

[文章编号] 1004- 0609(2001)03- 0394- 04

显微组织对 Cu-Cr-Ni 合金高温氧化行为的影响^①

曹中秋^{1,2}, 牛 焱¹, F. Gesmundo³

(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. 辽宁大学 化学科学与工程学院, 沈阳 110036;
3. 金属腐蚀与防护国家重点实验室客座教授, Università di Genova, Fiera del Mare, Pad. D, 16129 Genova, Italy)

[摘 要] 研究了两种单/双相 Cu-Cr-Ni 合金的高温氧化行为。结果表明, 合金氧化动力学偏离抛物线规律, 其瞬时抛物线速率常数随时间延长而降低。两种合金表面氧化膜的结构差别较大, 单相合金表面形成一连续的 Cr_2O_3 层, 双相合金表面氧化膜外层是一连续的 CuO 层, Ni 和 Cr 的氧化发生在合金内部。这种合金与氧化物共存的混合内氧化与经典的内氧化明显不同, 氧化层最里面形成了一连续的 Cr_2O_3 膜, 抑制了合金的进一步氧化。

[关键词] Cu-Ni-Cr 合金; 单/双相组织; 高温氧化

[中图分类号] TG 172; TG 146

[文献标识码] A

现代高技术先进高温材料的发展越来越趋向于使用三元或多元合金以获得常规简单材料无法兼顾的综合腐蚀和力学性能, 如高温强度、室温韧性与化学稳定性等^[1~6]。目前国内外高温氧化的基础研究大多局限于二元单/双相合金与单一氧化剂作用的体系^[7~9]。事实上, 三元或多元合金的氧化反应动力学及氧化产物的结构和形貌等都较纯金属或二元合金复杂且机制也不同^[10], 对其氧化机制的系统分析目前尚未见报道。

二元 Cu-Cr 系在整个成分范围内只形成互溶度很小的两个固溶体相, Ni-Cr 系在很大成分范围内互溶, Cu-Ni 系则在整个成分范围内无限互溶。三元 Cu-Cr-Ni 系 930 °C 的相图已有报道^[11], 但较复杂, 基三角形中随着组成的变化, Cu-Cr-Ni 系可能是单相、双相甚至三相。作者选择三元单/双相合金 Cu-20Cr-60Ni(摩尔分数, %, 下同)和 Cu-20Cr-40Ni, 研究了其在 700 °C 的 0.1 MPa 纯氧气中的氧化动力学、氧化膜结构以及显微组织对合金氧化行为的影响, 以增进对三元合金氧化规律的了解。

1 实验方法

合金由纯度为 99.99% 的金属原料在氩气保护下, 经非自耗电弧炉反复熔炼并经真空退火而成。两种合金的设计成分分别为 Cu-20Cr-60Ni 和 Cu-20Cr-40Ni, 实际平均成分为 Cu-19.44Cr-59.25Ni

和 Cu-19.70Cr-41Ni。Cu-20Cr-60Ni 为单相, Cu-20Cr-40Ni 为双相, 后者的显微组织如图 1 所示, 其中白色相是贫 Cr 的 α 相, 其平均成分为 Cu-3Cr-18Ni; 黑色相是富 Cr 的 β 相, 其平均成分为 Cu-29Cr-52Ni。合金锭经线切割成面积约为 2.5 cm² 的试片, 用砂纸磨至 600[#], 经水、乙醇及丙酮清洗并干燥后, 用 Cahn 2000 热天平测量其在 700 °C 的 0.1 MPa 纯氧气中氧化的质量变化。氧化样品采用扫描电子显微镜 (SEM/EDX) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 进行观察及分析。

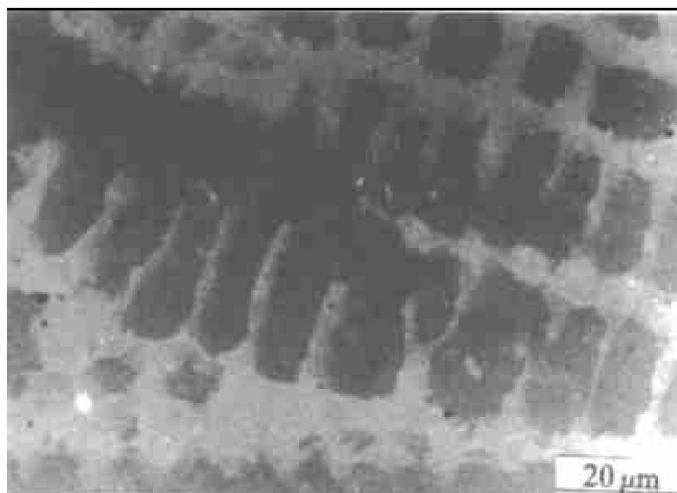


图 1 Cu-20Cr-40Ni 合金的显微组织 (BEI)

