

PdY/FeCrAl 复合丝材的界面结构和扩散

胡 新¹, 李 明², 宁远涛³, 杨桂生¹, 张文莉¹

(1. 昆明冶金高等专科学校 冶金材料学院, 昆明 650033; 2. 中铝昆明铜业有限公司, 昆明 650502;
3. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘 要: 制备了一种以 FeCrAl 合金为芯层、PdY 合金为覆层的复合材料丝材。用金相显微镜、X 射线衍射仪和电子探针仪观察、分析了复合丝材在 850℃ 大气退火不同时间后的界面结构和界面扩散。由于各元素的扩散和相互作用, 界面层中有 3 种新相生成, 新相对各元素的界面扩散有很大的影响。Fe、Cr、Al、Pd 的扩散层深度 ξ 和退火时间 t 遵循如下关系: $\xi = k \cdot \sqrt[3]{t}$ (k 是元素的扩散速度常数)。

关键词: 复合材料; 界面结构; 界面扩散

中图分类号: O521.2⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)02-0010-05

Interface Structure and Diffusion of PdY/FeCrAl Composite Wire

HU Xin¹, LI Ming², NING Yuantao³, YANG Guisheng¹, ZHANG Wenli¹

(1. Faculty of Metallurgy and Material, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China; 2. Chinalco Kunming Copper Co. Ltd., Kunming 650502, China; 3. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: A PdY/FeCrAl composite wire was prepared. After heating the composite wire in atmosphere at 850℃, its interface structure and interface diffusion were observed and analyzed by the metallographic microscope, X-ray diffraction and electron probe. Owing to the elemental diffusion and interaction, three new phases were appeared in the interface, which greatly influence on the elements diffusion. The relationship of the diffusion layer depth (ξ) of Fe, Cr, Al and Pd with the heating time(t) obeys the following rule: $\xi = k \cdot \sqrt[3]{t}$ (k is the diffusion constants of the elements).

Keyword: composite; interface structure; interface diffusion

在氨氧化制备硝酸的生产过程中, 铂合金网作为催化剂, 在 0.10~1.01 MPa(1~10 大气压)、800~900℃ 的范围内长期使用。在此过程中, 铂合金中的 Pt、Pd、Rh 均会生成挥发性氧化物而导致铂合金网失重^[1-2], 产生损耗。损耗中的挥发性氧化物主要是 PtO₂。为了回收损失的铂, 降低了生产成本, 最有效的方法是在催化网下面直接安装用直径 $\Phi 0.09$ mm 的钯合金丝编织的捕集网^[3]。捕集网中的钯能将 PtO₂ 还原为铂, 铂沉积在捕集网上和钯合金化后, 形成固溶体, 损失的铂因此而得到回收^[4-5]。

研究表明^[5], 捕集网回收铂的反应在钯合金丝

材的表层进行, 表层钯含量对回收效率起决定作用, 而合金芯部成分变化不大, 只起支撑作用。鉴于 FeCr₂₂Al₅ 合金(以下简称 FeCrAl)有较好的高温抗氧化性和高温强度, 在氨氧化生产中一直被用作支撑网, 因此考虑用它作为芯部合金, 而用添加少量钯的 PdY_{0.5} 作为覆层合金, 来制备复合材料丝材, 生产捕集网, 以达到节约贵金属、降低生产成本的目的。因为捕集网在高温下使用, 必须考虑覆层合金和芯层合金各组元的界面扩散和因此而产生的界面结构等问题。本文报道了在高温大气中 PdY/FeCrAl 复合丝材的界面扩散和界面结构的初步研究结果。

1 实验方法

1.1 复合材料的制备

选择纯度 99.95%Pd 粉和 99.5%的 Y, 按 $\text{PdY}_{0.5}$ 合金的名义成分配料。合金料经压成块状后, 在真空和氩气保护下熔炼成锭, 然后制成内径略小于 FeCrAl 合金棒材直径的管坯, 用机械方法将 FeCrAl 合金导入 PdY 合金管坯中。经选择合理的锻压、轧制和拉拔等加工工艺, 制成供实验所需要的复合丝材。经化学分析, PdY 合金 Y 含量仅为 0.2%。合金中 Y 名义成分和实际成分的差异是由于熔炼过程中的损失造成的。复合材料中 FeCrAl 合金约占 30%(体积比)。

