

ND 钢在硫酸环境中的耐蚀性及应用

郑文龙 魏云 王荣光 张清康

(上海材料研究所, 上海 200437)

摘 要 ND钢是一种新型的低合金结构钢, 与其他钢种如低碳钢、Corten、CR1A 等相比较, ND钢具有优良的耐蚀性能和力学性能。试验结果表明, ND钢在硫酸、盐酸及氯化钠等水溶液中的耐蚀性均高于碳钢。其中最突出的特点是具有强的抗硫酸露点腐蚀的能力, 从室温到 500℃, ND钢的力学性能(σ_s , σ_b)高于碳钢且稳定, 并且焊接性能良好。ND钢一般被用于制造省煤器、热交换器、空气预热器等, 从 1990 年开始, ND钢已经被广泛地应用于石化、电力等行业。

1 前 言

目前, 能源问题变得越来越重要, 随着石油和煤的大量开采, 燃料中硫的含量越来越高, 从而导致燃烧或热交换系统设备遭受严重的腐蚀, 特别是在冷却过程中发生的硫酸露点腐蚀^[1]。例如, 由 20g 制造的省煤器, 其排烟温度一般控制在 210~230℃ (热效率 84%~85%)。但仍然会因为腐蚀而运行不到一个周期^[2]。如果排烟温度略有降低或硫含量稍有升高, 就会引起省煤器管很快泄漏。在这种环境下更不能使用不锈钢, 因为不锈钢的腐蚀速率比低碳钢还高。为解决这一问题, 许多厂家采用提高排烟温度的方法或用玻璃管代替钢管, 然而这样会影响热效率, 也增加了施工的难度。

ND钢是通过电化学和表面技术研制开发出的一种低合金钢, 经过近 10 年的发展, ND钢的应用范围已经从炼油厂扩大到油田、电站及金属冶炼厂等。ND钢的化学成分如表 1 所示。

表 1 ND钢的化学成分

元 素	C	Mn	Si	S	P	Cr	Cu	Ti	Sb
含量, % (w)	≤0.10	0.35~0.63	0.25~0.35	≤0.035	≤0.035	0.80~1.20	0.25~0.45	≤0.10	≤0.15

ND钢由于在腐蚀过程中能在表面形成一层富含 Cu, Cr, Sb, Ti 等元素的钝化膜, 因而具有高的抗硫酸的能力。实验室试验和现场使用结果均表明, ND钢的腐蚀速率远小于 20g, 用 ND钢制造的设备寿命远比 20g 长。

2 ND钢的特性

2.1 力学性能

ND钢的延伸率、断面收缩率与 20g 相当, 但 σ_s , σ_b 比 20g 高。图 1 是 ND钢与 20g 从室温到 500℃ 的力学性能的比较。当温度高于 200℃ 时, 20g 的 σ_s , σ_b 明显减小, 然而 ND钢的 σ_s , σ_b 几乎没有变化。ND钢和 20g 的力学性能之比较可见图 1。

2.2 焊接性能

ND钢具有良好的焊接性能, 与其他钢种如碳钢 (20g)、低合金钢 (16MnR) 也有良好的焊接性。表 2 是 ND钢焊缝和母材的力学性能比较, 焊缝的力学性能几乎与母材相同。取 ND钢焊缝和母材试样在 70℃ 下 50% 的硫酸溶液中浸泡 6h, 母材的腐蚀速率是 7.12mg/cm²·

h)而焊缝的腐蚀速率是 $3.04\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。也就是说 ND 钢焊条具有良好的可焊接性,同时焊缝耐腐蚀性也较高。这主要是因为焊条在焊接过程中有良好的元素过渡,保证了焊缝的化学成分和组织。

2.3 耐腐蚀性

图 2 表示 ND, Corten, CR1A 钢在 20% 和 50% 硫酸水溶液中的失重量与时间的关系, ND 钢的腐蚀速率均低于 Corten 和 CR1A 钢。

对大多数钢而言,在 70°C 50% H_2SO_4 水溶液中的腐蚀速率最大,因此在此条件下测定钢的耐腐蚀性具有加速试验的代表性。ND 钢在 70°C 50% H_2SO_4 水溶液中的极化曲线如图 3 所示,并用 A3 钢作对比。其中 ND 钢的腐蚀电位是 -350mV (SCE),而 A3 钢的是一 400mV ; ND 钢在 $-200 \sim +400\text{mV}$ 范围内存在一钝化区,而 A3 钢始终处于活化状态;特别是当钝化膜在 ND 钢表面形成时,具有较低的维持电流。

