

# 离子注入 $Y^+$ 对镍基合金渗铝层 1100°C 氧化膜生长应力的影响\*

辛 丽 李美栓 李铁藩

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

**摘 要** 利用氧化膜应力原位测量装置研究了离子注入  $1 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{16} Y^+ / cm^2$  对 Ni-15Cr-6Al 合金渗铝层氧化膜恒温生长应力的影响. 结果表明, 离子注入上述二种剂量的  $Y^+$  对合金渗铝层在 1100°C 的氧化动力学没有显著影响, 但降低了氧化膜的恒温生长应力. 通过对实验结果进行分析, 认为离子注入  $Y^+$  降低  $Al_2O_3$  膜的生长应力, 增强氧化膜的粘附性的原因在于改变了氧化膜的生长机制和促进了膜的塑性变形能力.

**关键词** 镍基合金, 氧化, 生长应力, 离子注入, 渗铝

金属材料在高温氧化性气氛下使用, 往往需要施加防护涂层以期表面形成具有保护性的氧化膜, 以提高其抗氧化性能. 一旦表面氧化膜发生破裂, 若不能迅速自愈, 它的保护性就会丧失. 研究工作表明, 金属表面氧化膜破裂的起因是膜内有较高的应力存在. 向合金中加入少量的稀土元素能增强氧化膜的粘附性<sup>(1-3)</sup>. 向渗铝层中注入稀土元素已获得显著有益作用<sup>(4)</sup>, 但稀土对  $Al_2O_3$  膜的作用机制则未取得完全一致的看法, 这是因为形成的  $Al_2O_3$  膜较薄, 应力等测量有一定困难. 本文利用双面氧化弯曲法技术研究了离子注入  $Y^+$  对镍基合金渗铝层上生长的薄的  $\alpha-Al_2O_3$  膜生长应力的影响, 并探讨了其作用机理.

## 1 试样制备和实验方法

基材选用 Ni-15Cr-6Al 合金, 成分(质量分数, %)为 Ni-14.33Cr-5.77Al, 切割成 55 mm  $\times$  10 mm  $\times$  0.4 mm 的条状试样(用于氧化膜应力测量)和 20 mm  $\times$  10 mm  $\times$  2 mm 的块状试样(用于氧化速率测量), 表面研磨至 800 号 SiC 砂纸, 然后在丙酮中用超声波方法清洗. 试样经固体粉末包埋扩散渗铝, 渗剂为铁铝粉, 加 1%  $NH_4Cl$  活化剂, 在 900°C 下保温 4 h, 渗层厚度为 15  $\mu m$  左右, 成分主要为富铝的  $\beta-NiAl$  相.

条状的渗铝样品单面分别注入  $1 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{16} Y^+ / cm^2$ , 块状样品双面分别注入上述剂量的  $Y^+$ . 注入电压为 50 kV, 束流强度分别为 2.25 和 1 mA. 注入后的样品在  $2.7 \times 10^{-3} Pa$ , 650°C 下保温 4 h 后炉冷, 经退火处理后的样品已消除了残余应力并保持平直.

采用双面氧化弯曲法<sup>(5, 6)</sup>测定稀土元素对氧化膜应力的影响, 试验数据为双试样平均

\* 国家自然科学基金资助项目

收到初稿日期: 1996-03-22, 收到修改稿日期: 1996-07-01

本文通讯联系人: 辛 丽, 沈阳(110015)中国科学院金属腐蚀与防护研究所腐蚀与防护国家重点实验室

值. 实验装置参见文献〔7〕. 条状试样固定于一镍基高温合金的夹具上, 将一细的石英丝(直径 0.2 mm)绑在样品未注稀土一侧, 将样品放入炉中, 通入氮气, 然后加热到指定温度, 停止通氮, 使样品在空气中氧化, 由于试样两侧应力状态不同, 试样就会发生弯曲, 用读数显微镜读出石英丝的位移, 可通过下式计算出样品由于弯曲而产生的偏转  $D$ :

$$D = L \cdot b / (L + 2d) \quad (1)$$

式中:  $L$  为样品长度,  $b$  为石英丝的位移,  $d$  为石英丝的长度, 试样的弯曲示意图如图 1.

