

Fe-Y 合金在 600~ 800°C 纯氧气氛中的氧化行为*

李远士^{1,2}牛焱¹王富岗²吴维叟¹

(1 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)

(2 大连理工大学材料系 大连 116023)

摘 要 研究了纯 Y 和两种 Fe-Y 合金在 600~ 800°C、1 MPa 纯氧中的氧化。两种合金形成的外氧化膜包括 Fe、Y 的氧化物及其复合氧化物,并发生了 Y 的内氧化。内氧化区继承了原始合金的显微组织形貌,且内氧化区前沿无贫 Y 现象。这些特点是 Y 在基体金属中低的溶解度和合金中存在不同于基体金属 α -Fe 的金属间化合物相的直接结果。

关键词 铁 钇 高温氧化

学科分类号 TG172.82

二元 Fe-Y 合金及含有大量 Y 的合金氧化行为目前尚未见报道,而对添加少量 Y 的合金高温氧化有较多研究。因为 Y 是所谓的活泼组元,添加量很少(低于 1wt%)就可改善那些可以形成 Cr 或 Al 保护性氧化膜的二元或更复杂合金体系的抗氧化性。以前研究了二元 Fe-Y 合金在 600~ 800°C $\text{CH}_2\text{-CO}_2$ 混合气中氧化^[1]和 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 中的硫化^[2],以检验加入大量的 Y 能否提高铁基合金的耐硫化性。最近又研究了该合金在高硫、低氧活度下的腐蚀,以模拟典型的煤气化流程的高硫-低氧压环境中的腐蚀。本文进一步研究两种合金在高氧压下的氧化,以验证近来揭示的二元双相合金氧化特征。

1 实验方法

纯 Y 和含 15wt% 和 30wt% Y 的 Fe-Y 合金锭,由纯度为 99.99% 的两种纯金属藉非自耗电极电弧炉用高纯氩保护经多次熔炼而得。合金组织如图 1。与 Fe-Y 合金相图相符,Fe-15Y 合金包括金属间化合物 β 相 Fe_{17}Y_2 和少量的富 Fe 固溶体相 α -Fe(图 1a)。Fe-30Y 组成比较复杂,包括亮灰色基体和体积分数较小的 β 相(黑色岛状,图 1b)。较高放大倍数下表明亮的基体是非常细微的两相混合物 γ - Fe_{23}Y_6 和 β - Fe_{17}Y_2 或 δ - Fe_3Y 。这是由于合金两组元互溶度较小,铸锭熔炼后快速冷却时两相区缺乏扩散驱动力所致。

