

液化天然气储罐用9Ni超低温钢的冶炼和连铸生产实践

张增武

(山西太钢不锈钢股份有限公司第二炼钢厂,太原030003)

摘要 9Ni超低温钢($\% : 0.03 \sim 0.05\text{C}, 0.15 \sim 0.30\text{Si}, 0.60 \sim 0.70\text{Mn}, \leq 0.003\text{P}, \leq 0.002\text{S}, 9.0 \sim 9.5\text{Ni}, 0.02 \sim 0.04\text{Al}$)的冶金流程为180 t铁水预处理-180 t复吹转炉-LF-喂硅钙线-RH-180 ~ 250 mm板坯连铸。通过转炉出钢时钢包脱磷控制 $[\text{P}] \leq 0.0015\%$, LF脱硫使 $[\text{S}] \leq 0.001\%$,加铝粒和喂铝线控制 $[\text{Al}] 0.02\% \sim 0.03\%$; RH前喂硅钙线 RH真空度 $\leq 200 \text{ Pa}$, RH处理20 min以控制 $[\text{N}] \leq 25 \times 10^{-6}$, $[\text{H}] \leq 1.0 \times 10^{-6}$;连铸使用电磁搅拌、轻压下和全程保护浇铸工艺,提高铸速使铸坯矫直温度 $\geq 950 \text{ }^\circ\text{C}$,铸坯在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 缓冷坑40 h,使 $[\text{P}]$ 、 $[\text{S}]$ 、 $[\text{H}]$ 、 $[\text{N}]$ 、 $[\text{O}]$ ($/10^{-6}$)分别降至15、9、0.5、26、10,铸坯裂纹率降至0,轧制钢板的无损探伤合格率为100%。

关键词 9Ni超低温钢 180 t BOF-LF-RH-CC 流程 生产实践

Practice of Melting and Concasting Production of Ultra-Low Temperature Steel 9Ni for Liquefied Natural Gas Tank

Zhang Zengwu

(No2 Steelmaking Plant, Shanxi Taigang Stainless Steel Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The metallurgical flow sheet for ultra-low temperature steel 9Ni ($\% : 0.03 \sim 0.05\text{C}, 0.15 \sim 0.30\text{Si}, 0.60 \sim 0.70\text{Mn}, \leq 0.003\text{P}, \leq 0.002\text{S}, 9.0 \sim 9.5\text{Ni}, 0.02 \sim 0.04\text{Al}$) is 180t hot metal pretreatment-180t top and bottom combined blown converter-LF-feeding Si-Ca wire-RH-180 ~ 250 mm slab casting. With controlling $[\text{P}] \leq 0.0015\%$ by dephosphorizing in ladle during converter tapping, $[\text{S}] \leq 0.001\%$ by desulphurizing in LF and controlling $[\text{Al}] 0.02\% \sim 0.03\%$ by adding Al bullets and feeding Al wire, RH vacuum $\leq 200 \text{ Pa}$ in feeding silicon-calcium wire process before RH process, controlling $[\text{N}] \leq 25 \times 10^{-6}$ and $[\text{H}] \leq 1.0 \times 10^{-6}$ in $\leq 200 \text{ Pa}$ vacuum for 20 min during RH refining, using electromagnetic stirring, soft reduction and whole shielding casting process, straightening temperature of slab $\geq 950 \text{ }^\circ\text{C}$ by increasing casting speed, and slab cooling in slow cooling pit furnace at $300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 40 h, the $[\text{P}]$, $[\text{S}]$, $[\text{H}]$, $[\text{N}]$ and $[\text{O}]$ ($/10^{-6}$) decrease respectively to 15, 9, 0.5, 26 and 10, the crack occurring ratio decreases to 0, and the qualified ratio of nondestructive testing is up to 100%.

