

金屬和合金在氧化中應力的生成及消除機構

魏 豐 義

* 中國鋼鐵公司研究發展處展品發展工程師*

金屬和合金在高溫下往往靠生成銹皮來保護底材，然而在高溫下或冷熱循環中，均會產生應力，使銹皮承受此應力，甚而影響銹皮和底材性質，因此本文就此成長應力和熱應力的生成和消除機構作一介紹，並對試片表面形狀的效應作較詳細的說明，以為如何確保銹皮具保護性的參考。

ABSTRACT

In high temperature environments, metals and alloys usually form a protective scale layer. However, at high temperature and during thermal cycling, the growth stress and thermal stress are developed in the scale and affect the properties of the scale and the substrate metal. In order to know how to keep the protective property of the scale on the substrate metal, therefore, this review paper introduces the mechanisms of generation and relief of these stresses and also detailedly describes the effect of specimen geometry on these mechanisms.

一、前 言

耐高溫氧化之金屬或合金一般均會在其表面生成一層保護性氧化膜，當此氧化膜逐漸成長時，內部應力就逐漸生成，此即所謂的成長應力（Growth Stress）；另外在操作過程中，時常會有冷熱循環發生，由於底材和氧化膜之熱膨脹係數往往均不相同，因此有熱應力（Thermal Stress）產生。此兩種應力常使氧化膜破裂或剝離，導致底材被加速侵蝕，因此格外的被重視。本文就此兩種應力的來源及生成和消除機構作一文獻整理和討論。

二、成長應力的來源

1. 氧化物體積和其原金屬體積的比值（P - B Ratio）。Pilling 和 Bedworth⁽¹⁾ 認

為氧化物體積和其原金屬體積的比值若小於 1，張應力會在氧化物內生成，而導致氧化物連續性的破裂，生成多孔的氧化膜，此膜的成長和時間成線性關係，如 Na, K, Ca 和 Mg 等。大部份的金屬的 P - B Ratio 均大於 1，生成之氧化物承受壓應力，因此較緻密較具保護性，且成長速率和時間一般呈現拋物線或指數型的關係。當然這些均假設氧化膜的成長是由氧向內擴散，使新氧化物在氧化膜和底材界面生成，和金屬晶格轉換成氧化物晶格是均勻而無方向性的。表 1. 顯示不同金屬和合金的 P - B Ratio⁽²⁻⁵⁾。

P - B Ratio 的論點在上述之假設下是正確的，但其對應力生成大小的影響，則受多種因素所左右，如疊晶成長和塑性變形之

應力消除等。Tylecote 和 Appleby⁽⁷⁾ 曾指出鎢加熱至 700 °C 仍可生成黏附性良好之氧化膜；鉻和鈮可生成厚的 Ta_2O_5 和 Nb_2O_5 而不會破裂；P-B Ratio 值較低的鐵，於氧化中生成之氧化膜卻時常會破裂⁽⁸⁾。許多金屬和合金均會產生內部氧化（Internal Oxidation）且其 P-B Ratio 值大部份均大於 1，因此極易產生應力於內部氧化層。如 Fe-1% Si，若生成內部氧化矽，則體積約膨脹 5.36%，產生的應力值相當大，甚至會扭曲底材⁽⁹⁾，此為 P-B Ratio 對內部應力造成之影響最適用之處。

表 1. 氧化物和其金屬體積比 (P-B Ratio) (2~5)

Oxide	Oxide-metal volume ratio	Melting point of metal, °C
K ₂ O	0.45	64
MgO	0.81	650
Na ₂ O	0.97	98
Al ₂ O ₃	1.28	660
ThO ₂	1.3	1750
ZrO ₂	1.56	1860
Cu ₂ O	1.64	1083
NiO	1.65	1453
FeO (on α-Fe)	~ 1.68	—
TiO ₂	1.7~1.78	1668
CoO	1.86	1492
Cr ₂ O ₃ (on Cr)	2.07	1875
Fe ₃ O ₄ (on α-Fe)	2.1	—
Fe ₂ O ₃ (on α-Fe)	2.14	—
Ta ₂ O ₅	2.5	2996
Nb ₂ O ₅	2.68	2415
V ₂ O ₅	3.19	1940
W ₂ O ₆	3.3	2610
Fe(FeCr) ₂ O ₄ spinel (on Fe-9% Cr alloy)	2.1	~ 1500
FeCr ₂ O ₄ (on Fe-18Cr-8Ni)	2.1	1440
Cr ₂ O ₃ (on Fe-25Cr-20Ni)	2.1	1400
Fe ₂ O ₃ (on FeO)	~ 1.2	—
Fe ₂ O ₃ (on Fe ₃ O ₄)	1.02	—

