

表面施加含稀土氧化物薄膜 对 Fe25Cr 高温氧化的“活性元素效应”

齐慧滨 D. G. Lees¹ 何业东

(北京科技大学北京腐蚀与防护中心, 腐蚀、磨蚀与表面技术开放实验室 北京 100083)

(1 Manchester Materials Science Centre, University of Manchester and UMIST,

Grosvenor Street, Manchester, M1 7HS, UK)

摘要 研究了表面施加含有不同量 Y_2O_3 的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 薄膜对 Cr_2O_3 形成合金 Fe25Cr 在 $1000^\circ C$ 、 $10^4 Pa O_2$ 环境中高温氧化的作用。结果发现含 Y 氧化物薄膜明显降低了 Cr_2O_3 层的生长速度, 而且含 Y 复合氧化物薄膜的作用大于单一 Y_2O_3 薄膜。此时, Cr_2O_3 层表面形貌发生了较大的变化。间接证据表明 Cr_2O_3 的生长机制由阳离子向外扩散为主转变为阴离子向内扩散为主。通过表面施加含 Y 的氧化物薄膜产生了全面的“活性元素效应”。

关键词 氧化物薄膜 Fe25Cr 高温氧化 活性元素效应

学科分类号 TG172.82

“活性元素效应”(REE)是指向合金中添加少量活性元素(如稀土等)使得含 Cr 或 Al 合金抗氧化性能特别是氧化层附着性能得到显著改善的现象^[1,2]。虽然 REE 在材料中已得到广泛的应用,但对 REE 的作用机制尚未形成统一认识^[3,4]。有四种方式可以产生全部或部分 REE:(1) 活性元素(RE)作为合金元素添加到合金中(合金化);(2) RE 以氧化物颗粒弥散分布于合金中(ODS);(3) RE 经离子注入于合金表面;(4) RE 以氧化物涂层施加到合金表面。研究证实 RE 弥散氧化物的效果优于合金化^[5,6]。特别是在表面施加含 Y_2O_3 单一或与 Al_2O_3 复合的氧化物薄膜涂层(OTFC)可以使含 15%和 10%Cr(质量分数)的 NiCr 合金在 $1000^\circ C$ 空气中发生 Cr 的完全选择氧化^[7,8]。因此,表面施加含 RE 氧化物涂层是产生 REE 的基本条件,对其研究有助于深入了解 REE。本文采用电沉积-热解方法在 Cr_2O_3 形成合金 Fe25Cr 表面施加 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 单一或与 Y_2O_3 复合的 OTFC,研究 OTFC 随 Y_2O_3 含量的改变对 Fe25Cr 在 $1000^\circ C$ $10^4 Pa O_2$ 中恒温 and 循环氧化行为的影响,探索是否可产生全部或部分 REE 现象。

1 实验方法

实验材料: Fe25Cr, 化学成分为 24.49%Cr、0.018%C、<0.002%S、余 Fe(质量分数)。合金由纯金属氩气保护冶炼、铸造。铸锭热锻成直径 13 mm 的圆棒,在 $750^\circ C$ 空气中退火 5 h。之

• 国家自然科学基金、国家教委留学回国人员基金和金属腐蚀与防护国家重点实验室资助

收到初稿:1998-01-16, 收到修改稿:1998-02-02

后线切割成 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的试样. 试样表面用 SiC 砂纸磨到 1200# 并用 $1\text{ }\mu\text{m}$ 金刚石膏抛光. 清洗除油、干燥.

OTFC 制备: OTFC 制备过程与文献^[9]基本相同. 通过改变溶液中含 Y 盐的浓度获得含不同 Y_2O_3 的 Cr_2O_3 或 Al_2O_3 复合薄膜. 改变沉积电压、

电流密度及时间可控制沉积膜的厚度和均匀性. 沉积试样在低温下处理一段时间以使有机物转化为氧化物. OTFC 的理想状态是没有宏观和微观缺陷, 而且尽可能厚. OTFC 典型形貌如图 1 所示. 然而很难沉积出没有缺陷的单一 Cr_2O_3 薄膜, 原因是含有单一 Cr 盐的溶液具有较高的电导率. 此外, 样品边缘及电极夹附近的 OTFC 也没有其它部位那样均匀. 本研究中 OTFC 厚度采用 Telystep 测量, 在 $0.1 \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 范围内. 复合 OTFC 成分用 QNMS (定量二次离子质谱仪) 测定, 成分见表 1.

