

相组成对 Cr-Nb 合金高温氧化行为的影响

郑海忠^{1,2}, 鲁世强¹, 王克鲁¹, 董显娟¹

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063;

2. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 采用机械活金+热压烧结法制备 5 种不同相组成的 Cr-Nb 合金, 研究相组成对 Cr-Nb 合金在 950~1 200 °C 空气中氧化行为的影响。结果表明, Cr 相能显著增加 NbCr₂ 合金 950 °C 的抗氧化性能; 而 Nb 相不利于合金高温抗氧化性的提高, 甚至发生灾难性氧化。SEM 和 XRD 分析显示, 单相 Cr-2.5Nb 合金发生了 Cr 的外氧化, 只形成单一的 Cr₂O₃ 膜; 而双相 Cr-18.5Nb 合金和单相 Laves 相 NbCr₂ 合金均发生 Cr 的外氧化和内氧化, 形成两层结构的氧化膜。但随着氧化温度增加到 1200 °C, 由于 Cr₂O₃ 的挥发, 导致 Cr-Nb 合金高温抗氧化性变差。因此, 为满足实际高温应用要求, 对富软第二相 Cr 或 Nb 的 NbCr₂ 基合金实施相应的表面防护是必须的。

关键词: Cr-Nb 合金; Laves 相; 软第二相; 相组成; 氧化行为

中图分类号: TG 132.3; TG 174.3

文献标识码: A

Effect of phase constitution on oxidation behavior of Cr-Nb alloys

ZHENG Hai-zhong^{1,2}, LU Shi-qiang¹, WANG Ke-lu¹, DONG Xian-juan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: Five types of Cr-Nb alloys with different phase constitutions were fabricated by mechanical alloying and hot pressing. The influence of phase constitution on the oxidation behavior of the hot pressed Cr-Nb alloys were investigated at 950–1 200 °C in air. The results show that Cr phase improves the oxidation resistance of Laves phase NbCr₂ based compounds at 950 °C. However, Nb phase deteriorated the oxidation resistance, moreover, Nb phase results in a catastrophic failure during oxidation. SEM and XRD analyses indicate that the Cr_{SS} phase (Cr-2.5Nb) exhibits selective Cr oxidation and forms a continuous chromia scale. However, single phase alloys of Cr-33Nb and two phase alloys of Cr-18.5Nb exhibit that internal and external oxidation happen simultaneously for the active element chromium, and their oxide scales are made with a multi-layered scale consisting of an outer layer being a porous, loosely adherent Cr₂O₃ layer and the inner layer being of CrNbO₄. With the exposure temperature increasing up to 1 200 °C, the oxidation resistance of Cr-rich Cr-Nb alloys decreases due to the continuous vaporization of CrO₃ in the oxide scale. Therefore, it is necessary to apply surface protective coatings on Cr(or Nb)-NbCr₂ alloys to promote their application in the high temperature environment.

Key words: Cr-Nb alloys; Laves phase; ductile phase; phase composition; oxidation behavior

Laves 相 NbCr₂ 是具有典型拓扑密排结构的金属
间化合物, 作为潜在的高温结构材料, 以其较高的熔

点、适当的密度以及在 1 200 °C 下还具有 600 MPa 的
强度等优良高温性能^[1-4]而受到广泛关注。然而, 它的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50474009); 航空科学基金资助项目(05G56003); 江西省自然科学基金资助项目(0350045); 江西省材料科学与
工程研究中心基金资助项目(ZX200401001)

