文章编号:1004-0609(2009)12-2162-05

外加压应力对纯 Ni 在 800 空气中氧化行为的影响

周长海,马海涛,王来

(大连理工大学 材料科学与工程学院,大连 116024)

摘 要:采用热重(TGA)方法测定纯 Ni 在 800 无应力及外加压应力为 10 和 20 MPa 时的氧化动力学曲线,通 过扫描电镜观察有无压应力作用下的氧化膜表面和截面形貌,分析压应力作用下氧化动力学的变化和氧化膜的失 效形式,从金属空位扩散的角度讨论压应力对纯 Ni 高温氧化行为的影响。结果表明:纯 Ni 在 800 时氧化,外 加压应力增大其氧化速率,这是由于外加压应力对氧化膜结构的影响造成的;无压应力作用时,氧化膜为脊状氧 化物;而在压应力作用下,氧化膜由粒状 NiO 组成,这增大晶界扩散的短路扩散;且压应力促进空位在氧化膜/金 属界面的聚集、粗化,弱化界面,改变氧化膜的失效形式。

关键词:Ni;压应力;扩散;高温氧化;空位

中图分类号:TG172.82 文献标识码: A

Effect of compressive stress on oxidation behavior of pure nickel at 800 in air

ZHOU Chang-hai, MA Hai-tao, WANG Lai

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The effect of compressive stress on the oxidation behavior of pure nickel was investigated by thermogravimetric analysis (TGA). Compressive samples were subjected to stresses of 10 and 20 MPa and the oxidation behavior was studied at 800 in air. The surface and cross section morphologies of the oxidized coating were analyzed by SEM. The change of oxidation kinetic and the failure form of the coatings under compressive stress were analyzed. The effect of compressive stress on the oxidation behavior of pure nickel at high temperature was discussed. The results show that the compressive stress increases the oxidation rate, which is attributed to the effect of compressive stress deduces the formation of particles oxide of NiO, which increases the short-circuit paths for diffusion. In addition, the compressive stresses induce vacancies coalescence at oxide-metal interface and cavities development, thus the strength of oxide-metal interface is weakened, and the failure form of the oxidized coating is changed.

Key words: Ni; compressive stress; diffusion; high temperature oxidation; vacancy

高温合金部件在服役过程中总是承受高温氧化和 各种复杂应力的共同作用,它们是决定合金使用寿命 的主要因素。以往的研究往往只考察应力对高温合金 构件使用寿命的影响,而忽视了氧化与应力的共同作 用,这样就使得高温合金的实际使用寿命与理论预测 区别较大。另外,合金在高温下抗氧化能力主要取决 于表面形成的氧化膜的完整性,当其完整性遭到破坏时,合金的使用寿命将受到影响,而外加应力更是影响氧化膜完整性的重要因素之一,所以应力下的高温氧化行为研究就显得尤为重要。目前,针对应力对于合金抗氧化性的影响开展一些研究工作,普遍认为拉应力可以提高合金的氧化速率,降低合金的抗氧化

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50601004)

收稿日期:2008-07-18;修订日期:2009-02-28

通信作者:马海涛,副教授,博士;电话:0411-84707636;Email:htma@dlut.edu.cn

性^[1-3],应力因可以降低氧化膜的完整性而改变其抗氧 化性^[4],且应力又可对氧化产物和内氧化等^[1-2]产生影 响,所以压应力下的高温氧化行为研究越来越受到重 视。在压应力作用下已建立了几种氧化膜失效的模 型^[5],这些模型从力学角度分析氧化膜发生开裂、剥 落的临界应变。而合金的抗氧化性能往往与合金的氧 化过程密切相关,这样不能单纯地从力学角度来考虑 压应力对于合金氧化性能的影响,还要考虑到压应力 对合金元素扩散、氧化膜/金属界面粘附性及其界面空 洞、氧化膜结构的影响^[1, 3, 6-8],很多学者对此开展了 工作,但还未形成令人满意的完整理论体系。