Table 1 The dependence of the composition of deposited oxide films on the constitution of depositing solutions identified by QNMS

Substance	Cr or Al / Y (atomic ratio) in solutions and films			
Solution	3Cr/1Y	1Cr/1Y	1Cr/3Y	1Al/1Y
Deposited oxide	4Cr/1Y	2Cr/1Y	1.5Cr/1Y	3.6Al/1Y

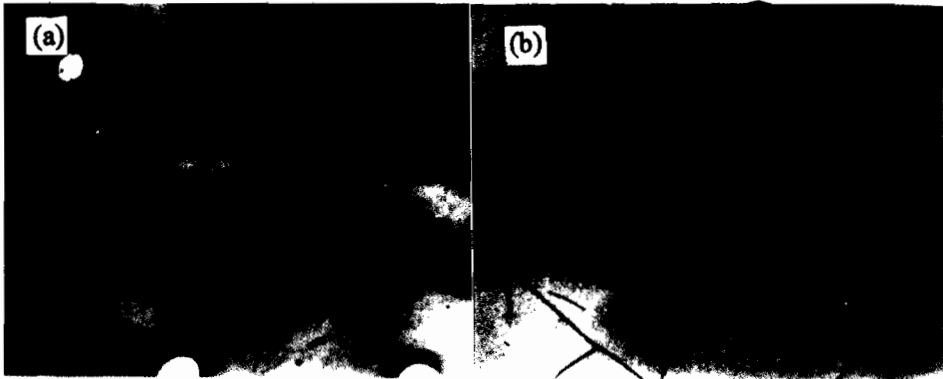


Fig. 1 Surface morphologies of the deposited oxide films by means of an electrical deposition
(a) $(\text{Cr}+\text{Y})_2\text{O}_3(2\text{Cr}/1\text{Y})$, depositing for 15 s; (b) $(\text{Cr}+\text{Y})_2\text{O}_3(2\text{Cr}/1\text{Y})$, depositing for 60 s

氧化动力学采用一种压力法装置测量, 基本原理及特性参见文献^[10], 精度为 $\pm 0.01\text{ mg}$. 氧化温度 $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 氧化环境 10^4 Pa O_2 . 循环氧化时高温加热 1 h, 室温冷却 15 min.

用 SEM、EDX 及 XRD 观察与分析了氧化产物. 由于沉积了含有 Y_2O_3 涂层试样的氧化层非常薄而脆, 不宜采用封镶进行断面观察与分析, 本研究采用了一种球磨机局部打磨氧化层表面, 获得“火山口”(crater)似的磨面, 以便对氧化层纵向观察与分析.

2 实验结果

2.1 氧化动力学

2.1.1 恒温氧化 图 2 恒温氧化动力学结果表明, 氧化动力学类似抛物线或指数更高的规律. 无涂层和沉积单一 Cr_2O_3 薄膜试样的氧化增重曲线出现了跳跃, 是典型的氧化层与基体分离、开裂和自修复行为所致. OTFC 最突出的效果是含 Y 涂层大幅度降低了 Cr_2O_3 层的

生长速度. 其中效果最显著的是 $(Al+Y)_2O_3$ ($Al/Y=3.6/1$) 复合涂层, 氧化 24 h 的增重仅是无涂层试样的 1/7; 单一 Y_2O_3 涂层的效果小于复合涂层; Al_2O_3 涂层仅在氧化初期对增重起到了轻微的抑制作用; Cr_2O_3 单一薄膜的作用亦不明显. 从稳定氧化阶段的抛物线速度常数(表 2)可见, 含 Y 各类涂层差别甚微. 此外, $(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=2/1$) 涂层的结果显示厚膜(沉积 60 s)的作用大于薄膜(沉积 15 s), 尽管厚膜存在一些裂纹.

Table 2 The isothermal oxidation parabolic rate constants of Fe25Cr with or without various deposited thin oxide films at 1000°C in 10^4 Pa O_2

Alloy + Thin oxide films	Parabolic rate constants/ $g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$
Uncoated Fe25Cr	3.31×10^{-11}
Coated with Al_2O_3	3.15×10^{-11}
Coated with Cr_2O_3	8.28×10^{-12}
Coated with Y_2O_3	9.43×10^{-13}
$(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=4/1$)	9.33×10^{-13}
$(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=2/1$)	4.94×10^{-13} ; 3.03×10^{-13} (*)
$(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=1.5/1$)	4.45×10^{-13}
$(Al+Y)_2O_3$ ($Al/Y=3.6/1$)	3.99×10^{-13}

* Rate for the specimen deposited for a longer time, 60 s; the other for 15 s only

