

合金元素 Al 对 Cr-20Nb 合金高温抗氧化性能的影响

黄毅, 鲁世强, 郑海忠

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 采用机械合金化 + 热压烧结工艺制备了掺杂合金元素 Al 的 Cr-20Nb 合金, 研究 Al 对 Cr-20Nb 合金在 1100°C 和 1200°C 下高温抗氧化性的影响。结果表明, 合金元素 Al 能促进 Cr-20Nb 合金氧化时生成 AlNbO_4 复合型氧化物, 该复合型氧化物能有效抑制 Cr_2O_3 的挥发反应, 从而改善 Cr_2O_3 氧化层的致密性, 并提高氧化膜的粘附性, 导致合金抗氧化性显著提高。不同 Al 含量的 Cr-20Nb 合金氧化增重均近似于抛物线规律。

关键词: Cr-20Nb 合金; 合金元素 Al 高温抗氧化

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5053.2009.6.002

中图分类号: TG174.32

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)06-0008-05

Laves 相 NbCr_2 因具有较高的熔点 (1770°C) 和较低的密度 ($7.7\text{g}/\text{cm}^3$), 且在 1200°C 仍然具有 600 MPa 的强度^[1]而具有作为新型高温结构材料应用潜力。然而, Laves 相 NbCr_2 室温脆性很大^[2], 在 1149°C 以上抗氧化性较差^[3,4], 这严重阻碍了其实用化进程。

近年来, 随着国内外对 Laves 相 NbCr_2 显微组织和力学性能关系的认识不断深入, 其室温脆性已通过合金化和软第二相增韧等方法得到一定程度的改善, 但其在 1149°C 以上抗氧化性较差的问题至今还没有实质性的突破。因此, 如何提高 Laves 相 NbCr_2 基合金的高温抗氧化性是促进其实用化的关键问题之一。

合金化不仅是增韧金属间化合物的一种有效手段, 同时也可能影响金属间化合物的高温抗氧化性^[5]。如 Liu^[6] 研究发现, 添加 S 和 Ge 不但提高了两相 Cr-TaCr_2 合金的断裂韧度, 还显著提高其 1100°C 抗氧化性。前期研究也表明, Al 不但能适当提高其室温断裂韧度^[7], 还能显著提高其 1100°C 抗氧化性能^[8]。鲁世强^[9] 等人研究发现, 软第二相 Cr 能显著提高 Laves 相 NbCr_2 合金的室温断裂韧度。

因此, 为了改善和提高富软第二相 Cr 的 Laves 相 NbCr_2 基合金的高温抗氧化性能, 本工作在前期研究的基础上, 研究了合金元素 Al 对 Cr-20Nb 合金高温抗氧化性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

所用原料为高纯 Cr 粉 (> 99.5% (质量分数, 下同))、Nb 粉 (> 99.5%) 和 Al 粉 (> 99.9%), 起始粒度均为 -100 目, Al 添加量分别为 0%, 2%, 4%, 12%, 30% (at%), 各试样名义成分如表 1 所示。

表 1 合金名义化学成分 (原子分数 %)

Table 1 Nominal composition of experimental alloys (atom fraction %)

Alloy composition	Cr	Nb	Al
Cr-20Nb	80	20	0
Cr-20Nb-2Al	78	20	2
Cr-20Nb-4Al	76	20	4
Cr-20Nb-12Al	68	20	12
Cr-20Nb-30Al	50	20	30

1.2 试样制备过程

采用机械合金化 (Mechanical Alloy, 简称 MA) + 热压烧结 (Hot Press, 简称 HP) 的工艺制备掺杂合金元素 Al 的 Cr-20Nb 合金。MA 是在 QM-SP (2L) 型行星式高能球磨机上进行。球料比为 13:1, 转速为 400 r/min, 球磨罐体积为 2L, 材质为不锈钢。将各试样成分比的混合粉末与钢球装入球磨罐中并密封, 抽真空后通入高纯氩气, 再抽真空, 反

收稿日期: 2008-12-22 修订日期: 2009-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50474009), 航空科学基金 (05G56003) 和江西省自然科学基金 (0350045)

作者简介: 黄毅 (1984-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 鲁世强, 男, 博士, 教授, 博导, 主要从事先进高温结构材料及其加工新技术研究, (E-mail) niathus@126.com.

