

# 两相 Fe-Cu 合金的硫化腐蚀特性

牛焱 吴维支

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

**摘要** 研究了 Fe-25Cu、Fe-50Cu 和 Fe-75Cu 在硫压高于二组元硫化物分解压条件下的高温硫化,并着重于硫化反应产物结构特征。各合金的腐蚀速率均低于纯铁和铜,其中 Fe-25Cu 最慢而 Fe-50Cu 最快。合金形成复杂的硫化膜结构:其外层为两种二元复合硫化物( $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  和  $\text{CuFeS}_2$ ) 的细微混合层;其内层含未被硫化的金属态  $\alpha(\text{Fe})$  相粒子和源于  $\beta(\text{Cu})$  的内硫化物  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ 。由于金属向外迁移的结果,该区域常有大量孔洞形成。硫向合金内的渗透速率随铜含量和温度的升高而增加。此外,在外/内硫化膜界面上形成一些纯金属铜颗粒,它们或呈粒状并被硫化物所包裹、或呈胡须状突出于硫化膜之外。就双相合金腐蚀区别于固溶体合金的特性,对所得实验结果进行了讨论。

**关键词** 双相合金 Fe-Cu 硫化 高温

**学科分类号** TG172.82

为满足其机械强度和高温抗蠕变性能,许多工业合金具有双相或多相组织。广为应用的 Ni-和 Co-基高温合金,金属间化合物基合金以及抗高温腐蚀性能优良的许多合金涂层都属此类。然而,双、复相材料的高温腐蚀远较单相固溶合金复杂,至今仍未澄清。其原因在于存在如各相成分、分布及其在腐蚀中的相变等许多相关因素。近年来对此问题的研究<sup>[1-4]</sup>表明,这类合金特殊的腐蚀行为与其显微组织密切相关。事实上,铁与铜之间的互溶度很低,且两者间不生成任何中间相,故体系中各成分合金都由两端固溶体相混合组成。因此,研究这种简单的模型合金是理解复杂双相材料高温腐蚀机制的重要途径。该合金系在空气中的氧化研究见另文<sup>[1]</sup>。本文则研究相同合金的硫化,特别注重那些受制于双相显微组织所形成的产物结构特性。

## 1 实验方法

实验用三种合金 (wt%) Fe-25Cu、Fe-50Cu 和 Fe-75Cu 均由纯金属经非自耗电电弧炉反复熔炼而得。表面积为  $2\sim 3\text{ cm}^2$  的试样藉 Cahn 2000 热天平通  $\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2$  混合气进行恒温硫化试验。供气系统可向反应室输送设定成分的  $\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2$  混合气,对  $500^\circ\text{C}$  和  $600^\circ\text{C}$  所用气体含  $\text{H}_2\text{S}$  量分别为  $0.34\text{ vol}\%$  和  $0.19\text{ vol}\%$ ,总流量为  $6\text{ L/h}$ 。两温度下的平衡硫压分别为  $10^{-7}\text{ Pa}$  和  $10^{-6}\text{ Pa}$ 。腐蚀后试样经 X 射线衍射 (XRD) 鉴定其相组成,用扫描电镜 (SEM) 并能谱分析 (EDX) 观察其形貌和成分。

• 国家自然科学基金委员会杰出青年基金资助, No. 59725101

收到初稿: 1998-12-20

## 2 实验结果

### 2.1 合金的显微组织

3 种成分的合金均含不同体积分数的富铜( $\alpha$ )和富铁( $\beta$ )两种固溶体相. 其中 Fe-75Cu 和 Fe-50Cu 的合金为初次相  $\alpha$ -Fe 粒子均匀且弥散分布在由  $\beta$ -Cu 和二次  $\alpha$ -Fe 相组成的基体中<sup>[1]</sup>. 而 Fe-25Cu 为以  $\alpha$ -Fe 相占主导加少量枝晶间相  $\beta$ -Cu 的混合物. 该合金系没有如其它合金那样明显的局部偏离合金平均成分的现象.

