

晶粒尺寸对 Cu-60Ni 合金高温氧化行为的影响

曹中秋^{1,2} 牛焱¹ 吴维焱¹ 王崇琳¹

(1. 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)

(2. 辽宁大学化学科学与工程学院 沈阳 110036)

摘要 研究了铸态 Cu-60at%Ni(CACu-60Ni)和机械合金化制备的纳米晶 Cu-60at%Ni(MACu-60Ni)合金在 800℃ 空气中的氧化行为. 结果表明: CACu-60Ni 合金的氧化动力学偏离抛物线规律, 形成外层为 CuO, 内层为疏松、多孔的 Cu₂O 和 NiO 混合氧化物层, 同时沿合金基体发生了 Ni 的内氧化; MACu-60Ni 合金的氧化动力学近似遵循抛物线规律, 合金表面氧化膜外层为很薄一层 CuO, 内层为较厚, 且均匀致密的 NiO 层. 晶粒细化明显促进了由 Cu₂O 和 NiO 混合氧化膜向单一连续 NiO 膜的转变. 讨论了合金的氧化机制.

关键词 Cu-Ni 合金 晶粒尺寸 高温氧化

中图分类号 TG172.82 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)02-0063-03

EFFECT OF GRAIN SIZE ON HIGH TEMPERATURE OXIDATION BEHAVIOR OF Cu-60Ni ALLOYS

CAO Zhongqiu^{1,2}, NIU Yan¹, WU Weitao¹, WANG Conglin¹

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,

The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

(2. The Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University Shenyang 110036)

ABSTRACT The oxidation behavior of cast and nanocrystalline Cu-60Ni alloys prepared respectively by arc-melting and hot pressing a mechanically alloyed powder mixture techniques has been studied at 800℃ in air. The oxidation of the cast alloy deviates from the parabolic rate law, forming a two-layered scale composed of an external scale of CuO and a porous inner scale of Cu₂O and NiO. The internal oxidation of nickel was observed in the alloy. The oxidation of the nanocrystalline alloy follows approximately parabolic rate law, with formation of a thin external layer of CuO and a thick compact inner layer of NiO. The reduction in the alloy grain size promotes obviously the transition from a mixed scale of Cu₂O and NiO to a continuous scale of NiO. The oxidation mechanism of the alloys was discussed.

KEY WORDS Cu-Ni alloy, grain size, high temperature oxidation

Cu-Ni 合金在整个成分范围内无限互溶, 而两组元氧化物间互溶度很低且热力学稳定性及生长速率相差较大, 这使其作为模型合金的研究倍受关注. Whittle 等研究了合金 Cu-10, 55, 和 80Ni 在 800℃ 纯氧气中的氧化^[1]; Haugrud 等研究了低 Ni 含量的 Cu-Ni 合金在 800~1050℃、氧压为 $5 \times 10^{-4} \sim 1$ atm 下的氧化并对扩散控制下的氧化动力学行为进行了定量描述^[2,3]; 最近牛焱等研究过晶粒尺寸对 Cu-10Ni 合金高温氧化行为的影响^[4], 但因所选合金的 Ni 的含量相对较低, 不足以实现由 Cu₂O

和 NiO 的混合膜向单一 NiO 膜的转化. 本文选择晶粒尺寸差别较大的铸态 Cu-60at%Ni 合金(CACu-60Ni)和机械合金化制备的纳米晶 Cu-60at%Ni 合金(MACu-60Ni), 研究了晶粒尺寸对合金氧化行为的影响.

1 实验方法

CACu-60Ni 采用纯金属原料在氩气保护下经非自耗电弧炉反复熔炼, 并经 800℃ 真空退火 24 h 而获得, 其晶粒尺寸约 50~100μm. MACu-60Ni 制备包括球磨、热等静压、烧结等过程. 将粒径小于 100μm 的纯 Cu 和纯 Ni 粉(≥99.99%, mass)按比例混合后在球磨机(南京大学产 QR-1SP 行星式)

国家自然科学基金 59871050 和国家杰出青年基金 59725101 资助项目
收稿初稿: 2000-08-03; 收到修改稿: 2000-10-26
作者简介: 曹中秋, 男, 1965 年生, 博士生