收稿日期: 2008-04-08; **修订日期:** 2008-08-22

通讯作者: 郑海忠; 电话: 0791-3863039; E-mail: haizhongzheng@tom.com

室温脆性严重阻碍了其实用化进程。已有研究表明, 软第二相 Cr 或 Nb 能显著提高 Laves 相 NbCr_2 的室温韧性^[5-8]。然而, 作为高温结构材料不仅需要具有优良的高温力学性能, 而且还需要具有优异的高温抗氧化性。目前, 国内外有关 Cr-Nb 合金高温氧化行为的研究较少, 而且这些研究未考虑合金相组成对其抗氧化性能的影响。如 BRADY 等^[9-10]仅研究了 Cr 含量对 Cr-Nb 合金氧化行为的影响。然而, 尚没有研究涉及到软第二相 Nb 对 Cr-Nb 合金高温氧化行为的影响, 并且以往的研究中氧化温度也低于 1 100 °C, 还没有研究涉及到 Cr-Nb 合金 1 200 °C 的氧化行为, 这对充分发挥 NbCr_2 合金在 1 200 °C 还具有优良的高温强度不利。而且以往研究中 Cr-Nb 合金的制备方法均采用电弧熔铸法, 很少有人采用粉末冶金方法来制备 Cr-Nb 合金。最近, 鲁世强等^[7-8]采用 MA+HP 工艺制备 Cr-Nb 合金, 并利用软第二相 Cr 或 Nb 增韧 Laves 相 NbCr_2 , 取得了不错的效果。因此, 本文作者采用 MA+HP 工艺制备 Cr-Nb 合金, 研究相组成对 Cr-Nb 合金 950~1 200 °C 高温行为的影响机制, 以探讨软第二相 Cr 或 Nb 增韧 Laves 相 NbCr_2 作为高温结构材料实用化的可行性。

1 实验

1.1 试样制备

根据 Nb-Cr 相图^[11](图 1), 选取 Cr-2.5Nb (Cr_{SS} 相, 摩尔分数, 下同)、Cr-18.5Nb(Cr_{SS} +Laves 相)、Cr-33Nb (Laves 相)、Cr-65Nb(Nb_{SS} +Laves 相)和 Cr-77.5Nb(接近单相 Nb_{SS})5 种成分。实验原料为纯 Cr 粉(>99.5%)和 Nb 粉(>99.5%), 起始粒度均小于 165 μm 。按每种合金的成分分配称量粉末, 并将粉末混合均匀后与磨球一起装入球磨罐中并密封, 抽真空后通入高纯氩气, 再抽真空, 反复 3 次, 使球磨罐处于真空状态下, 防止粉末在球磨过程中氧化。高能球磨在 QM-ISP2-CL 型行星式齿轮球磨机上进行, 球料质量比为 13:1。本实验在前期研究的基础上^[7-8], 球磨机转速为 400 r/min, 球磨时间为 20 h。在球磨过程中, 球磨 10 h 后将球磨罐打开, 将粘于罐壁及圆角的粉敲下, 重新抽真空充氩气 3 次后继续球磨。

热压烧结在真空热压炉内进行, 真空度 80 Pa, 采用单向压制, 压力为 45 MPa。球磨粉分别在 1 250 °C 保压 30 min 条件下烧结成形。

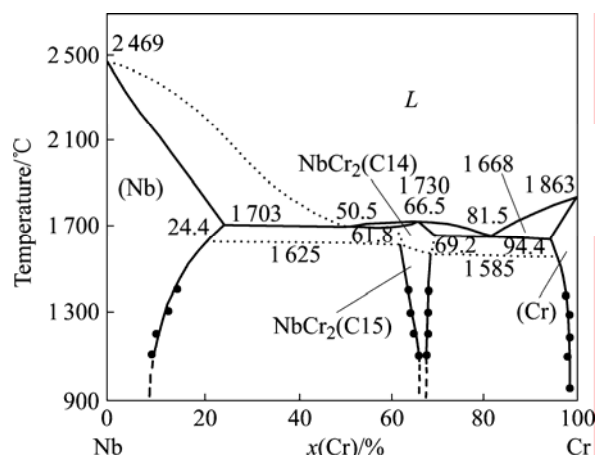


图 1 Nb-Cr 二元相图^[11]

Fig.1 Phase diagram of Nb-Cr system^[11]

1.2 氧化实验

高温氧化实验是在电阻炉内进行。氧化前, 将热压试样用线切割切成 $d14\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的试样, 并磨光至 1200 号水砂纸, 然后用酒精进行超声波清洗, 干燥, 放入已烧至质量恒定的 Al_2O_3 坩埚内, 分别在 950~1 200 °C 静止空气中进行氧化实验, 每隔一定时间后取出, 空冷 10 min 后在精度为 0.1 mg 的天平上称量。

1.3 检测方法

用 QUANTA200 型扫描电子显微镜对氧化试样断面进行观察; 采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 并辅以 SEM 及能谱分析(EDS)来确定合金氧化膜的物相组成。

