

Fe-15Ce 合金的氧化-硫化腐蚀

付广艳^{1,2} 牛焱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 Fe-15Ce 合金及纯 Fe、纯 Ce 在 600 和 700℃ 下 H₂-H₂S-CO₂ 中的腐蚀行为。Fe-15Ce 合金的腐蚀速度比纯 Fe 慢但比纯 Ce 快得多。腐蚀后合金表面形成多层的腐蚀产物膜,最外层是基体金属的硫化物(FeS),中间层为两种金属化合物组成的混合区,最内层为 Ce 在 O 和 S 作用下的内腐蚀区。合金中 15 mass% 的 Ce 不足以阻止基体金属的硫化,这主要与 Ce 在 Fe 中有限的溶解度及合金中存在富 Ce 相有关。

关键词 Fe-Ce 双相合金 氧化 硫化

中图分类号 TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)06-0314-04

OXIDIZING - SULFIDIZING CORROSION OF AN Fe-15Ce ALLOY

FU Guangyan^{1,2}, NIU Yan²

(1. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT The oxidizing - sulfidizing corrosion of an Fe-15 mass% Ce alloy and of the two pure metals has been studied at 600℃ and 700℃. The scale formed on Fe-15Ce shows a multilayered structure, including an outermost layer of base metal sulfide (FeS), an intermediate complex layer composed of a mixture of compounds of the two metals and finally an innermost region of internal attack of Ce by both oxygen and sulfur. A cerium content of 15 mass% is insufficient to prevent the sulfidation of the base metal. These results as well as the scale microstructure are interpreted by taking into account the limited solubility of Ce in Fe and the presence of Ce-rich intermetallic compounds in the alloy examined.

KEY WORDS Fe-Ce, two-phase alloy, oxidation, sulfidation

在高温高硫压低氧压气氛中使用的金属材料,需要有高的硫化抗力。Fe、Co、Ni 加入难熔金属 Mo、Nb 时,其硫化抗力有明显提高。但含 35~40 mass% Mo 或 Nb 的二元 Fe、Co、Ni 基合金的腐蚀速度仍比实际应用要求的高得多,这主要是由于 Mo 或 Nb 的硫化物与基体金属形成了二元复合硫化物,使得基体金属仍能以较快的速度向外扩散,尽管这一扩散速度比通过相应的纯金属化合物慢得多^[1,2]。而 Ce 的硫化物 CeS 和 Ce₂S₃ 较 Fe 的硫化物更稳定且有更高的熔点^[3],又不形成像难熔金属的硫化物 MS₂ 那样的能溶解大量其他元素原子的层状结构^[4],因

此,理论上富 Ce 的 Fe 基合金能形成连续的 Ce 的硫化物的保护层,但含 15% 和 30% Ce 的 Fe 基合金在 600~800℃,具有 S 分压为 10⁻⁹ MPa 的 H₂-H₂S 混合气中却未形成 Ce 的硫化物的保护层^[5]。本文在此基础上进一步探讨 Fe-15Ce 合金在氧化硫化混合气中的腐蚀行为。为做对比分析亦研究了纯 Fe、纯 Ce 的腐蚀行为。

1 实验方法

实验材料是名义成分为含 15 mass% Ce 的 Fe-15Ce 合金。是由纯度为 99.99% 的两种纯金属在氩气保护下,经非自耗电弧炉反复炼制而成。根据 Fe-Ce 合金相图,该合金应由纯 Fe(α 相)和金属间化合物相 Fe₁₇Ce₂(β 相)组成。实际上合金的显微组织更复杂,由 α 相、β 相和非平衡相 γ 相(Fe₂Ce)组成(图 1)。

国家自然科学基金资助项目(59725101 和 59871050)

收到初稿:2001-06-20;收到修改稿:2001-09-11

作者简介:付广艳,女,1965 年生,博士后,副教授

Tel:024-25681120 E-mail:Guangyan Fu@hotmail.com

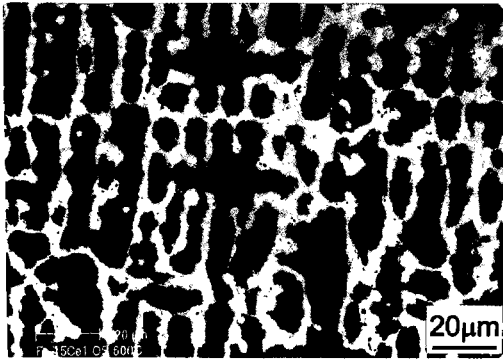


Fig. 1 Microstructure of Fe-15Ce(SEM/BEI).
Dark phase: Fe(α); gray phase: Fe₁₇Ce₂(β); light phase: Fe₂Ce(γ).

