



Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料的高温氧化行为

文 翼, 杨军胜, 张 焯, 邹浩然, 范一权, 熊列强, 叶建平

(武汉轻工大学 机械工程学院, 武汉 430023)

摘 要: 以Ni、Cr、Mo、Cu为原料, 采用活化反应烧结制备Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料, 采用静态增重法测定其氧化动力学性能, 利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、能谱仪(EDS)、孔径测试仪等分析手段表征了Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料在600~800 °C的表面氧化膜组成、结构和形貌等氧化行为。结果表明: 多孔材料的氧化动力学近似抛物线演变规律, 在800 °C氧化20 h后, 最大孔径从13.32 μm 下降到9.52 μm , 透气率从97.8 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{kPa}\cdot\text{h})$ 下降到81.3 $\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{kPa}\cdot\text{h})$, 多孔材料的透气度仅下降了16.8%。重点探讨了Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料在高温条件下的氧化机理, 多孔材料表面以 Cr_2O_3 、NiO薄膜为主。经氧化动力学计算, 多孔材料的活化能为152.18 kJ/mol。

关键词: 镍基合金; 多孔材料; 高温氧化; 氧化动力学

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2284-13

中图分类号: TB3

文献标志码: A

引文格式: 文 翼, 杨军胜, 张 焯, 等. Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料的高温氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2284-2296. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42012

WEN Yi, YANG Jun-sheng, ZHANG Chuo, et al. High temperature oxidation behavior of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2284-2296. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42012

高温气体除尘是煤气化、工业废气处理等环境保护领域的重大研究课题之一^[1]。寻找具有优异的抗高温氧化、抗热震性能以及良好的力学性能的过滤材料具有十分重要的意义。众多研究表明, 镍基合金具有优异的耐酸、碱腐蚀、抗高温氧化等性能, 适用于恶劣工业环境^[2-4]。因此, 镍基合金在高温烟气除尘领域中的过滤材料中具有很大的发展潜力。

目前关于镍基合金的抗高温氧化行为的报道较多集中于镍基二元、三元合金体系。李学峰^[5]对传统镍基合金($\text{Ni}_{70}\text{Cr}_{30}$)和高铬($w(\text{Cr}) > 40\%$)镍基合金进行高温氧化动力学研究, 实验结果发现, 两种合金均表现出较好的抗高温氧化性能, 且高铬镍基合

金表面生成连续的 Cr_2O_3 保护膜, 氧化速度更低。董虹星等^[6]研究了多孔 Ni_3Al 合金500~900 °C空气中的氧化行为, 结果发现, Ni_3Al 合金的氧化质量增加随氧化温度的升高而逐渐增加, 其高温氧化行为同时发生在样品表面和孔隙内部, 且孔隙率越高, 氧化质量增加越大。徐阳^[7]以Ni-Cr合金作为对照组, 研究了Ni-Cr-Al合金在800 °C和1000 °C的氧化行为, 结果表明Ni-Cr-Al合金的抗高温氧化性能远优于Ni-Cr合金, 在800 °C和1000 °C下的氧化质量增加均符合抛物线规律, 具有良好的抗高温氧化性能, 适用于高温烟气过滤的工作环境。肖逸锋等^[8]以Ni-Cr-Fe多孔材料为实验对象, 研究其在1000 °C下循环氧化560 h后的氧化行为, 实验结果

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51704221); 武汉轻工大学杰出青年基金资助项目(2018J05)

收稿日期: 2021-07-08; 修订日期: 2021-09-17

通信作者: 杨军胜, 讲师, 博士; 电话: 18672769337; E-mail: yangjunsheng2008@163.com

发现氧化560 h后, 该材料氧化质量增加呈抛物线规律缓慢增长, 其基体表面紧密附着细小颗粒, 同时最大孔径和透气度变化不大, 表现出优异的高温抗氧化性能。韩义勇等^[9]以Ni-8Al-xMo(x=0, 5, 10, 15)合金为对象, 研究了其在1000 °C恒温氧化100 h后的高温抗氧化性能, 结果发现适量的Mo的添加能够提高合金的高温抗氧化性能。

现有的研究结果^[10]表明, 传统的Ni-Cr-Mo-Cu四元合金是一种Sanicro合金, 具有良好的高温性能、较高的蠕变强度以及出色的抗蒸汽氧化、烟气腐蚀能力, 成为制造630 °C及以上等级超临界机组中过热器、再热器的理想材料。张显^[11]对比了Sanicro25耐热钢、Super304H钢、HR3C钢在650 °C、750 °C空气中的氧化行为, 实验结果表明, 三种钢的氧化质量增加随氧化时间的延长出现先急剧上升后缓慢上升的趋势, 三种钢在750 °C时的氧化质量增加明显高于在650 °C的, 且Sanicro25钢表现出最优异的抗高温氧化性能。Sanicro25钢能弥补Super304H钢的抗高温氧化不足以及HR3C钢的高温力学性能不足的缺点, 其应用领域更加广泛。目前, 关于Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的高温氧化行为研究主要集中于致密体材料, 有研究表明多孔材料的高温氧化机理与致密体存在较大差异。因此, 探究Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的高温氧化行为, 将其优异的抗高温氧化性能与独特的孔隙结构相结合应用于高温烟气除尘领域具有十分重要的意义。

前期采用活化反应烧结法制备了Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料^[12], 本文利用XRD、XPS、SEM、EDS、孔径测试仪等技术手段分析了多孔材料在不同氧化温度下的表面氧化产物组成、表面形貌及孔隙结构演变, 重点探讨了其高温氧化机理, 为开发新型高温烟气除尘过滤材料提供实验依据。

1 实验

1.1 多孔材料制备

实验所用原料Ni、Cr、Mo及Cu粉的粒径均为38~74 μm, 按照Ni 55%、Cr 30%、Mo 10%、Cu 5%(质量分数)进行粉末配制。将配好的粉末置于球料罐中, 球料比为5:1, 在转速为200 r/min行星球磨机上混合5 h, 得到Ni-Cr-Mo-Cu混合粉末。采用电子天平(精度为0.01 g)称取2.5 g混合粉末于

160 MPa压力机下冷压成形, 压制成 d 12 mm的圆片, 将制好的生坯置于高温真空烧结炉(真空度为 1.3×10^{-3} Pa)内进行烧结。烧结对应不同的温度段, 总时间为7.5 h, Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的最终形成温度为1150 °C。

1.2 静态氧化质量增加实验

将真空烧结后的试样放在无水乙醇溶液中用超声清洗, 干燥后备用。在氧化实验之前, 用电子天平(ME104E, 精度为0.0001 g)称取2个试样, 记录其氧化前的质量; 将称好的试样放入箱式电阻炉(SX2-4-13)中, 分别在600、650、700、750、800 °C下进行氧化试验, 试验时间分别为1、2、5、10、15、20 h。待氧化实验达到预定时间, 将试样取出, 自然冷却后放在电子天平上称取质量, 并记录其氧化后的质量; 利用XRD、SEM、XPS、EDS、孔径测试仪等表征手段对试样表面氧化膜组成、氧化膜微观形貌以及成分、平均孔径及孔径分布、透气率等进行观察与分析。

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

不同温度下Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的氧化动力学曲线如图1所示。由图1可知: 同一试验时间下, 其氧化质量增加随着温度的升高而不断增加。通过

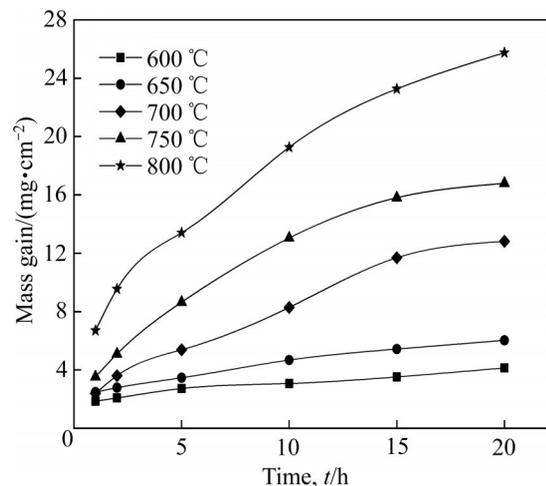


图1 不同温度下Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的质量增加曲线

Fig. 1 Mass gain curves of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at different temperatures

