

大容积无缝气瓶用 4130X 钢 $\Phi 600$ mm 连铸圆坯研发

李 刚^{1,2} 丁文彬¹ 张朝磊¹ 尹修刚² 姚 忠²

(1 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2 承德建龙特殊钢有限公司, 承德 067200)

摘 要 采用“铁水→提钒转炉→预处理脱硫→70 t 转炉→LF→VD→圆坯连铸→缓冷”的工艺流程生产 4130X 钢(/%: 0.31C, 0.26Si, 0.80Mn, 0.008P, 0.003S, 0.99Cr, 0.21Mo, 0.005Ti, 0.023Al) $\Phi 600$ mm 铸坯。通过控制铁水中 $P \leq 0.140\%$, $S \leq 0.070\%$; 转炉提钒后采用 KR 法进行预处理, KR 搅拌速度 ≥ 80 r/min, 搅拌时间 15 min, 控制 KR 出站 $S \leq 0.005\%$; 转炉终点 0.06% ~ 0.10% C, 终点 $P \leq 0.008\%$, 出钢温度 ≥ 1620 °C, 并采用了滑板挡渣技术; LF 采用高 Al 精炼渣系, 初渣 40% ~ 45% (CaO), 10% ~ 15% (SiO_2), 控制终渣 35% ~ 40% (Al_2O_3), 50% ~ 55% (CaO), 5% ~ 15% (SiO_2); VD Ca 处理, 控制钢中 Ca 含量 0.000 5% ~ 0.001 0%; 真空度 ≤ 67 Pa, ≥ 18 min, 软吹 ≥ 20 min; 连铸过程中采用结晶器(200 A/2.0 Hz) + 凝固末端电磁搅拌(900 A/6.0 Hz), 过热度 20 ~ 30 °C, 拉速 0.21 m/min, 二冷比水量 0.08 L/kg, 成功研发出大容积无缝气瓶用 4130X 钢 $\Phi 600$ mm 连铸坯, 钢中 A、D 类夹杂物均 ≤ 1.0 级, B、C 类夹杂物均为 0, Ds 类 ≤ 1.5 级, 所有指标均满足用户要求。

关键词 无缝管用 4130X 钢 $\Phi 600$ mm 铸坯 冶炼及浇注工艺 生产实践

Practice of Pilot Production on $\Phi 600$ mm Continuous Casting Round Bloom of 4130X Steel for Large Volume Seamless Gas Cylinders

Li Gang^{1,2}, Ding Wenbin¹, Zhang Chaolei¹, Yin Xiugang² and Yao Zhong²

(1 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083;

2 Chengde Jianlong Special Steel Co Ltd, Chengde 067200)

Abstract The $\Phi 600$ mm cast bloom of 4130X steel (/%: 0.31C, 0.26Si, 0.80Mn, 0.008P, 0.003S, 0.99Cr, 0.21Mo, 0.005Ti, 0.023Al) is produced by the technological route of “molten iron→vanadium extraction converter→pre-treatment desulfurization→70 t converter→LF→VD→round bloom continuous casting→slow cooling”. By control $[P] \leq 0.140\%$, $[S] \leq 0.070\%$ in hot metal; KR pretreatment after vanadium extraction in converter, KR stirring speed 80 r/min for 15 min, and KR end $[S] \leq 0.005\%$; converter end point 0.06% ~ 0.10% C, end point $[P] \leq 0.008\%$, tapping steel temperature ≥ 1620 °C, and using slide plate slag blocking technology; LF using high Al refining slag system, with the initial slag 40% ~ 45% (CaO), 10% ~ 15% (SiO_2), the final slag 35% ~ 40% (Al_2O_3), 50% ~ 55% (CaO), 5% ~ 15% (SiO_2); VD Ca treated to control 0.000 5% ~ 0.001 0% [Ca], the vacuum degree less than 67 Pa for ≥ 18 min, and the soft blowing time ≥ 20 min; in the process of continuous casting, using the mould (200 A/2.0 Hz) + solidification end electromagnetic stirring (900 A/6.0 Hz) combined stirring mode, the superheat 20 ~ 30 °C, the constant drawing speed 0.21 m/min, and the secondary cooling specific water volume 0.08 L/kg, the $\Phi 600$ mm casting bloom of 4130X steel for large volume seamless gas cylinder is successfully developed with class A and class D inclusions in steel ≤ 1.0 grade, class B and class C inclusions 0, class Ds ≤ 1.5 grade, and all the indicators to meet the requirements of users.

