

[文章编号] 1004- 0609(2000) 03- 0326- 04

氧化铝膜的破裂行为^①

辛 丽, 李美栓, 钱余海, 李铁藩

(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] 用声发射技术研究了 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金在 1 100 ℃ 空气中氧化后的氧化膜破裂行为及离子注入 $1 \times 10^{17} \text{Y}^+ / \text{cm}^2$ 对氧化膜破裂行为的影响。实验结果表明: 随着氧化时间的增长, Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金在冷却过程中氧化膜开始发生破裂的时间相同, 表明氧化膜发生破裂的临界应力相同, 但声发射累积计数增加, 表明膜破裂程度加重。离子注入 Y^+ 后氧化膜发生破裂的时间延迟, 表明膜发生破裂的临界应力增大, 且声发射计数减少, 表明膜破裂程度减小, 氧化膜粘附性得到显著提高。

[关键词] 声发射; Fe-Cr-Al 合金; 离子注入钇; 氧化

[中图分类号] TG115.24; TQ031.7

[文献标识码] A

合金表面在高温氧化环境中形成的完整的氧化铝膜在恒温氧化过程中对合金有很好的保护作用, 但在冷热循环情况下, 氧化膜内产生较大压力, 常常导致膜发生破裂。而膜一旦破裂, 新鲜金属表面就会裸露出来, 若膜不能及时修复, 就会发生金属的加速氧化。为了改善氧化膜的粘附性, 对氧化膜的破裂机制进行了大量研究^[1~4]。声发射技术(Acoustic Emission 简称 AE)作为一种最有效且具有极高灵敏度的监测氧化膜破裂的技术, 在这一研究中显示出特有的技术优势^[5]。本文采用 AE 技术研究了 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金氧化膜开裂和剥落行为, 以及离子注入 Y^+ 对 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金氧化膜破裂行为的影响。

1 实验方法

Fe-23Cr-5Al-0.21Ti(质量分数, %) 合金经线切割成 10 mm × 10 mm × 1.5 mm 厚片状样品, 表面经 1 000[#] SiC 砂纸研磨, 在丙酮中以超声波方法清洗。

部分试样离子注入 $1 \times 10^{17} \text{Y}^+ / \text{cm}^2$, 注入能量 80 keV, 束流 2.5 mA。

声发射实验用 $d0.5 \text{ mm}$ 的铂丝作波导, 直接点焊到样品侧面, 铂丝另一端焊在带锥度的合金波导棒上。与传感器及声发射仪的连接参见图 1。实验中系统增益 80 dB, 固定门槛 1 V, 对数门槛 30 dB, 不含钇样品 1 100 ℃ 分别恒温氧化 50 h 和 100 h 后、注钇样品 1 100 ℃ 氧化 100 h 后炉冷至室温, 同

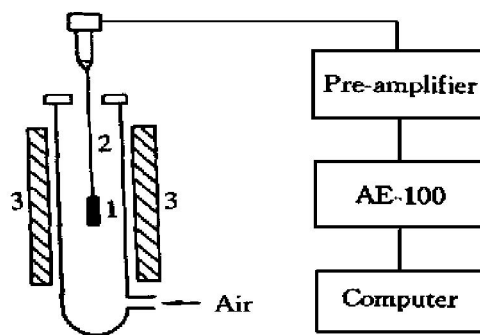


图 1 声发射实验装置

Fig. 1 Experimental setup of acoustic emission
1—Sample; 2—Pt wire; 3—Furnace

时监测 AE 信号。

2 实验结果

2.1 AE 结果

采集了 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 样品在 1 100 ℃ 分别氧化 50 h 和 100 h 以及 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 离子注入 Y^+ 样品在 1 100 ℃ 氧化 100 h 后, 炉冷过程中的一些声发射参数, 例如, 振铃计数率 (AE counts rate)、事件计数率 (Event rate)、事件累积计数 (Cumulative events)、能量分布 (Energy distribution)、上升沿时间分布 (Rise time distribution) 以及事件持续时间分布 (Duration distribution)。其中振铃计数率及事件累积计数结果见图 2, 3 和 4, 冷却曲线见图 5。

