

# 水蒸汽影响氧化铝膜生长的研究新进展

邢琳琳 郑雁军 崔立山 孙茂虎 邵明增 卢贵武

(中国石油大学(北京)材料科学与工程系 北京 102249)

**摘要:** 氧化铝涂层是满足高温工业环境的最佳保护性氧化膜之一,能够有效保护钢材料在高温、强腐蚀环境下发生的腐蚀。随着工业的发展,水或者水蒸汽广泛存在于氧化铝膜的各类服役环境中,如何使氧化铝涂层在含水蒸汽的高温环境中保持优异的力学性能和寿命是工业中面临的一个重要的问题。本文综述了含水气氛对合金氧化铝的稳定性、生长动力学、膜的结合力和对氧化铝膜表面形貌的影响。

**关键词:** 氧化铝膜 水蒸汽 稳定性 氧化速率

**中图分类号:** TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2011)06-0409-05

## 1 前言

水或者水蒸汽广泛存在于工业环境中如核反应堆<sup>[1,2]</sup>、发电和航天领域<sup>[3]</sup>、石油石化领域<sup>[4]</sup>和固体燃料电池(SOFC)<sup>[5,6]</sup>等,湿空气对材料具有很大的腐蚀性<sup>[7]</sup>,严重影响着合金材料的力学性能和寿命。如何使材料在含水蒸汽的高温、强腐蚀环境中保持优异的性能是目前工业中面临的一个重要的问题。

随着工业的发展,高温和强腐蚀环境下要求起保护性作用的氧化膜需要满足的特性有稳定性高、结合能力强、致密性好、耐高温、生长缓慢、无裂缝或孔隙和连续等<sup>[8]</sup>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>涂层是满足这些要求的最佳保护性氧化膜之一,能够有效保护钢材料在高温下发生的腐蚀。而服役环境中的水蒸汽对形成氧化铝材料的高温氧化行为具有重要的影响<sup>[9]</sup>。已有研究表明水蒸汽的存在会加快氧化铝膜的氧化速率<sup>[10~12]</sup>,也有研究说明湿气氛会降低氧化铝膜的氧化速率<sup>[13,14]</sup>,还有一些研究表明水蒸汽对氧化铝膜的氧化速率的影响较小<sup>[15]</sup>,含水气氛中氧化铝涂层的氧化机制和高温氧化行为成为目前研究的热点<sup>[16,17]</sup>。本文综述了水蒸汽对合金氧化铝的稳定性、生成动力学、膜的结合力和对氧化铝膜表面形貌的影响,为进一步深入研究提供了参考。

## 2 水蒸汽对氧化铝稳定性的影响

高温氧化是高温下金属与气体中氧发生的化学

反应过程,它使金属或合金表面生成一层保护性氧化膜,金属的高温氧化性能就取决于此膜的性能。当气氛中含有水蒸汽时,金属就会与气氛中的水蒸汽发生水合反应,对于不同气氛下的氧化物或者氢氧化合物,其稳定性将取决于体系中的平衡氧分压。金属发生氧化反应的平衡氧分压越小,对氧的亲合力越大,说明越容易形成这种金属元素的氧化物。还原气氛中加入水蒸汽会降低系统的氧分压,而氧化气氛中加入水蒸汽则会增加系统的氧分压。

氧化铝的晶型比较多,而影响氧化铝晶型转变( $\gamma, \theta \rightarrow \alpha$ )的因素有温度、气氛、合金元素以及膜厚度等。温度越低,晶型转变的速率就慢<sup>[18]</sup>。由于水蒸汽与氧化铝不同亚稳态相之间的反应比较复杂,目前对水蒸汽作用于氧化铝膜晶型转变过程的报道比较少。Liu等<sup>[19]</sup>的研究表明,由于试样表面形成氢氧化合物使得水蒸汽能够稳定 $\gamma$ 晶型的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。而另一方面,有研究表明一定温度下的氧气中 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可以向稳定态 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>转变<sup>[13,20]</sup>,也有研究表明氧气中加入40%水蒸汽却可以抑制这种晶型转变<sup>[21]</sup>。水蒸汽对氧化铝晶型转变作用的不同结果可能为所采用的合金体系不同。Götling等<sup>[21]</sup>的研究对象为FeCrAl,氧化后一般形成 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而两相合金Fe<sub>3</sub>Al一般形成 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13]</sup>,并且这两者的研究用水蒸汽的含量不同造成了同样含有水蒸汽气氛中氧化铝亚稳态晶型转变的不同。