2. 氧化物進行生長時，金屬和氧化物之疊晶關係

金屬和其表面生成之氧化物之晶格通常是不相同的，所以在金屬表面成核生長成氧化物時，就會有疊晶應力（Epitaxial Stress）產生，而此應力在金屬和氧化物界面達最大值，在氧化物和氣氛界面趨近於零。圖 1. 顯示在 Fe-FeO 系中，(100) FeO 平行 (100) Fe 以及 [110] FeO 平行 [100] Fe；經計算，在氧化物中之壓應變為 0.055 時，金屬晶格不會改變，當然金屬晶

格會略為膨脹，而此值也會略小，但可看出，由於晶格之不同，在界面，氧化物和底材分別存有壓縮和張應力⁽¹⁰⁾。

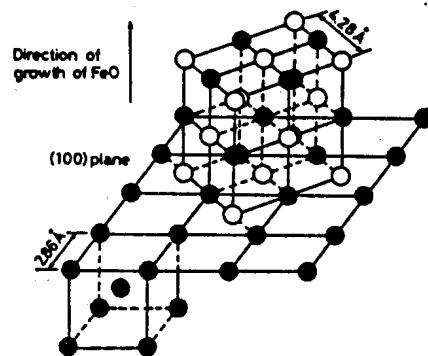


圖 1. FeO 在 Fe 之 (100) 平面之疊晶生長關係圖 (10)

表 2 顯示 Cu-Cu₂O 和 Ti-TiO₂ 的疊晶關係。Lawless 和 Gwathmey⁽¹¹⁾ 曾利用 X-射線之繞射研究晶格面、溫度、氧氣分壓、氧化物厚度及污染物對 Cu-Cu₂O 系之疊晶特性的效應。一般在大氣壓下，氧化膜在最初之 500 ~ 600 Å 時，呈現高度的方向性，但厚度逐漸增加，此特性也逐漸消失。

表 2. 金屬和其氧化物之疊晶關係，
(a) Cu-Cu₂O (11) (b) Ti-TiO₂ (14)

Cu	Cu ₂ O	Cu	Cu ₂ O	Cu (A) (Å)	CuO ₂ (B) (Å)	B-A / A
(001)	(111)	<110>	<110>	2.53	2.61	0.02
(001)	[110]	[110]	[110]	—	—	—
(111)	(111)	[110]	[110]	2.21	2.61	0.18
(011)	(011)	[110]	[110]	3.61	4.25	0.18
(021)	(012)	[110]	[110]	4.03	4.75	0.18
		[011]	[110]	3.29	3.88	0.18
		[011]	[110]	3.29	3.88	0.18
(113)	(110)	[110]	[110]	4.23	4.25	0.005
(112)	(441)	[110]	[110]	12.50	17.27	0.38
(122)	(471)	[110]	[110]	15.31	18.78	0.23
(133)	(112)	[110]	[110]	—	—	—
(b)						
Ti	TiO ₂	Ti	TiO ₂	Ti (A) (Å)	TiO ₂ (B) (Å)	B-A / A
(0001)	(010)	[1210]	[001]	2.95	2.96	0.0034
		[1010]	[100]	5.11	4.59	-0.102
(1210)	(001)	[1010]	[100]	5.11	4.59	-0.102
		[1210]	[010]	4.68	4.59	-0.019
(1010)	(100)	[1210]	[001]	2.95	2.96	0.0034
		[0001]	[010]	4.68	4.59	-0.019

Borie 等人⁽¹²⁾研究 Cu₂O 在 (110) Cu 上成長時，發現(1)氧化物晶格在垂直金屬表面之方向上膨脹且在氧化膜平面上收縮。(2)在氧化膜平面之應變是非等方向性的（類似的情形，亦被 Cathcart 等人⁽¹³⁾發現），晶格在 <100> 方向收縮最厲害，在 <110> 方向幾乎無應變發生。(3)應變在氧化物和金屬界面最大，在氧化物和氣氛界面最小；此應變梯度和差排在氧化膜平面上之排列成一比例關係。

Flower 和 Swann⁽¹⁴⁾利用裝有氣體反應裝置之百萬電子伏特之電子顯微鏡觀察，發現在 α -Ti 上生成之 TiO₂ 為多孔質氧化物，其疊晶產生的應力為 10 ~ 50 MPa，此足以導致在 α -Ti 晶粒內產生差排和造成差排的移動。Norin⁽¹⁵⁾也證實在沃斯田鐵系之 Fe-Ni-Cr 合金自 600 °C 升至 700 °C，疊晶關係從 (110) oxide || (100) alloy 變為 (100) oxide || (111) alloy，且其在 CO₂ 氣氛中，於氧化初期，在氧化物之成長應力從張應力變為壓縮應力。

一般而言，當氧化膜成長時，疊晶應變會逐漸減小，因此疊晶效應一般在氧化初期或較低溫環境才顯得重要，雖然 Stringer⁽¹⁶⁾曾指出在較厚之氧化膜仍存有疊晶應力。