对比发现,该多孔材料在600℃的氧化质量增加较小,在800℃氧化质量增加最为明显。在实验温度范围内,多孔材料的氧化动力学曲线均符合抛物线规律,即在氧化初期,合金在较高氧化温度下表现出更快的增长速率,且氧化开始10 h内,氧化速率比较大,即氧化膜成形期;随氧化时间的延长,氧化质量增加曲线逐渐平坦,氧化膜成形阶段转变为氧化膜生长阶段,即氧化过程由表面生成反应控制转变为扩散控制,氧化层随着反应的进行而增厚,抑制了氧原子的透过,从而出现稳定氧化阶段。不同氧化温度的质量增加曲线均有类似特征,氧化10 h后氧化速率明显减小。在整个循环氧化过程中,多孔材料的氧化动力学曲线并未发生明显波动,表明在600~800℃范围内,氧化膜并未发生脱落,与基体的结合牢固。

已有研究^[13]结果表明,合金氧化过程中的氧化动力学可以近似表示为式(1):

$$(\Delta m/A)^n = k_p t \quad (1)$$

式中: Δm 为氧化质量增加,mg; A 为试样表面积, cm^2 ; n 为氧化指数; k_p 为氧化抛物线速率常数, $\text{mg}^n/(\text{cm}^{2n}\cdot\text{h})$; t 为氧化时间,h。多孔材料由于存在孔隙结构,与致密体合金相比,其氧化行为存在较大差异,当 n 取2时,拟合后的曲线偏差较大,故 n 取1.95,经测算拟合效果较好。

将600~800℃的多孔材料氧化20 h后的单位面积质量增加的 n 次方与氧化时间的关系作图并进行线性拟合,如图2所示。拟合后的氧化速率常数 k_p 和拟合度 r 如表1所示。由表1可知,650℃、800℃的拟合程度最佳,而其他氧化温度下的拟合曲线有较小的偏差,随着氧化温度的上升,该多孔材料的氧化速率常数 k_p 明显增大,且该多孔材料在600℃的氧化速率常数最小,仅为 $0.62 \text{ mg}^{1.95}\cdot\text{cm}^{-3.9}\cdot\text{h}^{-1}$,表明氧化性能最好,而在700℃、750℃、800℃的氧化速率常数分别为 $7.68 \text{ mg}^{1.95}\cdot\text{cm}^{-3.9}\cdot\text{h}^{-1}$ 、 $13.03 \text{ mg}^{1.95}\cdot\text{cm}^{-3.9}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $28.02 \text{ mg}^{1.95}\cdot\text{cm}^{-3.9}\cdot\text{h}^{-1}$,且比600℃和650℃的氧化速率常数高一个数量级,表明该多孔材料的抗氧化性能在降低。对比相关规定数据^[14],5个温度下多孔材料均为完全抗氧化级。

氧化速率常数与温度可通过Arrhenius方程(2)

表1 用抛物线速率定律拟合不同温度下Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的氧化速率常数 k_p

Table 1 Fitting results of oxidation rate constant k_p for porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at different temperatures by parabolic rate law

Temperature/℃	$k_p/(\text{g}^{1.95}\cdot\text{cm}^{-3.9}\cdot\text{h}^{-1})$	r
600	0.62	0.9916
650	1.47	0.9982
700	7.68	0.9917
750	13.03	0.9897
800	28.02	0.9974

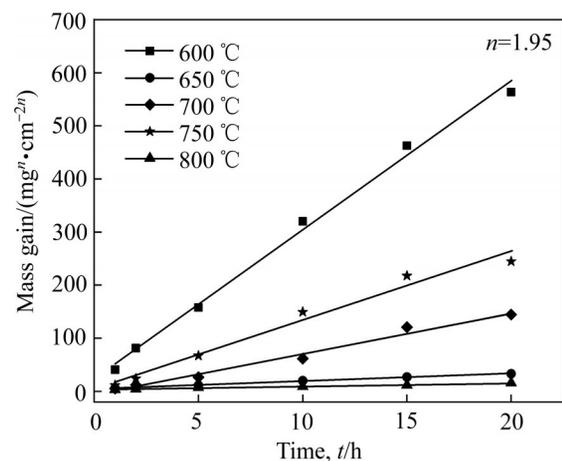


图2 不同温度下Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidation kinetics curves of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at different temperatures

来关联^[15]:

$$k_p = k_0 \exp[-Q/(RT)] \quad (2)$$

式中: k_p 、 k_0 、 Q 、 R 、 T 分别为氧化速率常数、指前因子、活化能、摩尔气体常数、反应温度(K)。

图3所示为在600~800℃氧化的Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的 $\ln k_p$ 与 T^{-1} 之间的变化关系,通过线性拟合,可知其方程为 $y=-18.308x+20.4$,由此可计算出氧化活化能 $Q=152.18 \text{ kJ/mol}$,拟合度 r 为0.98889。而相关资料^[15]显示,700~900℃时,铬氧化(生成 Cr_2O_3 氧化层)的活化能 E_a 为277.40 kJ/mol,500~1000℃时镍氧化(生成NiO氧化层)的活化能为146.44 kJ/mol,而本实验中主要成分Ni和Cr在600~800℃的氧化表观活化能介于上两者之间。氧化过程中孔结构的变化可以看作是计算氧化速率常数(k_p)变化的原因之一,尤其是在较高的氧化温度

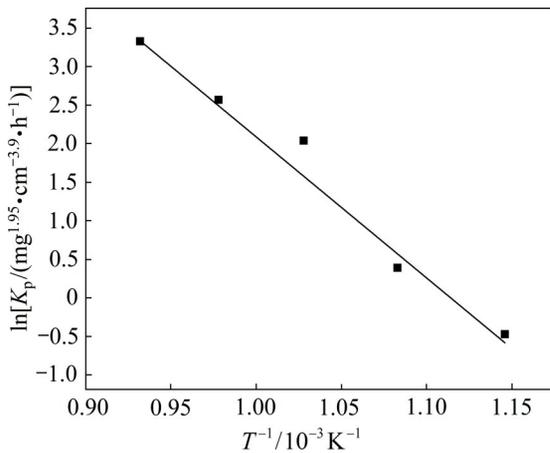


图3 在 600~800 °C 氧化的 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料的 $\ln k_p$ 与 T^{-1} 之间的关系

Fig. 3 Relationship between $\ln k_p$ and T^{-1} of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at temperatures of 600–800 °C

下。同时, 影响多孔材料氧化动力学的因素很多, 如微孔、缺陷、裂纹, 都会导致氧化活化能降低^[13]。

2.2 氧化产物

图 4 所示为 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料表面不同氧化温度下的 XRD 谱。由图 4 可知, 氧化前的多孔材料 XRD 谱中有 Ni、Ni-Cr 相和 Ni-Cu 相, 没有明显

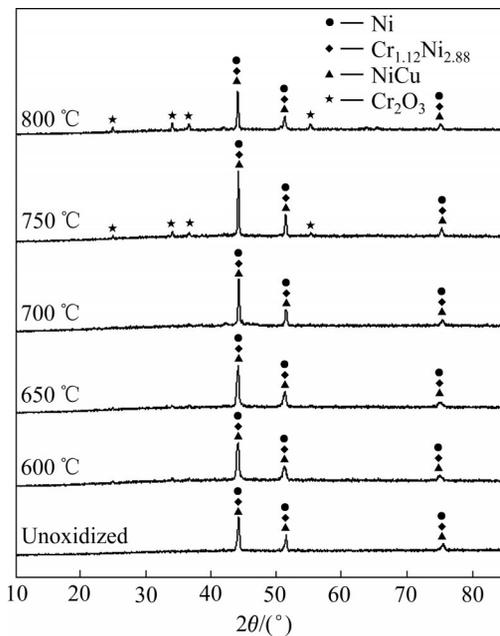


图4 不同温度下 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at different temperatures