Material Index Ultra-Low Temperature Steel 9Ni, 180 t BOF-LF-RH-CC Flow Sheet, Production Practice

液化天然气 LNG(Liquefied Natural Gas)作为新型清洁能源越来越受到人们的欢迎,我国 LNG 储罐建设在迅速发展。9Ni 钢在低温下具有较强韧性,而且钢的冷加工性、焊接性、抗裂纹扩展性都很好,是制造 LNG 储罐的理想材料。

早在“七五”期间,太钢、中科院金属所和钢研总院等单位曾联合进行过9Ni钢实验室的研究,并进行了小批量试生产,但由于当时冶金装备、技术水平和实物性能等方面远达不到国外先进水平,最终没能形成定型产品。

近年来,太钢作为我国大型特殊钢企业,冶金装备已达到了国际先进水平,冶金技术也有了长足进步,太钢将液化天然气储罐用9Ni钢作为战略品种,2006年2月开始进行连铸工业化生产试验,2007年7月成功连铸出合格的9Ni钢,各项技术经济指标均达到国际水平。

太钢现已成为我国首家顶替进口、能大批量生

产高质量9Ni钢板的生产厂,而且转炉工序控 $[\text{P}]$ 操作水平也有显著提高。

1 9Ni钢成分、工艺流程及装备技术参数

9Ni钢生产工艺流程:180 t铁水预处理站脱硫→180 t顶底复吹转炉工序脱磷→LF钢包精炼炉深脱硫→钙处理去除钢中杂质→RH真空循环脱气→板坯铸机连铸→缓冷及修磨。

9Ni钢化学成分见表1,生产线主要装备及技术参数见表2。

2 9Ni钢冶炼和连铸时出现的难题

2.1 要求低的 $[\text{P}]$ 、 $[\text{S}]$ 、 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{N}]$

P是导致钢冷脆性元素,S对焊接不利,要防止P和其它元素在晶界偏聚造成钢脆性的敏感性;同时还要防止硫化物等有害夹杂降低钢板韧性。因此,要求 $[\text{P}] \leq 0.003\%$ 、 $[\text{S}] \leq 0.002\%$ 。

由于该钢中 $[\text{O}]$ 相对较低,钢液在处理中极易

表 1 9Ni 钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of steel 9Ni / %

C	Si	Mn	P	S	Ni	Al
0.03 ~ 0.05	0.15 ~ 0.30	0.60 ~ 0.70	≤ 0.003	≤ 0.002	9.00 ~ 9.50	0.02 ~ 0.04

表 2 主要装备技术参数

Table 2 Technical parameters of main units

主要装备	项目	参数
铁水脱硫 预处理	公称容量/t	180
	处理周期/min	30
顶底复吹 转炉	平均出钢量/t	195
	冶炼周期/min	36
LF 精炼炉	变压器额定容量/MVA	30
	升温速度/($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	3~5
	处理周期/min	40~80
RH 真空 处理装置	插入管内径/mm	600
	循环流量/($\text{t} \cdot \text{min}^{-1}$)	130
	真空泵工作真空度/Pa	120
	真空处理时间/min	35
板坯 连铸机	铸机类型	直弧形 1 机 1 流
	弧半径/m	9
	铸坯断面/(mm × mm)	(180~250) × (1 000~2 150)
	拉速范围/($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	0.8~1.5
	浇铸周期/min	55~90

吸收 N_2 。进入钢液的 N_2 ，一部分在钢液凝固时，留在铸坯内部产生气泡；一部分 N_2 同钢中 Al 结合生成 AlN ，在晶界上聚集并析出，引起晶界脆化，连铸矫直时会导致铸坯表面和皮下裂纹产生。因此，在冶炼和连铸过程中必须采取有效的控 $[\text{N}]$ 措施。

2.2 结晶器内钢液表面易结壳

由于 9Ni 钢固、液相区间很窄，当钢液接近液相线时结晶器内液面非常容易结壳；另一方面，该钢在凝固过程不易补缩，易形成孔洞和裂纹。

2.3 钙处理造成连铸堵水口断浇

经脱 P 后的钢液，其中 $[\text{O}]$ 较高，在 LF 脱 S 时用 Al 作脱氧剂，致使钢中 Al_2O_3 含量较高。若钙处理达不到变性效果，不能使钢水中高熔点 Al_2O_3 夹杂物由团簇状转变为低熔点 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 球状夹杂，中间包水口容易被附着在其内壁的 Al_2O_3 夹杂物聚集而堵塞，造成连铸断浇。