样品表面积约 2 cm²,预磨并清洗干燥。用热天平 Cahn 2000 测量动力学曲线。用 XRD、SEM 和 EDX 等分析和观察。

* 国家杰出青年科学基金项目(No. 59725101)资助
收到初稿: 1998-08-12, 收到修改稿: 1999-01-23

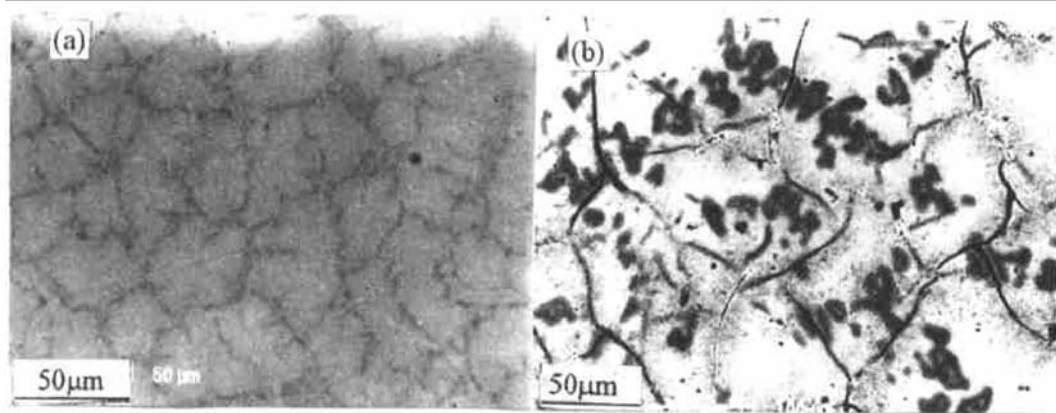


Fig. 1 Microstructure of the two Fe-Y alloys. (a) Fe-15Y, (b) Fe-30Y

2 结果与讨论

2.1 动力学行为

纯 Y 和两种合金在三个温度下氧化动力学曲线见图 2. 纯 Y 在整个温度范围内的氧化都相当快(图 2a), 仅考虑动力学曲线的初始部分, 在 600℃氧化速率随时间增加, 而在 700、800℃基本遵循抛物线规律. Fe-15Y 在 600℃腐蚀接近抛物线规律(图 2b), 随时间延长瞬时抛物线速率常数降低. Fe-30Y 在 600℃的腐蚀动力学曲线由两段抛物线组成(图 2c), 第一阶段持续了大约 1 h, 然后进入速率常数较低的第二阶段. 在可能计算情况下, 两种纯金属和两种合金在不同温度动力学曲线上相应阶段的近似抛物线(或线性)速率常数列于表 1.

Table 1 Approximate parabolic($\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$) rate constants for the oxidation of two alloys and pure metals in 0.1 MPa O_2 at 600~ 800℃

$t/^\circ\text{C}$	600	700	800
Fe ⁽³⁾	1.0×10^{-10}	9.0×10^{-9}	7.7×10^{-8}
Y	irregular	6.6×10^{-6}	3.9×10^{-6}
(i)	8.1×10^{-10}	1.3×10^{-9}	1.2×10^{-8}
Fe-15Y (a)	7.2×10^{-10}	-	-
(f)	5.1×10^{-10}	linear	linear
(i)	1.1×10^{-10}		9.2×10^{-9}
Fe-30Y (a)	2.2×10^{-10}	irregular	-
(f)	6.9×10^{-10}		linear

(i) initial values; (a): average valuer; (f) final values

2.2 膜结构和成分

EDX 结果表明 Fe-15Y 外氧化层中有时不含 Y, 这在 600℃更加明显(图 3a). 该温度下在氧化层最内侧形成的连续但不规则的较薄亮层实际上属于内氧化区, 是 $\alpha\text{-Fe}$ 与 Fe-Y 复合氧化物(Fe_2YO_4 , $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$)的混合物. 其与合金基体之间是 $\alpha\text{-Fe}$ 与 Y_2O_3 组成的混合物. 这种结

构在较高温度下没有出现, α -Fe 与氧化钇组成的内氧化区同外氧化层直接相连. 600~ 700℃ 氧化后 Y 在外氧化膜中的分布相当不均, 有靠近合金而聚集的趋势. Fe-15Y 在 800℃ 产生了特别结构的氧化层(图 3c). 氧化膜的最外层是一薄层 Fe_2O_3 , 其下为层状的混合氧化层, 暗的为 Fe_3O_4 , 浅灰的为 Y_2O_3 , 两者之间为复合氧化物.

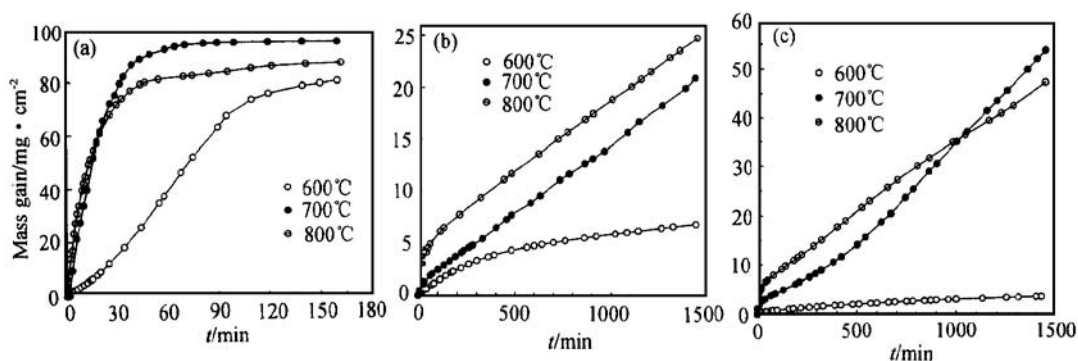


Fig. 2 Oxidation kinetics of pure yttrium (a), Fe-15Y (b), Fe-30Y (c) at 600~ 800℃ for 24 h

