

表面涂覆 CeO_2 对 Fe-23Cr-5Al 合金上 Al_2O_3 膜生长应力的影响*

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 研究了表面涂覆 CeO_2 对 Fe-23Cr-5Al 合金 900℃ 和 1000℃ 下形成的 Al_2O_3 膜生长应力的影响. 涂覆 CeO_2 增大了合金的氧化速率, 促进了 Al_2O_3 膜的起皱, 同时也增大了 Al_2O_3 膜的生长应力. 涂覆 CeO_2 表面形成的起皱的 Al_2O_3 膜在冷却过程中剥落量较少; 而在真空保温过程中应力不容易释放. 认为表面涂覆 CeO_2 对 Fe-23Cr-5Al 的抗氧化性并不能起到改善作用.

关键词 应力 氧化膜 稀土效应 高温氧化

中图分类号 TG174.44 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)01-0001-05

INFLUENCE OF SUPERFICIALLY APPLIED CERIA ON THE GROWTH STRESSES IN ALUMINA SCALES

LI Meishuan, QIAN Yuhai, XIN Li, ZHOU Longjiang

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

ABSTRACT The influence of superficially applied CeO_2 on the growth stresses in Al_2O_3 scales formed on Fe-23Cr-5Al-0.21Ti alloy at 900℃ and 1000℃ has been investigated by using a modified deflection technique. CeO_2 coating increased the mass gain of the alloy, promoted the convolution of Al_2O_3 scale, and increased the growth oxide stresses. The creep of the alloy has a less effect on the relaxation of the growth stress in the convoluted scale than on that in the plane scale. Although less spallation of the convoluted scale during cooling, CeO_2 coating had no clear beneficial effect on the oxidation resistance of Fe-23Cr-5Al alloy.

KEY WORDS stress, oxide scale, REE, oxidation

在合金内添加稀土元素或稀土氧化物可显著提高合金的抗氧化性能, 包括降低氧化膜生长速率和改善氧化膜的粘附性^[1~2]. 到目前, 稀土元素的作用机理还不十分清楚. 通常认为合金氧化速率的降低起因于稀土在氧化物晶界偏聚改变了膜的生长机制, 而氧化膜粘附性的改善是由于降低了氧化膜应

力或者促进膜容纳生长应力^[1~2]. 上述假设在 Cr_2O_3 膜上得到证实, 并且不依赖于稀土的添加方式. 但对于 Al_2O_3 膜形成合金的情况有所不同. 例如, 体内添加稀土有可能对合金的氧化速率产生不同的影响作用, 但都可改善 Al_2O_3 膜粘附性^[1~2]. 而离子注入稀土元素^[3] 或表面涂覆稀土氧化物^[4] 有可能对 Al_2O_3 膜粘附性不起改善作用. 虽然关于 Al_2O_3 膜应力的直接测量工作极少, 已有的工作却表明, 离子注入 Y^[5] 和体内添加 Y^[6] 都导致 Fe-Cr-Al 合金上 Al_2O_3 膜生长应力的增大. 因此, 有必要进一步开展稀土对 Al_2O_3 膜影响的研究, 特别是从应力角度

* 国家自然科学基金资助项目(59701010)

收到初稿: 1999-07-08, 收到修改稿: 1999-08-13

作者简介: 李美栓, 男, 1964 年出生, 研究员, 博导.

说明稀土影响氧化膜粘附性的本质。

本文研究了表面涂覆 CeO_2 对 Fe-23Cr-5Al 合金 900℃ 及 1000℃ 下的氧化行为的影响。重点采用双面氧化弯曲法原位测量技术,研究了涂覆 CeO_2 对 Al_2O_3 膜生长应力以及应力释放的影响。

1 实验方法

1.1 应力测量原理

薄条状试样氧化时,两侧面上形成氧化膜。若两侧面氧化膜应力不同,则试样发生弯曲。基体合金发生弹性弯曲时,两侧面氧化膜应力间存在如下关系^[7-8]:

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

式中, σ 为氧化膜平均应力, ξ 为氧化膜厚度, D 为试样的弯曲量, H, L 分别为试样厚度及长度, E_m, ν_m 分别为基体合金的杨氏模量及泊桑比。下标 1 和 2 分别表征试样两侧的氧化膜。

式(1)中, σ_1 和 σ_2 皆未知,因此通过简单的双面氧化弯曲实验不能直接得到 σ_1 和 σ_2 的值。采用特殊的步骤,就可以测量合金表面氧化膜应力^[8]。将薄条状试样一侧表面涂覆稀土氧化物,稀土对氧化膜应力有影响,那么氧化过程中试样发生弯曲。试样两侧表面氧化膜的应力满足式(1)。首先测得未涂覆稀土氧化物表面的氧化膜应力,例如 σ_1 ,从而可确定涂覆稀土氧化物表面的氧化膜应力 σ_2 的值。

考虑到高温下合金可能发生蠕变,依赖于合金内中性面位置及试样偏转方向,两侧面氧化膜应力间有更复杂的关系^[8]。其中需要用到有关合金蠕变的数据,即合金应变速率($\dot{\epsilon}_m$)与应力的关系式 $\dot{\epsilon}_m = A\sigma_m^n$ 。 n 是应力指数, A 是与温度有关的常数。同时需要实验测出试样弯曲量的变化速率 D 。

1.2 样品制备及实验

采用 FeCrAl:Fe-23Cr-5Al-0.21Ti (质量分数,%) 进行实验。合金的制备方法是高纯金属真空熔炼并将铸件热轧成 1 mm 薄片(板材由日本大板大学提供),然后冷轧至 0.4 mm 厚度并切割成 50 mm×10 mm 的条状试样。试样用 800# SiC 砂纸研磨并在丙酮中超声波清洗。将所有试样用钼夹具固定,在 5×10^{-3} Pa 真空中 900℃ 下退火 5 h 以使其平直并消除应力。

经退火后,试样单面涂敷 CeO_2 。方法是将粒径小于 1 μm 的 CeO_2 微粒和酒精混合,利用喷笔将混

合液均匀地喷涂在试样一侧表面,后干燥。经涂敷处理的试样增重为 1~6 mg/cm²。业已证明^[9],用这种方法得到的 CeO_2 涂敷层同其它稀土添加技术一样对 Cr_2O_3 膜形成合金的抗氧化性具有明显的改善作用。

弯曲实验在真空立式炉内进行^[8]。试样的上端固定于一高温合金夹具上。试样的下端底部有一小孔,将一细石英丝悬挂于小孔上。实验时,先将系统抽真空,当真空度达 5×10^{-3} Pa 时开始加热试样。温度达到氧化温度时充入空气,试样开始发生氧化。整个实验过程中,用读数显微镜通过测量石英丝的位移来记录试样的弯曲量。

2 试验结果

2.1 氧化动力学

图 1 为 FeCrAl 及表面涂覆 CeO_2 的 FeCrAl 合金 900℃ 和 1000℃ 的氧化动力学曲线。两种试样氧化都形成单一 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。表面涂覆 CeO_2 增大了合金的氧化速率,并且促进了起皱的氧化膜的形成,见图 2 照片所示。表面观察表明,未涂覆 CeO_2 的合金表面氧化膜已发生剥落;而涂覆 CeO_2 的合金表面氧化膜只在起皱形貌的脊处出现少量裂纹,但没有发生剥落。

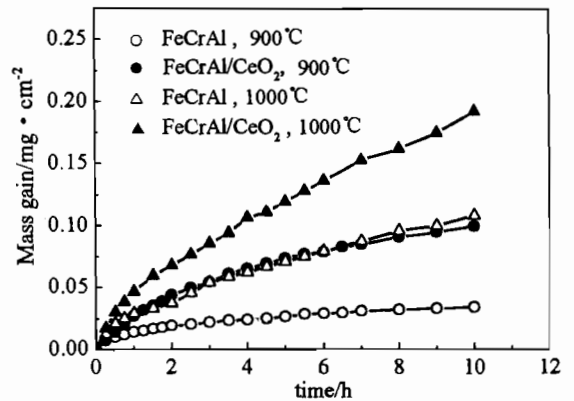


Fig. 1 Oxidation kinetics of CeO_2 coated and un-coated FeCrAl alloy in air at 900℃ and 1000℃

