

氧化物薄膜促使镍铬合金高温选择氧化的研究^①

何业东

(北京科技大学表面科学与腐蚀工程系, 北京 100083)

Stott F H

(Corrosion and Protection Centre, University of Manchester Institute of Science and Technology P. O. Box 88, Manchester M60 1 QD, U. K.)

摘要 表面沉积 Y_2O_3 薄膜可以促使 Ni-15%Cr 合金在 1000 °C 空气中生成 Cr_2O_3 选择性氧化膜, 氧化量下降约 20 倍, 而沉积 Al_2O_3 薄膜仅在较短的时间内使合金的局部表面生成 Cr_2O_3 选择性氧化膜。从沉积氧化物薄膜对 Cr_2O_3 氧化膜的生核及生长过程的作用, 对氧扩散的阻挡作用, 以及氧化物薄膜与 Cr_2O_3 氧化膜掺杂后引起氧化膜中传质过程和应力状态的变化, 分析了氧化物薄膜促使镍铬合金在较低铬含量下发生高温选择氧化的机理。

关键词 氧化物薄膜 选择性氧化 镍铬合金

通过合金中某一元素的选择性氧化生成保护性氧化膜是设计高温合金的一项重要原则。根据 Wagner 合金氧化理论^[1], 所有促进合金由内氧化向外氧化转变的因素都可以促进合金的选择性氧化, 即提高合金中选择氧化元素的浓度和提高该元素的扩散速率; 降低氧在合金中的溶解度或扩散速率。促使合金发生选择氧化的另一重要途径是所谓的活性元素效应, 合金中加入少量的活性元素或这些元素的弥散氧化物可以显著地降低合金发生选择氧化所需被氧化元素的临界含量^[2]。近十年来, 在合金表面涂覆活性元素的氧化物对合金氧化的效应受到广泛的关注^[3-19]。Moone 和 Bennett^[20]以及 Stringer^[21]认为合金表面涂覆氧化物的主要效应有: (1) 为氧化膜的生成提供生核场所; (2) 阻碍短路扩散; (3) 通过改变氧化膜的生长过程和微观结构降低氧化膜中的应力。Stringer^[8]还根据他们自己的工作得出结论: 含铬合金表面涂覆活性元素的氧化物不能促进 Cr_2O_3 膜在较低的铬含量下形成, 而且涂覆氧化物的作用与氧化物的形貌及厚度无关。

本文将要证明, 在合金表面沉积活性元素氧化物薄膜是促进合金发生选择氧化的一种有效途径, 并探索相应的机理。

1 实验方法

研究所用的合金为 Ni-15%Cr (含 14.65% Cr、0.006C、0.02%Si、0.025%Fe、0.02%P、0.001%S, <0.1%Mn, 其余为 Ni)。合金冷轧成 0.6 mm 的板, 然后切成 20 mm × 5 mm 的试样, 试样表面磨至 600 号 SiC 砂纸后, 在抽真空状态下封入装有铬粉的石英管内, 并且在 1050 °C 退火 4 h。退火的目的是消除试样中的残余应力并使合金形成粗大的晶粒结构, 以消除晶界短路扩散对促进合金选择氧化的影响, 真空退火后, 试样在 1200 号 SiC 砂纸上磨去表面上的薄氧化膜, 所有试样在实验中均用乙醇除油。

采用在含有少量 Y 或 Al 盐的有机溶剂中电化学沉积, 然后用低温热解烧结方法获取 Y_2O_3 或 Al_2O_3 氧化物薄膜^[21, 22], 以试样为阴

