

微量稀土对 M38 合金高温腐蚀性能的影响¹

齐慧滨

汪淑涓

李铁藩

(北京大学)

(东北工学院)

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所)

摘 要

研究了添加0.04 wt.-% Y和0.05 wt.-% Ce的M38高温铸造合金在 $\text{SO}_2+\text{O}_2/\text{SO}_3$ 平衡混合气氛中的高温腐蚀行为。发现微量 Y 和 Ce 均在一定程度上降低了 M38 合金的腐蚀速度, 并显著改变了该合金腐蚀产物的表面形貌和成分。

关键词: 稀土 M38合金 高温腐蚀 性能

向高温合金中加入微量稀土或其氧化物, 不仅能提高合金的高温强度和热塑性, 还能改善合金的抗氧化、抗硫化、以及抗热腐蚀的性能^[1~14]。然而关于稀土对合金的抗硫腐蚀作用的研究尚不多。虽然加稀土对合金的抗腐蚀性能有益, 但考虑到实用高温合金的力学性能, 稀土的加入量不可能是任意的而且只能是微量的。故本文研究在 M38 铸造高温合金中加入微量的 Y 和 Ce 后, 在 $\text{SO}_2+\text{O}_2/\text{SO}_3$ 混合气氛中的腐蚀行为以及稀土的作用。

以及在两种配比不同的 SO_2/O_2 气氛中腐蚀 50 h 的增重-时间曲线。这三种合金的腐蚀动力学均遵从抛物线型规律, 表明在腐蚀产物层的生长过程中扩散是主要的控制步骤。在各种实验条件下, 2 号和 3 号合金的腐蚀速度均低于 1 号, 但 Y 的作用大于 Ce。在同一温度下, 当气氛中的 SO_2 与 O_2 的比例改变时, 对三种合金的增重和增重趋势几乎无影响。而随温度的提高, 腐蚀速度的增加却较为显著。

1 实验与结果

1.1 实验材料与方法

样品的基体材料是 M38 铸造高温合金, 稀土是在真空高频感应炉中 Ar 气保护下加入的。1 号试样为 100% M38, 2 号试样加 0.04 wt.-% Y, 3 号试样加 0.05 wt.-% Ce。M38 合金的成分, 试样的加工与处理, 以及实验方法与装置均同文献[15]。

1.2 实验结果

1.2.1 反应动力学

图 1 是上述三种合金在 850 °C 和 900 °C,

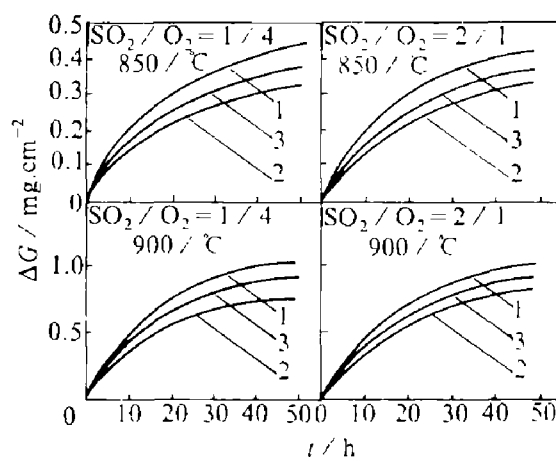


图 1 腐蚀增重 ΔG -时间 t 动力学曲线

(1、2、3——试样编号)

¹ 本课题属国家自然科学基金资助项目, 并获得过中科院腐蚀科学开放室的支持; 本文于 1992 年 3 月 9 日收到

1.2.2 腐蚀产物的形貌及组成

用 SEM、EPMA、EDAX 及 XRD 等, 对三种合金在所有实验条件下形成的腐蚀产物的表面和断面形貌以及组成, 进行观察与分析, 发现加 Y 和 Ce 能明显改变 M38 腐蚀产物的表面形貌, 见图 2。其中, 3 号合金的腐蚀产物较 1 号致密, 2 号合金的腐蚀产物颗粒较大且不均匀。仔细观察还可看出 2 号合金的腐蚀产物颗粒是分层次的, 即大颗粒是在其下的腐蚀产物基础上生长的, 这可由图 3 中 2 号合金腐蚀产物表面的 EPMA 微区元素分布照片进一步获得证实。EDAX 和 EPMA 证实 1 号和 3 号合金的腐蚀产物表面主要是由 Cr、Ti 等组成, 且分布均匀。构成腐蚀产物的主要物相是 Cr_2O_3 和 TiO_2 , 硫化物的相对量极少。而 2 号合金表面腐蚀产物各元素的分布极不均匀, 其中 Al、Co、Ni 的分布严格一致地与大颗粒下面的区域相对应, S 在该区域有较高的含量, 而颗粒处的成分主要是 Cr 和 Ti, 即是 Cr 和 Ti 的混合氧化物, 颗粒越大则 Cr 含量相对越高。由图 3 还可看出: 2 号合金表面局部存在着富 Y 的颗粒, 其同时富 S 和 O 而不富合金中的其它元素, 表明该颗粒是 Y 的硫氧化物。

