

# 热轧圆钢 09CrCuSbRE 耐硫酸腐蚀性能研究

宋振东<sup>1</sup>, 周彦<sup>2</sup>, 王敏<sup>1</sup>, 刘丽娟<sup>1</sup>, 惠治国<sup>1</sup>, 卜向东<sup>1</sup>, 祁祯<sup>1</sup>

1. 内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古包头 014010;
2. 内蒙古包钢钢联股份有限公司特钢分公司, 内蒙古包头 014010)

**摘要:** 09CrCuSb 耐酸钢(又称 ND 钢)是低合金抗硫酸露点腐蚀结构用钢,应用在冶金、化工和石油等工业领域。文章采用失重法研究 09CrCuSbRE 和 Q235B 在恒温 70 °C、浓度为 50% 的硫酸作为腐蚀介质,经过 24 h、48 h、72 h 全浸的情况下,对比 09CrCuSbRE 和 Q235B 的失重量和失重速率,结果表明,09CrCuSbRE 随着腐蚀时间的延长,腐蚀速率曲线变化不明显,耐硫酸腐蚀性能优异。Q235B 随着腐蚀时间的延长,48 h 后,耐腐蚀速率曲线急剧升高,说明耐硫酸腐蚀性能较差。通过扫描电镜(SEM)观察腐蚀表面及能谱分析,09CrCuSbRE 腐蚀表面及腐蚀坑中有 Cr、Cu 等元素存在,钢中的 Cr、Cu 元素在耐腐蚀环境中有钝化钢表面的作用,阻止腐蚀介质与钢材的基体发生电化学反应,同时钢中添加 Sb、RE 等元素进一步降低了 09CrCuSbRE 腐蚀速率。

**关键词:** 09CrCuSbRE; 耐硫酸腐蚀; 耐腐蚀速率

中图分类号: TG335.6

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2023)02-0060-05

## Study on Resistance to Sulfuric Acid Corrosion of Hot Rolled Round Steel 09CrCuSbRE

Song Zhen-dong<sup>1</sup>, Zhou Yan<sup>2</sup>, Wang Min<sup>1</sup>, Liu Li-juan<sup>1</sup>, Hui Zhi-guo<sup>1</sup>,  
Bu Xiang-dong<sup>1</sup>, Qi Zhen<sup>1</sup>

1. Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China;
2. Special Steel Branch Co. of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

**Abstract:** The 09CrCuSb acid resistant steel (also known as ND steel) is the low alloy structural steel with resistance to sulfuric acid dew point corrosion as well as is applied in such industrial fields as the metallurgy, chemical engineering and petroleum. In this paper, the mass loss and mass loss rate of 09CrCuSbRE and Q235B are compared with the complete immersion of 24 h, 48 h and 72 h at constant temperature of 70 °C as well as take the sulfuric acid with concentration of 50% as corrosive medium. The results showed that the change of corrosion resistance rate curve was not obvious and resistance to sulfuric acid corrosion of 09CrCuSbRE was excellent with the extension of corrosion time. With the extension of corrosion time, the corrosion resistance rate curve of Q235B was risen sharply after 48 h, which indicated poor resistance to sulfuric acid corrosion. There are such elements as Cr and Cu on corrosion surface and in corrosion pit of 09CrCuSbRE

through observing the corrosion surface with scanning electron microscope (SEM) and energy spectrum analysis. The elements of Cr and Cu in steel are with the effect of passivating steel surface in corrosion resistant environment to prevent the electrochemical reaction between the corrosive medium and matrix of steel. Moreover, the corrosion rate of 09CrCuSbRE is further reduced by adding such elements as Sb and rare earth (RE) in the steel.

