

# 合金上氧化物的体积比的分析\*

李美栓 钱余海 辛丽

(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** 氧化物与形成该氧化物消耗的金属的体积比(Pilling-Bedworth Ratio, 简称 PBR)是判断氧化膜完整性的一个重要判据,也是氧化膜内产生生长应力的主要因素之一. 已发表的关于 PBR 的数据都是针对纯金属的. 本文基于合金的氧化行为建立了一个简化的模型,给出了合金上形成的氧化物的 PBR 的计算公式. 具体估算了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等几种氧化物膜以及它们的混合膜的 PBR 值. 合金上氧化物的 PBR 值与合金成分有关,并与纯金属上形成的同种氧化物的 PBR 有显著差别.

**关键词** 氧化 氧化膜 应力 合金

**学科分类号** TG172.82

氧化物与形成该氧化物消耗的金属的体积比(Pilling-Bedworth Ratio, PBR<sup>[1]</sup>)是判断氧化膜完整性的一个重要判据<sup>[2~4]</sup>. PBR 是氧化膜内产生生长应力的主要因素之一,对应的氧化膜应变可以简单地写成:  $\epsilon_r = [1 - (\text{PBR})^{1/3}]^{[5~7]}$ . 碱金属和碱土金属对应的氧化物的 PBR 小于 1. 也就是说,这类金属的氧化膜体积较小不足以覆盖整个金属表面. 或者说,氧化膜内存在张应力易发生破裂,氧化膜不具有保护性能. W、Mo、V 的氧化物的 PBR 大于 3. 这类氧化物受大的压应力,极易发生破裂,也不具有保护性能(另外的原因是这类氧化物蒸汽压高). 因此,具有保护性能的氧化物的 PBR 值在 1~2 范围.

PBR 的值已被用于氧化膜应力的定量分析上. 但是,已发表的关于 PBR 的数据都是针对纯金属的. 而实用的金属材料多为合金. 合金的成分及氧化行为要比纯金属复杂的多,合金氧化过程中体积的变化与纯金属的不同. 因此,如果合金和纯金属形成相同的氧化物,它们的 PBR 值会不同. 如果合金表面形成复合氧化膜,利用纯金属上氧化物的 PBR 定义不能估算这种复合氧化膜的 PBR 值. 本文基于合金的氧化行为建立了一个简化模型,计算了合金上形成的氧化物的 PBR 值并分析了合金元素对 PBR 值的影响. 研究可深化对氧化膜应力的认识,并对新型抗氧化合金的设计起到有益的参考作用.

## 1 纯金属上氧化物的 PBR

对于纯金属, PBR 定义为氧化物与形成该氧化物所消耗的金属的体积比. 亦即<sup>[1~2]</sup>,

\* 国家自然科学基金资助项目(项目编号: 59701010)

收到初稿: 1998-12-12, 收到修改稿: 1999-03-20

$$\text{PBR} = \frac{V_o}{V_m} = \frac{M_o \rho_m}{\chi A_m \rho_o} \quad (1)$$

式中,  $\rho$  密度,  $A_m$  金属原子的摩尔质量,  $M_o$  氧化物分子的摩尔质量,  $\chi$  一个氧化物分子中所含金属原子的个数, 下标  $m$  和  $o$  分别代表金属和氧化物. 由公式(1)可以计算所有纯金属的氧化物的 PBR 值. 部分具代表性的氧化物的 PBR 值列于表 1 中<sup>[2,4~6]</sup>.

Table 1 The value of PBR for some oxides formed on pure metals

oxide/metal	K <sub>2</sub> O/K	MgO/Mg	WO <sub>3</sub> /W	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /V	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cr
PBR	0.45	0.81	3.30	3.19	2.07
oxide/metal	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al	NiO/Ni	SiO <sub>2</sub> */Si	TiO <sub>2</sub> /Ti
PBR	1.28	1.38	1.65	2.14	1.73

\*  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, cristobalite

## 2 合金上单一氧化物的 PBR

以三元合金为例, M-aA-bB ( $a, b$ -at%,  $M = \text{Fe, Ni, Co} \dots$ ). 合金氧化时形成单一氧化物 B<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, 反应式如下:



合金中只有 B 组元发生氧化形成 B<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. 按照定义, PBR 可写成:

$$\text{PBR} = \frac{V_o}{\Delta V_a} \quad (3)$$

$\Delta V_a$  是氧化过程中合金体积的改变.

