

文章编号: 1004- 0609(2000) 01- 0032- 05

粉末冶金 Cu-Cr 合金在 0.1 MPa 纯氧气中的氧化^①

付广艳^{1, 2}, 牛 焱¹, 吴维叟¹

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

2. 沈阳化工学院 化工机械系, 沈阳 110021)

摘 要: 研究了具有均匀两相组织的粉末冶金 Cu-25Cr 和 Cu-50Cr 合金在 0.1 MPa 纯氧气中的氧化。与组织不均的铸态 Cu-Cr 合金相似, 氧化后两种成分的粉末冶金 Cu-Cr 合金均形成了复杂的混合氧化膜, 但未形成连续的 Cr_2O_3 层。而经机械合金化法获得的铬颗粒大小在 1 μm 左右的 Cu-20Cr 合金, 氧化时则形成了连续的 Cr_2O_3 层。可见, 在二元双相合金中, 合金的氧化行为与合金的组织形态、大小和分布密切相关。

关键词: 粉末冶金; Cu-Cr 合金; 氧化

中图分类号: TG172.82

文献标识码: A

近来, 二元双相合金在单一氧化剂中的高温腐蚀倍受材料研究人员的关注, 已开展了大量的实验及理论研究^[1~4], 其目的在于揭示二元双相合金的高温腐蚀机制。Cu-Cr 合金系是二元双相合金高温腐蚀问题研究中的一种典型体系。因为铜与铬之间的相互溶解度很小且又不形成中间相, 同时, 铜与铬的氧化物的热力学稳定性及生长速度相差很大^[5]。因此, 在理论上当气氛中的氧压足以氧化两个合金元素时, 两相的腐蚀行为应相差很大。然而, 由电弧炉冶炼的 Cu-Cr 合金的组织颇不均匀, 在一定程度上影响了对其氧化行为的研究。粉末冶金法可获得比较均匀的合金组织, 可预见其氧化行为将不同于前者。因此, 本研究采用粉末冶金法制备 Cu-Cr 合金, 研究其在 0.1 MPa 纯氧气中的氧化行为。

1 实验方法

实验材料的名义成分为含 25% 和 50% (质量分数) 铬的两种粉末冶金 Cu-Cr 合金, 分别记为 PM Cu-25Cr 和 PM Cu-50Cr, 其显微组织见图 1(a) 和 (b)。可见, 合金的组织均匀, 均由 α (铬在铜中的固溶体) 和 β (铜在铬中的固溶体) 两相组成, 两相的颗粒大小约 30~40 μm 。但在 PM Cu-25Cr 合金中, 大的富铜相基体上均匀弥散地分布着极细的铬颗粒, 在此富铜相中铬的平均含量达 1.8%~

1.9%。

将实验材料切成表面积约为 2.5 cm^2 的片状试样, 经 600# 砂纸预磨、清洗、干燥后进行氧化试验。氧化试验在 700~900 $^{\circ}\text{C}$ 的 0.1 MPa 纯氧气中连续进行 24 h, 其腐蚀动力学是通过 Cahn2000 型热天平连续测量的。利用扫描电镜 (SEM/EDX) 及 X 射线衍射仪对腐蚀后的样品进行成分及组织分析。

2 实验结果

2.1 腐蚀动力学

PM Cu-Cr 合金的氧化动力学曲线见图 2。可见, 随着温度的升高, PM Cu-Cr 合金的氧化速度均增加; 此外, 在各温度下 PM Cu-25Cr 合金的氧化速度均高于 PM Cu-50Cr 合金。

2.2 氧化膜的结构与成分

PM Cu-Cr 合金在各温度下均形成了复杂的多层次的氧化膜 (见图 3(a), 4(a)), 最外面的是一连续的 CuO 层 (灰色的薄层), 相邻较厚的内层是一混合氧化物区, 其基体为 Cu_2O , 上面分布着未经氧化的金属铬颗粒, 这些铬颗粒被一薄层氧化铬 (Cr_2O_3 , 黑色) 及二元复合氧化物 ($\text{Cu}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$, 暗色) 包裹着。

在 700 $^{\circ}\text{C}$ 与 800 $^{\circ}\text{C}$ 氧化的 PM Cu-50Cr 合金的氧化膜内 (见图 4(a)), 明显地可见到合金的原始表

