

机械合金化 Ag-30Cr 合金在 0.1 MPa 纯氧气中的氧化*

付广艳^{1,2)} 宋尽霞¹⁾ 牛焱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) 沈阳化工学院机械工程系, 沈阳 110142

摘要 采用机械合金化方法制备了 Cr 含量为 30%(质量分数)的两相颗粒极细的 Ag-Cr 合金, 在 700 ℃, 800 ℃及 0.1 MPa 纯氧气中氧化时, 机械合金化 Ag-30Cr 合金外层为 Ag 层, 其下方为复合氧化物 AgCrO₂, 最内层为连续的 Cr₂O₃, 这一结构不同于粗晶粒粉末冶金 Ag-Cr 合金的复杂的混合氧化膜。这主要是由于晶粒的细化加快了 Cr 颗粒的溶解, 加速了 Cr 从合金到膜的扩散, 从而有效地促进 Cr₂O₃ 层的形成。

关键词 机械合金化, Ag-Cr 合金, 氧化

中图分类号 TG172.82, TG146.3 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)09-0995-04

OXIDATION OF Ag-30Cr ALLOYS PREPARED BY MECHANICALLY ALLOYING IN 0.1 MPa O₂

FU Guangyan^{1,2)}, SONG Jinxia¹⁾, NIU Yan¹⁾

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

2) Department of Mechanical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 1100142

Correspondent: FU Guangyan, professor, Tel: (024)25850301, (024)89383283

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.59871050)

Manuscript received 2002-09-28, in revised form 2003-04-04

ABSTRACT The oxidation behavior of a Ag-30Cr alloy prepared by mechanical alloying at 700—800 ℃ in 0.1 MPa O₂ was studied. At 700 ℃ and 800 ℃, a continuous layer of chromia formed beneath an outer Ag film and a middle AgCrO₂ layer, in spite of the very low solubility of Cr in Ag. This scale structure is different from the mixed oxide structure of the Ag-Cr alloy with coarse grain sizes prepared by powder metallurgy, which is attributed to the large decrease in the alloy grain size, the rapid dissolution of the Cr-rich particles in the Cr-depleted silver matrix and a faster supply of Cr from the alloy to the scale.

KEY WORDS mechanical alloying, Ag-Cr alloy, oxidation

合金的显微组织对单相固溶体合金和多相合金的高温氧化行为有重要影响。晶粒大小对单相固溶体合金氧化行为的影响研究很多^[1-7], 而对双相及多相合金氧化行为的影响却研究较少^[8]。Ag-Cr 合金是一个仅包含两个固溶体相的简单的二元双相合金^[9], 故以 Ag-Cr 合金为例研究显微组织对双相合金高温氧化行为的影响有一定代表性。对粉末冶金法制备的大晶粒的 Ag-Cr 合金在不同条件下的腐蚀行为进行的研究^[10]表明, 由于两相的分布及颗粒大小在一定程度上影响其氧化行为, 使其形成复杂的氧化膜, 而未出现连续的 Cr₂O₃ 层。机械合金化

Ag-Cr 合金的组织不同于前二者, 本文研究其在 0.1 MPa 纯氧气中的氧化, 从而进一步揭示二元双相合金高温腐蚀机制。

1 实验方法

实验材料是 Cr 含量为 30%(质量分数)的机械合金化 Ag-Cr 合金, 记为 MA Ag-30Cr。其制备工艺是由纯 Ag 粉和纯 Cr 粉(纯度 99.95%, 粒度 200 目), 按 70 : 30 的比例混合后, 取混合粉 20 g 与钢球按 10 : 1 的球料比装入体积为 400 mL 的球磨罐中, 抽真空充高纯氩气以防氧化, 球磨 40 h 进行机械合金化。将磨好的粉末在 850 ℃, 真空度为 1.3×10^{-3} Pa, 压力为 30 MPa 的条件下压制直径 15 mm, 高 12 mm 的块状样品, 样品的孔隙率约 2.1%。

MA Ag-30Cr 显微组织见图 1。合金的组织为 α 相

* 国家自然科学基金资助项目 59871050

收到初稿日期: 2002-09-28, 收到修改稿日期: 2003-04-04

作者简介: 付广艳, 女, 1965 年生, 教授, 博士后

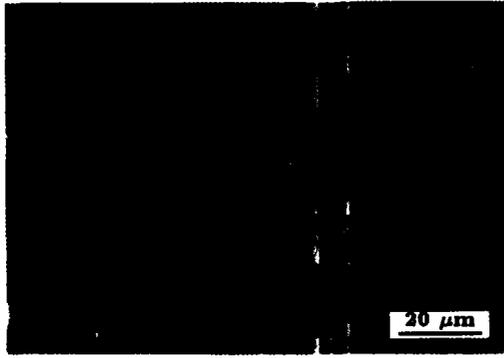


图1 MA Ag-30Cr合金的显微组织

Fig.1 Microstructure (SEM/BEI) of MA Ag-30Cr alloy (α -Ag(Cr)—white matrix, β -Cr(Ag)—fine dark particles)

