

Y 对新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金高温氧化行为的影响

任 雷^{1,2}, 付广艳¹, 刘恩泽², 谭 政², 宁礼奎²,
来永军², 佟 健², 李海英², 郑 志²

(1. 沈阳化工大学 机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘 要: 利用恒温氧化试验研究了不同 Y 含量的新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金在 1300 °C 空气中的氧化行为, 采用 X 射线衍射仪器 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了氧化产物类型和分布。结果发现 Y 的添加有益于提高 Fe-Ni-Cr-Al 合金的抗氧化能力, 其原因是 Y 元素的添加促进了 Fe-Ni-Cr-Al 合金表面形成致密的尖晶石和氧化铬的复合保护层, 减缓了基体合金元素的扩散, 同时, Y 的加入促进了 Al₂O₃ 由内氧化向外氧化的转变, 减缓了合金内氮化进程, 整体提高了合金的抗氧化性能。

关键词: Y; 新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金; 高温氧化; 氧化机理

中图分类号: TG132.3³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)11-3857-10

电热合金是通过自身电阻将电能转化为热能的合金, 被广泛应用于冶金、机械、军工、家电等领域^[1-4]。在其不断发展过程中形成了多种体系, 目前实际应用中主要以 Fe-Cr-Al 合金和 Ni-Cr 基合金为主。Fe-Cr-Al 合金使用温度高、寿命长, 抗氧化性能好, 在 1000 °C 以下可以长期使用, 但其只要一次升温后就会变脆且在 1250 °C 下只能短期使用; Ni-Cr 基合金长期高温运行不易变形, 耐腐蚀能力好, 但其使用温度远低于 Fe-Cr-Al 合金且价格昂贵^[3-7]。因此, 开发用于更高温度, 性能更高的新型电热合金具有十分重要的意义。新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金是在 Fe-Cr-Al 合金的基础上添加 Ni 而形成的一种新型奥氏体合金。Ni 的添加能提高合金的高温强度, 同时能形成尖晶石类 (NiM₂O₄) 氧化物, 对 Al₂O₃ 氧化膜有较好的复合补充作用^[8-9]。

目前, 传统 Fe-Ni-Cr-Al 系合金以生成 Al₂O₃ 保护膜为主, 主要用于超超临界火电机组, 使用温度在 700 °C 以下^[10-12]; 而此研究工作中选用的新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金的 Ni 含量更高, 能额外形成尖晶石等保护性氧化膜, 使其能在 1300 °C 下稳定工作, 广泛用于炉丝等耐热结构件。但在实际使用过程中, 发现其存在氧化皮剥落、内氮化等问题, 严重影响了合金抗氧化性, 降低了其使用寿命。已有研究表明^[13-15], 在合金中添加适量稀土元素能有效提升合金的抗氧化性。A. Ul-Hamid^[16]的研究表

明, 在 Ni-Cr-Al 合金中加入 Y 后, Y 的氧化物会在 Al₂O₃ 膜晶界处偏聚, 阻碍 Al³⁺ 的向外扩散, 促进形成均匀的氧化膜从而明显提高合金的抗氧化能力。于萍等^[17]研究了 Y 对 K38 铸造高温合金 1000 °C 氧化行为的影响, 发现 Y 能够促进 Al 的选择性氧化, 改善内氧化现象, 进而优化 K38 高温合金的抗氧化性能。Song 等^[18]研究发现, 在镍基高温合金中添加 Y 后, 氧化膜/基体界面会产生“钉子状”氧化物, 从而增加氧化膜的粘黏性。

在目前的研究中, Y 在诸多合金高温氧化中的有益作用已经得到了广泛的肯定, 但 Y 对新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金高温氧化的影响尚不明确。本实验以不同 Y 含量的新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金为对象, 研究其在 1300 °C 空气中的氧化行为, 探讨 Y 对合金高温氧化的作用机理, 为稀土元素对新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金高温氧化影响机制提供参考。

1 实 验

实验材料为不同 Y 含量的新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金, 其名义成分如表 1 所示。采用 25 kg 的 VIM-F25 型真空感应炉进行熔炼并浇铸成锭, 然后采用线切割将铸锭制成尺寸为 12 mm×10 mm×4 mm 的标准试样, 表面用金相砂纸打磨后抛光, 最后用乙醇超声波清洗, 干燥后备用。依据 GB/T 13303-1991《钢的抗氧化性能测定方法》,

收稿日期: 2023-01-06

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC2202402)

作者简介: 任 雷, 男, 1997 年生, 硕士, 沈阳化工大学机械与动力工程学院, 辽宁 沈阳 110142, 电话: 024-23971729, E-mail: lren21h@imr.ac.cn

表 1 合金的名义成分

Table 1 Nominal composition of alloys (ω/%)

Alloy	Ni	Cr	Al	Y	Fe
0Y	40-43	20-22	4.1-4.5	0	Bal.
0.075Y	40-43	20-22	4.1-4.5	0.075	Bal.
0.15Y	40-43	20-22	4.1-4.5	0.15	Bal.

采用增重法在 1300 °C 下进行恒温氧化实验,每个成分的合金选用 3 个标准试样进行实验。实验前使用精度为 0.01 mm 的游标卡尺精准测量试样尺寸并计算表面积,然后将试样置于提前焙烧至恒重的氧化铝坩埚中,使用感量为 0.1 mg 的分析天平进行称重。将装有试样的坩埚置于箱式电阻炉(温差为 ±3 °C)中,在空气中氧化一定时间(1、3、5、10、20、40、60、80、100 h)后取出,迅速加盖,防止氧化物崩落,冷却至室温后称重。利用 Rigaku-SmartLab 型 X 射线衍射仪(XRD)、FEI Apreo 和 FEI-F50 型场发射扫描电镜及能谱仪(SEM+EDS)对合金氧化膜的成分、结构以及形貌等特征进行分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学曲线

图 1 为 3 种不同 Y 含量合金在 1300 °C 的恒温氧化增重曲线。由图 1 可知,在氧化初期,3 种合金的氧化增重都比较大,氧化速度较快,随着氧化实验的进行,氧化速度逐渐降低,整个氧化过程明显的分为前期的反应氧化和后期的扩散氧化 2 个阶段。经过 100 h 氧化后,0Y 合金单位面积的氧化增重为 241.20 g·m⁻²,而 0.075Y 和 0.15Y 合金单位面积的氧化增重分别为 61.25 g·m⁻² 和 42.86 g·m⁻²,与 0Y 合金相比,单位面积的氧化增重分别减少了 74.6% 和 82.2%,这说明添加 Y 能明显提升新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金的抗氧化性。此外,0Y 合金的初期反应氧化与后期扩散氧化的转折点在 10 h 左右,而 0.075Y 和 0.15Y 合金在 5 h 左右氧化机制就发生了转变,这表