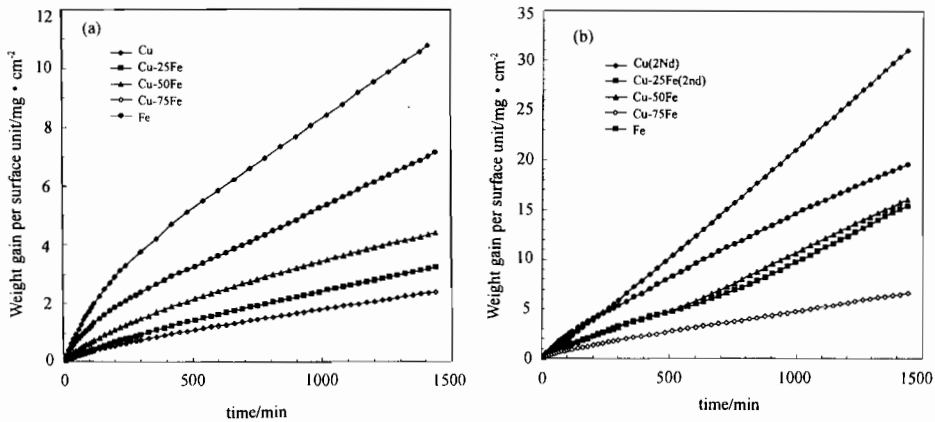


Fig. 1 Sulfidation kinetics of three Fe-Cu alloys and of two pure metals at 500°C under 10<sup>-7</sup>Pa S<sub>2</sub>(a) and 600°C under 10<sup>-6</sup>Pa S<sub>2</sub>(b)

### 2.2 硫化动力学

三种合金和纯金属在两温度下的硫化动力学曲线分别示于图 1. 在各温度两纯金属都比合金腐蚀得快. 在 500°C 纯铜增重随时间呈线性增长, 而纯铁和各合金都近似遵循抛物线规律. 在 600°C Fe-50Cu 与 Fe-75Cu 相近, 发生由初期的抛物线向随后线性行为的转化, 但 Fe-25Cu 呈抛物线生长且速率最低. 在各实验条件下, 所有材料的腐蚀均随温度上升而增加, 表 1 列出相应的近似抛物线和线性速率常数值.

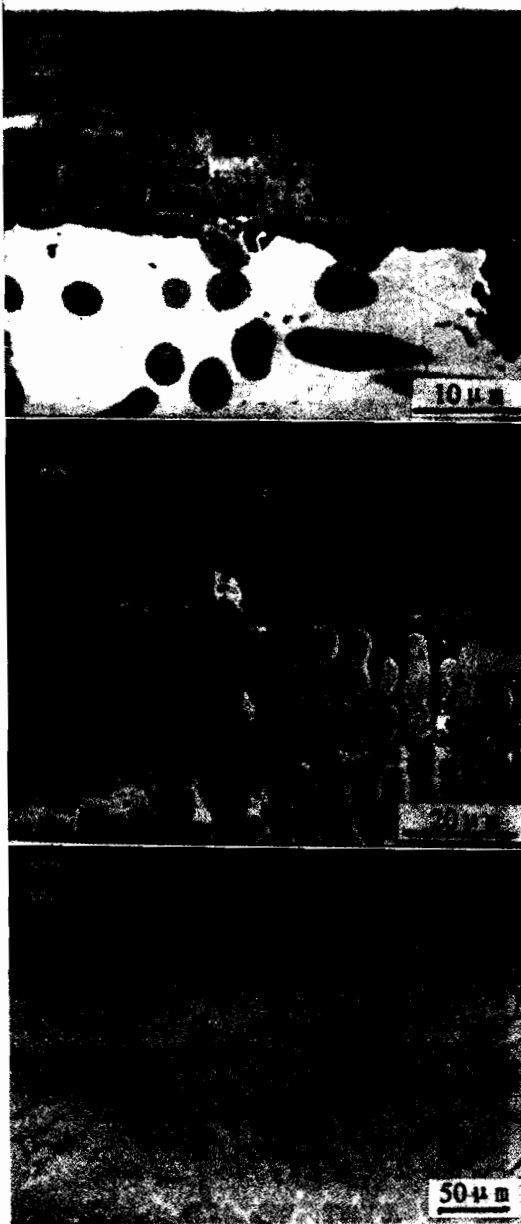
Table 1 Average values of the parabolic ( $k_p$  in  $\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ ) and linear ( $k_l$  in  $\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ ) rate constants for the sulfidation of the three Fe-Cu alloys and of two pure metals

