

Fe-Y 合金在 600~800℃ 空气中的氧化行为^{*}

曾潮流 王文 吴维安

(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-Y 合金及纯 Fe 在 600~800℃ 空气中的氧化行为. 纯 Fe 在三个温度下的氧化均符合抛物线规律. Fe-Y 合金的氧化除在 600℃ 近似符合抛物线规律外, 其余则呈阶段性变化. Fe-Y 合金氧化速度明显低于纯 Fe. 在 700~800℃ 情况下, Fe-Y 合金表面形成外层为 Fe 的氧化物 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 和 FeO), 内层为 FeO 和 YFeO_3 的混合物的氧化膜结构. 在 600℃ 下, 氧化产物主要为 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO 和 Y_2O_3 . 其中 FeO 在 Fe 的氧化物中所占比例较小. 在三个温度下, Fe-Y 合金均发生明显的内氧化. 讨论了 Y 对 Fe-Y 合金氧化行为的影响.

关键词 二元合金 Fe Fe-Y 合金 氧化

学科分类号 TG172.82

众所周知, 稀土元素有助于促进保护性氧化膜的形成, 增加氧化膜的粘附性以抑制氧化膜的失效. 通常为达到此目的所添加的稀土量一般少于 1%. 有关微量稀土元素对合金氧化性能的影响文献中已有大量报道. 但有关稀土含量较高的合金的腐蚀行为却未见报道. 近来以发展耐硫腐蚀新材料为目标而开展的有关高 Y、Ce 含量 (15% 和 30%) 的 Fe、Co 基二元合金的硫化行为研究结果显示, 高含量稀土元素的加入有助于显著提高 Fe、Co 的耐硫腐蚀性能^[1~4]. 本文重点研究稀土含量分别为 2%、5% (原子比) 的 Fe-Y 二元合金在 600~800℃ 空气中的氧化行为.

1 实验方法

实验所用材料为铸态 Fe-2Y, Fe-5Y (原子百分比). 炼制合金所用原材料为纯铁 (纯度为 99.99%) 和钇 (99.9%). 将铸态材料线切割成表面积为 2~2.5 cm² 的试样. 为了比较, 也选用了纯铁试样. 研磨试样直至 600# 砂纸, 最后对试样进行去油、清洗及烘干处理以备用. 采用自动热天平记录上述合金在 600、700 及 800℃ 空气中的氧化动力学. 用 X-射线衍射逐层分析氧化产物层, 用扫描电镜及能谱仪观察、分析氧化产物断面.

2 结果与讨论

2.1 合金相组织

图 1 是含稀土合金的显微组织形貌. Fe-2Y 和 Fe-5Y 合金均由 α -Fe (灰色) 和金属间化合

* 国家自然科学基金资助项目

收到初稿: 1998-06-12, 收到修改稿: 1998-12-23

物相 Fe_{17}Y_2 (亮色) 组成. 这与相图是一致的^[5].



Fig. 1 Microstructure of Fe-2Y and Fe-5Y alloys, dark phase: α -Fe; light phase: Fe_{17}Y_2 . (a) Fe-2Y, (b) Fe-5Y

