耐硫酸露点腐蚀JNS钢板的研制

王 钧

(济南钢铁股份有限公司 技术中心, 山东 济南 250101)

摘 要: JNS钢是采用Cu、Cr、Ti、Sb等的复合微合金化技术生产的耐硫酸露点腐蚀专用钢。在生产过程中合理设计化学成分,采用复合微合金化、LF炉精炼以及控制轧制等手段,使该钢耐硫酸露点腐蚀性高、焊接性能良好。通过工艺调整,解决了JNS含铜钢在中厚钢板生产中容易出现热脆的难题。自开发出JNS钢以来,在多个领域推广使用,已经生产14 000多t,创造了较好的经济效益。

关键词: JNS钢; 耐硫酸露点腐蚀; 研制开发; 焊接性能

中图分类号: TG142.41; TG335.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620 (2007) 03-0031-02

Development of Sulfuric Acid Dew Point Corrosion-resistant JNS Steel Plate

WANG Jun

(The Technology Center of Jinan Iron and Steel Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: JNS steel is a special steel of sulfuric acid dew corrosion- resistant. By advanced processes, such as Cu Cr Ti Sb micro-alloying technology, LF refinement and control rolling etc, it has been researched and produced with higher resistance for sulfuric acid dew point corrosion and good welding properties. By improving process technology, hot brittle on the surface of JNS steel has been resolved. 14,000 tons has been produced since JNS steel been researched and developed. And it has made good economical returns and has been successfully applied in many fields.

Key words: NS steel; sulfuric acid dew point corrosion-resistant; development; welding performance

1 前 言

在冶金、电力、石化等工业领域,以重油或燃煤为主要燃料的烟气处理系统,如锅炉低温部位的空气预热器、省煤器、烟道、烟囱以及脱硫装置等,普遍会遇到燃料中含硫量偏高,在露点温度下形成硫酸而造成设备腐蚀问题,这种现象称之为"硫酸露点腐蚀"^[1]。由于0235钢和普通低合金钢的耐硫酸露点腐蚀性能很差,用其制作的锅炉低温部件,腐蚀严重,使用寿命很短。因此,研制、开发和使用耐硫酸露点腐蚀钢对提高锅炉低温部件使用寿命非常重要。

2 JNS耐硫酸露点腐蚀钢的研制

2.1 化学成分的确定

化学充分设计的原则是在5大元素基础上添加合金元素,保证钢板的耐硫酸露点腐蚀性能的同时,保证钢板的强度和塑性指标。成本是合金元素选择的重要依据。C是主要的强化元素,但为了保持良好的焊接性能,C含量不宜过高^[2]。Cu对提高钢的耐蚀性具有重要作用,Cu易与钢中的S结合促使钢的表面形成Cu₂S钝化膜,从而抑制阳极反应和阴极的电化学反应,缓解硫酸露点腐蚀。如果含S量不足,就不能形成Cu₂S表面膜,Cu只是堆积在表面,增大了阳极面积,反而加速腐蚀。所以对耐硫酸露点腐蚀用钢而言,要有一定量的S存在。Cr与Sb对提高钢的耐蚀性有利^[1]。Cr具有耐蚀性,这是由于Cr的电位较低,具有钝化作用的倾向,

从而起到提高耐蚀性能的作用,而且Cr在Cu的配合下耐腐蚀效果更明显。Ti 在钢中除了细化晶粒、提高强度之外,还能改善钢的焊接性能。

综上所述,设计的JNS钢成分,不含贵重合金元素Ni ,利用了Cr、Cu、Ti 、Sb等各种元素的特点并兼顾它们之间的交互作用。化学成分设计结果见表1。性能设计: $\sigma_{\rm S} \geqslant 315$ MPa, $\sigma_{\rm b} \geqslant 440$ MPa, $\delta_{\rm 5} \geqslant 22\%$,冷弯 d=2a。

表1 JNS熔炼化学成分 %

JNS	С	Si	Mn	P. S	Cr	Cu	Ti	Sb
含量	≤0.15	≤0.55	≤0.90	≤ 0.035	≤1.20	≤0.50	≤0.15	≤ 0.15

