

紫铜表面渗铝层的高温抗氧化性能

王国凡, 苗磊, 罗辉, 张维义

(山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250101)

[摘要] 采用粉末包装法在紫铜表面渗铝。研究了紫铜和渗铝后的紫铜在空气中的高温氧化行为。用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 观察、分析了氧化膜的微观形貌和相组成, 并讨论其氧化机理。结果表明: 紫铜渗铝后不仅提高了高温抗氧化性能, 而且氧化行为及其氧化层的结构也发生了变化。未渗铝的紫铜试样 700℃ 氧化 100 h 后相组成为 Cu_2O 和 CuO , 而渗铝后试样表面优先形成 Al_2O_3 氧化膜。氧化动力学曲线为抛物线型。

[关键词] 紫铜; 渗铝层; 高温氧化; 氧化铝膜; 光学分析

[中图分类号] 174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)03-0019-03

Oxidation Resistance of Aluminized Layer on Red Copper at High Temperature

WANG Guo-fan, MIAO Lei, LUO Hui, ZHANG Wei-yi

(College of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

[Abstract] Red copper was aluminized by means of pack cementation. The oxidation behavior of red copper and aluminized copper in air at high temperature was investigated. The micromorphology and phase composition of the formed oxide scales were examined by SEM and XRD, and the oxidation mechanism was discussed. The results indicate that the oxidation resistance of Cu is significantly improved by aluminizing treatment. The oxidation behavior and the structure of the oxide scale were changed after red copper was aluminized, too. After oxidation at 700℃ for 100h, the formed oxide scale on red copper consists of Cu_2O , CuO and that on aluminized Cu is mainly composed of Al_2O_3 . The oxidation kinetic curves follow parabolic rate law.

[Key words] Red copper; Aluminized coating; High-temperature oxidation; Al_2O_3 scale; Optical analysis

0 引言

提高炼铁高炉用风口、炼钢用的结晶器、铸造用铜模、电阻焊用电极等零件的表面在高温环境下工作的抗氧化性能, 是提高其使用寿命的重要手段。铜在高温下容易氧化, 生成的氧化膜与铜基体的线膨胀系数相差较大, 结合力差而形成整片剥落, 使表面不断氧化导致零件失效。采用铜合金虽然可提高抗氧化性能, 但是 Cu 的电阻率、热阻率等对合金元素含量非常敏感, 合金化后导电、导热性明显下降^[1-3]。如果选用某种与氧结合能力大的元素, 能在表面形成致密、连续的氧化膜, 而表层下基体仍是紫铜, 这样就可以即不损坏紫铜本身的物理性能, 又可抑制或减少零件表层高温氧化损失^[4-5]。为此, 文中采用粉末包装法在紫铜上渗入铝元素, 并研究了其高温氧化行为。

1 试验材料与过程

试验所用材料为工业冷轧电极紫铜条, 牌号为 T₁。用机械切割将紫铜条加工成尺寸为 18mm × 10mm × 6mm 的试样, 并用

丙酮、砂纸清除表面的油污和氧化膜。渗剂中 Al_2O_3 粉和铝粉均为工业纯, 粒度在 100 ~ 130 目, 活化剂为 NH_4Cl 。将配置好的渗剂用机械搅拌方法混制均匀, 连同试样一起装入渗罐内, 装罐前将粉末、试样和渗罐烘干, 用黏土加水玻璃将渗罐周边密封, 放入 RX₃-高温箱式电阻炉中。渗层制备工艺见表 1。

表 1 渗层制备工艺
Table 1 The procedures of aluminizing

渗层	温度/℃	时间/h	渗剂
铝渗层	800	4	72% Al_2O_3 粉 + 26% 铝粉 + 2% NH_4Cl

试样经机械切割, 再用 XQ-2A 型镶样机镶样, 粗磨、精磨和抛光, 用氯化铁盐酸水溶液腐蚀后, 用光学显微镜观察显微组织, 用 JED-2300 能谱仪作成分分析。

紫铜试样和渗铝铜试样氧化试验在大气中用电阻炉加热方式进行。选择的温度范围是 400 ~ 700℃, 时间 100h。以 10h 为间隔, 用 TG328B 电光分析天平称量, 周期性测定试样的增重值, 标定氧化动力学曲线。用日本理学 Rigaku/Dmax2500 型 X 射线衍射仪检测试样表层的氧化相。最后在 JSM-6380LA 型扫描电子显微镜上观察氧化膜的形貌。

2 试验结果与讨论

2.1 渗层的组成及成分

紫铜渗入铝元素的机理是活化剂加热分解后与铝粉产生

[收稿日期] 2008-03-04

[基金项目] 山东省自然科学基金资助项目 (Y2005F18)