由于良好的力学稳定性,Ni成为当今应用高温合 金的基本组成元素。且其氧化物的生长主要为阳离子 和电子向外扩散,具有典型的抛物线生长规律,且形 成的氧化物种类单一,一直以来都作为高温氧化行为 研究的模型金属^[9]。有关稀土元素对其氧化机制的 研究较多^[10-11],而在应力作用下的行为研究则较 少^[12-15]。GAILLE等^[12]研究单晶 Ni 拉应力蠕变行为 时发现,氧化膜在应力超过 10 MPa 时出现平行裂纹。 BERGER等^[13]也观察到在拉应力作用下氧化膜平行 裂纹的生成。MOULIN等^[14]进一步发现蠕变和疲劳能 够影响氧化膜的厚度、氧的扩散及诱发氧化膜宏观裂 纹的生成。而纯 Ni 在压应力下有关应力与氧化之间的 联系研究未见报道,本文作者以纯 Ni 为研究对象,针 对压应力对 Ni 的氧化动力学、氧化膜形态及其结构、 氧化膜失效形式的影响进行讨论。

1 实验

将试验用金属 Ni(成分见表 1)加工成 8 mm×8 mm×12 mm, 2 mm×8 mm×12 mm 两种规格试样,分别用于压应力试验和对比无应力试验。样品经 500 保温 5 h 退火以消除残余应力后,通过 SiC 砂纸粗磨、精磨至 2000[#](2.5 μm),经丙酮中超声波清洗吹干,然后分别对试样尺寸和质量进行测量(尺寸测量精确到 0.02 mm,质量测量精确到±0.1 mg)。采用热重分析方法,应用压缩蠕变炉研究 Ni 在压应力下的高温氧化行为。压应力下氧化试验在恒温静载荷下进行,施加应力为 10 和 20 MPa,氧化温度为 800 ,对比无应力试样通过悬挂试样的方法一并完成。氧化动力学曲线通过 3 个试验数据的平均值进行绘制。应用扫描电镜(SEM)观察氧化膜的表面和截面形貌。

表1 纯 Ni 的化学成分

Table 1Chemical compositions of pure nickel (mass fraction,%)

Ni	С	Si	S	Fe	Co	Impurity
99.985 32	0.003	0.001	0.000 6	0.008	0.001	0.014 68

2 结果与分析

纯 Ni 在 800 空气中不同压加应力下的氧化质 量增加与时间平方根的关系如图1所示。从图1可以 看出,在无应力时,Ni的氧化速率遵循经典的抛物线 规律。而施加外加应力后,氧化动力学显示了两段抛 物线的规律,或者说近抛物线规律。第一段氧化速率 大于第二阶段氧化速率,且随着应力增大,两阶段的 分界点提前,表明应力的加入引起氧化膜生长机制的 改变。赵越等^[16]认为,该转变为由表面生成反应控制 转变为由扩散反应控制。在氧化初期,金属表面被吸 附和离子化氧和合金元素反应形成氧化物并长大形成 薄的氧化膜。氧化膜形成后,反应物质经过氧化膜扩 散传质进一步进行氧化。而在本试验中,这种近抛物 线的规律完全是由于外加压应力导致的,外加压应力 导致空洞在氧化膜与基体界面生成而降低离子的扩 散^[1]。表 2 所列为纯 Ni 在不同应力作用下的氧化速率 常数。由表 2 可见,在氧化第一阶段,施加应力增大 纯 Ni 的氧化速率,且应力越大越明显;而在第二阶段, 氧化速率略有降低,这与氧化膜的结构有很大关系。

图 2 所示为纯 Ni 在 800 不同压应力氧化 20 h 后的表面氧化形貌。从低倍形貌特征可以看



图 1 纯 Ni 在不同压应力下氧化质量增加与时间平方根的 关系

Fig.1 Relationship between mass gain of oxidation and square of time of pure Ni under different stresses



图 2 纯 Ni 在 800 不同压应力时氧化 20 h 后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of pure Ni after oxidation at 800 20 MPa