**Key words:** 09CrCuSbRE; resistance to sulfuric acid corrosion; corrosion resistance rate

耐酸钢的使用比较广泛,其主要用在产生硫酸腐蚀的工厂环境,如烟道、烟囱、锅炉管道中的空气预热器、省煤器以及脱硫装置,或者应用于集装箱、铁路运行的铁道车辆、石油化工含硫腐蚀介质的容器设备及石油开采的石油井架等<sup>[1-3]</sup>。

随着全球能源消耗与日俱增,世界各国都特别重视减少能耗及环境保护工作,另外,工业企业锅炉容量不断增大,工厂为了降低生产成本,在生产过程中使用含硫较高的燃料提供热量。这样就导致了锅炉烟道用钢在使用过程中,锅炉烟道用钢材随着时间的推移,腐蚀严重最后导致材料失效。随着耐酸钢的各种不同应用环境的增多,对耐硫酸腐蚀钢的需求也在增加。综上所述,需要对耐硫酸腐蚀钢的腐蚀性能及影响因素进行深入研究。

## 1 试验材料及方法

本试验材料 09CrCuSbRE 采用 100 t 转炉冶炼,经 LF 精炼调整化学成分及 VD 真空除气后,连铸成直径为 270 mm 的圆坯,圆坯经过特钢分公司连轧机组轧制成直径 60 mm 的圆钢。浸泡质量损失实验标准选用 JB/T 7901—1999《金属材料实验室均

匀腐蚀全浸实验方法》<sup>[4]</sup>。将 09CrCuSbRE 和 Q235B 加工成 50 mm × 30 mm × 5 mm 试样,分别放入三个装有浓度为 50% 的硫酸作为腐蚀介质的烧杯里完全浸没,用保鲜膜将烧杯口密封,将其放入提前将温度设为 70 °C 的恒温水浴试验箱内进行为期 24 h、48 h、72 h 的腐蚀反应,然后观察其在一个周期内的变化。本实验是将材料完全浸入腐蚀介质中,该条件下的腐蚀速率可表示为单位时间单位面积上的金属腐蚀后的重量损失或重量增加,表达式为:

$$V = (W_0 - W_1) / (S \cdot t) \quad (1)$$

式中:  $V$  为腐蚀速度(失重法表示),  $g / (m^2 \cdot h)$ ;  $W_0$  为金属试样的初始重量,  $g$ ;  $W_1$  为金属试样腐蚀后的重量,  $g$ ;  $S$  为金属试样的表面积,  $m^2$ ;  $t$  为腐蚀进行的时间,  $h$ 。

C 是钢中主要的固溶元素, C 在钢中的含量越高,对腐蚀性能越不利,利用 Cr、Ni、Cu、Sb 及 RE 在钢中耐腐蚀作用机理,采用低 C 加耐腐蚀元素 Cr、Ni、Cu、Sb 及 RE 进行耐硫酸腐蚀钢成分设计。09CrCuSbRE 和对比试验钢 Q235B 的化学成分见表 1。

表 1 09CrCuSbRE 和 Q235B 的化学成分(质量分数)

钢种	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Sb	RE
09CrCuSbRE	≤0.11	≤0.30	≤0.60	≤0.020	≤0.015	≤1.00	≤0.30	≤0.40	≤0.10	≥0.001 0
Q235B	0.17	0.33	0.65	0.017	0.005					

## 2 结果与讨论

### 2.1 耐腐蚀性能

将试样进行编号、称重 ( $W_0$ )、拍照和记录后放入试样袋中备用。在一个反应周期结束后,将试样取出后置于装有酒精的烧杯内进行清洗,用吹风机将其吹干并记录每个试样的质量 ( $W_1$ ),计算失重量  $W_0 - W_1$ ,将数据代入公式(1),最后得到 09CrCuSbRE 和 Q235B 的平均腐蚀速率。

图 1 为试样经硫酸腐蚀后的宏观形貌。从图 1 以看出,在经过 24 h 硫酸腐蚀后 09CrCuSbRE 和 Q235B 表面变化不大,但是 09CrCuSbRE 的表面附着黄色物质。经 48 h 腐蚀后 09CrCuSbRE 表面黄色物质逐渐消失,而对比试样 Q235B 的表面出现大量腐蚀坑。腐蚀时间延长到 72 h,09CrCuSbRE 的表面开始变暗,黄色物质消失,而对比试样 Q235B 的表面出现明显的失重现象。

