

## 纳米晶 Cu-Cr 合金涂层在不同氧分压下的氧化\*

付广艳<sup>1,2)</sup> 牛焱<sup>2)</sup> 吴维史<sup>2)</sup>

1) 沈阳化工学院机械工程系, 沈阳 110021

2) 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 110016

**摘 要** 溅射纳米晶 Cu-Cr 合金涂层在 700—800 °C 纯氧和空气中氧化后均形成了单一的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 但两种气氛下生成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的形貌及合金的氧化增重不同, 这主要与气氛中的氧分压不同及纳米晶 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜的生长机制有关。

**关键词** 纳米晶, Cu-Cr 涂层, 氧化

中图分类号 TG172.82

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)10-1079-04

## OXIDATION OF NANOCRYSTALLIZED Cu-Cr FILMS UNDER DIFFERENT OXYGEN PRESSURES

FU Guangyan<sup>1,2)</sup>, NIU Yan<sup>2)</sup>, WU Weishi<sup>2)</sup>

1) Department of Mechanical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110021

2) State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: FU Guangyan, associate professor. Tel: (024)25850301, (024)25681120

**ABSTRACT** The oxidation behaviors of sputtered nanocrystallized Cu-Cr alloys at 700–800 °C in 0.1 MPa O<sub>2</sub> and air are studied. An exclusive chromia scales formed on Cu-40Cr alloy in both conditions, but the scale character and oxidation kinetics are obviously different, which are mainly related with the difference of oxygen pressure and growth mechanisms of nanocrystalline chromia scale.

**KEY WORDS** nanocrystalline, Cu-Cr film, oxidation

Cu-Cr 合金是一种具有广泛应用前景的真空触头材料, 同时, 由于 Cu 与 Cr 之间相互溶解度很小且不形成中间相, Cu 与 Cr 的氧化物的热力学稳定性及生长速度相差很大<sup>[1]</sup>, 它又是二元双相合金高温腐蚀研究中的一种典型体系。文献[2—4]已对电弧炉熔炼的 Cu-Cr 合金、粉末冶金法制备的 Cu-Cr 合金及机械合金化 Cu-Cr 合金在不同条件下的腐蚀行为进行了研究, 表明合金的显微组织尤其是合金的晶粒大小对其腐蚀行为有重要影响。为进一步探讨合金的显微组织对其高温腐蚀行为的影响, 本工作采用磁控溅射法制备了纳米晶 Cu-Cr 合金涂层, 并研究了其氧化行为。

### 1 实验方法

采用磁控溅射法制备纳米晶 Cu-Cr 合金涂层, 靶材

以及试样基材均为真空熔炼 Cu-Cr 合金, 基材的尺寸为 15 mm×12 mm×3 mm。溅射参数如下: 电压为 700—750 V, 功率密度为 5 W/cm<sup>2</sup>, 氩气压力为 0.5 Pa, 基体温度为 300 °C, 溅射时间为 9 h, 溅射层厚度约为 25 μm。

选择涂层 Cr 含量(质量分数, %, 下同)近似为 40 的样品(Cu-40Cr), 分别在 700—800 °C、0.1 MPa 纯氧气及空气中连续氧化 24 h。氧化动力学是通过 Cahn 2000 热天平连续测量的。利用扫描电镜(SEM/EDX)及 X 射线衍射仪(CuK<sub>α</sub>)对氧化后的样品进行成分及组织分析。

### 2 实验结果

X 射线衍射分析表明, Cu-Cr 合金涂层是由富 Cu(α 相)与富 Cr(β 相)两相组成(图 1), 但溅射 Cu-Cr 合金涂层与粉末冶金及机械合金化 Cu-Cr 合金不同, 两相颗粒极细, 在扫描电镜上利用背散射电子像无法观察到, 利用透射电镜测得其晶粒大小约为 15 nm(图 2)。

