

Fe-23Cr-5Al 合金 1000⁰C 氧化形成的 Al₂O₃ 膜生长应力研究*

李美栓 钱余海 辛丽 周龙江

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

摘要 采用一种测定氧化膜生长应力的双面氧化弯曲方法, 测量了 Fe-23Cr-5Al(Fe-22.6Cr-4.42Al-0.21Ti, wt%) 合金在 1000⁰C 空气中氧化形成的 Al₂O₃ 膜的平均生长应力, 研究了氧化膜应力释放机制。Al₂O₃ 膜的平均生长应力随膜厚增大而减小, 其大小从 -1GPa 数量级变化到 -100MPa 数量级。基体合金和 Al₂O₃ 膜在 1000⁰C 时均发生蠕变。合金氧化一定时间后于真空保温退火, 发现 0.039 μ m 厚的氧化膜应力下降速率比 0.30 μ m 厚的氧化膜快 6.9~18.4 倍。

关键词 生长应力, Al₂O₃ 膜, 弯曲实验, 氧化

1 引言

氧化膜内应力是膜发生开裂和剥落从而丧失保护性能的主要原因。对氧化膜应力已有大量研究^[1-4]。由于应力原位测试技术的限制, 氧化膜应力产生与释放规律以及影响因素的研究并不深入。目前, 针对 NiO、Cr₂O₃ 膜的研究较多, 而针对 Al₂O₃ 膜的研究较少^[3]。已发展的氧化膜应力原位测试技术主要有: 弯曲法^[1,4], 高温 X 射线衍射法^[4], 光谱方法^[6-7]。弯曲法可进行连续测试并且设备简单, 成为最常用的一种方法。该方法中, 薄条状试样单面镀膜 (0.5~4 μ m 厚的 SiO₂^[8-9]) 作保护, 实验时试样只有一个侧面被氧化从而发生弯曲, 依试样的弯曲程度来确定氧化膜应力。该方法中, 对保护膜的要求较高, 其性能必须满足完全保护基体金属不受氧化, 且对基体的弯曲不产生影响, 也即保护层很薄。一般情况下上述要求很难满足, 特别是在氧化温度较高和氧化时间较长以及氧化膜特别薄的情况下, 弯曲法测试精度低, 应用受到限制。

本文作者发展了一种不需涂层的双面氧化弯曲方法以原位测量氧化膜应力^[10]。该方法可用于较高温度和较长时间氧化的情况, 并且成功地测量了一种 FeCrAl 合金 1000⁰C 氧化形成的 Al₂O₃ 膜的生长应力^[10]。该方法中考虑了由基体金属蠕变释放应力的情况。本工作用双面氧化弯曲方法详细研究了一种 FeCrAl 合金上 Al₂O₃ 膜的生长应力以及氧化膜应力释放机制。

* 国家自然科学基金资助项目 (59701010)

1998-05-12 收到 1999-01-18 收到修改稿

2 实验方法

2.1 双面氧化弯曲法

假定实验温度为 T_0 。首先将经过去应力退火的薄条状试样在 T_0 温度下预氧化 t_0 时间, 然后去除试样一个侧面的氧化膜, 再进行弯曲实验。在弯曲实验时, 试样在真空中加热, 当温度达到 T_0 时, 保温一定时间后充入气体进行氧化。整个过程中记录试样的位置。如果试样两个侧面都发生氧化, 那么两个侧面的氧化膜生长应力之间存在如下关系^[11]:

$$\sigma_2 \xi_2 - \sigma_1 \xi_1 = \frac{EH^2D}{3(1-\nu)L^2} \quad (1)$$

式中, σ -氧化膜平均应力, ξ -氧化膜厚度, E 、 ν -分别为基体的杨氏模量和泊松比, D -试样弯曲量, H 、 L -分别为试样厚度和长度。下标 1 和 2 分别指两侧面上的氧化膜。

