

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0562- 05

Cu-Cr 合金在 H_2 - H_2S 混合气中的腐蚀行为^①

付广艳^{1, 2}, 牛 焱², 吴维叟²

(1. 沈阳化工学院 机械工程系, 沈阳 110021; 2. 中国科学院 金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

[摘 要] 研究了 Cu-Cr 合金及纯铜、纯铬在 500~ 600 ℃, 硫分压为 10^{-5} Pa 时的硫化腐蚀。两种 Cu-Cr 合金的腐蚀速度均介于两种纯金属之间, 并随温度的升高而增大, 但在两种 Cu-Cr 合金的表面均形成了复杂的腐蚀产物膜, 外层为 Cu_2S 层, 有时不连续甚至剥落, 中间层为二元 Cu-Cr 硫化物 $CuCrS_2$, 内层为二元 Cu-Cr 硫化物 $CuCr_2S_4$ 和 CrS 的混合物, 有时也包含未被腐蚀的金属铬颗粒。在腐蚀区以下的合金基体中没有铬的贫化现象发生。这种腐蚀膜结构的形成是合金中存在两相的结果。

[关键词] Cu-Cr 合金; 腐蚀行为; 腐蚀层组织; 形成机制

[中图分类号] TG 172. 82

[文献标识码] A

Cu-Cr 合金是具有广泛应用前景的真空触头材料, 同时对研究双相合金的腐蚀行为又具有特殊的意义。铜与铬几乎不互溶且不形成任何中间相, 在所有成分范围内 Cu-Cr 合金是由具有不同体积分数的 α (Cu) 和 β (Cr) 两相所组成^[1]。并且铜与铬的硫化速度及各自硫化物的热力学稳定性明显不同^[2~ 4], 这就意味着在适当的条件下有可能形成铬的选择性的外硫化膜。近来, 关于 Cu-Cr 合金在不同条件下的氧化行为研究较多, 但对其硫化腐蚀的研究报道至今还很少见, 作者选择 Cu-Cr 合金并对其在 H_2 - H_2S 混合气中的腐蚀进行了研究。

1 实验

实验材料为含 25% 和 50% 铬的 Cu-Cr 合金, 简称为 Cu-25Cr 和 Cu-50Cr。由两种纯金属在氩气保护下经电弧炉反复熔炼而成。熔铸好的合金锭在 900 ℃真空退火 24 h 以消除应力。各成分合金均由铬在铜中的固溶体 (α 相) 和铜在铬中的固溶体 (几乎为纯铬, β 相) 两相组成。因为 Cu-Cr 系的共晶成分很接近于纯铜^[1], 故合金的显微组织为在铜的基体上分布不同体积分数的铬颗粒, 铬呈枝晶状, 铜位于枝晶间 (图 1)。

将熔铸好的合金锭切成表面积约为 2.5 cm^2 的片状试样, 经预磨、清洗、干燥处理后, 在 H_2 - H_2S 混合气中腐蚀 24 h, 由 Chan2000 热天平连续监控其质量变化。气氛中的硫分压是通过电子流量计控

