

Ni-20Cr/hBN 自润滑材料的高温氧化行为

王常川, 王日初, 彭超群, 冯艳, 韦小凤

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用粉末冶金法制备六方氮化硼(hBN)含量为 8%、10% 和 12%(质量分数)的 Ni-20Cr/hBN 自润滑复合材料, 研究其在 600、700 和 800 °C 的高温氧化行为, 绘制氧化动力学曲线, 并利用 XRD 和 SEM 分析氧化层的成分和形貌。结果表明: Ni-20Cr/hBN 复合材料在 600 °C 氧化 300 h 后氧化反应不明显; 在 700 和 800 °C 氧化 300 h 后出现较明显的氧化产物, 主要有 Cr₂O₃、NiCr₂O₄ 和 CrBO₃。氧化反应前 100 h 的氧化行为符合氧化增量动力学曲线, 800 °C 的氧化抛物线速率常数比 700 °C 的高一个数量级; 而氧化 100 h 后, 由于 B₂O₃ 的熔融, 试样质量保持不变或甚至呈下降趋势; 在 700 °C 下连续氧化膜基本形成, 起到较好的保护作用, 在 800 °C 时氧化膜出现不同程度的腐蚀。

关键词: 镍基自润滑复合材料; hBN; 高温氧化; 动力学

中图分类号: TG172.82

文献标志码: A

High temperature oxidation behaviours of Ni-20Cr/hBN self-lubricating composites

WANG Chang-chuan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, WEI Xiao-feng

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Ni-20Cr/hBN self-lubricating composites were prepared by powder metallurgy with hBN contents of 8%, 10% and 12% (mass fraction). Its oxidation behaviors were studied in air at 600, 700 and 800 °C. The oxidation kinetics curves were gained, and the oxide compositions and morphologies were analyzed by XRD and SEM. The results show that the oxidation of Ni-20Cr/hBN composites oxidized at 600 °C for 300 h is not obvious. The oxide products consist of Cr₂O₃, NiCr₂O₄ and CrBO₃ at 700 and 800 °C for 300 h. The kinetic curves of the composites obey the parabolic rate law at the beginning oxidation of 100 h, and the oxidation parabolic rate at 800 °C is a magnitude higher than that at 700 °C. Meanwhile, the masses of Ni-20Cr/hBN composites become stable or even decrease after 100 h due to melt of B₂O₃. The oxide scales are complete and do well in protection at 700 °C, while are corroded to some extent at 800 °C.

Key words: Ni-based self-lubricating composites; hBN; high temperature oxidation; kinetics

工程技术的发展对材料在高温等苛刻条件下的使用效率和使用寿命提出了越来越高的要求^[1-3]。高温条件下镍铬基合金表面生成连续的 Cr₂O₃ 氧化膜阻碍了氧化反应的进行, 因而镍铬基合金具有较好的高温抗氧化性能, 被广泛用于高温材料和抗氧化涂层^[4-6]。当材料用作交通运输和石油化工等领域关键部件时, 不仅要求材料能够在高温下长久使用, 而且还要求材

料具有一定的减摩作用^[7]。因此, 作为固体润滑剂的镍铬基自润滑复合材料被国内外学者进行了广泛研究^[8-9]。目前, 常用的固体润滑剂有石墨、二硫化钼(MoS₂)和六方氮化硼(hBN)等。石墨和 MoS₂ 在高温(350 °C 以上)下润滑作用减弱甚至失效^[10], 而 hBN 在 400~600 °C 时仍然能够保持较好的润滑性能^[8]。因此, Ni-Cr/hBN 复合材料在高温自润滑复合材料领域具有

基金项目: 国家民口配套科研项目(MKPT-03-182)

收稿日期: 2012-02-27; 修订日期: 2012-04-24

通信作者: 王日初, 教授, 博士; 电话: 0731-88836638; E-mail: wrc910103@163.com

优势。

近年来, 许多学者研究了 Ni-Cr/hBN 复合材料的烧结过程和摩擦磨损机理^[11-12], 但是还未见 Ni-Cr/hBN 复合材料的高温氧化行为的研究报道。XUE^[13] 和薛茂权^[14]研究了含石墨和 MoS₂ 的镍铬基复合材料的高温氧化行为, 发现含石墨和 MoS₂ 的镍铬基复合材料在 800~900 °C 的氧化动力学均符合抛物线规律, 氧化膜以 Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 为主。目前, 人们对添加 hBN 的复合材料的高温氧化行为还缺少了解。本文作者以 hBN 和 Ni-20Cr 合金粉末为原料, 采用粉末冶金法制备 hBN 含量为 8%、10% 和 12% 的 Ni-20Cr/hBN 自润滑复合材料, 研究其在 600、700 和 800 °C 的高温氧化行为, 为 Ni-Cr/hBN 复合材料的研制与应用提供必要的理论依据和参考。