室温下去除一个侧面的预氧化膜后及加热过程中试样的弯曲量可测。达到氧化温度还未进行氧化实验时, 仅试样的一个侧面有氧化膜(预氧化 t_0 时间形成的), 利用公式(1)可算出该氧化膜应力 $\sigma(\xi_0, t_0)$ 。当氧化 t_0 后, 试样两侧面分别被氧化 t_0 和 $2t_0$ 时间。由于氧化 t_0 形成的膜的应力已知, 为 $\sigma(\xi_0, t_0)$, 利用公式(1)可计算出另一侧面氧化 $2t_0$ 形成的膜的应力 $\sigma(\xi_1, 2t_0)$ 。以此类推, 可得到 $\sigma(\xi_2, 3t_0)$ 、 $\sigma(\xi_3, 4t_0)$... 的值。因此, 如果测出氧化 $t(t = t_0, 2t_0, 3t_0 \dots)$ 时间试样的弯曲量 D , 根据公式(1)可计算出氧化膜应力 $\sigma(\xi, t)$ 。应力-时间或应力-氧化膜厚度曲线中两数据点的间隔由 t_0 决定。

公式(1)是基于弹性变形得出的^[11]。事实上, 在高温下基体金属和氧化膜都有可能发生蠕变而释放应力^[9]。并且, 由于试样弯曲方向不同和合金的中性面位置可能处于合金内部也可能在外部, 此时两侧面氧化膜应力之间存在的关系式要比(1)式复杂得多, 详细的推导过程及所得表达式参见文献[10]。采用同样的步骤, 利用数值解法可得出氧化膜中的平均应力。计算中需要的主要参数包括氧化膜厚度、合金的蠕变速率及试样曲率半径随时间的变化关系。

2.2 弯曲实验过程

实验所用 FeCrAl 合金 (Fe-23Cr-5Al-0.21Ti, wt%) 热轧板材 (由大阪大学 Dr. Taniguchi 提供), 经冷轧和线切割制成 $50 \times 10 \times 0.24\text{mm}$ 大小的试样, 经 600#SiC 砂纸打磨并在丙酮中超声清洗后, 在 900°C 下 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 真空中去应力退火 5 小时, 同时使试样校直。然后, 在 1000°C 下试样分别氧化 1 小时、2 小时及 19 小时, 预氧化形成 Al_2O_3 膜, 膜完整无破裂。将预氧化的试样用 600#SiC 砂纸仔细打磨掉一个侧面上的氧化膜, 同时磨至合金一定深度(合金表面层中的 Al 有可能发生贫化)。磨去一个侧面上的氧化膜后, 发现试样向剩有氧化膜的方向弯曲。FeCrAl 合金上 Al_2O_3 膜存在压应力, 因此研磨使合金表面层产生较 Al_2O_3 膜残余应力更大的残余压应力。

图 1 是弯曲实验装置图。试样上端固定在高温合金夹具上, 将一细石英丝悬挂在试样下端的小孔中。图 2 为实验前试样安置示意图。

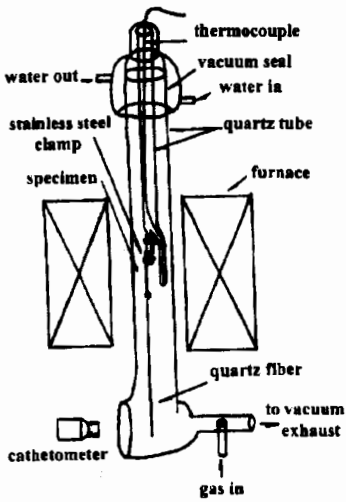


Fig.1 Schematic diagram of the apparatus used in the deflection test

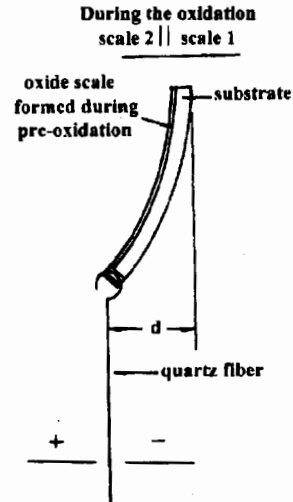


Fig.2 Specimen arrangement before deflection test

首先将系统抽真空, 当真空度达 5×10^{-5} Torr 时开始加热试样。温度达 1000⁰C 时, 将试样在真空中继续保温半小时以退火, 然后充入空气。用读数显微镜通过测石英丝位移来记录试样的弯曲。在升温过程中试样向负方向弯曲(见图 2 说明), 退火过程中试样也发生弯曲, 但弯曲量较小。表 1 为不同氧化条件下试样的弯曲量。试样有效尺寸为 $47 \times 10 \times 0.23$ mm。

