

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0225- 05

铁在双相 Fe-Cu 合金中的内- 外氧化^①

李远士^{1, 2}, 牛 焱¹, 付广艳¹, 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 材料工程系, 大连 116024)

摘 要: 三种 Fe-Cu 合金在氧分压低于氧化铜平衡分解压条件下的高温氧化结果表明, 合金中同时发生了活泼组元铁的内氧化和外氧化。外氧化膜为单一铁的氧化物, 内氧化区中氧化铁和金属铜继承了原始合金中两相的分布。内氧化区前沿的合金中未发现铁的贫化。这种氧化膜结构在单相合金中罕见而在双相合金中较为普遍, 被认为是双相合金中两组元间有限的互溶度使得氧在合金中的过饱和程度比在固溶体合金中更强烈的结果。

关键词: 铁; 铜; 内氧化; 外氧化

中图分类号: TG174. 44

文献标识码: A

镍基、钴基超合金, 金属间化合物和为提高金属基体耐蚀性而设计的涂层等多为双相组织。对简单的二元双相合金在单一氧化剂中的腐蚀行为进行的系统研究表明, 双相合金的腐蚀行为比单相固溶体合金更复杂^[1, 2]。Fe-Cu 系两组元互溶度很低, 相互间不形成任何金属间相, 在整个成分范围内合金相的组成都是两固溶体相的混合物。此外, 两者氧化物的热力学稳定性差别很大, 是研究双相合金氧化机制的典型简化模型。同时, Fe-Cu 及 Fe-Cu-Ni 合金广泛用作触头材料并是潜在的高温电极材料^[3]。本文作者研究了三种 Fe-Cu 合金在惰性组元铜不参与氧化条件下的氧化行为。

1 实验方法

实验所用 Fe(25, 50, 75)Cu(质量分数, %) 双相合金, 由两纯金属在氩气保护下经非自耗电极电弧炉反复炼制而成, 在 930 °C 真空退火 30 h。线切割成表面积为 2~ 3 cm² 的片状试样, 实验前经 600# 砂纸预磨、丙酮清洗并干燥备用。合金由铁在铜中的固溶体 α 相(亮色)和铜在铁中的固溶体 β 相(暗色)组成。

氧化实验在 H₂-CO₂ 混合气中进行, 利用 Cahn2000 热天平连续测量增重。在 800 及 900 °C 氧化分别持续进行 24 和 10 h; 混合气中 H₂ 含量(%) 分别为 5.7 和 2.7, 平衡氧压分别为 10⁻⁵ Pa 和 10⁻² Pa(高于 Fe₃O₄ 但低于 Cu₂O 的平衡分解压)。

在靠近试样下部使用铂网作为催化剂促进气体反应达到平衡, 采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM/EDX)及 X 射线衍射仪(XRD)研究腐蚀产物的组织和结构。

2 实验结果

三种合金在 800, 900 °C 下的氧化动力学曲线见图 1。各合金的氧化速率均低于纯铁, 且同一温度氧化速率随铜含量增加而降低。氧化过程中各段的平均抛物线速率常数见表 1。

图 2 为三种合金在 800 °C 的氧化断面形貌, 各合金 900 °C 的氧化膜组织及成分与其基本类似。氧化膜均包括外层铁的氧化物(Fe₃O₄+ FeO), 内部为深度不同的内氧化区, 由金属铜与 FeO 混合组成。氧化铁的体积分数很高, 大于所谓的活泼组元发生选择性氧化的临界上限值 0.3^[4]。另外, 该区中铁的单一氧化并未在内氧化前沿的合金基体中产生铜的明显富集, 这可从内氧化/合金界面两侧的相体积分数的没有发生变化而得到佐证。外氧化膜最外侧时常出现颜色较暗的 Fe₃O₄, 它是与气相接触的稳态相。其下的 FeO 层中也可观察到取向不规则且较大的 Fe₃O₄ 颗粒, 可能由于冷却过程中 FeO 向 Fe+Fe₃O₄ 转变不彻底而产生。所有情况下外层纯氧化铁与内氧化区界面非常规则, 标记了原始合金表面位置, 表明氧化过程中铁的外迁移过程。三种合

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59725101 和 59871050
作者简介: 李远士(1972-), 男, 博士

