

# 基于团簇模型设计的 Cu-Cu<sub>12</sub>-[M<sub>x/(12+x)</sub>Ni<sub>12/(12+x)</sub>]<sub>5</sub> (M = Si, Cr, Cr+Fe) 合金抗高温氧化研究\*

李晓娜<sup>1)2)†</sup> 郑月红<sup>1)</sup> 李震<sup>3)</sup> 王苗<sup>1)</sup> 张坤<sup>1)</sup> 董闯<sup>1)2)</sup>

1) (大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2) (大连理工常州研究院有限公司, 常州 213164)

3) (大连理工大学机械工程学院, 大连 116024)

(2013年9月7日收到; 2013年9月27日收到修改稿)

文章在稳定固溶体团簇模型的指导下, 对白铜合金进行微合金化, 将Cu元素在合金中的含量固定为72.22 at.%, 改变Ni与M (M为Si, Cr, Cr+Fe)的比例, 设计了系列合金成分, 并对其抗高温氧化性能及其机制进行了研究. 同时加入基体中的Ni-Si元素可以从两方面提高合金的抗氧化性能: 以团簇形式加入, 形成稳定固溶体结构, 可以降低Cu-Ni-Si合金的化学反应活性; Si/Ni比增大后, 合金在少量固溶的基础上能析出抗氧化性能优于基体的析出相, 且析出越多, 抗高温氧化性能越好. 所以其抗氧化能力的来源并不是形成致密Si氧化物薄膜. Ni-Cr的同时加入可以明显抑制Cu合金在800 °C以下的中温氧化, 但其抗高温氧化能力主要与外氧化层中是否形成连续的Cr氧化层有关, 因而该系列合金的抗高温氧化能力与Cr/Ni比有密切联系, 合理选择团簇内Cr/Ni比例, 才能够提高Cu合金的抗高温氧化能力. 第四组元Fe和第三组元Cr相比较, 不能够起到优先氧化、生成保护性氧化皮的作用, 所以Cr, Fe同时添加只能抑制Cu在800 °C以下的中温氧化, 却不能够提高Cu合金的抗高温氧化能力.

**关键词:** 铜合金, 氧化, 团簇加连接原子模型, 扫描电子显微镜

**PACS:** 81.05.Bx, 81.65.Mq, 61.50.Ah, 68.37.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.63.028102

## 1 引言

铜合金中, 白铜因耐蚀性优异, 机械性能好, 广泛应用于造船、石油、化工、建筑、电力、精密仪表、医疗器械、乐器制作等领域. 某些白铜还有特殊的电学性能, 可制作电阻元件、热电偶材料和补偿导线<sup>[1]</sup>. 白铜是以镍为主要元素的铜合金, 镍含量大约在10 wt.%—30 wt.% (10.74 at.%—31.69 at.%)之间, 其中B30即Cu<sub>70 wt.%</sub>Ni<sub>30 wt.%</sub> (Cu<sub>68.31 at.%</sub>Ni<sub>31.69 at.%</sub>)在白铜中耐蚀性最强, 但价格较贵. 通常在白铜中还添加适量的锰、铁、锌等

元素用以制备锰白铜、铁白铜、锌白铜等复杂白铜, 从而达到提高白铜使用性能和降低成本的目的. 铁白铜中, 铁的加入量不超过2 wt.%可以防腐蚀开裂, 对提高抗流动海水腐蚀的能力特别有效<sup>[2]</sup>; 锰白铜具有低的电阻温度系数, 可在较宽的温度范围内使用, 耐腐蚀性好, 还具有良好的加工性能<sup>[3-5]</sup>; 锌能大量固溶于铜镍之中, 产生固溶强化作用, 且锌白铜抗腐蚀良好<sup>[2]</sup>.

由上可知, 耐蚀性是白铜合金的一项重要性能, 而耐蚀性不仅包括上面提到的抗海水腐蚀的能力, 还包括抗高温氧化等方面. 如Beck<sup>[6]</sup>认为Cu-Ni-Fe合金有望作为电解Al的阳极, 与其他电

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51271045) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK20131138) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: [lixiaona@dlut.edu.cn](mailto:lixiaona@dlut.edu.cn)

极材料相比, 金属电极具有良好的导电导热性能, 但是在高温和氧化性液体中的抗氧化性却比较差, 因此当电极在 700 °C 以上温度服役时, 其抗氧化性能就显得尤为重要; 另外 Cu-Ni-*M* (*M* = Si, Sn 等) 合金可作为集成电路引线框架的理想材料, 而引线框架材料应具备导电导热好、较高的强度和硬度以及优良的耐热性和抗氧化性等特点 [7,8]. 因此这些材料在实际应用时, 其抗氧化性能也是应该关注的性能.

改善合金抗氧化性能的方法之一通常是向金属中加入适量的氧化物薄膜形成元, 如 Al, Cr 和 Si 等, 其抗氧化性能取决于添加元素在合金表面形成稳定的、具有保护性的且生长速度慢的氧化膜 (如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 等) [9-12]. 实验证明, 高 Al 含量的合金容易形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜, 向军淮等 [9] 在三元 Cu-10Ni-5Al 合金 900 °C 氧化时, 发现的确可以形成保护性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 但在此温度下, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层并不是完整的氧化膜, 缺陷较多, 由于生长应力的作用, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜容易破裂. 曹中秋等 [10] 的研究表明, 在 700 °C 氧化时, Cu-20Ni-20Cr 合金表面或内部均没有形成连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜, 而是形成了含有所有组元氧化物及它们的复合氧化物的复杂氧化膜结构; 而在研究 Cu-60Ni-20Cr 合金氧化时, 发现单相时表面形成了连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外氧化膜, 双相时合金表面形成了复杂的外氧化膜且发生了合金与氧化物共存的混合内氧化, 且合金内部也形成薄且连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 抑制了合金的进一步氧化 [11]. 说明 Cr 添加后, 能否形成连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层与合金的相组成也有关. 而 Cu-Ni-Si 系列合金一般用作引线框架材料, 在现有的文献中研究比较多的是其电阻率和强度、热处理对该系列合金相组成与缺陷演变的影响, 而鲜有其抗氧化方面的研究报道 [13-15]. 综上所述, 采用添加元素的方法提高合金抗氧化性能时, 关注的是合金元素能否形成具有保护性的氧化膜, 且添加元素的含量都比较大, 合金相组成复杂, 所以抗氧化机制仍然比较模糊. 另外在确定抗氧化 Cu 合金成分时缺乏理论的指导. 所以本文在白铜合金的基础上, 利用稳定固溶体团簇模型进行微合金化设计, 研究不同的抗氧化元素添加对 Cu-Ni-*M* 合金抗氧化性能的影响及其抗氧化机制. 虽然团簇理论已成功用于寻找非晶形成能力很强的合金体系, 或者具有高强度、热稳定性好等优异性能的材料 [16-20]. 但是将团簇理论运用于设计抗高温氧化性能的 Cu

合金还属首次.

