

Ni-Cr-Al-Fe 基合金粉末的高温抗氧化行为

李维杰¹, 刘咏¹, 王岩¹, 韩朝¹, 汤慧萍²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 西安 710016)

摘要: 研究 Ni-Cr-Al-Fe 基合金粉末在 600 °C 空气中的高温抗氧化性能, 分析铝含量和预氧化处理对合金粉末高温抗氧化行为的影响。利用水雾化法制备不同铝含量的 Ni-Cr-Al-Fe 基合金粉末, 利用静态质量增加法研究不同铝含量合金粉末的氧化动力学, 分别利用 FE-SEM(EDS)和 XRD 观察分析不同合金粉末氧化膜的形貌及成分, 结合氧化动力学及氧化膜的组成进一步分析不同合金粉末的高温氧化机理。结果表明: Ni-Cr-Al-Fe 基合金粉末在 600 °C 时的氧化质量增加遵循抛物线规律, 铝含量的增加及预氧化处理均可提高合金粉末的抗氧化能力; 铝含量的增加使氧化膜的组成由 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 的混合结构转变为单一的 Al₂O₃ 氧化膜结构, 这有利于提高合金粉末的抗氧化性能; 预氧化处理所形成的氧化膜有效地抑制 Ni-Cr-Al-Fe 基合金粉末的进一步氧化。

关键词: Ni-Cr-Al-Fe 基合金粉末; 高温抗氧化性; 预氧化; 氧化机理

中图分类号: TG172.3

文献标志码: A

High-temperature oxidation resistance behavior of Ni-Cr-Al-Fe based powders

LI Wei-jie¹, LIU Yong¹, WANG Yan¹, HAN Chao¹, TANG Hui-ping²

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Porous Metals Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The oxidation resistance of Ni-Cr-Al-Fe based powders at 600 °C was investigated, and the effects of aluminum content and pre-oxidation treatment on its oxidation resistance behavior were analyzed. The Ni-Cr-Al-Fe based powders were prepared by water atomization. The oxidation kinetics was investigated by conducting the mass increase analyses. The morphology and chemical composition of the oxide films were characterized by FE-SEM (EDS) and XRD, respectively. The oxidation mechanisms of the alloy powders were also discussed by comprehensive analysis of oxidized kinetics and the phase composition of oxide layers. The results indicate that the oxidized kinetic curves of Ni-Cr-Al-Fe based powders at 600 °C follow the parabolic rule. The increase of the aluminum content and the pre-oxidation can enhance the oxidation resistance of Ni-Cr-Al-Fe based powders. With the increase of aluminum content, the oxide film changes from a combined structure of Cr₂O₃ and Al₂O₃ to single Al₂O₃ structure, which is beneficial to the increase oxidation resistance of Ni-Cr-Al-Fe based powders. The further oxidation of Ni-Cr-Al-Fe based powders can be effectively controlled after the pre-oxidation treatment.

Key words: Ni-Cr-Al-Fe based powders; high-temperature oxidation resistance; pre-oxidation; oxidation mechanism

高温气体净化是目前煤气化技术面临最大的技术难题之一^[1], 其目的是将燃烧合成气与燃烧后的煤灰

分离开, 既是煤化工的洁净原料气生产工序, 也是保护燃气轮机叶片的关键环节。由于金属过滤元件具有

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2009AA032601); 中南大学博士后基金资助项目(2009-14)

收稿日期: 2009-08-25; 修订日期: 2009-11-22

通信作者: 刘咏, 教授, 博士; 电话: 0731-88836939; E-mail: yonliu11@yahoo.com.cn

优异的抗热震性能、耐高温、耐腐蚀以及良好的综合力学性能和更高的可靠性,因此,使用金属多孔过滤元件是洁净煤技术发展的趋势。

在进行高温气体净化用金属多孔材料的选择时,一般选择金属表面可形成厚度均匀、连续且和基体材料附着力较强的 Al_2O_3 膜的合金材料^[2-3]。因此,国内外的研究主要围绕耐高温耐腐蚀的含Al合金来展开^[4-9]。Siemens Westinghouse公司、Ames实验室等机构以镍基高温合金和改进的FeAl合金为研究对象,模拟洁净煤的工况条件,对FeAl、HaynesX、310s和Inconel600等材料进行了耐腐蚀、力学性能、过滤性能等的对比研究,发现宇航级Ni-Cr-Al-Fe合金材料在高温下具有突出的耐高温、抗氧化、耐腐蚀性能,特别是其耐硫腐蚀性能优于 Fe_3Al 的,是洁净煤高温气体净化的理想材料。HAMID^[10]研究了Ni-xCr-5Al(x=10, 20, 30, 质量分数,%)1000℃时的恒温抗氧化行为,表明Cr含量的增加有利于形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的氧化膜,Ni-30Cr-5Al在氧化初期就形成了完整的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜;随着铬含量的增加,氧化膜的厚度减小但粘着性增强。XUE^[11]研究了石墨的加入对Ni-Cr基合金在900℃时抗氧化性能的影响,表明加入3%(质量分数)石墨时氧化质量增加较严重,含6.0%石墨的Ni-Cr基合金的质量增加最小,抗氧化性能好。TERPSTRA等^[12]对Ni-Cr-Al-Fe合金块体进行了研究,发现合金中Al含量对材料的耐腐蚀性、抗氧化和耐高温性能有较大的影响,随着Al含量的增加,Ni-Cr-Al-Fe合金的屈服强度增大;针对不同的高温气体组成,合金中Al含量应有所不同。以上关于镍基合金氧化行为的报道主要是针对合金成分对镍基合金块体抗氧化行为影响的研究,而对于Ni-Cr-Al-Fe合金粉末原料抗腐蚀行为的研究,目前尚未见报道。本文作者针对我国洁净煤技术用金属多孔材料,以Ni-Cr-Al-Fe为基本体系,研究Al含量和预氧化处理对合金粉末在600℃空气中抗氧化性能的影响,分析其氧化动力学、氧化产物的形貌及组成,并探讨合金的抗氧化机理,为设计和开发新型金属多孔材料提供指导性原则和理论依据。

1 实验

选择两种不同铝含量的镍基合金粉末作为试验材料,其名义成分如表1所列。镍基合金粉末采用水雾化法制备。在1000℃下,将粉末放在通入 N_2 的管式炉中预氧化处理50h。在进行氧化实验之前,先将洗