1 实验

选用丹东日进科技有限公司生产的六方晶型 hBN 粉末(平均粒度为 2 μm)和自制的 Ni-20Cr 合金粉(平均粒度小于 48 μm)制备 Ni-20Cr/hBN 复合材料, 以 hBN 含量 8%、10% 和 12% 混料, 室温下采用 315 t 型侧式粉末液压机将粉末压制成 51 mm×51 mm×3 mm 的方片, 压制压力为 300 MPa, 保压 8 s。然后以 H₂ 为保护气氛, 在管式电阻炉中将预制块于 1 150 °C 烧结 2 h, 制得 Ni-20Cr/hBN 复合材料。

将合金坯料切割成 17 mm×17 mm×3 mm 的小块, 用金相砂纸打磨至 1200 号为止, 将试样用酒精清洗, 干燥备用。用箱式电阻炉对试样进行高温氧化实验, 温度分别为 600、700 和 800 °C, 测量材料氧化不同时间后的质量增量, 绘制出恒温氧化动力学曲线。采用 RigakuD-MAX 2000 型 X 线衍射仪检测氧化产物, 采用 Sirion200 场发射扫描电子显微镜观察氧化表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 氧化产物分析

对 hBN 含量为 12% 的 Ni-20Cr/hBN 复合材料在 600、700 和 800 °C 恒温氧化 300 h 后的表面进行 XRD 物相分析, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, Ni-20Cr/hBN 复合材料在 600 °C 氧化 300 h 后的产物衍射峰均不明显, 而在 700 和 800 °C 氧化后, 除 Cr₂O₃ 和 NiCr₂O₄ 外, 氧化膜的组成物中还有 CrBO₃。这是

由于硼化物在 580 °C 以上的有氧环境中可被氧化生成 B₂O₃^[15], 并与 Cr₂O₃ 进一步反应生成 CrBO₃。此外, 试样中未检出 NiO, 说明 Ni-20Cr/hBN 复合材料在 800 °C 以下的氧化行为主要以 Cr 的氧化为主, 而 Ni 基本上不参与氧化。根据 Ellingham 的金属氧化反应 $\Delta G^\ominus - T$ 图^[16]可知, 在 600~800 °C 温度范围内, Cr₂O₃ 的氧势大于 NiO 的氧势, Cr 与 O 的亲和力大于 Ni 与 O 的亲和力, 因此在 Ni-Cr 合金的氧化过程中, Cr 元素会优先于 Ni 元素发生氧化。因而氧化层以 Cr₂O₃ 为主, 而 Ni 的氧化产物则以 NiCr₂O₄ 尖晶石为主, 材料基体 Ni 峰随着温度升高而发生偏移, 这也是由 Cr 的优先氧化使 Ni 固溶体晶格畸变发生变化导致的。

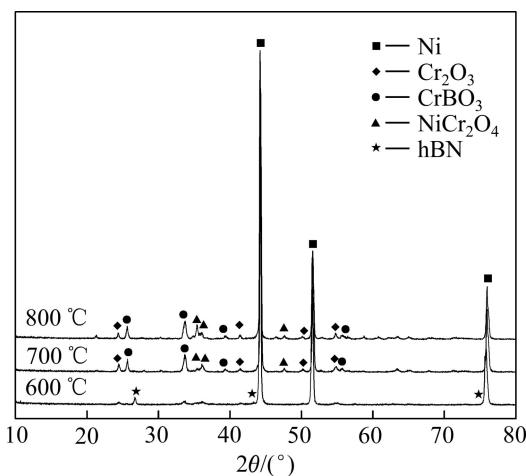


图 1 Ni-20Cr/hBN 复合材料在 600、700 和 800 °C 下氧化 300 h 后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Ni-20Cr/hBN composites oxidized at 600, 700 and 800 °C for 300 h

