

Cu - 15Ni - 15Ag 合金 在 600~700℃ 空气中的氧化

赵泽良 牛 焱

(金属腐蚀与防护国家重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

摘要 研究了 Cu - 15Ni - 15Ag 合金在 600~700℃ 空气中的氧化. 合金由富 Ag 的 α 相与 Cu - Ni 固溶体 β 相组成; 氧化速率基本服从抛物线规律, 合金的成膜速率与纯 Cu 氧化近似. 不同温度下合金均形成了最外层为 CuO, 内层为 Cu₂O, NiO 以及 Ag 颗粒组成的复杂氧化膜. 在 700℃ 氧化时观察到典型的 Ni 的内氧化, 同时, 由于 Ni 优先溶解于 CuO 中影响了 CuO - Cu₂O 氧压平衡, 导致形成了 CuO 位于 Cu₂O 下的特殊氧化膜结构.

关键词 三元合金 Cu - Ni - Ag 双相合金 氧化

中图分类号 TG146.15; TG146.32 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)04-0187-05

THE AIR OXIDATION OF Cu - 15Ni - 15Ag ALLOY AT 600~700℃

ZHAO Zeliang, NIU Yan

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

ABSTRACT The oxidation of Cu - 15Ni - 15Ag alloy in air has been studied at 600~700℃. The alloy contains a mixture of a silver - rich phase (α) with a phase mostly composed of a copper - nickel solid solution (β). Thus, the alloy is ternary two - phase systems containing two reactive metals with different affinity for oxygen plus a noble metal. The oxidation rate of the alloy under constant temperature decreases generally with time and is only approximately parabolic, showing some short periods of accelerated oxidation. The scaling rates of the alloy are substantially similar to those for the oxidation of pure copper, in spite of the presence of silver metal and of NiO in the scales. A region of internal oxidation of nickel of the classical type is observed for oxidation at 700℃. A peculiar structure observed at 700℃ is the presence of CuO beneath a Cu₂O layer, which is attributed to an effect of the preferential dissolution of nickel in CuO on the oxygen pressure for the Cu₂O - CuO equilibrium.

KEY WORDS ternary alloy, Cu - Ni - Ag, two - phase, oxidation

在 Cu - Ni - Ag 三元相图上(700℃ 以上的温度), Cu 和 Ni 能形成无限固溶体, 而 Cu 和 Ag 之间的互溶度极小, Ni 和 Ag 之间则几乎为零^[1]. 合金双相为含少量 Cu 与 Ni 的富 Ag 相和含微量 Ag 的 Cu - Ni 固溶体相. 由于在所研究氧化条件下 Ag 为贵金属, 所以, Cu - Ni - Ag 合金为一种贵金属和两种活泼组元组成的相对简单的三元双相合金, 本文研究 Cu - 15Ni - 15Ag 合金在 600~700℃ 空气中的氧

化, 以了解第二相粒子对三元合金系氧化行为的影响.

1 实验方法

所选择合金名义成分为 Cu - 15 mass% Ni - 15 mass% Ag (Cu - 15Ni - 15Ag). 将 3 种纯度为 99.99% 的合金组元经电弧熔炼得到合金锭, 在 800℃ 的真空下退火处理 24h 以使合金均匀并消除残余应力. 图 1 为合金的显微组织. 与相图相符, 合金由 Cu - Ni 固溶体母相(β 相, 深色)和分散的富 Ag 固溶体(α 相, 亮色)组成. α 相形成一连续分布的网状组织或部分呈尺寸小于 50 微米的单个颗粒分布于 β 母相中.

国家自然科学基金资助项目(No. 59725101, No. 59871050)

收到初稿: 2000-07-01; 收到修改稿: 2000-11-02

作者简介: 赵泽良, 男, 1975 年生, 博士生.