收稿日期: 1999- 01- 09; 修订日期: 1999- 05- 10

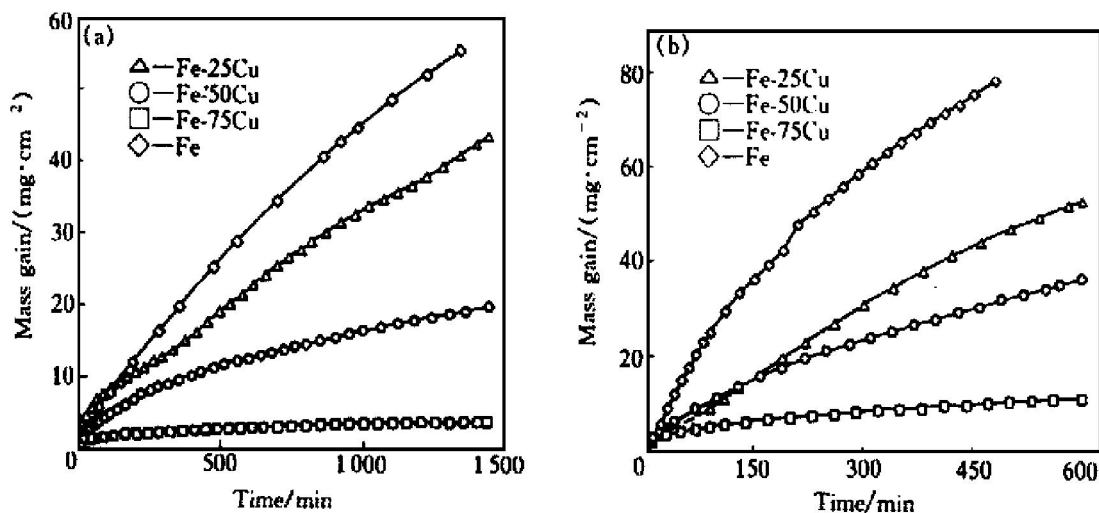


图 1 纯铁及三种 Fe-Cu 合金在 800 °C (a) 和 900 °C (b) 的氧化动力学曲线

Fig. 1 Oxidation kinetics of pure iron and three Fe-Cu alloys at 800 °C (a) and 900 °C (b)

金氧化产物差异在于其显微结构的不同, 进而导致 FeO 和纯铜在内氧化区的体积分数以及内氧化区厚度的相对变化。

表 1 三种 Fe-Cu 合金的氧化抛物线速率常数

Table 1 Parabolic rate constants (average value) of three Fe-Cu alloys at 800 °C (for 24 h) and 900 °C (for 10 h) under $10^{-5} \sim 10^{-2}$ Pa oxygen atmosphere ($\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)

Alloy		Temp/ °C	
		800	900
Fe-25Cu	i	8.88	12.2
	av	23.2	99.1
	f	38.3	156
Fe-50Cu	i	4.78	40.5
	av	0.45	
Fe-75Cu	i	0.15	3.58
	f	0.12	

i—Initial value; av—Average value; f—Final value

3 讨论

图 3 为 Fe-Cu-O 三元系在 800 °C 的热力学相图。α-FeO, α-FeO-Fe₃O₄ 和 α-Cu₂O-Fe₃O₄ 的平衡氧分压分别标记为 p_1 , p_2 , p_3 。Fe₃O₄ 与 Fe₂O₃ 的平衡分压因为太接近 p_3 而没在图中绘出。 p^s 为实验选用氧压, 位于 Fe₃O₄ 的稳定范围内, 仅略高于 FeO-Fe₃O₄ 的平衡压, 并低于 Cu-Cu₂O 的平衡压, p^i 为界面氧分压。因此, 铜保持为金属态, 而铁主要转化为 FeO。这种情况形成的氧化膜显微结构和组成与铜含量无关。由于在内氧化区前沿的合