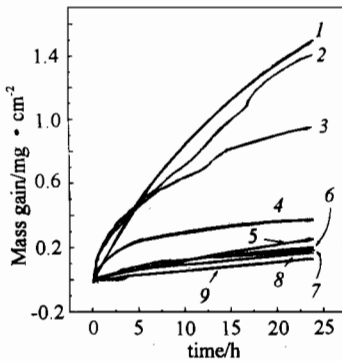


Fig. 2 Isothermal oxidation kinetics of Fe25Cr with or without various oxide thin film coatings at 1000°C in 10^4 Pa oxygen

1 Al_2O_3 , 2 uncoated Fe25Cr, 3 Cr_2O_3 ,
4 Y_2O_3 , 5 $(4Cr+Y)_2O_3$, 6 $(2Cr+Y)_2O_3$,
7 $(1.5Cr+Y)_2O_3$, 8 $(3.6Al+Y)_2O_3$,
9 $(2Cr+Y)_2O_3$, 60 s

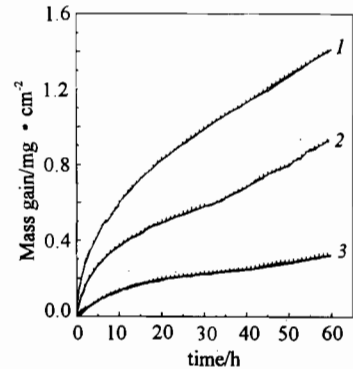


Fig. 3 Thermal cyclic oxidation kinetics of Fe25Cr and Fe25Cr coated with $(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=2/1$) and Y_2O_3 films for the cyclic process consisting of heating at 1000°C for 60 min and cooling at room temperature for 15 min in 10^4 Pa oxygen. 1 uncoated Fe25Cr, 2 coated with Y_2O_3 , 3 coated with $(Cr+Y)_2O_3$

2.1.2 循环氧化 循环氧化实验选择了 Y_2O_3 和 $(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=2/1$) 两种涂层与基体合金对比. 60 个循环的结果(图 3)显示这两种涂层均显著降低了 Fe25Cr 增重, 同样复合涂层的作用大于单一 Y_2O_3 . 值得指出的是本研究采用测量动力学的压力法不同于一般的热重法, 它所记录的循环氧化增重是试样所消耗的氧量, 是样品的净增重, 因此曲线总是上升的; 而热重法却不易准确测量循环氧化的增重, 原因是循环氧化过程中氧化层常常出现剥落.

2.2 氧化层组成与形貌

2.2.1 氧化层组成 XRD 分析确定所有试样氧化层组成基本相同, 主要物相是 Cr_2O_3 , 还含有少量的 FeCr_2O_4 尖晶石。

2.2.2 氧化层形貌 施加 OTFC 后合金氧化层形貌发生了较大的改变. 图 4 是 Fe25Cr 恒温氧化 24 h 的氧化层, 较厚而且凹凸不平. 氧化层在冷却过程中发生了较强烈的剥落. 根据图 2 的动力学结果可断定氧化层在高温过程中就发生了开裂或剥落。

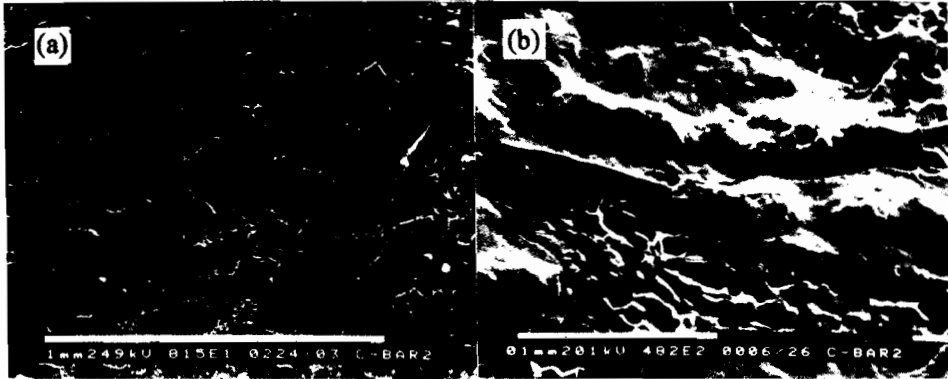


Fig. 4 SEM secondary electron images of the scale formed on Fe25Cr after oxidation at 1000°C for 24 h in 10^4 Pa O_2

(a) General morphology; (b) The local area where the scale cracked and fell off, exposing the substrate with oxide grain imprints