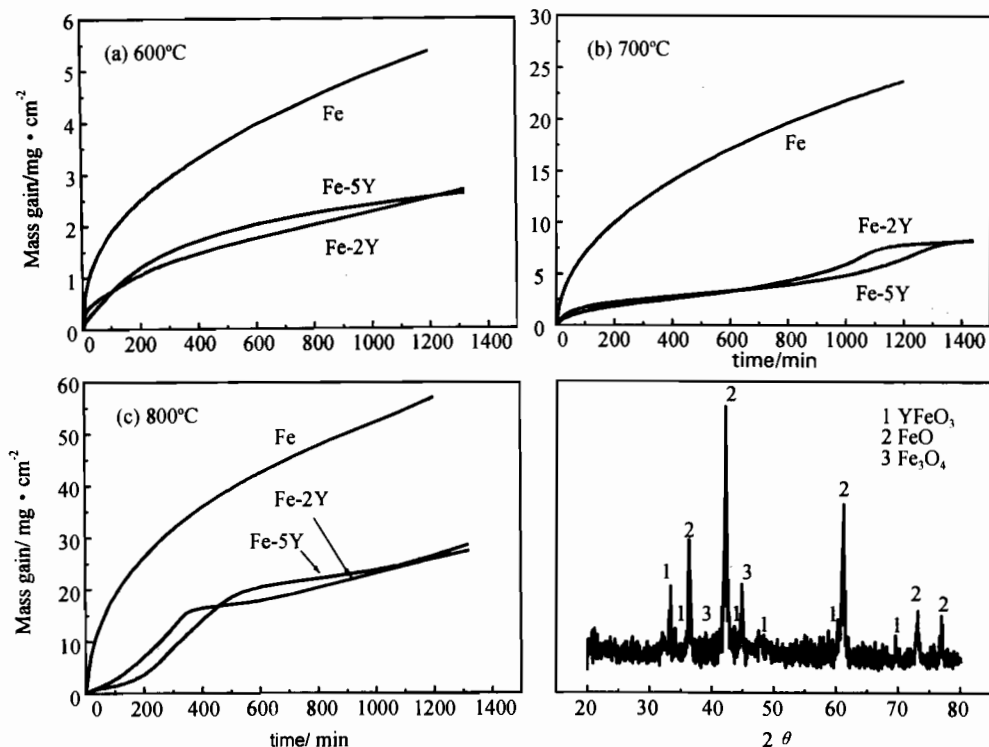


Fig. 2 Oxidation kinetics of Fe, Fe-2Y and Fe-5Y in air at 600~800°C

Fig. 3 X-ray spectrum for the analysis of the inner layer of the scale on Fe-2Y corroded at 800°C for 23 h

2.2 氧化动力学

图 2 是合金在 600~800°C 下的氧化动力学曲线. 纯 Fe 在三个温度下的氧化均符合抛物线氧化规律. 而 Fe-Y 合金的氧化过程则较复杂, 但其氧化速度要明显低于纯铁. 在 600°C 条件下, 合金的氧化也近似遵循抛物线规律, 但在 700 和 800°C 下的氧化呈阶段性变化, 氧化速率

由高至低交替变化.

2.3 氧化膜结构

逐层剥离试样表面氧化膜,用 X-射线衍射进行表面相分析.结果表明,纯 Fe 在三个温度下主要形成 FeO(内层),另有少量 Fe_2O_3 (外层)和 Fe_3O_4 (中间层). Fe-2Y 合金表面形成的氧化膜结构与 Fe-5Y 合金是一致的.在 700 和 800℃ 时,氧化膜外层为 Fe 的氧化物(Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO),内层为 FeO 和 FeYO_3 的混合氧化物.图 3 为氧化膜内层 X-射线衍射谱.在 600℃ 下,合金表面形成的氧化物主要为 Fe 的氧化物(Fe_2O_3 和 Fe_3O_4),另有少量的 Y_2O_3 ,未发现 FeO.去除合金表面氧化膜后,对合金基体进行表面分析,结果发现基体由 Fe 和 Y_2O_3 组成.很明显,合金已发生内氧化,基体中的 Fe_{17}Y_2 相已被氧化成 Fe 和 Y_2O_3 .