表 2	纯 Ni 在不同压应力 T	下的氧化速率

Table 2 Oxidation	rate of pure	Ni under	different stre	sses
---------------------------	--------------	----------	----------------	------

$K_{\rm p}/({\rm mg}^2 \cdot {\rm cm}^{-4} \cdot {\rm s}^{-1})$	
$4.6 \times 10^{-6}(66 \text{ h})$	
$7.69 \times 10^{-6} (20 \text{ h})$	
$1.34 \times 10^{-5}(10 \text{ h})$	
$6.1 \times 10^{-6} (10-20 \text{ h})$	
$3.81 \times 10^{-5} (5 \text{ h})$	
1.75 × 10 ⁻⁵ (5-20 h)	

出,外加应力时,氧化膜出现皱曲;而无应力时,氧 化膜则比较平坦,表明外加应力引起氧化膜的塑性变 形。由高倍形貌可以看出,无应力时,氧化膜显示出 脊状的形貌特征,这与 HAUGSRUD^[9]及 CHEVALIER 等^[18]得到的纯 Ni 在中温阶段出现的表面形貌特征一 致;而施加外应力后,氧化膜完全由粒状氧化物组成。

图 3 所示为纯 Ni 在 800 不同压应力作用下氧 化 20 h 后的截面形貌。由图 3 可以看出,在无应力作 用时,氧化膜由外层柱状晶及内层疏松的等轴晶组成, 这与文献[9]得到的结果一致;而施加压应力后,在氧 化膜与基体界面出现明显的空洞;且在 20 MPa 压应 力作用下出现内氧化。 for 20 h under different stresses: (a), (c) 0 MPa, (b), (d)

3 讨论

NiO 是 p-型半导体,其氧化膜的生长主要由金属 离子通过氧化膜向外扩散发生反应。在高温(大于)下氧化遵循经典的 Wagner 抛物线理论,认 1 000 为体扩散为主要扩散机制;而在中温(700~1 000) 时,晶界扩散不可忽略,其氧化动力学遵循近抛物线 规律^[9]。本实验采用 800 高温,所以需要考虑到晶 界的影响。当施加外应力时,试样表面的压应力状态 会发生变化而改变过渡态的氧化速率,从而增加氧化 形核质点的生长速率[15]。当氧化形核质点得到增加, 氧化颗粒就会减小,这样单位面积下氧化膜内晶界数 量得到提高,增加了短路扩散途径,从而提高氧化速 率。另外,氧化膜/金属界面处反应也会影响到合金的 氧化速率。而应力对于氧化膜/金属界面反应的影响已 有报道,通常认为应力能够影响金属离子、金属空位 在界面的湮灭,而影响界面处的空位浓度,当空位向 基体内迁移时就会增加氧化速率。GIBBS和 HALES^[19] 从理论上给出氧化膜生长速率与界面空位浓度的关 系,而 ROLLS 等^[1]和 STROOSNIJDER 等^[3]从试验中 分析了压应力对界面反应的影响,从而阐述压应力对



图 3 纯 Ni 在 800 不同压应力下氧化 20 h 后的截面形貌 Fig.3 Cross section morphologies of pure Ni oxided at 800 for 20 h under different stresses: (a) 0 MPa; (b) 10 MPa; (c) 20 MPa

氧化速率的影响。在本试验中,压应力促进了空位在 氧化膜/金属界面的聚集,逐渐形成空洞,结果如图 3(b) 和(c)所示,这样氧化速率就会降低。当空洞内氧压超 过 NiO 分解压时,空洞中的内氧化将发生,以维持氧 化膜的持续增长,但此时氧化速率有所降低,显示第 二阶段氧化。总体说来,纯 Ni 在压应力作用下的氧化 显示了近抛物线规律。图 4 所示为氧化质量增加与时 间的双对数关系曲线。由图 4 可以看出,在应力作用 下抛物线指数偏离经典抛物线规律的程度,可见应力 越大,偏离程度越大,表明氧化过程并不是完全由扩 散控制,而是由上述在空洞处氧化物分解与内氧化的 平衡来维持氧化膜的进一步生长的。在 20 MPa 时这 种影响提前,主要是更高的压应力促进更多的空位在 氧化膜/金属界面处形成空洞且空洞不断生成长大的



