

Si 对 Ni-xAl 合金 900 °C 氧化行为的影响*

吴莹 牛焱

(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 研究了三元 Ni-6Si-xAl ($x=6, 10, 15$, 原子分数, %) 合金在 900 °C, 0.1 MPa 纯氧气中的氧化行为. 二元 Ni-Al 合金形成了外 NiO 膜, 并伴随有 Al 的内氧化. 而所有三元合金锈层底部均形成了连续完整的外 Al₂O₃ 膜, 防止了 Al 的内氧化, 从而显著降低了三元合金的腐蚀速率. 因此, 与二元 Ni-Al 合金相比, Si 的存在能非常有效的减少形成 Al₂O₃ 膜所需的临界 Al 含量. 在对 Wagner 关于二元合金中最活泼组元由内氧化向外氧化转变判据理论进行扩展的基础上, 阐述了第三组元 Si 的作用.

关键词 Ni-6Si-xAl, 三元合金, 氧化, 硅效应

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)08-0865-06

SILICON EFFECTS ON THE OXIDATION OF Ni-xAl ALLOYS AT 900 °C

WU Ying, NIU Yan

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

Correspondent: WU Ying, Tel: (024)23915910, Fax: (024)23893624, E-mail: ywu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50271079)

Manuscript received 2004-11-15, in revised form 2005-02-03

ABSTRACT The oxidation of three ternary Ni-6Si-xAl ($x=6, 10, 15$, atomic fraction,%) alloys has been studied at 900 °C in 0.1 MPa O₂. The three binary Ni-Al alloys formed external NiO scales associated with an internal oxidation of aluminum. On the contrary, all the ternary alloys formed a continuous external scale of alumina directly in contact with the metal substrate, which inhibited the internal oxidation of aluminum and reduced considerably the corrosion rate. Thus, the presence of silicon is very effective to reduce the critical aluminum content needed for the formation of exclusive alumina scales with respect to binary Ni-Al alloys. The third-element effect due to silicon has been interpreted on the basis of an extension of Wagner's criterion for the transition from the internal to the external oxidation of the most reactive component in binary alloys.

KEY WORDS Ni-6Si-xAl, ternary alloy, oxidation, Si effect

多组元的单、复相 Ni 基工业合金的抗氧化性能依赖于其活泼组元选择性氧化所形成的稳定的、缓慢生长的具有保护性的 Al₂O₃, Cr₂O₃ 和 SiO₂ 膜, 这一过程常受制于环境的和材料的许多因素而十分复杂. 为此, 二元和三元 Ni 基合金常被用做模型体系以便为理解工业合金的氧化提供一些基础性的认识. Cr 不仅昂贵, 而且由于在高温下具有挥发性的 CrO₃ 的形成, 限制了 M-Cr (M=Ni, Co and/or Fe) 合金或涂层在高于 950 °C 的长期应用. 而 Al₂O₃ 和 SiO₂ 膜虽然可以在高温 (1200—1300 °C)

氧化环境中应用, 但在二元合金上形成 Al₂O₃ 或 SiO₂ 膜所需的 Al 或 Si 的浓度经常导致很差的机械性能. Si 充足且廉价, 并且已经证实了在许多合金体系中添加 Si 对抗氧化性能起到有益作用^[1,2]. 对于 Ni-Al 合金的高温氧化, 已有广泛的研究^[3-7], 而对 Ni-Si 合金的研究则相对较少^[8-11]. Si 元素添加到 Ni-Al 合金可能形成具有高热力学稳定性的 SiO₂, 其生长速度甚至可能比 Al₂O₃ 还低. 根据对三元 Fe-Si-Al 合金的观测^[1,12,13], 可以预见 Si 的添加也许能减小二元 Ni-Al 合金形成保护性 Al₂O₃ 膜所需的临界 Al 含量, 使较低 Al 含量的三元合金能形成保护性 Al₂O₃ 膜, 同时具有可以接受的机械性能.

迄今为止, 关于 Si 对 Ni-Al 合金氧化中的作用的研究较少^[14-18], 除了关于一种富 Al 合金 (Ni-5Si-75Al, 原子分数, %, 下同) 在低氧压下的氧化^[18] 外, 主要集

* 国家自然科学基金资助项目 50271079

收到初稿日期: 2004-11-15, 收到修改稿日期: 2005-02-03

作者简介: 吴莹, 女, 1978 年生, 博士生

中研究合金中最活泼组元发生内氧化的情况,而这并不是本研究所关心的. 本文研究了在 Ni-6Si-Al 体系中 3 种 Al 含量分别为 6, 10 和 15 合金的氧化行为, 以及作为对照的相应二元 Ni-Al 合金的氧化, 力求阐明在 Ni-Al 合金中添加 Si 的作用.