① 国家教委和欧共体资助项目 收稿日期: 1994-06-20; 修回日期: 1994-09-03

极,两个纯石墨棒为阳极,阴阳极的极间距为10 mm,施加电压为15 V,沉积时间在10至180 s之间,电沉积获得的薄膜是有机化合物,需在300 °C空气中处理30 min,使有机薄膜热解烧结成氧化物薄膜,通过控制电沉积的时间可以得到不同厚度及形貌的氧化物薄膜。典型的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 氧化物的形貌如图1所示,本氧化研究所用的氧化物薄膜均没有任何裂纹,如图1(a)、(c)。当电解时间超过某一临界值时,氧化物薄膜中将出现裂纹,如图1(b)、(d)。由上述方法得到的氧化物薄膜是透明的,仅能看到轻微的干涉色,根据以前的工作^[22],这种氧化物薄膜的形貌和结构与溶胶-凝胶法所获得的氧化物薄膜类似。

在水平管式炉内于1000 °C空气中进行氧化,试样置于石英坩埚内,经不同时间间隔取出,用精度为0.01 mg的天平于室温称重。

氧化10 h和100 h的试样分别采用常规光

学显微镜,扫描电子显微镜(SEM),X射线衍射,X射线面分布(EDX)和俄歇电子能谱分析氧化膜的形貌、结构与组织,做截面研究的试样在抽真空条件下嵌入环氧树脂中。为了得到选择氧化试样氧化膜的三维形貌,试样的截面在含2% Br_2 (体积分数)的甲醇溶液中浸蚀约10 min,然后在扫描电镜中进行观察。

2 实验结果

Ni-15%Cr合金表面沉积 Y_2O_3 和 Al_2O_3 氧化物薄膜的试样以及空白试样在1000 °C空气中的氧化动力学规律如图2所示。显然,表面沉积 Y_2O_3 薄膜对氧化动力学有着显著的影响,经100 h氧化后,沉积 Y_2O_3 膜60 s和10 s的试样与空白试样相比氧化增重下降约20倍,表面沉积 Al_2O_3 薄膜氧化动力学的影响仅局限在20 h内,在此期间,表面沉积 Al_2O_3 薄膜的

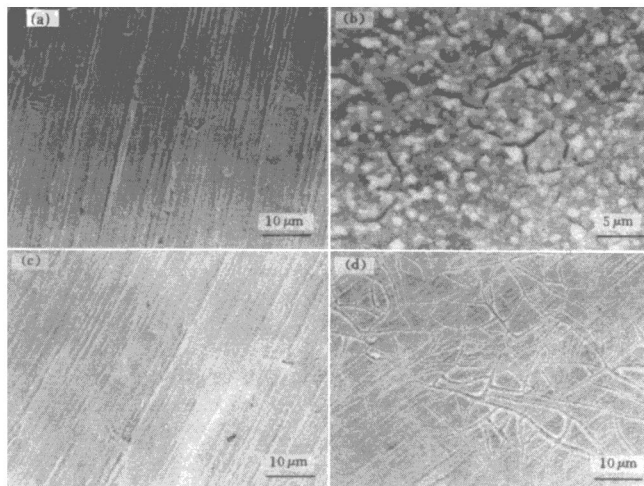


图1 电沉积热解烧结30 min获取氧化物薄膜的SEM形貌

(a) 沉积 Y_2O_3 , 1 min; (b) 沉积 Y_2O_3 , 3 min; (c) 沉积 Al_2O_3 , 15 s; (d) 沉积 Al_2O_3 , 45 s

试样比空白试样的氧化增重小,在表面沉积 Al_2O_3 薄膜试样的坩埚内可以发现少量剥落下来的氧化物。

Ni-15%Cr 合金空白试样氧化后的表面与截面的形貌与结构如图 3 所示,氧化 10h 后,氧化膜的晶粒大小约 $3\mu m$,而氧化 100h 后则约 $10\mu m$ (图 3(a))。氧化 100h 后,在氧化膜的外层下面形成一层连续的厚度约 $10\mu m$ 的 Cr_2O_3 内层(图 3(b))。表面沉积 Y_2O_3 膜 60s 和