图 4 是 2 号合金断面形貌及 EPMA 元素分析。其腐蚀产物只有一层, 与 1 号合金无明显区别^[15]。该层腐蚀产物主要由 Cr 和 Ti 的氧化物组成。突出的是在合金的基体中存在着较深的内腐蚀区域, 在该区域内 Al 的硫化物

Al_2S_3 呈针状深入到基体中, 该区域明显富 Al, 但严重贫 Ti 和贫 Cr。三种合金均具有相似的腐蚀产物断面及元素分布。

2 分析讨论

上述实验结果表明, 微量的稀土 Y 和 Ce 降低了 M38 合金的腐蚀速度, 而且 Y 的作用好于 Ce。然而加 Y 和 Ce 均未改变 M38 合金的腐蚀动力学规律。Cr 和 Ti 向外扩散形成氧化物是反应的控制步骤, 从而决定了三种合金的动力学均遵从抛物线型规律。实验腐蚀气氛中的氧分压远高于硫分压, 因此氧化是主要过程。由于局部的热力学平衡, 尤其是腐蚀产物与基体的界面处, 随着氧分压的下降, 硫分压升高, 使最活泼的元素 Al 与 S 结合, 形成了内腐蚀区域中的 Al_2S_3 针。Al 在内腐蚀区域中的富集并与 S 结合降低了该处的硫分压, 在一定程度上阻止了 S 向内扩散, 使合金表层存在相应的屏蔽作用。

往 M38 合金中加 Y 和 Ce 并没有改变腐蚀产物的结构和组成物相。而腐蚀速度下降的主要原因是, Y 和 Ce 改变了腐蚀产物的形貌并使合金表面形成的氧化层更加致密。但 Y 和 Ce 的作用并不全同。结合 EDAX 和 EPMA 分析结果可见, 加 Y 使 M38 合金表面在腐蚀初期形成的 Al、Co、Ni 等氧化混合物层具有较好的致密性和保护性, 阻碍了 Cr 和 Ti 的向外扩散。Cr 和 Ti 只能通过初始氧化

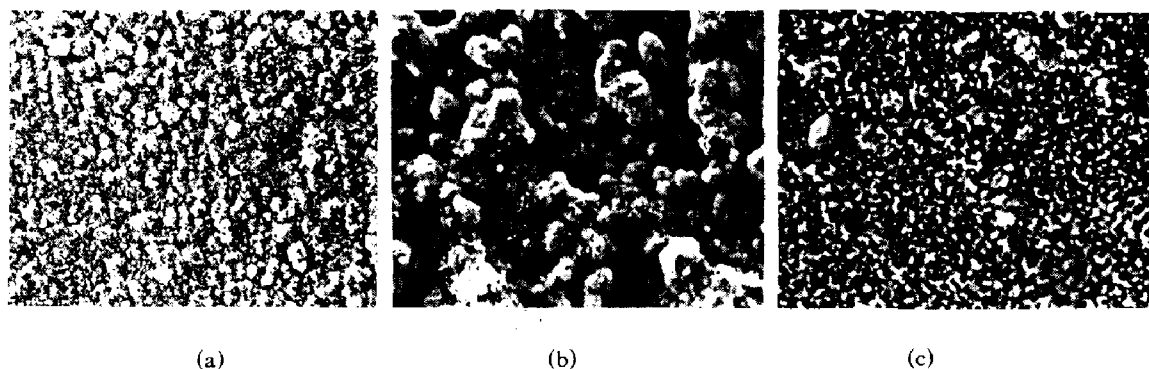


图 2 腐蚀产物的表面形貌($\times 455$)