2.2 Ni-20Cr/hBN 复合材料恒温氧化动力学曲线

图 2 所示为 hBN 含量为 8%、10% 和 12% 的 Ni-20Cr/hBN 复合材料在 600、700 和 800 °C 下的恒温氧化动力学曲线。从图 2(a)可以看出, Ni-20Cr/hBN 复合材料在 600 °C 下质量变化不明显, 说明在 600 °C 下 Ni-20Cr/hBN 复合材料具有较好的稳定性, 其氧化增量比在 700 °C 和 800 °C 下低 3~4 个数量级。图 2(b)表明, Ni-20Cr/hBN 复合材料在 700 °C 下有较明显的氧化增量, 且速率由快变慢, 氧化 100 h 后, 材料质量增加基本停止甚至略有下降。hBN 含量为 10% 的材料增量最严重, 而 hBN 含量为 8% 的材料质量增量最少。图 2(c)表明, Ni-20Cr/hBN 复合材料在 800 °C 下反应初期(前 100 h)的质量变化规律与 700 °C 下的类似, 只是质量增加速率更快, 而氧化 100 h 之后, 材料出现明显质量损失, 其中 hBN 含量为 12% 的试样质

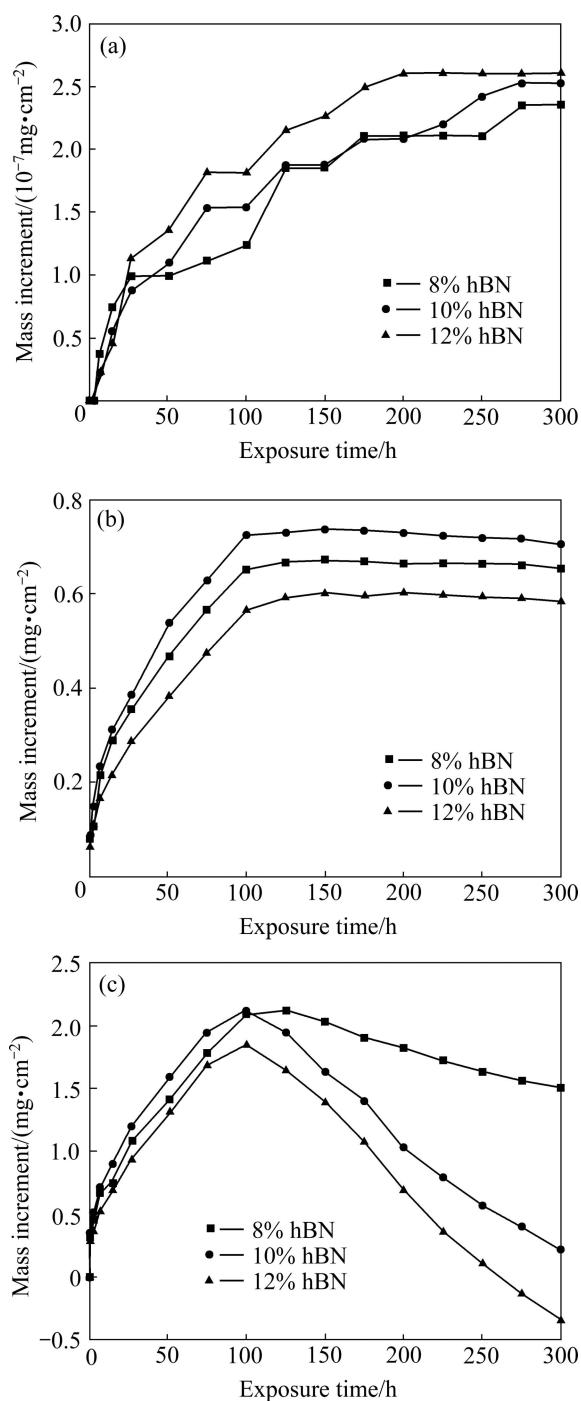


图2 Ni-20Cr/hBN复合材料在不同温度下的氧化动力学曲线

Fig. 2 Oxidizing dynamic curves of Ni-20Cr/hBN composites at different temperatures: (a) 600 °C; (b) 700 °C; (c) 800 °C

