



高锰奥氏体低温钢发展现状、成分设计及 热处理焊接工艺分析

徐 浩¹, 刘建华¹, 刘洪波², 刘 颖², 李 民², 何 杨¹

(1 北京科技大学高效轧制与智能制造国家工程研究中心, 北京 100083; 2 河钢材料院, 石家庄 050023)

摘 要:以价格低廉的 Mn 替代价格较为昂贵的 Ni, 研发新型无 Ni 低温钢, 已成为液化天然气(LNG)储罐用钢当前研究的新热点。本文依次介绍低温钢的概念和特点, 以及高锰奥氏体低温钢国内外的发展现状, 并详细列举了国家与团体标准中关于高锰奥氏体低温钢成分及性能的要求。综合分析不同元素对高锰奥氏体低温钢力学性能的影响, 表明 Fe-24Mn-0.45C-3Cr-0.5Cu 系高锰奥氏体低温钢综合性能优异, 可作为高锰奥氏体低温钢成分体系优化设计参考依据。研究表明, 适当热处理可有效提升高锰钢低温韧性, 而采用保护金属电弧焊后的焊缝低温韧性要优于埋弧焊, 尽管两者屈服强度和抗拉强度无较大差别。

关键词:LNG; 高锰奥氏体低温钢; 成分设计; 热处理; 焊接

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00227 **中图分类号:**TF642; TG161

Composition Design and Heat Treatment Welding Process Analysis of High-manganese Austenitic Cryogenic Steel

Xu Hao¹, Liu Jianhua¹, Liu Hongbo², Liu Yin², Li Min², He Yang¹

(1 National Engineering Research Center for Advanced Rolling and Intelligent Manufacturing, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Material Technology Research Institute, HBIS Group, Shijiazhuang 050023, China)

Abstract: A new type of Ni-free cryogenic steel has been developed by replacing the more expensive Ni with low-cost Mn, which has become a new hot spot in the current research of steel for liquefied natural gas (LNG) storage tanks. The concept and characteristics of cryogenic steel are introduced in the beginning and then the research of high manganese austenitic cryogenic steel at home and abroad are introduced in this paper. In addition, the requirements on composition and properties of high manganese austenitic cryogenic steel in national and group standards are listed in detail. By comprehensive analysing the effects of different elements on the mechanical properties of high manganese austenitic cryogenic steel, it is concluded that Fe-24Mn-0.45C-3Cr-0.5Cu series high manganese austenitic cryogenic steel has excellent comprehensive properties, and can be used as a reference for the optimization of composition of high manganese austenitic cryogenic steel design. For the welding process, heat treatment can effectively improve the low temperature toughness of high manganese steel. And the research shows that considering the low temperature toughness, shielded metal arc welding has better effect than that of submerged arc welding, although there is no big difference between yield strength and tensile strength

Key Words: LNG; High-manganese Austenitic Cryogenic Steel; Composition Design; Heat Treatment; Weld

近年来,环境保护理念越来越深入人心,天然气作为一种高效且清洁的能源备受全球重视^[1]。液化天然气(LNG)作为一种安全、环保、经济和易于运输的能源,被广泛认为是从化石能源时代到清洁能源时代的过渡能源^[2]。虽然全球天然气资源丰富,但是天然气储产区域分布不协调,导致全球市场普遍存在天然气供应、储运不足的困难。2022年,全球LNG贸易占天然气贸易46.3%,同比增加5.1%,全球LNG运输船的需求不断增长,根据目前LNG价

格和未来的工厂项目开发速度、需求等,韩国造船海洋(KSOE)预测LNG运输船的缺口将持续到2030年。

中国“十四五”规划和2035年远景目标纲要中提出推进大型LNG船舶研发应用,推动高品质特殊钢材取得突破,这对制造LNG储罐罐体的关键材料LNG储罐用钢提出了巨大需求。目前,国内LNG储罐用钢以国产9Ni低温钢(又称9%Ni钢、9Ni钢)为主,但中国属于贫Ni国家,每年60%的Ni仍需进

基金项目:河北省中央引导地方科技发展资金项目(No.216Z1009G);河北省自然科学基金资助项目(No. E2021318004)

作者简介: 徐 浩(1996—),男,博士; **E-mail:**1839502890@qq.com; **收稿日期:**2023-11-08

通信作者: 刘建华(1966—),男,博士,教授,博士生导师; **E-mail:**liujianhua@metall.ustb.edu.cn

口。为此,以价格低廉的Mn替代价格较为昂贵的Ni,研发出一种新型无Ni低温钢,已成为LNG储罐用钢当前的重要研究方向。高锰奥氏体低温钢具有强度高、焊接性优良、低成本的优势,是今后LNG储罐用钢极具竞争力的首选材料,其应用前景不可估量,已成为世界各国的研究热点。

1 低温钢简介

一般金属或合金材料在低于某一临界温度时,强度急剧升高,塑性急剧下降,材料的失效形式由塑性断裂转变为脆性断裂,出现韧脆转变点^[3-4],无法在低温环境下服役。低温钢是指服役温度低于某一特定温度的钢材,一般应用于生产和储运各类液化气体,例如液化石油气、液化天然气、液氮、液氧、液氨等^[5]。受使用环境特殊性的限制,低温钢在低温条件下必须具有一定的韧性、强度及关键的低温冲击吸收能量。低温冲击吸收能量是指在较低温度条件下材料吸收塑性变形功和断裂功的能力,低温冲击吸收能量值越高,材料低温韧性越好。

在国标GB/T 24510—2017要求的低温钢中,9Ni钢在强度、冲击温度及冲击吸收能量等方面要求最为苛刻,这是因为9Ni钢一般用于LNG的储存与运输,而LNG储罐必须频繁地承受室温至-165℃左右装载、卸载,故LNG储罐用钢必须具有优异的低温韧性及抗温差变形能力。早期国际海事组织规定,船用低温LNG储罐只能使用奥氏体铁-镍合金、奥氏体不锈钢、9%Ni钢、5%Ni钢及铝合金等材料,2018年新增高锰钢(又称高锰奥氏体低温钢)。相对于奥氏体不锈钢和奥氏体铁-镍合金,9Ni钢成本较低,而与铝合金相比,9Ni钢又具有更好的力学性能,因此,目前9Ni钢被广泛用于LNG储罐设备。但现阶段研究表明,高锰奥氏体低温钢的低温韧性、耐疲劳性、耐腐蚀性等性能与目前广泛应用的9Ni钢相当,塑性优于9Ni钢,材料成本约为9Ni钢的1/3,建造成本仅为9Ni钢的1/10左右^[6]。因此,采用高锰钢代替9Ni钢作为LNG储罐用钢已成为当前的研究热点。