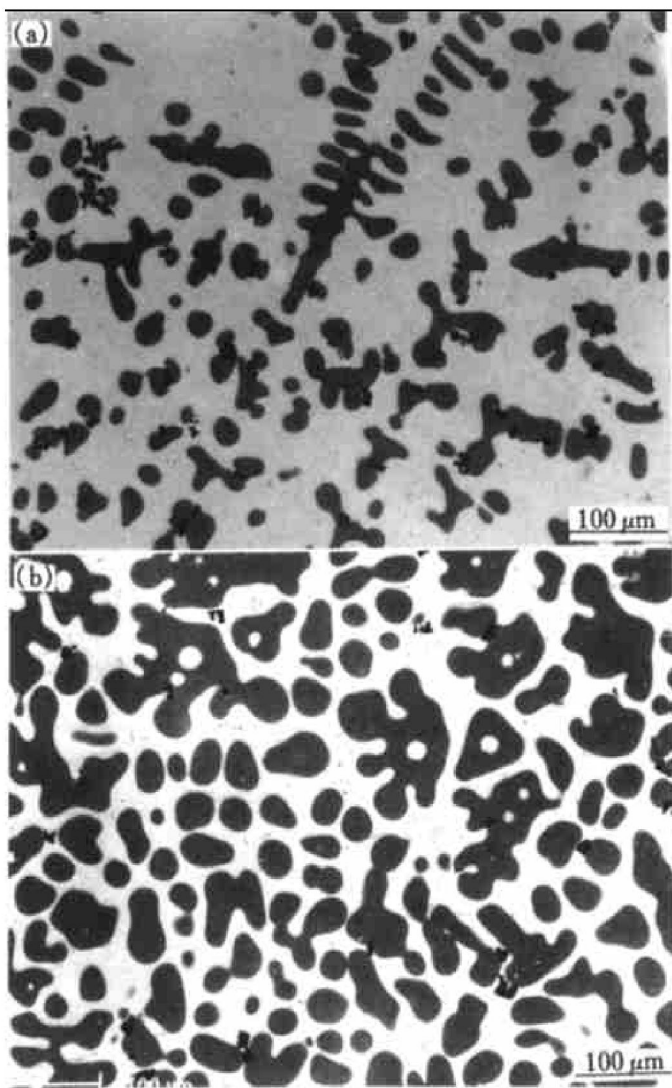


图 1 Cu-Cr 合金的显微组织 (SEM/BEI)

Fig. 1 Microstructures of Cu-Cr alloys (SEM/BEI)
(a) —Cu-25Cr; (b) —Cu-50Cr

① [基金项目] 国家自然科学基金(59725101 和 59871050) 和辽宁省教委(20011002) 资助项目

[收稿日期] 2000- 10- 16; [修订日期] 2001- 02- 22

[作者简介] 付广艳(1965-), 女, 博士, 副教授。

制 H_2 及 H_2S 的流量而获得的: 500 °C 时用 3.29% H_2S 配 H_2 , 600 °C 时用 0.68% H_2S 配 H_2 , 使气氛中的硫分压均为 10^{-5} Pa。混合气的总流量为 6 L/h。同时通入逆流氮气以保护天平。

利用扫描电镜 (SEM/EDAX) 及 X 射线衍射仪对腐蚀后的样品进行成分和组织分析。

2 实验结果

图 2 所示为两种 Cu-Cr 合金及两种纯金属在 500 °C 和 600 °C 时的腐蚀动力学曲线。各合金和纯金属的硫化腐蚀速度均随温度升高而增大, 且纯铬的腐蚀速度总是比纯铜低, 合金的腐蚀速度总是介于两纯金属之间。

不同温度下, Cu-Cr 合金的断面金相见图 3 和图 4。Cu-25Cr 合金在 500 °C 时(图 3(a)) 腐蚀膜的外层为一层厚的纯 Cu_2S (亮), 中间为一层厚且较暗的二元 Cu-Cr 硫化物 $CuCrS_2$, 其下为金属铬颗粒嵌在灰色硫化物基体中形成的混合区, 该混合区的基体

