

Al 对 Fe-25Cr 合金抗高温硫化腐蚀的作用^①

齐慧滨 朱日彰 何业东

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

摘 要

研究了 5 wt.-%Al、10 wt.-%Al 对 Fe-25Cr 合金在 H_2S-H_2 平衡混合气氛中 700~900 °C 下高温硫化腐蚀行为的作用, 发现加 Al 能显著降低 Fe-25Cr 合金的硫化速度并改变其硫化层的形貌、成分及结构, 加 Al 合金的硫化动力学基本遵守孕育期加抛物线规律; 综合反应动力学、硫化层结构和成分分析, 提出了 Fe-Cr-Al 合金的硫化机理。

关键词: Al Fe-25Cr 合金 混合气氛 高温硫化

金属材料的高温硫化腐蚀是在炼油、石油化工、火力发电, 煤的气化液化以及各种燃烧炉中普遍存在的一类高温腐蚀问题。 H_2S 和 H_2 的混合气氛则是一种重要的硫化环境^[1]。无论是在硫蒸汽还是在 H_2S-H_2 混合气氛中, 含铬的铁基合金抗高温硫化腐蚀性能较差^[2-4]。铝作为第三种合金元素能否象提高铁基合金的抗氧化性那样显著地提高其抗硫化性能是人们感兴趣的问题^[5-7]。本文较为详细地研究了两种 Al 含量对 Fe-25Cr 合金在 700~900 °C 的 H_2S-H_2 混合气氛中 ($10^{-3} \text{ Pa} \leq p_{S_2} \leq 1 \text{ Pa}$) 高温硫化动力学和硫化产物层的形貌、结构、成分的影响。探讨了 Fe-Cr-Al 合金的硫化机理。

1 实验方法

1.1 实验材料

由纯 Fe、Cr 和 Al 经真空感应炉熔铸标号为 Fe-25Cr-5Al、Fe-25Cr-10Al 和 Fe-25Cr 的三种合金。含 Cr 量(wt.-%, 下同)分别为 24.43、24.31、24.49; 含 Al 量分别为 4.70、9.60、0.00; 含 C 量分别为 0.014、0.01 和 0.018。铸锭热锻成 $d 15 \text{ mm}$ 的圆棒, 经 750 °C 退火 1 h

后做成 $d 12 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的圆片形样品, 并在其边缘打一 $d 1.5 \text{ mm}$ 的小孔用于悬挂。样品表面经 150~1 000 号砂纸连续打磨。为了除去已磨光样品表面在室温下生成的极薄氧化层, 在其置入反应室之前再用 1 000 号砂纸重磨一遍, 然后用无水乙醇擦干。

1.2 实验装置

为了获得精确的硫化增重动力学曲线, 建立了适于强腐蚀性气体高温腐蚀研究并可连续称重的石英弹簧热天平, 如图 1。该装置由四个部分组成: (1) 气体预处理、流量控制和混合装置; (2) 可移式管式炉和可抽真空的石英管反应室; (3) 由石英弹簧和垂高仪组成的精度高于 $4 \times 10^{-5} \text{ g}$ 的测量系统; (4) 装 10% KOH 溶液洗瓶组成的三级尾气吸收部分。该装置能使均匀混合的 H_2S-H_2 气体在流经样品前充分受热, 只要适当控制流量就可确保硫分压 p_{S_2} 达到平衡状态, 长期实验证明用该装置可以令人满意地测量高温硫化的反应动力学曲线。