保护性氧化膜的挥发不但加速了膜形成元素的消耗也加快了合金的损耗,缩短了合金材料的服役寿命。铝在1100℃~1900℃下存在的氢氧化物主要为Al(OH)<sub>3</sub><sup>[22]</sup>,其分压较低,几种氢氧化合物蒸发速率的顺序为:Al(OH)<sub>3</sub> < Si(OH)<sub>4</sub> < CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>,

定稿日期: 2010-08-31

基金项目: 重质油国家重点实验室开放基金项目(200809)资助

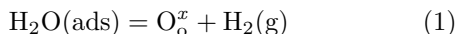
作者简介: 邢琳琳,女,1985年生,博士生,研究方向为耐热钢的高温腐蚀

通讯作者: 郑雁军, Email: yanjun.zheng@hotmail.com

Opila 等<sup>[22]</sup>已经测得  $\text{Al}(\text{OH})_3$  在  $\text{O}_2+50\% \text{H}_2\text{O}$  气氛中, 1250 °C ~1500 °C 温度下的蒸发速率为  $5 \times 10^{-11} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , 因此表面能够形成保护性氧化铝膜的合金在 1200 °C 以上的高温环境中的挥发并不是很明显。但是如果长期暴露在高温下工作, 铝氢氧化物的挥发性就会严重缩短材料的使用寿命。有研究表明氧化锆、氧化铪和氧化钇在水蒸汽中的稳定性较好, 低于 1900 °C 不会挥发<sup>[23~25]</sup>, 如用钇稳定氧化锆的热障涂层 TBCs, 当温度高于 1200 °C 时, 与氧化物有关的氢氧化物都相对比较稳定。

### 3 水蒸汽对氧化铝膜生成动力学的影响

许多学者对氧化铝膜在含水气氛下的生成动力学进行了研究。普遍认为水蒸汽对氧化铝膜的氧化速率影响不大。向具有固定氧分压值的空气或者氧气中通入水蒸汽不会加速膜/气体表面的反应, 即不能增加氧化速率, 但是如果加入的水蒸汽优先吸附或者下面的反应式速率较低就会降低氧化速率<sup>[26]</sup>。



目前已有研究工作证明空气或者氧气中加水, 比没有加水蒸汽气氛中的氧化速率低, 如文献<sup>[13]</sup>在 950 °C 下比较了空气中以及含有 11% 水蒸汽的金属间化合物  $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al-Zr}$ 、 $\text{Mo}$  以及  $\text{Fe}_3\text{Al-Zr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、的氧化增重情况, 且氧化速率呈抛物线型。得出含有 11% 水蒸汽空气中氧化速率低于纯空气中的氧化速率,  $\text{Fe}_3\text{Al-Zr}$ 、 $\text{Mo}$  和  $\text{Fe}_3\text{Al-Zr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Nb}$ 、的增重以及  $K_p$  值稍大于  $\text{Fe}_3\text{Al}$  金属间化合物。并解释了湿空气中氧化速率低的主要原因为亚稳态的氧化铝快速的向稳态  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变。而一些研究证实了水蒸汽对形成氧化铝合金的氧化速率的作用比较小<sup>[27]</sup>。如  $\text{Fe-21.5\%Cr-5.6\%Al}$  合金在  $14.85\% \text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$  中的氧化速率略小于空气中的氧化速率, 并提出了水蒸汽的存在促进了六方氧化物的生成, 如缓慢形成的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 而在不含水蒸汽的氧气中氧化, 早期就快速的形成了立方的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[28]</sup>。还有研究表明, 氧化气氛中加入水蒸汽对氧化铝膜的生长速率影响不大, 并不会明显增加氧化铝的生长速率<sup>[29]</sup>。