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 59725101 和 59871050
作者简介: 付广艳 (1965-), 女, 博士, 副教授

收稿日期: 1998-12-01; 修订日期: 1999-02-29

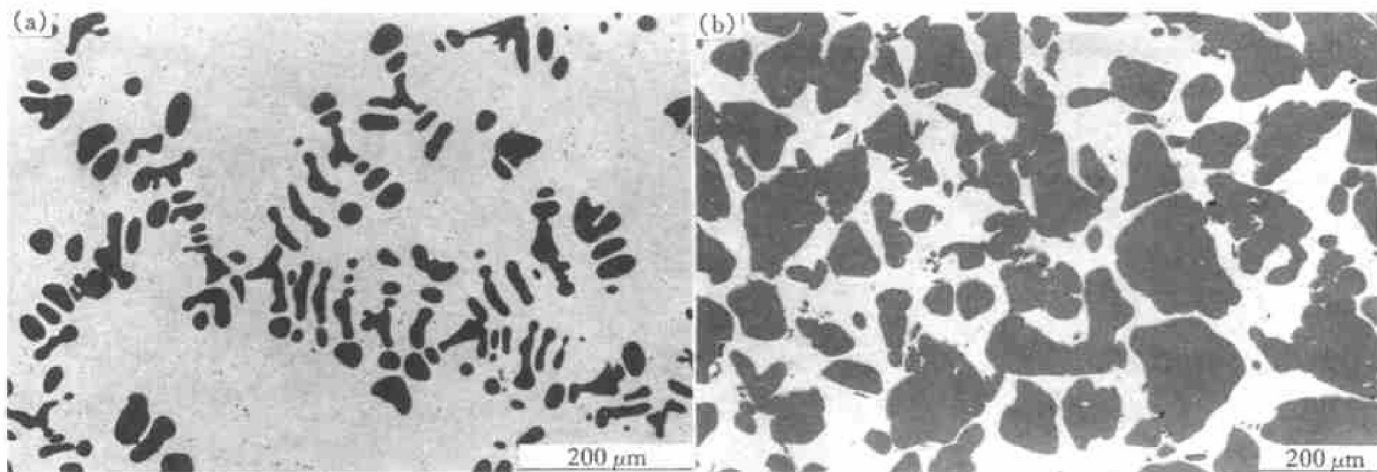


图 1 粉末冶金 Cu-25Cr(a) 和 Cu-50Cr(b) 合金的显微组织(SEM/BEI)

Fig. 1 Microstructures (SEM/BEI) of PM Cu-25Cr (a) and PM Cu-50Cr (b)

