

## 镍-铬合金与 $O_2$ - $SO_2$ - $SO_3$ 反应机理\*

郑晓光 朱日彰\*\* 郭曼玖\*\*\*

**摘要:** 本文研究了Ni16Cr、Ni16Cr3Al、Ni16Cr3Ti及Ni16Cr2Nb等合金在700°C, 常压于 $O_2$ -10%( $SO_2$ + $SO_3$ )环境条件下硫化-氧化行为。通过X-射线衍射及扫描电镜技术对腐蚀产物组成及形貌进行了观察。在含有 $SO_3$ 的情况下, Ni16Cr合金腐蚀速度较快, 加入2%的Nb, 对其抗腐蚀性能无太大影响, 加入3%的Al或Ti时的腐蚀速度明显下降。主要腐蚀产物以初始合金表面为界分为内、外两层。外层是NiO和 $Ni_3S_2$ 的混合物, 内层包括所有合金元素的氧化物和硫化物。整个反应中包含Ni由合金基体向腐蚀产物的外层扩散, 以及硫和氧在相反方向上的迁移。腐蚀产物层中传质分析表明, 氧化物-硫化物混合产物层的组织形态, 对控制整个传质过程起着主要作用。

**关键词:** 腐蚀, Ni-Cr合金, 反应机理, 氧-硫化物体系

## Reaction Mechanism of Fe-Cr Alloy with $O_2$ - $SO_2$ - $SO_3$ Reaction\*

Zheng Xiaogong Zhu Rizhang\*\* Guo Manjiu\*\*\*

**ABSTRACT:** Sulfidation-oxidation behaviors of Ni16Cr, Ni16Cr3Ti, Ni16Cr2Nb alloys have been studied at 700°C in  $O_2$ -10% ( $SO_2$ + $SO_3$ ). Corrosion products are observed and examined with X-ray diffraction and SEM. Under experimental condition, containing  $SO_3$  corrosion rate of Ni16Cr alloy is rapider. Nb has little effect on degradation of alloy. When alloy contains Al or Ti, the oxidation rate of these alloys is slower. Products of corrosion consist of two layers: external layer (NiO+ $Ni_3S_2$ ) mixture and internal layer sulfids and oxides containing all test alloying elements.

**KEY WORDS:** corrosion, Ni-Cr alloy, reaction mechanism, oxygen-sulfide system

1989-06-12 收稿

- 本课题为国家自然科学基金委支持项目
- • 表面与腐蚀工程系 (Dept. of Surface Sci. and Corro. Eng.)
- • • 北京钢铁研究总院 (Central Iron and Steel Research Institute, Beijing)

由于Ni-Cr合金优良的高温力学性能及抗高温氧化性能，作为结构材料常用于一些高温环境中。然而大多数工业高温环境中都含有多种有害成分，它们对高温合金起着加速氧化的作用，影响其使用寿命。

镍及简单镍基合金在含硫气氛中的腐蚀行为，是一个引起普遍重视的问题<sup>[1-8]</sup>。硫在大多数工业高温环境，特别是矿物燃料燃气中是一种常见的有害元素。与铁基及钴基合金相比，镍合金更容易遭受由硫引起的加速腐蚀破坏。为了能够对硫加速镍基合金腐蚀的机制有所了解，有必要研究一些简单体系的腐蚀行为，找出有关的影响因素。

在过去工作中曾对金属镍在700°C，SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>环境条件下的腐蚀行为作过探讨，本文将对Ni16Cr以及加入第三组元，如Al、Ti、Nb后，对这种合金腐蚀行为的影响进行研究。

## 1 实验材料及实验方法

实验材料为Ni16Cr，及几种三元合金。试样加工成 $\phi 1.2\text{cm} \times 0.2\text{cm}$ 的圆片。试验前磨到600#水砂纸后，用丙酮清洗。

腐蚀反应在封闭的石英装置中进行。试样通过石英丝与天平相接，随时称量试样的腐蚀增重，通过分别控制SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>的流量来调整反应气体的成分。混合好的SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>气体进入石英装置内，清洗约3h后，再将试样放入高温反应区。该装置中有盛有催化剂的石英坩埚，当需要SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>之间达到化学平衡时，可将坩埚置于炉内。SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>混合气体先流过坩埚，经里面的催化剂作用后，再流向试样。