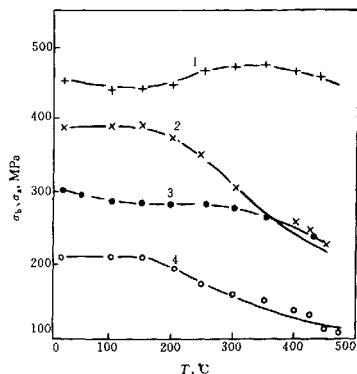


图 1 ND 钢和 20g 在不同温度下的力学性能比较
1-ND σ_b ; 2-20g σ_b ; 3-ND σ_s ; 4-20g σ_s 。

表 2 ND 钢母材和焊缝的力学性能

温度, C	材 料	σ_s , MPa	σ_b , MPa	δ_s , %	备 注
25	母材	295	410	34	断在母材
	焊缝	305	438		
100	母材	270	400	31	断在母材
	焊缝	260	400		
150	母材	268	422	28	断在母材
	焊缝	270	405		
200	母材	265	410	27	断在母材
	焊缝	275	405		
250	母材	267	430	27	断在母材
	焊缝	268	418		
300	母材	245	438	25	断在母材
	焊缝	275	430		
350	母材	228	443	29	断在母材
	焊缝	240	437		
400	母材	220	430	31	断在母材
	焊缝	230	440		
450	母材	210	380	24	
500	母材	200	340	36	

在 70°C 下 50% H_2SO_4 溶液中浸泡 6h 后计算腐蚀速率, ND 钢是 $7.3\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 而 A3, Corten, CR1A 和 20g 的腐蚀速率分别为 $103.5\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, $63.0\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, $13.4\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, $53.4\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。因此与国内外其他钢种相比较, ND 钢由于在表面形成钝化膜而具有较高的耐腐蚀性。 40°C 时 20% H_2SO_4 溶液和 70°C 时 50% H_2SO_4 代表了硫酸露点腐蚀的两个阶段, 图 2 和图 3 也说明 ND 在这两个阶段具有良好的耐腐蚀性。

图 4 是 ND 钢在 70°C 时 10% 盐酸溶液中的腐蚀速率, 很明显在这种条件下 20g 钢的腐蚀速率是 ND 钢的 3~4.5 倍。从图 5 可以看出, 20g 在 3.5% 的氯化钠溶液中的腐蚀速率也远高

于ND钢。不同溶液腐蚀试验结果表明,ND钢不但有高的抗硫酸露点腐蚀的能力,而且在Cl⁻

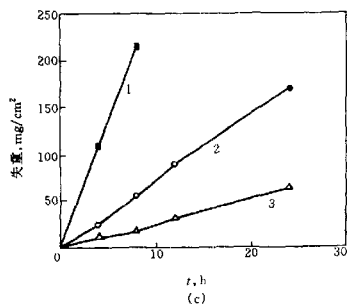
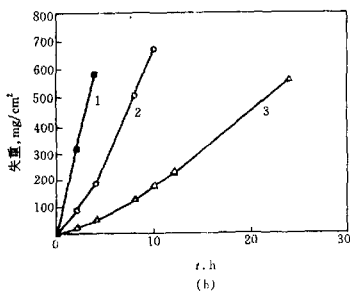
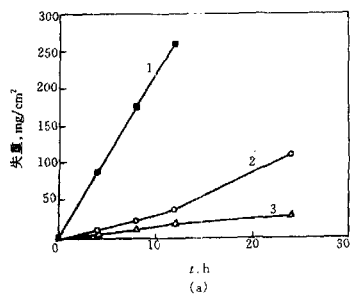


图2 ND, CR1A, Corten 钢在不同浓度硫酸溶液中的失重量与时间的关系

(a) 20% H₂SO₄, 40°C; (b) 20% H₂SO₄, 70°C;

(c) 50% H₂SO₄, 40°C

1—Corten; 2—CR1A; 3—ND

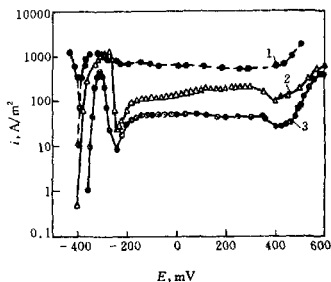


图3 ND和A3钢在硫酸溶液中的极化曲线 (70°C, 50% H₂SO₄)

