



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101892438 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201010211471. 9

(22) 申请日 2010. 06. 25

(73) 专利权人 南京钢铁股份有限公司

地址 210035 江苏省南京市六合区卸甲甸 1 号

(72) 发明人 尹雨群 朱爱玲 赵晋斌

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 李纪昌

(51) Int. Cl.

C22C 38/58 (2006. 01)

C22C 38/50 (2006. 01)

C22C 38/38 (2006. 01)

C22C 38/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 昭 57-120615 A, 1982. 07. 27, 全文.

JP 昭 57-120615 A, 1982. 07. 27, 全文.

JP 昭 57-120615 A, 1982. 07. 27, 全文.

JP 特开平 4-221018 A, 1992. 08. 11, 全文.

钱余海等. 低合金耐硫酸露点腐蚀钢的性能和应用. 《特殊钢》. 2005, 第 26 卷 (第 5 期), 30-34.

徐军等. 耐硫酸露点腐蚀用 NS1 钢的开发和应用. 《华东电力》. 1999, (第 6 期), 48-51.

审查员 秦思

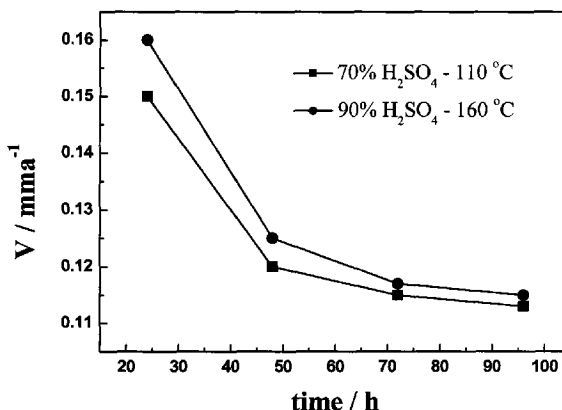
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢

(57) 摘要

本发明公开了一种耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢, 该耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢含有化学成分的重量百分比为: C ≤ 0. 10%, Si ≤ 0. 1%, Mn 0. 5% - 2. 0%, P ≤ 0. 020%, S ≤ 0. 050%, Cu 0. 5% - 1. 0%, Cr 0. 7% - 2. 0%, Ti ≤ 0. 010%, Ni ≤ 0. 50%, Mo 0. 01-0. 5%, RE (La, Ce) ≤ 0. 60%, 其余为 Fe。其中 Cu/S 为 30-40。本发明具有优异的耐高温硫酸露点腐蚀性能, 它广泛适用于以煤或重油为主要燃料的烟气处理系统中。



1. 一种耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢,其特征在于:该耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢含有化学成分的重量百分比为:C $\leq$ 0.10%, Si $\leq$ 0.1%, Mn 0.5% -2.0%, P $\leq$ 0.020%, S $\leq$ 0.050%, Cu 0.5% -1.0%, Cr 0.7% -2.0%, Ti $\leq$ 0.010%, Ni $\leq$ 0.50%, Mo 0.01-0.5%, RE $\leq$ 0.60%,其余为Fe;所述Cu和S的重量百分比满足Cu/S为30-40;所述RE和S的重量百分比满足RE/S为10-30。

2. 根据权利要求1所述的耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢,其特征在于:所述RE是La或Ce或La与Ce的混合物,其含量按重量百分比计为La $\leq$ 0.60%或Ce $\leq$ 0.60%或(La+Ce) $\leq$ 0.60%。

3. 根据权利要求1所述的耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢,其特征在于:所述耐高温硫酸露点腐蚀稀土低合金钢的化学成分重量百分比为:C:0.098%, Si:0.08, Mn:1.69%, P:0.020%, S:0.020%, Cu:0.80%, Cr:1.35%, Ti:0.010%, Ni:0.22%, Mo 0.15%, RE 0.50%,其余为Fe。

## 一种耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢

### 技术领域

[0001] 本发明属于钢铁冶金领域,涉及一种耐腐蚀钢材,具体地说是一种耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢。

### 背景技术

[0002] 在电力、冶金、石化等工业领域,以煤或重油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,这称之为“硫酸露点腐蚀”的现象。与普通的大气腐蚀不同,这种腐蚀不仅使普通碳钢遭受腐蚀,而且使不锈钢也受腐蚀,因此危害极大。