图 3 为 Cu-40Cr 在 700 和 800 °C、0.1 MPa 纯氧气及空气中的氧化动力学曲线, Cu-40Cr 的氧化动力学

\* 国家自然科学基金 59871050 和 59725101 资助项目

收到初稿日期: 2000-12-25, 收到修改稿日期: 2001-06-20

作者简介: 付广艳, 女, 1965 年生, 副教授, 博士后

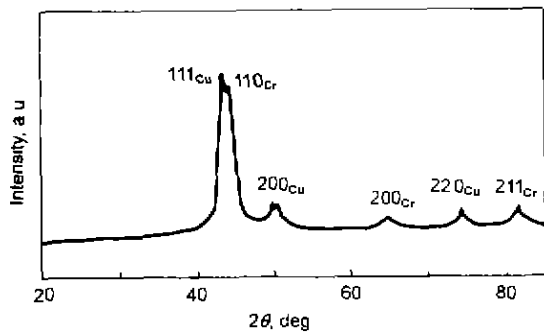


图1 Cu-40Cr 微晶涂层的 X 射线衍射图  
Fig.1 X-ray diffraction pattern of Cu-40Cr coating



图2 Cu-40Cr 合金涂层在透射电镜下的明场像  
Fig.2 TEM bright field image of Cu-40Cr coating

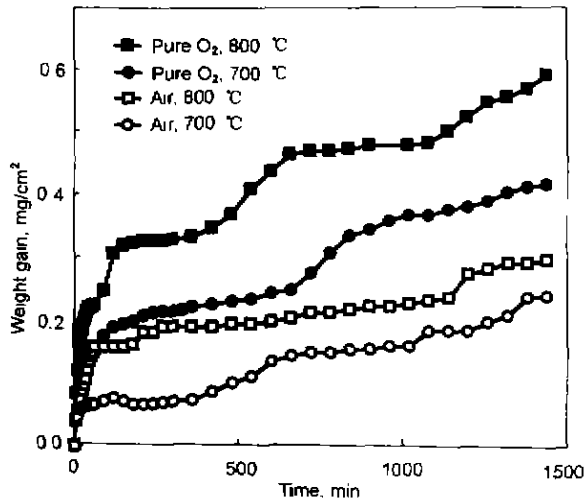


图3 Cu-40Cr 氧化动力学曲线  
Fig.3 Curves of oxidation kinetics of Cu-40Cr alloys in air and 0.1 MPa O<sub>2</sub> at 700 and 800 °C

曲线均不规则,且空气下的氧化速度略低于纯氧气下的氧化速度。

图4 为不同条件下氧化样品表面 X 射线衍射分析结果,表明无论在纯氧还是在空气中,700 与 800 °C 氧化

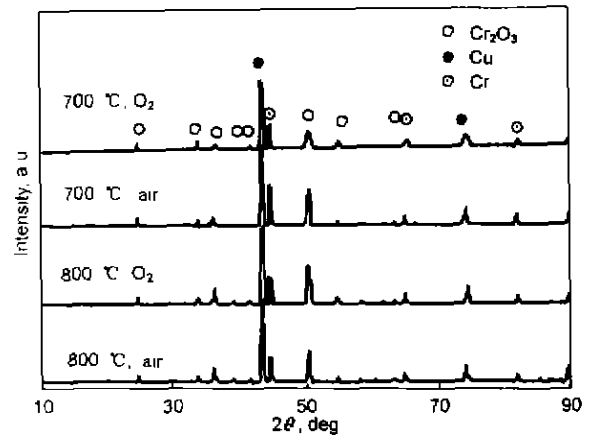


图4 Cu-40Cr 合金涂层氧化后表面 X 射线衍射图  
Fig.4 X-ray diffraction patterns of Cu-40Cr coating oxidized for 24 h

时样品表面均形成了单一的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。

图 5a,b 和图 5c,d 分别为 Cu-40Cr 在纯氧及空气中氧化后的断面金相。可见,不同条件下氧化的样品在表面单一的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜下均形成一均匀的贫 β 相层。纯氧中氧化形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜表面参差不齐,800 °C 氧化时尤为严重,且在膜中及膜与合金的界面处有空洞出现。而空气中氧化形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜则表面平整、均匀、致密。

### 3 讨论

溅射纳米晶 Cu-Cr 合金涂层中,两相颗粒极细,与机械合金化 Cu-Cr 合金<sup>[4]</sup>相比,进一步缩小了富 Cu 相上相邻两个 Cr 颗粒之间的距离,增加了 Cr 颗粒的表面积,通过小的 Cr 颗粒的溶解向富 Cu 相中不断补充 Cr,使得 Cr 向合金表面的传输速度进一步加快。此外,晶界增多,增加了 Cr 的扩散通道,亦有利于 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外氧化膜的形成。故 Cu-40Cr 合金涂层氧化后形成了单一的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。在文献 [5, 6] 中亦证实了晶粒细化可使活泼组元的扩散方式以晶界扩散为主,从而降低了活泼组元发生选择性氧化的临界浓度。含 90% Cr 的铸态 Cu-Cr 合金<sup>[2]</sup>,含 50% Cr 的粉末冶金 Cu-Cr 合金<sup>[3]</sup>及含 40% Cr 的机械合金化 Cu-Cr 合金<sup>[4]</sup>均未形成单一的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。纳米晶 Cu-40Cr 合金涂层却形成了单一的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜。可见,晶粒细化对活泼组元的选择性氧化有重要影响。

