

高温氧化时 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$ 界面孔洞形成过程的分析 *

牛焱

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

侯嫣

(Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720)

摘 要 合金高温氧化时在氧化膜 / 合金界面处常出现孔洞, 显著地削弱氧化膜的黏附力. 研究了 1000 °C 氧化后 Fe-40%Al 合金 / 氧化膜处孔洞的生成过程, 并测定孔洞数量与体积随氧化时间的变化. 将经不同时间氧化试样表面形成的氧化膜揭去后, 用扫描电子显微镜和原子力显微镜测定界面处孔洞的大小和深度. 同时基于氧化过程中产生的空位全部聚集形成孔洞的考虑, 计算了形成孔洞的总量. 把实验结果与理论计算进行比较, 讨论了氧化膜 / 合金界面处孔洞形成的机制.

关键词 孔洞, 界面, 氧化, FeAl, Al_2O_3

中图分类号 TG172.82

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)10-1065-06

CHARACTERIZATION OF PORE DEVELOPMENT AT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$ INTERFACE DURING HIGH TEMPERATURE OXIDATION

NIU Yan

State Key Lab for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Sheyang 110016

HOU Yan

Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720

Correspondent: NIU Yan, professor, Tel: (024)23847927, E-mail: yniu@icpm.syb.ac.cn

Supported by DOE of US under contract No. DE-AC03-76SF00098 and partly by National Natural Science Foundation of China (No.59725101)

Manuscript received 2002-11-27, in revised form 2003-02-21

ABSTRACT Engineering alloys of heat resistance often generate pores at the scale/alloy interface during high temperature oxidation. The accumulation and growth of those pores greatly weaken scale adhesion. The purpose of this study is to observe pore development in Fe-40%Al (atomic fraction) and measure the change in pore volume with oxidation time. Experimental results are then compared to a theoretical calculation where all vacancies are allowed to condense as voids. After removing the oxide scales formed after various times of oxidation at 1000 °C in oxygen, the alloy surface was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) to determine the size and depth of interfacial pores. Results are discussed in light of possible mechanisms involved in pore formation at scale/alloy interfaces.

KEY WORDS pore, interface, oxidation, FeAl, Al_2O_3

合金在高温氧化环境中表面生成氧化膜时, 在其氧化膜中、氧化膜 / 合金界面和 / (或) 合金中常出现孔洞. 当孔洞的尺寸和 / 或密度达到某一临界值时, 将显著地损害所处介质的力学特性. 那些未添加活性元素 (如 Y 和 Hf

等) 的工程合金, 在表面 Al_2O_3 氧化膜 / 合金界面处通常能观察到孔洞 [1]. 这些合金一般含有约 $(10-20) \times 10^{-6}$ 杂质硫 (S), 可起稳定界面孔洞的作用 [2].

最先提出的孔洞形成机制是空位聚集模型 [3], 阳离子空位由氧化膜注入到氧化膜 / 合金界面并聚集形成孔洞, 但其真实性有待质疑. 对于孔洞聚集模型与各种氧化膜 / 合金体系的关系也还不了解. 还有生长应力 [4] 和合金组元非均衡扩散 [5] 等机制.

显然, 只有先了解孔洞的形核和生长过程才有可能对

* 美国能源部项目 DE-AC03-76SF00098 和国家自然科学基金项目 59725101 资助

收到初稿日期: 2002-11-27, 收到修改稿日期: 2003-02-21

作者简介: 牛焱, 女, 1961 年生, 研究员, 博士

其作定量的评估. 因此, 本文着眼于测定孔洞的尺寸和体积与氧化时间的关系, 然后与理论计算的全部空位聚集孔洞的体积作比较, 并探讨孔洞形成的机制.

选用 Fe-40%Al (原子分数, 下同) 合金为实验材料是基于已知它氧化时界面处生成孔洞^[6-8]. 此合金为具有 CsCl 型结构的单相合金. 其结构和氧化行为均类似 β -NiAl, 氧化时先生成亚稳态 θ - 或 γ - Al_2O_3 , 然后 γ - Al_2O_3 在氧化膜 / 合金界面形核, 随时间推移亚稳态氧化物将完全转变为 α - Al_2O_3 . 亚稳态氧化物的生长主要依赖于 Al 向外扩散, 而 α - Al_2O_3 则主要依赖于氧向内传输. 前者的生长速率比后者快约一个数量级^[6,9,10].