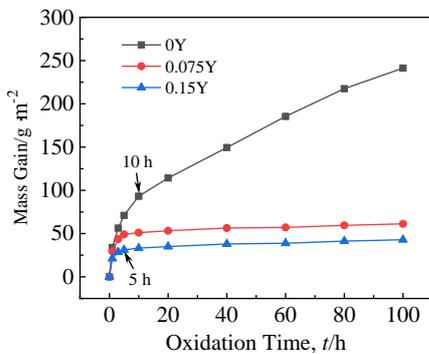


图 1 合金在 1300 °C 的氧化增重曲线

Fig.1 Mass gain of alloys oxidized at 1300 °C for 100 h

明 Y 的添加能够缩短新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金形成保护性致密氧化膜的时间。

研究表明^[19-20],合金氧化过程中单位面积的氧化增重随时间变化的氧化动力学可近似表示为:

$$\Delta m^2 = k_p t \quad (1)$$

式中: Δm (g·m⁻²) 为单位面积的氧化增重; k_p (g²·cm⁻⁴·s⁻¹) 为氧化抛物线速率常数; t (h) 为氧化时间。将单位面积的氧化增重的平方 Δm^2 与氧化时间 t 作图,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,0Y 合金氧化增重的平方与氧化时间呈较好的线性关系,遵循抛物线规律;而 0.075Y 和 0.15Y 合金分段遵循抛物线规律,转折点大约都在 5 h,因此将 0~5 h 定义为第 I 阶段,5~100 h 定义为第 II 阶段。对 0Y 合金整体以及 0.075Y 和 0.15Y 合金的每个阶段进行线性拟合可以得到 3 种合金的氧化抛物线速率常数 k_p ,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,在 0~5 h 时,3 种合金的氧化抛物线速率常数基本属于同一数量级,这说明在这一阶段 3 种合金的氧化反应类型相似,但 0.075Y 和 0.15Y 合金的氧化速率常数明显低于 0Y 合金,可见在初期的反应氧化阶段,Y 的添加降低合金的氧化速率;在 5~100 h 时,0.075Y 和 0.15Y 合金的氧化速率常数比 0Y 合金降低了 2 个数量级,该阶段 0.075Y 和 0.15Y 合金处于扩散氧化阶段,氧化反应受离子在氧化膜内的扩散控制^[20],这说明 Y 的添加改变了合金氧化膜的传质机制。

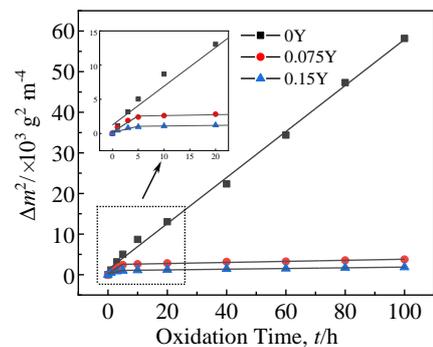


图 2 合金在 1300 °C 单位面积氧化增重的平方随时间的变化曲线
Fig.2 Dependence of square of mass gain per unit area on time for alloys at 1300 °C

表 2 合金的氧化抛物线速率常数 k_p

Table 2 Parabolic rate constants k_p of alloys (g²·cm⁻⁴·s⁻¹)

Alloy	0Y	0.075Y	0.15Y
I period	1.57×10^{-9}	1.31×10^{-9}	5.16×10^{-10}
II period	1.57×10^{-9}	3.67×10^{-11}	2.37×10^{-11}

2.2 氧化物类型

图 3 为 3 种合金在 1300 °C 下氧化 1 h 和 100 h 后表面氧化膜的 XRD 图谱。由图 3a 可知, 3 种合金氧化 1 h 后表面氧化膜的物相组成基本相同(不同衍射峰的物相代表符号已被标红)。0Y 合金在氧化 1 h 后表面氧化膜主要由 NiCr₂O₄、NiFe₂O₄、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃ 组成; 而 0.075Y 和 0.15Y 合金中除了含有上述物相外还出现了大量 Al₂O₃ 的衍射峰, 这说明 Y 的添加在氧化前期促进了 Al 的选择性氧化, 加快了 Al₂O₃ 的形成, 使得在氧化 1 h 后氧化膜中就出现了 Al₂O₃ 的衍射峰。由图 3b 可知, 3 种合金氧化 100 h 后表面氧化膜的物相组成几乎完全不同。0Y 合金在氧化 100 h 后表面氧化膜主要由 NiCr₂O₄、NiFe₂O₄、Fe₃O₄ 和 Cr₂O₃ 组成, Fe₂O₃ 的衍射峰消失, 氧化膜中出现了少量 FeAl₂O₄ 的衍射峰, 而 0.075Y 和 0.15Y 合金中 NiCr₂O₄、Fe₃O₄、Fe₂O₃ 和 Cr₂O₃ 的衍射峰都消失, 取而代之的是大量的 FeAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 与 Cr₂O₃ 固溶物(Al,Cr)₂O₃ 的衍射峰, 这表明 Y 的添加改变了氧化后期的离子扩散方式, 使得新的氧化产物大量生成。此外, 3 种合金在氧化不同时间后的氧化膜 XRD 图谱中都出现较强的基体衍射峰。

2.3 氧化膜横截面特征

为了更好的研究氧化过程中 Y 的添加对合金成膜过程的影响, 分别从 2 个阶段各取两个氧化时间点(初期的反应氧化阶段取 1 和 5 h, 后期的扩散氧化阶段取 20 和 100 h), 对其氧化后的横截面进行 SEM 分析, 如图 4 所示。

由图 4a 结合其 EDS 面扫结果(图 5a~5f)可知, 0Y 合金在 1300 °C 氧化 1 h 后氧化膜分为 4 层。结合表 3 中 EDS 点分析结果和 XRD 结果可知, I 层是混合尖晶石层, 主要由 NiCr₂O₄、NiFe₂O₄ 和 Fe₃O₄ 组成的; II 层为 Cr₂O₃ 层, 同时含有少量的 Al₂O₃; III 层为贫 Cr、Al 区; IV 层为 Al₂O₃; 基体内部黑色块状和针状相均为 AlN。由图 4b 可知, 0.075Y 合金氧化膜的横截面形貌与 0Y 基本相

同, 也是明显的 4 层氧化膜结构, 且各层的氧化物组成与 0Y 一致。不同的地方在于, 0.075Y 合金 Al₂O₃ 内氧化层(IV 层)的条状 Al₂O₃ 尺寸更小, 数量更多, 甚至在部分区域已经形成了连续的 Al₂O₃ 膜。如图 4c 所示, 随着 Y 添加量的增加, 在 0.15Y 合金的部分位置已经形成了连续的 Al₂O₃ 膜, 贫 Cr、Al 区(III 层)被进一步氧化成含 Al₂O₃ 的尖晶石层(图 4c 的 III 层), 这是由于连续的 Al₂O₃ 层的出现, 阻碍了 O₂ 与基体的反应, 使得贫 Cr、Al 区的氧分压升高, 从而使贫 Cr、Al 区被大量氧化。这说明 Y 的加入缩短了合金形成连续 Al₂O₃ 氧化膜的时间。