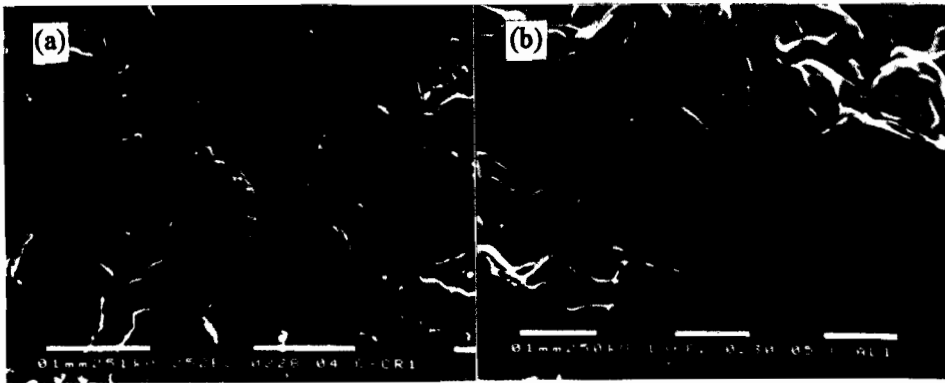


Fig. 5 SEM secondary electron images of the scales formed on Fe25Cr coated with Cr_2O_3 or Al_2O_3 thin films after oxidation at 1000°C for 24 h in 10^4 Pa O_2

(a) Specimen coated with the singular Cr_2O_3 coating, showing the uneven and partially spalled scale, (b) Specimen coated with the singular Al_2O_3 coating, showing the fractured scale and the smooth substrate

图 5a 是沉积单一 Cr_2O_3 涂层试样的氧化层形貌, 其特征与 Fe25Cr 相似, 只是氧化层的剥落比 Fe25Cr 轻. 沉积 Al_2O_3 单一涂层试样的氧化层(图 5b)呈现出“褶皱”(buckles), 表明氧化层发生了高度蠕变. 在冷却过程中 1/3 的氧化层在很短的时间内就剥落掉了. 氧化层剥落后基

体非常平整,这可能意味着氧化层与基体的分离在高温下就已经发生了,使得气相传质在氧化层生长中发挥着重要作用.图 6 显示的是沉积单一 Y_2O_3 薄膜试样的氧化层,其形貌特征与上述结果明显不同.氧化物颗粒非常小(图 6a).由于沉积的 OTFC 在试样边缘处不均匀(电沉积的“边缘效应”),使得氧化层在边缘处的形貌略显不同,呈现小的凸起.图 6b 显示的是两种形貌的过渡区,二者无本质差别.

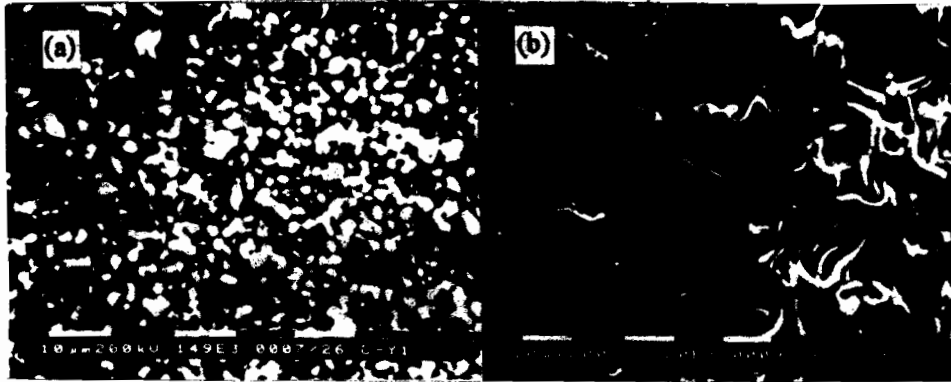


Fig. 6 SEM secondary electron images of the scale formed on Fe25Cr coated with the Y_2O_3 thin film after oxidation at 1000°C for 24 h in 10^4 Pa O_2

(a) Fine oxide grain morphology; (b) The transition area being full of ridges near the edge of the specimen

沉积复合 OTFC 试样的氧化层形貌有如下特征:(1) 氧化层绝大部分致密、完整、与基体附着良好,晶粒细小(图 7a, 7b);(2) 在短时间(15s)沉积 $(Cr+Y)_2O_3$ OTFC 试样的局部表面出现了不均匀氧化(图 7c, 7d),但只是在沉积 $Cr/Y=4/1$ 膜试样的局部表面产生了类似无涂层 Fe25Cr 上剥落的厚膜(图 7d);(3) 沉积 $(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=2/1$) 60s

(图 7e)与 15s(图 7c)的结果不同,前者整个试样表面氧化产物颗粒细小,无粗大氧化物颗粒形成;(4) 沉积 $(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=2/1$) 60s 和 $(Al+Y)_2O_3$ ($Al/Y=3.6/1$) 薄膜的试样由于氧化增重非常少,氧化层很薄,刻印着涂层中局部出现的裂纹(图 7e, 7f),这种印迹的保留可能反映着传质机制的改变,即新氧化物由在外表面形成转变为在外表面以下形成.