Fig. 1 Microstructure of Cu-20Cr-40Ni alloy (BEI)

2 实验结果

2.1 氧化动力学

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (50071058); 国家杰出青年基金资助项目 (59725101)

[收稿日期] 2000- 08- 18; [修订日期] 2000- 11- 20

[作者简介] 曹中秋 (1965-), 男, 博士研究生。

两种合金在 700 °C 氧化 24 h 的氧化动力学曲线如图 2 所示。Cu-20Cr-60Ni 的氧化速率比 Cu-20Cr-40Ni 要小。两种合金在氧化初期的增重较大, 而后随时间延长呈不规则降低, 其中 Cu-20Cr-60Ni 还有一暂时较小的增加, 在最后的 10 h 氧化增重变得很小。Cu-20Cr-60Ni 在 10 h 之前的动力学曲线由两近似抛物线段组成, 其中前 15 min 的抛物线段的速率常数 $k_p = 1.3 \times 10^{-10}$ (k_p 的单位为 $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 下同), 后一抛物线段的速率常数 $k_p = 5.8 \times 10^{-12}$; 而 Cu-20Cr-60Ni 在 20 min 之前遵循近似的抛物线规律, 其抛物线速率常数 $k_p = 1.2 \times 10^{-10}$, 而后抛物线速率常数随时间延长不断地降低, 大约在 12 h 之后已经变得很小。

2.2 氧化膜的结构

两种合金在 700 °C 氧化 24 h 形成的氧化膜结构

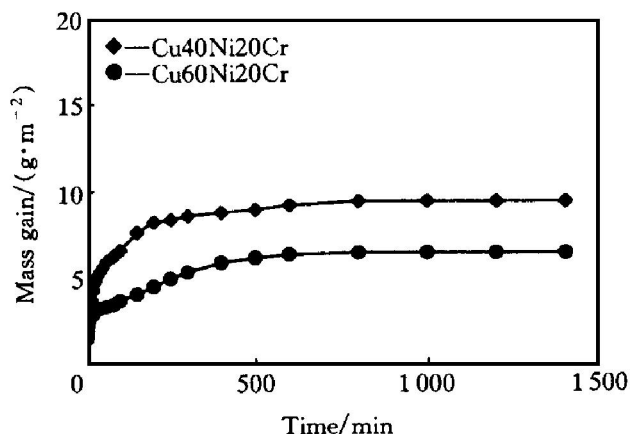


图 2 Cu-Ni-Cr 合金在 700 °C 的 0.1 MPa 纯氧气中的氧化动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves for oxidation of two Cu-Ni-Cr alloys at 700 °C in 0.1 MPa pure O₂

示于图 3。Cu-20Cr-60Ni 的最外层是一亮色的镀镍层以防止氧化膜剥落, 氧化膜是典型的双层结构, 外层是 CuO 和 NiO 的混合层, 相邻的内层是 Cr₂O₃ 层。Cu-20Cr-40Ni 氧化膜的最外层是一连续的 CuO 层, 相邻的内层是合金和氧化物相的混合层。事实上, 被氧化的岛状物不是富 Ni 和 Cr 的 β 相, 而是贫 Cr 的 α 相, β 相岛状物被一薄的 Cr₂O₃ 层包围着。 α 相岛状物在靠近合金/氧化膜界面处被氧化成 NiO 和 CuO, 而在较深处 Cu 则以金属颗粒的形式存在于 NiO 中。

3 讨论

合金表面氧化膜的结构通常是由热力学因素和动力学因素共同决定的。对于 Cu-Cr-Ni 合金系, 在热力学上可能形成的氧化物稳定性以 $\text{CuO} < \text{Cu}_2\text{O} < \text{NiO} < \text{Cr}_2\text{O}_3$ 顺序递增^[12], 其中 Cu 为稳定组元, Ni 和 Cr 为活泼组元。由于气相中的氧压均大于三组元氧化物的平衡分压, 因此氧化开始时, 合金表面可能生成 Cu, Ni, Cr 的各种氧化物。而动力学上, 由于三组元氧化速率的差异以及多种扩散过程的存在, 使理解和预测其氧化过程变得较为复杂^[13]。对于 Cu-20Cr-60Ni 单相合金, 由于 Cu 的含量相对较少, Ni 固溶 Cu, 合金的氧化行为类似于 Ni-20Cr 合金^[14], 20% Cu 的存在并未能阻止 Cr 由合金向氧化膜/合金界面的扩散, 在合金表面形成了连续规则的 Cr₂O₃ 外氧化膜。

