

[文章编号] 1004-0609(2001)03-0404-04

Fecralloy 合金 1250 °C 空气中循环氧化表面氧化膜特征^①

钱余海, 李美栓, 刘光明, 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 110015)

[摘 要] 研究了一种添加稀土元素 Y 的 Fecralloy (Fe-22Cr-5Al-0.3Y) 合金在 1250 °C 静态空气中的循环氧化行为, 采用 SEM, XRD 及 EDX 分析技术研究了合金表面氧化膜的性质和特点。结果表明合金表面生成的氧化膜成分以 α -Al₂O₃ 为主, 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。讨论了合金表面氧化膜开裂和剥落的特点。

[关键词] Fe-Cr-Al 合金; 稀土元素; 循环氧化; 氧化膜

[中图分类号] TG 115.24; TQ 031.7

[文献标识码] A

Fe-Cr-Al (Al $\geq 4\%$, 质量分数) 基高温合金具有较好的抗高温氧化性能, 因为其表面能生成连续而致密的 Al₂O₃ 氧化膜来隔绝环境介质。但是其氧化膜易于开裂和剥落, 特别是在变温过程中。在合金中添加微量的氧活性元素可极大地改善其抗氧化性能, 包括降低氧化膜的生长速率和提高氧化膜的粘附性^[1,2], 这被称为活性元素效应。关于其作用机制仍在探讨中。

关于添加稀土元素对 Fe-Cr-Al 基高温合金抗氧化性的影响已进行了大量的研究工作。Hou 等人^[3]的研究表明: 除 Al₂O₃ 外, 其它热浸 Y, Zn, Hf, Ce, La, Ca 氧化物涂层均促进 Fe-Cr-Al 基合金氧化膜起皱, 认为它们对提高氧化膜粘附性无效。Golightly^[4,5]等人发现在 Fe-Cr-Al 合金中以合金形式添加 Y 可改善其表面氧化膜粘附性和氧化物晶粒形貌, 同时改变氧化膜的生长机制。Mennicke^[6]等人研究了含 Y 的 Fe-Cr-Al 合金氧化膜生长过程和微观结构, 指出添加 Y 后晶粒形貌由等轴晶变为柱状晶结构。Tien^[7]认为 Y 或 Sc 改善 Fe-Cr-Al 合金氧化膜粘附性的机理为空位陷阱机制。

本文作者研究了一种添加 Y 的 Fe-Cr-Al 基合金在 1250 °C 静态空气中的循环氧化行为, 旨在进一步了解添加稀土元素的合金高温氧化行为特征。

1 实验方法

实验所用合金为市售 Fecralloy (Fe-22Cr-5Al-

0.3Y, 质量分数, %) 合金。采用线切割将其制成 10 mm $\times$ 15 mm $\times$ 1.5 mm 尺寸的薄片状样品(样品靠近边缘一侧打 ϕ 2 mm 小孔, 用以悬挂样品), 用 SiC 砂纸打磨至 600[#], 在丙酮中超声清洗后, 再用无水乙醇清洗表面。然后于 1250 °C 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。不定期取出试样进行称重(精度为 0.1 mg)。

试样氧化完毕后, 用扫描电镜(SEM)观察氧化膜表面形貌, 同时辅以 XRD 和 EDX 能谱分析, 以了解表面氧化膜的性质和特征。

2 结果和分析

2.1 循环氧化实验结果

图 1 为 Fecralloy 合金 400 次循环氧化实验结果。从图可见, 317~327 次循环为一个临界状态。在这之前, 未表现失重或者失重很小; 在这期间, 氧化物严重剥落; 在其后的氧化过程中, 新的氧化物不断生成, 使得氧化物再继续增重, 之后的循环过程中新生氧化物和剥落或开裂行为交替进行, 使增重曲线呈现出锯齿形状。373 次循环后, 增重趋势恢复为先前的状态, 表征 Fecralloy 合金表面氧化膜具有较强的自愈和修复能力。

2.2 氧化物表面形貌分析

对氧化膜表面进行的 XRD (图 2) 和 EDX 分析

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59701010)

