

渗铝钢耐饱和 H_2S 溶液腐蚀的研究

刘树明,张亮,关凯书

华东理工大学 机械工程学院,上海 200237

摘要:用极化曲线方法对氧化处理前后的渗铝钢在饱和 H_2S 水溶液中的耐蚀性进行了研究。结果表明,高温氧化处理后的渗铝钢在常温下也具有很好的耐 H_2S 腐蚀性能,并且氯离子的存在对其腐蚀性能没有明显的影响。

关键词:渗铝钢;极化曲线; H_2S ;耐蚀性能

中图分类号: TG172.6 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2007)05-0316-03

CORROSION RESISTANCE OF ALUMINIZED STEEL IN H_2S SATURATED SOLUTION

LIU Shu-ming, ZHANG Liang, GUAN Kai-shu

School of Mechanical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237

Abstract: The polarization curves of aluminized steel without and with a post oxidation treatment were measured in H_2S saturated solution. The results show that the of aluminized steel with a post oxidation shows excellent corrosion resistance in H_2S saturated solution at room temperatures, and there exists little effect of the existance of Cl^- on the corrosion resistance.

Keywords: aluminized steel; polarization curves; H_2S ; corrosion resistance

近年来,石油化工行业由于进口原油数量增加,原油品种多样化,原油含硫及含酸值的不断增大,特别是中东进口的原油多为高含硫原油,使国内更多的炼油设备在湿 H_2S 环境下工作,给国内石油化工行业带来了新的腐蚀问题。换热设备是石油化工生产中主要工艺设备之一,约占石化企业建厂投资的 25%~30%,由于原油硫含量的增加,换热设备(主要是换热管束)的腐蚀泄漏问题越来越严重,严重影响了石化设备的安全运行。国外早在 60 年代就开始加工高硫原油,并积累了一些很好的防腐蚀经验。现在主要的措施是采用表面涂层和使用双相不锈钢。

表面涂层应用的最普遍的就是渗铝钢,因为它在解决高硫原油装置的腐蚀问题上具有非常独特的作用^[1-3]。渗铝钢在高温(大于 230℃) H_2S 环境中使用具有良好的耐腐蚀性能,但在常温下 H_2S 环境中的耐腐蚀性能却少有研究。在 230℃ 以下使用的耐腐蚀性能,是炼油设备,特别是换热设备选择的依据。本文将对渗铝层在常温下 H_2S 环境中进行电化学腐蚀试验,为工程应用提供依据。

1 实验方法

1.1 试样材料和腐蚀溶液

实验材料为 20 碳钢及其渗铝钢,其中渗铝钢试样分为

未氧化处理和氧化处理两种。渗铝工艺为可控固体粉末包埋渗铝^[4]。氧化处理工艺加热到 400℃,保温 5 h 并炉冷。

试样制备过程:采用环氧树脂+7%乙二胺封样固化 24 h 以上,试样工作面为边长 1 cm 的方形面,试样在实验前用 800#规格的金相砂纸打磨,然后用抛光机抛光,并用丙酮清洗表面。

由于炼油设备的 H_2S 腐蚀介质中常含氯离子,因此,试验介质分别选择(1)饱和 H_2S 水溶液,(2)饱和 H_2S 水溶液+3% NaCl。

1.2 实验方法

极化曲线测量采用三电极体系,辅助电极为铂片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),研究电极为试样(即分别为 20 号钢、氧化处理和未氧化处理的渗铝钢)。用 660B 电化学工作站进行测量,极化时先进行阴极极化,再进行阳极极化,扫描幅值为 200 mV,扫描速度为 2 mV/s。采用动态测量法分别测量以上 3 种试样在常温下饱和 H_2S 水溶液中的极化曲线以及经过氧化处理的渗铝钢试样在饱和 H_2S 水溶液+3% NaCl 中的极化曲线,并且还测量了它们相应的电化学参数。