[0003] 80年代中期,日本新日铁株式会社研制生产了耐硫酸腐蚀钢新 S-TEN1、S-TEN2,95年日本住友公司也研制生产了耐硫酸腐蚀钢 CRIA,并向我国很多企业推广使用。经过长期使用证明,日本的此类型钢种,更适应其本国的实际情况,在我国不能达到理想的效果。其主要原因有:我国大部分以煤为主要燃料的发电企业,主要采用的煤型为贫瘦煤,其含硫量最高能达到3%,超过了国家标准 GB50051-2002 中规定的 2.5%最高含硫量标准。日本的发电厂燃烧用煤含硫量较低,使用环境的差别使其产生的效果差距非常大。

[0004] 以往的钢,对于使用含硫量超过2%的含高硫燃料的设备不能发挥充分的耐蚀性,含硫量增加时,排气中的硫酸浓度增加,伴随温度降低,硫酸的凝结量增大。作为腐蚀环境,比含低硫燃料的场合苛刻。因此,在含硫量低于2%的比较温和的环境中可发挥优异的耐腐蚀性能的钢种,在高硫燃料的环境中不一定发挥优异的耐蚀性。目前还没有一种耐高温硫酸露点腐蚀钢,即能够在高硫燃料环境中具有优异的耐蚀性的钢种。而在高硫燃料的环境中,排出气体在110-160℃左右的硫酸露点凝结,在钢材表面上附着硫酸浓度70-90%左右的高浓度硫酸。

### 发明内容

[0005] 为了克服现有技术存在的问题,本发明的目的是提供一种耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢。该低合金钢具有优异的耐高温硫酸露点腐蚀性能。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0007] 一种耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢,其特征在于:该耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢含有化学成分的重量百分比为:C $\leq$ 0.10%,Si $\leq$ 0.1%,Mn 0.5%-2.0%,P $\leq$ 0.020%,S $\leq$ 0.050%,Cu 0.5%-1.0%,Cr 0.7%-2.0%,Ti $\leq$ 0.010%,Ni $\leq$ 0.50%,Mo 0.01-0.5%,RE $\leq$ 0.60%,其余为Fe。其中Cu/S为30-40。

[0008] 本发明中,所述稀土元素(RE)是La或Ce或La与Ce的混合物,其含量按重量百分比计为La $\leq$ 0.60%或Ce $\leq$ 0.60%或(La+Ce) $\leq$ 0.60%。RE(La,Ce)/S为10-30。

[0009] 本发明所述该耐高温硫酸露点腐蚀低合金钢的化学成分重量百分比为:C:0.098%,Si:0.08,Mn:1.69%,P:0.020%,S:0.020%,Cu:0.80%,Cr:1.35%,Ti:

0.010%, Ni :0.22%, Mo 0.15%, RE (La, Ce)0.50%, 其余为 Fe。

[0010] 本发明中钢成分的限定理由阐述如下:

[0011] 在氧化性酸中,当碳含量 $< 0.4\%$ 时,随碳含量增加,钢的耐蚀性提高,但与 Cu 共存时,C 又使钢的耐蚀性稍有下降。低碳含铜钢的耐蚀性最为优异。由于碳含量越低,则钢板的残余应力越低,因此碳含量优选为可达到的低水平,优选碳含量为 $\leq 0.1\%$

[0012] Cu 对提高钢的耐蚀性具有重要作用,而 S,P 则是钢中的有害元素,含量越低越好。但是,对耐硫酸露点腐蚀来说,一定量的 S 存在,可以促使钢的表面形成  $\text{Cu}_2\text{S}$  钝化膜,从而抑制阳极反应和阴极的电化学反应。如果含 S 量不足,  $\text{Cu}_2\text{S}$  表面膜就不能形成, Cu 只是堆积在表面,增大了阳极面积,反而加速腐蚀。所以 Cu 和 S 的含量应该符合一定的比例,对于耐高温硫酸露点腐蚀来说,最好为 Cu/S 为 30-40。

[0013] Mn 是对强化有效的元素,在有必要填补如本发明那样的低碳化造成的强度降低的情况下可适量含有。但当其含量超过 3.0%,不仅会使耐蚀性能变差,耐蚀性劣化甚至抵消由 C 的极低化所带来的耐蚀性改善效果,因此优选锰含量为 0.5% -2.0%。

[0014] Cr 对提高钢的耐蚀性有利,优选铬含量为 0.7% -2.0%。

[0015] 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,但对耐硫酸腐蚀不利。尤其当其含量超过 0.01%,会使耐蚀性能变差,优选钛含量为 $\leq 0.010\%$ 。