量损失最严重，氧化300 h后，试样质量低于氧化之前的初始质量。这是因为hBN的氧化产物B₂O₃在450 °C以上逐步形成熔体，并且B₂O₃熔体的黏度随着温度升高而降低^[17]。当温度升高时，hBN氧化程度进一步增加，材料内部的B₂O₃熔体增多，填充在材料孔隙中，

在700 °C下，由于B₂O₃熔体黏度较高，未出现大量流出现象；而在800 °C下，B₂O₃熔体增多，黏度降低，因此大量流出，不仅抵消了材料的氧化质量增加，试样总质量也下降，甚至低于材料氧化之前的质量。

金属氧化膜具备保护性的首要条件是膜的完整性^[18]，即氧化时生成的氧化膜体积(V_{OX})与生成这些氧化物所消耗的金属体积(V_M)的比值(γ)大于1，即

$$\gamma = \frac{V_{\text{OX}}}{V_M} = \frac{M \rho_M}{nA \rho_{\text{OX}}} = \frac{M \rho_M}{m \rho_{\text{OX}}} > 1 \quad (1)$$

式中： M 为金属氧化物的相对分子质量； A 为金属的相对原子质量； n 表示金属价态， $m=nA$ 为所消耗金属质量； ρ_{OX} 和 ρ_M 分别为金属氧化物和金属的密度。当 γ 大于1时，金属氧化膜才能保持完整，根据计算，Cr₂O₃的 γ 值为1.99，这种材料在氧化时的质量增加曲线通常具有抛物线规律。这一点从图3所示的Ni-20Cr/hBN复合材料在700和800 °C下氧化质量增量平方与时间的关系曲线也可以看出，试样在氧化的

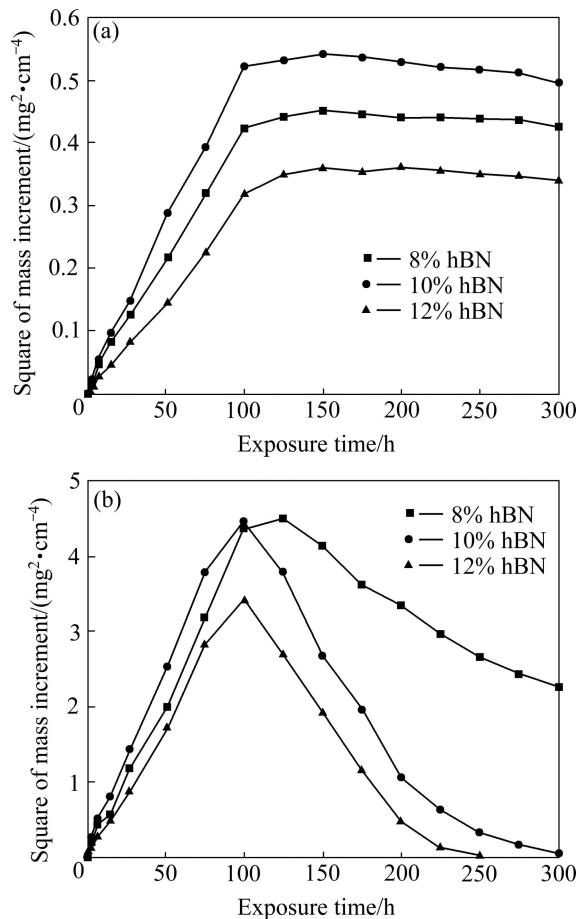


图3 Ni-20Cr/hBN复合材料在700和800 °C下的氧化质量增量的平方与时间的关系

Fig. 3 Square of mass increment of Ni-20Cr/hBN composites versus oxidation time at 700 (a) and 800 °C (b)

前 100 h 内, 氧化增量的平方与时间大致成线性关系, 表明试样在 700 和 800 °C 氧化的前 100 h, 氧化质量增加行为符合合金氧化动力学抛物线规律^[19], 即

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p t \quad (2)$$

式中: $\Delta m/S$ 为单位面积质量变化; t 为氧化时间; K_p 为抛物线速率常数。通过拟合计算出各试样的抛物线速率常数, 在 700 °C 下, hBN 含量为 8%、10% 和 12% 的 Ni-20Cr/hBN 复合材料在前 100 h 氧化抛物线速率常数分别为 4.28×10^{-3} 、 5.32×10^{-3} 和 $3.08 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在 800 °C 下, 该值分别为 4.28×10^{-2} 、 4.75×10^{-2} 和 $3.50 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 。此常数反映材料氧化速率, 因此, Ni-20Cr/hBN 复合材料在 800 °C 时的氧化速率比 700 °C 时的氧化速率高一个数量级。