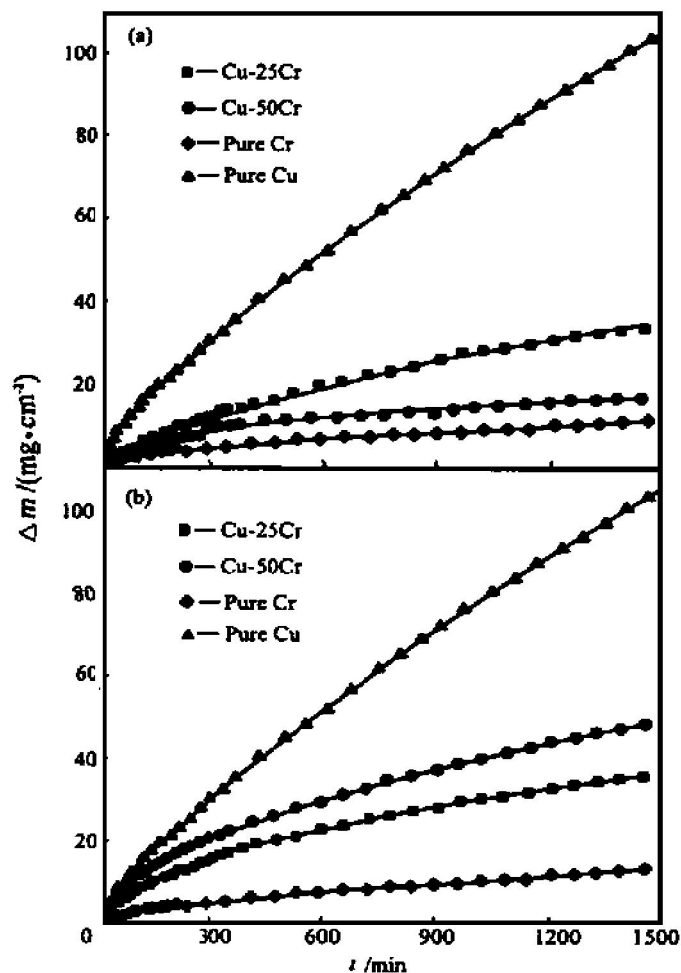


图 2 Cu-Cr 合金及纯 Cu、纯 Cr 在 500 °C (a) 和 600 °C (b) 时的腐蚀动力学曲线

Fig. 2 Corrosion kinetics of two Cu-Cr alloys, pure Cu and Cr at 500 °C (a) and 600 °C (b)

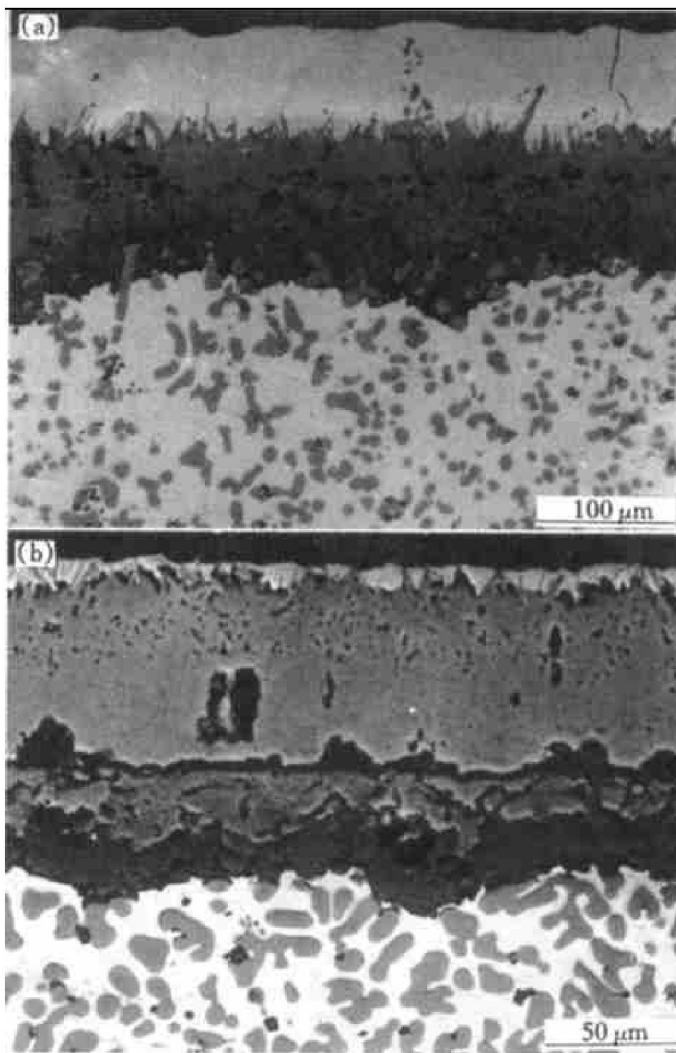


图 3 Cu-25Cr 合金在 500 °C (a) 和 600 °C (b) 腐蚀后的断面组织

Fig. 3 Cross section (SEM/BEI) images of Cu-25Cr corroded for 24 h at 500 °C (a) and 600 °C (b)

是富铬的另一种二元硫化物 $CuCr_2S_4$, 其上弥散分布着未腐蚀的金属铬颗粒。在 600 °C 时(图 3(b)), Cu-25Cr 合金腐蚀膜的最外层为很薄的 Cu_2S , 且部分剥落, 腐蚀膜的大部分是由二元硫化物 $CuCrS_2$ 组成, 在膜中裂纹以下, Cr 与 Cu 摩尔比大约为 1:5, 可能是两种二元硫化物的混合物, 其下为一层富铬内层, 主要是富铬二元硫化物相 $CuCr_2S_4$ 及 CrS 。