综上所述大部分研究结果证明了水蒸汽对合金氧化动力学的影响不是很大, 也有部分研究结果与之相反, 如  $\text{MCrAlY}$  合金在 1080 °C 下  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  混合气氛中氧化速率比空气中的氧化速率明显提高了 25% 左右。这主要是因为弗兰克尔缺陷起主导作用, 氧化速率升高的原因为  $\text{H}^+$  离子代替晶格位置, 使得间隙氧原子和空位增加<sup>[30]</sup>。

有研究表明<sup>[31]</sup>, 当试样置于混合气氛中时, 室温下和高温环境中会出现竞争吸附, 水蒸汽通常被

优先吸附, 这表明在表面生长的氧化物颗粒吸附水蒸汽形成带有孔洞的表面膜, 从而使气体能够通过, 最终加速了氧化反应速率。Henry 等<sup>[32]</sup>提出, 反应速率的增大是由于  $\text{H}_2\text{O}$  分解出的  $\text{OH}^-$  的离子半径小于  $\text{O}^{2-}$  的半径, 扩散速率较大, 即与干燥  $\text{O}_2$  中相比, 当水蒸汽存在时有利于表面吸附的提高。

水蒸汽对氧化铝速率的影响也与合金中 Al 元素有关。早期的研究<sup>[15]</sup>表明, 不加 Al 的  $\text{Fe-Cr}$  合金, 经过在空气中氧化后形成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以及  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜的氧化速率随着水蒸汽的含量明显增大。而加入一定量的 Al 后, 合金表面形成连续的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜的氧化速率与空气中的水蒸汽关系不大。且发现当加入的 Al 含量低于形成连续氧化膜的界限时, 合金表面则形成多层薄膜且含有孔洞, 合金的内表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜。这种条件下膜的氧化速率随着水蒸汽含量明显增加。而其原因是由气体通过孔洞和气孔时带入了  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  等气体造成的。

氧化铝不同的晶型对含水气氛中的生长动力学也具有一定的作用。有研究表明<sup>[21]</sup>,  $\text{FeCrAl}$  合金在  $\text{O}_2+40\% \text{H}_2\text{O}$  气氛中氧化初期的前 72 h 中, 氧化速率明显大于  $\text{O}_2$  中的氧化速率。这可能是由于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在  $\text{FeCrAl}$  表面 900 °C 下能够形成强键型的表面氢氧化合物。已有研究<sup>[33]</sup>证实了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在 900 °C 下能够吸收一定量的水, 即在氧化初期阶段水蒸汽能够通过表面羟基化作用抑制使  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变, 造成含水气氛下, 氧化初期的氧化速率比较快。

也有研究表明水蒸汽的存在能够影响氧化铝膜的循环氧化行为, 如在一定程度上增加氧化铝膜的破坏速率。Janakiraman 等<sup>[34]</sup>研究了 PWA 1480, PWA 1484, CMSX-4 合金上的氧化铝膜在 1100 °C 和 1000 °C 时干湿空气中的循环氧化行为。干空气中氧化铝涂层会出现孔洞和缝隙, 水蒸汽则通过增加孔洞或者缝隙从而降低氧化膜的破坏速率; 当膜在干空气中没有缝隙或者孔洞时, 水蒸汽对合金的氧化行为没有影响, 如低硫合金。又提出了循环氧化过程中水蒸汽的存在引起了合金与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜界面出现应力腐蚀开裂。

水蒸汽也能够对氧化膜的厚度也有一定的影响。由于前期阶段氧化铝膜在含水气氛下氧化速率比较快, 使膜的厚度增加, 但是随着涂层厚度的增加, 在热循环中容易造成合金涂层脱落<sup>[23]</sup>。Maris-Side 等<sup>[35]</sup>对不同合金基体在 1100 °C 下干空气和含水蒸汽-空气中氧化得到  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜进行了研究, 得到在湿空气气氛中得到的氧化膜厚度大于干空气中形成的氧化膜, 这主要是由于氧化气氛中的水蒸汽加速了亚稳态氧化物的氧化速率造成的。就目前研究