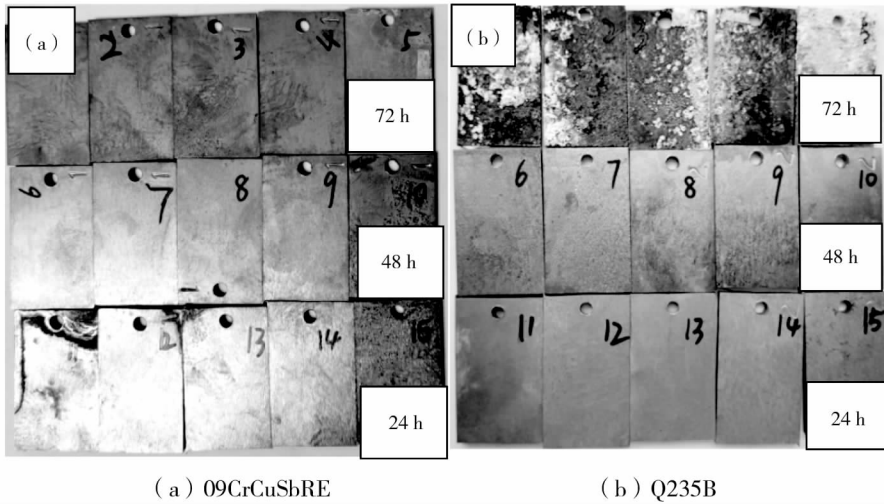


图 1 试样不同时长腐蚀后的宏观形貌对比

表 2 和表 3 为 09CrCuSbRE 和 Q235B 经 70 °C 恒温硫酸腐蚀 24 h、48 h、72 h 的初始重量、失重后的重量、失重量及平均失重量数据。

表 2 09CrCuSbRE 腐蚀前后重量统计

编号	腐蚀时间 /h	初始重量 $W_0/g$	失重后重量 $W_1/g$	失重量 /g	平均失重量/g
1		46.36	46.17	0.19	
2		45.85	45.60	0.25	
3	72	46.25	45.66	0.59	0.25
4		45.91	45.91	0	
5		46.00	45.76	0.24	
6		45.51	45.26	0.25	
7		46.29	46.04	0.25	
8	48	45.88	45.64	0.24	0.25
9		45.77	45.51	0.26	
10		45.66	45.42	0.24	
11		45.22	45.03	0.19	
12		46.90	46.69	0.21	
13	24	45.74	45.54	0.20	0.19
14		46.80	46.62	0.18	
15		44.71	44.55	0.16	

通过表 2 中 09CrCuSbRE 的腐蚀前后的重量统计,可以看出在经过 24 h、48 h 和 72 h 硫酸介质腐蚀后,09CrCuSbRE 的失重量仅相差 0.06 g,48 h 和 72 h 的失重量没有变化。通过表 3 对比试样 Q235B 腐蚀前后的重量统计,可以看出经过 24 h、48 h 和 72 h 硫酸介质腐蚀后,48 h 和 72 h 的失重量相差悬殊。

表 3 Q235B 腐蚀前后重量统计

编号	腐蚀时间 /h	初始重量 $W_0/g$	失重后重量 $W_1/g$	失重量 /g	平均失重量/g
1		45.85	31.76	14.09	
2		45.61	30.55	15.06	
3	72	46.35	31.59	14.76	14.32
4		45.98	31.52	14.46	
5		45.76	32.52	13.24	
6		45.74	44.89	0.85	
7		45.73	45.02	0.71	
8	48	45.95	45.00	0.95	0.70
9		45.98	45.34	0.64	
10		45.63	45.26	0.37	
11		45.81	45.58	0.23	
12		47.65	47.41	0.24	
13	24	45.72	45.53	0.19	0.21
14		47.34	47.12	0.22	
15		45.87	45.70	0.17	

根据公式(1)及表 2 和表 3 的数据统计,计算出 09CrCuSbRE 和 Q235B 不同腐蚀时间的腐蚀速率,  $V_{24}$ 、 $V_{48}$ 、 $V_{72}$  分别不同腐蚀时间的腐蚀速率,计算结果见表 4。

表 4 09CrCuSbRE 和 Q235B 的腐蚀速率  $g/(m^2 \cdot h)$ 

钢种	$V_{24}$	$V_{48}$	$V_{72}$
09CrCuSbRE	2.061	1.359	0.928
Q235B	2.302	3.859	52.346