2 结果与分析

2.1 氧化动力学

图 2 所示为不同相组成的 Cr-Nb 合金在 950~1 200 °C 氧化动力学曲线。从图 2 可以看出, 在 950~1 200 °C 氧化时, 富软第二相 Cr 的 Cr-Nb 合金抗氧化性均比富软第二相 Nb 的合金好, 且富软第二相 Nb 的两种合金均发生了灾难性氧化。从图 2(a)中还可以看出, 具有单相 Cr_{SS} 的 Cr-2.5Nb 合金抗氧化性最好, 经 100 h 氧化后, 氧化质量增量仅有 5 mg/cm^2 , 双相 Cr-18.5Nb 合金次之, 单相 Laves 相 Cr-33Nb 稍差。而在 1 100 °C 氧化时(图 2(b)), 单相 Cr-2.5Nb 合金抗氧化性要好于单相 NbCr_2 合金, 但比双相 Cr-18.5Nb 要差。当氧化温度为 1 200 °C 时, 单相 Cr-33Nb 合金经 20 h 氧化后氧化质量增量小于单相 Cr-2.5Nb 及双相 Cr-18.5Nb;

当氧化时间达到 100 h 后, Cr-33Nb 合金的氧化质量增量稍高于单相 Cr-2.5Nb 合金(图 2(c))。值得一提的是, 单相 Cr-2.5Nb 合金在 1 200 °C 氧化时, 表面氧化膜有少量脱落。

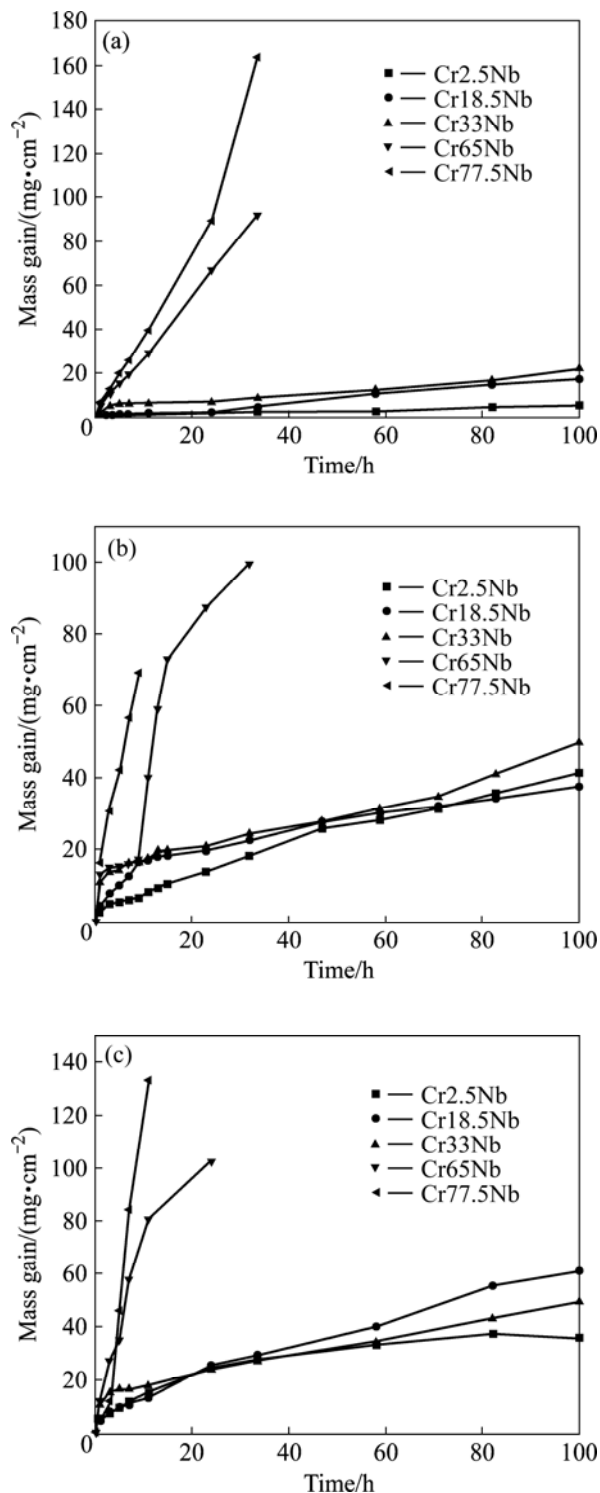


图 2 不同相组成的 Nb-Cr 合金在 950~1 200 °C 的氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetic curves for Cr-Nb alloys with different phase constitution exposed in air at 950 °C (a), 1 100 °C (b) and 1 200 °C (c)