(Cr在Ag中的固溶体, 亮色) 基体上弥散地分布着较细的 β 相(Ag在Cr中的固溶体, 暗色) 颗粒, β 相的颗粒大小约 $1\ \mu\text{m}$ 左右。能谱分析表明在 α 相中Cr的溶解度达到3.8%(质量分数), 远高于其平衡浓度, 事实上根据Ag-Cr合金相图, Cr在Ag中的溶解度几乎为零。经XRD分析两相的晶粒大小均在 $50\ \text{nm}$ 以下。

将MA Ag-30Cr合金样品切成表面积约为 $2.5\ \text{cm}^2$ 的片状试样, 经600号砂纸预磨、清洗、干燥后进行氧化实验。氧化实验是在700和800 $^\circ\text{C}$, 0.1 MPa纯氧空气中连续氧化24 h, 腐蚀动力学是通过Cahn 2000热天平连续测量的。利用SEM, EDX及XRD对腐蚀后的样品进行成分及组织分析。

2 实验结果

2.1 氧化动力学

MA Ag-30Cr合金氧化动力学曲线见图2, 为分析

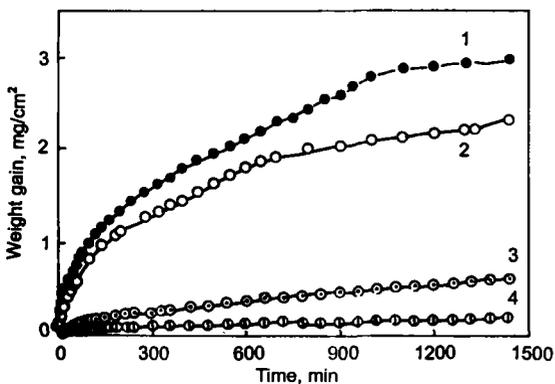


图2 MA Ag-30Cr合金及纯Cr的氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetics of MA Ag-30Cr alloy (in 0.1 MPa O_2 and pure Cr (in air))
1—Ag-30Cr, 700 $^\circ\text{C}$; 2—Ag-30Cr, 800 $^\circ\text{C}$;
3—Cr, 800 $^\circ\text{C}$; 4—Cr, 700 $^\circ\text{C}$

比较, 图2亦给出了纯Cr在相同温度下空气中的氧化动力学曲线^[11]。在700 $^\circ\text{C}$ 时MA Ag-30Cr合金的动力学曲线在前18 h近似为抛物线, 其抛物线速率常数为 $1.8 \times 10^{-9}\ \text{g}^2/(\text{cm}^4/\text{s})$; 在800 $^\circ\text{C}$ 时MA Ag-30Cr合金的动力学曲线在前10 h近似为抛物线, 其抛物线速率常数为 $1.2 \times 10^{-10}\ \text{g}^2/(\text{cm}^4/\text{s})$ 。在两个实验温度下MA Ag-30Cr合金的氧化速度均比纯Cr高, 而且在700 $^\circ\text{C}$ 时的氧化速度比800 $^\circ\text{C}$ 的高。

2.2 氧化膜的结构与组成

图3为MA Ag-30Cr合金在700和800 $^\circ\text{C}$ 氧化后氧化膜的断面形貌, 其中图3b为3a的局部放大, 图3d为3c的局部放大。可见, 在两个温度下MA Ag-30Cr合金氧化后均形成了三层结构的氧化膜, SEM和EDX分析表明外面白亮层是纯Ag, 中间浅灰色层包含Ag, Cr, O三元素, 其下暗色层包含Cr, O元素。XRD分析表明这三层分别是纯Ag, AgCrO_2 和 Cr_2O_3 (图4), 表面上的纯Ag层不连续, AgCrO_2 和 Cr_2O_3 层厚度不均, AgCrO_2 与 Cr_2O_3 和 Cr_2O_3 与合金的界面不规则, 并有 Cr_2O_3 向合金内的突起形成, 这一向内的突起似乎是沿着富Cr相的界面生成的。两个温度下 AgCrO_2 和 Cr_2O_3 层的厚度比不同。在800 $^\circ\text{C}$ 时 Cr_2O_3 与 AgCrO_2 层的厚度比接近于1(图3d), 而700 $^\circ\text{C}$ 时则远小于1(图3b), 且700 $^\circ\text{C}$ 时的复合氧化物层 AgCrO_2 (约 $15\ \mu\text{m}$)比800 $^\circ\text{C}$ 时(约 $5\ \mu\text{m}$)厚。MA Ag-30Cr合金在700和800 $^\circ\text{C}$ 氧化后, 在合金内均未有Cr的内氧化发生, 但在连续的 Cr_2O_3 层下却有一贫Cr层形成。

