

Ni 系低温钢的现状与发展方向

黄 维 张志勤 高真凤

(鞍钢股份有限公司技术中心, 辽宁 鞍山 114009)

摘 要 介绍了 Ni 系低温用钢的性能要求、应用领域及分类。对不同 Ni 含量的低温钢国内外现状进行了分析并总结了 Ni 系低温钢的发展方向, 最后认为, 国内钢铁企业应加快推进 Ni 系低温钢的标准化及品种系列化, 进一步改进生产工艺并对焊接工艺及配套焊材进行开发。

关键词 Ni 系低温钢; 发展方向; 标准

Development Status and Trend of Ni Series Low Temperature Steel

HUANG Wei ZHANG Zhi-qin GAO Zhen-feng

(Technology Center of Angang Iron & Steel Co. Ltd., Anshan 114009, Liaoning, China)

Abstract The requirements, applications, and classification of Ni series low temperature steel were introduced. Status of low temperature steel of different Ni content at home and abroad was analysed and the trend was summarized. It is considered that the domestic steel companies should accelerate the standardization and serialization of the Ni series of low temperature steel, and to further improve the production process and welding process and develop matching welding consumables.

Key words Ni Series Low Temperature Steel; Development Trend; Standard

0 前言

随着我国经济的高速发展, 国内石油、化工等能源行业需要大量低温用钢来制造各种液化石油气、液氨、液氧、液氮的生产及存储设备。根据我国“十二五”规划, 未来五年将优化石化能源的发展, 加快油气资源的开发。这将给低温服役条件下能源生产及存储设备制造行业提供广阔的市场及发展机遇, 同进也会促进耐低温材料的发展。目前, 能源行业 $-70 \sim -196^{\circ}\text{C}$ 条件下使用的材料多为 Ni 系低温钢, 含 Ni 量在 0.5%~9% 之间。随着 Ni 含量的增加, 钢的冶炼及轧制难度增大。目前, 虽然国内已有企业能生产 5% Ni 及 9% Ni 等高 Ni 钢, 但是产品的性能还不够稳定, 不能完全取得用户的认可。

1 低温钢的性能要求及应用领域

对于低温钢的性能要求, 首先要保证在使用温度下具有足够的冲击韧性值。体心立方晶格的金属材料均有低温转脆的现象, 但通过细化晶粒、合金化及提高纯净度等措施可以改善铁素体钢的低温韧性。Ni 加入到钢中, 可固溶于铁素体, 使基体的低温韧性得到改善。因此, Ni 是低温钢最重要的合金化元素。其次, 在重要结构上, 为防止意外事故的发生, 还必须要求材料具有抗脆性裂纹扩展的止裂性能。此外, 还要控制低温钢的屈强比。

我国将用于 -20°C 以下的钢材称为低温钢, 主要用于液化石油气、液氨、液氧、液氮等介质的生产, 存储容器及输送管道以及寒冷地区服役的设备, 部分常用液化气体的液态常压沸点如表 1 所示。常用低温钢如表 2 所示, Ni 系低温钢含 Ni 量从 2.5% Ni 一直到 9% Ni, 9% Ni 钢的最低使用温度可以到 -196°C ^[1]。

表1 部分液化气体的液态常压沸点

产品名称	沸点/℃	产品名称	沸点/℃
液氨	-33.5	液乙烯	-103.8
液丙烯	-47.7	液丙烷	-163
硫化碳酰	-50	液氧	-183
液硫化氢	-61	液氩	-186
液二氧化碳	-78.5	液氟	-187
液乙炔	-84	液氮	-195.8

表2 常用低温钢类型及其使用温度范围

低温钢种类	最低使用温度/℃
16MnDR	-40
15MnNiDR	-45
09MnNiDR	-70
2.5Ni%	-70
3.5Ni%	-110
5Ni%	-130
9Ni%	-196

2 Ni 系低温钢的开发现状

2.1 0.5% ~2.3%Ni 钢

用于-60~-70℃低温压力容器的0.5%~2.3%Ni钢主要分为二大体系,美国和日本近50年来一直将2.3%Ni钢用于-70℃环境;而我国和欧洲部分国家将0.5%Ni钢用到-60℃~70℃环境^[2]。我国的0.5%Ni低温钢在德、法相应钢号的基础上调整了化学成分,改进为-70℃级用钢,命名为09MnNiDR,于1991年通过压力容器用新材料评审,现纳入GB 3531-2008标准中,已成为我国低温压力容器的主要钢种之一。GB 3531-2008标准中^[3]该钢号的关键技术指标已处于国际领先水平,见表3。国内部分0.5%Ni低温压力容器用钢生产企业标准和国内外同类产品的部分实测值见表4^[4-6]。

