

[文章编号] 1004-0609(2002)S1-0156-04

表面处理状态对 Fecralloy 合金氧化膜完整性的影响^①

钱余海, 李美栓, 多树旺, 张亚明

(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)

[摘 要] 研究了表面粗糙度对 Fecralloy (Fe-22Cr-5Al-0.3Y, 质量分数, %) 合金在 1 200 ℃空气中循环氧化生成表面氧化膜完整性的影响。采用 SEM 技术着重研究了合金表面氧化膜的性质和特点。结果表明合金表面粗糙度对 Fecralloy 合金表面氧化膜的完整性有重要的影响, 初始合金表面粗糙度越大, 氧化膜越容易开裂。讨论了合金表面粗糙度对氧化膜开裂行为的影响。

[关键词] Fe-Cr-Al 合金; 表面粗糙度; 循环氧化; SEM

[中图分类号] TG 172.82

[文献标识码] A

Fe-Cr-Al (Al ≥4%, 质量分数, %) 基高温合金因其表面能生成连续而致密的 Al₂O₃ 氧化膜来隔绝环境介质, 故具有较好的抗高温氧化性能, 但其氧化膜易于开裂和剥落, 特别是在变温过程中。合金的抗高温氧化性能取决于表面形成的氧化膜性质和特征。如果表面氧化膜过早失效, 则会将新鲜合金表面直接暴露于氧化介质中, 从而加速合金的氧化。

氧化膜的开裂和剥落行为与其所受的应力作用密切相关。尽管已对氧化膜中的应力进行了大量的实验分析和研究^[1~5], 但有关几何不规整性对应力状态的影响研究相对较少^[1, 3], 而且已有的这些研究结果也不尽完善, 例如, 对于 Ni/NiO, 初始粗糙表面样品的残余应力要低于表面抛光处理的样品。据此看来, 表面粗糙度大, 样品氧化膜的完整性要好。对于氧化物/合金界面情况正好相反^[1], 因此有必要进一步研究几何因素对氧化膜表面完整性的影响。作者研究了不同表面处理状态对一种添加 Y 的 Fe-Cr-Al 基合金在 1 200 ℃静态空气中循环氧化表面氧化膜完整性的影响。

1 实验方法

实验所用合金为商业用途的 Fecralloy (Fe-22Cr-5Al-0.3Y, 质量分数, %) 合金。采用线切割制成 10 mm × 15 mm × 1.5 mm 尺寸的薄片状样品 (样品靠近边缘一侧打 d2 mm 小孔, 用以悬挂样

品)。采用不同磨号的 SiC 砂纸分别打磨至 220[#], 600[#] 及进行抛光处理, 将处理后的试样在丙酮中超声清洗后, 再用无水乙醇清洗表面。然后于 1 200 ℃静态空气中进行循环氧化试验。循环氧化试验周期设置为炉内 45 min 氧化+ 炉外 15 min 冷却, 循环次数为 250。氧化期间不定期取出试样进行称重 (精度为 0.1 mg), 称重完毕后继续进行循环氧化实验。

试样循环氧化完毕后, 用带有能谱分析的扫描电镜 (SEM/EDX) 观察氧化膜表面形貌, 以了解不同表面处理状态对表面生成氧化膜完整性的影响。

2 结果和分析

2.1 循环氧化实验结果

图 1 所示为不同表面处理状态的 Fecralloy 合金在 1 200 ℃空气中循环氧化 250 次后的增重曲线。

可以看出, 不同表面处理状态对于氧化增重的作用效果并不明显, 其中表面处理状态越光洁, 氧化增重相对就越大。如在经历 250 次循环氧化后, 表面处理为 220[#] 砂纸打磨的合金增重为 1.201 mg/cm², 600[#] 打磨的为 1.368 mg/cm², 而抛光处理的样品氧化增重量为 1.565 mg/cm²。另外, 从循环氧化增重曲线的趋势可以看出, 表面处理越光洁, 氧化增重曲线上出现转折点的数目越少, 表征着表面氧化膜发生开裂和剥落的程度越低。这可以从下面的表面氧化膜形貌分析结果中得到进一步的