的 Mo 衍射峰, 由于其存在形式为非晶态^[12]。XIA 等^[16]制备了 Ni-Mo-Cu 合金并且发现其 XRD 测试中并没有明显的 Ni 峰和 Mo 峰, 认为 Ni-Mo-Cu 合金中具有部分非晶结构或纳米晶位的晶体结构。由图 4 还可知, 在 750 °C 和 800 °C 氧化试样的 XRD 谱中发现了 Cr_2O_3 的存在, 而在 600~700 °C 范围内, 该物质特征峰并不明显; 随着氧化温度的进一步提高, Cr_2O_3 特征衍射峰的峰强明显增加, 特征峰数量也在增加, 表明氧化膜中 Cr_2O_3 的含量在增加; 同时还发现氧化后的主峰仍为 Ni、 $\text{Cr}_{1.12}\text{Ni}_{2.88}$ 、NiCu, 且主峰峰强呈现出先增后减的趋势, 这表明在实验温度范围内该多孔材料具有较好的抗氧化性。

为了进一步确定氧化之后的产物, 采用 XPS Peakfit 4.1 软件研究了 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料经过 600 °C 和 800 °C 氧化 20 h 的表面元素组成和化学状态, 对该多孔材料的特征轨道 Ni 2p、Cr 2p、Mo 3d、Cu 2p 进行分峰处理并对其进行拟合, 得到如图 5 和 6 所示的窄谱图。由图 5(a) 可知, 当 600 °C 氧化 20 h 时, Ni 元素的窄谱主要有 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 峰组成, 其中 Ni $2p_{3/2}$ 有三个峰, 对应的结合能分别为 854.85 eV(20.83%)、856.00 eV(17.09%)、861.53 eV(31.91%), 对应的物质分别为 Ni、 Ni_2O_3 和 NiO; 而 Ni $2p_{1/2}$ 峰对应的结合能为 873.16 eV(30.17%), 对应的产物仍是 NiO。发生的反应如式(3)和(4)^[17]所示:



检测到 Cr 2p 有两个 $2p_{3/2}$ 、 $2p_{1/2}$ 不同的峰, 如图 5(b) 所示, 其结合能分别为 575.99 eV(58.64%)、586.09 eV(41.36%), 而对应物质均为 Cr_2O_3 , 发生的反应如式(5)^[18]所示:



图 5(c) 显示了 Mo 3d 有两个不同的特征轨道, 分别为 $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$, 其中 $3d_{5/2}$ 对应两个峰, 结合能为 227.48 eV(11.87%)、232.11 eV(58.69%), 对应物质为 Mo、 MoO_3 , 而 $3d_{3/2}$ 对应的结合能和物质为 235.23 eV(29.44%)、 MoO_x , 发生的反应如式(6)和(7)^[17]所示:



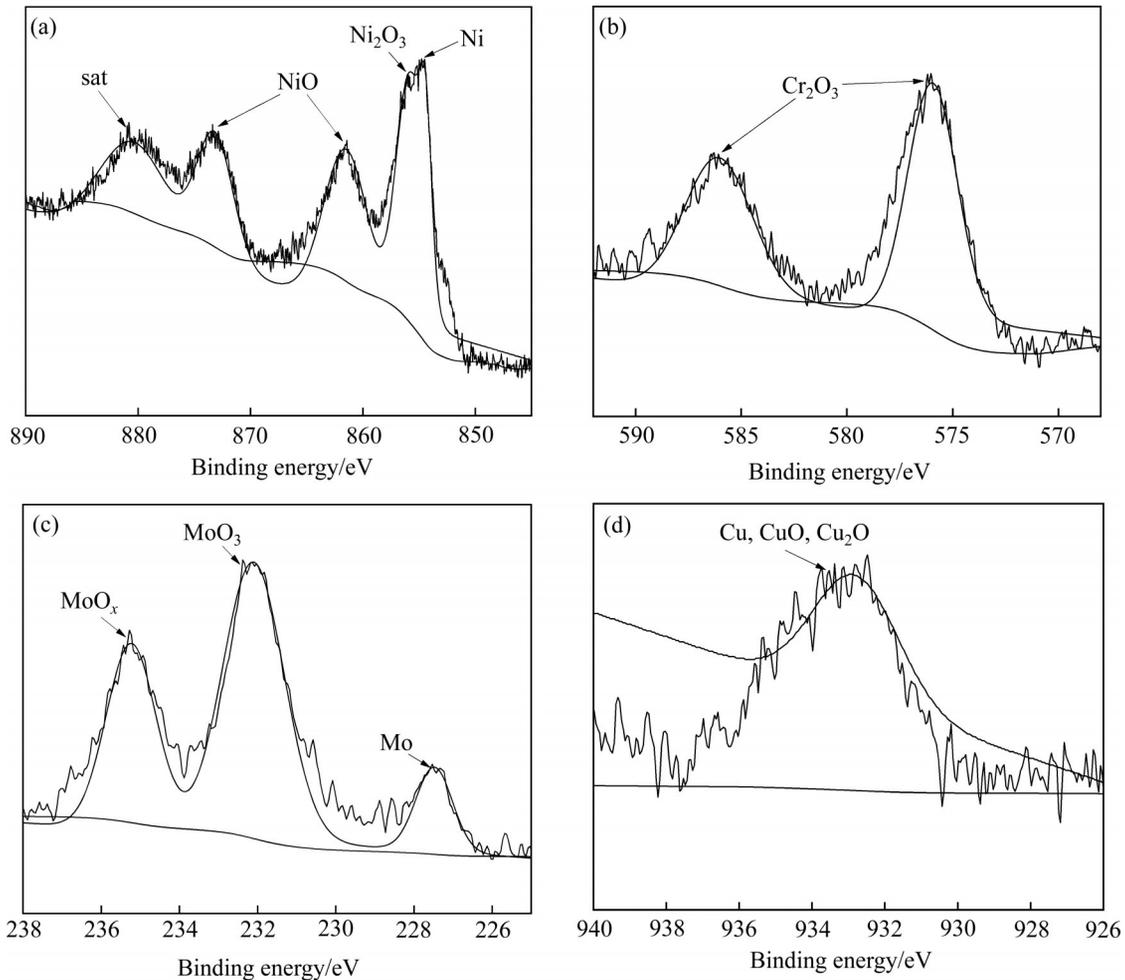
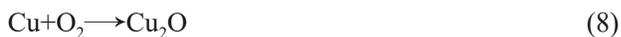


图5 在600 °C氧化20 h后Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的XPS窄谱图

Fig. 5 XPS narrow spectra of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at 600 °C for 20 h: (a) Ni 2p; (b) Cr 2p; (c) Mo 3d; (d) Cu 2p



由图5(d)可知, Cu 2p只有一个 $2p_{3/2}$ 特征轨道, 其结合能为932.82 eV, 对应物质为Cu、CuO、Cu₂O, 发生的反应如式(8)和(9)^[19]所示:



由图6(a)可知, Ni 2p仅有一个 $2p_{3/2}$ 特征轨道, 该轨道有三个峰, 结合能分别为852.98 eV (25.84%)、855.96 eV (36.52%)、861.51 eV (37.64%), 对应物质分别为Ni、NiMoO₄、NiO。与图5(a)相比, Ni₂O₃的峰消失了, 出现了新的氧化物NiMoO₄。相关研究^[20]表明, 当温度超过600 °C时, Ni₂O₃会分解成NiO, 而NiMoO₄在1423 K温度及以下具有较强的高温稳定性^[21]。由此可以确定, 结合能为855.96 eV的峰对应的物质为NiMoO₄, 发生的

