

含钒 Fe-Ni-Cr 合金在 H_2S - H_2 - CO_2 混合气氛中的硫化腐蚀^①

李陵川

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

朱日彰

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

摘 要 含钒 Fe-Ni-Cr 合金在 0.4% H_2S - H_2 -7% CO_2 和 1% H_2S - H_2 -7% CO_2 气氛中于 600 °C 下的腐蚀产物包括外层疏松多孔、呈粉状的 (Ni, Fe)S, 其下致密的 $FeCr_2S_4$ 和里层的 Cr_3S_4 。1% H_2S 气体中腐蚀, $FeCr_2S_4$ 的上部还有 (Fe, Ni)S 块的形成。钒与镍富集于 $FeCr_2S_4$ / Cr_3S_4 交界处。

关键词 硫化 Fe-Ni-Cr 合金 腐蚀

一些难熔金属硫化物的缺陷浓度相当低, 它们在腐蚀产物中的存在有降低材料硫化速度的可能^[1-5]。已有关于向 Fe-Ni-Cr 合金中添加 Ta、Nb、W、Mo 的研究^[2, 6, 7]。本实验在含高铬 Fe-Ni-Cr 合金中添加 V, 以确定合金在混合气氛中硫化腐蚀时 V 在产物层中的分布情况, 并探讨环境硫分压变化对腐蚀产物组成带来的影响。

1 实验方法

实验用的气氛为 0.4% H_2S - H_2 -7% CO_2 和 1% H_2S - H_2 -7% CO_2 , 它们分别提供 7.3×10^{-6} Pa 和 4.7×10^{-5} Pa 的硫分压。实验材料为含钒 3.1% 的 Fe-Ni-Cr 合金, 其中含 Cr 26%、含 Ni 39%。腐蚀实验在水平石英管炉中进行, 最长腐蚀时间为 250 h。腐蚀产物采用 X 射线衍射、SEM 再配合其他方法进行分析。

2 实验结果

合金在 1% H_2S 气氛中的腐蚀增重高于

0.4% H_2S 气氛。在两种气氛中, 合金腐蚀的显著特点是生成外层疏松多孔、黑色呈粉状且固溶有铁的硫化镍 (Ni, Fe)S, 如图 1 所示。此层



图 1 合金在 1% H_2S 气体中腐蚀的产物截面图

非常厚, 大约占整个腐蚀层厚度的 94%。在疏松层下面的腐蚀产物则相对致密, 示于图 2 中。致密层又可分为上下两层, 上层为 $FeCr_2S_4$, 下层是 Cr_3S_4 。除此之外在 1% H_2S 气氛中当腐蚀时间超过 50 h, 还有固溶有镍的硫化铁 (Fe, Ni)S 块的形成, 它们分布于 $FeCr_2S_4$ 层的上部。图 3 为图 2 的 Ni、V 元素 X 射线面分布, 从中可见 (Fe, Ni)S 块基本上连接起来

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-09-25; 修回日期: 1996-01-15
李陵川, 男, 30 岁, 讲师, 博士后

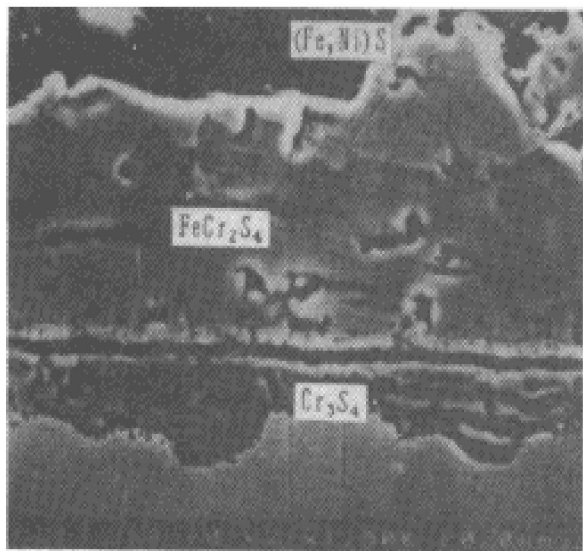


图2 图1中致密硫化层的放大结构

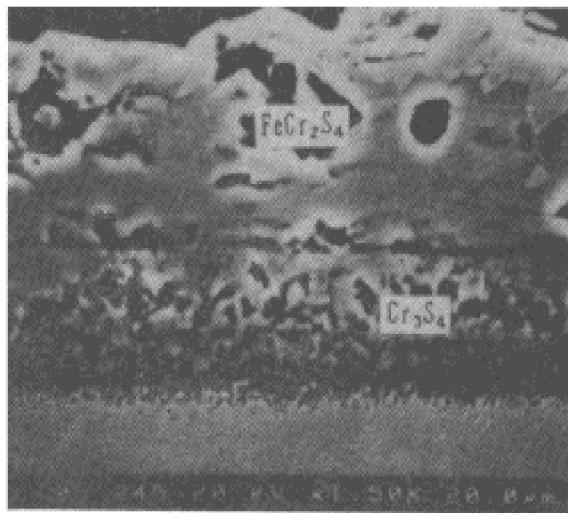
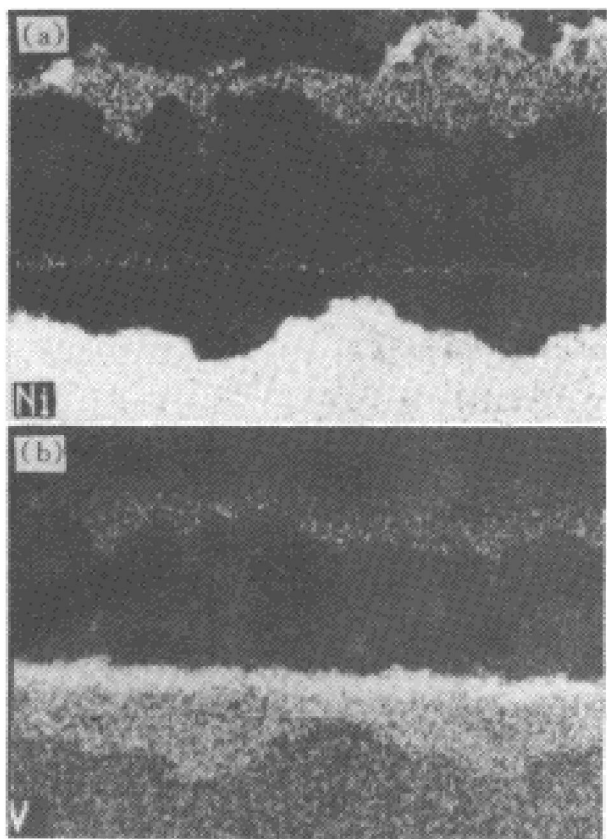
图4 合金在 0.4% H_2S 气体中腐蚀的
内层致密产物截面图