的结果(水蒸汽含量一般在 0.03%~40% 之间)还没有针对增加体系中水蒸汽的浓度的研究。

由此可见,水蒸汽不但影响氧化铝的氧化速率,对氧化铝的破坏速率也有一定的影响;但是目前的研究针对水蒸汽对氧化铝膜的动力学这方面的研究观点比较复杂还需要更进一步的研究来探讨水蒸汽对氧化铝膜性能的影响。

#### 4 水蒸汽对氧化铝膜结合力的影响

很多工业领域如电力、汽车和航空动力等在燃烧燃料过程中均产生不同量的水蒸汽。因此,如何提高膜在含水气氛中与基体的结合力,延长材料在含水蒸汽的高温环境中的寿命就成了亟待解决的问题。很多研究已经证实了水蒸汽对氧化铝膜的氧化速率有重要的影响,但是水蒸汽对氧化铝膜和基体之间的结合力也有一定的影响。有研究<sup>[26,36~39]</sup>表明了水蒸汽促进了合金的内氧化,加速了合金体系中 Al 元素的消耗,从而在基体和膜界面处产生大量的孔洞和缝隙,且孔洞的数量随着水蒸汽含量的增加而增加<sup>[40]</sup>。也有文献报道<sup>[4]</sup>,在湿气氛中容易引起空位的聚集,增加 Cr、Al 原子等的扩散,即易产生孔洞。阳离子扩散速率的增加促使涂层中形成孔洞,基于孔洞的出现又进一步提出了膜在湿气氛中氧化生长机制:如果水蒸汽能够渗透进孔洞中,在合金表面氧化物与水发生反应生成新的氧化物,而这个反应又生成 H,在靠近气相的孔洞表面,氧化物被 H 还原生成水蒸汽,最后孔洞通过氧化层向外移动。在不通过孔洞输送原料的机制下,则认为孔洞的存在将会通过中断反应物的扩散路径降低氧化速率。如果是在干空气中形成氧化铝膜,则膜会发生开裂<sup>[37~39]</sup>。后来的研究<sup>[41]</sup>也证实了氧化铝膜在不含水蒸汽的气氛中往往发生开裂,而在湿气氛中则容易形成孔洞,水蒸汽通过渗透膜的缝隙从而改变了膜与基体的结合力。而在不含水条件下由于气氛下外层的氧化铝通过扩散向内生长从而填充了孔洞<sup>[21]</sup>。

氧化过程中在膜与基体界面形成一定数量的缝隙和空洞直接影响着膜与基体之间的结合力,进而影响着膜的服役寿命。为了弄清孔洞形成的原因就不得不考虑氧化过程中产生的应力以及膜的机械性能。氧化物的结构、界面处的缺陷数量和大小决定着氧化物机械性能。目前,对于在湿环境中形成的涂层的机械性能研究相对较少,特别是对水蒸汽对氧化铝膜表面机械性能影响的研究就更少。在含有水蒸汽气氛中形成的涂层的力学性能不同于干气氛中形成的涂层的力学性能主要是因为生长过程发生了改变,即膜内的应力发生了变化。综上,不论是工业环境中提高合金材料耐腐蚀性能,还是试验和应