反应如式(10)^[17]和(11)^[21]所示:



由图6(b)可知, Cr 2p存在两个特征轨道 $2p_{3/2}$ 、 $2p_{1/2}$, 对应的结合能分别为576.57 eV (63.27%)、586.1 eV (38.73%), 对应物质为Cr₂O₃、CrO_x, 发生的反应如式(12)和式(13)^[17]所示:



由图6(c)可知, Mo 3d存在两个特征轨道 $3d_{5/2}$ 、 $3d_{3/2}$, 其中 $3d_{5/2}$ 轨道对应两个峰, 结合能分别为227.86 eV (37.95%)、232.15 eV (44.90%), 对应物质为Mo、MoO₃, 而 $3d_{3/2}$ 轨道对应的结合能为235.69 eV (17.15%), 对应物质为MoO_x, 发生的反应如式

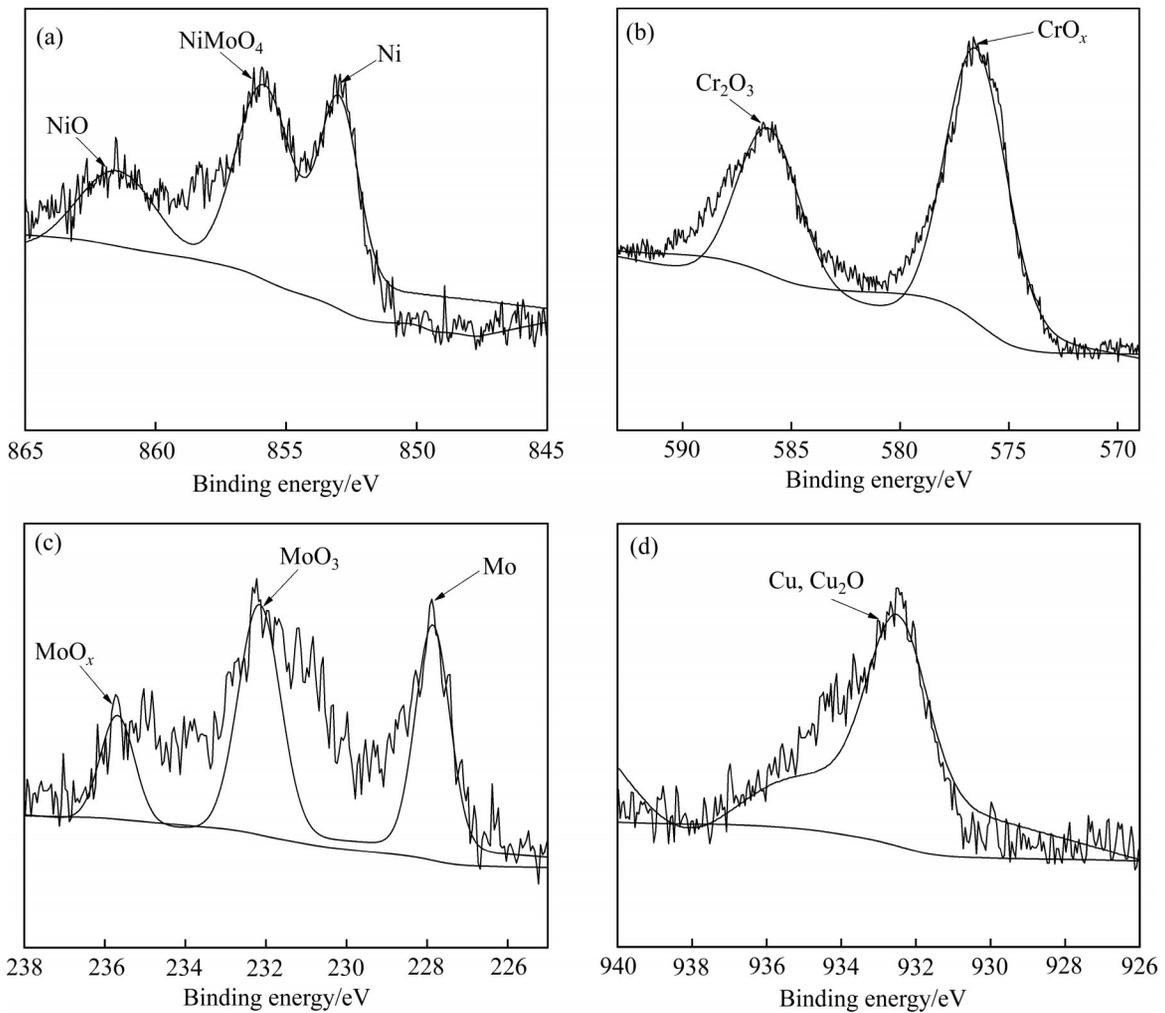


图 6 在 800 °C 氧化 20 h 后 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料的 XPS 窄谱图

Fig. 6 XPS narrow spectra of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at 800 °C for 20 h: (a) Ni 2p; (b) Cr 2p; (c) Mo 3d; (d) Cu2p

表 2 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料在 600 °C 和 800 °C 氧化 20 h 的氧化产物

Table 2 Oxidation products of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at 600 °C and 800 °C for 20 h

Temperature/°C	Oxidation product			
	Ni 2p	Cr 2p	Mo 3d	Cu 2p
600	NiO, Ni ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MoO ₃ , MoO _x	CuO, Cu ₂ O
800	NiO, NiMoO ₄	Cr ₂ O ₃ , CrO _x	MoO ₃ , MoO _x	Cu ₂ O

(14)和(15)^[18]所示:



由图 6(d)可知, Cu 2p 只有一个 2p_{3/2} 特征轨道, 其结合能 932.51 eV(100%), 反应产物有 Cu、Cu₂O, 发生的反应如式(16)^[22]所示:



Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料在 600 °C 和 800 °C 氧化

20 h 的氧化产物如表 2 所示。通过对比发现, 在 800 °C 氧化 20 h 的氧化产物中 CuO 消失了, Cu 的氧化产物仅有 Cu₂O。推测出现这种现象的原因是, 由于 Cu₂O 是热力学上最稳定的产物, 当温度升高到一定程度时, CuO 会发生分解生成 Cu₂O, 促使铜氧化物由化合价态上的稳定状态转变为热力学上的稳定状态^[22]。

综上所述, 氧化过程中存在的氧化产物有

NiO、Ni₂O₃、NiMoO₄、Cr₂O₃、MoO₃、CuO、Cu₂O，其中Cr₂O₃、NiO为主要氧化产物。由热分析数据表明^[23]：800℃时，NiO的标准生成自由能为-140 kJ/mol，Cr₂O₃的标准生成自由能为-460 kJ/mol，说明Cr₂O₃较NiO更易形成。因此，在氧化初期O首先与Cr反应形成Cr₂O₃，随着氧化过程的进行，Ni与O发生反应生成NiO。结合XRD谱分析结果未发现NiO，而XPS检测出NiO，其原因可能是由于NiO的含量较少，由XRD分析检出限约为5%。从而造成离孔道口较近的孔径较小，而离孔道口较远的孔径较大。

2.3 多孔材料氧化形貌

图7(a)~(d)所示分别为不同氧化温度和时间下Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的表面形貌，其中黑色部分表示孔隙结构，灰色部分为多孔材料的表面。总体来看，随着氧化时间的延长和氧化温度的升高，多孔材料的外表面和孔内壁骨架上均生成了不同程度的氧化膜，但氧化膜与基体紧密结合，并未出现明显的氧化层脱落现象。未经过氧化的多孔材料(见

