

含 Ti、Mn 或 Nb 的 Fe-25Cr 合金在 800 °C 的 H₂-H₂S 混合气氛中的硫化^①

齐慧滨 何业东 黄震中 朱日彰

(北京科技大学北京腐蚀与防护中心, 冶金部腐蚀-磨蚀与表面技术开放实验室, 北京 100083)

摘 要 研究了含 4% Ti、9% Mn 和 8% Nb 的 Fe-25Cr 合金在 800 °C、 $10^{-3} \sim 1$ Pa 硫分压范围内 H₂-H₂S 混合气氛中的高温硫化, 硫化动力学均基本遵循抛物线规律。当硫化层开裂或者与基体分离时, 硫化增重-时间曲线出现转折。对比 Fe-25Cr 合金, 3 种元素的加入均不同程度地降低了硫化速度, 但未根本改变硫化层结构。讨论了 Fe-25Cr 基三元合金的硫化过程及 3 种合金元素的作用。

关键词 Ti Mn Nb Fe-25Cr 硫化

中图法分类号 TG172.33

Fe-Cr (< 65%) 合金在纯硫化环境中腐蚀极为严重。在中等硫分压 ($> 10^{-3}$ Pa) 以上, 主要硫化产物是 (Fe、Cr)_{1-y}S 和少量的 (Cr、Fe)S_x 或 FeCr₂S₄ 相。由于 (Fe、Cr)_{1-y}S 缺陷浓度高, 以阳离子扩散为主的硫化物生长很快^[1,2]。合金化是提高材料耐蚀性的有效手段, Ti、Mn 和 Nb 是有希望提高 Fe-Cr 合金抗硫化性能的 3 种元素。原因是它们的硫化物具有非常高的熔点, 而且热力学稳定性远高于 FeS 和 Cr₂S₃; 其次 Mn_{1-y}S 及难熔金属硫化物缺陷浓度极低, 硫化速度很慢。Baxter^[3] 等人研究了在不同硫分压和氧分压下 3% Ti 对 310SS 高温腐蚀的作用。当气氛条件处于动力学边界只发生硫化的一侧时 Ti 略有改善作用。一般认为加 Mn 能一定程度降低 Fe 的硫化速度^[4]。但 Papaicovou^[5] 等人指出, 在 H₂-H₂S 混合气氛中 Fe-Mn 合金的硫化速度随 Mn 含量由 20% → 50% 增大而增加, 而且添加 20% Mn 在 700 °C 加速了 Fe-25Cr 合金的硫化。Douglass^[6,7] 等人的研究表明 Nb 对 Co 和 Ni 抗硫

化有益。

综上所述, 已有的研究尚不能全面说明 Ti、Mn 或 Nb 合金化的作用, 对它们的作用机理研究得还不深入, 特别是对较低含量 Mn 和 Nb 合金化作用的研究更具实际意义。本工作选择了 Ti4%、Mn9%、Nb8% 的加入量, 研究它们在 800 °C、硫分压为 $10^{-3} \sim 1$ Pa 的 H₂-H₂S 混合气氛中对 Fe-25Cr 合金硫化作用。

1 实验方法

实验合金是由纯金属经真空感应炉在 Ar 气保护下冶炼的。合金的化学成分是: (1) Fe-25Cr (Cr 24.49, C 0.018, Fe 余量); (2) Fe-25Cr-4Ti (Cr 24.57, C 0.014, Ti 4.42, Fe 余量); (3) Fe-25Cr-9Mn (Cr 24.53, C 0.010, Mn 8.87, Fe 余量); (4) Fe-25Cr-8Nb (Cr 24.76, C 0.015, Nb 7.84, Fe 余量)。试样的加工、处理、实验装置及实验过程参见文献 [8]。硫化增重用石英弹簧热天平测量, 其精

