

离子注钇对镍 900℃ 高温氧化行为及 氧化膜性能的影响研究*

靳惠明^{1)†} Felix Adriana²⁾ Aroyave Majorri²⁾

1) (扬州大学机械工程学院, 扬州 225009)

2) (国立安第克大学材料科学与工程学院, 哥伦比亚 麦德林 23715)

(2005 年 11 月 17 日收到, 2006 年 1 月 1 日收到修改稿)

采用热重分析对纯镍及其表面离子注钇样品在 900℃ 空气中的恒温氧化动力学规律进行了研究. 用扫描电子显微镜和透射电子显微镜对含钇和不含钇氧化膜的微观形貌及结构进行了观测. 用声发射方法对氧化膜在恒温生长阶段和空冷阶段的开裂与剥落进行了实时监测. 根据相应的氧化膜开裂模型, 对声发射信号在时域和数域上的分布情况进行了分析. 结果表明离子注钇显著降低了镍的恒温氧化速率, 提高了表面 NiO 膜的抗开裂和抗剥落性能. 离子注钇提高镍抗氧化性能的原因主要是钇细化了表面 NiO 膜的晶粒、提高了氧化膜的高温塑性和蠕变能力, 并显著降低了 Ni/NiO 界面缺陷的数量和大小.

关键词: 高温氧化, 应力, 声发射, 离子注入

PACC: 8160, 6170T, 7630K

1. 引 言

合金在高温氧化性气氛中使用, 其抗氧化性能依赖于表面形成一层生长缓慢且粘性好的氧化膜. 通常氧化膜内存在自身生长应力和外来热应力^[1-4]. 前者来自于金属转变为氧化膜时体积的变化, 而后者主要来自于金属和氧化物之间热膨胀性能的差异. 人们对各种高温合金的氧化规律及氧化机制开展了大量的研究工作^[5-11], 并发展出多种氧化膜内应力的测量方法. 因为氧化膜的内应力水平是决定氧化膜开裂与剥落的关键因素之一. 本文就添加稀土元素对纯镍表面氧化膜生长规律及膜结构的影响开展研究, 借助新近发展起来的声发射技术对氧化膜的开裂与剥落进行实时监测^[6, 12], 根据相应的力学模型和数学方法对膜/基界面缺陷的分布情况进行研究. 这对于了解 NiO 氧化膜的形成规律及研发高性能稀土改进型镍基高温合金及涂层具有重要意义.

2. 实 验

将纯镍(99.99wt%)线切割成 10mm × 10mm × 1mm 的试片, 最终经 0.2μm 的 Al₂O₃ 研磨膏抛光. 试片分别经丙酮和无水乙醇超声波清洗后, 用 MEVVE-8010 型离子注入机对部分试片表面注入 $3 \times 10^{17} \text{Y}^+ / \text{cm}^2$ 剂量的稀土元素钇. 用 M25DV 型热重分析仪(TGA)测量 Ni 及其注钇样品在 900℃ 空气中的恒温氧化动力学曲线. 实验完后用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对不同样品表面氧化膜的形貌及结构特征进行观测.

声发射(AE)实验中, 将注钇和未注钇的样品分别点焊到直径为 2mm 的铂丝波导的一端, 另一端通过前置放大器连接到 AE-100 型声发射仪上, 实验装置见图 1. 实验中将两种样品在 900℃ 空气中进行 90h 的恒温氧化并随后空冷, 用声发射仪对整个过程的进行实时监测, 门槛电压设定为 84dB.

* 国家自然科学基金(批准号: 29231011)、哥伦比亚国家自然科学基金(批准号: M018327)及江苏省教育厅自然科学基金(批准号: 04KJD460010)资助课题.

† E-mail: doctorjhm@sohu.com

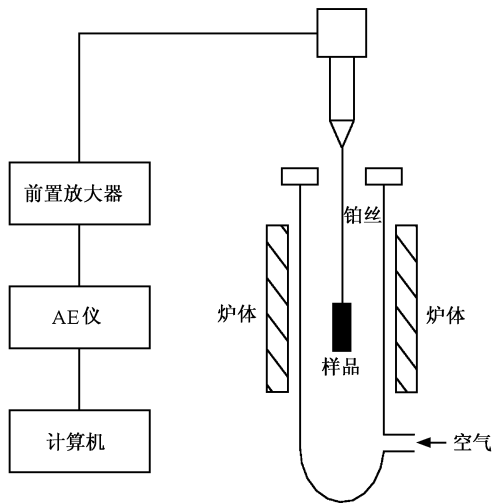


图 1 声发射实验装置图

3. 结果及讨论

注钇和未注钇镍样品 900℃ 恒温氧化增重曲线见图 2. 从图中可以看出离子注钇显著降低了镍的恒温氧化速率.