Cu-50Cr 合金在 500 °C 时(图 4(a)) 形成与 Cu-25Cr 合金相似的腐蚀膜, 只是外层的 Cu_2S 层和中间的二元 Cu-Cr 硫化物 $CuCrS_2$ 层相对较薄, 内层混合区相对较厚。在 600 °C 时(图 4(b)) 仍形成与 Cu-25Cr 合金在相同温度下相似的腐蚀膜, 最外面的 Cu_2S 层很薄, 该腐蚀膜的绝大部分是由位于中间层的二元硫化物相 $CuCrS_2$ 以及位于内层的 CrS 和 $CuCr_2S_4$ 的混合物所组成。

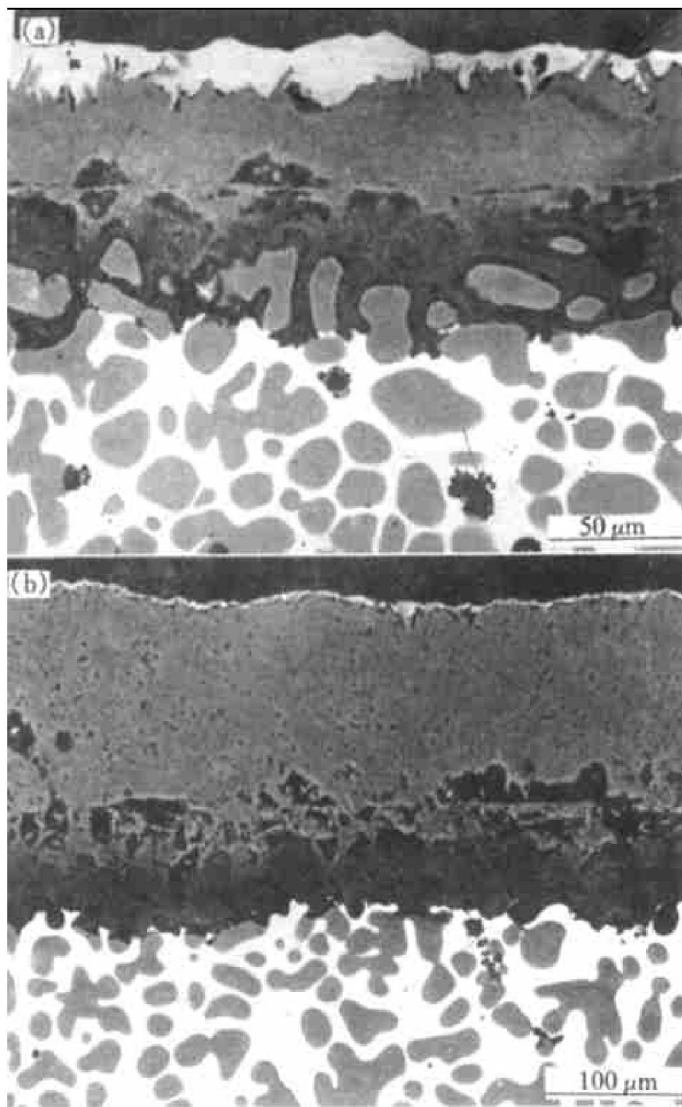


图 4 Cu-50Cr 合金在 500 °C (a) 和 600 °C (b) 腐蚀后的断面组织

Fig. 4 Cross section (SEM/BEI) images of Cu-50Cr corroded for 24 h at 500 °C (a) and 600 °C (b)

3 分析与讨论

Cr/CrS 的平衡分解压比 Cu/Cu₂S 的平衡分解压低得多(图 5), 尽管如此, 所研究合金中的铬含量高达 50% 时亦不足以完全阻止铜的硫化。事实上, 增加铬含量(从 25% 到 50%) 只能减少外层 Cu₂S 的生长, 但不能阻止二元硫化物的生成, 这种二元硫化物的生长速率相当高。

对固溶体合金而言, 铬含量变化对其它非铬金属硫化速度的影响亦取决于其体系的性质。事实上, 在二元 M-Cr 合金中阻止基体金属如铁、钴及镍的硫化所需要的临界铬浓度比氧化时要高得多, 同时由于铬的加入引起的硫化速度的降低也比氧化时小得多^[4]。这主要是由于基体金属与铬的硫