根据董闯等提出的描述复杂合金相结构的“团簇加连接原子”模型, 将面心立方 (FCC) 结构的 Cu 理解为: 以 1 个 Cu 原子为中心, 与其第一邻近的 12 个 Cu 原子围绕成立方八面体组成基础团簇, 团簇间由 1, 3 或 5 个 Cu 原子相连接, 团簇式为 (Cu-Cu<sub>12</sub>)-Cu<sub>13or5</sub> 此时的 Cu 原子在局域上便分为基础团簇和连接原子两部分 [21-24], 用其他元素替换连接原子或基础团簇中心原子的方式, 可实现合金元素的添加. 如用 [M<sub>1</sub>Ni<sub>12</sub>] 团簇来替换 (Cu-Cu<sub>12</sub>)-Cu<sub>5</sub> 中的连接原子, 形成 (Cu-Cu<sub>12</sub>)-[M<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub> 结构. 这样选择替代元素及其比例是源于近期在 Cu-Ni-*M* 固溶体合金体系中的研究结果, 难溶元素 *M* 可以通过第二组元 Ni 的作用带入 Cu 晶格中. 为了得到最大的稳定性, 添加 *M* 元素与 Ni 的原子个数比应该为 1/12, *M* 是与 Cu 为相对正混合焓、与 Ni 为相对负混合焓的过渡族金属元素 [25], 作为合金近程有序局域结构的理想情形, 存在以 *M* 原子为中心, 以 Ni 原子为第一邻近的 M<sub>1</sub>Ni<sub>12</sub> 立方八面体原子团簇, 分散到 Cu 基体中形成稳定固溶体合金, 成分式描述为 [M<sub>1</sub>Ni<sub>12</sub>]Cu<sub>*x*</sub> [26]. 而前面提到的 Al, Cr, Si 元素添加到 Cu 合金中时, 均有在 Cu 表面形成保护性氧化膜的潜力, 因此本文选取 Cr, Si 两元素作为抗氧化元素进行 Cu 合金成分设计; 另外 Fe 与 Cr 在元素周期表较为相近, 具有类似的金属性质, 因此我们还选取了 Fe 作为添加元素, 旨在利用 Ni 将抗氧化元素 Si, Cr 和 Fe 带入 Cu 晶格中形成 (Cu-Cu<sub>12</sub>)-[M<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub> 结构, 得到纯固溶状态的 Cu-Ni-*M* 合金. 进一步地, 如果改变 [M<sub>1</sub>Ni<sub>12</sub>] 团簇中元素 *M* 与 Ni 的比例, 使之大于团簇的最佳配比 (1 : 12) 时, 将会促使 *M* 的析出. 这时团簇成分式可表达为: Cu-Cu<sub>12</sub>-[M<sub>*x*/(12+*x*)</sub>Ni<sub>12/(12+*x*)</sub>]<sub>5</sub>, *x* = 1, 2, 4, 6, 8 或 10. 基于合金元素 *M* 与 Ni 或 Cu 的混合焓状况, *M* 可能以化合物或单质形式析出, 所以改变 *M* 与 Ni 的比例可以实现对抗氧化元素固溶和析出状况的控制. 另外, 形成 Cu-Cu<sub>12</sub>-[M<sub>*x*/(12+*x*)</sub>Ni<sub>12/(12+*x*)</sub>]<sub>5</sub> 结构时 Cu 元素在合金中的含量固定为 72.22 at.%, 最接近耐蚀性好的白铜 (B30) 中的铜含量, 进一步改变 *x* = 1, 2, 4, 6, 8 或 10 的条件下, 即可实现在白铜合金的基础上进行固溶和析出可控的微合金化研究.

本文设计了 Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>*x*/(12+*x*)</sub>Ni<sub>12/(12+*x*)</sub>]<sub>5</sub>, Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>*x*/(12+*x*)</sub>Ni<sub>12/(12+*x*)</sub>]<sub>5</sub>, Cu-Cu<sub>12</sub>-[(Cr<sub>0.5</sub>

$\text{Fe}_{0.5}x/(12+x) \text{Ni}_{12/(12+x)}]_5$  三个系列的Cu合金, 其成分分别列于表1中. 研究抗氧化元素Si, Cr 以及Fe在固溶态和析出态对合金抗氧化性能的影响.

此外, 本实验还配置了二元铜镍合金Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>、性能较好的白铜B30及纯Cu作为参比样品进行实验对比研究.

表1 参比样品与基于团簇模型设计的Cu-Cu<sub>12</sub>-[M<sub>x/(12+x)</sub>Ni<sub>12/(12+x)</sub>]<sub>5</sub> (M = Si, Cr, Cr+Fe) 体系合金成分

样品类型	M/Ni	团簇式	成分/at.%		
			Cu	M	Ni
Cu	—	—	100	—	—
B30	—	—	68.31	—	31.69
Cu-Ni	—	Cu-Cu <sub>12</sub> -Ni <sub>5</sub>	72.22	—	27.78
Cu-Ni-Si	1 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>1/13</sub> Ni <sub>12/13</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	2.14	25.64
	2 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>2/14</sub> Ni <sub>12/14</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	3.97	23.81
	4 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>4/16</sub> Ni <sub>12/16</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	6.95	20.83
	6 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>6/18</sub> Ni <sub>12/18</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	9.26	18.52
	8 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>8/20</sub> Ni <sub>12/20</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	11.11	16.67
Cu-Ni-Cr	10 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>10/22</sub> Ni <sub>12/22</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	12.63	15.15
	1 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>1/13</sub> Ni <sub>12/13</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	2.14	25.64
	2 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>2/14</sub> Ni <sub>12/14</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	3.97	23.81
	4 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>4/16</sub> Ni <sub>12/16</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	6.95	20.83
	6 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>6/18</sub> Ni <sub>12/18</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	9.26	18.52
Cu-Ni-(Cr+Fe)	8 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>8/20</sub> Ni <sub>12/20</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	11.11	16.67
	1 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>1/13</sub> Ni <sub>12/13</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	1.07+1.07	25.64
	2 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>2/14</sub> Ni <sub>12/14</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	1.985+1.985	23.81
	4 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>4/16</sub> Ni <sub>12/16</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	3.475+3.475	20.83
	6 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>6/18</sub> Ni <sub>12/18</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	4.63+4.63	18.52
	8 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>8/20</sub> Ni <sub>12/20</sub> ] <sub>5</sub>	72.22	5.555+5.555	16.67

## 2 实验方法

使用纯度为99.99 wt.% 的Cu, 99.99 wt.% 的Ni, 99.999 wt.% 的Si, 99.9 wt.% 的Cr 和99.99 wt.% 的Fe, 按照表1所示的成分配料(包括参照样品), 然后在氩气保护下采用非自耗电弧熔炼炉熔炼合金, 最后用铜模吸铸得到直径为6 mm 的合金棒.

将制备好的合金棒加工为 $\phi 5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的圆柱, 利用配有差热分析功能(DTA)的热重分析仪(瑞士METTLER TOLEDO, TGA/SDTA851e型) 测量纯CuCu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>, 白铜 B30 (Cu<sub>68.31 at.%</sub>Ni<sub>31.69 at.%</sub>) 与Cu-Cu<sub>12</sub>-[M<sub>x/(12+x)</sub> Ni<sub>12/(12+x)</sub>]<sub>5</sub> (M = Si, Cr, Cr+Fe)

系列合金在 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  空气环境中由50 °C 升温到1000 °C 过程中的重量变化, 升温速率为10 °C/min. 采用BRUKER D8 FOCUS型X射线衍射仪(XRD, Cu靶K $\alpha$ 辐射, 入射波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )分析样品氧化后的相结构, 采用德国Zeiss, SUPRA55型扫描电子显微镜(SEM)对样品进行形貌与能谱分析.

## 3 实验结果分析

### 3.1 氧化动力学曲线分析

图1是参比样品纯Cu, Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>, 白铜B30与Cu-Cu<sub>12</sub>-[M<sub>x/(12+x)</sub>Ni<sub>12/(12+x)</sub>]<sub>5</sub> (M = Si, Cr, Cr + Fe)系合金不同温度的单位面积增重平方曲线. 由图可知Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub> 和白铜B30的线型基本

重合,说明两者在氧化过程中增重相当,氧化性能一致.从增重趋势与温度的关系来看,三个参比样品在低于850 °C时,增重都比较小,此阶段纯铜的增重略高于另外两个样品.在高于850 °C时,三个参比样品的增重迅速增加,此阶段Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>和白铜B30的增重明显高于纯铜,即在Cu中仅添加Ni时,合金的抗高温性能不理想.

由图1(a)可知,Cu-Ni-Si系合金的总增重都明显低于纯Cu样品和二元Cu-Ni合金;并且随着合金中Si/Ni比的增大,氧化后的增重在明显减小,因此,Ni和Si同时加入对提高Cu及Cu-Ni二元合金的抗氧化能力有明显作用.Cu-Ni-Si系列合金样品的氧化过程也明显分为两段,前一段相对较慢,后一段则稍快,能够观察到低速氧化向高速氧化转变温度.随着Si/Ni比的增大,开始氧化温度和氧化速率变化温度与参比样品相比均在逐渐向右移动,说明Ni-Si的加入可以在一定程度上抑制Cu的中高温氧化,并延迟高速氧化阶段,在Si/Ni比为8/12,10/12时(样品Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>8/20</sub>Ni<sub>12/20</sub>]<sub>5</sub>,Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>10/22</sub>Ni<sub>12/22</sub>]<sub>5</sub>),甚至没有观察到高速氧化阶段.