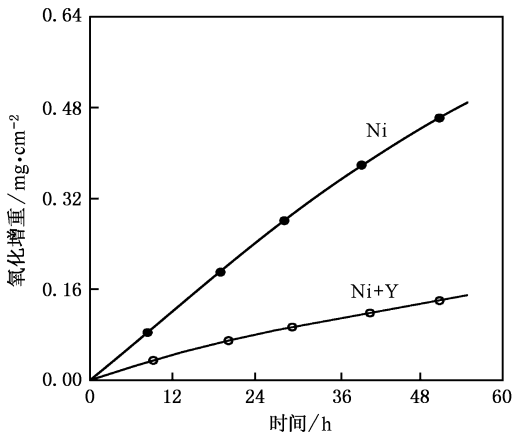


图 2 Ni 及其注钇样品恒温氧化增重曲线

图 3 是镍及其离子注钇样品经 48h 恒温氧化后表面氧化膜的 SEM 形貌. 从图 3(b) 可以看出, 离子注钇显著细化了氧化膜的晶粒, 并且在氧化膜表面形成了大量的褶皱. 通常, 离子注入最大深度位于表层 100nm 范围内, 并会在材料表层引入大量位错^[7,8]. 在初始氧化阶段(可能短至最初的几秒钟), 注入的钇由于有很高的局部浓度和化学活性, 有可能成为 NiO 晶粒的形核场所并极大地提高其形核率, 因而促进了细晶 NiO 氧化膜的形成^[8,13].

镍及其注钇样品的 AE 实验中, 在 90h 的恒温

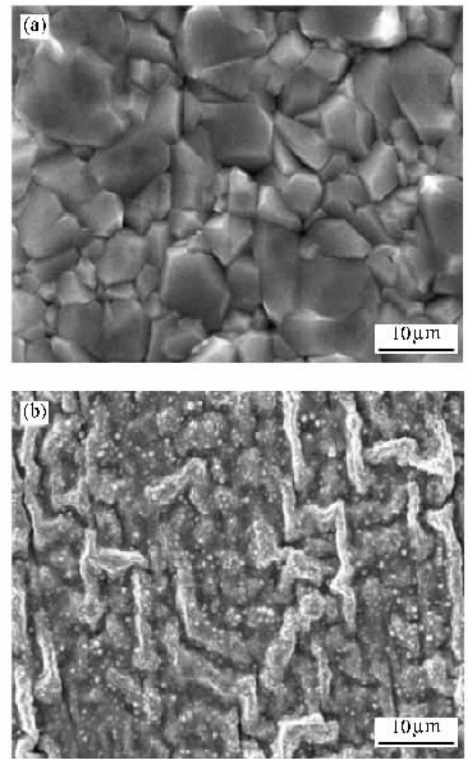


图 3 (a) Ni 及其注钇样品 (b) 经 48h 恒温氧化后表面氧化膜 SEM 形貌

氧化阶段均未检测到 AE 事件信号, 而在随后的空冷阶段两种样品上均产生了大量 AE 事件信号, 结果见图 4.

在恒温氧化阶段, 氧化膜内的生长应力 σ_{gw} 来自于金属转变为氧化物时的体积变化, 即与元素的 PBR 值 (Pilling-Bedworth ratio) 有关^[2], 对于元素 Ni, 其 PBR = 1.43. 因此, NiO 氧化膜的生长应力为压应力^[10].

