

机械合金化 Ni-20Cr 合金的循环氧化行为

付广艳, 刘群, 苏勇, 蔡璐

(沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 结合 XRD、TEM、SEM、OM 等表面分析技术, 研究机械合金化 Ni-20Cr 合金在 1000 °C 空气中的循环氧化行为, 并与熔炼合金进行比较。结果表明: 200 h 循环氧化后, 机械合金化 Ni-20Cr 合金表面生成 Cr₂O₃ 氧化膜, 且剥落轻微; 而熔炼 Ni-20Cr 合金表面生成由 NiO 和 NiCr₂O₄ 组成的氧化膜, 且剥落严重, 其单位面积失重明显大于机械合金化 Ni-20Cr 合金。在实验条件下, 机械合金化 Ni-20Cr 合金较熔炼 Ni-20Cr 合金具有更好地抗循环氧化性能。一方面, 晶粒细化促进保护性 Cr₂O₃ 膜的生成; 另一方面, 晶粒细化使氧化膜中的热应力减小并可通过扩散蠕变来释放, 使氧化膜的粘附性明显提高。

关键词: Ni-20Cr 合金; 机械合金化; 晶粒细化; 循环氧化

中图分类号: TG174.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1150-04

镍基合金高温时显微组织稳定, 不但具有良好的力学性能, 而且还具有良好的抗高温氧化和抗热腐蚀能力, 能够解决一般不锈钢和其它金属、非金属材料无法解决的问题, 是广泛应用于化工、石油、航空航天等工业领域中的一种重要的耐蚀材料。Ni-Cr 合金的工作温度高、组织稳定、有害相少, 目前, 国内外研究应用非常广泛^[1-3]。

很多研究^[4-10]表明, 晶粒尺寸对合金高温氧化性能有一定影响, 但大多数的研究都是针对不同方法制备的细晶合金涂层^[7-10]: 细晶合金涂层与铸态合金相比有更低的氧化增重速率, 铸态合金生成的氧化膜表面粗糙多孔, 易剥落; 细晶合金涂层氧化时生成的氧化物颗粒细小、致密, 从而改善了氧化膜的粘附性和保护性, 合金抗高温氧化性能有明显提高。然而对细晶合金的氧化行为尤其是细晶合金的循环氧化行为研究较少, 对采用机械合金化方法制备的 Ni-Cr 合金在高温环境下循环氧化行为的研究更是未见报道。本实验采用机械合金化及真空熔炼方法制备不同显微组织的 Ni-20Cr 合金, 并研究其循环氧化行为。

1 实验

熔炼 Ni-20Cr 合金(CANi-20Cr)的制备过程如下: 选用的 Ni 和 Cr 的纯度分别大于 99.8%和 99.95%, 按质量百分含量配比, 总质量为 35 g, 在氩气保护下于真空非自耗电弧炉中反复熔炼而成, 并经真空退火处

理。

机械合金化 Ni-20Cr 合金(MANi-20Cr)的制备包括球磨和热压两个过程。选用的 Ni 粉和 Cr 粉的纯度分别为 99.8%和 99.95%, 粒度均 < 74 μm, 将粉末 40 g 按照质量分数配比, 并按 10:1 的球料比装入球磨罐。球磨机转速为 300 r/min, 球磨时间为 100 h。正反转每隔 10 min 交替进行, 混合粉末前 5 h 采用湿磨, 正己烷作为过程控制剂, 5 h 以后干磨。为防止罐壁温度过高和粘罐, 混合粉末每球磨 1 h 停 15 mm 空冷。球磨过程中粉末的检验在真空手套箱中进行。

将获得的细晶合金粉末装入 Φ20 mm 的石墨模具中, 利用真空热压烧结炉在 1070 °C 和 55 MPa 的压力下保持 10 min, 冷却得到块体机械合金化合金。用排水法测量其密度, 并计算其理论密度和孔隙率, 实验数据见表 1。

表 1 机械合金化 Ni-20Cr 合金的密度和孔隙率

Table 1 Density and porosity of MA Ni-20Cr alloy		
Theoretical density	Measured density	Porosity
/g·cm ⁻³	/g·cm ⁻³	/%
8.49	8.31	2.1

