



纳米晶块体 Fe-60Ni-15Cr 合金的高温氧化行为

曹中秋, 孙 玥, 贾中秋

(沈阳师范大学 化学与生命科学学院, 沈阳 110034)

摘 要: 通过热压采用机械合金化(MA)法合成的合金粉末制备纳米晶块体 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金, 并与粉末冶金(PM)法制备的常规尺寸 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金对比, 研究两种合金在 700~900 °C、0.1 MPa 纯氧中的氧化行为以及晶粒细化对其氧化行为的影响。结果表明: Fe-60Ni-15Cr(PM)和 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的氧化动力学曲线均偏离抛物线规律。在相同温度下, 纳米尺寸 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的氧化速率明显低于常规尺寸 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金的。Fe-60Ni-15Cr(PM)合金表面没有形成保护性的 Cr₂O₃ 膜, 而是形成了由 Fe 的氧化物组成的外氧化膜和由 Fe、Ni 和 Cr 氧化物组成的内层, 并有合金和氧化物相组成的混合内氧化形成。相反 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金表面则只形成了保护性的 Cr₂O₃ 外氧化物膜。因此, 晶粒细化有利于降低合金表面形成连续 Cr₂O₃ 外氧化物膜所需 Cr 的临界含量, 促使合金能在较低的 Cr 含量下形成连续有保护性的 Cr₂O₃ 外氧化物膜。

关键词: Fe-Ni-Cr 合金; 晶粒细化; 纳米晶; 高温氧化

中图分类号: TG141; TG174.22

文献标志码: A

High temperature oxidation behavior of nanocrystalline bulk Fe-60Ni-15Cr alloy

CAO Zhong-qiu, SUN Yue, JIA Zhong-qiu

(College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: Nanocrystalline bulk Fe-60Ni-15Cr alloy was prepared by hot pressing alloyed powders synthesized by mechanical alloying (MA) method. High temperature oxidation behavior of the alloy was investigated at 700–900 °C in 0.1 MPa pure oxygen, compared with the corresponding coarse grained Fe-60Ni-15Cr alloy prepared by powder metallurgy (PM) technique. The results show that the oxidation kinetics of Fe-60Ni-15Cr(PM) and Fe-60Ni-15Cr(MA) alloys deviate parabolic rate law. At the same temperatures, the oxidation rate of nanocrystalline Fe-60Ni-15Cr(MA) alloy is lower than that of coarse grained Fe-60Ni-15Cr(PM) alloy. Coarse grained Fe-60Ni-15Cr(PM) alloy is unable to form the continuous and protective scales of Cr₂O₃. In fact, the alloy forms the external Fe oxide scales followed by a layer composed by Fe, Ni and Cr oxides, and there is an internal oxidation in the alloy. On the contrary, nanocrystalline Fe-60Ni-15Cr(MA) alloy is able to form the continuous and protective scales of Cr₂O₃. It is obvious that the grain refinement is able to decrease the critical Cr content which is required to form the continuous and protective scales of Cr₂O₃ and is helpful to form the continuous scales of Cr₂O₃ under Fe-Ni-Cr alloy surface.

Key words: Fe-Ni-Cr alloys; grain refinement; nanocrystalline; high temperature oxidation

合金或涂层抗高温氧化能力取决于它们的表面能否形成慢速生长、致密且有保护性的 Cr₂O₃、Al₂O₃ 或 SiO₂ 外氧化物膜。常规尺寸的二元或三元复相合金在较

低 Cr 含量下不能形成 Cr₂O₃ 外氧化物膜, 这主要是由于合金组元间的固溶度较小, 导致其显微组织的粗大和分布不均匀, 这使其合金表面形成活泼组元选择性

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51271127); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划资助(LR2011032)

收稿日期: 2014-12-09; **修订日期:** 2015-07-13

通信作者: 曹中秋, 教授, 博士; 电话: 024-86593313; E-mail: caozhongqiu6508@sina.com

外氧化所需的活泼组元 Cr 的临界浓度较高^[1-3]。如果合金中 Cr 的含量过高, 会影响合金的力学性能。

事实上, 纳米化使合金显微组织细化是降低二元或三元复相合金表面形成 Cr_2O_3 外氧化膜所需 Cr 的临界浓度较好的办法之一。目前, 有关纳米材料的制备及纳米化对其高温氧化行为影响研究主要集中在纳米涂层上, 例如 LU^[4]利用超声喷丸技术已在纯铁及 316L 不锈钢上制备出晶粒尺寸约为 10 nm、厚度约为 1 μm 的纳米结构表层, 表面纳米化改善了材料的力学性能和化学性能; PENG^[5]利用复合电沉积法制备了晶粒尺寸约为 21 nm 的 Ni-7.5Cr 合金并研究了它的高温氧化性能, 发现合金在仅含有 7.5%Cr 的情况下能形成致密 Cr_2O_3 膜; WANG^[6]利用磁控溅射技术在 K38G 等合金上制备了涂层并研究了它们的高温氧化行为, 发现纳米化后降低了合金表面形成保护性 Al_2O_3 外氧化膜所需的临界浓度, 改善了氧化膜的粘附性; 黄忠平等^[7]利用电沉积法制备了纳米 Cu-30Ni-20Cr 复合镀层并研究了它们的高温腐蚀行为, 发现由于纳米 Cr 颗粒提供了大量的 Cr_2O_3 形核点并通过纳米 Cu-Ni 基体中的晶界快速向氧化前沿扩散, 促使镀层表面在含较低 Cr 含量的条件下短时间内能形成连续致密的 Cr_2O_3 膜。因此, 纳米涂层能降低合金表面形成活泼组元氧化膜所需的临界浓度, 改善合金的抗高温氧化性能。