在随后的空冷阶段, 氧化膜内的热应力 σ_{th} 来自于氧化物与基体合金之间热膨胀系数的差异, 该值可定量表达为

$$\sigma_{\text{th}} = \frac{E_{\text{OX}} \Delta T (\alpha_{\text{M}} - \alpha_{\text{OX}})}{1 - \nu}, \quad (1)$$

其中 E_{OX} 是氧化物的杨氏模量 (Young's modulus), ν 是氧化物的泊松比 (Poisson's ratio), α_{M} 和 α_{OX} 分别是金属和氧化物的热膨胀系数, ΔT 是温度变化值. 因此, 氧化膜内总应力 σ_{OX} 值可以表达为

$$\sigma_{\text{OX}} = \sigma_{\text{gw}} + \frac{E_{\text{OX}} \Delta T (\alpha_{\text{M}} - \alpha_{\text{OX}})}{1 - \nu}. \quad (2)$$

当氧化膜内逐渐积累的压应力达到某一临界值时, 氧化膜将发生开裂 (cracking) 和剥落 (spalling),

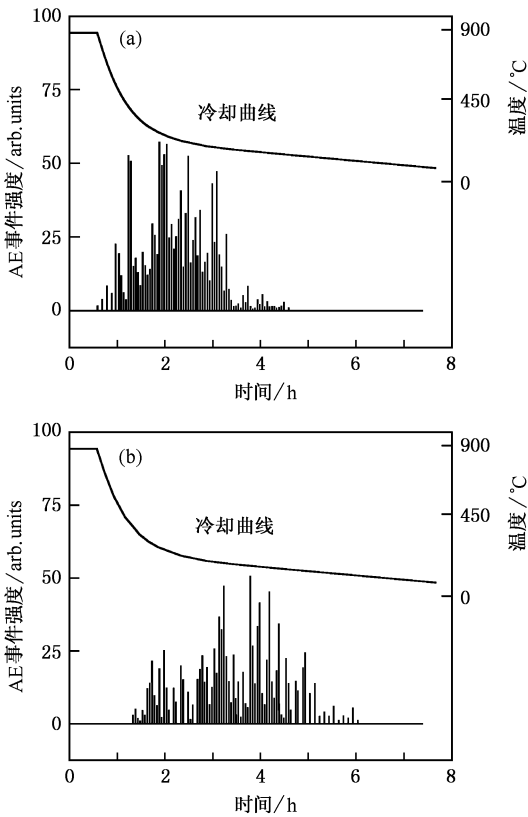


图4 Ni(a)及其注钆样品(b)经90h恒温氧化后,降温阶段采集到的AE事件信号时域分布

所对应的临界应力值分别用 σ_c 和 σ_s 表示.通常情况下,氧化膜内的生长应力值远小于热应力值,因此(2)式右侧第一项 σ_{gw} 可以被忽略^[2].从图4的声发射实验结果也可以看出这点,即在90h的恒温氧化阶段几乎没有AE信号产生,而在降温阶段有大量的膜开裂和剥落AE信号出现.

降温阶段监测到的时域上AE事件数可以被看作温度变化的函数,即 $n = f(\Delta T)$,其中 n 是在一段时间间隔内所采集到的AE事件数目.根据Zhang^[6]的简化,一个膜/基界面缺陷上方的氧化膜的剥落将产生 Z 个AE事件,其中, $Z-1$ 个AE事件来自于缺陷周边氧化膜的贯穿开裂(through-thickness cracking),1个AE事件来自于氧化膜的最终剥落, Z 通常为5到8之间的整数.因此,某一特定降温段 ΔT 内所对应的界面缺陷数可以表示为

$$N = \frac{n}{Z} = \frac{f(\Delta T)}{Z}. \quad (3)$$

Evans^[2]认为,缺陷上方的氧化膜在发生剥落前首先会发生翘曲(buckling).当膜内积累的压应力达到一临界值并导致缺陷上方氧化膜翘曲时,该区域

内的压应力得到部分释放;同时,该区域周边由于出现应力集中而导致膜内裂纹向氧化膜外侧扩展,并最终导致氧化膜的贯穿开裂及剥落.膜/基界面缺陷的形成以及氧化膜的开裂与剥落过程见图5所示.膜/基界面缺陷上方氧化膜剥落的临界应力条件可表达为^[2,12]

$$\sigma_{ox} = \frac{3.6H^2 E_{ox}^2}{C^2}, \quad (4)$$

其中, H 是氧化膜的厚度, C 是界面缺陷半径(可近似认为等于剥落区域半径).该方程表明,不同大小的界面缺陷其上方氧化膜发生剥落所需要的临界应力条件不同.由于空冷阶段氧化膜内压应力是随着温度降 ΔT 的增加而逐渐增大的,因此,大尺寸界面缺陷其上方氧化膜可以在较小的温度降时发生开裂和剥落;相反,小尺寸界面缺陷其上方氧化膜需在较大的温度降时发生开裂和剥落,从图4中的AE事件分布情况也可看出这点.