用中能够得到性能优异的氧化膜,研究水蒸汽对氧化膜形成过程的影响都是一个非常关键的问题。

#### 5 蒸汽对氧化铝膜表面形貌的影响

水蒸汽对氧化膜形貌的影响表现在有无晶须的形成,氧化物晶粒的大小等方面。下面主要针对这两方面分析水蒸汽对氧化铝膜的影响。对于以阳离子扩散为主的氧化物的生长如亚稳态的氧化铝,研究表明,水蒸汽的存在促进针状氧化物的生长,其中水分子的分解速率大于氧气分子的分解速率<sup>[42]</sup>,延长氧化时间,针状氧化物逐渐消失转变成成为氧化层<sup>[43]</sup>。Tallman 等<sup>[40]</sup>首先提出了须状氧化物的形成机制,他们认为须状氧化物的出现与氧化物中出现位错有关,这些位错加速了金属阳离子的扩散。在含水气氛中, H<sub>2</sub>O 分解速度远远大于氧分子的分解速度,在位错区域金属离子的扩散较快,氧化物的纵向生长速率大于横向生长速率,导致须状氧化物的形成。另外,有研究<sup>[29]</sup>表明氧化气氛中加入水蒸汽可以降低膜与气相界面处氧化铝晶须和脊的形成,而在不含水的 O<sub>2</sub> 气氛中氧化膜上生成了大量的脊,这表明了水蒸汽的加入能够改变氧化铝膜的形貌。

水蒸汽对氧化膜晶粒形状也有一定的影响,进而影响着氧化膜的蠕变性能和抗剥落性能。Engkvist 等<sup>[44]</sup>的研究表明在 1000 °C, 1100 °C 下表面氧化膜晶粒在 O<sub>2</sub> 中氧化后呈圆形状的,晶粒表面比较平坦。而在 O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 气氛中晶粒表面具有明显阶梯状形貌,且在 1100 °C 下晶粒显著增大。晶粒大小随温度的增加而逐渐增大,但是在水蒸汽中的增长速度远大于 O<sub>2</sub> 中的增长速度。

#### 6 总结

通常情况下,在氧化铝涂层形成过程中水蒸汽对膜的氧化速率影响不大,但是能够促进膜与基体之间孔洞的形成,对生成的氧化铝的形貌有一定的影响。随着温度的升高晶粒逐渐变大,且降低了氧化铝晶须和脊的形成,在湿气中形成的膜厚大于干气氛中形成的膜。增加氧化铝亚稳态出现的可能性,在氧化膜形成过程中随着温度的升高出现热应力,使涂层出现裂缝,然后氧化气氛中的水蒸汽通过裂缝渗透进合金/膜界面,从而降低了膜与基体之间的结合力。

#### 参考文献

- [1] Horsley G, Cairns J. The inhibition of carbon deposition on stainless steel by prior selective oxidation [J]. Appl. Surf. Sci., 1984, 18(3): 273-286
- [2] Millward G R, Evans H E, Aindow M, et al. The influence of oxide layers on the initiation of carbon deposition on