① [收稿日期] 1999- 02- 01; [修订日期] 1999- 05- 10

[作者简介] 辛 丽(1969-), 女, 博士。

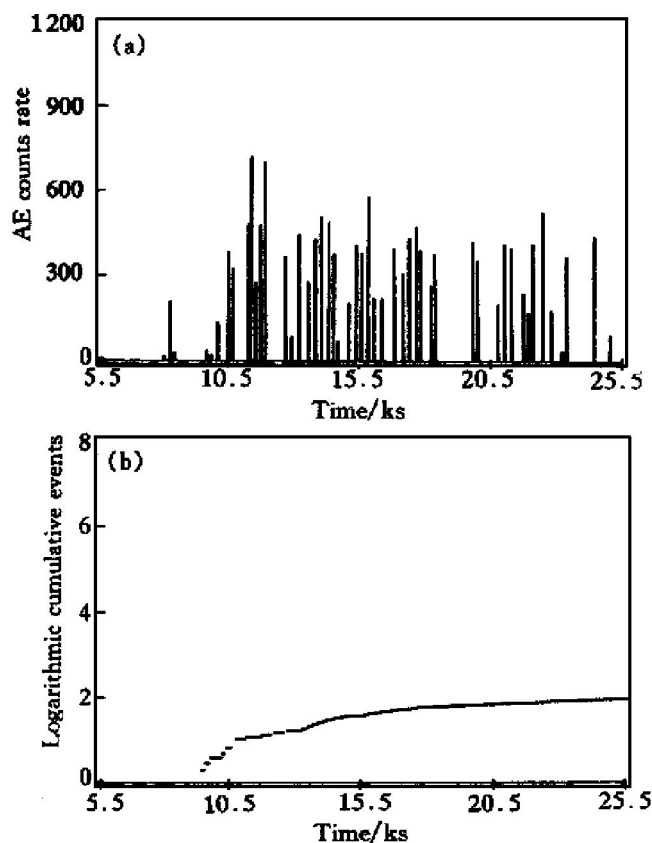


图2 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti合金在1100 °C氧化50 h后降温过程中的一些声发射参数

Fig. 2 Various acoustic emission parameters obtained during cooling for Fe-23Cr-5Al-0.21Ti alloy oxidized for 50 h at 1100 °C

不含钇的Fe-23Cr-5Al-0.21Ti样品氧化50 h和100 h后炉冷时, AE信号开始出现的时间都是在炉冷约110 min时开始的(图2和3), 这时炉温约为190 °C, 氧化膜的破裂行为一直持续到炉温降至室温, 氧化100 h后膜的破裂程度比氧化50 h严重(图2(b)和3(b))。

注入Y⁺后, 氧化膜发生破裂的时间推迟了, 即炉冷150 min后(图4), 这时炉温约为100 °C左右, 氧化100 h后膜的破裂程度, 比不含钇样品氧化50 h和100 h都要小。

比较这些样品的能量分布、上升沿时间分布以及事件持续时间分布可见, Fe-23Cr-5Al-0.21Ti样品氧化50 h冷却过程中产生的AE信号的能量分布于0~5000之间, 上升沿时间在0~1600 μs之间, 事件持续时间在0~2500 μs之间, 而氧化100 h后, 除了位于上述区间的信号外, 还有一些上升沿时间及持续时间都较长的高能信号出现, 而且低能信号的数量比氧化50 h样品增多。