T/C	Fe	Fe-25Cu	Fe-50Cu	Fe-75Cu	Cu
500 (av)	$k_p = 6.5 \times 10^{-10}$	$k_p = 8.0 \times 10^{-11}$	$k_p = 2.8 \times 10^{-10}$	$k_p = 1.5 \times 10^{-10}$	$k_p = 1.1 \times 10^{-9}$ (in)
					$k_l = 3.6 \times 10^{-7}$ (fi)
600 (av)	$k_p = 5.6 \times 10^{-9}$	$k_p = 6.0 \times 10^{-11}$	$k_p = 1.2 \times 10^{-9}$ (in)	$k_p = 1.2 \times 10^{-9}$ (in)	
			$k_l = 2.0 \times 10^{-7}$ (fi)	$k_l = 2.8 \times 10^{-7}$ (fi)	$k_l = 3.6 \times 10^{-7}$

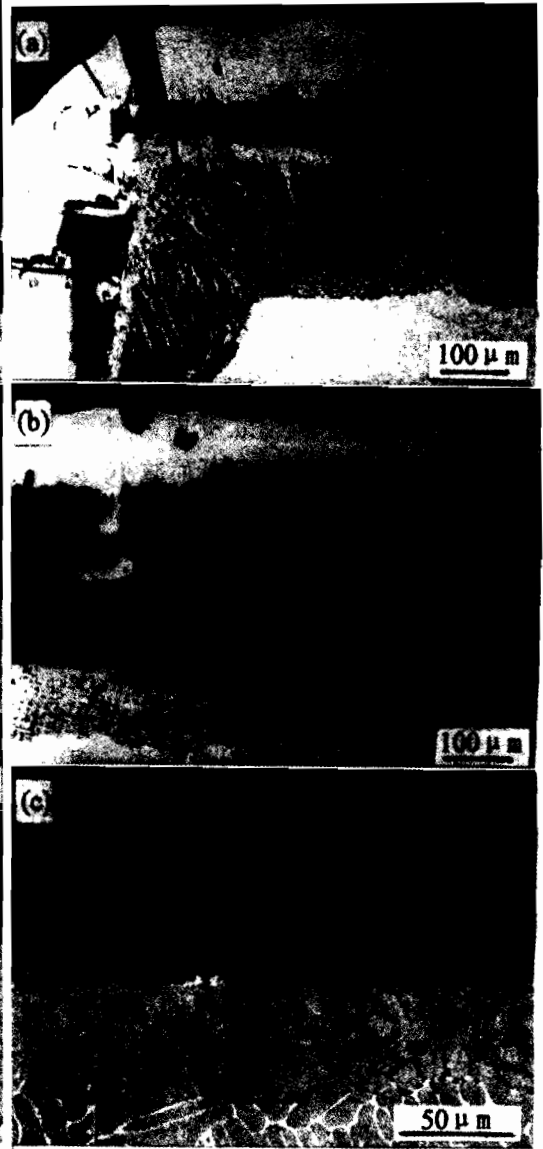
(av)=average value over 24 h ; (in)=initial value; (fi)=final value

### 2.3 硫化膜的组织与成分

在各实验条件下, 经硫化 24 h 的 Fe-Cu 合金形成组织复杂的硫化产物膜, 其中典型形貌



**Fig. 2** Scale micrographs (BEI) of Fe-75Cu (a), Fe-50Cu (b) Fe-25Cu (c) sulfidized for 24 h at 500 °C under  $10^{-7}$  Pa  $S_2$



**Fig. 3** Scale micrographs of Fe-75Cu (a), Fe-50Cu (b) and Fe-25Cu (c) sulfidized for 24 h at 600 °C under  $10^{-6}$  Pa  $S_2$

见图 2(500 °C)和图 3(600 °C). 概括说来,其外层由两种致密混合的二元复合硫化物( $Cu_5FeS_4$  和  $CuFeS_2$ )所组成,在局部呈层状或纤维状组织以大致垂直或平行于硫化膜/合金界面的而定向分布. 外硫化膜下的内层主要发生  $\beta$ (Cu)相的硫化,  $\alpha$ (Fe)相外围部分亦参与反应,形成内硫化物  $Cu_5FeS_4$ . 因此,该内腐蚀带是由未硫化的岛状  $\alpha$ -Fe 相、 $Cu_5FeS_4$  以及相当数量的大尺

寸孔洞所组成. 这种组元铁以亚稳金属态存在于合金硫化物基体中的现象是因  $\alpha$ -Fe 的硫化生长速度低于  $\beta$ -Cu 所致, 是双相合金腐蚀的重要特征之一. 此外, 内层腐蚀区两相的空间分布形态十分接近于原始合金者, 并且在合金内表面处没有观察到任何组元的富集或贫化现象.