1.2 界面结构和扩散的测定

取直径 $\Phi 2.0 \text{ mm}$ 的 PdY/FeCrAl 复合丝材, 在 850°C 的大气中退火不同的时间。样品经镶嵌、磨

抛、侵蚀(仅侵蚀芯层 FeCrAl)后, 在金相显微镜下观察界面显微组织; 用 D/MAX-313 型 X 射线衍射仪分析界面处的物相组成; 用 EPMA-1600 型电子探针仪对界面处进行线扫描分析。

2 结果和讨论

2.1 界面形貌和结构

PdY/FeCrAl 复合丝材在高温大气退火过程中, 芯层的 Fe、Cr、Al 和覆层的 Pd、Y 之间必然要发生相互扩散。Fe、Cr、Al 向覆层扩散, 而 Pd、Y 向芯层扩散, 在芯层和覆层之间生成一个界面层。图 1 是复合丝材在 850°C 退火不同时间的界面显微组织图。由图 1 可见, 短时退火, 界面层宽度窄, 并且界面有白色颗粒物形成。随退火时间的延长, 界面层宽度增大, 同时晶界处的白色颗粒物长大为柱状, 晶内也有白色颗粒物生成。

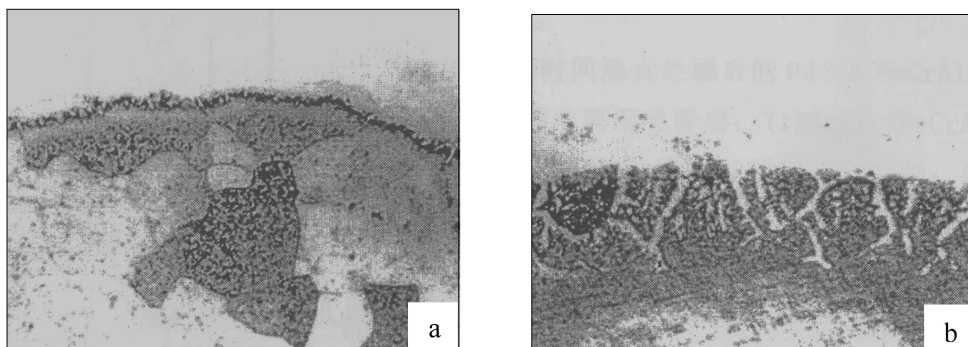


图 1 复合丝材 850°C 退火不同时间的界面显微组织(300 $\times$)

Fig.1 The interface microstructure (300 $\times$) of the composite wire heated at 850°C for different time
(a. 1 h; b. 64 h)

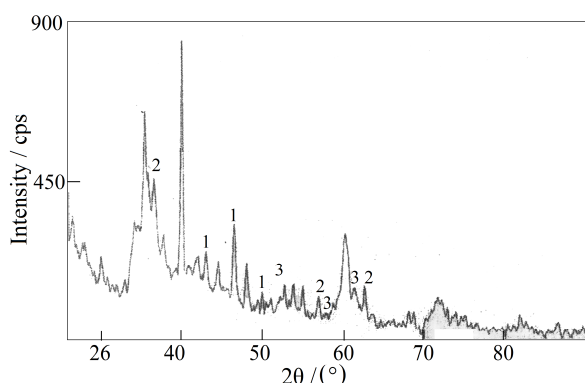


图 2 850°C 退火 64 h 的复合丝材界面的 X 射线衍射图

Fig.2 The XRD pattern in interface of the composite wire heated at 850°C for 64 h
(1. Al_3Pd_2 ; 2. FeCr_2O_4 ; 3. Y_2O_3)