通过合并方程(2)(3)和(4)并省略 σ_{gw} ,可以得到

$$C = 1.9H \left(\frac{E_{ox}(1-\nu)}{\Delta T(\alpha_M - \alpha_{ox})} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

$$N = \frac{1}{Z} f \left(3.6 \frac{E_{ox} H^2 (1-\nu)}{C^2 (\alpha_M - \alpha_{ox})} \right). \quad (6)$$

对于NiO膜,其杨氏模量 E_{ox} 和泊松比 ν 分别为153GPa和0.32;基体Ni和NiO的热膨胀系数 α_M 和 α_{ox} 分别为 $1.2 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 和 $2.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$,以上数据的取值温度均为 650°C ^[9,11].氧化膜开裂模型中的 Z 值取整数6.

通过AE-100声发射仪配备的Hi-Draw2.1软件将测得的时域上的AE事件分布转换为温度域上的AE事件分布,并结合方程(5)和(6)对温度域上的AE事件密度进行微分计算,可以得到氧化膜/基体界面缺陷数量 N 随缺陷半径 C 的分布曲线,结果见图6.

从图6可以看出,膜/基界面缺陷数量随大小的分布基本上属于高斯分布,所测得的Ni及其注钆样品膜/基界面缺陷平均半径分别为 $27.0\mu\text{m}$ 和 $11.5\mu\text{m}$;同时,通过比较图6中两条曲线所包含区域的面积可以看出,离子注钆显著减少了界面缺陷的总体数量.

图7是Ni及其注钆样品经48h恒温氧化后表面氧化膜的TEM明场像.可以看出,离子注钆显著细化了NiO氧化膜的晶粒,图7(b)中的连续衍射环

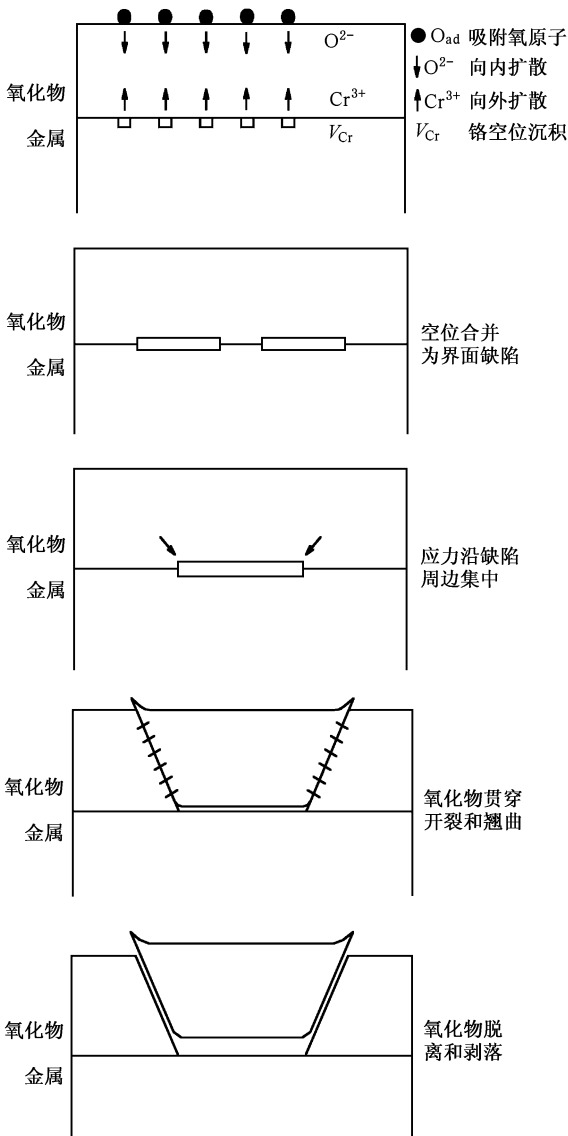


图 5 膜/基界面缺陷形成过程及缺陷上方氧化膜发生贯穿开裂与剥落过程示意图

说明含钇氧化膜具有典型的微晶结构特征^[14].