由表3及表4可以看出,美国和日本用于-70℃的钢均为2.3%Ni钢,我国及欧洲的相应钢种为0.5%Ni钢,含Ni量更低,而且我国标准中09MnNiDR的性能及成分指标控制更加严格。

表3 标准规定0.5%~2.3%Ni低温钢的主要技术指标

标准	钢号	化学成分(质量%)				板厚/mm	冲击试验		
		C	P	S	Ni		试样取向	温度/℃	Akv/J
ASME	SA203B	≤0.21	≤0.035	≤0.035	2.10~2.50	≤50	纵向	-68	≥20
JIS G 3127	SL2N255	≤0.17	≤0.025	≤0.025	2.10~2.50	≤50	纵向	-70	≥21
EN10028-4	11MnNi5-3	≤0.14	≤0.025	≤0.010	0.30~0.80	≤80	横向	-60	≥40
GB3531	09MnNiDR	≤0.12	≤0.020	≤0.012	0.30~0.80	6~120	横向	-70	≥34

2.2 3.5%~5%Ni 钢

在Ni系低温压力容器用钢中,还有一部分用于-100℃及-170℃的钢,分别为3.5%Ni钢和5%Ni钢。这两类钢在欧洲、美国及日本均有相应标准和生产业绩,表5及表6分别为国外相关标准中关于3.5%Ni钢和5%Ni钢的技术要求^[7]。国内钢厂曾组织过研制-100℃下使用的3.5%Ni钢,由于冶炼、轧制和热处理难度高,没有开发成功。2005年全国锅炉压力容器标准化委员会在国内钢企生产的3.5%Ni钢锻件基础

上,制定出我国的-100℃级3.5% Ni 钢锻件标准,确定了国内-100℃级3.5% Ni 钢锻件标准的主要技术条件。随着国内冶金工艺及装备的进步,太钢、舞钢及鞍钢等企业均已着手开发3.5% Ni 和5% Ni 钢。

表 4 国内部分企业 0.5% Ni 低温钢标准和实物的主要技术指标

标准	钢号	化学成分(质量%)				板厚/mm	冲击试验		
		C	P	S	Ni		试样取向	温度/℃	Akv/J
武钢标准	09MnNiDR(WHD4)	≤0.12	≤0.020	≤0.010	0.30~0.80	10~60	横向	-70	≥47
舞钢标准	09MnNiDR	≤0.12	≤0.012	≤0.008	0.40~0.80	8~120	横向	-70	≥42
实物	09MnNiDR(WHD4)	0.085	0.016	0.006	0.52	24	纵向	-70	199,208,214
							横向		121,138,150
	13MnNi6-3	0.125	0.014	0.008	0.55	24	纵向	-70	93,132,234
							横向		61,166,195

表 5 国外 3.5% Ni 钢的技术指标要求

标准	钢号	化学成分(质量%)				板厚/mm	冲击试验		
		C	P	S	Ni		试样取向	温度/℃	Akv/J
ISO 9328	12Ni14	≤0.15	≤0.020	≤0.005	3.25~3.75	≤80	横向	-100	27
JIS 3127	SL3N440	≤0.15	≤0.025	≤0.025	3.25~3.75	6~50	纵向	-110	17
EN 10028-4	12Ni14	≤0.15	≤0.020	≤0.005	3.25~3.75	≤80	横向	-100	27

表 6 国外 5% Ni 钢的主要技术指标要求

标准	钢号	化学成分(质量%)				板厚/mm	冲击试验		
		C	P	S	Ni		试样取向	温度/℃	Akv/J
ISO 9328	X12Ni5	0.15	0.020	0.005	4.75~5.25	≤50	横向	-120	27
JIS 3127	SL5N590	≤0.13	≤0.025	≤0.025	4.75~6.00	6~50	纵向	-130	34
EN 10028-4	X12Ni5	≤0.15	≤0.020	≤0.005	4.75~5.25	≤50	横向	-120	27