对 10-48%Al 的 FeAl 合金, 其界面孔洞的数量似随合金中的 Al 含量而增加, 但氧化速率则保持不变^[6]. 对 Ni-(40%-55%)Al 合金而言, 含高 Ni 合金有更高的孔洞密度, 因为可以预料在高 Ni 合金中 Ni 比 Al 扩散快得多, 而孔洞生成的机制归因于 Ni 与 Al 两者扩散速率的差异导致有净空位流抵达氧化膜 / 合金界面^[11]. Xu 等人^[7]注意到, 在 Al_2O_3 /FeAl 界面处生成的孔洞大多呈现特定的结晶学小平面积, 由此提出孔洞的生成是 Al 的蒸发逸出所致.

1 实验方法

所用的 FeAl 合金来自美国橡树岭国家实验室, 经电弧熔炼、铸锭、轧制成约 1 mm 厚的板材. 合金含 40%Al 和 27.6×10^{-6} 的杂质 S. 由板材切得试样尺寸为 $15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 经 $1 \mu\text{m}$ 金刚石膏终抛光、于丙酮中超声清洗. 其中一个试样用 Ta 箔包裹置于氩气中于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 5 h 后随炉冷却, 以检验热处理对孔洞生成的影响. 部分试样则置于 Cahn 热天平系统于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 在流动的干燥氧气中氧化. 另一些试样则置于 Al_2O_3 坩埚中在一个水平炉内氧化, 并用热电偶紧贴试样背面测温. 氧化时间在 3 min 至 24 h 之间. 在氧化达预定时间后, 将坩埚和试样快速移出电炉在空气中冷却. 在这两种实验中试样达到 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 均需约 10 min.

氧化时间超过 1 h 时的试样, 冷却时氧化膜剥落. 已翘起的氧化膜用超声振动去除后继续作氧化实验. 若试样冷却时部分氧化膜并不剥落, 则先将一根直径 3 mm 的 Al_2O_3 棒用黏结剂粘到试样表面然后拉开粘掉氧化膜. 用此法可将 1 h 氧化试样上那些未剥掉的膜去除, 但 3-10 min 试样的膜很牢固无法用黏结剂粘掉. 对此, 将试样置于划痕仪中以金刚石压头在其表面划出一条数毫米长的深划痕^[8], 这样可加重划痕附近氧化膜的翘起并促其剥落.

用扫描 Auger 谱仪对薄氧化膜作深度分布测定. 用 X 射线衍射鉴定氧化膜的相组成. 用扫描电镜 (SEM) 检查其组织和形貌. 一些试样则经嵌镶制成金相磨片以检查合金中的孔洞.

界面孔洞的定量测量通过合金表面的 SEM 观察. 还

用原子力显微镜 (AFM) 检查了部分试样. 测定孔洞的深度并获取更多有关它们形貌的信息. 在试样上氧化膜已剥落部位表面, 在跨几个合金晶粒范围随机地获取 SEM 照片. 在能分辨孔洞的前提下, SEM 放大倍率通常为 1000 倍. 图象分析采用 Image Pro Plus 软件. 在图象中每个孔洞的边际由人工确定, 故在氧化膜 / 合金界面处孔洞的总面积就能统计出. 在界面处 α - Al_2O_3 晶粒的尺寸也是由氧化膜内侧的照片或藉移去氧化膜后氧化物晶粒留在合金表面的印痕来测定. 用 AFM 为孔洞定位, 在试样表面作 $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ 或 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 的扫描, 扫描部位则随机选择并注意覆盖不同的晶粒. 对某些单个的或多个孔也作小面积 (通常小于 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$) 的扫描以确保用合适的尺度分析所有的孔洞. 为测定孔深与孔径对每个孔作水平和垂直的两条线扫描, 两线交会于孔中心. 每次扫描都要用锥角 $< 20^\circ$ 的尖锐 Si 探头. 上述两条跨孔洞沿的直线段分别定义为孔洞的长与宽, 孔的最深处到孔面距离为其深度.

2 实验结果和讨论

2.1 氧化动力学

图 1 给出试样增重对 $t^{1/2}$ 的关系. 在开始的 1 h, 氧化速率明显比抛物线率高, 随后逐渐下降直至速率常数达一个较低值. 两阶段的速率常数分别为 1×10^{-12} 和 $4.4 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, 与早先对 FeAl^[6,9] 和 NiAl^[10] 的报道吻合. XRD 分析显示在氧化早期的氧化膜有 θ - Al_2O_3 , 但 1 h 后 α - Al_2O_3 占主导.