图 4 氧化质量增加与时间的双对数关系

Fig.4 Hyperbolic curves showing relationship of mass gain and time

结果,虽然空洞的生成增大金属离子的扩散势垒,但 空洞处氧压超过 NiO 分解压时内氧化也会发生以维持 氧化的持续进行,但总体说来由于表面形核的增加促 进短时氧化的氧化速率。

表面氧化膜形貌的改变主要是在外加应力下生 成了粒状氧化物,而在无应力作用下表面氧化膜呈脊 状形貌。无应力作用下形成的脊状形貌,通常采用如 下两种机制来分析其形成过程:1)离子沿晶界向外快 速扩散,在晶界处新氧化物的快速生长;2)氧化物在 氧化膜内生长引起晶界处产生应力,氧化膜通过塑性 变形而释放应力,进而在晶界处形成了脊状形貌。这 种脊状形貌在纯 Ni 中温氧化中是一种特殊的氧化 膜形态,很多学者对此进行了观察,得到了一致的结 果^[9, 20]。通常第一种机制更适合解释氧化膜形成的脊 状形貌。由以上论述可知,在压应力作用下,氧化形 核质点增多,将形成大量氧化颗粒,相应晶界数量明 显提高。这样相邻两晶粒接触的晶界长度将很小,而 形成更多的多晶界交点,这些多晶界交点更易于离子 扩散,新的氧化物将在这些多晶界交点优先生成,进 一步形成颗粒状的氧化物。

关于氧化膜在外加压应力的失效机制,NAGL 等^[5]总结其5种基本形式及相关的临界应变计算公式。 由图2和3可以看出,纯Ni在压应力作用下的氧化膜 失效为弱界面强氧化物。这种失效机制表现为首先在 氧化膜与基体界面处的孔隙、空洞及杂质发生分层, 分层导致氧化膜的皱曲,进而提供一个驱动力促使在 沿着界面两个方向上进一步分层,分层的面积不断长 大,氧化膜也会在应力的作用下进一步向外皱曲,当 达到一定曲率时,氧化膜将发生开裂甚至剥落。综上 所述可知,压应力促进空洞在氧化膜与基体界面处的 生成和长大,通过截面形貌可以看出氧化 20 h 后,空 洞已形成了连续的空腔,这样氧化膜与基体界面的结 合强度大幅下降,显示典型的弱界面强氧化物的特征。 而从 20 MPa 下的表面形貌也可以看出氧化膜的皱曲 特征形貌。而在未加应力时,由于氧化时间较短,且 氧化膜脊状形貌比较疏松,未发生明显的皱曲、开裂 和剥落等失效形式。

4 结论

 1)外加压应力促进纯 Ni 的氧化速率,在应力作 用下氧化速率显示了分段特征,10 MPa 时分界点为 10 h,而 20 MPa 下为 5 h,且第二段氧化速率均小于 第一阶段,总体上外加压应力下的氧化速率大于无应 力下氧化速率。

2)外加压应力促进氧化膜/金属界面空洞的聚集 长大,不但影响氧化膜表面形貌,同时也弱化了氧化 膜/金属界面的强度。在压应力下,氧化膜主要由粒状 氧化物组成,无应力下为典型的脊状形貌。压应力作 用下氧化膜的失效形式为弱界面强氧化物。