复三次,使球磨罐内处于真空状态,防止粉末在球磨过程中氧化。将球磨罐安装在球磨机上并用紧固螺栓上紧,球磨时间为 20h。

将经高能球磨后的合金粉进行热压烧结。热压烧结是在 ZRYS-2000 真空热压反应烧结炉中进行,热压模具材料为高强石墨,热压工艺为 1250°C / 0.5h 热压过程中先抽真空至 5×10^{-2} Pa 后,再进行加热,加热至 1250°C 后再施加 45MPa 压力,保温保压 0.5h 后,卸压,试样随炉冷却至室温后取出。

1.3 氧化实验方法

高温氧化实验在 SX2-10-13 箱式电阻炉中进行。氧化前,先将球磨+热压制备的 $\phi 14\text{mm} \times 7\text{mm}$ 试样经 150 μ , 120 μ 水砂纸打磨平整后,接着用丙酮清洗并烘干,然后放入预先灼烧恒重的氧化铝坩埚中,随后一同放入大气气氛的电阻炉中进行等温氧化实验。氧化温度分别选定 1100°C 和 1200°C,分别在达到设定氧化温度保温 1h, 3h, 5h, 11h, 25h, 36h, 60h, 84h 和 100h 后取出坩埚,立刻盖上盖子以防氧化皮溅出,空冷至室温后连同坩埚一起放到电子天平上称重。称重后样品放回炉中继续氧化,氧化实验结束后整理数据绘制氧化增重曲线。采用 X 射

线衍射仪对氧化后试样的氧化产物进行相分析,通过扫描电镜 (SEM) 及能谱 (EDS) 分析氧化后试样表层的形貌组织和微区成分。

2 实验结果与分析

2.1 氧化动力学

图 1 是不同 A 含量的 Cr-20Nb 合金高温氧化动力学曲线。从图 1a 中可以看出,在 1100°C 氧化时,添加 A 的合金同纯 Cr-20Nb 合金相比,氧化增重均有所下降。在氧化初期,添加 2% A 的合金同纯 Cr-20Nb 合金都出现了快速氧化的情况,单位面积的氧化增重基本相同;当氧化时间超过 25h 后,两者的氧化增重速率有所降低,但添加 2% A 的合金氧化增重低于纯 Cr-20Nb 合金,且随着时间的延长,差距越大。当 A 添加量达到 4% 以上时,合金的氧化增重曲线近似成抛物线规律。氧化 100h 后,添加 4% A 的合金氧化增重仅为纯 Cr-20Nb 合金的 1/3,合金的抗氧化能力得到了明显的提高;进一步增加 A 含量,合金的抗氧化性提高程度不大。

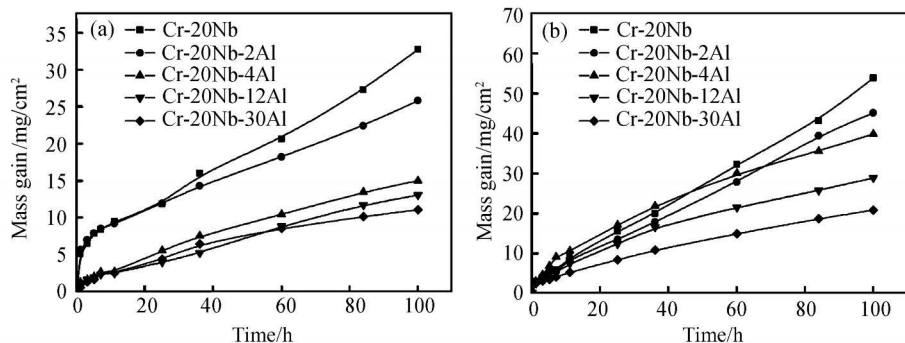


图 1 不同 A 含量的 Cr-20Nb 合金的恒温氧化动力学曲线 1100°C (a) 和 1200°C (b)

Fig. 1 Oxidation kinetic curves for Cr-20Nb alloys containing different Al content exposed in air at 1100°C (a) and 1200°C (b)

从图 1b 可以看出,在 1200°C 下,添加 2% A 的合金的氧化增重略低于纯 Cr-20Nb 合金,当 A 含量达到 4% 以上时,合金的氧化曲线近似成抛物线规律,随着 A 含量的添加,合金的抗氧化性逐渐提高。当 A 含量达到 30% 时,合金的氧化增重约为纯 Cr-20Nb 合金的 1/3。而且,在实验过程中,纯 Cr-20Nb 合金氧化膜脱落严重。各合金在 1100°C 和 1200°C 氧化 100h 后的氧化膜脱落量如表 2 所示。从表 2 可以看出,添加 A 的合金比纯 Cr-20Nb 合金的氧化膜剥落量都有明显降低,且随着 A 含量的增加,氧化膜剥落量逐渐降低。特别是在 1100°C 氧化后,添