3 讨论

理论分析已表明, 在不形成中间相且B在A中溶解度很小的二元双相A-B合金氧化时, 活泼组元B的外氧化膜的形成是很难的^[12,13]。事实上, 这样的合金在氧化时富B的第二相几乎不溶解, 常常发生原位内氧化, 即内氧化物颗粒保持原始合金中第二相的大小和空间分布^[14,15]。此外, 在本实验条件下Ag并不稳定, 能与 Cr_2O_3 反应形成二元复合氧化物, 降低 Cr_2O_3 层的厚度, 这也不利于 Cr_2O_3 的形成。粉末冶金Ag-35Cr合金在相同实验条件下氧化时没有形成连续的 Cr_2O_3 膜, 且氧化增重也比MA Ag-30Cr合金大得多^[10]。但本文MA Ag-30Cr合金氧化后却形成了连续的 Cr_2O_3 层, 且没有发生Cr的内氧化。出现这一差别的原因是机械合金化Ag-Cr合金组织细化的结果。

文献[1—8]阐述了晶粒大小对合金氧化行为的影响。降低晶粒的大小可导致高温氧化过程中一些重要参数的改变, 如氧化剂与合金组元的溶解度和扩散系数的改变, 也可导致反应物通过氧化膜的扩散系数的变化。在含有像晶界、位错等大量短路扩散通道的合金系中, 任一组分的扩散系数都是体扩散系数和短路扩散系数的平均

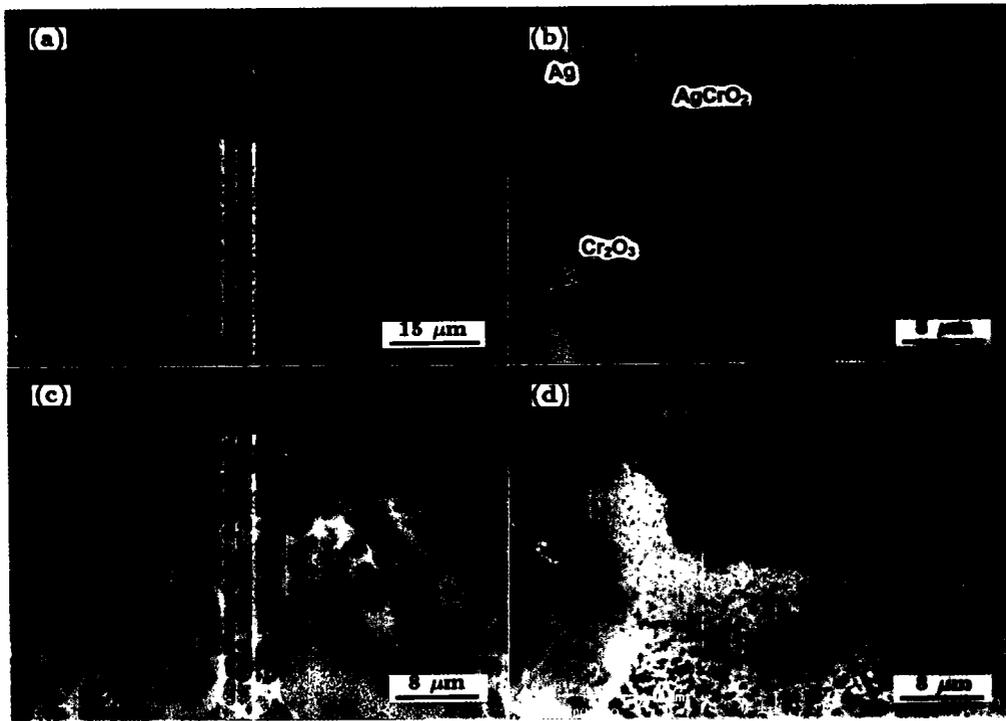


图 3 MA Ag-30Cr 合金在 700 和 800 °C 氧化后氧化膜的断面金相

Fig.3 Micrographs (SEM/BEI) of cross section of MA Ag-30Cr oxidized for 24 h under 0.1 MPa O₂ at 700 °C (a, b) and 800 °C (c, d), showing the scale having 3 layers