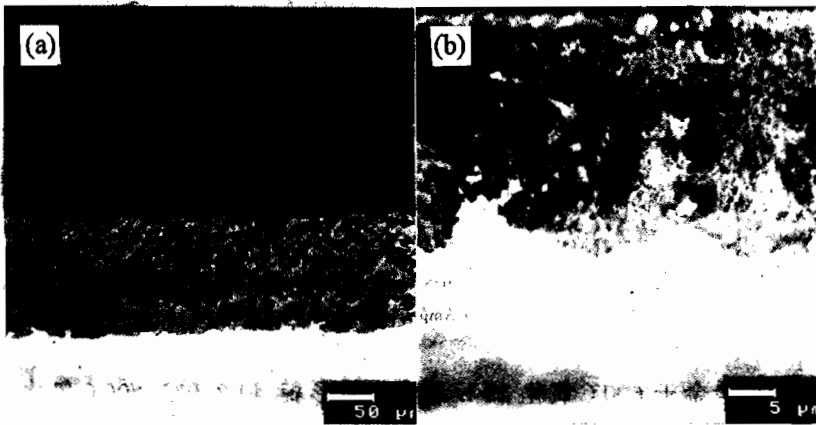


Fig. 4 Cross-sectional morphologies of Fe-5Y corroded at 800℃ for 22 h
(a) General view. (b) Amplified image of the inner layer

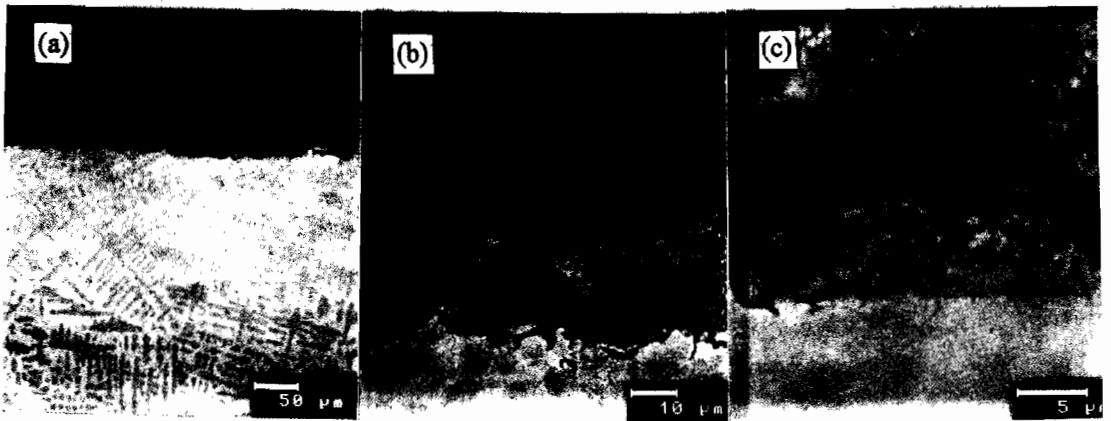


Fig. 5 Cross-sectional morphologies of Fe-5Y corroded at 700℃ for 22 h
(a) General view. (b) Amplified view of the scale. (c) Amplified image of the inner layer

图 4 是 Fe-5Y 于 800℃ 氧化 22 h 后的断面形貌.分析表明,外层为纯 Fe 的氧化物,内层为灰色的 FeO 和一些亮色氧化物的混合区.这些 FeO 基本沿原始合金基体中的 α -Fe 相分布.

亮色氧化物沿原始的 Fe_{17}Y_2 相分布,进一步由灰色 FeO 和白色 YFeO_3 组成. 同时在氧化膜内层出现大量空洞,这与 Fe 的外扩散及金相样品制备等过程有关. 此外,合金已发生严重内氧化,内氧化已贯穿整个样品. 在内氧化区, Fe_{17}Y_2 被氧化成 Y_2O_3 和 Fe . 在 700°C 情况下,合金的氧化膜结构与 800°C 情况类似(图 5),但内氧化要轻一些.