1.3 实验过程

首先将样品用石英钩丝悬挂于弹簧下端, 将封好的反应室用机械真空泵反复抽空, 充入经分子筛、催化剂净化过的高纯氢气。再将

① 本课题属国家自然科学基金和中科院腐蚀科学开放室资助项目; 本文于 1992 年 9 月 23 日收到

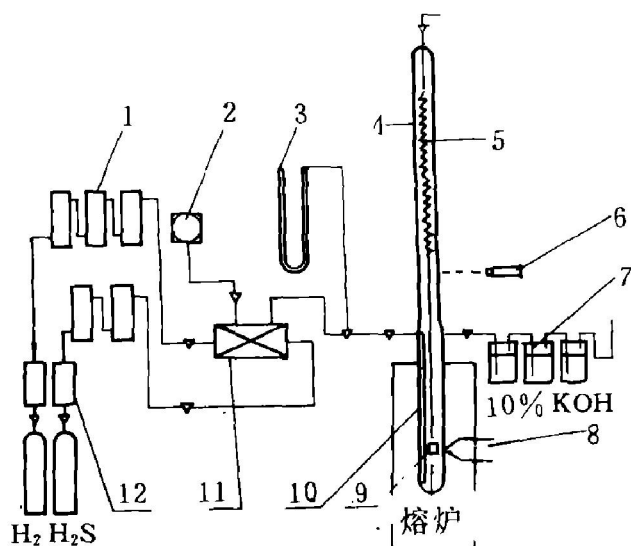


图1 石英弹簧热天平示意图

- 1—干燥剂；2—机械泵；3—U形管；4—玻璃管；
5—弹簧；6—高差计；7—尾气吸收洗瓶；8—温度调节器；
9—样品；10—反应室；11—气体混合装置；
12—流量控制器

H₂S 和 H₂ 按所需比例由流量计精确控制，混合后连续充入反应室中。气体总压为 1.013×10^5 Pa。待反应炉升到预定温度后，将炉子上提使样品处于炉子恒温带的中心部位。5 min 后开始记录数据。

用 SEM、EDAX、EPMA 和 XRD 等技术分析硫化层的表面形貌、相组成及硫化层的结构。

2 实验结果

2.1 硫化腐蚀动力学

图2分别绘出了 Fe-25Cr-5Al、Fe-25Cr-10Al 合金在不同温度和不同硫分压条件下的动力学曲线。曲线是按如下抛物线规律绘出的。

$$\left(\frac{\Delta M}{A}\right)^2 = K_p t + C$$

式中 K_p 是抛物线速度常数，增重单位为 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$

由图2可见，两种含 Al 合金的硫化增重曲线大体上遵守孕育期加抛物线规律。当 p_{S_2} 固定而温度改变时，两种合金的增重量和增重速度均随温度的升高而显著增加，反之，温度

固定在 800 °C、改变 p_{S_2} 时，在反应的整个过程中，加 10 Al 合金的硫化速度随 p_{S_2} 的增大而增大；加 5 Al 合金在反应初期也有如上规律，但硫化一段时间后，有些曲线的趋势发生了变化，增重量与 p_{S_2} 不再有严格的对应关系。硫化增重曲线在 50 min 左右出现波折是加 5 Al 合金硫化动力学的一个明显特征，尤其是温度和硫分压相对较高时，这一现象更为突出(图 2(a)、(b))。

仔细研究图 2(c)、(d)可以发现，加 10 Al 合金的硫化动力学曲线在孕育期之后并未遵守单段抛物线规律而是可细分为二段甚至三段，且抛物线速度常数依次增大。Fe-25Cr 合金的抛物线硫化过程也出现了这类现象。表 1 同时列出了加 10 Al 合金在 800 °C 不同 p_{S_2} 条件下两段抛物线速度常数。

表 1 Fe-25Cr-10Al 合金在不同硫分压下硫化的两段抛物线速度常数(800 °C)

$p_{\text{S}_2} / \text{Pa}$	$K_p / \text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$	
	第一抛物线段	第二抛物线段
2.29×10^{-3}	2.92×10^{-10}	3.55×10^{-10}
2.81×10^{-2}	2.14×10^{-9}	2.98×10^{-9}
2.29×10^{-1}	5.73×10^{-9}	7.35×10^{-9}
1.01×10^0	9.71×10^{-9}	1.21×10^{-8}

为了比较实验所用三种合金的硫化速度，表 2 列出了三种合金在恒定 p_{S_2} ($\times 10^{-2}$ Pa)，700~900 °C 温度下第二段抛物线的速度常数。显而易见加 Al 使 Fe-25Cr 合金的硫化速度下降了 1~2 个数量级，温度越高效果越明显。

表 2 三种合金硫化抛物线速度常数 K_p ($\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$)