通过X-射线衍射及扫描电镜技术对腐蚀产物的组成及形貌进行了观测，并对某些产物相的成分做了分析。

## 2 实验结果

### 2.1 腐蚀动力学

图1所示为Ni16Cr(G表示)以及加入第三组元后，Ni16Cr合金的腐蚀增重的动力学规律。实验条件是700°C，10%SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(常压)。实验中使用了催化剂。为了便于比较，图中还给出了金属镍在同样条件下的腐蚀增重情况。由图1所示结果可见，加入16%的铬，显著提高了金属镍的抗腐蚀性能；合金中加入2%的铌，对提高Ni16Cr的抗腐蚀性能无明显的效果；加入3%的铝或钛时，降低了这种合金的腐蚀速度，且加入铝的效果比钛更好一些。这些材料的动力学曲线难以用单一的直线或抛物线规律来描述。

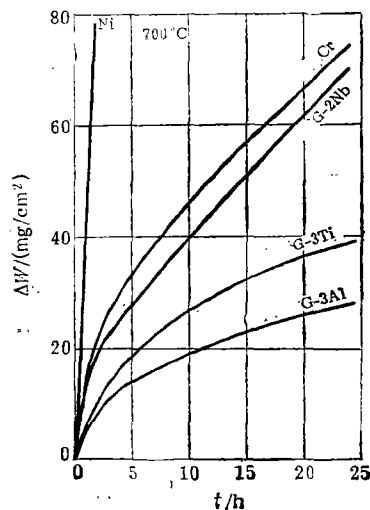


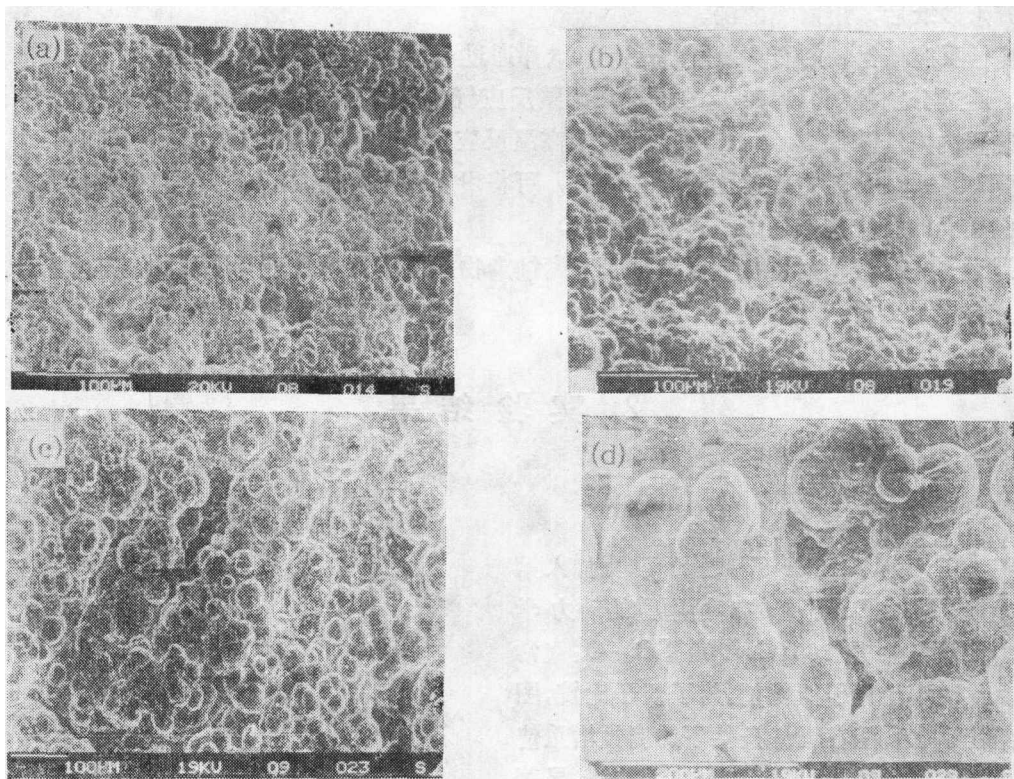
图1 腐蚀增重曲线  
(700°C、10%SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>，常压)  
Fig.1  $\Delta w \sim t$  curve

为了考察气相中 $\text{SO}_3$ 组份对加速腐蚀的作用，在不加催化剂的条件下，将Ni16Cr在同种环境条件下暴露145h后，增重只有 $6.5\text{mg}/\text{cm}^2$ ，其腐蚀速度远远小于加催化剂时的情况。