10s 的试样经 100h 氧化后,生成的氧化膜基本为细晶结构,尺寸大小约 $0.3\mu m$ (4(a)、(c))。在沉积 Y_2O_3 10s 的试样上形成的细晶氧化膜表面弥散一些尺寸约为 $3\mu m$ 的氧化物晶粒(图 4(a)、(b))。X 衍射分析(略)没有发现明显富集的钇的氧化物,表明 Y_2O_3 已掺杂到 Cr_2O_3 膜中。表面沉积 Al_2O_3 膜 15s 的试样,氧化 10h 后,试样表面生两种形貌(图 5(a));粗晶区(图 5(b)),晶粒尺寸约 $5\mu m$;细晶区(图 5(c)),晶粒尺寸约 $0.3\mu m$ 。后者的形貌与表面沉积 Y_2O_3 的试样非常相似(图 4(a)、(b))。当沉积 Al_2O_3 的试样氧化 100h 后,整个表面形貌变得与空白试样的形貌(图 3(a))完全一样。元素的 X 射线面扫描(略)表明,粗晶区表面富镍,而细晶区表面富铬,即在两个区域分别形成了 NiO 和 Cr_2O_3 膜。这表明,表面沉积 Al_2O_3 薄膜仅仅在比较短的时间内在试样的局部表面促使 Ni-15%Cr 合金发生铬的选择氧化。

3 讨论

上述实验结果表明,表面沉积氧化物薄膜是促进合金发生高温选择氧化的一种有效途径,同时也说明,Stringer^[8]关于合金表面涂覆活性元素氧化物不能促进 Cr_2O_3 膜在较低铬含量下形成的观点是不完全正确的。在本研究中

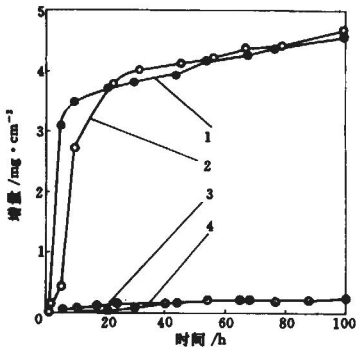


图 2 Ni-15%Cr 合金及表面沉积不同氧化物薄膜的试样在 1000℃ 空气中的氧化动力学曲线
1—裸试样; 2—沉积 Al_2O_3 膜;
3—沉积 Y_2O_3 膜, 10s; 4—沉积 Y_2O_3 膜, 60s

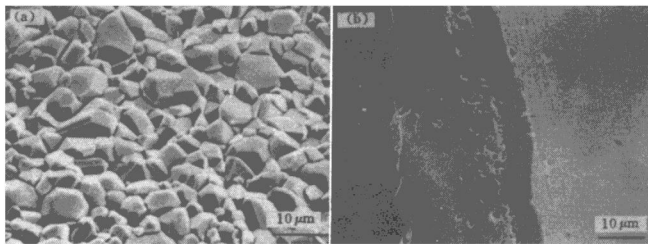


图 3 Ni-15%Cr 合金在 1000℃ 空气中氧化 100h 后的表面形貌(a)和截面形貌(b)

沉积氧化物薄膜之所以能有效地促进选择氧化,其主要原因是本研究所沉积的氧化物薄膜是连续的无裂纹的微晶薄膜,而文献^[3-18]中涂覆的氧化物薄膜往往比本研究中的厚,都存在着大量的裂纹、孔洞等缺陷,因而不能有效地促进选择氧化的发生。

Hou 和 Stringer^[8]指出,合金表面沉积氧化物薄膜,在氧化的初期起到两个作用,即氧的扩散障和氧化膜优先核的场所。 Y_2O_3 和 Al_2O_3 薄膜阻碍氧扩散的能力可由其扩散系数表示,如图 6。根据图 6 中的数据可知, Y_2O_3 作为氧的扩散障的能力是很弱的,比 NiO 的