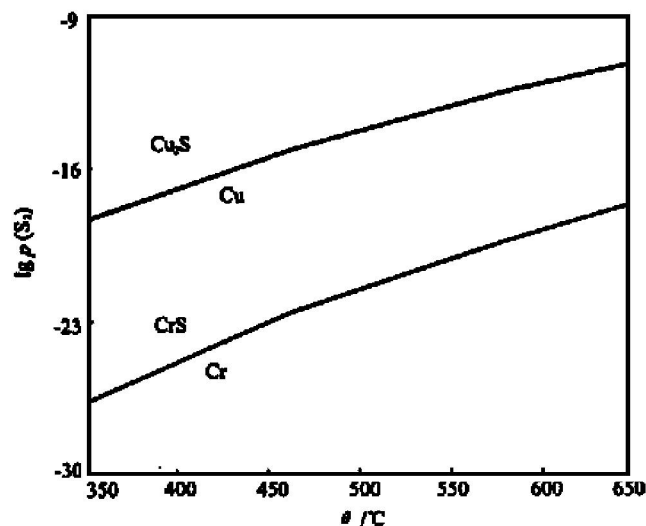


图 5 Cu-Cu₂S 和 Cr-CrS 的平衡硫分压与温度的关系

Fig. 5 Sulfur pressures for Cu-Cu₂S and Cr-CrS equilibria as functions of temperature

化物的热力学稳定性的差别较二者各自氧化物的热力学稳定性差别要小得多, 以及大多数常用金属(包括铬)的硫化速度远高于其氧化速度^[2,4]的缘故。对 Cu-Cr 合金阻止铬的选择性外硫化的另一重要原因是它们的两相特征以及形成 Cu-Cr 二元硫化物。

腐蚀膜的特征, 尤其是腐蚀膜中各相的空间分布可以用近似的三元 Cu-Cr-S 系等温相图来分析(图 6), 图中考虑了 CrS 与 Cu₂S 的热力学稳定性不同^[5]以及两种二元硫化物 CuCrS 和 CuCr₂S₄ 的存在。 p_5, p_4, p_3, p_2, p_1 分别是 α - β -CrS, α -CrS-CuCr₂S₄, α -CuCrS₂-CuCr₂S₄, Cu-Cu₂S, α -Cu₂S-

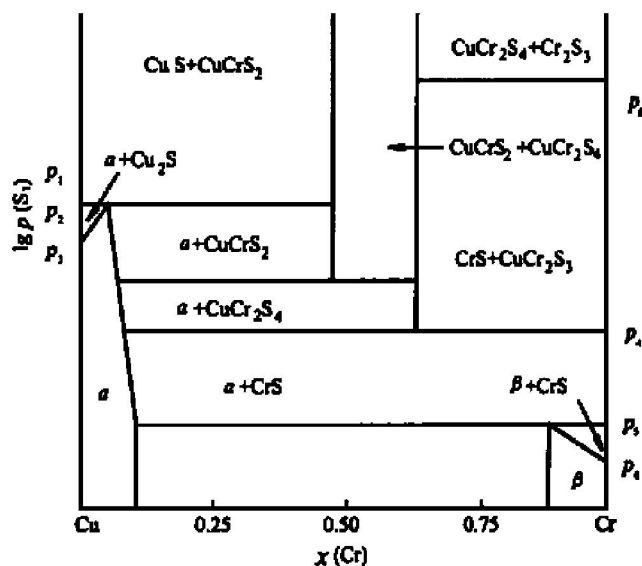


图 6 三元 Cu-Cr-S 系热力学等温相图

Fig. 6 Isothermal phase diagram of ternary Cu-Cr-S system

$CuCrS_2$ 各相间相互平衡的平衡压。从 p_5 到 p_1 压力增加, p_6 是 Cr-CrS 的平衡压, p_g 是实验气氛中的硫分压。

由于在合金中没有明显观察到铬的贫化现象, 因此对应每一成分的合金在图 6 中画一垂直线, 在硫压升高的方向上这一垂直线所经过的区域即可近似反映不同成分合金从内到外腐蚀膜的组成。这就意味着对各成分的 Cu-Cr 合金出现一个 α 相与 CrS 混合的内层与两相合金相邻, 这一区的硫压范围在 p_5 与 p_4 间, 紧接着是 α 相与二元硫化物 $CuCr_2S_4$ 的混合层, 其硫压范围在 p_4 与 p_3 间。这些是从热力学的角度且忽略了扩散和忽略了两种金属硫化速度差别的结果。