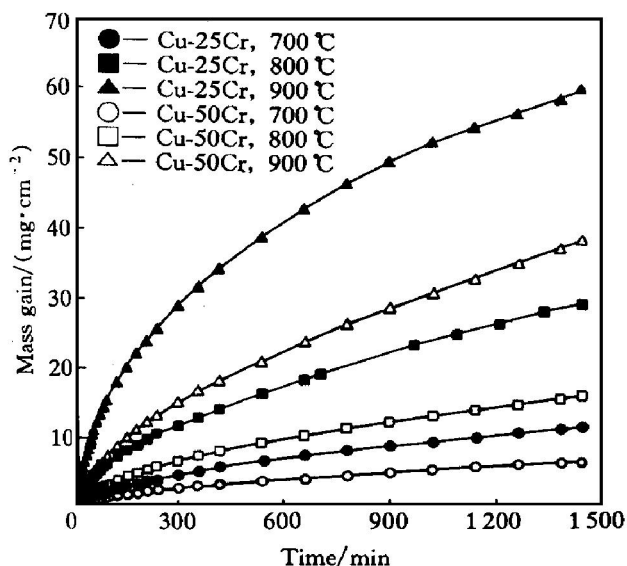


图 2 粉末冶金 Cu-Cr 合金的氧化动力学曲线

Fig. 2 Kinetic plots for oxidation of PM Cu-Cr alloys

面, 在合金的原始表面之上形成 CuO 与少量 Cu₂O 并覆盖了合金原始表面上的铬颗粒, 合金表面的铬颗粒与 CuO 或 Cu₂O 的界面处是一层很薄的 Cr₂O₃ 层, 表明最外层的 CuO 和少量 Cu₂O 是通过铜向外扩散而形成的, 并且 CuO 和 Cu₂O 的生长速度较 Cr₂O₃ 快得多, 因而覆盖在合金表面的铬颗粒上。在 PM Cu-25Cr 合金的混合氧化物区, 在原始合金中的富铜相上弥散分布的小铬颗粒均转变为 Cr₂O₃, 尤其是在 900 °C 氧化时, 这些弥散分布的小铬颗粒氧化后在混合氧化物区形成了似等压线的结构(图 3(b))。此外, 在混合氧化物区中的氧化铬中或氧化铬与二元复合氧化物的界面处可观察到一些未氧化的金属铜颗粒(图 4(a))。在混合氧化物区下

亦可观察到局部铬的内氧化, 有沿大的铬颗粒边缘的内氧化(图 4(b)), 也有在富铜相上弥散分布的小铬颗粒的内氧化(图 3(b)), 且在富铜相上的内氧化产物 Cr₂O₃ 连成线状。

在相同温度下, PM Cu-50Cr 合金中的 Cr₂O₃ 及二元复合氧化物的量较 PM Cu-25Cr 合金多。

3 讨论

PM Cu-Cr 合金的氧化行为十分复杂, 形成由铜与铬的氧化物(Cu₂O, CuO 及 Cr₂O₃) 和二元复合氧化物 Cu₂Cr₂O₄ 组成的混合氧化膜, 而不是单一的 Cr₂O₃ 膜。这种组织特征正是双相合金与寻常单相固溶体合金的高温腐蚀行为之间的最突出的差别。

对于二元单相 Fe-Cr, Co-Cr 及 Ni-Cr 高温合金系, 通过选择性氧化形成 Cr₂O₃ 膜所需要的临界铬浓度是 15% ~ 25%^[5]。而普通 Cu-Cr 合金中的最高铬含量为 50%, 仍不足以形成完整的 Cr₂O₃ 保护膜^[6]。这是由于在该合金中存在着两种不同的相且铬在铜中的固溶度很低(在 800 °C 仅为 6.3×10^{-4} mol)^[7]的缘故。尽管 PM Cu-Cr 合金的组织较普通 Cu-Cr 合金均匀, 但未能使合金中 α 和 β 两相的颗粒细化, 使得铬由合金向氧化膜/基体界面、尤其是在合金表面处的 α 相区传输的速率相当低, 因此, 在合金的表面上未形成连续的 Cr₂O₃ 层。而通过机械合金化制备的 Cu-20%Cr 合金(MA Cu-20Cr), 其显微组织由 α (Cu) 基体相和在其上均匀弥散分布的细小第二相 β (Cr) 粒子所组成, 其 β 相粒子的平均尺寸约为 1 μ m。该合金在 800 °C 的 0.1MPa 纯氧气中氧化后形成了连续的