① [基金项目] 国家重点基础研究专项经费资助项目 (G19990650)
[作者简介] 钱余海 (1973-), 男, 博士研究生。

[收稿日期] 2001-10-12; [修订日期] 2001-12-17

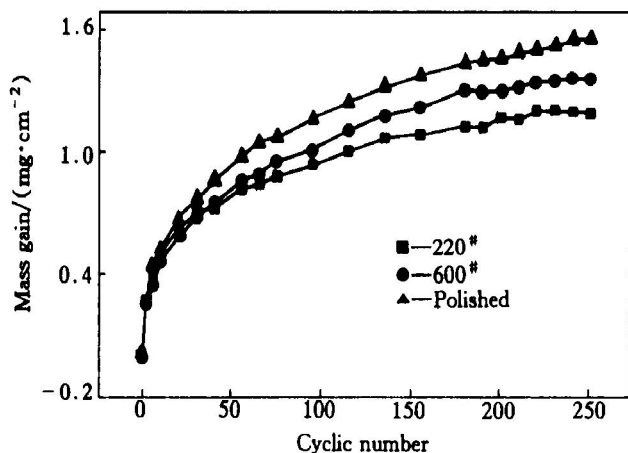


图 1 250 次循环氧化后 FeCrAlloy 增重曲线

Fig. 1 Mass gain for FeCrAlloy after 250 cycle

验证。

2.2 表面氧化膜形貌分析

图 2 所示为不同表面处理状态合金循环氧化后生成表面氧化膜的形貌特征。

比较可见, 合金表面粗糙度越大, 生成的表面氧化膜越容易发生开裂。从图 2(a) 可见, 220# 砂纸处理后样品表面氧化膜开裂明显, 裂纹方向基本上平行于初始磨痕方向。由图 2(b) 可见, 600# 砂纸处理后的样品表面氧化膜开裂减少, 但可以看出, 表面裂纹方向仍基本平行于表面磨痕方向。文献[6]已经对略高于本实验温度下的这种表面裂纹形成原因和特点进行了详细的分析和探讨。而图 2(c) 中经抛光处理后的样品, 氧化膜表面基本没有发生开裂和剥落, 仅在极其有限的部位可见到氧化膜裂纹。

3 讨论

金属或合金在氧化过程中生成的氧化膜中普遍存在应力, 它是促使氧化膜发生开裂和剥落的驱动因素。应力主要有两种: 恒温过程中由于氧化膜自身生长而产生的生长应力; 变温过程中由于金属与氧化膜热膨胀系数失配而产生的热应力。由于对产生生长应力的原因并不十分清楚, 故不易计算其大小^[7]。另外, 对于氧化铝膜生长应力的实验测定工作也相对较少。使用简单的弹性分析可以计算出热应力^[8]。大量的研究表明, 生长应力要远小于热应力^[9, 10], 因此热应力是引起氧化膜开裂和剥落的主要因素, 特别是在变温过程中。

容纳氧化过程中产生的生长应力和热应力可能有多种机理, 最为重要的是: 1) 氧化物的开裂; 2)