事实上, 采用机械合金化和热压成形是制备纳米晶块体合金的一种有效方法^[8]: 利用高能球磨技术, 使按一定比例混合的粉末在球磨罐中发生碰撞, 粉末经过无数次破裂、变形、冷焊和短程扩散, 最后达到原子水平的混合, 然后通过热压粉末制成具有一定形状且致密度高的块体合金。目前, 有关采用机械合金化和热压成形制备纳米晶块体合金及纳米化对其高温氧化行为的影响研究已有报道, FU 等^[9]采用机械合金化和热压成形制备晶粒尺寸约为 20~80 nm 的 Cu-40Cr 合金表面形成了 CuO 外氧化膜, 在 CuO 外氧化膜下形成了连续的 Cr_2O_3 膜, 阻止了合金的进一步氧化。苏勇等^[10]利用机械合金化方法制备了纳米晶 Fe-Si 合金并研究了它们的高温氧化行为, 发现晶粒细化使活泼组元 Si 向外扩散的速度更快, 能在较短的时间内形成富 SiO_2 的混合氧化物层, 抑制了 Cu 氧化物的进一步生成, 晶粒细化使合金的耐高温氧化性能得到了明显的提高。CAO 等^[11]采用机械合金化和热压成形方法制备出纳米晶 Cu-20Co-30Cr 合金并研究了其高温氧化行为发现纳米化后, 合金中产生大量的晶界, 加速了活泼组元 Cr 由合金内部向外的扩散, 降低了合金表面形成活泼组元氧化膜所需的临界浓度, 最终合金表面形成了连续且有保护性的 Cr_2O_3 膜, 阻止了合金的进

一步氧化。因此, 块体合金纳米化也能降低合金表面形成活泼组元氧化膜所需的临界浓度。

Fe-Ni-Cr 合金具有硬度高、加工性能好及抗腐蚀性等优点, 因此 Fe-Ni-Cr 合金可用于航空工业等领域^[12-14]。Fe-Ni-Cr 合金在高温下是否具有抗氧化性能主要取决于合金表面能否形成连续有保护性的 Cr_2O_3 外氧化膜^[8-17]。有研究发现^[18], 为使 Fe-Ni-Cr 合金在高温氧化过程中形成 Cr_2O_3 外氧化膜, 需保证合金中 Cr 的含量高达 25%(质量分数)以上。本文作者通过热压机械合金化(Mechanical alloying, 简称 MA)法合成的纳米晶粉末, 制备了纳米晶块体 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金, 研究了其在 700~900 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1 MPa 纯氧中的氧化行为, 比较了该合金与粉末冶金(Powders metallurgy, 简称 PM)法制备的常规尺寸 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金氧化行为的差异以及晶粒细化对三元复相合金氧化行为的影响。研究目的在于通过合金纳米化, 降低 Fe-Ni-Cr 合金表面形成连续且有保护性 Cr_2O_3 膜所需活泼组元 Cr 的临界浓度, 使之在 Cr 含量较低下能形成保护性的 Cr_2O_3 外氧化膜。

1 实验

纳米晶块体 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的制备过程如下: 将高纯 Fe、Ni 和 Cr 粉(纯度为 99.99%)按一定的质量比混合后在南京大学实验仪器厂生产的 QR-ISP 行星式球磨机上进行球磨。在进行球磨之前先将球磨罐抽真空后再充入氩气保护以防止粉末在球磨过程中发生氧化, 磨球和磨罐材质均为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 磨球和粉末质量比约为 10:1, 球磨机转速为 350 r/min, 球磨时间 60 h。将球磨后的粉末放入直径为 2 cm 的石墨模具后置入热压炉中, 将热压炉抽真空约至 0.06 Pa, 随后在 830 $^{\circ}\text{C}$ 、58 MPa 下热压 10 min 制得块体合金试样。采用粉末冶金法制备的常规尺寸 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金的制备工艺与机械合金化法的相同, 只是球磨时间仅为 0.5 h。块体合金用排水法测得其密度达到理论值的 98%以上, 合金的致密度很高。图 1 所示是 Fe-60Ni-15Cr(MA)粉末球磨 0.5、10、20、40、60 h 及球磨 60 h 后热压的 XRD 谱。由图 1 可以看出, 球磨 0.5 h 的合金粉末只有混合而无固溶过程, 即为初始常规尺寸的初始状态, 随着球磨时间的延长, 由于晶粒尺寸的降低和应变的增加, 导致衍射峰发生明显宽化。采用日本理学 D/MAX-rA 型衍射仪($\text{Cu K}\alpha$), 使用 SiO_2 标样, 使用半高峰法(FWHD), 应用 Scherrer 公式, 扣除由于应力而引起的峰宽化^[8], 计算

球磨 60 h 后合金粉末的平均晶粒尺寸约为 10 nm, 热压后的平均晶粒尺寸约为 24 nm。从热压后合金锭切取面积约为 2.5 cm² 的试片, 用砂纸打磨, 经抛光、丙酮清洗并干燥后备用。

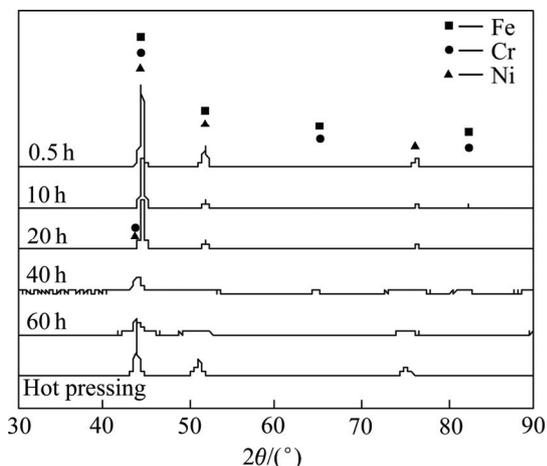


图 1 Fe-60Ni-15Cr(MA)粉末球磨 0.5、10、20、40、60 h 及球磨 60 h 后热压的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe-60Ni-15Cr(MA) powder milled for 0.5, 10, 20, 40, 60 h and bulk alloy obtained by hot pressing powder milled for 60 h