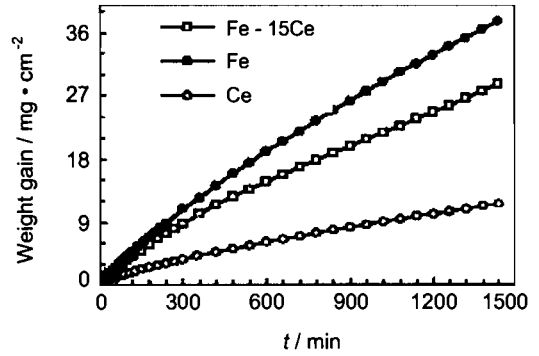


Fig. 2 Corrosion kinetics of Fe-15Ce, Fe and Ce in H₂-H₂S-CO₂ mixtures at 600°C.

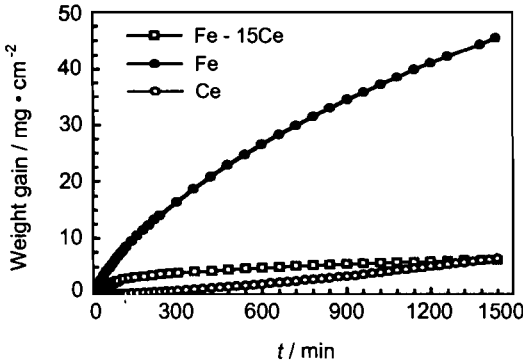


Fig. 3 Corrosion kinetics of Fe-15Ce, Fe and Ce in H₂-H₂S-CO₂ mixtures at 700°C.

将炼制好的合金锭切成表面积大约为 2.5 cm² 的片状试样, 表面磨至 600# 砂纸, 用水、丙酮等清洗后干燥待用. 腐蚀试验在 Cahn2000 热天平上进行, 由电子流量计(Union Carbide)控制 H₂-H₂S、H₂ 及 CO₂ 的流量, 以产生相应的硫分压及氧分压. 在 600°C 和 700°C 时分别用 1.52、0.12 vol. % H₂S, 54.35、79.36 vol. % CO₂ 与 H₂ 混合, 混合气氛中的硫分压均为 10⁻⁹ MPa, 氧分压在 600°C 时为 10⁻²⁵ MPa, 700°C 时为 10⁻²¹ MPa. 同时通入逆流 N₂ 以保护天平.

利用 X-射线衍射仪, 光学显微镜及扫描电子显微镜, 对腐蚀后的样品进行相及组织结构分析.

2 实验结果

2.1 腐蚀动力学

Fe-15Ce 合金及两种纯金属的腐蚀动力学曲线见图 2 和图 3. 在 600°C 时 Ce 的腐蚀速度随时间

增加而增大, 而 700°C 时其腐蚀速度随时间延长而下降, 且比抛物线规律下降得还快, 使其瞬时抛物线速度常数随时间降低. 在各温度下纯 Fe 的腐蚀速度均随时间延长而下降, 但瞬时抛物线速度常数随时间略有增加, 且 600°C 时的腐蚀速度略高于 700°C. 在 600°C 时 Fe-15Ce 合金的腐蚀速度随时间延长而下降, 且比抛物线规律下降得还快, 使其瞬时抛物线速度常数随时间降低. 相反, 在 700°C 时腐蚀速度介于直线和抛物线之间, 瞬时抛物线速度常数随时间增加. 近似抛物线速率常数见表 1.

2.2 腐蚀产物膜的结构及成分

图 4、图 5 分别为 Fe-15Ce 合金在 600°C 及 700°C 下腐蚀产物膜的断面形貌. 两个温度下均形成了相似的复杂腐蚀产物膜, 最外层为纯 FeS 层, 其下为一包含两种合金元素化合物的复杂混合区, 再下为 Ce 的内腐蚀区, 且内腐蚀区的外层由 Ce 的硫化物和氧化物组成, 内腐蚀区的内层仅由 Ce 的氧化物组成. 在腐蚀区中 Ce 的化合物的分布与合金中富 Ce 相的分布一致.