2.4 铸坯矫直裂纹与相变应力

该钢有脆化区间，铸坯在脆化温度区间内矫直时，易产生裂纹。

该钢裂纹敏感性高，空冷时形成马氏体和贝氏体而产生较大的相变应力，若不将铸坯相变应力释放，也会使铸坯产生表面和皮下裂纹。

3 9Ni 钢冶炼和连铸中难题的解决

3.1 $[\text{P}]$ 、 $[\text{S}]$ 、 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{N}]$ 的控制

采用自主开发的转炉工序脱 P 技术脱 P，即转炉按正常冶炼方式吹炼，在出钢前先将用除尘灰配制的脱 P 剂加入钢包内，利用转炉出钢过程在钢包内脱磷，可将钢中 $[\text{P}]$ 脱至 0.001 5% 以下。

钢液脱 P 扒渣后，在 LF 深脱 S，将钢中 $[\text{S}]$ 脱到 0.001%，同时用 Al 粒和 Al 线相结合配 $[\text{Al}]$ ，将成品 $[\text{Al}]$ 控制在 0.02% ~ 0.03%。

在 RH 真空精炼脱气，在真空度 ≤ 200 Pa，循环时间 > 20 min，将钢中 $[\text{N}]$ 和 $[\text{H}]$ 分别控制在 25×10^{-6} 和 1.0×10^{-6} 以下，弱搅拌 15 min 后连铸。

连铸在浇铸时全程控 $[\text{N}]$ ，中间包采用整体水口，长水口与钢包下水口连接处以及中间包顶部全部实施 Ar 封保护。

3.2 硅钙线喂入前置

9Ni 钢开发期间，在硅钙线加入方面，采用过 3 种不同方式：钢液不喂硅钙线、硅钙线在 RH 真空处理前或结束后喂入，通过对 9Ni 钢铸坯中夹杂物检测，在 RH 真空处理前喂入硅钙线进行钙处理，钢中夹杂物最少。

在 RH 真空处理前将硅钙线喂入钢液中，使钢液中高熔点 Al_2O_3 夹杂物由团簇状转变为低熔点 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂，经 RH 真空处理，夹杂物被球化且得到充分上浮。经过百炉 9Ni 钢生产实践验证，硅钙线喂入前置技术可完全消除铸坯中每个视场内 $\geq 20 \mu\text{m}$ 团簇状 Al_2O_3 夹杂物，这对改善钢液流动性，解决 Al_2O_3 堵塞浸入水口，提高钢质纯净度作用很大。

3.3 使用电磁搅拌和轻压下

生产 9Ni 钢时，使用二冷电磁搅拌。在电磁搅拌控制电流方面，以结晶器液面波动 ± 3 mm 为基准，尽可能地增大电流，改善结晶器内钢液的流动及热传递，有助于抑制结晶器内钢液面结壳；另外，使用电磁搅拌还可提高等轴晶率，改善铸态组织，减轻中心疏松和缩孔缺陷。

由于该钢在凝固过程不易补缩，单纯使用电磁搅拌，只能减轻中心疏松和缩孔缺陷的程度，当电磁搅拌和轻压下同时投用时，一方面可解决 9Ni 钢中心疏松和缩孔的缺陷；另一方面能使连铸坯夹杂物分布得到改善，可将夹杂物由聚集状态改变为弥散状态，从而减轻夹杂物对钢质的危害。

3.4 连铸高拉速实现高温矫直

9Ni 钢有脆化温度区，铸坯在脆化区间 700 ~ 900 $^{\circ}\text{C}$ 内矫直时，易产生裂纹。因此，铸坯矫直应避免脆化温度区，应在 950 $^{\circ}\text{C}$ 以上进行矫直。

含镍钢铸坯采用弱冷时产生裂纹的倾向较小,如果避开 9Ni 钢脆化温度区实现高温矫直,连铸 9Ni 钢必须大幅度降低二冷比水量。

较高拉速和较弱二冷冷却是高温出坯首要的技术条件^[1],另外,高拉速还可促进中间包和结晶器内钢液快速循环,减少中间包和结晶器内钢液温度不匀的盲区,有效解决结晶器内钢液面结壳的问题。