图 2 所示为 Fe-60Ni-15Cr(PM)与 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的显微组织。由 SEM/EDX 分析可知, Fe-60Ni-15Cr(PM)合金的实际平均组成为 Fe-58.79Ni-14.98Cr, 合金由三相组成, 其中亮色相是富 Ni 的 α 相, 其平均成分为 Fe-81.96Ni-13.17Cr; 暗色相是富 Fe 的 β 相, 其平均成分为 Fe-4.67Ni-0.73Cr; 而黑色相则是富 Cr 的 γ 相, 含 Cr 量为 100%。Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的实际平均组成为 Fe-58.93Ni-15.59Cr, 合金由两相组成, 其中亮色相是富 Ni 的 α 相, 其平均成分为 Fe-58.92Ni-14.75Cr; 暗色相是 Cr 富的 β 相, 平均成分为 Fe-6.65Ni-87.89Cr。

2 实验结果

2.1 氧化动力学

图 3 所示为 Fe-60Ni-15Cr(PM)和 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金在 700~900 °C、0.1 MPa 纯氧中氧化 24 h 的动力学曲线。从图 3 中可以看出, Fe-60Ni-15Cr(PM)和 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的氧化动力学曲线均偏离抛物线规律, 且瞬时抛物线速率常数随时间不规则变化。而 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金的氧化速率随着温度的

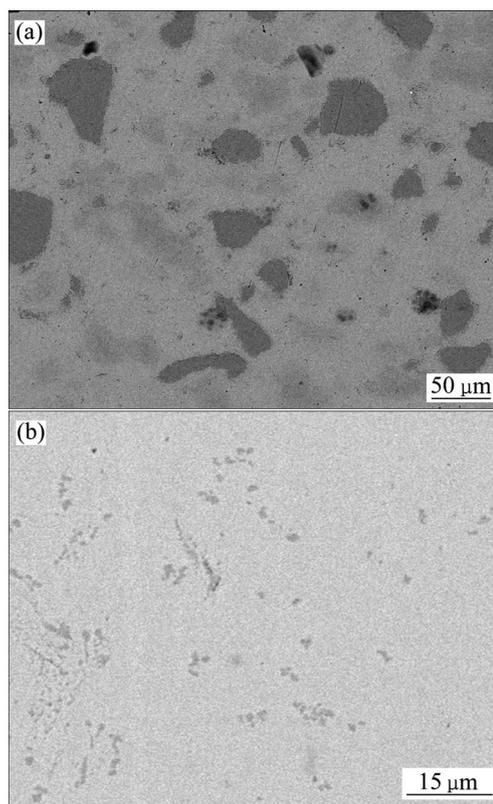


图 2 Fe-60Ni-15Cr(PM)和 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的显微组织

Fig. 2 Microstructures of Fe-60Ni-15Cr(PM) (a) and Fe-60Ni-15Cr(MA) (b) alloys

升高而增大, Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的氧化速率随温度升高而增大的趋势不明显。在 700 °C 时, Fe-60Ni-15Cr(PM)合金的氧化动力学曲线近似由 3 段抛物线组成, 3 h 之前, 抛物线段的速率常数 $k_p = 3.27 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 3~13 h 之间, 抛物线段的速率常数 $k_p = 2.81 \times 10^{-4} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 13~15 h 之间, 抛物线段的速率常数 $k_p = 4.90 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 17~24 h 之间, 合金的氧化增加质量(Δm)较小。Fe-60Ni-15Cr(MA)合金 1 h 之前抛物线段的速率常数 $k_p = 3.87 \times 10^{-4} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 而后氧化速率随时间不规则变化反映了氧化膜的剥落与修复。在 800 °C 时, Fe-60Ni-15Cr(PM)合金的氧化动力学曲线近似由 4 段抛物线组成, 2 h 之前, 抛物线段的速率常数 $k_p = 7.32 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 2~12 h 之间, 抛物线段的速率常数 $k_p = 5.62 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 12~13 h 之间, 氧化增加质量很小; 13~20 h 之间, 抛物线段的速率常数 $k_p = 2.88 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 20~24 h 之间, 抛物线段的速率常数 $k_p = 7.30 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Fe-60Ni-15Cr(MA)合金 3 h 之前抛物线段的速率常数 $k_p = 1.43 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 而后氧化速率随时间不规则

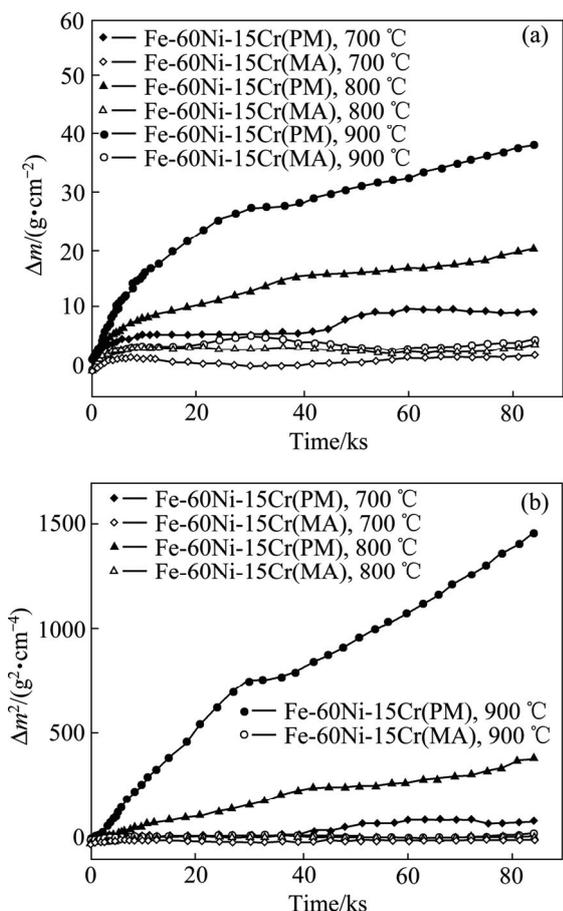


图 3 Fe-60Ni-15Cr(PM) 与 Fe-60Ni-15Cr(MA) 合金在 700~900 °C、0.1 MPa 纯氧气中氧化 24 h 的动力学曲线