影响金属材料氧化速率的因素除金属自身的性质外, 还有材料孔隙和缺陷等。hBN 含量对 Ni-20Cr/hBN 复合材料的氧化有两个方面的影响: 1) 由于 Ni-20Cr/hBN 复合材料的孔隙含量随着 hBN 含量的增大而增多^[12], 材料孔隙减慢 Cr_2O_3 氧化膜的连续形成, 从而削弱氧化膜对基体的保护作用。材料的孔隙也为离子扩散提供通道, 提高氧化速率。2) hBN 含量的增大会

增加材料内部 B_2O_3 和 CrBO_3 的生成, 氧化产物的熔融体和结晶会填充材料内部的孔隙, 促进连续 Cr_2O_3 氧化膜的形成, 阻碍氧与金属离子的进一步扩散。因此, hBN 含量对 Ni-20Cr/hBN 复合材料氧化速率的影响较为复杂, 且没有规律性。

2.3 Ni-20Cr/hBN 复合材料的高温氧化膜形貌

图 4 所示为材料表面产物的能谱成分分析结果。Ni-20Cr/hBN 复合材料的氧化产物主要有两种形态, 能谱分析结果表明, 颗粒状的物质为 Cr_2O_3 , 而针状物中 Ni 含量较高。图 5 所示为各试样在不同温度下氧化膜的 SEM 像。从图 5(a)~(c) 可以看出, Ni-20Cr/hBN 复合材料在 600 °C 下氧化 300 h 后, 基体表面较平整, 在表面有部分片状氧化物。由于 Cr^{3+} 的扩散速度比 O^{2-} 的扩散系数高 2~3 个数量级, Cr_2O_3 膜的生长机制为 Cr^{3+} 向外扩散, 新氧化物在固/气界面上生长^[17]。因此, 新 Cr_2O_3 颗粒最初是在氧化膜表面上形核, 随着氧化反应继续进行, 片状颗粒逐步转化为颗粒状。片状物的出现表明氧化膜中还存在 Cr^{3+} 的扩散通道, 连续氧化膜还未形成。由于温度只有 600 °C, 材料的氧化速度很低, 300 h 后表面还未形成连续氧化膜, 新的颗粒还在缓慢生长中, 因此, Ni-20Cr/hBN