Table 1 Approximate parabolic rate constants(g²cm⁻⁴s⁻¹) obtained during corrosion of Fe-15Ce alloy and pure metals in H₂-H₂S-CO₂ atmospheres for 24h at 600°C and 700°C

T/°C		600	700
Fe	(in.)	1.4 × 10 ⁻⁸	4.0 × 10 ⁻⁹
	(fi.)	3.4 × 10 ⁻⁸	3.4 × 10 ⁻⁸
Fe-15Ce	(in.)	1.2 × 10 ⁻⁹	1.2 × 10 ⁻⁹
	(fi.)	1.9 × 10 ⁻¹⁰	linear
Ce	(in.)	rate increasing with time	2.9 × 10 ⁻⁹
	(fi.)		4.4 × 10 ⁻¹⁰

(in.) initial values; (fi.) final values

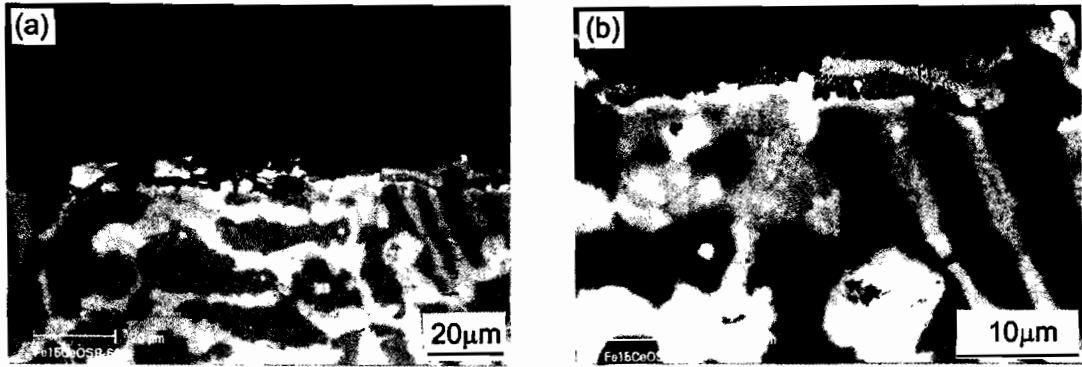


Fig. 4 Cross section of Fe-15Ce corroded in a $H_2-H_2S-CO_2$ mixture for 8 h at $600^\circ C$.

a: general view; b: enlarged view of the inner scale region.

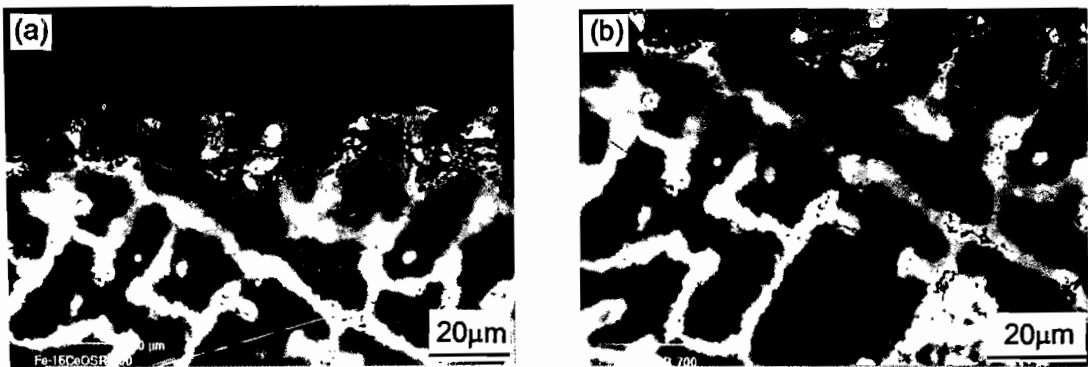


Fig. 5 Cross section of Fe-15Ce corroded in a $H_2-H_2S-CO_2$ mixture for 2 h at $700^\circ C$.

a: general view; b: enlarged view of the inner scale region.

Fe-15Ce 合金在 $600^\circ C$ 下经 8 h 腐蚀后, 其内层混合膜区相当薄且多孔, 其中包括 Fe 的氧化物(黑色)和富 Ce 化合物的混合物. 在富 Ce 化合物中亮岛是 Ce 的氧化物, 颜色较暗的部分是 Fe 和 Ce 的氧/硫化物的混合物. 在这混合区的下面有两层的内腐蚀区(Z_1 和 Z_2), 在 Z_1 中既有氧又有硫, 而 Z_2 中则只有氧.