## 2.2 腐蚀产物的形貌

X-射线衍射分析表明，Ni16Cr及其它几种三元合金在 $700^\circ\text{C}$ ， $\text{O}_2$ -10%( $\text{SO}_2+\text{SO}_3$ )环境条件下腐蚀后的主要产物是NiO和 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ，及少量铬的硫化物和氧化物，没有探测到Al、Ti、Nb等元素单组元化合物的存在。在腐蚀产物的分布和形貌上，几种合金有着许多相似之处，但又不同于纯镍时的情形。

(1) **Ni16Cr合金** 图2所示是反应不同时间后，Ni16Cr合金腐蚀产物的表面形貌。由图可见，反应一开始，合金表面就长起许多瘤状突起物。由于生长速度的差异，试样表面出现坑洼。随着反应时间的延长，凸起物不断长大，相互交叠，同时又有新的凸起长出。这个过程不断继续下去，导致腐蚀产物的积聚。凸起物主要含有NiO和 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ，能谱分析表明并不含Cr。在凸起物的生长与交叠过程中，在尚无完全交叠的区域，仍可观察到比较平滑的合金的初始表面。分析表明，有 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 层形成，它对基体合金仍起有效的保护作用。



(a) 15 min, (b) 30 min, (c) 2 h, (d) 6 h

图2 Ni16Cr合金腐蚀产物形貌

Fig.2 Product morphologies of Ni16Cr alloy

大量腐蚀产物形成后，以初始合金表面为界将其分成两层：外层是带有大量宏观空洞的产物层，以NiO和 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 为主（图3），内层较外层致密，主要包含Ni、Cr的氧化物和硫化物。合金基体表面无明显的内硫化现象。

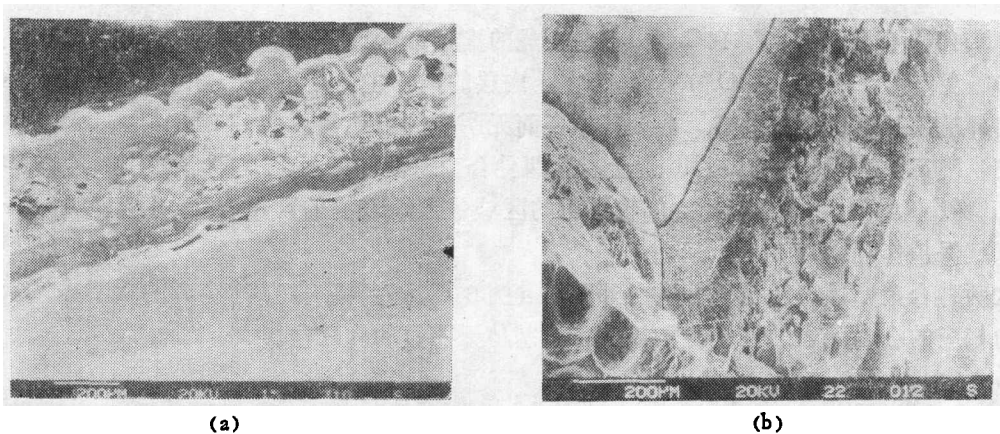


图 3 反应24h后, Ni16Cr合金腐蚀产物的断面形貌

Fig.3 Product morphologies of Ni16Cr alloy after reaction 24h

(2) Ni16Cr3Al合金 图 4 表示了这种合金在不同反应时间后表面腐蚀产物的形貌。在反应最初阶段, 合金表面已长出大量以NiO和Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>为主的凸起物(图4-a)。在这些凸起物之间较平坦的区域是合金的初始表面。能谱分析表明, 这些区域含有较高的Cr, 说明Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层的存在。随着反应时间加长, 孤立的凸起物逐渐长大, 并相互重叠, 直至覆盖整个合金表面(图4-b), 并不断有新的凸起物长出。