2.2 氧化膜的形貌

图 3 所示为 Cr-2.5Nb、Cr-18.5Nb 及 Cr-33Nb 合金在 950 °C 氧化后氧化膜的断面形貌。

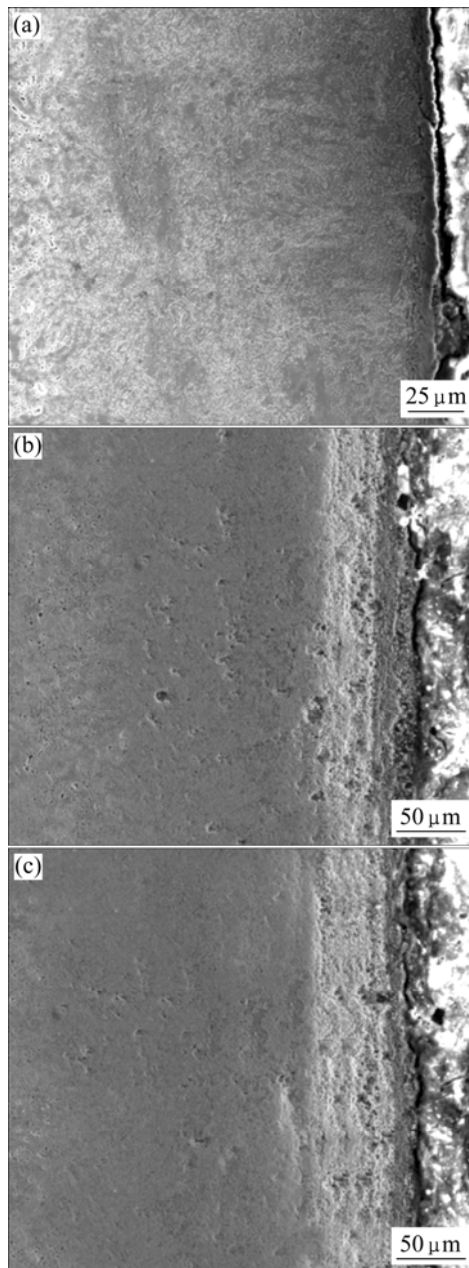


图 3 不同相组成的 Cr-Nb 合金在 950 °C 氧化后氧化膜的断面形貌

Fig.3 SEM cross section micrographs of oxide layer oxidized at 950 °C of Cr-Nb alloys with different phase constitutions: (a) Cr-2.5Nb; (b) Cr-18.5Nb; (c) Cr-33Nb

从图 3 可以看出, 单相 Cr-2.5Nb 合金发生了 Cr 的外氧化, 只形成了单一的 Cr₂O₃ 膜(图 3(a)); 而双相 Cr-18.5Nb 合金和单相 Cr-33Nb 合金均发生了 Cr 的外氧化和内氧化, 形成了两层结构的氧化膜(图 3(b)和

(c))。SEM 和 EDS 分析表明最外层主要为 Cr 和 O 元素, 内层为 Cr、Nb 和 O 元素。但接近内层的基体中出了层贫 Cr 层。Cr-33Nb 合金 1 200 °C 氧化膜的结构特征^[12]与 950 °C 相似。结合 XRD 分析可知(图 4(a)), 这两层氧化膜的相组成分别为 Cr_2O_3 和 CrNbO_4 。在氧化过程中, 富 Nb 合金发生了“pest”现象, 发生了灾难性氧化, 结合 XRD 谱可知主要形成了 Nb_2O_5 及 CrNbO_4 (如图 4(b)所示)。