图1(b)显示Ni-Cr的加入可以明显抑制Cu在800 °C以下的中温氧化,但Cu-Ni-Cr合金的抗高温氧化性能与Cr/Ni比有密切联系,当Cr/Ni比为1/12,2/12时氧化增重与Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>和白铜B30相当,没有提高白铜的抗高温氧化性能;而Cr/Ni比为4/12,6/12,8/12的样品在整个氧化过程中增重都小于参比样品,并延迟高速氧化阶段,说明Cr含量增加到一定程度时才会明显提高抗高温氧化性能.由此可知合理选择团簇内Cr/Ni比例是尤为重要的.

图1(c)所示Cu-Ni-(Cr+Fe)系合金的氧化结果显示:该系列合金的氧化增重曲线与Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>和白铜B30的增重曲线相似,即第四组元Fe添加后,合金在850 °C以下时氧化较缓,但该系列合金进入快速氧化阶段后,增重急剧,个别样品的增重甚至超过Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>和白铜B30.说明同时添加Cr和Fe,未能起到提高白铜合金的抗高温氧化的能力.

Cu和富Cu合金的氧化过程属于扩散型氧化,是一个热激活过程其氧化温度与氧化速率常数的关系,可用如下的关系体现<sup>[27]</sup>:

$$K_p = K_0 \exp \left[ -\frac{E}{RT} \right],$$

$K_p$ 是氧化速率常数, $K_0$ 是指数前的常数, $E$ 是激活能, $R$ 是气体常数, $T$ 是温度.图2是参比样品纯Cu,Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>,白铜B30与Cu-Cu<sub>12</sub>[ $M_{x/(12+x)}$ Ni<sub>12/(12+x)</sub>]<sub>5</sub>( $M = \text{Si, Cr, Cr+Fe}$ )系合金 $\ln K_p$ 与温度的函数关系, $\ln K_p$ 对应氧化增重速率.由图2计算的激活能和氧化速率转变温度结果列在表2中.Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>和白铜B30在高温阶段的氧化速率比Cu高,850 °C以下的氧化速率比Cu低,且低温阶段的激活能比Cu要高很多,即Cu-Ni合金较纯Cu抗中温氧化性能好.

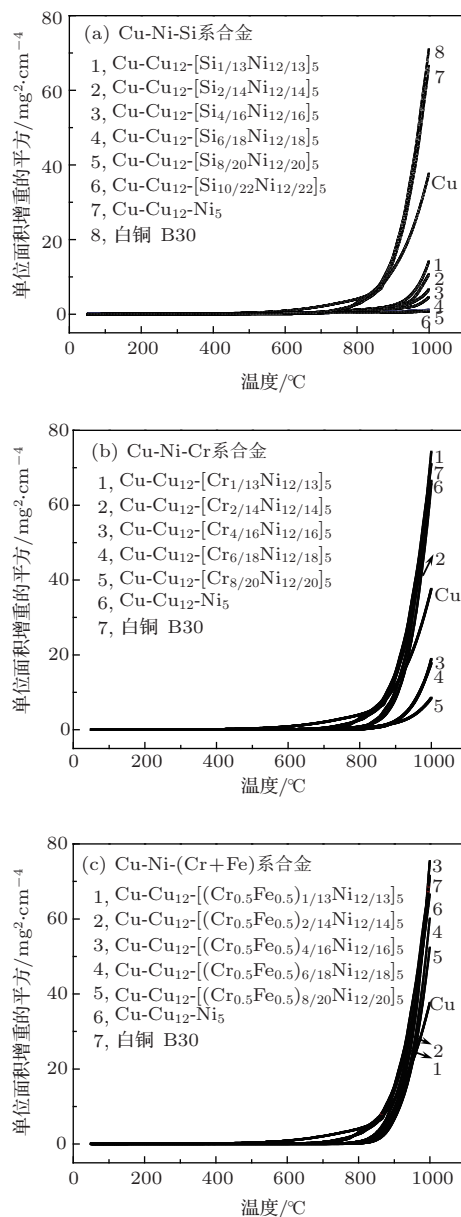


图1 参比样品纯Cu,Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>,白铜B30与Cu-Cu<sub>12</sub>-[ $M_{x/(12+x)}$ Ni<sub>12/(12+x)</sub>]<sub>5</sub>( $M = \text{Si, Cr, Cr+Fe}$ )系合金不同温度的单位面积增重平方曲线 (a) Cu-Ni-Si系列;(b) Cu-Ni-Cr系列;(c) Cu-Ni-(Cr+Fe)系列

由2(a)可知, Cu-Ni-Si合金的氧化速率在整个氧化过程都比参比样品低, 氧化速率转变温度较参比样品有明显提高, 且氧化激活能计算结果也验证了合金在低速和高速氧化阶段都比Cu激活能高, 证明Cu-Ni-Si合金较纯Cu抗氧化. 图2(b)则显示Cu-Ni-Cr系合金在中温阶段的氧化速率都比参比样品要低, 但高温阶段的氧化速率与Cr含量有关, 即Cr/Ni比1/12, 2/12时, 氧化速率比Cu高; Cr/Ni比为4/12, 6/12, 8/12时, 氧化速率比Cu低. 但整体上随着Cr/Ni比的增大, 氧化速率呈现减小的趋势. 而合金氧化激活能普遍高于纯Cu, 较为明显的是中温阶段. 图2(c)表明Cu-Ni-(Cr+Fe)系合金在中温阶段的氧化速率都比参比样品要低, 但高温阶段的氧化速率却与参比样品相当. 该系列合金氧化激活能普遍高于纯Cu, 尤其是在中温阶段更为明显, 所以加入合金元素能够抑制中温氧化. 由此可知Cu中添加Ni, Ni-Si, Ni-Cr和Ni-(Cr+Fe)时, 激活能都有变大的趋势, 尤其是在中温阶段的激活能增大, 氧化开动难度增大, 所以增重都较Cu小, 而在高温阶段, 激活能也较纯铜大, 但是合金样品氧化皮附着性较差, 甚至完全剥落, 从而加剧氧化, 另外高温使合金中相结构更加复杂, 各相氧化难易都会影响增重结果, 所以还需对参比样品和合金氧化后的结构进行分析.

综上可知在,  $\text{Cu-Cu}_{12}[\text{M}_x/(12+x)\text{Ni}_{12}/(12+x)]_5$  ( $M = \text{Si}, \text{Cr}, \text{Cr+Fe}$ ) 系合金中, 由于M元素的添加, 抑制中温氧化效果明显, 但是M元素种类的不同及其添加含量的差异, 对合金的抗高温氧化性能影响颇大.

当M为Si时, 可以推迟高温氧化, 且整个过程的氧化速率都比参比样品小, 随着合金中Si/Ni比的增加, 氧化后的增重程度在逐渐减小, 表现出越来越好的抗氧化性能.

当M为Cr时, 整体氧化速率较添加Si时大, 所以抗氧化效果没有加Si好. Cr的加入对氧化速率转变温度的推迟不大, 且Cr含量与抗高温氧化能力密切相关: Cr/Ni比为1/12, 2/12时其氧化行为与参比白铜样品类似, 没有明显提高; 而Cr/Ni比为4/12, 6/12, 8/12的样品可抑制Cu的高温氧化, 并延迟高速氧化阶段.

当M为Cr加Fe时, 高温氧化行为与参比白铜样品类似, 未能起到改善白铜的抗高温氧化性能.

由此可见, 在研究Cu合金抗氧化性能时, 添加元素选择及添加的含量是尤为重要的. 综合以上三

个体系的抗氧化结果可知, 添加Si表现出较好的抗氧化性能, 添加Cr次之, 而同时添加Cr和Fe完全起不到抗高温氧化的作用.

