

[文章编号] 1004-0609(2001)02-0183-04

Cu-25Ni-25Ag 三元合金在 600 °C 和 700 °C 空气中的氧化^①

赵泽良¹, 牛焱¹, F. Gesmundo², 吴维叟¹

(1. 中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015;

2. Università di Genova, Fiera del Mare, Pad. D, 16129 Genova, Italy)

[摘要] 研究了 Cu-25Ni-25Ag 合金在 600 °C 和 700 °C 空气中的氧化。合金由富 Ag 的 α 相与 Cu-Ni 固溶体 β 相组成。氧化速率大致服从抛物线规律, 除短时间的加速氧化外, 随着氧化的进行氧化速率逐渐减小。尽管存在 Ag 和 Ni, 但合金成膜速率与纯 Cu 的相近。在不同温度下合金都形成了外层为 CuO, 内层为 Cu₂O, NiO 和 Ag 颗粒组成的复杂氧化膜。同时, 氧化膜最前沿的 Cu-Ni 固溶体颗粒仅表面部分氧化, 未氧化的内核被连续 NiO 所包围。

[关键词] 三元合金; Cu-Ni-Ag; 双相合金; 氧化

[中图分类号] TG 146.15; TG 146.32

[文献标识码] A

铜和镍能形成无限固溶体, 而铜和银之间的互溶度极小, 镍和银则几乎不互溶^[1]。在 Cu-Ni-Ag 三元相图上仅存在两相, 即含少量 Cu 与 Ni 的富 Ag 相和含少量 Ag 的 Cu-Ni 固溶体。因此, 在很大的组成范围内 Cu-Ni-Ag 合金为一种贵金属和两种活泼组元组成的相对简单的三元双相合金。本文研究 Cu-25Ni-25Ag 合金在 600 °C 和 700 °C 空气中的氧化, 以了解第二相粒子对三元合金系氧化行为的影响。

1 实验

合金的名义成分为 Cu-25%Ni-25%Ag (质量分数)。纯度为 99.99% 的 Cu, Ni 和 Ag 经电弧熔炼得到合金锭, 在 800 °C 下真空退火处理 24 h 使合金组织均匀并消除残余应力。将合金锭切成厚约 1 mm, 表面积为 2 cm² 的片状试样, 打磨后用丙酮去脂并立即烘干。将试样悬于 Cahn2000 型热天平中, 分别在 600 °C 和 700 °C 空气中氧化 24 h。氧化后试样镶于环氧树脂中, 经研磨抛光后用带能谱仪的扫描电镜观察氧化膜的形貌、组成和结构。