金中未出现贫铁层, 内氧化区中氧化铁遵循着 β 相在原来合金中的分布, 表明由合金内部至内氧化界面处的合金成分没有发生变化, 相应的在 Fe-Cu-O 系热力学相图中扩散通道应为一 条直线。这种类型的内氧化称为“原位”或“无扩散型”内氧化, 不涉及活泼组元从合金中向内氧化区的扩散^[5, 6]。这种现象在金属组元间具有较小互溶度的双相合金氧化中常常遇到。而单相合金中内氧化颗粒与活泼组元在原始合金中的分布并无联系, 同时合金基体中的活泼组元将通过扩散向内氧化区前沿迁移, 呈现出与双相合金完全不同的内氧化特征。

实验中即使在 Fe-25Cu 合金中铁的质量分数达到 75%, 也没有发生铁的单一外氧化。根据 Wagner 提出的关于 A-B 二元合金中发生活泼组元 B 由内氧化向外氧化转变的判据^[7], 如果把当前合金看作固溶体并忽略外层氧化铁的生长, 可粗略估计形成活泼组元 B (Fe) 单一外氧化膜所需临界浓度 N_B^{0*} 。在氧压低于惰性组元氧化物平衡分解压时, 形成活泼组元 B 单一外层氧化膜所需的临界浓度 N_B^{0*} 由式 (1) 给出:

$$N_B^{0*} = f_v^* F(h) / \rho \quad (1)$$

式中 $\rho = V_{ox} / V_{all}$, V_{all} 和 V_{ox} 分别是合金及内氧化物 BO 的摩尔体积, f_v^* 是发生选择性氧化所需 BO 的临界体积, 常取为 0.3^[4]。F(h) 是辅助函数

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

$h = \gamma \Phi^{1/2}$, γ 是内氧化动力学参数, $\Phi = D_O / D_B$, D_O 与 D_B 分别是氧和 B 在惰性组元 A 中的扩散系数。由公式 (1) 和 (2) 评估 N_B^{0*} 所需的动力学参数 γ , 可通过 Wagner 用于处理未出现外层 AO 膜时的