[0016] Ni 可以为了防止铜的热加工性变差而使用,但是,当其含量超过 0.5%,会使耐蚀性能变差,优选镍含量为 $\leq 0.50\%$ 。

[0017] Mo 是在排气中存在氯化氢的场合有助于提高耐蚀性的元素,但大量含有时对硫酸的耐蚀性不利,因此优选钼含量为 0.01-0.50%。

[0018] 稀土 (RE) 对钢中的低熔点金属和非金属成分有极大的亲和作用,从而提高钢表面腐蚀产物膜和基体的结合力,延缓腐蚀产物膜从基体上脱落的时间,降低钢的腐蚀速率。选用常用的稀土元素 La 和 Ce 做为添加元素,并优选其含量为 $\leq 0.6\%$ ,且 RE (La, Ce) /S 控制为 10-30。

[0019] 本发明通过控制钢中各种成份的重量百分比来使钢达到最好的耐高温硫酸露点腐蚀性能。将由发明制造的材料在在 70%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -110°C 和 90%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -160°C 条件下,按照国标 GB10124-88 进行浸泡实验。与其它耐硫酸露点腐蚀钢进行对比,表明本发明的耐高温硫酸露点腐蚀性能明显优于其它耐硫酸露点腐蚀钢。本发明具有优异的耐高温硫酸露点腐蚀性能,它广泛适用于以煤或重油为主要燃料的烟气处理系统中。

## 附图说明

[0020] 图 1 为本发明在硫酸溶液中浸泡的腐蚀失重速率示意图。

[0021] 图 2 为比较例 1 在硫酸溶液中浸泡的腐蚀失重速率示意图。

[0022] 图 3 为比较例 2 在硫酸溶液中浸泡的腐蚀失重速率示意图。

## 具体实施方式

[0023] 实施例

[0024] 一种本发明所述的耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢,该耐高温硫酸露点腐蚀的稀土低合金钢的化学成分见表 1,选用稀土元素 La 和 Ce 做为添加元素,其中 La 为 0.3%,

Ce 为 0.2%。

[0025] 表 1 :本实施例的化学成分 (质量%)

[0026]

成份	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Cr%	Ti%	Ni%	Mo%	RE%
实施例	0.098	0.08	1.69	0.020	0.020	0.80	1.35	0.010	0.22	0.1	0.5

[0027] 采用本实施例所述的合金成分制造实验材料,实验挂片线切割为

50mm×30mm×4.5mm 的长方形挂片,并在样品上钻  $\phi$ 3mm 的孔,便于悬挂。在 70%  $H_2SO_4$ -110℃和 90%  $H_2SO_4$ -160℃条件下,按照国标 GB10124-88 进行 24h+48h+72h+96h 浸泡实验。

[0028] 实验结果如图 1 所示。从图 1 中可以发现在 70%  $H_2SO_4$ -110℃和 90%  $H_2SO_4$ -160℃条件下,本发明的腐蚀失重速率为 0.11-0.15mm/a,腐蚀速率较低,且随着浸泡时间的延长,腐蚀速率逐渐降低,并趋于平缓,说明在金属表面形成了致密的腐蚀产物膜,对进一步腐蚀具有抑制作用。本发明具有优异的耐高温硫酸露点腐蚀性能。

[0029] 比较例 1

[0030] 比较例 1 材料的合金成分见表 2。

[0031] 表 2:比较例 1 实验材料的化学成分(质量%)

[0032]

样品	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Al%	Sb%	Mo%	V%
比较例 2	0.027	0.09	2.01	0.008	0.011	0.50	0.018	0.11	0.5	0.03

[0033] 采用比较例 1 所述的合金钢制造实验材料,实验挂片线切割为 50mm×30mm×4.5mm 的长方形挂片,并在样品上钻  $\phi$ 3mm 的孔,便于悬挂。在 10%  $H_2SO_4$ -30℃,30%  $H_2SO_4$ -50℃和 50%  $H_2SO_4$ -70℃条件下,按照国标 GB10124-88 进行 24h+48h+72h+96h 浸泡实验。

[0034] 实验结果如图 2 所示。从图 2 中可以发现在 70%  $H_2SO_4$ -110℃和 90%  $H_2SO_4$ -160℃条件下,比较例 1 的腐蚀失重速率为 0.10-0.18mm/a,腐蚀速率相对本发明较高,且随着浸泡时间的延长,腐蚀速率逐渐增加,说明在金属表面未能形成具有保护性的腐蚀产物膜。