Material Index 4130X Steel for Seamless Pipe, $\Phi 600$ mm Cast Bloom, Smelting and Pouring Process, Production Practice

大容积无缝钢瓶最早于 20 世纪 60 年代出现在美国、欧洲等工业发达国家和地区,通常用来组装成长管拖车以运输压缩天然气、氢气、氦气等有风险的介质^[1]。无缝气瓶在存储运输过程中,在腐蚀和拉应力的共同作用下,钢制容器会发生应力腐蚀。此外,容器的运输振动和气体充放电操作也可能导致腐蚀疲劳^[2]。目前国际上盛装天然气的无缝气瓶的基础标准为美国气瓶管理规范 DOT-3AAX,将长管拖车气瓶材料限制为 4130X,并对化学成分提出了严苛要求^[3]。

4130X 钢是压力容器用钢的典型钢类,属于中碳 CrMo 合金钢,GB 28884-2012 中规定 30CrMoE 等同 4130X。国内外常用的大容积无缝气瓶管的设计压力一般为 15 ~ 30 MPa,容积为 300 ~ 2 600 L,长度为 5 ~ 12 m,主要规格为 $\Phi 559$ mm $\times$ 17 mm^[4]。近年来,我国的天然气利用步入了新的发展时期,为此研发更大规格 $\Phi 600$ mm、更高安全性 4130X 气瓶用钢对优化连铸圆坯产品结构、提高产品档次以及为 70 t 电弧炉系统大规格连铸圆坯生产提供相关技术储备等具有重大意义^[5]。

1 生产工艺流程

大容积无缝气瓶用 $\Phi 600$ mm 规格 4130X 钢连铸圆坯的生产工艺流程为: 铁水 $\rightarrow$ 140 t 提钒转炉 $\rightarrow$ KR 预处理 $\rightarrow$ 70 t 转炉 $\rightarrow$ LF $\rightarrow$ VD $\rightarrow$ 五机五流 R14 m 圆坯连铸机 $\rightarrow$ 入缓冷坑 $\rightarrow$ 精整、修磨。

2 生产工艺关键点控制

2.1 成分设计及控制

优化入炉主原材料, 高炉控制铁水中 $P \leq 0.140\%$, $S \leq 0.070\%$, 五害元素 (As、Sn、Pb、Sb、Bi) 之和 $\leq 0.0050\%$; 转炉提钒, 将铁水中的钒氧化成钒渣进行分离, 控制残余钒含量。提钒后的半钢水采用 KR 法进行了预处理脱硫并扒渣, KR 搅拌速度 ≥ 80 r/min, 搅拌时间 15 min, 控制 KR 出站 $S \leq 0.005\%$; 转炉控制终点 $0.06\% \sim 0.10\% C$, 终点 $P \leq 0.008\%$, 出钢温度 ≥ 1620 $^{\circ}C$, 并采用了滑板档渣技术, 有效防止下渣回磷^[5]。LF 使用石灰、精炼渣进行脱硫及去除夹杂物, 同时分批次、小批量加入 Al 粉、碳化硅进行充分脱氧, 控制白渣保持时间 ≥ 15 min; VD 控制真空度 ≤ 67 Pa, 保持真空时间 ≥ 18 min, $H \leq 0.00008\%$, 软吹时间 ≥ 20 min, 促进夹杂物上浮排出。

2.2 钢水夹杂物控制

转炉通过控制终点碳 ($0.06\% \sim 0.10\% C$) 降低钢中初始氧含量, 使用铝锭 ($1.0 \sim 1.5$ kg/t) 沉淀脱氧为后续 Al 系夹杂物充分上浮创造了条件; LF 采用高 Al 精炼渣系^[5], LF 初渣成分为 $40\% \sim 50\% (CaO)$, $5\% \sim 15\% (SiO_2)$; 终渣 $35\% \sim 40\% (Al_2O_3)$, $50\% \sim 55\% (CaO)$, $5\% \sim 15\% (SiO_2)$, 钢中 Ca 含量 $0.0005\% \sim 0.0010\%$; VD 采用首炉浅 Ca 处理, 后续无钙处理的方式, 实现了 D 类 (含 D_s 类) 夹杂物有效控制; 连铸采用保护浇注, 使用高 MgO 中间包耐火材料, 并进行引流砂外导, 确保了夹杂物控制。

2.3 连铸坯内外部质量控制

(1) 控制连铸过程参数。通过调整钢包引流砂成分、粒度等措施, 使钢包水口自开率 $\geq 98\%$, 通过钢包 $\rightarrow$ 中间包采用保护套管 + 石棉垫 + 吹氩保护,