对二元双相合金, 在组元的性质及实验气氛不同的情况下, 内层腐蚀膜的结构可能有以下 3 种主要类型:

第 1 种是由于活泼金属优先被腐蚀, 而稳定金属则保持其金属态至膜的一定深度, 形成由稳定金属与活泼金属的化合物组成的混合膜结构。这种腐蚀膜结构在固溶体合金中很少被观察到, 但在两相合金中却频繁出现^[6, 7], 这是双相合金产生活泼组元内氧化的一种典型例子。其符合热力学平衡条件但不发生活泼组元的明显扩散及在合金中的贫化。

第 2 种膜的结构是形成了活泼金属和稳定组元化合物的混合物, 显然不符合热力学平衡规律。这种现象主要是两组元间有限的相互溶解度和合金中存在两相的结果, 这与文献[8]的预测和文献[9]的理论分析及其对各种两相合金腐蚀行为的实验观察结果一样, 包括 Cu-Cr 合金的氧化^[10]等。事实上, 在单相固溶体合金中, 形成活泼组元 B 和稳定组元 A 的氧化物的混合产物结构从未观察到, 而且似乎是不可能的, 因为固溶体合金中的 B 向外扩散优先与氧化剂反应, 结果或是形成在外层 A 的腐蚀膜下 B 的内腐蚀(贫 B 合金)或是导致 B 的选择性外腐蚀膜的形成(富 B 合金)。相反, 在二元双相合金中, 两相的腐蚀行为几乎彼此互不依赖, 因为它们各自发生反应的位置及其深度主要受动力学因素制约^[8, 11, 12]。在 Cu-Cr 合金的腐蚀中就存在这种现象。在硫化物基体中金属铬是热力学上不稳定的, 但残留下来是动力学因素所致, 即是铬的硫化速度相对铜的硫化速度低的结果, 被腐蚀的铬足以形成二元硫化物 $CuCrS_2$ 及 $CuCr_2S_4$, 在一些情况下甚至形成铬的硫化物基体。在远离合金表面的地方, 局部硫压随时间增加, 金属铬随时间逐渐转化为二元硫化物或铬的硫化物。而靠近合金表面的地方在温

度低时, 就有部分金属铬保留下来。

第 3 种膜的结构中, 活泼金属与稳定金属在相同的位置上一起被完全腐蚀, 产生一相当规则的合金与膜的界面。这也是一种热力学非平衡态的结构。若为热力学平衡态, 在合金与腐蚀膜的界面处应是活泼金属的化合物与稳定金属的混合物。在 Cu-Cr 合金的腐蚀中有类似的情况, 但不完全相同。因为铜能比铬以更快的速度向外扩散, 因此, Cu-Cr 合金的硫化腐蚀的内层膜主要为铬的硫化物或铜铬二元硫化物, 而外层膜主要是铜的硫化物。

Cu-Cr 合金的腐蚀未发生铬的选择性硫化而是形成了复杂的腐蚀膜, 这与文献讨论的结果一致, 即在相同条件下两相合金产生活泼组元选择性外氧化或硫化所需的活泼组元的临界浓度比单相固溶体合金要高得多^[13, 14], 而且只有在合金和腐蚀膜界面处能形成贫 B 层时才可能产生, 当合金中不出现这种贫 B 层时, B 的选择性外氧化变得更加困难, 甚至是不可能的^[8, 12], 原因在于 α 相颗粒掺合于 CrS 中而不是扩散到合金与腐蚀区的界面, 进而在一些局部硫压达到相应的平衡压的地方转变为二元硫化物, 因此导致大量的铜进入膜中。对固溶体合金, 在类似的条件下则产生 B 的选择性外氧化膜, 因为最稳定金属向内扩散到合金中, 没有条件与氧化剂反应。

在不同温度下合金的动力学对铬含量的依赖性不同, 一方面是由于其腐蚀动力学的复杂性及在合金上形成复杂的腐蚀产物膜引起的, 另一方面与相同合金的不同样品, 甚至在同一样品的不同部位合金的成分偏离其平均成分有关。

4 结论

1) 在本实验条件下两相 Cu-Cr 合金的腐蚀速度都介于纯铜与纯铬之间。

2) 合金腐蚀膜结构复杂, 由连续或断续的 Cu_2S 外层、二元 Cu-Cr 硫化物的中间层和富铬二元硫化物与硫化铬组成的混合内层所组成。在多数情况下膜中也包含一些未硫化的亚稳态金属铬颗粒。同时, 合金内界面处不发生任何铬的贫化现象, 这些都与合金的双相组织有关。

[REFERENCES]

- [1] Chakrabarti D J, Laughlin D E. Bull Alloy Phase Diagrams, 1984, 5: 59.