由图 4d 可知, 0Y 合金氧化 5 h 后, 条状 Al₂O₃ 的扩散深度明显增加, 贫 Cr、Al 区已经被氧化, 但由于 Al₂O₃ 扩散的深度较深, 导致条状 Al₂O₃ 层与 Cr₂O₃ 层之间仍存在贫 Cr、Al 区(图 4d 中的 III 层)。而 0.075Y 和 0.15Y 合金中的贫 Cr、Al 区被大面积氧化为含有 Al₂O₃ 的尖晶石层(III 层), 只剩下少量分布在 III 层中或 II、IV 层中间, 如图 4e 和 4f。同时条状 Al₂O₃ 完全转变为连续的外氧化层, 氧化膜基本由 4 层氧化层组成。

由图 4g 结合其 EDS 面扫结果(图 5g~5l)可知, 0Y 合金氧化 20 h 后氧化膜明显分为 4 层: I 层为混合尖晶石层; II 层为 Cr₂O₃ 层; III 层为含 Al₂O₃ 的尖晶石层; IV 层为连续的 Al₂O₃ 层。由图 4h 和 4i 可知, 0.075Y 和 0.15Y 合金氧化 20 h 后的氧化膜组成与 0Y 基本一致, 但由于 0.075Y 和 0.15Y 合金 4 层氧化层出现较早, Cr₂O₃ 层已经由于扩散部分溶解, 使得 Cr₂O₃ 氧化层不连续。另外值得注意的是, 0.075Y 和 0.15Y 合金的外氧化膜厚度明显低于 0Y(0Y、0.075Y 和 0.15Y 的平均膜厚分别为 54、39 和 34 μm), 这说明 Y 的添加避免了基体的大量氧化, 从而形成较薄的氧化膜。

由图 4j 并结合表 3 中 EDS 点分析结果和 XRD 结果可知, 0Y 合金氧化 100 h 后的氧化膜由尖晶石层(I 层)和 Al₂O₃ 层(II 层)组成, 尖晶石层主要由 NiCr₂O₄、

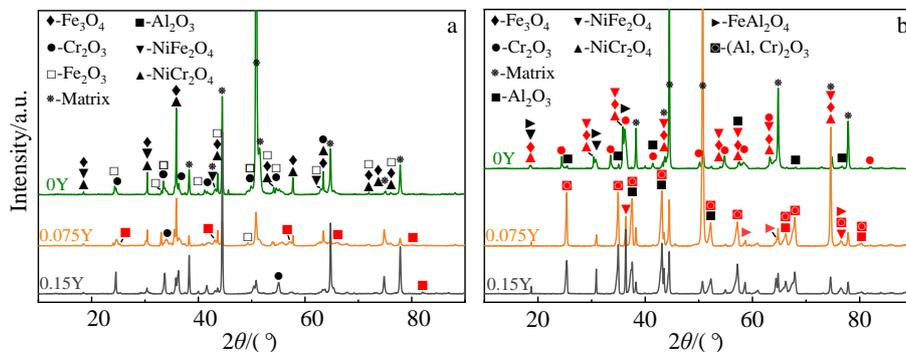


图 3 合金在 1300 °C 下氧化不同时间的表面氧化产物组成分析

Fig.3 XRD patterns of alloys oxidized at 1300 °C for 1 h (a) and 100 h (b) (symbols marked in red are different diffraction peaks of three alloys after oxidation)

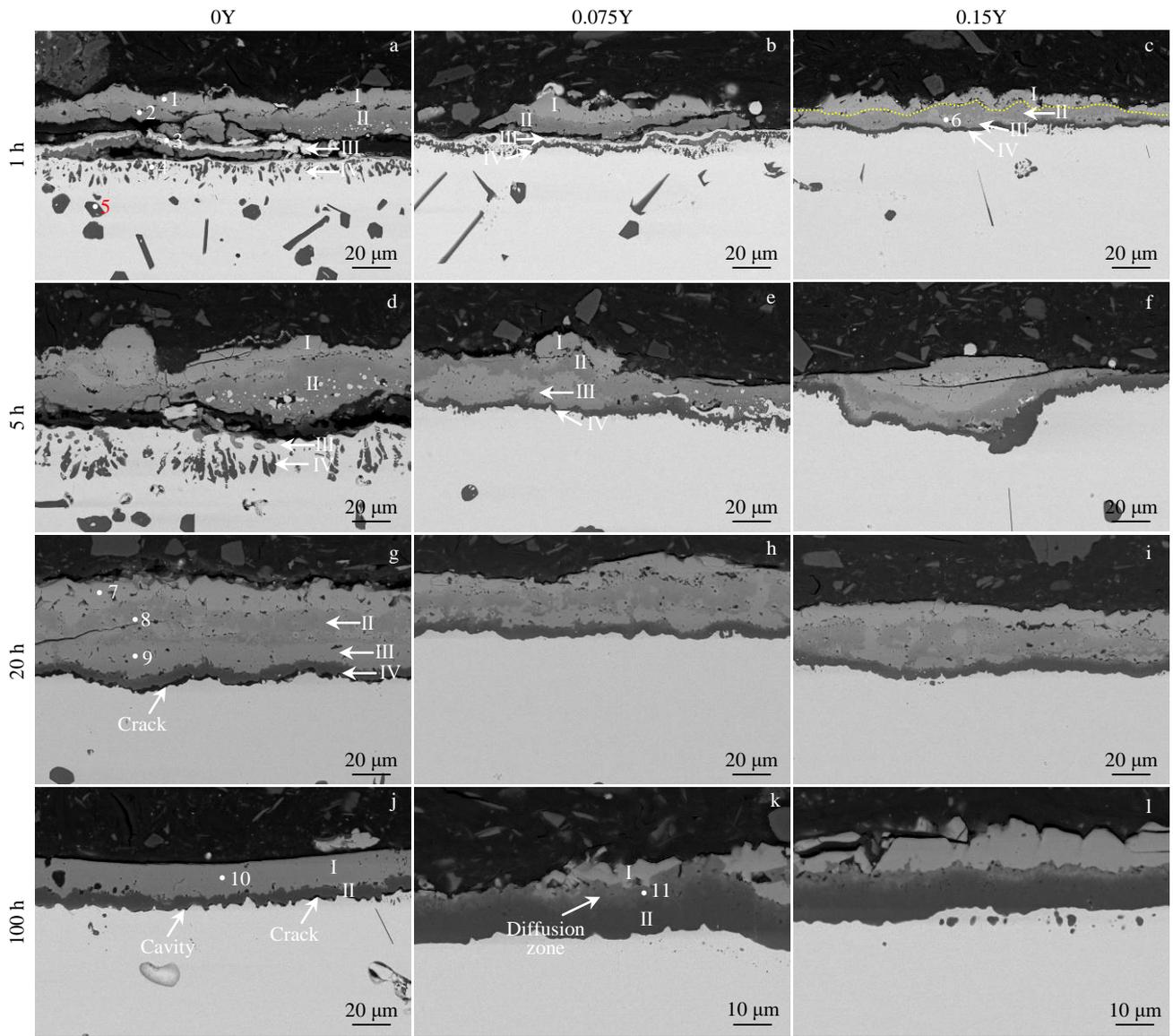


图 4 合金在 1300 °C 下氧化不同时间后的横截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphologies of alloys oxidized at 1300 °C for different time: (a-c) 1 h, (d-f) 5 h, (g-i) 20 h, and (j-l) 100 h