Tel: 024 - 23915910 E - mail: zzl@icpm. syb. ac. cn

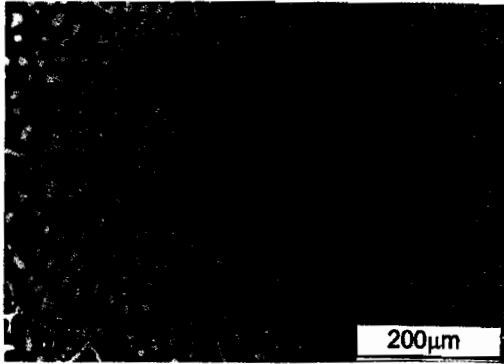


Fig.1 Microstructure of Cu-15Ni-15Ag alloy

将合金切成厚约 1 mm, 表面积约为 2 cm² 的片状试样, 打磨至 1000 号砂纸后用丙酮去脂, 并立即用吹风机烘干. 将试样悬于 Cahn-2000 型热天平中进行 600℃ 和 700℃ 的 24 h 空气氧化. 将氧化试样镶于环氧树脂中, 经研磨抛光后用带能谱仪的扫描电镜观察、分析氧化产物.

2 实验结果

2.1 氧化动力学

图 2 为合金在 600℃ 和 700℃ 空气中的氧化增重曲线与呈抛物线规律的纯 Cu 氧化曲线^[2]. 600℃ 氧化时, 合金的动力学曲线颇不平滑, 除在 3~6 h 氧化速率突然增大外, 合金氧化速率基本随时间降低. 700℃ 时曲线更接近抛物线氧化规律. 并且, 600℃ 和 700℃ 时合金的氧化速率都比纯 Cu 和纯 Ni 大. 表 1 为合金 24h 氧化的平均氧化速率常数以及纯 Cu 和纯 Ni 的氧化速率常数^[2,3].

2.2 氧化膜结构

Cu-15Ni-15Ag 合金在 600℃ 空气中氧化的

Table 1 Approximate parabolic rate constants for Cu-15Ni-15Ag alloy and pure Cu and Ni at 600-700℃ in air/
 $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

Material	Ni	Cu-15Ni-15Ag	Cu
600℃	1.9×10^{-12}	4.4×10^{-10}	1.5×10^{-10}
700℃	1.1×10^{-11}	2.4×10^{-10}	1.2×10^{-9}

氧化膜结构较为复杂(图 3). 氧化膜最外层为颜色较深的 CuO 层, 接下来为颜色较浅但较厚的 Cu₂O 层, 这两层 Cu 氧化层中只含极少量的 Ni (< 1 at%). 第三层为结构复杂深颜色的 NiO 和 Cu₂O 层, 并含大量的 Ag 颗粒, 部分 Ag 颗粒尺寸较大且大小形状与合金基体中 α 相粒子相似. 小颗粒 Ag 则可能源于氧化时从 β 相中析出. 在靠近基体一侧含有大量的空洞及裂纹.

合金在 700℃ 空气中氧化的氧化膜呈层状结构, 且厚度均匀(图 4a). 最外层为 CuO, 接下来为 Cu₂O, 此两层含约为 0.6 at% 的 Ni, 第三层为固溶大量 Ni(约为 13 at%) 的 CuO 层, 第四、五层为 NiO 和 Cu₂O 的混合层, 但这两种氧化物无法用 SEM 区分开来. 第四、五层的区别为内层孔洞较多且含有大量与基体相对应的 Ag 颗粒, 其尺寸、分布与基体基本一致, 甚至仍部分存在于基体中. 其余 Ag 颗粒则大多集中于第三、四氧化层的界面处. 在合金/膜界面下为一富 Cu 且颜色略深的 Ni 的内氧化层, 如图 4b 所示. 合金在 700℃ 空气中氧化 1h 的氧化膜如图 4c 所示, 最外层为极为扭曲的 CuO 层; 其下为部分脱落的 Cu₂O; 最下面为 NiO 和 Cu₂O 的混合物, 其中含大量的孔洞与 Ag 颗粒.