2.2.3 活性元素的分布 图 8 是沉积 Y_2O_3 薄膜试样氧化层上的“火山口”,由“火山口”底部到顶部用 EDX 进行了成分分析.从表 3 的分析结果可见 Y 在氧化层中均有分布,但在外界面最为富集. Hou 等^[11]也发现过初始沉积 CeO_2 在氧化层/气体界面处富集.结合上述薄膜涂层裂纹印迹保留的结果有理由认为氧化层的生长方向发生了转变.

3 讨 论

基于上述结果及作者的相关工作^[7,8],可以认为表面施加含稀土 OTFC 可以有效的产生

Table 3 The EDX analysis results along the inside slope of a crater on the scale formed on the Y_2O_3 coated specimen oxidized at 1000°C for 24 h in 10^4 Pa O_2

	Fe	Cr	Y
A	75.28	24.72	—
B	59.51	40.26	0.24
C	22.66	74.82	2.53
D	7.04	89.89	3.07

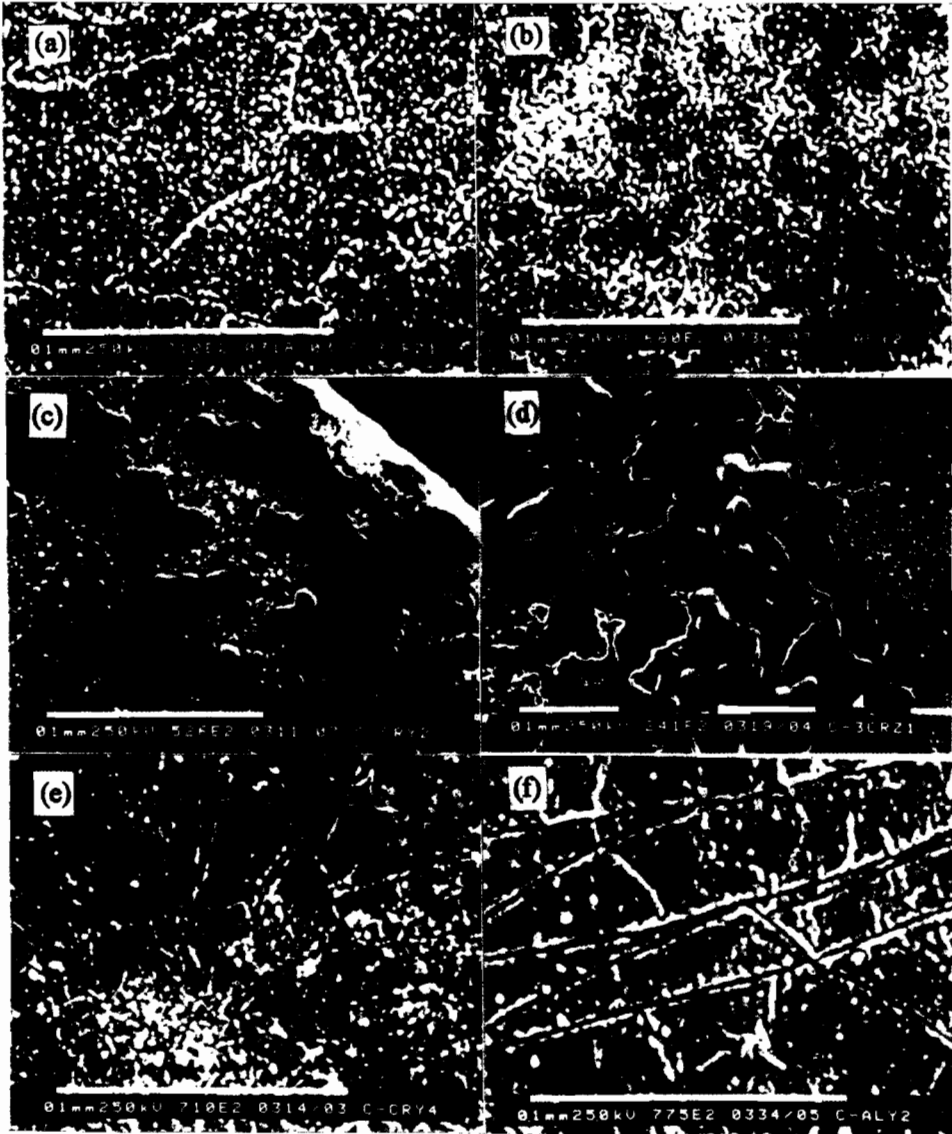


Fig. 7 SEM secondary electron images of the scales on Fe25Cr coated with various multi-component oxide films after isothermal oxidation at 1000°C in for 24 h 10^4 Pa O_2