NiFe₂O₄、Fe₃O₄、Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 组成，并且含有少量 FeAl₂O₄。由 4k 和 4l 可知，0.075Y 和 0.15Y 合金的氧化膜也由尖晶石层（I 层）和 Al₂O₃ 层（II 层）组成，但尖晶石层中主要包含 FeAl₂O₄、(Al, Cr)₂O₃ 和 NiFe₂O₄，同时在两层氧化层之间发现明显的扩散区，扩散区主要由 (Al, Cr)₂O₃ 组成，这是因为添加 Y 后，连续致密的 Al₂O₃ 层快速形成，氧化膜/基体界面的氧分压降低，使得 Al₂O₃ 大量生成，同时，在高温下 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 溶解度较高，因此大量 Cr₂O₃ 在 Al₂O₃ 中溶解形成 (Al, Cr)₂O₃ 固溶物和扩散区。

图 6 为 3 种合金在 1300 °C 下氧化不同时间后 AlN 的分布情况。由图 6a~6c 可知，0Y 合金在氧化 1 h 后出现大量块状和针状的 AlN，而添加 Y 后，0.075Y 和 0.15Y

合金基体内的 AlN 数量较少，这说明在 0~1 h 内，Y 的添加加快了保护性尖晶石层和 Cr₂O₃ 层的形成，降低氮在基体中的溶解量。由图 6d~6f 可知，0Y 合金在氧化 5 h 后 AlN 数量明显增加，而添加 Y 后，0.075Y 和 0.15Y 合金基体内的 AlN 数量并未明显增加，这说明在 1~5 h 内，Y 的添加使合金表面形成的尖晶石层和 Cr₂O₃ 层更加致密，降低了氧化层与基体之间内 N₂ 的含量。由图 6g~6h 可知，在氧化 20 h 后，3 种合金基体内的 AlN 数量都明显减少，这是由于连续 Al₂O₃ 层的出现隔绝了 N₂ 与基体的直接接触，降低了基体内氮的含量，使得生成 AlN 的反应反向进行从而导致部分 AlN 分解。由图 6j~6l 可知，0Y 合金氧化 100 h 后 AlN 的数量又明显增多，这是由于 0Y 合金在氧化 20 h 后 Al₂O₃ 层与基体之间的部

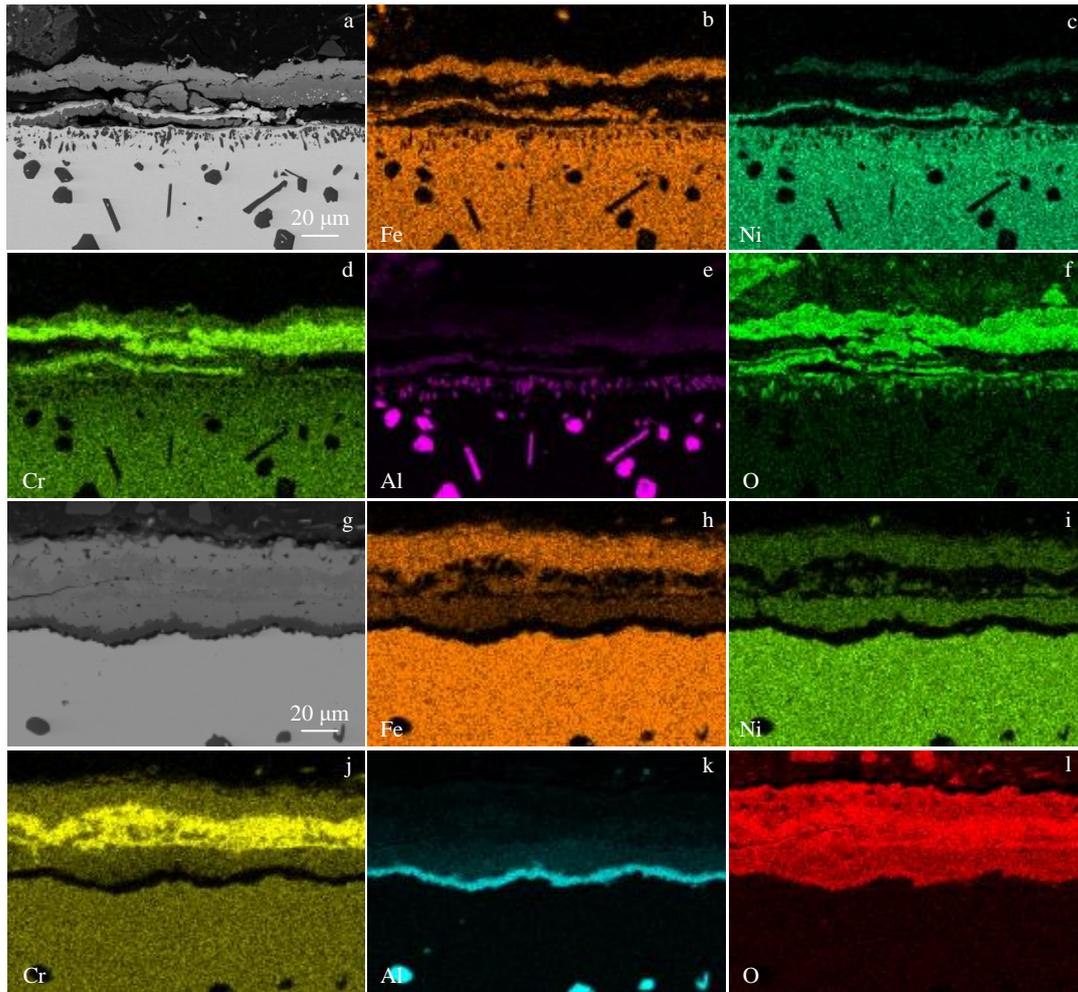


图 5 0Y 合金氧化 1 和 20 h 后横截面及 EDS 面扫描结果

Fig.5 Cross section (a, g) and EDS element mappings of 0Y alloy after oxidation for 1 h (b-f) and 20 h (h-l)

表 3 图 4 中横截面形貌不同位置点的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of different points on the cross-sectional morphology of alloys in Fig.4 (at%)

Point	O	N	Al	Cr	Fe	Ni
1	52.25	-	5.98	11.33	21.99	8.45
2	53.27	-	16.58	29.9	-	0.24
3	-	-	-	14.11	38.97	46.93
4	51.29	-	43.59	1.35	1.81	1.96
5	-	36.47	62.88	0.11	0.29	0.25
6	45.1	-	15.57	16.71	7.41	15.22
7	51.26	-	4.21	14.15	19.4	10.98
8	53.67	-	5.43	40.7	-	0.2
9	48.86	-	20.33	10.85	6.2	13.75
10	49.67	-	18.98	8.5	9.06	13.79
11	53.57	-	28.02	17.39	0.77	0.25