2 高锰奥氏体低温钢发展现状

2.1 国外发展现状

国外关于无镍高锰钢的研究,最早可追溯到20世纪70年代,Haddick等^[7]研究的16Mn-13Cr无镍低温钢。至80年代,Charles等^[8]研究发现无镍23Mn-5Al-0.2C钢在-196℃下的冲击功可达190J,具有优

异的低温韧性;20世纪90年代,Grikurov等^[9]研究了Fe-(20~50)Mn-(0~15)Cr-(0.05~0.45)N钢的低温力学性能,结果表明,将氮含量控制在0.25%,Cr-Mn合金在-196℃下的低温力学性能最佳。20世纪的研究验证了实验室条件下高锰钢用于低温环境的可行性,但受制于当时高锰钢冶炼工艺及生产成本,高锰钢未能大规模应用。进入21世纪,浦项率先对高锰奥氏体低温钢进行研发并推广^[10];2014年,高锰奥氏体低温钢被韩国工业标准(KS)收录;2015年,浦项研发的高锰奥氏体低温钢已实现批量生产,并成功应用于LNG储罐^[11];2017年,高锰奥氏体低温钢被美国材料与试验协会(ASTM)收录;2018年,高锰奥氏体低温钢被国际标准组织ISO收录。

2.2 国内发展现状

20世纪70年代,为摆脱对国外技术的依赖并减少铬镍资源的使用,国内陆续开发出一系列使用温度为-120~-45℃的无Ni低温钢,这些钢原计划应用于一氧化碳蒸发器、甲烷冷凝器、乙烯分离器、脱碳塔和二氧化碳解吸塔等低温设备上,但受限于当时的技术及产业条件,实际应用很少。浦项成功研发并推广LNG用高锰奥氏体低温钢后,国内再次掀起一轮研究热潮。2017年,舞阳钢铁公司研发出LNG用高锰奥氏体低温钢^[12];2020年,中国特钢企业协会发布T/SSEA 0060—2020《低温压力容器用高锰奥氏体钢板》团体标准。2021年,中国船级社发布GD28—2021《高锰奥氏体低温钢应用指南》。目前,舞钢集团已成功试制高锰奥氏体低温钢8~20mm钢板,其主要力学性能指标完全满足标准要求且有一定的富余量^[13],但在高锰奥氏体低温钢连铸生产过程中,发现铸坯易出现表面裂纹等质量问题,严重制约着高锰奥氏体低温钢的连铸工业化生产^[14]。

2.3 高锰奥氏体低温钢标准比较

中国特钢企业协会、中国船级社、ISO国际标准组织及美国ASTM(以下简称四项标准)对高锰奥氏体低温钢的成分要求略有不同,详见表1,其中中国特钢企业协会对高锰奥氏体低温钢的P、S含量要求最为严格,除此之外四项标准对于其他元素含量的要求一致。

表2详细列举了四项标准对高锰钢力学性能的要求及国标对9Ni钢力学性能要求。低温冲击吸收能量方面,中国特钢企业协会的要求最高,中国船

表 1 高锰奥氏体低温钢化学成分要求(质量分数)

Table 1 Chemical composition requirements of high-manganese austenitic cryogenic steel										%
标准号	标准组织	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	B	N
T/SSEA 0060—2020	中国特钢企业协会	0.35 ~ 0.55	0.10 ~ 0.50	22.50 ~ 25.50	≤0.012	≤0.005	3.00 ~ 4.00	0.30 ~ 0.70	≤0.005	≤0.050
GD28—2021	中国船级社	0.35 ~ 0.55	0.10 ~ 0.50	22.50 ~ 25.50	≤0.030	≤0.010	3.00 ~ 4.00	0.30 ~ 0.70	≤0.005	≤0.050
ISO 21635:2018	ISO 国际标准组织	0.35 ~ 0.55	0.10 ~ 0.50	22.50 ~ 25.50	≤0.030	≤0.010	3.00 ~ 4.00	0.30 ~ 0.70	≤0.005	≤0.050
A1106M—17	美国 ASTM	0.35 ~ 0.55	0.10 ~ 0.50	22.50 ~ 25.50	≤0.030	≤0.010	3.00 ~ 4.00	0.30 ~ 0.70	≤0.005	≤0.050

表 2 高锰奥氏体低温钢及 9Ni 钢力学性能要求

Table 2 Mechanical property requirement of high-manganese austenitic cryogenic steel and 9Ni steel							
标准号	牌号	标准组织	25 ℃拉伸试验			-196 ℃冲击试验	
			抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	断后伸长率/%	冲击吸收能量/J	
T/SSEA 0060—2020	45Mn24Cr4CuDR	中国特钢企业协会	800 ~ 970	≥400	≥22	≥80	
GD28—2021	HMA400	中国船级社	800 ~ 970	≥400	≥22	≥41	
ISO 21635:2018	—	ISO 国际标准组织	800 ~ 970	≥400	≥22	≥41	
A1106M—17	A1106 Mn25	美国 ASTM	800 ~ 970	≥400	≥22	≥27	
GB/T 24510—2017	9Ni	中国国家标准	680 ~ 820	≥575	≥18	≥80	
IGC—2022	9Ni	国际海事组织	≥690	≥510	≥15	≥41	

级社与 ISO 次之, ASTM 要求最低, 且后三家均低于国标对 9Ni 钢低温冲击吸收能量要求。国际海事组织的《国际散装运输液化气体船舶构造和设备规则》(以下简称《IGC 规则》)中对 LNG 储罐用 9Ni 钢的低温冲击吸收能量要求为试验温度-196 °C, 冲击吸收能量不低于 41 J; 参考《IGC 规则》, 美国 ASTM 标准关于高锰钢低温冲击吸收能量要求不及《IGC 规则》中关于 9Ni 钢低温冲击吸收能量的要求。

屈强比是指钢材屈服强度与抗拉强度的比值, 其大小反映钢材发生塑性变形时抵抗应力集中的能力。屈强比越低, 钢材断裂前产生稳定塑性变形的能力越高, 钢材越能够将塑性变形均匀分布到较广的范围, 作为结构部件也就越安全^[15]。9Ni 钢的低温冲击吸收能量与低屈强比在成分设计上往往相互冲突不可兼得^[16]。由表 2 可知, 国标中 9Ni 钢的屈强比最小值为 0.70 (计算方法: 通过标准要求最小屈服强度除以最大抗拉强度), 而四项标准中高锰钢的屈强比最小值为 0.41, 显著小于 9Ni 钢, 在满足低温冲击吸收能量的条件下, 高锰钢可作为 9Ni 钢的合格替代品。

