

文章编号: 1005—8893 (2001) 02—0009—04

# 金属材料的碳化腐蚀及防护研究进展<sup>\*</sup>

黄志荣, 尤一匡

(江苏石油化工学院 机械工程系, 江苏 常州 213016)

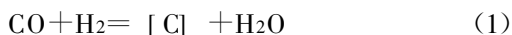
摘要: Fe—Cr—Ni 合金的碳化导致合金内部形成碳化物, 使合金的性能恶化。综述了碳化现象的特征和材料性能的变化, 表面处理和氧化膜对碳化的防护作用, 并讨论了腐蚀机理和腐蚀动力学。

关键词: 碳化; Fe—Cr—Ni 合金; 腐蚀与防护

中图分类号: TG 17

文献标识码: A

在石油化工生产中, 碳化环境里使用的合金一般是 Fe—Cr—Ni 合金。如工业合金 HK40、314、800 系列合金, 暴露在含 C 气氛中, 高温下这些气氛通过下列反应产生活性 C 原子:



分解出的活性 C 原子向金属材料基体内部扩散, 从而引起材料碳化 (Carburization), 碳化是一个腐蚀过程, 在此过程中 C 溶解并向钢内部扩散, 当钢中 C 浓度达到一定程度时, 便沉淀析出碳化物颗粒, 使钢的性能恶化。一方面由于碳化部位的金属比容增大, 膨胀系数降低而造成较高的内应力, 这种内应力会引起构件过早地发生断裂; 另一方面, 碳化会改变金属材料的机械性能, 严重影响材料的室温力学性能, 由于合金中大量碳化物的形成而引起脆化使延伸率降低, 尤其是 650 °C 以下冲击韧性很低, 材料显示出严重脆化<sup>[1]</sup>。

碳化对高温蠕变性能的影响与碳化条件关系很大<sup>[2~4]</sup>。低碳材料在相对低的温度下碳化, 在晶界处析出细小碳化物有利于提高蠕变阻力, 而这种材料在高温下碳化形成大块碳化物会降低材料的断裂寿命。另外材料碳化后, 由于形成了碳化物使基体贫 Cr 从而降低材料的抗氧化性能, 这进一步促进了合金的碳化。

在 Fe—Cr—Ni 合金中, C 的溶解度和扩散系数相对较大, 所以 C 的向内扩散占优势, 碳化物形成元素 (M) 的向外扩散很慢。一般情况下碳化导致在金属内部形成  $\text{M}_7\text{C}_3$ 、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (Cr 为主要元素) 等碳化物<sup>[5,6]</sup>。在扩散控制的碳化中, 碳化层可分为两层, 外层主要由  $\text{M}_7\text{C}_3$  粒子组成, 而内层则主要为  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  粒子; 在表面反应控制或 C 原子缓慢渗透氧化膜层的碳化中,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  可能在整个截面 (主要在晶界) 上形成。

## 1 金属碳化动力学

高温下合金碳化动力学主要包括下列过程: (1) 通过气体流动或扩散进行的气相传质; (2) 表面的气体分子通过界面反应产生活性 C 原子; (3) 金属中溶解的 C 原子在金属中的内扩散; (4) 碳与碳化物形成元素在合金内部反应形成碳化物。

如果材料不形成保护性氧化膜或形成无保护性氧化膜时, 碳化受界面反应或 C 原子在合金中扩散所控制, 质量的增加符合抛物线规律:  $(\Delta m / A)^2 = 2kt$ 。碳化物前沿穿透深度 ( $\zeta$ ):  $\zeta^2 = 2k't$ 。内部碳化物的形成是一个相当复杂的过程, 但与内氧化相似<sup>[7,8]</sup>。如果合金表面的 C 活度为常数, 且过程中只有 C 原子的晶格扩散而无短路扩散, 碳化物形成元素的扩散可以忽略且所形成的碳化物溶

\* 收稿日期: 2001—04—12

作者简介: 黄志荣 (1953—), 男, 上海市人, 副教授, 主要从事材料表面处理技术方面的研究。

解速度很慢, 扩散系数与浓度无关的话, 可得:  $k' = \epsilon D_c c_c / \nu c_M$ , 式中  $D_c$  和  $c_c$  分别为碳化物析出后基体中 C 原子的扩散系数和溶解度;  $\epsilon$  是曲径因子, 它考虑了由于碳化物析出使 C 扩散的自由截面减少的影响;  $\nu = [C] / [M]$  是碳化物的化学计量比;  $c_M$  是碳化物形成元素的浓度。所有这些数值与时间和距表面的距离有关, 所以  $k'$  只是一个近似值, 但它表明了一个重要的依赖关系。