分位置出现明显裂纹 (图 5g), 使得大量 N_2 通过裂纹与基体反应, 从而导致基体内 AlN 的数量明显增多, 而添加 Y 后, 0.075Y 和 0.15Y 合金基体中的 AlN 继续分

解, 数量进一步减少, 这说明 Y 的添加能抑制 Al_2O_3 层与基体之间裂纹的出现, 使氧化膜与基体结合紧密, 防止合金被再次氮化。

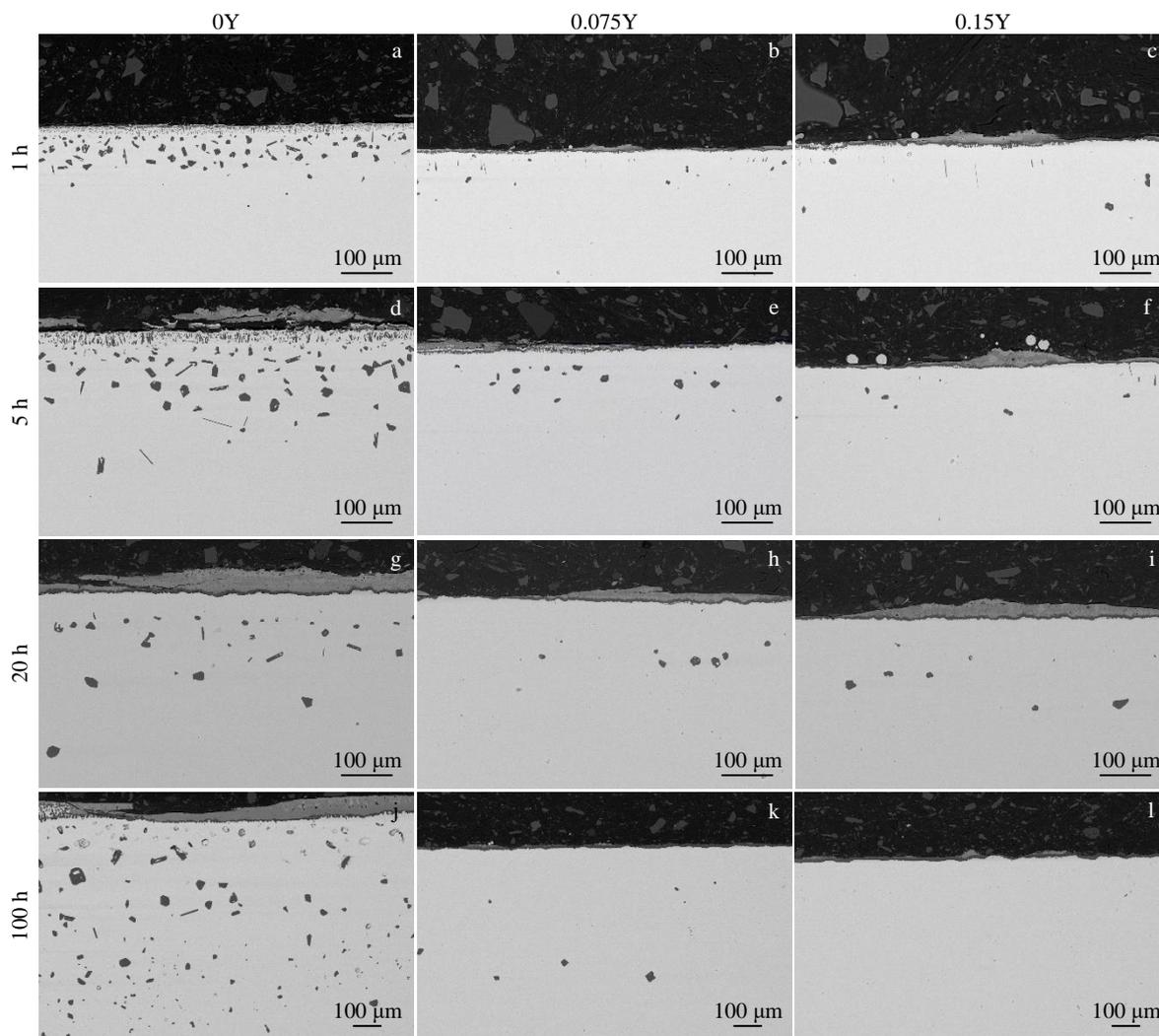


图 6 合金在 1300 °C 下氧化不同时间后 AlN 的分布情况

Fig.6 Distribution of AlN in the alloys after oxidation at 1300 °C for different time: (a-c) 1 h, (d-f) 5 h, (g-i) 20 h, and (j-l) 100 h

2.4 氧化膜表面形貌与成分分析

图 7a~7c 为 3 种合金在 1300 °C 氧化 1 h 后的表面形貌。由图 7a 并结合表 4 中 EDS 分析结果可知, 0Y 合金氧化 1 h 后表面主要由混合尖晶石氧化物和带有少量 Fe 的氧化物的颗粒状 Cr_2O_3 组成, 颗粒状 Cr_2O_3 的出现说明合金表面堆积的尖晶石之间的间隙较大, 同时含有大量带有少量 Cr_2O_3 的 Fe 的非保护性的瘤状氧化物。结合相关研究可知^[21], 瘤状氧化物为 Fe_2O_3 , 这是由于表面生成的尖晶石层和 Cr_2O_3 层不致密, 存在大量间隙, 并且 NiO 的标准生成自由能大于 Cr_2O_3 和 Fe_2O_3 的标准生成自由能, 不易形成较多的 NiO^[22], 因此 O_2 通过氧化层的间隙与贫 Cr、Al 区反应生成大量 Fe_2O_3 并堆积成疏松的瘤状氧化物。由图 7b 可知, 在添加 Y 后, 0.075Y 合金的表面主要由尖晶石组成, 且尖晶石的尺寸较小, 更加致密, 同时只含有少量颗粒状 Cr_2O_3 和瘤状 Fe_2O_3 。由图 7c 可知, 随着 Y 含量的增加, 0.15Y 合金的表面完全

被尖晶石覆盖, 且尖晶石尺寸明显变小, 同时几乎不含明显的颗粒状 Cr_2O_3 和瘤状 Fe_2O_3 。这表明 Y 的添加能够使合金反应氧化期形成的氧化膜(尖晶石层和 Cr_2O_3 层)更加均匀致密, 减少了非保护性氧化物的形成。

图 7d~7f 为 3 种合金在 1300 °C 氧化 100 h 后的表面形貌。由图 7d 并结合表 4 的 EDS 分析结果中可知, 0Y 的合金氧化 100 h 后表面氧化膜主要由混合尖晶石、 Al_2O_3 和少量的扩散区(主要为 $(Al, Cr)_2O_3$)组成, 同时在其表面发现许多氧化膜完全剥落暴露的基体组织。由图 7e 和 7f 可知, 添加 Y 后, 0.075Y 和 0.15Y 合金表面完全被混合尖晶石、 Al_2O_3 和扩散区所覆盖, 并未发现剥落区。这说明 Y 的添加明显提高了合金氧化膜的抗剥落性。