能力还弱。Ni-15%Cr 空白试样的氧化结果表明,连续的 Cr_2O_3 氧化层在 NiO+ $NiCr_2O_4$ 层下面生成,单独的 NiO 层并不能促进 Cr_2O_3 连续层的生成。综上所述, Y_2O_3 薄膜通过阻碍氧的扩散,促进合金的选择氧化的作用是较小的,其主要作用是选择氧化膜提供优先核的场所。

根据图 6 中氧的扩散系数, Al_2O_3 薄膜是一种比 Y_2O_3 薄膜有效得多的氧的扩散障,鉴于 Y_2O_3 和 Al_2O_3 薄膜均可以在氧化初期促进 Ni-15%Cr 合金发生铬选择氧化, Al_2O_3 薄膜似乎应当比 Y_2O_3 更能有效地促进选择氧化。

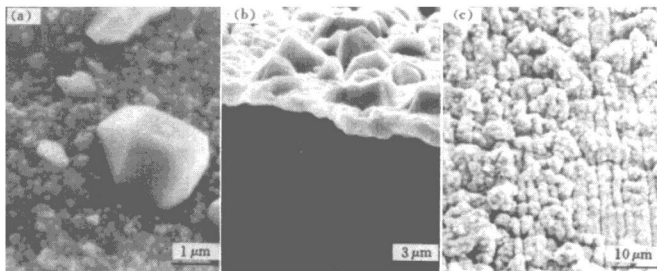


图 4 表面沉积 Y_2O_3 薄膜的试样在 1000 °C 空气中氧化 100 h 后的形貌

(a)和(b)分别是沉积 Y_2O_3 10 s 试样的表面形貌和三维形貌;(c)为沉积 Y_2O_3 1 min 试样的表面形貌

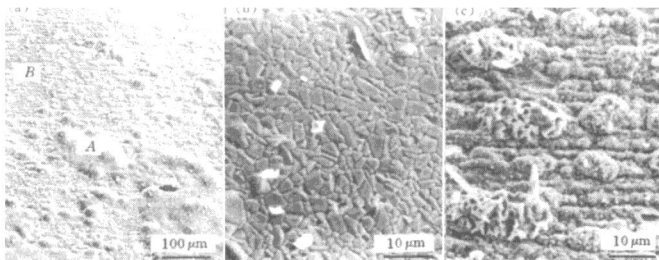


图 5 表面沉积 Al_2O_3 15 s 试样在 1000 °C 空气中氧化 10 h 的形貌

(a)和(a)中 A、B 两处的局部形貌(b)、(c)

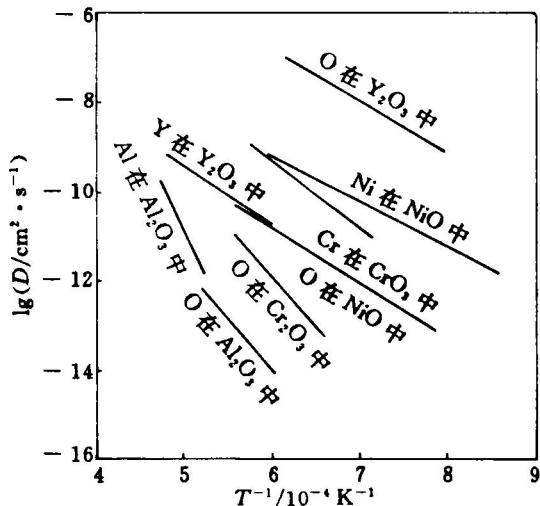


图6 氧化物中氧和金属的扩散系数 D

Ni 在 NiO 中数据来源于[23], 氧在 NiO 的数据来源[24], 其它数据来源于[25]

