2010年 第34卷 第4期

文章编号:1673-5005(2010)04-0127-04

用低氧分压法在 35Cr45Ni 合金表面制备 防结焦氧化膜

邵明增,崔立山,郑雁军,李 梅,张小洁,邢琳琳

(中国石油大学 机电工程学院,北京 102249)

摘要:在H₂-H₂O 所形成的低氧分压气氛下氧化35Cr45Ni 合金,在合金表面形成具有抑制催化结焦能力的氧化膜;用 能谱仪(EDS)、X 射线衍射(XRD)、划痕仪分析氧化膜的成分、物相组成以及氧化膜与基体的结合状况,用结焦试验 评价氧化膜的抗结焦性能,并用扫描电镜(SEM)分析氧化处理和未经氧化处理试样结焦后的表面形貌。结果表明: 经低氧分压处理的合金表面铁、镍含量降低,在金属表面形成了以 Cr₂O₃、MnCr₂O₄ 为主要成分的氧化膜,氧化温度 为 800,900,1000 ℃时氧化膜的临界载荷分别为 9.75,15.55,11.6 N,结焦抑制率分别达到了 81%,93%,56%;氧化 膜可有效抑制丝状催化焦炭的产生。

关键词:氧化膜;低氧分压;划痕;防结焦 中图分类号:TG 174.4 文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2010.04.025

Synthesis of anti-coking oxide film on surface of 35Cr45Ni alloy by low oxygen partial pressure

SHAO Ming-zeng, CUI Li-shan, ZHENG Yan-jun, LI Mei, ZHANG Xiao-jie, XING Lin-lin

(College of Electromechanical Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: An anti-coking oxide film was prepared on the 35Cr45Ni alloy surface by selective oxidation under H_2 - H_2O mixture. The oxide film composition and phase structure were analyzed by EDS and XRD. The adhesion condition between the oxide film and the substrate was analyzed by scratch test. The anti-coking ability of the film was investigated by coking experiments and the surface morphology of the specimen was analyzed by SEM after coking. The results show that the surface Fe and Cr content decreases after the oxidation treatment. The oxide film is composed of Cr_2O_3 and $MnCr_2O_4$. The critical loads of the oxide film formed at temperature 800, 900, 1 000 °C were 9.75, 15.55, 11.6 N respectively, and the anti-coking ratios reach 81%, 93%, 56% respectively. The oxide film can inhibit catalytic filament coke formation effectively.

Key words: oxide films; low oxygen partial pressure; scratch; anti-coking

FeCrNi 合金是制造乙烯裂解炉管的主要材料, 然而由于铁、镍的催化作用导致炉管在使用过程中 会发生结焦,不仅会减小炉管有效通径,增大炉管压 降,而且会加速炉管的渗碳,缩短炉管使用寿命。为 缓解或抑制炉管结焦,使用涂层技术处理炉管以在 炉管表面形成惰性层,隔离裂解气氛与炉管基体的 接触。Wynns 等^[1]通过粉末包渗法处理 HK40 和 HPNbMA 合金炉管,在炉管内表面形成了富铝的渗 层。李处森等^[2] 以 SiO₂, BaO, CaO 和 Al₂O₃ 为原 料,采用高温烧结的方法在 HP40 合金表面制备了 玻璃涂层。Chauhan 等^[3]采用激光脉冲喷涂的方法 在 HK40 合金表面制备了 SiC 涂层。采用低氧分压 氧化含铁、铬、镍、锰的合金可在合金表面形成富铬、 锰的氧化层,降低合金表面铁、镍的含量^[4],且低氧 分压下形成的氧化膜与基体之间结合要优于在空气 中形成的氧化膜^[5]。目前低氧分压法主要用于处 理可伐合金^[68]以提高其与玻璃的封接性能,以及处 理作为氧化物燃料电池连接板 Fe-Cr 合金^[5,941]。 笔者在 H_2 - H_2 O 所形成的低氧分压气氛下氧化 35Cr45Ni 合金,在合金表面形成氧化膜,考察其与

作者简介:邵明增(1984-),男(汉族),江苏徐州人,博士研究生,研究方向为高温腐蚀与防护。

基体的结合状况以及抗结焦性能。

1 试 验

试验所用材料为 35Cr45Ni 离心铸造合金炉管, 其碳、硅、铬、锰、铁、镍、铌质量分数分别为 0.5%, 1.62%,37.29%,1.5%,15.98%,43.61%,0.8%, 其他含有少量的磷、硫、硼。用线切割方式从炉管上 切取尺寸为 20 mm×10 mm×2 mm 的矩形试样,并用 100[#]~800[#] SiC 砂纸逐级打磨。氧化前将试样用丙 酮清洗,再用蒸馏水清洗,最后吹干待用。