从表 4 可以看出,09CrCuSbRE 和 Q235B 的 24 h 腐蚀速率差值为 0.241  $g/(m^2 \cdot h)$ ,48 h 的腐蚀速

率差值为  $2.500 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 72 h 的腐蚀速率差值为  $51.418 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 为了直观观察出不同时间两个钢种的腐蚀速率, 根据表 4 的数据绘制 09CrCuSbRE 和 Q235B 耐硫酸速率随时间变化的关系曲线如图 2 所示。

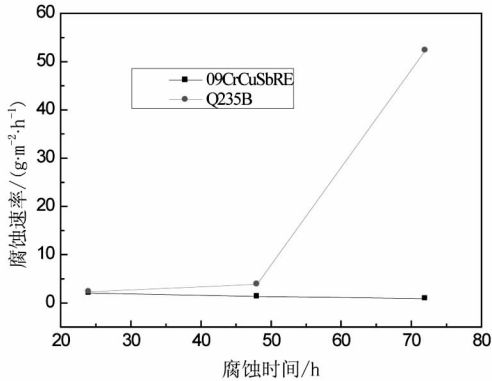


图2 腐蚀速率随时间变化曲线

通过图 3 可以看出, 09CrCuSbRE 和 Q235B 在 24 h 到 48 h 之间的腐蚀速率相差不是很大, 但是在经过 48 h 硫酸介质腐蚀后, Q235B 的腐蚀速率急剧上升, 腐蚀速率和腐蚀时间直线斜率明显增大。09CrCuSbRE 的腐蚀速率在 24 h 之后呈下降趋势,

随着腐蚀时间的延长, 腐蚀速率逐渐下降, 表现出优异的耐腐蚀性能。

## 2.2 扫描电镜和耐腐蚀性能分析

对经 72 h 硫酸腐蚀后的 09CrCuSbRE 腐蚀试样进行 SEM 分析, 经测定在 09CrCuSbRE 的表面和腐蚀坑中有 Cu 和 Cr 元素, 如图 3 所示。

由图 3 可知, 09CrCuSbRE 的表面还是腐蚀坑内都存在 Cr 和 Cu 元素, 由于 Cr 的电极电位较低, 具有钝化表面的作用, 提高了 09CrCuSbRE 的耐腐蚀性。钢中加入 Cr 不仅可以钝化表面还可以提高钢材的抗氧化和热强性能。在 09CrCuSbRE 化学成分设计时, 除了 C、Si、Mn、P、S、Cr 等元素, 还加入 Cu、Sb、RE 元素。钢中 Cu 元素在 09CrCuSbRE 的腐蚀过程中可以起到活性阴极的作用并且够使在 09CrCuSbRE 的腐蚀表面产生阳极钝化, 另外 Cu 还可以与 09CrCuSbRE 中的硫发生反应生成硫化铜钝化膜, 从而抑制 09CrCuSbRE 在硫酸中的电化学反应, 来缓解 09CrCuSbRE 在硫酸溶液中腐蚀。在 09CrCuSbRE 中加入 Sb, 可以抑制钢在硫酸溶液中的阳极反应, 主要是因为 Sb 可以与钢中的 Cu 在钢表面形成  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  薄膜, 对硫酸溶液腐蚀起到较好的保护作用。