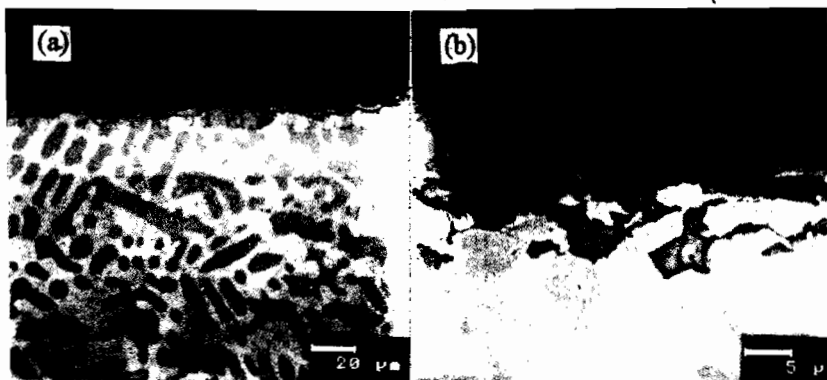


Fig. 6 Cross-sectional morphologies of Fe-5Y corroded at 600°C for 22 h

(a) General view, (b) Amplified image of the inner layer

图 6 是 Fe-5Y 合金于 600°C 氧化 22 h 后的断面形貌. 和 700°C 、 800°C 氧化情况不同,在 600°C 时氧化形成的合金表面氧化膜层中,主要 Fe 的氧化物为 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 . Y 以 Y_2O_3 的形式存在. 图中亮色相为 Y_2O_3 与 Fe 或 Fe 的氧化物的混合物,它仍保持原始 Fe_{17}Y_2 相的分布. 进一步分析也发现,沿氧化膜/基体界面出现少量的淡灰色的氧化物,它可能为 FeO (Fe-2Y 合金表现的尤为明显,见后文). 此外,除裂纹外在氧化膜内层未观察到许多空洞. Fe-2Y 合金在三个温度下氧化膜的断面形貌与 Fe-5Y 合金相似(见图 7~9). 在此不再重复.

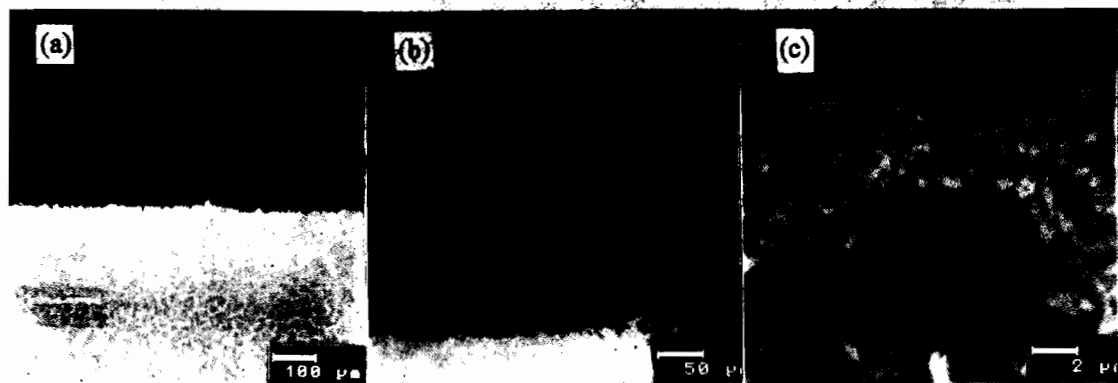


Fig. 7 Cross-sectional morphologies of Fe-2Y corroded at 800°C for 22 h

(a) General view, (b) Amplified view of the scale, (c) Amplified image of the inner layer

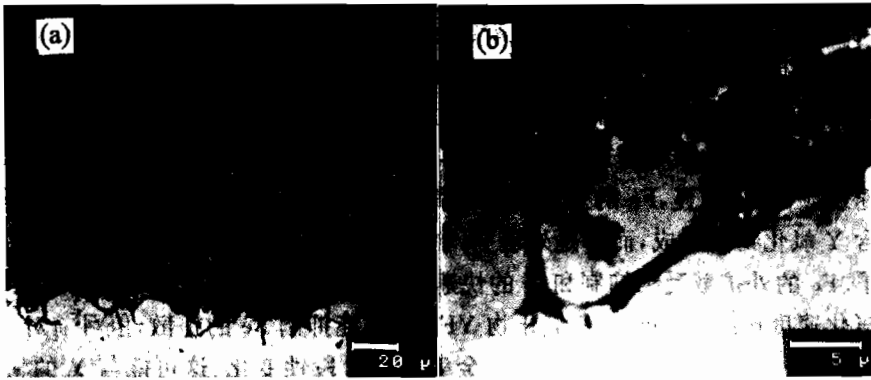


Fig. 8 Cross-sectional morphologies of Fe-2Y corroded at 700°C for 22 h

(a) View of the scale, (b) Amplified image of the inner layer

2.4 讨论

本研究中的 Fe-Y 合金在三个温度下的氧化速度均低于纯铁. Fe-Y 合金表面形成的 Fe 的氧化物也与纯 Fe 有一定的差别, 特别是在 600℃ 氧化情况下, FeO 在 Fe 的氧化物中所占比例显著减少. 很明显, 这些主要来源于 Y 的影响.