氧化试验在图 1 所示试验装置中进行。氧化气 氛为 H₂-H₂O,气氛中 H₂ 与 H₂O 的比例通过控制 H₂ 露点温度(即图 1 中所示低温恒温槽温度)调节。 氧化温度为 800,900 和 1 000 ℃,保温时间为 10 h。 加热炉先通入 50 mL/min 的氩气以 5 ℃/min 的速 率加热到设定温度,达到设定温度通入 50 mL/min 的 H₂ 和 H₂O 的混合气氛保温 10 h,保温结束后通 入 50 mL/min 的氩气以 5 ℃/min 的速率降温。





Fig. 1 Schematic diagram of oxidation apparatus

氧化膜的结焦评价试验也采用图 1 所示的装置,结焦气氛为73.5% CO+24.5% H₂+2% H₂O,流量为50 mL/min,结焦温度为750 ℃。将氧化处理的试样和未经过氧化处理的试样同时进行结焦实验。每个试样结焦 3 次,每次结焦 5 h,每次结焦实验前后,称取试样的质量。

用能谱仪(EDS)在10 kV的电子加速电压下分 析经过不同温度氧化处理后试样表面锰、铬、铁、镍 元素含量。

用 XD-2 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。CuKα射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,样品 台转动角 4°,扫描范围 2θ 为 10°~90°,扫描速度为 8°/min。

氧化膜和合金基体之间的结合力采用 WS-2005 划痕仪测试,临界荷载 (*L*_e)通过声发射的变化来确定。金刚石压头直径为 0.12 mm,加载最大载荷为 50 N,加载速度为 50 N/min,划痕速度 50 N/min。

2 结果分析

2.1 氧化温度对膜成分的影响

用 EDS 分析了经不同温度氧化后合金表面铬、 锰、铁、镍含量,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出: 随着氧化处理温度的升高,合金表面铁、镍含量减 少,而铬、锰含量增加;经 800 ℃氧化后,合金表面 铁、镍含量总和仍占 20% 以上,而铬、锰的含量为 59%;经1000 ℃氧化后铁和镍总含量降到4%,铬、 锰元素的含量则增加到了 89%。Maria 等^[4]在研究 430A 合金在 H₂-H₂O 气氛下的氧化行为时也发现 相同规律。由于铁、镍具有催化结焦的特性,因此降 低合金表面的铁、镍含量,有利于抑制催化结焦。



图 2 氧化温度与金表面氧化膜成分关系曲线 Fig. 2 Elements concentration of oxide film as a function of temperature

2.2 氧化膜物相结构分析

试样的 X 射线衍射(XRD) 谱图如图 3 所示。



由图 3 可知,经低氧分压氧化后合金表面生成 了由 Cr₂O₃ 以及 MnCr₂O₄ 组成的氧化物,而没有发 现铁、镍元素的氧化物。这一现象可根据合金氧化 热力学理论来解释。根据热力学数据^[12]计算的 MnO,Cr₂O₃,NiO,FeO,H₂O 的分解压如图 4 所示。 由图可以看出,在试验所用的氧化条件下 MnO 和 Cr₂O₃ 可稳定存在,而 NiO 和 FeO 不能稳定存在,因





H,-H,O平衡氧分压

Fig. 4 Equilibrium oxygen pressures of metal/oxide and H₂-H₂O gas mixture

此在氧化膜中没有发现铁、镍元素的氧化物。对于 $MnCr_2O_4$,多数研究者^[13-15]认为是 Cr_2O_3 与MnO反应的结果,且 $MnCr_2O_4$ 位于 Cr_2O_3 项部形成具有双层结构的氧化膜。然而,对于 $MnCr_2O_4$ 在结焦气氛下的作用尚没有统一认识。Jian 等^[16-18]认为 $Mn-Cr_2O_4$ 的出现有利于提高氧化膜的抗结焦性,其原因一是由于 $MnCr_2O_4$ 在热力学上要比 Cr_2O_3 以及MnO更稳,在裂解气氛下不易与碳反应,二是 $Mn-Cr_2O_4$ 可能会对沉积于其上的焦炭起到催化气化的

作用。Young 等^[12,19]则认为 $MnCr_2O_4$ 会恶化氧化 膜的抗结焦性能,其原因一是 $MnCr_2O_4$ 比 Cr_2O_3 多 孔疏松,裂解气氛易于穿过,二是 $MnCr_2O_4$ 的出现 会增加氧化膜的厚度,导致氧化膜容易开裂。

2.2 氧化膜/合金基体的结合强度

Luan 等^[20]的研究表明,低氧分压下形成的氧 化膜之下一般存在一个铬、锰元素的消耗区,而该区 富集铁、镍元素,如氧化膜剥落或开裂炉管会发生加 速的结焦与渗碳,因此氧化膜与基体的结合强度将 影响氧化膜的抗结焦效果。