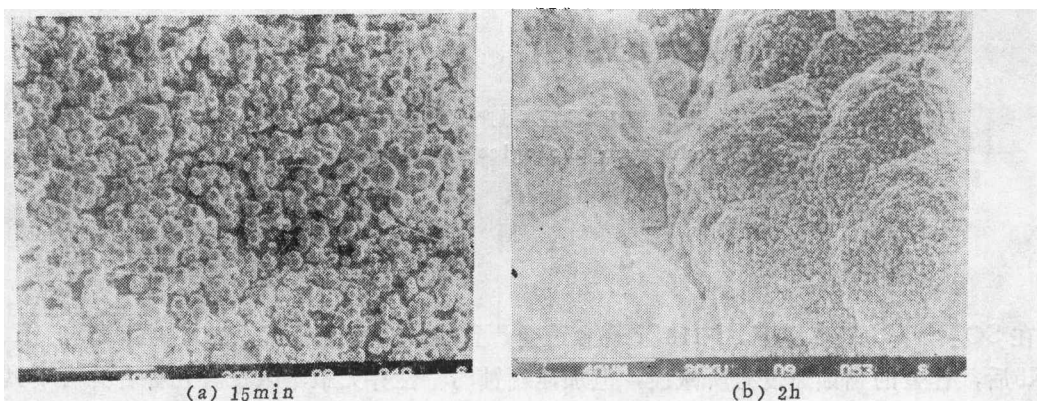


图 4 Ni16Cr3Al合金腐蚀产物形貌

Fig.4 Product morphologies of Ni16Cr3Al alloy



图 5 反应24h后Ni16Cr3Al合金腐蚀产物断面形貌

Fig.5 Product morphologies of Ni16Cr3Al alloy after reaction 24h

同Ni16Cr合金相似，Ni16Cr3Al合金生成的腐蚀产物层可分成内外两层（图5）。外层是带有宏观空洞，产物以NiO和Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>为主；内层的产物主要是Ni、Cr和Al的硫化物及氧化物，其外观较外层也相对致密。合金基体表面无明显的内硫化。

(3) Ni16Cr3Ti和Ni16Cr2Nb合金 这两种合金表面腐蚀形貌与前者相似，其凸起物均为以NiO和Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>为主。凸起物之间较平坦的区域是含Cr较高的初始表面，分析表明，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>层继续起保护作用。

这两种合金腐蚀产物也可分成内外两层（图6）。外层带有宏观空洞的NiO+Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>，内层为相应的合金元素的硫化物和氧化物。基体无明显的内硫化。

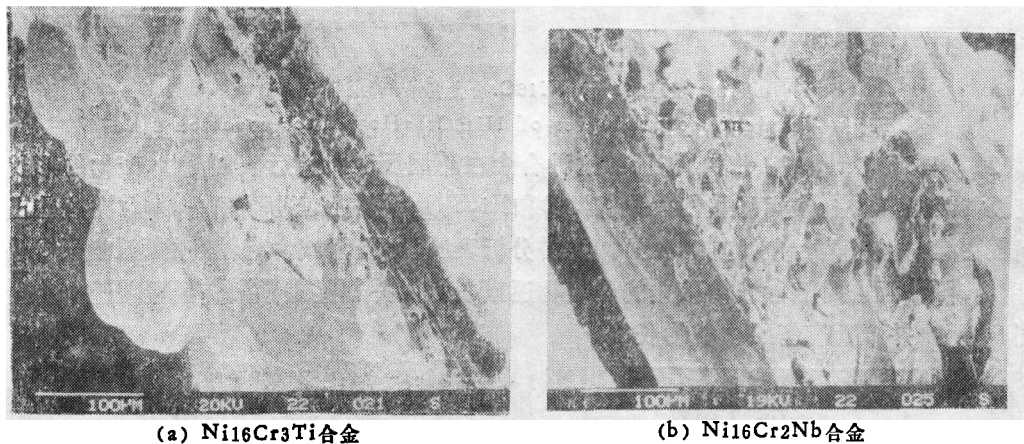
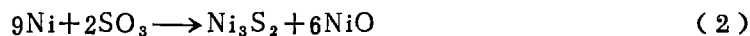
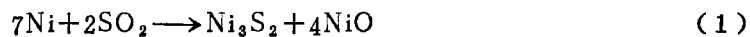


图6 反应24h后腐蚀产物断面形貌  
Fig.6 Product morphologies after reaction 24h

### 3 讨 论

在SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>环境下，Ni16Cr合金遭受严重的加速腐蚀破坏。加入3%Al、3%Ti和2%Nb后，合金的腐蚀速度有所减缓，但加速腐蚀的特性并无根本改变。几种合金有下列共同特征：主要腐蚀产物是一层由初始合金表面向外生长的NiO+Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>层，其顶部由一些不断长大并相互交叠的凸起物组成，初始合金表面下部含有硫化物。