对于 Cu-20Cr-40Ni 双相合金, 情况变得完全不同, 合金表面没有形成连续的 Cr₂O₃ 外氧化膜。事实上, 合金的外氧化膜是一连续的 CuO 层, 而

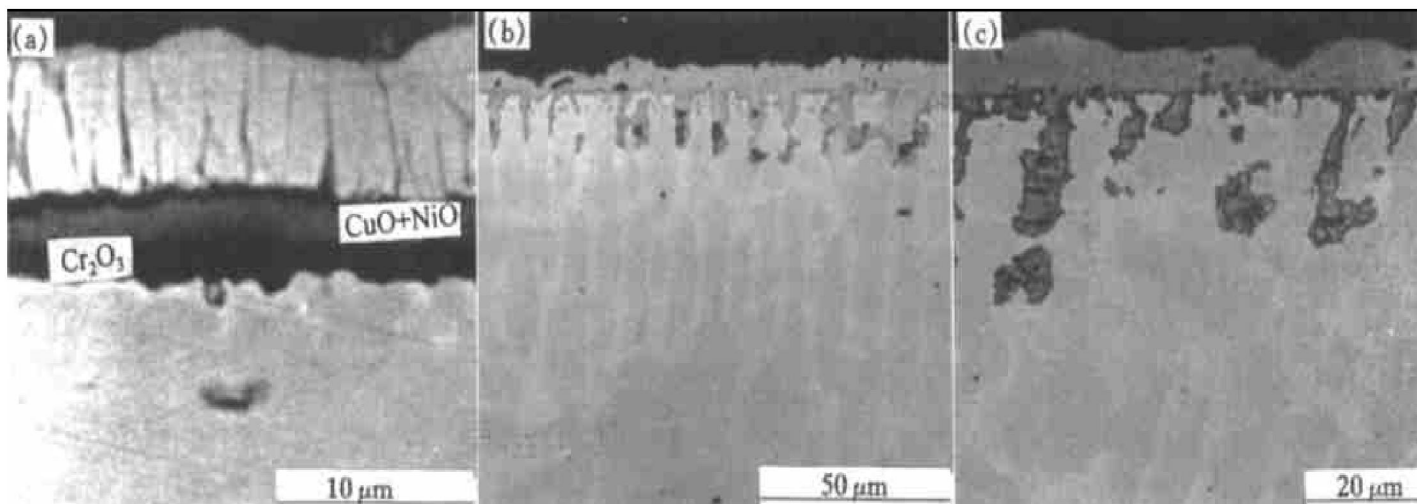


图 3 Cu-Ni-Cr 合金在 700 °C 的 0.1 MPa 纯氧气中氧化的断面形貌(BEI)

Fig. 3 Cross section structures of Cu-Cr-Ni alloys oxidized in 0.1 MPa pure O₂ at 700 °C (BEI)

(a) —Cu-20Cr-60Ni alloy (24 h); (b) —Cu-20Cr-40Ni alloy (1 h); (c) —Cu-20Cr-40Ni alloy (24 h)

Ni和Cr的氧化发生在合金内部。这种合金与氧化物相共存的所谓混合内氧化与经典的两活泼组元的内氧化明显不同^[15]。经典的内氧化是氧向合金内部扩散,并与Ni和Cr在单一或两不相同的规则平坦前沿反应,形成氧化物分散在铜基体中;而这种混合内氧化主要沿网状 α 相颗粒进行,而富Ni和Cr的 β 相没有被氧化,但其周围被一薄且连续的 Cr_2O_3 层包围着。因此,合金与氧化区的前沿是非常不规则的。在 α 相岛状物中,Cu和Ni在外部被氧化,而在较深处的Cu则以金属颗粒的形式存在于NiO中。这是一种非平衡状态,由动力学因素所致,相同深度的 α 相颗粒被氧化而 β 相颗粒没有氧化,但其周围被 Cr_2O_3 层包围着,使这些岛状物内部氧的活度变得很低,阻止了金属的进一步氧化。