将上述两种方法制备的合金线切割成 8 mm×8 mm×1.5 mm 的片状试样, 表面磨至 800#砂纸, 用丙酮除油、无水乙醇清洗、电吹风吹干, 放在干燥器中待用。

收到初稿日期: 2008-06-24; 收到修改稿日期: 2008-07-30

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20042010); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(RC-05-15)及辽宁省教育厅项目(20060683)资助

作者简介: 付广艳, 女, 1965 年生, 博士后, 教授, 沈阳化工学院机械工程学院, 辽宁 沈阳 110142, 电话: 024-89383283, E-mail: fu_guangyan@126.com

在 1000 °C 空气中对两种 Ni-20Cr 合金试样进行 200 h 循环氧化实验。循环氧化实验在箱式电阻炉中进行。试样放入炉中氧化 50 min 后室温空冷 10 min 为一个循环周期，共进行 200 h。用 XRD 分析氧化产物的组成。用带有能谱的扫描电子显微镜(SEM/EDX)观察和分析氧化试样表面和断面的形貌。

2 结 果

2.1 合金的显微组织

利用扫描电镜的背散射电子像观察CANi-20Cr和MANi-20Cr合金的显微组织。CANi-20Cr合金的显微组织由单相Ni(Cr)固溶体组成，与Ni-Cr合金相图一致。由于CANi-20Cr合金的显微组织是单相，在背散射电子像上无衬度，因此采用光学显微镜观察分析其显微组织和晶粒大小，其平均晶粒尺寸为800~1000 μm(图1)。而MANi-20Cr合金则有所不同，其显微组织是在Ni(Cr)固溶体基体上均匀分布着平均尺寸在500 nm左右的Cr颗粒(图2)。

将MANi-20Cr合金切成薄片，制成薄膜试样，利用透射电镜观察其晶粒，大小不很均匀，大部分晶粒在200~500 nm 之间(图3)。与CANi-20Cr合金相比，MANi-20Cr合金的晶粒有明显的细化。

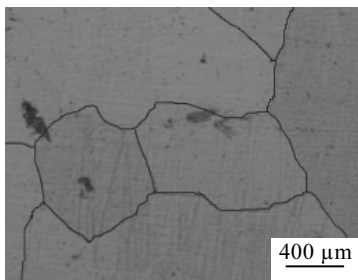


图 1 金相显微镜下 CANi-20Cr 合金形貌
Fig.1 OM morphology of CANi-20Cr alloy

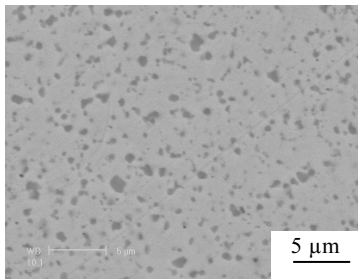


图 2 MANi-20Cr 合金的显微组织(SEM/BEI)
Fig.2 Microstructure of MANi-20Cr alloy (SEM/BEI)

2.2 合金氧化动力学

图 4 为 MANi-20Cr 和 CANi-20Cr 合金在 1000 °C

空气中循环氧化 200 h 氧化动力学曲线。可见，在循环氧化初期，CANi-20Cr 与 MANi-20Cr 合金的氧化增重基本相同，但实验时观察到 CANi-20Cr 合金在循环氧化初期就有氧化膜剥落，因此实际增重比增重曲线显示的要大。循环氧化 30 h 后，CANi-20Cr 合金增重下降，这是因为合金表面氧化膜开始大量剥落，失重超过了氧化增重，而 MANi-20Cr 合金在循环氧化 80 h 后试样才开始减重。循环氧化 200 h 后，CANi-20Cr 合金表面外氧化膜已经大面积剥落，而 MANi-20Cr 合金表面外氧化膜只有少许剥落。循环氧化 200 h 后 MANi-20Cr 与 CA Ni-20Cr 合金单位面积失重分别为 3.97 和 30.03 mg·cm⁻²，MANi-20Cr 合金单位面积上的失重明显小于 CANi-20Cr 合金。