2 实验结果

2.1 合金的相组织

图 1 为 Cu-25Ni-25Ag 合金的显微组织。可见合金由 Cu-Ni 固溶体 β 相 (深色相) 和富 Ag 的 α 相

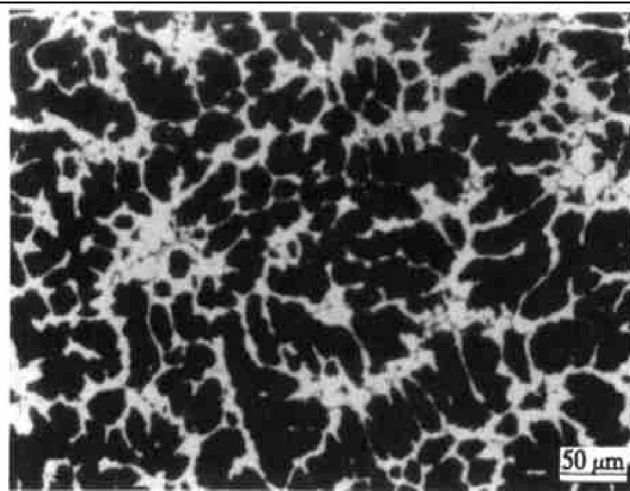


图 1 Cu-25Ni-25Ag 合金的显微结构

Fig. 1 Microstructure of Cu-25Ni-25Ag alloy

(白色相) 组成, α 相在很大程度上呈连续分布的枝状结构。

2.2 氧化动力学曲线

图 2 为 Cu-25Ni-25Ag 合金和纯 Cu^[2] 在 600 °C 和 700 °C 空气中的氧化曲线。600 °C 氧化时, Cu-25Ni-25Ag 合金的氧化动力学曲线起伏较大, 但除氧化 5 h 氧化速率短时间突然增大外, 合金氧化速率基本随时间延长而降低。700 °C 氧化时曲线则较为平滑且更接近抛物线。600 °C 氧化时合金的氧化速率比纯 Cu 的略大, 700 °C 时的氧化速率比纯 Cu 稍小。实验条件下合金的平均氧化速率常数及纯 Cu 和纯 Ni 的氧化速率常数^[2, 3] 列于表 1。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (59725101) 和 (59871050)
[作者简介] 赵泽良 (1975-), 男, 博士。

[收稿日期] 2000-07-03; [修订日期] 2000-09-18

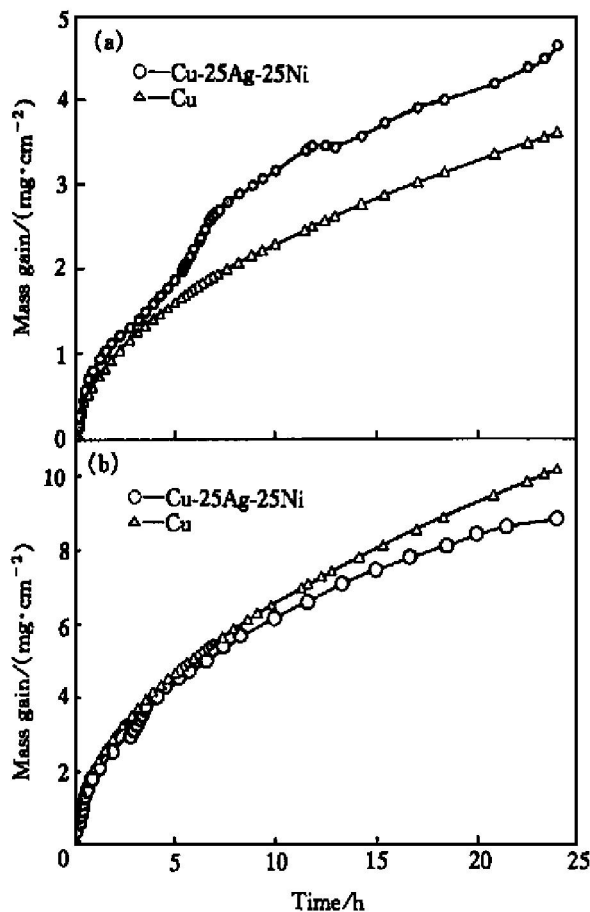


图 2 合金与纯 Cu 在 600 °C 和 700 °C 空气中的氧化曲线

Fig. 2 Oxidation kinetic curves of pure copper and Cu-25Ni-25Ag alloy
(a) —600 °C; (b) —700 °C

表 1 Cu-25Ni-25Ag 合金纯 Cu 和纯 Ni 的氧化速率常数

Table 1 Oxidation rate constants of Cu-25Ni-25Ag alloy, pure Cu and Ni

Temperature/ °C	Material	Oxidation rate constant / ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)
600	Ni	1.9×10^{-12}
	Cu-25Ni-25Ag	2.6×10^{-10}
	Cu	1.5×10^{-10}
700	Ni	1.1×10^{-11}
	Cu-25Ni-25Ag	9.8×10^{-10}
	Cu	1.2×10^{-9}