2.3 9%Ni 钢

目前,在大型低温储罐和压力容器中,9% Ni 钢基本上取代了 Ni - Cr 不锈钢,成为建造 LNG 低温储罐的主要用材。9% Ni 钢是 1944 年开发的 Ni 元素含量为 9% 的低碳钢,始创于美国国际镍公司的产品研究试验室,最低使用温度可达-196℃。目前,9% Ni 钢主要有三种热处理供货状态。两次正火 + 回火(NNT)的组织为回火马氏体与贝氏体,淬火 + 回火(QT)以及经两相区淬火十回火(IHT)后的主要组织均为低碳回火马氏体^[8-9]。部分国家及地区对 9% Ni 钢板的化学成分及力学性能要求如表 7 所示^[10]。

国外先进钢铁公司都能生产性能稳定的 9Ni% 钢产品,如安塞乐米塔尔美国分公司、蒂森克虏伯公司、JFE 及新日铁等。JFE 公司的 9% Ni 钢板抗脆性开裂比传统钢更佳,采用的工艺为直接淬火 + 回火工艺(DQ - T),其超快速加热冷却工艺(Super - OLAC)对温度的控制更加严格,因此,其止裂性比传统工艺生产的 9Ni 钢更好^[11]。新日铁公司通过减少 Si 含量、增加少量的 Mo,并采用新的铸造工艺及中间热处理,使最新开发的 9% Ni 钢的母材及焊缝具有优良的强度及韧性组合^[12]。

近日,太钢、鞍钢、南钢等国内钢企研制开发的 LNG 低温压力容器用 9% Ni 钢板也通过了国家容标委鉴定审查,填补了国内空白,但应用实践表明,国产 9% Ni 钢板的实物性能与国外还有一定的差距,如剩磁问题有待解决,电弧偏吹相当严重,普通焊工很难控制。

表 7 9% Ni 钢板的化学成分及力学性能

国家	标准	化学成分(质量%)						屈服强度	抗拉强度
		C	Si	Mn	S	P	Ni	ReL/MPa	Rm/MPa
美国	ASTM A553	≤0.13	0.15~0.30	≤0.90	≤0.040	≤0.035	8.50~9.50	≥585	690~825
美国	ASTM A353	≤0.13	0.15~0.45	≤0.98	≤0.040	≤0.035	8.40~9.60	≥585	690~825
英国	BS 1501-509	≤0.10	0.10~0.30	0.30~0.80	≤0.030	≤0.025	8.75~9.75	≥530	690
捷克	Vikovice	0.06~0.12	0.10~0.35	0.30~0.80	≤0.025	≤0.025	8.50~10.50	650	833
比例时	NBN630-70 10Ni36	≤0.10	0.15~0.35	≤1.00	≤0.030	≤0.030	8.50~9.50	≥529	637~833
德国	VDEh680 X8Ni9	≤0.10	0.10~0.35	0.30~0.80	≤0.035	≤0.035	8.50~9.50	490	637~834
法国	NFA36-208 9Ni	≤0.10	0.15~0.30	≤0.80	≤0.030	≤0.035	8.50~9.50	≥588	686
挪威	DNV NV20-2	≤0.08	0.15~0.35	0.40~0.70	≤0.025	≤0.020	≤9.00	440	640
日本	JIS G 3127 SL9N 590	≤0.12	≤0.30	≤0.90	≤0.025	≤0.025	8.50~9.50	≥590	690~830
中国	GB 25410-2009	≤0.10	≤0.35	0.30~0.80	≤0.015	≤0.010	8.50~10.0	≥590	680~820

3 Ni 系低温钢发展方向

随着全球范围内能源及资源需求的日益增长,实现钢材的减量化及低成本化是钢铁行业的一个重要发展方向。另外,通过使钢板具有特定的功能,使其在服役条件下的安全性能得到提高也是一个重要的发展方向,即功能化。

3.1 减量化

随着国际镍价的持续走高,Ni 系低温钢的成本越来越高,降低 Ni 系低温钢的成本成为一个重要的课题。通过合理的化学成分设计和先进的 TMCP 工艺,在不降低性能的前提下,实现减 Ni 化钢板的开发是 Ni 系低温钢的一个重要发展方向。

针对此问题,住友金属等几家单位拟用 7% Ni 钢及合适的控轧控冷(TMCP)工艺相结合来实现要求的残余奥氏体含量并细化组织,使 7% Ni 钢板的韧性达到 9% Ni 的水平,其研发目标如图 1 所示。