[0035] 这是由于比较例 1 中的 Cu/S 为 46,超过了本发明的铜硫比例,致使含 S 量不足,  $Cu_2S$  表面膜就不能形成,Cu 只是堆积在表面,增大了阳极面积,反而加速腐蚀。从而使其耐高温硫酸露点腐蚀性能较差。

[0036] 比较例 2

[0037] 比较例 2 材料的合金成分见表 3。

[0038] 表 3:比较例 2 实验材料的化学成分(质量%)

[0039]

样品	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cu%	Al%	B%
比较例 1	0.029	0.077	0.21	0.009	0.006	0.31	0.025	0.0010

[0040] 采用比较例 2 所述的合金钢制造实验材料,实验挂片线切割为 50mm×30mm×4.5mm 的长方形挂片,并在样品上钻  $\phi$ 3mm 的孔,便于悬挂。在 10%  $H_2SO_4$ -30℃,30%  $H_2SO_4$ -50℃和 50%  $H_2SO_4$ -70℃条件下,按照国标 GB10124-88 进行 24h+48h+72h+96h 浸泡实验。

[0041] 实验结果如图 3 所示。从图 3 中可以发现在 70%  $H_2SO_4$ -110℃和 90%  $H_2SO_4$ -160℃条件下,比较例 2 的腐蚀失重速率为 0.10-0.20mm/a,腐蚀速率相对本发明和比较例 1 进一步增加,且随着浸泡时间的延长,腐蚀速率逐渐增加,说明在金属表面未能形成具有保护性

的腐蚀产物膜。

[0042] 这是由于比较例 2 中的 Cu/S 为 51,超过了本发明的铜硫比例,致使含 S 量不足,Cu<sub>2</sub>S 表面膜就不能形成,Cu 只是堆积在表面,增大了阳极面积,反而加速腐蚀。从而使其耐高温硫酸露点腐蚀性能较差。

