

稀土镧对热浸渗铝钢耐H₂S腐蚀性能的影响

胡鹏飞¹, 文九巴², 张伟¹

(1. 洛阳工业高专 材料工程系, 河南 洛阳 471003; 2. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

摘要: 研究了添加稀土镧对热浸镀渗铝钢渗层的组织和耐H₂S腐蚀的影响, 结果表明随着稀土含量的增加, 渗层中富铝层增厚。当稀土添加量由0%升至0.3%时, 渗层的耐蚀性逐渐提高, 当稀土添加量大于0.3%时, 渗层的耐蚀性反而逐渐降低。添加0.3%稀土渗层的耐腐蚀性能最好, 为不加稀土的2.5倍。

关键词: 稀土; 渗铝钢; 腐蚀; 耐蚀性

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)04-0034-03

The Influence of Rare Earth Lanthanum on the Corrosion-resistance to H₂S of Aluminum Hot-dipped Steel

HU Peng-fei¹, WEN Jiu-ba², ZHANG Wei¹

(1. Department of Materials Engineering, Luoyang College of Technology, Luoyang Henan 471003, China; 2. School of Materials Science & Engineering, Henan University of Science & Technology, Luoyang Henan 471003, China)

Abstract: The influence of rare earth lanthanum on the microstructure and corrosion-resistance to H₂S of hot-dipped Aluminum was studied. The results showed that the rich aluminum layer in the Aluminum hot-dipped steel becomes thicker with the increase of the rare earth content. The corrosion-resistance is enhanced when rare earth is added from 0% to 0.3%, but it is decreased when rare earth content exceeds 0.3%. The aluminum hot-dip process with 0.3% rare earth showed the best corrosion-resistance, about 2.5 times as high as that without rare earth.

Key word: rare earth; hot-dipped aluminum; corrosion; corrosion-resistance

0 引言

H₂S、Cl⁻等介质及井下多相环境的共同作用会造成油气管材的严重腐蚀破坏^[1]。热浸渗铝钢具有良好的耐热性、耐蚀性和耐腐蚀磨损等特性^[2], 尤其是在苛刻腐蚀条件下具有良好的耐腐蚀性能, 因此在石油化工、冶金、电力等工业中得到广泛的应用。稀土元素具有特殊的结构和物理化学性质, 在材料领域, 已在钢铁、冶金、焊接、渗碳等方面得到了成功应用^[3~5]。然而, 稀土对热浸渗铝钢的耐腐蚀性影响的研究还较少, 特别是在模拟油田H₂S腐蚀条件下的腐蚀研究就更少。为了扩大稀土的应用领域, 开发一种廉价的油气管材用钢, 文中研究了加入稀土La对热浸渗铝钢组织、扩散层以及在H₂S腐蚀条件下耐蚀性的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

用A₀₀工业纯铝与稀土La(西安龙飞稀土有限公司提供)配制成稀土含量为10%的稀土-铝中间合金, 再用其与A₀₀工业纯铝配制成稀土含量为0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1.0%的浸镀液, 基体材料为20钢(65 mm×20 mm×2 mm)。

1.2 试验方法

采用热浸镀、扩散的方法得到渗铝钢, 试验包括试样预处理、浸镀和扩散3个主要过程, 整个工艺流程为: 试样加工→除油除锈→清水清洗→助镀→清水清洗→酒精清洗→烘干→浸镀→扩散→腐蚀试验→分析。

经预处理的试样在740℃稀土铝合金熔液中浸镀3 min, 然后以一定的速度(8 m/min)均匀提出, 垂直悬挂在空气中冷却。扩散处理在普通的热

处理炉中进行，将浸镀后的试样垂直悬挂在铁架子上装入热处理炉中，在 850 ℃ 温度条件下保温 4 h，随炉冷却。

腐蚀试验在模拟油气管道 H₂S 腐蚀条件下进行，具体介质如表 1 所示：

表 1 H ₂ S腐蚀介质			
Table 1 Corrosive medium			
介质成分	H ₂ S	Cl ⁻	Ca ²⁺ +Mg ²⁺
含量/(mg/l)	饱和	50 000	20 000