3 高锰奥氏体低温钢成分优化设计

高锰奥氏体低温钢的基本设计思路为通过“Mn”代“Ni”, 同时添加适量 C、Si、Cr、Cu 等合金元素, 保证钢的力学性能^[17-19]。高锰奥氏体低温钢的成分设计原理是依据变形机制随层错能 (Stacking Fault Energy, SFE) 变化而变化的特点, 调节元素含

量使高锰钢变形机制为孪生诱导塑性变形 (TWIP), 从而得到具有低温下高强度与高韧性特性的高锰钢, 而合金化是调整钢的 SFE 从而调整机械性能的理想方法, 具体成分优化设计如下。

(1) 碳

研究表明, C 元素可提高高锰钢屈服强度, 但這些研究多集中在汽车工业用高锰钢中, 碳对高锰奥氏体低温钢力学性能影响需要进一步明确。Ren 等^[20]对比了 0.6% 与 0.8% 碳含量对高锰奥氏体低温钢强度及低温韧性的影响, 结果表明, 钢的屈服强度及抗拉强度随碳含量降低而降低, 其中 0.6% C 钢的屈服强度为 503 MPa, 抗拉强度为 867 MPa, 0.8% C 钢的屈服强度较 0.6% C 钢提升 121 MPa, 两种钢均具有优异且相似的低温冲击吸收能量 (>120 J)。Ren 等分析认为 0.8% C 钢的屈服强度提升来自碳元素的固溶强化和析出强化作用。但研究表明, 钢中碳含量越高, 焊接过程中热影响区越容易产生裂纹^[21], 而降低碳含量对低温冲击吸收能量影响较小。四项标准对高锰奥氏体低温钢的力学性能要求为屈服强度 ≥400 MPa, 抗拉强度为 800 ~ 970 MPa, 均低于 Ren 研究中的数据, 因此, 四项标准制定的碳含量范围低于 Ren 的研究范围。

(2) 锰

有研究表明, 锰元素含量会影响高锰钢的低温韧性, 且钢的层错能随锰含量增加而增加^[22], 因此, 需要通过控制锰含量来控制高锰钢在低温下的韧

性和变形机制。Tang等^[22]计算了Fe-13Mn-0.9C、Fe-22Mn-0.9C以及Fe-30Mn-1.0C三种钢SFE值并实验测量了他们的低温韧性,结果表明,Fe-22Mn-0.9C钢的低温韧性最好。SuSohn等^[23]测量了Fe-(19-22)Mn-(0-2)Al四种高锰钢的低温韧性,结果表明,22Mn2Al钢低温韧性高于其他钢种。Kim等^[24]研究了Fe-(22-26)Mn-0.4C钢的低温韧性,发现22Mn、24Mn、26Mn钢低温下变形机制为TWIP效应。为保证高锰奥氏体低温钢的低温韧性主要来源于奥氏体产生的TWIP机制,同时将SFE控制在合理范围内,四项标准制定的 $w[\text{Mn}]$ 为22.50%~25.50%。

(3) 铜

传统高锰钢中并不添加铜元素,但铜可调节钢的SFE且性价比较高,故被考虑添加到高锰奥氏体低温钢中。Kim等^[25]研究对比了Fe-22Mn-0.45C-1Al(Base)、Fe-22Mn-0.45C-1Al-1Ni(1Ni)及Fe-22Mn-0.45C-1Al-1Cu(1Cu)钢的低温韧性,发现随着温度降低,Base钢、1Ni钢中出现了TRIP效应,而在1Cu钢中没有TRIP效应,TRIP效应导致Base钢、1Ni钢的延展性低于1Cu钢,经计算添加1%Cu可显著提升6.7%高锰钢低温冲击吸收能量。Tang等^[26]在Fe-24Mn-4Cr-0.5C钢中添加0.5%Cu^[27]及1%Cu后发现,SFE随着Cu的添加而增加,并随着温度的下降而线性下降。在25~-196℃范围内Cu的添加可有效提高钢的屈服强度和伸长率,同时增加钢的SFE,推迟马氏体的形成,但添加0.5%Cu对力学性能提升效果显著,1%Cu的提升效果与0.5%Cu相似,因此四项标准将 $w[\text{Cu}]$ 要求为0.30%~0.70%。

(4) 铝

研究表明,铝元素可增加高锰钢低温下奥氏体的稳定性^[28],进而影响钢的低温韧性^[23]。Kim等^[29]研究了4Al和5Al含量的Fe-23Mn-0.4C钢低温冲击吸收能量,结果表明,4Al钢在-196℃下吸收能量超过100J,证实了添加Al可提升高锰钢的低温韧性,但也有研究表明,Al会使钢的低温韧性降低、导致钢在焊接过程出现液态金属脆化,甚至影响连铸生产^[30]。因此,四项标准均未对铝含量做出明确要求。

(5) 铬

铬元素可减少晶界处Mn的偏析,降低高锰钢沿晶断裂的趋势,同时对高锰钢抗高周疲劳的能力有一定提升作用^[31],亦被考虑在高锰奥氏体低温钢

中。Lee等^[32]研究了0%、3%及6%三种Cr含量对Fe-24Mn-0.45C钢低温韧性的影响,结果表明,-196℃下6%Cr钢的冲击吸收能量最高,3%Cr钢次之,且两者均远高于0%Cr钢。但铬含量由0增长至3%时的低温韧性增幅远大于3%至6%的增幅,且3%铬含量高锰钢低温冲击吸收能量已达到120J,高于四项标准要求,考虑合金化成本,四项标准将 $w[\text{Cr}]$ 要求为3.00%~4.00%。

(6) 微量元素

何金珊等^[33]研究了0.05%Nb对Fe-26.6Mn-4.5Al-0.2C钢的影响,经热处理后,加入0.05%Nb的高锰钢低温冲击吸收能量提高了80~120J。Chen等^[34]在Fe-24Mn-0.4C-4Cr-0.5Cu钢中分别添加 $w[\text{Nb}]$ 为0.05%、0.10%、0.19%及0.29%并与无Nb钢进行对比,结果表明,含铌钢在-196℃的低温冲击吸收能量明显下降,且高锰钢的低温韧性随铌含量的增加而降低。钒微合金化可通过晶粒细化和析出强化两种方式来提高高锰奥氏体带钢的强度^[35]。Ren等^[36]研究了钒对Fe-24Mn-0.6C-1.9Al高锰奥氏体低温钢的影响,发现当钒添加量为0.31%时,钢的屈服强度略有提高,当 $w[\text{V}]$ 添加量为0.60%时,钢的屈服强度可大幅提高113MPa,而与此同时,钢的低温韧性仍可达到121J的较高水平。