Cu-40Cr 合金涂层在纯氧气和空气中氧化后的氧化膜形貌及氧化增重均不同。两种实验气氛的差别主要在以下两方面:一是气氛中的氧分压从 0.1 MPa 降至 2.1 × 10<sup>-2</sup> MPa;二是气氛的组成发生了变化,从纯氧气变为既有氧又有氮的空气。氮与 Cr 有一定的亲和力,在高温下可形成 Cr 的氮化物,但对空气中氧化的 Cu-40Cr 合金涂层样品做 X 射线衍射分析时未检查出 Cr 的氮化

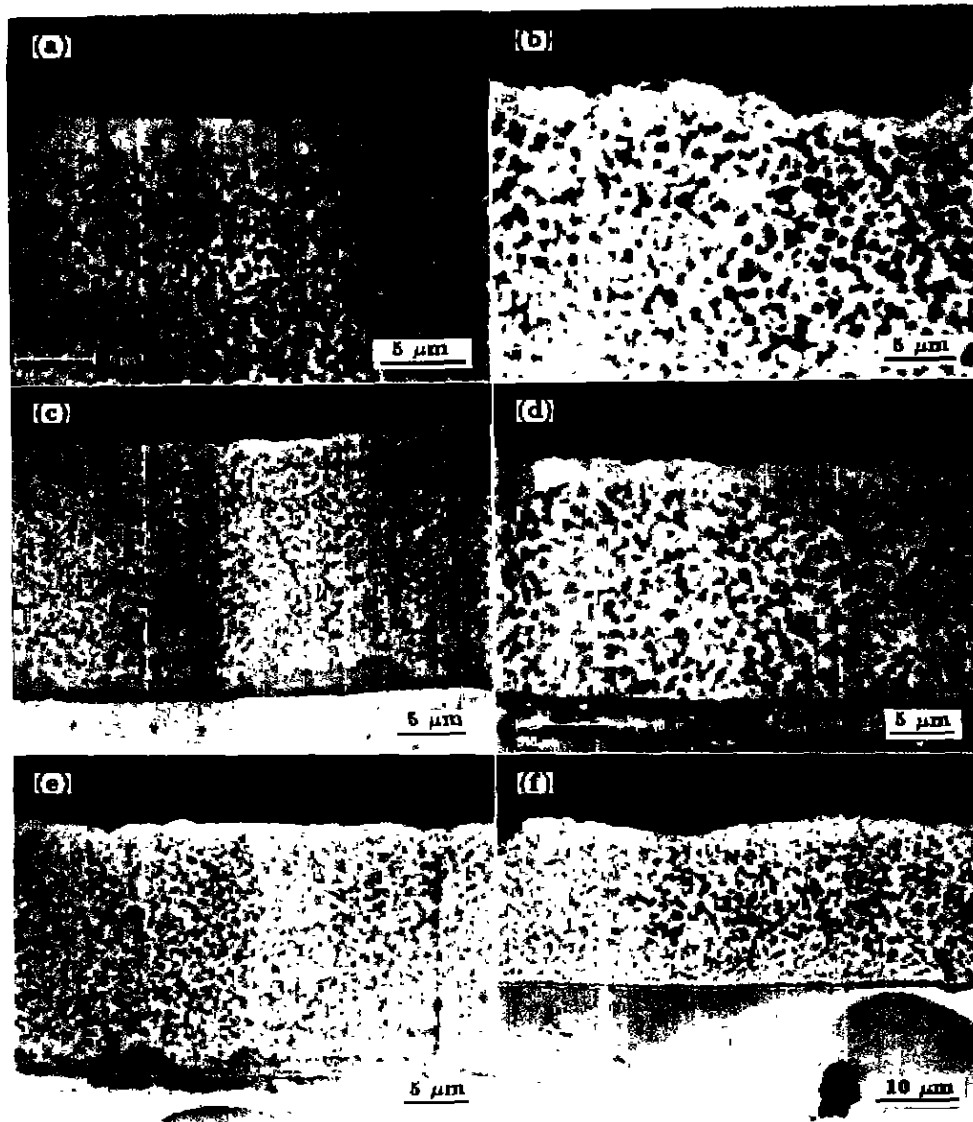


图 5 700 和 800 °C 时 Cu-40Cr 在纯氧气、空气及  $O_2+Ar_2$  混合气中氧化后的断面金相  
 Fig.5 Cross section (BEI) of Cu-40Cr coatings oxidized for 24 h in 0.1 MPa  $O_2$  (a, b), air (c, d) and  $O_2+Ar_2$  (e, f) at different temperatures