1 实验方法

合金由高纯度为 99.999% 以上的金属原料在氩气保护下, 经非自耗电炉反复熔炼而成, 随后经 1000 °C 真空 24 h 消除应力和均匀化退火. 3 种三元合金的实际成分分别为 Ni-6.3Si-6.0Al (Ni-6Si-6Al); Ni-6.1Si-10.4Al (Ni-6Si-10Al); Ni-6.3Si-15.1Al (Ni-6Si-15Al). 对应的二元合金的实际成分分别为 Ni-6.38Al (Ni-6Al); Ni-10.56Al (Ni-10Al); Ni-15.18Al (Ni-15Al). 合金锭切割成约 1 mm 厚的试片, 并在其边缘钻一个直径 1 mm 的孔. 而后试样的各表面经细砂纸连续地磨至 800 和 1000 号, 经水、丙酮和乙醇清洗并干燥. 在 900 °C, 0.1 MPa, 氧化 24 h 试样的质量用 SETARAM 天平连续测量. 氧化后的试样采用 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{CuK}\alpha$), 扫描电子显微镜 (SEM/EDAX) 进行观察及分析.

2 实验结果

2.1 氧化动力学

图 1, 2 分别为二元 Ni- x Al 和三元 Ni-6Si- x Al 合

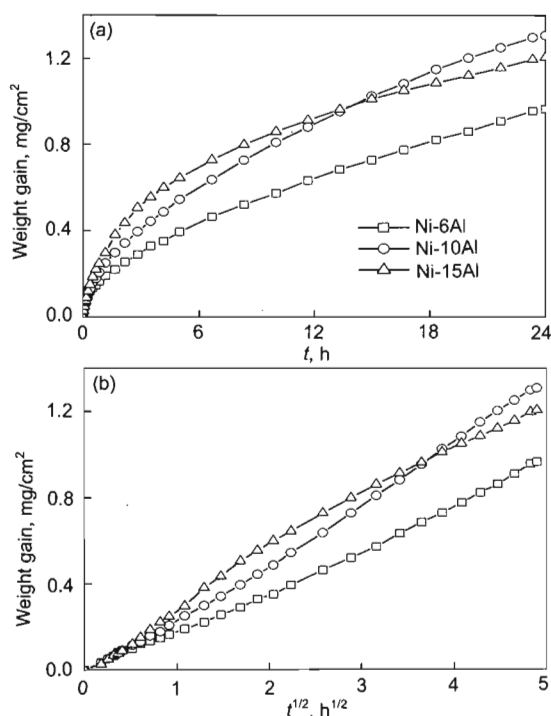


图 1 二元 Ni- x Al 合金在 0.1 MPa O_2 , 900 °C 的氧化动力学曲线和氧化动力学的抛物线图

Fig.1 Normal (a) and parabolic (b) curves of oxidation kinetics for the three binary Ni- x Al alloys at 900 °C for 24 h in 0.1 MPa O_2

金 900 °C 时氧化动力学曲线及对应的抛物线图. Ni-6Al 的动力学曲线近似遵守抛物线规律, 其对应的速率常数为 $1.0 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$. Ni-10Al 的瞬时速率常数随氧化时间的增加略有增加, 从最初的 1.6×10^{-11} 增加到 $2.5 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$. 而 Ni-15Al 的瞬时速率常数随时间增加从最初的 2.5×10^{-11} 降低到 $1.1 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$.

3 种三元合金的氧化增重明显比二元合金的氧化增重低得多. 其中 Ni-6Si-6Al 合金的动力学曲线可近似被认为是由 3 个抛物线阶段组成, 前 10 min 的平均速率常数为 $4.0 \times 10^{-11} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 10—70 min 间为 $4.7 \times 10^{-12} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 70 min—24 h 间为 $7.9 \times 10^{-14} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$. Ni-6Si-10Al 的动力学也可近似被认为是由 3 个抛物线阶段组成, 前 10 min 的平均速率常数为 $1.8 \times 10^{-12} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 10—70 min 间为 $4.5 \times 10^{-13} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 70 min—24 h 间为 $6.3 \times 10^{-14} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$. Ni-6Si-15Al 的动力学可近似被认为是由 2 个抛物线阶段组成, 前 10 min 的平均速率常数为 $6.4 \times 10^{-12} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 10 min 到 24 h 间为 $1.6 \times 10^{-14} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$.