中球磨,球罐与磨球材质均为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,球料质量比为 10:1.球磨过程中将球罐抽真空后再充入氩气保护.每球磨 1 h,停机 30 min 以免过热,共球磨 60 h,粉末的晶粒尺寸约为 10 nm.将磨好的粉末放入 ϕ 20 mm 的石墨模具后,置于 0.06 Pa 的真空炉中,并在 750℃ 和 14 MPa 压力下保持 10 min 后随炉冷却,并经 800℃ 真空退火 24 h.热压合金的密度达到理论值的 98.0%,退火前合金晶粒尺寸约为 30 nm,退火后约为 70 nm. $CACu-60Ni$ 和 $MACu-60Ni$ 两种合金实际的平均成分分别为 $Cu-60.6Ni$ 和 $Cu-59.6Ni$.从合金锭切取面积约 2.5 cm^2 的试片,用砂纸磨试片至 600#,经水、无水乙醇及丙酮清洗并干燥.用 Cahn-2000 型热天平连续测量合金在 800℃ 空气中的氧化动力学.用扫描电子显微镜(SEM/EDX)和 X 射线衍射仪(XRD)观察、分析氧化样品.

2 实验结果

两种合金的氧化动力学曲线见图 1. $MACu-60Ni$ 的氧化动力学遵循近似的抛物线规律,而 $CACu-60Ni$ 的氧化动力学偏离抛物线规律,由初期约 2 h 的抛物线段和随后一氧化速率较快的直线段组成.2 h 之前 $CACu-60Ni$ 的氧化速率与 $MACu-60Ni$ 几乎相同,2~10 h 之间 $MACu-60Ni$ 的氧化速率略高于 $CACu-60Ni$,而 10h 后 $CACu-60Ni$ 的氧化速率明显高于 $MACu-60Ni$.表 1 列出两种纯金属与两种合金的抛物线速率常数平均值.可见,两种合金的氧化速率均比纯 Cu 低,但比纯 Ni 高.

由图 2 两种合金在 800℃ 氧化 24 h 后的断面形貌可见,其表面氧化膜是典型的双层结构. $CACu-60Ni$ 的外层是一连续 CuO 层,相邻的内层是 Cu_2O 和 NiO 的混合氧化物层,其上分布着许多孔洞,同时在合金基体有少量 Ni 的内氧化产生.而 $MACu-60Ni$ 氧化膜外层是一很薄的 CuO 层,内层是一较

厚、致密且分布均匀的 NiO 层.

3 讨论

由于气相中的氧压高于 Cu 和 Ni 氧化物的平衡分解压^[7],故热力学上, CuO , Cu_2O 和 NiO 都可以形成,且 NiO 比 CuO 和 Cu_2O 稳定,而动力学上, CuO 和 Cu_2O 的生长速率远大于 NiO .氧化开始时,合金表面可生成 Cu 、 Ni 的氧化物,但 Cu 的氧化物生长很快而覆盖了 Ni 的氧化物,因此两种合金表面可形成一连续的 CuO 层.随着氧化物层的形成,氧化膜/合金界面向里迁移,其上的氧压逐渐降低, $CACu-60Ni$ 合金的 CuO 层下面形成了 Cu_2O 和 NiO 的混合层,而 $MACu-60Ni$ 仅形成了 NiO 层.实际上,对于含有稳定组元 B 的二元单相合金 A-B 来说,由 AO 和 BO 混合氧化膜向单一 BO 膜转变所需的临界浓度 N_B^0 可由下列公式计算^[8]

$$N_B^0 = N_B^s + [1 - N_B^s]F(u) \tag{1}$$

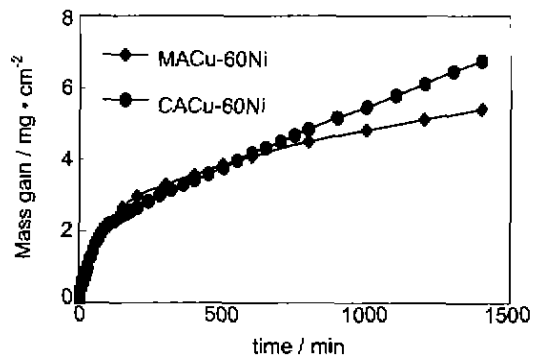


Fig.1 Kinetic curves for oxidation of the two Cu-Ni alloys in air at 800℃

Table 1 Parabolic rate constants for two pure metals and two alloys ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$)