图 2 是复合丝材经 850°C 退火 64 h 的界面层的 X 射线物相分析图。界面层中存在的元素除 Fe、Cr、Al、Pd、Y 外, 还有 O。界面中 O 的来源途径有 2 个, 一是 O 沿复合界面的扩散, 二是 O 沿覆层 PdY 合金晶界的扩散。图 2 中仅标注了界面层中出现的新相。在界面层显微组织图中出现的白色柱状物和颗粒物是 Al_3Pd_2 , 此外, X 射线也探测到了界面有 FeCr_2O_4 和 Y_2O_3 的生成。

2.2 界面层中各元素的分布和扩散

图 3 是退火的复合丝材的界面层中各元素的线扫描图。从图 3 可见, Fe、Cr、Al 向覆层扩散, Pd 向芯层扩散, 它们在界面中生成了明显的扩散层, 而 Y 在界面中无明显的扩散, 仅在界面覆层合金一侧形成一个很小的扩散峰。除 Y 以外, 各元素在界

面层中含量分布不是连续下降的,出现了峰值。这从另一个侧面证明了各元素之间在界面层中发生相

互作用,有新相生成。

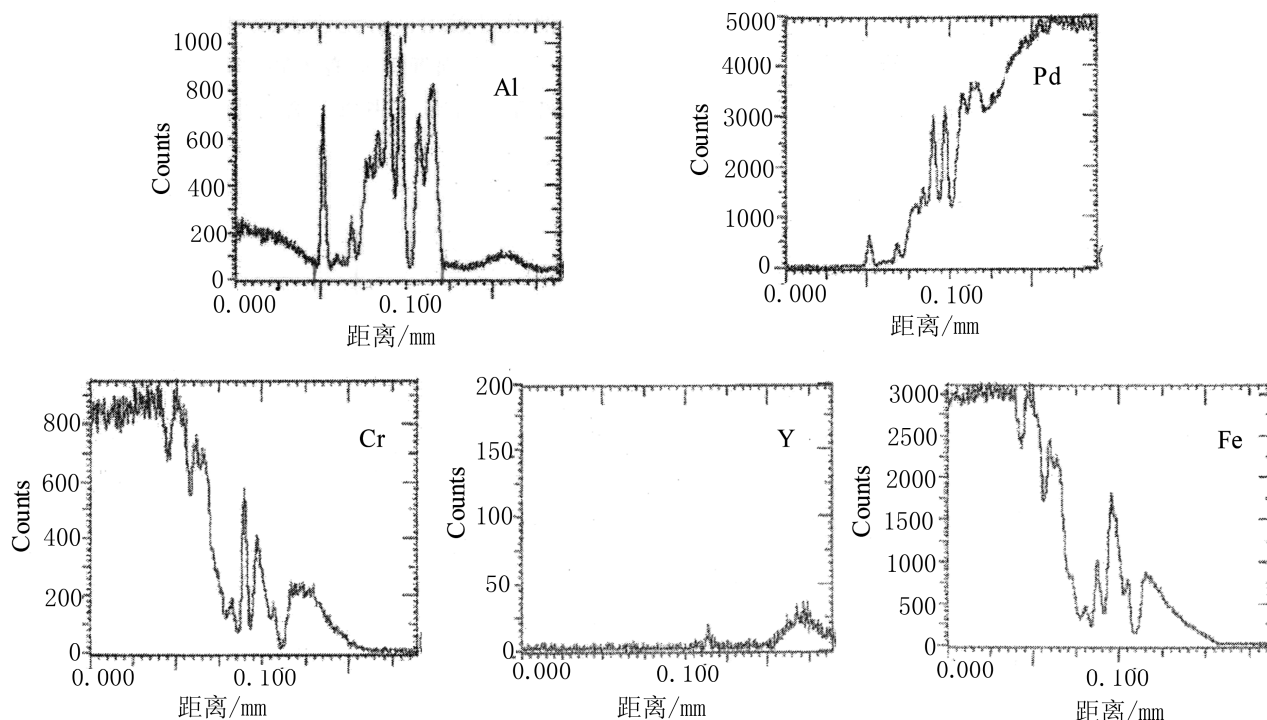


图 3 850℃退火 64 h 的复合丝材界面的各元素线扫描图

Fig.3 The element line scanning in interface of the composite wire heated at 850℃ for 64 h