- stainless steel [J]. *Oxid. Met.*, 2001, 56(3): 231-250
- [3] Kofstad P, High Temperature Corrosion [M]. London/New York: Elsevier Applied Science, 1988
- [4] Saunders S R J, Monteiro M, Rizzo F. The oxidation behavior of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2008, 53: 775-837
- [5] Sébastien F, Sébastien C, Gilles C. Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: Effect of water vapour on oxidation resistance of differently coated alloys [J]. *J. Power Sources*, 2009, 193: 136-145
- [6] Larring Y, Haugrud R, Norby T. H T. corrosion of Cr-5wt%Fe-1wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy and conductivity of the oxide scale-effects of water vapor [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: 374-379
- [7] Quadackers W J, Zurek J, Hansel M. Effect of water vapour on high temperature oxidation of FeCr alloys [J]. *JOM*, 2009, 61(7): 44-50
- [8] Prescott R, Graham M J. The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys [J]. *Oxid. Met.*, 1992, 38(3-4): 233-254
- [9] Smialek J L, Robinson R C, Opila E J, et al. SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> recession due to SiO<sub>2</sub> scale volatility under combustor conditions [J]. *Adv. Compos. Mater*, 1999, 8(1): 33-45
- [10] Zhou C G, Yu J S, Gong S K, et al. Influence of water vapor on the isothermal oxidation behavior of low pressure plasma sprayed NiCrAlY coating at high temperature [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, 161: 86-91
- [11] Al-Badairy H, Tatlock G J. The influence of moisture content of the atmosphere on alumina scale formation and growth during high temperature oxidation of PM2000 [J]. *Mater. High Temp.*, 2000, (17): 133-137
- [12] Simms N J, Norton J F, Encinas-Oropesa A, et al. An evaluation of the performance of candidate gas turbine abradable seal materials exposed to a high temperature combustion atmosphere [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2004, 461-464: 875-882
- [13] Chevalier S, Juzon P, Przybylski K, et al. Water vapor effect on high-temperature oxidation behavior of Fe<sub>3</sub>Al intermetallics [J]. *Sci. Technol. Adv. Mat.*, 2009, (10): 7-12
- [14] Canovic S, Engkvist J, Liu F, et al. Microstructural investigation of the initial oxidation of the FeCrAlRE alloy Kanthal AF in dry and wet O<sub>2</sub> at 600 and 800 °C [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157(6): 223-230
- [15] Kvernes I, Oliveira M, Kofstad P. High temperature oxidation of Fe-13Cr-xAl alloys in air/water vapor mixtures [J]. *Corros. Sci.*, 1977, 17: 237-52
- [16] Cheng S Y, Kuan S, Tsai W. Effect of water vapor on annealing scale formation on 316SS [J]. *Corros. Sci.*, 2006, 48(3): 634-649
- [17] Janakiraman R, Meier G H, Pettit F S. The effect of water vapour on the oxidation of alloys that develop alumina scales for protection [A]. Tri-Service Conference on Corrosion, Proceedings [C]. Wrightsville Beach: N.C, 1997. 1-15
- [18] Molins R, Huntz A M. Recent improvements in the understanding of alumina film formation and durability [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2004, 461-464: 29-36
- [19] Liu F, Josefsson H, Svensson J E, et al. Cyclic oxidation of two FeCrAlRE foils at 1100 deg C-The influence of the concentration of minor alloying elements on scale [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2008, 595-598 (part 2): 707-716
- [20] Pijolat M, Dauzat M, Soustelle M. Influence of additives and water vapour on the transformation of transition aluminas into alpha alumina [J]. *Thermochim. Acta*, 1987, 122(1): 71-77
- [21] Götlind H, Liu F, Svensson J E, et al. The effect of water vapor on the initial stages of oxidation of the FeCrAl alloy Kanthal AF at 900 °C [J]. *Oxid. Met.*, 2007, 67: 251-266
- [22] Opila E J, Myers D L. Alumina volatility in water vapor at elevated temperatures [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87: 1701-1705
- [23] Opila E J, Jacobson N S, Myers D L, et al. Predicting oxide stability in high-temperature water vapor [J]. *JOM*, 2006, 1: 22-28
- [24] Bansal N P, Zhu D. Thermal conductivity of zirconia alumina composites [J]. *Ceram. Int.*, 2005, 31: 911-916
- [25] Krikorian O H. Thermochemical hydrogen production studies at LLNL: a status report [A]. International Energy Agency Annex 1 Workshop on Thermochemical Hydrogen [C]. United States: High Temp High Press, 1982. 1-7
- [26] John Y. High temperature oxidation and corrosion of metals, Chapter 10: Effects of water vapour on oxidation, Corrosion Series [J], 2008, 1: 455-495
- [27] Douglass D L, Kofstad P, Rahmel A, et al. International workshop on high temperature oxidation-subject area 1: the role of water vapour in the oxidation of metals and alloys [J]. *Oxid. Met.*, 1996, 45(5/6): 529-620
- [28] Buscail H, Heinze S, Dufour Ph, et al. Water-vapor-effect on the oxidation of Fe 21.5 wt.% Cr, 5.6 wt.% Al at 1000 °C [J]. *Oxid. Met.*, 1997, 47(5-6): 445-64
- [29] Pint B A, Haynes J A, Zhang Y, et al. The effect of water vapor on the oxidation behavior of Ni-Pt-Al coatings and alloys [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201(7): 3852-3856
- [30] Leyens C, Fritscher K, Gehrling R, et al. Oxide scale formation on a MCrAlY coating in various H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmospheres [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, 82: 133-144
- [31] Gunnar H, Tveten B, Hörnlund E. Hydrogen in chromium: influence on the high-temperature oxidation kinetics in H<sub>2</sub>O, oxide-growth mechanisms, and scale adherence [J]. *Oxid. Met.*, 2000, 54(1-2): 1-10
- [32] Henry S, Mougín J, Wouters Y, et al. Characterization of chromia scales grown on pure chromium in different oxidizing atmospheres [J]. *Mater. High Temp.*, 2000, 17: 231-4
- [33] Hudson L K, Misra C, Perrotta A J, et al. Aluminium Oxide [A]. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [C]. New York: Wiley-VCH Verlag, 2002
- [34] Janakiraman R, Meier G H, Pettit F S. The effect of water vapour on the oxidation of alloys that develop alumina scales for protection [A]. Cyclic oxidation of high temperature materials-mechanisms, testing methods, characterization and life time estimation [C]. European: European federation of corrosion publications, 1999. 27: 38-62
- [35] Maris-Sida M C, Meier G H, Pettit F S. Some water vapor effects during the oxidation of alloys that are  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formers [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2003, 34A: 2609-2619
- [36] Brady M P, Yamamoto Y, Santella M I, et al. Composition, microstructure, and water vapor effects on internal/external oxidation of alumina-forming austenitic stainless steels [J]. *Oxid. Met.*, 2009, 72(5-6): 311-333