	Cu ^[5]	Ni ^[6]	$MACu-60Ni$	$CACu-60Ni$
K_P	5.4×10^{-9}	3.8×10^{-11}	3.4×10^{-10}	8.4×10^{-10} (2h)

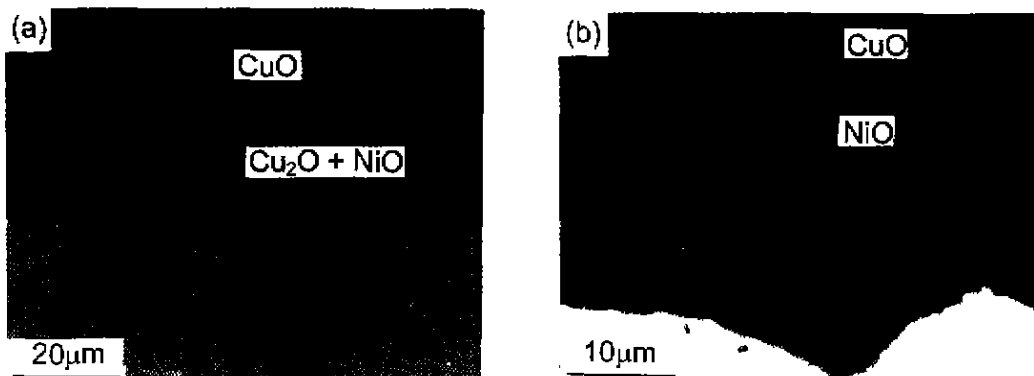


Fig.2 Cross section structures of the two alloys oxidized in air at 800℃ (BEI) a. $CACu-60Ni$; b. $MACu-60Ni$.

其中, N_B^0 为合金与两种氧化物 AO 和 BO 同处平衡时组元 B 的摩尔分数; $u = (1/2)[k_c(BO)/D_B]^{1/2}$; $k_c(BO)$ 是以氧化所耗金属厚度 X 表示的合金表面 BO 生长的抛物线速率常数; D_B 为组元 B 在合金中的扩散系数; 而 $F(u)$ 是辅助函数并由下式给出

$$F(u) = \pi^{1/2} u \exp(u^2) \operatorname{erfc}(u) \quad (2)$$

由于某些参数的不确定性, $MACu-Ni$ 的 N_B^0 值无法从理论上进行计算, 而 $CACu-Ni$ 合金, 由上述公式计算的 N_B^0 值在 0.47~0.86 之间变动, 而实际由 AO+BO 混合氧化膜向单一 BO 膜转变所需的 N_B^0 值往往比理论计算的要高。

尽管 $CACu-60Ni$ 和 $MACu-60Ni$ 两种合金的组成相同, 但其显微组织的差异尤其是晶粒尺寸的差异导致两种合金的氧化行为明显不同。与 $CACu-60Ni$ 合金相比, $MACu-60Ni$ 实现了由 Cu_2O 和 NiO 的混合氧化膜向单一 NiO 膜的转化。有关晶粒细化对合金氧化行为的影响已有报道^[9~15]。晶粒细化可降低 AO 和 BO 混合氧化膜向单一 BO 膜转变所需的临界浓度 N_B^0 , 一方面是由于晶粒细化提供了大量可作为优先扩散通道的晶界, 晶界扩散增加了组元 B 的扩散系数 D_B , 提高了选择性氧化组元 B 向外的传输速率; 另一方面晶粒细化可能导致晶界密度的提高因而增加组元 B 氧化物可能成核的位置。

晶粒尺寸较大的 $CACu-60Ni$ 合金产生了少量 Ni 的内氧化。有关稳定组元由内氧化向外氧化转变的临界浓度可由 Wagner 给出的公式^[16]计算, 该公式可简化为 $N_B \propto D_B^{-1/2}$ 。晶粒细化导致晶界的大量增加从而使 D_B 显著增加, N_B 明显减小。因此晶粒尺寸较小的纳米晶 $CACu-60Ni$ 合金表面仅形成了外氧化膜而没有发生 Ni 的内氧化。