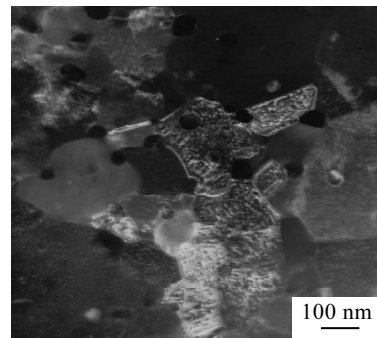


图 3 MANi-20Cr 合金薄膜在透射电镜下的暗场像
Fig.3 The duck-field TEM image of MANi-20Cr alloy

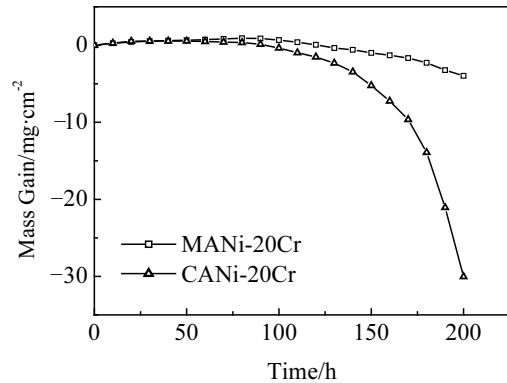


图 4 Ni-20Cr 合金在 1000 °C 循环氧化 200 h 氧化动力学曲线
Fig.4 Curves of cyclic oxidation kinetics of Ni-20Cr alloys at 1000 °C for 200 h

2.3 氧化膜的结构与形貌

图 5 为两种不同方法制备的 Ni-20Cr 合金循环氧化 200 h 后氧化膜的断面形貌。SEM/EDX 及 XRD 分析表明：MANi-20Cr 合金氧化膜由连续的 Cr₂O₃ 组成，氧化膜中间有开裂现象；CANi-20Cr 合金氧化膜与 MANi-20Cr 合金氧化膜的组成截然不同，CANi-20Cr

合金氧化膜主要由 NiO 和 NiCr₂O₄ 组成。图 6 为两种不同方法制备的 Ni-20Cr 合金循环氧化 200 h 后氧化膜的表面形貌。MANi-20Cr 合金表面氧化膜有少量剥落，而 CANi-20Cr 合金表面氧化膜几乎全部剥落(图 6b 为表层剥落后的底层)。

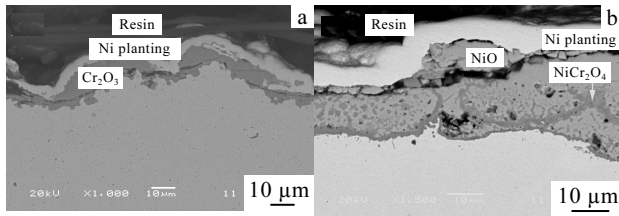


图 5 Ni-20Cr 合金 1000 °C 循环氧化 200 h 后的断面形貌
Fig.5 Cross-section morphologies of Ni-20Cr alloys after cyclic oxidation at 1000 °C for 200 hours: (a) MA Ni-20Cr and (b) CA Ni-20Cr

3 讨 论

影响合金抗循环氧化能力的因素主要有以下两个方面：一是合金氧化时是否能够形成保护性的氧化膜；二是形成的氧化膜粘附性是否良好。上述实验表明，MANi-20Cr 合金较 CANi-20Cr 合金具有更好地抗循环氧化能力，下面分别从这两方面加以讨论。

对 Ni-Cr 合金而言，氧化生成的保护性氧化膜为 Cr₂O₃，它能够阻止金属离子进一步向外扩散，同时也能够阻止氧向内扩散。由此可见，促进单一选择性 Cr₂O₃ 氧化膜生成的因素将会提高 Ni-Cr 合金的抗氧化能力。对于 MANi-20Cr 合金，由于晶粒细化，使它含有比 CANi-20Cr 合金更多的晶界，从而改变合金各组元在其中的扩散机制。通常认为，在一个具有大量的快速扩散通道如晶界、位错的合金中，合金组元的有效扩散系数应居于其体扩散系数和沿快速扩散通道的扩散系数之间。这种情况下，考虑晶界的贡献，根据 Hart 的理论，应该用相应的有效扩散系数代替体扩散系数。有效扩散系数可表示为：

$$D_{\text{eff}} = (1 - f)D_b + fD_{\text{gb}}$$

式中 D_b 和 D_{gb} 分别是体扩散系数和晶界扩散系数， f 是晶界位置所占的分数^[11]。对于边长为 d 的立方晶粒， $f=2\delta/d$ ， δ 是晶界宽度(通常约为 1 nm)。因此，有效扩散系数可以从体扩散系数(粗晶合金)变化到接近晶界扩散系数(极细合金)。一般情况下，金属中短程扩散的激活能是体扩散的 0.5~0.7 倍，而 D_{gb}/D_b 的比值约为 $10^4 \sim 10^6$ ^[12,13]。晶粒细化提供大量可作为优先扩散通道的晶界，晶界所占的比例增加，晶界扩散所作的