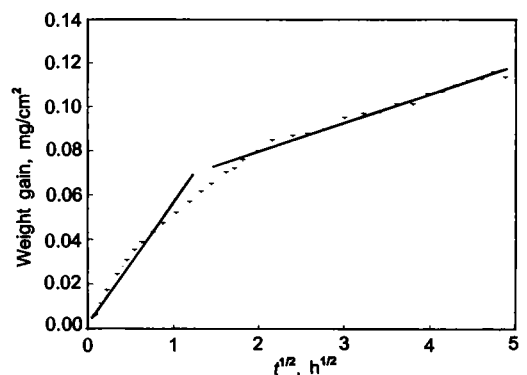


图 1 试样增重与氧化时间 ($t^{1/2}$) 的关系

Fig.1 Kinetics plot of Fe-Al oxidation at $1000 \text{ }^\circ\text{C}$

2.2 氧化膜和界面的显微组织

图 2 给出经历不同氧化时间生成氧化膜的表面形貌. 最薄的氧化膜是经 3 min 氧化获得的 (图 2a), 其 Auger 谱深度分析表明它是单一的 Al_2O_3 层, 其外表晶粒细小均匀, 晶粒度约 50 nm. 在合金表面可以观察到大小约 $0.5 \mu\text{m}$ 的孔洞. 氧化 10 min 后, 具有小结晶学平面的 α - Al_2O_3 晶粒在氧化膜 / 合金界面处形核. 经 1 h 氧化后, 形成完整的 α - Al_2O_3 氧化膜. 此后在界面处氧

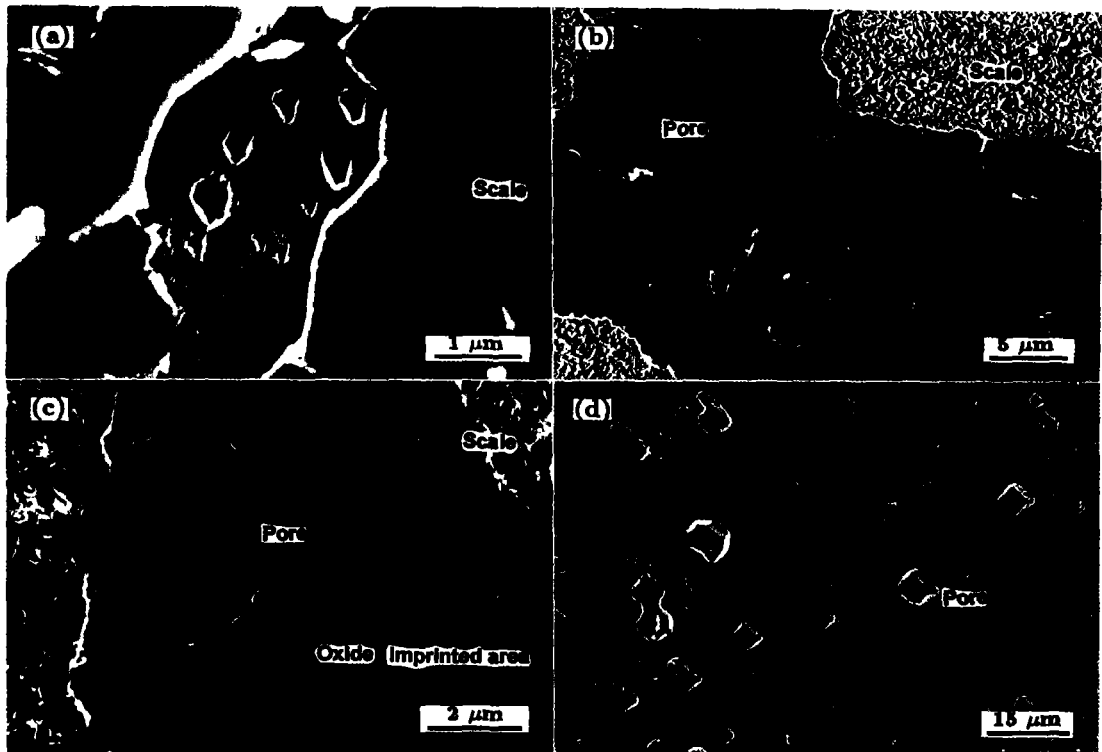


图 2 不同氧化时间下生成的氧化膜的表面形貌

Fig.2 Morphologies of interfacial pores and Al_2O_3 scales formed on Fe-40%Al at 1000 °C after 3 min (a), 1 h (b) and 5 h (c, d) oxidation (Fig.2d showing an example of pore coalescence)

化物的晶粒度几乎保持不变, 约为 $0.3 \mu\text{m}$, 但是界面孔洞通常大于 $1 \mu\text{m}$ (图 2b). 在整个界面上孔洞随机地发生. 选择性生长现象仅出现在原始合金表面的磨痕上, 但并没有沿晶界发生. 对不同的合金晶粒而言形核情况也没有明显不同. 不时能观察到孔洞团组, 这可能源于氧化前的表面沾污. 有些相临的孔洞可能相连在一起形成大孔洞, 如图 2d 所示. 对那些正处于聚合中但仍能单独分辨的几个孔洞, 我们仍把它们分别计为单个的孔洞.