Tab.1 Deflection of specimen at different stages during the test

Deflection(mm)	Pre-oxidation for 1h	Pre-oxidation for 2h	Measurement conditions
<i>D</i>	2.98	1.34	after removing of scale on one side
ΔD	-6.91	-3.92	during heating to 1000 ⁰ C in vacuum
ΔD	1.31	-0.02	during annealing at 1000 ⁰ C in vacuum
<i>D</i> ₀	-4.01	-2.60	position at beginning of the oxidation

3 实验结果

3.1 Al₂O₃ 膜生长应力的测定

图 3 为经预氧化 1h 及 2h 处理的两种试样在 1000⁰C 空气氧化过程中弯曲量变化情

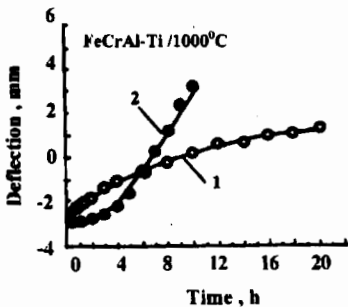


Fig.3 Curves of the deflection vs. time obtained during oxidation at 1000⁰C in air
1) pre-treated for 2h 2) pre-treated for 1h

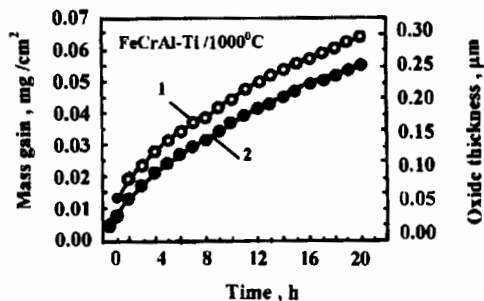


Fig.4 Oxidation kinetics and oxide thickness of Fe-CrAl alloy at 1000⁰C in air
1) oxide thickness 2) mass gain

况。可见试样总是正方向弯曲。图 4 是 FeCrAl 合金在 1000°C 空气中的氧化动力学曲线。

图 4 中氧化膜厚度的得出是通过关系式 $1\text{mg}/\text{cm}^2=5.35\mu\text{m}$ 将合金的氧化增重转变为 Al_2O_3 膜的厚度 [9]。通过拟合图 3 中的 $D-t$ 曲线可得出弯曲量 $D(\text{mm})$ 与时间 $t(\text{h})$ 的关系式如下。

预氧化 1 小时的试样:

$$D = -4.18 + 12.74\exp\left[-\frac{(t - 18.84)^2}{131.58}\right] \tag{2}$$

预氧化 2 小时的试样:

$$D = 1.62 - 16.42\exp\left[-\frac{(t + 29.66)^2}{646.69}\right] \tag{3}$$

由以上数据即可计算氧化膜应力。当认为合金发生弹性形变，从而采用公式 (1) 算出氧化膜应力在 $10^{10} - 10^{11}\text{Pa}$ 范围。该数值太大，不合理。因而应考虑基体合金发生蠕变的情况。Saunders 和 Evans 等人 [9] 给出了 Fecralloy 合金 (re-22Cr-5Al-0.3Y) 在 1000°C 时的蠕变速率表达式。 $\dot{\epsilon}=4.95 \times 10^{-43}\sigma^{5.5}/\text{s}$ 。实验所用合金与 Fecralloy 合金成分极为相近，其蠕变数据就采用 Fecralloy 合金的。根据此种情况下双面氧化弯曲条件得的关系式，采用计算机编程进行计算。氧化膜平均生长应力随膜厚的变化见图 5 所示。

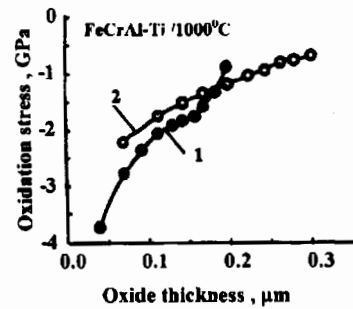


Fig.5 Variations of average growth stresses with oxide thickness

1) pre-treated for 1h 2) pre-treated for 2h

可以看出，氧化膜中存在压应力，应力随氧化膜厚度增加而降低。分别进行 1 小时和 2 小时预处理的试样表面氧化膜应力大致相同，氧化 20 小时过程中其变化范围为 $-3.74\sim-0.704\text{GPa}$ 。从合金的中性面位置坐标 x_0 (以左侧氧化膜与合金的界面为原点) 可以了解试样的弯曲状态，表 2 给出了 x_0 和试样曲率半径 R (左侧氧化膜与合金的界面的曲率半径) 的数值。可以看出，合金的中性面最初位于内部，后来移动到合金外部。中性面在内部时，合金截面上部分受张应力部分受压应力；中性面位于外部时，合金全部受张应力作用。