净的石英坩埚在干燥箱内烘烤至质量恒定,然后将预氧化的合金粉末标为y1[#]、y2[#]以及作为对比的原始1、2号合金粉末(以下标为1[#]、2[#])连同坩埚称量后放入炉中。氧化实验在600℃空气环境下进行,氧化时间为100h。每隔25h将试样取出,冷却至室温后在精度为0.1mg的电子天平上称量。用X射线衍射仪(XRD)(日本D/max-2550VB型)分析粉末试样表面形成的氧化产物的物相组成,并分别利用TSM-6360LV型扫描电镜(SEM)和Nova Nanosem 230型高分辨扫描电镜(FE-SEM)分析粉末试样表面及剖面氧化物的形貌及成分。

表1 原始粉末名义化学组成

Table 1 Nominal compositions of origin superalloy powders (mass fraction, %)

Sample No.	Ni	Cr	Al	Fe	C
1 [#]	Bal.	16	4.5	3	0.05
2 [#]	Bal.	16	9.0	3	0.05
Sample No.	Y	Mn	Si	Zr	B
1 [#]	0.01	≤0.5	≤0.2	≤0.1	≤0.01
2 [#]	0.01	≤0.5	≤0.2	≤0.1	≤0.01

2 结果与分析

2.1 氧化动力学

图1(a)所示为实验用Ni-Cr-Al-Fe基合金原始及预氧化粉末在600℃时的氧化动力学曲线,即单位面积上质量增加随时间的变化曲线。由图1(a)可知,几种试验合金粉末的质量增加随时间变化均呈近似的抛物线趋势。氧化初期(25h),1[#]、2[#]原始合金粉末氧化速度较快,属于氧化膜形成期;生成完整的氧化膜后,氧化速率开始减缓,由氧化膜形成阶段转为氧化膜生长阶段,即氧化过程由表面生成反应控制转变为扩散控制。由图1(a)还可以看出,Al含量为9.0%合金粉末的抗氧化性能优于Al含量为4.5%合金粉末的。同时,预氧化处理后,合金粉末的抗氧化性能明显提高,其质量增加仅为原始合金粉末质量增加的20%。图1(b)所示为不同Ni-Cr-Al-Fe基合金粉末在600℃氧化时单位面积质量增加的平方随时间的变化曲线。由图1(b)可知,不同实验合金粉末的氧化动力学曲线基本遵循抛物线规律。由图中各直线斜率可得不同实验合金粉末的抛物线速率常数,如表2所列。由表2可知,Al含量为9.0%的预氧化合金粉末在600℃氧化的抛物

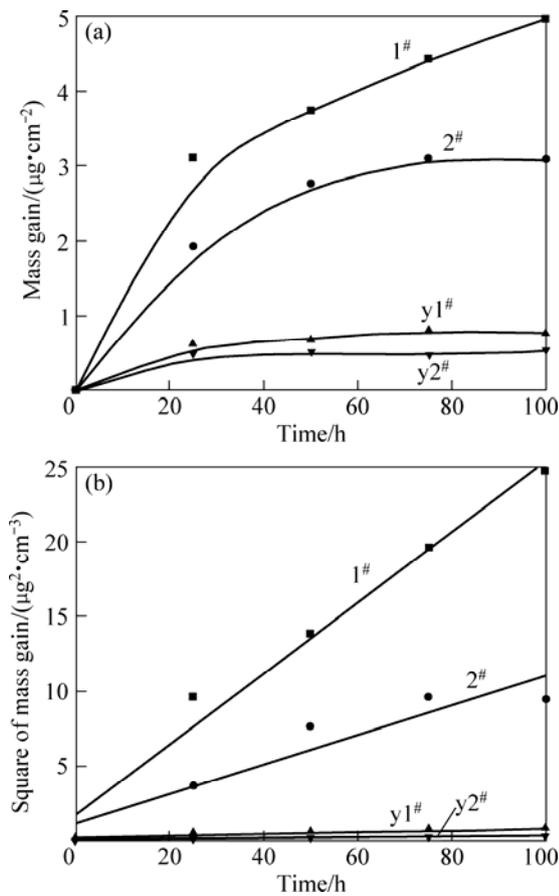


图 1 不同试验合金粉末在 600 °C 时的氧化动力学曲线
 Fig.1 Oxidation kinetics of different experimental alloy powder oxidized in air at 600 °C

表 2 不同试验合金粉末在 600 °C 氧化 100 h 的抛物线速率常数

Table 2 Parabolic rate constants of different experimental alloy powders oxidized in air at 600 °C for 100 h

Sample No.	$K_p/(g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1})$
1#	6.69×10^{-17}
2#	2.77×10^{-17}
y1#	1.62×10^{-18}
y2#	5.94×10^{-19}

线速率常数最低, 仅为 $5.94 \times 10^{-19} g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$, 因此, 其抗氧化性能最好。

2.2 物相分析

原始合金粉末及其预氧化合金粉末的 XRD 谱如图 2(a)所示。由图 2(a)可知, 随铝含量增加, 2#合金粉末除基体 γ 相衍射峰外, 还出现了 NiAl 的衍射峰。1#合金粉末预氧化后, 表面生成 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 及少量

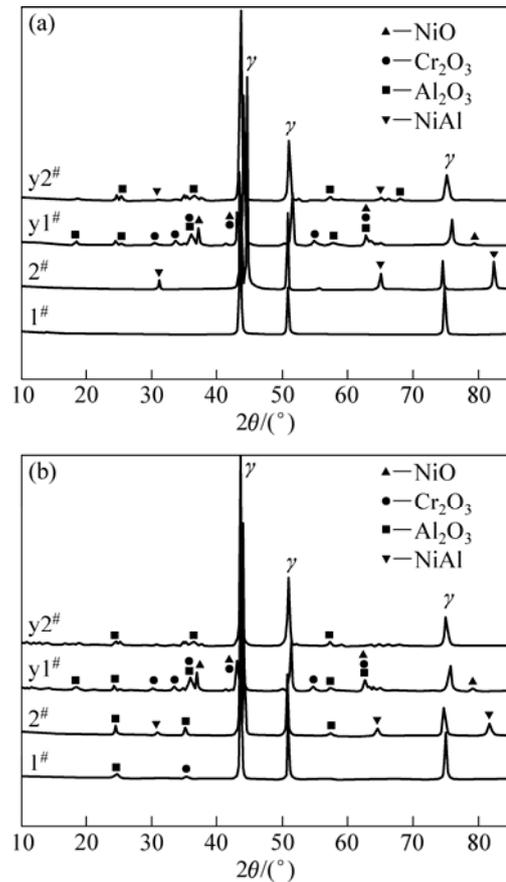


图 2 氧化前、后不同试验合金粉末表面的 XRD 谱
 Fig.2 XRD patterns of surface of primitive and pre-oxidation alloy powders before and after oxidation: (a) Primitive and pre-oxidation of alloy powders; (b) Alloy powder oxidized in air for 100 h at 600 °C