- (a) Dense scale on the $(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=4/1$) coated specimen; (b) $(Al+Y)_2O_3$ ($Al/Y=3.6/1$) coated specimen; (c) Oxide nodules formed at the corner on the specimen coated with $(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=2/1$) deposited for 15 s; (d) Locally spalled scale on the same specimen as in (a); (e) The trace of cracks in the deposited oxide film on the scale formed on the specimen coated with $(Cr+Y)_2O_3$ ($Cr/Y=2/1$) deposited for 60 s; (f) Showing the similar trace on the same specimen as in (b)

REE. 已提出大量模型解释 REE, 主要集中在三方面: (1) 初期保护性氧化层的形成, 即初始过渡阶段选择氧化行为; (2) 氧化层生长; (3) 氧化层与基体的附着性. 值得强调的是无论 RE 处于何种状态, 其作用机制应该是一致的. 统一理论的基础应建立在能够产生 REE 最基本的条

件上. 在产生 REE 的 4 种方式中, 作者认为“表面”和“活性元素氧化物”是最基本的条件. 这一认识至为重要, 以此作为判据, 就能断定仅建立在 RE“体效应”及“单质”前提的模型是不合理的. 下面将结合实验结果分别讨论 RE 在上述三方面的作用.

3.1 初期氧化的 REE

有工作表明以金属添加的 RE 在初期氧化阶段的作用较弱, 认为 RE 在初期氧化阶段是以氧化物的形式发挥作用的^[12]. 这一结论是合理的, 即使 RE 是以金属的形式加入到合金中, 由于 RE 具有的活性, 在它们发挥任何作用之前已先于其它合金成分变成了氧化物.

迄今为止, 在解释 RE 促进 Cr 选择氧化方面, Stringer 等人^[13]提出的模型最具说服力. 模型认为合金表面的弥散 RE 氧化物颗粒起着促进氧化物形核的作用并减小了氧化物晶核间距, 从而在合金表面形成了晶粒细小的氧化物. 这一作用缩短了暂态氧化过程, 使得发生完全选择外氧化的临界 Cr 含量减少. 根据这一模型, RE 仅起物理作用, 与 RE 的化学特性无关, 亦即任何稳定质点都应起相同作用. 然而事实并非如此, 因此必然有其它因素在发挥作用. 事实上在暂态氧化阶段合金中所有组分的氧化物都会形核并长大. 作者认为保持氧化层细晶结构和抑制贵组分氧化物形成可能起着重要作用. 虽然 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 颗粒同样能够促进氧化物形核, 但当它们与氧化层结合后, 无助于保持氧化层的细晶结构以及抑制贵组分氧化物形成, 而 RE 恰恰能起到这样的作用. 这或许反映了 RE 作用的本质.

3.2 氧化层生长的 REE

对于 Cr_2O_3 层的生长 OTFC 最突出的作用是显著降低了其生长速度, 而生长机制的改变和氧化层细晶结构的保持均与此相关.

“偏聚”(segregation)理论自提出后得到了广泛的重视^[14~17]. 一般认为沿晶“短路扩散”控制着氧化层的生长^[4]. 偏聚理论认为 RE 离子偏聚在 Cr_2O_3 层的晶界处, 阻滞了 Cr 向外传质, 从而使氧化机制转变为传质更慢的 O 向内扩散. 根据这一理论, 可以认为 RE 离子不仅封堵了垂直方向的晶界, 阻断了金属离子向外的短路扩散通道, 而且封堵了氧化层/基体界面, 干扰金属离子从金属相向氧化物相的扩散并阻止 S 在该界面的聚集. 大尺寸 RE 离子偏聚抑制了所有阳离子的扩散. 因此“偏聚理论”既可解释氧化层生长机制的改变, 也可解释 RE 抑制贵金属氧化物在氧化层外部形成的作用. 而氧化层的细晶结构则是氧化层生长速度减慢及 RE 在晶界偏聚阻碍晶粒生长的直接结果. 此外, 偏聚理论能解释为什么 RE 表面掺杂具有与在合金中整体加入相同的效果.