2.3 氧化膜形貌和组成

合金在 600 °C 空气中生成的氧化膜厚度较不均匀(见图 3), 外层起伏不平, 从 EDX 和 XRD 分析结果可知, 外层为 CuO 和 Ni(约为 1%, 摩尔分数), 而内层则为 Cu₂O 与 NiO 的混合物。由图 3 可见氧化沿合金中尺寸较大的 β 相粒子与 α 母相界面向合金内部深入, 氧化膜中未氧化的岛状 β 相被颜色较深的氧化物所包围, 导致膜与合金的界面极不规则。

在 700 °C 空气中氧化时, Cu-25Ni-25Ag 合金氧

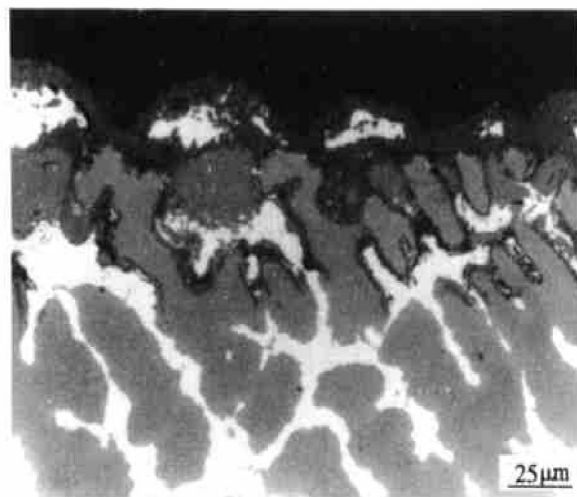


图 3 合金在 600 °C 空气中氧化的氧化膜形貌

Fig. 3 SEM morphology of Cu-25Ni-25Ag alloy oxidized in air at 600 °C

化膜(如图 4(a) 和 (b) 所示) 外层为弯曲的 CuO 薄层, 内层为由 NiO(颜色较深)、Cu₂O(较浅) 以及不规则分布的 Ag 颗粒组成的混合氧化物层。同样, 氧化膜与合金基体的界面极不规则, 且 β 相粒子部分氧化形成 NiO, 包裹在未氧化的 β 相粒子外; 而镶嵌在 α 母相中的 β 相粒子则被完全氧化, 合金氧化 1 h 的氧化膜(见图 4(c)) 中已出现这种结构。此时外氧化膜厚度已不均匀, 在富 β 相区形成 CuO 小鼓包, 随后氧化沿不规则的 α/β 相界形成 Cu₂O 与 NiO 的混合层。

3 讨论

若 Cu, Ni 和 Ag 三组元形成三元互溶合金体系, Ni 和 Cu 的选择性氧化将导致在膜与基体的界面处形成活泼组元贫化区, 相应地, 合金的氧化行为将与二元 Cu-Ni 合金相似, 与同原子比的 Cu-Ni 二元合金相比, 三元互溶合金中贵金属 Ag 的加入只是降低了 Cu 和 Ni 的活性。

实际上, Cu-Ni-Ag 三元合金并非三元互溶合金, 在各方面都与上述互溶合金的氧化特性相异。由于 Ag 在 Cu-Ni 固溶体中溶解度极小, Ag 的存在对合金中 β 相的热力学特性的影响极小。富 Cu 的 β 相氧化时, Ag 可能从 β 相中析出并分布于氧化物母相中, 或在氧化膜的最外层偏聚。同时, Cu 和 Ni 在 Ag 中的固溶度也非常小, 富 Ag 的 α 相几乎由纯 Ag 组成。若忽略 Ag 在 Cu 和 Ni 中的固溶, Cu-25Ni-25Ag 合金 β 相中 Ni 含量为 33.3% (质量分数)。因此, 三元合金中 β 相可等同于相同组成的 Cu-Ni 二元固溶体合金。氧化时, 尺寸较大的 Ag