2.2 氧化膜形貌和组成

图 3, 4 分别为 3 种氧化后的二元 Ni-Al 合金和三元

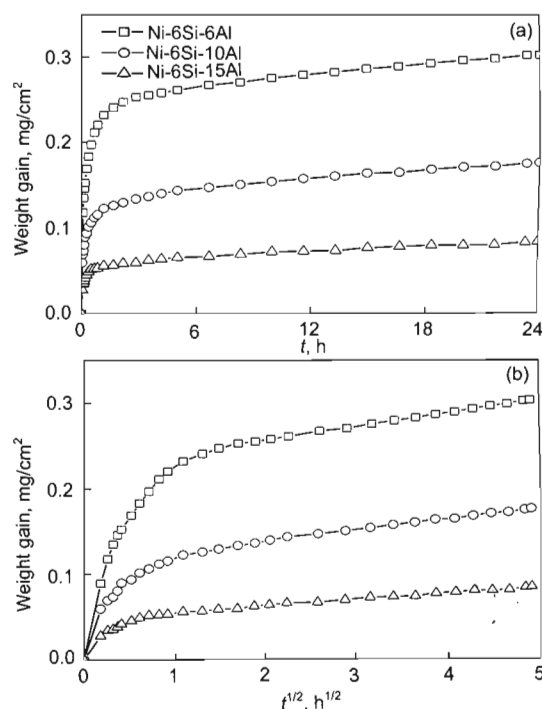


图 2 三元 Ni-6Si- x Al 合金在 0.1 MPa O_2 , 900 °C 的氧化动力学曲线和氧化动力学的抛物线图

Fig.2 Normal (a) and parabolic (b) curves of oxidation kinetics for the three ternary Ni-6Si- x Al alloys at 900 °C for 24 h in 0.1 MPa O_2

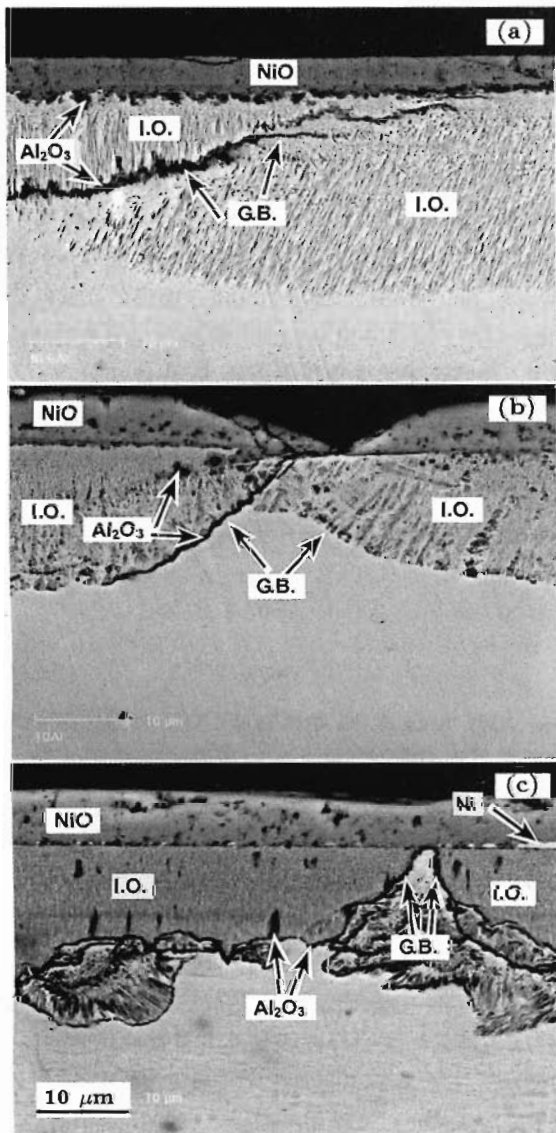


图 3 二元 Ni-xAl 合金在 900 °C, 纯 O₂ 中氧化的截面形貌

Fig.3 Micrographs (SEM/BEI) of a cross section of Ni-6Al (a), Ni-10Al (b) and Ni-15Al (c) oxidized for 24 h in 0.1 MPa O₂ at 900 °C, showing Al atoms diffused along grain boundary. A discontinuous Ni layer has been found on the surface of Ni-15Al alloy. I.O. and G.B. represent internal oxidation zone and grain boundary, respectively

Ni-6Si-xAl 合金试样的氧化膜形貌图。Ni-Al 合金均形成了最外层 NiO, 其中含少量 Al₂O₃ 粒子。在内层对应的合金消耗区为 Al 的内氧化区, 内氧化物在靠近氧化膜界面主要是细小的球形, 而随氧化区深度的增加, 氧化物粒子的形貌逐渐转变为棒状。Al 沿晶界发生选择性氧化, 降低了此处氧的渗透深度 (图 3)。而 Ni-15Al (图 3c) 合金, 在内氧化前沿已经基本形成一层很薄的 Al₂O₃ 膜, 尽管这 Al₂O₃ 膜在局部还不十分连续。