Fe-15Ce 合金在 $700^\circ C$ 下经 2 h 腐蚀后, 其内层混合膜区较厚, 其厚度与外层 FeS 相近. 其中包括 Fe 的氧化物(黑色)、Fe 的硫化物(灰色)和富 Ce 化合物的混合物. 内腐蚀区中的两层结构很薄, 不明显.

3 讨论

实验气氛中的硫分压处在 FeS 的稳定区, 氧分压高于 FeO-Fe₃O₄ 的平衡氧分压. 对于 Ce-O-S 系统 $700^\circ C$ 时气体成分在 CeO₂ 的稳定区, 在 $600^\circ C$ 时落在 CeO₂/Ce₂O₂S 的平衡线上. 另外硫分压也总

是高于 Ce₂S₃ 平衡压. 实验气氛下纯 Fe 腐蚀仅产生 FeS 膜, 而纯 Ce 的腐蚀则产生一混合腐蚀膜, 其中有 CeO、CeS、Ce₂S₃ 和 Ce 的氧硫化物: Ce₂O₂S、Ce₄O₄S₃. Fe-15Ce 合金的腐蚀形成一个 FeS 外层, 其下为一复杂的多相层包括 Fe 的硫化物、氧化物和各种 Ce 的化合物的混合物, 再下为一 Ce 的内腐蚀区. 这一腐蚀膜结构与 Fe-Nb^[6]、Fe-Y^[7] 合金在相同气氛下的腐蚀膜结构相似.

对两组元间具有有限溶解度的二元双相合金在单一氧化剂中的腐蚀来说, 影响其腐蚀行为的重要因素是活泼组元 B 在稳定组元 A 中的溶解度和扩散系数. 对含第二相体积分数较高的双相($\alpha + \beta$) 合金来说, 原始合金显微组织的特征也是影响其腐蚀行为的重要因素^[8,9].

这类双相合金的腐蚀产物膜的形貌有两种极端情况: 第一种是由于 B 的内氧化(贫 B 合金)或者形成了最外层的 BO 氧化膜(富 B 合金)使得在合金基体的上部形成了连续的单相 α 层; 第二种情况是合

金中没有发生明显的贫 B 现象,在与合金接触的腐蚀区是 α 相和 BO 的混合物,与固溶体合金不同,这种 B 的内氧化亦被称为“原位”内氧化^[8,9]。到目前为止,对二元双相合金在两种氧化剂条件下的腐蚀问题还未从理论上进行深入的讨论,但至少应定性地与单一氧化剂中合金的腐蚀行为相符合。

Fe-15Ce 合金在 S-O 双重氧化剂中的腐蚀行为则属于不形成贫 B 层的情况,由于 B 在 α 相中低的扩散系数和溶解度使得在合金与腐蚀膜的界面处不能形成 α 单相层或单一的 β 相层,从而形成了上述混合膜结构。尤其是接近合金基体的最内层是金属 Fe 和 Ce 的氧化物、硫化物混合而成的内腐蚀区,说明两种氧化剂均可穿过外层的 FeS 和复杂的中间层到达内腐蚀区。可见,外层的 FeS 层可能由于有很多孔洞而不具有阻止 O 和 S 向内扩散能力。

与经典的固溶体合金的内氧化^[10,11]不同,在这一合金的内氧化中不包含任何的 Ce 的向外扩散,因此这种类型的内氧化与双相合金在单一氧化剂中的内氧化是一致的,属于无扩散或原位内氧化。双相合金在单一氧化剂中内氧化的动力学以及从 B 的内氧化向外氧化转化的条件在文献^[12,13]中都已讨论过,只有在合金表面能形成 α 单相层时 B 从内氧化向外氧化的转变才是可能的。否则,对两相或单相 β 合金的氧化最外层也只能形成含有 α 相颗粒的 BO 层。另外对于这样的合金体系所需 B 的临界浓度比通常的固溶体合金高,且随 B 在 A 中溶解度的升高而降低。