1000°C Cr_2O_3 中氧的扩散系数比 Cr 的低 5 个数量级^[7, 18]. 因而, 如果阳离子扩散完全被抑制, 氧化层的生长由氧扩散控制, 那么根据 Wagner 理论氧化速度也应降到同样水平. 然而

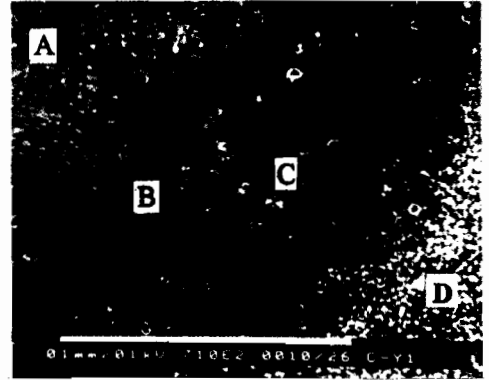


Fig. 8 SEM secondary electron image of the crater created on the scale formed on the Y_2O_3 coated specimen oxidized at 1000°C for 24 h in 10^4 Pa O_2 , illustrating the positions analysed by EDX across the scale

表 2 的动力学结果显示 OTFC 仅使反应速度下降了 2 个数量级. 这可能意味着阳离子沿晶扩散并未得到完全抑制. 此外值得提及的是当快速扩散途径被阻断后, 体扩散的作用将变得明显. 再者晶界处掺杂 RE 将会促进氧的扩散. 这三种因素将导致氧化速度下降的程度低于由扩散系数预测的结果. 动力学结果还显示复合 OTFC 作用大于单一 Y_2O_3 膜. 文献^[6]也报道了类似的结果. 这可能与掺杂氧化层的细晶结构有关. RE 掺杂将增大晶界密度, 因而会促进氧向内迁移. 使增重加大. 图 5b 显示施加单一 Al_2O_3 涂层的氧化层发生了明显的蠕变. 这一现象与降低氧分压对 Cr_2O_3 层的影响极为相似^[19, 20]. Cr_2O_3 的形变能力随氧分压下降显著增加. 原因是 Cr_2O_3 是在金属/氧化层界面是金属过剩半导体, 而 Cr_2O_3 的蠕变由 O 的空位(少数缺陷)扩散控制. 降低环境的氧分压将增加氧化层中的氧空位浓度. 类似地, 缺陷浓度更低的 Al_2O_3 结合到 Cr_2O_3 中将不利于 O 的传质, 因而使氧空位数增加. 氧化层所有与扩散相关的特性, 如蠕变、烧结、晶粒生长都会因此加强.

3.3 氧化层附着性的 REE

氧化层附着性的改善应该是 REE 诸多作用的综合结果. 氧化层生长机理的改变和细晶结构的保持是 REE 最基本的两个方面. 作者认为导致这两方面的原因与氧化层附着性改善的原因应该是相同的. 已提出的解释 RE 改善氧化层附着性的机制有: a. 生长机制改变; b. 氧化层塑性提高; c. 过渡层形成; d. 钉扎效应; e. 空位沉积; f. 化学键改善; g. 有害元素清除等模型^[4]. 基于“表面”和“活性元素氧化物”这两个产生 REE 最基本的条件可断定与表面施加含 RE OTFC 作用有关的只可能是 a、b、g 三种机制. 氧化机理的改变降低了氧化层生长速度, 因而相同条件下氧化层中的应力水平下降, 薄氧化层因热震而产生的失配应变能亦减小. 此外阳离子向外迁移的抑制减少了金属空位向氧化层/合金界面的注入. 然而由于阳离子扩散不能完全被抑制, 在氧化层/合金界面出现空洞是不可避免的^[21]. 同时, 细晶结构的保持无疑将改善氧化层的力学性能. Bennett 等^[22]证实 RE 提高了氧化层剥落开始的厚度“门槛”值. 细化晶粒提高力学性能是金属和陶瓷材料中一种普遍现象. 研究证实 S 在氧化层/合金界面的偏聚对氧化层附着性有害^[23-25]. 而在本研究中未发现 S 的存在, 这可能与所采用的 EDX 和 QNMS 灵敏度不足有关. 偏聚的 S 来源于反应消耗的合金部分. 如果氧化层的生长减慢, 那么在相同的氧化时间内偏聚在氧化层/合金界面处 S 的数量就会相应减少, 因而其危害也就降低了. 按照 Pint 的观点^[21], RE 在氧化层/合金界面处的存在提高了界面能, 阻止了 S 在此处的偏聚. 问题是 S 去了哪里? 随着反应的进行, S 的数量不断增加, 只要不被均匀地固定, 其危害就无法去除. 因此, 有必要进一步研究 S 的作用. 正如 Moon 的建议^[4], 需要小心改变 S 和 RE 的含量, 仔细确定氧化层和基体结构及成分的变化.