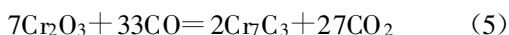
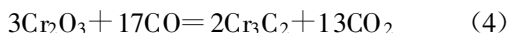
合金的碳化速度与合金的成份有关。这可能是由于 C 的溶解度或 C 的扩散系数随合金成份的不同发生变化。在 Fe—Ni 合金中 C 的溶解度随 Ni 含量的增加而减小, 在含 Ni 约 70% 时达到最低。这一现象在同样类型的合金的碳化过程中 (暴露相同的时间) 也有所反映, Ni 含量增加, 碳化减慢<sup>[9]</sup>。此外, 适量 Si 可以降低 C 在奥氏体中的溶解度和扩散系数<sup>[10]</sup>, 因此, 合金中加入适量 Si 可以减轻碳化<sup>[11, 12]</sup>。

如果材料表面形成氧化膜, Wolf 等<sup>[13]</sup>用放射性示踪原子<sup>14</sup>C 测定了 1 000 °C 下 FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO 中 C 的溶解度, 发现 C 在这些氧化物中没有可测的溶解度 (测量精度为  $0.01 \times 10^{-6}$ )。因此, 可以认为 C 穿透完整无损且致密的氧化膜是不可能的, 合金不会发生碳化。

## 2 表面氧化膜的破坏

合金的碳化可描述为: (a) 为上面所讨论的无氧化膜或无保护性氧化膜的情况, 碳化受界面反应或扩散所控制; (b) 当合金表面有完整无损且致密的氧化膜时, 合金不会发生碳化; (c) 表面氧化膜在热循环或蠕变情况下产生裂纹或孔洞, C 原子可以通过这些裂纹或孔洞向金属内部扩散产生碳化<sup>[6, 12]</sup>; (d) 石墨在氧化膜中形成导致氧化膜的破裂而产生碳化; (e) 高温下形成的氧化膜中有 (Fe, Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 (Fe, Ni) 的尖晶石等氧化物的存在, 在含 C 气氛中这些氧化物被部份还原。

从热力学上讲, 高温下形成的氧化膜在含 C 气氛中被还原是有可能的。例如, 在石墨下面的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也会发生如下反应<sup>[14]</sup>:



在 1 100 °C 或更高的温度下, 反应向碳化物形成方向进行。因此, 在此情况下 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 变成无保护性的

碳化物层, Fe—Cr—Ni 合金发生碳化; (f) 合金中加入适量 Si ( $w(\text{Si}) = 1.5\% \sim 2\%$ ) 可在 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层下面形成 SiO<sub>2</sub> 亚层, 此亚层 SiO<sub>2</sub> 在热力学上比 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更稳定, 从而可以防止碳化的发生。

## 3 改善合金抗碳化性能的方法及研究进展

长期以来, 为延长金属材料在含 C 性气氛中的使用寿命, 从改善合金组织出发, 进行了大量的研究工作, 主要目的是提高材料的高温强度, 陆续出现了一批含 Nb, Ti, Zr, W 和 Mo 等合金元素的改良型 Fe—Ni—Cr 基材料<sup>[15~17]</sup>。但在使用过程中仍然存在不少问题, 其中主要是结焦和碳化<sup>[18]</sup>。

许多研究证实: 随着 Fe—Cr—Ni 合金中 Si 含量的增加, 其碳化逐渐减弱<sup>[19~21]</sup>。对于那些 Si 含量大于 2% 的合金, 其碳化现象可以完全消除<sup>[20]</sup>。但 Si 的作用随着温度的升高而减弱; 因此 Norton<sup>[21]</sup>等认为含 Si 合金的最佳抗碳化温度是 825 °C, 在 1 000 °C Si 就不起作用了。但 Steinkusch<sup>[22]</sup>指出在 950 °C 抗碳化性能良好, 在 1 100 °C Si 的作用明显减弱了。