腐蚀温度为 50 ℃，每隔 12 h 用精度为万分之一克的电子天平称重，用失重法考察试样的耐腐蚀性。

利用 JEOL JSM-5610LV 扫描电镜对试样的渗层组织形貌进行观察，用 EDAX 能谱仪对渗层的元素含量进行分析。

2 试验结果与讨论

2.1 稀土对渗铝层组织形貌的影响

添加稀土对试样渗层的影响如图 1 所示。

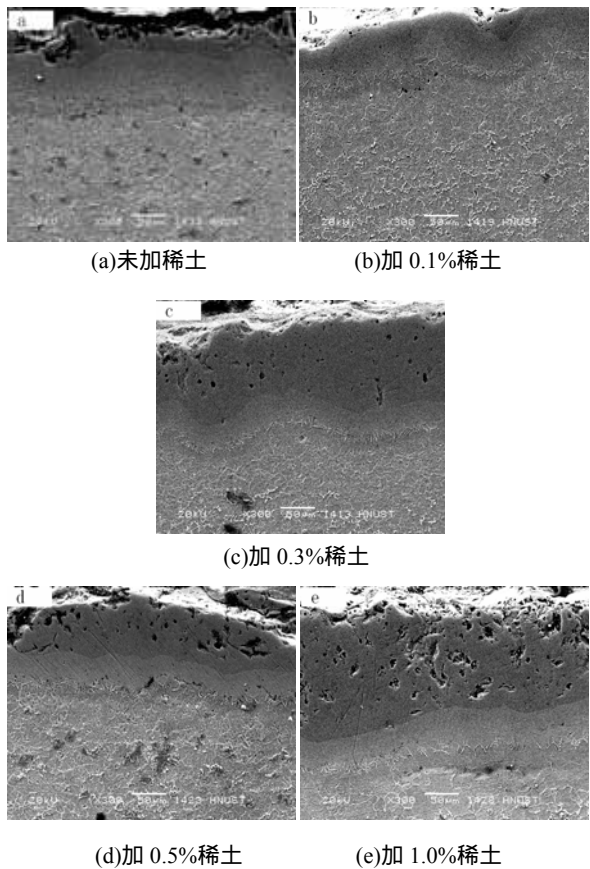


图 1 添加稀土对试样渗层组织的影响 ×300

Fig.1 Section morphology of sample with rare earth

由图 1 看出，不管是否加入稀土，试样表面渗层均由两部分组成，最上面颜色较深的为富铝扩散层，富铝扩散层与钢基体之间还有一层颜色较浅的过渡层。并且图中显示，这两层界面以及过渡层/基体界面均呈波浪型，未加稀土的界面比较平直，而加入稀土后，界面的起伏比较大，从而提高了相界面的面积。

观察各层的厚度可以发现，未加入稀土的富铝扩散层的厚度比较小，而加入稀土后这层扩散层的厚度明显变厚，其厚度大约是未加稀土厚度的 2~3 倍左右。这是由于稀土的加入促进了铝向钢中的扩散，使富铝扩散层厚度得到了增加，从而说明稀土的加入对铝向钢中的扩散作用还是很明显的。

2.2 稀土对渗铝层耐腐蚀的影响

扩散后经 48 h 腐蚀后，试验结果如图 2 和图 3 所示。

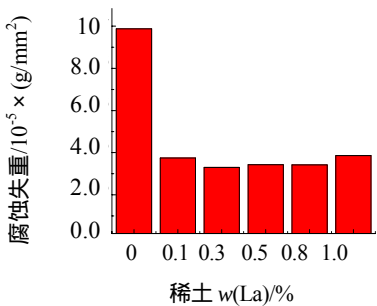


图 2 稀土对渗层耐 H₂S 腐蚀的影响 (48 h)

Fig.2 Influence of rare earth on corrosion-resistance to H₂S

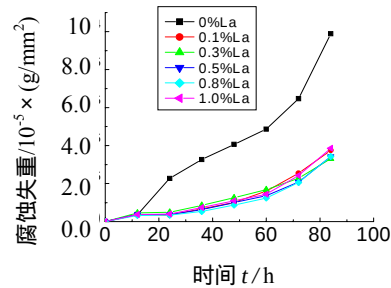


图 3 H₂S 腐蚀动力学曲线

Fig.3 Kinetic curve of H₂S corrosion

由图 2 看出，添加稀土后，试样渗层的耐蚀性均有不同程度的提高；随着稀土含量的增加，渗层的腐蚀失重先减少后增加，当稀土添加量为 0.3 % 时，渗层的腐蚀失重最小，此时渗层的耐腐蚀性能

最好；此后，随着稀土含量的增加，过量的稀土引起组织恶化，渗层的耐蚀性反而降低了；添加 0.3 % 稀土渗层的耐蚀性是纯铝渗层的耐蚀性的 2.5 倍。

由图 3 可以看出，在 0 ~ 12 h 区间内，各种成分的试样腐蚀都比较缓慢，腐蚀速率也基本相同；在 12 h 以后的腐蚀区间内，纯铝渗层腐蚀开始急剧加重，而添加稀土后的渗层腐蚀速率增加的比较小，说明添加稀土对提高渗层耐蚀性的效果开始显现出来，这是因为稀土性质非常活泼，稀土可以跟 S、P 等杂质元素形成稳定的化合物，可以使渗层表面的腐蚀电位趋于平均，减少渗层表面的原电池反应，有缓解点蚀的作用。