氧化膜中产生的恒温生长应力可由下式〔6〕计算

$$\sigma_1 t_1 - \sigma_2 t_2 = \frac{EH^2 D}{3(1-\nu)(L^2 + D^2)} \quad (2)$$

式中:  $\sigma_1, t_1$  为注稀土一侧氧化膜内应力及厚度;  $\sigma_2, t_2$  为未注稀土一侧氧化膜内应力及厚度;  $D$  与  $L$  的意义同(1)式;  $H$  为样品的厚度;  $\nu$  为 Poisson 比;  $E$  为合金基体的杨氏模量.

氧化膜的厚度可由合金的氧化增加质量数据得出

$$t = \frac{\Delta W M_{\text{ox}}}{y A_0 \rho_{\text{ox}}} \quad (3)$$

式中:  $\Delta W$  为氧化增加质量,  $M_{\text{ox}}$  为氧化物的分子量,  $A_0$  为氧的原子量,  $\rho_{\text{ox}}$  为氧化物密度,  $y$  为氧化物分子式中的氧原子数.

样品的恒温氧化实验在电子热天平上进行. 对于离子注入活性元素对氧化动力学并没有显著影响的合金或涂层, 注入和未注入侧的氧化膜的厚度基本相同, 因此式(2)可变为

$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{EH^2 D}{3(1-\nu)(L^2 + D^2)t} \quad (4)$$

由此方程就可通过测量  $D$  和  $t$  得出稀土元素对氧化膜应力的影响. 氧化后的试样用扫描电镜观察形貌.

## 2 实验结果

### 2.1 氧化动力学

样品在 1100℃ 空气中恒温氧化时的动力学曲线如图 2. 由图可见, 离子注入二种剂量的  $Y^+$  对样品的氧化动力学影响很小. 因此, 可采用公式(4)来计算试样两侧的氧化膜的应力差.

### 2.2 应力测试结果

图 3a 是测量氧化膜应力的样品偏转( $D$ )随时间的变化曲线. 考虑到在离子注入过程中辐射损伤可能产生残余应力〔8,9〕, 在实验前, 样品经真空退火消除部分应力, 所以实验时样品两

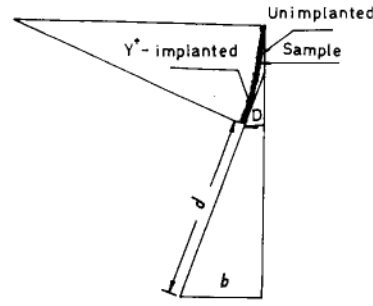


图 1 应力试样的偏转示意图

Fig.1 Deflection of specimen

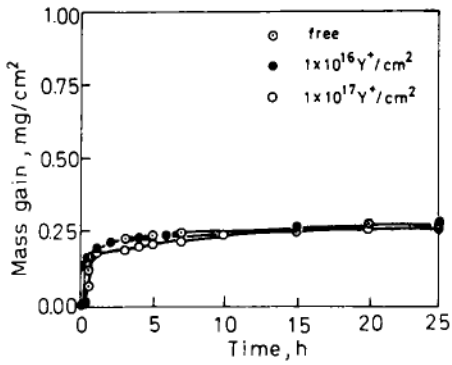


图 2 1100℃时样品的氧化动力学曲线

Fig.2 Oxidation kinetic curves at 1100°C in air

侧的应力状态相同. 又由于离子注入 Y<sup>+</sup>对样品的氧化速率影响不大, 样品的弯曲由于注 Y<sup>+</sup>和未注 Y<sup>+</sup>两侧氧化膜的内应力不同引起. 在 1100℃时, 注入  $1 \times 10^{17} \text{ Y}^+ / \text{cm}^2$  的样品朝注 Y<sup>+</sup>侧偏转, 注入  $1 \times 10^{16} \text{ Y}^+ / \text{cm}^2$  的样品的偏转行为有一经过零的变化, 先向未注 Y<sup>+</sup>侧偏转, 而后向注 Y<sup>+</sup>侧偏转.