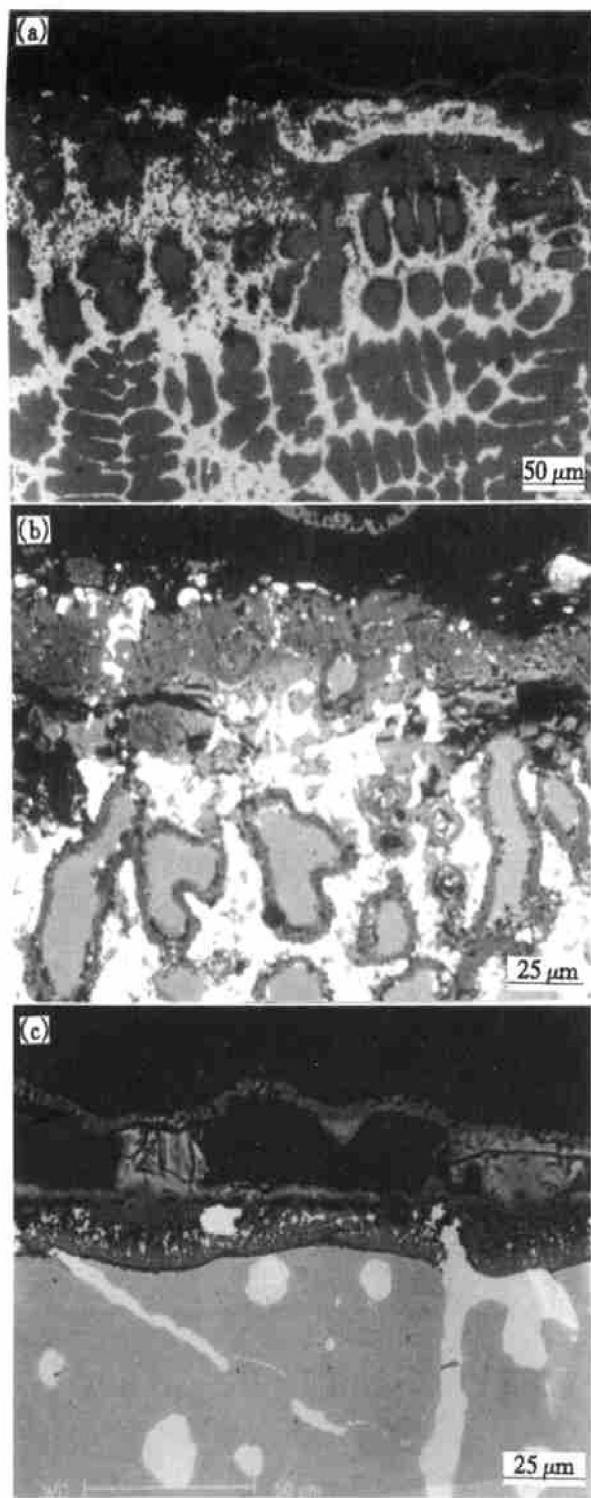


图 4 合金在 700 °C 空气中氧化的氧化膜形貌

Fig. 4 SEM morphologies of Cu-25Ni-25Ag alloy oxidized in air at 700 °C

(a) —24 h, general view;

(b) —24 h, enlarged view; (c) —1 h

颗粒将保留在合金的原始位置且大小和形状保持不变, 即氧化后保留在氧化膜中。氧化膜中岛状 Ag 颗粒的存在将部分地阻碍氧化膜中的物质迁移而降低合金的腐蚀速率。

比较合金中三组元所形成的 3 个二元合金体系的氧化可知, 对于 Cu-Ni 固溶体, 富 Cu 合金氧化时形成了 CuO 和 Cu₂O 外氧化膜, 同时, 在所谓合