(7) 成分优化分析

四项标准对高锰奥氏体低温钢元素含量范围要求较为宽泛,根据现有文献记载,高锰奥氏体低温钢的力学性能数据见表3,结合四项标准要求,从室温抗拉强度、室温屈服强度及低温冲击吸收能量三个角度对高锰奥氏体低温钢成分进行优化分析。图1~3分别为抗拉强度(25℃)、屈服强度(25℃)及冲击吸收能量(-196℃)分布图。

图1至图3中,同时满足四项标准关于屈服强度、抗拉强度及冲击吸收能量(27J)要求的高锰低温钢有8种,分别为:Fe-19Mn-2Al-0.45C、Fe-22Mn-2Al-0.46C、Fe-24Mn-0.45C-3Cr、Fe-24Mn-0.45C-6Cr、Fe-24Mn-0.4C-4Cr-0.5Cu-0.29Nb、Fe-24Mn-0.6C-2Al、Fe-24Mn-0.6C-1.9Al-0.3V及Fe-24Mn-0.6C-1.9Al-0.6V。参照中国特钢企业协会标准,将低温冲击吸收能量要求提高至80J,则上述8种钢中排除Fe-19Mn-2Al-0.45C和Fe-22Mn-2Al-0.46C两种钢,根据4项标准对成分要求,再排除Fe-24Mn-0.6C-2Al、Fe-24Mn-0.45C-6Cr、Fe-24Mn-0.6C-1.9Al-0.3V及Fe-24Mn-0.6C-1.9Al-0.6V,仅余2种钢满足

表 3 高锰奥氏体低温钢成分及力学性能
Table 3 Composition and mechanical properties of high-manganese austenitic cryogenic steel

牌号	屈服强度/MPa		抗拉强度/MPa		冲击吸收能量/J	
	25 °C	-196 °C	25 °C	-196 °C	25 °C	-196 °C
Fe-24Mn-0.6C-2Al ^[20]	503 ± 28	—	867 ± 21	—	—	121 ± 5
Fe-24Mn-0.8C-2Al ^[20]	624 ± 30	—	1035 ± 27	—	—	123 ± 6
Fe-13Mn-0.9C ^[22]	—	—	—	—	217.6	19.6
Fe-22Mn-0.9C ^[22]	—	—	—	—	224.9	140.9
Fe-30Mn-1.0C ^[22]	—	—	—	—	203.1	48.6
Fe-19Mn-0.45C ^[23]	438 ± 39	680 ± 51	1087 ± 10	1477 ± 17	83.4 ± 1.6	10.3 ± 0.2
Fe-22Mn-0.45C ^[23]	435 ± 44	646 ± 6	997 ± 30	1509 ± 54	87.6 ± 3.2	16.8 ± 0.9
Fe-19Mn-2Al-0.45C ^[23]	446 ± 27	759 ± 8	843 ± 16	1355 ± 30	84.2 ± 1.6	36.6 ± 0.4
Fe-22Mn-2Al-0.46C ^[23]	442 ± 65	811 ± 14	828 ± 13	1403 ± 9	90.7 ± 1.1	42.0 ± 0.2
Fe-22Mn-0.4C ^[24]	334	528	879	1338	146	62
Fe-24Mn-0.4C ^[24]	314	574	843	1288	118	57
Fe-26Mn-0.4C ^[24]	322	598	802	1275	83	40
Fe-22Mn-0.45C-1Al ^[25]	358 ± 13	697 ± 4	793 ± 3	1375 ± 11	175 ± 4	118 ± 3
Fe-22Mn-0.45C-1Al-1Ni ^[25]	379 ± 9	713 ± 5	799 ± 3	1353 ± 12	211 ± 7	133 ± 4
Fe-22Mn-0.45C-1Al-1Cu ^[25]	406 ± 5	723 ± 36	785 ± 6	1322 ± 30	202 ± 3	126 ± 1
Fe-24Mn-4Cr-0.5C ^[26]	336	700	930	1361	—	—
Fe-24Mn-4Cr-0.5C-0.5Cu ^[26]	442	760	918	1312	—	—
Fe-24Mn-4Cr-0.5C-1Cu ^[26]	457	793	876	1323	—	—
Fe-23Mn-0.3C ^[28]	366	—	929	—	109.8	44.8
Fe-22Mn-0.6C ^[28]	475	—	1081	—	80.5	60.5
Fe-31Mn-0.2C ^[28]	418	—	693	—	89.3	65.4
Fe-31Mn-0.2C-1Al ^[28]	461	—	623	—	72.5	56.6
Fe-23Mn-0.4C-4Al ^[29]	472	—	736	—	164	105.8
Fe-23Mn-0.4C-5Al ^[29]	490	—	797	—	164	35.7
Fe-24Mn-0.45C ^[32]	394 ± 14	710 ± 10	877 ± 17	1431 ± 12	259 ± 2	62 ± 5
Fe-24Mn-0.45C-3Cr ^[32]	443 ± 5	863 ± 11	880 ± 4	1459 ± 4	249 ± 3	123 ± 8
Fe-24Mn-0.45C-6Cr ^[32]	479 ± 10	924 ± 25	883 ± 2	1471 ± 26	234 ± 7	146 ± 2
Fe-26.6Mn-4.5Al-0.2C-0.05Nb-0.2Mo ^[33]	442	—	658	—	—	148
Fe-24Mn-0.4C-4Cr-0.5Cu ^[34]	330	—	860	—	—	155
Fe-24Mn-0.4C-4Cr-0.5Cu-0.05Nb ^[34]	330	—	860	—	—	126
Fe-24Mn-0.4C-4Cr-0.5Cu-0.1Nb ^[34]	330	—	860	—	—	120
Fe-24Mn-0.4C-4Cr-0.5Cu-0.19Nb ^[34]	360	—	860	—	—	115
Fe-24Mn-0.4C-4Cr-0.5Cu-0.29Nb ^[34]	448	—	904	—	—	117
Fe-24Mn-0.6C-1.9Al ^[36]	390 ± 13	802 ± 7	804 ± 10	1409 ± 6	—	155 ± 3
Fe-24Mn-0.6C-1.9Al-0.3V ^[36]	421 ± 14	841 ± 16	852 ± 3	1430 ± 11	—	154 ± 7
Fe-24Mn-0.6C-1.9Al-0.6V ^[36]	503 ± 28	986 ± 23	867 ± 21	1527 ± 15	—	121 ± 5