[收稿日期] 2000-07-28; [修订日期] 2001-11-27

[作者简介] 钱余海(1973-), 男, 博士研究生。

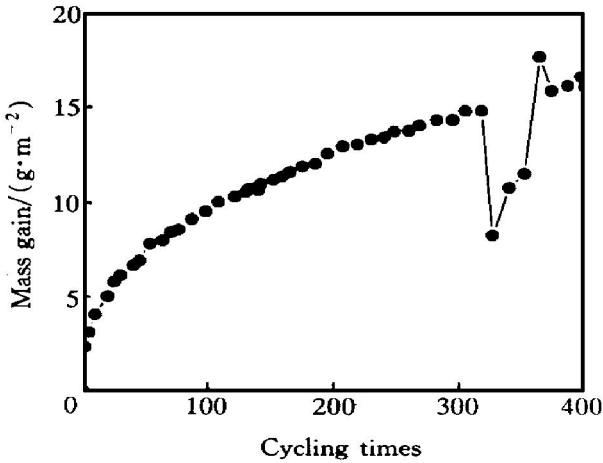


图 1 FeCrAlloy 合金循环氧化增重曲线

Fig. 1 Mass gain for FeCrAlloy after 400 times cyclic oxidation

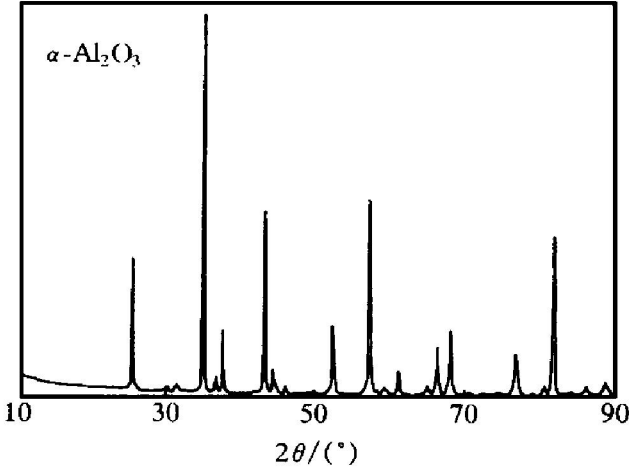


图 2 400 次循环氧化后表面氧化膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of oxide formed on FeCrAlloy after 400 times cyclic oxidation

结果表明,合金在1 250 ℃空气中氧化生成的氧化膜成分主要为单一的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,其中含有微量的Ti, Fe, Cr 等元素。

图 3 为 FeCrAlloy 合金循环氧化后的表面形貌图。由图3(a)可见,表面氧化膜基本沿着600[#]砂纸的磨痕方向发生开裂,开裂处呈翻卷状,裂纹长度不均一,最长可达 100 μm 。图 3(b) 为开裂和剥落区的局部放大图,可以看出,翻卷区局部断裂,EDX

分析表明其下部为新生成的氧化物。循环400次后,试样发生翘曲,由图 3(c) 和(d) 可以看出,表面氧化膜剥落现象加剧,在局部剥落区下新生成的氧化膜再次发生开裂,形成新的裂纹。

3 讨论

研究表明,在合金中添加稀土元素 Y 可极大地改善其抗高温氧化性能^[4~ 9]。对于可形成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