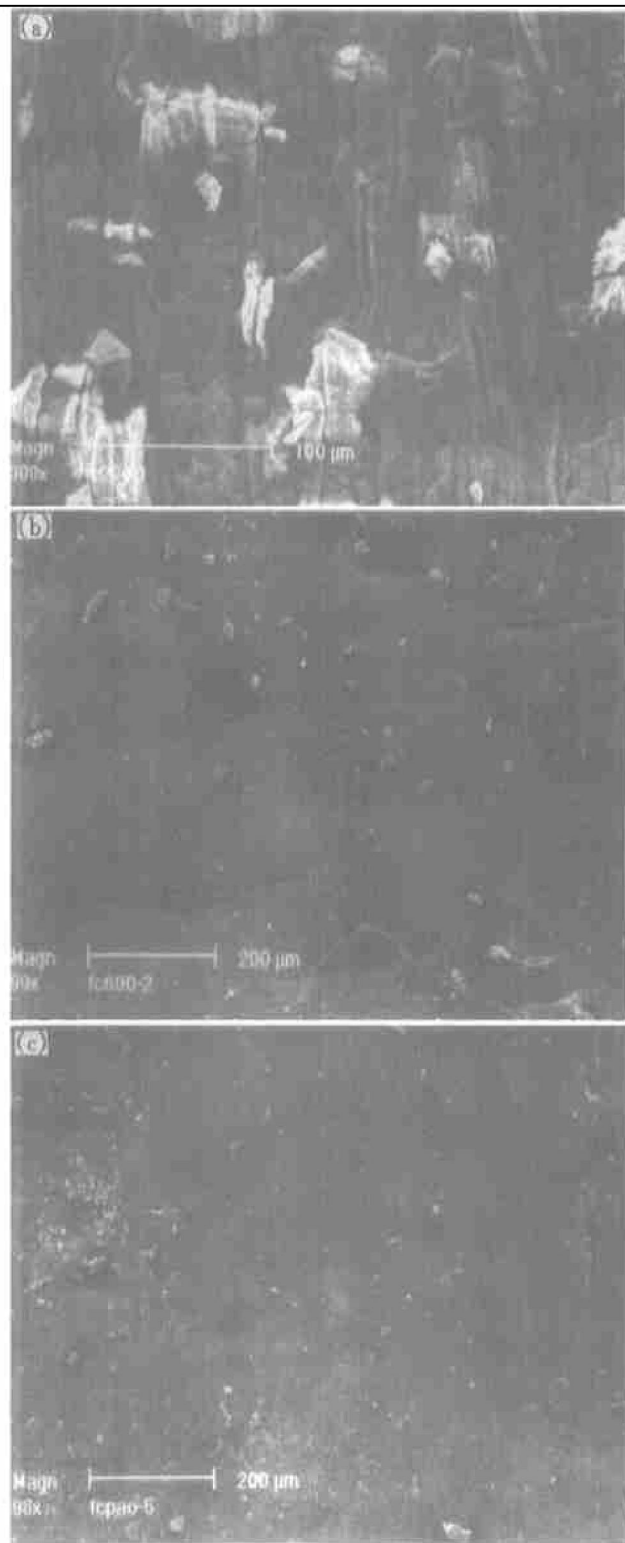


图 2 FeCrAlloy 合金氧化膜表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of oxide formed on FeCrAlloy

(a) —220#; (b) —600#; (c) —Polished

氧化膜从基体上剥落; 3) 基体的塑性变形; 4) 氧化物的塑性变形。

在这几种机理中, 3) 和 4) 不为常见, 尤其是机理 4), 因为大多数氧化物不具备发生塑性变形所必须的 5 个独立滑移系。而方式 1) 和 2) 产生最为严

重的后果,是在实际中最为常见的氧化膜发生失效的形式。

测试氧化膜的粘附性能时常采用的方法是进行循环氧化实验。在循环氧化过程中,氧化膜反复经历冷却和加热过程,受到热应力的冲击作用,当应力值大于氧化膜自身强度或氧化物/合金界面强度时,氧化膜将发生开裂和剥落,从而丧失其保护性能。为了寻求提高合金抗氧化性途径,已经对氧化膜的开裂和剥落行为进行了大量的研究工作。Evans 等人^[11, 12]将氧化膜开裂和剥落方式分为两种类型,并利用应变能模型分别给出了两种途径产生贯穿裂纹或氧化膜弯曲和氧化膜发生剥落所对应的临界温度改变。

在本实验中,可以认为热应力是引起氧化膜发生失效的主要原因,因为研究表明,在类似的合金成分中,氧化膜内生长应力可以忽略^[13]。可以认为氧化膜发生开裂和剥落行为是对其所受应力作用的一种终极释放形式。

Chao^[14]利用有限元分析方法分析了气体/氧化膜及膜/金属界面粗糙度对热应力分布的影响。分析表明,随着粗糙度的增加,在膜内形成压应力梯度,且应力最大值处于位于近气体/氧化膜界面处。一般,粗糙度越大,最大应力和最小应力值间的差异越大。然而,整个膜内应力分布的平均值随着表面粗糙度的增加而降低。认为界面正常应力因子和剪应力对膜完整性有重要的作用。

针对本实验,经 200[#] SiC 砂纸打磨的 FeCrAlloy 表面粗糙度较大。高温条件下,这种合金表面氧化膜生长机制为氧沿氧化物晶界向内扩散^[15, 16],新的氧化物在氧化膜/合金界面处生成。本实验图 1 已表明,表面形态对氧化膜生长速率(氧化膜生长动力学特征)的影响不大,氧化后保持粗糙的气体/氧化膜界面。如果表面粗糙度对于合金表面氧化膜的生长速率影响不大,则表面各点的氧化速率均匀单一,合金/氧化膜界面处仍保持粗糙。这种情况符合所描述的 A 模型^[14]。根据其研究结果,则在氧化膜内形成的压应力梯度要大于经 600[#] SiC 砂纸处理后的,故引起氧化膜的开裂行为要较为严重。

相对而言,对于经抛光处理的 FeCrAlloy,表面氧化膜的开裂行为减小到最小程度。根据氧化动力学推断,这种情况属于平滑的氧化膜/合金基体和氧化膜/气体界面。Chao^[14]的应力研究结果并没有考虑这种情况,原因可能是不存在界面起伏情况下