在 Ni-6Si-6Al (图 4a) 上形成的氧化膜由灰亮色的富 NiO 最外层和完整地覆盖了合金表面的黑灰色 Al₂O₃

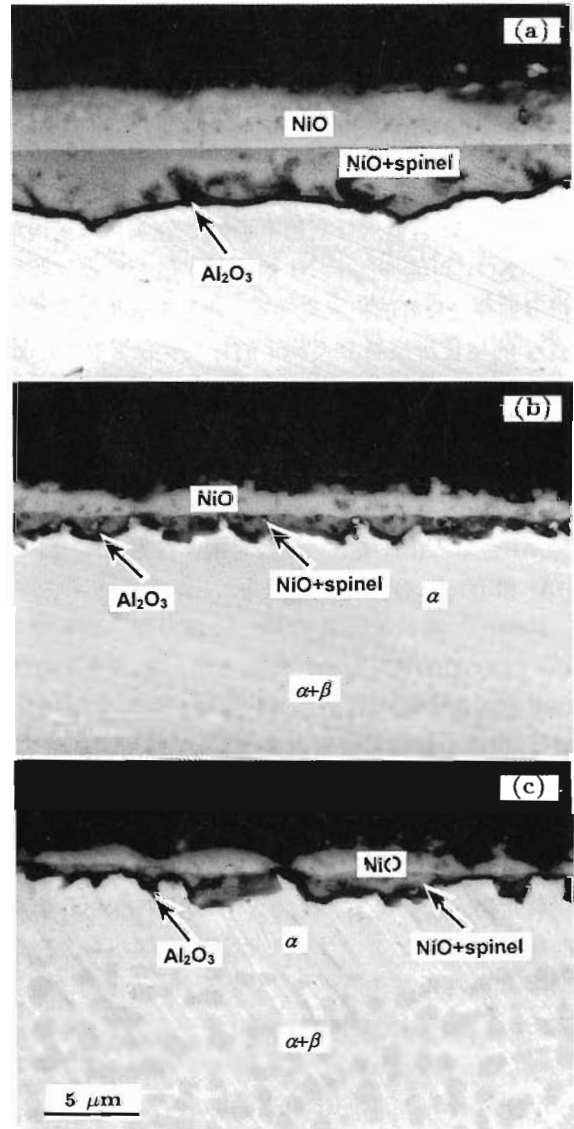


图 4 三元 Ni-6Si-xAl 合金在 900 °C, 纯 O₂ 中氧化的截面形貌

Fig.4 Micrographs (SEM/BEI) of cross sections of Ni-6Si-6Al (a), Ni-6Si-10Al (b) and Ni-6Si-15Al (c) oxidized for 24 h in 0.1 MPa O₂ at 900 °C, showing an inner Al₂O₃ layer formation, which inhibits the internal oxidation (α -poor Al phase, and β -rich Al phase)

内层, 以及 NiAl₂O₄ 中间层组成。通过 XRD 分析没有发现 SiO₂ 存在的证据, 也许它生成了非晶态氧化物。能谱和显微组织的结果表明了 Si 的存在, 且集中在中间层氧化膜中。图 4b, c 分别给出了 Ni-6Si-10Al 和 Ni-6Si-15Al 的截面形貌。在 Ni-6Si-10Al 上, 亮的 NiO 最外层仍然存在, 但它却比在 Ni-6Si-6Al 上形成的薄; 在 Ni-6Si-15Al 上 NiO 最外层更薄且不连续。而在这两种三元两相合金紧挨氧化膜一定厚度的合金层中 β 相消失, 且前者的厚度较大, 与 Ni-6Si-6Al 上所形成的内层 Al₂O₃ 相比, 在这两种三元两相合金上形成的 Al₂O₃ 膜变得更

加不平坦.

3 讨论

目前的 3 种含有不同的 Al 含量的 Ni-6%Si-xAl 合金的氧化行为无论在氧化速率还是氧化膜结构均较近似. 在 3 种 Ni-6Si-xAl 合金上形成氧化膜的显著区别, 是 NiO 的厚度 (随 Al 含量的升高而降低) 和内层 Al₂O₃ 的形貌 (随 Al 含量的升高而不平坦). 在氧化膜最内层形成的 Al₂O₃ 可能抑制了 Ni 的向外扩散, 导致了较低的质量增加并呈良好的抗氧化性能. 合金的氧化行为受内层 Al₂O₃ 的生长所控制. 6%Si 的存在令仅含有 6%Al 的三元合金形成 Al₂O₃ 内层, 而本文的结果和以往的研究均表明, 在 900 °C 二元 Ni-Al 合金上形成外 Al₂O₃ 膜所需的临界 Al 含量应大于 15%. 因此, 与二元 Ni-Al 合金相比, Si 的存在显著的减少了形成外 Al₂O₃ 膜所需的临界 Al 含量. 在证实这一论点之前, 首先回顾一下二元 Ni-Al 和 Ni-Si 合金的氧化行为.