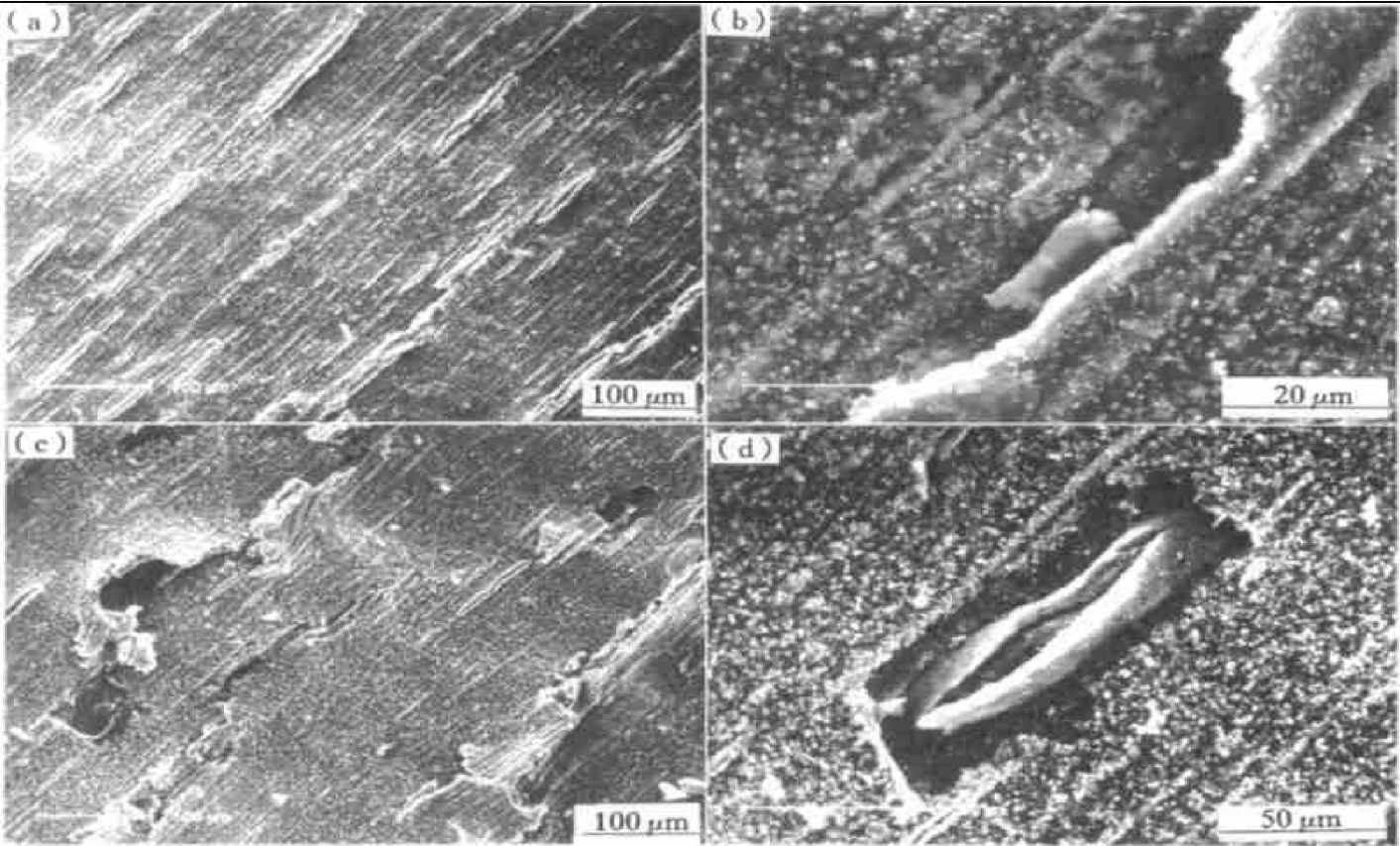


图 3 FeCrAlloy 合金氧化膜表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of oxide formed on FeCrAlloy

(a), (b) —130 cyclic times; (c), (d) —400 cyclic times

的合金, 活性元素的显著效应为可提高氧化膜的抗剥落性能^[1]。通常 Fe-Cr-Al 合金在氧化过程中表面氧化膜起皱, 而在本实验中可见, 除机械研磨划痕处外, 其余区域氧化膜平整, 未见开裂和剥落, 因此 Y 的存在改善了氧化膜的粘附性。关于稀土 Y 的存在形式, 研究表明其在氧化过程中偏聚于氧化物晶界或氧化膜/合金界面处, 这种效应将引起氧化膜的生长机制发生变化, 进而可以改善合金的抗氧化性^[10, 11]。

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。研究表明, 生长应力要远小于热应力^[12, 13], 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。

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的途径, 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^[14, 15]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。

Chao^[16]研究了表面粗糙度对氧化膜完整性和氧化行为的影响。研究结果表明: 随合金表面粗糙度的增加, 氧化膜易于开裂。在氧化膜内存在应力梯度, 应力最大值位于气体/氧化膜界面处。表面粗糙度越大则最大应力值和最小值的差异越大。他们根据实验结果和应力分布分析, 给出了平面和粗糙两种类型的气体/氧化膜界面情况下氧化膜失效模型, 认为界面应力因子和剪切应力因子对氧化膜表面完整性具有重要的作用。

本实验中, Fecralloy 合金最终表面处理为 600# SiC 砂纸打磨, 表面粗糙度较大。在高温条件下, 这种合金表面氧化膜的生长机制为氧沿氧化物晶界向内扩散^[4, 5], 新的氧化物在氧化膜/合金界面处生成。假设合金的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, 则在划痕处氧化后基本保持氧化前的合金表面形态, 即保持粗糙的气体/氧化膜界面。根据上述分析, 在划痕槽的边缘处存在最大的压应力, 由于界面的变化可以