氧化膜内应力幅值进一步降低。

4 结论

1) FeCrAlloy 合金氧化前的初始表面粗糙度对其循环氧化动力学行为的影响作用不大。

2) 合金初始表面形态对 FeCrAlloy 合金表面氧化膜的完整性具有重要的影响,初始表面形态越粗糙,则循环氧化后所生成表面氧化膜越容易发生开裂和剥落。

致谢

感谢新西兰奥克兰大学化学和材料工程系为本实验提供的 FeCrAlloy 合金。

[REFERENCES]

- [1] Evans A G, Crumley G B, Demaray R E. On the mechanical behavior of brittle coating and layers [J]. *Oxid Met*, 1983, 20: 193– 216.
- [2] Barnes J J, Goedjen J G, Shores D A. A model for stress generation and relief in oxide-metal system during a temperature change [J]. *Oxid Met*, 1989, 32: 449– 469.
- [3] Aubry A, Armandt F, Beranger G, et al. Measurement of residual stresses by X-ray diffraction in a Ni/NiO system obtained by high temperature oxidation [J]. *Acta Metall*, 1988, 36: 2779– 2786.
- [4] Liu C, Huntz A M, Lebrun J L. Origin and development of residual stresses in the Ni/NiO system in situ studies at high temperature by X-ray diffraction [J]. *Mater Sci Eng*, 1993, A160: 113– 126.
- [5] Lunthra K L, Briant C L. Near surface elemental concentration gradients in annealed 304 stainless steel as determined by analytical electron microscopy [J]. *Oxid Met*, 1986, 26: 397– 416.
- [6] 钱余海, 李美栓, 刘光明, 等. FeCrAlloy 合金 1 250 ℃ 空气中循环氧化表面氧化膜特征研究 [J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(3): 404– 407.
QIAN Yu-hai, LI Mei-shuan, LIU Guang-ming, et al. Surface oxide film characters for FeCrAlloy alloy cyclically oxidized at 1 250 ℃ in air [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(3): 404– 407.
- [7] Cannon R M L, Hou P Y. Diffusion induced stress generation during oxidation [A]. Hou P Y, McNallan M J, Oltra R, et al. Symposium on High Temperature Corrosion and Materials Chemistry [C]. Pennington NJ: The Electrochem Soc Inc, 1998. 594.
- [8] Tien J K, Davidson J M. Stress Effects and the Oxidation

- tion of Metals [M]. New York: AIME, 1975. 200.
- [9] Huntz A M. Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales [J]. Mater Sci Eng, 1995, A201: 211– 228.
- [10] Huntz A M, Schutze M. Stresses generated during oxidation sequences and high temperature fracture [J]. Materials at High Temp, 1994, 12: 151– 161.
- [11] Evans H E. Cracking and spalling of protective oxide layer [J]. Mater Sci Eng, 1989, A120: 139– 146.
- [12] Evans H E, Lobb R C. Conditions for the initiation of oxide scale cracking and spallation [J]. Corrosion Sci, 1984, 24: 209– 222.
- [13] Banks J P, Gohil D D, Evans H E, et al. Materials for Advanced Power Engineering, Part II [M]. Dordrecht: Kluwer, 1994. 1543.
- [14] Chao J, Gonzalez-Carrasco J S. The role of the roughness on the integrity of thermally generated oxide scales, applications to the Al₂O₃/MA956 system [J]. Mater Sci Eng, 1997, A230: 39– 48.
- [15] Golightly F A, Stott F H, Wood G C. The influence of Yttrium additions on the oxide scale adhesion to an iron-chromium-aluminum alloy [J]. Oxid Met, 1976, 10 (3): 163– 187.
- [16] Golightly F A, Stott F H, Wood G C. The relationship between oxide grain morphology and growth mechanisms for Fe-Cr-Al alloys [J]. J Electro Soc, 1979, 126(6): 1036– 1042.

Effect of surface treatment status on oxide film integrity for FeCrAlloy alloy

QIAN Yurhai, LI Meishuan, DUO Shurwang, ZHANG Yaming

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

[Abstract] The effect of initial surface roughness on the oxide film integrity of FeCrAlloy(Fe-22Cr-5Al-0.3Y, mass fraction, %) after cyclic oxidation at 1200 °C in static air was studied. The characteristics of surface oxide was studied by SEM. It is shown that the initial surface roughness plays an important role in the integrity of oxide. The higher the roughness of the initial alloy surface, the higher the cracking trend of the oxide film produced. The effect of alloy surface roughness on the oxide cracking behavior was discussed.

[Key words] Fe-Cr-Al alloy; surface roughness; cyclic oxidation; SEM

(编辑 吴家泉)