[作者简介] 王国凡 (1951-), 男, 河北曲阳人, 教授, 学士, 主要从事金属材料表面工程技术研究。

理化学反应,得到足够多的活性铝原子,吸附在工件表层,置换Cu原子或者占据空位,并随着时间的延长而不断扩散^[6]。图1为渗层的显微组织。从图1可看出,从左至右分别为Cu-Al合金层、扩散层和铜基体。在合金层中有30%左右的不规则、断续、分散的块状黑色析出物,对表面层成分分析其主要有Cu、Al、O元素,见图2。其中,黑色部位的主要成分质量分数为 $w(\text{Cu}) = 74.01\%$ 、 $w(\text{Al}) = 19.02\%$,白色部位为 $w(\text{Cu}) = 86.23\%$ 、 $w(\text{Al}) = 13.77\%$,扩散层为 $w(\text{Cu}) = 91.18\%$ 、 $w(\text{Al}) = 8.82\%$ 。结合Cu-Al二元相图和有关资料^[5,6]判定合金层为 $\alpha + \gamma_2$ 珠光体型组织结构。

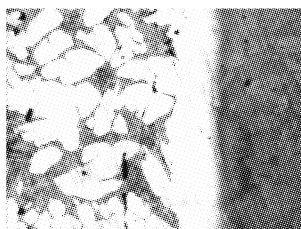


图1 渗Al层的显微组织 50×

Figure 1 Microstructure of aluminized layer 50×

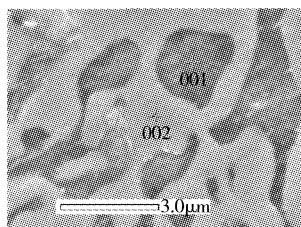


图2 渗Al层的成分

Figure 2 Components of aluminized layer

元素	能谱/keV	质量分数/%	
		001点	002点
O	0.525	6.97	—
Al	1.468	19.02	13.77
Cu	8.040	74.01	86.23

2.2 渗层的高温氧化行为

图3为紫铜及渗铝铜试样在不同温度下的氧化增重曲线。结果表明在同一温度下紫铜试样的氧化程度比渗铝铜试样大得多,渗铝铜试样则显示出较好的抗氧化性,且温度越高越显著。

紫铜及渗铝铜试样氧化(700℃×100h)后的表面形貌如图4所示,结合图5的XRD结果分析可知:紫铜氧化后试样表面主要是 Cu_2O ,另有少量的 CuO (见图5a);渗铝层经氧化后表面主要是 Al_2O_3 (见图5b),未见有Cu的氧化物出现。图4a为附着于紫铜试样上的氧化物,能够看出,紫铜的氧化物为疏松、厚大的片状,含有大量孔洞,相互交叉、层叠,联成一个整体,在试样表面整片剥落,导致新的基体金属暴露于大气中;图4b为渗铝铜试样上的 Al_2O_3 膜(裂纹由热应力引起,使渗铝层抗氧化性能有所降低),渗铝层高温氧化后,优先生成均匀致密的 Al_2O_3 膜,保护了铜基体,使得渗铝铜试样的高温抗氧化性能明显优于紫铜,这与图3得到的结果相吻合。