的 NiO; 2#合金粉末预氧化后, NiAl 的衍射峰强度变得很弱, 还明显出现了 Al_2O_3 的衍射峰。图 2(b)所示为不同试验合金粉末在 600 °C 氧化 100 h 后表面氧化物的 XRD 谱。从图 2(a)可以看出, 1#合金粉末氧化 100 h 后表面生成 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 , 而 2#合金粉末氧化后表面只检测到 Al_2O_3 的生成; 同时, 预氧化粉末氧化 100 h 后的特征衍射峰没有明显的变化。

2.3 预氧化合金粉末截面氧化物形貌及分布

图 3 所示为 y1#、y2#合金粉末的截面形貌及各元素分布。从试样截面氧化物形貌可以看出, 预氧化后粉末表面形成了一层较连续的氧化膜。从元素的面分布情况可知, 在 y1#、y2#合金粉末颗粒内部小范围区域有 Al 和 O 元素富集, 说明粉末颗粒内部发生内氧化生成铝的氧化物。y1#合金粉末外氧化层中富含 Cr、Al 和 O 元素; 而 y2#合金粉末外氧化层只有 Al 和 O

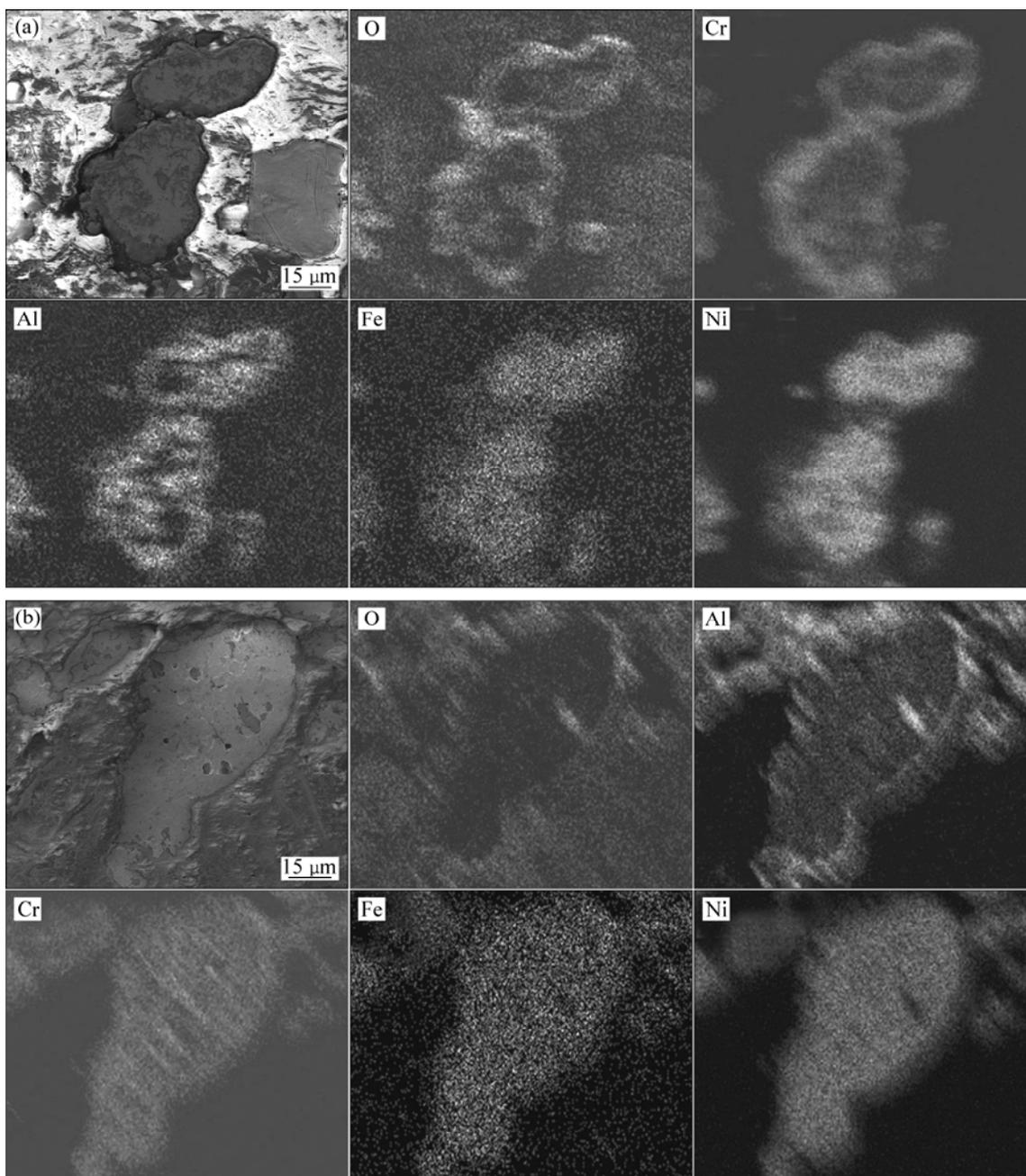


图3 $\gamma_1^{\#}$ 和 $\gamma_2^{\#}$ 合金粉末的截面形貌及各元素分布

Fig.3 Cross-sectional morphologies and elemental distributions of $\gamma_1^{\#}$ (a) and $\gamma_2^{\#}$ (b) alloy powders