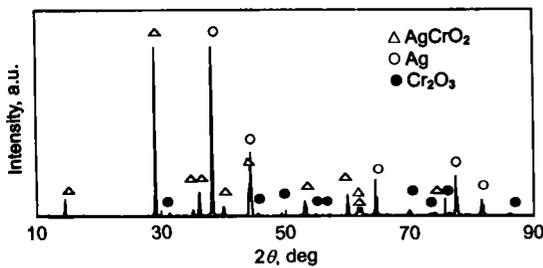


图 4 MA Ag-30Cr 合金在 700 °C 氧化后表面 X 射线衍射图

Fig.4 X-ray diffraction pattern of Ag-30Cr alloy oxidized at 700 °C

值^[16]。根据文献 [17]，当只考虑晶界这一短路扩散通道对扩散的影响时，有效扩散系数

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

式中 D_b 和 D_{gb} 分别是体扩散系数和晶界扩散系数， f 是晶界的体积分数。对边长为 d 、晶界宽度为 δ 的立方晶粒， $f = 2\delta/d$ 。有效扩散系数可以从大晶粒的体扩散系数升高到小晶粒的晶界扩散系数值。即有效扩散系数值依赖于 D_b 和 D_{gb} 的相对大小。通常在金属中短路扩散激活能是晶格扩散激活能的 0.5—0.7 倍，而 D_{gb}/D_b 的值通常在 10^4 — 10^6 ^[16] 范围内。因此，在一定的温度下，

D_{eff} 随晶粒细化即 f 增加而增加。

双相合金的实际情况比单相合金更复杂，有三种不同的界面： α 相内晶界与 β 相内的晶界，以及不同相晶粒间的相界如 α 相的晶粒和 β 相晶粒的界面，而且不同相晶粒间的界面较同相晶粒间的界面处原子排列的紊乱程度大，故沿不同相晶粒边界的原子的扩散系数更大。实际上原子沿界面的扩散系数在这种二元双相合金中应由三部分组成，但目前还无法详细计算。

在固溶体合金中晶粒细化使 D_{eff} 增加，导致活泼组元从内氧化向外氧化转变的临界浓度降低^[1-7]，对双相合金情况则很复杂，合金组元扩散系数的增加只有在双相合金中出现单相 α 相区或贫 β 相的 α 相区时，才会导致合金中活泼组元 B 向外氧化膜的扩散量的增加。否则，就不存在 B 的扩散，因为这时两相是平衡的。

对于双相 $A-B$ 合金晶粒细化的另一个作用是增加 B 的溶解度，亦有利于活泼组元从内氧化向外氧化的转变^[12,13]，此外晶粒细化使第二相的面积增加，第二相的溶解速度也会增加。总之，晶粒细化增加了 B 向外层膜的扩散量，使本文的 MA Ag-30Cr 合金形成了连续的 Cr_2O_3 膜。此外，由于晶粒细化晶界增加，在氧化初期阶段为 B 的稳定氧化物的形成提供了大量的形核位置，亦有利于 B 外氧化膜的形成。

外氧化膜的形成会在 MA Ag-30Cr 合金基体中产生

贫 Cr 层. 事实上, 大多数情况下 β 相在这一层中是以小颗粒存在的, 且比原始合金中 β 相小得多. 二元双相合金氧化时首先 α 相中的 Cr 向外扩散形成外层氧化膜, 导致两相平衡的破坏, 不断有富 Cr 相 (β 相) 溶解向 α 相中补充 Cr, 但大颗粒的 β 相溶解需一定时间, 所以在膜下的合金基体中形成含极小 β 相颗粒的贫 β 相层.