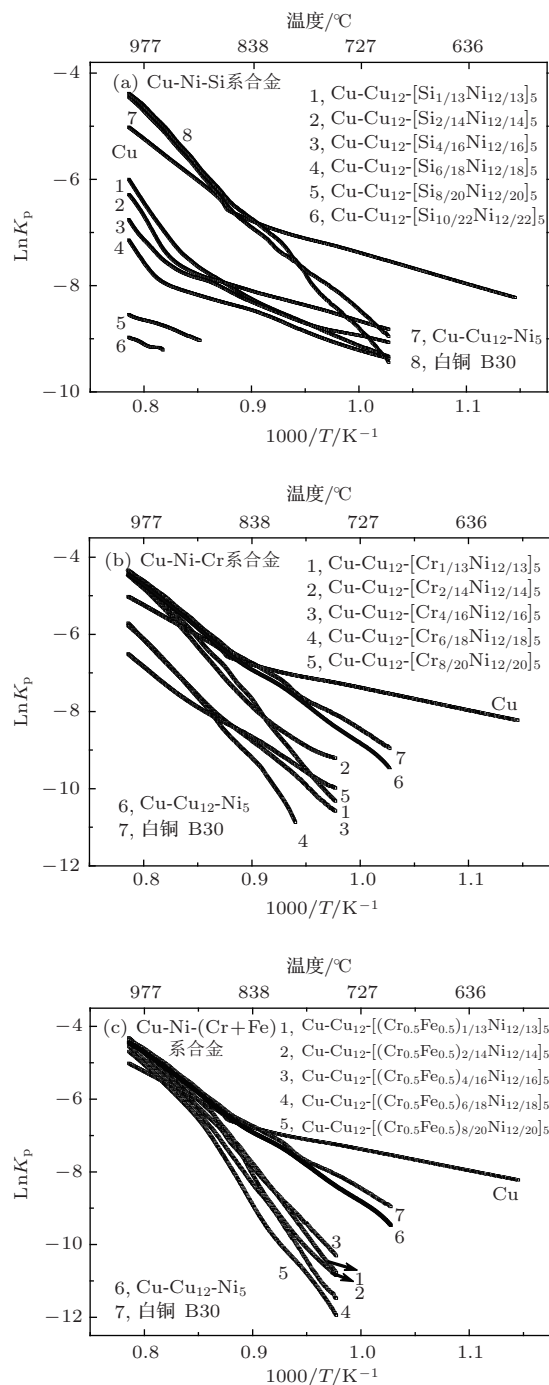


图2 参比样品纯Cu,  $\text{Cu-Cu}_{12}\text{-Ni}_5$ , 白铜B30与 $\text{Cu-Cu}_{12}[\text{M}_x/(12+x)\text{Ni}_{12}/(12+x)]_5$  ( $M = \text{Si}, \text{Cr}, \text{Cr+Fe}$ ) 系合金氧化速率常数与温度的函数关系 (a) Cu-Ni-Si系列; (b) Cu-Ni-Cr系列; (c) Cu-Ni-(Cr+Fe)系列

### 3.2 SEM镜和XRD分析

为了详细了解不同添加元素对合金抗氧化性能影响, 采用SEM对部分样品氧化后的微观结构

进行了分析. 由于参比样品 Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub> 和白铜 B30 氧化动力学曲线基本一样, 只需选择白铜 B30 样品进行扫描电镜分析. 图 3 给出了该样品的截面背散射电子像及氧化后的宏观形貌像 (右下角所示). 宏观形貌显示, 外氧化层脱落严重, 因此 SEM 截面观察时只剩下约 7 μm 内氧化层. 而内氧化层是合金在高温氧化过程中除了形成表面氧化物以外, O 可能溶解并扩散进入合金内部, 与合金中较活泼的组元发生反应而形成颗粒状氧化物沉积在合金内部<sup>[28]</sup>. 由图可知颜色较深的岛状内氧化物都位于基体最顶端, 经能谱确定, 内氧化物为 NiO.

### 3.2.1 Cu-Ni-Si 系合金

Cu-Ni-Si 系合金中选择了 Si/Ni 比为 1/12, 2/12 和 8/12 的样品进行了分析, 如图 4. 该系列各样品的氧化皮都完整地包覆在样品表面, 如图 4(a) 左下角的宏观形貌所示. 从基体看, Si/Ni 比为

1/12 时, 样品的基体呈固溶状态, 没有 Ni-Si 析出相生成, 这与成分设计思路相符合. 当 Si 的含量大于 [Si<sub>1</sub>Ni<sub>12</sub>] 团簇的最佳配比 1/12 时, 将会促使 Si 和 Ni 以化合物的形式析出: 图 4(b) 显示 Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>2/14</sub>Ni<sub>12/14</sub>]<sub>5</sub> 合金基体确实有析出相生成, 结合能谱点分析可知, 析出相成分为 Ni<sub>2</sub>Si; 图 4(c) 显示 Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>8/20</sub>Ni<sub>12/20</sub>]<sub>5</sub> 合金基体析出相成分为 Ni<sub>45</sub>%Cu<sub>27</sub>%Si<sub>28</sub>% (原子百分比), 针对此析出相进行合金氧化后的 XRD 分析 (如图 5 所示), 确定该相为 Ni<sub>2</sub>Si 型化合物. 析出相中存在 Cu 的原因在于 Si 与 Ni 和 Cu 之间都是强烈的负混合焓 (分别为 -40 kJ/mol, -19 kJ/mol), 它会与 Ni 形成二元化合物的形式析出, 随着 Cu-Ni-Si 系合金中 Si/Ni 比的增大, Ni 的含量逐渐减少, 析出硅化物中缺少的 Ni 逐渐由 Cu 填补, 所以析出相中 Cu 的含量是随 Si/Ni 比的增大而增加的.

表 2 参比样品纯 Cu, Cu-Cu<sub>12</sub>-Ni<sub>5</sub>, 白铜 B30 与 Cu-Cu<sub>12</sub>-[M<sub>x/(12+x)</sub>Ni<sub>12/(12+x)</sub>]<sub>5</sub> (M = Si, Cr, Cr+Fe) 系合金氧化激活能和氧化速率转变温度

样品类型	M/Ni (M = Si, Cr, Cr+Fe)	团簇式	高速氧化阶段	低速氧化阶段	氧化速率
			E <sub>1</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>	E <sub>2</sub> /kJ·mol <sup>-1</sup>	转变温度/°C
Cu	—	—	135	49	850
Cu-Ni	—	Cu-Cu <sub>12</sub> -Ni <sub>5</sub>	186	143	850
B30	—	—	187	162	850
Cu-Ni-Si	1 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>1/13</sub> Ni <sub>12/13</sub> ] <sub>5</sub>	229	80	900
	2 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>2/14</sub> Ni <sub>12/14</sub> ] <sub>5</sub>	270	50	925
	4 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>4/16</sub> Ni <sub>12/16</sub> ] <sub>5</sub>	180	60	925
	6 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>6/18</sub> Ni <sub>12/18</sub> ] <sub>5</sub>	220	57	950
	8 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>8/20</sub> Ni <sub>12/20</sub> ] <sub>5</sub>	—	58	—
	10 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Si <sub>10/22</sub> Ni <sub>12/22</sub> ] <sub>5</sub>	—	61	—
Cu-Ni-Cr	1 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>1/13</sub> Ni <sub>12/13</sub> ] <sub>5</sub>	239	289	850
	2 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>2/14</sub> Ni <sub>12/14</sub> ] <sub>5</sub>	254	168	850
	4 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>4/16</sub> Ni <sub>12/16</sub> ] <sub>5</sub>	240	190	900
	6 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>6/18</sub> Ni <sub>12/18</sub> ] <sub>5</sub>	240	279	900
	8 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[Cr <sub>8/20</sub> Ni <sub>12/20</sub> ] <sub>5</sub>	179	140	900
	Cu-Ni-(Cr+Fe)	1 : 12	Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>1/13</sub> Ni <sub>12/13</sub> ] <sub>5</sub>	248	321
2 : 12		Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>2/14</sub> Ni <sub>12/14</sub> ] <sub>5</sub>	245	324	850
4 : 12		Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>4/16</sub> Ni <sub>12/16</sub> ] <sub>5</sub>	227	275	850
6 : 12		Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>6/18</sub> Ni <sub>12/18</sub> ] <sub>5</sub>	252	347	850
8 : 12		Cu-Cu <sub>12</sub> -[(Cr <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> ) <sub>8/20</sub> Ni <sub>12/20</sub> ] <sub>5</sub>	265	335	850