图7(a))外表面和孔内壁光滑。多孔材料在600℃下氧化1h后(见图7(b))，在其表面和孔洞内壁可观察到大量颗粒状氧化物，且颗粒大小不均匀；随着温度的升高，在800℃下氧化1h的试样(见图7(c))的氧化膜厚度明显增加，表面变得平整，而孔壁的氧化物进一步长大，孔内壁附着的颗粒状物质相互融合，孔内壁变得致密，抑制了O原子向基体内扩散，从而提高了材料的抗氧化性。与氧化1h的试样相比，在800℃氧化20h的试样(见图7(d))表面形貌发生较大变化，氧化膜进一步发展，氧化物与氧化物之间相互融合，氧化膜变得更加致密，覆盖在孔的内壁和表面，阻止了氧气与基体内部的接触。

2.4 EDS分析

图8(a)~(c)分别表示在不同氧化温度和时间下多孔材料的能谱分析结果，EDS检测中出现了Ni、Cr、Mo、Cu、O五种元素(见图8(a')~(c'))，Ni、Cr和O在元素含量中占主导地位，O元素随着氧化温度的升高而增加，之后随着时间的增长出现小幅

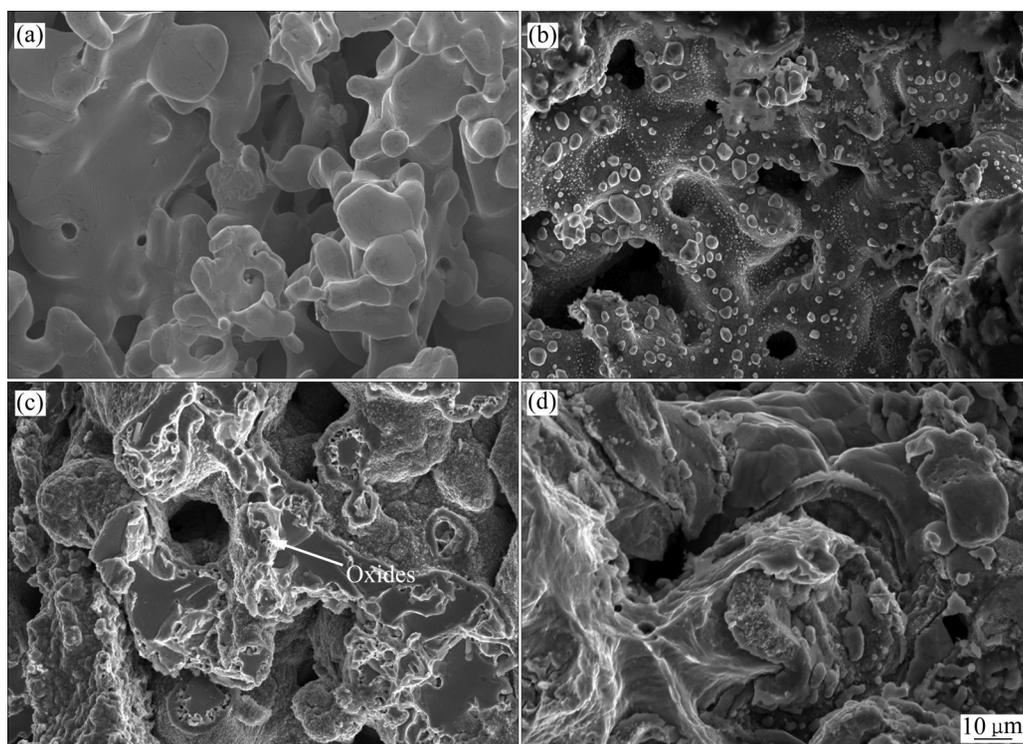


图7 不同氧化温度和时间下Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料表面的SEM像

Fig. 7 SEM images of surfaces of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at different temperatures for different time: (a) Unoxidized; (b) 600 °C, 1 h; (c) 800 °C, 1 h; (d) 800 °C, 20 h

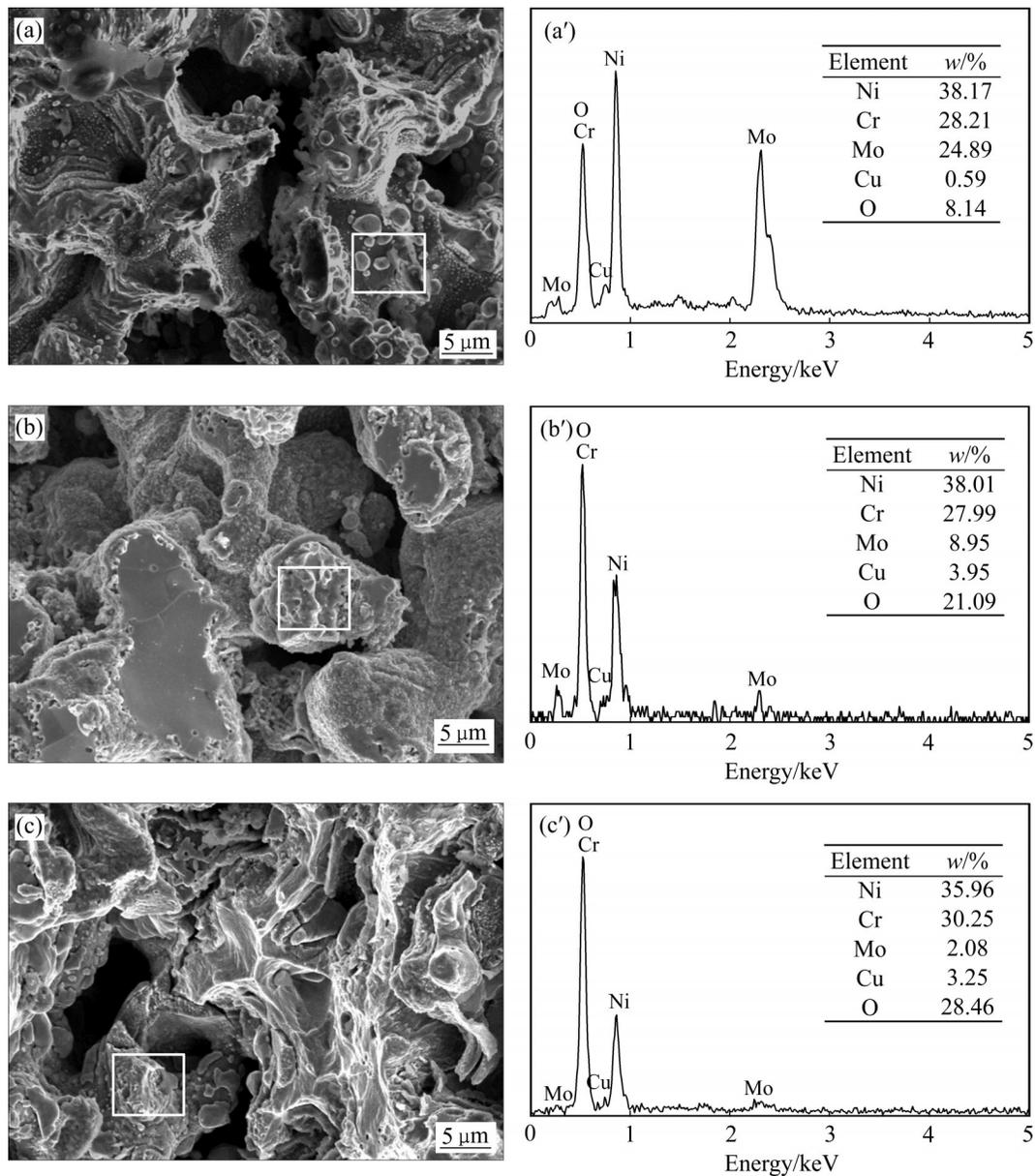


图8 不同氧化温度和时间下Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的局部能谱分析

Fig. 8 Energy spectra analysis of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at different temperatures for different time: (a), (a') 600 °C, 1 h; (b), (b') 800 °C, 1 h; (c), (c') 800 °C, 20 h