Tab.2 Values of x_0 and R used in the analysis for different specimens

$t(\text{h})$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pre-oxid. $x_0(\text{mm})$	0.160	0.220	0.263	0.305	0.346	0.384	0.425	-0.162	-0.0668	0.0118
(1h) $R(\text{m})$	-0.343	-0.374	-0.384	-0.420	-0.484	-0.658	-1.39	5.17	0.956	0.468
$t(\text{h})$	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Pre-oxid. $x_0(\text{mm})$	0.160	0.223	0.308	0.414	0.540	-0.400	-0.441	-0.499	-0.570	-0.670
(2h) $R(\text{m})$	-0.422	-0.597	-0.955	-1.60	-4.07	6.32	2.02	1.69	1.26	0.994

3.2 金属中的应力分布

弯曲过程中，合金中性面的位置从内部移动到外部时，合金截面平面应力状态由压应力和张应力共存变为仅有张应力。图 6 为预处理 2 小时的试样弯曲过程中合金中

的应力随氧化时间的变化情况(合金中的应力和氧化膜中的应力可同时算出^[10])。可以看出,合金中的应力数值较低,只有 1MPa 左右。

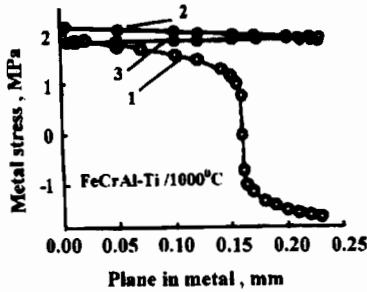


Fig.6 Stress distribution across metal thickness during the deflection test obtained from the specimen pre-oxidized for 2h

- 1) 2h, $D=-1.83\text{mm}$
- 2) 10h, $D=0.25\text{mm}$
- 3) 20h, $D=1.42\text{mm}$

3.3 应力松弛

氧化膜中的应力可以通过金属和 / 或氧化膜的蠕变发生松弛。应力计算中考虑了基体合金发生蠕变的情况,而氧化膜应力的得出是基于膜内应力与合金内总应力取得平衡的条件。不论氧化膜自身是否发生了蠕变,上述分析都是成立的^[10]。为了明了氧化膜应力的释放,特别进行了下述实验。

将一条状试样在 1000°C 空气中氧化 19 小时,然后冷却至室温。用砂纸磨掉试样一个侧面上的氧化膜,随后将试样安装在应力测试装置上进行弯曲实验。在 1000°C 空气中氧化 1 小时后,系统抽真空并于 $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$ 的真空度中保温 6 小时,试样在退火过程中的弯曲量变化见图 7。可以看出,弯曲量 D 近似成直线变化。因为弯曲量随时间递增并且整个过程中符号不发生变化,氧化膜应力单调下降。根据上述氧化膜应力的计算结果,退火开始时,合金中性面位置位于合金外部,合金中各处均为拉应力。因此,退火过程中试样的弯曲符合 $D < 0$ 且 $x_0 > H$ 的情况(参看文献 [10])。试样一侧氧化 1 小时,膜厚 $\xi_1=0.039\mu\text{m}$;另一侧面氧化 20 小时,膜厚 $\xi_0=0.30\mu\text{m}$ 。试样尺寸为 $46.93 \times 10.21 \times 0.26\text{mm}$ 。给定 x_0 有效值,可以得出两个侧面的氧化膜应力,结果见图 8。图 8 表明,薄氧化膜中应力比厚氧化膜应力高,应力范围为 $-0.8 \sim -9.8\text{GPa}$,与图 5

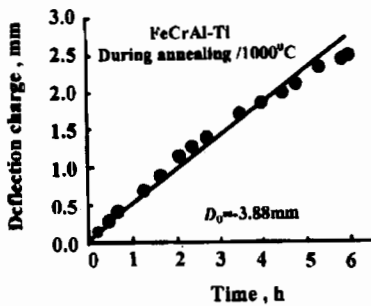


Fig.7 Variation of the deflection with time during annealing at 1000°C in vacuum for the specimen oxidized for 1h and 20h on two main faces