① 国家自然科学基金资助项目 5923101 及腐蚀科学国家重点实验室及 ITE 教育基金资助项目

收稿日期: 1996-09-25; 修回日期: 1996-12-22 齐慧滨, 33 岁, 副教授, 博士

度为 3×10^{-4} g。用 SEM、EDAX、EPMA 和 XRD 观察和分析了硫化层的形貌、结构、组成及元素分布。

2 实验结果

2.1 硫化动力学

图 1(a) ~ 1(c) 分别是 Fe-25Cr-4Ti、Fe-25Cr-9Mn 和 Fe-25Cr-8Nb 三种合金的硫化增重—时间曲线。动力学曲线基本遵循抛物线型

规律。个别情况下动力学曲线出现转折，偏离了抛物线规律，偏离与硫分压无严格的对应关系。硫分压的改变对动力学的影响较为显著。图 1(d) 给出了三种合金与 Fe-25Cr 合金在 800°C 和 10^{-2} Pa 硫分压下的动力学曲线。在相同的实验条件下三种元素的加入均降低了 Fe-25Cr 合金的硫化速度，但改善程度有限。以加 Nb 合金为例，硫化 120 min 后，其增重仅比 Fe-25Cr 约低 10 mg/cm^2 。

2.2 硫化层的形貌、结构与组成

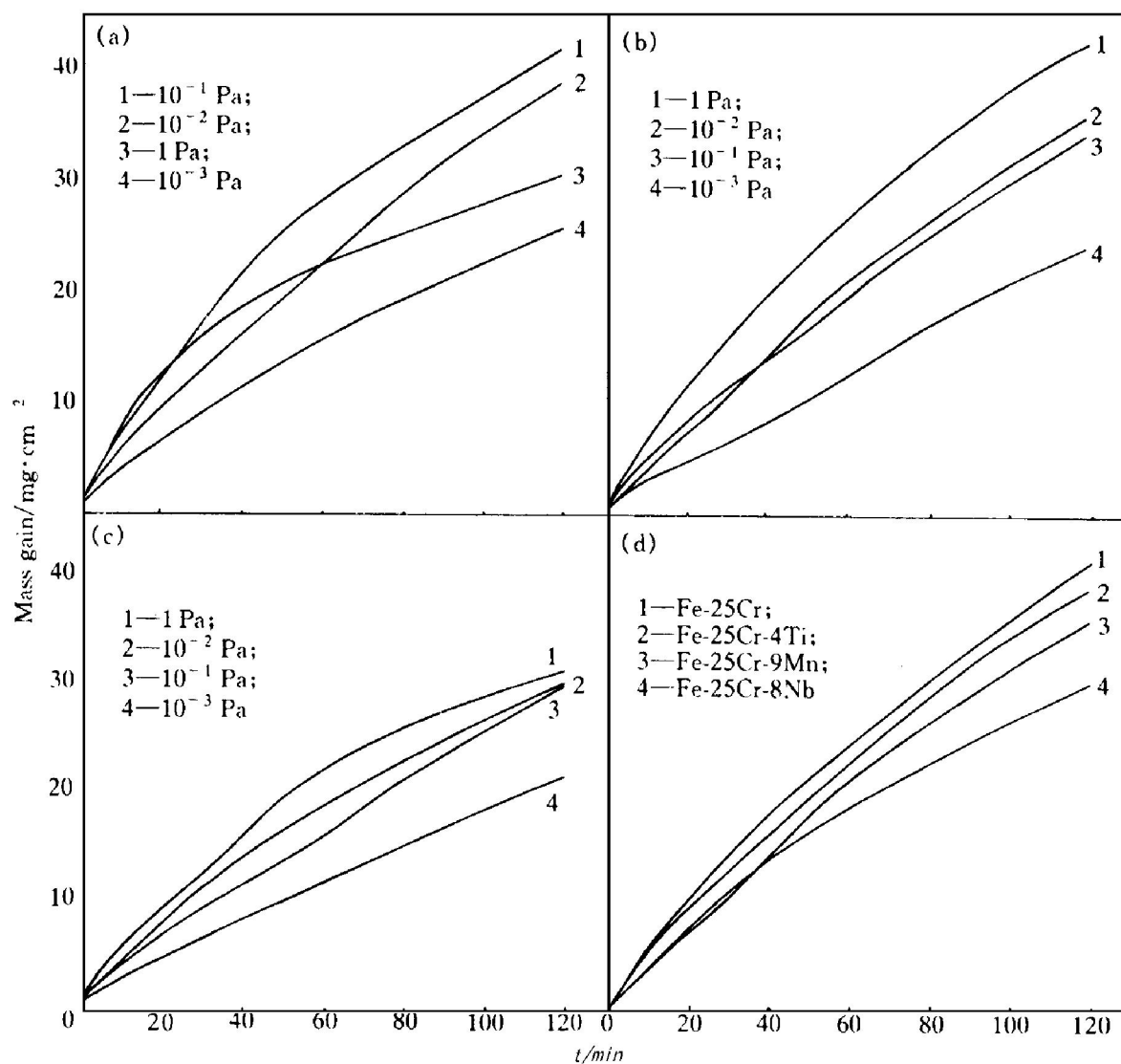


图 1 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 混合气体中 800°C ， $10^{-3} \sim 1$ Pa 硫分压条件下的硫化动力学

Fig. 1 Sulfidation kinetics in $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ mixed environments under $10^{-3} \sim 1$ Pa sulfur pressures at 800°C

(a) —Fe-25Cr-4Ti; (b) —Fe-25Cr-9Mn;

(c) —Fe-25Cr-8Nb; (d) —Comparison of four alloys