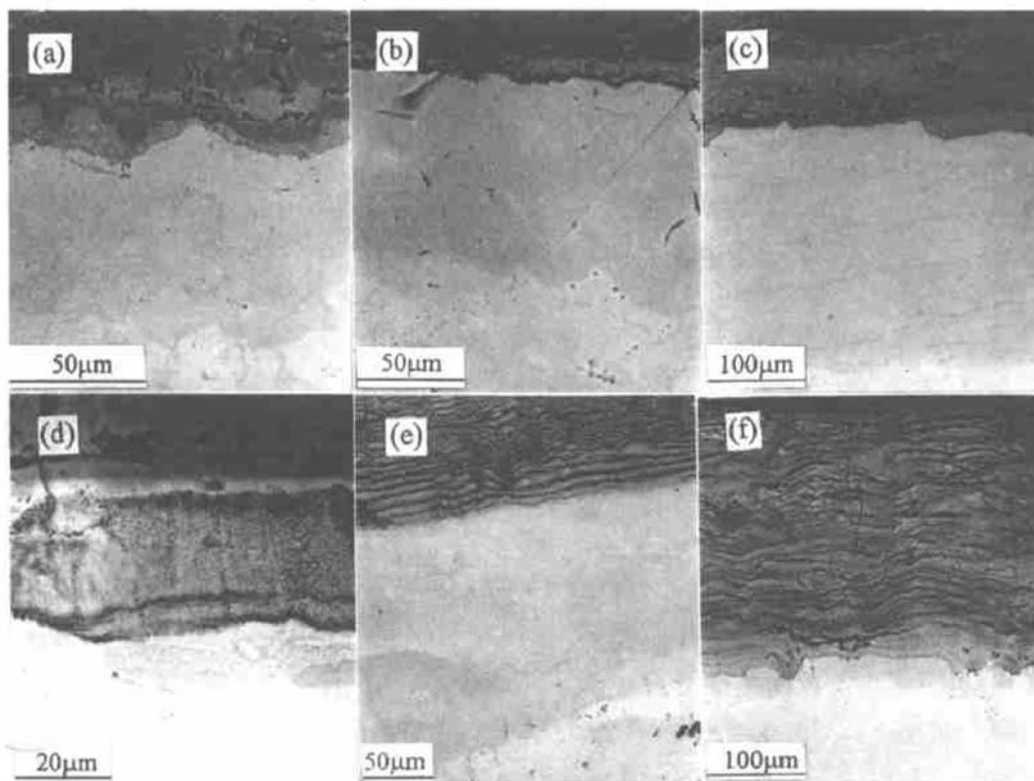


Fig. 3 SEM images of the cross section of Fe-15Y (a, b, c) and Fe-30Y (d, e, f) oxidized in 0.1 MPa O_2 (BEI) for 24 h. (a), (d) 600℃, (b), (e) 700℃, (c), (f) 800℃

Fe-30Y 在 600℃ 的氧化膜最外层是 Fe_2O_3 (图 3d), 次外层是由 Fe_3O_4 、 Y_2O_3 和复合氧化物组成的混合物, 最内层为 Y 的内氧化区. 在 700、800℃ 氧化时产生的层状氧化膜结构与 Fe-

15Y 在 800℃ 时类似(图 3e-3f). 这种膜结构与相同合金在低氧压氧化^[1]及 H₂-H₂S 混合气氛中硫化^[2]观察到的不一样, 后者 Y 仅仅出现于腐蚀膜的内侧, 混合氧化物与无 Y 区有着明显的界面, 大致对应着合金的初始表面位置. 另外 Fe-15Y 合金中, Y 的内氧化区都厚于外氧化膜, Fe-30Y 的内氧化层厚度在 600℃ 和 800℃ 小于外氧化膜, 但 700℃ 时内外氧化膜厚度极不均匀, 内氧化层的平均数值比外氧化层要大.