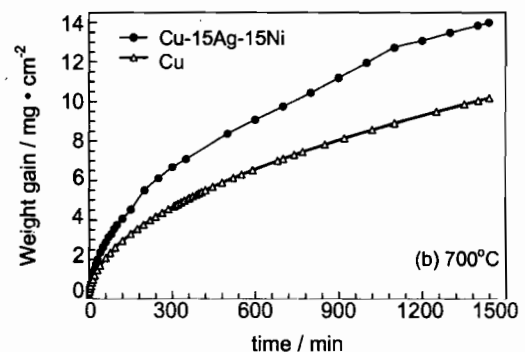
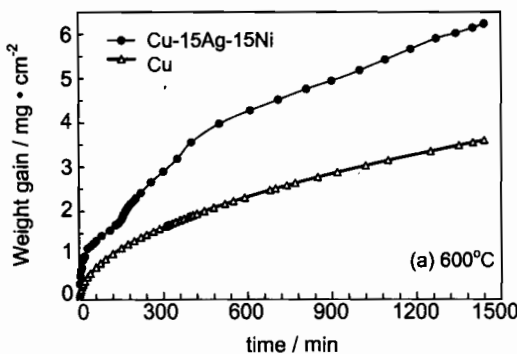


Fig.2 Oxidation kinetic curves of pure copper and Cu-15Ni-15Ag alloy

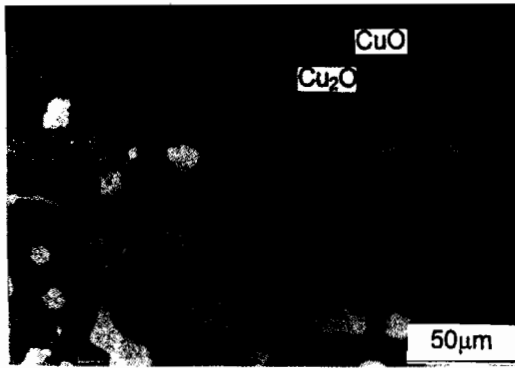


Fig.3 Cross section(SEM/BEI)of Cu-15Ni-15Ag alloy oxidized in air at 600℃ for 24 h

3 讨论

研究体系中 Ag 为贵金属,且由于 NiO 比 CuO 和 Cu₂O 更稳定^[4],合金当更倾向于发生 Ni 的氧化.若体系为三元互溶合金,Ni 或 Ni 和 Cu 的选择性氧化会导致在膜与基体的界面处形成活泼组元贫化区.相应地,合金的氧化行为也将与二元 Cu-Ni 合金相似.与同原子比的 Cu-Ni 二元合金相比,三元互溶合金中贵金属所起的主要作用为降低了 Cu 和 Ni 的活性.事实上,Cu-Ni-Ag 三元合金并非三元互溶合金,在各方面都与上述互溶合金的性质不一样.由于在 Cu-Ni 固溶体中极小的溶解度,Ag 的存在只能对合金中主要由 Cu-Ni 固溶体组成的 β 相的热力学特性起到微不足道的影响.同时,Cu 和 Ni 在 Ag 中的固溶度也非常小,富 Ag 的 α 相几乎由纯 Ag 组成.若忽略 Ag 在 Cu 和 Ni 中的固溶,Cu-15Ni-15Ag 合金中 β 相中 Ni 含量为 17.6 mass%.因此,三元合金中 β 相将等同于相同组成的 Cu-Ni 二元合金.由于作为第二相粒子的 Ag 在基体中扩散速率极小,尺寸较大的 Ag 颗粒将残留在合金的原始位置且大小和形状保持不变,即氧化后

仍然保留在氧化膜中.在本文中,在膜/合金界面处能观察到 Ag 粒子一部分存在于氧化膜中,另一部分却镶于合金基体内(图 3,4a, 4c).富 Cu 的 β 相氧化时,Ag 可能从 β 相中析出并分布于氧化物母相中,或在氧化膜中偏聚.氧化膜中岛状 Ag 颗粒的存在将部分地阻碍氧化膜中的物质迁移而降低合金的腐蚀速率.