度的增加; Mo元素含量随着氧化温度的升高在减少, 合理的解释是在氧化过程中生成的 MoO_3 在高温下易挥发^[24]。

图8(a)~(c)标记区域中的O含量分别为8.14%、26.09%、28.46%(质量分数), 从而可以得出结论: 随着氧化时温度的提高和氧化时间的延长, 样品表面的O元素含量随之增加, 空气中的氧气参与的反应也就越多; 氧化温度对于氧化程度的影响更为明显, 并且与之前研究的氧化质量增加曲线趋势规律相对应。

2.5 孔隙结构演变

2.5.1 孔径变化

为了探究氧化温度对试样孔径分布的影响, 对试样使用压汞仪测试, 结果如图9所示。由图9(a)可知, 未经氧化的Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料时孔径分布较窄, 分布程度较高, 集中在13.32 μm 。经过800 °C氧化20 h的多孔材料截面的孔径分布结果如图9(b)所示。由图9(b)可知, 氧化后的多孔材料孔径集中分布在9.52 μm 。通过两者对比发现, 氧化后试样的平均孔径明显减小, 其原因是经过高温氧

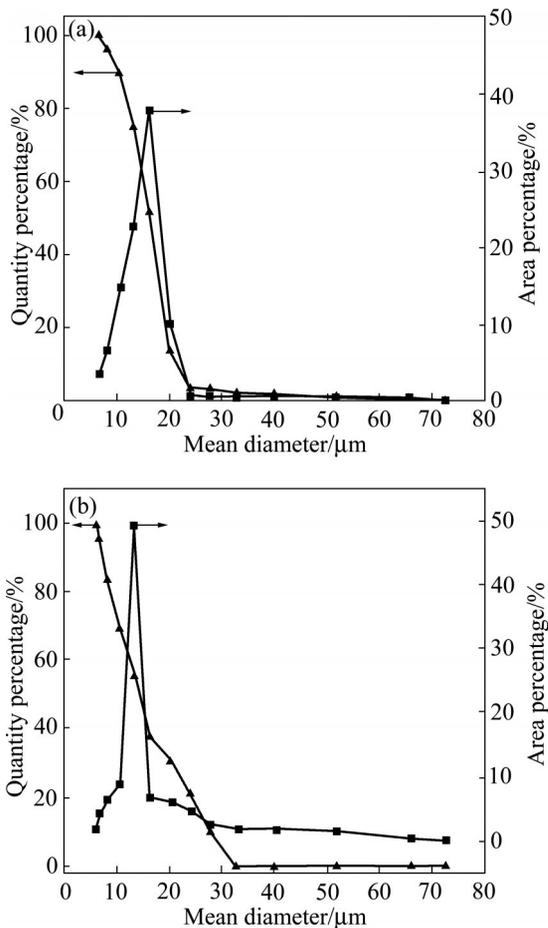


图9 Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料截面孔径分布

Fig. 9 Cross-sectional pore size distribution of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials: (a) Unoxidized; (b) Oxidized at 800 °C for 20 h

化后, 多孔材料中Ni、Cr元素与空气中的氧气反应生成了NiO和Cr₂O₃氧化膜, 与孔内壁结合, 覆盖在孔的表面, 使得孔径减小。

2.5.2 开孔隙率变化

开孔隙率是测定多孔材料过滤性能重要参数之一, 采用Archimedes法测定多孔材料的开孔隙率。测定开孔隙率前, 需要测定干燥试样的质量 m_1 , 然后在真空状态下浸渍熔融石蜡, 使烧结体的开孔隙被完全填充, 取出试样后除去表面残留的介质, 测定干燥试样的质量 m_2 , 利用排水法测量出封蜡后试样的体积 V , 多孔材料的开孔隙率可以用式(17)计算:

$$P = [(m_2 - m_1) / \rho_1] / V \times 100\% \quad (17)$$

式中: P 为多孔材料的开孔隙率; V 为封蜡后试样的体积, cm⁻³; m_1 、 m_2 分别为试样封蜡前后的质

量, g; ρ_1 为蜡的密度, g/cm³。氧化20 h后, 多孔材料的开孔隙率与温度之间的变化关系如图10所示, 经过测量可知, 氧化前的试样开孔隙率为42.10%, 在600 °C氧化20 h后, 试样开孔隙率下降到41.63%。随着氧化温度的增加, 多孔材料开孔隙率呈逐渐下降的趋势。在800 °C氧化20 h后, 试样开孔隙率下降到37.84%, 与氧化前的试样相比, 开孔隙率下降了10.12%, 表现出较好的抗氧化性能。

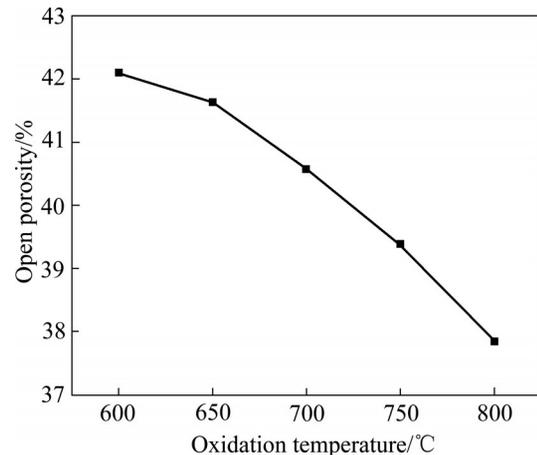


图10 Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料孔隙率与氧化温度的关系

Fig. 10 Relationship between overall porosity and oxidation temperature of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials

2.5.3 透气度变化

表3所示为Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料透气度与氧化温度变化关系。作为一种多孔介质, 透气率对多孔材料过滤性能具有重要影响。采用类似于泡压法中干膜压差流量测定方法, 对多孔材料透气度进行测定, 其中透气率可采用式(18)计算:

$$K = \frac{Q}{\Delta p \cdot A} \quad (18)$$

式中: K 为透气度, m³/(m²·kPa·h); Q 表示气体的流量, m³/h; Δp 为气体透过多孔材料产生的压降, kPa; A 为多孔材料测试区域的面积, m²。

相关研究^[25]表明, 多孔材料的透气度与平均孔径的平方呈正比关系, 因此, 氧化过程中透气度随温度的变化可归因于多孔材料孔结构形态的改变。由图8可知, 氧化后多孔材料的平均孔径在减小, 因此其透气度也会呈现下降趋势。由表3可知, 未氧化的多孔材料的透气度较大, 随着氧化温度的上

表3 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料透气度与氧化温度的关系

Table 3 Relationship between gas permeability and oxidation temperature of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials

Temperature/°C	Permeability/(m ³ ·m ⁻² ·kPa ⁻¹ ·h ⁻¹)
25	97.8
600	96.3
650	93.2
700	90.5
750	86.1
800	81.3

升, 该多孔材料的透气度呈下降趋势, 类似于孔隙率与氧化温度关系的变化趋势; 当温度达到 800 °C 时, 氧化后多孔材料的透气度达到了 81.3 m³/(m²·kPa·h), 而氧化前多孔材料的透气度为 97.8 m³/(m²·kPa·h), 两者相比, 前者的透气度下降了 16.8%。可以看出, 经过 800 °C 长时间氧化后多孔材料仍具有较高的透气度。

2.6 氧化机理分析

Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料由于存在大量的孔隙结构, 与致密体相比存在较大的差别。透气率是衡量多孔材料过滤性能的重要参数, 而孔径直接影响着透气率的高低, 其结果如图 11 所示。多孔镍在氧化 5 h 后最大孔径变为 2.84 μm, 说明氧化物的生成导致多孔镍孔径的大幅度减小, 相比而言, Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料在短时间的氧化膜形成期之后, 进入了稳定氧化阶段, 孔径变化逐渐趋于稳定, 这是