这些特征表明，在Ni16Cr合金中加入第三组元Al，Ti，Nb并未能有效地阻止如Ni16Cr合金中存在的Ni和S的逆向迁移<sup>[3,9]</sup>，从而形成NiO+Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>相层。其反应为：



如文献[9]指出的，反应(2)的可能性更大。实验中也发现，在SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>环境下，经催化作用后与试样接触比不经催化作用时要快得多。Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>相的存在为Ni提供了有效的扩散途径，是加快增重速度的直接原因<sup>[3]</sup>。

在腐蚀产物的形貌上，Ni16Cr及其它3种三元合金与纯金属镍之间有不不同的地方。纯镍的腐蚀产物外层在宏观空洞层与初始金属表面之间存在一个比较致密的NiO+Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>层<sup>[9]</sup>，而Ni-Cr合金，除硫化物外，还发现有金属氧化物。引起这种差别的原因，显然是

加入铬及其它几种合金元素后造成的。

加入16%的铬后，Ni-Cr合金在氧化环境中很容易在表面形成一层 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 保护膜。由于 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 有较高的化学稳定性，当它在 $\text{O}_2$ -10%( $\text{SO}_2+\text{SO}_3$ )， $700^\circ\text{C}$ 环境中时，很快就在合金表面形成一个 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 层。实验中也观察到了这个富铬氧化物层的存在，只是由于硫的存在，以及NiO、 $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 相的形成与快速长大，这层富铬氧化物没能得到很快的发展，未起到保护作用。由反应初期腐蚀产物表面形貌可以看到，富铬的氧化物层对NiO+ $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 混合物相的生长仍有一定的阻碍作用(图2)。

由于这种阻碍作用，使得NiO+ $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 混合物首先选择某些薄弱区形核长大(如不完整的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 层或微缺陷区)，并且一旦形成迅速向各方向发展，使局部区域的NiO+ $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 呈凸起物，相互交叠，并在没有生成的区域留下空洞。产物中空洞的存在使气相很容易通过并与基体的合金元素反应生成相应的硫化物和氧化物。

在外层NiO+ $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 混合物与基体之间存在中间层，它是由镍及其它合金元素的氧化物和硫化物组成。基体中的镍必须通过中间层才能与气相进一步反应。纯镍下，中间层是单一的Ni-S相；合金时，中间层是合金元素的氧化物和硫化物。不同组成的中间层改变了基体中镍的扩散方式，出现不同的动力学规律。

添加元素对合金腐蚀动力学的影响主要表现在合金元素对中间层组成与结构的影响。这将在另文讨论。

## 4 结 论

Ni-16Cr合金于常压 $700^\circ\text{C}$ ， $\text{O}_2$ -10%( $\text{SO}_2+\text{SO}_3$ )环境下被加速腐蚀。加入2%的铌，对合金腐蚀速度无显著影响；加入3%的铝或钛时，腐蚀速度有较明显的下降。反应初期合金表面有一层富铬的氧化物形成，但不能很好地起到保护作用，很短时间内合金表面即被腐蚀产物覆盖。几种合金的腐蚀形貌都很相似，腐蚀产物层以初始合金表面为界分成两部分：以NiO+ $\text{Ni}_3\text{S}_2$ 为主的外层和包括所有合金元素在内的硫化物与氧化物混合体的内层。整个腐蚀过程中Ni、S及O在逆向迁移， $\text{Ni}_3\text{O}_2$ 相的存在促进了传质过程，气相中 $\text{SO}_3$ 对加速合金腐蚀起着重要作用。

## 参 考 文 献

- 1 Alcock C B, Hocking M G, Zador S. *Corrosion Science*, 1969; 9:11
- 2 Vasantasree V, Hocking M G. *Corrosion Science*, 1976; 16:261
- 3 Huthra K L, Worrell W L. *Metall Trans*, 1979; 9A:1055
- 4 Kofstad P, Ahesson G. *Oxid Met*, 1979; 12:503
- 5 Giggings C S, Pettit F S. *Oxid Met*, 1980; 14:363
- 6 Andersen A, Kofstad P. *Corrosion Science*, 1984; 24:731
- 7 Haflan B, Kofstad P. *Oxid Met*, 1986; 25:217
- 8 Gesmundo F, Asmundis C de, Nanni P. *Oxid Met*, 1983; 20:217