2.3 渗铝铜试样抗氧化性能优良的原因分析

铜和铝均属面心立方晶格的金属,铝的原子半径比铜大,固

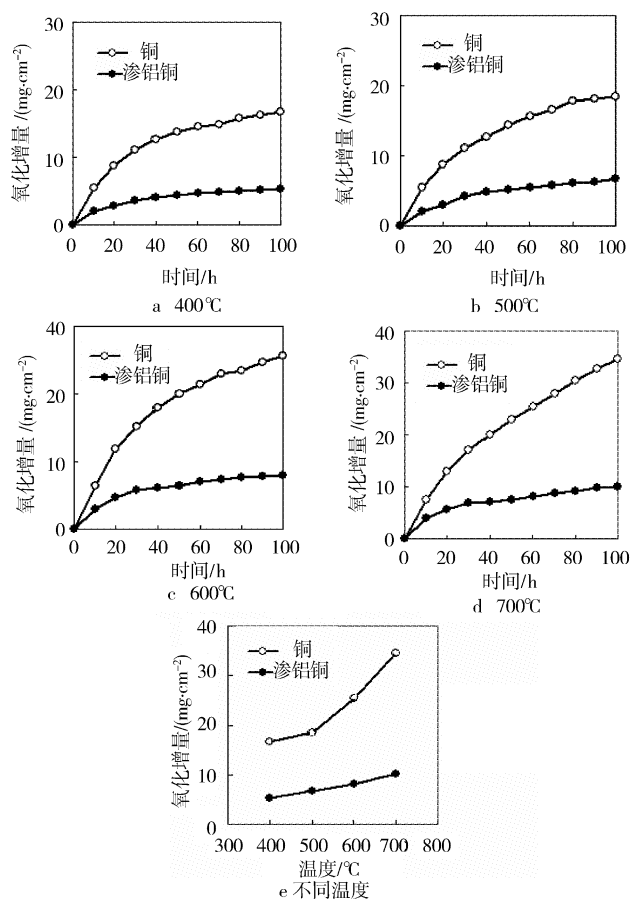


图3 试样在不同温度下的氧化增量

Figure 3 Mass gain of oxidation of specimens at different temperature

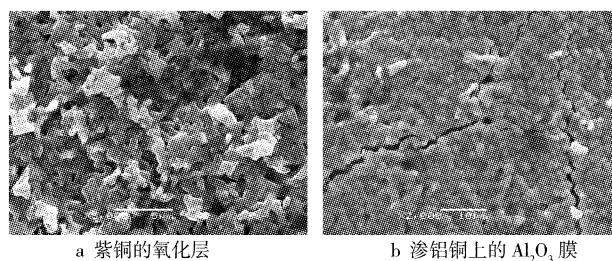


图4 紫铜与渗铝铜试样表面氧化膜的微观形貌

Figure 4 The microscopic morphology of oxide scale on both red copper and aluminized layer

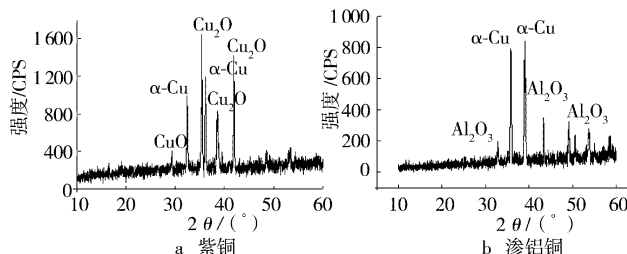


图5 试样700℃氧化100h的XRD图谱

Figure 5 XRD patterns of specimens oxidized at 700℃ for 100h

溶在铜中可提高铜的强度。在大气中,高温下铝与氧优先形成的 Al_2O_3 膜,熔点高(2050℃)、致密,可均匀地分布在基体表面,阻止氧继续通过氧化膜与金属基体接触氧化。

1) 从热力学角度分析,首先是氧化物标准生成自由能 ΔG^θ

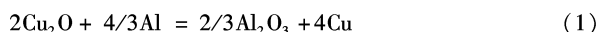
低的元素优先氧化,温度 T 和氧分压 P_{O_2} 是控制氧化物分解和形成的关键因素。由 ΔG^0-T 图可知, Al_2O_3 的分压比 Cu_2O 的要低得多。700℃ 时:

$$\Delta G_{Cu_2O}^0(T) = -172 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_{Al_2O_3}^0(T) = -928 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{得: } \Delta G^0 = -756 \text{ kJ/mol}$$

由此可知,高温氧化时, Al_2O_3 的 ΔG^0 值远低于铜氧化物的 ΔG^0 值,说明 Al_2O_3 的稳定性大大高于铜的氧化物,即铝原子与氧原子的结合力强于铜原子与氧原子的结合力,氧化时将优先生成 Al_2O_3 。根据选择氧化理论^[7],由于表层 Cu-Al 合金中有一定含量的 Cu,在氧化初期,生成 Al_2O_3 的同时也会生成一定体积分数的氧化铜,但是,随着时间的延长,最终可全部形成稳定的 Al_2O_3 膜,其反应式如下:



因为表面合金层中 Cu、Al 原子及相邻基体中的铜原子具有足够的扩散能力,温度越高,这个扩散就越容易实现,从而表现为表层的铝氧化与 Al_2O_3 的化学计量比完全一致,即表面的铜原子会完全被合金层中的铝原子所置换,X 射线衍射谱测定结果(图 4b)与理论分析是完全相吻合的。由于 Al_2O_3 氧化膜中 Al^{3+} 与 O^{2-} 的扩散速率相对较低, Al_2O_3 膜具有均匀性和稳定性,从而使表面形成 Al_2O_3 膜的 Cu-Al 合金层表现出良好的高温抗氧化能力。