(a), (c), (e) 700 °C

(b), (d), (f) 800 °C

物。为进一步排除氮的影响, 又对 Cu-40Cr 合金涂层样品做了如下氧化实验: 温度分别为 700 和 800 °C, 气氛是氧气和氮气的混合气, 采用电子流量计控制氧气和氮气的流量, 以保证在 700 和 800 °C 时气氛中的氧分压为  $2.1 \times 10^{-2}$  MPa。氧化后样品的断面金相见图 5e, f。从图可以看出, 该氧化膜的断面形貌与在空气下氧化时的断面形貌 (图 5c, d) 相似, 仍为均匀、平整且致密的单一  $Cr_2O_3$  膜。

从上述对比实验可进一步排除气氛变化的影响, 所以, Cu-40Cr 合金涂层在纯氧气和空气中氧化后的氧化膜形貌及氧化增重不同的主要原因是氧分压的变化。

MSCu-40Cr 合金涂层在两种实验气氛中均形成单一的  $Cr_2O_3$  膜, 氧分压的改变可能对  $Cr_2O_3$  膜的生长机制产生影响。

在  $Cr_2O_3$  膜的生长过程中既有 Cr 的向外扩散又有氧的向内扩散, 且晶界扩散起了很大作用, 新的氧化物通常在晶界处生成。此外, Cr 的向外扩散作用相对较大, 致使新的氧化物通常形成在氧化膜内靠外表面侧, 而氧向内扩散的作用随着氧压的升高而增加。由于新的氧化物在氧化膜内形成, 导致氧化膜既向垂直于合金表面方向生长又向平行于合金表面方向生长, 氧化膜内产生了很大的生长应力并发生塑性变形。  $Cr_2O_3$  膜发生塑性变形的能力

随着氧活度的降低而升高。由于 Cr 的向外扩散, 在合金与膜的界面或界面附近通常有孔洞形成, 另外  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜也容易脱离合金表面<sup>[1]</sup>。

溅射纳米晶 Cu-Cr 合金涂层氧化后形成的氧化膜晶粒极细小<sup>[7]</sup>, 相对普通晶粒大小的氧化膜提供了更多的晶界, 在氧化膜生长过程中晶界扩散的作用变得更突出, Cr 可以迅速地通过晶界向外扩散并在氧化膜的晶界处形成新的氧化物。氧压高时 (0.1 MPa 的  $\text{O}_2$ ) 氧向内的扩散作用强, 使得新氧化物的形成位置与氧压低 ( $2.1 \times 10^{-2}$  MPa 的  $\text{O}_2$ ) 时相比相对靠内,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜发生塑性变形的能力相对较低, 导致膜易碎裂。在合金与膜的界面或该界面附近易形成孔洞, 当然, 在合金与膜的界面处孔洞的形成也可能与合金原始表面微观不平整有关。

在动力学方面, 由于空气中氧化形成的氧化膜均匀、完整, 有更好的保护性, 故氧化增重偏低。虽然 0.1 MPa 纯氧气与空气相比氧压变化不大, 对普通晶粒大小的合金而言, 这一氧分压的改变对氧化行为的影响不大, 但是对纳米晶合金则可能产生很大影响。

#### 4 结论

溅射纳米晶 Cu-Cr 合金涂层在 700—800 ℃、

0.1 MPa 纯氧气及空气中氧化后均形成单一的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜。在 0.1 MPa 纯氧中氧化形成的氧化膜表面参差不齐, 在合金与膜的界面或界面附近有孔洞形成; 而在空气中氧化时形成的氧化膜均匀、完整, 且氧化增重亦略低于纯氧中的氧化。这一差别与气氛中氧分压的改变有关。

本研究得到辽宁省教委的部分支持 (No.20011002), 在此付广艳及沈阳化工学院向辽宁省教委表示感谢。

#### 参考文献

- [1] Kofstad P. *High Temperature Corrosion*. London: Elsevier Applied Science, 1988: 335
- [2] Fu G Y, Niu Y, Wu W T. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 159 (付广艳, 牛焱, 吴维安. 金属学报, 1998; 34: 159)
- [3] Fu G Y, Niu Y, Wu W T. *Chin J Nonferrous Met*, 2000; 10(1): 32 (付广艳, 牛焱, 吴维安. 中国有色金属学报, 2000; 10(1): 32)
- [4] Fu G Y, Niu Y, Wang C L, Guan H R. *J Chin Soc Corros Protect*, 2000; 20: 269 (付广艳, 牛焱, 王崇琳, 管恒荣. 中国腐蚀与防护学报, 2000; 20: 269)
- [5] Goedjen J G, Shores D A. *Oxid Met*, 1992; 37: 125
- [6] Wang F H, Young D J. *Oxid Met*, 1997; 48: 497
- [7] Wang F H, Lou H Y, Zhu S L, Xia B J. *Oxid Met*, 1996; 47: 39