注：不同学者在生产实验用钢时冶炼轧制工艺不尽相同，在表中未明确标出

成分、力学性能及冲击吸收能量大于 80 J 的要求，这 2 种钢的成分及力学性能见表 4。

考虑合金化成本，根据表 4 及前人研究，在满足

四项标准成分要求下，本研究提出 Fe-24Mn-0.45C-3Cr-0.5Cu 系高锰奥氏体低温钢可作为 LNG 储罐用高锰奥氏体低温钢成分优化设计的重要参考。其

表 4 高锰奥氏体低温钢的标准要求
Table 4 Standard requirements for high manganese austenitic low temperature steel

牌号	屈服强度/MPa		抗拉强度/MPa		冲击吸收能量/J	
	25 °C	-196 °C	25 °C	-196 °C	25 °C	-196 °C
Fe-24Mn-0.45C-3Cr ^[32]	443 ± 5	863 ± 11	880 ± 4	1459 ± 4	249 ± 3	123 ± 8
Fe-24Mn-0.4C-4Cr-0.5Cu-0.29Nb ^[34]	448	—	904	—	—	117

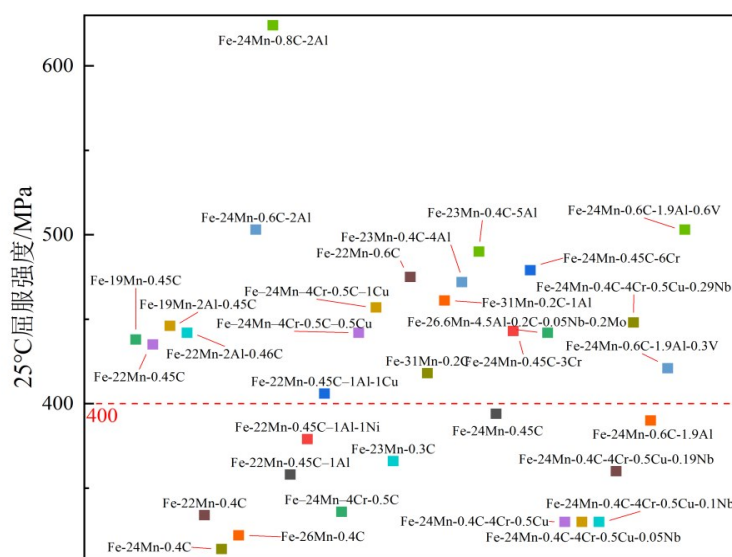


图 1 高锰奥氏体低温钢 25 °C 屈服强度分布图

Fig. 1 25 °C yield strength distribution of high-manganese austenitic cryogenic steel

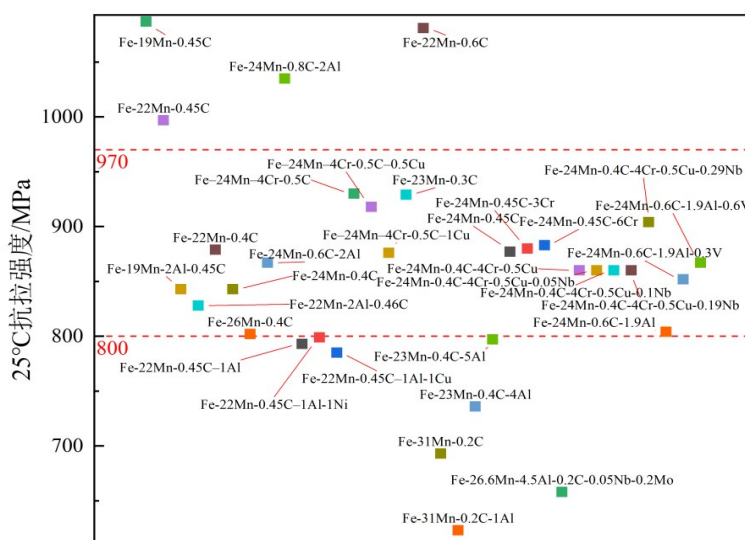


图 2 高锰奥氏体低温钢 25 °C 抗拉强度分布图

Fig. 2 25 °C tensile strength distribution of high-manganese austenitic cryogenic steel

中 24%Mn 来控制高锰钢在低温下的韧性及变形机制, 0.45%C 来强化钢的力学性能, 3%Cr 来提高高锰奥氏体化元素(C)的溶解度, 0.5%Cu 来提升钢的低温韧性并调节钢的 SFE 值, 以上含量元素共同作用可保证高锰奥氏体低温钢具有优异的力学性能及低温韧性。

4 高锰奥氏体低温钢热处理及焊接工艺

4.1 热处理工艺

未经热处理的高锰钢由于其面心立方晶体结构的特征, 通常屈服强度相对较低, 其在 LNG 储罐

应用具有一定局限性。目前, 主要采用固溶强化、细晶强化和沉淀强化等方式来提高钢的屈服强度, 但对于具有面心立方晶体结构的高锰奥氏体低温钢, 固溶原子的固溶强化效果远低于其在体心立方晶体结构铁合金中的固溶强化效果。东北大学在对高锰奥氏体低温钢进行细晶强化时发现, 虽然细化晶粒可以有效地提高屈服强度, 但是低温韧性随着晶粒尺寸的减小而恶化。因此, 不显著损害高锰钢低温韧性条件下的高锰钢强化机制是主要研究方向。

四项标准均要求高锰奥氏体低温钢板的交货

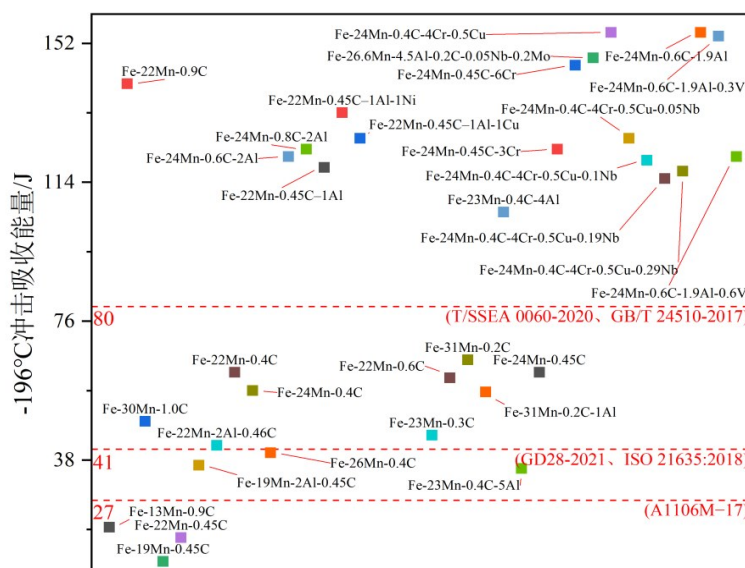


图3 高锰奥氏体低温钢-196 °C冲击吸收能量分布图

Fig. 3 -196 °C charpy impact power distribution of high-manganese austenitic cryogenic steel