金消耗区内形成了 Ni 的内氧化, 随后 NiO 粒子成为外氧化膜的一部分^[4~6]; 富 Ni 的 Cu-Ni 合金氧化时最外层氧化膜为 CuO 层, 且生成了 NiO 外氧化膜^[4]; Ni 含量中等的 Cu-Ni 合金生成了 CuO 与 NiO 混合氧化物, 但不同部位合金的 NiO 含量不同^[4]。无论是富 Ni 还是富 Cu 合金, 其氧化速率常数都与纯 Cu 或纯 Ni 的相近。含量为 25%, 50% 和 75% Ag(质量分数)的 Cu-Ag 合金在 600~800 °C 空气中氧化时, 氧化膜外层为 CuO, 内层为 Ag 与 Cu₂O 混合物, 合金的氧化速率比同温下纯 Cu 的氧化速率低并随 Cu 含量的减少而减小^[7]。Ni-25Ag(摩尔分数, %)合金在 700 °C 空气中氧化时, 氧化膜最外层为不连续 Ag 层, 但生成了连续的 NiO 外氧化膜, 由于膜/合金界面处 Ni 活性大大减小, 在氧化几小时后, 合金氧化速率甚至低于纯 Ni; 相反, 由于 Ag 比例的加大, Ni-50Ag(摩尔分数, %)合金不再形成 NiO 外氧化膜, 而发生 Ni 的内氧化, 同时 Ag 通过内氧化区向外扩散形成了连续的 Ag 最外层膜。尽管形成了连续的 Ag 层, Ni-50Ag 合金的氧化速率依然高于纯 Ni 的氧化速率。

三元 Cu-Ni-Ag 合金的氧化膜由 Cu 和 Ni 的氧化物组成, 其氧化动力学行为与二元 Cu-Ni 合金相似。由于内氧化膜中 Ag 粒子的存在, 使得三元合金的氧化膜比 Cu-Ni 二元合金复杂。研究发现 Ag 在氧化膜中的粒子尺寸和空间分布与原始合金中 α 相分布相似, 可以认为, 诸如 Cu-Ni-Ag 这种由一种贵金属与完全互溶的 2 种活泼金属组成的三元合金的氧化行为应与 Cu-Ag^[7] 和 Ni-Ag^[8] 合金等由不互溶活泼金属和贵金属组成的二元双相合金^[9, 10] 的腐蚀行为相似。三元合金中形成了岛状 Ag 粒子与 Ni 和 Cu 的氧化物以及未氧化的 β 相共同组成的内氧化层。外氧化层下岛状 β 相的形成主要归结于合金中 β 相相对较低的氧化速率和氧在 α 相中溶解并向内扩散, 包围在岛状 β 相周围的连续 NiO 层使未氧化内核 β 相得到一定保护。在 Cu-Cr 双相合金的空气氧化中也观察到类似状况, 即不仅内氧化区的 Cr 岛被 Cr₂O₃ 所包围而未被氧化, 同样在外氧化层中亦存在未被氧化的 Cr 颗粒^[11]。这种氧化行为同时也促进了不规则膜/合金界面的形成, 特别是 2 种氧化特性完全不同的组分构成的双相合金易形成这种膜结构。

合金的氧化速率比纯 Ni 高得多, 但只比纯 Cu 略高, 甚至在 700 °C 空气中氧化时, 合金的氧化速率比纯 Cu 还要低。根据对富 Cu 的 Cu-Ni 合金的研究发现, 750 °C, 100 kPa 下 Cu-2Ni 和 Cu-5Ni 的氧

化速率几乎与纯 Cu 一致, Cu-10Ni 和 Cu-15Ni 则比纯 Cu 的腐蚀速率略高^[6]。而亦有研究表明 Cu-10Ni 合金在 800 °C 的腐蚀速率略小于纯 Cu^[4]。文献[5, 6]给出了这种腐蚀速率的变化以及腐蚀速率偏离抛物线关系的原因。合金最终的氧化速率取决于诸多因素, 如未氧化的岛状 β 相外连续 NiO 的存在, 内层氧化膜中存在大量孔洞, 氧通过空隙向内的扩散速率以及膜中物质迁移速率等。