2.5 合金的氧化机理

根据以上结果分析, 新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金在 1300 °C 氧化 100 h 后的氧化膜由外层尖晶石层和内层的

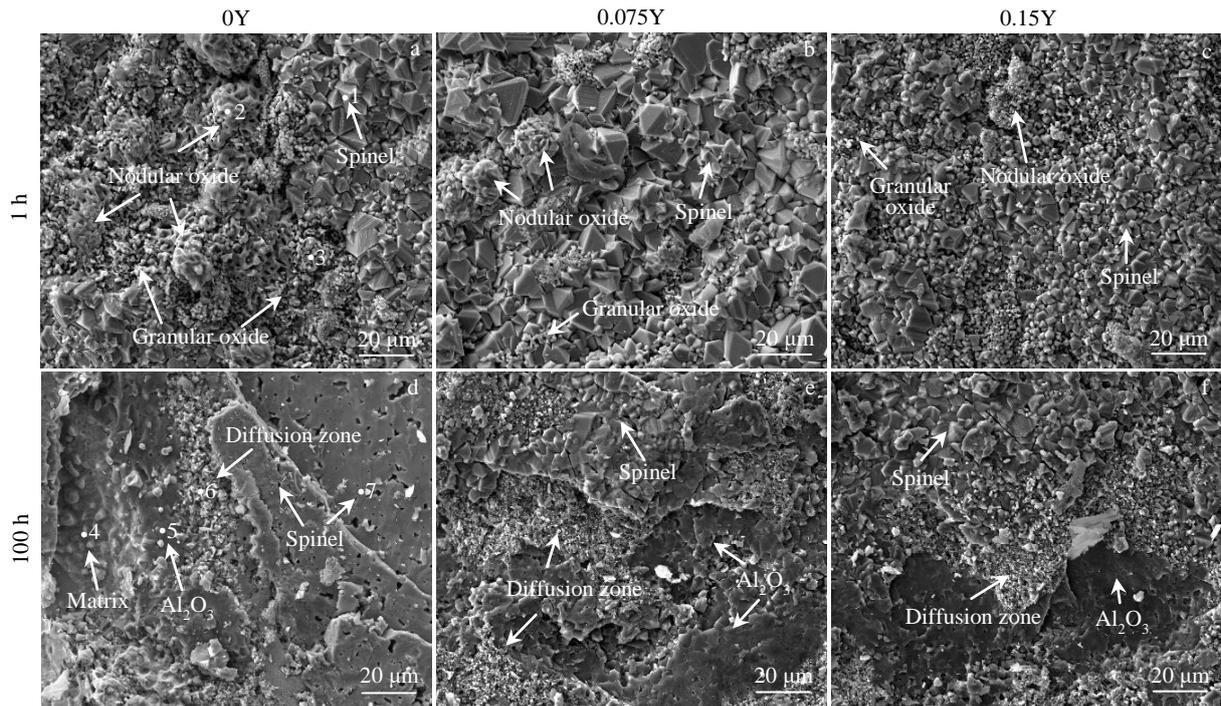


图 7 合金在 1300 °C 下氧化 1 和 100 h 后的表面形貌

Fig.7 Surface morphologies of alloys oxidized at 1300 °C for 1 h (a-c) and 100 h (d-f)

表 4 图 7 中氧化膜表面不同位置的 EDS 分析结果

Table 4 EDS analysis result of different points on the oxide scales of alloys in Fig.7 (at%)

Point	O	Al	Cr	Fe	Ni
1	31.44	3.43	14.55	38.08	11.71
2	57.44	3.55	12.72	25.3	0.98
3	59.11	5.62	25.53	9.73	-
4	2.04	0.65	24.32	42.47	30.52
5	45.38	54.62	-	-	-
6	52.41	36.47	9.84	1.64	-
7	42.04	21.79	7.74	15.34	13.39

Al₂O₃ 层组成, 其不同阶段的氧化行为可以用图 8 来表示。在氧化初期, 首先发生 Cr 选择性氧化生成 Cr₂O₃, 但由于温度较高, 生成的 Cr₂O₃ 被进一步氧化成 CrO₃ 挥发到空气中, 难以形成致密 Cr₂O₃ 层, 因此 O₂ 继续与基体反应生成 Fe₂O₃ 和 NiO, 其中 NiO 又分别与 Cr₂O₃ 和 Fe₂O₃ 发生固相反应生成 NiCr₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 尖晶石。尖晶石的出现减缓了 Cr₂O₃ 的挥发, 使得尖晶石下方生成大量的 Cr₂O₃, 同时降低了 Cr₂O₃/基体界面的氧分压, 促进了 Al 的选择性氧化, 生成少量 Al₂O₃。此外氧和氮在基体溶解、扩散, 在基体内部与 Al 反应形成 Al₂O₃ 内氧化物和 AlN, 如图 8a。

随着氧化时间的延长, 尖晶石和 Cr₂O₃ 的数量增多,

形成连续的氧化层; Al₂O₃ 内氧化物的数量和深度也不断增加, 因此在 Cr₂O₃ 层与内氧化物之间存在明显的贫 Cr, Al 区。由于未添加 Y 的合金形成的尖晶石和 Cr₂O₃ 层不致密, O₂ 通过氧化层的间隙与贫 Cr、Al 区反应生成大量 Fe₂O₃。少量 Fe₂O₃ 缓慢分解成 Fe₃O₄ 与 NiCr₂O₄ 和 NiFe₂O₄ 共同堆积形成尖晶石层, 未分解的 Fe₂O₃ 堆积形成大量瘤状氧化物分布在尖晶石层中, 如图 8b₁。

而添加 Y 后, Y 的作用使合金的尖晶石和 Cr₂O₃ 层更加致密, 减少了瘤状 Fe₂O₃ 的形成, 同时促进了 Al₂O₃ 内氧化物的形成, 如图 8b₂。

添加 Y 后, Y 的作用加快了连续致密的 Al₂O₃ 的形成, 使得添加 Y 的合金的氧化反应开始主要受离子扩散控制, 同时贫 Cr、Al 区的氧分压升高, 贫 Cr、Al 区被进一步氧化成含 Al₂O₃ 尖晶石层, 如图 8c₂。而未添加 Y 的合金 Al₂O₃ 内氧化物数量和范围进一步增加, 仍存在明显贫 Cr, Al 区, 如图 8c₁。

随着 O₂ 通过氧化层缺陷处不断向内扩散, 未添加 Y 的合金内氧化物不断堆积成连续的 Al₂O₃ 层, 同时贫 Cr、Al 区也被进一步氧化成含 Al₂O₃ 尖晶石层。此时, 合金的氧化膜都转变为连续的 4 层氧化层结构, 如图 8d₁ 和 8d₂。