注入Y⁺的Fe-23Cr-5Al-0.21Ti样品氧化100 h后冷却过程中AE信号的能量分布、上升沿时间分

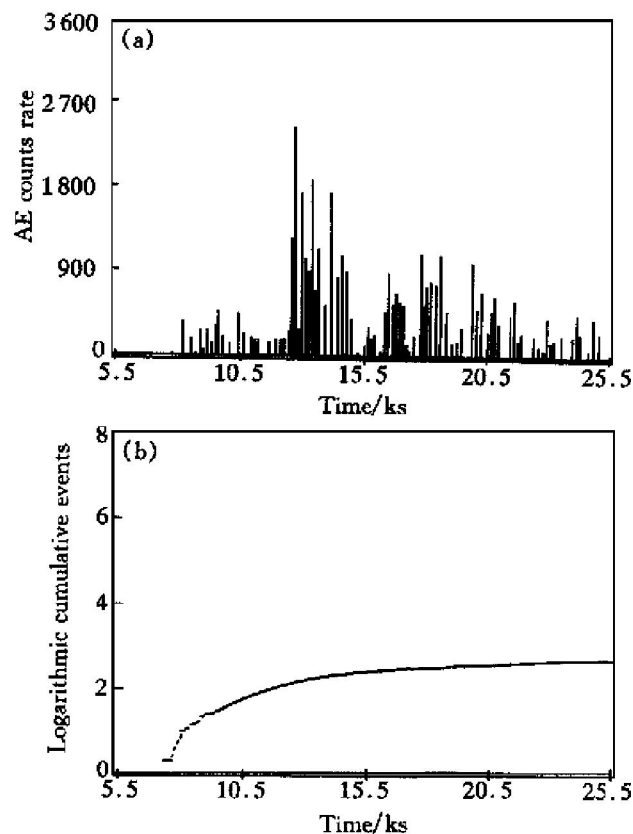


图3 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti合金在1100 °C氧化100 h后降温过程中的一些声发射参数

Fig. 3 Various acoustic emission parameters obtained during cooling for Fe-23Cr-5Al-0.21Ti alloy oxidized for 100 h at 1100 °C

布、事件持续时间分布则与不含钇的Fe-23Cr-5Al-0.21Ti样品氧化50 h冷却过程中产生的AE信号相似。

2.2 SEM 结果

未注Y⁺的Fe-23Cr-5Al-0.21Ti样品在1100 °C氧化50 h后冷却过程中氧化膜发生大片剥落(图6(a)), 露出合金基体, 氧化100 h后氧化膜除了发生大片剥落外还在部分区域形成长“脊”(图6(b)), 并沿“脊”开裂和剥落。离子注入Y⁺后氧化膜形貌发生改变(图6(c)), 氧化膜分层, 上层膜皱褶细小, 下层膜皱褶粗大, 少数区域发生层间剥落。

3 讨论

Fe-23Cr-5Al-0.21Ti样品氧化膜发生破裂的时间较晚, 氧化膜破裂持续的温度范围并不很大, 说明最早发生破裂及室温时才剥落的氧化膜内应力差别不是很大, 这与氧化铬膜破裂行为很不相同, 氧化铬膜的破裂从炉冷至500 °C就已开始(见文献

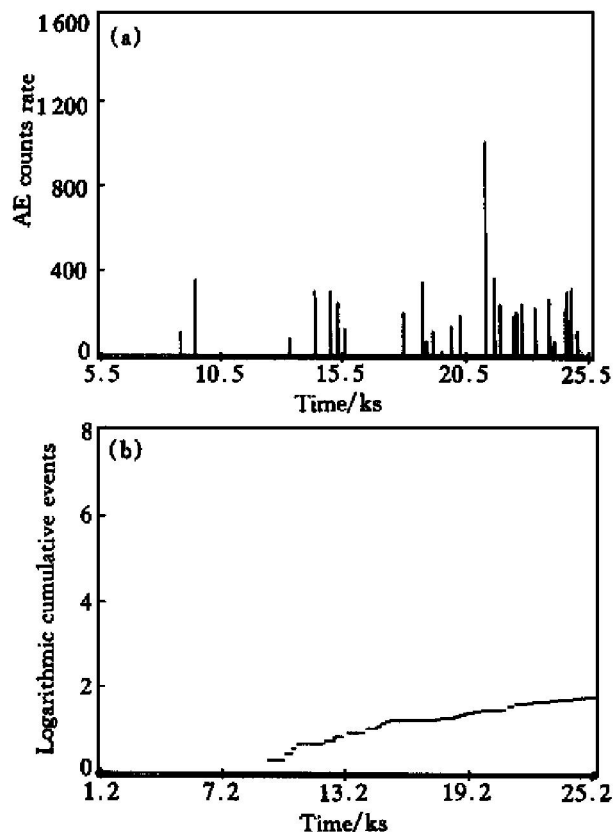


图 4 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金离子注入 $1 \times 10^{17} \text{Y}^+ / \text{cm}^2$ 在 1100 °C 氧化 100 h 后降温过程中的一些声发射参数

Fig. 4 Various acoustic emission parameters obtained during cooling for $1 \times 10^{17} \text{Y}^+$ -implanted Fe-23Cr-5Al-0.21Ti alloy oxidized for 100 h at 1100 °C