4 结论

1) Cu-25Ni-25Ag 合金在 600~700 °C 空气中氧化时形成了 Cu 和 Ni 的氧化物及金属 Ag 组成的外氧化膜, Ag 颗粒与 Ni 和 Cu 的氧化物以及未氧化的 β 相组成的极不规则的内氧化层, 氧化膜/合金界面极不规则。

2) 合金的氧化动力学曲线较不规则, 但腐蚀速率与同温度下纯 Cu 的氧化速率相近。Ag 作为第二相存在对合金的氧化动力学行为影响不大, 但在很大程度上改变合金的氧化膜结构。

3) Cu-25Ni-25Ag 合金这种特殊的氧化膜组织是由合金中氧化特性完全不同的两相结构所致。

[REFERENCES]

- [1] Massalski T B, Murry J L, Bennett L H, et al. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. ASM, Metals Park, Ohio, 1986.
- [2] Gesmundo F, Asmundis C, and Merlo S. The high temperature corrosion resistance of α phase bronzes [J]. Werkst Korros, 1979, 30: 114.
- [3] Atkinson A, Taylor R I and Hughes A E. High Temperature Corrosion [M]. NACE, Houston, 1983.
- [4] Whittle D P and Wood G C. Two-phase scale formation on Cu-Ni alloys [J]. Corr sci, 1968, 8: 289.
- [5] Hausgrud R and Kofstad P, On the high-temperature oxidation of Cu-rich Cu-Ni alloys [J]. Oxid Met, 1998, 50: 189.
- [6] Hausgrud R. On influence of non-protective CuO on high temperature oxidation of Cu-rich Cu-Ni based alloys [J]. Oxid Met, 1999, 52: 427.
- [7] Niu Y, Gesmundo F, Viani F, et al. The air oxidation of two-phase Cu-Ag alloys at 650~750 °C [J]. Oxid Met, 1997, 47: 21.
- [8] Zhao Z L, Niu Y, Gesmundo F, et al. Air oxidation of nanophase Ni-Ag alloys at 600~700 °C [J]. Oxid Met, 2000, 54(5/6): 559.
- [9] Gesmundo F, Viani F and Niu Y. The possible scaling modes in the high-temperature oxidation of two-phase binary alloys. Part I: high oxidant pressure [J]. Oxid Met, 1994, 42: 409.
- [10] Gesmundo F, Niu Y and Viani F. The possible scaling modes in the high-temperature oxidation of two-phase binary alloys. Part II: low oxidant pressure [J]. Oxid Met, 1995, 43: 379.
- [11] Niu Y, Gesmundo F, Douglass D L, et al. The air oxidation of two-phase Cu-Cr alloys at 700~900 °C [J]. Oxid Met, 1997, 48: 357.

Oxidation of Cu-25Ni-25Ag alloy at 600 °C and 700 °C in air

ZHAO Ze-liang¹, NIU Yan¹, F. Gesmundo², WU Wei-tao¹

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metals Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China;

2. Universita di Genova, Fiera del Mare, Pad. D, 16129 Genova, Italy)

[Abstract] The oxidation of Cu-25Ni-25Ag alloy at 600 °C and 700 °C in air was studied. The alloy contains a mixture of silver-rich α phase and copper-nickel solid solution β phase. The scaling rates of the alloy are substantially similar to that of pure copper, in spite of the presence of silver and NiO in the scales. Complex scales are formed with outermost layer of copper oxides and inner region of a mixture of Cu₂O, NiO and a number of silver metal particles. The particles of β phase in the innermost scale region are oxidized only around their surface, leaving an unoxidized core surrounded by NiO.

[Key words] ternary alloy; Cu-25Ni-25Ag; two-phase; oxidation

(编辑 杨 兵)