采用式(3), (4)分别计算氧化膜的厚度, 两侧氧化膜的应力差. 因为样品两侧渗铝层厚度相等且较薄, 对基体金属力学性质的影响可忽略不计. Ni-15Cr-6Al 合金的弹性模量取  $144 \text{ GPa}^{(10)}$ , XRD 分析表明, 氧化膜的成分只有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 这与 Jedlinski<sup>(11)</sup>的结果是一致的. 研究<sup>(12-14)</sup>指出, 在氧化过程

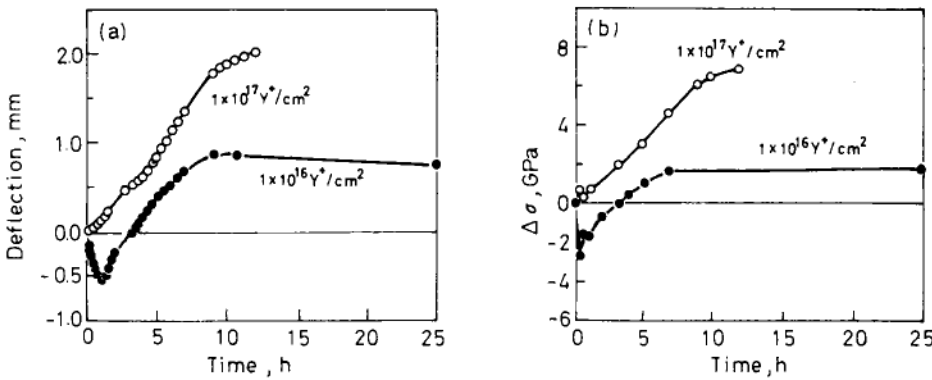


图 3 1100℃氧化膜应力测试样品的偏转(a)和两侧应力差 Δσ(b)随时间的变化曲线

Fig.3 (a) Deflection curves of samples implanted with Y<sup>+</sup> on one side during oxidation and (b) varied curves of Δσ with oxidation time at 1100°C

中, 生成的氧化铝膜存在由亚稳态氧化铝( $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )向稳态氧化铝( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )的相变过程. 但一般在低于 1100℃时, 亚稳态氧化铝存在的时间较长<sup>(13, 14)</sup>, 而在 1100℃及以上时, 由亚稳态向稳态氧化铝的转变在极短的时间内就完成了<sup>(13)</sup>. 稀土元素对氧化铝膜的相变过程的作用还存在分歧. 文献(12)指出, 加入微量的 Y 或 Zr 的 Ni15Cr24Al 合金在 1100℃氧化时亚稳态氧化铝的存在时间小于 0.1 h. 加入微量 Zr 的  $\beta\text{-NiAl}$  在 1100℃氧化时未发现  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的生成<sup>(13)</sup>. 但也有文献指出<sup>(15)</sup>, 离子注入 Y<sup>+</sup>使亚稳态的  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  稳定化不易转变成  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 在 1200℃氧化 2 h 后, 未注 Y<sup>+</sup>的  $\beta\text{-NiAl}$  合金只有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  生成, 离子注入 Y<sup>+</sup>的  $\beta\text{-NiAl}$  合金氧化膜  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的含量为 19%, 并随氧化时间的增加而逐渐减小. 本实验则发现注入 Y<sup>+</sup>加速了氧化铝膜的相变过程, 详见另一文章<sup>(16)</sup>. 因此可以肯定本实验中注 Y<sup>+</sup>和未注 Y<sup>+</sup>合金氧化时由亚稳态向稳态氧化铝的转变在极短的时间内完成, 氧化产物只有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 其密度取为

3970 kg/m<sup>3</sup>(17), Poisson 比  $\nu$  取 0.3<sup>(6, 18)</sup>. 样品两侧氧化膜的应力差随时间的变化曲线见图 3b. 图中,  $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_0$  ( $\sigma_0, \sigma_1$  分别为注入 Y<sup>+</sup> 前后的应力值). 恒温氧化过程中, 氧化膜内主要为生长应力, 它主要是由氧化物与金属的体积差别引起的, 可用 Pilling-Bedworth 比率系数 (简称 PBR) 表示, PBR 为氧化物与金属的体积的比值. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 的 PBR 为 1.28, 氧化膜中受压应力,  $\sigma$  为负值. 因此, 在 1100°C 时, 对于注入剂量为  $1 \times 10^{17}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 的样品,  $\Delta\sigma > 0$ , 即  $|\sigma_1| < |\sigma_0|$ , 注 Y<sup>+</sup> 侧氧化膜内应力较未注 Y<sup>+</sup> 侧膜内应力有所降低; 对于注入剂量为  $1 \times 10^{16}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 的样品,  $\Delta\sigma$  有一经过零的变化, 即在氧化初期, 注 Y<sup>+</sup> 侧膜内应力较大, 氧化后期, 未注 Y<sup>+</sup> 侧膜内应力较大.