Fig. 3 Kinetic curves of Fe-60Ni-15Cr(PM) and Fe-60Ni-15Cr(MA) alloys oxidized for 24 h in 0.1 MPa pure O₂ at 700~900 °C: (a) Δm vs time; (b) Δm² vs time

变化, 且氧化增加质量较小。在 900 °C 时, Fe-60Ni-15Cr(PM) 合金的氧化动力学曲线由 3 段抛物线组成, 8 h 之前, 抛物线段的速率常数 $k_p=2.62 \times 10^{-2} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 8~11 h 时, 抛物线段的速率常数 $k_p=1.84 \times 10^{-3} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 11~24 h 时, 抛物线段的速率常数 $k_p=1.45 \times 10^{-2} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。Fe-60Ni-15Cr(MA) 合金 3 h 之前抛物线段的速率常数 $k_p=1.84 \times 10^{-4} \text{ g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$; 而后氧化速率随时间不规则变化反映了氧化膜的剥落与修复。在 700~900 °C 时, Fe-60Ni-15Cr(MA) 合金氧化速率明显小于 Fe-60Ni-15Cr(PM) 合金的。

2.2 氧化膜结构

图 4~6 所示为 Fe-60Ni-15Cr(PM) 与 Fe-60Ni-15Cr(MA) 合金在 700~900 °C、0.1 MPa 纯氧中氧化 24 h 后形成的氧化膜结构, 合金表面形成的氧化膜最外层是一亮色镀 Ni 层以防止氧化膜的剥落。图 7 所示为

Fe-60Ni-15Cr(PM) 或 Fe-60Ni-15Cr(MA) 合金在 800 °C 形成氧化膜的 XRD 谱。3 个温度下, Fe-60Ni-15Cr(PM) 或 Fe-60Ni-15Cr(MA) 合金的氧化膜结构是相似的, 氧化膜厚度随温度的升高而增大。对于 Fe-60Ni-15Cr(PM) 合金, 根据 XRD 谱的分析结果(见图 7), 有 Fe₂O₃、Fe₃O₄、NiO、Cr₂O₃ 和 FeCr₂O₄ 的衍射峰出现, 表明合金形成了混合氧化物膜。EDX 结果分析表明, Fe-60Ni-15Cr(PM) 合金表面形成的氧化膜外层是由 Fe 的氧化物组成(图 5 中点 1 的组成为 30.96%Fe 和 69.04%O(摩尔分数), 点 2 的组成为 31.78%Fe、0.28%Ni、0.36%Cr 和 67.58%O), 内层是由 Fe、Ni 和 Cr 氧化物及它们的复合氧化物组成的混合氧化物层(图 5 中点 3 的组成为 29.46%Fe、14.00%Ni、0.32%Cr 和 56.22%O, 点 4 的组成为 26.79%Fe、14.18%Ni、3.10%Cr 和 55.93%O, 点 5 的组成为 21.14%Fe、16.02%Ni、15.47%Cr 和 47.37%O), 在合金内部形成了合金和 Ni 及 Cr 氧化物组成的混合内氧化(图 5 中的点 6 组成为 7.03%Fe、25.79%Ni、26.27%Cr 和 40.91%O)。氧化膜由外向里, Fe 的氧化物逐渐减少,

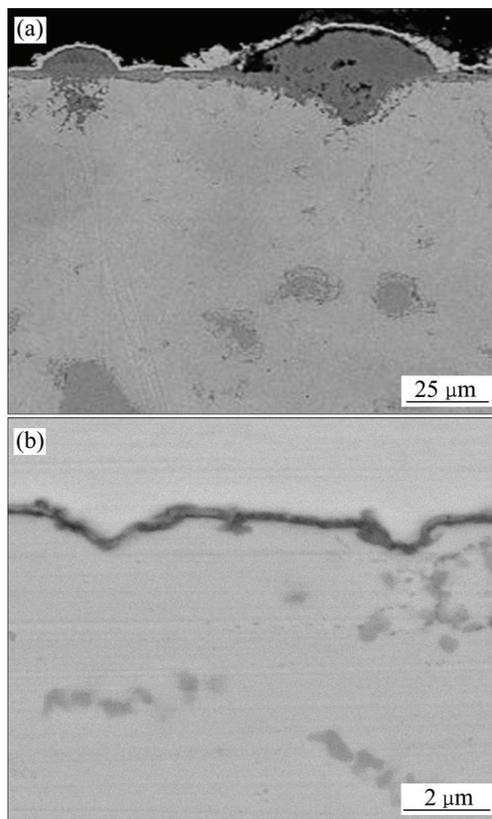


图 4 Fe-60Ni-15Cr(PM) 与 Fe-60Ni-15Cr(MA) 合金在 700 °C、0.1 MPa 纯氧中氧化 24 h 的断面形貌

Fig. 4 Fracture morphologies of Fe-60Ni-15Cr(PM)(a) and Fe-60Ni-15Cr(MA)(b) alloys oxidized for 24 h in 0.1 MPa pure O₂ at 700 °C