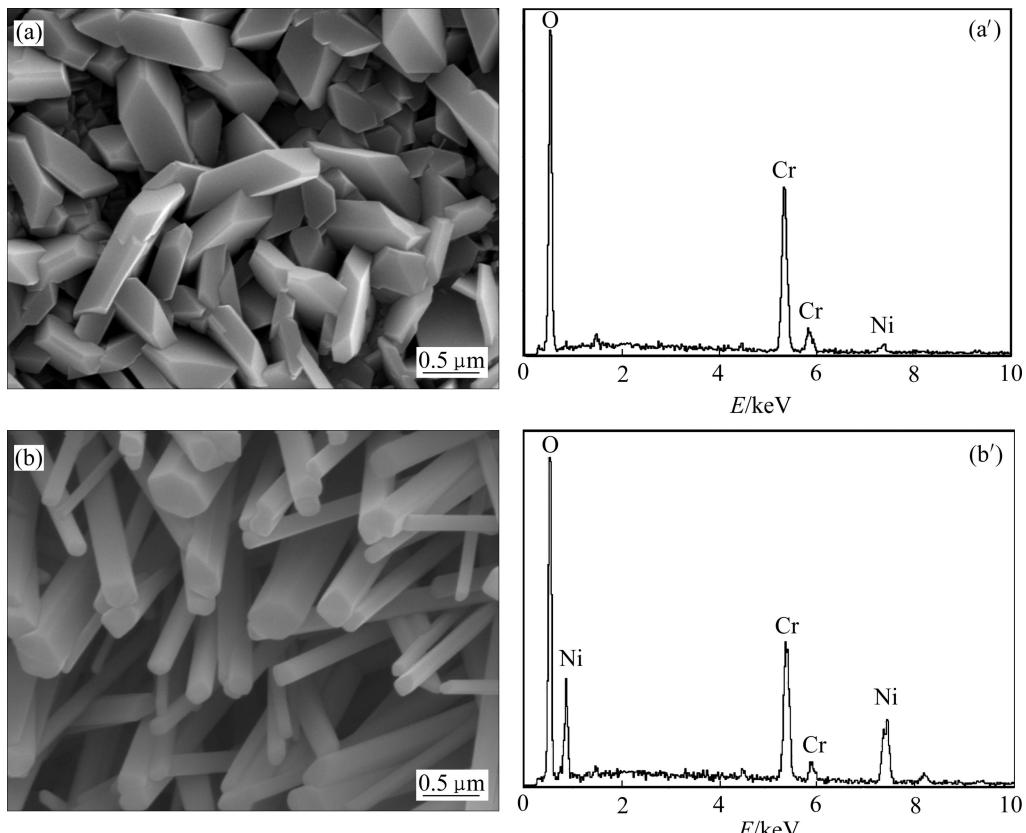


图 4 Ni-20Cr/hBN 复合材料 700 °C 氧化 300 h 后氧化物形貌及其能谱曲线

Fig. 4 SEM images ((a), (b)) and EDS analysis ((a'), (b')) of oxidation products of Ni-20Cr/hBN composites oxidized at 700 °C after 300 h: (a), (a') Granular oxidation products; (b), (b') Acicular oxidation products