合 金	温度/°C		
	700	800	900
Fe-25Cr-5Al	3.64×10^{-9}	2.01×10^{-8}	7.74×10^{-8}
Fe-25Cr-10Al	1.20×10^{-9}	2.98×10^{-9}	4.87×10^{-9}
Fe-25Cr	1.03×10^{-8}	2.99×10^{-7}	4.52×10^{-7}

2.2 硫化层的形貌和组成

图 3 是 Fe-25Cr-5Al、Fe-25Cr-10Al 合金硫

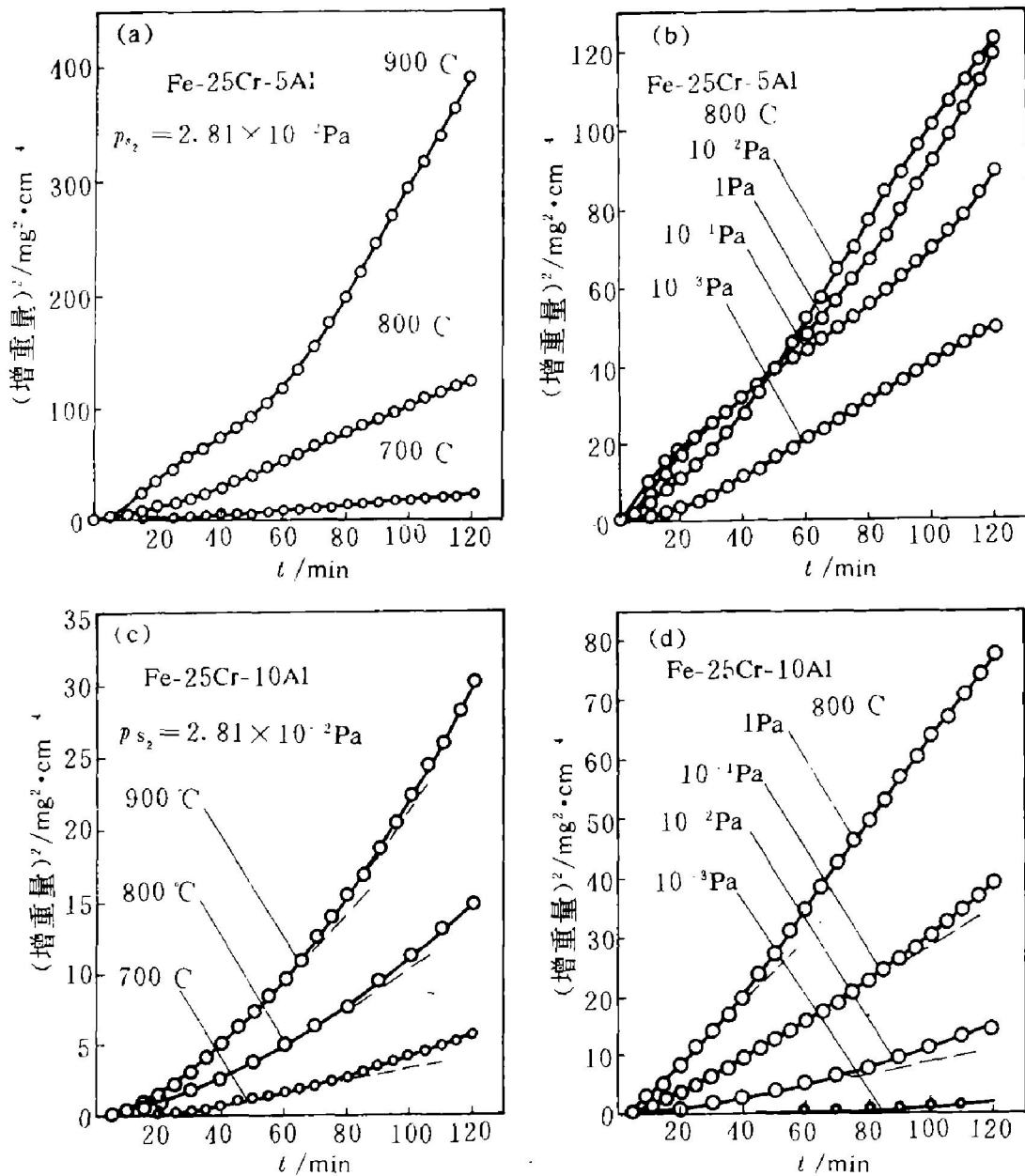


图2 合金硫化抛物线动力学曲线

化层的典型表面形貌,其特征是片状晶粒垂直或者倾斜一定角度向外生长。表面形貌随温度改变较大,温度越高晶粒越大,表面越平坦。EDAX 分析表明:硫化层表面的化学组成主要是S、Fe,还有一定量的Cr、Al。Cr和Al的量随温度、硫分压的增高及硫化时间的延长而降低。

XRD 相分析指出 Fe-25Cr-5Al、Fe-25Cr-10Al 合金在上述实验条件下硫化层中的物相都可以下面的化学式表达: Fe_{1-x}S 、 Cr_2S_3 、 FeCr_2S_4 和 Al_2S_3 (少量)。所有的物相均不是纯净

的,而有其他元素的掺杂。各物相的相对量随温度和硫分压的不同而改变。

为了与 Fe-25Cr 合金对比,图4给出了 Fe-25Cr 合金硫化层的表面形貌和断面结构的扫描电镜照片。由图4可见,Fe-25Cr 合金表面硫化物是粗大的等轴晶,其化学成分主要是S和Fe,Cr的含量极少,Fe-25Cr 合金的硫化层由厚度比较均匀的内外两层构成,同时也有一定的内硫化区。从厚度来看,Fe-25Cr 合金的硫化层远远大于 Fe-25Cr-5Al 和 Fe-25Cr-10Al 合金,Fe-25Cr 合金外硫化层由 Fe_{1-x}S 和 FeCr_2S_4