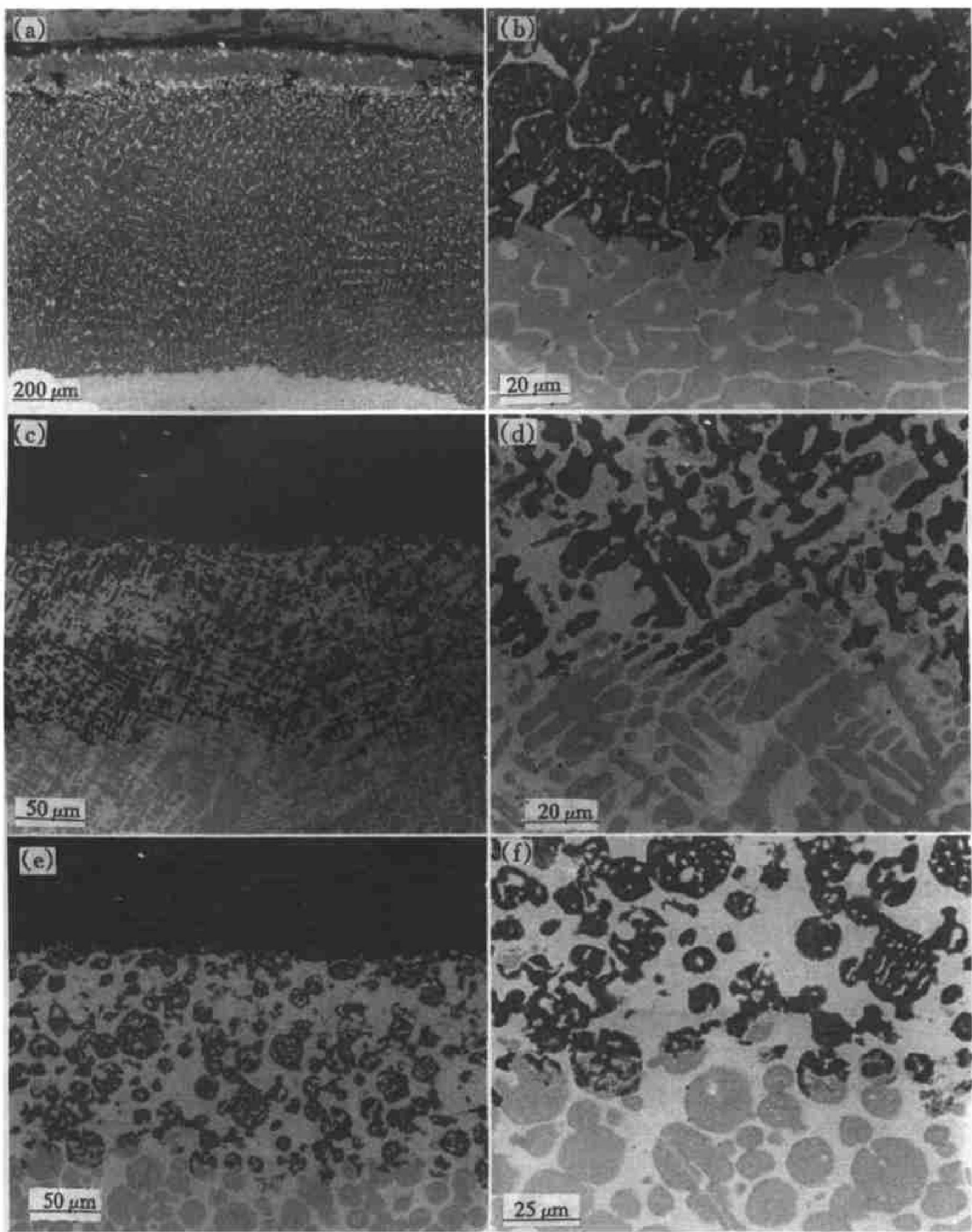


图 2 三种 Fe-Cu 合金在 800 °C 的氧化产物断面形貌

Fig. 2 Cross-section morphologies of Fe-25Cu ((a) and (b)), Fe-50Cu ((c) and (d)) and Fe-75Cu ((e) and (f)) oxidized at 800 °C for 24 h

(a, c, e) —General view; (b, d, f) —Expanded view of the internal oxidation front

公式计算出:

$$\frac{N_0^S}{VN_B^0} = \frac{G(r^2)}{F(h)}$$

(3)

N_0^S 是在气氛氧压下氧在 A 中的溶解度, V 是氧化物中氧与金属的比值。 $G(r)$ 是另一辅助函数

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

(4)

由于内氧化物只有 FeO, 上述参数值 $V = 1$, $V_{\text{ox}} = 12.54 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 而 V_{all} 采用铜的体积分数为 $7.13 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 。