3. 金屬和其氧化物成份之改變

合金在氧化過程中，氧化物組成會改變，主要是合金成份對氧的親和力不同，且在氧化物或合金中之擴散係數不同，因此經氧化後，在 Fe-Cr, Ni-Cr 和 Co-Cr 合金會有鉻的空乏區或鎳在底材和氧化膜界面富集等⁽⁹⁾。另外在氧化初期之過渡時期 (Transient period) 生成之氧化物，一般均不穩定，因此再經生成穩定氧化物，即有成份和體積的改變⁽¹⁷⁾。Richmond 等人⁽¹⁸⁾指出成份的改變均伴隨著體積的改變而產生應力。

Appleby 和 Tylecote⁽¹⁹⁾ 證實銅在氧化中，Cu₂O 從 CuO 生成時，體積會減少 10.5% 而產生應力，同時節瘤狀的氧化物在金屬晶粒界生成，亦會有應力產生。鎳在

1300 °C 下生成氧化膜會有應力生成，其因氧會沿著晶粒界向內擴散，產生壓縮應力⁽²⁰⁾。

Fe-Cr 合金在氧化初期產生張應力是因減少在 (Cr, Fe)₂O₃ 內之鐵含量；相反的，增加鐵含量會使 (Cr, Fe)₂O₃ 變為 (Fe, Cr)₂O₄，生成壓縮應力⁽²¹⁾。Birks 和 Rickart⁽²²⁾ 綜合其他人之研究結果，認為含 1% 以上的鉻的 Ni-Cr 合金，從最初的氧化，生成 NiO 或 Ni₂O₄，然後再生成穩定的 Cr₂O₃ 是經由 $2\text{Cr} + \text{NiO} \rightleftharpoons 3\text{Ni} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 或 $2\text{Cr} + 3\text{NiCr}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 3\text{Ni} + 4\text{Cr}_2\text{O}_3$ ；當然最初生成之 NiO 或 Ni₂O₄ 亦可能存於錫皮外層，後續生成之 Cr₂O₃ 則存於內層。由氧化動力曲線得知此氧化錫皮時有剝落現象，導致氧化速率突然增加。

鐵和鋼材氧化生成之 Fe_{1-x}O (X < 0.1) 即有很大的成份範圍，其晶格常數隨成份而改變⁽²³⁾；另外其一般生成的 Fe_{1-x}O, Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 三種氧化物，其比例隨溫度、時間等而改變，因此在氧化或冷卻過程中，氧化物組成的改變，即伴隨著成份和體積的改變，而會有應力生成⁽²⁴⁾。

在氧化過程中，金屬在此高溫下均有較高的溶氧量，如 Er, Nb, Ta 等，因此氧的濃度梯度即從金屬表面往內層逐漸改變，溶解的氧會使金屬晶格膨脹，而壓縮應力也因此形成。Powell 等人⁽²⁵⁻²⁷⁾假設 Ta 金屬之氧溶解層的厚度由氧在 Ta 的擴散所控制，則應力的梯度 (Stress Gradient) 正比於氧的濃度梯度。

4. 空孔的產生和沈積

氧化中，陽離子往外擴散，則帶正電的空孔會向內擴散，這些空孔會沈積於錫皮和底材界面或不同氧化物界面上，使氧化膜剝離，同時亦影響氧化膜之機械性質。圖 2 為在 Fe-26% Cr-1% Si 合金中，這些空孔沈積於此界面之情形⁽⁹⁾。

空孔亦會擴散至底材，Dobson 和 Smallman⁽²⁸⁾發現差排環會在薄鋅片上生長，而認為是因吸收氧化時產生之空孔所致，其他人亦有同樣之發現。空孔向底材擴散

，則空孔濃度梯度會在底材發生，這些空孔通常沈積在晶粒界和差排等，空孔會影響原子間距⁽¹⁸⁾，但此效應並不大，因一般空孔和原子的比不會超過 10^{-4} ，同時單一空孔造成之體積收縮一定不大於半個原子體積⁽¹⁶⁾。但是當空孔(Vacancy) 沈積處被消耗，過多的空孔會沈積而產生晶粒界的孔洞(Void)或氧化物和金屬界面之孔洞，則金屬底材會收縮導致應力產生，而此機構已發生於銅^(29,30,31)和鎳^(29,30)。一般而言，孔洞的生成及生成位置，與表面及界面自由能、試片表面積和體積比、氧化溫度等有關⁽³²⁾。