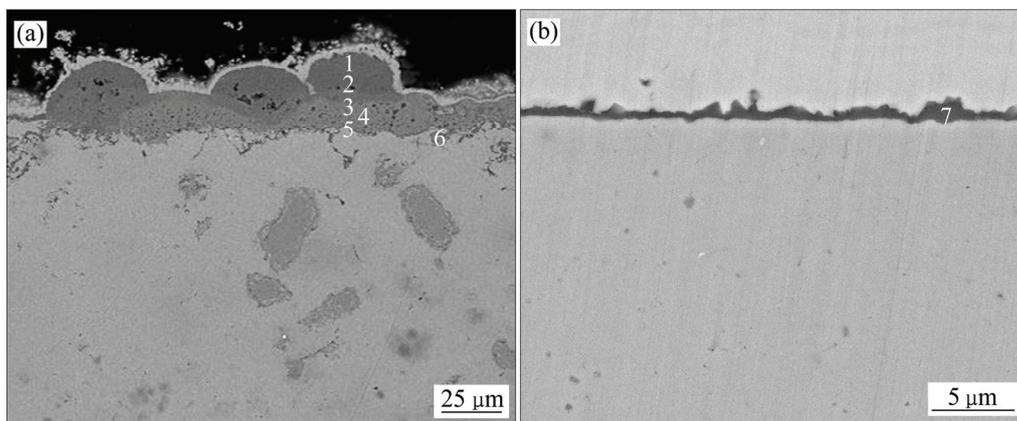


图 5 Fe-60Ni-15Cr(PM)与 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金在 800 °C、0.1 MPa 纯氧中氧化 24 h 的断面形貌

Fig. 5 Fracture morphologies of Fe-60Ni-15Cr(PM)(a) and Fe-60Ni-15Cr(MA)(b) alloys oxidized in 0.1 MPa pure O₂ at 800 °C for 24 h

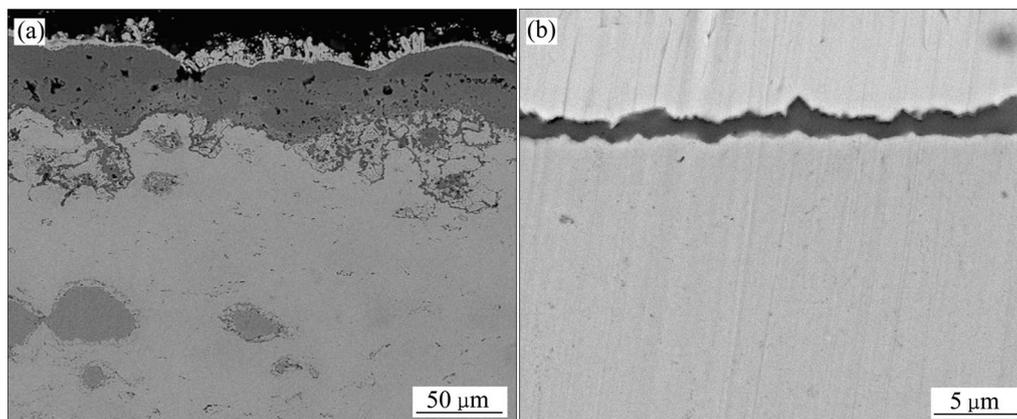


图 6 Fe-60Ni-15Cr(PM)与 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金在 900 °C、0.1 MPa 纯氧中氧化 24 h 的断面形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of Fe-60Ni-15Cr(PM)(a) and Fe-60Ni-15Cr(MA)(b) alloys oxidized in 0.1 MPa pure O₂ at 900 °C for 24 h

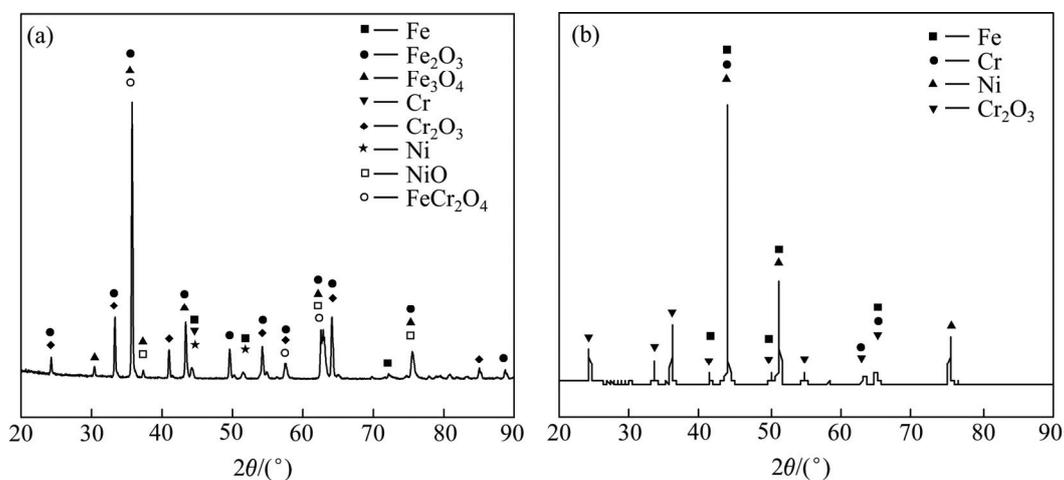


图 7 Fe-60Ni-15Cr(PM)和 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金在 800 °C 形成的氧化膜的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of oxidation films of Fe-60Ni-15Cr(PM)(a) and Fe-60Ni-15Cr(MA)(b) alloys formed at 800 °C in 0.1 MPa pure O₂ for 24 h