Pettit^[3] 系统地研究了 Ni-Al 在 0.01 MPa 氧中, 900—1300 °C 的氧化行为. 特别指出, 在 900 °C 足够阻止 Al 的内氧化所需的最小 Al 含量大约为 12.5% (质量分数). 根据实验结果, 形成外 Al₂O₃ 膜所需的临界 Al 含量大于 15% (对应为 7.5%, 质量分数), 与早先的实验结果相符. 对于固溶 Ni-Al 合金的内氧化形成了几乎垂直合金表面生长的棒状物而非圆形的粒子, 这种特别形貌的内氧化物, 已有较多的研究^[4-7]. 而对 Ni-Si 合金氧化的研究相对较少^[8-11]. 二元 Ni-Si 固溶合金在低氧压^[8,9] 和高氧压条件^[10,11] 下, 均发生了 Si 的内氧化, 而高 Si 含量合金在高氧压下氧化, 没有形成 Si 的内氧化物^[10,11]. Douglass 等^[10] 研究了 600-1000 °C 两种 Ni-Si 合金 (Ni-2.05% Si 和 Ni-4.45% Si, 质量分数) 的氧化. 特别指出在 900 °C, 两种合金都形成含有极少 Si 的外 NiO 膜. Ni-2.05% Si 合金出现了厚度不规则的内氧化区. 而 Ni-4.45% Si 合金没有发生内氧化, 在外氧化膜下形成了连续的富 Si 的氧化物. 所以根据以往的研究结果, Ni-6%Si (对应为 2.95%, 质量分数) 合金处于从内氧化向外氧化转变所需的临界 Si 含量的范围内. 而以往涉及三元 Ni-Si-Al 合金氧化的研究工作无一涉及到 Si 对二元 Ni-Al 合金中 Al₂O₃ 膜的形成是否有影响.

根据本文结果, 与二元 Ni-Al 合金相比, Si 的加入能有效的减少三元 Ni-Si-Al 合金形成外 Al₂O₃ 膜所需的临界 Al 含量 (从大于 15% 到等于或小于 6%). 这就是由 Wagner^[19] 首先提出的所谓“吸气剂”或“第三组元作用”, 在 Wagner 提出这一假设后, 正如 Stott 等^[20] 所述的, 近年来又提出了许多解释. 其中一种可能的机制是在考虑了三元合金中来自最活泼组元 B 和 C 达到转化所需的内氧化物的临界体积分数的贡献, 和 Wagner^[21] 在二元合金中最活泼组元从内氧化到外氧化转变判据向三元合金扩展的基础上建立的. 近来, 文献 [22] 已经以半

定量形式对 Wagner 判据理论进行了修正.

为了将这一方法应用于目前的体系, 基于 Wagner 判据, 首先需要能够对能够消除相应的二元合金的内氧化所需的临界 Al 含量和 Si 含量做近似计算处理^[21]. 相关的推导计算 Niu 等^[23] 已在近期的研究中给出. 对于二元 Ni-Al 和 Ni-Si 体系, 形成外 Al₂O₃ 或 SiO₂ 膜所需的临界浓度理论计算值为 $N_{Al}^{o*} = 10.35\%$ 和 $N_{Si}^{o*} = 6.12\%$. N_{Si}^{o*} 比 N_{Al}^{o*} 低得多主要是由于 Al₂O₃ 具有较大的摩尔体积. 计算出的二元 Ni-Al 合金的值比以上报道的实验值低很多, 而相应的二元 Ni-Si 合金的计算值在实验所得的值的范围内, 仅略大于本文氧化合金的 Si 含量 6%.

三元 A-B-C 合金形成最不活泼组元 A(Ni) 的外氧化膜的情况下, 假设 B(Si) 和 C(Al) 的氧化物具有相同的氧化前沿, 如在固溶的 Ni-Al-Si 合金的实验中观察到的^[14-16], 计算内氧化动力学参数 γ 的基本方程为^[22]

$$N_O^{s0} = G(\gamma)[vN_B^0 F(h_B) + \mu N_C^0 / F(h_C)] \cdot [\text{erf}(\gamma) - \text{erf}(u_0)] / \text{erf}(\gamma) \quad (1)$$

式中, N_O^{s0} 为 O 在 Ni 中溶解度 (NiO 分解压下); N_B^0 为 B 在合金中的浓度; N_C^0 为 C 在合金中的浓度; $G(\gamma)$ 和 $F(h)$ 是辅助函数^[24], $G(\gamma) = \pi^{1/2} \gamma \exp(\gamma^2) \text{erf}(\gamma)$, $F(h) = \pi^{1/2} h \exp(h^2) \text{erfc}(h)$; v 和 μ 分别是氧化物 BO_v 和 CO_μ 中氧 / 金属的比率; $h_B = \gamma \varphi_B^{1/2}$ 其中 $\varphi_B = D_O / D_B$; $h_C = \gamma \varphi_C^{1/2}$, 其中 $\varphi_C = D_O / D_C$, D_O 为氧在纯金属 A 中的扩散系数; D_B 和 D_C 分别是 B 和 C 在合金中的扩散系数; 而 $u_0 = 1/2 [k_c(AO) / D_O]^{1/2}$, 其中 $k_c(AO)$ 为外氧化膜 AO 生长的速率常数.