2.2 冶炼连铸工艺

由于本钢种在转炉内要加铬合金,吹炼终点温度高,炉内等待时间长,造成炉衬侵蚀严重,延长冶炼周期,给产量、成本、生产组织带来困难。通过铬铁加入工艺的改进,减少了炉内合金融化时间,提高了合金回收率,减少了对炉衬的侵蚀,提高了生产节奏,便于生产组织,且降低了该钢种的生产成本。

Cu、Sb是低熔点金属元素,易在晶界偏聚,造成铸坯微裂纹。通过调整Cu、Sb含量,采用合适的连铸工艺,提高了铸坯和钢板表面质量。

2.3 热轧工艺

- 1)加热工艺。本钢种含Cu、Sb等低熔点金属元素,在加热时容易产生热脆,因此应该采取适宜的加热制度,控制炉内气氛(中性或弱氧化性)。连铸坯出炉温度控制在1 140~1 160 ℃,加热时间一般控制在2.5~3.5 h。
- 2) 轧制工艺。通过控制轧制和Nb微合金化元素的作用以产生细晶强化、沉淀强化等效果。由于该钢种对于韧性不作要求,强度不高,因此确定精轧开轧温度为1 120~1 150 ℃,各规格终轧温度不高于920 ℃,其他按常规轧制工艺进行。采用该轧制工艺,钢板的各项性能、外形尺寸、表面质量均达到协议要求。

2.4 JNS表面裂纹解决措施

由于钢种含有Cu等易网裂元素,故成品钢板表面容易出现裂纹,表现形式为网状小裂纹,分布在整个钢板表面。为此对JNS表面裂纹进行了分析。

通过对裂纹处的电镜分析(见图1和表2)发现,在裂纹处有明显的Cu富集,由于Cu易于向表面扩散,在钢表面及氧化铁皮下富集一薄层熔点低于1 100 ℃的富Cu合金,其在高温加热时会熔化并侵蚀钢的表面晶界,在轧制时钢板的表面会沿晶界发生热脆开裂。电镜分析还发现裂纹处有Na、Mg、K、Ca等成分,这应该是结晶器钢水液面波动造成保护渣卷入钢液所致。

由以上分析可看出,本钢种的Cu的富集是造成裂纹的主要原因。为此,及时修改质量计划,调整了生产工艺。通过降低拉速,改进加热工艺,使得裂纹板大幅度减少,裂纹率降到0.5%以下。

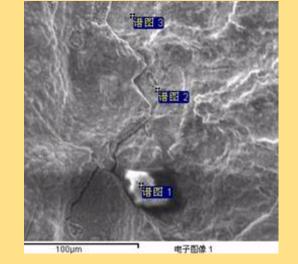


图1 裂纹处电镜扫描图谱

表2 电镜分析结果 %

谱图	0	Na	Mg	Si	S	C1	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu
谱图 1	43.50	14.80	1.80		3. 34	17. 19	8.02	2.96			4.82	3. 56
谱图 2	9. 92			0.56					0.51	0.77	84.88	3. 36
谱图 3	9. 69			0.52					0.46	0.82	87. 53	0.97

3 结果及分析

3.1 力学性能

表3为JNS钢的标准力学性能和实物力学性能。

表3 JNS标准和实物力学性能

项目	σ _s /MPa)	σ _b /MPa)	$\delta_5/\%$	冷弯
JGX339-2004	≥315	≥440	≥22	d=3a
实测	$\frac{315\sim460}{359}$	$\frac{450\sim570}{492}$	$\frac{22\sim39}{29}$	合格

强度指标主要分散在协议要求的中下限,塑性较好且集中。协议中规定的冷弯试验的弯心直径等于钢板厚度的3倍(d=3a),实际出厂检验采用常规要求(厚度小于16 mm,d=2a; 厚度大于16 mm,d=3a),冷弯性能良好。