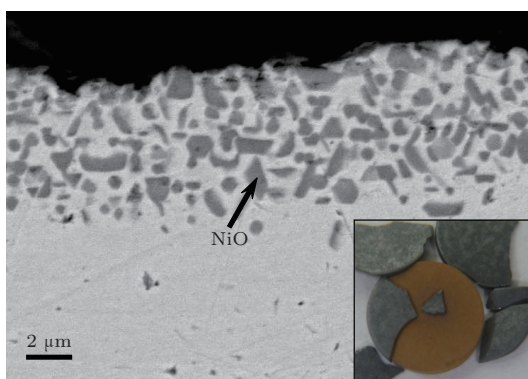


图3 白铜 B30 的截面背散射电子像及氧化后的形貌像

观察合金氧化层, 三个样品的最外层都为单一较薄的CuO层; 次外层为单一的Cu<sub>2</sub>O层. 区别较大的是Si/Ni比为1/12, 2/12的样品中靠近基体一侧还有一层组成相对复杂的氧化层, 而Si/Ni比为8/12的样品中没有这一层. 这个复杂的氧化层是Cu<sub>2</sub>O基体上分布有析出相结构, 图6为Si/Ni比为1/12的样品氧化层某区域的Cu, Ni和Si元素的能谱面分布情况, 其中几十到几百纳米尺度的深色析出小颗粒结合能谱和XRD分析可知是Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. 这是由于大量的Cu向外扩散与氧反应生成了顶部厚度大于20 μm的Cu<sub>2</sub>O和CuO层, 所以造成在此层中溶质元素的含量较高而析出, 进一步被氧化. 而在Si/Ni比为2/12的样品中该层结构就更复杂了, 除了有Cu<sub>2</sub>O基体上的几十到几百纳米尺度的Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 还有合金原有的Ni<sub>2</sub>Si型析出相. 值得一提的是这些原有的大尺寸析出相(微米量级)并没有完全氧化, 只是在每一个析出相边缘有很薄的一层氧化物, 如图7中该层某区域的能谱面扫描分析形貌中椭圆圈出的区域, 很明显, 析出的Ni<sub>2</sub>Si抗氧化能力要优于基体Cu. 从Si/Ni比为8/12的样品中这一氧化层消失来看, Cu基体上析出越多的抗氧化Ni<sub>2</sub>Si型化合物, 合金整体的抗氧化能力就越强. 正是因为该复杂氧化层随着Si/Ni比增加而逐渐减小甚至消失, 所以其氧化增重变得越来越大, 合金抗氧化能力逐渐提高.

值得一提的是, 在样品分析时, 尤其是在Si含量较大的Si/Ni比为8/12的样品中, 用能谱对整个氧化层检查时, 均未发现Si的氧化物. 这是因为Ni-Si之间较大的负混合焓使得Si不会以单质形式析出, 而被氧化形成Si的氧化物层, 说明同时添加Ni和Si时, 其抗氧化能力的来源并不是形成致密Si氧化物薄膜, 而是形成难氧化的析出相.

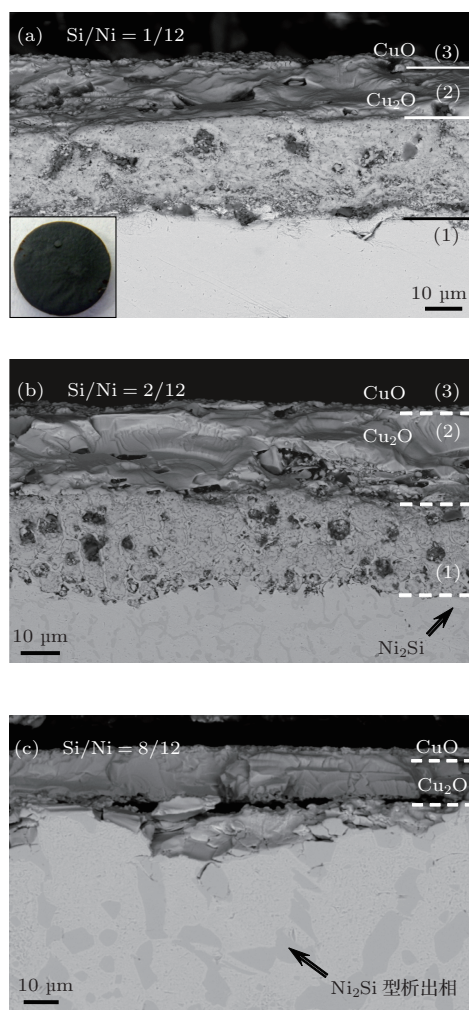


图4 样品Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub> (a), Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>2/14</sub>Ni<sub>12/14</sub>]<sub>5</sub> (b), Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>8/20</sub>Ni<sub>12/20</sub>]<sub>5</sub> (c)的截面背散射电子像

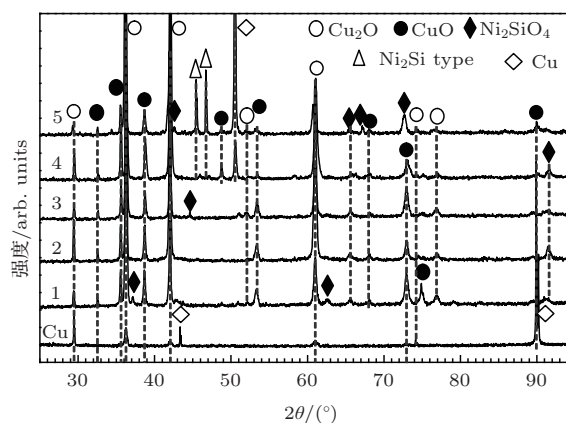


图5 纯Cu和Cu-Ni-Si系合金氧化实验后的XRD分析: 1, Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub>; 2, Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>2/14</sub>Ni<sub>12/14</sub>]<sub>5</sub>; 3, Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>4/16</sub>Ni<sub>12/16</sub>]<sub>5</sub>; 4, Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>6/18</sub>Ni<sub>12/18</sub>]<sub>5</sub>; 5, Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>8/20</sub>Ni<sub>12/20</sub>]<sub>5</sub>

### 3.2.2 Cu-Ni-Cr系合金

图8是样品Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub>, Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>2/14</sub>Ni<sub>12/14</sub>]<sub>5</sub>, Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>6/18</sub>Ni<sub>12/18</sub>]<sub>5</sub>

的截面背散射电子像, 并且给出了各样品中的一些特征形貌. 在该体系中Cr/Ni比为1/12和2/12样品的外氧化皮脱落较为严重, 所以其截面形貌中只观察到了内氧化层.