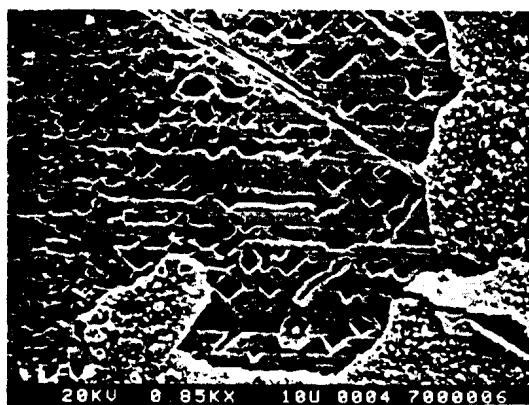


圖 2. Fe-20%Cr-1%Si 合金在 800 °C 純氧下經 100 小時氧化後，空孔沈積在底材和鏽皮界面生成孔洞。⁽⁹⁾



圖 3. Ni-28%Cr 合金在 1000 °C 純氧下經 100 小時氧化後，孔洞在底材和鏽皮界面和底材內生成。⁽⁹⁾

Dunnington 等人⁽³³⁾發現黏附之氯化物會在薄鐵片之一邊以拋物線性速率生成，另一邊則以線性速率生成鬆脫鏽皮；而在較厚之試片上則無此發現。Tylecote 和 Mitchell⁽³⁴⁾證實在試片下鑽洞，經氧化後洞的大小增加；另外亦發現空孔會在 Fe-FeO 界面沈積，使鏽皮失去黏附性。圖 3. 顯示 Ni-28%Cr 合金在 1000 °C 純氧氣下經 100 小時氧化後，孔洞在鏽皮和底材界面及底材內生成之情形，這些孔洞的生成除了因帶正電空孔向內擴散所致外，Kirkendall Effect 被認為也是一個原因⁽⁹⁾。

5. 金屬表面和內層的不均勻性

金屬的晶粒界一般氧化均比在晶粒上要快⁽³⁵⁾，而產生凸出狀的氧化物^(36,37)或晶粒間氧化物⁽²⁹⁾。圖 4. 為 Incoloy 825 合金在 1000 °C 純氧下，經 100 小時的氧化，即顯示有此現象發生⁽⁹⁾。晶粒間有時因彼此有不同的優生方位，或是不同的相，以致氧化膜在晶粒間即有不同的生長速率，造成在底材表面之晶界間有應力生成，此易導致氧化物的破裂或變形，或使底材變形。

Cox⁽³⁸⁾發現在 Zircaloy - 2 上之氧化膜之破裂是由上述之機構造成的；同時認為在合金中之金屬間析出物會改變離子的擴散速率及後續之局部應力的生成。合金成份或不純物可能在晶粒界析出而造成在晶粒界和晶粒上氧化速率的差異，也會使應力產生，使氧化膜破裂⁽³⁶⁾。



圖 4. Incoloy 825 合金在 1000 °C 純氧下經 7 小時氧化後，氧化物沿底材表面晶粒界凸起。⁽⁹⁾

表 3. 鐵和其氧化物在室溫下，其單位晶胞 (Unit Cell) 資料⁽⁴⁸⁾。

Phase	Lattice	Lattice parameters (nm)	Formula units per unit cell, M	Volume per Fe atom, V _{Fe} (x 10 ⁻²⁴ nm ³)	Volume per O atom, V _O (x 10 ⁻²⁴ nm ³)
Fe	Cubic	a = 0.28664	2	11.78	—
Fe _{0.9} O ⁺	Cubic	a = 0.4308	4	21.26	19.99
Fe _{0.9} O ⁺	Cubic	a = 0.4291	4	21.94	19.75
Fe _{0.9} O ₄	Cubic	a = 0.83940	8	34.64	18.48
α-Fe ₂ O ₃	Hexagonal	a = 0.50345 c = 1.3749	6	25.15	16.77

^aComposition of wustite in equilibrium with Fe at ~ 800°C [26].

^bComposition of wustite in equilibrium with Fe₂O₃ at ~ 800°C [26].

表 4. 鐵氧化物生長時，由 P-B Ratio 理論生成之應變值⁽⁴⁸⁾。

Interface (Higher Oxide-Lower Oxide)	(1-PBR) ^a (Fe lattice O ²⁻ diffusing)	(1-AVR) ^b (O lattice Fe ²⁺ diffusing)	Observed growth stresses
Fe _{1-x} O/Fe	-0.80	—	
Fe ₂ O ₃ /Fe	-1.09	—	
Fe ₂ O ₃ /Fe _{1-x} O	-0.12	+ 0.006	Tension in Fe ₂ O ₃
α-Fe ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₄	-0.02	+ 0.09	Compression in α-Fe ₂ O ₃

^aNegative values indicate compression in higher oxide, tension in substrate. Positive values indicate tension in the higher oxide, compression in substrate.

