

S31803 双相不锈钢酸洗工艺的试验

李国平 侯瑞鹏 王培智 范新智
(太原钢铁(集团)有限公司,太原 030003)

摘要 S31803 奥氏体-铁素体双相不锈钢(0.03C、22.05Cr、5.23Ni、3.10Mo、0.16N)合金含量高,氧化层中所含的合金元素多,氧化物结构复杂,不易酸洗。通过正交试验得出 H₂SO₄ 220 g/L, NaCl 30 g/L, 添加剂 10 g/L, 在 60 °C 平均酸洗时间 57.2 min, 使酸洗后的钢板表面色泽均匀, 酸洗合格率达 100%。

关键词 双相不锈钢 S31803 氧化区 酸洗工艺

A Test for Pickling Process of S31803 Austenite-Ferrite Duplex Phase Stainless Steel

Li Guoping, Hou Ruipeng, Wang Peizhi and Fan Xinzhi
(Taiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract Due to higher alloy content in steel, plenty of alloy element in oxide layer and complexity of oxide structure, there are some trouble in pickling process for S31803 austenite-ferrite duplex phase stainless steel (0.03C, 22.05Cr, 5.23Ni, 3.10Mo, 0.16N). I was obtained by orthogonal test that with pickling solution H₂SO₄ 220 g/L, NaCl 30 g/L, addition agent 10 g/L at 60 °C for average pickling time 57.2 min, after pickling the colour and gloss of plate surface was uniform and up to standard rate was 100%.

Material Index S31803 Duplex Phase Stainless Steel, Oxide Layer, Pickling Process

双相不锈钢由于在成分设计中具有高 Cr、高 N、高 Mo 的特征, 室温组织奥氏体与铁素体的比例接近 1:1, 因而具有高强度、良好的耐 Cl⁻ 点蚀、耐应力腐蚀及焊接性能, 在石化、制盐、造船等领域得到广泛使用。其典型代表钢种为 S31803。

S31803 双相不锈钢由于合金含量较高, 在硫酸中耐蚀性较高, 发生腐蚀的硫酸浓度、温度较高^[1], 因此在中板酸洗方面较普通 0Cr18Ni9、316L 不锈钢难, 酸洗工艺的合理与否, 直接影响到产品的表面质量, 在一定程度上制约了高效生产。围绕影响 S31803 酸洗表面质量, 通过对相关的加热、板坯修磨、酸液配比等进行综合试验, 最终确定一整套生产工艺, 保证高质、高效生产。

S31803 双相不锈钢中板的工艺流程为: 铸坯表面修磨→板坯加热→中板热轧→固溶处理→性能检验→表面酸洗→包装交库。其中中板固溶热处理工艺为: 加热炉温 1 050 ~ 1 080 °C, 水冷。

1 S31803 双相不锈钢氧化皮成分

不锈钢氧化皮由外到内可分 3 层, 外层为氧化铁, 极少量铬镍的氧化物; 中间层以四氧化三铁为主的氧化物, 且铬镍的氧化物也有所增加; 内层铬镍的氧化物成为主导, 有部分铁的氧化物(以氧化亚铁

为主), 酸洗的难度也取决于此层氧化皮的结构。

分别取 0Cr13、0Cr18Ni9、316L、S31803 的热轧试样(成分见表 1), 去除外层铁的氧化物, 研究内层氧化皮结构, 分析 S31803 双相钢氧化皮难去除的原因。

表 1 试验钢的化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of test steels %

| 试验钢 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | N |
|----------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 0Cr13 | 0.06 | 0.74 | 0.62 | 0.030 | 0.001 | 11.95 | - | - | - |
| 0Cr18Ni9 | 0.05 | 0.52 | 1.54 | 0.029 | 0.001 | 18.42 | 8.12 | - | 0.05 |
| 316L | 0.03 | 0.53 | 1.42 | 0.028 | 0.002 | 17.12 | 10.85 | 2.34 | 0.06 |
| S31803 | 0.03 | 0.78 | 1.45 | 0.025 | 0.001 | 22.05 | 5.23 | 3.10 | 0.16 |

从不锈钢热轧后生成的氧化皮成分能谱分析可知, 0Cr13 不锈钢氧化皮内层成分相对单一, 且氧化层中铬含量也较低; 0Cr18Ni9 不锈钢氧化皮内层成分复杂一些, 铬含量增加, 存在镍的氧化物; 316L 不锈钢和 S31803 氧化皮内层成分要更为复杂, 与前两种不锈钢氧化层最明显的区别在于钼氧化物的出现, 钼是显著提高不锈钢耐蚀性能的重要元素, 钼是富集在靠近基体的氧化膜中, 提高了氧化膜的稳定性。S31803 与 316L 不锈钢内层氧化皮的区别在于铬的氧化物含量要比 316L 不锈钢高, 钼的氧化物含量也高一些, 以及氮含量对氧化层稳定性的影响。

另外,氮含量提高到一定量时,氮的富集十分明显,最高富集量可达基体氮含量的 14 倍,氮的富集可使氧化膜不易破坏。钼与氮两者结合,可显著提高氧化膜的稳定性。氧化层中,所含的合金元素越多,其形成氧化物的结构类型也越复杂。氧化皮的这种差异是导致其酸洗难易的根本原因。