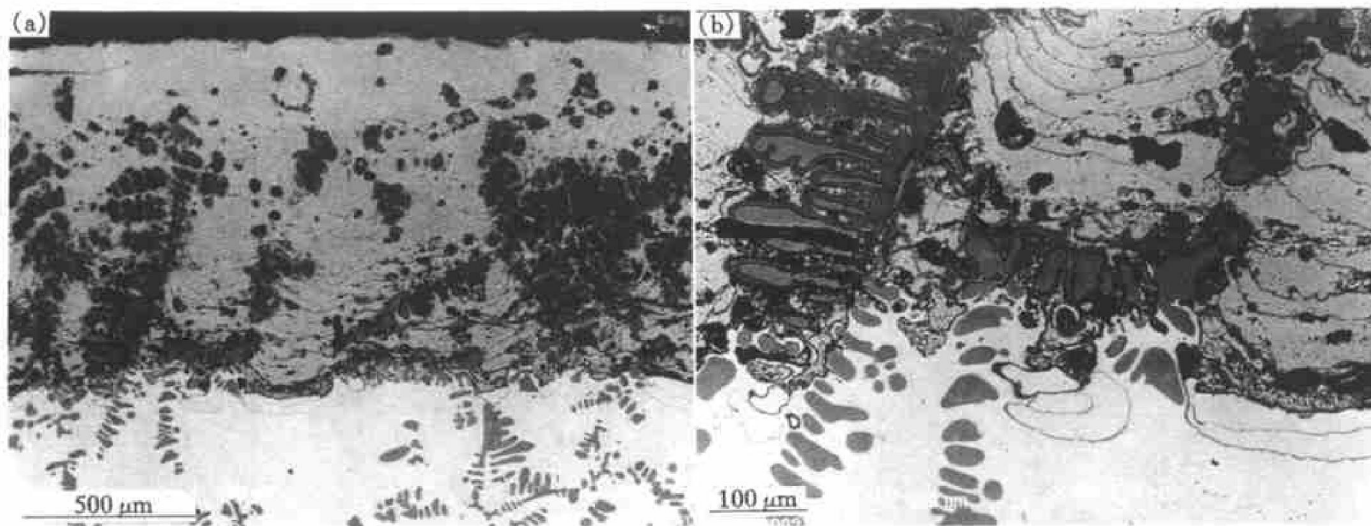


图 3 粉末冶金 Cu-25Cr 合金在 900 °C 氧化时氧化膜的断面形貌

Fig. 3 Cross sections (SEM/BEI) of PM Cu-25Cr alloy oxidized at 900 °C

(a) —General view; (b) —Magnified view of inner interface region

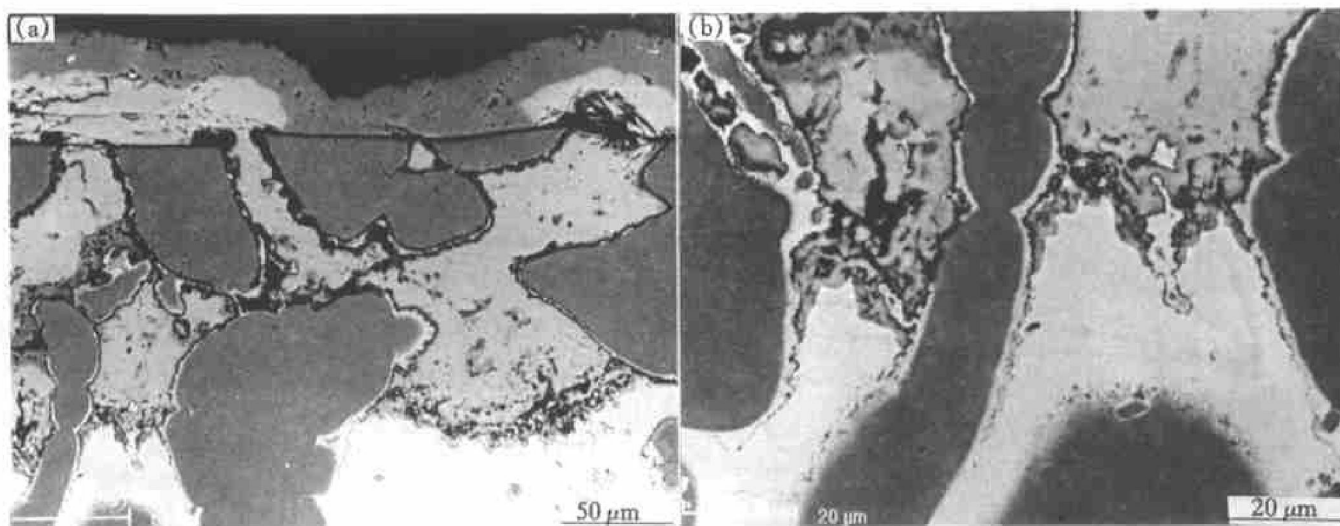


图 4 粉末冶金 Cu-50Cr 合金在 700 °C 氧化时氧化膜的断面形貌

Fig. 4 Cross sections (SEM/BEI) of PM Cu-50Cr alloy oxidized at 700 °C

(a) —General view; (b) —Magnified view of inner interface region

Cr_2O_3 层, 且在合金基体中出现了较宽的贫铬层(图 5)。

通过对 Cu-30% Cr(体积分数)合金进行 CVD 表面处理获得铬颗粒小于 1 μm 的细化层后, 将其在 650~750 °C 的空气中氧化时获得了铬的选择性氧化膜^[8]。可见, 当第二相颗粒极细且均匀弥散分布时, 双相合金的氧化行为可能类似于单相固溶体合金。