另外, 对于 B+C 的内氧化向形成 B 或 C 的外氧化膜转变的条件可以基于用于二元合金的判据等式, 设内氧化向外氧化转变所需总的临界体积分数为 $f_v^*(ov)$, 其值等于 0.3. 依照文献 [22] 的处理方法, 通过 $f_v^*(ov) = 0.3$ 以及以下参数可计算 $N_C^{o*}(t)$

$$f_v^*(ov) = N_B^{o*}(t) \rho(BO_v) / F(h_B) + N_C^{o*}(t) \rho(CO_\mu) / F(h_C) \quad (2)$$

其中, $N_B^{o*}(t)$ 和 $N_C^{o*}(t)$ 是三元合金中 N_B^0 和 N_C^0 由内氧化向外氧化转变的临界值, 其中 $\rho(BO_v)$ 是 V_{all} / V_{Ox} 的比率, V_{all} 和 V_{Ox} 分别是合金和 BO_v 的摩尔体积 (金属的摩尔质量); $\rho(CO_\mu)$ 是 V_{all} / V_{Ox} 的比率, V_{all} 和 V_{Ox} 分别是合金和 CO_μ 的摩尔体积. 通过解等式 (1) 和 (2), 计算三元合金中两种最活泼组元之一的转变的临界含量是可能的, 举例来说, 组元 C 的 $N_C^{o*}(t)$, 是三元合金中其它组元的体浓度的函数, $N_B^0(t)$ 为自变量取值零到 $N_B^{o*}(A-B)$ 之间. 在这种近似处理中, 忽略了三组元之间扩散的交互作用, 因此所包含的参数值与对应的二元合金体系中的相同. 图 5 显示了三元 Ni-Si-Al 合金的结

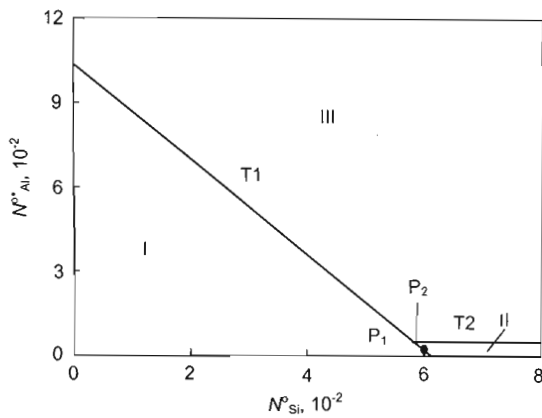


图 5 三元 Ni-Si-Al 合金氧化中发生 T1 和 T2 两种转化所需的临界 Al 含量

Fig.5 Critical Al contents needed for the transition from the coupled Si-Al internal oxidation beneath NiO (I field) to the formation of external $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ scales (T1) and for the transition from the Al internal oxidation beneath SiO_2 (II field) to the external Al_2O_3 scales (III field) (T2) in the oxidation of ternary Ni-Si-Al alloys. Line T2 has been slightly displaced upwards for clarity

果. 线 T1 与纵轴交于 $N_{\text{Al}}^*(\text{Ni-Al})$, 与横轴交于 $N_{\text{Si}}^*(\text{Ni-Si})$, 而这两个临界浓度之间的关系是简单的线性关系. 正如所预测的, $N_{\text{Al}}^*(t)$ 随 $N_{\text{Si}}^*(t)$ 的增加逐渐降低, 表明了第三组元的一种可能作用. 然而, 由于这一计算没有考虑另一氧化模型 (在外氧化膜 BO_v 下 C 的内氧化) 的可能性, 实际的情况当然要比图 5 所显示的复杂得多. 换句话说, 在超过所考虑的转变所需的 B+C 临界含量后 (也就是从氧化模型 1 向氧化模型 2 和 3 转变, 定义为转变 T1), 预计相对富 B 且固溶 C 的三元合金的行为, 还有可能形成 BO_v 外氧化膜和 C 的内氧化而不是 CO_μ 外氧化膜. 因此, 要阻止氧化模型 3 并形成 CO_μ 外氧化膜, 三元合金中 C 的浓度也必须超过另一临界值 $N_{\text{C}}^*(\text{BO}_v)$, 即为 BO_v 外氧化和 C 的内氧化, 向生成 CO_μ 外氧化膜所需的临界 C 浓度. 对应氧化模型 3 和 2 之间的转变 (转变 T2). 对于一般的 A-B-C 体系, $N_{\text{C}}^*(\text{BO}_v)$ 由下式给出 [25]:

$$N_{\text{C}}^*(\text{BO}_v) = f_v^* F(h_c) / \rho(\text{CO}_\mu) \quad (3)$$

计算 $N_{\text{C}}^*(\text{BO}_v)$ 所需的另一等式为 [25]

$$N_{\text{O}}^s / \mu N_{\text{C}}^{\circ} = [G(\gamma) / F(h_c)] \cdot [\text{erf}(\gamma) - \text{erf}(U_{\text{O}})] / \text{erf}(\gamma) \quad (4)$$

式中, N_{O}^s 是在 A-B 合金中氧化物 BO_v 界面氧的溶解度, $U_{\text{O}} = 1/2[k_c(\text{BO}_v)/D_{\text{O}}]^{1/2}$, 其中, $k_c(\text{BO}_v)$ 是外氧化膜 BO_v 的生长速率常数.

转变 T2 的分析表明由于 A-C 中 B 的加入, 第三组元的作用关键是源于两个主要参数影响, 也就是相对于

AO 的 BO_v 生长速率和与纯金属 A 和 AO 间的平衡浓度 N_{O}° 相比的在外氧化膜 BO_v 下面合金 / 氧化膜界面的氧浓度 N_{O}^s [22,25]. 特别是, 随着 $k_c(\text{BO}_v)/k_c(\text{AO})$ 比率 的增加和 $N_{\text{O}}^s/N_{\text{O}}^{\circ}$ 值的降低, 第三组元作用的程度增大 [22,25].

用文献 [22] 所描述的程序, 能够粗略地计算三元 Ni-Si-Al 合金外 SiO_2 膜下 Al 的内氧化向生成外 Al_2O_3 膜转变所需的临界 Al 含量 $N_{\text{Al}}^*(\text{SiO}_2)$. 计算所需的主要参数是以金属消耗的厚度表示的 SiO_2 生长的抛物线速率常数 $k_c(\text{SiO}_2)$ 和在合金 / 氧化膜界面的氧在 Ni-Si 基体的平衡溶解度 N_{O}^s . 通过 900 °C 富 Si 的 Fe-Si 合金的氧化所测量的质量增加数据 [26], 能得到 SiO_2 的生长速率常数的近似值, $k_p(\text{SiO}_2) = 7.4 \times 10^{-16} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$, 转化为 $k_c(\text{SiO}_2)$ 后为 $k_c(\text{SiO}_2) = 7.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$. 忽略 Si 对 Ni 中 O_2 的溶解度和扩散系数的次要影响 [25], 按 Sievert 定律 [27], 有

$$N_{\text{O}}^s = N_{\text{O}}^{\circ} [p(\text{O}_2)^i / p(\text{O}_2)(\text{Ni/NiO})]^{1/2} \quad (5)$$

其中, $p(\text{O}_2)^i$ 和 $p(\text{O}_2)(\text{Ni/NiO})$ 分别是在金属 / SiO_2 界面的氧压和 Ni/NiO 的平衡氧压. 已知 Ni/NiO 平衡时氧在纯 Ni 中的溶解度即可粗略计算外氧化硅膜下的 N_{O}^s 值. 注意到 $p(\text{O}_2)^i$ 将依赖于 Si 在合金中的活度, 它可能在以下范围取值: 从合金 / NiO / SiO_2 处于平衡时的约等于 $p(\text{O}_2)(\text{Ni/NiO})$ 的上限值, 降低到 Si 在合金 / 氧化膜界面的活度 (为了简化, 用对应的摩尔分数代替) 超过平衡值时的一个减小的值. 考虑到 SiO_2 的热力学稳定性比 NiO 的大得多, 除了非常少的 Si 含量外, N_{O}^s 将比 N_{O}° 小的多. 运用等式 (6) 所计算的作为 N_{Si}° 的函数的 $N_{\text{Al}}^*(\text{SiO}_2)$, 并假设 $k_c(\text{SiO}_2)$ 不受 Si 在金属 / 氧化膜界面的活度的影响, 得到一条几乎是常数 (0.41%) 的 $N_{\text{Al}}^*(\text{SiO}_2)$ 的直线 (图 5 中的直线 T2) 与直线 T1 交于点 P2. 在图 5 中, 为了避免与横轴相混淆, 直线 T2 被一条略高的 $N_{\text{Al}}^*(\text{SiO}_2)$ 值 (0.5) 的直线所代替. 实际上在直线 T1 左侧的直线 T2 被省略了.