2 结果与讨论

2.1 结果分析

3 种试样在常温下饱和 H_2S 水溶液中的极化曲线如图 1 所示。其自腐蚀电位 f_c 如表 1 所示。

从上图 1 和表 1 中可以看出,碳钢材料自腐蚀电位最

收稿日期:2006-07-01 初稿;2006-11-22 修改稿

作者简介:刘树明(1982-),男,硕士,从事耐腐蚀涂层的制备及其性能研究。

Tel:021-27053100 E-mail:liusm1122@sohu.com

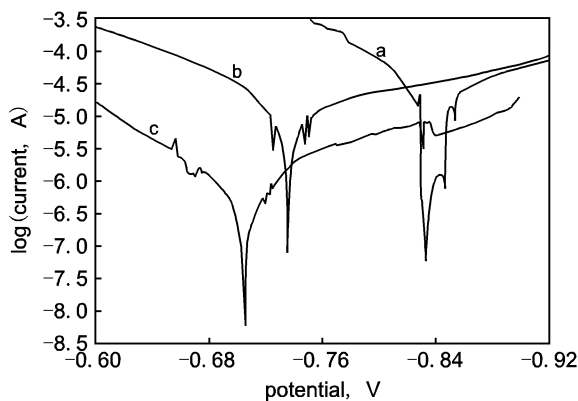


Fig. 1 Polarization curves of three samples in H₂S saturated solution: (a) 20 carbon steel, (b) aluminized steel, (c) aluminized steel with post oxidation

Table 1 Free-corrosion potential of three samples

materials	20 carbon steel	aluminized steel	aluminized steel with post oxidation
free-corrosion potential, mV	-833	-736	-706

负, 从热力学上看稳定性差, 而极化曲线说明材料腐蚀速率较高.

渗铝钢经过氧化处理后自腐蚀电位较高, 处于热力学稳定状态. 从极化曲线可以看出, 在阳极极化区, 随着电位升高, 电流很快趋于稳定, 基本保持在较低范围内, 说明其耐腐蚀性非常好.

碳钢渗铝后再进行高温氧化处理, 则在其表面能形成一层非常致密的氧化膜, 具有极好的耐蚀性能, 而且该氧化膜能阻止腐蚀介质进入基体, 因此经高温氧化后的渗铝钢在饱和 H₂S 溶液中处于钝化状态.

经过渗铝后但未氧化处理的材料其自腐蚀电位介于氧化处理后的渗铝钢和碳钢之间, 从热力学上看其稳定性不如氧化处理后的好; 从极化曲线看, 渗铝后未氧化处理的材料耐腐蚀性相对较差. 所以必须对渗铝层进行氧化处理后才能使用.

图 2 中曲线 b 为渗铝钢(已氧化)在常温下饱和 H₂S + 3% NaCl 溶液中的电化学腐蚀极化曲线. 该极化曲线与渗铝钢(已氧化)在不含 NaCl 的饱和 H₂S 溶液中极化曲线相近. 说明在有氯离子条件下, 渗铝层在 H₂S 溶液中仍具有良好的耐腐蚀性能.

2.2 渗铝钢的耐腐蚀机理

渗铝钢的防腐机理与镀锌等表面保护方法也有所不同. 镀锌是阳极保护机理, 即是靠牺牲镀层(阳极)来保护母材, 一旦镀层消耗完了, 母材就开始被侵蚀. 而渗铝则不同, 虽然它也有阳极保护功能, 但主要是以表面的钝态特性为主, 因为铝在空气和水中极易形成致密的氧化膜和水合氧化膜, 氧化膜增加了电偶腐蚀中的接触电阻, 因此大幅度降低了腐蚀速率. 另由于高温氧化工艺使铝表面的钝化过程更加强