氧和铁在铜中的扩散系数分别为

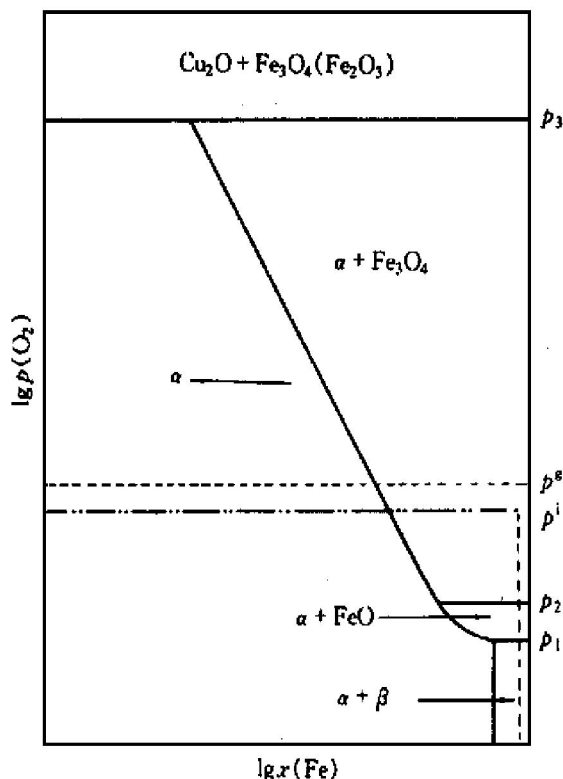


图 3 三元 Fe-Cu-O 系富铜区热力学示意相图

Fig. 3 Schematic isothermal phase diagram of ternary Fe-Cu-O system

$$D_{O_2} = 1.16 \times 10^{-2} \exp(-67.3/RT) \quad (5)$$

$$D_{Fe} = 1.36 \exp(-217.6/RT) \quad (6)$$

根据外氧化膜与内氧化区界面的氧分压 $p^{\text{int}}(\text{O}_2)$, 可利用 Sievert's 定律来计算 N_0^S 。然而, 当前条件下尚无法精确预测 N_0^S 值, 因此用 $p^{\text{int}}(\text{O}_2)$ 代替 N_0^S 。利用式(1)~式(6)及 N_0^S 值, 当 $p^{\text{int}}(\text{O}_2) = p^g(\text{O}_2) = 10^{-5} \text{ Pa}$ 时, 得到 $N_B^{0*} = 1.1 \times 10^{-2}$; 而若设 $p^{\text{int}}(\text{O}_2) = 10^{-7} \text{ Pa}$, 则得到 $N_B^{0*} = 3.6 \times 10^{-3}$ 。实际上, 关于二元双相合金的相应计算只适合在特殊的简化条件下进行, 即由于 B 的单一消耗而在原始合金表面产生富 A 相 (α) 层。这种处理方式不适用于当前合金, 因为实际氧化膜结构不同于模型中的假设。即使出现 α 层, 在所有相关参数值相同情况下, 双相合金中发生活泼组元 B 从内氧化向外氧化转变所需的临界含量也比在单相固溶体合金中高得多, 该临界含量并随 B 在 A 中的溶解度的降低而升高^[6]。本研究合金中铁的质量分数达到 75%, 远远高于 N_B^{0*} 计算值所需条件, 合金中仍没有发生铁的单一外氧化亦证明了上述结论。

同一氧化物在合金中同时向外向内生长在单相固溶体中鲜有报导, 而在双相合金中相当常见。尽管还没有合适的数学模型来预测该动力学过程, 但这种氧化膜结构在双相合金中比在单相合金中更容

易出现。原因在于当所涉及的其它参数值完全相同时, 合金和氧化膜界面的 B 浓度在双相合金中比在单相合金中小得多, 这与 B 在 α 相中有限的固溶度限制了其通过该相的扩散有关。这种影响并随 B 在 α 相中的溶解度降低而增加。实际上在外氧化膜下面生成同类氧化物需要一定程度氧的过饱和以利于氧化物粒子在合金中形核^[8, 9], 对简单的二元单相合金亦是如此。由于双相合金中组元间有限的溶解度使得氧在合金中的过饱和程度比在固溶体合金中更强烈。因此活泼组元同时发生内外氧化的现象在双相合金中比在单相合金中容易发生, 并在合金中不出现 B 的贫化时更加明显。

合金氧化过程中铜基本保持在内氧化区, 并取决于合金成分或以金属颗粒嵌在氧化铁基体中或者本身作为分布着氧化铁颗粒的金属基体。由于 FeO 的生长主要通过离子的向外扩散, 富铁合金中观察到的铜颗粒有着与合金基体中类似的空间分布。相反, 由于铁能够从该区向外扩散形成外层不含铜的氧化区, 并取决于从合金消耗区向外扩散的铁的数量以及铁与其氧化物摩尔体积的差异, 这个过程可能不会在混合区产生空位。相同合金在空气中氧化时在氧化区发现大量的甚至较大的空位, 其中一些可能在预磨中产生。如果这些空位非人为造成, 一定是在混合区内由铁向外迁移形成。当前条件下, 虽然由于合金中生成大量的氧化铁造成体积膨胀, 内氧化区并没有形成可见的空位。

内氧化区中形成 FeO 需要氧通过 FeO 与铜组成的混合区向内渗透。对于出现连续 α 相基体的合金, 如 Fe-75Cu 和 Fe-50Cu, 氧的渗透可以通过正常途径, 即溶解入铜中向内扩散。但对富铁合金而言, 铜为非连续相, 只占很少的体积分数, 通过铜的氧扩散量远不足以供给氧化反应所需的氧化剂。不考虑外氧化膜和混合区中出现体积分数较大的氧化铁对氧扩散的限制, 利用相关数据和公式可以粗略计算铁的内氧化速率和深度。结果表明氧通过内氧化区的渗透速率和深度明显大于根据氧在铜中的体积扩散计算而得。关于氧扩散的另一机制可能是氧通过氧化物向内扩散, 然而, 氧通过 FeO 的扩散速率很低, 不能支持所观测到的现象。因此氧扩散速率的显著增加一定有其他机制, 可能是氧通过金属和氧化物界面向内扩散。这种推断在 NiAl 合金氧化生成棒状氧化铝颗粒的观察中得以证明^[10]。也可能由于内氧化造成体积剧增而产生机械应力, 最终导致位错密度增加, 使氧通过金属基体的扩散系数增大。在其他双相合金材料如 M-Nb (M = Fe,