当硫压较高时($> 10^{-2}$ Pa), 三种合金的表面均是晶粒粗大的 $Fe_{1-y}S$, 与 Fe-25Cr 表面硫化物相同, 见图 2(a)。然而 Fe-25Cr-4Ti 和 Fe-25Cr-9Mn 的硫化物形貌随硫分压变化较明显。当 $p_{s_2} = 10^{-3}$ Pa 时, 硫化层表面平坦, 晶粒出现条纹状结构, 但硫化物成分基本未变, 如图 2(b) 和 2(c)。Fe-25Cr-8Nb 的硫化物形貌却未随硫分压改变, 与 Fe-25Cr 类似。所有合金表面硫化物晶粒的尺寸在反应时间相同时随硫压升高而增大。

几种合金均形成了多层的复杂硫化物层, 图 3 是典型的断面照片。加 Ti 和加 Nb 合金的硫化层结构与 Fe-25Cr 相似, 随硫压的不同形成二层或三层的结构。高 p_{s_2} 时为三层结构, 由外及里分别为 $(Fe, Cr)_{1-y}S \rightarrow FeCr_2S_4 \rightarrow (Cr, Fe)S_x \rightarrow$ 基体; 低 p_{s_2} 时为两层结构, 为 $(Fe, Cr)_{1-y}S \rightarrow (Cr, Fe)S_x \rightarrow$ 基体。Fe-25Cr-9Mn 的硫化层结构较为复杂。在实验的硫压范围内其硫化层均由四层组成, 见图 3(c)。在最外层的 $Fe_{1-y}S$ 下面形成了一较薄的 $\alpha(Mn, Fe)S$ 层, 其中 Fe 的含量相当高, 与 Mn 的原子比约为 1:1。该合金的内硫化非常严重, 局部地方的内硫化区已深入到合金的基体中间。

EPMA 及 EDAX 分析发现 Ti 主要在内硫化层中富集。Mn 除在 $\alpha(Mn, Fe)S$ 层富集外,

在各层中均有分布, 含量约为 3% 左右。Nb 仅在内硫化层及基体中发亮的弥散相中富集, 后者与原始组织情况相同。Pt 标记位于内硫化区与外硫化层之间(图 3(a))。

3 讨论

Ti、Mn、Nb 三种元素的加入都没能明显改善 Fe-25Cr 合金的硫化行为及硫化层结构。硫化层生长主要受 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 向外扩散的控制, 同时 S 向内迁移, 在合金的基体中形成了较宽的内硫化区。缺陷浓度高、晶粒粗大的 $(Fe, Cr)_{1-y}S$ 相的形成, 有利于金属离子向外扩散。由于硫化物生长太快, 造成应力集中, 使外硫化层在硫化过程中发生了开裂, 或局部与基体分离, 从而动力学曲线出现波折, 改变了硫化速度快慢与硫分压高低的一致关系。