在本工作中分析过的孔洞均大约比氧化物晶粒小一个数量级. 在这些孔洞、特别是大孔洞的侧面, 常含有特殊的结晶学小平面. 这说明孔洞形状有某种依赖于合金晶粒晶体几何的特征 (图 2c). 在所有孔洞的金属侧都发现有 S^[8]. 显然, S 的覆盖将减少合金的界面能^[12] 并起稳定孔洞作用. 因此, 这样的平衡态形状必然使总表面能最小, 因为保持孔洞 / 界面的连结处力的平衡要满足 $\gamma_{\text{interface}} = \gamma_{\text{oxide}} + \gamma_{\text{metal}} \cos \theta$, 其中 θ 是孔洞与界面间角, 而 γ 则代表各种界面能.

应当指出, 氩气氛中 (即没发生氧化) 热处理的试样并没观察到孔洞的生成. 在表面膜下合金中也没有观察到孔洞. 这说明, 在界面处的孔洞和它们的生成仅与氧化过程相关, 而非来自合金内多余的热致空位积累的结果^[13]. 此外, 在孔洞上方的氧化膜的厚度与形貌与试样合金表面

上的氧化膜完全一样^[14,15], 也说明孔洞上方氧化膜的生长并未受存在于其下孔洞的影响.

2.3 界面孔洞的定量分析

用 AFM 测定孔洞深度随孔洞尺寸和氧化时间的变化. 藉垂直交叉于孔中心的两直线确定其深、宽和长度. 孔深的定义为孔的最深点到合金表面的距离, 而宽和长度则为跨过位于氧化物 / 合金界面的平面上孔洞表面的直线长度. 综合 AFM 测得的每个孔洞的数据绘成图 3, 给

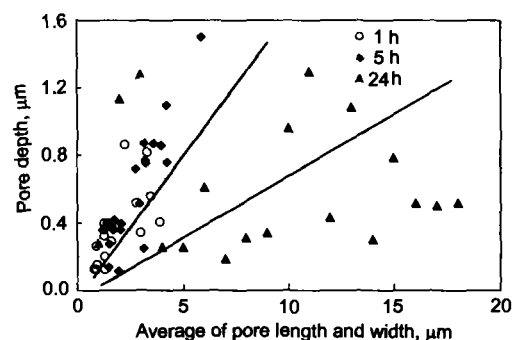


图 3 孔洞深度与其长度和宽度平均值的关系

Fig.3 Plot of pore depth vs length and width measured by AFM

出每孔的深度对其宽和长度平均值的关系. 计算得此平均比值为 1.22 ± 0.2 . 可见, 尽管大多数孔洞的侧面和底部具有结晶学小平面, 但是它们却都接近于圆形. 图 3 中的数据虽然分散, 但仍表明孔洞的直径与深度间存在着大体上的线性关系. 这亦意味着, 大的孔洞较深, 故不论孔取何种形状, 孔洞的生长必将同时涉及沿合金表面和深入合金内的过程. 大多数数据拟合得出斜率为 0.2, 而一些数据, 主要是 24 h 的斜率为 0.1. 这些数字也表明了先生成的孔洞浅并具有孔径 / 深度比 d/h 为 5. 随氧化时间的推移, 孔径和深度均增大, 但保持 d/h 比值近乎恒定. 此趋势一直维持到临近孔洞开始聚合长大时为止. 因为若两个具有同深度的孔聚合长到一起, 它的 d/h 比值将增加到 10.

为评估孔洞的生长速率, 将 SEM 测得的平均孔径和 AFM 测得的深度值对 $t^{1/2}$ 作图, 见图 4. 它再度证实图 3 所示 AFM 结果, 孔径约为其深度的 5 倍. 平均的 d 和 h 随时间的增长遵循近似的抛物线规律, 其特征为在开始时较快, 进入稳态阶段后其速率下降 5—6 倍. 此规律与氧化膜增重相似, 后者的起始速率亦比 3 h 后的稳态速率高. 显微组织分析表明, 稳态行为阶段相应于在氧化膜 / 合金界面处成核的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 已形成了完整的膜层.