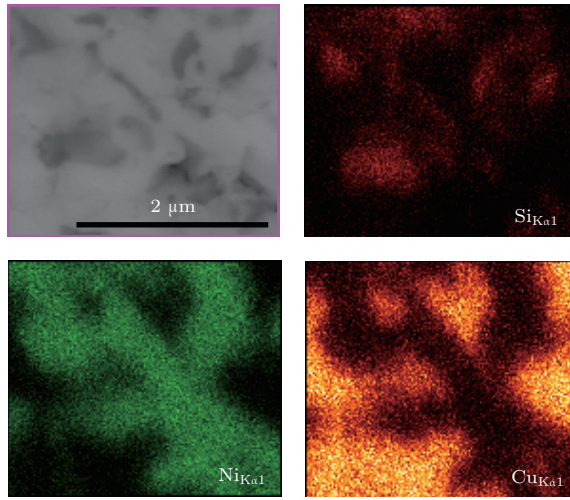


图6 Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub> 样品最内部氧化层某区域的Cu, Ni和Si元素的面分布情况

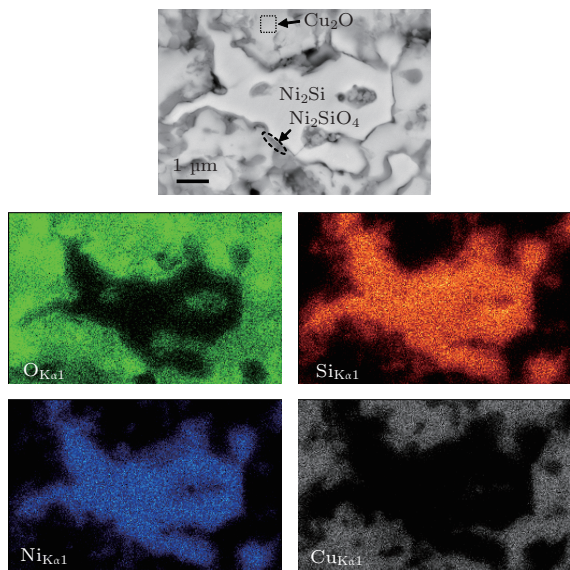


图7 Cu-Cu<sub>12</sub>-[Si<sub>2/14</sub>Ni<sub>12/14</sub>]<sub>5</sub> 样品最内部氧化层某区域的能谱面扫描分析

Cu-Ni-Cr合金与Cu-Ni-Si合金一样, 基体的固溶和析出均满足设计要求. Cr/Ni比为1/12时基体完全固溶; Cr/Ni比为2/12时, 析出相的尺寸较小(如图8(b)-1); Cr/Ni比为6/12时析出相尺寸较大(如图8(c)-1). 可以清楚地看到基底上出现大量微米量级的析出物, 有尺寸较小的深色析出相和尺寸较大的团状浅色析出相. 能谱分析可知, 深色析出物Cr含量较高, 浅色析出物部分Ni含量相对较

高. 而基体部分由于上述两相的析出使得成分分离设计值, 呈现较高的Cu含量. 由混合焓可知, Cr与Ni的混合焓为-7 kJ/mol, Cr与Cu的混合焓为12 kJ/mol, 从能谱分析看, 深色析出物倾向于以Cr的单质形式析出, 而浅色析出物Ni含量相对较高.

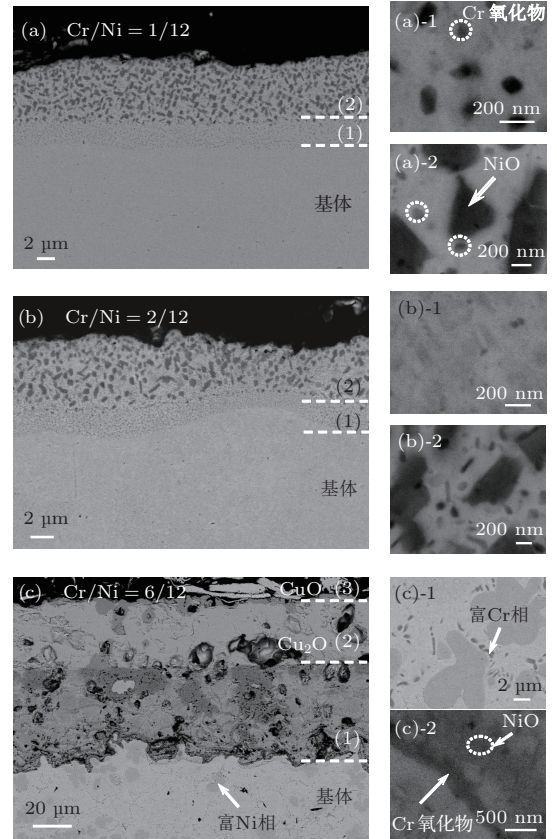


图8 Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub> (a), Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>2/14</sub>Ni<sub>12/14</sub>]<sub>5</sub> (b), Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>6/18</sub>Ni<sub>12/18</sub>]<sub>5</sub> (c) 的截面背散射电子像 (a)-1和(a)-2分别为Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub> 内氧化层的第一层和第二层; (b)-1和(b)-2分别为Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>2/14</sub>Ni<sub>12/14</sub>]<sub>5</sub> 的基体和内氧化层的第二层; (c)-1和(c)-2分别为Cu-Cu<sub>12</sub>-[Cr<sub>6/18</sub>Ni<sub>12/18</sub>]<sub>5</sub> 的基体和靠近基体的外氧化层

氧化层上Cu-Ni-Cr样品与Cu-Ni-Si样品最大的不同是, 图8显示Cr/Ni比为1/12和2/12样品中出现了双内氧化层, 第一层为灰色点状物(如图8(a)-1), 第二层为灰色点状物加黑色岛状物(如图8(a)-2, 8(b)-2), 两层总厚度约10 μm. 根据能谱分析结果可知, 黑色岛状物中Ni, O含量颇高, 灰色点状物中Cr, O相对含量较高, 即这两种物质分别为NiO和富Cr的氧化相, 此层中的Cu未被氧化. 形成这种内氧化层是因为在氧化过程中, 样品外氧化皮未能有效阻挡O的扩散, O元素进入基体. 由于合金中Cu不断向外扩散氧化, 造成了边缘处Ni, Cr合金元素的富集, 而Ni, Cr较Cu活泼, 故



进入基体的O 率先与Ni, Cr两元素反应生成氧化物. 第1氧化层的界面是氧元素进入到基体的最前沿, 样品第1 内氧化层为单纯的富Cr氧化相, 而第2内氧化层是NiO 与富Cr氧化相的混合层, 又充分说明了Cr 要比Ni 优先氧化.

Cr/Ni 比为6/12的样品在氧化过程中只有最外层的CuO 有些许剥落, 其他氧化层保留完好, 说明Cr/Ni 比增大有利于氧化皮附着, 这也会有利于抗氧化. 其截面背散射电子像如图8(c) 所示, 该样品基体顶端未发现内氧化层, 这说明O 元素并未进入合金, 外部氧化层起到了较佳的阻挡作用. 外氧化层由三种典型形貌组成: Cu<sub>2</sub>O 上分布的深色层状连续氧化物, 且离基体方向越远, 深色层状氧化物越稀疏; 单一的Cu<sub>2</sub>O 相和CuO 相.

对于Cu<sub>2</sub>O 上分布的深色层状连续氧化物进行详细分析, 能谱显示深色的是富Cr的氧化物, 浅色呈岛状析出的是NiO. 因为Cu-Ni-Cr 合金在氧化时Cu 扩散较快, Ni, Cr 扩散较慢, 在Cu 不断向外扩散的氧化过程中, Ni, Cr 的氧化物在氧化层底部逐渐富集, 生成了较连续的氧化层, 尤其是富Cr 的氧化物在氧化层最底部形成了连续的保护(如图8(c)-2 所示), 使得后期氧化速度逐渐下降, 抗氧化性能不断提高. 正是连续的富Cr 氧化物层的屏蔽作用使得O 不能进入合金基体.

综上所述, 由于Cu, Ni 和Cr 各组元扩散速率的差异, 外氧化皮中的Ni, Cr 氧化物分布密度呈现由内向外的递减趋势. 该层结构对合金的抗氧化性能有至关重要的影响: 只有生成连续的富Cr 氧化物层, 才会对O 和金属的相对扩散有明显的阻挡作用, 降低氧化速率. 根据SEM 分析, 可以得出结论: Cr/Ni 比越大, 即Cr 含量越多, 形成保护性氧化膜的可能性越大.

### 3.2.3 Cu-Ni-(Cr+Fe) 系合金

图9 是(Cr+Fe)/Ni 比为1/12, 2/12, 6/12 样品的截面背散射电子像. 在该体系中只有(Cr+Fe)/Ni 比为1/12 样品的外氧化皮脱落较为严重, 所以其截面形貌中只观察到了内氧化层(如图9(a) 所示). 该体系与Cu-Ni-Cr 氧化层结构类似, 但是氧化层的厚度要比上两个系统厚得多, 说明该体系氧化得比较剧烈. 所有样品中内氧化层都存在, 说明添加第四组元Fe 时, 没有起到提高合金抗氧化能力的作用, 很明显没有形成连续的具有扩散阻挡能力的富Cr 氧化物层结构. 与Fe 相比较,

不能够起到优先氧化、生成保护性氧化皮的作用, 所以在高温阶段, 合金发生了剧烈的氧化. 值得注意的是, 当(Cr+Fe)/Ni 比例为2/12 时, 外氧化皮就不再剥落了, 所以加入部分Fe 有利于氧化皮的附着.