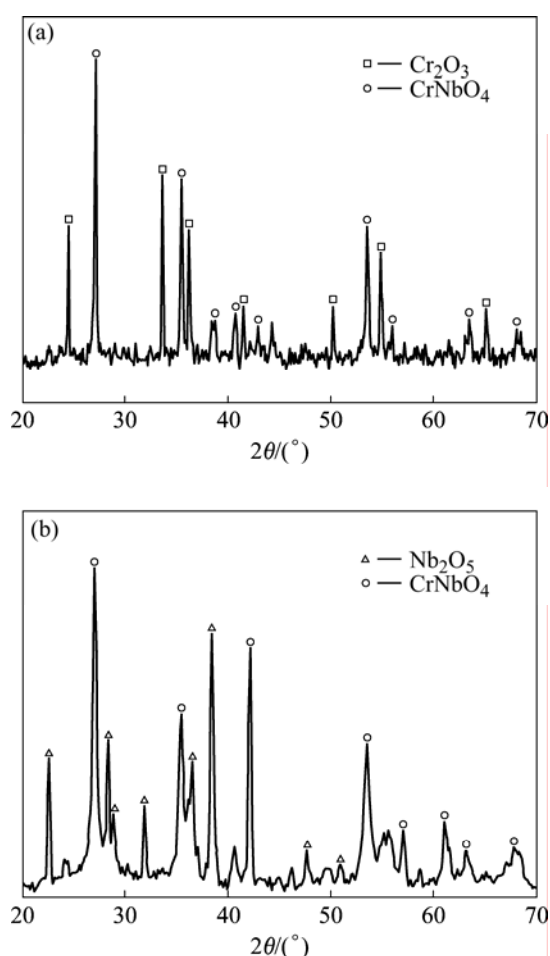


图 4 Cr-Nb 合金 950 °C 氧化产物的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of oxides of Cr-Nb alloys oxidized at 950 °C: (a) Cr-33Nb; (b) Cr-77.5Nb

2.3 讨论

在本实验中, 不同相组成的 Cr-Nb 合金 950~1 200 °C 氧化结果表明, 富软第二相 Cr 的合金抗氧化性均比富软第二相 Nb 合金的好。单相固溶体 Cr-2.5Nb 合金 950 °C 氧化后形成了单一的 Cr_2O_3 膜, 双相 Cr-18.5Nb 合金及单相 Cr-33Nb 合金均形成了以 Cr_2O_3 为外层、以 CrNbO_4 为内层的双层氧化膜结构。而且 Cr-18.5Nb 合金的 Cr_2O_3 氧化层比单相 Cr-33Nb 合金要

厚。这主要与二元合金成分及显微组织的变化对氧化行为的影响有关。

众所周知, 形成缓慢生长的、致密的、且与基体粘附性好的、稳定的氧化膜是实现材料耐腐蚀性的关键^[13]。实际上, 合金表面氧化膜的成分是由热力学和动力学因素共同决定的。在热力学上, Cr 与 O 的亲合力在 950~1 200 °C 范围内稍高于 Nb 与 O 的亲合力, 从而有利于 Cr 优先氧化。但要发生 Cr 的外氧化, 还应满足动力学方面的条件。按照 WAGNER^[14]的合金选择性氧化理论可知, 元素 B 在 A-B 二元合金表面上只生成 B 的氧化膜所需 B 的临界质量分数为

$$N_{B,\min} \geq \left(\frac{V_M}{Z_B M_O} \right) \left(\frac{\pi K_p}{D_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中 V_M 为合金的摩尔体积, Z_B 为 B 原子的氧化价态, M_O 为氧原子的摩尔质量, D_B 为 B 在合金中的扩散系数, K_p 为在纯 B 上生成 BO 时的抛物线速度常数。只有 B 在 A-B 合金中的含量大于 $N_{B,\min}$ 时, 才可能在合金表面上生成 B 的单一氧化膜。而且 PETTIT 等^[15]还指出, Ni-Al 合金外形成稳定的氧化铝膜需要 2 个临界浓度: 一是合金表层形成氧化铝膜所需要的 Wagner 临界质量分数; 二是维持该氧化膜稳定所需的质量分数。所以, 单相固溶体 Cr-2.5Nb 具有维持 Cr_2O_3 膜稳定的质量分数, 从而氧化后形成了单一的 Cr_2O_3 膜。而单相 Cr-33Nb 合金虽具有形成 Cr_2O_3 膜所需要具有的 Wagner 临界质量分数, 但在金属与氧化膜界面处 Cr 的流量不足以维持 Cr_2O_3 膜稳定所需的质量分数, 所以 Cr 既发生了外氧化又发生了内氧化, 以至形成了以 Cr_2O_3 为外层、以 CrNbO_4 为内层的双层氧化膜结构。双相 Cr-18.5Nb 中 Cr 含量虽然高达 81.5%, 但仍不足以形成单一的 Cr_2O_3 保护膜。这主要是由于该合金中存在着双相结构。而双相合金中发生活泼组元 B 从内氧化向外氧化转变所需的临界含量比在单相固溶体合金中高得多, 且该临界含量并随 B 在 A 中溶解度的降低而升高^[16]。因此, 活泼组元同时发生内外氧化的现象在双相合金中比在单相合金中更容易。如 Fe-Cu 和 Fe-Ce 等二元双相合金, 即使活泼组元的浓度很高仍不能形成其连续氧化物膜^[17-18]。富软二相 Nb 的 2 种合金, 即 Cr-65Nb 及 Cr-77.5Nb 合金, 其 Nb 含量均大于 65% 时, 在动力学满足了 Nb 优先氧化的条件, 从而形成了 Nb_2O_5 。由 Pilling-Bedworth 比值(简称 PBR)可知, Cr 氧化成 Cr_2O_3 的 PBR 约为 2.07, 而 Nb_2O_5 的 PBR 值约为 2.69, 从而导致富软第二相 Nb