[0043] 本发明的耐高温硫酸露点腐蚀性能明显优于其它耐硫酸露点腐蚀钢,具有优异的耐高温硫酸露点腐蚀性能,它广泛适用于以煤或重油为主要燃料的烟气处理系统中。

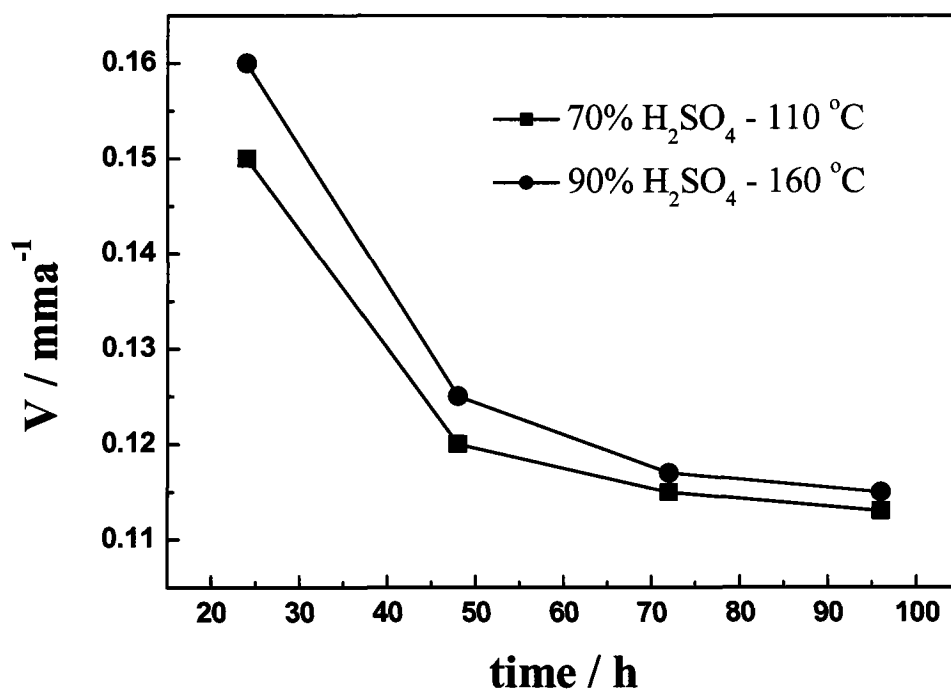


图 1

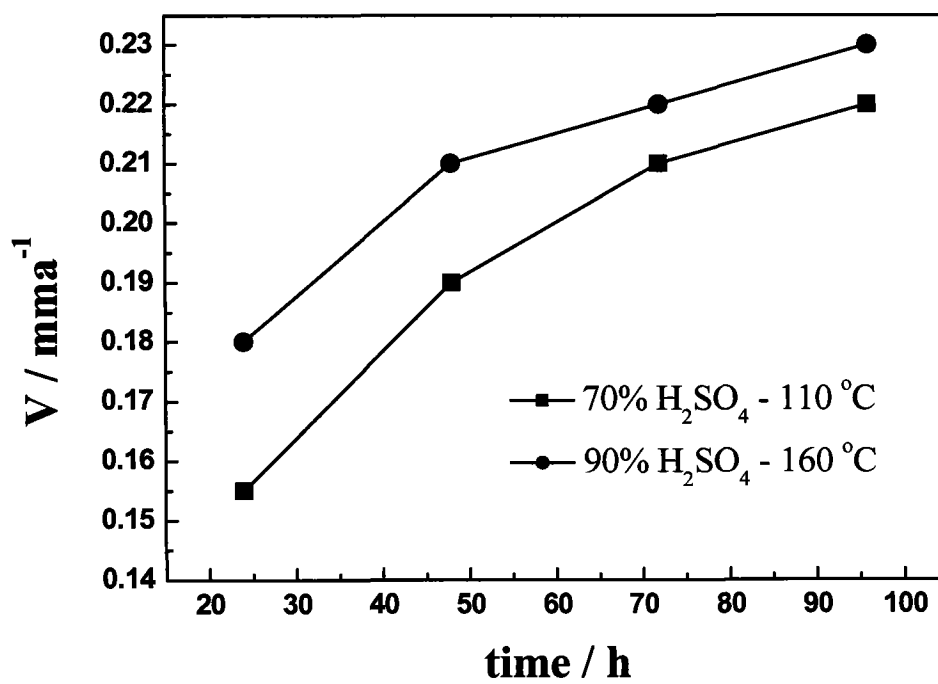


图 2



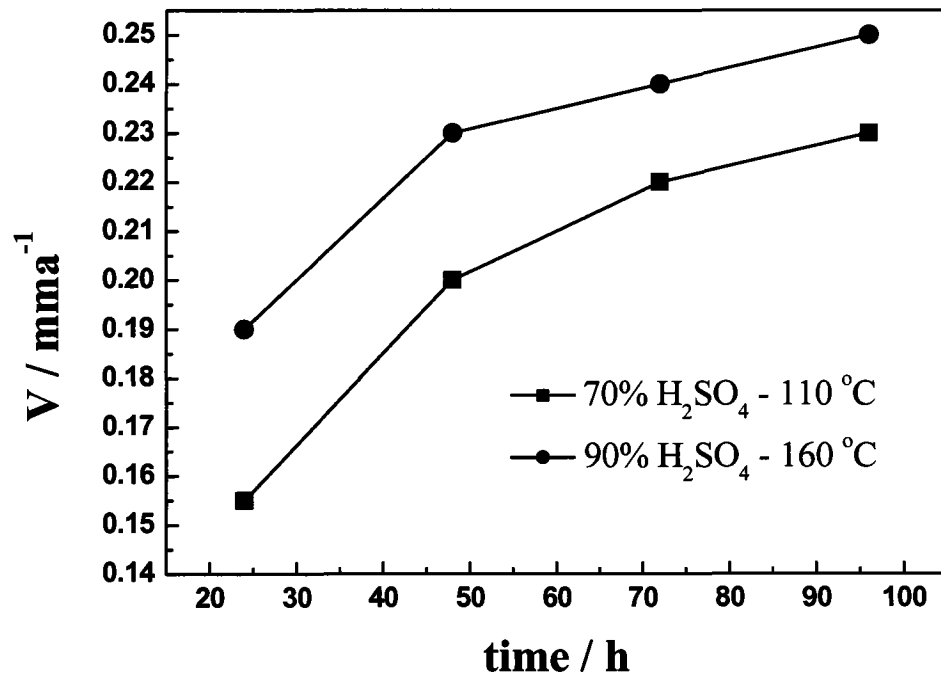


图 3