2.3 讨论

由于实验氧压均高于形成两种金属的氧化物的分解压, 故在各温度下气氛氧压都位于 Fe₂O₃ 和 Y₂O₃ 的稳定区, Fe 和 Y 均可发生氧化, 因此理论上合金可能形成 Y 的单一外氧化膜(较高 Y 含量条件下), 或者发生复合外氧化并伴随着(或无) Y 的内氧化. 图 4 是三元 Fe-Y-O 系富 Fe 角的等温示意图, 为简化起见, 只考虑 4 种金属相和两种氧化物, 即 Y 在 Fe 中的固溶体(α 相)、富 Fe 的金属相 Fe₁₇Y₂(β 相)、Fe₂₃Y₆(γ 相)、Fe₃Y(δ 相)、FeO 和 Y₂O₃. 为简化没有考虑复合氧化物 Fe₂YO₄, Fe₅Y₃O₁₂, Fe₁₆Y₆O 和 FeYO₃. 由于 Y₂O₃ 的稳定性比 FeO 高, 尽管 α 相中 Y 浓度极小, 仍假设与两种氧化物同时平衡的合金成分落在 α 相的稳定区内. 各相之间的平衡氧分压标记为: P₁(α-FeO-Y₂O₃)、P₂(α-FeO)、P₃(α-β-Y₂O₃)、P₄(β-γ-Y₂O₃)、P₅(γ-δ-Y₂O₃), P₆ 为实验氧压. 根据实验中观察到的内氧化结构, 可将其扩散通道简化为一条垂直线, 表明合金在氧化过程中没有发生活泼组元 Y 的明显扩散, 这是两组元互溶度较小的二元合金内氧化的典型特征. 这种内氧化被称作“原位”或“无扩散”型内氧化^[4]. 这种情况下内氧化动力学完全由氧在合金中向内的扩散所控制. 外氧化膜中的扩散路径不能简单预测, 它取决于许多因素, 如两金属组元在氧化膜中的扩散系数以及氧化膜的成分和显微结构. 本实验中外氧化膜包括氧化铁、氧化钇并在许多地方产生复合氧化物, 情况更加复杂.

若假设外氧化膜和内氧化区的生长遵循抛物线规律, 并外氧化膜仅由 Fe 的氧化物组成时, 可以近似计算内氧化层厚度. 此外, 内氧化区由纯 Fe 基体和弥散分布其上的氧化钇颗粒组成, 合金的 Y 没有明显地向外扩散, 因而氧和 Y 在 Fe 中的扩散系数的比值 D_O/D_Y 非常大. Maak^[5] 给出了在形成惰性组元外氧化膜条件下计算活泼组元内氧化动力学的方程, 它是 Wagner^[6] 为解决没有外氧化膜出现时固溶体合金问题而最初提出的简单方程的改进, 该方程为:

$$\xi^2 = 4\gamma^2 D_o t \quad (1)$$

式中, ξ 是从合金的初始位置计算的内氧化厚度, t 是氧化时间, γ 是控制内氧化速率的动力学参量. 在出现外层 AO 氧化膜时, γ 可通过公式(2)计算:

$$\frac{N_A^S}{uN_B^0} = \frac{G(\gamma)}{F(h)} \frac{\operatorname{erf}(\gamma) - \operatorname{erf}(u_0)}{\operatorname{erf}(\gamma)} \quad (2)$$

N_A^S 是合金/氧化膜界面上氧在 A 中的饱和溶解度, N_B⁰ 是 B 在合金中的浓度(摩尔分数). G(γ) 和 F(h) 是两个辅助函数.

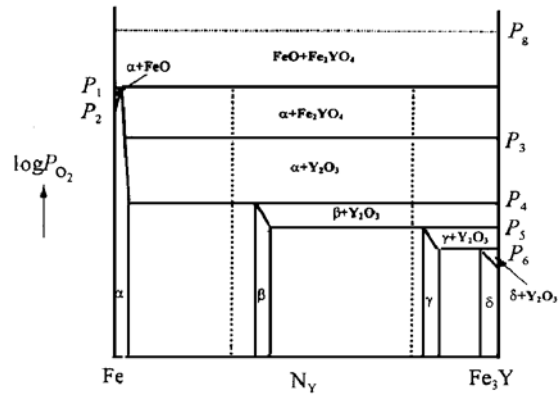


Fig. 4 Schematic isothermal phase diagram of Fe-rich corner of the ternary Fe-Y-O system with an indication of the actual diffusion path (dashed line)

$$G(Y) = \pi^{1/2} r \exp(r^2) \operatorname{erf}(r) \quad F(Y) = \pi^{1/2} r \exp(r^2) \operatorname{erfc}(r)$$