形成这种混合内氧化的机制是复杂的,似乎取决于氧化时间。事实上,一厚的CuO外层的存在说明氧化初期在连续的 Cr_2O_3 膜还没有形成时,Cu能快速向外扩散,在合金/氧化膜界面处被氧化。我们认为 α 和 β 相同时参与了这种氧化过程。然而, β 相颗粒周围形成了 Cr_2O_3 层后,阻止了Cu和Ni从这些岛状物中向外扩散。此时 α 相岛状物的氧化发生在 Cr_2O_3 层外或还没有形成 Cr_2O_3 层的区域。在 α 相岛状物的外部,氧的活度足以使Cu和Ni发生氧化;而在较深的内部,氧的活度不足以使Cu发生氧化,因此 α 相内部是NiO和金属Cu。混合内氧化区中氧的扩散机制也不同于经典的内氧化。事实上,氧通过CuO和NiO的扩散很慢,而混合氧化区的生长速率很快。很明显,氧是通过相界或裂缝向内扩散的。

随着氧化的不断进行, β 相颗粒周围薄的 Cr_2O_3 层在混合区内表面逐渐扩展,最后形成了连续的 Cr_2O_3 层,此时Ni和Cu氧化物的生长被完全抑制。因此,合金的瞬时抛物线速率常数随时间逐渐降低,最后扩散过程受 Cr_2O_3 生长控制,其氧化速率变得很小。

二元Ni-Cr合金的表面形成连续 Cr_2O_3 外氧化膜的临界浓度是假定Cr由合金向外扩散足以维持 Cr_2O_3 生长而获得的^[16]。这个条件同样适用于富Ni的三元Cr-Ni-Cu单相合金。氧化开始时,Cu,Ni和Cr都可被氧化,但连续的 Cr_2O_3 层形成后,Ni和Cu的氧化被抑制。相反,富Cu的Cu-Ni-Cr合金含有两相,其组成差别很大,特别是 β 相中的Cr含量很高,而 α 相中的Cr含量很低,不足以形成 Cr_2O_3 。此外,在氧化初期,两相单独被氧化,形成

不同的氧化产物,氧化速率差别也较大,其中 α 相氧化较快,而 β 相氧化则较慢,因此在合金表面形成了复杂的氧化膜。

两种合金中Cr的含量相同但其氧化行为明显不同,主要是由于富Cu合金中两相的存在阻止了Cr由合金向氧化膜/合金界面的扩散,使它不足以维持 Cr_2O_3 以规则平坦的方式生长。相反,Cr与氧在合金内部反应,在 β 相颗粒周围产生连续的 Cr_2O_3 层。 Cr_2O_3 的形成不是由于Cr在合金内的长距离扩散,而主要是由于Cr原位与扩散到合金内部的氧反应。在合金内部 Cr_2O_3 岛起初彼此分离,而后逐渐扩展最终形成连续的 Cr_2O_3 层,因此与氧化初期相比,此时的氧化速率明显降低。

Cu-20Cr-40Ni很难形成连续的 Cr_2O_3 外氧化膜主要与二元Cu-Cr的氧化行为有关^[17]。Cu-Cr合金在很大成分范围内是两相,Cr在Cu中的溶解度很低,两相处于平衡,缺少扩散的驱动力,因此Cu-Cr合金中Cr的含量为50%(质量分数),甚至在富Cr区最高含量达到90%时仍不足以形成完整的 Cr_2O_3 保护膜。对于Cu-Cr-Ni合金系,情况有些不同,Cr在两相中的溶解度明显高于Cr在金属Cu中的溶解度,而且合金中两相能共存,它不一定能阻止三组元的扩散。但Cu-20Cr-40Ni与上面的分析略有不同,混合氧化区 β 相岛状物被 Cr_2O_3 包围,阻挡了Cr向外扩散。在这种条件下具有保护性的 Cr_2O_3 的形成主要是由于合金中有连续网状的 β 相颗粒的存在,它导致了在相对较短的时间内在合金内形成了连续扭曲的 Cr_2O_3 层。

4 结论

1) 两种合金的氧化动力学极其不规则,偏离抛物线规律。其中Cu-20Cr-60Ni的氧化速率比Cu-20Cr-40Ni要小。

2) 两种合金中Cr的含量相同,但由于其显微组织的差异导致它们的氧化行为明显不同。Cu-20Cr-60Ni为单相合金,合金表面形成了连续规则的 Cr_2O_3 外氧化膜,阻止了合金的进一步氧化。而Cu-20Cr-40Ni是双相合金,两相的存在限制了Cr由合金向氧化膜/合金界面的扩散,合金表面没有形成连续的 Cr_2O_3 外氧化膜。事实上,氧化膜的外层是CuO层,而内层是合金和氧化物相的混合区,其中 α 相岛状物被氧化,而 β 相岛状物未被氧化,但周围被一薄的 Cr_2O_3 层包围。