4 结 论

通过电化学方法在 Cr_2O_3 形成合金 Fe25Cr 表面施加含稀土 OTFC 产生了完全的 REE. 含 Y 的 $(Cr+Y)_2O_3$ 和 $(Al+Y)_2O_3$ 复合涂层的作用大于单一 Y_2O_3 涂层. 提出“表面”和“活性元素氧化物”是产生 REE 最基本的条件; 氧化层生长机理的改变和氧化层细晶结构的保持是 REE 最基本的表现, 其它现象均与此相关. 认为在解释暂态氧化过程和稳态氧化过程 REE 诸多现象时应存在一个统一的机制. 本研究结果支持“非均匀形核模型”和“偏聚理论”.

参考文献

- 1 Griffiths W T, Pfeil L B. U. K. Patent No. 459848, 1937
- 2 Pfeil L B. U. K. Patent No. 574088, 1945
- 3 Whittle D P, Stringer J. Philos Trans R Soc London, 1980, A295:309
- 4 Moon D P. Materials Science and Technology, 1989, 5:754
- 5 Whittle D P, Dahshan, Stringer J. Corros. Sci., 1977, 17:879
- 6 Kingsley L M, Stringer J. Oxidation of Metals, 1989, 32:371
- 7 He Y D, Stott F H. Corros. Sci., 1994, 36:1869
- 8 何业东, 陈春红, 齐慧滨, 朱日彰. 中国腐蚀与防护学会建会十五周年年会论文集, 1994, 69
- 9 齐慧滨, 袁海顺, 何业东, 朱日彰. 金属学报, 1996, 32:397
- 10 Skeldon M, Calvert J M, Lees D G. Oxidation of Metals, 1987, 28:109
- 11 Hou P Y, Stringer J. Materials Science and Engineering, 1987, 87:295
- 12 Whittle D P, Dahshan M E, EI, Stringer J. Corros. Sci., 1977, 17:879
- 13 Stringer J, Wilcox B A, Jaffee R I. Oxidation of Metals, 1972, 5:11
- 14 Cotell C M, Yurek G J, Hussey R J, Mitchell D F, Graham M J. J Electrochem Soc, 1987, 134:1871
- 15 Yurek G J, Przybylski K, Garratt—Reed A J. J Electrochem Soc, 1987, 134:2643
- 16 Przybylski K, Yurek D J. Mater Sci Forum, 1989, 43:1
- 17 Cotell C M, Yurek G J, Hussey R J, Mitchell D F, Graham M J. Oxidation of Metals, 1990, 34:173
- 18 Pint B A, Garratt—Reed A J, Hobbs L W. Materials at High Temperatures, 1995, 13:1
- 19 Lillerud K P, Kofstad P, J Electrochem Soc, 1980, 127:2397
- 20 Kofstad P, Lillerud K P, J Electrochem Soc, 1980, 127:2410
- 21 Pint B A. Oxidation of Metals, 1996, 45:1
- 22 Bennett M J, Tuson A T. "Improved High Temperature Oxidation Behaviour of Alloys by Ion Implantation", UKAEA Report, No. AERE-R13309, Harwell Laboratory, 1988
- 23 Funkenbusch A W, Smeggil J G, Bornstein N S. Metall Trans, 1985, A16:1164
- 24 Smeggil J G, Funkenbusch A W, Bornstein N S. Metall Trans, 1986, A17:923
- 25 Lees D G. Oxidation of Metals, 1987, 27(1/2):75

EFFECT OF SURFACE-APPLIED RARE EARTH CONTAINING THIN OXIDE FILMS ON HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF Fe₂₅Cr

QI Huibin, D. G. Lees¹, HE Yedong

*(Beijing Corrosion and Protection Centre, Laboratory for Corrosion-Erosion
and Surface Technology of MMI, University of Science and Technology, Beijing 100083)*

*(1 Manchester Materials Science Centre, University of Manchester and UMIST,
Grosvenor Street, Manchester, M1 7HS, UK)*

ABSTRACT The effects of surface-applied Cr₂O₃ and Al₂O₃ thin oxide films containing various concentrations of Y₂O₃ on the high-temperature oxidation behaviour of an ordinary Cr₂O₃ former, Fe₂₅Cr, have been studied at 1000°C in 10⁴ Pa oxygen. The thin oxide films with Y₂O₃ gave rise to a great decrease in the growth rate of the Cr₂O₃ scale and the effect of multi-component films was stronger than the single Y₂O₃ film. The morphology of Cr₂O₃ scales changed apparently. The indirect evidences showed that the growth mechanism of the Cr₂O₃ scale converted from predominantly cation diffusing outwards to predominantly anion diffusing inwards. A full reactive element effect (REE) has been developed by the surface-applied thin oxide films with yttrium.

KEY WORDS thin oxide film, Fe₂₅Cr, oxidation, reactive element effect