为了简化, 假设氧化前合金的体积为 1, 合金内含有总数为  $N$  个原子, 合金中 B 组元向外扩散发生氧化的原子百分数为  $k$ . 因此合金中被氧化的 B 原子数为  $k \cdot N$ , 被氧化的 B 原子总重量为  $kN \cdot A_B$ . 根据反应式(2), 可以得到形成的 B<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 的重量  $W_o$  及体积  $V_o$ . 分别为:

$$W_o = \frac{kNM_o}{\chi}, \quad V_o = \frac{kNM_o}{\chi\rho_o}$$

假设合金氧化时显微结构不发生变化, 合金中每一个原子所占有的体积相同. 那么,

$$\Delta V_a = k$$

$$\text{PBR} = \frac{V_o}{\Delta V_a} = \frac{NM_o}{\chi\rho_o}$$

其中,  $\rho_a = N(1-a-b)A_M + NaA_A + NbA_B = A'_a N$

$A'_a = (1-a-b)A_M + aA_A + bA_B$ , 是合金的原子有效质量.

最后, 合金上单一氧化物的 PBR 可以表达成:

$$\text{PBR} = \frac{\rho_a M_o}{\chi \rho_a A'_a} \quad (4)$$

如果  $b=1$ , 合金只由一种成分构成, 即变成纯金属 B, 式(4)和式(1)相同. 对于三元以上合金, 考虑到合金中增加组元, 合金的原子有效质量  $A'_a$  重新写出后式(4)仍然成立. 式(4)包含氧化前合金的密度  $\rho_a$ ,  $\rho_a = A'_a N$ , 与氧化过程无关. 以上分析与氧化过程中 B 在合金中的分布无关.

一般地, 合金表面如果形成单一氧化膜, 其 PBR 值可由式(4)计算. 部分常见合金的成

分、密度及氧化物的 PBR 值列于表 2。一些金属间化合物的数据列于表 3 中。

Table 2 Some parameters of alloys and PBR values

Alloy	Compositions/wt%	Density/g · cm <sup>-3</sup>	Oxide	PBR
Nimonic 75	Ni-20Cr-0.4Ti	8.37 <sup>[8]</sup>	NiO	1.47
Nimonic 75	Ni-20Cr-0.4Ti	8.37 <sup>[8]</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.14
Nimonic 81	Ni-30Cr-1.8Ti-1.0Al	8.06 <sup>[8]</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.11
Nimonic 115	Ni-14Cr-13Co-5Al-3Mo-4Ti	7.85 <sup>[8]</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.84
Haynes 214	Ni-16.0Cr-4.5Al-3.0Fe-0.1Y	7.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.88
AISI 316S	Fe-25Cr-20Ni-1.10Si-1.7Mn	7.85 <sup>[9]</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.09
1Cr18Ni9Ti	Fe-18Cr-9Ni-0.65Ti	7.90 <sup>[9]</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08
Fecralloy	Fe-22Cr-5Al-0.3Y	7.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.92
MA956	Fe-20Cr-5Al-0.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.91
Co-Cr-Al	Co-30Cr-6Al	8.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.94
Co-Cr	Co-40Cr	8.0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.09
IMI 317	Ti-5.0Al-2.5Sn	4.46 <sup>[8]</sup>	TiO <sub>2</sub>	1.80