致密氧化膜的出现, 切断了氧与基体的直接接触, 使得氧化反应完全由离子扩散控制, 基体被进一步氧化的情况减缓。同时在氧化膜/空气界面, Cr³⁺ 被进一步氧

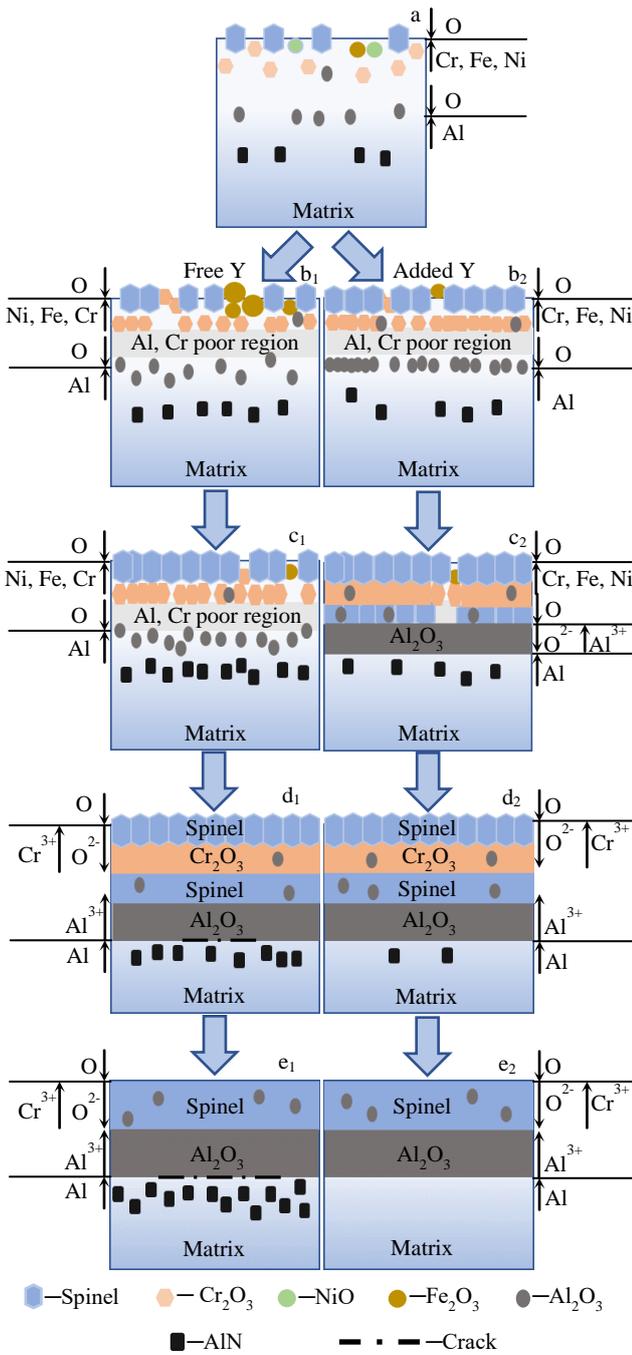


图 8 Fe-Ni-Cr-Al 合金在 1300 °C 下的氧化过程示意图

Fig.8 Schematic diagram showing the oxidation processes of Fe-Ni-Cr-Al alloy at 1300 °C

化生成 CrO_3 挥发到空气中, 使得外氧化层逐渐减薄。在 CrO_3 挥发减薄与离子扩散增厚共同作用, 合金最终形成了由外层混合尖晶石层和内层 Al_2O_3 层组成的氧化膜结构, 如图 8e₁ 和 8e₂。

2.6 Y 的作用机理

2.6.1 Y 对氧化膜形成的影响

合金 1 和 5 h 的横截面分析结果表明, Y 的添加促进了连续 Al_2O_3 层的快速形成, 使得合金快速形成连续

致密的氧化膜, 缩短了前期反应氧化的时间。为进一步探究 Y 的作用机制, 对 3 种合金氧化 1 h 和 5 h 后的 Al_2O_3 内氧化物的扩散深度进行统计对比, 如图 9 所示, 可以看出, 在氧化 1 和 5 h 后, 添加 Y 的合金中的 Al_2O_3 内氧化物的扩散深度都明显小于未加 Y 的合金。同时对比合金在氧化 1 和 5 h 后内氧化物的扩散深度变化可知, 未添加 Y 的合金的扩散深度增加明显, 而添加 Y 的合金的扩散深度增加幅度小, 这说明在此期间, 未加 Y 的合金的 Al_2O_3 内氧化物以向内生长为主, 而添加 Y 的合金以横向生长为主。这表明 Y 的添加能够促进内氧化物聚集和横向生长从而导致连续的氧化物层的形成, 即促进了内氧化向外氧化的转变。由 Wagner 理论可知^[23], 促进内氧化向外氧化的转变的氧化条件有且仅有 2 个, 即降低氧的内扩散量和提高溶质金属的外扩散量。由氧化增重曲线 (图 1)、氧化 1 h 后的表面形貌 (图 7a~7c) 以及 AlN 分布情况的分析结果可知, 在反应氧化阶段, Y 的添加促使合金快速形成致密的保护性外氧化膜 (尖晶石层和 Cr_2O_3 层), 已有研究表明^[24-26], 这是由于 Y 的活性较高, 在基体表面优先被氧化成氧化物颗粒, 其为 Cr_2O_3 等构成外氧化层的氧化物的生长提供了更多的形核点, 有效缩短 Cr_2O_3 等氧化物形核点之间的距离及横向生长成连续氧化膜的时间, 使得均匀致密的氧化膜快速形成。致密的外氧化膜的出现减小氧气通过氧化膜的速率, 从而降低外氧化膜与基体之间的氧分压, 满足前一个条件。此外, Pint^[27] 的研究表明, Y 的添加能够增加合金的亚晶界, 提高 Al 在基体内的扩散系数, 符合第二个条件。因此, Y 的添加能够促进 Al_2O_3 由内氧化向外氧化的转变, 缩短了致密的 Al_2O_3 层的形成时间。

2.6.2 Y 对氧化膜抗剥落性的影响

合金 AlN 分布情况 (图 6g~6l) 和氧化 100 h 后表面形貌 (图 7d~7f) 结果表明, Y 的添加能够提升氧化膜的抗剥落性。通过对比扩散氧化阶段氧化膜横截面形

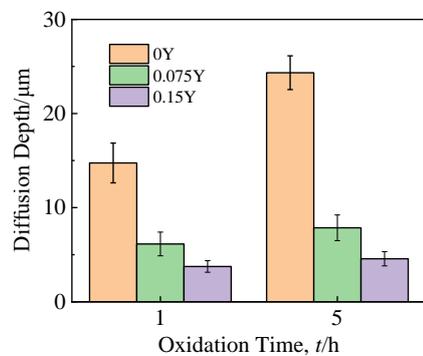


图 9 合金在 1300 °C 氧化 1 和 5 h 后 Al_2O_3 内氧化物的扩散深度
Fig.9 Diffusion depth of Al_2O_3 internal oxide in the alloys oxidized at 1300 °C for 1 h and 5 h

表 5 各氧化物的标准生成吉布斯自由能
Table 5 Standard Gibbs free energy of formation of oxides

Oxide	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	FeO	NiO
$G_{1300\text{ }^\circ\text{C}}^0/\text{kJ mol}^{-1}$	-1453.961	-1172.701	-733.825	-618.507	-418.965	-162.480	-99.369