S_4 两相构成, 内硫化区是 Cr_2S_3 相。两类合金硫化层的差别是非常明显的。

2.3 电子探针微观分析

图 5 是加 10 Al 合金硫化层截面的电子探针元素面分析。可以看出硫化层分三个亚层。最外层是片状, 主要含 S、Cr、Fe(按含量从高到低的顺序); 中间层是 S、Al、Cr 和少量的 Fe; 内层极薄, 其元素与沿晶内硫化区域成分一致, 主要含 S、Al。

3 讨论

3.1 硫化层的结构及硫化机理

综合 XRD、EDAX、EPMA 等的分析结果, 可以提出 Fe-Cr-Al 合金的硫化层结构模型(如图 6)。

根据图 6 的模型我们认为 Fe-25Cr-10Al 合

金的基本硫化过程如下。在硫化初期 Al 优先硫化, 使 Cr 和 Fe 富集起来并向外扩散。Cr 与 S 的反应趋势大于 Fe, 因此先于 Fe 而形成 Cr_2S_3 , 同时 Al_2S_3 层的保护层遭到破坏, 变成掺杂相 $(AlCrFe)_2S_3$ 。随后 Fe 在 Al、Cr 贫乏后通过 Cr_2S_3 相向外扩散形成 $FeCr_2S_4$ 尖晶石相。随着反应的进行 Al 也向外扩散, 同时 S 通过外层的缝隙、孔洞及硫化物相向合金的内部传输, 使基体中的 Al 不断优先与 S 反应生成 Al_2S_3 。外层晶粒在硫化过程中不断长大, 新的 $FeCr_2S_4$ 晶粒在外层与中间层交界处形核。

3.2 硫化动力学

图 2 的动力学结果表明加, 5Al、10Al 合金的硫化动力学基本上是在一段孕育期后遵循抛物线规律, 这与其他作者对 Fe-Cr-Al 合金硫化研究的结果一致^[7,8]。不同的是加 10Al 合金的硫化腐蚀速度常数是随时间增大的。通过对硫化初期产物形貌及结构的分析我们认为这种