在 570℃ 以上空气中, Fe 的表面可形成由三种类型氧化物构成的氧化膜(外层为 Fe_2O_3 , 中间层为 Fe_3O_4 , 内层为 FeO). 其中 FeO 占据绝大部分. 这主要是因为 FeO 具有较高的缺陷浓度. 和 Fe 的氧化物相比, Y 的氧化物更稳定, 所以在 Fe-Y 二元合金中, Y 可发生优先氧化. Y_2O_3 是 N 型氧化物, 其主要缺陷是氧空位. 含 Y 氧化物的形成与生长主要是通过氧的内扩散方式进行的. 对于本研究中的低 Y 含量的 Fe-Y 合金而言, 则表现为 Y 的内氧化和外层 Fe 的氧化物的生长. 这种 Y 的氧化也可被称之为无扩散型的内氧化^[6,7]. 相应地, 含 Y 氧化物仍沿原始合金中的金属间化合物相分布. Y(氧化物)偏聚于内氧化区可归因为 Y 在 Fe 中的固浓度很低及缺乏外扩散的能力. Y 的这种氧化行为显然也影响了 Fe 的氧化物的生长, 特别是在 600℃ 条件下.

由实验结果知, 对 Fe-Y 合金而言, 在 600℃ 下, FeO 在氧化膜层中所占的比例很少. 复合氧化物 YFeO_3 在 600℃ 下没有形成. 看来 YFeO_3 来源于 FeO 和 Y_2O_3 的固态反应.

在氧化过程中, 合金中的 $\alpha\text{-Fe}$ 贡献于 Fe 的氧化物的生长. 而 Fe_{17}Y_2 则被转化为 Fe 和 Y_2O_3 . 这一过程进行的很快, 相应于内氧化. 析出的 Fe 可以被转化成 Fe 的氧化物. 在温度较低或氧压较高时, Y_2O_3 可以保持稳定, 不发生和 Fe 的氧化物的固相反应. 当 Y_2O_3 被 FeO 所包围时, Y_2O_3 则可与 FeO 发生如下固相反应:

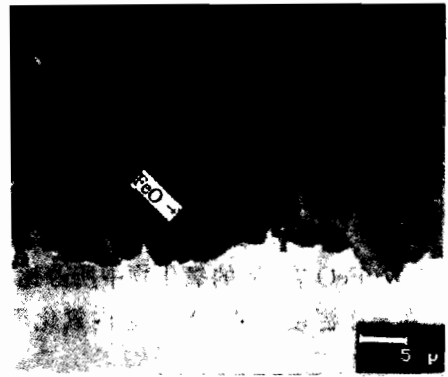


Fig. 9 Cross-sectional morphology of Fe-2Y corroded at 600°C for 22 h



目前有关这种复合氧化物的热力学数据及缺陷尚不清楚。

合金表面氧化膜的生长是通过氧的内扩散和 Fe 的外扩散进行的。合金的氧化增重来源于 Fe 和 Y 的氧化。由于 Y 对氧有很强的亲和力, Y 的氧化对合金的氧化增重贡献颇大。特别是在氧化初期阶段, 合金氧化增重速度会很快, 正如实验中所观察到的。和纯 Fe 相比, Fe-Y 合金的氧化速度颇低。很明显, Fe 的外扩散及其氧化物的形成受到了较大抑制。这种抑制作用可能来源于含 Y 氧化物的形成, 而不是外层 Fe 的氧化物。亦即氧的内扩散被加强, 而 Fe 的外扩散被削弱了。Fe 的外扩散受到抑制和 Y 的快速氧化这两个过程之间的竞争结果可能引起 Fe-Y 合金的氧化速度比纯 Fe 低。双相氧化物 $YFeO_3$ 可能抑制 Fe 的扩散, 但目前对其详细机制尚不清楚。此外, 在 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 下 Fe-Y 合金氧化呈阶段性变化。这可能与 Y 的快速氧化, Y 的氧化物的形成(主要表现为形成 $YFeO_3$)及在氧化膜内层形成空洞等有关。