加 2% A 的合金的氧化膜剥落量就比纯 Cr-20Nb 合金降低了近 1 个数量级,氧化膜的抗剥落性能有了明显提高。

表 2 各成分合金在 1100°C 和 1200°C 氧化 100h 后的氧化膜脱落量 (mg/cm^2)

Table 2 The amount of the spalled oxides of different alloys after oxidation at 1100°C and 1200°C (mg/cm^2)

Alloy composition	1100°C	1200°C
Cr-20Nb	59.52	88.55
Cr-20Nb-2Al	9.63	34.53
Cr-20Nb-4Al	7.79	30.70
Cr-20Nb-12Al	2.83	14.67
Cr-20Nb-30Al	2.13	10.13

2.2 氧化产物的 XRD 分析

图 2 为 $C_{F-20}Nb-4Al$ 和 $C_{F-20}Nb-12Al$ 合金在 $1100^{\circ}C$ 氧化 100h 后脱落氧化膜的 XRD 图谱。从图 2 可以看出, 两种合金的氧化产物中都含有 Cr_2O_3

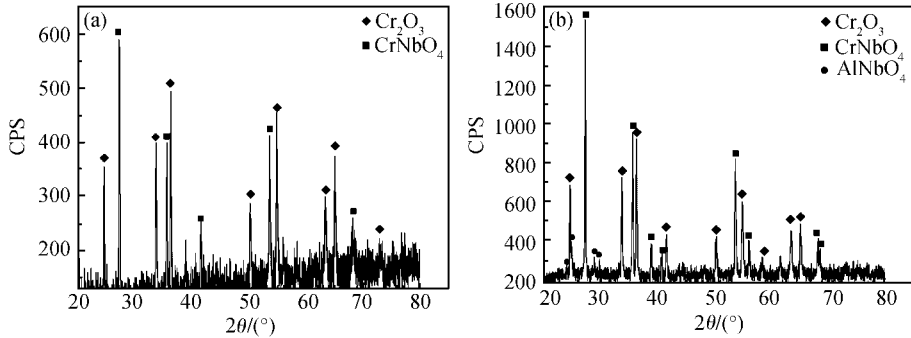


图 2 不同 Al 含量的 $C_{F-20}Nb$ 合金在 $1100^{\circ}C$ 氧化 100h 后脱落氧化膜的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of the spalled oxides of $C_{F-20}Nb$ containing different Al content after oxidation at $1100^{\circ}C$ for 100h (a) $C_{F-20}Nb-4Al$ (b) $C_{F-20}Nb-12Al$

2.3 氧化膜横截面形貌及能谱分析

图 3 为 $C_{F-20}Nb-4Al$ 和 $C_{F-20}Nb-12Al$ 合金在 $1100^{\circ}C$ 氧化 100h 后的横截面形貌及能谱分析结果。从图 3a 可以看出, $C_{F-20}Nb-4Al$ 合金的氧化膜由外氧化层和内氧化层构成, 内氧化层与基体的结合较为紧密, 外氧化层出现由于热应力导致的局部开裂的现象。从相应的能谱图上可以看出, 内氧化层中基本由 Cr 和 O 组成, 结合相应氧化产物的 XRD 图谱, 可以判断成分为 Cr_2O_3 。外氧化层中主要由 Cr Nb₂O 元素组成, 结合相应氧化产物的 XRD 图谱, 可判断成分为 $CrNbO_4$ 复合氧化物, 此外, 外氧化层还含少量 Al 所以可以推断, 其氧化产物中含有 Al 的氧化物, 而相应脱落氧化膜的 XRD 图谱之所以检测不到 Al 的氧化物, 是因为合金中 Al 的含量不高以致脱落氧化膜中 Al 的氧化物过少。结合图 2 的分析结果, 可以推断此氧化物为 $AlNbO_4$ 。

由于未添加 Al 的 $C_{F-20}Nb$ 合金氧化后也含有 Cr_2O_3 和 $CrNbO_4$ (XRD 图谱略), 因此添加 4% Al 的合金氧化后形成的 $AlNbO_4$ 复合氧化物, 可能就是 $C_{F-20}Nb-4Al$ 合金抗氧化性明显提高的原因。因为 $C_{F-20}Nb$ 是生成 Cr_2O_3 膜的合金, 由 $Cr-O$ 体系在 $1250K$ 下挥发性物质的热力学平衡图, 在高氧分压时, 由于 Cr_2O_3 膜与气相界面处形成很高的 CrO_3 蒸气压, Cr_2O_3 膜会因 CrO_3 的挥发而变薄, 此挥发反应使氧化膜与基体之间产生很大的 Cr 的蒸气压, 使氧化膜与基体分离^[10], 因此, 氧化膜容易剥落, 抗氧化性大大下降。而添加 4% Al 后, 由于形成的 $AlNbO_4$