贡献增大，活泼组元发生选择性氧化时向外传输的速度也随之增加。因此，晶粒细化促进保护性连续的 Cr₂O₃ 氧化膜形成。同时，MANi-20Cr 合金比 CANi-20Cr 合金晶粒尺寸小得多，基体上又均匀分布着平均尺寸在 500 nm 左右的 Cr 颗粒，增加了 Cr₂O₃ 的形核位置，使 Cr₂O₃ 晶核密度增加，生成的 Cr₂O₃ 更加均匀弥散地分布，有利于其相互连接形成连续致密的氧化膜^[14]。

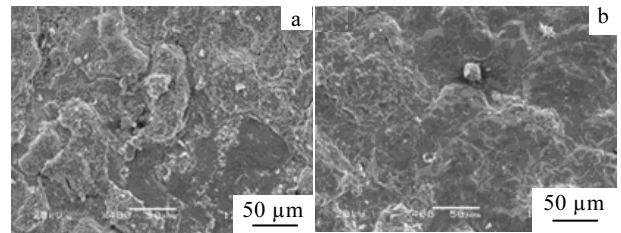


图 6 Ni-20Cr 合金 1000 °C 循环氧化 200 h 后的表面形貌
Fig.6 Surface morphologies of Ni-20Cr alloys after cyclic oxidation at 1000 °C for 200 h: (a) MA Ni-20Cr and (b) CA Ni-20Cr

从氧化膜粘附性来说，氧化膜破裂以致剥落的原因是氧化膜内部产生的内应力，其中热应力是一个重要方面。晶粒细化后的MANi-20Cr合金比CANi-20Cr合金循环氧化时氧化膜剥落程度要轻得多。一方面，合金表面形成氧化膜的热应力(σ_{th})可表示为： $\sigma_{\text{th}}=E_{\text{ox}}\Delta\alpha\Delta T(1-\nu_{\text{ox}})^{-1}$ ，式中 E_{ox} 是氧化物的杨氏模量， $\Delta\alpha$ 是金属基体与氧化物的热膨胀系数之差， ΔT 是温度变化， ν_{ox} 是氧化物的Poisson比。一般说来，氧化物的热膨胀系数要小于合金基体的热膨胀系数，晶粒细化后形成的氧化膜比铸态合金的氧化膜细得多，晶界增多，而晶界比晶内具有更大的热膨胀系数(2.5~5倍)，晶粒细化后减小了合金基体与氧化物的热膨胀系数之差即 $\Delta\alpha$ ^[15]。因此，MANi-20Cr合金表面形成氧化膜的热应力比铸态合金小得多。另一方面，氧化膜可以通过其本身和与之相临的基体的塑性变形释放应力，能增加这种塑性变形的因素也会降低氧化膜中的应力。根据陶瓷的塑性变形理论(即晶界扩散理论)：在晶界扩散占主导地位时，材料的塑性变形速率(ϵ)可表示为： $\epsilon=B\sigma\Omega\delta D_b d^{-3}(kT)^{-1}$ ，式中 B 是常数， σ 是拉伸应力， Ω 是原子体积， d 是平均晶粒尺寸， D_b 是晶界扩散系数， δ 是晶界厚度， k 是Boltzmann常数， T 是绝对温度^[16]。可见，氧化膜的扩散蠕变速率与氧化膜的晶粒尺寸的立方成反比。而细晶材料表面形成的氧化膜比正常晶粒合金的氧化膜晶粒尺寸小得多，如果氧化膜的晶粒细化1个数量级，则其扩散蠕变速率可以提高3个数量级。本研究中MANi-20Cr合金晶粒尺寸比CANi-20Cr合金