元素富集。结合 XRD 分析结果可知, $\gamma_1^{\#}$ 合金粉末表面氧化膜的组成是 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 的混合结构, 而随铝含量增加, $\gamma_2^{\#}$ 合金粉末表面形成成为单一的 Al_2O_3 氧化膜结构。

2.4 氧化粉末表面的氧化物形貌及分析

图4所示为合金粉末氧化前、后表面形貌。由图4可见, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化 50 h 后, $1^{\#}$ 合金粉末试样表面出现突起小颗粒(见图4(b)), $2^{\#}$ 合金粉末表面的

颗粒略少些(见图4(d))。 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 合金粉末预氧化后(见图4(e)和(g))表面形成由氧化物颗粒组成的较致密膜, 预氧化的合金粉末在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气中氧化 50 h 后, 表面的形貌没有太大变化, 只是氧化物颗粒有所长大(见图4(f)和(h))。利用能谱仪分析试样表面金属元素的平均含量, 可知 $1^{\#}$ 合金粉末表面氧化膜的 Cr(30.74%, 质量分数)、Al(41.23%)元素含量高于基体中的 Cr(16%)、Al(4.5%)元素含量, $2^{\#}$ 合金粉末表面氧化膜的 Al(35.69%)元素含量比基体中的 Al(9.0%)含量高。结

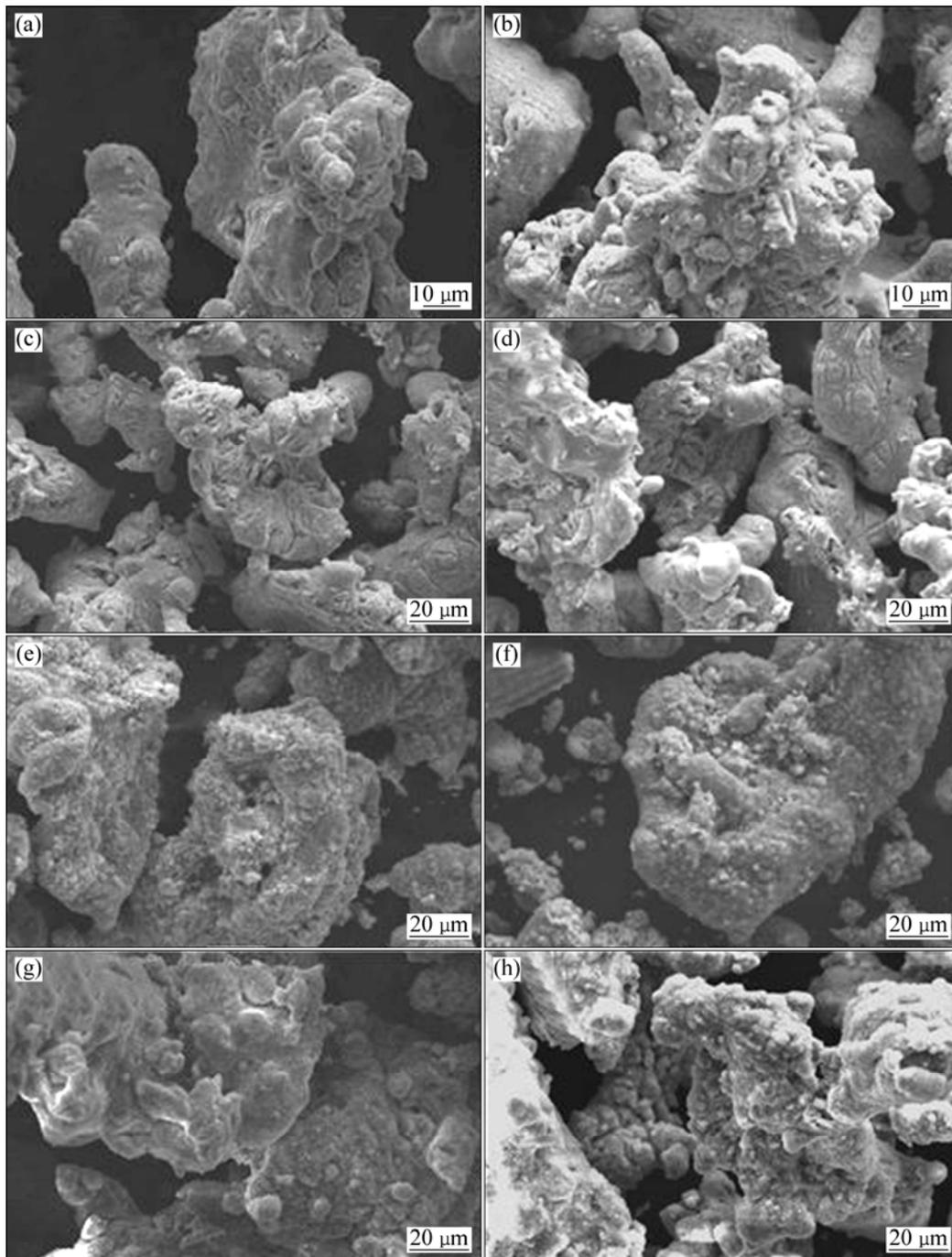


图 4 不同实验合金粉末氧化前、后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of alloy powders before and after oxidation: (a), (c), (e) (g) 1[#], 2[#], y1[#] and y2[#] powders, respectively; (b), (d), (f), (h) 1[#], 2[#], y1[#] and y2[#] powders oxidized at 600 °C for 50 h, respectively

合 XRD 分析结果可以断定, 1[#]合金粉末在 600 °C 空气中氧化后表面生成由 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 组成的混合氧化膜结构; 而 2[#]合金的氧化膜组成只有 Al₂O₃。

图 5 所示为不同实验合金粉末在 600 °C 空气中氧化 75 h 后的截面形貌。由图 5 可知, 粉末表面形成了一层较连续的氧化膜, 颗粒内部出现河流状的内氧化

条纹。由 1[#]合金粉末氧化 50 h 后截面的元素面分布情况可知(见图 6), 粉末颗粒表面出现了 O、Al 和 Cr 元素的富集, 说明在氧化过程中, Al、Cr 向合金表面迁移并在表面形成氧化物, 同时也进一步证明 1[#]合金粉末氧化后表面生成 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 两种氧化物。图 7 所示为 SEM-EDS 分析得出的 2[#]合金粉末氧化膜厚度