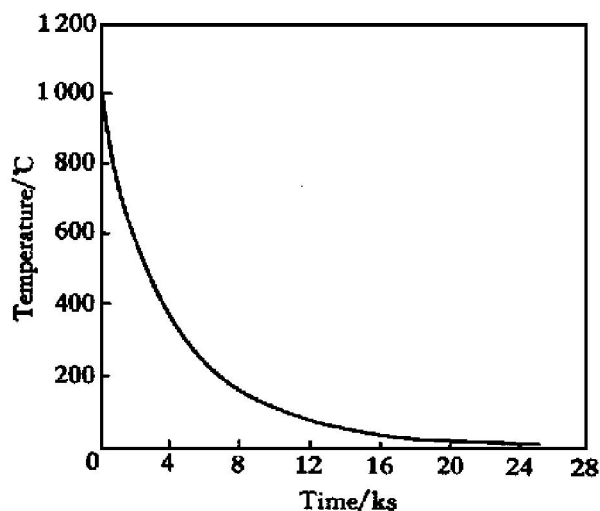


图 5 冷却曲线

Fig. 5 Cooling curve

[6]), 持续了很大一个温度范围, 这说明 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金上形成的氧化膜缺陷较少, 在不同区域氧化膜本身及与合金基体的结合程度差别不是

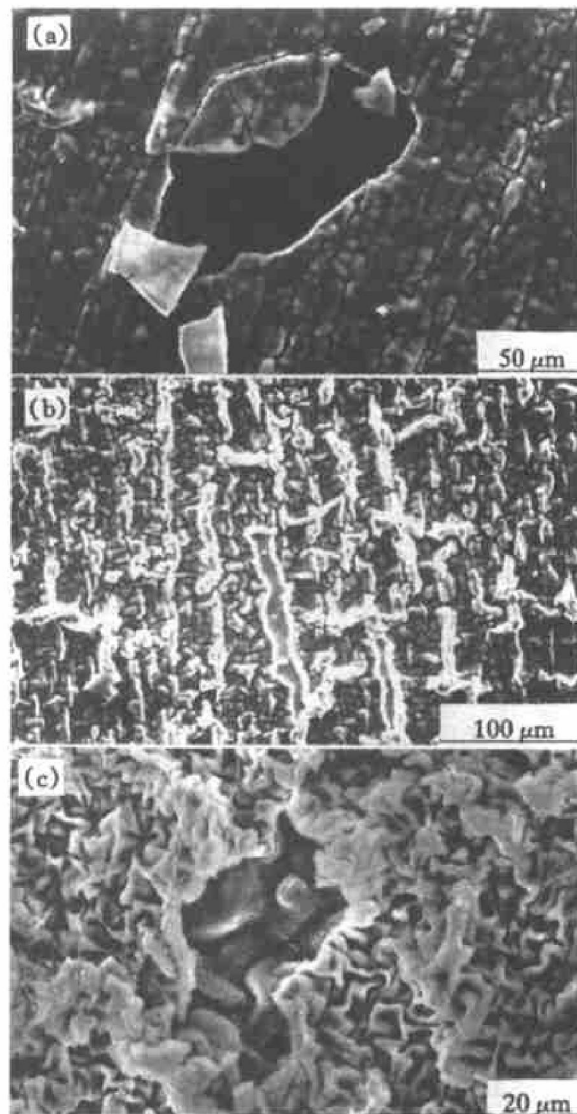


图 6 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金在 1100 °C 恒温氧化后氧化膜表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of oxide scale formed on Fe-23Cr-5Al-0.21Ti alloy at 1100 °C

(a) —For 50 h; (b) —For 100 h;

(c) —For 100 h after $1 \times 10^{17} \text{Y}^+ / \text{cm}^2$ implantation

很大。

氧化 100 h 比氧化 50 h 的 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 样品冷却过程中多一些高能、长事件持续时间的 AE 信号, 这可能与氧化 100 h 样品“脊”上长裂纹的形成有关。从形貌观察可知, 氧化 50 h 后, 冷却过程中氧化膜先发生翘曲然后断裂蹦落, 即沿 Evans^[7] 提出的途径 II 发生破裂。而氧化 100 h 后, 氧化铝膜除了发生大块剥落外, 还有部分区域形成长“脊”, 并沿“脊”开裂和剥落, 这些高能及长事件持续时间的 AE 信号即为“脊”上裂纹形成和扩展时产生的。我们知道氧化膜开裂导致大量高幅 AE 信号产生, 翘曲和剥落则导致低幅信号产生^[8,9], 而 AE 信号能量与幅度的平方根成正比关系^[10]。