3.2 金相组织

表4为试验批次JNS钢的金相检验结果。主要规格钢板的典型金相组织为铁素体+珠光体,晶粒度基本在8~9级,表明JNS钢为细晶粒钢。

表4 JNS钢板的实际金相检验结果

批号	批号 规格		显微组织	带状组织	
04H-32071	16	9	F+P	2. 0	
04Н-30732	20	8~9	F+P	1.0	
04H-35094	22	8. 5	F+P	1.5	

3.3 耐蚀性

一般情况下,根据钢材使用环境,30%~50%露点硫酸浓度和50~70 \mathbb{C} 露点温度是钢材发生最大腐蚀率的区间。选取同工艺、同规格0235B和0345B作为对比试样,试验介质条件分别选取30%硫酸、温度50 \mathbb{C} ,40%硫酸、温度60 \mathbb{C} ,50%硫酸、温度70 \mathbb{C} ,委托北京钢铁总院参照GB10124—88进行24 h+48 h硫酸浸没试验。

由于试验条件比较苛刻,0235B和0345B在选定的试验条件下已经发生剧烈的化学反应,不能测定其腐蚀率。在3种介质条件下,24 h酸浸试验,0235B和0345B试样已经活化溶解状态,产生大量气体,已经无法分辨试样编号;48 h已经找不到试样,说明试样在这48 h内已经全部溶解。JNS试样在3种介质条件下的腐蚀速率见表5。JNS钢板最大腐蚀率发生在60 ℃及硫酸浓度为40%时。48 h酸浸试验的钢板腐蚀率比24 h酸浸试验的钢板腐蚀率大幅度降低,这是由于酸浸试验腐蚀过程中稳定锈层的形成,阻止了进一步的腐蚀(即发生了被称为"钝化"的现象)。耐硫酸露点腐蚀JNS钢的主要特点是在中温、中浓度硫酸(70 ℃、50% H2S04溶液)中会发生钝化,在表面形成一层富含Cu、Cr、Sb等合金元素的薄膜,故具有较高的耐硫酸腐蚀能力。虽然不能定量分析JNS与0235B、0345B的耐腐蚀性能,但从本试验中可看出,JNS钢在硫酸露点环境中比0235B、0345B钢的耐蚀性能优良。

溶液浓度	溶液温度/℃	腐蚀速率/(mm.a ⁻¹)			
竹似似汉	投機価/文/ し	24 h	48 h		
30%硫酸	50	61. 84	20.02		
40%硫酸	60	148. 02	55. 83		
50%硫酸	70	98. 65	9.63		

表5 INS腐蚀实验结果

3.4 焊接性能、焊接工艺和焊接质量控制

对板厚16 mm的JNS钢板,采用对接和T型角接两种坡口型式,进行了平焊和垂直俯位的手工电弧焊工艺试验。试验焊接接头力学性能均满足规定,面弯、背弯合格。对角接型式按JB4708-92进行宏观金相检验,焊缝根部焊透,焊缝金属和热影响区没有裂纹和未熔合等缺陷。为保证焊缝与母材具有同样良好的耐蚀性,根据不同的焊接工艺,先后研制开发了专用手工焊条、 CO₂气体保护焊丝以及埋弧焊丝。根据工艺评定试验确定了手工电焊焊接规范参数。

该钢含碳量和焊接碳当量较低,其淬硬倾向较小,焊前无须预热,是一种低焊接裂纹敏感性钢材,具有 良好的焊接性能。

4 结 语

采用Cu、Cr、Ti、Sb等的复合微合金化技术生产的JNS耐硫酸露点腐蚀钢板,耐硫酸露点腐蚀性能高,焊接性能良好。通过工艺技术的改进,解决了JNS含铜钢在生产中容易出现热脆的难题。JNS钢作为济钢具有自主知识产权的钢种,自开发以来,在多个领域推广使用,已经生产14 000 多t,创造了较好的经济效益。

参考文献:

- [1] 徐军,张慰生. 耐硫酸露点腐蚀用NS1钢的开发与应用[J]. 华东电力, 1999, (6): 48-52.
- [2] 郑文龙, 俞亚鹏. 耐硫酸露点腐蚀用钢—ND钢的研制[J]. 机械工程材料, 1994, 18 (1): 35-37.