标准为热轧+控冷,详见表5。

Park 等^[37]研究了热处理温度对高锰奥氏体低温钢低温性能的影响,研究选用 Fe-24Mn-0.44C-3.4Cr-0.43Cu 热轧高锰钢板,分别加热至 800、900、1 000 °C 下保温 2 h 后淬火,结果表明,升高保温温度会降低钢的屈服强度及抗拉强度,但钢的低温韧性得到提升。Zhong 等^[38]研究了退火温度对 Fe-23.6Mn-0.44C-1.8Al 钢力学性能影响,研究结果表明,可以根据再结晶晶粒的生长速率,来降低退火温度,以获得更小晶粒尺寸的高锰奥氏体低温钢,以提高钢的屈服强度、抗拉强度与低温韧性。Liu 等^[39]研究了固溶温度对 Fe-24Mn-0.4C-3.8(Cr+Mo) 钢力学性能影响。结果表明,固溶处理可有效提高钢的低温冲击吸收能量,从 68 J(未固溶处理)提高到 120 J(950 °C 固溶处理),但强度有所降低。Wang 等^[40]研究了 900 ~ 1 150 °C 固溶温度对 Fe-24Mn-0.49C-3.4Cr-0.29Mo 钢力学性能影响,结果表明,随固溶温度升高,钢的力学性能呈下降趋势,低温韧性呈上升趋势,与 Liu 等^[41]结果一致。Chen 等^[41]通

过对 Fe-27.3Mn-0.45C-3.9Cr-0.52Cu 钢热处理,得到平均尺寸为 11 μm 的细晶钢与平均尺寸为 47 μm 的粗晶钢,并研究了两种钢的低温韧性,结果表明,粗晶钢低温韧性比细晶钢提高 36%。

将上述研究所涉及的具体热处理工艺参数及力学性能测试结果列于表 6 中,由表 6 可知,提升热处理温度会使高锰奥氏体低温钢晶粒粗化,从而提升钢的低温韧性,但也存在晶粒粗化导致屈服强度及抗拉强度下降的弊端。因此,可通过热处理工艺对高锰钢力学性能进行适当调节,以满足四项标准要求的同时提升低温韧性,而实际的热处理工艺效果还需考虑焊接的影响。

4.2 焊接工艺

高锰奥氏体低温钢焊接过程中,高温焊接热循环会引起焊接接头组织和性能的不均匀性,而高锰奥氏体低温钢焊接接头的服役环境又极为苛刻。焊接过程需同时保证母材及焊缝金属的力学性能,而焊缝金属的力学性能决定了 LNG 储罐的安全运行和使用寿命。因此,探明高锰奥氏体低温钢在焊

表5 高锰奥氏体低温钢板制造要求的四项标准

Table 5 Four standards for high-manganese austenitic steel plate manufacturing requirements

标准号	标准组织	工艺要求	控冷温度/°C	冷却速率/(°C·s ⁻¹)	压缩比	热处理
T/SSEA 0060—2020	中国特钢企业协会	热轧+控冷	—	—	≥5:1	—
GD28—2021	中国船级社	热轧+控冷	—	—	≥3:1	—
ISO 21635:2018	ISO 国际标准组织	热轧+控冷	800 ~ 500	≥10	—	不允许
A1106M—17	美国 ASTM	热轧+控冷	800 ~ 500	≥10	≥3:1	不允许

表 6 高锰钢不同退火工艺对晶粒尺寸及力学性能影响

Table 6 Effect of different annealing processes on grain size and mechanical properties of high manganese steel

牌号	热处理温度/℃	时间/min	晶粒尺寸/ μm	25℃屈服强度/MPa	25℃抗拉强度/MPa	-196℃冲击吸收能量/J
Fe-24Mn-0.44C-3.4Cr-0.43Cu ^[37]	—	—	12.3	835*	1 403*	63*
	800	120	37.5	659*	1 243*	47*
	900	120	30.9	503*	1 017*	108*
	1 000	120	75	482*	1 002*	159*
Fe-23.6Mn-0.44C-1.8Al ^[38]	630	10	1.21	552	865	183
	900	10	—	310	745	255
	900	30	+	366	895	126
	—	—	—	603	951	73
Fe-24Mn-0.4C-3.8(Cr+Mo) ^[39]	—	—	—	587	982	68
	950	60	+	346	879	120
	1 000	60	++	343	858	132
	1 050	60	+++	340	854	131
	900	40	10.4	334	913	84
	950	40	12.6	332	911	130
Fe-24Mn-0.49C-3.4Cr-0.29Mo ^[40]	1 000	40	14.3	330	894	156
	1 050	40	16.3	329	885	165
	1 100	40	20.6	324	875	167
	1 150	40	21.7	317	845	169
Fe-27.3Mn-0.45C-3.9Cr-0.52Cu ^[41]	—	—	11	—	—	130.5
	1 000	180	47	—	—	177.6

注: *该数据测量温度为-160℃

接热循环作用下的脆化机理,结合焊接工艺优化和焊后热处理对热影响区韧性进行改善,寻找高锰奥氏体低温钢合适的焊接工艺是高锰奥氏体低温钢大规模应用的关键之一。

目前针对高锰奥氏体低温钢的焊接方法有气保焊(MAG)^[10, 42]、埋弧焊(SAW)^[43-44]和保护金属电弧焊(SMAW)^[43]。

浦项^[10]对Fe-Mn-C系高锰钢(具体成分未公开)进行了MAG研究,所使用的焊丝与母材成分接近,结果表明,除屈服强度外,焊缝的抗拉强度及低温韧性均明显低于母材;Zhang等^[42]对Fe-22Mn-0.45C-1.8Cr钢进行了MAG研究,测量了焊缝金属的低温冲击吸收能量;Fan等^[43]对比了SMAW和SAW两种焊接方式对Fe-24Mn-0.4C-3Cr-3Cu高锰奥氏体低温钢组织和力学性能的影响,结果表明,焊接处组织均为奥氏体,且焊接处低温力学性能较好,但SMAW的综合性能优于SAW;Choi等^[44]进一步研究了SAW对Fe-24Mn-0.44C-3.4Cr高锰奥氏体低温钢显微组织与拉伸性能的影响,结果表明,高锰钢经埋弧焊后低温力学性能保持良好,埋弧焊对力学性能影响不大。