对化学成分及生产工艺的研究发现,含有较低的 Si 含量及合适 Cr 含量的 7% Ni 钢,通过 TMCP 工艺细化晶粒可以节约 2% Ni。在 Ar3 温度以上,应用大压下率的 TMCP 工艺,可以使组织细化,TMCP 工艺制造的 7% Ni 钢板残余奥氏体含量高于传统的 9% Ni 钢。对厚度为 10mm、25mm 及 40mm 的 7% Ni 钢板进行如表 8 所示一系列的力学性能测试以评估其用于 LNG 储罐的可能性,结果表明,厚度为 10mm、25mm 及 40mm 的 7% Ni 钢板的性能,特别是耐低温断裂性能,已达到 9% Ni 钢的水平,可以作为 9% Ni 钢的替代产品用于 LNG 储罐^[13]。

表 8 10mm、25mm 及 40mm 厚钢板的评估项目

基本测试		断裂韧性实验
基体金属	化学成分,宏观组织,微观组织,硫印,非金属夹杂,硬度,边部弯曲实验,拉伸实验,低温拉伸实验,2mm V 型口夏比冲击,应变时效夏比冲击。	CTOD 实验,动态撕裂实验(仅 25mm 及 40mm),止裂实验(仅 25mm 及 40mm)。
焊接接头	宏观组织,微观组织,硬度,纵向弯曲实验,拉伸实验,2mm V 型口夏比冲击。	CTOD 实验,缺口焊接宽板实验(仅 25mm 及 40mm)。

3.2 功能化

另外,通过改进传统的生产工艺,使现有的 Ni 系钢在特定的服役条件下具有特定的性能,进而提高其使

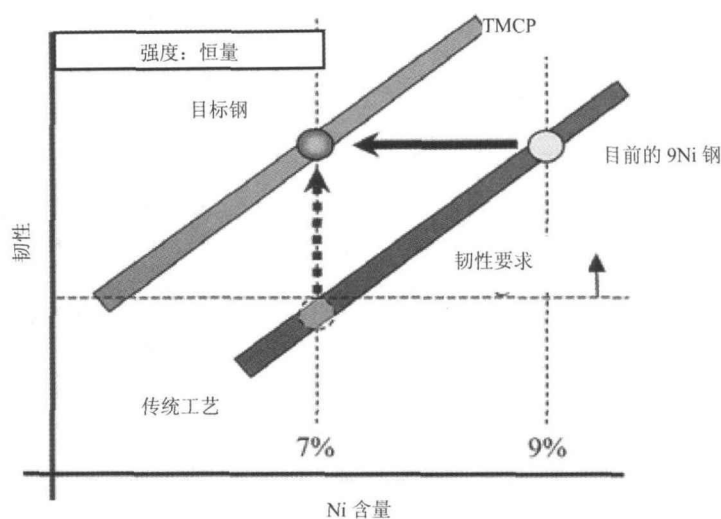
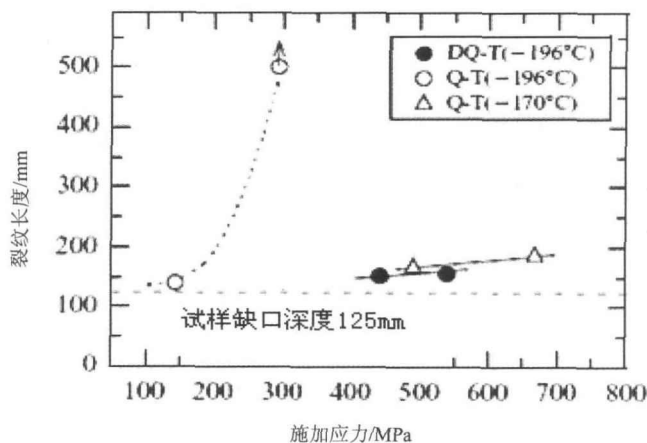


图1 研发目标

用安全性,也是一个重要的发展方向。

JFE 在其特有的超级在线加速冷却系统上生产的 9% Ni 钢,其常规力学性能与传统 9% Ni 钢(轧制后淬火-回火工艺)相当,但抑制裂纹传播性却得到显著提高,进一步满足了对安全性的要求。低温裂纹传播试验结果见图 2,从图中的试验结果可以看出,传统钢在 -170°C 时裂纹虽然传播一定距离但仍在试样内终止,说明具有良好的止裂性。但在最低使用温度 -196°C 下,裂纹传播贯通整个试样,说明传统钢在该温度下失去止裂性。而 JFE 新开发的 9% Ni 钢在最低使用温度 -196°C 时仍具有良好的止裂性能,可满足对安全性的更高要求^[11]。