通过对连铸矫直区的应力分析和二冷区铸坯表面温度的模拟计算,将初期连铸拉速 0.60 m/min 提高到 0.90 ~ 0.95 m/min,实现断面 200 mm × 2 050 mm 连铸坯矫直时铸坯温度在 950 °C 以上。

3.5 铸坯缓冷

若 9Ni 钢铸坯直接空冷,铸坯表面会形成马氏体和贝氏体组织而产生较大的相变应力,在这种相变应力的作用下也会产生表面和皮下裂纹。因此,9Ni 钢铸坯拉出后应及时缓冷。具体缓冷操作:将缓冷坑内温度升到 300 °C,铸坯放入坑内后止火,扣盖缓冷 40 h 可释放相变应力,能够抑制铸坯表面和皮下裂纹的产生。

表 3 为工艺改进前后液化天然气储罐用 9Ni 超低温钢中 P、S 含量和气体含量的对比,通过工艺改进,9Ni 钢中 [P + S + H + N + O] 总含量由 98.5 × 10⁻⁶ 降至 60.5 × 10⁻⁶。

表 3 9Ni 钢 P、S 和气体含量改进前后对比/10⁻⁶
Table 3 Comparison of P, S and gas content in steel 9Ni before and after improvement /10⁻⁶

工艺	P+S+H+N+O	P	S	H	N	O
改进前	98.5	30	15	0.5	40	13
改进后	60.5	15	9	0.5	26	10

4 9Ni 钢铸坯质量

4.1 初期质量

在开发初期采用连铸方式生产 9Ni 钢,铸坯表面和皮下裂纹及内部气泡缺陷分布在整块铸坯上,连铸坯轧成钢板后裂纹更加明显。图 1 为铸坯表面

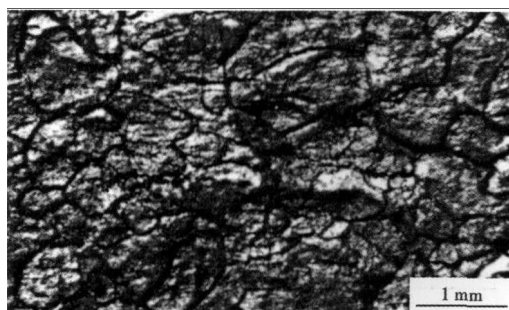


图 1 工艺改进前 9Ni 钢铸坯表面裂纹形貌
Fig. 1 Morphology of surface crack of steel 9Ni slab before process improvement

裂纹显微放大形貌。

4.2 批量生产铸坯质量

9Ni 钢批量生产后,铸坯内部质量稳定,铸坯裂纹率由开发初期 100% 降为 0;轧制成的钢板,探伤合格率达到 100%。

5 结论

(1) 生产 9Ni 钢时,关键是控制 [P]、[S]、[Al]、[N],有避免铸坯产生缺陷和提高钢板低温韧性的双重作用。

(2) 生产实践证明,控制好钢中关键元素含量和提高钢质纯净度;连铸二冷电磁搅拌和轻压下同时投用;连铸高拉速弱冷却高温出坯,结合红坯缓冷,采取以上几项工艺措施可以完全消除 9Ni 钢连铸表面和皮下裂纹缺陷,实现 9Ni 钢连铸批量生产。

国家高技术研究发展计划(863)资助,(2007AA03Z555)

参考文献

1 姜永林,陈小平,张炯明,等. 连铸高拉速弱冷却高温出坯技术. 连铸,1995(3):13

张增武(1963-),男,工程师,2003 年北京科技大学毕业,不锈钢冶炼、模注和方坯连铸工艺研究及特殊钢品种开发。

收稿日期:2011-08-08

邮发代号:38-183

欢迎订阅 2012 年《特殊钢》杂志

邮发代号:38-183

定价:16.00 元/期 96.00 元/年

邮编:435001

地址:湖北省黄石市黄石大道316号新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社