- [2] Kofstad P. High Temperature Corrosion [M]. London: Elsevier Applied Science, 1988.
- [3] Bartowicz I, Stoklosa A. Kinetics of copper sulfidation at temperature of 570~ 1 123 K [J]. Oxidation of Metals, 1986, 25: 305– 317.
- [4] Mrowec S, Przybylski K. Transport properties of sulfide scales and sulfidation of metals and alloys [J]. Oxidation of Metals, 1985, 23: 107– 239.
- [5] Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances [M]. VCH, Weinheim, 1989.
- [6] NIU Yan, FU Guang-yan, WU Wei-tao, et al. The oxidation of two-phase Fe-Ce alloys under low oxygen pressures at 600~ 800 °C [J]. High Temperature Materials and Processes, 1999, 18: 159– 172.
- [7] FU Guang-yan, NIU Yan, WU Wei-tao. Corrosion of Co-15Ce alloy under 10^{-3} Pa S_2 at 700 °C [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8: 97– 101.
- [8] Gesmundo F, Viani F, Niu Y. The possible scaling modes in the high-temperature oxidation of two-phase binary alloys, I: High oxygen pressures [J]. Oxidation of Metals, 1994, 42: 409– 429.
- [9] Gesmundo F, Viani F, Niu Y, et al. Further aspects of the oxidation of binary two-phase alloys [J]. Oxidation of Metals, 1993, 39: 197– 209.
- [10] FU Guang-yan(付广艳), NIU Yan(牛焱), WU Wei-tao(吴维叟). 粉末冶金 Cu-Cr 合金在 0.1 MPa 纯氧气中的氧化 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(1): 32– 36.
- [11] Gesmundo F, Niu Y, Viani F. The possible scaling modes in the high-temperature oxidation of two-phase binary alloys, II: Low oxygen pressures [J]. Oxidation of Metals, 1995, 43: 379– 394.
- [12] Gesmundo F, Gleeson B. Oxidation of multicomponent two-phase alloys [J]. Oxidation of Metals, 1995, 44: 211– 237.
- [13] Gesmundo F, Niu Y, Viani F, et al. The transition from the formation of mixed scales to the selective oxidation of the most-reactive component in the corrosion of single and two-phase binary alloys [J]. Oxidation of Metals, 1993, 40: 373– 393.
- [14] Gesmundo F, Viani F, Niu Y, et al. An improved treatment of the conditions for the exclusive oxidation of the most-reactive component in the corrosion of the two-phase alloys [J]. Oxidation of Metals, 1994, 42: 465 – 483.

Corrosion of Cu-Cr alloys in H_2 - H_2S mixture

FU Guang-yan^{1, 2}, NIU Yan², WU Wei-tao²

(1. Department of Mechanical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology,
Shenyang 110021, P. R. China;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals,
Chinese Academy of Science, Shenyang 110015, P. R. China)

[Abstract] The corrosions of the Cu-Cr alloys and pure Cu and Cr were studied at 500~ 600 °C in H_2 - H_2S mixture with $p_s = 10^{-5}$ Pa. The corrosion rates of the two Cu-Cr alloys under the same condition were between those of the two pure metals and they were increased with temperature. The complex scales form on the two alloys. It contains an external Cu_2S layer, which became discontinuous or even disappeared, an intermediate layer of the double Cu-Cr sulfide $CuCrS_2$ and an innermost layer, which generally consisted of a mixture of the double Cu-Cr sulfide $CuCr_2S_4$ with the chromium sulfide CrS and commonly contained unsulfidized chromium metal particles. No chromium depletion is developed in the alloys beneath the corrosion region. The peculiar scales are attributed to the special two-phase nature of alloys.

[Key words] Cu-Cr alloy; corrosion; scale; mechanism

(编辑 黄劲松)