6. 氧化物在氧化層內生成

氧化膜在金屬表面生成後，一般有一些缺陷，主要是疊晶生長等氧化應力或氧化物特性造成，這些缺陷是氧和金屬離子擴散的捷徑，造成兩者在此反應生成氧化物，產生壓縮應力，尤其是氧化物為 P-type 半導體時，更易生成。此機構已被 Jaenickel 等人⁽³¹⁾用來解釋銅經氧化一段時間後，仍有壓縮應力生成之原因。至於氧會經氧化物之缺陷捷徑向內穿透，在 Cr^(39,40), Fe⁽⁴¹⁾ 和 Fe-Cr^(42,43) 合金氧化時已被觀察到。

氧也會沿著氧化物晶粒界向內擴散。

Czerski 和 Franik⁽⁴⁴⁾ 用 Pt marker 來研究 99.8% Ni 在 1300 °C 之氧化行為，發現氧化主要是靠氧沿著氧化物晶粒界向內擴散，只有 30% 的氧化膜厚度是靠鐵離子向外擴散來增加的。Rhines 和 Wolf⁽⁴⁵⁾ 也認為 99.95% Ni 在 1000 °C 下氧化生成之壓縮應力是依此機構所造成的。然而 Atkineon 等人⁽⁴⁶⁾ 分析⁽⁶³⁾ Ni 和⁽¹⁸⁾ O 在 NiO 上之分佈，發現氧的擴散路徑是經由氧化應力造成之微裂縫 (Microcrack)，同時亦證實此些微裂縫被新的氧化物堵住，其他裂縫則產生在其他地方。

7. 生成多層氧化物

在許多金屬上，經高溫氧化均會生成多層氧化物，如 Co，生成 CoO, Co₃O₄⁽⁴⁷⁾；Cu 生成 Cu₂O, CuO^(29,31) 和 Fe 生成 Fe_{1-x}O, Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃⁽²⁴⁾ 等。因此在不同層氧化物間會產生反應，造成應力的產生，現就以一般鋼鐵為例，作此應力產生的介紹⁽⁴⁸⁾。在溫度高於 570 °C，會生成 Fe_{1-x}O, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 三層氧化物。F. Gesmunds 和 F. Viani⁽⁴⁹⁾ 認為 FeO 和 Fe₃O₄ 的成長主要是鐵離子向外擴散所控制，而 Fe₂O₃ 則為氧離子向內擴散所控制。因此在 α-Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 界面會生成新的 Fe₃O₄ 和 α-Fe₂O₃，依據 P-B Ratio 理論，由表 3 可得

$$PBR = \frac{VFe(\alpha-Fe_2O_3)}{VFe(Fe_3O_4)} = \frac{25.15}{24.64} = 1.02$$

VFe 是每一鐵原子在氧化物佔有之體積，因此可知 α-Fe₂O₃ 層承受壓縮應力，而 Fe₃O₄ 有張應力存在；Mitchell 等人⁽⁴⁸⁾ 發現此線性應變值為 0.7%，近於理論之體應變值 2% (表 4)。在 Fe_{1-x}O 和 Fe₃O₄ 界面，主要為鐵離子和 Fe₃O₄ 作用生成 Fe_{1-x}O，因此利用表 3，陽離子體積比 (