$h = Y\varphi^{1/2}$, 而 $\varphi = D_o/D_B$, D_B 是 B 在合金中的扩散系数. 最后, $u_o = (1/2)(k_c/D_o)^{1/2}$, k_c 是依金属消耗带厚度计算的抛物线速率常数, $X^2 = k_c t$. 方程(1)忽略了内氧化颗粒对氧在基体金属中的扩散影响. 既然没有 Y 通过合金明显的扩散, 参量 φ 和 h 可认为十分大, 近似得到 $F(h) = 1$, 使得方程(2)简化为:

$$\frac{N_o^s}{YN_B^0} = G(Y) \frac{\operatorname{erf}(Y) - \operatorname{erf}(u_o)}{\operatorname{erf}(Y)} \quad (3)$$

在 Fe/FeO 平衡氧压下, 氧在 Fe 中的溶解度由以下方程得出^[7]:

$$N_o^s = 0.381 \exp(-104\text{kJ/mol}/RT)$$

而氧在 Fe 中的扩散系数由以下方程得到^[7]:

$$D_o(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) = 1.79 \times 10^{-3} \exp(-85.7\text{kJ/mol}/RT)$$

该公式适用于两种合金在 600℃ 的氧化, 因为它们的氧化近似为抛物线. k_c 值既可以通过 k_p 也可以通过以氧化膜厚度表征的速率常数 k_y 得到, 应该说后者更适合, 因为 k_p 包括了 Y 的内氧化对试样增重的贡献. Fe-15Y 在 600℃ 氧化 24 h 的外氧化膜厚度为 50 μm , 得到 $k_y = 2.9 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 从而 $k_c = 6.6 \times 10^{-11}$. 根据上述 N_o^s 和 D_o , 由于 $N_Y^0 = 0.0998$, 利用公式(3)计算出 Y 值为 0.035, 按照方程(1), 以厚度表征的内氧化抛物线速率常数 k_s 由以下方程给出.

$$k_s = 4Y^2 D_o \quad (4)$$

由此计算出 $k_s = 6.61 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 氧化 24 h 后从原合金表面起所测得的整个内氧化层厚度 $\xi = 2.4 \times 10^{-3} \text{cm}$, 然而实际测定的内氧化层厚度为合金\氧化膜界面与内氧化前沿之间的距离, 即 $\xi - X$, 仅仅等于 0.15 μm , 比相应的实验值(70 μm)小得多, 说明合金中 Y 的内氧化深度远比根据氧在基体合金中的扩散系数所预测大得多. 为计算实验中测定的内氧化层厚度, 应采用一个称之为氧在 Fe 中有效扩散系数的 D_o^{eff} , 它自然比体扩散系数 D_o 大得多. 若以 Fe-15Y 在 600℃ 形成 70 μm 的内氧化层为例, 则有 $D_o^{\text{eff}} = 2.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 约为体扩散($D_o = 1.33 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)的 2×10^4 倍. 对 Fe-30Y 在 600℃ 的类似计算结果, 其内氧化层的有效厚度为 17 μm , 则有 $D_o^{\text{eff}} = 2.6 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 约为体扩散系数 D_o 的 2×10^5 倍, D_o^{eff}/D_o 的比值与相同合金在 800℃ 低氧压下计算值(7.5×10^3)比较接近^[11].

氧在 Fe 中的有效扩散系数比体扩散值大得多, 这归诸于内氧化过程导致合金内产生较大的体积膨胀, 由此引致相当大的机械应力, 使得作为快速扩散通道的位错密度急剧增加^[8]. 此外, 氧除了通常的体扩散外, 还可以沿氧化物/合金界面进行扩散, 使氧在合金中的扩散速率加快. 在 Ni-Al 和 Fe-Al 的内氧化及 Fe-Al 合金的硫化过程中也观察到了类似效应.