和 $CrNbO_4$ 。不同的是, $C_{F-20}Nb-12Al$ 合金脱落氧化膜中还有复合型化合物 $AlNbO_4$, 而 $C_{F-20}Nb-4Al$ 合金的氧化产物中是否含有 $AlNbO_4$, 需要通过进一步分析。

复合氧化物分布于外氧化层中, 可以有效阻碍 O 向合金内部扩散, 并且在一定程度上抑制了氧化铬的挥发反应, 因此氧化膜的抗剥落性能得到明显改善, 抗氧化性大大提高。

图 3b 为 $C_{F-20}Nb-12Al$ 合金经 $1100^{\circ}C$ 等温氧化 100h 后的表面氧化膜横截面形貌及能谱分析结果。从图 3b 可以看出, $C_{F-20}Nb-12Al$ 合金的氧化膜是由四层氧化层构成的。同图 3a 相比, 内氧化层与基体的结合紧密, 各氧化层的致密性也有了明显改善。

从相应的能谱分析图上可以看出, 氧化膜的最外层是一高 Cr 高 Nb 低 Al 的区域, 可以推测其成分主要为 $CrNbO_4$ 、少量 $AlNbO_4$, 并且 $AlNbO_4$ 的绝对浓度明显高于 $C_{F-20}Nb-4Al$ 合金氧化膜最外层 $AlNbO_4$ 的绝对浓度; 次外层主要含 Cr 和 O, 推测其成分为 Cr_2O_3 ; 第三层的 Al 含量相比最外层有所提高, Cr 含量则相反, 可推测成分主要为 $AlNbO_4$ 和 $CrNbO_4$; 最内层主要含 Cr 和 O, 推测其成分为 Cr_2O_3 。

从图 3b 还可以看出, 在氧化膜中, 间隔地形成两层致密的含 $AlNbO_4$ 的氧化层, 它们与各自氧化层下面的 Cr_2O_3 层结合十分紧密, 这种特殊的结构, 进一步抑制了 Cr_2O_3 的挥发反应, 大大增强了氧化膜的抗剥落性, 氧化结束后比 $C_{F-20}Nb-4Al$ 合金的氧化膜剥落量减少了 2 倍。氧化膜抗剥落性能好的合金与生成同样氧化物的氧化膜的合金相比, 其抗循环氧化性更好^[11]。

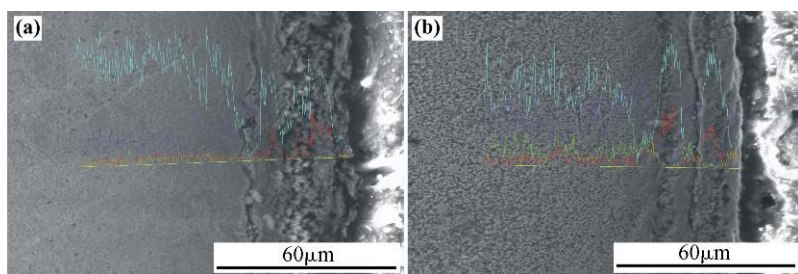


图 3 1100°C 氧化 100h 后合金的横截面形貌和元素线性能谱分析

Fig 3 SEM micrographs and element linear analyses of the cross section of the alloys at 1100°C after 100h exposure

(a) Cr-20Nb-4Al (b) Cr-20Nb-12Al

图 4 为 Cr-20Nb-12Al 合金在 1200°C 氧化 100h 后的表面氧化膜横断层的扫描电镜形貌及元素线性能谱分析。可以看出,氧化膜只有一层氧化层构成,与基体结合紧密。从相应的能谱图上可以发现,氧化层基本由 Cr 和 O 组成,且含有少量的 Al 和 Nb,可以确定成分主要为 Cr_2O_3 , 并有少量的 AlNbO_4 分布在氧化层中。氧化层中的 AlNbO_4 具有阻碍 O 元素扩散的作用,而且在一定程度上抑制了 Cr_2O_3 的挥发。从表 2 可以看出,1200°C 氧化下, Cr-20Nb-12Al 合金的氧化膜剥落量比纯 Cr-20Nb 合金降低了近 2 倍,说明 Cr-20Nb-12Al 合金氧化膜的抗剥落性能明显改善,这一点与图 4 中氧化膜与基体的结合情况是相吻合的,因此抗氧化性大大提高。