将上述研究所涉及的焊接工艺及力学性能测

试结果列于表7中,研究结果表明,高锰奥氏体低温钢焊接工艺可采用埋弧焊,经埋弧焊的焊缝力学性能与母材差距不大。而经保护金属电弧焊后的焊缝低温韧性要优于埋弧焊,两者屈服强度和拉伸强度无较大差别。因此,保护金属电弧焊与埋弧焊两种工艺均适用于高锰奥氏体低温钢焊接。

5 总结与展望

随着国内工业技术进步显著、国家战略层面对LNG运输的重视、国内Ni资源紧缺严重的现实因素及全球LNG贸易需求上涨,自主研发高锰奥氏体低温钢及其配套生产工艺已成为国内研究热点,建立低温压力容器用高锰钢国家标准,可进一步提高钢铁企业的国际竞争力。

本文通过对高锰奥氏体低温钢的现有标准、发展现状、成分设计,热处理及焊接工艺进行了较全面介绍,分析了不同元素含量对高锰奥氏体低温钢力学性能的影响。分析总结了四项标准对高锰奥氏体低温钢元素含量的设计思路,并结合文献研究提出Fe-24Mn-0.45C-3Cr-0.5Cu系高锰奥氏体低温钢可拥有优异的力学性能与低温韧性,可作为LNG储罐用高锰低温钢成分优化设计参考依据。

ASTM及ISO标准中明确禁止对高锰奥氏体低

表 7 高锰钢不同焊接工艺对力学性能影响
Table 7 Effect of different welding processes on mechanical properties of high manganese steel

牌号	焊接工艺	25 °C 屈服强度/ MPa		25 °C 抗拉强度/ MPa		-196 °C 冲击吸收能量/J			
		母材	焊缝	母材	焊缝	母材	焊缝	熔合线	热影响区
Fe-Mn-C ^[10]	气保焊(MAG)	470	438	901	669	82	60	80	80
Fe-22Mn-0.45C-1.8Cr ^[42]	气保焊(MAG)	—	—	—	—	—	58	—	—
Fe-24Mn-0.4C-3Cr-3Cu ^[43]	保护金属电弧焊(SMAW)	—	469	—	773	—	32	43	50
	埋弧焊(SAW)	—	489	—	713	—	9	32	15
Fe-24Mn-0.44C-3.4Cr ^[44]	埋弧焊(SAW)	505	467	924	930	—	—	—	—

温钢进行热处理,但随着高锰奥氏体低温钢热处理工艺研究的逐步深入,热处理对高锰奥氏体低温钢板的影响逐步明确,中国特钢企业协会与中国船级社颁布的标准中,未明确对高锰奥氏体低温钢热处理工艺进行禁止,且对轧制温度与冷却速率也未提出明确要求。高锰奥氏体低温钢焊接相关研究表明,采用保护金属电弧焊或埋弧焊工艺,对其焊缝的力学性能影响不大。

现阶段国内钢铁企业尚未完全实现高锰奥氏体低温钢大规模商业化生产,其中关键限制因素之一在于高锰奥氏体低温钢凝固成形过程存在诸多

问题:高锰奥氏体低温钢由于其锰、碳含量较高,导热性低,钢液凝固缓慢,其凝固特性相比其他钢种有很大的特殊性,这就导致了高锰钢连铸极易出现表面裂纹等质量问题;而冶炼过程中窄成分控制、钢水纯净度及夹杂物控制是高锰钢生产普遍存在的难点。针对高锰奥氏体低温钢凝固特性的特殊性,有必要对其凝固过程中各相的析出行为、凝固组织和高温塑形特征及其调控策略展开深入研究;针对成分及夹杂物控制方面,可研究二氧化碳吹炼脱碳保锰、气泡冶金去夹杂等新技术的应用,优化冶炼工艺,降低合金化成本并提高钢水洁净度。

参考文献

- [1] Mazyan W, Ahmadi A, Ahmed H, et al. Market and technology assessment of natural gas processing: A review [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 30: 487-514.
- [2] 完颜泽, 张虎俊, 王 朗. 全球 LNG 贸易网络特征及中国 LNG 进口现状分析[J]. 中国矿业, 2022, 31(7): 1-13.
- [3] 邱正华, 张桂红, 吴忠宪. 低温钢及其应用[J]. 石油化工设备技术, 2004, 25(2): 43-46+6.
- [4] 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+112.
- [5] 赵红艳, 刘宗奎. 低温钢及其应用[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2003, 17(5): 102-104.
- [6] 陈 珺. LNG 船制造“锰”料来袭[N]. 中国水运报, 2022-04-27(6).
- [7] HADDICK G T, THOMPSON L D, PARKER E R, et al. NEW NICKEL-FREE AUSTENITIC STAINLESS FOR AMBIENT AND CRYOGENIC SERVICE. [J]. 1978, 114(6): 37-40.
- [8] Charles J, Berghezan A. Nickel-free austenitic steels for cryogenic applications: The Fe-23% Mn-5% Al-0.2% C alloys[J]. Cryogenics, 1981, 21(5): 278-280.
- [9] Griukov G N, Baratashvili I B, Antropov N P, et al. Investigation of physical-mechanical properties and structural stability of the nitrogen-free and nitrogen-containing austenitic alloys of Fe-Cr-Mn system at cryogenic temperatures [J]. Materials Science Forum, 1999, 318-320: 467-478.
- [10] Choi J K, Lee S G, Park Y H, et al. High manganese austenitic steel for cryogenic applications [J]. Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference, 2012: 29-35.
- [11] 代云红, 刘 行. 浦项高锰钢的研究与应用进展[C]. 第十一届中国钢铁年会论文集——S06. 钢铁材料. 北京, 2017: 206-210.
- [12] 赵燕青, 孙 力, 邓建军, 等. 超低温环境用高锰钢板及其生产方法: CN107523748A[P].
- [13] 莫德敏, 邓建军, 龙 杰, 等. 舞钢 LNG 船用低温高锰奥氏体钢的开发: The 12 th CSM Steel Congress[C]. 中国北京, 2019.
- [14] 张俊凯, 吴峰茂, 莫德敏, 等. 高锰钢开裂原因分析及预防措施[J]. 宽厚板, 2022, 28(3): 30-33.
- [15] 刘文斌, 李书瑞. 正火温度对-70 °C 低温钢低温韧性及屈强比的影响[C]. 压力容器先进技术—第九届全国压力容器学术会议论文集. 合肥, 2017: 85-89.
- [16] 罗耀华. 宝钢股份注重对高品质钢生产技术的研发——上半年申请发明专利 203 件, 产品专利显露头角[N]. 中国冶金报, 2007-08-02(6).
- [17] 李麦麦, 袁相坤, 高永彬, 等. 铬合金化对 C82D2Cr 钢帘线盘条组织和性能的影响 [J]. 特殊钢, 2023, 44 (1): 101-104.
- [18] 郑 健, 彭志贤, 袁 渊, 等. Cu/Sb/Sn/Mo/W 对新国标 09CrCuSb 钢组织及力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44 (2): 84-89.
- [19] 眭文杰, 李天然, 韩向楠, 等. Mo 微合金化对 82B 高碳建筑用钢组织和力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2022, 43(2): 64-68.