在 600°C 时, 由于 Y 氧化的影响, FeO 的形成受到很大抑制。最终也导致了 Fe-Y 合金的氧化速度低于纯 Fe。而合金氧化近似符合抛物线规律则可能与这一氧化过程较简单, 不涉及双相氧化物的形成, 同时在氧化膜内层及膜/合金基体界面形成较少的空洞等有关。

3 结论

1 在 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 时, Fe-2Y 和 Fe-5Y 合金的氧化速度明显低于纯 Fe。

2 纯 Fe 的氧化符合抛物线规律; Fe-Y 合金在 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 时氧化不遵循抛物线规律, 其氧化速度呈阶段性变化。合金表面氧化膜外层为纯 Fe 氧化物, 内层为 FeO 和 $YFeO_3$ 的混合物; 但在 600°C 时, Fe-Y 合金氧化近似符合抛物线规律。其表面氧化膜由 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、FeO 和 Y_2O_3 组成。FeO 在 Fe 的氧化物中所占比例很小。

3 在三个温度下, Fe-Y 合金内氧化很严重, 含 Y 氧化物仍沿原始金属间化合物相 $Fe_{17}Y_2$ 分布。

4 在氧化过程中, Fe 的外扩散受到抑制、氧的内扩散被增强及含 Y 氧化物的形成最终可导致 Fe-Y 合金的氧化速度低于纯 Fe。

参考文献

- 1 NIU Yan, Gemundo F, WU Weitao, ZENG Chaoliu, Viani F. Acta Metallurgica Sinica English letter, 1996, 1:1
- 2 NIU Y, Gesmundo F, Viani F, WU Weitao, Rizzo F. Proceedings of International symposium on high temperature corrosion of materials and coatings, Les Embize, France, 20-24 May, 1996
- 3 NIU Y, Gesmundo F, Castell P, et al. Corros. Sci., 1997, 39:1093
- 4 NIU Y, Gesmundo F, Zeng C L, et al. Oxid. Met., 1997, 48:243
- 5 Alloy Phase Diagrams, ASM, 1992
- 6 Gesmundo F, Niu Y and Viani F. Oxid. Met., 1995, 43:379
- 7 Gesmundo F, Viani F and Niu Y. Oxid. Met., 1994, 42: 409

OXIDATION OF Fe-Y ALLOYS AT 600~800℃ IN AIR

ZENG Chaoliu, WANG Wen, 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 oxidation behaviors of Fe-Y alloys containing 2at% and 5at.% Y respectively and pure iron have been studied at 600~800℃ in air. Fe-2Y and Fe-5Y alloys were oxidized slower than pure Fe at the three temperatures. The oxidation of pure iron followed a parabolic rate law. The oxidation of Fe-Y alloys at 600℃ followed an approximately parabolic rate law, but not at 700 and 800℃ where the oxidation went through several stages with quite different rates. The oxide scales grown on Fe-2Y and Fe-5Y alloys at 700 and 800℃ were composed of an external pure Fe oxides containing Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and FeO among which FeO constituted the main iron oxides, and an inner mixture of FeO and YFeO_3 . The scales grown on Fe-2Y and Fe-5Y at 600℃ mainly consisted of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and Y_2O_3 with little FeO. Significant internal oxidation in both Fe-Y alloys was observed at the three temperatures. The Y-containing oxides followed the distribution of the original intermetallic compound phase in the alloys. The effects of Y on the oxidation of pure Fe are discussed.

KEY WORDS binary alloys, pure Fe, Fe-Y alloys, oxidation