图3 图2产物层截面 Ni、V 元素面分布图
形成一连续层, 钒与镍一起在 $\text{FeCr}_2\text{S}_4/\text{Cr}_3\text{S}_4$ 界面形成富集。作为比较, 图4给出在 0.4% H_2S 气氛中腐蚀相同时间的致密硫化物层的横截面。在硫分压低一些的气氛中生成的腐蚀产物基本上没有 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$ 块, 而且内层 Cr_3S_4 也相对厚些, 且规整的 Cr_3S_4 /基体界面有别于在 1% H_2S 气氛中形成的起伏结构。

3 讨论

合金在 1% H_2S 气氛中的腐蚀, FeCr_2S_4 的上部有 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$ 块生成。在 Fe-Ni-Cr 合金中, 铁的硫化物与镍硫化物的生成存在一个互相之间的竞争。合金在 1% H_2S 气氛中的腐蚀增重较 0.4% H_2S 气氛中的要高, 其结果可能带来合金中更多镍成分的消耗, 以用于组成外层疏松、呈粉状的硫化镍 $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}$, 从而为硫化铁 $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$ 的形成提供了条件。其次, 腐蚀产物层中结构的变化表现在内层 Cr_3S_4 中, 从硫分压低时的几乎均匀的 Cr_3S_4 /基体界面转变为硫分压高时的起伏不平。当内层 Cr_3S_4 的生成依靠的是硫向内的迁移, 新的硫化物则形成于 Cr_3S_4 /基体界面。硫化物突入合金处, 硫化物的形成相对容易, 这一结果的产生可能与产物/基体界面附近基体的成分变化有关。合金在两种气氛中腐蚀速度上的差异, 将以不同的程度和比例消耗合金中的 Fe、Ni 和 Cr 元素。

3.1% 钒的加入, 能够显著地在腐蚀产物中表现出来。钒与镍一道富集在 $\text{FeCr}_2\text{S}_4/\text{Cr}_3\text{S}_4$ 交界处。X 射线衍射未能检测出富集层的具体物相构成, 但合金中少量钒能在相当程度上规则地聚集于腐蚀层中, 为利用钒的加入去影响腐蚀过程的探索提供了线索。

4 结论

腐蚀产物的生成包括外层疏松多孔、呈粉状的 (Ni, Fe) S, 约占腐蚀层厚度的 94%。致密腐蚀层包括中间的 FeCr_2S_4 和内层的 Cr_3S_4 。在 1% H_2S 气氛中生成的 FeCr_2S_4 的上部还有 (Fe, Ni) S 块的形成。腐蚀产物层中, 矾与镍一起规则地富集在 $\text{FeCr}_2\text{S}_4/\text{Cr}_3\text{S}_4$ 交界面。

参考文献

- 1 Mrowec S, Przbylski K. High Temperature Materials and Processes, 1984, 6 (2): 1.
- 2 Strafford K N, Datta P K. Materials Science and Technology, 1989, 5(8): 765.
- 3 McAdam G, Young D J. Oxidation of Metals, 1992, 37(3/4): 301.
- 4 Kai W, Douglass D L, Gesmundo F. Oxidation of Metals, 1992, 37(5/6): 389.
- 5 Shing C C, Dauglass D L. Oxidation of Metals, 1994, 41(1/2): 115.
- 6 Baxter D J, Natesan K. In: Levy A V ed, Proceedings of 3rd Berkely Conference on Corrosion Erosion Wear of Materials at Elevated Temperatures. Houston, NACE, 1987: 309.
- 7 Przybylski K, Smeltzer W W. Oxidation of Metals, 1992, 37(5/6): 349.

SULFIDATION OF Fe-Ni-Cr ALLOY CONTAINING V IN GAS MIXTURES OF H_2S - H_2 - CO_2

Li Lingchuan

*Department of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084*

Zhu Rizhang

*Department of Surface Science and Corrosion Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*

ABSTRACT The scales of Fe-Ni-Cr alloy containing V formed in the gas mixtures of 1% H_2S - H_2 -7% CO_2 and 0.4% H_2S - H_2 -7% CO_2 consisted of the extremely porous outer (Ni, Fe) S layer, the middle FeCr_2S_4 layer and the inner Cr_3S_4 layer. Patches of (Fe, Ni) S also formed at the outer area of the middle FeCr_2S_4 layer in higher concentration H_2S gas. V and Ni enriched at the boundary between FeCr_2S_4 and Cr_3S_4 .

Key words sulfidation Fe-Ni-Cr alloy corrosion

(编辑 黄劲松)