比较合金三组元所组成的 3 个二元合金体系的氧化将有利于对三元 Cu-Ni-Ag 合金氧化的讨论.Cu-Ni 为无限固溶体系,而 Cu-Ag 和 Ni-Ag 则形成双相合金体系.富 Cu 的 Cu-Ni 合金形成了 CuO 和 Cu₂O 的外氧化膜,同时,在所谓合金消耗区内,Ni 的内氧化生成了 NiO 粒子,随后 NiO 粒子成为外氧化膜的一部分^[5-7].富 Ni 的 Cu-Ni 合金氧化膜最外层为 CuO 层,且生成了 NiO 外氧化膜^[5].Ni 含量中等的 Cu-Ni 合金生成了 CuO 与 NiO 混合氧化物,但不同部位 NiO 含量不一^[5].无论是富 Ni 还是富 Cu 合金,其氧化速率常数都分别与纯 Ni 或纯 Cu 相似.含量为 25 mass% Ag, 50 mass% Ag 和 75 mass% Ag 的 Cu-Ag 合金在 600~800℃ 空气中氧化时,氧化膜最外层为 CuO,内层为 Ag 与 Cu₂O 混合物.合金的氧化速率都比同温度下纯 Cu 的氧化速率要低并随 Cu 含量的减少而减小^[8].Ni 含量约为 25 at% 和 50 at% 的 Ni-25Ag 和 Ni-50Ag 合金的空气氧化研究表明^[9],Ni-25Ag 合金在 700℃ 空气中氧化时,氧化膜最外层为不连续 Ag 层,但生成了连续的 NiO 外氧化膜.由于膜/合金界面处 Ni 活性大大减小,在氧化几小时后,合金氧化速率甚至低于纯 Ni.相反,由于 Ag 比例的加大,Ni-50Ag 合金不再形成 NiO 外氧化膜,而形成了 Ni 的内氧化,同时 Ag 通过内氧化区向外扩散形成了连续的 Ag 最外层.尽管形成了连续的 Ag 层,Ni-50Ag 合金的氧化速率依然高于纯 Ni 的氧化速率.

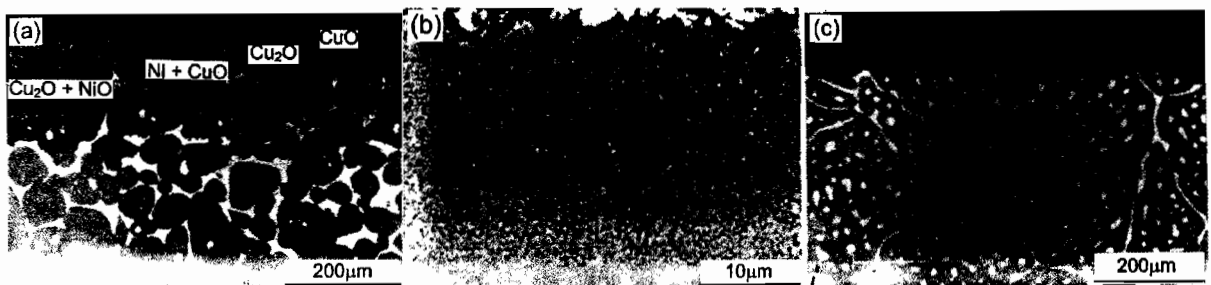


Fig.4 Cross section(SEM/BEI) of Cu-15Ni-15Ag alloy oxidized in air at 700℃ a)for 24h, general view;b)for 24 h, enlarged view of internal oxidation region;c)for 1 h.

三元 Cu-Ni-Ag 合金氧化膜由 Cu 和 Ni 的氧化物组成,其腐蚀行为应与二元 Cu-Ni 合金相似。由于内氧化膜中 Ag 粒子的存在使得三元合金的氧化膜比 Cu-Ni 二元合金更复杂。与文献^[10,11]所预言以及二元双相 Cu-Ag^[8]和 Ni-Ag 合金^[9]报道一致,Ag 在氧化膜中的粒子尺寸和空间分布与原始合金中 α 相分布相似。由此可见,诸如 Cu-Ni-Ag 合金这种由一种贵金属与完全互溶的两种活泼金属形成的三元合金的氧化行为应与如 Cu-Ag^[8]和 Ni-Ag^[9]合金等由不互溶活泼金属和贵金属形成的二元双相合金的腐蚀行为更为相似。