在高温下合金发生  $\beta$ (Cu) 相选择性硫化反应, 并且在一定温度下硫向合金内的渗透速率随铜含量的降低而增加; 例如在  $500^{\circ}\text{C}$  (图 2) Fe-75Cu 内硫化层的深度远低于 Fe-50Cu 和 Fe-25Cu. 然而, 合金的腐蚀速率却随其铜含量的降低而减小. 其原因在于, 除了  $\beta$  相的内硫化之外, 外硫化层的快速生长起主导作用. 基于 3 种合金  $\alpha$ (Fe) 和  $\beta$ (Cu) 两相体积分数及各相空间分布的差别, 在  $600^{\circ}\text{C}$  (图 3) Fe-75Cu 和 Fe-50Cu 断面内侧可观察到许多岛状  $\alpha$ -Fe 粒子被裹入以按线性规律生长的二元硫化物基体中. 相反, Fe-25Cu 则没有这一现象, 与相应的动力学行为一致. 另一方面, 相同成份合金的内、外硫化层的厚度以及内硫化区内孔洞的数量与尺寸都随温度的上升而急剧增加. 而且, 高倍观察可见, 在紧挨内硫化区尚未腐蚀的合金中可清楚观察到一些圆形小孔洞. 这似乎表明, 在合金内表面已有孔洞成核. 尽管不能排除制样与抛光过程会导致形成或增大某些小孔, 但诸多实验事实仍表明多数孔洞的形成是硫化过程中金属迁移的结果.

颇不寻常的是, 各种合金的硫化膜内外都时常可观察到金属铜颗粒以不同种形式的存在, 而这些局域硫活度显然都远高于铜发生硫化所需的值. 事实上, 有的铜粒子被包裹在两相混合的外硫化膜中(图 2(b)和图 3(c): 白色颗粒); 有的呈薄层状处于外/内硫化带的界面处(图 2(a): 白色层), 有的呈大尺寸岛状位于内、外两硫化膜之间(图 3(a), (b)). 而且, 尚有的铜呈胡须状生长在硫化层的外表面上, 并直接与硫化气氛接触向外生长(图 4). 这种 Cu 胡须的尺寸通常很