(a)—M 38; (b)—M 38+Y; (c)—M 38+Ce

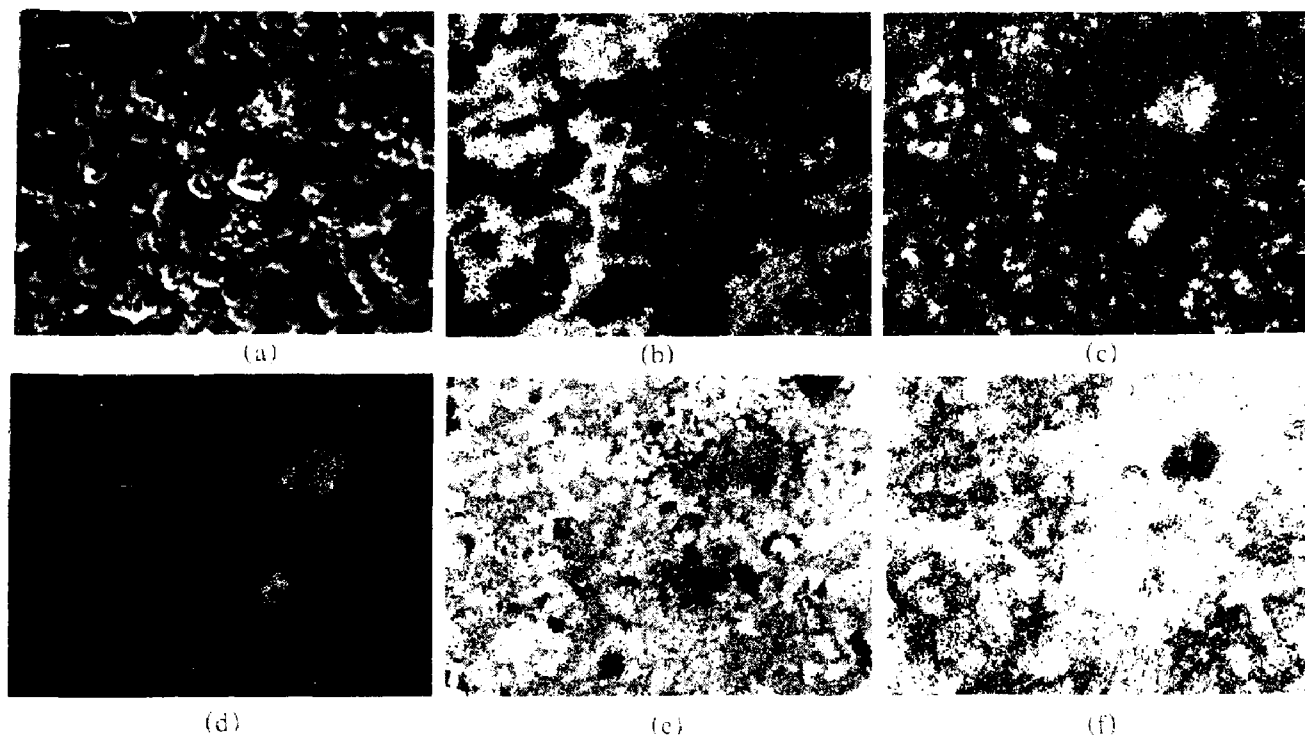


图3 M38+Y 合金腐蚀产物表面元素分布

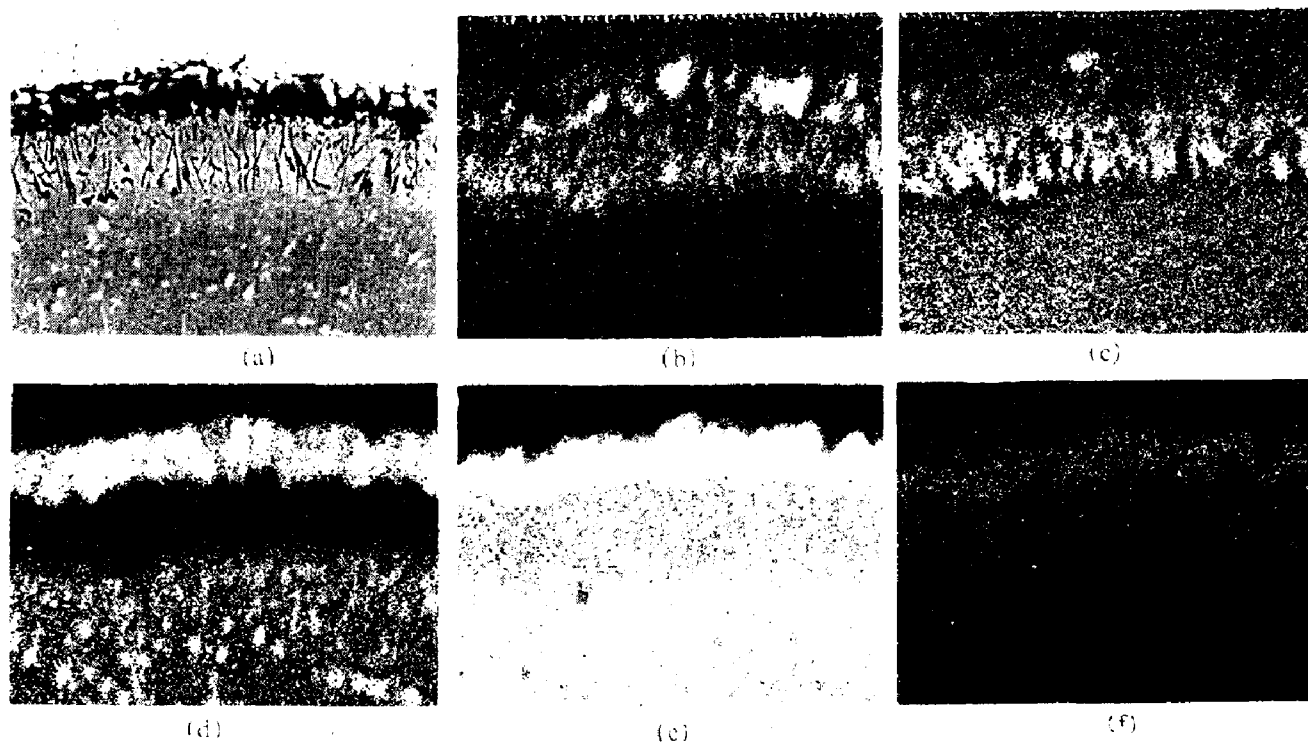
(a)—SEI, $\times 330$; (b)—Al; (c)—S; (d)—Y; (e)—Cr; (f)—Ti