直线 T1 和直线 T2 把图 5 划分成 3 个区域. 直线 T1 左侧的区域对应的是在外 NiO 膜下的 Si 和 Al 的内氧化. 反过来, 直线 T1 右侧被分成一个在直线 T2 下方对应的外 SiO_2 膜下 Al 的内氧化区域和在直线 T2 上方对应的外 Al_2O_3 膜的生长区域. 根据本文的计算结果, 对应于二元 Ni-Al 合金, $N_{\text{Al}}^*(t)$ 随合金中的 Si 含量增加而降低, 对于 Si 含量略低于 6.12% 的情况, $N_{\text{Al}}^*(t)$ 也可能等于 0.41%. 尤其是当 Si 含量为 6% 时, 形成外 Al_2O_3 膜所需的临界 Al 含量大约为 0.16% (P1), 这个值比本次实验的测量值小很多.

4 结论

含二元 Ni-xAl ($x=6, 10, 15$, 原子分数, %) 合金

在 900 °C 氧化, 均形成了外 NiO 膜, 并发生了 Al 的内氧化. 在对应的 Ni-Al 合金中加入 6%Si 可完全消除 Al 的内氧化, 因此三元 Ni-6Si-Al 合金的氧化行为与具有更高 Al 含量的二元 Ni-Al 合金类似. 与二元 Ni-xAl 合金相比, Si 的添加可非常有效地减少三元 Ni-Si-Al 合金形成保护性外 Al₂O₃ 膜所需的临界 Al 含量. 根据两种活泼组元 Si 和 Al 在达到从内氧化向外氧化转变所需的内氧化物体积分数的临界值时的协同作用, 解释了第三组元的作用.

参考文献

- [1] Boggs W E. *Oxid Met*, 1976; 10: 277
- [2] Guruswamy S, Hirth J P, Powell G W. *Oxid Met*, 1983; 19: 77
- [3] Pettit F S. *Trans Met Soc*, 1967; 239: 1296
- [4] Whittle D P, Shida Y, Wood G C, Stott F H, Bastow B D. *Philos Mag*, 1982; 46A: 931
- [5] Stott F H, Shida Y, Whittle D P, Wood G C, Bastow B D. *Oxid Met*, 1982; 18: 127
- [6] Wood G C, Stott F H, Whittle D P, Shida Y, Bastow B D. *Corros Sci*, 1983; 23: 9
- [7] Martinez-Villafane A, Stott F H, Chacon-Nava J C, Wood G C. *Oxid Met*, 2002; 57: 267
- [8] Bonis L J, Grant N J. *Trans Amer Soc AIME*, 1962; 224: 308
- [9] Barlow R, Grundy P J, Johnson B. *J Mater Sci*, 1969; 4: 359
- [10] Douglass D L, Nanni P, Asmundis C De, Bottino C. *Oxid Met*, 1987; 28: 309
- [11] Stott F H, Gabriel G J, Wood G C. *Oxid Met*, 1987; 28: 329
- [12] Grobstein T, Doychak J. *Oxidation of High-Temperature Intermetallics*, eds. TMS, 1989: 97
- [13] Saito Y, Onay B, Maruyama T. *Proc High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, North-Holland: Elsevier Science Publ BV, 1992: 75
- [14] Yi H C, Guan S W, Smeltzer W W, Petric A. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 981
- [15] Guan S W, Yi H C, Smeltzer W W. *Oxid Met*, 1994; 41: 377
- [16] Guan S W, Yi H C, Smeltzer W W. *Oxid Met*, 1994; 41: 389
- [17] Yi H C, Shi S Q, Smeltzer W W, Petric A. *Oxid Met*, 1995; 43: 115
- [18] Yi H C, Smeltzer W W, Petric A. *Oxid Met*, 1996; 45: 281
- [19] Wagner C. *Corros Sci*, 1965; 5: 751
- [20] Stott F H, Wood G C, Stringer J. *Oxid Met*, 1995; 44: 113
- [21] Wagner C. *Z Elektrochem*, 1959; 63: 772
- [22] Niu Y, Gesmundo F. *Oxid Met*, 2006, in press
- [23] Niu Y, Wu Y, Gesmundo F. *Corros Sci*, in press
- [24] Crank J. *Mathematics of Diffusion*, Oxford: Clarendon Press, 1956: 291
- [25] Niu Y, Gesmundo F. *Oxid Met*, 2004; 62: 391
- [26] Guan S W, Smeltzer W W. *Oxid Met*, 1994; 42: 375
- [27] Gesmundo F, Viani F, Niu Y. *Oxid Met*, 1996; 45: 51