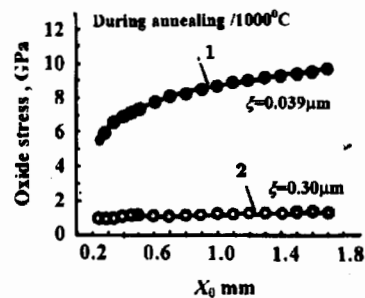


Fig.8 Variation of the average stresses with the alloy neutral axis
1) oxide scale 1 2) oxide scale 2

结果相符。退火使氧化膜应力降低,薄氧化膜的应力下降速率较快。薄氧化膜与厚氧化膜应力变化的比值可估算如下:

$$\frac{\frac{d\sigma_1}{dt}}{\frac{d\sigma_2}{dt}} = \frac{\frac{d\sigma_1}{dx_0} \frac{dx_0}{dt}}{\frac{d\sigma_2}{dx_0} \frac{dx_0}{dt}} = \frac{\frac{d\sigma_1}{dx_0}}{\frac{d\sigma_2}{dx_0}} \tag{4}$$

$\frac{d\sigma}{d\alpha_0}$ 可由图 8 读出, $\frac{d\sigma_1}{dt}/\frac{d\sigma_2}{dt}$ 变化范围在 6.9~18.5。亦即该试样在 1000°C 退火时薄氧化膜中应力下降速率比厚氧化膜中快 6.9~18.5 倍。

4 讨论

应用双面氧化弯曲方法原位测量氧化膜应力的过程, 包括数据处理、影响试样弯曲因素及试样内应力变化已详细讨论过^[10]。预氧化后的试样磨掉一侧表面膜时以及真空中升温 and 随后保温过程中试样的弯曲大小对氧化膜应力记录无明显影响, 只与弯曲实验时试样的弯曲速率有关。

到目前, 对 Al_2O_3 膜生长应力的直接测量工作较少^[13]。这是因为 Al_2O_3 生长速率通常很低, 膜较薄, 用高温 X 射线法很难测定其生长应力。而常规弯曲方法受温度的限制, 不能用于较高温度或较长时间的氧化情况 (试样单面镀膜保护, 保护膜有一定寿命)。特别是对氧化膜应力释放的研究极少, 只限于引用在大块氧化物上得出的数据。但是, 由于尺寸效应及杂质的不同, 热生长的薄氧化膜与大块烧结制备的同种氧化物的力学性质不同。本工作表明, Fe-23Cr-5Al 合金 1000°C 空气中氧化形成的 Al_2O_3 膜内平均生长应力随膜厚增加而降低, 当 Al_2O_3 膜较薄时, 其生长应力数量级为 -1GPa; 当 Al_2O_3 膜较厚时, 其生长应力数量级为 -0.1GPa, 对应的临界膜厚是 0.2 μm 。FeCrAl 合金上形成的 Al_2O_3 膜 (完整无破裂) 的热应力大约为 -4GPa^[12]。因此, 与 Al_2O_3 膜热应力相比, 厚的 Al_2O_3 膜的生长应力可忽略。同时, 1000°C 氧化时, 基体合金发生了蠕变, 使得氧化膜生长应力大量释放。对于图 7 所示的试样, 在真空退火过程中, 氧化膜停止生长, 膜内没有新的应力产生。但是由于基体合金蠕变, 合金内应力降低, 从而与之相平衡的膜内应力降低。并且, 厚膜内应力小, 应力减小的速度要小; 薄膜内应力高, 应力减小的速度相应要大。也可能氧化膜自身同时发生了蠕变, 因为合金较长时间氧化时会发现 Al_2O_3 膜发生起皱现象^[13], 表明氧化膜在生长期间发生了塑性形变。

根据以上数据计算发现, $\sigma/\dot{\xi}$ 值几乎为一常数。对经不同时间预氧化的两种试样, $\sigma/\dot{\xi}=(4.0\sim 5.0)$ 或 $(3.4\sim 4.1)\times 10^{20}$ Pa·s/m。亦即 $\sigma=k_0d\dot{\xi}/dt$, 氧化膜生长应力和氧化膜生长速率成正比。FeCrAl 系合金氧化时, 氧通过氧化膜向里扩散占优, 同时也发生 Al 向外的扩散, 新的 Al_2O_3 在靠近氧化膜/合金界面的膜内生成, 即 Al_2O_3 膜发生横向生长^[14-15], 这是 Al_2O_3 膜内高的生长应力产生的主要原因。不难理解, 新的氧化物在已形成的膜内生长使膜内产生应力, 应力大小就与氧化膜的生长速度成正比。这一结论对 FeCrAlloy(Fe-22Cr-5Al-0.3Y) 合金上形成的 Al_2O_3 膜也成立^[10]。