本文采用粉末冶金法制备的 Cu-Cr 合金显著地改善了两相组织分布的均匀性, 但未能够细化合金中第二相粒子的平均尺寸, 这种大尺寸 β 相粒子自

然驱使合金的氧化行为遵循双相材料的氧化规律, 即使其铬含量高达 50% 时, 亦无法抑制铜的氧化。正如文献[3, 4]分析的一样, 对于普通的由两种固溶体相构成的合金, 若其活泼组元 B 在稳定组元 A 中的固溶度很低, 则经选择性氧化而形成外层 BO 膜所需 B 浓度的临界值较单相固溶体合金高得多。

由于在腐蚀区的前沿氧压低, 在大的 $\beta(\text{Cr})$ 相的边缘及 PM Cu-25Cr 合金中的富铜相上可见到铬的内氧化物, 并且由于在富铜相上沿晶界弥散分布的铬颗粒非常细, 使其内氧化物 Cr_2O_3 连成线状(图 3)。随着腐蚀区向合金内的推进, 金属铜亦转

变为氧化物, 线状的内氧化物便留在混合区中, 与此同时在合金与膜的界面处又形成新的线状内氧化物, 如此反复便形成了混合膜区等压线状的铬氧化物。

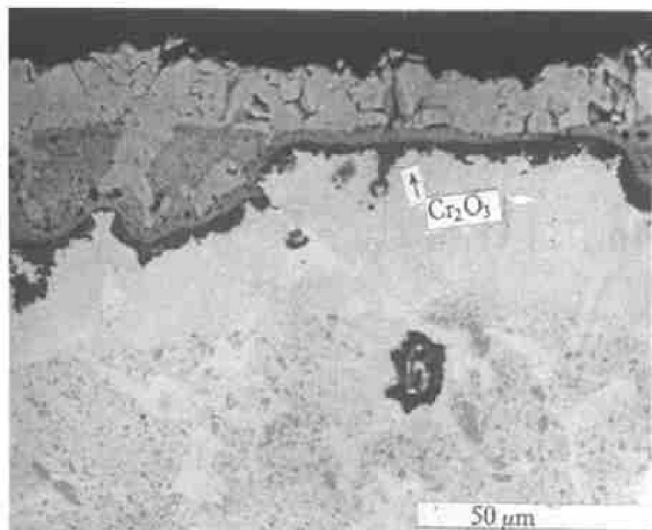


图 5 机械合金化 Cu-20Cr 合金在 800 ℃ 的 0.1 MPa 纯氧气中氧化时氧化膜的断面形貌

Fig. 5 Cross section (SEM/BEI) of MA Cu-20Cr oxidized in 0.1 MPa O₂ at 800 ℃

在富铜氧化物基体中, 存在未氧化的铬颗粒无法用热力学的观点来解释。因为 Cr/Cr₂O₃ 的平衡压要比 Cu/Cu₂O 的平衡压低得多, 因此, 在热力学平衡条件下金属铬是不可能在铜的氧化物基体内存在的。事实上, 这种现象是非平衡态氧化膜组织的一个极其典型的例子, 是由于氧化过程中的动力学因素所致。更确切地说, 是由于铜与铬的氧化速度有很大差别所致。一方面, 包围在铬粒子外层的 Cr₂O₃ 的生长速率很小, 使得 Cr₂O₃ 层内保持着相当低的氧活度值; 另一方面, 几乎由 α(Cu) 组成的合金基体的氧化速度比铬快得多, 使没有完全氧化的铬颗粒裹入到氧化膜中, 结果使亚稳状态的金属铬可长时间地存留在铜的氧化膜中。当然, 这种铬颗粒的氧化程度也与其尺寸大小有关, 大颗粒较小颗粒需要更长的时间来使其全部转化为氧化物。因此, 在富铜相上弥散分布的小铬颗粒全部转变为 Cr₂O₃, 而大的铬颗粒则部分以金属状态保留下来。

PM Cu-Cr 合金的氧化膜外层只含有铜, CuO 与少量 Cu₂O 存在于合金的原始表面之上, 而铬则以 Cr₂O₃ 或 Cu₂Cr₂O₄ 的形式被限制在内氧化区。其原因是铜通过氧化膜的扩散较铬快得多, 并且铜和铬两金属的氧化速度有很大不同。