2.2 氧化膜生长应力

一侧面表面涂覆 CeO_2 的 FeCrAl 合金试样的弯曲量随时间的变化见图 3。实验时,试样涂覆稀土氧化物的一侧表面位于左侧。并设定,试样左侧方向为弯曲的正方向,右侧方向为弯曲的负方向。可以看出,1000℃ 下氧化 20 min 以内试样向正方向弯曲;而在其它实验条件下试样总是向负方向弯曲。

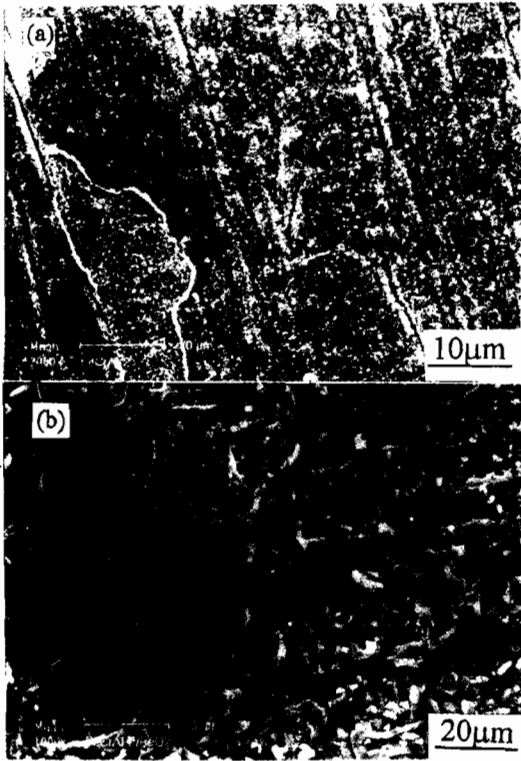


Fig. 2 Surface micrographs of the oxide scales after the oxidation of (a) plain alloy for 14 h, (b) CeO₂ coated alloy for 10 h at 1000°C

对图 3 中的曲线进行拟合(实线所示), 它们满足多项式, 表达如下(D : mm; t : h):

$$D = -1.32 - 0.874t + 0.126t^2 - 0.0117t^3 + 4.21 \times 10^{-4} t^4 \quad (900^\circ\text{C})$$

$$D = -0.468 + 2.96t - 5.16t^2 + 3.71t^3 - 1.54t^4 + 0.384t^5 - 0.0588t^6 + 0.00538t^7 - 2.70 \times 10^{-4} t^8 \quad (1000^\circ\text{C})$$

两试样的有效线度约为 47 mm × 10 mm × 0.27 ~ 0.30 mm. 对于 Al₂O₃ 膜, 氧化增重 1 mg/cm² 对应

的氧化膜厚度为 5.35 μm^[10], 以此可将氧化动力学曲线转变为氧化膜厚度的变化曲线. 分析表明, 在实验温度下基体合金会发生蠕变. Fe-23Cr-5Al 合金的应变速率可近似表达成^[10]($\dot{\epsilon}$: s⁻¹):

$$\dot{\epsilon} = 5.96 \times 10^{-27} \sigma^{5.5} \exp(-47136/T)$$

考虑到合金蠕变, 900°C 及 1000°C 下 Fe-23Cr-5Al 合金氧化膜平均生长应力已被测量^[11]. 基于试样两侧面氧化膜应力间满足的关系式以及上述数据, 采用数值解法可计算涂覆 CeO₂ 合金氧化膜平均生长应力, 结果见图 4.