Table 3 The value of PBR for some intermetallic compounds

I. C.	Density <sup>[10]</sup> /g · cm <sup>-3</sup>	Oxide <sup>[10]</sup>	PBR
Fe <sub>3</sub> Al	6.72	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>800℃)	1.77
Fe <sub>3</sub> Al	6.72	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (600~800℃)	1.90
FeAl	5.56	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>800℃)	1.72
FeAl	5.56	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (600~800℃)	1.85
Ni <sub>3</sub> Al	7.50	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>1200℃)	1.90
NiAl	5.86	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.76
MoSi <sub>2</sub>	6.24	SiO <sub>2</sub> (>1000℃)	3.17
Ti <sub>3</sub> Al	4.20	TiO <sub>2</sub> (600℃)	1.85

当合金氧化时,合金表面形成氧化膜.在靠近氧化膜/合金界面的合金内部会发生氧化元素的贫化,这部分合金的体积就会发生变化.对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成合金,Al 的含量通常较低,氧化过程中合金保持原始显微结构.当 Al 向外扩散时,这些起先被 Al 占据的位置产生空位.这些空位由于被其它合金元素的原子复合而扩散向氧化膜/合金界面,导致这部分合金的体积收缩.在这种情况下,上述分析中的假设条件合理.对于含 Al 较高的合金或者 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物形成合金,形成氧化物的元素含量较高,如果氧化时间足够长,合金的微观结构可能发生变化.例如,NiAl 的晶体结构为 bcc.当 NiAl 长时间氧化消耗 Al 量,靠近氧化膜的合金有可能退化为 Ni<sub>3</sub>Al,其晶体结构成为 fcc.这种情况在 β-NiAl 涂层上经常发生.但是,在一般的实验条件下,如果氧化时间不是相当长,合金中形成氧化物的元素仅少量被氧化,合

金的晶体结构近似保持不变。

从表 2 和表 3 可以看出,合金上氧化物的 PBR 与纯金属上同种氧化物的 PBR 不同。例如,合金上形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 PBR 的值在 1.72~1.94 之间,要大于纯 Al 上形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 PBR 值 1.28。此外,与对应纯金属上形成的氧化物相比,合金上的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的 PBR 值要高,而  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及  $\text{TiO}_2$  的 PBR 值略小。对于 NiO, Ni20Cr 合金上的 PBR 值为 1.47, 小于纯 Ni 上的值 1.65。在式(1)中的金属的密度和原子质量在式(4)中为合金的相应参量取代。合金上氧化物的 PBR 值取决于  $\rho_a/A'$ 。如果合金中含有大量比氧化物形成元素重的其它元素,  $\rho_a$  和  $A'$  都会增加。但  $\rho_a/A'$  并不保持常数, PBR 值发生改变。例如,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成合金通常为二元和三元合金 M-Al 或 M-Cr-Al (M=Fe, Ni 或 Co)。Fe、Ni 及 Co 的原子量大约是 Al 原子量的 2 倍。如果合金中 Al 含量很低,那么,  $A'$  也大约是 Al 原子量的 2 倍,合金的密度大约是 Al 的 3 倍。M-Al 及 M-Cr-Al 上形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 PBR 值约为纯 Al 上形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 PBR 值的 1.5 倍,达到 1.9 左右。

由 PBR 引起的氧化膜生长应变  $\epsilon_r = [1 - (\text{PBR})^{1/3}]$ 。从上述分析看出,在合金上和纯金属上形成的同一种氧化物,它的 PBR 值不同,由此引起的氧化膜生长应变也不同。例如, NiAl 氧化形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 由 PBR 引起的氧化膜生长应变  $\epsilon_r$  是纯 Al 情况下的 2.4 倍。在分析氧化膜应变时必须考虑到合金的情况与纯金属的情况相差较大。通常 PBR 是导致氧化膜生长应力的主要因素<sup>[5]</sup>, 可写成,