由图 4 并采用体积 $V = \frac{1}{2}\pi(d/2)^2h$, 可计算出稳态孔洞的生长速率为 $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$. 按氧化物生长速率计算需要的铝量为 $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$. 两个数据接近表明, 在氧化膜稳态生长条件下孔的长大是 Al 向外蒸发传输以维持其上方氧化膜的不断生长所致. 在 1000°C 与 Fe-40Al 处于平衡的 Al 蒸气压可以计算为 10^{-4} Pa ^[16], 它比平衡氧压高出 3 个数量级之多, 因而 Al 的供给量是足以维持氧化膜生长的. 孔洞和氧化膜的生长速率如此吻合应当理解为由于孔洞生长速率的计算中若干参数的不确定性引来的巧合. 实际上孔洞尺寸的分散度很大, 而对孔洞几何形状的描述乃是近似的.

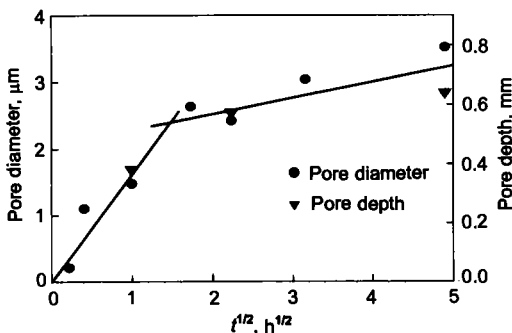


图 4 孔洞的平均孔径和深度与氧化时间的关系

Fig. 4 Plot of average size and depth vs square root of oxidation time ($t^{1/2}$)

对长时间氧化的情况, 孔尺寸的增加也可能源于孔洞的聚合而非生长. 尽管有诸多的不确定性, 但是应当肯定两者至少在数量级上是相当的.

2.4 氧化所致空位的分析

有关详尽的理论分析见文献 [16]. 原则上, 考虑两种空位流, 其一源于氧化膜的生长导致的 J_V^{ox} , 而另一个是源于在合金中 Fe 和 Al 的非均等扩散, 即所谓 Kirkendall 效应导致的 J_V^K . 假设各处都不发生空位的湮灭, 而点阵的体积守恒, 即不考虑空位生成导致的驰豫. 先对氧化膜生长仅靠阳离子扩散情况的物流量进行分析, 然后引入一个随时间变化的依靠阴离子扩散的物流分量. 每一个通过氧化膜的阳离子都将留下一个等体积的空位, 后者可能聚集于氧化膜 / 合金界面. 阴离子的传输对总空位数则没有贡献, 因为所涉空位消失在氧化膜的外表面.

经时间 t 以后, 氧化膜生长的单位面积总增重 $\Delta m/A$ 是加入氧化膜中总 Al 量的函数. 向氧化膜供应 Al 的总物流 $J_{\text{Al}}^{\text{ov}}$ 有两个分量. 一是从合金扩散到合金 / 氧化膜界面的 Al 流 J_{Al} . 另一个是随合金 / 氧化膜界面向内移动而渐裹入氧化膜的 Al 流量 J'_{Al} . 因此, 有

$$J_{\text{Al}}^{\text{ox}} = J_{\text{Al}}(h) + J'_{\text{Al}} = -[d(\Delta m/A)/dt]/(3M_{\text{O}}/2) \quad (1)$$

其中 Δm 代表面积为 A 的试样在时刻 t 的增重, 而 M_{O} 为氧的原子量, 于是 J'_{Al} 可表达为

$$J'_{\text{Al}} = -c^{\circ} N_{\text{Al}}^i dh/dt = -N_{\text{Al}}^i [d(\Delta m/A)/dt]/(3c^{\circ} M_{\text{O}}/2) \quad (2)$$

这里 c° 是合金中金属的总浓度 (mol/cm^3), 而 N_{Al}^i 则是在氧化膜 / 合金界面处 Al 的摩尔分数. 而 h 是氧化所消耗金属的厚度.