Y 在界面中无明显扩散固然与覆层合金中 Y 含量低有关,但更为重要的是 Y 是稀土元素,原子尺寸较大,会富集于 PdY 合金晶界上。在高温大气退火过程中,富集于晶界处的 Y 发生内氧化,生成 Y_2O_3 (见图4)。偏聚于晶界的稀土氧化物具有降低空位迁移率,阻碍原子扩散的作用^[6]。这也是 Y 富集在界面覆层 PdY 合金一侧并形成一个很小的峰值的根本原因。

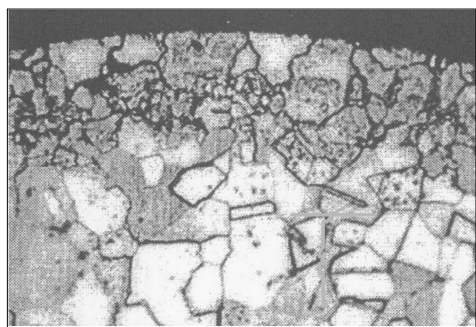


图 4 复合丝材 850℃退火 8 h 的内氧化(300×)

Fig.4 Internal oxidation of the composite wire heated at 850℃ for 8 h(300×)

在 Fe、Cr、Al 向覆层 PdY 合金扩散的过程中,Al 的扩散行为和 Fe、Cr 不尽相同。Al 由于熔点低(660℃),扩散速度快,优先沿晶界向覆层扩散,并且 Al 与 Pd 的电负性差值大于 Fe、Cr 与 Pd 的电负性差值(这一点在元素周期表上可观察到)。因此 Al 同由覆层 PdY 合金扩散而来的 Pd 原子相遇,首先在晶界处形成颗粒状的 Al_3Pd_2 。随退火时间的延长,颗粒状的 Al_3Pd_2 迅速长大为柱状。而在晶粒内部,由于原子扩散速度慢于晶界,形成的 Al_3Pd_2 呈颗粒状。在 Al、Pd 线扫描图上,它们的峰值部分重合,也证明了界面层中有 Al_3Pd_2 生成。界面层中 Al_3Pd_2 的生成造成了 Al 在界面中的富集,并在界面靠 FeCrAl 合金一侧形成一个贫铝带。观察 Al 的线扫描图,还可以发现一个有趣的现象,在 Al 向覆层 PdY 合金扩散的前沿存在一个富铝带,其位置与 Y 富集的位置几乎重合,这也证明了富集于晶界处 Y_2O_3 具有阻碍原子扩散的作用。

观察 Fe、Cr 的线扫描图可知,Fe、Cr 的扩散规律相似,其扩散层向覆层推移的速度慢于 Al,并

且在界面层中两者的部分峰值重合。这也说明在界面层中有 FeCr_2O_4 生成。 FeCr_2O_4 形成于 FeCrAl 合金表面, 是一层尖晶石类型的结构致密的氧化膜, 与合金结合牢固, 能阻碍 Fe、Cr、Al 原子向外和 O 原子向内的扩散^[7]。显然它也阻碍了 Pd 原子向芯层的扩散。如前所述, PdY 合金内氧化形成的 Y_2O_3 也具有阻碍原子扩散的作用。总之, 界面层中形成的 FeCr_2O_4 和 Y_2O_3 阻碍了 Fe、Cr、Al 和 Pd 的相互扩散。

2.3 界面扩散动力学

由于 Fe、Cr、Al、Pd 各元素的性质各不相同, 并且界面层中有新相生成, 使得它们的扩散动力学规律很复杂, 并有相当大的差异。为考察各元素的扩散动力学规律, 用 EPMA-1600 型电子探针仪测定了 850℃ 退火不同时间各元素的扩散深度。扩散深度定义为元素扩散区域中心到两边扩散终点的距离。图 5 显示了复合丝材的界面处各元素的扩散深度和时间的关系。