不同氧化温度下,合金的氧化速率比纯 Ni 要高得多,但只比纯 Cu 略高。根据最近对富 Cu 的 Cu-Ni 合金的研究,750℃、 1.013×10^5 Pa 的 O₂ 中 Cu-2Ni 和 Cu-5Ni 的腐蚀速率几乎与纯 Cu 一致,Cu-10Ni 和 Cu-15Ni 合金则比纯 Cu 的腐蚀速率略高^[7]。此前研究表明 Cu-10Ni 合金在 800℃ 的腐蚀速率略小于纯 Cu^[5]。文献^[6,7]给出了这种腐蚀速率的转变以及腐蚀速率偏离抛物线关系的原因。合金最终的氧化速率受制于诸多因素,如内层氧化膜中存在的大量孔洞,氧通过空隙向内的扩散速率以及膜中物质迁移速率等。

合金双相特征以及氧化膜中 Ag 粒子的存在使合金的氧化更为复杂。总之,Cu、Ni 和 Ag 形成的三元合金与纯 Cu 的氧化动力学相比并没有太大的变化,可合理地归结为 Cu 的氧化物构成氧化膜的主要组分。合金在 700℃ 氧化时出现了 Ni 的典型内氧化也与 Cu-Ni 合金在 800℃ 氧化时 Ni 从内氧化向外氧化转变的浓度约为 0.19(摩尔比)相符^[12]。

合金在 700℃ 氧化时,CuO 出现在 Cu₂O 层以下,即在氧压低于 CuO 平衡氧压处生成了稳定的 CuO。这种特殊的氧化膜结构可能源于 Ni 在两种 Cu 氧化物中具有不同的固溶度。在 900~1000℃ 时,Cu₂O 最多能溶解 0.2~0.3 mass% 的 Ni^[6],而 Ni 在 CuO 中的固溶度可达到 4.9at%^[5]。Ni 优先溶解于 CuO 而非 Cu₂O 中,会影响 CuO-Cu₂O 平衡氧压,式(1)为 CuO-Cu₂O 平衡常数表达式:

$$K = a_{CuO}^2 / [a_{Cu_2O} \cdot P_{O_2}^{1/2}] \quad (1)$$

式中 a_{CuO} 和 a_{Cu_2O} 分别为相应的含固溶 Ni 的 CuO 和 Cu₂O 的活度, K 为平衡常数。当 CuO 中无固溶 Ni 时, a_{CuO} 等于 1,当 CuO 中有固溶 Ni 时, a_{CuO} 小于 1。因此, Cu₂O/CuO 的平衡氧压随 Ni 固溶于 CuO 中而减小。尽管 Ni 在 CuO 中的固溶度还不得而知, Cu-Ni-O 三元相图能定性地预示这种影响。若忽略 NiO 在 CuO 中的固溶度,体系的等温相图如图 5

所示。图中 P₁, P₂, P₃, P₄ 分别为 Cu₂O-CuO, Cu₂O-NiO, Cu₂O-Cu, Ni-NiO 的平衡氧压, P^{*} 为气氛中的氧压。若考虑 NiO 在 CuO 中的固溶则会改变图 5 的上半部分,如图 6 所示,当 CuO 中固溶有足够的 Ni 时,CuO 在氧压介于 P₁ 和 P₂ 之间仍然稳定。合金的氧化膜结构与图 6 所示的扩散途径相符。几乎完全由 CuO 和 Cu₂O 组成的氧化膜外层对应于相图中最左边的扩散途径,然后沿 P^{*} 垂直到达介于 P₁ 和 P^{*} 之间的 Pⁱ 处。在该点时,扩散途径向右移动,穿过 NiO 和 CuO 稳定区,然后在氧压 P^{*} 处垂直通过平衡线向下移动,又到达 Cu₂O 稳定区。在氧化膜结构中 Cu₂O 和 NiO 的混合区可达到膜/合金界面,所以在 P^{*} 以下,扩散途径依然垂直向下。

该模型同样可解释为何在相同温度下形成选择性 NiO 外氧化膜的 Cu-80 mass % Ni 合金的氧化速率比纯 Ni 的氧化速率要大^[5]。即由于 NiO 外氧化膜中溶解有稳定的 CuO 所引起的。虽然 CuO 中晶格缺陷的特征及浓度还不确定^[6,13],但 CuO 中金属离子空穴浓度显然大于高温下晶格缺陷极小的 NiO^[13]中的缺陷浓度,Cu 在 NiO 中的固溶会增加