在基体合金中加入适量的 Al 或 Cr 元素, 经预氧化后形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 也可以用作碳扩散的阻挡层<sup>[23]</sup>。但这些氧化层必须完全致密, 而且当暴露于高 C 活度的气氛中时, 气氛中氧活度要足以阻止氧化层的还原并使氧化层能继续缓慢生长。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 预氧化层延迟或阻止碳化的能力与它们的显微结构及具体成份有关。Grabke 等人<sup>[24]</sup>对这些进行了研究。他们先在 H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 混合气氛中氧化各种合金形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层; 然后将试样长时间暴露于含有放射性碳的 CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 气氛中。通过将样品截断并测量每一部分的放射性碳的含量来确定 C 的渗入。Incoloy 800 和 Inconel 617 上的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层不能完全阻止 C 的侵入, 其原因是含碳分子通过孔洞或微通道向内迁移。对于形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的合金, 发现 Fe—6Al 上的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层无保护性, 而 Fe—6Al—0.5Ti 合金中却没有观察到 C 的渗入。文献 [25] 认为这是因为在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的下面形成了 Ti 的碳氧化物 (Ti (O, C)), 这类 Ti 的碳氧化物改善了表面氧化层的成核及附着性, 因而阻止了 C 的渗入。

许多研究者认为  $\text{H}_2\text{S}$  对合金的碳化有一定的抑制作用<sup>[26~31]</sup>。一般认为, 是由于 S 的吸附占据了表层金属的吸附位, 从而阻止了 C 的吸附。

还有研究者<sup>[32]</sup>指出金属的表面质量对金属的碳化有一定影响。过多的冷加工会形成很高的位错密度, 有利于 C 的吸附成核而有可能加快合金的碳化。Norton<sup>[21]</sup>等人指出这种作用只有在  $\text{SiO}_2$  膜能够形成的较低温度下才存在。因此, 表面处理的作用在于其促进了 Si 的选择性氧化生成  $\text{SiO}_2$ 。

向钢中加入合金元素来提高合金的抗碳化性能有时是困难的, 如当钢中含 Al 量大于 8% (原子数分数) 时, 才能在表面形成致密的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化膜, 具有极好的耐蚀性和抗氧化性。但当钢中含 Al 量超过 8% 时, 钢本身变得很脆, 难以进行各种冷、热加工, 也不能承受冲击和振动载荷, 根本无法作为结构材料来使用<sup>[33]</sup>。因此, 用冶炼方法来提高合金中的含 Al 量是困难的。而且, 当 Fe—Cr—Ni 合金的碳化主要形成内碳化物时, 通过改变合金成份无法大幅度地降低碳化速度。要想抵抗碳化, 必须给合金加保护层<sup>[23]</sup>。采用表面改性处理来提高合金的抗碳化能力更实际些。

国内在 80 年代就曾展开用渗铝方法改善碳化和结焦速度的研究<sup>[34]</sup>, 但未见到具体研究结果报导。日本东洋工程(株)和久保田铁工所(株)也曾共同进行渗铝管作为乙烯裂解反应管材料的研究<sup>[35]</sup>。文献[36, 37]也报导了对炉管材料表面进行扩散渗铝处理降低烷烃裂解炉管的结焦和碳化腐蚀。利用表面处理技术使合金表面富含 Si、Cr、Al 元素, 虽然已做了许多试验研究, 但还没有能在高温下长期使用成功的例子<sup>[38]</sup>。就其原因, 作者认为主要是表面处理层与金属基体间原子的互扩散, 造成涂层性能退化, 影响了其使用寿命。

加拿大威斯泰姆技术公司<sup>[39]</sup>提出了一种在金属表面合金化的技术, 该技术是一种对含铁、镍和铬的基体合金提供保护膜的方法, 该方法包括铝和铬中的至少一种沉积到基体合金上, 然后对基体合金进行热处理, 使其产生一层表面合金, 此表面合金由沉积到基体合金上的元素的富集层构成, 以形成含有  $w(\text{Si}) = (4 \sim 30)\%$ ,  $w(\text{Ti}) = (0 \sim 10)\%$ ,  $w(\text{Cr}) = (2 \sim 45)\%$  和任选  $w(\text{Al}) = (4 \sim 15)\%$ , 余量为铁、镍的基体合金化的富集层, 从而提高合金的抗碳化性能。Union Texas 石油化工厂将威斯泰姆(Westaim)表面工程公司的技术应用干乙烯裂解炉管上展现出了良好的抗碳化和减