Ti 和 Nb 与 S 的亲合力较大, 但在硫化层中均没有发现二者的硫化物相。Ti 仅在内硫化区中富集, 而 Nb 主要分布在弥散的富 Nb 相中, 它们通过降低基体前沿 Fe 的活度使硫化速度有所下降。可以认为 Ti 和 Nb 没有形成单独的硫化物主要与它们的活度有关。

Fe-25Cr-9Mn 合金在 $Fe_{1-y}S$ 外层内形成了独立的 $\alpha(Mn, Fe)S$ 层。 $Mn_{1-y}S$ 是金属不

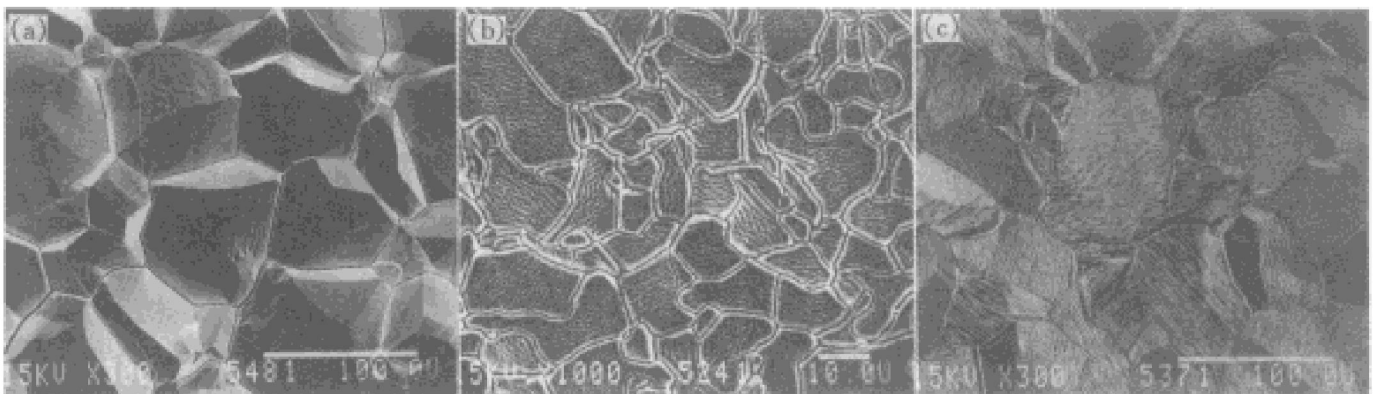


图 2 800 °C, $p_{s_2} = 10^{-3}$ Pa 硫化 120 min 后的硫化物表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of sulfide scales after sulfidation at $p_{s_2} = 10^{-3}$ Pa and 800 °C for 120 min

