

Ni - Cr/BN 在 1250°C 烧结时的碳化和粉化行为

王日初, 魏圣明, 黄伯云, 黎文献, 张传福

中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083

摘要: Ni - Cr/BN 在 1250°C 烧结时发生了碳化和粉化行为, 本文分析了这种现象产生的原因和机理, 并讨论了碳化动力学. 同时, 借用 Grabke 的模型分析了粉化机理, 并研究了碳化界面处组织.

关键词: 碳化; 粉化; Ni - Cr 合金

中图分类号: TG17 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)06-0402-03

CARBURIZATION AND DUSTING OF Ni - Cr/BN DURING SINTERING AT 1250°C

WANG Ri-chu, WEI Sheng-ming, HUANG Bai-yun, LI Wen-xian, ZHANG Chuan-fu

College of Material Science and Technology in Central South University, Changsha 410083

ABSTRACT: Carburization and dusting of Ni - Cr/BN during sintering at 1250°C are studied, in this paper. Reasons and mechanism of carburization and dusting and carburization kinetics are discussed.

The microstructure of interface between Ni - Cr/BN and graphite is also examined.

KEY WORDS: carburization; metal dusting; Ni - Cr alloy

在热处理、石油及化工业, 金属材料经常暴露在含碳环境中. 高温下活性 C 原子向金属材料基体内部扩散, 从而引起金属材料的碳化. 碳化是一个腐蚀过程, C 溶解并向金属内部扩散, 当 C 浓度达到一定的程度时, 便沉淀析出碳化物颗粒; 一定条件下, 金属材料在此环境中会发生灾难性的破坏 - 金属粉化. 这在镍基和铁基合金中可能发生. 1959 年美国 NACE 第 15 次年会就对金属粉化进行了专题讨论, 此后, 金属粉化在多次 NACE 年会及高温腐蚀会议上均有报导^[1-5].

1 粉化的发生

按名义成分 80mass% Ni + 20mass% Cr 配料后, 在真空熔炼炉中熔炼得到 NiCr 合金锭, 利用进口的 HERMIGA 高能气体雾化系统, 在氩气保护气氛下制成 NiCr 合金粉末. 称取 5mass% 的 BN(六方氮化硼, 粒度: 0.65 μm ~ 1.08 μm) 和 NiCr 合金粉在球磨机内进行混料. 球磨机工作参数为: 转速 200 m/s, 球料比 2:1, 混料时间 2 h. 在上述混好的 Ni - Cr/BN 中加入成形剂混合后压制成 6 mm × 6 mm × 38 mm 的坯料, 在钼丝炉内进行烧结, 用分解氨作为烧结保护气氛防止 Ni - Cr/BN 和钼丝的氧化. 参考 Ni - Cr 合金相图^[6], 选择 1250°C 的温度进行烧结.

观察烧结后的材料, 发现了熔化, 并且在 Ni - Cr/BN 与石墨舟接触处有大量的粉末存在(图 1). 这是由于镍基材料在高碳环境中容易发生碳化和粉化, 材料与石墨舟接触处为高碳氛围, 粉末的产生说明可能是发生了碳化和粉化.

2 粉化粉末的分析

收集石墨舟底的粉化粉末, 在 KYKY - 2800 扫描电子显微镜上进行形貌观察, 在 XD98 型粉末 X 射线衍射仪上进行粉末物相分析.

图 2 为粉化粉末的扫描电镜形貌: 在金属粉末周围存在着大量的明亮花瓣状颗粒, 这可能是生成了新的不导电的物质, 在扫描电镜下呈明亮花瓣状. 图 3 为粉化粉末的 X 射线衍射图谱, 分析可知, 粉化粉末中除了 Ni 的固溶体和 BN 之外还有 Cr 的碳化物和氧化物. 因为在保护气氛中烧结, 所以



Fig. 1 Dusting of Ni - Cr/BN(5mass%) during sintering at 1250°C, × 60

收稿日期: 2004-06-28 初稿; 2004-09-08 修改稿

作者简介: 王日初(1965 -), 男, 博士, 教授, 主要从事粉末冶金材料和金属腐蚀的研究

通讯作者: 魏圣明

Tel: 0731 - 8876264 E-mail: wsmcsu@etang.com

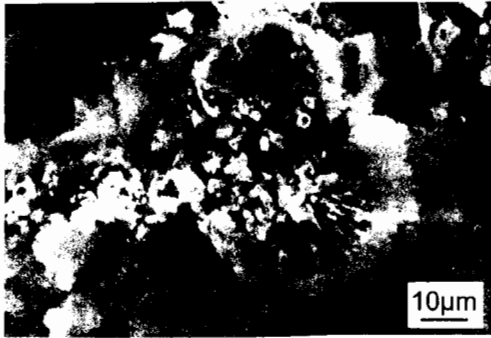


Fig. 2 SEM micrograph of dusting powders

烧结环境中不存在氧元素, Cr 的氧化物是在粉末冶金制备过程形成的. 碳化物是材料在高温下与石墨舟产生的活性 C 原子反应产生.