少了结焦量<sup>[40]</sup>。

## 4 结 语

在石油化工、化学工业、煤气转化、垃圾焚烧和热处理过程中, 经常遇到含 C 气氛, 从而引起材料的腐蚀。人们对高温合金的碳化已有所认识, 发展了许多控制和防止碳化的方法和措施, 下一步工作应对实用材料研究出具体的防护措施, 以促进生产发展。

## 参考文献:

- [1] 王松汉. 乙烯装置技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1995. 10—20.
- [2] Ramanarayanan T A, Petkovic—Luton R. in Proc 6th Int Conf on High Temp Cor [C]. San Diego: NACE Houston TX, 1983. 430—438.
- [3] Guttman V, Burgel R. Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion Systems [M]. London: Applied Science, 1988. 423—438.
- [4] Hemptenmacher J, Sauthoff G, Grabke H J. Effects of Carburization of the Creep Behavior of a FeNiCr—high Temperature Alloy [J]. Werkst & Korros, 1984, 35 (6): 247—253.
- [5] Grabke H J, Wolf I. Carburization and Oxidation [J]. Mater Sci Eng, 1987, 87: 23—33.
- [6] Hall D J, Hossain M K, Atkinson R F. Carburisation Behavior of HK40 Steel in Furnaces Used for Ethylene Production [J]. High Temperature High Pressures, 1982, 14: 527—539.
- [7] Kofstad P. High Temperature Corrosion [M]. London and New York: Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1988. 163.
- [8] Forseth S, Kofstad P. Carburization of Fe—Ni—Cr Steels in  $\text{CH}_4$ — $\text{H}_2$  Mixtures at 850—1000 °C [J]. Materials and Corrosion, 1998, 49: 266—271.
- [9] Steinkusch V W. Carburization Behavior of Various Materials for Tubular Furnaces [J]. Werkst & Korros, 1979, 30 (12): 837—845.
- [10] Harper M A, Ducas M, Young D J. Cyclic Oxidation Plus Carburization of Heat Resistant Alloys [J]. Corrosion, 1995, 51 (3): 191—200.
- [11] Harrison J M, Norton J F, Derricott R T, et al. The Gaseous Carburization of Austenitic Steels [J]. Werkst & Korros, 1979, 30 (11): 785—794.
- [12] Kane R H. Effects of Silicon Content and Oxidation Potential on the Carburization of Centrifugally Cast HK40 [J]. Corrosion, 1981, 37 (4): 187—199.
- [13] Wolf I, Grabke H J. A Study on the Solubility and Distribution of Carbon in Oxides [J]. Solid State Commun, 1985, 54 (1): 5—10.
- [14] Colwell J A, Rapp R A. Reaction of Fe—Cr and Ni—Cr Alloys