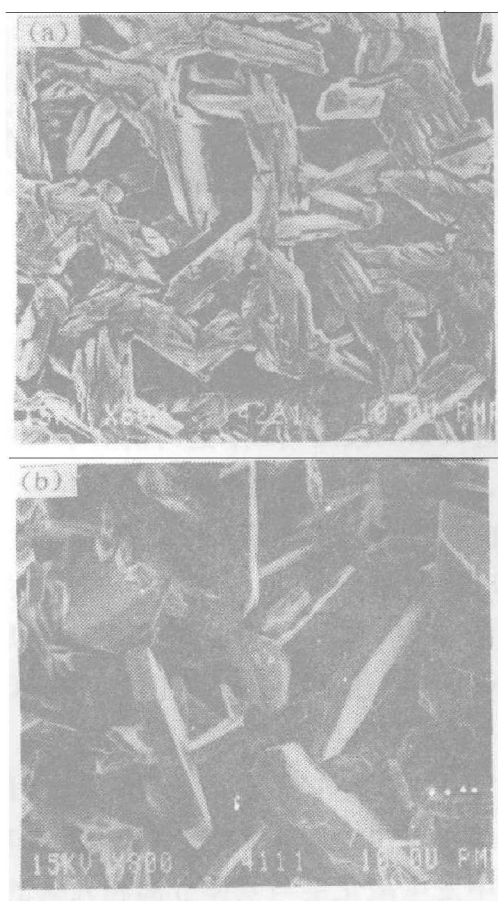


图 3 Fe-25Cr-5Al 和-10Al 硫化层典型的表面形貌(800 °C, $p_{S_2}=1$ Pa)

(a) Fe-25Cr-5Al; (b) Fe-25Cr-10Al

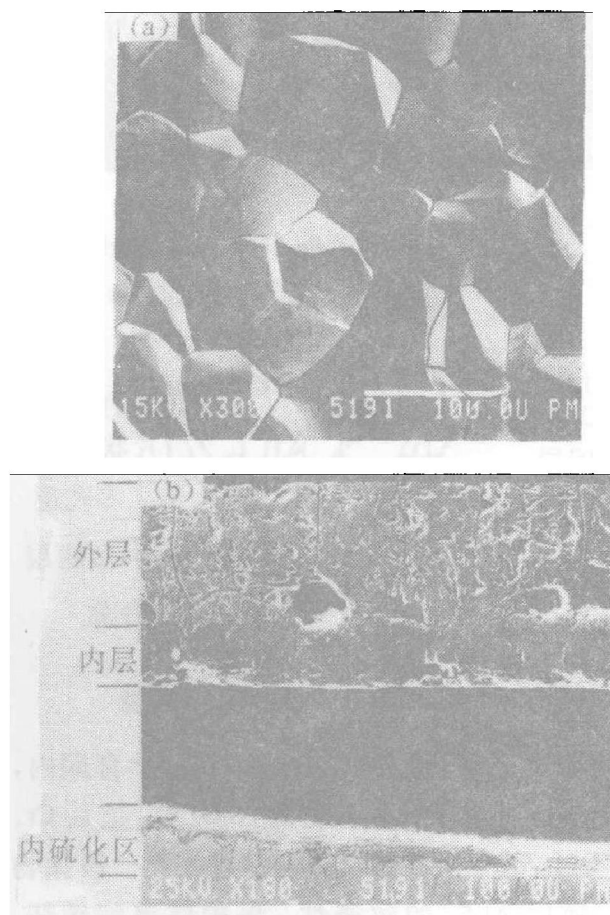


图 4 Fe-25Cr 合金硫化层表面形貌(a)和结构(b)(800 °C, $p_{S_2}=1$ Pa)