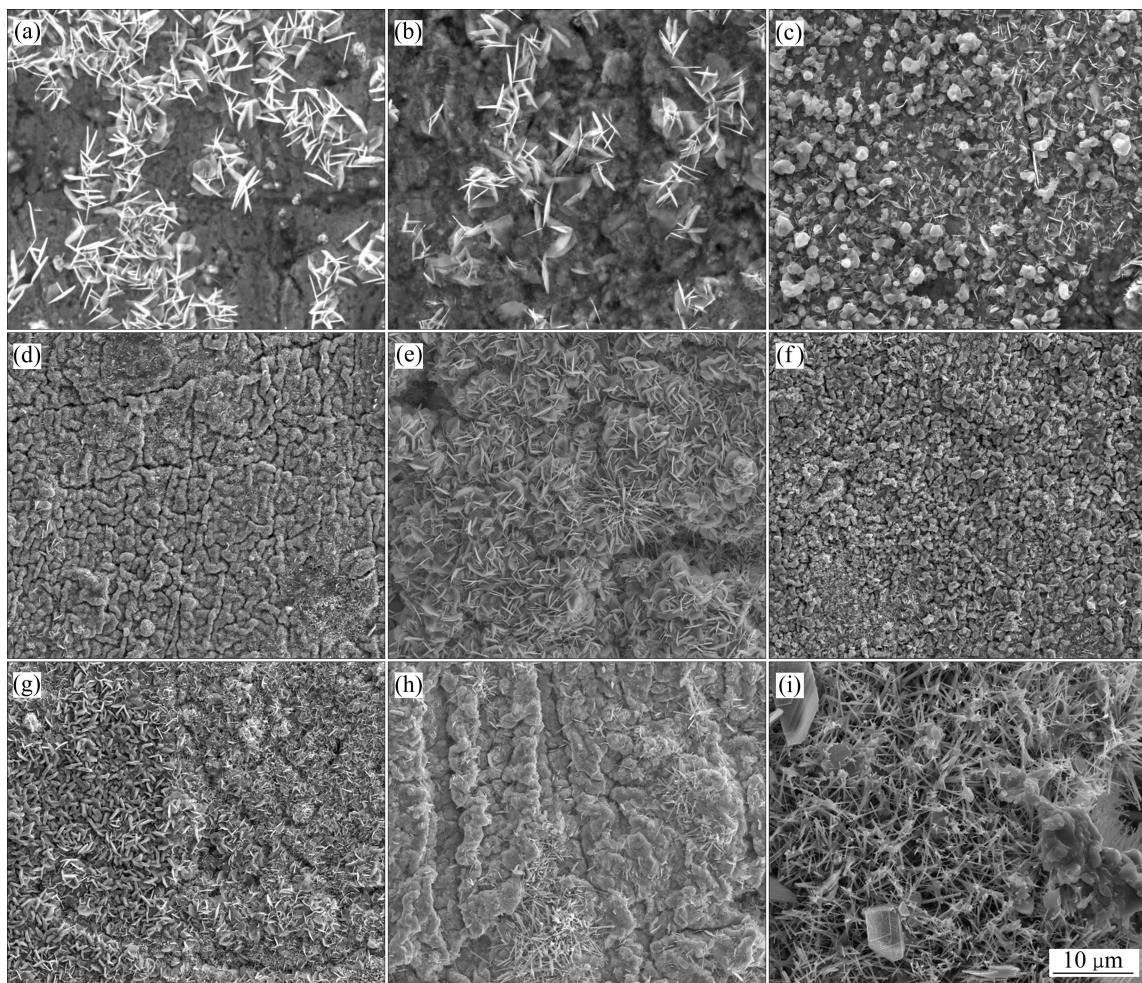


图5 Ni-20Cr/hBN复合材料在不同温度下氧化300 h后表面的SEM像

Fig. 5 SEM images of surfaces of Ni-20Cr/hBN composites oxidized at different temperatures for 300 h: (a) 8%hBN, 600 °C; (b) 10%hBN, 600 °C; (c) 12%hBN, 600 °C; (d) 8%hBN, 700 °C; (e) 10%hBN, 700 °C; (f) 12%hBN, 700 °C; (g) 8%hBN, 800 °C; (h) 10%hBN, 800 °C; (i) 12%hBN, 800 °C

复合材料在600 °C时的氧化反应十分轻微。从图5(d)~(f)可以看出,在700 °C下氧化300 h后,试样表面基本覆盖了 Cr_2O_3 颗粒,氧化膜致密,片状物较少,表明此时试样表面连续氧化膜基本形成,氧化膜阻碍氧和 Cr^{3+} 的接触,氧化速率极低。而图5(g)~(i)表明,试样在800 °C下氧化300 h后, B_2O_3 的量增多,不仅开始以熔体的形式流出,而且逐步腐蚀 Cr_2O_3 氧化膜生成金属盐,因此,氧化膜出现缺口,露出针状物。 hBN 含量为12%的试样氧化膜腐蚀最严重,这是由于 hBN 含量的增多促进 B_2O_3 的生成,对氧化膜的腐蚀作用更明显。

3 结论

1) Ni-20Cr/hBN复合材料在600 °C氧化300 h后

氧化产物较少,而在700和800 °C下氧化300 h后出现较明显的氧化产物,主要有 Cr_2O_3 、 NiCr_2O_4 和 CrBO_3 。

2) Ni-20Cr/hBN复合材料在600 °C时氧化300 h后质量增加不明显;在700 °C下氧化时,前100 h符合氧化增量动力学抛物线规律, hBN 含量为8%、10%、12%的Ni-20Cr/hBN复合材料的氧化抛物线速率常数分别为 4.28×10^{-3} 、 5.32×10^{-3} 和 $3.08 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$,此后质量基本保持不变;在800 °C氧化时前100 h同样符合氧化增量动力学抛物线规律,氧化抛物线速率常数分别为 4.28×10^{-2} 、 4.75×10^{-2} 和 $3.50 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$,由于 B_2O_3 在高温下熔融且黏度降低而大量流出,100 h后材料出现明显质量损失。

3) Ni-20Cr/hBN复合材料在600 °C下处于氧化初期阶段,300 h后零散的氧化物依附在试样表面;在700 °C下连续氧化膜基本形成,起到较好的保护作用;