离子注钇提高 Ni 表面 NiO 氧化膜的抗开裂和抗剥落性能的原因主要有两个方面.首先,离子注钇会降低 NiO 氧化膜内的压应力水平.作者^[4,9]用激光拉曼(Raman)谱研究稀土元素掺杂对 NiO 和 Cr_2O_3 氧化膜内残余应力的影响时均证实了这点.从图 3 (b)和图 7 (b)中可以看出,含钇 NiO 氧化膜具有明显的褶皱和晶粒细化特征.这种细晶的氧化膜会有更好的高温塑性和蠕变能力^[14,15],即氧化膜可以通过高温蠕变的方式释放掉部分膜内压应力,而不是通过开裂和剥落的方式进行.离子注入的钇在氧化膜中的存在形式可能是弥散于 NiO 晶界的 Y_2O_3 氧

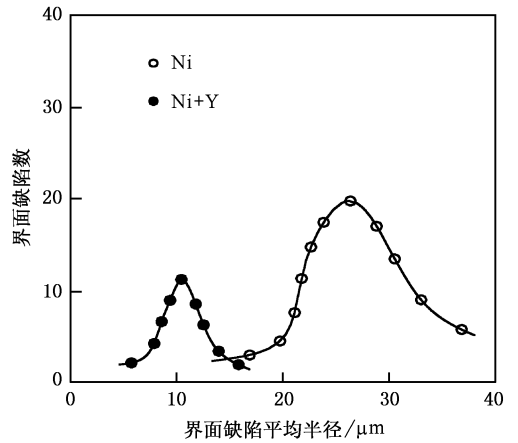


图 6 界面缺陷数量随缺陷大小分布曲线

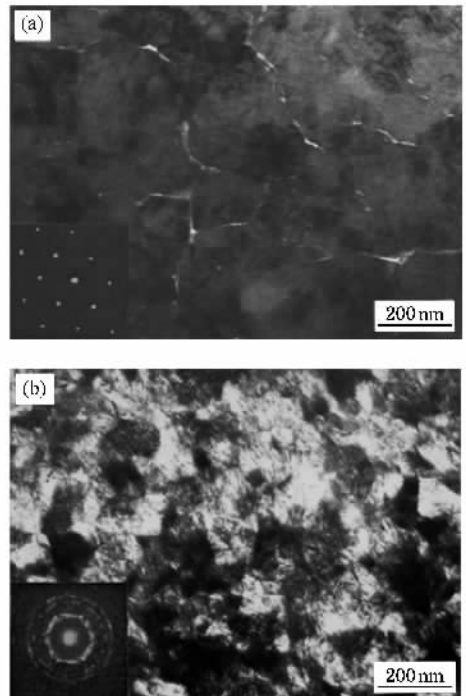


图 7 Ni (a)及其注钇样品(b)经 48h 恒温氧化后表面 NiO 氧化膜 TEM 明场像及衍射斑

化物或尖晶石相,甚至有可能是 Y^{3+} 离子^[11,16],更深入的研究需借助高分辨电子显微镜(HREM)和配备能谱的场发射电镜(FEEM/EDS)来完成.

其次,离子注钇显著减小了 Ni/NiO 界面缺陷的数量和大小(见图 6),极大地提高了 NiO 氧化膜在基体上的粘附性.实验中曾用 SEM 对注钇和未注钇合金表面氧化膜上约 100 个剥落区域的平均大小进行了统计.结果表明声发射方法测得的平均缺陷大小比 SEM 观测到的实际剥落区域大小高出 1.5—2.0 倍. AE 测量值偏高的原因可能是由于界面上相

邻缺陷之间的相互作用造成的,因为某一界面缺陷上方氧化膜内应力的释放(开裂与剥落)必定会对相邻缺陷上方氧化膜的应力水平产生影响。Przybilla等^[13]曾用数学方法对若干相邻缺陷的整体力学行为进行了理论研究,但他的“复合缺陷”模型的缺点是:在实际情况下,不同大小的界面缺陷其上方氧化膜并非同时发生开裂与剥落,而是一个接一个地进行。此外,实验中对不同温度下具有不同微观结构的氧化膜的杨氏模量、泊松比以及热膨胀系数的选取也可能是造成 AE 测量值偏高的另一原因。