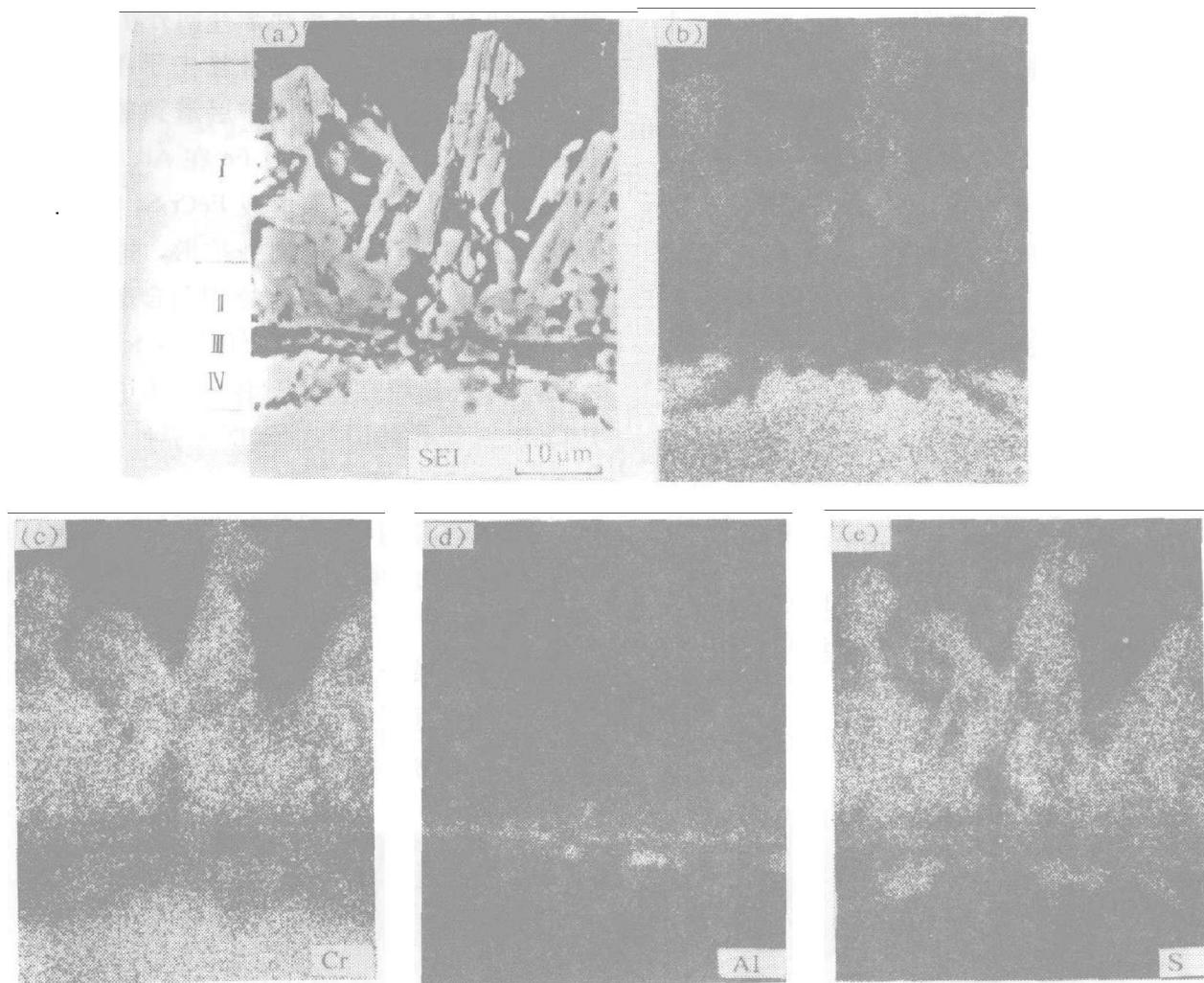


图5 Fe-25Cr-10Al 合金硫化层截面的元素分布(900 °C, $p_{s_2} \approx 10^{-2}$ Pa)

I—外层; II—中间层; III—内层; IV—内硫化区

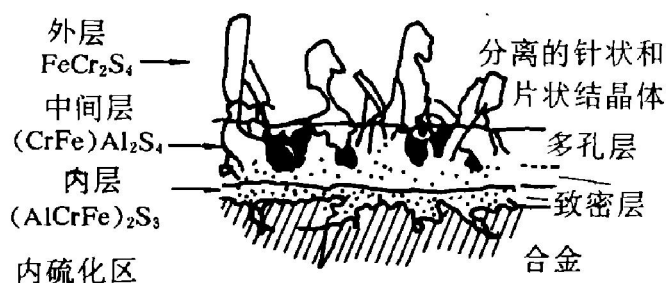


图6 Fe-Cr-Al 合金硫化层结构模型

变化取决于硫化层的生长过程。在孕育期内,合金表面形成了薄且致密的 Al_2S_3 层。之后 Cr、Fe 通过 Al_2S_3 层扩散,动力学进入第一段抛物线。随后 Al_2S_3 的致密性、保护性遭到破坏, Cr_2S_3 相生成, Fe 和 Cr 在 Cr_2S_3 相中的扩散转而成为限制过程。由于 Cr_2S_3 的缺陷浓度高于