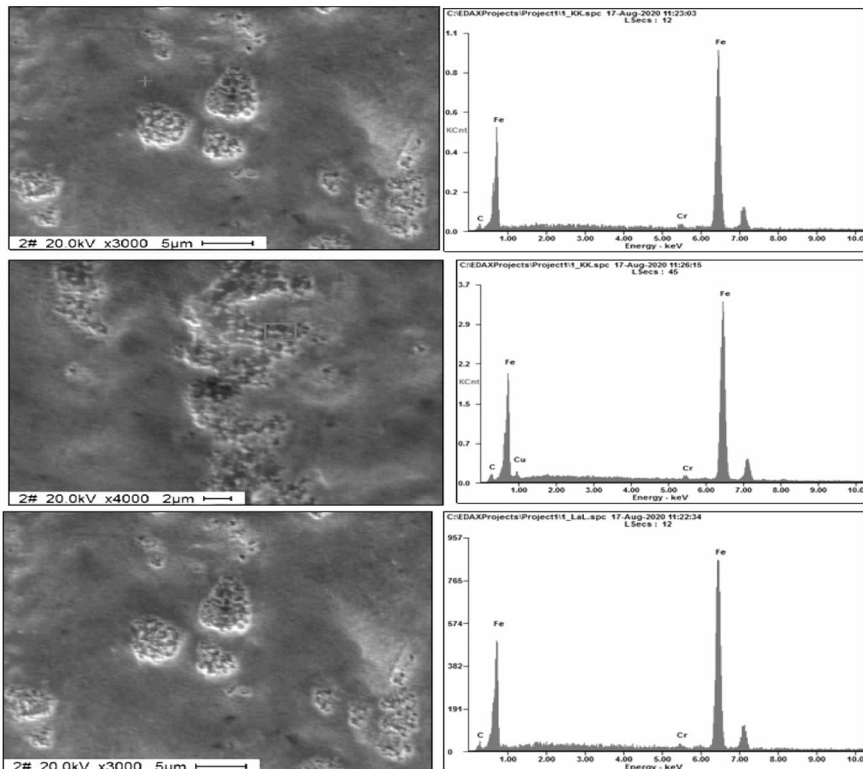


图3 09CrCuSbRE 的 SEM 照片

稀土与钢液中的氧、硫反应生成氧化物和硫化物,具有脱硫、脱氧作用,减少钢中的夹杂物。稀土元素作为微合金加入钢中可以细化钢的晶粒。钢的耐腐蚀性不仅与钢的晶粒度有关还与钢中的有害元素 P、S 息息相关,稀土在钢中的存在可以有效的减少钢中 S、P 等元素在钢的晶界偏聚,具有净化晶界的作用,提高钢的耐腐蚀能力。钢中加入稀土可以促进钢产生连续、致密锈层<sup>[5]</sup>,另外稀土可以增强钢基体与锈层的附着能力<sup>[6]</sup>,从而来提高钢的耐腐蚀性能。上述原理主要是由于冶炼过程中稀土与其他元素形成的化合物偏聚在界面处,可以有效地阻碍晶体缺陷空位在晶体界面处长大和聚集,从而提高钢材锈层与钢基体的结合强度,促进腐蚀产物钉扎入钢的基体。

### 3 结论

(1) 09CrCuSbRE 在经过恒温 70 °C、50% 的硫酸溶液全浸 24 h、48 h、72 h 硫酸腐蚀后,通过失重法分析,09CrCuSbRE 的腐蚀速率在 24 h 之后呈下降趋势,随着腐蚀时间的延长,腐蚀速率逐渐下降,表现出优异的耐腐蚀性能。

(2) 通过 SEM 观察 09CrCuSbRE 腐蚀表面可

知,在 09CrCuSbRE 腐蚀表面有 Cr 和 Cu 元素析出,根据 Cr、Cu、Sb 及 RE 在钢中的耐腐蚀机理,耐腐蚀元素对提高 09CrCuSbRE 的腐蚀性能起到关键作用。

### 参 考 文 献

- [1] 张武,马玉平,刘永刚,等. 耐硫酸露点腐蚀用钢的研究与应用综述[J]. 安徽冶金,2009(3):25-27,32.
- [2] 徐军,张伟胜. 耐硫酸露点腐蚀用 NS1 钢的开发和应用[J]. 特殊钢,1998,19(6):40-43.
- [3] 郑文龙,王荣光,闵国全. 耐露点腐蚀 ND 钢在推广应用中的问题[J]. 石油化工腐蚀与防护,1998,15(1):42-45.
- [4] JB/T 7901—1999,金属材料实验室均匀腐蚀全浸实验方法[S].
- [5] 林勤,陈邦文,郭峰,等. 稀土改善 09CuPTiRE 耐候钢耐蚀性的作用机理[J]. 稀土,2003,24(5):26-28.
- [6] 蔡国君,董方. 稀土 Ce 对 1Cr18Mn8Ni5N 不锈钢耐均匀腐蚀性能影响[J]. 中国冶金,2010,20(7):8-12.