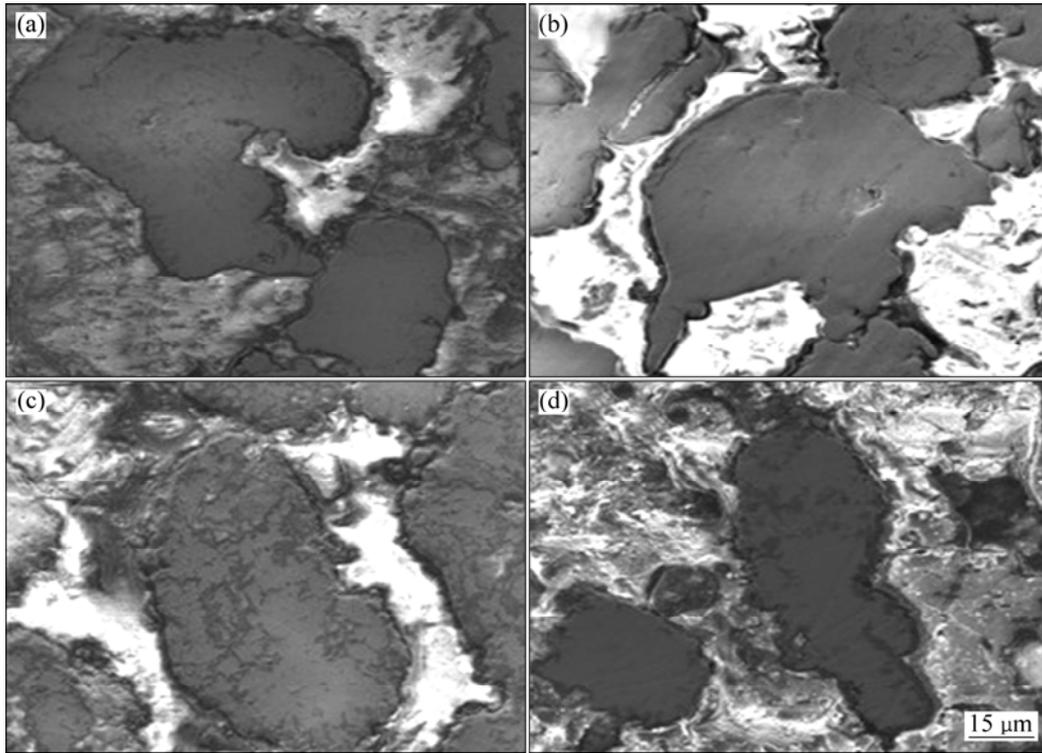


图5 不同实验合金粉末在 600 °C 氧化 75 h 的截面形貌

Fig.5 Cross-sectional morphologies of different experimental alloy powders oxidized at 600 °C for 75 h: (a) 1[#]; (b) 2[#]; (c) y1[#]; (d) y2[#]

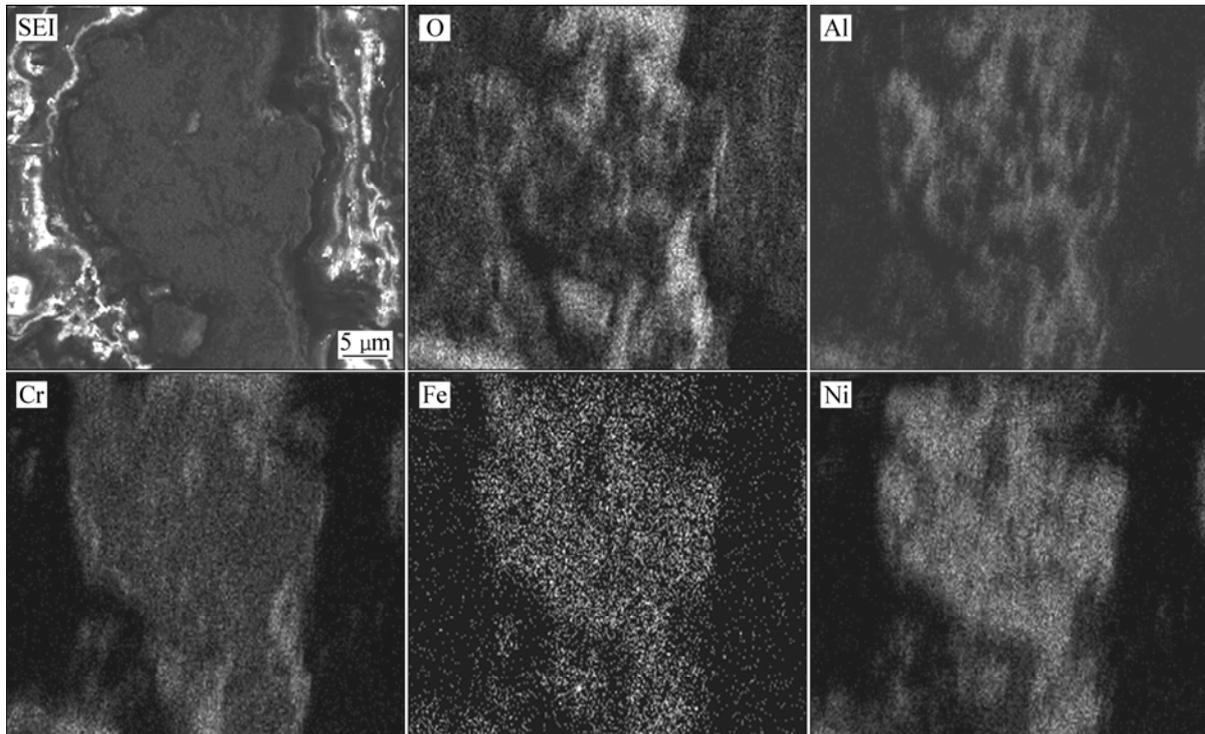


图6 1[#]合金粉末在 600 °C 氧化 50 h 后的截面形貌及各元素面分布

Fig.6 Cross-sectional morphology and plane elemental distributions of 1[#] alloy powder oxidized at 600 °C for 50 h