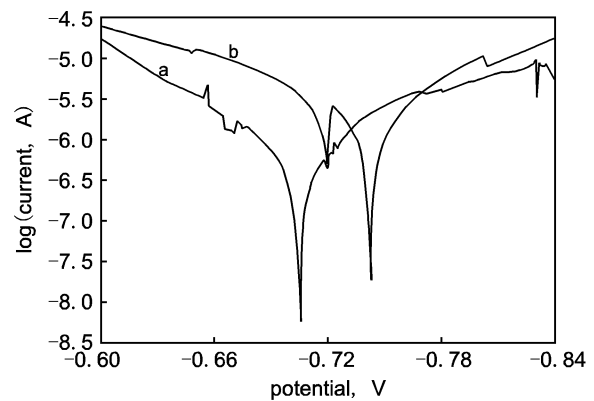
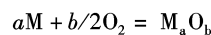


Fig. 2 Polarization curves of aluminized steel with post oxidation in (a) H₂S saturated solution and (b) H₂S saturated solution + 3% NaCl respectively

化, Al₂O₃ 层更加致密, 故使渗铝钢的防腐蚀抗氧化能力明显超过镀锌和其它许多合金钢.

氧化物与形成该氧化物消耗的金属的体积比(Pilling-Bedworth ratio, 简称 PBR) 是判断氧化膜完整性的一个重要依据^[5]. 考虑如下的反应:



可以得出: $\Delta W_{\text{oxi}}/\Delta W_m = M_{\text{oxi}}/aA_m$

式中: ΔW_{oxi} 为氧化物的生成量, ΔW_m 为金属的消耗量, A_m 为金属原子的摩尔质量, a 为一个氧化物分子中所含金属原子的个数.

依据定义, PBR 可以表达为:

$$\begin{aligned} \text{PBR} &= V_{\text{oxi}}/V_m \\ &= (\Delta W_{\text{oxi}}/\rho_{\text{oxi}})/(\Delta W_m/\rho_m) \\ &= (M_{\text{oxi}}\rho_m)/(aA_m\rho_{\text{oxi}}) \end{aligned}$$

式中: ρ 为密度, 脚注 m 和 oxi 分别代表金属和氧化物. 由上式可以计算所有纯金属的氧化物的 PBR 值.

根据毕林-彼得沃尔斯(Pilling-Bedworth)原理, 氧化膜具备保护作用的必要条件是, 所生成的金属氧化物体积(V_{oxi}) 应大于生成膜所消耗的该金属的体积(V_m), 即

$$Y = \text{PBR} = (V_{\text{oxi}}/V_m) = (Md/md) > 1$$

式中: Y 为毕林比(PBR), M 为金属氧化物的分子量, m 为氧化物膜中的金属的重量, D 为金属氧化物的密度, d 为金属的密度.

如果 $Y < 1$, 氧化膜疏松, 其中存在拉应力; $Y \geq 1$, 氧化膜是致密的, 具有保护性. 当这一比值大于 2.5 时, 伴随氧化膜的形成, 将产生很大的内应力, 使膜破裂而剥落, 失去保护性. 由于 Al₂O₃ 的 PBR(Y) = 1.28 > 1, 所以会生成薄而致密的 Al₂O₃ 保护膜. 由于这种保护膜的阻挡作用使得铝铁合金层中的铝原子穿过 Al₂O₃ 膜到表面与氧反应的扩散速度很慢, 而氧原子穿过 Al₂O₃ 膜向内迁移的速度也是缓慢的. 这样氧化膜始终保持较薄的状态, 从而保持了良好的附着力和机械性能. 当氧化膜遭受破坏时, 渗铝层的铝就会立即向表面迁移, 形成新的氧化铝保护膜, 使破损处得到弥补.

而当 Al 和 Fe 形成合金时, 表面将生成尖晶石型无空位

点阵氧化物保护膜. 渗铝层是以 $Fe_m Al_n$ 型化合物型态的 Fe-Al 化合物即渗铝层表面必将是尖晶型 $Al_2O_3 \cdot FeO$ 保护膜. 高温下这种保护膜的致密性好,且在腐蚀介质中的抗溶解能力强,所以具有极强的保护能力,这就是渗铝钢具有良好的抗高温耐腐蚀的基本原因. 由于渗铝钢的这些特点,决定了它在石油化工防腐过程中具有良好抗高温氧化性能、耐蚀性能、抗渗碳性能.