2) 渗层中的含铝量是影响氧化速率的主要因素,渗层中 Al 浓度呈梯度分布,根据反应扩散原理,当扩散达到稳定时,位于氧化反应前沿体积单位 Adx 的溶质净增量为零,既扩散流入体积元的氧原子量 $D_0(C_s - C_0)/x \cdot Adt$ 等于该体积元内 Al 氧化反应消耗的氧量($\frac{2}{3}C_{Al}Adx$),即:

$$D_0 \frac{C_s - C_0}{x} Adt = \frac{2}{3} C_{Al} Adx \quad (2)$$

式中, D_0 为氧在氧化层中的扩散系数, C_s 是金属表面的含氧量, C_0 是氧化反应前沿的含氧量, x 是氧化深度, A 是扩散横截面积, C_{Al} 是氧化反应前沿位置的含铝量。

近似认为 C_0 等于 Al_2O_3 的分解压,即二者处于平衡状态时, $C_s \gg C_0$, 因此 $C_s - C_0 \approx C_s$, 经移项整理,两边积分可得:

$$x^2 = 3 \frac{C_s D_0}{C_{Al}} t \quad (3)$$

$$x = kt^{1/2}, \text{ 其中, } k^2 = 3C_s D_0 / C_{Al}$$

可见氧化层厚度与氧化时间呈抛物线关系。由于氧化层厚度与氧化增重成正比关系,所以渗层氧化增重与氧化时间满足抛物线规律。抛物线速度常数 k 与表面氧浓度 C_s 、氧在氧化层中的扩散系数 D_0 以及氧化反应前沿的 Al 含量有关。由于表面 Al 的浓度高且优先氧化,生成致密的 Al_2O_3 膜阻挡氧向内部扩散。氧在氧化层中的扩散速度减小使得 k 减小,由公式(3)可知, Cu-Al 合金层氧化层深度即氧化增重显著降低。分析表明: 渗层中的含铝量是影响氧化速度的一个主要因素,紫铜渗铝后

改变了原紫铜氧化层的相结构,提高了铜表面的抗氧化性能。

3) 从界面结合力分析, Pilling-Bedworth 原理指出,保持氧化膜完整性的必要条件是所生成氧化物的体积必须大于所用去金属的体积,同时当 $PBR \gg 1$, 由于体积比过大,氧化膜内应力大,当应力超过了氧化膜的结合强度,氧化膜开裂与剥落,剥落处露出金属表面,因此,这类金属不具有保护性,特别是在循环氧化条件下^[8]; 当 $PBR \geq 1$, 可形成完整致密的具有保护性的氧化膜。 Cu_2O 与 CuO 的 PBR 值分别为 1.67 和 1.72 比较大,使抛物线规律遭到破坏,氧化膜不断地脱落、产生,在图 3 中可以看出氧化后的质量增加与时间基本成线性关系。而 Al_2O_3 的 PBR 值为 1.28, 与基体的结合较好,从而很好地保护了基体,随时间的变化氧化缓慢(见图 3)。

3 结 论

1) 紫铜渗铝后可改善铜的高温抗氧化性能,其原因在于 Al_2O_3 的生成自由能远低于 Cu_2O 的生成自由能,在 700℃ 时,表面 Al 原子优先氧化形成致密的 Al_2O_3 膜,显著降低氧化膜生长速度。

2) Cu-Al 合金层的氧化增重与时间满足抛物线规律。由 $k^2 = 3C_s D_0 / C_{Al}$ 可知,提高渗层铝的浓度 C_{Al} 是降低抛物线速度常数 k 的主要途径。

3) 紫铜试样表面氧化膜 PBR 值大,内应力大,易从基体上脱落;而渗铝铜试样生成的 Al_2O_3 氧化膜 PBR 值接近 1,与基体结合强度高。

[参 考 文 献]

- [1] 朱祖芳. 有色金属的耐腐蚀性及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 136-138
- [2] Nagarjuna S, Balasubramanian K, Sarma D S. Effect of Ti additions on the electrical resistivity of copper [J]. Mater Sci. Eng., 1997, A225: 118-124
- [3] Meaden G T. Electrical Resistance of Metals[M]. New York: Plenum Press, 1965. 112-113
- [4] 徐金文. 纯铜渗铝工艺及渗铝铜耐蚀性能的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005. 4-5
- [5] Tortorelli P F, Pint B A, Wright I G. High temperature corrosion behavior of iron-aluminide alloys and coatings [J]. NASA, 1998, 10 (37): 24-37
- [6] 王国凡, 汤爱君, 罗辉, 等. 紫铜表面 Fe-Al 共渗强化研究[J]. 热加工工艺, 2007, 36(9): 1-4
- [7] 袁庆龙. 纯铜等离子渗钛层的高温氧化[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 101-105
- [8] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 19-21