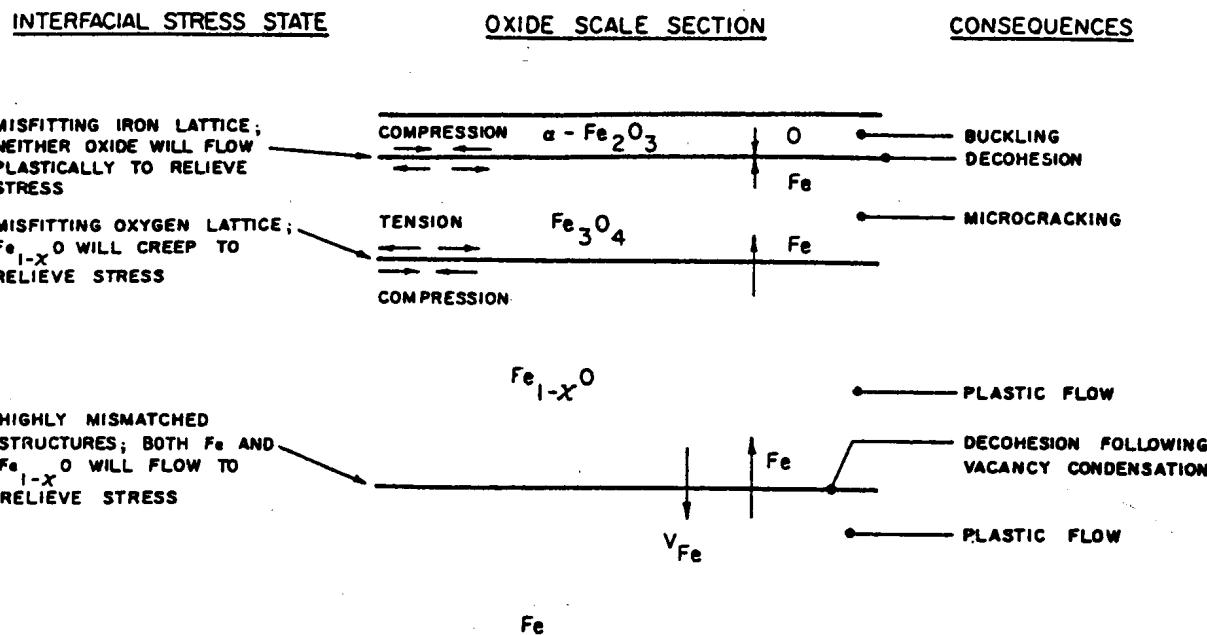


圖 5. 鐵氧化物在成長過程，應力分佈之示意圖。(48)

Anion Volume Ratio) 可得

$$\text{AVR} = \frac{V_o(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{V_o(\text{Fe}_{1-x}\text{O})} = \frac{18.48}{19.75} = 0.94,$$

V_o 是每一氧原子在氧化物佔有之體積，由於 AVR 值小於 1，因此可推測 Fe_3O_4 是受張應力，而 Fe_{1-x}O 是受壓縮應力。Fe 和 Fe_{1-x}O 的組織結構不同，因此會有應力產生於該界面，但在高溫狀態下，鐵會藉著塑性變形來消除應力，而 Fe_{1-x}O 則會產生潛變來消除；然而於氧化進行中，帶正電的空孔會向內擴散，在 Fe 和 Fe_{1-x}O 界面沈積，以致可能使 Fe_{1-x}O 和 Fe 剝離。因此整個鐵的氧化物之應力分佈可以圖 5 來表之。

8. 試片的形狀對應力生成的影響

Romanski⁽⁵⁰⁾ 已經證實生成厚的氧化膜(銹皮)會改變試片的形狀及其氧化動力學曲線；然而薄的銹皮受試片形狀的影響導致氧化物內應力的生成，此可能比前述之各種應力生成的效應來得顯著。

Uhlig⁽⁵¹⁾進行含 2% Al 和 2% Si 盤元的氧化試驗，發現有大的孔洞於試片中間生成，並解釋為生成內層 Al_2O_3 和 SiO_2 ，限制了底材的延性而阻止外層富鐵銹皮向內之塑性移動所致。Bruce 和 Hancock⁽⁵²⁾ 證實假使銹皮的塑性能被量度，則在銹

皮失去黏附底材時之厚度能被用以估計試片之直徑大小，圖 6 顯示銹皮破裂前之最大厚度和試片直徑的關係。一般在試片之角落和邊緣會產生較大之應力。試片的厚薄對氧化膜的黏附性、氧化速率和底材的變形效應，均會被證實和報導^(33,53)。

在前述之應力成因中，均以平板狀試片為考慮之討論對象；在有曲率的試片，應力則受氧化膜成長機構所左右，其可分為下列四類來加以說明⁽⁶⁾。

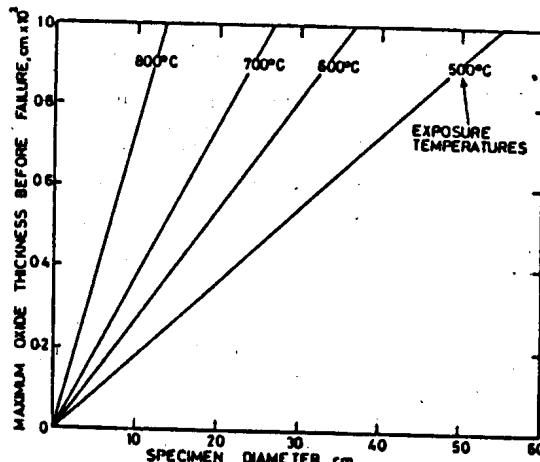
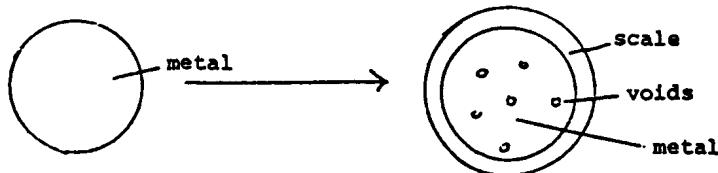


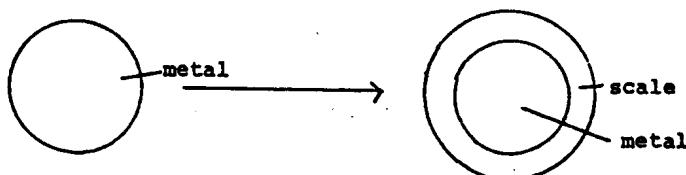
圖 6. 在不同溫度下，氧化膜於破裂前之最大厚度和圓柱試片直徑大小之關係。(52)