图4 M38+Y 合金腐蚀产物断面元素分布

(a)—SEI, $\times 650$; (b)—S; (c)—Al; (d)—Ti; (e)—Cr; (f)—O

层中有缺陷的地方向外迁移,生成二者的氧化物颗粒并长大。Cr、Ti氧化物的不均匀生长使2号合金表面出现了各种元素不均匀分布的情况。Ce的加入则使M38合金表面 Cr_2O_3 和 TiO_2 混合氧化物层变得较为均匀和致密,从而改善了保护性。此外,加稀土能促进Cr、Ti、Al等合金元素的选择氧化。

图2中2号合金的表面有Y的硫氧化物存在。各种观察表明这种Y的硫氧化物在腐蚀产物表面的分布是极不均匀的,而且数量较少。其实腐蚀产物中也存在这种硫氧化物,只是由于Y加得很少,进一步确定其存在的位置非常困难。总之Y形成硫氧化物来抑制S向合金内迁移的作用非常微弱。文献[3]报道说Ce也能形成独立的硫氧化物,但我们的实验没有发现这种硫氧化物,这可能与Y和Ce在合金中的分布状态有关,须待进一步的观察证实。

3 结论

(1) 本文对比研究了M38、M38+0.04 wt.-%Y和M38+0.05 wt.-%Ce的三种铸造高温合金,在850℃和900℃以及 SO_2/O_2 等于2/1和1/4两种 $\text{SO}_2+\text{O}_2/\text{SO}_3$ 混合气氛中的腐蚀行为。查明三种合金的反应动力学均遵从抛物线型规律,Cr和Ti的扩散过程是反应的主要控制步骤;

(2) 加微量Y和Ce能提高M38合金抗混合气氛腐蚀的性能,Y的作用尤其优于Ce;

(3) Y和Ce均未改变M38合金腐蚀产物的结构和相组成,但明显改变了腐蚀产物的表面形貌。Y提高了合金腐蚀初期表面混合氧

化物层的致密性和保护性,由于Cr和Ti在局部突破形成氧化物颗粒并生长,使腐蚀产物表面出现了层次。而Ce使M38合金表面形成了较致密的 Cr_2O_3 和 TiO_2 氧化物层,提高了其保护性;

(4) 加Y合金表面形成了少量Y的硫氧化物,而加Ce合金表面却没有发现Ce的硫氧化物。

参考文献

- 1 李铁藩,段学章,浦以健.中国腐蚀与防护学报,1982,2: 27.
- 2 藤田利夫,柴田浩司.日本金属学会会报,1977,16: 231.
- 3 Seybolt A. Corros Sci., 1971, 11: 751, 199.
- 4 Francis J, Whitlow W. Corros Sci., 1965, 5: 701.
- 5 永井宏,村井照幸,三谷裕康.日本金属学会志,1978, 42: 756, 1138.
- 6 Vineberg E, Douglass D. Proc of 3rd JIM Int Symp Suppl to Trans. Japan Inst. Metals, 1983, 507.
- 7 Kvernes I. Oxid. Met., 1973, 6: 45.
- 8 Wood G, Baustead J. Corros. Sci., 1968, 8: 719.
- 9 Wood G. Werkstoffe und Korrosions, 1971, 6: 491.
- 10 Moosa A, Rothman S. Oxid. Met., 1985, 24: 133.
- 11 Kvernes I, Kofstad P. Trans. AIME, 1972, 3: 1511.
- 12 Saxena D, Prakash S, Mehta M, Saraswat I. Oxid. Met., 1987, 27: 127.
- 13 AD-733 465 Oxid and Hot Corros. of Ni-Cr and Co-Cr Base Alloys Containing Rare Earth Oxide Dispersion, 1971, RI30/326: 68.
- 14 Elliot P, Ross T. Werkstoffe und Korrosions, 1971, 22: 531.
- 15 齐慧滨,李铁藩.金属学报,1991,27(4): B106.