合并方程 (1) 与 (2) 可得出由合金内输至氧化膜 / 合金界面的 Al 流量 J_{Al} . 反向 Fe 流 J_{Fe} 与 J_{Al} 有关, 即 $J_{\text{Fe}} = -J_{\text{Al}} D_{\text{Fe}}/D_{\text{Al}}$, 其中 D 代表扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). 由于金属扩散而在氧化膜 / 合金界面处产生的总金属空位流 J_V^K

$$J_V^K = (1 - N_{\text{Al}}^i)(1 - D_{\text{Fe}}/D_{\text{Al}}) [d(\Delta m/A)/dt]/(3M_{\text{O}}/2) \quad (3)$$

对仅发生阳离子扩散的情况, 通过氧化膜的 Al 流 $J_{\text{Al}}^{\text{ox}}$ 应等于从合金跨过氧化膜 / 合金界面的总 Al 流 $J_{\text{Al}}^{\text{ov}}$. 因此, 抵达氧化膜 / 合金界面的金属空位流 J_V^{ox} 与 $J_{\text{Al}}^{\text{ox}}$ 相等, 而方向相反, 即取负号的方程 (1). 由于 J_V^{ox} 和 J_V^K 之间的差值, 在氧化膜 / 合金界面处金属空位的累积率 ΔJ_V 为

$$\Delta J_V = [d(\Delta m/A)/dt] [(D_{\text{Fe}}/D_{\text{Al}} + N_{\text{Al}}^i(1 - D_{\text{Fe}}/D_{\text{Al}})] / (3M_{\text{O}}/2) \quad (4a)$$

在氧化膜生长受制于阴和阳离子混合传输的情况，氧化膜生长所致的空位流则为 $J_V^{ox} = -\lambda J_{Al}^{ox}$ ，这里 λ 为阳离子传输的份额。综合来自氧化膜和合金的空位，即得出氧化过程产生的总空位流

$$\Delta J_V = [d(\Delta m/A)/dt][(D_{Fe}/D_{Al} - (1 - \lambda) + N_{Al}^i(1 - D_{Fe}/D_{Al})]/(3M_O/2) \quad (4b)$$

因此，依据氧化增重数据、合金中 Fe 和 Al 的扩散系数、在氧化膜/合金界面处 Al 的浓度和阳离子的传输分数 λ 便可以估算出总空位浓度。一旦完整的 α -Al₂O₃ 膜形成，它就制约通过氧化膜的传输过程，因为此时氧化膜的生长主要依赖于氧向内扩散^[17-19]。依据 Grahm 等^[19]用氧同位素研究的结果，可设此时阳离子传输的份额为 0.2。在氧化的初始阶段在合金表面亚稳态氧化物生成时，占主导的是阳离子通过膜的传输^[17]， λ 被设定为 0.8。而随时间延长 λ 将由其最大值变到最小值，后者表示完整的 α -Al₂O₃ 膜已形成。至于氧化膜中 α -Al₂O₃ 分数随时间变化的关系人们尚未知。基于实验结果，10 min 后在氧化膜/合金界面处开始观察到 α -Al₂O₃ 晶粒，而在 1 h 已出现完整的膜层，因此建议用 S 形函数 $\sigma = 1 - \exp[-5t(h)^4]$ 来描述其随时间的关系，这里 $t(h)$ 是氧化时间。若简单地设 λ 正比于 σ ，则有 $\lambda = \lambda_{min} + (\lambda_{max} - \lambda_{min})\sigma$ 。取 $\lambda_{min}=0.2$ ， $\lambda_{max}=0.8$ 以及 t_{cri} (表示 σ 趋近 1 所需的时间)=1 h，此函数可以绘于图 5a。

新近已测定了 Fe，而尚不能测定 Al，在合金中的扩散系数，由于还没有足够长半衰期的放射性 Al 同位素可供使用，尚无 Al 的数据。因此，用 In 的一种放射性同位素测量 In 在 Fe-Al 合金中扩散系数，并假定与 Al 的扩散系数很接近。对于一种成分接近 FeAl 的合金，扩散系数可表达为^[20,21]

$$D_{Fe} = 53\exp(-265 \times 10^3/RT),$$

$$D_{In} = 64\exp(-258 \times 10^3/RT)$$

上述分析的结果示于图 5b，表示了来自氧化膜和金属的空位总量以及它们之差。在计算空位体积时假定晶体点阵并没有任何明显的弛豫。Kirkendall 效应所贡献的空位仅受氧化过程而不受氧化铝膜相变的影响。相反，来自氧化膜的空位则依赖于这一相变，因此选择了 λ 与 σ 的函数。在 1 h 前，两者之差值达到最大，随后降低并趋于恒定的正值。之所以出现最大值，是由于初期氧化膜的生长主要受制于阳离子的传输，后者导致空位由氧化膜供给氧化膜/合金界面。因为 Al 比 Fe 扩散要快，故 Al 向界面的传输生成氧化膜将导致空位流向合金本体。一旦完整的 α -Al₂O₃ 膜形成后，由氧化膜供给的空位将减少，而两物流的差值变得近乎恒定，即空位在界面的聚集将终止。改变 λ 与 σ 的函数关系将影响最终的空位数量及其