然而, 实验事实并非如此, 表明还有其它因素影响氧化过程。大量的文献曾报导, Y 和 Y_2O_3 可改变 Cr_2O_3 氧化膜中的传输机制和应力状态, 提高 Cr_2O_3 氧化膜与合金基体的附着力。由本研究结果可以得出结论: 合金表面沉积 Y_2O_3 薄膜具有同样的作用, 而沉积 Al_2O_3 薄膜却不具有这种作用, 这与 Al_2O_3 薄膜在升温及氧化过程中发生相转变相关。据文献[26]报导, 伴随着相转变, 氧化铝晶体可产生 10% 的体积收缩, 导致裂纹等缺陷的产生。所以沉积 Al_2O_3 薄膜发生相转变可以导致氧化膜的剥落, 从而失去促进合金选择氧化的能力。

按照 Stringer 的观点^[27], 合金表面涂覆氧化物与合金中弥散氧化物起着相似的作用, 即提供氧化物生核场所的作用, 可以缩短晶核之间的距离, 加速连续微小晶粒的 Cr_2O_3 膜的生成。我们认为, 微小晶粒的烧结过程对选择氧化的促进作用也应加以考虑。按照陶瓷物理, 陶瓷材料的烧结速率与其晶粒半径的三次方成反比^[28, 29]。由于在氧化初期, 在氧化物薄膜下生核的 Cr_2O_3 的晶粒, 不可能大于氧化物薄膜的晶粒, 因而新生成的 Cr_2O_3 晶粒具有很强的烧结能力。鉴于 Cr_2O_3 与 Cr, NiO 与 Ni 的

Pilling-Bedworth 比分别为 2.07 和 1.65^[30], 氧化膜中存在较大的压应力, 因此, Cr_2O_3 晶粒的烧结是在压应力下进行的, 更易于形成连续的氧化膜。我们提出在氧化物薄膜下 Cr_2O_3 微晶的烧结作用如图 7 所示。设在氧化物薄膜下生核长大的 Cr_2O_3 晶粒为半球状, 其半径为 r , 呈密集排列, 当半球相互接触时即发生烧结, 此时半球的半径为临界半径 r_c , 则由于烧结而形成封闭的 Cr_2O_3 膜的临界体积与厚度为 r_c 的均匀氧化膜体积之比约为 0.7。因此, 烧结过程可以使合金发生选择氧化所需的 Cr_2O_3 的临界体积或 Cr 的临界含量大幅度下降。由于合金表面沉积氧化物薄膜与合金中弥散氧化物粒具有同样的促进细晶粒外氧化膜的生成作用, 因此, 烧结过程促进选择氧化的机理同样适用于弥散氧化物合金。

4 结论

研究结果证明, 表面沉积 Y_2O_3 薄膜可以有效地促进镍铬合金在较低的铬含量下发生铬的选择性氧化, 提高合金的抗氧化性能。表面

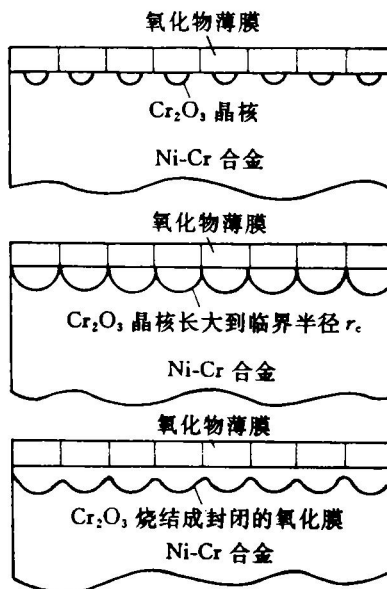


图7 Cr_2O_3 在氧化物薄膜下生核, 长大与烧结的示意图

沉积 Al_2O_3 薄膜只能在氧化初期和局部表面促进铬的选择氧化。氧化物薄膜作为氧的扩散障的作用是较弱的,主要起到表面生核场所的作用,缩短晶核之间的距离,有利于生成薄的选择氧化膜,同时由于生成的 Cr_2O_3 晶粒细小,易发生烧结过程,使生成选择性氧化膜所需的 Cr_2O_3 的临界体积或合金中 Cr 的临界含量下降。表面沉积 Y_2O_3 薄膜和 Al_2O_3 薄膜在促进合金选择氧化上的差别在于, Y_2O_3 比较容易与 Cr_2O_3 膜掺杂,改变了 Cr_2O_3 膜中的传输机制和应力状态,提高了 Cr_2O_3 膜与基体的附着力;而沉积的 Al_2O_3 薄膜在升温过程中发生相转变,引起体积的变化,产生应力,造成氧化膜易剥落。