(1) 氧化物在凸出形表面成長，其氧化機構由陽離子向外擴散所控制。此造成之結果為：
 (A) 金屬表面和銹皮保持黏附，但由於帶正電空孔向內擴散，孔洞在底材內生成，如圖7.(A)所示；(B) 銹皮產生塑性變形，向銹皮和底材界面後退，如圖7.(B)所示；(C) 銹皮黏附性良好，可是當底材被氧化向後退縮時，產生壓縮應力，此應力藉著剪破

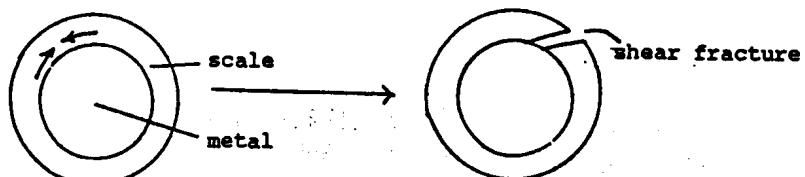
裂(Shear Fracture)來消除，如圖7.(C)所示；此現象被發現發生於氧化鎂⁽⁵⁵⁾。(D)(C)之應力的消除亦可藉著失去黏附來消除，此導致氧化物凸起，和局部張應力破裂(Tensile Failure)如圖7.(D)所示；在鋼材之氧化上即有此現象發生，如圖8.所示⁽⁵⁴⁾。



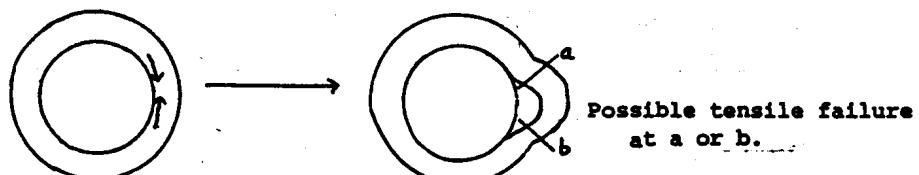
(A) 空孔沈積於金屬底材內



(B) 底材往後退，而氧化膜產生塑性變形



(C) 氧化中，底材向後退縮，而銹皮黏附性好，因此產生壓縮應力，導致氧化膜產生剪破裂。



(D) 氧化中，底材向後退縮，而銹皮原黏附性好，因此產生壓縮應力，導致銹皮失去黏附，產生凸起和局部張應力破裂。

圖7.氧化物在凸出形表面生長，氧化機構由陽離子向外擴散所控制，其產生和消除應力之可能情形。

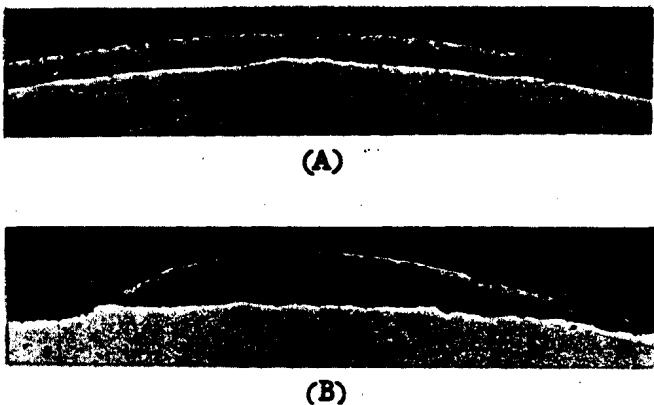
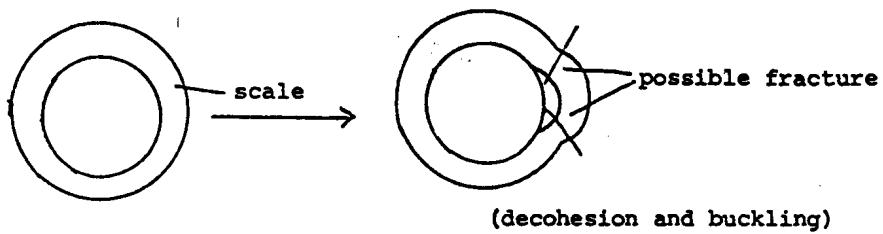


圖8 (A) 直徑 6.34 % 之線材銹皮起泡金相，($\times 100$)，
(B) 直徑 26 % 之條鋼銹皮起泡金相 ($\times 100$) (54)