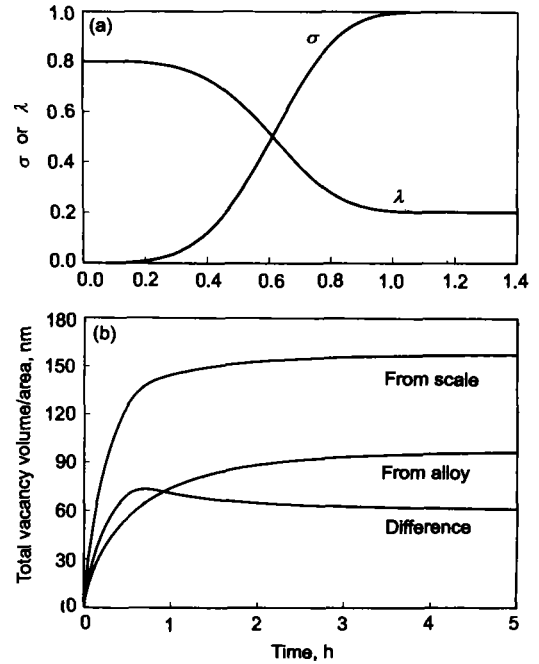


图 5 计算的 S 形函数和空位总量与时间的关系

Fig.5 Calculated S-shape functions ($\sigma=1-\exp(-5t^4)$; $\lambda=0.5+0.65\sigma$) (a) and total vacancy volume/area (b) vs time

与时间的关系，特别是当临界时间 t_{cri} 延长时最大值倾向于消失，而在开始的 1 h 内便可能达到恒定的正值。

2.5 孔洞长大机制

图 6 给出实验测定的单位面积上孔洞体积与氧化时间的关系。用 SEM 测定试样每个孔洞面积并将所测孔洞的面积累加为空洞的总面积，与所测界面的总表面积作比较。孔深度则由 AFM 测量结果拟合而得，如图 4 所示。这里再度用 $\frac{1}{2}\pi d^2 h$ 计算体积。误差棒代表分析面积的误差。每个试样上孔洞分布完全随机且孔径覆盖范围很宽，所以数据点均有大的分散度。图中趋势表明，在初始阶段孔洞生长最为迅速，此后长速变缓而在长时间氧化后最终降低。孔洞生长速度的降低部分地源于相临孔洞的聚合和

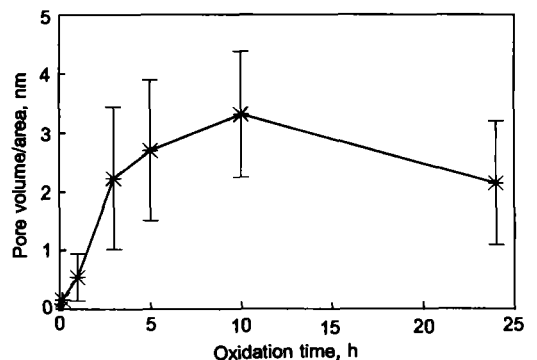


图 6 单位面积上孔洞体积与氧化时间的关系

Fig.6 Void volume/area vs oxidation time

部分地由于氧可能渗透氧化膜导致在大尺寸孔内生长出新的氧化物。可见孔洞的体积比由空位总数计算出的值小近 20 倍。显然这与计算所依的数据均有大的误差范围和计算中涉及孔洞的几何形状采用了一些假设有关。但是无论如何数据在一个量级的范围内仍是可信的。理论与实验的差异说明,并非所有空位均聚集成为孔洞,而必定发生了空位的湮灭过程。另一个有意义的比较,是孔洞体积和总空位体积随时间的变化。计算表明,在约 1 h 后由于合金中 Al 比 Fe 扩散快致使总空位的量保持恒定,或稍降低。相反,实验数据则显示一直到 3h 孔洞的体积都在明显增加,此后在 5h 时增加变缓。这意味着空位的聚集制约孔洞的形核而不是它们的长大。