2.3 对稀土提高渗层耐蚀性原因的探讨

由 Fe-Al 相图可以知道，Fe、Al 可以形成 3 种稳定化合物： FeAl_3 、 Fe_2Al_5 、 FeAl_2 。渗层从外到里分别为 FeAl_3 、 Fe_2Al_5 和 FeAl_2 ，且随着渗层铝含量的增加，其耐蚀性也依次提高，即耐蚀性能为： $\text{FeAl}_3 > \text{Fe}_2\text{Al}_5 > \text{FeAl}_2$ [7]。

纯铝渗层和加入 0.5 % 稀土渗层从外到里铝含量如图 4 所示。

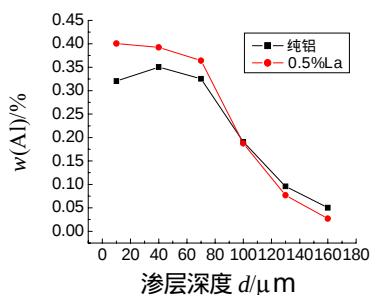


图 4 渗层从外到里的铝含量

Fig.4 Content of Al from surface to interior of sample

由图 4 可以看出，在渗层由 0 ~ 100 μm 之间，0.5 % La 渗层中的铝含量要明显高于纯铝渗层。在 100 μm 以内，两种渗层中铝的含量基本相同。总体来说，0.5 % La 渗层中的铝含量要明显高于纯铝，所以 0.5 % La 渗层的耐蚀性能要明显高于纯铝渗层。同时稀土的加入可以提高渗层的耐蚀性能也与下列因素有关：稀土可以净化铝液，减少铝液中的杂质；稀土可以跟一些杂质元素形成稳定的化合物，使渗层的腐蚀电位趋于一致，减少原电池反应；稀土有催化作用，可以使渗层与基体的界面面积增大，使界面结合力增大；稀土元素的原子半径很大，可以填充 Fe_2Al_5 的晶格空位，可以阻止腐蚀介质进

一步向钢中扩散。

3 结 论

(1) 在铝液中加入稀土后，渗层中富铝层的厚度变大，整个渗层的铝含量增加；且渗层与基体的相界面面积增大。

(2) 在 0 ~ 0.3 % 范围内，随着稀土添加量的增加，渗层的耐腐蚀性逐渐提高；当稀土含量大于 0.3 % 时，随着稀土含量的增加，渗层的耐蚀性反而降低；当加入 0.3 % 稀土时，渗层的耐蚀性最好，为不加稀土渗层耐蚀性的 2.5 倍。

参考文献：

- [1] 李鹤林, 白真权, 李鹏亮. 模拟 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境中 APIN80 钢的腐蚀影响因素研究 [C]. 第二届石油石化工业用材研讨会论文集, 2001:101-108.
- [2] 陈瑞. 渗铝钢的耐腐蚀性能及在工业中的应用 [J]. 化工机械, 1991, 18 (5): 51-55.
- [3] 肖峰, 左素彦. 稀土对钢中非金属夹杂物的影响 [J]. 江西冶金, 1998, 18 (5): 1-3.
- [4] 纪东莲. 稀土在钢铁焊接材料中的应用 [J]. 稀土, 1999, 20 (1): 69-71.
- [5] 袁泽喜, 余宗森. 钢中稀土对表面渗碳的促进作用 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17 (1): 42-45.
- [6] 俞敦义, 李华飞, 屈人伟, 等. H_2S -3%NaCl- H_2O 体系中渗铝钢及其中间相的腐蚀行为 [J]. 材料保护, 2001, 34 (6): 10-12.

作者地址：河南省洛阳市九都西路 471003

洛阳工业高专材料系

Tel:13526991651

Email:hupengfeimail@tom.com ; hupengfeimail@126.com

• 行业信息 •

中英政府科技合作项目“用于高性能汽车零部件的纳米复合涂层及复合表面工程系统”顺利完成

2005 年 7 月中旬，装备再制造技术国防科技重点实验室徐滨士院士访问英国伯明翰大学，与 T.Bell 教授讨论了双方合作承担的中英政府科技合作基金项目“用于高性能汽车零部件的纳米复合涂层及复合表面工程系统”（国科外函[2002]209 号 M3 课题）的完成情况。双方认为通过 3 年来真诚友好的合作，现已完成中英政府科技合作项目协议要求，于 2005 年年底对该项目进行结题。为进一步加强双方的合作，拟再共同合作申请 2006 年中国自然科学基金委员会与英国皇家学会合作研究项目“微纳米自修复技术”。（许 一）