- [37] Onal K, Maris-Sida M C, Meier G H, et al. Water vapor effects on the cyclic oxidation resistance of alumina forming alloys [J]. *Mater. High Temp.*, 2003, 20: 81-91
- [38] Janakiraman R, Meier G H, Pettit F S. The effect of water vapor on the oxidation of alloys that develop alumina scales for protection [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 1999, 30A: 2905-13
- [39] Smialek J L, Morscher G N. Delayed alumina scale spallation on Rene'N5+Y: moisture effects and acoustic emission [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2002, 332A: 11-24
- [40] Tallman R L, Gulbransen E A. Crystal morphology and mechanisms of growth of  $\alpha$ -Fe (III) oxide whiskers on iron [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, 114(12): 1227-1230
- [41] Ru'Diger D. Solution and transport of water in oxides [J]. *Mater. High Temp.*, 2005, 22: 93-103
- [42] Raynaud G M, Rapp R A. In situ observation of whiskers, pyramids and pits during the high-temperature oxidation of metals [J]. *Oxid. Met.*, 1984, 21: 89-102
- [43] Huntz A M, Hou P Y, Molins R. Study by deflection of the oxygen pressure influence on the phase transformation in alumina thin films formed by oxidation of Fe<sub>3</sub>Al [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, 467A (1-2): 59-70
- [44] Engkvist J, Canovic S, Hellström K, et al. Alumina scale formation on a powder metallurgical FeCrAl alloy (Kanthal APMT) at 900-1100 °C in dry O<sub>2</sub> and in O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O [J]. *Oxid. Met.*, 2010, 73: 233-253

## PROGRESS OF WATER VAPOUR EFFECT ON GROWTH OF ALUMINA FORMING ALLOYS

XING Linlin, ZHENG Yanjun, CUI Lishan, SUN Maohu, SHAO Mingzeng, LU Guiwu

*Departments of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249*

**Abstract:** Alumina coating has excellent thermal stability at elevated temperatures, this can provide a good diffusion barrier to withstand high temperature oxidation and therefore, increase their life time in aggressive atmospheres. With the industrial development, water vapour is present in nearly all atmospheres where alumina forming alloys are used at high temperatures for industrial process. The most important problem is that how to maintain excellent performance of alloy in humid atmospheres. This paper summarizes the effect of water or water vapour on the stability of alumina scales, growth kinetics, film adherence and alumina film surface morphology.

**Key words:** alumina scale, water vapour, stability, oxidation rate