(a) —Fe25Cr-8Nb; (b) —Fe 25Cr-4Ti; (c) —Fe 25Cr-9Mn

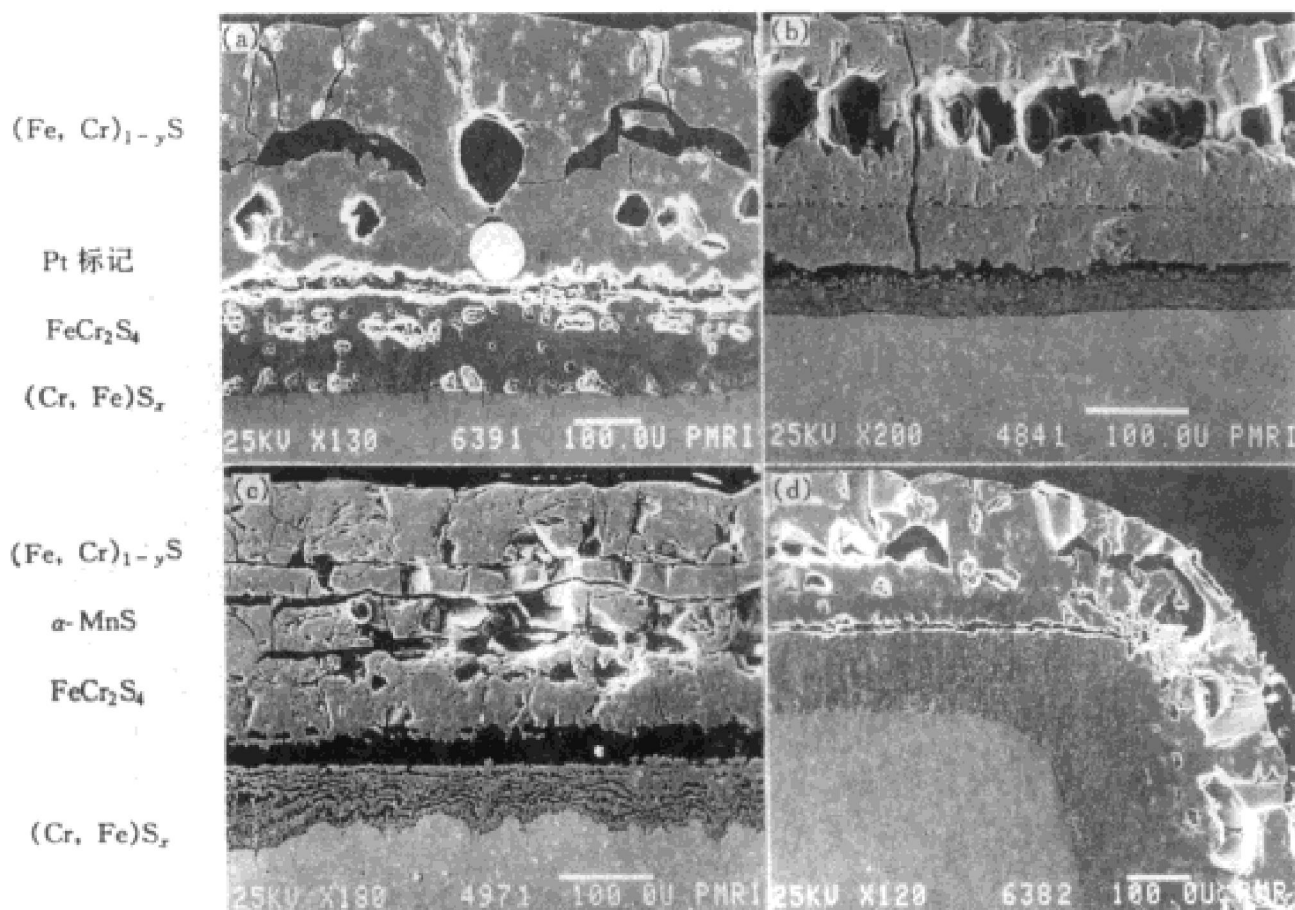


图 3 800 °C, $p_{s_2} = 10^{-2}$ Pa 硫化 120 min 后的硫化物分层结构

Fig. 3 Multi-layer structure of sulfide scales after sulfidation
at $p_{s_2} = 10^{-2}$ Pa and 800 °C for 120 min

(a) —Fe-25Cr; (b) —Fe-25Cr-4Ti; (c) —Fe-25Cr-9Mn; (d) —Fe-25Cr-8Nb

是半导体, 其化学比偏差(y : 缺陷浓度) 非常低, 几乎与 $Mn_{1-y}O$ 相同, 使 Mn 的硫化速度与氧化速度相当, 因此期望 $Mn_{1-y}S$ 层能够阻止金属离子向外扩散, 降低合金的硫化速度。本研究中 $\alpha(Mn, Fe)S$ 层没有阻止 $Fe_{1-y}S$ 相的形成, 对 Fe-25Cr 合金硫化速度的影响不明显。根据 EDAX 及 EPMA 的分析, αMnS 在 $(Fe, Cr)_{1-y}S$ 和 $FeCr_2S_4$ 相中的溶解度很小, 而 Fe^{2+} 和 Cr^{3+} 离子, 尤其是前者, 在 αMnS 相中掺杂的浓度却非常高, 这种掺杂显著地提高了 $\alpha(Mn, Fe)S$ 相的缺陷浓度, 使 Fe^{2+} 能较为容易地通过 $\alpha(Mn, Fe)S$ 相扩散, 因而 $\alpha(Mn, Fe)S$ 也就无法起到阻止扩散的作用。其次, 上述掺杂增加了 $\alpha(Mn, Fe)S$ 层的显微硬