1—A3; 2—ND; 3—ND+钝化膜

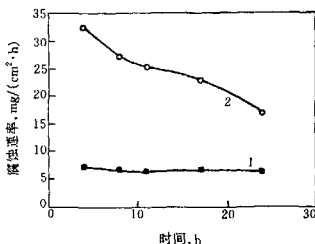


图4 ND钢和20g在10% HCl溶液中的腐蚀速率, 70°C

1—ND; 2—20g

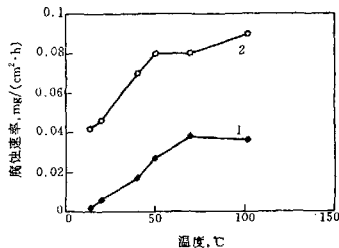


图5 ND钢和20g在3.5% NaCl溶液中的腐蚀速率

1—ND; 2—20g

和 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 环境中也具有很高的耐蚀性。

3 ND 钢的应用

从 1990 年起, ND 钢开始在炼油厂使用。目前, 用 ND 钢制造的省煤器、空气预热器、热交换器、烟囱等已被广泛的应用于石油、化工、电力等行业。ND 钢应用最成功的例子是在济南炼油厂催化车间加热炉的省煤器上。最初该车间的省煤器采用 20g, 由于烟气中含有 SO_2 , SO_3 , CO_2 , H_2S 等有害气体 (表 3) 而使省煤器管不断发生局部腐蚀导致泄漏, 使用寿命不到两个月, 其中最短的只有 12 天 (表 4)。更换 ND 钢后, 省煤器连续运行 5 年也未发生泄漏。

表 3 济南炼油厂催化车间省煤器烟气成分^[3]

成分	O_2	CO_2	N	H_2O	SO_2	H_2S	SO_3
含量	7.0%	11.5%	1365mg/L	9.5mg/L	300mg/L	13.5mg/L	103mg/L

表 4 济南炼油厂催化车间省煤器运行寿命^[4]

运行时间	运行寿命(d)	钢	运行时间	运行寿命(d)	钢
1988.12~1989.4	21	20g	1990.11~1992.4	62	20g
1989.5~1990.4	18	20g	1992.5~1997.12	>1600	ND
1990.5~1990.11	12	20g			

使用 ND 钢的另一个成功的例子是在油田制盐的热交换器上。原来热交换器采用低碳钢 (20g) 或不锈钢 (321), 结果低碳钢管的腐蚀速率约 12mm/a, 不锈钢很容易发生点腐蚀, 因此运行寿命均只有 2~3 个月。在这种情况下, ND 钢的腐蚀速率低于 3mm/a, 所以采用 ND 钢制造热交换器寿命得到明显的提高。

为了确保设备的长久运行, 在采用 ND 钢制造设备时, 必须注意以下要点:

- (1) 选择正宗的 ND 钢 (兴澄钢铁集团公司);
- (2) 选择正宗的 ND 钢焊条 (兴澄钢铁集团公司);
- (3) 严格制造工艺 (弯管焊接后, 需 100% X-射线探伤);
- (4) 严格控制运行工艺 (控制进水温度、排烟温度, 注意停机保养)。

4 结 论

- (1) ND 钢在腐蚀过程中可以在表面形成具有耐蚀性的钝化膜。
- (2) 与 CR1A, Corten 比较, ND 钢具有高的耐硫酸露点腐蚀的能力。
- (3) 从室温到 500℃, ND 钢的力学性能高于 20g。
- (4) ND 钢具有良好的可焊性, 焊缝具有高的力学性能和耐蚀性。
- (5) ND 钢可被应用于含 H_2SO_4 、 Cl^- 、 $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 的介质中。

参 考 文 献

- 1 M. Kowaka, H. Nagano, J. of the Japan Institute of Materials, Japan, J. JMS., 1971, (23): 273
- 2 Zheng Wenlong, In International Conference on ESC, China, SRIM, 1994, (9): 90~92
- 3 Zheng Wenlong, Wang Rong guang, The Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing American, TMS, 1998, 155~159
- 4 曲格民, 黎明. 石化工业腐蚀与防护. 1994, (11): 28~31