X射线原位研究[J]. 金属学报, 2016, 52(4): 403-409.
- [50] 李荣斌, 秦品强, 陈永强, 等. 不同两相区淬火温度对9Ni钢组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(7): 18-22.
- [51] 狄国标, 周砚磊, 麻庆申, 等. 镍含量对海洋平台用钢组织性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2012, 24(6): 52-56.
- [52] 田金龙, 沈少波, 侯全起, 等. 碳钢表面有机硅-铝粉复合涂层耐高温耐海水腐蚀性能的研究[J]. 材料研究与应用, 2018, 12(4): 261-266.
- [53] 刘旭霞, 刘希武, 崔新安, 等. LNG储罐海水试压过程中9Ni钢的阴极保护电位[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(5): 347-353.
- [54] 王昊, 翟爱峰, 王翔, 等. 不同电解温度下NiFe₂O₄基金属陶瓷惰性阳极的熔盐腐蚀行为[J]. 材料研究与应用, 2015, 9(2): 85-90.
- [55] MATTOS O, ASSIS K D, ZEEMANN A, et al. Behavior of 9Ni steel in the presence of aqueous solutions containing CO₂ and H₂S [J]. Corrosion-Houston Tx, 2016, 73(3): 2198.
- [56] HUANG Z, CAI Y, MU W, et al. Effects of laser energy allocation on weld formation of 9%Ni steel made by narrow gap laser welding filled with nickel based alloy [J]. Journal of Laser Applications, 2018, 30(3): 320131-320140.
- [57] BOOMAN J, FAZZINI P, LUIS OTEGUI G J. On-site determination of an uncommon cracking mechanism due to composition gradients in a nickel steel weld [J]. Engineering Failure Analysis, 2016, 60: 442-451.
- [58] ZHU Y, MU W, CAI Y, et al. A novel high-efficient welding technology with rotating arc assisted by laser and its application for cryogenic steels [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021(2): 68.
- [59] CHEN QY, ZHANG WN, TANG S, et al. Microstructural heredity of Ni-containing cryogenic steel and its effect on the toughness at 77K [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 832: 142441-.
- [60] CHEN Q Y, ZHANG W N, REN J K, et al. Process routes of low-ni liquefied natural gas tank steel with excellent cryogenic toughness [J]. Steel Research International, 2021, 92(10): 10-20.
- [61] MU W, CAI Y, WANG M. Effect of precipitates on the cryogenic fracture toughness of 9%Ni steel flux cored arc weld [J]. Materials Science and Engineering A, 2021(3): 141418.
- [62] 鲁广胜. 临界区淬火对9%Ni钢的元素偏析及低温韧性的影响[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2019.
- [63] 戚桓, 刘志敏, 李维娟, 等. 基于生产大数据的HRB400E钢筋屈服强度波动调控[J]. 辽宁科技大学学报, 2021, 44(1): 1-7.

Research Progress on the Influence of Nickel on Microstructure Evolution and Comprehensive Mechanical Properties of Low Temperature Steel

WANG Dihe¹, PANG Qihang^{1*}, LI Weijuan¹, DU Lin², SHI Jinming¹, HUO Yu¹, ZHAO Xingyu¹

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2. State Key Laboratory of Metal Materials for Marine Equipment and Their Applications, Anshan 114009, China)

Abstract: Nickel-based low temperature steel has become a high-performance material for low cost manufacturing of steel for low-temperature liquefied gas storage tanks due to its good performance. This article surveys the existing studies on nickel-based low temperature steel, summarizes the role of alloying elements such as C, Si, Mn and Ni in the composition design of nickel-based low temperature steel, confirms the reversed austenite is the microstructure that determines the cryogenic toughness of nickel-based low temperature steel, and analyzes the influence of different heat treatment processes on the microstructure and properties of the steel. From the perspectives of component design, microstructure composition, preparation process and mechanical property optimization, the influence of nickel element on the structural properties of low-temperature steel is revealed, and "customized" preparation of its macro-mechanical properties is achieved. Finally, based on the current research status of nickel-based low temperature steel, the future development direction of 9Ni steel is prospected, providing theoretical support for the research and application of high-quality nickel-based low-temperature steel in my country.

Keywords: nickel-based low temperature steel; microstructure; mechanical properties; cryogenic toughness

(学术编辑: 褚欣)