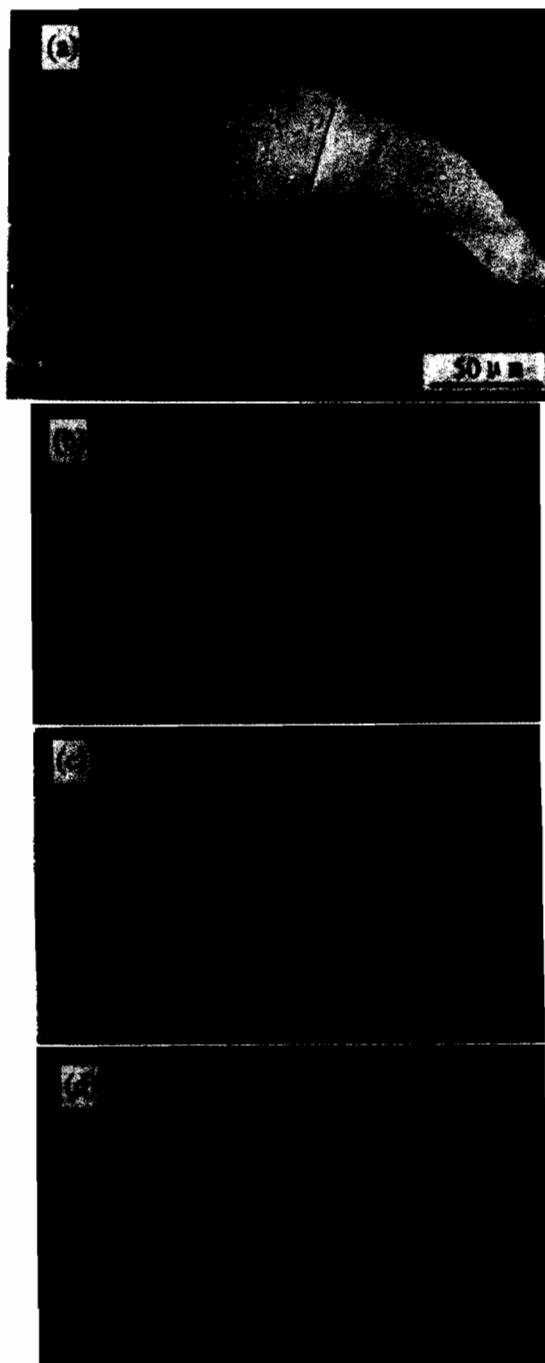


Fig. 4 A copper whisker on the scale surface (a) of Fe-25Cu sulfidized for 24 h at  $600^{\circ}\text{C}$  under  $10^{-6}$  Pa  $\text{S}_2$  with X-maps of Cu (b), Ag (c) and  $\text{S}_2$  (d)

而且, 尚有的铜呈胡须状生长在硫化层的外表面上, 并直接与硫化气氛接触向外生长(图 4). 这种 Cu 胡须的尺寸通常很

大(可长达 150 μm). 在高倍下可见它们只是牢固地伸入硫化层中,但并未与金属基体间有任何直接连接. EDX 分析和 X-光面分布图象表明,这些铜须的表面没有连续的硫化物层形成,但却有少量铁和硫弥散地分布在其表面. 此外,这种非平衡态金属铜粒子的数量和尺寸与试验温度似乎无必然联系. 最后值得提出的是,纯铜经硫化后仅生成简单的 Cu<sub>2</sub>S 外硫化膜,从未有任何类似形貌可见.

### 3 讨 论

#### 3.1 热力学分析

藉相关的热力学数据<sup>[5]</sup>, 计算两纯金属和相应各自最低价硫化物(Cu<sub>2</sub>S 和 FeS)之间的平衡硫压与温度的关系示于图 5,与它们的氧化物不同,在研究温度范围内铁和铜的硫化物有接近的热力学稳定性,因此没有导致两组元之一选择性硫化的驱动力. 然而,实验却表明合金的内硫化区发生了铜的选择性硫化,同时在紧挨硫化影响带的合金中并未呈现铜的贫化,亦即该处不出现富铁相层.

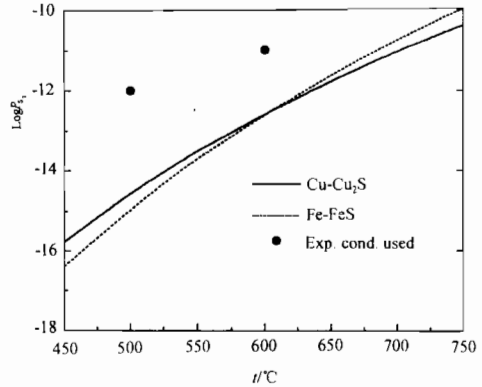


Fig. 5 Dissociation pressures of Cu<sub>2</sub>S and FeS as functions of temperatures

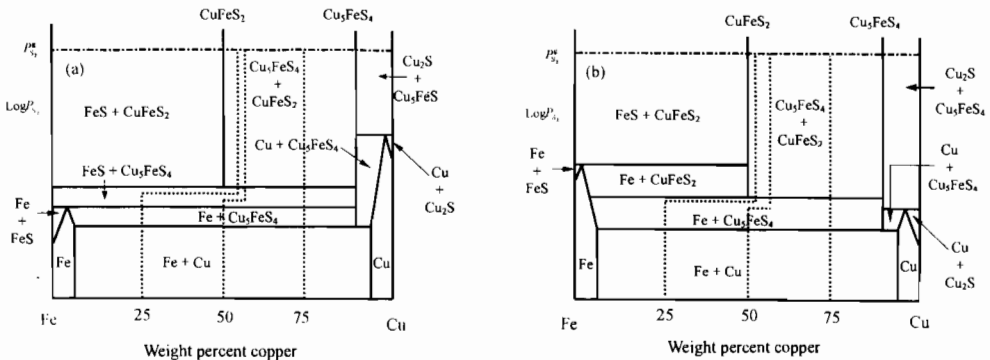


Fig. 6 Schematic phase diagrams for ternary Fe-Cu-S system at 500°C (a) and 600°C (b) with superimposed diffusion paths for the three alloys