2 热加工工艺、铸坯表面光洁度对酸洗质量的影响

S31803 连铸板坯在相同保温时间进行不同温度加热,产生的表面氧化厚度不同,总的趋势是随温度的升高,氧化皮增厚,给后来的酸洗增加难度。

铸坯修磨的粗糙度,也对酸洗质量有明显影响。

经过测定,使用 16# 砂轮修磨后的板坯表面粗糙度 $Ra = 160 \mu\text{m}$,而使用 20# 砂轮修磨后的板坯表面粗糙度 $Ra = 60 \mu\text{m}$ (图 1),对于同样的酸洗工艺,后者对应的中板表面酸洗质量明显好于前者。

3 新酸洗液的试验和应用效果

首先在酸液中加入 Cl^- 提高酸液的腐蚀能力,引入微量氧使酸液系统对双相钢的腐蚀速度增大。采用正交试验^[2],对硫酸、氯化钠和酸洗温度以及添加剂进行优化设计,钝化采用混酸(硝酸 + 氢氟酸)。具体试验条件及结果见表 2。

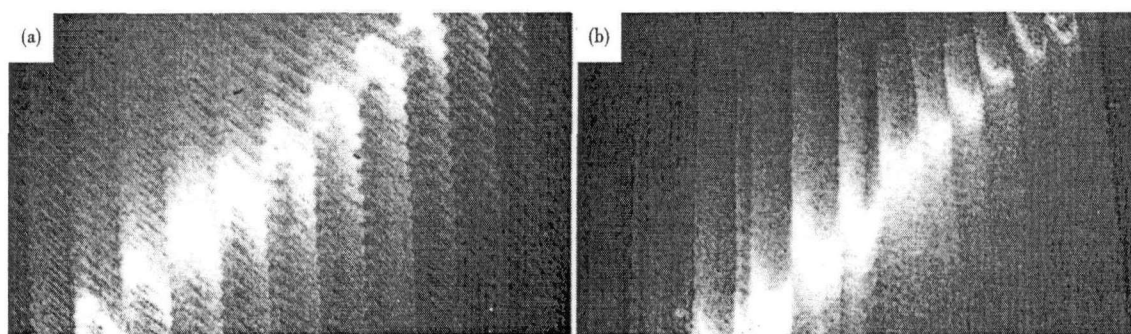


图 1 不同粒度砂轮修磨后铸坯表面情况对比:(a)16#砂轮, $Ra 160 \mu\text{m}$;(b)20#砂轮, $Ra 60 \mu\text{m}$

Fig. 1 Comparison of surface quality of cast slab ground with different granularity grinding wheel: (a) No16 grinding wheel, $Ra 160 \mu\text{m}$; (b) No20 grinding wheel, $Ra 60 \mu\text{m}$

表 2 S31803 双相不锈钢酸洗试验参数和钢板表面质量
Table 2 Pickling test parameters and surface quality of S31803 duplex stainless steel plate

| 编号 | H_2SO_4 / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | NaCl / ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 添加剂/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 表面质量 |
|----|---|---|---------------------------|--|-----------------|
| 1 | 200 | 20 | 50 | 10 | 两面氧化皮未除净 |
| 2 | 200 | 30 | 60 | 20 | 两面氧化皮未除净 |
| 3 | 200 | 40 | 70 | 30 | 氧化皮去除,色泽差 |
| 4 | 220 | 20 | 50 | 30 | 氧化皮去除,色泽差 |
| 5 | 220 | 30 | 60 | 10 | 表面银白色无氧化皮 |
| 6 | 220 | 40 | 70 | 20 | 氧化皮去除,表面粗糙,不易钝化 |
| 7 | 240 | 20 | 50 | 20 | 表面粗糙,色泽差 |
| 8 | 240 | 30 | 60 | 30 | 表面粗糙,两面腐蚀不均匀 |
| 9 | 240 | 40 | 70 | 10 | 表面粗糙,两面腐蚀不均匀 |

由酸洗效果确定酸洗工艺为: H_2SO_4 220 g/L、 NaCl 30 g/L、温度 60°C 、添加剂 10 g/L,酸洗时间 50 min;钝化时间为 4 min。

根据实验室结果组织批量大生产,按实验室成分配置酸洗槽进行 S31803 双相不锈钢生产,配酸成分: H_2SO_4 220 g/L、加 NaCl 约为 30 g/L、加添加剂约为 10 g/L,白化槽浸泡 5 min。

采用新的热加工工艺、控制铸坯修磨后表面光

洁度及新的酸液配比,共组织 34 批次试验,平均酸洗时间为 57.2 min,表面色泽均匀,达到预期目标。

通过对酸洗质量相关的工艺进行了规范,实现了一次酸洗合格率为 100% 的目标,同时通过了中国船级社、德劳、英劳、法国等船级社对 S31803 双相不锈钢的认证。

4 结论

通过对 S31803 酸洗工艺的试验,提出了适应于高 Cr、高 Mo、高 N 双相不锈钢的酸液成分配比以及具体的酸液温度和有效的添加剂。试验结果中板表面色泽均匀,降低了酸耗,提高了生产效率。

参考文献

- 1 中国特钢企业协会不锈钢分会编. 不锈钢实用手册. 北京: 中国科学技术出版社, 2003
- 2 王玲玲, 丁毅. 316L 不锈钢酸洗工艺及耐蚀性能研究. 压力容器, 2006(8): 22

李国平(1975-), 男, 高级工程师, 1995 年内蒙古科技大学毕业, 不锈钢新产品、新工艺的研究。

收稿日期: 2007-10-25