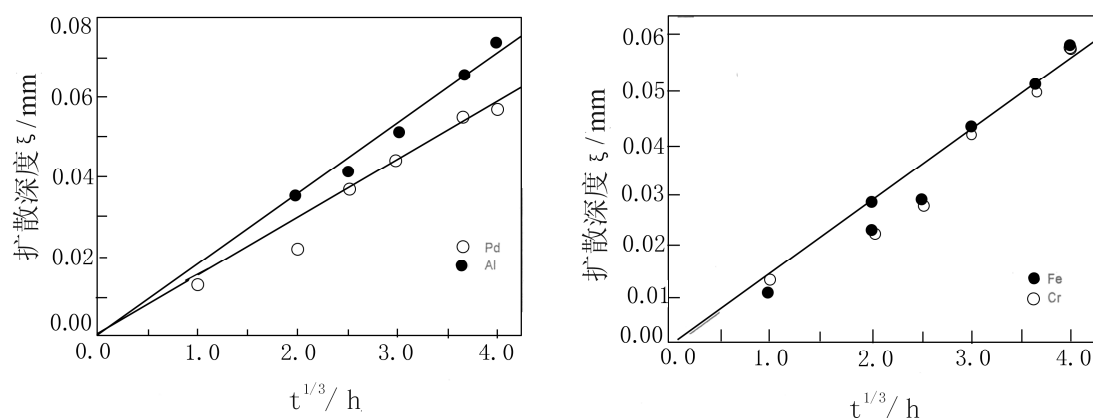


图 5 复合丝材 850℃ 退火时各元素的扩散深度和时间的关系

Fig.5 The relations between the diffusion layer depth of element and the heating time of the composite wire heated at 850℃

由图 5 可知, 各元素的扩散深度 ξ 和时间 t 的关系符合如下公式:

$$\xi = k \cdot \sqrt[3]{t}$$

式中 k 为元素的扩散速率常数 (mm/h)。运用最小二乘法可确定各元素的扩散速率常数, 结果列于表 1。

表 1 各元素的扩散速度常数 / (mm/h)

Table 1 The diffusion rate constants of the elements/ (mm/h)

元素	Al	Pd	Fe	Cr
扩散速率常数	0.018	0.016	0.014	0.014

从表 1 中可见, Al 的扩散速度常数最大, Pd 次之, 而 Fe 和 Cr 的最小, 且两者相等。各元素的扩散速度常数存在如此差异, 不仅与各元素熔点有关, 而且与合金的晶体结构和界面新相的出现有密切的关系。

在高温大气中, Fe 和 Cr 向外扩散。铬的熔点 (1857℃) 高于铁 (1554℃), 从这一点看, 铬的扩散速度应慢于铁。但是由于 Fe、Cr 同 O 共同作用形成 FeCr_2O_4 氧化膜以及 FeCr_2O_4 氧化膜和 Y_2O_3 氧化物

对原子扩散的阻碍作用, 使得 Fe 和 Cr 原子扩散速度差减小。同时, 原子的扩散速度在面心立方结构的金属中慢于在体心立方结构^[8]。 FeCrAl 是体心立方结构的单相合金^[9], 而 PdY 是面心立方结构的单相合金^[10]。当 Fe 和 Cr 原子从 FeCrAl 合金扩散进入 PdY 合金时, 其扩散速度减小, 相应地其扩散速度差也会缩小。基于上述两个原因, 所以 Fe 和 Cr 的扩散深度和扩散速度常数基本相同。

Pd 的熔点 (1553℃) 和 Fe 相近, 但 Pd 的扩散层深度和扩散速度常数大于 Fe。其主要原因是, Al_3Pd_2 的生成加快了 Pd 原子向芯层的扩散。此外, 在体心立方结构的 FeCrAl 合金中扩散, Pd 原子的扩散速度要快一些。