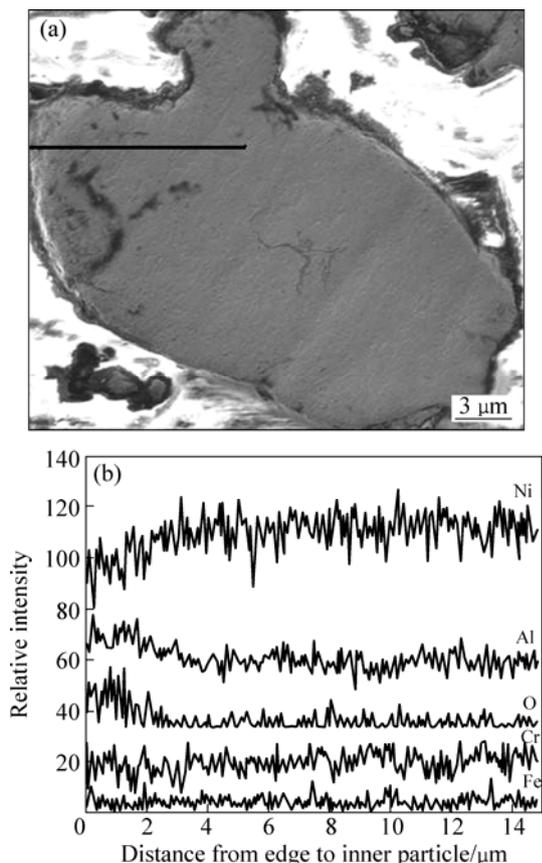


图 7 2#合金粉末在 600 °C 氧化 100 h 的断面 SEM 像及相应元素线分布曲线

Fig.7 Cross-sectional SEM image (a) and corresponding elemental distribution curves (b) alloy for 2# powder oxidized at 600 °C for 100 h

方向各元素的浓度分布。由图 7 可见, Al 在氧化膜中的浓度高于在合金基体中的浓度, 表明在该合金粉末氧化过程中, Al 优先迁移到合金表面氧化为 Al₂O₃。

3 讨论

3.1 氧化机理

根据瓦格纳的选择性氧化理论, 合金初期氧化时, 多种合金元素都可以发生氧化反应, 氧化物种类和氧化膜结构随时间发生变化, 直到形成稳定生长的氧化膜。形成稳定的保护性氧化膜的必要条件^[13]为 $J_M > J'_M$ (其中 J_M 为由合金内扩散向氧化膜/合金界面的 M 通量, J'_M 为通过氧化膜向外扩散被氧化的 M 通量)。如果 $J_M < J'_M$, 供给的 M 通量不足, 合金/氧化膜界面的氧压增大并引起合金基体中其他元素氧化。对于本实验选择的 Ni-Cr-Al 三元合金来说, 在氧化初期和过

渡氧化阶段, NiO、Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 这三种氧化物同时生成, 形成薄膜。随后通过薄膜扩散氧的通量减少, 更多的 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 通过选择性氧化生成。如果 Al 含量很低, 连续的 Al₂O₃ 膜不能形成, 元素 Cr 进一步与氧反应生成 Cr₂O₃, 且与 NiO 发生“吸氧反应”生成 Cr₂O₃, 从而促进致密的 Cr₂O₃ 选择性氧化膜的生成。随着氧化的进行, 氧通过致密氧化膜的扩散通量越来越低, 在氧化膜/金属界面处氧的活度很低, 只有氧活性较高的 Al 元素可以氧化, 这样就发生了 Al 的内氧化。因此, 1#合金粉末(4.5%Al)在 600 °C 氧化时, 表面形成 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 混合结构氧化膜; 而对于铝含量较高的 2#合金粉末(9.0%Al), 在 600 °C 氧化时生成的是 Al₂O₃ 氧化膜。

图 8 所示为 1 000 °C 下 Ni-Cr-Al 的氧化图^[14]。由图 8 可以看出, Cr 含量和 Al 含量变化对合金表面氧化物相的影响, 可将 Ni-Cr-Al 合金分为 3 个区域。本实验选用的 1#合金粉末位于 II 区边缘, 2#合金粉末属于 III 区。因此, 2#合金粉末在 1 000 °C 预氧化后形成的氧化膜与氧化图中的情况相符合, 即形成 Al₂O₃ 氧化膜。而 1#合金粉末在氧化图中的位置处于 II 区和 III 区交界处, 且本实验合金粉末中还含有其他微量元素, 因此, 在本实验条件下形成了以 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 为主的混合氧化膜结构。

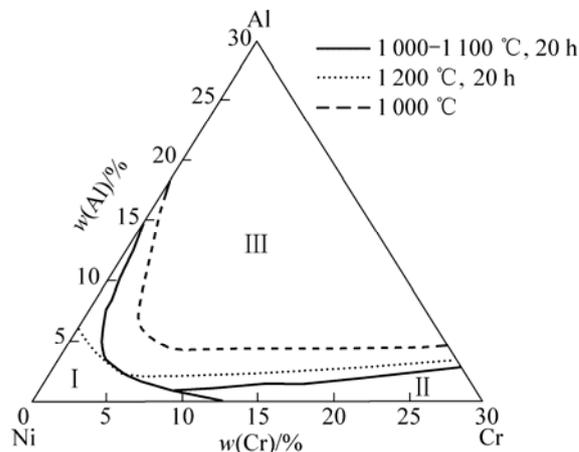


图 8 Ni-Cr-Al 三元合金 1 000 °C 时的氧化^[14]

Fig.8 Oxide map of ternary Ni-Cr-Al alloys at 1 000 °C^[14] (Zone I is coupled internal oxidation of aluminum plus chromium beneath external NiO scales; Zone II is internal oxidation of aluminum beneath external Cr₂O₃ scales; Zone III is external alumina scales)

根据氧离子在 Cr₂O₃ 的扩散系数^[15] $D_{O^{2-}}(Cr_2O_3)$, 氧离子在 Al₂O₃ 氧化膜中的扩散系数^[15]