由图 2 可见, $MACu-60Ni$ 的 NiO 层较 $CACu-60Ni$ 的 $CuO+NiO$ 混合层更致密且分布更为均匀。晶粒细化明显改善了氧化膜的粘附性, 这一方面是由于纳米晶表面形成的致密氧化膜可借助晶界滑动通过氧化膜塑性变形来消除生长应力和部分热应力^[17]; 另一方面, 与普通合金相比, 纳米晶合金有更大的热膨胀系数, 故纳米晶合金表面氧化膜的热应力比相应的铸态合金要小。

$CACu-60Ni$ 合金由于 Ni 在 NiO 中的扩散比 Cu 在 Cu_2O 中的扩散慢得多, 氧化开始时, Cu 离子通过 Cu_2O 的扩散是速率控制步骤, 因此氧化动力学曲线遵循抛物线规律。随着氧化的不断进行, 合金/氧化膜界面的氧压逐渐降低, Cu_2O 开始分解, 氧开

始向合金内扩散并与 Ni 反应形成 NiO , 这时内氧化层的生长是 Cu 离子向外扩散和氧向内扩散共同作用的结果, 因此氧化动力学近似符合抛物线或直线等氧化规律。有关晶粒细化对合金氧化动力学的影响是多方面的, 一是在最终只能形成非保护性氧化膜的情况下, 晶粒尺寸的降低会增加氧化物生长速率^[18], 而当合金的晶粒尺寸降到足以改变氧化膜的结构以形成更具有保护性氧化膜时, 可以降低氧化速率^[19]。对于 $Cu-60Ni$ 合金, 晶粒细化实现了由 Cu_2O 和 NiO 的混合氧化膜向单一 NiO 膜的转化。与 CuO 相比, NiO 更具有保护性, 因此 $MACu-60Ni$ 的平均氧化速率比 $CACu-60Ni$ 要低。

4 结论

(1) $MACu-60Ni$ 的氧化动力学近似遵循抛物线规律; $CACu-60Ni$ 的氧化动力学由初期约 2 h 的抛物线段和随后一氧化速率较快的直线段组成。

(2) $CACu-60Ni$ 合金表面氧化膜外层为 CuO , 内层是疏松、多孔的 NiO 和 Cu_2O 混合氧化物, 而 $MACu-60Ni$ 合金除形成 CuO 氧化层外, 同时也形成了致密、均匀的 NiO 内氧化层。晶粒细化能明显降低形成连续 NiO 层所需的临界 Ni 浓度。

参考文献:

- [1] Whittle D P, Wood G C. Corros. Sci., 1968, 8: 295
- [2] Reidar Haugsrud, Per Kofstad. Oxid. Met., 1998, 50: 189
- [3] Reidar Haugsrud. Oxid. Met., 1999, 52: 427
- [4] 李远士, 牛焱, 吴维炎. 金属学报, 1999, 35: 1171
- [5] Niu Y, Gesmundo F, Viani F, et al. Oxid. Met., 1997, 48: 21
- [6] Rapp R A. High Temperature Corrosion. Houston (USA): NACE, 1983; 110
- [7] 付广艳. 沈阳: 中国科学院腐蚀与防护研究所, 博士论文, 1997. 4
- [8] Gesmundo F, Niu Y. Oxid. Met., 1998, 50: 1
- [9] Basu S N, Yurek G F. Oxid. Met., 1991, 36: 281
- [10] Wang F H. Oxid. Met., 1997, 47: 247
- [11] Goedjen J G, Shores D A. Oxid. Met., 1992, 37: 125
- [12] Perez P, Gonzalez-Carrasco J L, Adeva P. Oxid. Met., 1998, 49: 485
- [13] Wang F, Young D J. Oxid. Met., 1997, 48: 497
- [14] Liu Z, Gao W, Dahm K L, et al. Acta Materialia, 1999, 46: 1691
- [15] Chen G, Lou H. Scripta Mater, 1999, 41: 883
- [16] Wagner C. Electrochem J. Soc., 1952, 99: 369
- [17] Klam H J, Hahn H, Gleiter H. Acta Metall, 1978, 35: 2102
- [18] Gutierrez A, De Damborenea J. Oxid. Met., 1997, 47: 259
- [19] Singh Raman R K, Gnanamoorthy J B, Roy S K. Oxid. Met., 1992, 37: 1