- [20] Ren J K, Mao D S, Gao Y, et al. High carbon alloyed design of a hot-rolled high-Mn austenitic steel with excellent mechanical properties for cryogenic application[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 827: 141959.
- [21] 程晔锋, 程巨强. 高强度无碳化物贝氏体钢碳当量公式应用探讨[J]. *焊接技术*, 2019, 48(11): 16-18.
- [22] Tang J, He S D, Mo Y, et al. Revealing the cryogenic-temperature toughness and deformation mechanisms in high manganese austenitic steels[J]. *Materials Characterization*, 2022, 190: 112024.
- [23] Sohn S S, Hong S, Lee J, et al. Effects of Mn and Al contents on cryogenic-temperature tensile and Charpy impact properties in four austenitic high-Mn steels[J]. *Acta Materialia*, 2015, 100: 39-52.
- [24] Kim H, Ha Y M, Kwon K H, et al. Interpretation of cryogenic-temperature Charpy impact toughness by microstructural evolution of dynamically compressed specimens in austenitic 0.4C-(22-26) Mn steels[J]. *Acta Materialia*, 2015, 87: 332-343.
- [25] Kim B, Lee S G, Kim D W, et al. Effects of Ni and Cu addition on cryogenic-temperature tensile and Charpy impact properties in austenitic 22Mn-0.45C-1Al steels[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 815: 152407.
- [26] Tang L, Jiang F Q, Liu H B, et al. *In situ* neutron diffraction reveals the effect of Cu micro-alloying on low-temperature tensile properties of TWIP steels[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 845: 143211.
- [27] Tang L, Wang L, Wang M S, et al. Synergistic deformation pathways in a TWIP steel at cryogenic temperatures: *in situ* neutron diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2020, 200: 943-958.
- [28] Lee S W, Hwang B. Effect of C, Mn and Al additions on tensile and charpy impact properties of austenitic high-manganese steels for cryogenic applications[J]. *Korean Journal of Materials Research*, 2019, 29(3): 189-195.
- [29] Kim S G, Kim J Y, Yun T H, et al. Effect of Al addition on the cryogenic-temperature impact properties of austenitic Fe-23Mn-0.4C steels[J]. *Korean Journal of Materials Research*, 2021, 31(9): 519-524.
- [30] Lee H, Jo M C, Sohn S S, et al. Microstructural evolution of liquid metal embrittlement in resistance-spot-welded galvanized TWinning-Induced Plasticity (TWIP) steel sheets[J]. *Materials Characterization*, 2019, 147: 233-241.
- [31] Seo W, Jeong D, Sung H, et al. Tensile and high cycle fatigue behaviors of high-Mn steels at 298 and 110 K[J]. *Materials Characterization*, 2017, 124: 65-72.
- [32] Lee S G, Kim B, Jo M C, et al. Effects of Cr addition on Charpy impact energy in austenitic 0.45C-24Mn-(0, 3, 6)Cr steels[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 50: 21-30.
- [33] 何金珊, 方平, 王西涛, 等. Fe-Mn-Al-Nb系轻质低温钢的组织 and 性能[J]. *材料导报*, 2021, 35(2): 2074-2077.
- [34] Chen J, Ren J K, Liu Z Y, et al. The essential role of niobium in high manganese austenitic steel for application in liquefied natural gas tanks[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 772: 138733.
- [35] Bouaziz O, Allain S, Scott C P, et al. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2011, 15(4): 141-168.
- [36] Ren J K, Chen Q Y, Chen J, et al. Role of vanadium additions on tensile and cryogenic-temperature charpy impact properties in hot-rolled high-Mn austenitic steels[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 811: 141063.
- [37] Park M, Park G W, Kim S H, et al. Tensile and Charpy impact properties of heat-treated high manganese steel at cryogenic temperatures[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 570: 153982.
- [38] Zhong S X, Xu C, Li Y, et al. Hierarchy modification induced exceptional cryogenic strength, ductility and toughness combinations in an asymmetrical-rolled heterogeneous-grained high manganese steel[J]. *International Journal of Plasticity*, 2022, 154: 103316.
- [39] Liu Z G, Gao X H, Xiong M, et al. Role of hot rolling procedure and solution treatment process on microstructure, strength and cryogenic toughness of high manganese austenitic steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 807: 140881.
- [40] Wang X J, Sun X J, Song C, et al. Evolution of microstructures and mechanical properties during solution treatment of a Ti-V-Mo-containing high-manganese cryogenic steel[J]. *Materials Characterization*, 2018, 135: 287-294.
- [41] Chen J, Dong F T, Liu Z Y, et al. Grain size dependence of twinning behaviors and resultant cryogenic impact toughness in high manganese austenitic steel[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 10: 175-187.
- [42] Zhang J S, Li G Q, Wang H H, et al. Microstructure, non-metallic inclusions and impact toughness of high-Mn cryogenic steel weld metal[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2022, 27(7): 553-563.
- [43] Fan X Y, Li Y T, Qi Y C, et al. Mechanical properties of cryogenic high manganese steel joints filled with nickel-based materials by SMAW and SAW[J]. *Materials Letters*, 2021, 304: 130596.
- [44] Choi M, Lee J, Nam H, et al. Tensile and microstructural characteristics of Fe-24Mn steel welds for cryogenic applications[J]. *Metals and Materials International*, 2020, 26(2): 240-247.