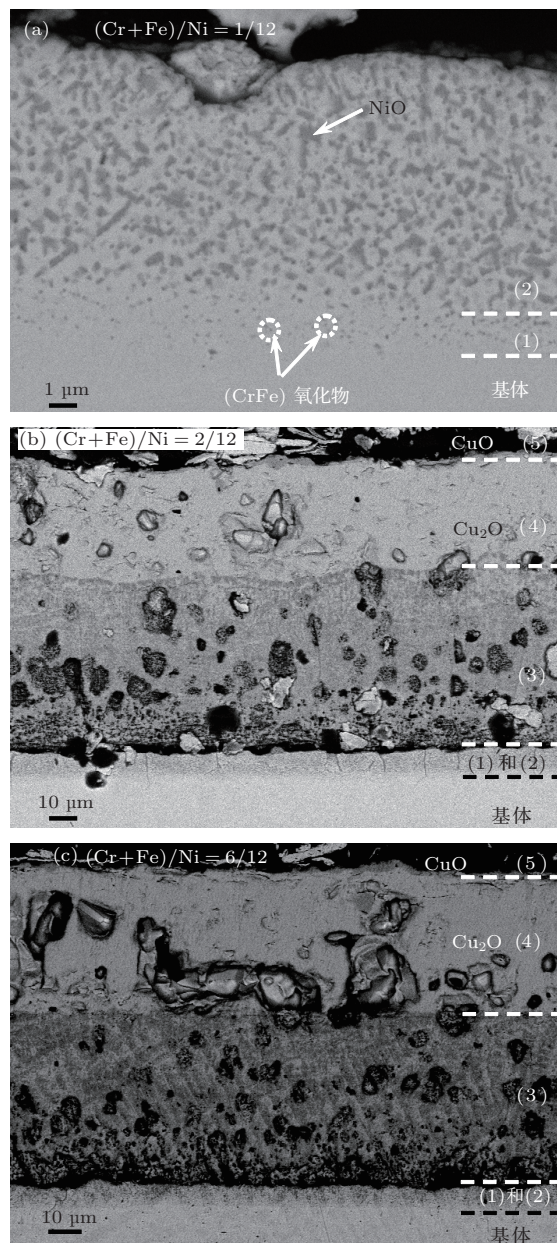


图9 样品Cu-Cu<sub>12</sub>-[(Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>1/13</sub>Ni<sub>12/13</sub>]<sub>5</sub> (a), Cu-Cu<sub>12</sub>-[(Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>2/14</sub>Ni<sub>12/14</sub>]<sub>5</sub> (b), Cu-Cu<sub>12</sub>-[(Cr<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)<sub>6/18</sub>Ni<sub>12/18</sub>]<sub>5</sub> (c) 的截面背散射电子像

### 3.3 讨论

如前所述, 固定Cu 元素在合金中的含量为72.22 at.%, 参照[Si<sub>1</sub>Ni<sub>12</sub>]和[Cr<sub>1</sub>Ni<sub>12</sub>]团簇比例来添加合金元素, 首先证明了改变M 与Ni 的添加比例可以实现合金元素在合金中所处的状态: Si/Ni,

Cr/Ni 为 1/12 时, 合金没有析出相, 呈完全固溶状态; Si/Ni, Cr/Ni 大于 1/12 时, 出现了析出相. Si 与另外两元素间的强负混合焓, 使其必然会以化合物的形式析出. 而 Cr 与 Cu 呈正的混合焓, 与 Ni 呈负的混合焓, 所以在 Cu-Ni-Cr 样品中, Cr 主要以单质的形式析出, 部分 Cr 与 Ni 以化合物的形式析出.

在 Cu-Ni-Si 系合金氧化过程中, 氧化层都比较完整, 固溶态和析出态的合金抗氧化性能都要明显好于参比样品, 在所有的合金氧化层中都没有观察到单独析出的 Si 和 Ni, 所以在 Cu-Ni-Si 合金系统中, 不是以形成 NiO 或 SiO<sub>2</sub> 型的氧化膜来提高抗氧化性能的, 这与文献中添加 Si 是以形成致密 SiO<sub>2</sub> 或是形成富 SiO<sub>2</sub> 氧化层<sup>[12]</sup> 来提高氧化性能不同, 其抗氧化机制主要是在于 Si/Ni 比为 1/12 时, 合金元素以团簇形式加入, 形成稳定固溶体结构, 降低了 Cu-Ni-Si 合金的化学反应活性 (通过氧化激活能的升高可以证明); Si/Ni 大于 1/12 时, Cu-Ni-Si 合金在少量固溶的基础上析出了抗氧化性能明显好于参比样品的硅化物 (通过析出相少量或基本不氧化可以证明). 在 Cu-Ni-Mo 合金薄膜的研究中已经报道过: 合金元素以团簇形式加入, 形成稳定固溶体结构可以降低薄膜的化学反应活性<sup>[29]</sup>.

在 Cu-Ni-Cr 合金体系中, 只有当 Cr 含量增加到一定量时, 氧化皮才能较好地附着在合金上. 固溶态时, 合金的增重曲线线型与 Cu-Ni 二元合金类似, 即按照 Cr/Ni 为 1/12 添加时, 未能起到改善白铜抗高温氧化性能作用; 析出态时, 合金的抗高温氧化能力与 Cr 含量有关, 因为随着 Cr 含量的增加, 在氧化皮的底部富 Cr 氧化物会逐渐形成连续氧化层, 该层可以有效阻挡 O 向基体的扩散, 从而使内氧化层逐渐减小直至消失, 氧化速率逐渐变慢.

在相同添加比例时, 当用部分的 Fe 替代部分 Cr 时, 所有合金的增重与 Cu-Ni 二元合金型相当, SEM 观察该系列样品时发现, 随着 (Cr+Fe)/Ni 比的增大, 氧化皮的内部并没有形成一层连续的氧化层保护膜, 所有样品氧化皮都非常厚, 且随着 (Cr+Fe)/Ni 增大, 内氧化层并没有减小的趋势, 说明同时加入 Cr 和 Fe 时合金的高温氧化剧烈. 而该系列合金与 Cu-Ni-Cr 合金相比, 添加比例一样, 仅仅因为 Fe 的添加相应减少了 Cr 的含量, 其抗氧化性能就不明显了, 这间接表明析出态时合金抗高温氧化是由于形成了连续的富 Cr 氧化层. 文献也报道了 Cu-Ni-Cr 合金的氧化行为与其整体成分和相

组成有很大关系. 如前言里提到的单相 Cu-60Ni-20Cr 合金表面形成了连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外氧化膜, 而双相 Cu-60Ni-20Cr 合金表面则形成了复杂的外氧化膜, 且发生了合金与氧化物共存的内氧化, 同时合金内部形成薄且连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层, 抑制了合金的进一步氧化<sup>[10]</sup>; 文献<sup>[30]</sup> 也提到 Cr 含量为 30 at.% 的 Cu-Ni-Cr 合金 700—800 °C 氧化时可形成连续的保护性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外氧化膜. 由此可知, 添加 Cr 元素后, 能否在合金的表面或内部形成连续的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护层是抗氧化的关键. 而在本文中 Cr 含量为 9.26 at.%, 即在外氧化层的底部形成连续的有保护性的富 Cr 氧化层, 同样起到抑制合金的氧化作用.