中间包 $\rightarrow$ 结晶器采用整体式五孔水口及中间包加盖密封保护。连铸过程中采用结晶器 + 凝固末端电磁搅拌 (交替式) 的组合搅拌方式, 结晶器搅拌: $200 A/2.0$ Hz, 末端搅拌: $900 A/6.0$ Hz; 采用 $15 s \sim 3 s \sim 15 s$ 的交替搅拌形式, 控制过热度 $20 \sim 30$ $^{\circ}C$, 恒定拉速 0.21 m/min。采用弱冷工艺, 二冷比水量 0.08 L/kg, 有效防止连铸圆坯出现裂纹缺陷, 并改善了中心疏松及偏析水平^[6]。

(2) 铸坯缓冷及保温。铸坯热切后吊至精整, 在两端加特制保温罩后入坑, 入坑温度控制在 600 $^{\circ}C$ 以上, 确保缓冷坑内铸坯中间部位及端面冷却的均匀性, 提升缓冷效果, 释放铸坯内部应力。

3 圆坯质量分析

3.1 化学成分

大容积无缝气瓶用 4130X 钢化学成分见表 1, 气体及五害元素含量见表 2。生产过程能够按照内控成分要求, 严格控制钢中各元素、气体及五害元素含量, C、Si、Mn、Cr、Mo 等主要化学成分控制稳定, 实现了低 P、S 控制 ($0.008\% P$, $0.003\% S$); 气体 O 含量稳定在 0.001% 以下, H 含量稳定 0.00008% 以下, N 含量稳定在 0.005% 左右, 而且五害元素之和稳定在 0.005% 左右, 为圆坯综合性能的提高提供了保证。

3.2 锻件中央夹杂物检验

在铸坯端部锯切取样, 样品直径方向厚度 60 mm, 选取 4 个 $1/2R$ 位置 (90° 分布), 锯切加工成 40 mm $\times$ 40 mm 的方块, 经锻造成纵向截面为 15 mm $\times$ 15 mm 长条状钢块, 按照 GB/T10561-2005 取样, 检验钢中非金属夹杂物含量, 用户要求取 4 个样进行检测, 为保险起见, 本次检验了 8 个样品 (每个锻造样取双样), 检测结果如图 1 所示。结果表明, 锻件中非金属夹杂物 A、D 类夹杂物均能控制在 1.0 级以下, B、C 类夹杂物控制为 0, D_s 类夹杂物控制在 1.5 级以下。

3.3 圆坯内外部质量

(1) 内部质量。连铸坯在线上浇注时用火焰切割的方法在其端部进行取样, 样品厚度为 $80 \sim 100$

表 1 4130X 钢的化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of 4130X steel / %

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	Al	Ni	Cu
内控	$0.30 \sim 0.31$	$0.24 \sim 0.28$	$0.78 \sim 0.82$	≤ 0.012	≤ 0.005	$0.98 \sim 1.02$	$0.20 \sim 0.22$	≤ 0.015	$0.020 \sim 0.030$	≤ 0.18	≤ 0.15
检测	0.31	0.26	0.8	0.008	0.003	0.99	0.21	0.005	0.023	0.04	0.02

mm,冷却后进行锯切去除热影响区(约 30 mm),热切后进行机加工,按照 GB/T226,用热酸浸蚀后进行低倍检验,结果表明,圆坯中心疏松在 1.0 级以下,缩孔、中心裂纹、中间裂纹、皮下裂纹、皮下气泡均为 0 级。

同样用 $\Phi 5$ mm 的钻头在样品表面 9 个位置(90° 分布,分别编号 1~9,如图 2a 所示),取钢屑,研磨后用碳硫分析仪进行检验,结果如图 2b 所示。4130X 钢 $\Phi 600$ mm 铸坯横截面 9 点碳含量极差为 0.047%,除 1/2 半径(连铸坯柱状晶与等轴晶交接处)碳含量偏高,其他地方碳分布均匀,符合连铸坯偏析分布规律,首末端组合搅拌效果很明显。

(2) 表面质量。通过抛丸后检验铸坯表面质量,表面振痕浅且均匀,无表面横纵向裂纹及结疤等缺陷,锯切端部后无端面裂纹及目视可见端面缩孔。

4 结论

通过连铸过程中采用结晶器+凝固末端电磁搅拌(15 s-3 s-15 s 交替式)的组合搅拌方式,控制电磁结晶器搅拌 200 A/2.0 Hz 和末端搅拌:900 A/6.0 Hz,过热度 20~30 $^\circ\text{C}$,恒定拉速 0.21 m/min,采用弱冷二冷比水量 0.08 L/kg,成功研发出大容积无缝气瓶用 $\Phi 600$ mm 规格 4130X 连铸圆坯。生产实践过程中连铸圆坯的主化学成分实现窄分控制且稳定,主要质量控制措施及控制点设计合理。生产出的连铸圆坯内外部质量优异,洁净度高,综合性能好,各项指标完全符合协议要求,为用户轧制外径 715 mm 的无缝气瓶用钢管提供优质产品。

参考文献

- [1] 练勇,王子砚,刘杰慧. $\Phi 559 \times 17$ 拖车气瓶用无缝钢管的开发[J]. 化学工程与装备,2014,(1):114-118.
- [2] Zhang Y L, Miao W and Sun Z Y, et al. Fatigue crack growth behaviour of 4130X steel in H₂S environment[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2009, 44(6): 462-468.