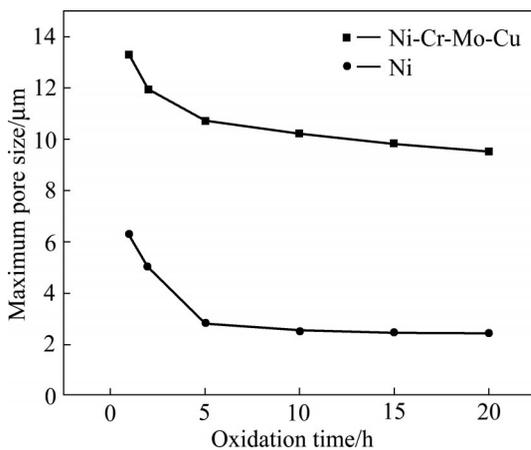


图 11 在 800 °C 循环氧化下 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料和多孔镍的最大孔径

Fig. 11 Maximum pore sizes of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials and porous Ni during cyclic oxidation at 800 °C

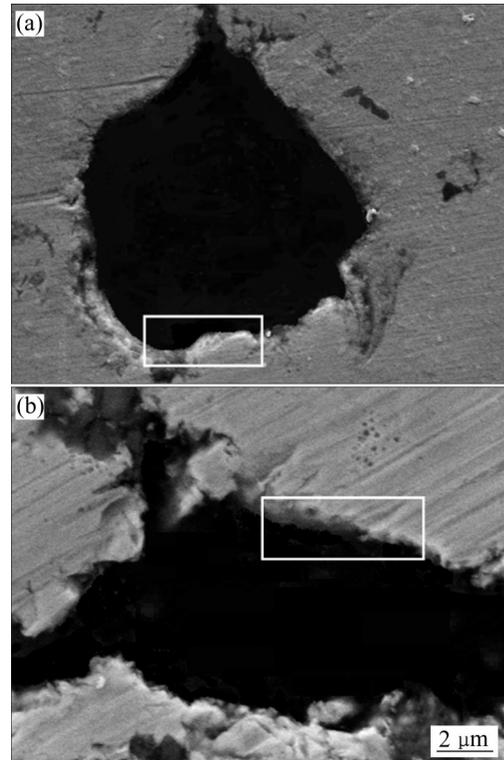


图 12 在 800 °C 不同氧化时间下 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料的表面形貌

Fig. 12 Surface morphologies of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials oxidized at 800 °C for different time: (a) 1 h; (b) 20 h

由于氧化膜的生成减缓了氧化反应。图 12 所示为 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料在 800 °C 下氧化不同时间后氧化膜的厚度变化。如图 12(a)所示, 氧化 1 h 后, 氧化膜的生成并不明显, 只是在孔道的下沿表面有一层薄薄的氧化膜; 如图 12(b)所示, 氧化 20 h 后, 氧化膜进一步生长, 与基体结合较为紧密, 其厚度处于 0.2~0.4 μm 之间, 并未出现明显的堵孔现象。

通过以上分析, 氧化反应包含以下几个步骤^[26]: 1) 氧气在气相中的扩散; 2) 氧气通过氧化膜向 Cr₂O₃/NiO/Ni-Cr-Mo-Cu 界面内扩散; 3) 界面上发生氧化反应; 4) 气相产物通过氧化膜向外扩散; 5) 气相产物从 Cr₂O₃/NiO 表面扩散到气相中。通常认为步骤 2)、3)、4) 为氧化反应的控制步骤。当多孔材料的孔径足够大时, 氧气通过自由扩散作用进入其孔隙内, 使其外表面和孔内壁发生均匀性氧化, 步骤 1) 便不能作为氧化控制步骤。以一个孔道为例(见图 13), 在 Ni-Cr-Mo-Cu 多孔材料氧化过

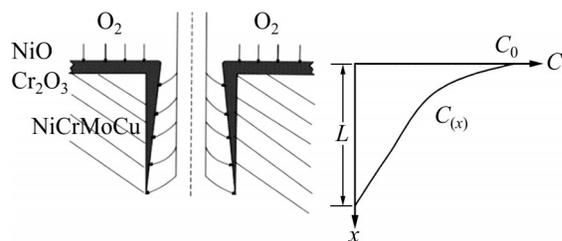


图13 Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料孔道氧化示意图

Fig. 13 Schematic diagram of pore channel of porous Ni-Cr-Mo-Cu material during oxidation

程中，同时发生氧气向孔内扩散和与孔壁上的Ni-Cr-Mo-Cu反应生成 Cr_2O_3 、NiO等两个过程。由于该实验为恒温氧化，试样外表面的氧气含量丰富，表面产生稳定的氧化膜 Cr_2O_3 、NiO；而其孔内的氧气因消耗而存在浓度梯度 $C_{(x)}$ ，孔道外表面的氧含量与空气中的氧含量相同 C_0 ，造成孔道深处与孔道近外表面处的氧化膜厚度不同；孔道近外表面处的氧化膜最厚，孔道越深，内壁氧化膜越薄，从而造成孔道口较近的孔径较小、离孔道口较远的孔径较大。

当然，孔径变小与孔道外表面外壁氧化密不可分，孔道外表面氧化反应造成孔道封闭，从而终止了氧气向孔内扩散，氧化速率取决于未被封闭的孔道数量；由于孔径分布符合正态分布，当未被封闭的孔道数量呈指数方式减少时，氧化速率也会呈指数方式降低。当氧化反应进行到一定程度时，所有孔道完全封闭，孔内氧化就会终止，氧化就只出现在外表面，于是，氧化动力学曲线会出现平台。

3 结论

1) Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料在600~800℃下的氧化动力学曲线呈拟抛物线规律，通过计算得到的表观活化能为 $E_a=152.18\text{ kJ/mol}$ ，介于 Cr_2O_3 氧化层的活化能与NiO氧化层的活化能之间。

2) Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料在氧化过程中的产物有NiO、 NiMoO_4 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、CuO、 Cu_2O ，主要氧化物是 Cr_2O_3 、NiO。

3) 随着氧化温度的升高和氧化时间的延长，Ni-Cr-Mo-Cu多孔材料的孔道直径逐渐减小，透气

度逐渐降低；在800℃氧化20h后，与未经氧化的试样相比，氧化后试样的透气度下降了16.8%。

REFERENCES

- [1] 张娟. 高温气体除尘技术及其研究进展[J]. 资源节约与环保, 2016(3): 17, 19.
ZHANG Juan. High-temperature gas dedusting technologies and their progress in study[J]. Resources Economization & Environment Protection, 2016(3): 17, 19.
- [2] 谢冬柏, 周游宇, 鲁金涛, 等. Cr对镍基合金在超临界水中氧化行为的影响研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2018, 38(4): 358-364.
XIE Dong-bai, ZHOU You-yu, LU Jin-tao, et al. Effect of Cr content on oxidation of Ni-based alloy in supercritical water[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2018, 38(4): 358-364.
- [3] 胡叶兵, 朱亚威, 程从前, 等. 表面状态对DD6镍基单晶合金在950℃氧化行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(1): 129-139.
HU Ye-bing, ZHU Ya-wei, CHENG Cong-qian, et al. Effect of surface signature on oxidation behavior of DD6 alloy at 950℃[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(1): 129-139.
- [4] 李艳明, 刘欢, 乔志, 等. 镍基高温合金DD5、DD10和DSM11热腐蚀行为比较[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 2105-2115.
LI Yan-ming, LIU Huan, QIAO Zhi, et al. Comparison on hot corrosion behaviors of Ni-base superalloy DD5, DD10 and DSM11[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(9): 2105-2115.
- [5] 李学锋. 两种镍基合金涂层抗高温氧化性能研究[J]. 稀有金属, 2002, 26(2): 108-111.
LI Xue-feng. Oxidation behavior of two nickel-based alloy coatings at high temperature[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26(2): 108-111.
- [6] 董虹星, 刘秋平, 罗晓晔, 等. 多孔 Ni_3Al 金属间化合物的高温氧化行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(2): 182-190.
DONG Hong-xing, LIU Qiu-ping, LUO Xiao-ye, et al. High temperature oxidation behavior of porous Ni_3Al intermetallic compounds [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2013, 18(2): 182-190.
- [7] 徐阳. Ni-Cr-Al多孔材料的制备及其抗高温氧化性能研