$D_{O_2}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和氧离子在镍中的扩散系数^[16]
 $D_{O_2}(\text{Ni})$ 的计算公式如下:

$$D_{O_2}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 0.4 \times 10^{-3} \exp[-418/(RT)] \quad (1)$$

$$D_{O_2}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 5 \times 10^{-4} \exp[460/(RT)] \quad (2)$$

$$D_{O_2}(\text{Ni}) = 4.9 \times 10^{-2} \exp[-164/(RT)] \quad (3)$$

经计算可知, 600 °C时, 氧离子在镍中的扩散系数为 $7.60 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, 而氧离子在 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 氧化膜中的扩散系数分别为 $3.94 \times 10^{-29} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.5 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{s}$. 预氧化处理后, 粉末表面形成了较连续、致密的氧化膜, 有效地阻止氧离子向内扩散, 且 Al_2O_3 氧化膜阻碍氧离子的扩散优于 Cr_2O_3 氧化膜的。所以, 预氧化处理可显著提高粉末的抗氧化性能, 表面形成单一 Al_2O_3 氧化膜结构的 $y_2^\#$ 粉末的抗氧化性能优于表面形成 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 混合结构的 $y_1^\#$ 粉末的。

3.2 生成连续氧化铝膜的临界浓度

在 Ni-Cr-Al 三元合金氧化时有两种内氧化的情况^[14], 对于本实验合金, 欲生成单一连续的 Al_2O_3 外氧化层, 主要应避免第二种内氧化的发生, 即避免形成 Cr_2O_3 外氧化膜, Al_2O_3 内氧化。

第二种内氧化向外氧化转变时对应的临界 Al 含量 $N_{\text{Al}}^{\text{O}^*}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, 可用如下公式计算^[17]:

$$N_{\text{Al}}^{\text{O}^*}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = f_V^* \frac{F(h_{\text{Al}})}{\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (4)$$

式中: f_V^* 是发生转变时两种内氧化物的总体积分数的临界值, 通常取 0.3. $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 是合金与氧化物 Al_2O_3 的摩尔体积比。镍基合金的摩尔体积近似等于纯镍的摩尔体积 $V(\text{Ni})=6.59 \text{ cm}^3/\text{mol}$, Al_2O_3 的摩尔体积 $V(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 $12.86 \text{ cm}^3/\text{mol}$. $h_{\text{Al}}=\gamma\varphi_{\text{Al}}$, $\varphi_{\text{Al}}=D_{\text{O}}/D_{\text{Al}}$ (D_{O} 、 D_{Al} 是 O、Al 在基体元素 Ni 中的扩散系数), γ 是与内氧化动力学有关的参量, 由下式得到:

$$\frac{N_{\text{O}}^{\text{S}}}{\mu N_{\text{Al}}^{\text{O}}} = \frac{G(\gamma)}{F(h_{\text{Al}})} \frac{\text{erf}(\gamma) - \text{erf}(U_{\text{O}})}{\text{erf}(\gamma)} \quad (5)$$

其中: U_{O} 可按 $U_{\text{O}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k_c(\text{Cr}_2\text{O}_3)}{D_{\text{O}}}}$ 计算; μ 为内氧化

物 Al_2O_3 中氧原子数与铝原子数之比; N_{Al}^{O} 是 Al 在合金中的摩尔分数; N_{O}^{S} 为 Ni-Cr 基中 Cr_2O_3 氧化膜/合金界面处氧的溶解度, 可以由已知数值的 $N_{\text{O}}^{\text{SO}}(\text{Ni})$ (基体元素 Ni 与 NiO 达平衡时, 基体中氧的浓度) 计算得到, 根据 Sieverts 准则^[17]公式有

$$N_{\text{O}}^{\text{S}} = N_{\text{O}}^{\text{SO}}(\text{Ni}) \sqrt{\frac{p(\text{O}_2)^i}{p(\text{O}_2)(\text{Ni}/\text{NiO})}} \quad (6)$$

$p(\text{O}_2)(\text{Ni}/\text{NiO})$ 是 Ni 与 NiO 平衡时的氧分压;
 $p(\text{O}_2)^i$ 与 Cr_2O_3 氧化膜/合金界面处 Cr 含量的关系公式^[18]如下:

$$\ln p_{\text{O}_2}^i = \ln p_{\text{O}_2}^* - 2 \ln N_{\text{Cr}}^i \quad (7)$$

式中: $p_{\text{O}_2}^*$ 为 Cr 与 Cr_2O_3 平衡分解压, ρ_{Cr}^i 与合金基体中 Cr 的摩尔浓度 $\rho_{\text{Cr}}^{\text{O}}$ 有关^[19], 可表示为

$$\rho_{\text{Cr}}^i = \frac{\rho_{\text{Cr}}^{\text{O}} - F(U_{\text{O}})}{1 - F(U_{\text{O}})} \quad (8)$$

函数 $F(r)$ 定义^[16]为

$$F(r) = \pi^{1/2} r \exp(r^2) \text{erfc}(r) \quad (9)$$

函数 $G(r)$ 定义^[20]为

$$G(r) = \pi^{1/2} r \exp(r^2) \text{erfc}(r) \quad (10)$$

计算中需要的氧在镍中的溶解度^[16] $\rho_{\text{O}}^{\text{SO}}(\text{Ni})$, 氧在镍中的扩散系数^[16] $D_{\text{O}}(\text{Ni})$, 铝在镍中的扩散^[21] $D_{\text{Al}}(\text{Ni}-\text{Al})$, 铬在 Ni-20Cr 合金中的扩散系数^[22] $D_{\text{Cr}}(\text{Ni})$ 由以下公式给出:

$$N_{\text{O}}^{\text{SO}}(\text{Ni}) = 8.3 \times 10^{-2} \exp[-55/(RT)] \quad (11)$$

$$D_{\text{O}}(\text{Ni}) = 4.9 \times 10^{-2} \exp[-164/(RT)] \quad (12)$$

$$D_{\text{Al}}(\text{Ni}-\text{Al}) = 1.0 \exp[-260/(RT)] \quad (13)$$

$$D_{\text{Cr}}(\text{Ni}) = 2.95 \times 10^{-3} \exp[-193/(RT)] \quad (14)$$

为了简化计算, 将三元合金中的涉及的参数与二元合金的参数做近似处理。根据本实验中形成 Cr_2O_3 外氧化膜的合金的抛物线速率常数为 $6.69 \times 10^{-17} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 氧化膜厚度增长表征的抛物线速率常数 $k_c(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ 为 $2.47 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 最终得出的第二种内氧化向单一 Al_2O_3 外氧化膜转换的临界铝含量为 5.66%(摩尔分数), 换成质量分数为 2.74%。