度, 影响 MnS 相的塑性^[9], 容易导致裂缝的形成, 破坏 αMnS 层的完整性。此外加 Mn 合金的内硫化非常严重, 这与 Mn 在合金中的不均匀分布有关。Mn 的优先硫化导致了内硫化区的前沿及近临的合金基体中贫 Mn, 从而对合金产生不良作用。内硫化层中 Mn 与 Cr 和 Fe 的交替硫化使内硫化区分层, 见图 3(c)。

4 结论

(1) Fe-25Cr-4Ti、Fe-25Cr-9Mn 和 Fe-25Cr-8Nb 三种合金在 800 °C, $10^{-3} \sim 1$ Pa 硫分压范围内的 H_2 - H_2S 混合气氛中硫化严重, 硫化增重仅略低于 Fe-25Cr。硫化动力学基本遵

从抛物线型规律, 硫化过程主要受 Fe²⁺、Cr³⁺ 离子向外扩散的控制。硫压的改变对硫化动力学影响较明显, 硫压升高硫化速度增大。

(2) 4% Ti 和 8% Nb 的添加均对 Fe-25Cr 的硫化层组成与结构影响很小。Ti 在内硫化区富集, Nb 则在内硫化区及基体的弥散相中富集。硫化层中没有发现 Ti 及 Nb 的硫化物相。添加 9% Mn 使合金形成了完整的 α -(Mn, Fe)S 层, 但不具备阻挡作用。

REFERENCES

- 1 Narita T and Smeltzer W W. Oxid Met, 1984, 21: 39–57.
- 2 Qi Huibin(齐慧滨), Zhu Rizhang(朱日彰) and He Yedong(何业东) *et al.* J of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报), 1993, 15(4): 414.
- 3 Baxter D J and Natesan K. Oxid Met, 1989, 31: 305.
- 4 Nishida K, Narita T, Tani T *et al.* Oxid Met, 1980, 14: 65.
- 5 Papaioacovou P, Schmidt H P, Erhart H *et al.* Werkst Korros, 1987, 38: 498.
- 6 Gleeson B, Douglass D L and Gesmundo F. Oxid Met, 1989, 31: 209.
- 7 Chen M F, Douglass D L and Gesmundo F. Oxid Met, 1989, 31: 237.
- 8 Qi H B, Zhu R Z and He Y D. In: Zhu Rizhang *et al* eds. Corrosion Control (7th APCCC): Vol I. Beijing: International Academic Publishers, 1991: 118–123.
- 9 Kiessling R and Westman C. J Iron and Steel Institute, 1966, 377.

SULFIDATION PROPERTIES OF Ti, Mn OR Nb-BEARING Fe-25Cr ALLOYS IN H₂-H₂S MIXED ENVIRONMENTS AT 800 °C

Qi Huibin, He Yedong, Huang Zhenzhong and Zhu Rizhang

Beijing Corrosion and Protection Center,

The Open Laboratory of Corrosion-Erosion and Surface Technology

of the Ministry of Metallurgical Industry of China,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China

ABSTRACT The investigation on the high-temperature sulfidation properties of Fe-25Cr alloys containing 4% Ti, 9% Mn or 8% Nb in H₂-H₂S mixed environments of 10⁻³~1 Pa sulfur partial pressures at 800 °C was carried out. The sulfidation kinetics follows the parabolic law essentially. Turning aside from the parabolic law takes place when the sulfide scales cracks or separates from the substrate at high temperature. Compared with the Fe-25Cr alloy, the addition of these three elements reduce the sulfidation rate to varying degrees, but can not improve the sulfide scale structure. The sulfidation processes of Fe-25Cr alloys and the effect of alloying elements have been discussed.

Key words Ti Mn Nb Fe-25Cr sulfidation

(编辑 黄劲松)