在应力计算中, D 值应由 $(D-D_0)$ 值取代, D_0 是试样在氧化开始时的弯曲量. 它是由升温引起的, 并非由氧化膜应力的差异所导致. 由图 4 看出, Al₂O₃ 膜内存在压应力. 随氧化膜变厚, 平均生长应力降低. 900°C 下氧化膜生长应力高于 1000°C 下氧化膜生长应力. 涂覆 CeO₂ 增大了氧化膜生长应力.

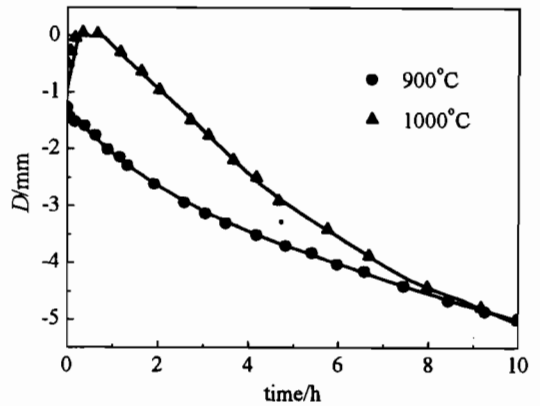


Fig. 3 Curves of the deflection vs. time obtained during the oxidation for two specimens at 900°C and 1000°C

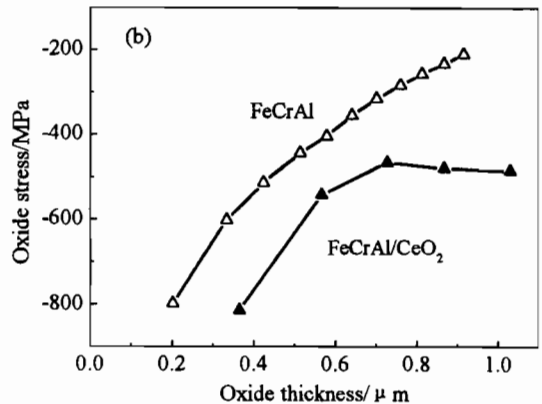
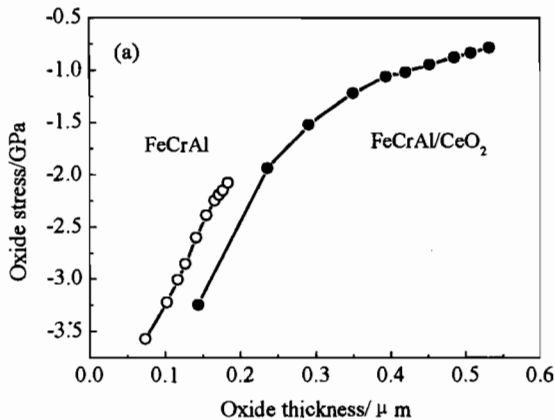


Fig. 4 Variations of the average growth stresses in alumina scales vs. oxide thickness for two specimens at (a) 900°C and (b) 1000°C

2.3 CeO₂ 对氧化膜生长应力释放的影响

为了解 CeO₂ 对应力释放的影响, 对已在 1000℃ 氧化 10 h 后的试样在 10⁻³ Pa 真空度下保温处理. 试样的弯曲变化见图 5. 由于试样的弯曲取决于 $(\sigma_2 \xi_2 - \sigma_1 \xi_1)$ 值的大小. 真空保温过程中, 氧化膜厚度基本不变. 试样向负方向弯曲表明, 未含稀土的氧化膜应力较含稀土的氧化膜应力降低速度快.