$$\sigma_r = \frac{E_o}{1-\gamma} [1 - (\text{PBR})^{1/3}] \quad (5)$$

式中,  $E_o$  为氧化物杨氏模量,  $\gamma$  为氧化物的泊桑比(约为 0.3)。基于纯金属和合金上氧化物的 PBR 值,计算了  $\sigma_r$  的值,列于表 4 中。从表中可以看出,氧化膜生长应力按  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、NiO 的顺序递减, NiO 的生长应力远低于另两种氧化膜的。这一结论和实测的结果完全一致<sup>[5]</sup>。而依据纯金属上氧化物 PBR 计算的结果为,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜生长应力最高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的最低。这和实测值不符。对比计算值和实测值的大小时发现,对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜生长应力,实测值在 1 GPa 量级,远低于表 4 中的计算值。实测值是多种因素对氧化膜生长应力贡献以及部分应力释放的综合结果。计算值未考虑其它因素的贡献和应力松弛。对于氧化膜应力释放,目前研究极少。已知,在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  膜上经常观察到起皱形貌(膜发生严重变形),这表明膜内有大的应力产生,并有相当应力释放。而测量结果表明,这两种氧化膜的生长应力要比 NiO 的高许多。上述结果可由表 4 中合金上的数据解释。

Table 4 PBR and  $\sigma_r$  of three oxides on metals and alloys

Oxide	$E_o(\text{GPa})^5$	PBR/metal	$\sigma_r(\text{GPa})/\text{metal}$	PBR/alloy	$\sigma_r(\text{GPa})/\text{alloy}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	390	1.28	47.8	1.9	132.9
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	273	2.07	107.0	2.1	109.4
NiO	260	1.65	67.5	1.47	50.9

### 3 合金表面多种氧化物膜的 PBR

和纯金属的氧化相比,合金的氧化要复杂的多。在许多情况下,合金表面形成的氧化物

不只一种. 例如, 当 Ni20Cr 合金中 Cr 含量低于 28 wt%, 合金表面形成 NiO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 多层和混合氧化膜<sup>[1]</sup>. 如果估算这种复合氧化膜内的平均生长应力, 就需要了解氧化膜的 PBR 值.

同样地对于三元合金 M-aA-bB (a, b-at%, M=Fe, Ni, Co, . . . . .), 氧化形成 B<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 和 A<sub>u</sub>O<sub>v</sub>. 除发生反应式(2)之外, 还发生如下反应:



采用与上一种情况相同的假设条件, 即认为分析的合金体积为 1, 共包含有 N 个原子; 氧化过程中合金的微观结构不发生变化; 合金中每一个金属原子占有相同的体积. 同时假定, 合金中参与氧化反应的 B 的百分数为 k, 在氧化膜中 A 原子数是 B 原子数的 f 倍. 因此, 氧化膜中 B 原子的总重量是 k · NA<sub>B</sub>, A 原子的总重量是 fk · NA<sub>A</sub>. 基于反应式(2)和式(6), 可以得知:

$$B_x O_y \text{ 重量 } W_{oB} = \frac{kN M_{oB}}{x}$$

$$A_u O_v \text{ 重量 } W_{oA} = \frac{fkN M_{oA}}{u}$$

式中, 下标 oB 为 B<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, oA 为 A<sub>u</sub>O<sub>v</sub>. V<sub>o</sub> = (W<sub>oB</sub> + W<sub>oA</sub>) / ρ<sub>o</sub><sup>\*</sup>, ρ<sub>o</sub><sup>\*</sup> 是氧化膜的平均密度. 氧化过程中合金体积的改变 ΔV<sub>a</sub> = (1 + f)k. 按式(3)给出的定义, PBR 可表达成:

$$PBR = \frac{V_o}{\Delta V_a} = \frac{N(uM_{oB} + fx M_{oA})}{(1+f)xu\rho_o^*} = \frac{\rho_o(M_{oB} + \frac{fx}{u} M_{oA})}{(1+f)x\rho_o^* A'} \quad (7)$$

其中, 氧化膜的平均密度 ρ<sub>o</sub><sup>\*</sup> 可以按下式估算

$$\rho_o^* = \frac{f M_{oA}}{uS} + \frac{M_{oB}}{xS}, S = \frac{f M_{oA}}{u\rho_{oA}} + \frac{M_{oB}}{x\rho_{oB}} \quad (8)$$

式(7)要比式(1)和式(4)更具有广泛性. 在许多情况下, 氧化产物有尖晶石结构氧化物. 只要在 ρ<sub>o</sub><sup>\*</sup> 里考虑到尖晶石氧化物, 式(7)仍然可以应用. 事实上, 复合氧化膜的平均密度等于每种氧化物的密度与该种氧化物在复合氧化膜中的体积分数的积之和. 计算所得一些合金上复合氧化膜的 PBR 值列于表 5 中. 其中 f 值为估算值.