铝涂层的防腐蚀的原理主要是隔绝腐蚀介质与基体接触而起保护作用. 碳钢经过渗铝后,在常温下其表面氧化膜并不十分致密,通过以上实验也证实了未经过氧化处理的渗铝钢在常温下耐蚀性并不理想,而需要进行氧化处理后表面才能形成致密的氧化铝薄膜,获得很好的耐蚀性能.

2.3 温度对材料耐蚀性的影响

实际生产中,很多大型的炼油装置的硫化氢腐蚀,在低温即 $230^\circ C$ 以下仅是少量的硫化物分解产生腐蚀,大多数在此温度以下并不分解. 在 $240^\circ C$ 左右,油品中元素硫与烃反应产生 H_2S . 在 $350^\circ C \sim 400^\circ C$ 时,硫化物分解达到最高程度,也是腐蚀最严重的温度段^[6]. 在此温度段,由于铬钢表面抗氧化性强,生成的硫化铁膜比较致密,不锈钢由于含有 Cr 的成分,因而与普通碳钢腐蚀速率存在一定的差别,而碳钢生成的硫化物比较疏松,腐蚀有逐渐增大的倾向.

在高温下渗铝钢表面自发地形成牢固致密的 Al_2O_3 保护膜,抑制了活性硫的侵入. 铝的存在,有效地降低了钢材对有机硫化物热分解的催化作用,从而降低其腐蚀速率. 国内有关部门作了铝-铁合金和铁-铬合金的高温硫腐蚀试验,结果表明合金元素 Al 比 Cr 抑制腐蚀作用更大. 国外研究表明:虽然 18-8 型铬镍不锈钢也耐高温硫腐蚀,但是高镍合金易形成镍-硫化镍的低熔点共晶物,影响了抗高温 H_2S 腐蚀的效果;而铝铁合金在高温下形成的硫化物层则具有更高

的抗 H_2S 性能.

但渗铝钢不推荐在 $230^\circ C$ 以下使用,可能是因为渗铝钢在此温度下不能形成致密的氧化铝薄膜. 但制造厂一般渗铝后是直接投入使用的,而没有进行氧化处理. 在 $230^\circ C$ 以上条件下工作,在工作条件下渗铝层进行氧化,而低于此温度,在工作中不能形成氧化膜. 根据本试验结果,碳钢渗铝后进行氧化处理,在低温下仍具有较好的耐湿 H_2S 腐蚀性能.

3 结论

1. 碳钢经过渗铝后,表面形成较为致密的氧化膜,在常温下饱和 H_2S 水溶液中具有较好的耐蚀性能.

2. 渗铝钢高温氧化处理可进一步提高其抗饱和 H_2S 腐蚀性能,因为高温氧化工艺使铝表面的钝化过程更加强化,氧化膜变得更加致密,提高对基体的保护作用;另外它在饱和 $H_2S + 3\% NaCl$ 水溶液中也具有良好的耐腐蚀性能.

参考文献:

- [1] 丁庆如. 渗铝钢的性能及在石油化工装备中的应用[J]. 石油化工设备技术, 1999, 27(5): 52.
- [2] Bahadur Aruna. Aluminum coatings for steel[J]. Materials and Manufacturing Processes[J]. 1996, 11(2): 225.
- [3] 陈瑞. 渗铝钢的耐蚀性能及其在工业上的应用[J]. 化工机械, 1991, 20(5): 51.
- [4] 黄志荣. 可控固体粉末渗铝新工艺[J]. 新技术新工艺. 材料与表面处理, 2004, 10: 59.
- [5] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001. 45.
- [6] 张广林. 含硫原油加工[M]. 北京: 石油工业出版社, 1975. 225.