参考文献

- 1 Wagner C. *Z Elektrochem.* 1959, 63: 772.
- 2 Stringer J. *Mater Sci Eng.* 1989, A120: 129.
- 3 Nelson R L, Ramsay J D, Woodhead L. *Thin Solid Film.* 1981, 81: 329.
- 4 Bennett M J, Houlton M R, Hawes R W. *Corros Sci.* 1982, 22: 111.
- 5 Bennett M J. in: Long E(ed), *Coatings for High Temperature Applications.* New York: Elsevier Scientific Publishing Co., 1983: 109.
- 6 Eeer G M, Singh R B, Meier G H. *Oxid Met.* 1982, 18: 55.
- 7 Landkof M, Levy A V, Boone D H, Gray R, Yaniv E. *Corrosion.* 1985, 41: 314.
- 8 Hou P Y, Stringer J. *J Electrochem Soc.* 1987, 134: 1936.
- 9 Saito Y, Maruyama T, Amano T. *Mater Sci Eng.* 1987, 87: 275.
- 10 Moon D P, Bennett M J. *Mater Sci Forum.* 1989, 43: 839.
- 11 Wei F I, Stott F H. *Corros Sci.* 1989, 29: 839.
- 12 Stroosnijder M F, Guttman V, Franssen T, Wit J. *Oxid Met.* 1990, 26: 371.
- 13 Larpin J P, Aguilar G, Buscail H, Colson J C. In: Embury J D Ed., *High Temperature Oxidation and Sulphidation Processes.* Oxford: Pergamon Press, 1990: 337.
- 14 Mitra S K, Roy S K, Rose S K. *Oxid Met.* 1990, 34: 101.
- 15 Bonnet G, Larpin J P, Colson J C. *Solid State Ionics.* 1992, 5: 125.
- 16 Hou P Y, Shui Z R, Chuang G Y, Stringer J. *J Electrochem Soc.* 1991, 138: 327.
- 17 Hou P Y, Shui Z R, Chuang G Y, Stringer J. *J Electrochem Soc.* 1992, 139: 1119.
- 18 Bonnet G, Aguilar G, Colson, J C, Lappin J P. *Corros Sci.* 1993, 35: 893.
- 19 Ramanathan L V. *Corros Sci.* 1993, 35: 871.
- 20 Moon D P, Bennett M J. UKAEA Rep. AERE R12757. 1987.
- 21 路新瀛, 何业东, 朱日彰. CN 1993, 9310081. 1.
- 22 路新瀛. 北京科技大学博士学位论文, 1993.
- 23 Fueki K, Wagner J B, Jr. *J Electrochem Soc.* 1965, 112: 385.
- 24 Keff M O, Moore W J. *J Phy Chem.* 1961, 65: 1483.
- 25 Revesz A G, Fehner F P. *Oxid Met.* 1981, 15: 297.
- 26 Jerzy Jedlinski. *Oxid Met.* 1993, 39: 55.
- 27 Stringer J, Wilcox B A, Jaffee R I. *Oxid Met.* 1972, 5: 11.
- 28 Kingery W D, Berg M. *J Appl Phys.* 1955, 26: 1206.
- 29 Cobe R L, Borke J E. In: Burke J E(ed), *Progress in Ceramics Science.* Vol. 3, Oxford, London, New York, Paris: Pergamon Press, 1963.
- 30 Pilling N B, Bedworth R E. *J Inst Met.* 1923, 29: 529.