基于上述合金的硫化特征和热力学数据, 绘出 Cu-Fe-S 三元系在 500°C 和 600°C 示意相图 6, 以推测其硫化产物膜的形成机制. 图中  $P^s(S_2)$  为气相硫分压, 考虑了观察到的在合金外硫化膜中同时有两种硫化物(Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub> 和 CuFeS<sub>2</sub>) 以及在内硫化区中有 Fe 和 Cu<sub>3</sub>FeS<sub>4</sub> 共存的事实. 另一种已知的二元硫化物 CuFeS<sub>2</sub> 并未出现在腐蚀产物中, 因为它仅在更高的硫压下才能稳定形成. 应特别说明, 在 500°C 下(图 6(a)) 设定 FeS 较 Cu<sub>2</sub>S 更为稳定, 而在 600°C (图 6 (b)) 则反之. 并且还设定, 在两纯金属与相应硫化物的平衡硫压之间, 两个二元硫化物均为稳

定相且  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  较  $\text{CuFeS}_2$  更为稳定. 这种假设的理由在于前者出现在内硫化带中, 该处的硫压显然低于外硫化膜区. 涉及两组元的扩散行为, 由于从合金内部到腐蚀影响带两组元的成分都没有变化, 显然在基体中各组元的扩散通道应为直线<sup>[1]</sup>. 在合金内硫化带,  $\text{CuFe}_3\text{S}_4$  相的空间分布形态十分接近合金中原  $\beta(\text{Cu})$  相, 而  $\alpha(\text{Fe})$  相保持不变, 故通过该带的扩散通道也应为一直线.

### 3.2 硫化膜结构

对 Fe-75Cu 而言, 其硫化膜组织与图 6 所示的直线通道的预测甚为吻合. 唯一例外的是在 500℃ 没有观察到 FeS 与  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  混合层, 这可能缘于  $\alpha(\text{Fe})$ -FeS- $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  间和 FeS- $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ - $\text{CuFeS}_2$  间的平衡硫压差别很小, 致使生成的 FeS+ $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  层的厚度过小而未能看到. 换言之, 如有该混合层形成时, 位于该层之下的内硫化区显然应发生铁的局部富集, 相应的扩散通道则向富铜一侧并沿  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  相稳定线向右移动一定距离. 然而, 这一点在实验中从未观察到过. 在 600℃ (图 6(b)),  $\text{CuFeS}_2$ - $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  混合外硫化膜下出现  $\alpha(\text{Fe})$ - $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  内硫化区. 此外, 无论在 500℃ 或 600℃, Fe-75Cu 发生硫化反应过程中两组元的扩散通道都不会越过  $\beta(\text{Cu})$ - $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  两相区, 因此尽管此合金已十分富铜, 但仍不会生成纯  $\text{Cu}_2\text{S}$  硫层.

Fe-50Cu 和 Fe-25Cu 的腐蚀行为较 Fe-75Cu 更为复杂, 尤其是后者可能生成 FeS. 按相图 6, Fe-25Cu 在 600℃ 形成的外硫化膜的内侧应与  $\alpha + \text{CuFeS}_2$  层相邻, 且该层应紧挨 FeS +  $\text{CuFeS}_2$  外硫化层. 然而在实验中都没有观察到这两层. 这是因为图 6(b) 中的扩散通道在到达  $\alpha + \text{CuFeS}_2$  共存区之前向右拐后进入两种二元硫化物共存的稳定区. 当然, 也有生成  $\alpha + \text{CuFeS}_2$  层, 但因其太薄而无法被观察到的可能性. 实际上, 在两温度下 Fe-25Cu 合金通向外硫化膜层的扩散通道都落入两二元硫化物之间, 即移向合金成分的甚右侧. 对这种特殊结构的另一种解释是铁与二元硫化物的共存已经超出热力学平衡的许可, 这类似于对 Cu-Cr 系合金的氧/硫化研究中所观察到的现象<sup>[6,7]</sup> 即其硫化膜为非热力学平衡组织, 其中有金属铬粒子被包裹在铜的氧/硫化物母体中. 由于铬的氧/硫化物远比铜的相应产物更为稳定, 这种亚稳态结构仅可能是源于铬发生氧/硫化的动力学生长速率度很低所致. 在 Fe-Cu 合金系所形成的内层硫化区并不是经典理论描述的内氧化类型, 因为它们并非系由惰性组元和活性组元的氧化产物所组成的内氧化组织, 而是二元 Fe-Cu 硫化物和尚未被完全硫化的铁粒子所组成的非平衡混合物.