尽管要对具有不同微观结构的氧化膜提出精确的开裂与剥落模型是十分困难的,声发射方法似乎仍是一种有前途的界面缺陷研究手段,并为一些研究者所采用^[6,15,16]。更详尽的研究尚需配合其他高温

氧化测试技术来开展。

4. 结 论

1. 离子注钇显著降低了 *N* 镍在 900℃ 时的恒温氧化速率,同时,极大地提高了表面 NiO 氧化膜的抗开裂和抗剥落性能。产生稀土元素效应的原因主要是由于钇对氧化膜晶粒的细化作用以及钇提高了氧化膜的高温蠕变性能及高温塑性。

2. 离子注钇减小了氧化膜/基体界面缺陷的数量及平均大小,提高了氧化膜在基体上的粘附性。通过采用适当的数学及力学模型对氧化膜断裂机制的描述,声发射方法可以较好地描述氧化膜/基体界面的特征及行为进行定量研究。

- [1] Evans A G , Cannon R 1989 *Mats. Sci. Forum* **43** 243
 [2] Evans H E 1989 *Mats. Sci. Eng.* **A120** 139
 [3] Rahmel A , Schutze M 1992 *Oxid. Met.* **38** 314
 [4] Jin H M , Li T F , Li M S *et al* 1999 *J. Rare Earths* **17** 34
 [5] Jin H M , Chen R F , Zhang L N *et al* 2003 *J. Southeast Univ.* **19** 364
 [6] Zhang Y F , Shores D , Rahmel A *et al* 1993 *Oxid. Met.* **40** 529
 [7] Vasylyv B D 2002 *Mats. Sci.* **38** 724
 [8] Hou P U , Stringer J 1988 *Oxid. Met.* **29** 45
 [9] Jin H M , Zhang L N , Li M S *et al* 2001 *J. Rare Earths* **19** 34

- [10] Sohn R , Narita Toshio 2003 *Oxid. Met.* **59** 333
 [11] Birnie J , Cragga C 1992 *Corr. Sci.* **33** 12
 [12] Tang G , Ma B K 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 851 (in Chinese) [唐刚、马本 2001 物理学报 **50** 851]
 [13] Przybilla W , Schutze M 2002 *Oxid. Met.* **58** 103
 [14] Seal S , Kuiry S C , Bracho L A 2001 *Oxid. Met.* **56** 583
 [15] Ul-Hamid A 2002 *Oxid. Met.* **58** 23
 [16] Li X N , Nie D , Dong C *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 115 (in Chinese) [李晓娜、聂冬、董闯等 2002 物理学报 **51** 115]

Influence of yttrium ion-implantation on oxidation behavior of nickel and property of oxide scale at 900°C^{*}

Jin Hui-Ming^{1)†} Felix Adriana²⁾ Aroyave Majorri²⁾

1) (College of Mechanical Engineering , Yangzhou University , Yangzhou 225009 , China)

2) (College of Materials Science and Engineering , National University of Antioquia , Medellin 23715 , Colombia)

(Received 17 November 2005 ; revised manuscript received 1 January 2006)

Abstract

Isothermal oxidation behaviors of pure and yttrium-implanted nickel were studied at 900°C in air. SEM and TEM were used to examine the oxide scales formed on nickel substrate. Acoustic emission (AE) technique was used to monitor the cracking and spalling of oxide film in isothermal oxidizing stage and subsequent air-cooling stage. AE signals were analyzed in time and number domain according to the related oxide fracture model. It was found that Y-implantation greatly lowered the isothermal oxidizing rate of nickel and improve the anti-cracking and anti-spalling properties of NiO oxide film. The main reason for the improvement was that Y-implantation greatly reduced the grain size of NiO and increased the high temperature plasticity and creeping ability of the oxide film. Meanwhile , Y-implantation reduced the size and number of Ni/NiO interfacial defects , hence remarkably enhanced the adhesion of protective NiO oxide scale formed on nickel substrate.

Keywords : high temperature oxidation , stress , acoustic emission , ion implantation

PACC : 8160 , 6170T , 7630K

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29231011) , the National Natural Science Foundation (Grant No. M018327) of Colombia and the Natural Science Foundation of Educational Committee of Jiangsu Province of China (Grant No. 04KJD460010).

[†] Corresponding author , E-mail : doctorjhm@sohu.com