双面氧化弯曲方法测应力时基于一个假设条件, 即试样两侧面氧化相同时间形成的膜相同。试样发生弯曲时, 一侧面为凹表面, 一侧面为凸表面, 几何因素有可能对氧化膜生长有影响^[10]。但当试样曲率半径 R 和试样长度 L 相比, $R\gg L$ 时几何因素影响不大。计算中还假定 $R\gg H$ 和 $R\gg X_0$ 。从表 2 可见, 几乎在所有情况下这两个假设条件都能得到满足。

5 结论

(1) Fe-23Cr-5Al 合金 1000°C 氧化形成的 Al_2O_3 膜中存在压应力, 并且随氧化膜厚度的增加平均应力下降。在氧化 20 小时的过程中, 氧化膜应力值范围为 -3.74~-0.704GPa。基体合金中应力值较低, 为 $\pm 1\text{MPa}$ 量级。

(2) 1000°C 时基体合金发生蠕变。氧化后的试样在退火过程中, 厚度为 0.039 μm 的氧化膜应力下降速率比厚度为 0.30 μm 的氧化膜快 6.9~18 倍。

(3) Fe-23Cr-5Al 合金表面 Al₂O₃ 膜的平均生长应力与氧化膜的生长速度成正比。Al₂O₃ 膜的横向生长是应力产生的主要因素。

(4) 双面氧化弯曲条件下, 氧化膜体系中应力状态极其复杂。氧化过程中合金截面内平面应力状态有可能是压应力和拉应力共存, 或者仅为拉应力。

参 考 文 献

- 1 Taniguchi S. Tran. ISIJ, 1985, 25:3
- 2 Evans H E. Inter. Mater. Rev., 1995, 40(1):1
- 3 Huntz A M. Mater. Sci. Eng., 1995, A201:211
- 4 李美栓, 李铁藩. 材料保护, 1993, 26(8):4
- 5 Kataoka K, Yamazawa T, Pyun Y J, Homma T. Tran. ISIJ, 1984, 24:67
- 6 Birnie J, Craggs C, Gardiner D J, Graves P R. Corr. Sci., 1992, 33:1
- 7 Lipkin D M, Clarke D R. Oxid. Met., 1996, 45:267
- 8 Delaunay D, Huntz A M, Lacombe P. Corr. Sci., 1980, 20:1109
- 9 Saunders S R J, Evans H E, Li M, Gohil D D, Osgerby S. Oxi. Met., 1997, 48:189
- 10 李美栓, 钱余海, 辛 丽, 周龙江. 金属学报, 已投稿
- 11 Li Meishuan, Li Tiefan. Mater. Sci. Technol., 1993, 9:67
- 12 李美栓, 李铁藩. 材料研究学报, 1995, 9(suppl.):205
- 13 Taniguchi S, Shibata T. Trans. Japan Inst. Met., 1988, 29:658
- 14 Golightly F A, Stott F H, Wood G C. Oxid. Met., 1976, 10:163
- 15 Golightly F A, Stott F H, Wood G C. J. Electrochem. Soc., 1979, 126:1035

STUDY ON GROWTH STRESSES IN ALUMINA SCALES FORMED ON Fe-23Cr-5Al AT 1000°C

LI Mei-shuan QIAN Yu-hai XIN Li ZHOU Long-jiang

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

ABSTRACT

The average growth stresses in Al₂O₃ scales formed on Fe-23Cr-5Al alloy during oxidation at 1000°C in air have been measured by using a new deflection technique. The relaxation of oxide stress has also been studied. The average growth stresses in Al₂O₃ scales decreased with thickening of the scales, their values were over the range of -1000~-100MPa. The stresses in the substrate alloy were much lower, in the order of 1MPa. Both the substrate alloy and alumina scales might creep at 1000°C. During the annealing of the oxidized specimen, the rate of the stress decrease with time was 6.9~18.4 times higher for the scale of 0.039 μm than that for the scale of 0.30 μm .

KEY WORDS Growth stress, Deflection test, Creep analysis, Alumina scale