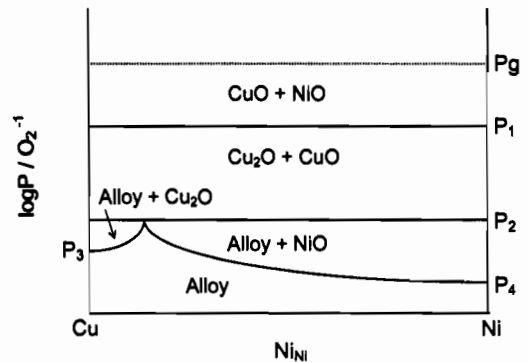


Fig.5 Schematic isothermal phase diagram for Cu-Ni-O system by neglecting effect of dissolution of nickel in CuO

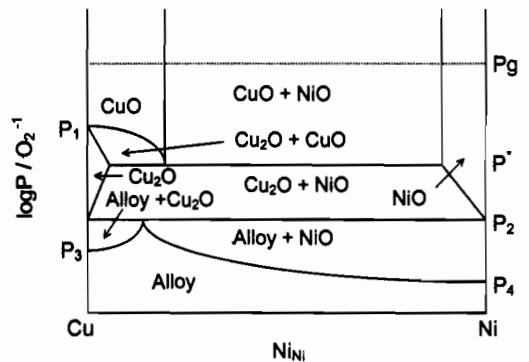


Fig.6 Schematic isothermal phase diagram for Cu-Ni-O system by considering effect of dissolution of nickel in CuO

其缺陷浓度^[14], 因而相应的 NiO 生长抛物线速率常数也会随之增大。

4 结论

含 Ni 和 Ag 分别为 15 mass% 的 Cu-Ni-Ag 合金在 600~700℃ 氧化时形成了由 Cu 和 Ni 的氧化物以及 Ag 组成的外氧化膜。合金的氧化动力学曲线较不规则, 但总的腐蚀速率与同温度下纯 Cu 的氧化速率相近。Ag 作为第二相粒子对合金的氧化动力学行为影响不大, 但能在很大程度上改变合金的氧化膜结构。700℃ 氧化时, 合金中 Ni 的浓度不足以避免内氧化, 并观察到 Ni 的内氧化。Ni 在 Cu₂O 和 CuO 中不同的固溶度使合金在氧压低于 CuO 平衡氧压的地方生成了稳定的 CuO。

参考文献:

[1] Massalski T B, Murry J L, Bennett L H, Baker H (Eds). Bina-

ry alloy phase diagrams, ASM, Metals Park, Ohio, 1986

- [2] Gesmundo F, Asmundis C, Merlo S. *Werkst Korros*, 1979, 30:114
- [3] Atkinson A, Taylor R I, Hughes A E. *High temperature corrosion*, Rapp R A (ed). NACE, Houston, 1983
- [4] Barin I. *Thermochemical data of pure substance*, VCH, Weinheim, Germany (1989)
- [5] Whittle D P, Wood G C. *Corr. Sci*, 1968, 8:289
- [6] Hausgrud R, Kofstad P. *Oxid Met.*, 1998, 50:189
- [7] Hausgrud R. *Oxid Met*, 1999, 52:427
- [8] Niu Y, Gesmundo F, Viani F, Wu W T. *Oxid Met*, 1997, 47:21
- [9] Zhao Z L, Niu Y, Gesmundo F, Wang C L. *Oxid Met*, 2000, in press
- [10] Gesmundo F, Viani F, Niu Y. *Oxid Met*, 1994, 42:409
- [11] Gesmundo F, Niu Y, Viani F. *Oxid Met*, 1995, 43:379
- [12] Gesmundo F, Niu Y. *Oxid Met*, 1998, 50:1
- [13] Kofstad P. *Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity of binary metal oxides*, Wiley-Interscience, New York, 1972
- [14] Whittle D P, Gesmundo F, Viani F. *Oxid Met*, 1981, 16:81