Ni 和 Cr 的氧化物逐渐增多。对于 Fe-60Ni-15Cr(MA) 合金, 根据 XRD 谱的分析结果, 有 Cr_2O_3 以及金属 Fe、Ni 和 Cr 的衍射峰出现, 说明合金表面仅形成了单一选择性的 Cr_2O_3 氧化物膜, Fe、Ni 和 Cr 的衍射峰出现是由于 Cr_2O_3 氧化物膜比较薄, 检测到了 Fe-Ni-Cr 基体衍射峰。EDX 结果分析表明, 合金表面形成的氧化膜主要是由 Cr 的氧化物组成并含有少量的金属 Fe 和 Ni(图 5 中的点 7 组成为 3.37%Fe、3.23%Ni、29.04%Cr 和 64.36%O), 连续致密规则的 Cr_2O_3 外氧化膜的形成能抑制合金的进一步氧化。

3 分析和讨论

Fe-60Ni-15Cr(PM)与 Fe-60Ni-15Cr(MA)两种合金的组成相同, 但显微组织的不同尤其是晶粒尺寸的差异导致两种合金的氧化行为不同。常规尺寸 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金表面没能形成连续的 Cr_2O_3 外氧化膜, 而纳米尺寸 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金表面则形成了连续的 Cr_2O_3 外氧化膜, 抑制了合金的进一步氧化^[19]。

合金表面形成的氧化膜结构通常可根据热力学和动力学因素进行分析。在热力学上, 金属氧化物的标准吉布斯自由能大小或平衡氧压高低决定了它们稳定性的大小。对于 Fe-Ni-Cr 体系, 可能形成的氧化物的标准自由能的绝对值以 Fe_2O_3 、NiO、 Fe_4O_3 、FeO、 Cr_2O_3 顺序递增^[20], 它们的平衡分解压按 Fe_2O_3 、NiO、 Fe_4O_3 、FeO、 Cr_2O_3 顺序递减。这表明 Cr_2O_3 最稳定, Fe_2O_3 最活泼, 即 Fe 为稳定组元, Cr 为最活泼组元。由于三组元可能形成氧化物的平衡分解压均小于实验中气氛的氧压, 因此, 当氧化反应开始时, 合金表面可能生成 Fe、Ni、Cr 的各种氧化物。在动力学上, 合金表面氧化物增长速率为 $K_{\text{p(Fe)}}$ 、 $K_{\text{p(Ni)}}$ 、 $K_{\text{p(Cr)}}$ 。由于 Fe 由合金内部向外的扩散速率较快, 常规尺寸的 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金表面首先形成 Fe 的氧化物, 随着反应的进行, 合金/氧化膜的界面向里移动, 界面的氧压逐渐降低, Ni 和 Cr 的氧化膜开始形成。如果合金表面要想形成具有保护性 Cr_2O_3 的外氧化膜, 合金中活泼组元 Cr 的含量必须超过某一临界值。事实上, 根据动力学及热力学基本原理建立起来的 Wagner 理论给出了活泼组元发生选择性氧化所需的活泼组元临界浓度($N_{\text{B(W)}}^*$)方程^[21]:

$$N_{\text{B(W)}}^* = 1/2(\pi k_c / D)^{1/2} \quad (1)$$

式中: $N_{\text{B(W)}}^*$ 为活泼组元发生选择性氧化所需的临

界浓度; n 为常数; k_c 为合金氧化的抛物线速率常数; D 为扩散系数。

例如对于二元合金单相 Fe-Cr 和 Ni-Cr 合金^[22], 依据上述临界方程计算合金表面形成活泼组元 Cr 的氧化物膜所需的临界浓度约为 20%Cr(摩尔分数), Cu-Ni 合金表面形成活泼组元 Ni 的氧化物膜, 所需的临界浓度约为 46%~87%Ni^[23], 而对于二元双相合金 Cu-Al 合金表面形成最活泼组元 Al 的氧化物膜所需 Al 的临界浓度为 9%~17%Al^[24]。对于三元合金, 情况变得相当复杂, 由于三组元热力学稳定性和动力学生长速率的差异以及组元的扩散不仅存在自扩散, 而且还存在互扩散, 每种组元的扩散通量不仅受自身活度梯度的影响, 同时也通过扩散基的非对角组元效应, 目前许多相关参数还无法获得, 因此还无法从理论上计算三元合金表面形成活泼组元氧化物膜所需的临界浓度。但实验结果表明, 15%(质量分数)的 Cr 还不足以使常规尺寸的 Fe-Ni-Cr(PM)合金表面形成具有保护性的 Cr_2O_3 外氧化物膜, 而 15%的 Cr 则足以使纳米尺寸 Fe-Ni-Cr(MA)合金表面形成连续且具有保护性的 Cr_2O_3 膜。因此, 纳米化降低了 Fe-Ni-Cr 合金表面形成活泼组元选择性外氧化膜所需的临界浓度。

通过纳米化降低 Fe-Ni-Cr 合金表面形成活泼组元选择性外氧化膜所需的临界浓度, 促使合金能在含较低 Cr 含量下形成连续致密的 Cr_2O_3 膜, 这主要是由于一方面, 机械合金化显著提高了组元间的互溶度并使活泼组元的颗粒变得很小且均匀弥散分布, 活泼组元颗粒变小, 表面积增大, 组元间的溶解速度变快, 通过颗粒的不断溶解来补充活泼组元使其由合金内部向合金表面的传输速度加快; 另一方面, 由于晶粒尺寸的降低使合金中有大量相界的存在, 增加了其表面积与体积的比值并减小了扩散距离, 这为活泼组元提供了由合金内部向合金表面快速扩散的通道, 活泼组元的扩散系数显著增加, 依据 Hart 理论^[25], 合金中任一组元的有效扩散系数 $D_{\text{eff}} = fD_{\text{gb}} + (1-f)D_{\text{b}} = f(D_{\text{gb}} - D_{\text{b}}) + D_{\text{b}}$, 其中, D_{gb} 为晶界扩散系数; D_{b} 为体扩散系数; $f = 2\delta/d$ 为多晶体中晶界的体积分数; δ 是立方晶格的边长; d 是晶界的宽度。对于粗晶合金, 由于晶粒尺寸较大, f 值非常小, 因此有效扩散系数 D_{eff} 主要由体扩散系数 D_{b} 组成。然而, 对于细晶合金, 由于晶粒尺寸的大幅度降低, f 值非常大, 同时 $D_{\text{gb}}/D_{\text{b}}$ 值也非常高, 例如二元 Ag-Ni 合金, 晶界扩散的活化能是 76.99 kJ/mol, 而体扩散的活化能是 279.20 kJ/mol^[26], 依据阿伦尼乌斯方程计算出在 800 °C 时, $D_{\text{gb}}/D_{\text{b}} = 7 \times 10^9$ 。因此, 有效扩散系数 D_{eff} 主要是由晶界扩散系数 D_{gb} 组成, 细晶合金中活泼组元由合金内部向外扩散的速度远高于