(DQ-T:开发钢;Q-T:传统钢;箭头表示裂纹贯通整个试样)

图2 低温裂纹传播试验结果

4 结语

随着我国经济的高速发展及世界范围内能源供需矛盾的日益突出,能源及化工等行业对 Ni 系低温用钢需求越来越大,对其性能要求也越来越高。但国内 Ni 系低温用钢的研发与生产还相对滞后,品种规格不全,性能不够稳定,没有形成系列化的标准。目前,国内只有 0.5% Ni 和 9% Ni 钢板出台了国家标准,其它 Ni 系低温用钢板还只能依据国外标准生产,标准的缺失限制了国产 Ni 系低温钢的发展与应用。针对上述问题,国内大型钢企对 Ni 系低温用钢的开发应从以下几个方面着手:

(1) 加快推进 Ni 系低温钢的标准化。目前,国内只有 0.5% Ni 及 9% Ni 钢板出台了相关标准,而国外的

ASME、ASTM、JIS、EN 等均有从低 Ni 到高 Ni 的全系列标准,以促进本国钢铁企业发展。美国、欧盟和日本在相关规范中规定了严格的市场准入制度,其审查程序十分严格。而我国压力容器设备材料相关标准既不能及时反应钢铁行业的技术进步,也不能及时满足下游用户的需求,更不能限制进口。因此,大型钢铁企业及相关行业有必要也有责任对国内外低温压力容器用材料进行比较研究,为相关标准的修订奠定基础,尽快出台国家标准。

(2)品种系列化。依据使用温度和含 Ni 量的不同,Ni 系低温钢具有不同的品种系列。国内钢铁企业应加强从低 Ni 到高 Ni 的全系列开发,增强全系列供货能力。

(3)改进生产工艺,使产品性能更加稳定。目前,国内生产的 Ni 系钢产品的性能稳定性、最大厚度及表面质量与国外先进企业还有一定的差距。在工艺装备已达到先进水平的前提下,国内企业完全有提高现有产品性能的潜力。

(4)对焊接工艺及配套焊材进行开发。焊接性能对于低温钢的使用安全性十分重要,因此钢铁企业应对各 Ni 系低温钢焊接工艺及配套焊材进行研制开发。

参考文献

- [1] 邱正华,张桂红,吴忠宪. 低温钢及其应用[J]. 材料与焊接,2004,25(2):43-46.
- [2] 张勇. 低温压力容器用钢的现状与发展概况[J]. 压力容器,2006,23(4):31-34.
- [3] GB 3531-2008,低温压力容器用低合金钢板[S].
- [4] JIS G 3127(2005),Nickel steel plate for pressure vessels for low temperature service[S].
- [5] EN 10028-4(2009),Flat products made of steels for pressure purposes—Part 4:Nickel alloy steels with specified low temperature properties[S].
- [6] ASME Boiler and Pressure Vessel Code SA-203(2002),Pressure Vessel Plates,Alloy Steel,Nickel[S].
- [7] ISO 9328-4(2011): Steel flat products for pressure purposes—Technical delivery conditions—Part 4:Nickel-alloy steels with specified low temperature properties[S].
- [8] 严春妍,李午申,薛振奎等. LNG 储罐用 9% Ni 钢及其焊接性[J]. 焊接学报,2008,29(3):49-52.
- [9] GB 25410-2009:低温压力容器用 9% Ni 钢板[S]. 中国国家标准委员会,2009.
- [10] Degenkolbe J, Mugen B, Uwer D. Progress in the production and fabrication of 9% Ni steel[c]// Transport and Storage of LPG and LNG. Belgium:Royal Flemish Society of Engineers,1984:49-57.
- [11] 9Ni% Steel With High Brittle Crack Arrestability. JFE Technical Report, 2008, No 11, p29-31.
- [12] Manabu HOSHINO, Naoki SAITOH, Hirohide MURAOKA, etc. Development of Super-9Ni Steel Plate with Superior Low-Temperature Toughness for LNG Storage Tanks. Nippon Steel Technical Report, 2004, No 90, p20-24.
- [13] KUBO Naoshige, TAKATA Masanori, YAMASHITA Maki, etc.. Development of 7Ni% - TMCP steel plate for LNG Storage tanks[J]. 溶接学化论文集,2010, 28(1):130-140.