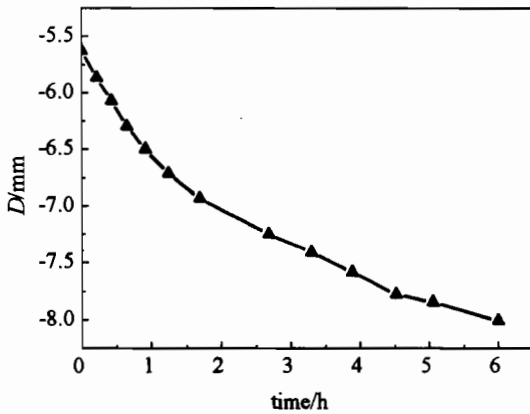


Fig. 5 Curves of the deflection vs. time obtained during annealing in the vacuum after the deflection test was carried out at 1000℃ for 10 h

3 讨论

稀土元素对形成 Al₂O₃ 的 Fe-Cr-Al 合金的氧化行为的影响已进行了大量工作. 通常 Fe-Cr-Al 合金形成的 Al₂O₃ 膜发生起皱, 合金体内添加稀土元素可抑制氧化膜的起皱^[12~13]. 可是, Hou 等人^[4]发现, 用熔盐沉积法涂敷 CeO₂ 和 Y₂O₃ 后(表面涂覆的稀土氧化物的重量为 0.18 ~ 2.33 mg/cm²), Fe-18Cr-5Al 合金在 1100℃ 下 O₂ 中的氧化增重提高近 1 倍, 氧化膜的起皱更趋明显, 而冷却过程中 Al₂O₃ 膜的剥落量却减少. 本文工作中, 采用简单的涂覆技术, 获得的 CeO₂ 涂层较厚且疏松. 表面涂覆 CeO₂ 增大了 Fe-23Cr-5Al 合金 900℃ 和 1000℃ 下的氧化速率, 并促进了 Al₂O₃ 膜的起皱. 冷却过程中, 涂覆 CeO₂ 合金表面氧化膜明显地破裂程度减小. 这和 Hou 等人的结果一致. 同时涂覆 CeO₂ 和离子注入 Y 对形成 Al₂O₃ 的 Fe-Cr-Al 合金氧化行为产生相同的效应^[3].

当形成 Al₂O₃ 膜的 Fe-Cr-Al 合金氧化时, 氧通过氧化膜向里扩散占优, 同时也发生铝向外扩散. 新的氧化物在已形成的膜内生成. 这种 Al₂O₃ 膜横向生长导致膜内大的生长应力^[12~13]. 而合金体内

添加稀土元素能改善合金的抗氧化性能的机制还不清楚. 较普遍的观点认为, 体内添加的稀土元素在氧化过程中在氧化物晶界和氧化膜/合金界面偏聚, 阻止了铝向外扩散^[2]. 结果是, 氧化膜的横向生长和膜/合金界面处空洞的形成受到抑制, 从而使氧化膜保持平直且粘附性得到改善.

表面涂覆 CeO₂ 与合金体内加入稀土的效应相反. 表面涂覆的 CeO₂ 颗粒可成为 Al₂O₃ 形核中心, 合金初始的氧化速率高, 氧化膜内应力也高. 大的生长应力造成初始生成的 Al₂O₃ 膜起皱. 随后氧化过程由氧向里扩散和铝通过膜下空洞向外扩散进行, 即膜发生完全横向生长, 膜内产生大的应力, 促使膜的起皱加剧. 尽管膜起皱会释放部分应力, 但 Al₂O₃ 膜横向生长产生相当大的应力, 最后膜内保持的应力水平也高. 基体合金蠕变引起的应力释放对平整的膜要比起皱的膜更容易, 未涂覆 CeO₂ 合金上的 Al₂O₃ 膜应力由于合金蠕变得以释放后保持较低的水平. 随氧化时间延长, 膜变厚, 膜的生长速度降低, 膜内应力降低. 同时, 合金的塑性形变在 1000℃ 下要比 900℃ 下更明显, 更多的应力被释放, 膜内生长应力 1000℃ 下要比 900℃ 下的低.