在 800 °C 下氧化膜出现不同程度的腐蚀。

REFERENCES

- [1] FENG Tao, LI He-jun, FU Qian-gang, ZHANG Yu-lei, SHI Xiao-hong. Microstructure and anti-oxidation properties of multi-composition ceramic coatings for carbon/carbon composites[J]. Ceramics international, 2011, 37(1): 79–84.
- [2] QIANG Xin-fa, LI He-jun, ZHANG Yu-lei, GUO Lin-jun, WEI Jian-feng. Microstructure and anti-oxidation property of Si-W-Cr coating for SiC coated carbon-carbon composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(25): 249–253.
- [3] 赵双群, 董建新, 张麦仓, 谢锡善. 新型镍基高温合金在 950 °C 和 1 000 °C 的氧化行为[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(2): 209–211.
ZHAO Shuang-qun, DONG Jian-xin, ZHANG Mai-cang, XIE Xi-shan. Oxidation Behaviors of New Ni-based Superalloy at 950 °C and 1 000 °C [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(2): 209–211.
- [4] HUANG Can, ZHANG Yong-zhong, VILAR R. Microstructure and anti-oxidation behavior of laser clad Ni-20Cr coating on molybdenum surface[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(3): 835–840.
- [5] MA Jun, JIANG Su-meng, GONG Jun, SUN Chao. Composite coatings with and without an in situ forming Cr-based interlayer: Preparation and oxidation behavior[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2894–2901.
- [6] VIALAS N, MONCEAU D. Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys[J]. Surface & Coating Technology, 2006, 201(7): 3846–3851.
- [7] WANG Yan-jun, LIU Zou-min. Tribological properties of high temperature self-lubrication metal ceramics with an interpenetrating network[J]. Wear, 2008, 265(11/12): 1720–1726.
- [8] TYAGIA R, XIONG Dang-sheng, LI Jian-liang, DAI Ji-huai. Elevated temperature tribological behavior of Ni based composites containing nano-silver and hBN[J]. Wear, 2010, 269(11/12): 884–890.
- [9] 王爱芳, 张定军, 吴有智, 王文珍, 贾均红. MoS₂ 和石墨对 Ni-Cr 基复合材料摩擦学性能的影响[J]. 材料研究学报, 2010, 24(5): 464–470.
WANG Ai-fang, ZHANG Ding-jun, WU You-zhi, WANG Wen-zhen, JIA Jun-hong. Effects of adding MoS₂ and graphite on tribological properties of Ni-Cr based self-lubricating composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2010, 24(5): 464–470.
- [10] XUE Qun-ji, LIU Hui-wen. The effect of solid lubricants on the tribological behavior of zirconia at high temperatures up to 600 °C[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1997, 30(14): 1965–1971.
- [11] 冯艳, 王日初, 余琨. Ni-Cr/BN 自润滑材料摩擦磨损机理分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(10): 1820–1823.
FENG Yan, WANG Ri-chu, YU Kun. Analyses of frictional wear mechanics of Ni-Cr/BN self-lubricating composites[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(10): 1820–1823.
- [12] 蒋冰玉, 刘世民, 王日初, 罗丰华. BN 含量对 BN/Ni(Cr) 自润滑材料力学及磨损性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(1): 57–62.
JIANG Bing-yu, LIU Shi-min, WANG Ri-chu, LUO Feng-hua. Effect of BN on mechanical and tribological properties of BN/Ni(Cr) self-lubricating composites[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(1): 57–62.
- [13] 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.
- [14] 薛茂权. 含二硫化钼镍铬基高温复合材料的高温氧化行为[J]. 机械工程材料, 2008, 32(9): 67–69.
XUE Mao-quan. Oxidation behavior of Ni-Cr based powder metallurgy composites containing MoS₂ at high temperatures[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2008, 32(9): 67–69.
- [15] 袁观明, 李轩科, 董志军, 崔正威, 丛野. 氮化硼掺杂石墨材料的抗氧化性能研究[J]. 材料导报, 2011, 25(11): 96–99, 110.
YUAN Guan-ming, LI Xuan-ke, DONG Zhi-jun, CUI Zheng-wei, CONG Ye. Study on anti-oxidation property of BN doped-graphite materials[J]. Materials Review, 2011, 25(11): 96–99, 110.
- [16] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 1: 32–33, 203.
LI Tie-fan. High temperature oxidation and hot corrosion of metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 32–33, 203.
- [17] 郑学家. 硼及硼化合物手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 6–7.
ZHENG Xue-jia. Handbook of boride[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 6–7.
- [18] 刘秀晨, 安成强, 崔作兴, 吴伟. 金属腐蚀学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 267–268.
LIU Xiu-chen, AN Cheng-qiang, CUI Zuo-xing, WU Wei. Corrosion of metals[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002: 267–268.
- [19] 李维银, 刘红飞, 赵双群. 新型镍基高温合金 950 °C 氧化行为的研究[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(3): 26–29.
LI Wei-yan, LIU Hong-fei, ZHAO Shuang-qun. Oxidation behavior of a new Ni-based superalloy at 950 °C [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(3): 26–29.

(编辑 龙怀中)