内腐蚀区的显微组织与原始合金严格对应,特别是在 Ce 的内腐蚀区中的 α 相颗粒的数量、形状、空间分布都与原始合金一一对应。相反在内腐蚀区中 β 相分解成 α -Fe 和 Ce 的化合物的混合物。通过 β 相分解形成的 α 相的颗粒大小是相当小的,因为反应速度快,扩散的时间短。

内腐蚀区的中间层与内层的主要差别是中间层中的 Fe 转变为 FeS。随着中间层和内层的界面向内移动,Fe 逐渐被转化为 FeS,中间腐蚀区逐渐加厚,在这一界面处的硫分压近似对应于 Fe/FeS 的平衡分解压。相应的氧分压在热力学上很难确定,但足以使 Ce 氧化。这层膜的结构与相同合金在 H_2-H_2S 中硫化腐蚀的膜结构相似,唯一的不同是在这一中间层和内层中有氧的存在。

外层 FeS 的形成是由于 FeS 的生长速度快,Fe 通过中间混合膜区及连续的 FeS 网向外扩散的结

果。相反,Ce 没有明显的向外扩散,因此,它保留在合金的腐蚀区,在原位与氧化剂反应形成化合物。

两组元的氧化物和硫化物的热力学稳定性有很大的不同,理论上能明显地降低 Fe 的腐蚀速度,但在这种双重氧化剂的实验气氛下却未观察到相同合金在单一氧化^[14]硫化^[5]气氛下的情况。这很可能是由于 Ce 在 Fe 中低的溶解度及合金中出现中间相的结果。事实上,对于二元双相($\alpha+\beta$)合金或单相 β 合金在低氧压下的氧化形成连续 BO 膜所需 B 的临界浓度比单相固溶体合金高得多,且这一临界浓度随 B 在 A 中溶解度的降低而升高。特别是,如果 B 在 α 相中的溶解度太小,BO 外氧化膜的形成可以完全被阻止^[15,16]。本文中 Fe-15Ce 合金中 Ce 的原子百分比为 6.9 at% 还不足以阻止 Fe 的硫化。

4 结论

Fe-15Ce 合金在 600℃ 及 700℃, $H_2-H_2S-CO_2$ 气氛下腐蚀后形成了多层的腐蚀产物膜。包括外层的纯 Fe 的硫化物、中间层 Fe 的硫化物、氧化物与 Ce 的化合物的混合物区及内层 Ce 的内腐蚀区。在内腐蚀区中 β 相转化为 Ce 的化合物和金属 Fe 的混合物, α 相保持了原始合金中的空间分布,在腐蚀区的前沿未发生 Ce 的贫化。这种特殊的腐蚀膜结构与 Ce 在 Fe 中低的溶解度及合金中存在第二相有关。合金中的 Ce 含量不足以阻止外层 FeS 的形成。

参考文献:

- [1] Y Niu, F Gesmundo, F Viani. Corros. Sci., 1994, 36:423
- [2] Y Niu, F Gesmundo, F Viani. Corros. Sci. 1994, 36: 853
- [3] K N Strafford, G R Winstanley, J M Harrison. Werkst. Korros., 1974, 25:487
- [4] C N R Rao, K P R Pisharody. Progress in Solid State Chemistry, J O Mc Caldin, G Somorjai Eds., Pergamon Press, New York, 1975, Vol. X, 207
- [5] P Castello, G Y Fu, Y Niu, et al. Oxid. Met., 1998, 49:71
- [6] Y Niu, F Gesmundo, F Viani. Corros. Sci., 1994, 36:1885
- [7] Y Niu, F Gesmundo, R Yan, et al. Corros. Sci., 1999, 41:989
- [8] F Gesmundo, F Viani, Y Niu. Oxid. Met., 1994, 42:409
- [9] F Gesmundo, F Viani, Y Niu. Oxid. Met., 1994, 43:379
- [10] C Wagner, Z Elektrochem. 1959, 63:772
- [12] F Gesmundo, F Viani, Y Niu. Oxid. Met., 1996, 45:51
- [13] F Gesmundo, F Viani, Y Niu. Oxid. Met., 1997, 47:355.
- [14] Y Niu, G Y Fu, W T Wu, et al. High Temp. Mater. & Proc., 1999, 18:159.
- [15] F Gesmundo, F Viani, Y Niu, et al. Oxid. Met., 1993, 40:373
- [16] F Gesmundo, F Viani, Y Niu, et al. Oxid. Met., 1994, 42:465