由于温度升高原子的扩散能力增强, 使得 PM Cu-Cr 合金的氧化速度随温度的升高而增加。而

PM Cu-50Cr 合金的氧化速度总是低于 PM Cu-25Cr 合金, 是由于在 PM Cu-50Cr 合金的氧化膜中 Cr₂O₃ 及 Cu₂Cr₂O₄ 的体积分数较 PM Cu-25Cr 合金中多, 铜通过 Cu₂Cr₂O₄ 向外扩散的速度较通过 Cu₂O 慢得多所致。

4 结论

1) 粉末冶金 Cu-Cr 合金在纯氧气中氧化 24 h 后, 形成了复杂的氧化膜, 最外层是氧化铜, 其下是混合内层, 包含有 Cu₂O, Cr₂O₃, Cu₂Cr₂O₄ 及未腐蚀的金属铬颗粒。在腐蚀区的前沿有少量铬的内氧化。

2) 在 PM Cu-Cr 合金的富铜基体相上, 弥散分布的微小铬颗粒导致了在双相合金内表面的局部地区形成线状的 Cr₂O₃, 但合金在高氧压下的整体氧化行为受两相的大小及其组元有限的扩散能力控制, 而形成了复杂的产物膜结构。

3) 在高氧压下, 对两组元相互溶解度很小的二元双相合金, 其显微组织的形态、大小和分布对合金的氧化行为有重要的影响。

致谢

本实验所用粉末冶金 Cu-Cr 合金由中南工业大学黄伯云、曲选辉教授提供, 在此表示感谢。

REFERENCES

- [1] NIU Yan, FU Guang-yan, Castello P, *et al.* The sulfidation of two Fe-Ce alloys in H₂-H₂S mixtures at 600~800 ℃ [J]. Corrosion Science, 1997, 39(10): 1811~1829.
- [2] NIU Yan, YAN Ren-yan, FU Guang-yan, *et al.* The oxidation of two Fe-Y alloys under low oxygen pressures at 600~800 ℃ [J]. Oxidation of Metals, 1998, 49: 91~114.
- [3] Gesmundo F, NIU Yan and Viani F. The transition from the formation of mixed scales to the selective oxidation of the most component in the corrosion of single and two-phase binary alloys [J]. Oxidation of Metals, 1993, 40: 91~114.
- [4] Gesmundo F, Viani F and NIU Yan. The possible scaling modes in the high-temperature oxidation of two-phase binary alloys [J]. Oxidation of Metals, 1994, 42: 409~429.
- [5] Kofstad P. High temperature corrosion [M]. London:

- Elsevier Applied Science, 1988. 389~ 408, 335~ 340.
- [6] FU Guang-yan(付广艳), NIU Yan(牛焱) and WU Weir-
tao(吴维叟). 二元双相 Cu-50Cr 合金在 700~
900 °C 空气中的氧化 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金
属学报), 1998, 34(2): 159~ 163.
- [7] Chakrabarti D J and Laughlin D E. Copper-chromium
phase diagram [J]. Bull Alloy Phase Diagram, 1984, 5:
59.
- [8] Chiang K T, Meier G H and Pettit F S. Oxidation be-
havior of copper-chromium composites [A]. In: New-
comb S B and Little J A ed. Microscopy of Oxidation
(III) [C]. London: Institute of Metals, 1997: 453~
461.

Oxidation of Cu-Cr alloy prepared by powder metallurgy in 0.1MPa O₂

FU Guang-yan^{1,2}, NIU Yan¹, WU Weir-
tao¹

1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and
Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, P. R. China;
2. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021, P. R. China

Abstract: The oxidation of Cu-Cr alloys having uniform two-phase microstructure and particle size of 30~ 40 μm prepared by powder metallurgy was studied. Both PM Cu-25Cr and PM Cu-50Cr alloys formed complex mixing scales rather than continuously external chromium oxide scale as as-cast Cu-Cr alloy. But a continuous Cr₂O₃ scale formed on the Cu-20Cr alloy having uniform two-phase microstructure and average particle size of 1 μm prepared by mechanical alloying. This indicated that the oxidation behavior in two-phase alloy can be deeply affected by the shape, size and spatial distribution of the two-phase particles.

Key words: powder metallurgy; Cu-Cr alloys; oxidation

(编辑 袁赛前)