3 碳化动力学

1250℃ 下 Ni-Cr/BN 在石墨舟中的碳化动力学包括以下过程: (1) 石墨舟表面在高温下产生活性 C 原子; (2) Ni-Cr/BN 中溶解的 C 原子在 Ni-Cr/BN 中进行内扩散; (3) 碳与碳化物形成元素在 Ni-Cr/BN 内部反应形成碳化物.

Ni-Cr/BN 在保护气氛下烧结不会形成保护性氧化膜, 碳化受界面反应和 C 原子在 Ni-Cr/BN 中扩散所控制, 质量的增加符合抛物线规律: $(\Delta m/A)^2 = 2kt$. 碳化物前沿穿透深度 (ζ): $\zeta^2 = 2k't$. 这些碳化物的形成是一个相当复杂的过程, 与内氧化相似^[7].

在石墨舟内, Ni-Cr/BN 表面的 C 活度为常数, 并且过程中只有 C 原子的晶格扩散而无短路扩散, 碳向金属内的扩散占优, 碳化物形成元素的扩散可以忽略且所形成的碳化物溶解速度很慢, 扩散系数和浓度无关, 那么: $k' = \epsilon D_c c_c / \nu c_M$, 式中 D_c 和 c_c 分别为碳化物析出后基体中 C 原子的扩散系数和溶解度; ϵ 是曲率因子, 它考虑了由于碳化物析出使 C 原子扩散的自由截面减少的影响; $\nu = [C]/[M]$ 是碳化物的化学计量比; c_M 是碳化物形成元素的浓度, 即原始合金中 M 的摩尔分数. 所有这些数值与时间和距反应表面的距离有关, 所以 k' 只是一个近似值, 但它表明了一个重要的依赖关系: Ni-Cr/BN 材料的碳化速度随上述条件参数的变化而变化.

Ni-Cr/BN 在 1250℃ 烧结时, ϵ 、 D_c 、 c_c 、 c_M 可以认为是定值, ν 为碳化物中碳原子数与金属原子数比值的平均值. Ni-Cr/BN 基体与石墨小舟接触处碳的活度很高, 所以形成的碳化物为: $Cr_{23}C_6 + Cr_7C_3$ (图 3). Ni-Cr/BN 中含 Cr 量较高, 所以还有少量的 Cr_3C_2 生成.

4 粉化机理

早期的研究表明^[8,9], 非稳定的碳化物 (M_3C) 的形成及随后的分解是金属粉化的关键一步, 但当时并不清楚反应途径及采取何种措施可以避免金属粉化. 最近, Grabke 等^[10-14] 对材料的粉化进行了系统的研究提出了如下机制:

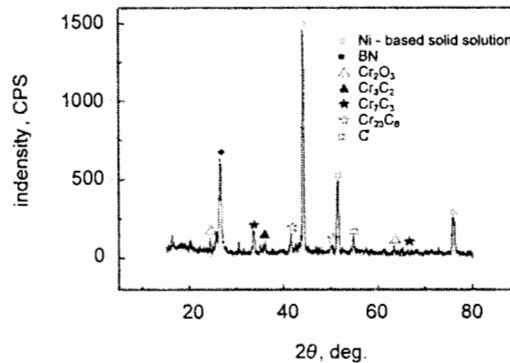


Fig. 3 XRD pattern of dusting powders

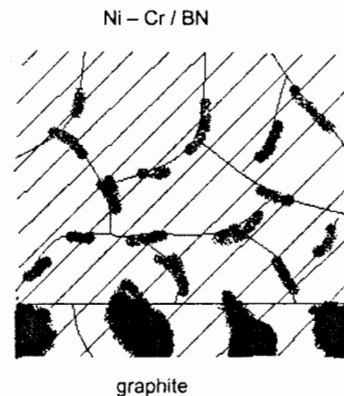


Fig. 4 A sketch map of dusting mechanism of Ni-Cr/BN during sintering at 1250℃

第一步, 碳在金属中溶解并达到过饱和; 第二步, M_3C 在金属表面或晶界处析出, 第三步, 环境中的碳在表面形成的 M_3C 上以石墨形式沉积; 第四步, 石墨下面的 M_3C 分解出碳及金属颗粒; 第五步, 金属粒子起催化作用促使石墨进一步沉积.

本文提出了一个 Ni-Cr/BN 在 1250℃ 烧结时的粉化机理过程示意图 (图 4): 首先碳在 Ni-Cr/BN 中溶解并达到过饱和; 然后形成的非稳定的碳化物 (M_3C) 在 Ni-Cr/BN 表面或晶界处析出, 由于非稳定的碳化物 (M_3C) 的热膨胀系数比 Ni-Cr/BN 基体的小, 这样就形成体积膨胀和内应力, 使晶粒和晶界造成破坏, 而发生晶粒破碎, 产生粉化.