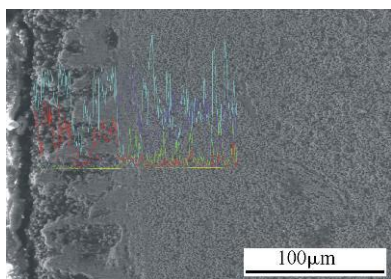


图 4 1200°C 氧化 100h 后 Cr-20Nb-12Al 氧化膜横截面形貌和元素线性能谱分析

Fig 4 SEM micrographs and element linear analyses of the cross section of the scale of Cr-20Nb-12Al alloy at 1200°C after 100h exposure

3 结论

(1) 不同 Al 含量的 Cr-20Nb 合金氧化增重均近似于抛物线规律,随着 Al 含量的增加,合金的抗氧化性能得到提高;当 Al 含量达到 12at% 时,合金在 1100°C 和 1200°C 氧化 100h 后的氧化增重分别为纯 Cr-20Nb 的 1/3 和 1/2。

(2) 合金元素 Al 能明显地改善 Cr-20Nb 氧化膜

的粘附性,随着 Al 含量的增加,氧化膜抗剥落性越好;当 Al 含量达到 12at% 时,合金在 1100°C 和 1200°C 氧化 100h 后的氧化膜脱落量分别为纯 Cr-20Nb 的 1/30 和 1/6。

(3) 合金元素 Al 能够促进合金氧化时生成 AlNbO_4 , 抑制 Cr_2O_3 的挥发,从而改善氧化膜的致密性,降低氧化速率,并能提高氧化膜的粘附性。

参考文献:

- [1] TAKASUGI T, HANADA S, YOSHIDA M. High temperature mechanical properties of Cr15 Laves phase Cr_2Nb intermetallics [J]. Mater Sci Eng(A), 1995, 192~193(2): 805-810.
- [2] DAVID L Davidson, CHAN K S, ANTON D L. The effects on fracture toughness of ductile-phase composition and morphology in Nb-Cr-Ti and Nb-Si *in-situ* composites [J]. Metall Mater Trans(A), 1996, 27(10): 3007-3018.
- [3] BRADY M P, ZHU J H, LU C T, *et al*. Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr *in-situ* composition [J]. Intermetallics, 2000(8): 1111-1118.
- [4] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 932-936.
- [5] 郑海忠, 鲁世强, 王克鲁. Laves 相 NbCr_2 高温抗氧化性研究的进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(6): 427-431.
- [6] LU C T, ZHU J H, BRADY M P, *et al*. Physical metallurgy and mechanical properties of transition-metal Laves phase alloys [J]. Intermetallics, 2000, 8(9~11): 1119-1129.
- [7] 郑海忠, 鲁世强, 祝建业, 等. 合金元素 Al 对 Laves 相 NbCr_2 显微组织及断裂韧性的影响 [J]. 稀有金属与工程, 2009, 38(1): 80-85.
- [8] ZHENG Hai-zhong, LU Shi-qiang, ZHU Jian-ye, *et al*. Effect of Al additions on the oxidation behavior of Laves phase NbCr_2 alloys at 1373 K and 1473 K [J]. International Journal of Refractory Metal and Hard Materials, 2009, 27

- (3): 659– 663
- [9] 肖璇, 鲁世强, 马燕青. MA和软第二相对 Cr/Cr₂Nb复合材料组织与性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(1): 119– 124
- [10] 杨德钧, 沈卓身. 金属腐蚀学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998 9– 11.
- [11] LANG E. Coating for high temperature applications [M]. New York Applied Science Publishers, 1983 1– 13.

Effect of Al on High Temperature Oxidation Resistance of Cr-20Nb Alloy

HUANG Yi, LU Shi-qiang, ZHENG Hai-zhong

(Department of Material Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract The influence of Al on the high temperature oxidation of Cr-20Nb alloys which were fabricated by mechanical alloy and hot press has been studied at 1100°C and 1200°C in air respectively. The results indicate that the proper addition of Al promote the formation of Al₂O₃ complex oxide which retard the volatilization of Cr₂O₃ scales. Thus the compactability of Cr₂O₃ scales and the adherence of the oxide scale are improved, which lead to the oxidation resistance remarkably improved. The results also show that the oxidation kinetics of Cr-20Nb alloys with different Al content is similar to parabolic law.

Key words Cr-20Nb alloys, Al addition, high temperature oxidation resistance