应当注意到, 严重起皱的膜真实表面积要远大于平整膜, 基于合金的单位面积增重估算氧化速率及氧化膜厚度会带来误差. 容易理解, 依氧化增重估算的起皱膜的厚度要大于它真实的厚度, 合金真实的氧化速率也要小. 考虑到这一事实, 表面涂覆 CeO₂ 的合金上氧化膜应力的真实值有可能高于计算值, 同时仍高于未含稀土合金上氧化膜的应力值. 对起皱的膜, 膜内应力指平行于氧化膜/合金界面方向上应力分量的平均值.

真空保温实验表明(见图 5), 涂覆 CeO₂ 合金表面 Al₂O₃ 膜应力释放速度要低. 真空保温过程中, 氧化膜生长几乎停止, 膜的起皱不再继续. 认为试样两侧氧化膜内应力的释放主要通过基体合金的蠕变. 因为合金受张应力, 它的蠕变可看作长度增加. 容易理解, 基体发生蠕变时, 较长的起皱膜内应力降低比较短的平整的膜内应力降低要小.

在恒温氧化后的冷却过程中, 未涂覆 CeO₂ 合金表面 Al₂O₃ 膜已发生剥落, 而涂覆 CeO₂ 合金表面 Al₂O₃ 膜仅局部区域发生开裂. 由于严重起皱的膜与基体合金接触面积小, 冷却过程中氧化膜几乎自由收缩, 膜内热应力小, 较少的膜发生剥落. 尽管如此, 基于这种起皱的膜生长速度快, 与基体合金结合较差, 抵抗外力作用的性能较弱, 不认为它们

具有好的保护性能。

从图 3 看出,涂覆 CeO_2 的试样在加热过程中向负方向弯曲.这一过程从温度达到 200°C 时开始发生.在较低温度下, CeO_2 不会发生分解和再结晶长大,而涂层的热障效应会造成试样向正方向弯曲.因此,认为这可能是由于疏松的涂层中残存有乙醇,加热过程中残存的乙醇先挥发后分解的缘故.在 900°C 和 1000°C 下试样初始弯曲行为不同,这可能起因于涂层对合金初始选择性氧化的影响与温度有关.

4 结论

表面涂覆 CeO_2 增大了 Fe-23Cr-5Al 合金 900°C 和 1000°C 空气中的氧化速率,促进了表面 Al_2O_3 膜起皱的发生,同时也增大了 Al_2O_3 膜内平均生长应力.基体合金在氧化温度下发生蠕变,且基体蠕变对未涂覆 CeO_2 合金表面的平直氧化膜应力释放的影响明显要大.尽管表面涂覆 CeO_2 使合金表面氧化膜在冷却过程中较少剥落,认为涂覆 CeO_2 对 Fe-23Cr-5Al 合金的抗氧化性能并不能起到改善作用.

参考文献

- [1] Moon D P. *Mater. Sci. Technol.*, 1989, 5:754
- [2] Pint B A. *Oxid. Met.*, 1996, 45:1
- [3] Quadakkers W J, Jedlinski J, et al. *Appl. Surface Science*, 1991, 47:261
- [4] Hou P Y, Shui Z R, Chuang G Y, Stringer J. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 1119
- [5] 李铁藩,李美栓. *金属学报*, 1992, 28:B209
- [6] Christensen R J, Tolpygo V K, Clarke D R. *Acta Mater.*, 1997, 45:1761
- [7] Li Meishuan, Li Tiefan. *Mater. Sci. Technol.*, 1993, 9:67
- [8] 李美栓,钱余海,辛丽,周龙江. *金属学报*, 1999, 35:618
- [9] 沈嘉年,周龙江,李美栓,等. *腐蚀科学与防护技术*, 1992, 4:289
- [10] Saunders S R J, Evans H E, Li M, et al. *Oxid. Met.*, 1997, 48:189
- [11] 李美栓,钱余海,辛丽,周龙江. *金属学报*, 1999, 35:975
- [12] Golightly F A, Stott F H, Wood G C. *Oxid. Met.*, 1976, 10: 163
- [13] Golightly F A, Stott F H, Wood G C. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126:1035