同组分粗晶合金的,它加速了 Cr_2O_3 的形核密度和形核后的快速增长,使得在相同的条件下纳米尺寸 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的氧化速率明显降低,合金表面形成了致密均匀且较薄的具有保护作用的 Cr_2O_3 外氧化物膜。

导致 Fe-60Ni-15Cr(PM)和 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金氧化行为差异的一个重要原因是合金中存在的相数。事实上,根据吉布斯相率,在等温和等压下,三元合金能够共存的相数最多是三相,如果合金由单相组成,体系就存在 2 个自由度,如果合金由双相组成,体系就存在 1 个自由度,而如果合金由三相组成,体系则没有自由度。对于常规尺寸的 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金,合金由三相组成,三相处于平衡,每个相都有固定的组成,体系没有自由度,扩散就缺乏驱动力,活泼组元 Cr 由合金内部向合金表面扩散就变得非常困难,因此,在合金表面和合金内部均未能形成具有保护性的 Cr_2O_3 氧化物膜。相反,对于纳米尺寸的 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金,在机械合金化过程中,随着球磨时间的增长,组元间的固溶度明显增加, γ 相分解,合金由三相变成双相,这时体系尚存 1 个自由度,系统变成单变,使得活泼组元 Cr 从合金向合金/膜界面的扩散变得更加容易,活泼组元 Cr 的供应足以保持 Cr_2O_3 氧化物膜的生长,因此,Fe-60Ni-15Cr(MA)合金在高温氧化过程中形成了保护性的 Cr_2O_3 外氧化物膜。

与二元单相合金在合金内部形成的规则平坦的经典内氧化不同,常规尺寸的 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金在内部形成了合金和氧化物相共存的所谓混合内氧化,氧伸向合金内部与活泼组元 Cr 反应,这种内氧化主要是 γ 相进行的,因此,合金和氧化物界面是非常不规则的。相反,纳米尺寸的 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金未能形成这种内氧化。因此,纳米化实现了活泼组元由内氧化向外氧化的转变,使合金表面形成了连续且有保护性的 Cr_2O_3 外氧化物膜。事实上,有关二元单相合金活泼组元由内氧化向外氧化转变的临界浓度可依据 Wagner 理论进行计算^[21],然而对于三元合金,由于缺少相关的参数,目前活泼组元由内氧化向外氧化转变的临界浓度还无法从理论上进行定量的计算,但可依据 Wagner 理论进行定性的分析。事实上,这种由内氧化向外氧化转变的临界浓度与扩散系数 $D_B^{-1/2}$ 成正比,也就是活泼组元由合金内部向外扩散的速度越快,扩散系数就越大,这种临界浓度就越低。纳米化后,合金中存在大量的晶界作为扩散通道,导致 D_B 明显增加,因此,活泼组元由内氧化向外氧化转变的临界浓度明显减小。尽管纳米尺寸 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金仅仅含有 15%Cr,但却能实现低活泼组元 Cr 由内氧

化向外氧化的转变,使合金表面仅形成了 Cr_2O_3 外氧化膜而没有发生 Cr 的内氧化,这些研究对于丰富材料高温腐蚀理论、延长纳米材料使用寿命、为纳米材料实用化提供理论和技术支撑等方面都具有重要意义。

4 结论

1) Fe-60Ni-15Cr(PM)合金由三相组成,而 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金则由两相组成。

2) Fe-60Ni-15Cr(PM)与 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的氧化动力学曲线均偏离抛物线规律,且瞬时抛物线速率常数随时间不规则变化。Fe-60Ni-15Cr(PM)合金的氧化速率随着温度的升高而增大,而 Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的氧化速率随温度升高而增大的趋势不明显。在相同温度下,Fe-60Ni-15Cr(MA)合金的氧化速率明显小于 Fe-60Ni-15Cr(PM)合金的。

3) Fe-60Ni-15Cr(PM)合金表面形成的氧化膜外层主要是由 Fe 的氧化物组成,内层是由 Fe、Ni 和 Cr 组成的混合氧化物层并有合金和氧化物相组成的混合内氧化形成,氧化膜厚度随温度的升高而增大。Fe-60Ni-15Cr(MA)合金表面仅形成了连续的 Cr_2O_3 膜,且氧化膜厚度也随温度的升高而增大,抑制了合金的进一步氧化。

REFERENCES

- [1] PILLAI R, ACKERMANN H, LUCKA K. Predicting the depletion of chromium in two high temperature Ni alloys[J]. Corrosion Science, 2013, 69: 181-190.
- [2] 王常川,王日初,彭超群,冯艳,韦小凤. Ni-20Cr/hBN 自润滑材料的高温氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 356-361.
WANG Chang-chuan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, WEI Xiao-feng. High temperature oxidation behaviours of Ni-20Cr/hBN self-lubricating composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 356-361.
- [3] 闻明,姜东慧,陈志全,李艳琼,张俊敏,张昆华,管伟明. 铂铝高温抗氧化涂层的制备及性能研究[J]. 贵金属, 2010, 31(3): 4-22.
WEN Ming, JIANG Dong-hui, CHEN Zhi-quan, LI Yan-qiong, ZHANG Jun-min, ZHANG Kun-hua, GUAN Wei-ming. Study on preparation and properties of Pt-Al high Temperature oxidation-resistant coatings[J]. Precious Metal, 2010, 31(3): 4-22.
- [4] LU K. Surface nanocrystallization(SCN) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach[J]. Journal of