氧化膜声发射曲线如图 5 所示。由于划痕法测定的临界载荷(L_e)和氧化膜与基体结合强度(W)有如下关系^[21]:W∝EL²_e,其中 E 与氧化膜的杨氏模量及泊松比等有关,故一般直接用临界载荷表征涂层与基体的结合强度。从图 5 中可以看出,氧化温度为800,900,1000 ℃时其临界载荷分别为 9.75,15.55,11.6 N,均高于文献[3]所报道的临界载荷,且氧化温度为900 ℃时所测得的临界载荷最大,即在900 ℃氧化形成的氧化膜与基体的结合强度最大,而结合强度越大越有利于氧化膜通过塑性变形的方式释放氧化膜中的内应力,减少氧化膜的开裂与剥落^[22]。



图 5 不同温度氧化后试样的划痕试验曲线



2.3 结焦评价试验

不同温度氧化的 35Cr45Ni 试样和未氧化的试 样做结焦对比试验,结果如图 6 所示。由图 6 可知, 经过氧化处理的试样结焦增重均比未经过氧化处理 的试样结焦增重小,且在 0~15 h 的结焦过程中 900 ℃氧化后试样结焦增重最小,其次是 800,1 000 ℃ 氧化的试样。由结焦抑制率计算公式 $J = \frac{M-m}{M}$ 计算 800,900,1 000 ℃氧化的试样在结焦 15 h 后的结焦 抑制率分别为 81%,93%,56%。式中,M 为未氧化 试样结焦质量,mg;m 为氧化后试样结焦质量,mg。



Fig. 6 Weight change for oxided and no oxided sample during coking experiment

图 7 为 900 ℃氧化的 35Cr45Ni 合金和未经氧 化的 35Cr45Ni 合金结焦 15 h 后扫描电镜(SEM)图 像。由图 7(a)可以看出,结焦试验后未氧化的试样 表面覆盖一层丝状焦炭,从图 7(b)放大图上可以看 出丝状焦炭顶端有一白色的亮点,这些白色的亮点 即为具有催化作用的铁、镍粒子,丝状焦炭的产生是 催化作用的结果。Baker 等^[23]详细分析了丝状焦炭 的产生机制,认为碳氢气体分子可以吸附在金属表 面,在具有催化作用的铁、镍金属粒子热端面分解形 成碳原子,高温下碳原子溶解进入催化金属粒子内 部,并扩散通过催化金属粒子,在温度较低的冷端面 沉淀析出,上述过程的持续进行导致催化粒子冷端 面的析出碳不断生长形成丝状焦炭。图7(c)为氧 化试样结焦后表面形貌,可以看出表面基本未出现 丝状焦炭,且在试验所用结焦条件下氧化膜未发生 破坏,有效地阻隔了裂解气氛与铁、镍元素的接触, 从而抑制了催化结焦。





3 结 论

(1) 经低氧分压氧化处理 35Cr45Ni 合金表面 铬、锰元素富集而铁、镍元素含量降低,且铬、锰元素 的富集程度随温度的升高而增加。

(2) 低氧分压处理后合金表面生成了由 Cr_2O_3 与 $MnCr_2O_4$ 组成的氧化膜。

(3)低氧分压下 35Cr45Ni 合金表面生成的氧化 膜与基体有较好的结合强度,在试验所用的结焦条 件下结焦抑制率可达到 93%。

参考文献:

- [1] WYNNS K, BAYER G. Diffusion coated furnace tubes for the production of ethylene: US, 5873951 [P]. 1999-02-23.
- [2] 李处森,杨院生,于力.一种提高 FeCrNi 合金材料抗结 焦能力的玻璃涂层 [J].材料保护,2001,34(5):13-15.

LI Chu-sen, YANG Yuan-sheng, YU Li. An inorganic glass coating for improving anti-coking performance of FeCrNi alloy[J]. Materiais Protection, 2001, 34(5):13-15.

[3] CHAUHAN A, MORAN W, CASEY E, et al. Limiting catalytic coke formation by the application of adherent SiC coatings via pulsed laser deposition to the inner diameter of tube material traditionally used for ethylene pyrolysis service [C]//Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Stony Brook University, Warrendale PA, 2004, 843:341-345.

- SALGADO M F, SABIONI A, HUNTZ A M, et al. High temperature oxidation behavior of the AISI 430A and AISI 430E stainless steels in Ar/H₂/H₂O atmosphere [J]. Materials Research, 2008, 11(2):227-232.
- [5] MIKKELSEN L, LINDEROTH S. High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O₂-H₂-H₂O atmospheres: microstructure and kinetics [J]. Materials Science and Engineering A, 2003,361(1/2):198-212.
- [6] MANTEL M. Effect of double oxide layer on metal-glass sealing[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000,273 (1/3):294-301.
- [7] LUO D W, SHEN Z S. Oxidation behavior of kovar alloy in controlled atmosphere [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008,21(6):409-418.
- [8] 安白,马莒生,唐祥云. Ni42Cr6Fe 合金在高温湿氢中 的氧化膜组织结构及生长过程研究[J]. 金属学报, 1995(16):173-178.

AN Bai, MA Ju-sheng, TANG Xiang-yun. Growth and structure of oxide film on Ni42Cr6Fe alloy under high temperature moist hydrogen[J]. Acta Metallrugica Sinica,1995(16):173-178.

(下转第135页)