的 Cr-Nb 合金氧化膜瞬间产生较大的体积膨胀,而形成较大的机械应力,致使氧化膜翘曲、变形,甚至开裂,使氧气通过金属基体的扩散系数增大,导致氧化加剧,发生了“pest”现象。

而且,机械活化热压合成的 Cr-Nb 合金,组织均匀,晶粒细小。晶粒越细小,作为金属原子扩散通道的晶界数量越多,从而加快了金属原子向外扩散的速度,而且晶界扩散系数也远远大于体扩散系数,所以热压试样的晶粒尺寸越小,此时金属原子扩散速度也得到进一步地增强,使得瞬间生成的 Cr、Nb 氧化物过多,也就是说在过渡态氧化期生成的 Cr、Nb 氧化物很多。前期研究发现^[12],在基体与氧化膜界面处形成了贫 Cr 区,这主要也是因为原子扩散速率随着晶粒尺寸的减小而增大,从而有利于 Cr 发生外氧化形成 Cr_2O_3 ,但 Cr_2O_3 在 1 149 °C 易形成 CrO_3 气体,再加上热应力及生长应力,导致氧化膜与基体结合不是很紧密,以致氧化加剧。所以,在 1 100 °C 氧化时,随着氧化时间的延长,Cr-2.5Nb 合金的氧化质量增量大于 Cr-18.5Nb;在 1 200 °C 氧化时,氧化到 20~60 h 期间,单相 NbCr₂ 合金的氧化质量增量还要小于富软第二相 Cr 的 Cr-2.5Nb 合金和 Cr-18.5Nb 合金。在后期 Cr-2.5Nb 合金质量增量小于单相 Cr-33Nb 合金,这主要是由两方面的原因造成的:其一, Cr_2O_3 不断地以 CrO_3 气体形式挥发造成质量损失;其二,在氧化期间,Cr-2.5Nb 合金表面的氧化膜稍有脱落,也造成了质量减少。

由上不难看出,软第二相 Cr 确实能增加 Laves 相 NbCr₂ 合金 950 °C 的抗氧化性能,但在 1 200 °C 时,由于 Cr_2O_3 的挥发而导致抗氧化性变差,还不如单相 Laves 相 NbCr₂ 合金。而富软第二相 Nb 不利于 Cr-Nb 合金抗氧化性能的提高,甚至发生了灾难性氧化。但前期研究^[7-8]表明,软第二相 Cr 或 Nb 能大大提高 Laves 相 NbCr₂ 的塑性。因此,为了充分发挥 NbCr₂ 在 1 200 °C 还具有 600 MPa 的高温强度,从实用化角度出发,富软第二相 Cr 或 Nb 的 NbCr₂ 基合金应实施相应的表面防护。

3 结论

1) 在机械活化热压合成 Cr-Nb 合金中,富软第二相 Cr 的合金抗氧化性均比富软第二相 Nb 的合金好。

2) 具有单相 Cr_{ss} 的 Cr-2.5Nb 合金 950 °C 抗氧化

性远好于双相 Cr-18.5Nb 合金和单相 Cr-33Nb 合金。单相固溶体 Cr-2.5Nb 合金 950 °C 氧化后形成了单一的 Cr_2O_3 膜,双相 Cr-18.5Nb 合金及单相 Cr-33Nb 合金均形成了以 Cr_2O_3 为外层、以 CrNbO₄ 为内层的双层氧化膜结构。在 1 100 °C 及 1 200 °C 空气中氧化时,由于 Cr_2O_3 的挥发,导致 Cr-2.5Nb 合金抗氧化性变差。