在冷却过程中, 氧化 100 h 后的样品氧化膜比

氧化 50 h 样品在冷却过程中破裂严重, 但发生破裂的时间相同, 说明膜破裂的临界应力是相同的, 膜发生沿“脊”的破裂和片状剥落时膜内应力相差不大。

注入 Y^+ 后 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金表面生成的氧化膜发生破裂的时间延迟了, 说明氧化膜需较大内应力才会破裂; 而且破裂程度减小, 说明注入 Y^+ 显著提高了氧化铝膜的粘附性; 注 Y^+ 样品氧化 100 h 后在冷却过程中产生的 AE 信号的能量分布、上升时间分布及事件持续时间分布与未注 Y^+ 的 Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 样品氧化 50 h 后相似, 说明氧化膜破裂机制与其相似, 即沿 Evans^[7] 提出的途径 II 发生破裂, 形貌观察也支持了这点, 只是注入 Y^+ 样品氧化膜为层间剥落。

4 结论

1) 随着氧化时间的增长, Fe-23Cr-5Al-0.21Ti 合金在冷却过程氧化膜发生破裂的临界应力相同, 但破裂程度加重。

2) 离子注入 Y^+ 后氧化膜发生破裂的临界应力增大, 破裂程度减小, 氧化膜粘附性得到显著提高。

[REFERENCES]

[1] Schutze M. Stresses and decohesion of oxide scales [J].

Mater Sci Tech, 1988, 4: 407.

[2] Stott F H. Methods of improving adherence [J]. Mater Sci Tech, 1988, 4: 431.

[3] Bennett M J, Buttle D J, Colledge P D, et al. Spallation of oxide scales from 20% Cr-25% Ni-Nb stainless steel [J]. Mater Sci Eng, 1989, A120: 199.

[4] Khanna A S, Jha B B and Baldevraj. Acoustic emission technique: an alternative method to study the brittle oxide formed on copper [J]. Oxid Met, 1987, 27: 95.

[5] LI Mei-shuan(李美栓), XIN Li(辛 丽) and LI Tie-fan(李铁藩). 声发射技术在氧化膜破裂监测中的应用 [J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 1997, 9: 144.

[6] XIN Li(辛 丽), LI Tie-fan(李铁藩), LI Meishuan(李美栓), et al. 离子注入 Y^+ 对 Ni30Cr 定向凝固合金氧化膜界面缺陷与剥落机制的影响 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1997, 33: 851.

[7] Evans H E. Cracking and spalling of protective oxide layer [J]. Mater Sci Eng, 1989, A120: 139.

[8] Christl W, Rahmel A and Schutze M. Application of the acoustic emission technique for the detection of oxide scale cracking during thermal cycling [J]. Mater Sci Eng, 1987, 87: 289.

[9] Christl W, Rahmel A and Schutze M. Behavior of oxide scales on 2.25Cr-1Mo steel during thermal cycling. I. Scales formed in oxygen and air [J]. Oxid Met, 1989, 31: 1.

[10] Raj B, Jha B B, Khanna A S, et al. Acoustic emission studies towards better understanding of high temperature oxidation in Cr-Mo steels [J]. Int J Pres Ves and Piping, 1991, 45: 301.

Cracking and spalling behavior of alumina scale

XIN Li, LI Mei-shuan, QIAN Yu-hai, LI Tie-fan

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

[Abstract] The cracking and spalling behavior of oxide scale formed on Fe-23Cr-5Al-0.21Ti alloy at 1100 °C in air and the effect of $1 \times 10^{17} Y^+ / cm^2$ implantation were studied using acoustic emission technique (AE). The results show that, with increasing oxidation time, the initial time when oxide scale suffered from cracking and spalling is same, indicating that the critical cracking stress of oxide scale on Fe-23Cr-5Al-0.21Ti is not changed, but the cumulative AE events increased, referring that cracking and spalling is more serious. The initial time of oxide scale suffered from cracking and spalling is delayed and the cumulative AE events is decreased by yttrium ion implantation, indicating that the critical cracking stress of oxide scale is increased and scale is more resistant to fracture.

[Key words] acoustic emission; Fe-Cr-Al alloy; yttrium implantation; oxidation

(编辑 朱忠国)