Co, Ni) 中也曾观察到类似的氧在内氧化区中渗透速率增强的现象。

合金氧化速率比纯铁慢, 并随合金中铜含量的增加而降低, 这可能由于铁的活度在合金中较小而增加了 Fe-FeO 平衡氧压, 降低了 FeO 稳定的氧压范围; 另外也可能是合金中的铜限制了铁通过混合区向外扩散。

4 结论

双相 Fe-Cu 合金在惰性组元铜不参与氧化条件下发生了铁的同时内氧化和外氧化。在含 75% Fe 的条件下仍未发生铁的单一外氧化, 也未因铁的单一氧化而在内氧化区前沿的合金中出现贫铁现象, 明显不同于单相合金的氧化特征。这与合金组元间互溶度十分低和合金的两相组织特点密切相关, 从而使得氧在合金中的过饱和程度比在固溶体合金中更强烈。

REFERENCES

- [1] Li Y S, Niu Y and Gesmundo F. High temperature scaling of binary Fe-Y alloys in pure oxygen [J]. High Temp Mater Proc, 1999, 18: 185.
- [2] Fu G Y, Niu Y, Wu W T, et al. The oxidation of a Co-15% Ce alloy under low oxygen pressures at 600~ 800 °C [J]. Corr Sci, 1998, 40: 1215.
- [3] Beck T R. A non-consumable metal anode for production of aluminum with low-temperature fluoride melts [J]. Light Metals, TMS Warrendale, PA, 1994: 417.
- [4] Rapp R A. Kinetics, Microstructures and mechanism of internal oxidation—its effect and prevention in high temperature alloy oxidation [J]. Corrosion, 1995, 43: 379.
- [5] Gesmundo F, Niu Yan and Viani F. Possible scaling modes in high temperature oxidation of two-phase binary alloy. II: low oxidant pressures [J]. Oxid Met, 1995, 43: 379.
- [6] Gesmundo F, Viani F and Niu Y. The internal oxidation of two-phase binary alloys under low oxidant pressures [J]. Oxid Met, 1996, 45: 51.
- [7] Wagner C. Types of reaction in the oxidation of alloys [J]. Z Elektrochem, 1959, 63: 772.
- [8] Gesmundo F, Castello P, Viani F and Roos C. The effect of supersaturation on the internal oxidation of binary alloys [J]. Oxid Met, 1998, 49: 237.
- [9] Smelter W W and Whittle D P. The criterion for the onset of internal oxidation beneath the external scales on binary alloys [J]. J Electrochem Soc, 1978, 125: 1116.
- [10] Stott F H and Wood G C. Internal oxidation [J]. Mater Sci and Techn, 1988, 4: 1072.

Internal-external oxidation of iron in two-phase Fe-Cu alloys

LI Yuan-shi^{1, 2}, NIU Yan¹, FU Guang-yan¹, WU Wei-tao¹

1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, P. R. China

Abstract: The high temperature oxidation of three iron-copper alloys under oxygen pressures below that of the equilibrium decomposition of copper oxides showed that the internal and external oxidation happened simultaneously for the active element iron. The scales were all composed of an external layer of pure iron oxide, the inner layer contained pure copper and iron oxide, while the distribution of the two phases in the corrosion-affected region was similar to that of the two phases in the alloy matrix. No obvious iron depletion was observed in the alloy beneath the internal oxidation region. The peculiar scale microstructure is rarely noticed in single phase alloy yet very common for two-phase alloy, which is mainly due to the limited solubility between the two components and thus causing a stronger supersaturation of oxygen in two-phase alloy than in solid-solution alloy.

Key words: iron; copper; internal oxidation; external oxidation

(编辑 龙怀中)