3) 双相 Cr-18.5Nb 合金及单相 Cr-33Nb 合金中的 Cr 既发生了外氧化,又发生了内氧化。

4) 为满足实际高温应用要求,对富软第二相 Cr 或 Nb 的 NbCr₂ 基合金实施相应的表面防护是必须的。

REFERENCES

- [1] LIU C T, ZHU J H, BRADY M P, MCKAMEY C G, PIKE L M. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys[J]. Intermetallics, 2000, 8(9/11): 1119-1129.
- [2] JIANG C. Site preference of early transition metal elements in C15 NbCr₂[J]. Acta Materialia, 2007, 55(5): 1599-1605.
- [3] 鲁世强, 黄伯云, 贺跃辉. Laves 相合金的物理冶金特性[J]. 材料导报, 2003, 17(1): 11-14.
LU Shi-qiang, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui. Physical metallurgy of laves phase alloys[J]. Materials Review, 2003, 17(1): 11-14.
- [4] FUJITA M, KANENO Y, TAKASUGI T. Phase field and room-temperature mechanical properties of C15 Laves phase in Nb-Hf-Cr and Nb-Ta-Cr alloy systems[J]. J Alloys Compd, 2006, 424(1/2): 283-288.
- [5] CHAN K S. Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 329/331: 513-522.
- [6] DAVIDSON D L, CHAN K S. The effect of microstructure on the fracture resistance of Nb-Cr-Ti in situ composites[J]. Scripta Mater, 1998, 38(7): 1155-1161.
- [7] 肖璇, 鲁世强, 马燕青, 胡平, 黄铭刚, 聂小武. 机械合金化-热压制备 Nb/NbCr₂ 复合材料的组织与性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(11): 1761-1766.
XIAO Xuan, LU Shi-qiang, MA Yan-qing, HU Ping, HUANG Ming-gang, NIE Xiao-wu. Microstructure and properties of Nb/NbCr₂ composites prepared by mechanical alloying followed by hot pressing [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(11): 1761-1766.
- [8] 胡平, 鲁世强, 肖璇, 黄铭刚. 机械合金化+热压制备 Cr-NbCr₂ 复合材料及其组织性能研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(4): 4-7.
HU Ping, LU Shi-qiang, XIAO Xuan, HUANG Ming-gang.

- Study on microstructure and properties of Cr-NbCr₂ composite material prepared by compound method of mechanical alloying+hot pressing[J]. *Material & Heat Treatment*, 2007, 36(4): 4–7.
- [9] BRADY M P, ZHU J H, LIU C T, TORTORELLI P F, WALKER L R. Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in-situ composites [J]. *Intermetallics*, 2000, 8(11): 1111–1118.
- [10] BRADY M P, TORTORELLI P F. The effect of microstructure and temperature on the oxidation behavior of two phase Cr-Cr₂X (X=Nb, Ta) alloys [C]// Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry. San Diego, 1998: 466–472.
- [11] THOMA D J, PEPREPEZKO J H. An experimental evaluation of the phase relationships and solubilities in the Nb-Cr system[J]. *Mater Sci Eng A*, 1992, 156: 97–108.
- [12] ZHENG H Z, LU S Q, SU Q, QUAN F J. Study on scaling of mechanically alloyed and hot pressed NbCr₂ Laves phase at 1 200 °C in air[J]. *Int J Refr Metals Hard Mater*, 2008, 26(1): 1–4.
- [13] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 5–60.
- L I Mei-shuan. Metal corrosion at high temperatures[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 5–60.
- [14] WAGNER C. Theoretical analysis of the diffusion process determining the oxidation rate of alloys[J]. *J Electrochem Soc* 1952, 99(2): 369–380.
- [15] PETTIT F S. Oxidation mechanisms for nickel-aluminum alloys at temperatures between 900 and 1 300 °C [J]. *Trans TMS-AIME*, 1967, 237: 1296–1305.
- [16] GESMUNDO F, VIANI F, NIU Y. The internal oxidation of two-phase binary alloys under low oxidant pressures[J]. *Oxid Met*, 1996, 45(1/2): 51–76.
- [17] GESMUNDO F, NANNI P, WHITTLE, D P. Oxidation behavior of two-phase alloy Fe-44 w/o Cu[J]. *J Electrochem Soc*, 1980, 127(8): 1773–1782.
- [18] NIU Yan, FU Guang-yan, WU Wei-tao, GESMUNDO F. The oxidation of a Fe-Ce alloy under low oxygen pressures at 600–800 °C [J]. *High Temperature Materials and Processes*, 1999, 18(3): 159–172.

(编辑 陈爱华)