- 究[D].湘潭:湘潭大学,2018.
- XU Yang. The fabrication and oxidation resistance of porous Ni-Cr-Al material[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2018.
- [8] 肖逸锋,刘艳,汤智,等. Ni-Cr-Fe多孔材料的制备及抗氧化性能[J].中国有色金属学报,2017,27(2):295-304.
- XIAO Yi-feng, LIU Yan, TANG Zhi, et al. Fabrication and high temperature oxidant resistance of porous Ni-Cr-Fe alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(2): 295-304.
- [9] 韩义勇,刘质彬,闫海居,等.钼添加量对Ni-8Al高温合金高温抗氧化性能的影响[J].机械工程材料,2019,43(7):14-19.
- HAN Yi-yong, LIU Zhi-bin, YAN Hai-ju, et al. Effect of molybdenum addition amount on high temperature oxidation resistance of Ni-8Al superalloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2019, 43(7): 14-19.
- [10] 张新,蔡文河,杜双明. Sanicro 25耐热钢的研究现状及应用前景[J].机械工程材料,2019,43(1):1-7.
- ZHANG Xin, CAI Wen-he, DU Shuang-ming. Research situation and application prospect of Sanicro 25 heat-resistant steel[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2019, 43(1): 1-7.
- [11] 张显.超临界锅炉用奥氏体耐热钢 Sanicro25的性能[J].发电设备,2015,29(6):439-442.
- ZHANG Xian. Properties of austenitic heat-resistant steel Sanicro25 for ultra-supercritical boilers[J]. Power Generation Equipment, 2015, 29(6): 439-442.
- [12] 李喜德,刘羽祚,李彬,等. Cr含量对NiCrMoCu多孔材料的影响及其造孔机理研究[J].稀有金属材料与工程,2021,50(5):1641-1648.
- LI Xi-de, LIU Yu-zuo, LI Bin, et al. Effect of Cr content on pore morphology and pore-forming mechanism of porous NiCrMoCu alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(5): 1641-1648.
- [13] WANG Yan, LIU Yong, TANG Hui-ping. Oxidation behavior and mechanism of porous nickel-based alloy between 850 and 1000 °C [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7): 1558-1568.
- [14] 彭晓,王福会.纳米晶金属材料的高温腐蚀行为[J].金属学报,2014,50(2):202-211.
- PENG Xiao, WANG Fu-hui. High temperature corrosion of nanocrystalline metallic materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(2): 202-211.
- [15] 张宏建,温卫东,崔海涛. TiAl金属间化合物材料本构模型的研究进展[J].机械工程材料,2013,37(7):1-5,63.
- ZHANG Hong-jian, WEN Wei-dong, CUI Hai-tao. Progress in research of constitutive models of TiAl intermetallic materials[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2013, 37(7): 1-5, 63.
- [16] XIA Ming, LEI Ting, LÜ Ning-lei, et al. Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Cu alloy coating electrode[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(10): 4794-4802.
- [17] 吉国强,叶小机,梁慧,等. Ni-Cr-Fe高温泡沫合金的制备及抗氧化性能研究[J].热加工工艺,2017,46(22):56-60.
- JI Guo-qiang, YE Xiao-ji, LIANG Hui, et al. Research on preparation and oxidation resistance of Ni-Cr-Fe superalloy foams alloy[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(22): 56-60.
- [18] 孙朝,乔及森,张茂林,等. Cr₂₀Ni₈₀电热合金在1000 °C的高温氧化行为[J].热加工工艺,2018,47(16):44-47.
- SUN Zhao, QIAO Ji-sen, ZHANG Mao-lin, et al. High temperature oxidation behaviors of Cr₂₀Ni₈₀ electrical heating alloy at 1000 °C [J]. Hot Working Technology, 2018, 47(16): 44-47.
- [19] 辜敏,陈应龙,吴亚珍. CuO-SiO₂和Cu₂O-SiO₂薄膜的制备及其光学性能[J].无机化学学报,2017,33(4):576-582.
- GU Min, CHEN Ying-long, WU Ya-zhen. Preparation and optical properties of CuO-SiO₂ and Cu₂O-SiO₂ thin films[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2017, 33(4): 576-582.
- [20] 丁雄风,赵惠忠,张寒. Ni₂O₃掺杂 MgO-CaO 材料的烧结性研究[J].耐火材料,2015,49(4):273-275,280.
- DING Xiong-feng, ZHAO Hui-zhong, ZHANG Han. Sintering property of MgO-CaO materials doped with Ni₂O₃[J]. Refractories, 2015, 49(4): 273-275, 280.
- [21] ZHAO Xin-yue, MENG Jing, YAN Zhen-hua, et al. Nanostructured NiMoO₄ as active electrocatalyst for oxygen evolution[J]. Chinese Chemical Letters, 2019, 30(2): 319-323.
- [22] 丁雨田,卢振华,胡勇,等.纯铜的氧化行为及影响因素[J].兰州理工大学学报,2010,36(2):1-4.
- DING Yu-tian, LU Zhen-hua, HU Yong, et al. Oxidation behavior of pure copper and its influencing factors[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2010, 36(2): 1-4.
- [23] 杨瑞成,吕学飞,赵丽美,等. Ni-Cr-Mo-Cu合金的高温氧化特性[J].兰州理工大学学报,2006,32(6):16-19.
- YANG Rui-cheng, LÜ Xue-fei, ZHAO Li-mei, et al. High temperature oxidizability of Ni-Cr-Mo-Cu alloy[J]. Journal

- of Lanzhou University of Technology, 2006, 32(6): 16–19.
- [24] MOU Jun-jin, LI Shi-bo, YAO Bo-xiang, et al. Cyclic oxidation behavior of MoAlB in the temperature range 450–480 °C [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 831: 154802.
- [25] DONG Hong-xin, JANG Yao, HE Yue-hui, et al. Oxidation behavior of porous NiAl prepared through reactive synthesis[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 122(2/3): 417–423.
- [26] 石照夏, 颜晓峰, 段春华. 新型镍基高温合金 GH4282 的高温氧化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(12): 2729–2737.
- SHI Zhao-xia, YAN Xiao-feng, DUAN Chun-hua. Isothermal oxidation behavior of newly developed superalloy GH4282[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(12): 2729–2737.

High temperature oxidation behavior of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials

WEN Yi, YANG Jun-sheng, ZHANG Chuo, ZOU Hao-ran, FAN Yi-quan, XIONG Lie-qiang, YE Jian-ping

(School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Porous Ni-Cr-Mo-Cu materials were fabricated by the activation reaction sintering method using Ni, Cr, Mo and Cu element powders as raw materials. The high temperature oxidation kinetic property was measured by the static mass gain method. And X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive spectroscopy (EDS) and pore size tester were conducted to characterize the surface oxide composition, structure and morphology of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials at 600–800 °C. The experimental results show that the oxidation kinetic of the porous material is pseudo-parabolic type. After oxidation at 800 °C for 20 h, the maximum pore size decreases from 13.32 μm to 9.52 μm, the air permeability decreases from 97.8 m³/(m²·kPa·h) to 81.3 m³/(m²·kPa·h), and the air permeability of the porous material only decreases by 16.8%. Furthermore, the high temperature oxidation mechanism of porous Ni-Cr-Mo-Cu materials was also investigated. The surfaces of the porous materials are composed of Cr₂O₃ and NiO films. Through the calculation of oxidation kinetics, the activation energy of the porous materials is 152.18 kJ/mol.

Key words: nickel based alloy; porous material; high temperature oxidation; oxidation kinetics

Foundation item: Project(51704221) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2018J05) supported by the Outstanding Youth Fund of Wuhan Polytechnic University, China

Received date: 2021-07-08; **Accepted date:** 2021-09-17

Corresponding author: YANG Jun-sheng; Tel: +86-18672769337; E-mail: yangjunsheng2008@163.com

(编辑 李艳红)