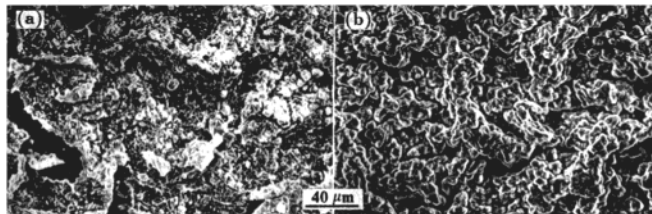


图 4 样品 1100°C 氧化 50 h 后的氧化膜形貌

Fig.4 SEM photographs of oxide scales formed after 50 h oxidation at 1100°C in air  
(a) unimplanted (b)  $1 \times 10^{17}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>-implanted

### 3 讨 论

在 1100°C 时, 离子注入  $1 \times 10^{17}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 和  $1 \times 10^{16}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 都减小了氧化膜的内应力. 注入剂量为  $1 \times 10^{17}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 时,  $\Delta\sigma$  随氧化时间的增加而增大,  $|\Delta\sigma|_{\max} = 7$  GPa. 注入  $1 \times 10^{16}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 先增大后减小氧化膜生长应力, 稳定时内应力减小 1.7 GPa. 离子注入 Y<sup>+</sup> 减小氧化膜的生长应力的原因可能在于 Y<sup>+</sup> 的加入促进了氧化膜的塑性形变<sup>(5, 6, 19)</sup>, 注 Y<sup>+</sup> 一侧的氧化膜不断通过塑性变形释放膜内应力, 从而使膜内应力减小. 由于 Y<sup>+</sup> 的存在, 增加了膜内空位缺陷的数量, 促进了空位的迁移<sup>(18)</sup>, 因此增强了膜的塑性变形能力, 例如, 位错攀移等<sup>(3, 6)</sup>.

注 Y<sup>+</sup> 和未注 Y<sup>+</sup> 样品氧化膜形貌和截面的观察 (图 4, 5) 也说明了这点. 注入  $1 \times 10^{17}$  Y<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup> 的样品氧化膜起皱, 膜发生了显著变形, 但并未破碎和剥落, 仍保持完整, 而未注 Y<sup>+</sup> 样品的氧化膜变形不明显, 破碎和剥落严重, 很难发现连续的氧化膜. 这说明 Y<sup>+</sup> 的加入显著增强了膜的塑性变形能力.

此外, Y<sup>+</sup> 对氧化膜生长应力的影响也与 Y<sup>+</sup> 对氧化膜生长机制的影响有关. 镍基合金渗铝表面层为  $\beta$ -NiAl 相, Jedlinski 等人<sup>(20)</sup> 通过 <sup>18</sup>O 示踪实验研究离子注入 Y<sup>+</sup> 对  $\beta$ -NiAl 合金氧化机制的影响, 指出  $\beta$ -NiAl 的氧化膜生长机制为 Al 和 O 同时在氧化膜内双向扩散, 在膜内部产生新的氧化物, 这样膜内就产生很大的压应力. 离子注入 Y<sup>+</sup> 改变了氧化膜的生长机制, 膜的生长机制以 Al 向外扩散为主, 新的氧化物在膜/气界面生成, 氧化膜应力就减小.

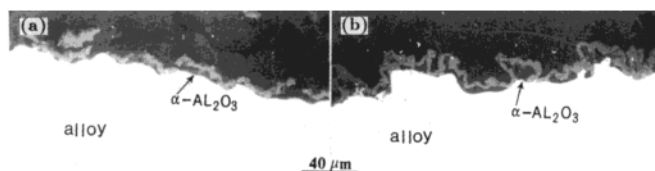


图 5 样品 1200℃氧化 25 h 后的截面图

Fig.5 Cross-section morphologies of specimen after 25 h oxidation at 1200℃  
(a) unimplanted (b)  $1 \times 10^{17} \text{ Y}^+ / \text{cm}^2$ -implanted

1100℃时,注入  $1 \times 10^{16} \text{ Y}^+ / \text{cm}^2$  在氧化初期增大了膜内应力,这可能与氧化膜的取向生长有关。以往研究表明,向合金中加入微量的稀土元素能促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜的取向生长<sup>[12]</sup>。膜由于取向生长而产生的取向应力是氧化初期影响氧化膜生长应力的一个重要因素。在氧化初期,由于注 Y<sup>+</sup>侧氧化膜内产生的取向应力较大,致使样品向未注入侧偏转,随着氧化时间的增长,氧化膜逐渐变厚,取向应力不再是影响生长应力的重要因素,注 Y<sup>+</sup>侧氧化膜由于塑性形变能力较好,使部分应力得以释放,样品反向偏转,  $\Delta\sigma$  由负值变为正值,并呈增加趋势;在较长氧化时间下,氧化膜增重趋于平稳,氧化膜应力也维持在一定水平上,  $\Delta\sigma$  也趋于平稳。