## 4 结 论

本文在稳定固溶体团簇模型的指导下, 将 Cu 元素在合金中的含量固定为 72.22 at.%, 改变  $M$  ( $M$  为 Si, Cr, Cr+Fe) 与 Ni 的比例设计了系列合金成分, 探讨了 Ni- $M$  在固溶与析出状态下 Cu 合金的抗氧化能力及其抗氧化机理. 研究表明, 同时加入基体中的 Ni-Si 元素可以从两方面提高合金的抗氧化性能: 以团簇形式加入, 形成稳定固溶体结构, 可以降低 Cu-Ni-Si 合金的化学反应活性; Si/Ni 比增大后, 合金在少量固溶的基础上能析出抗氧化性能优于基体的析出相, 且析出越多, 抗高温氧化性能越好, 所以其抗氧化能力的来源并不是形成致密 Si 氧化物薄膜. Ni-Cr 的同时加入可以明显抑制 Cu 合金在 800 °C 以下的中温氧化, 但其抗高温氧化能力主要是与外氧化层中是否形成连续的 Cr 氧化层有关, 因而该系列合金的抗高温氧化性能与 Cr/Ni 比有密切联系, 合理选择团簇内 Cr/Ni 比例 (Cr/Ni 比为 4/12, 6/12, 8/12), 才能够提高 Cu 合金的抗高温氧化能力. 第四组元 Fe 和第三组元 Cr 相比较, 不能起到优先氧化、生成保护性氧化皮的作用, 所以 Cr, Fe 同时添加, 只能抑制 Cu 在 800 °C 以下的中温氧化, 却不能够提高 Cu 合金的抗高温氧化能力.

## 参考文献

- [1] Wang Q, Ma M Z, Jing Q, Li G, Qi L, Zhang X Y, Wang W K, Liu R P 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3808
- [2] 《Engineering Materials Practical Handbook》Editorial Board 2002 *Engineering Materials Practical Handbook*

- (Version 2) (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) pp452–465 [《工程材料实用手册》编辑委员会 2002 工程材料实用手册 (第2版) (北京: 中国标准出版社) 第452—465页]
- [3] Bergmann W 1989 *Werkstofftechnik* (Vol. 1) (Munich: Hanser) p246, Vol. 2 p511
- [4] Kohlrausch F 1968 *Praktische Physik* (Vol. 3) (Stuttgart: Teubner) p84
- [5] Pan Q H 1996 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **6** 91 (in Chinese) [潘奇汉 1996 中国有色金属学报 **6** 91]
- [6] Beck T R 1995 in: J. Evans (ed) *Light Metals, TMS*, Warrendale, PA, USA p335
- [7] Suzuki S, Shibutani N, Mimura K, Isshiki M, Waseda Y 2006 *J. Alloys Compd.* **417** 116
- [8] Yamamoto Y, Sasaki G, Yamakawa K, Ota M 2000 *Hittachi Cable Review* **19** 65
- [9] Xiang J H, Li W K, Yang Q L, Zheng Y 2005 *J. Yunnan Univ.* **27** 367 (in Chinese) [向军淮, 李文魁, 杨千兰, 郑勇 2005 云南大学学报 **27** 367]
- [10] Cao Z Q, Niu Y 2001 *Corros. Sci. Protect. Technol.* **13** 408 (in Chinese) [曹中秋, 牛焱 2001 腐蚀科学与防腐技术 **13** 408]
- [11] Cao Z Q, Niu Y, Gesmundo F 2001 *Oxid. Met.* **56** 287
- [12] Tomlinson W J, Yates J 1978 *Oxid. Met.* **12** 323
- [13] Srivastava V C, Schneider A, Uhlenwinkel V, Ojha S N, Bauckhage K 2004 *J. Mater. Process. Technol.* **147** 174
- [14] Qi N, Jia Y L, Liu H Q, Yi D Q, Chen Z Q 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 127803
- [15] Zhao D M, Dong Q M, Liu P, Kang B X, Huang J L, Jin Z H 2003 *Mater. Chem. Phys.* **79** 81
- [16] Shao C W, Wang Z H, Li Y N, Zhao Q, Zhang L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 179 (in Chinese) [邵琛玮, 王振华, 李艳男, 赵骞, 张林 2011 物理学报 **60** 179]
- [17] Liu L, Dong Y D, He Y Z 1993 *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)* **2** 731
- [18] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196101 (in Chinese)[文大东, 彭平, 蒋元祺, 田泽安, 刘让苏 2013 物理学报 **62** 196101]
- [19] Ding L P, Kuang X Y, Shao P, Zhao Y R, Li Y F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043601
- [20] Qian S, Guo X L, Wang J J, Yu X Q, Wu S X, Yu J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 57803 (in Chinese)[钱帅, 郭新立, 王家佳, 余新泉, 吴三械, 于金 2013 物理学报 **62** 57803]
- [21] Chen J X, Wang Q, Wang Y M, Dong C 2010 *Phil. Mag. Lett.* **90** 683
- [22] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *Phys. D: Appl. Phys.* **40** R273
- [23] Dong C, Chen W R, Wang Y M, Qiang J B, Wang Q, Lei Y J 2007 *Non-Cryst. Solids* **353** 3405
- [24] Hao C Q, Wang Q, Ma R T, Wang Y M, Qiang J B, Dong C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 116101 (in Chinese)[郝传璞, 王清, 马仁涛, 王英敏, 羌键兵, 董闯 2011 物理学报 **60** 116101]
- [25] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817
- [26] Zhang J, Wang Q, Wang Y M, Wen L S, Dong C 2010 *J. Alloys Compd.* **505** 179
- [27] Wang T C, Chen R Z, Tuan W H 2003 *J. Europ. Ceram. Soc.* **23** 927
- [28] Liu G L, Yang J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4939 (in Chinese)[刘贵立, 杨杰 2010 物理学报 **59** 4939]
- [29] Li X N, Liu L J, Zhang X Y, Chu J P, Wang Q, Dong C 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 3447
- [30] Cao Z Q, Shen Y, Liu W H, Xue Y 2006 *Mater. Sci. Eng. A* **425** 138

# High temperature oxidation resistance of cluster model designed alloys $\text{Cu-Cu}_{12}\text{-}[\text{M}_{x/(12+x)}\text{Ni}_{12/(12+x)}]_5$ ( $M = \text{Si}, \text{Cr}, \text{Cr+Fe}$ )\*

Li Xiao-Na<sup>1)2)†</sup> Zheng Yue-Hong<sup>1)</sup> Li Zhen<sup>3)</sup> Wang Miao<sup>1)</sup>  
Zhang Kun<sup>1)</sup> Dong Chuang<sup>1)2)</sup>

1) (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (Changzhou Institute of Dalian University of Technology Corporation, Changzhou 213164, China)

3) (School of Mechanical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

( Received 7 September 2013; revised manuscript received 27 September 2013 )

## Abstract

Based on the stable solid solution cluster model, cupronickel is microalloyed in this paper. Alloys with different Ni- $M$  ( $M = \text{Si}, \text{Cr}, \text{Cr+Fe}$ ) ratios are designed at constant atomic ratio of Cu (72.22 at.%). The high temperature oxidation resistance and mechanism of alloy are also investigated. In the Cu-Ni-Si system, the addition of Ni-Si can enhance the oxidation resistance of the alloy from two aspects: firstly, the Ni-Si is in solid solution state when being added as a cluster, it can inhibit the chemical reactivity of Cu-Ni-Si alloy; secondly, anti-oxidation precipitation can be obtained with the increase of Si/Ni ratio. Therefore, the oxidation resistance of the alloy is not because of the formation of the compact silicon oxide film. In the Cu-Ni-Cr system, the oxidation is obviously inhibited at medium temperatures (lower than 800 °C). But at higher temperatures, the oxidation resistance is relevant to the integrality of chrome oxide layer. The high temperature oxidation resistance is closely related to Cr/Ni ratio, hence an appropriate Cr/Ni ratio is necessary for the good high temperature oxidation resistance. Compared with the third element Cr, the fourth element Fe cannot be oxidized first. Therefore, combined addition of Cr and Fe can only inhibit the medium temperature oxidation, but not high temperature oxidation.

**Keywords:** copper alloy, oxidation, cluster-plus-glue-atom-mode, scanning electron microscope

**PACS:** 81.05.Bx, 81.65.Mq, 61.50.Ah, 68.37.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.63.028102

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51271045) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20131138).

† Corresponding author. E-mail: [lixiaona@dlut.edu.cn](mailto:lixiaona@dlut.edu.cn)