REFERENCES

- ROLLS R, SHAHHOSSEINI M H. Effect of creep on the oxidation characteristics of Fe-Si alloys at 973-1 073 K[J]. Oxidation of Metals, 1982, 18(3/4): 115-126.
- [2] CALVARIN-AMIRI G, MOLINS R, HUNTZ A M. Effect of the application of a mechanical load on the oxide-layer microstructure and on the oxidation mechanism of Ni-20Cr foils[J]. Oxidation of Metals, 2000, 54(3/4): 399–426.
- [3] STROOSNIJDER M F, GUTTMANN V, GOMMANS R J N, de WIT J H W. Influence of creep deformation on the corrosion behavior of a CeO₂ surface-modified alloy 800 H in a sulphidising-oxidising-carburising environment[J]. Mater Sci Eng A, 1989, 121: 581–587.
- PILLAI S R, BARASI N S, KHATAK H S. Effect of external stress on the behavior of oxide scales on 9Cr-1Mo steels[J]. Oxidation of Metals, 1998, 49(5/6): 509–530.
- [5] NAGL M M, EVANS W T. Review: The mechanical failure of oxide scales under tensile or compressive load[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 6247–6260.
- SCHÜTZE M. Stresses and decohesion of oxide scales[J]. Materials Science and Technology, 1988, 4: 407–414.
- [7] EVANS H E. Cavity formation and metallurgical changes induced by growth of oxide scale[J]. Mater Sci Technol, 1988, 4: 1089–1098.
- [8] ROBERTSON J, MANNING M I. Limits to adherence of oxide

scales[J]. Mater Sci Technol, 1990, 6: 81-91.

- [9] HAUGSRUD R. On the high-temperature oxidation of nickel[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 211–235.
- [10] JIN Hui-ming, FELIX A, AROYAVE M. Influence of yttrium ion-implantation on the growth kinetics and microstructure of NiO oxide film[J]. Plasma Science and Technology, 2008, 10(1): 43-45.
- [11] HAUGSRUD R. On the effects of surface coatings on the high-temperature oxidation of nickel[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 1289–1311.
- [12] GAILLET L, BENMEDAKHNE S, LAKSIMI A, MOULIN G. Nickel high temperature oxidation under creep loading using acoustic emission monitoring[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38: 1479–1484.
- [13] BERGER P, MOULIN G, VIENNOT M. Nuclear microprobe study of stress-oxidation of nickel[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 130: 717–721.
- [14] MOULIN G, AREVALO P, SALLEO A. Influence of external mechanical loadings (creep, fatigue) on oxygen diffusion during nickel oxidation[J]. Oxidation of Metals, 1996, 45(1/2): 153–181.
- [15] HUNTZ A M, ANDRIEUX M, MOLINS R. Relation between the oxidation mechanism of nickel, the microstructure and mechanical resistance of NiO films and the nickel purity. .Mechanical resistance of NiO films[J]. Mater Sci Eng A, 2006, 417: 8–15.
- [16] 赵 越,杨功显,袁 超,郭建亭,刘常升.铸造镍基高温合金 K447 的高温氧化行为[J].腐蚀科学与防护技术,2007,19(1):1-4.
 ZHAO Yue, YANG Gong-xian, YUAN Chao, GUO Jian-ting,LIU Chang-sheng. Isothermal oxidation behavior of a cast ni-based superalloy K447[J]. Corrosion Science and Protection
- [17] HUNTZ A M, ANDRIEUX M, MOLINS R. Relation between the oxidation mechanism of nickel, the microstructure and mechanical resistance of NiO films and the nickel purity . Oxidation mechanism and microstructure of NiO films[J]. Mater Sci EngA, 2006, 415: 21–32.

Technology, 2007, 19(1): 1-4.

- [18] CHEVALIER S, DESSERREY F, LARPIN J P. Oxygen transport during the high temperature oxidation of pure nickel[J]. Oxidation of Metals, 2005, 64(3/4): 219–234.
- [19] GIBBS G B, HALES R. Influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high temperature materials[C]// SMALLMAN R E, HARRIS J E. Vacances'76, Proc. Conf. on point defect behavior and diffusional processes London: Bristol, 1977: 201–207.
- [20] PERALDI R, MONCEAU D, PIERAGGI B. Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature oxidation of pure nickel() Morphologies and microstructures[J]. Oxidation of Metals, 2002, 58(3/4): 249-273. (编辑 龙怀中)