依本文对孔洞生长过程观察所见,在稳态阶段 Al 的蒸发当是制约因素。这里可以列出以下三点理由。其一,处于孔洞上方的氧化膜的生长不受孔存在的影响,因此必定存在某种途径以连续并均匀地向孔上方的氧化膜供给 Al。实际上在孔内 Al 的蒸汽压足够高因此这种途径是可能的。其二,孔径和孔深的均匀生长随时间呈抛物线关系,与氧化膜的生长过程甚相似。这就意味着有物流均匀地从孔表面输送抵达并维持其上方氧化膜的生长。其三,孔洞生长成具有与其下方合金晶粒有某种晶体几何关系的特定形状。这种形状定是为保持孔沿能量平衡所致的表面能最小化的结果。蒸发导致孔表面 Al 的均匀消耗,藉此以维持其平衡形状。已知,沿孔洞和环绕孔洞的合金存在有不均匀的应力将导致孔的扩大^[22,23]。依 Wright 等人^[23]对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{Al}$ 界面上足球状孔洞的分析,孔边缘的拉应力超过界面强度时,便可能发生孔的扩展。该过程包括开拓新的表面并扰动平衡的孔形,因此这并不利于能量保持最低。故应力对孔洞生长的影响也许只在达到平衡形状前的氧化初期才起明显作用。

3 结论

定量评估了氧化 3 min 至 24 h 后,在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAl}$ 界面上孔洞的生长过程,揭示了这些孔洞的几个特征。

(1) 孔洞的出现是氧化过程所致,在氧化的最初阶段便可观察到。孔洞可能达到的平衡形状在某种程度依赖于合金晶粒的晶体几何。

(2) 孔洞的孔径约为氧化膜晶粒度的 10 倍。孔洞均为浅孔状,其宽/深比值约为 5,它们的表面的小面均显示有特殊结晶学平面特征。孔的长大存在既展宽又变深的过程。

(3) 孔的生长速率遵循抛物线率,在起始阶段速率快,进入稳态阶段后变慢。在孔洞上方的氧化膜的生长不受孔存在的影响,而在稳态阶段孔洞的生长是 Al 的蒸发逸出的结果。

(4) 抵达氧化膜/合金界面的空位是氧化膜生长受制于阳离子传输的结果,这些空位仅制约孔洞的形核而不影响孔洞的长大过程。

参考文献

- [1] Pint B. *Oxid Met*, 1997; 48: 303
- [2] Grabke H J, Wiemer D, Viehhaus H. *Appl Surf Sci*, 1991; 47: 243
- [3] Dravnieks A, McDonald H J. *J Electrochem Soc*, 1948; 94: 139
- [4] Harris J E. *Acta Metall*, 1978; 26: 1033
- [5] Kumar A, Nasrallah M, Douglass D L. *Oxid Met*, 1974; 8: 227
- [6] Smialek J L, Doychak J, Gaydos D J. *Oxid Met*, 1990; 34: 259
- [7] Xu C H, Gao W, Gong H. *High Temp Mater and Proc*, 2000; 19: 371
- [8] Hou P Y. *Mater Sci Forum*, to be published
- [9] Rommerskirchen I, Eltester B, Grabke H J. *Mater Corr*, 1996; 47: 646
- [10] Brumm M W, Grabke H J. *Corr Sci*, 1992; 33: 1677
- [11] Brumm M W, Grabke H J. *Corr Sci*, 1993; 34: 547
- [12] Halden F A, Kingery W D. *J Phys Chem*, 1955; 59: 557
- [13] Chang Y A, Pike L M, Liu C T, Bilbrey A R, Stone D S. *Intermetallics*, 1993; 1: 107
- [14] Hutchings R, Loretto M H, Smallman R E. *Met Sci*, 1981; 15: 7
- [15] Hou P Y, Niu Y, Van Lienden C. *Oxid Met*, to be published
- [16] Gesmundo F, Hou P Y. *Oxid Met*, to be published
- [17] Reddy K P R, Smialek J L, Cooper A R. *Oxid Met*, 1982; 17: 429
- [18] Jedlinski J, Borchardt G. *Oxid Met*, 1991; 36: 317
- [19] Schumann E, Yang J C, Ruhle M, Graham M J. *Mater Corr*, 1996; 47: 631
- [20] Mehrer H, Eggersmann N, Gude A, Salamon M, Sepiol B. *Mater Sci Eng*, 1997; A239-240: 889
- [21] Mehrer H. *Mater Trans, JIM*, 1996; 37: 1259
- [22] Evans A G, Crumley G B, Demaray R E. *Oxid Met*, 1983; 20: 193
- [23] Wright J K, Williamson R L, Hou P Y, Cannon R M, Renusch D, Veal B, Grimsditch M. In Hou P Y, McNallan M J, Oltra R, Opila E J, Shores D A eds. *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry, Electrochem. Soc*, 1998: 53