- Materials Science and Technology, 1999, 15(3): 193–197.
- [5] PENG X. Nanoscale assembly of high-temperature oxidation-resistant nanocomposites[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(2): 262–268.
- [6] WANG F H. The effect of nanocrystallization on the selective oxidation and adhesion of Al_2O_3 scales[J]. *Oxidation of Metals*, 1997, 48(3/4): 215–224.
- [7] 黄忠平, 彭 晓, 王福会. Cu-30Ni-20Cr 纳米复合镀层的高温氧化行[J]. *金属学报*, 2004, 42(3): 290–294.
HUANG Zhong-pin, PENG Xiao, WANG Fu-hui. High temperature oxidation behavior electrodeposited Cu-30Ni-20Cr nanocomposite film[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 42(3): 290–294.
- [8] WANG C L, LIN S Z, NIU Y, WU W T, ZHAO Z L. Microstructural properties of bulk nanocrystalline Ag-Ni alloy prepared by hot pressing of mechanically pre-alloyed powders[J]. *Applied Physics A: Materials Science and Processing A*, 2003, 76: 157–161.
- [9] FU G Y, NIU Y, GESMUNDO F. Microstructural effects on the high temperature oxidation of two-phase Cu-Cr alloys in 1 atm O_2 [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45: 559–574.
- [10] 苏 勇, 付广艳, 刘 群. 纳米晶 Cu-Si 合金的抗氧化性能[J]. *腐蚀与防护*, 2009, 30(10): 688–692.
SU Yong, FU Guang-yan, LIU Qun. Oxidation resistance of nanocrystalline Cu-Si alloys at high temperatures[J]. *Corrosion and Protection*, 2009, 30(10): 688–692.
- [11] CAO Z Q, SUN H J, LU J, ZHANG K, SUN Y. High temperature corrosion behaviour of Cu-20Co-30Cr alloys with different grain size[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 184–190.
- [12] WU Zhan-wen, CHEN Ji, PIAO Nan, SUN Cheng, HASSAN W, ZHANG Xin-hang, XIE Yu-jun. Electrochemical corrosion behavior of bulk ultra-fine grained Fe-Ni-Cr alloy[J]. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(6): 1989–1994.
- [13] 万 军. 镍及镍基合金的焊接[J]. *锅炉制造*, 2004, 3: 32–34.
WAN Jun. Welding of nickel and nickel based alloy[J]. *Boiler Manufacturing*, 2004, 3: 32–34.
- [14] 杨 放, 谢发勤, 吴向清. 电沉积 Fe-Ni-Cr 合金工艺的研究[J]. *电镀与环保*, 2011, 31(3): 14–17.
YANG Fang, XIE Fa-qin, WU Xiang-qing. A study of Fe-Ni-Cr alloy electroplating process[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2011, 31(3): 14–17.
- [15] MAŁECKA J. Effect of an Al_2O_3 coating on the oxidation process of a γ -TiAl phase based alloy[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63: 287–292.
- [16] WANG S G, SUN M, HAN H B, LONG K, ZHANG Z D. The high-temperature oxidation of bulk nanocrystalline 304 stainless steel in air[J]. *Corrosion Science*, 2013, 72: 64–72.
- [17] CAO Z Q, SHEN Y, LIU W H, XUE R. Oxidation of two three-phase Cu-30Ni-Cr alloys at 700–800 °C in 1 atm of pure oxygen[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 425: 138–144.
- [18] 李铁藩. 金属高温腐蚀和热化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 206.
LI Tie-fan. High temperature corrosion and hot chemistry of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 206.
- [19] 孙 玥. 晶粒细化对 Fe-Ni-Cr 和 Fe-Cr-Al 合金高温化学稳定性的影响[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2011: 30–37.
SUN Yue. Effect of grain size on high-temperature chemical stabilities of Fe-Ni-Cr and Fe-Cr-Al alloys[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2011: 30–37.
- [20] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 1–443.
LI Mei-shuan. High-temperature corrosion of metal[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 1–443.
- [21] WAGNER C. Types of reaction in the oxidation of alloys[J]. *Z Electrochem*, 1959, 63: 772–782.
- [22] 付广艳, 刘 群, 龙媛媛, 梁 艳. 晶粒细化对 Fe-Cr、Ni-Cr 合金氧化行为的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(6): 384–386.
FU Guang-yan, LIU Qun, LONG Yuan-yuan, LIANG Yan. Effect of grain-size reduction on oxidation behavior of Fe-Cr and Ni-Cr alloys[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2005, 17(6): 384–386.
- [23] CAO Zhong-qiu, CAO Li-jie, NIU Yan. Effect of grain size on high-temperature oxidation behavior of Cu-80Ni alloy[J]. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 2003, 13(4): 907–911.
- [24] SANDERSON M D, SCULLY J C. The high-temperature oxidation of some oxidation resistant copper-based alloys[J]. *Oxidation of Metals*, 1971, 3: 59–90.
- [25] HART E W. On the role of dislocations in bulk diffusion[J]. *Acta Materialia*, 1957, 5: 597–601.
- [26] WANG C L, ZHAO Y, WU W T, ZHAO Z L, NIU Yan. Densification phenomenon of powders by hot pressing[C]// KOSUGE K, NAGAI. Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress. Kyoto: Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2000: 793–796.

(编辑 王 超)