Al 的熔点最低, 本身原子的扩散速度最快, 加之 Al_3Pd_2 的生成同样加快了 Al 原子的扩散。这种情况下, 在面心立方结构的 PdY 合金中 Al 原子扩散速度的减小对其扩散层深度和扩散速度常数的影响已微不足道。因此, Al 具有最大的扩散层深度和扩散速度常数。

3 结论

PdY/FeCrAl 复合丝材在 850℃ 大气退火过程中, 在界面处 Al、Fe、Cr 和 Pd 发生相互扩散。随退火时间延长, 界面宽度增大。在界面中有 Al_3Pd_2 、 FeCr_2O_4 和 Y_2O_3 生成, 其中 FeCr_2O_4 和 Y_2O_3 阻碍原子扩散, 而 Al_3Pd_2 加速 Al、Pd 的原子扩散。Al、Pd、Fe、Cr 四元素的扩散层深度(ξ)和退火时间(t)均遵循 $\xi=k\cdot\sqrt{t}$, k 为元素的扩散速度常数, 并有 $k_{\text{Al}}>k_{\text{Pd}}>k_{\text{Cr}}$ 。

参考文献:

- [1] Rubel M, Pszonicka M. Oxygen interaction with Pt-Pd-Rh catalytic alloys[J]. Journal Materials Science, 1986, 21(1): 241-245.
- [2] Rubel M, Pszonicka M. The effects of oxygen interaction with Pt-Rh catalytic alloys[J]. Journal Materials Science, 1985, 20(12): 3639-3648.
- [3] Holzmann H. Platinum recovery by palladium in ammonia oxidations[J]. Platinum Metals Review, 1969, 13(1): 2-8.
- [4] 宁远涛, 杨正芬, 文飞. 铂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 527.
- [5] 杨正芬, 宁远涛, 赵怀志. 工业 Pd-Ni 合金捕集网的表面状态研究[J]. 贵金属, 1999, 20(2): 1-9.
- [6] 杨志勇, 王宝, 张汉谦. 稀土氧化物对焊缝金属抗高温氧化腐蚀性能的研究[J]. 稀土, 1999, 20(2): 57-59.
- [7] 章守华. 合金钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981: 218.
- [8] 余永宁. 金属学原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 213.
- [9] 吴承建, 陈国良, 强文江. 金属材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 221.
- [10] 李明, 宁远涛, 胡新, 等. Pd/Ni 和 Pd(Y)/Ni 复合材料的界面结构和界面扩散[J]. 贵金属, 2002, 23(2): 21-25.
- [12] Latini A, Rau J V, Ferro D, et al. Superhard rhenium diboride films: Preparation and characterization[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(13): 4507-4511.
- [13] Rau J V, Latini A, Generosi A, et al. Deposition and characterization of superhard biphasic ruthenium boride films[J]. Acta Materialia, 2009, 57(3): 673-681.
- [14] Latini A, Rau J V, Teghil R, et al. Superhard properties of rhodium and iridium boride films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces 2010, 2(2): 581-587.
- [15] Panich N, Wangyao P, Visuttipitukul P, et al. Improvement in adhesion of sputtered TiB_2 nano-composite coatings onto high speed steel by a chromium interlayer [J]. Materials Transactions, 2008, 49(10): 2331.
- [16] Audronis M, Leyland A, Kelly P, et al. The effect of pulsed magnetron sputtering on the structure and mechanical properties of CrB_2 coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 3970-3976.
- [17] Audronis M, Kelly P, Arnell R, et al. The structure and properties of chromium diboride coatings deposited by pulsed magnetron sputtering of powder targets[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5): 1366-1371.
- [18] International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File 2[DB]. Database JCPDS CARDS: 73-1243, 1275-2103.
- [19] Wu Z, Bai Y, Qu W, et al. Al-Mg-B thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Vacuum, 2010, 85(4): 541-545.
- [20] Pierson J F, Rousselot C. Amorphous Fe-B-N films deposited by reactive sputtering of a FeB target[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180(181): 44-48.

(上接第 9 页)