外硫化膜的组织甚复杂, 且有时因试样的局域而异. 但在各条件下都生成两种近乎均匀掺混的两种二元 Fe-Cu 硫化物相, 并且其空间分布与合金的原始组织无甚关联. 这种现象预示两种二元硫化物相在很宽的硫压和 Fe/Cu 原子比范围内处于相互平衡. 此外, 在整个外硫化层中不出现两种金属的单质硫化物相的事实表明合金中两组元都可能通过硫化膜迅速扩散, 进而不存在藉两组元之一可优先通过硫化膜向扩散到外界面以生成单相硫化物的可能性, 这在两相合金腐蚀研究中并不常见<sup>[2~4,8]</sup>

### 3.3 硫化膜中的铜

在 Fe-Cu 合金硫化膜中多处可见的、大小不一且分布相异的金属铜粒子是该研究体系中的另一种罕见的独有特征, 无法循热力学原理藉这些局域的硫势高低来加以解释. 因为那里发生了  $\beta(\text{Cu})$  相的迅速硫化, 表明其硫压显然位于 Cu- $\text{Cu}_2\text{S}$  平衡压之上. 更令人费解的是铜胡须居然长出硫化膜的外表面, 该处的硫分压无疑是系统中最高的、即气相中的硫压. 显然, 也不可能用由于样品表面与气相反应所致局域硫压低于  $\text{Cu}_2\text{S}$  的分解压来加以解释. 因为, 这样的局

域硫压降低应当足够大且距硫化膜外表很短的距离之内,而所研究体系中气相传质很快,故而是不可可能的。否则,铁的硫化物也应变得不稳定而残存为金属铁,这也与实际不符。那么,一个合理的解释似乎是,在反应温度下形成的二元硫化物的成分和相的特性在随后的冷却时发生了变化,导致金属铜以粒子形态沉淀析出。这类现象曾在高于金属-硫的共晶温度下、纯镍和钴在  $\text{SO}_2$  中的硫/氧化研究中观察到过<sup>[9,10]</sup>。当冷却时,更富 S 的液相向固相转变,其中过剩的金属则沉淀析出。同样,在 Ni-Nb 合金硫化后冷却时亦发生由更富含金属的高温变体向含金属较少的低温变体的转变,并同时析出金属镍粒子于硫化镍之中,因为当硫压和/或温度低时,硫化反应将受抑制,故金属态则可能得以保留。因此,可推测,所观察的 Fe-Cu 合金硫化膜中的铜粒子当是在冷却时由于硫化物稳定性或成分的改变、致使其中过饱和铜的析出而形成的。在这种情况下,所观察到的两种二元硫化物相或至少其中之一并非维持其原高温形态和成份,而是经历了固态相变后的产物。此外,异相界面如晶界和自由表面等局部区域将有利于铜粒子的优先形核,这与实验观察一致。并且,外硫化膜为两种二元硫化物呈细层片状相互掺混的结构也反证了上述固相沉淀析出的说法,因为在固相母体中层片状析出时的表面能量变化要比呈球状析出者低。事实上,常规合金的固相沉淀过程中也时常可观察到由混合层片状沉淀析出组织发生选择性地、沿母相的主要晶体学平面排列的现象<sup>[11]</sup>。

### 3.4 硫化膜中的孔洞

如同 Fe-Cu 合金在空气中氧化那样<sup>[5]</sup>,在多数情况下,Fe-Cu 的内硫化区存在有大量孔洞。对固溶体合金而言,孔洞的出现常缘于 Kirkendall 效应<sup>[11]</sup>,即由于形成氧化膜的两组元分别向内和向外扩散速度不等所致。但就 Fe-Cu 系而言,众多的孔洞仅存在于近乎纯铜的  $\beta$  相中,所以,即令发生了 Kirkendall 效应,也不会是显著的。考虑到内层硫化物完全遵循合金原  $\beta$  相的空间分布,故孔洞的生成必定与硫化机制特别是各粒子通过内硫化带的传质过程有密切相关。很明显,内硫化区的生成必然伴有金属向外和硫向内的迁移,而从内硫化区向外扩散的金属体积应当大于该局域生成硫化物所致的体积增大值,故产生孔洞。通过有大孔洞部位的传质机制相当复杂,它可藉通过硫化物扩散或沿金属/硫化物界面,即表面扩散来实现。除此之外,如果硫化膜中的孔隙度足够高,硫的扩散还在孔洞中藉气相传输而实现。与两纯金属比较,合金内硫化区中孔洞和两相混合物的存在会在一定程度上阻滞传质过程,从而降低其腐蚀速率。如前述,Fe-25Cu 与 Fe-50Cu 和 Fe-75Cu 硫化速率的差别也可能归诸于这种孔洞抑制金属阳离子扩散过程。但是,由于合金显微组织的复杂性以及缺乏对二元 Fe-Cu 复合硫化物的传输特性和硫沿硫化物/金属界面的选择性迁移过程的了解,目前要确定这些孔洞的形成与硫化动力学的关系尚不可能。