表 2 4130X 钢气体及五害元素含量 / 10^{-6}

Table 2 Gas and five deleterious elements content in 4130X steel / 10^{-6}

项目	O	N	H	Pb	Sn	As	Sb	Bi	As + Sn + Pb + Sb + Bi
要求	≤ 25	≤ 80	≤ 2.0	—	—	—	—	—	≤ 300
实测	7	51	0.72	15	8	19	1	4	47

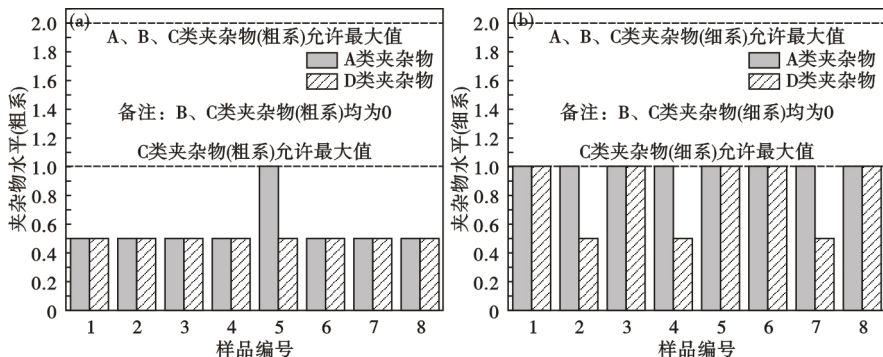


图 1 4130X 钢铸坯中夹杂物级别: (a) 粗系夹杂物; (b) 细系夹杂物

Fig. 1 Inclusion rating in 4130X steel cast bloom: (a) coarse inclusions; (b) fine inclusions

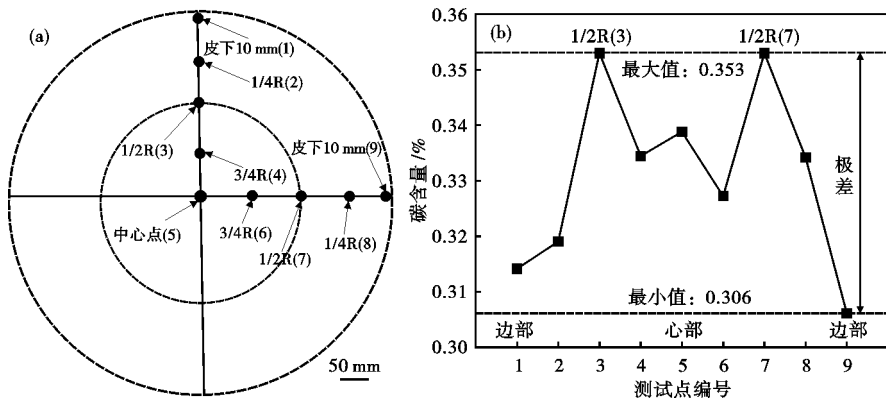


图 2 4130X 钢 $\Phi 600$ mm 铸坯取样位置 (a) 和碳偏析 (b)

Fig. 2 Sampling location (a) and carbon segregation (b) of 4130X steel $\Phi 600$ mm cast bloom

- [3] 武常生, 暴志强, 朱海鹰. 天然气长管拖车气瓶用材料介绍[J]. 中国化工装备, 2008, 10(1): 23-25+33.
- [4] 徐淑芳, 杨玉先, 陈香. 高压氢气瓶用无缝管的热处理工艺研究[J]. 热处理技术与装备, 2016, 37(3): 58-60.
- [5] 卿家胜. 半钢冶炼低磷钢生产实践[J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(2): 73-77.
- [6] 李法兴. 50 t EAF-LF(VD)-CC 流程开发 4130 钢 $\Phi 350$ mm 连铸圆坯的生产实践[J]. 特殊钢, 2013, 34(5): 25-27.

李刚(1986-),男,硕士生,兰州理工大学(本科)毕业,管坯钢工艺和品种研发。E-mail: lg124438@ejianlong.com

收稿日期: 2021-06-15