Table 5 The value of PBR for some mixed oxide scales formed on the alloys

Alloy	Density /g · cm <sup>-3</sup>	Oxide	f	Oxide density /g · cm <sup>-3</sup>	PBR
Nimonic75	8.37 <sup>[8]</sup>	NiO+NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	6.37	1.74
Haynes 214	8.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.2	4.6	1.72
Ni <sub>3</sub> Al	7.50 <sup>[10]</sup>	NiO+NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	6.12	1.61
Ti <sub>3</sub> Al	4.20 <sup>[10]</sup>	TiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	4.19	1.71
TiAl	3.91 <sup>[10]</sup>	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	1	3.91	1.65

从表 5 可以看出, 如果复合氧化膜是由两种氧化物组成, 复合氧化膜的 PBR 值介于这两种氧化物对于它们的纯金属的 PBR 值之间. 其大小取决于每种氧化物在复合氧化膜中所占分数. 由于合金上一般不会形成单纯的尖晶石氧化物, 表中没有给出这类氧化物的 PBR 值.

## 4 结 论

基于合金的氧化行为,建立了一个估算合金上氧化物的 PBR 的简化模型.针对不同的合金体系,具体计算了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  及  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等几种氧化物膜和多种氧化物复合膜的 PBR 值.合金上形成的氧化物的 PBR 值与纯金属上氧化物的 PBR 值明显不同,并与合金成分有关.模型适用于氧化过程中合金晶体结构不发生变化的情况,否则仅对合金短时间氧化的情况有效.

## 参考文献

- 1 Pilling N B, Bedworth R E. *J. Inst. Met.*, 1923, 29: 529
- 2 Kubaschewski O K, Hopkins B E. *Oxidation of Metals and Alloys*. London: Butter-worths, 1962, 8
- 3 Birks N, Meier G H. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. London: Edward Arnold, 1983, 119
- 4 Hancock P, Hurst R C. *Advances in Corrosion Science and Technology*. New York: Plenum Press, 1974, 4:1
- 5 Huntz A M. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, A201: 211
- 6 Evans H E. *Int. Mater. Reviews*, 1995, 40: 1
- 7 Tolpygo V K, Clarke D R. *Oxid. Met.*, 1998, 49: 187
- 8 Brandes E A. *Smithells Metals Reference Book*, Six Edition, Butterworth & Co Ltd., Cornwall, England, 1983, 14
- 9 实用工程材料手册. 第一卷:结构钢和不锈钢. 北京:标准出版社,1989,819
- 10 Welsch G, Desai P D. *Oxidation and Corrosion of Intermetallic Alloys*, Purdue Research Foundation, West Lafayette, Indiana 47907, 1996, 4
- 11 Abderrazik G B, Moulin G, Huntz A M. *Oxid. Met.*, 1990, 33: 191

## VOLUME RATIO OF AN OXIDE TO THE METAL

LI Meishuan, QIAN Yuhai, XIN Li

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

**ABSTRACT** The volume ratio of an oxide to the metal which undergoes oxidation to form the oxide, known as Pilling-Bedworth Ratio (PBR), is an important factor as a criterion of integrity of the oxide on pure metals. PBR is one of main reasons for the generation of the growth stress in the oxide, its value is applied in the analysis of the oxide stress. Up to now, the value of PBR is only concerned with the oxide formed on pure metals. In order to evaluate the value of PBR for the oxide formed on alloys, a simple model has been established in the present paper. The data of PBR of the exclusive oxide or the mixed oxide scale on some alloys are obtained. PBR of an oxide on the alloy is different with that on the corresponding pure metal, and is related with the composition of the alloy.

**KEY WORDS** stress, oxide scale, alloy