#### 4 结 论

(1) Ni-15Cr-6Al 合金经离子注入  $1 \times 10^{17} \text{ Y}^+ / \text{cm}^2$  和  $1 \times 10^{16} \text{ Y}^+ / \text{cm}^2$  后在 1100℃ 氧化时其氧化铝膜生长应力减小值分别为 7 和 1.7 GPa。

(2) 氧化膜生长应力减小的原因在于离子注入 Y<sup>+</sup>可增加氧化铝薄膜发生塑性变形的能力并且改变了氧化膜的生长机制。

#### 参 考 文 献

- 1 Choquet P, Mevrel R. *Mater Sci Eng*, 1989; A120: 153
- 2 Jedlinski J. In: Lang E ed., *The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys*, London: Elsevier Science, 1989: 131
- 3 Delauney D, Huntz A M. *J Mater Sci*, 1982; 17: 2027
- 4 彭 晓,李铁藩,李美栓,马信清,陈全芳,周龙江. *中国稀土学报*, 1994;(12): 328
- 5 李铁藩,李美栓. *金属学报*, 1992; 28: B209
- 6 Li Meishuan, Li Tiefan. *Mater Sci Technol*, 1993; 9: 67
- 7 李铁藩,曲英哲. *理化检验(物理分册)*, 1986; 22: 6
- 8 范玉殿主编. *电子束和离子束加工*. 北京:机械工业出版社, 1989: 299
- 9 Ashworth V, Grant W A, Procter R P M. *Corros Sci*, 1976; 16: 661

- 10 工程材料实用手册编辑委员会. 工程材料实用手册, 北京: 中国标准出版社, 1989; 2: 681
- 11 Jedlinski J, Godlewski K, Mrowec S. *Mater Sci Eng*, 1989; A121: 539
- 12 Smialek J L, Gibala R. *Metall Trans*, 1983; 14A: 2143
- 13 Rybicki G C, Smialek J L. *Oxid Met*, 1989; 31: 275
- 14 Schumam E. *Oxid Met*, 1995; 43: 157
- 15 Fint B A, Hobbs W. *J Electrochem Soc*, 1994; 141: 2443
- 16 辛丽, 李美栓, 李铁藩. 中国腐蚀与防护学报, 1996; 16: 42
- 17 Samsonov G V. *The Oxide Handbook*. New York: IFI / Plenum, 1982: 19
- 18 Delauney D, Huntz A M, Lacombe P. *Corros Sci*, 1980; 20: 1109
- 19 Ramanarayanan T A, Raghavan M, Petkvicluton R. *J Electrochem Soc*, 1984; 131: 923
- 20 Jedlinski J, Borchardt D. *Oxid Met*, 1991; 36: 317

## INFLUENCES OF $Y^{+}$ -IMPLANTATION ON GROWTH STRESS OF OXIDE SCALE FORMED ON ALUMINIZED Ni-BASE ALLOY

*XIN Li, LI Meishuan, LI Tiefan (Corrosion Science Laboratory, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)*

(Manuscript received 1996-03-22, in revised form 1996-07-01)

**ABSTRACT** The influences of implanted yttrium with doses of  $1 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{16}$   $Y^{+} / \text{cm}^2$  on the growth stress of oxide scales formed on aluminized Ni-15Cr-6Al alloy were studied by using apparatus of oxide scale stress measurement. The experimental results indicated that  $Y^{+}$ -implantation at the two doses had no effects on the oxidation kinetics of the alloy, but decreased the growth stress in the oxide scale formed at  $1100^{\circ}\text{C}$ . The results are discussed. The reason that ion implantation with two doses decreases the growth stress and improves the adhesion of alumina scale may be that  $Y^{+}$ -implantation changes the oxidation mechanism of the scale and facilitates the plastic deformation of the scale.

**KEY WORDS** oxidation, growth stress,  $Y^{+}$ -implantation, aluminized Ni-based alloy

---

*Correspondent: XIN Li, Corrosion Science Laboratory, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*