## 4 结 论

就三种 Fe-Cu 合金在  $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  并  $10^{-7}\text{Pa}\sim 10^{-6}\text{ Pa}$  硫压下的腐蚀研究得出结论如下:

1 各合金的硫化速率均低于两纯金属组元,并随温度上升而增加。其中 Fe-25Cu 腐蚀最慢,随时间呈抛物线型变化,而 Fe-50Cu 则最快,随时间呈线性生长。

2 不依赖于合金成分和硫分压,各合金在两温度下均生成由  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ - $\text{CuFeS}_2$  混合组成的外硫化膜和含  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$  与未完全腐蚀的  $\alpha$ -Fe 的内层硫化区,其中内硫化物是由  $\beta$  相和微量  $\alpha$ -Fe 转化形成,并在合金内表面不发生任何组元的贫化现象。

3 内硫化区中原  $\beta$  相所在处形成的大量孔洞,可能抑制金属阳离子的外迁移,从而使合金

的硫化速度较两金属低。金属铜以亚稳态形成于硫化膜内以至硫化膜外表面,其生长机制可能是硫化膜的结构和/或成分在由反应温度冷却过程中发生变化的结果。

致谢:宋尽霞和 P. Castello 协助实验和制作照片,在此一并致谢。

### 参考文献

- 1 牛焱, 吴维岷, Gesmundo F, et al. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(3):173
- 2 Niu Y, Gesmundo F, Viani F, Corros. Sci., 1995, 37:169
- 3 Niu Y, Fu G Y, Castello P, et al. Corros. Sci., 1997, 39:1811
- 4 Wu W T, Yan R Y, Niu Y, et al. Corros. Sci., 1997, 39:1831
- 5 Barin I. Thermochemical Data of pure substances, VCH, Weinheim, 1989
- 6 Gesmundo F, Niu Y, Viani F, et al. Oxid. Met., 1998, 49:147
- 7 傅广艳, 牛焱, 吴维岷, 金属学报, 1998, 34:159
- 8 Niu Y, Gesmundo F, Viani F. Corros. Sci., 1994, 36:423
- 9 Kofstad P, Akesson G. Oxid. Met., 1978, 12: 503
- 10 Gesmundo F, Asmundis C De. in Proceedings of international conference on the behavior of high temperature alloys in aggressive environments, The Metals Society, London, 1980, 435
- 11 Hill Reed R E, Physical Metallurgy Principles, Brooks/Cole Publ., U. S. A. 1973

## THE NATURE OF SULFIDE SCALES ON TWO-PHASE Fe-Cu ALLOYS

NIU Yan, WU Weitao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals,  
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

**ABSTRACT** The sulfidation of two-phase Fe-Cu alloys containing 25, 50 and 75 wt% copper has been studied at 500 and 600°C under sulfur pressures higher than those for the dissociation of iron and copper sulfides. A special attention has been devoted to the examination of the microstructure of the scales. Fe-25Cu sulfidized at the slowest rates, whereas Fe-50Cu corroded more rapidly than the other two alloys. The scales contained an outer layer of a mixture of two Cu-Fe double sulfides ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  and  $\text{CuFeS}_2$ ), plus an inner region of sulfidation concerning mainly the Cu-rich  $\beta$ -phase and also of some Fe-rich  $\alpha$ -phase forming  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  plus large voids, possibly due to outward diffusion of metal cations. The depth of this zone increased with temperature and iron content. Moreover, pure copper metal particles formed at the scale/subscale, as whiskers protruding out of the external scale surface. The results obtained are examined with special reference to the two-phase nature of these alloys.

**KEY WORDS** sulfidation, Fe-Cu alloys, two-phase