两个 Fe-Y 合金尤其 Fe-30Y 的 Y 含量达到 20 at%, 都未能形成单一的氧化钇外层. 这与对 A-B 二元双相合金中活泼组元 B 的内氧化以及发生从内氧化到外氧化的转变条件的分析结果是一致的. 这主要在于 Y 在 Fe 中极低的溶解度和很小的扩散系数, 并伴随着出现含 Y 量较高的金属间化合物. 事实上, 发生这种转变所需 B 的临界浓度在双相合金中比在单相合金中要求的高, 并随 B 在 A 中溶解度的降低而升高, 当溶解度太低时这种转变将不可能发生^[9]. 相反, 如果把当前的合金作为固溶体合金来处理, 发生 Y 的外氧化而非内氧化的临界浓度值 N_B^{0*} 可根据 Wagner^[6]所提供的判据计算:

$$N_B^{0*} = \frac{V_{\text{all}}}{V_{\text{ox}}} f_v^* F(h) \quad (5)$$

V_{all} 和 V_{ox} 分别为合金和氧化物的摩尔体积(取内氧化物的临界体积分数 f_v^* 为0.3)^[10].如前述,由于Y在Fe-Y合金中不发生明显的扩散, $F(h)$ 近似为1.考虑实验体系中各参数值及摩尔体积随其成分变化的因素,取 $V_{\text{ox}}=22.54\text{ cm}^3/\text{mol}$,得 $N_{\text{B}}^{0*}=0.105$.此 N_{B}^{0*} 值比Fe-30Y实际的 $N_{\text{Y}}^{0*}=0.212$ 低得多.在Y的摩尔分数高达0.212条件下仍形成不了单一的 Y_2O_3 外层,这归结于Y在Fe中非常低的溶解度及合金中两相共存而阻碍了Y通过合金向外扩散.

3 结 论

两种Fe-Y合金在600~800℃纯氧中氧化发生了Y的内氧化,并形成了含Y和Fe的外氧化膜.尽管Y的氧化物比Fe的氧化物在热力学上稳定,两种合金氧化后并未形成 Y_2O_3 的外氧化层.氧在合金中的渗透深度比根据氧在纯Fe中的扩散系数计算者高得多,这是由于氧在内氧化区中沿着氧化物/合金界面的快速扩散所致.合金氧化的另一个重要特点是在合金的内氧化前沿并未出现贫Y现象,内氧化区承袭了原始合金的显微组织特征.这些特点是Y在基体金属中低的溶解度和合金中存在不同于基体金属 $\alpha\text{-Fe}$ 的金属间化合物相的直接结果.

参考文献

- 1 Niu Y, Yan R Y, Fu G Y, et al. *Oxid. Met.*, 1998, 49: 91
- 2 Niu Y, Gesmundo F, Viani F, et al. *Corros. Sci.*, 1997, 39: 1093
- 3 Rapp R A. *Corrosion*, 1965, 21: 382
- 4 Gesmundo F, Viani F, Niu Y. *Oxid. Met.*, 1994, 42: 409
- 5 Maak F. *Z. Metallkde*, 1961, 52: 545
- 6 Wagner C. *Z. Elektrochem*, 1959, 63: 772
- 7 Takada J, Yamamoto S, Kikuchi S, et al. *Oxid. Met.*, 1986, 25: 93
- 8 Guruswami S, Park S M, Hirth J P, et al. *Oxid. Met.*, 1986, 26: 77
- 9 Gesmundo F, Viani F, Niu Y. *Oxid. Met.*, 1997, 47: 355
- 10 Rapp R A. *Acta Met.*, 1961, 9: 730

OXIDATION OF PURE YTTRIUM AND TWO Fe-Y ALLOYS IN 0.1MPa O_2 AT 600~ 800℃

LI Yuanshi^{1,2}, NIU Yan¹, WANG Fugang², WU Weitao¹

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

(2 Department of Material Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023)

ABSTRACT The oxidation of two iron-based alloys containing 15wt% and 30wt% yttrium as well as pure yttrium has been studied in pure oxygen of 0.1 MPa. Both alloys formed an external scale containing a mixture of iron and yttrium oxides and double Fe-Y oxides. A region of internal oxidation of yttrium was formed in the alloys. The microstructure of the internal oxidation region followed closely that of the original alloys and there was no any yttrium depletion in the internal oxidation region. These results are examined by taking into account the limited solubility of yttrium in iron and the presence of intermetallic compounds in the alloy.

KEY WORDS iron, yttrium, oxidation