小3个数量级,使其氧化生成的氧化膜晶粒度也很小,因此MANi-20Cr合金形成的氧化膜的扩散蠕变速率明显大于CANi-20Cr合金,生成的氧化膜部分内应力就很容易通过扩散蠕变来释放。氧化膜下的合金层由于晶粒小,也容易产生扩散蠕变来协助释放氧化膜与合金基体间的热应力。

综上,机械合金化Ni-20Cr合金由于晶粒细化,使其在1000℃空气中的循环氧化抗力明显好于铸态Ni-20Cr合金。

4 结 论

机械合金化 Ni-20Cr 合金较熔炼 Ni-20Cr 合金晶粒明显细化,且合金中存在大量的晶界。一方面通过短路扩散以及增加氧化物形核位置促进保护性氧化膜 Cr₂O₃ 的形成;另一方面通过减小氧化膜内部热应力以及提高氧化膜和合金基体蠕变速度,以更快地释放热应力提高氧化膜和合金基体的结合能力,从而使机械合金化 Ni-20Cr 合金的抗循环氧化能力明显优于熔炼 Ni-20Cr 合金。

参考文献 References

- [1] Dah E N, Hierro M P, Borrero K *et al.* *Oxid Met*[J], 2007, 68(1/2): 9
- [2] Lou Hanyi(楼翰一), Chen Guofeng(陈国锋). *Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2003, 15(3): 147
- [3] Chen Guofeng, Lou Hanyi. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2000, 10(3): 397
- [4] Li Yuanshi, Niu Yan, Fu Guangyan *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2001, 11(5): 644
- [5] Fu Guangyan, Niu Yan, Wu Weitao *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2001, 11(3): 333
- [6] Wang Fuhui. *Oxid Met*[J], 1997, 48: 215
- [7] Han Z, Lu L, Zhang H W *et al.* *Oxid Met*[J], 2005, 63(5/6): 261
- [8] Liu Z, Gao W, Dahm K *et al.* *Acta Mater*[J], 1998, 46: 1691
- [9] Liu Z, Gao W, Dahm K *et al.* *Scrip Mater*[J], 1997, 37: 1551
- [10] Wang F. *Oxid Met*[J], 1997, 47: 247
- [11] Bastow B D, Wood G C, Whittle D P. *Oxid Met*[J], 1981, 16: 1
- [12] Wang Ge, Gleeson B, Douglass D L. *Oxid Met*[J], 1991, 35: 333
- [13] Hart E W. *Oxid Met*[J], 1957, 5: 597
- [14] Chiang K T, Mieier G H, Pettit F S. In: Newcomb S B, Little J A eds. *Microscopy of Oxidation*(III)[C]. London: Institute of Metals, 1997: 453
- [15] Wang Fuhui(王福会). *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 1998, 12(1): 83
- [16] Lou Hanyi(楼翰一). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2003(23): 220

Cyclic Oxidation Behavior of Ni-20Cr Alloy Prepared by Mechanical Alloying

Fu Guangyan, Liu Qun, Su Yong, Cai Lu

(Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: XRD, TEM, SEM and OM techniques are used to investigate the cyclic oxidation behavior of Ni-20Cr alloys prepared by mechanical alloying (MA) and conventional casting (CA) at 1000℃ in air. It is found that a compact Cr₂O₃ scale is formed with a very good adhesion for the mechanically alloying Ni-20Cr alloy, even after a cyclic oxidation at 1000℃ for 200 h, but a slight scale spallation is observed. For the conventional casting Ni-20Cr alloy, a complex scale of NiO/NiCr₂O₄ is formed, and a severe scale spallation is observed with a obvious mass decrease after a cyclic oxidation at 1000℃ for 200 h. The results show that the MA Ni-20Cr alloy exhibits a better cyclic oxidation resistance than the CA Ni-20Cr alloy owing to the fact that the grain refinement can significantly promote the formation of Cr₂O₃ scale and enhance the adhesion to the scale by the thermal stress reduction and release.

Key words: Ni-20Cr alloy; mechanical alloying; grain refinement; cyclic oxidation

Biography: Fu Guangyan, Ph. D., Professor, Department of Mechanical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, P. R. China, Tel: 0086-24-89383283, E-mail: fu_guangyan@126.com