- in CO/CO<sub>2</sub> Gases at 850 and 950 °C [ J ]. Metall Trans, 1986, 17A (6): 1 065—1 074.
- [ 15 ] Hou W T, Honeycombe R W K. Structure of Centrifugally Cast Austenitic Stainless Steels: Part 1 HK40 as Cast and after Creep Between 750 and 1000 °C [ J ]. Materials Science Technology, 1985, 1 (5): 385—389.
- [ 16 ] Soares G D A, Almeida L H, Silveira T L, et al. Niobium Additions in HP Heat-resistant Cast Stainless Steels [ J ]. Mater Charact, 1992, 29 (4): 387—396.
- [ 17 ] Ibanez R A P, Soares G D A, Almeida L H, et al. Effects of Si Content on the Microstructure of Modified HP Austenitic Steels [ J ]. Mater Charact, 1993, 30 (4): 243—249.
- [ 18 ] Shinohara T, Kohchi L, Shibata K, Sugitani J, et al. Development of Nondestructive Technique Measuring Carburization Thickness and of a New Carburization-resistant alloy [ J ]. Werkst & Korros, 1986, 37: 410—418.
- [ 19 ] Harrison J M, Norton J F. in Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments [ M ]. London: The Metals Society, 1980. 661.
- [ 20 ] Bist V D O, Harrison J M, Norton J F. in Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments [ M ]. London: The Metals Society, 1980. 681.
- [ 21 ] Norton J F, Bliden L, Canetoli S, Frampton P D. Factors Affecting the High-temperature Carburization Behavior of Chromium-nickel Alloys in Gaseous Environments [ J ]. Werkst Korros, 1981, 32 (11): 467—478.
- [ 22 ] Steinkusch W. in Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments [ M ]. London: The Metals Society, 1980. 83.
- [ 23 ] Perkins R. in Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments [ M ]. London: The Metals Society, 1980. 617.
- [ 24 ] Grabke H J, Ohla K, Peters J, et al. Radiotracer Studies of Carbon Permeation Through Oxide Scales on Commercial High Temperature Alloys and Model Alloys [ J ]. Werkst Korros, 1985, 36 (10): 495—500.
- [ 25 ] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料 [ M ]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995. 223.
- [ 26 ] George T B. Vapor Aluminum Diffusion Steels for High-temperature Corrosion Resistance [ J ]. Materials Performance, 1995, 34 (8): 34—38.
- [ 27 ] 黄元伟. 煤的气化环境中高温腐蚀和耐蚀材料 [ J ]. 腐蚀与防护, 1987 (1): 2—7.
- [ 28 ] 邵荣宽. 燃气涡轮发动机高温部件的碳腐蚀机理 [ J ]. 腐蚀与防护, 1994, 15 (4): 165—170.
- [ 29 ] Grabke H J, Hemptmacher J, Mmker A. High Temperature Corrosion of Covers for Batch Annealing [ J ]. Werkst Korros, 1984, 35: 543—555.
- [ 30 ] Grabke H J. Metal Dusting of Low- and High-alloy Steels [ J ]. Corrosion, 1995, 51 (9): 711—720.
- [ 31 ] Ohla K, Grabke H J. On the “coke” Growth in Carburizing and Sulfidizing Atmosphere Upon High Temperature Corrosion of Iron and Nickel Base Alloys [ J ]. Werkst Korros, 1982, 33: 341—346.
- [ 32 ] Hochman R F. Catastrophic Deterioration of High Temperature Alloys in Carbonaceous Atmosphere [ J ]. Journal of the Electrochemical Society, 1977, 124: 715—732.
- [ 33 ] Ramanarayanan T A. The Interaction of Carbon and Sulfur with Iron-base Alloys in Predominantly Carburizing Environments [ J ]. Materials Science and Engineering, 1987, 87: 113—118.
- [ 34 ] 黄家昌. 石油化工管式加热炉论文集 [ C ]. 北京: 中石化设备设计技术中心站编辑, 1990. 87—93.
- [ 35 ] 小野寺辉之. 乙烯裂解炉反应管的寿命和新材料的选定 [ J ]. 张维忠, 译. 石油化工设备技术, 1988, 9 (4): 17—20.
- [ 36 ] Albright L F, McGill W A. Metallurgical Control of Coke Formation in Olefin Furnaces Through Aluminizing [ J ]. American Institute of Chemical Engineers, 1986, 34: 22—29.
- [ 37 ] Albright L F, McGill W A. Aluminized Ethylene Furnace Tubes Extend Operating Life [ J ]. Oil & Gas J, 1987, 35: 46—50.
- [ 38 ] Parks S B, Schillmoller C M. Use Alloys to Improve Ethylene Production [ J ]. Hydrocarbon Processing, 1996, 3: 53—61.
- [ 39 ] 萨比诺·史蒂文·安东尼·彼得罗内, 拉达克里希那·查克拉瓦蒂·曼德亚姆, 安德鲁·乔治·怀思基尔斯斯基. 表面合金化的高温合金 [ P ]. 中国专利: CN1217031A, 1999—05—19.
- [ 40 ] Redmond T, Bergeron M P. Tests Demonstrates Anticoking Capability of New Coating [ J ]. Oil & Gas J, 1999, 97 (19): 39—42.

## Review of Carburization Corrosion and Protection of Metal Materials

HUANG Zhi-rong, YOU Yi-kuang

(Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Carburization of Fe—Cr—Ni alloys lead to internal carbide formation, which causes degradation of properties of alloys used in carbonaceous atmospheres and results in component failure. The appearance of these phenomena and change in materials properties are reviewed. Under most technical conditions the alloys are protected against carburization by surface treatment and an oxide layer. The mechanisms and kinetics of carburization are also discussed.

**Key words:** carburization; Fe—Cr—Ni alloys; corrosion and protection