[REFERENCES]

- [1] Kofstad P. High Temperature Corrosion [M]. New Nork: Elsevier Applied Science, 1988. 389– 400.
- [2] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C, et al. Superalloys II [M]. New Nork: Academics Press, 1987. 153– 155.
- [3] Tien J K, Caufield T. Superalloys, Supercomposites and Superceramics [M]. New Nork: Academics Press, 1989. 137– 142.
- [4] Stott F H, Wood G C, Stringer J. Some limiting factors in the use of alloys at high temperature [J]. Oxid Met, 1995, 44: 113– 145.
- [5] Croll J F, Wallwork G R. The design of iron-chromium-nickel alloys for use at high temperatures [J]. Oxid Met, 1969, 1(1): 55– 72.
- [6] ZHAO Ze-liang(赵泽良), NIU Yan(牛焱), Gesmundo F, et al. Cu-2.5Ni-25Ag 三元合金在 600~ 700 °C 空气中的氧化 [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals (中国有色金属学报), 2001, 11(2): 183– 186.
- [7] Niu Y, Gesmundo F, Viani F, et al. The corrosion of two Ni-Nb alloys under 1 atm O₂ at 600~ 800 °C [J]. Corro Sci, 1995, 37: 2043– 2058.
- [8] Viani F, Nanni P, Gesmundo F. Oxidation of two-phase Co-55.86% Cu alloy at 700~ 1 000 °C [J]. Oxid Met, 1983, 19: 53– 76.
- [9] 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– 52.
- [10] Bastow B D, Wood G C, Whittle D P. Morphologies of uniform adherent scales on binary alloys [J]. Oxid Met, 1981, 16: 1– 28.
- [11] Villars P, Prince A, Okamoto H. Hand Book of Ternary Alloy Phase Diagrams [M]. Ohio: ASM, 1997. 8734.
- [12] ZHU Rì-zhang(朱日彰), HE Yè-dong(何业东), QI Huì-bin(齐慧滨). High-temperature Corrosion and High-temperature Resistant Materials(高温腐蚀及耐高温腐蚀材料) [M]. Shanghai: Shanghai Sci & Tech Press, 1995. 28.
- [13] NIU Yan(牛焱), CHAO Zhong-qiu(曹中秋), WANG Wen(王文), et al. 三元合金高温理论氧化图(I 高氧压下的近似分析) [J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 2000, 36(7): 744– 748.
- [14] Birk N, Richert H. The oxidation mechanism of some nickel-chromium alloys [J]. J Inst Met, 1962– 1963, 91: 308– 311.
- [15] Smeltzer W W, Whittle D P. The criterion for the onset of internal oxidation beneath the external scales on binary alloys [J]. J Electrochem Soc, 1978, 125(7): 1116– 1126.
- [16] Wagner C. Theoretical analysis of the diffusion process determining the oxidation rate of alloys [J]. J Electrochem Soc, 1952, 99: 369– 380.
- [17] Niu Y, Gesmundo F, Douglass D L. The air oxidation of two-phase Cu-Cr alloys at 700~ 900 °C [J]. Oxid Met, 1997, 48: 21, 357– 380.

Effect of microstructure on high-temperature oxidation of Cu-Cr-Ni alloys

CAO Zhong-qiu^{1,2}, NIU Yan¹, F. Gesmundo³

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

2. Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, P. R. China;

3. Istituto di Chimica, Facoltà di Ingegneria, Università di Genova,
Fiera del Mare, Pad. D, 16129 Genova, Italy)

[Abstract] The high-temperature oxidation behavior of both single/ double-phase Cu-Cr-Ni alloys was studied. The kinetics for oxidation of both alloys are particularly irregular and deviate from the parabolic rate law and their instantaneous rates decrease with time in creasing. Oxide scale structures for both alloys are completely different, single-phase alloy forms a continuous Cr₂O₃ outer layer, while double-phase alloy produces a CuO outer layer, nickel and chromium are mainly oxidized inside the alloy, the microstructure of the internal oxidation region containing a mixture of alloy and oxide phases does not correspond to a classical internal oxidation. The further oxidation is restrained because there is a nearly continuous Cr₂O₃ layer inside the alloy.

[Key words] Cu-Cr-Ni alloy; single/ double phase morphology; high temperature oxidation

(编辑 袁赛前)