5 碳化组织分析

在 KYKY-2800 扫描电子显微镜上观察 Ni-Cr/BN 在 1250℃ 烧结时的材料与石墨接触界面处的碳化组织, 如图 5 (a) 和 (b) 所示.

图 5(a) 为 Ni-Cr/BN 在 1250℃ 烧结时的碳化界面处组织 ($\times 200$), 可以观察到界面处有大量的块状和条状的析出物, 能谱分析表明界面处 Cr 的重量百分含量 (10.5%) 低于基体中的 Cr 重量百分含量 (20%), 说明界面可能生成了 Cr 的化合物引起 Cr 偏聚导致界面处 Cr 的平均重量百分含量下降. 图 5(b) 为高倍数的组织 ($\times 1000$), 可以观察到有块状

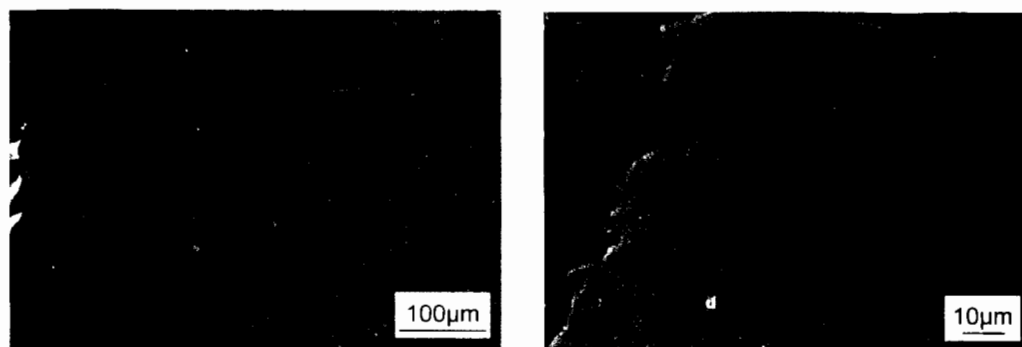


Fig.5 SEM micrographs of carburization of Ni-Cr/BN during sintering at 1250°C

和条状的浮凸析出物, d 点能谱分析表明这些析出物为 Cr 的碳化物, 说明在界面处析出了 Cr 的碳化物。

6 结语

Ni-Cr/BN 在高温烧结时与活性 C 原子接触会产生碳化和粉化行为, 所以 Ni-Cr/BN 在高温烧结时应加入惰性保护物质将 Ni-Cr/BN 与石墨舟隔离或在其他耐高温惰性舟中烧结。

参考文献:

- [1] Prange F A. Corrosion in a hydrocarbon conversion system[J]. Corrosion, 1959, 15:619.
- [2] Eberle F, Wylie R D. An industrial experience of attack on metals by synthesis gas from methane - oxygen combustion [J]. Corrosion, 1959, 15:622.
- [3] Hoyt W B, Caughey R H. High - temperature metal deterioration in atmospheres containing carbon - monoxide and hydrogen[J]. Corrosion, 1959, 15:627.
- [4] Lefrancois P A, Hoyt W B. Chemical thermodynamics of high temperature reactions in metal dusting[J]. Corrosion, 1963, 19 (10):360.
- [5] Ramanarayanan T A, Petkovic - Luton R. in Proc 6th Int Conf on High Temp Corr [C]. San Diago: NACE Houston TX, 1983. 430.
- [6] 朱日彰, 何业东, 齐慧滨. 高温腐蚀及高温腐蚀材料[M]. 上海: 上海科技出版社, 1995. 297.
- [7] Kofstad P. High Temperature Corrosion [M]. London and New York: Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1988. 163.
- [8] Hochman R H. Proc. 4th. Cong. Metal Corrosion[C], N. E. Hamner, Houston, TX: NACE, 1972. 258.
- [9] Hochman R F. Proc. Symp. on Properties of High - Temperature Alloys with Emphasis on Environmental Effects[C]. Pennington, Nj: The Electrochemical Society, 1977. 733.
- [10] Grabke H J. Metal dusting of low - and high - alloy steels[J]. Corrosion, 1995, 51(9):711.
- [11] Nava Paz J C, Grabke H J. Metal dusting [J]. Oxid. Met., 1993, 39:437.
- [12] Grabke H J, Krajak R, Nava Paz J C. On the mechanism of catastrophic carburization: 'metal dusting' [J]. Corros. Sci., 1993, 35:1141.
- [13] Grabke H J, Krajak R, Muller - Lorenz E M. Metal dusting of high temperature alloys[J]. Werkstof. Korros., 1993, 44(3): 89.
- [14] Grabke H J, Bracho - Troconis C B, Muller - Lorenz E M. Metal dusting of low alloy steels[J]. Werkstof. Korros., 1994, 45(4):215.