Al_2S_3 , 扩散阻力减小, 抛物线常数增加, 曲线从而进入第二段抛物线。这时的外层产物是 $Fe-Cr_2S_4$ 。可以推断随着温度的升高和反应时间的延长曲线有可能出现第三段抛物线阶段, 对应 $Fe_{1-x}S$ 的形成与生长。图 2c 中 900 °C 的动力学曲线证实了这一点, 对应样品硫化层表面 EDAX 分析指出表面层主要是 S 和 Fe, Cr 量极少。

加 5Al 合金在高硫压和高温条件下的动力学曲线规律性较差。一个重要的原因是在硫化过程中发生硫化层与基体分离和开裂的现象。加 5Al 合金在这些条件下硫化层的生长应力和热应力均较大, 在随炉冷却过程中外层硫化物均发生开裂和剥离。这一原因使得加 5Al 合金

在不同 p_{s_2} 下的动力学曲线不象加 10Al 合金那样有规律,一方面与抛物线有偏离,另一方面硫化速度与 p_{s_2} 无对应关系。此外由于各阶段形成的不同硫化物相具有不同的缺陷浓度,也将导致动力学曲线出现偏离。

由表 2 可看出,加 5Al、10Al 使 Fe-25Cr 合金的第二阶段硫化速度降低 1~2 个数量级,温度越高差别就越大。硫化初期形成的薄层 Al_2S_3 起着相当的保护作用,虽然最后这层 Al_2S_3 相被破坏,但 Al 向外扩散形成了 $(CrFe)Al_2S_4$ 中间层, Al^{3+} 离子的介入可降低 $FeCr_2S_4$ 的缺陷浓度,使 Cr^{3+} , 尤其是 Fe^{2+} 离子的扩散阻力增大。而加 5Al, Al_2S_3 相的量极少。无法形成完整的层,所以保护性也小。

4 结 论

(1) Fe-25Cr-5Al、Fe-25Cr-10Al 合金的硫化过程基本遵循抛物线规律,Al 使 Fe-25Cr 合金的硫化速度降低了 1~2 个数量级,加 10Al 的作用大于加 5Al。

(2) 加 10Al 合金的硫化动力学出现了分段

抛物线规律,而且速度常数随时间增大,这种变化与硫化层各相的形成过程及顺序密切相关。

(3) 加 Al 后硫化层的结构和性质明显不同于未加 Al 的合金。硫化初期 Al_2S_3 相的形成及随后 Al^{3+} 对 Cr_2S_3 或 $(CrFe)_2S_3$ 相的掺杂降低了硫化物相的缺陷浓度,导致合金硫化速度明显减少。

参考文献

- 1 左 禹. 石油化工腐蚀与防护, 1988, 19(3): 12.
- 2 Mrowec S, Walec T, Werber T. Oxid Met, 1969, 1(2): 93.
- 3 Narita T, Smeltzer W W. Oxid Met., 1984, 21(1/2): 39.
- 4 Narita T, Smeltzer W W. Oxid Met., 1984, 21(1/2): 57.
- 5 Zalenko P D, Simkovich G. Oxid Met., 1974, 8(4): 343.
- 6 Mrowec S, Wedrychowdka M. Oxid Met, 1979, 13(4): 481.
- 7 Narita T, Przybylski K, Smeltzer W W. Oxid Met, 1984, 22(3/4): 181.
- 8 Saxena D, Prakask S, Mehta M L, Saraswat I P. Oxid Met, 1987, 28(3/4): 127.
- 9 Qi H, Zhu R, He Y. In: proc. of the 7th APCCC, 1991, 1: 118.