本实验所选用的 4.5%Al 含量的合金, 其铝含量大于计算得到的第二种内氧化向外氧化转变的临界铝含量 2.74%, 但其在 600 °C 氧化时形成的是 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 混合结构氧化膜, 而不是单一 Al_2O_3 外氧化膜。这是由于计算过程中做了很多简化处理, 将三元合金中涉及的参数近似用二元合金的参数代替, 还有一些 Ni-Cr-Al 合金中参量用相似镍基体系的参数值代替, 使得理论计算得到的第二种内氧化向外氧化转变的临界铝含量值偏小。

4 结论

1) Ni-Cr-Al-Fe 基合金粉末在 600 °C 时的氧化质量增加遵循抛物线规律, 铝含量的增加及预氧化处理均可提高合金粉末的抗氧化能力。预氧化处理后合金粉末的质量增量仅为原始粉末质量增量的 20%。

2) 当合金中铝含量从 4.5% 增加到 9.0%, 合金粉末氧化膜的组成由 Cr₂O₃ 和 Al₂O₃ 的混合结构转变为单一的 Al₂O₃ 氧化膜结构; 单一的 Al₂O₃ 氧化膜更有利于提高合金粉末的抗氧化性能。

3) 预氧化后, 粉末表面形成了较致密、连续的氧化膜, 在整个氧化过程中, 氧化速度主要受金属离子通过氧化膜向外扩散控制, 有效地抑制 Ni-Cr-Al-Fe 基合金粉末的进一步氧化。

REFERENCES

- [1] KORELL J, PAUR H R, SEIFERT H. Purification of synthesis gas at high temperatures[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2009, 81(8): 1132-1133.
- [2] BRADY M P, GLEESON B, WRIGHT I G. Alloy design strategies for promoting protective oxide-scale formation[J]. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2000, 52(1): 16-21.
- [3] YAMAMOTO Y, BRADY M P, LU Z P, LIU C T, TAKEYAMA M, MAZIASZ P J, PINT B A. Alumina-forming austenitic stainless steels strengthened by laves phase and MC carbide precipitates[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2007, 38(11): 2737-2746.
- [4] ZHENG Hai-zhong, LU Shi-qiang, ZHU Jian-yue, LIU Guang-ming. Effect of Al addition on the oxidation behavior of Laves phase NbCr₂ alloys at 1 373 K and 1 473 K[J]. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, 27: 659-663.
- [5] GRUSHKO B, KOWALSKI W, PAVLYUCHKOV D, MI S, SUROWIEC M. Al-rich region of the Al-Ni-Cr alloy system below 900 °C[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2009, 485: 132-138.
- [6] CHALIAMPALIAS D, PAPAZOGLU M, TSIPAS S, PAVLIDOU E, SKOLIANOSS, STERGILOUDIS G, VOURLIAS G. The effect of Al and Cr additions on pack cementation zinc coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256: 3618-3623.
- [7] YANG X, PENG X, WANG F. Effect of annealing treatment on the oxidation of an electrodeposited alumina-forming Ni-Al nanocomposite[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(11): 3227-3232.
- [8] ZHANG Z G, GERMUNDO F, HOU P Y, NIU Y. Criteria for the formation of protective Al₂O₃ scales on Fe-Al and Fe-Cr-Al alloys[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(3): 741-765.
- [9] GUO Ping-yi, SHAO Yong, LI Lei. High temperature oxidation of Fe₃Al coating prepared by high energy micro-arc alloying process[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2009, 29(6): 431-436.
- [10] HAMID A UI. A TEM study of the oxide scale development in Ni-Cr-Al alloys[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 27-36.
- [11] XUE Mao-quan. Effect of graphite addition on oxidation behavior of Ni-Cr-based superalloy at 900 °C[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, 38(7): 1146-1149.
- [12] TERPSTRA R L, ANDERSON I E, GLEESON B. Development of metallic hot gas filters[C]. 2001 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials. MPIF-APMI, Princeton, NJ, 2001, 8: 4.
- [13] ZHU Y, MIMURA K, ISSHIKI M. Oxidation mechanism of Cu₂O to CuO at 600-1 050 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 2004, 62(3/4): 207-222.
- [14] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 249.
LI Mei-shuan. High temperature corrosion of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 249.
- [15] 李铁藩. 金属高温氧化与热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 33.
LI Tie-fan. High temperature oxidation and hot corrosion of metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 33.
- [16] NIU Y, ZHANG X J, WU Y, GERMUNDO F. The third-element effect in the oxidation of Ni-xCr-7Al(x=0, 5, 10, 15 at. %) alloys in 1 atm O₂ at 900-1 000 °C[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48: 4020-4036.
- [17] NIU Y, GERMUNDO F. The internal oxidation of ternary alloys, VI: The transition from internal to external oxidation of the most-reactive component under intermediate oxidant pressures[J]. *Oxidation of Metals*, 2004, 62(5/6): 391-410.
- [18] GERMUNDO F, VIANI F. The formation of multilayer scales in the parabolic oxidation of pure Metals-II. Temperature and pressure dependence of the different rate constants[J]. *Corrosion Science*, 1987, 18(3): 231-243.
- [19] NIU Y, GERMUNDO F, FU G Y, DOUGLASS D L. Sulfidation of three two-phase Cu-Cr alloys in H₂-H₂S mixtures at 400-600 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 1998, 50(5/6): 327-354.
- [20] NIU Y, GERMUNDO F. The internal oxidation of ternary alloys. VIII: The transition from the internal to the external oxidation of the two most-reactive components under high-oxidant pressures[J]. *Oxidation of Metals*, 2006, 65(5/6): 329-354.
- [21] GUST W, HINTZ M B, LODDING A, ODELIUS H, PREDEL B. Impurity diffusion of aluminum in nickel single crystals studied by secondary ion mass spectrometry(SIMS)[J]. *Physica Status Solidi A*, 1981, 64(1): 187-194.
- [22] SELTZER M S, WILCOX B A. Diffusion of chromium and aluminum in nickel-20 chromium and TDNiCr (nickel-20 chromium-2 thorium dioxide)[J]. *Metallurgical Transaction*, 1972, 3(9): 2357-2362.