貌可知,未添加 Y 的合金在氧化 20 h 后,氧化膜与基体之间出现了大量裂纹(图 4g);在氧化 100 h 后氧化膜与基体之间出现了许多空腔,部分位置出现了连续的裂纹,并且形成的 Al₂O₃ 层都较为不均匀(图 4j),而在添加 Y 的合金中并未发现空腔及裂纹(图 4h, 4i, 4k 和 4l),并且 Al₂O₃ 层也比较均匀。相关研究表明^[16,28-31],当一个金属离子向外扩散时,会形成一个空位,空位沉积、聚集形成空腔,从而使得氧化膜与基体之间出现裂纹。而添加 Y 后,如表 5 所示,Y 的稳定氧化物的标准生成自由能明显小于其他氧化物的标准生成自由能。因此在连续致密氧化膜生成后,基体中 Y 会被优先氧化成 Y³⁺并扩散到氧化膜晶界处与 O²⁻结合成 Y 的氧化物。Y 的氧化物在 Al₂O₃ 层晶界处聚集,阻碍了 Al³⁺的向外扩散,减少了空位的产生,同时 Al³⁺与 O²⁻在氧化膜与基体处结合形成氧化物,防止了空腔的出现,使氧化膜与基体结合紧密,同时使 Al₂O₃ 层更加均匀。此外,这一理论也很好的解释了 Y 的添加使合金抛物线常数降低 2 个数量级的原因。因此,Y 的添加能够阻碍 Al³⁺在 Al₂O₃ 层的向外扩散,防止了空腔的出现,使氧化膜与基体结合紧密,从而提升了新型 Fe-Ni-Cr-Al 合金氧化膜的抗剥落性。

3 结 论

在 Fe-Ni-Cr-Al 合金中添加 Y 元素,使合金在 1300 °C 空气介质中可以快速形成由尖晶石氧化物和氧化铬组成的复合氧化物层,促进了氧化铝由内氧化向外氧化的转变,提高了氧化物层整体的致密性,进而提高 Fe-Ni-Cr-Al 合金自身的抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Wang Zhendong(王振东), Gong Yuansheng(宫元生). *Electric Heating Alloy*(电热合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 1
- [2] Hu Chunxia(胡春霞), Wang Xiaojun(王晓军), Wang Chuanyu(王传玉) et al. *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2010, 17(3): 42
- [3] Zhang Y Y, Li Y G, Zhang K et al. *Advanced Materials Research, Research and Development of High Temperature Electrothermal Materials*[C]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2011, 339: 17
- [4] Zou Xingzheng(邹兴政), Nan Hongqiang(南宏强), Han Lei(韩磊) et al. *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2009, 30(4): 554
- [5] Zhang Qiang(张 强), Ding Yi(丁 一), Zhao Lili(赵丽丽) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2020, 49(21): 1
- [6] Wu Zhaoyu, Wen Guang, Han Yong. *Annales de Chimie-Science des Matériaux*[J], 2020, 44(1): 29
- [7] Lei Yanguo(雷晏国). *Ceramics*(陶瓷)[J], 2020(5): 54
- [8] Sun Yufu(孙玉福). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2002(3): 41
- [9] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学, 上册)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 89
- [10] Yamamoto Y, Brady M P, Lu Z P et al. *Science*[J], 2007, 316(5823): 433
- [11] Wu Xiaodong(吴晓东), Wu Gang(吴 刚), Zhu Jingjing(朱晶晶) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2016, 41(8): 1
- [12] Brady M P, Magee J, Yamamoto Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 590: 101
- [13] Xiao C B, Han Y F. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(19): 4755
- [14] Riffard F, Buscail H, Caudron E et al. *Applied Surface Science*[J], 2002, 199(1-4): 107
- [15] Zheng Zhibin, Wang Shuai, Long Jun et al. *Corrosion Science*[J], 2020, 164: 108 359
- [16] Ul-Hamid A. *Oxidation of Metals*[J], 2002, 58(1): 23
- [17] Yu Ping(于 萍), Yang Lei(杨 蕾), Wang Wen(王 文). *Journal of Shenyang University of Chemical Technology*(沈阳化工大学学报)[J], 2011, 25(3): 5
- [18] Song Liguu, Li Shusuo, Zheng Yunrong et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2004, 22(6): 794
- [19] Gao Shuang(高 双), Hou Jieshan(侯介山), Yang Fei(杨 飞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 960
- [20] Latief F H, Kakehi K, Fu X T et al. *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2012, 7: 8369
- [21] Zhao Zengqi(赵增祺), Li Suzhen(李素珍), Xiong Wei(熊 玮) et al. *Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 1999 (4): 33
- [22] Wang Xuejun(王雪俊), Cheng Xiaonong(程晓农), Luo Rui(罗 锐)

- et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2019, 44(9): 5
- [23] Birks Neil, Meier Gerald H, Pettit Frederick S. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*(金属高温氧化导论)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 92
- [24] Cai Wenjun(蔡文军), Shen Zhengjun(沈正军), Zhan Zhaolin(詹肇麟). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2495
- [25] Seo H S, Jin G, Jun J H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2008, 178(1): 1
- [26] Stringer J, Wilcox B A, Jaffee R I. *Oxidation of Metals*[J], 1972, 5(1): 11
- [27] Pint B A. *Oxidation of Metals*[J], 1996, 45(1): 1
- [28] Tien J K, Pettit F S. *Metallurgical Transactions*[J], 1972, 3(6): 1587
- [29] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Practical Thermodynamic Data Manual for Inorganic Substances*(实用无机物热力学数据手册第 2 版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 12
- [30] Ramanathan L V. *Corrosion Science*[J], 1993, 35(5-8): 871
- [31] Stringer J. *Metallurgical Reviews*[J], 1966, 11(1): 113

Effect of Yttrium on High Temperature Oxidation Behavior of New-Type Fe-Ni-Cr-Al Alloy

Ren Lei^{1,2}, Fu Guangyan¹, Liu Enze², Tan Zheng², Ning Likui², Lai Yongjun², Tong Jian², Li Haiying², Zheng Zhi²

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The oxidation behavior of new-type Fe-Ni-Cr-Al alloys with different Y contents in air atmosphere at 1300 °C was studied by isothermal oxidation test. The type and distribution of oxidation products were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It is found that the addition of Y element is beneficial to the oxidation resistance of Fe-Ni-Cr-Al alloy. The reason is that the Y element can promote the formation of a dense composite protective layer of spinel and chromium oxide on the surface of Fe-Ni-Cr-Al alloy, and then slow down the diffusion of the elements in the matrix. At the same time, Y element can accelerate the transformation mode of Al₂O₃ from internal oxidation to external oxidation and slow down the internal nitridation process. And thus, the oxidation resistance increases.

Key words: yttrium; new-type Fe-Ni-Cr-Al alloy; high temperature oxidation; oxidation mechanism

Corresponding author: Liu Enze, Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971143, E-mail: nzliu@imr.ac.cn