导致剪切应力的产生, 其作用效果使得氧化膜沿平行于划痕方向发生开裂, 这从图 3(a) 可以清楚地看出。

氧化膜开裂之后, 开裂区下方裸露出新鲜的金属表面, 空气中的氧可以沿着裂纹进入, 使裸露区的金属再度发生氧化, 即新的氧化物在已发生开裂的区域下方继续生成。因初期氧化膜生长速率极快, 大量的氧化物迅速生成, 使得开裂区下方再度受到额外的较大压应力作用, 促使开裂区呈翻卷形貌。当应力值达到 Al_2O_3 膜的断裂强度时, 则开裂区局部折断, 露出下部新形成的氧化膜, 表现为图 3(b) 所示的氧化膜形貌。

当 Fecralloy 合金表面氧化膜剥落后, 由于其氧化膜生长机制为氧沿晶界向内扩散, 假设合金的表面形态对氧化膜生长速率的影响不大, 则氧化膜剥落后裸露的合金界面仍呈类似于原来的合金表面处理状态, 因此, 新生成的氧化膜开裂方式仍类似于先前所陈述的, 故形成图 3(d) 所示的形貌特征。

4 结论

1) Fecralloy 合金在 1250 °C 空气中循环氧化后的表面氧化膜成分主要为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

2) 合金表面形态对 Fecralloy 合金表面氧化膜的完整性具有重要影响。氧化膜开裂区集中在合金表面磨痕处, 开裂方向平行于磨痕。

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] Whittle D J, Stringer J. Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersion [J]. Phil Trans R Soc Lond, 1980, A295: 309– 329.
- [2] Stringer J. The reactive element effect in high-temperature corrosion [J]. Mater Sci Eng, 1989, A120: 129– 137.
- [3] Hou P Y, Shui Z R, Chuang G Y, et al. Effect of reactive element oxide coatings on the high temperature oxidation behavior of a Fe-Cr-Al alloy [J]. J Electro Soc, 1992, 139(4): 1119– 1126.
- [4] 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.
- [5] Golightly F A, Stott F H and 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.
- [6] Mennicke C, Schumann E, Ruhle M, et al. The effect of yttrium on the growth process and microstructure of α -Al₂O₃ on Fe-Cr-Al [J]. Oxid Met, 1998, 49(5/6): 455 – 466.
- [7] Tien J K, Pittit F S. Mechanisms of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al(Y or Sc) [J]. Metallurgical Transactions, 1972, 3: 1587– 1599.
- [8] Ramanarayanan T A, Ayer R, Pitkoic-Luton R, et al. The influence of yttrium on oxide scale growth and adherence [J]. Oxid Met, 1988, 29: 445– 472.
- [9] Lagrange M H, Huntz A M, Davidson J H. The influence of Y, Zr or Ti addition on the high temperature oxidation resistance of Fe-Ni-Cr-Al alloys of variable purity [J]. Corro Sci, 1984, 24(7): 613– 627.
- [10] Mennicke C, Schumann E, Ruhle M, et al. The effect of yttrium on the growth process and microstructure of α -Al₂O₃ on FeCrAl [J]. Oxid Metals, 1998, 49(5/6): 455– 466.
- [11] Przybylski K, Garratt-Reed A J, Yurek G J. Grain boundary segregation of yttrium in chromia scales [J]. J Electrochem Soc, 1988, 135(2): 509– 517.
- [12] Huntz A M. Stresses in NiO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ oxide scales [J]. Mater Sci Eng, 1995, A201: 211– 228.
- [13] Huntz A M, Schutze M. Stresses generated during oxidation sequences and high temperature fracture [J]. Materials at High Temp, 1994, 12: 151– 161.
- [14] Evans H E. Cracking and spalling of protective oxide layer [J]. Mater Sci Eng, 1989, A120: 139– 146.
- [15] Evans H E, Lobb R C. Conditions for the initiation of oxide oxide scale cracking and spallation [J]. Corrosion Sci, 1984, 24: 209– 222.
- [16] 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.

Surface oxide film characters for Fecralloy alloy cyclicly oxidized at 1 250 °C in air

QIAN Yu-hai, LI Mei-shuan, LIU Guang-ming, ZHANG Ya-ming

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

[Abstract] The cyclic oxidation behaviors of Fecralloy (Fe-22Cr-5Al-0.3Y) at 1 250 °C in static air were studied. The features and characters of the oxide film formed on the surface of alloy were investigated by using SEM, XRD and EDX techniques. The results show that the surface oxide formed on the alloy is α -Al₂O₃ mainly. The surface roughness plays an important role in the oxide integrity of the Fecralloy. The characters of the cracking and spallation mode of oxide film were discussed.

[Key words] Fe-Cr-Al alloy; rare earth elements; cyclic oxidation; oxide film

(编辑 袁赛前)