MA Ag-30Cr 合金氧化后表面形成 AgCrO_2 并出现金属 Ag. 对于二元合金在发生活组元内氧化时表面上有稳定组元出现已有报道^[18-20], 其可能的机制是由于内氧化产生体积膨胀使内氧化区有很大的压应力, 在这一压应力的作用下稳定组元扩散到表面层^[18]. 但对于 MA Ag-30Cr 合金这一机制却不能, 因为 MA Ag-30Cr 合金没有明显的内氧化. 当然如果 Cr_2O_3 层出现裂纹也会导致 Ag 的向外扩散, 这样也会在一定程度上产生内氧化. 也许在氧化的起始阶段有 Cr 的内氧化导致 Ag 的向外扩散, 然后 Cr_2O_3 形成了连续层阻止了这一过程, 而 Ag 部分地在外层与 Cr_2O_3 和氧反应形成了复合氧化物. 但是在合金表面层 Ag 及复合氧化物中的 Ag 的总量比以这种方式扩散出去的要大得多. 或许是在 Cr_2O_3 形成过程中残存在其中的 Ag 向外扩散, 到达 Cr_2O_3 层的外界面便可以在那里与 Cr_2O_3 和氧反应形成二元复合氧化物, 最后 Ag 通过 AgCrO_2 向外扩散达到无 Cr 区, 通过不稳定的 Ag 的氧化物分解转化为纯 Ag.

MA Ag-30Cr 合金随温度的升高氧化速度降低的原因是, 随温度升高二元氧化物的稳定性降低, 产生了相对较薄的二元氧化物层, 使 800 °C 时氧化速度低. 另外, Ag 与 Cr_2O_3 反应形成 AgCrO_2 降低了 Cr_2O_3 层的厚度, 使 700 °C 时 Cr_2O_3 膜的保护性不如 800 °C.

4 结论

MA Ag-30Cr 合金的氧化行为与粉末冶金 Ag-Cr 合金不同的原因是相及晶粒细化的结果. 在 700 和 800 °C 氧化时, MA Ag-30Cr 合金都形成了外层二元复合氧

化物下的 Cr_2O_3 外氧化层, 在 Cr_2O_3 层下的合金基体中形成一个贫 Cr 的 α 相区, 且没有 Cr 的内氧化. 原因是晶粒细化, 晶界增多, 增加了 Cr 的扩散途径, 有足够的 Cr 扩散到外层以形成 Cr_2O_3 层, 这层 Cr_2O_3 层的形成明显降低了氧化速度. 同时, 极小的 β 相颗粒能很快地溶解到 α 相基体中, 为 Cr_2O_3 层的形成提供 Cr. 在两个温度下形成的氧化膜形貌相似, 只是 700 °C 时外层 AgCrO_2 较内层 Cr_2O_3 厚, 而 800 °C 时两层厚度相近, 致使 700 °C 时氧化速度高于 800 °C 的.

参考文献

- [1] Doedijen J G, Shores D A. *Oxid Met*, 1992; 37: 125
- [2] Caplan D, Sproule G I. *Oxid Met*, 1975; 9: 459
- [3] Otsuka N, Shida Y, Fujikawa H. *Oxid Met*, 1989; 32: 13
- [4] Stott F H, Bartlett P K N, Wood G C. *Oxid Met*, 1987; 27: 37
- [5] Gutierrez A, Damborenea J D. *Oxid Met*, 1997; 47: 259
- [6] Lou H, Wang F, Xia B, Zhang L. *Oxid Met*, 1992; 38: 299
- [7] Wang F, Young D J. *Oxid Met*, 1997; 48: 497
- [8] Zhao Z L, Niu Y, Gesmundo F, Wang C L. *Oxid Met*, 2000; 54: 559
- [9] Massalski T B. *Binary Alloys Phase Diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM, 1990
- [10] Song J X, Wu W T, Niu Y, Wang C L. *High Temp Mater Proc*, 2000; 19: 117
- [11] Niu Y, Gesmundo F, Douglass D L, Viani F. *Oxid Met*, 1997; 48: 357
- [12] Gesmundo F, Viani F, Niu Y. *Oxid Met*, 1996; 45: 51
- [13] Gesmundo F, Viani F, Niu Y. *Oxid Met*, 1997; 47: 355
- [14] Niu Y, Gesmundo F, Viani F, Wu W T. *Oxid Met*, 1997; 47: 21
- [15] Niu Y, Li Y S, Gesmundo F. *Corros Sci*, 2000; 42: 165
- [16] Atkinson A. *Solid State Ionics*, 1984; 12: 309
- [17] Hart E W. *Acta Metall*, 1957; 5: 597
- [18] Guruswami S, Park S M, Hirth J P, Rapp R A. *Oxid Met*, 1986; 26: 77
- [19] Fu G Y, Niu Y, Wu W T, Gesmundo F. *Corros Sci*, 1998; 40: 1215
- [20] Niu Y, Fu G Y, Wu W T, Gesmundo F. *High Temp Mater Proc*, 1999; 18: 159