(A) 氧化膜由 P-B Ratio (> 1) 和疊晶關係產生壓縮應力，造成銹皮和底材分離凸起之情形。

(B) 氧化膜黏附性良好，外層銹皮被在銹皮和底材界面新生成之氧化物往外推，產生張應力破裂。

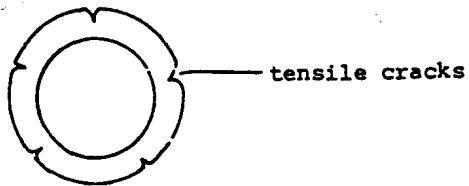
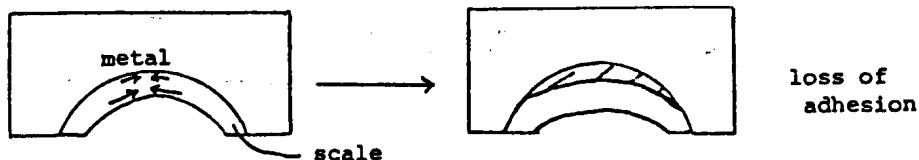


圖9. 氧化物在凸出形表面生長，氧化機構由氧離子向內擴散所控制，其產生和消除應力之可能情形。

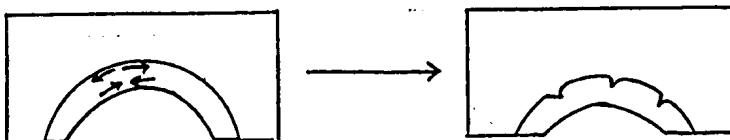
氧化物在凸出形表面成長，其氧化機構由氧向內擴散所控制。(A)最初氧化膜由 P-B Ratio (> 1 時) 和疊晶關係產生壓縮應力，導致銹皮和底材分離和產生凸起現象，如圖9.(A)所示；此現象曾發生於 Ta⁽⁵⁵⁾ 和 Nb⁽⁵⁶⁾ 之氧化膜上。(B)假使氧化膜黏附性良好，則外層氧化物（銹皮）會被在金屬和銹皮界面生長之氧化物向外推，導致張應力破裂 (Tensile Cracking)，如圖9.(B)所示；這種現象被發現在 Ta 外層氧化物上⁽⁵⁵⁾。

氧化物在凹下之表面生長，氧化機構由陽離子向外擴散所控制(A)最初氧化物生成壓縮應力，當底材氧化往後退縮時，這應力

因氧化物得以膨脹而降低，直至沒有應力存於氧化物內。假使銹皮黏附性差，則在後續之氧化中，銹皮會和底材分離，如圖10.(A)所示。(B)假使銹皮黏附性強，則在後續之氧化中，張應力會在銹皮和底材界面生成，導致銹皮在此界面破裂。如圖10.(B)所示。此情形發生在碳鋼之氧化上⁽⁵⁷⁾。另外假使氧化物厚度和試片半徑之比值很大時，壓縮應力可存於氧化物和氣體界面，此時在金屬和氧化物界面之張應力破裂 (Tensile Cracking) 將變為在近於氧化物和氣體界面之剪破裂 (Shear Cracking) 或環形破裂 (Hoop Cracking)。



(A) 氧化中，底材逐漸向後退縮，若锈皮黏附性差，則锈皮會和底材分離。



(B) 氧化中，底材逐漸向後退縮，但锈皮黏附性好，則張應力會在锈皮和底材界面生成，導致锈皮在此界面破裂。

圖10.氧化物在凹下之表面生長，氧化機構由陽離子向外擴散所控制，其產生和消除應力之可能情形。

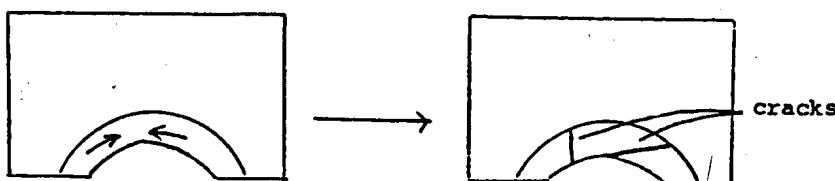


圖11.氧化物在凹下之表面生長，氧化機構由氧向內擴散所控制，則壓縮應力會逐漸增加，使氧化膜產生剪破裂。

(4) 氧化物在凹下之表面生長，氧化機構由氧向內擴散所控制。此時最初氧化物產生壓縮應力，當氧化繼續進行時，氧化物在金屬和氧化物界面生成，而增加此壓縮應力，使剪破裂發生，但锈皮失去黏附性之情形不會發生，如圖11所示。Stringer⁽⁵⁶⁾在觀察 Ta 氧化時，曾發現此剪破裂發生於凹下之表面上。一般氧溶解在金屬內將限制底材經氧化後，向後退縮之情形發生，因此會加速氧化锈皮的剪破裂 (Shear Failure)⁽⁶⁾。

三、熱應力

一般在使用高溫材料的場合均會碰到停機再開機的情形，因此冷熱循環成為不可避免的

現象，由於金屬和其氧化物之熱膨脹係數不同，而有應力產生。表5.1列出一些金屬和其氧化物之熱膨脹係數。鎳和鈷的熱膨脹係數和其氧化物者非常相近，因此在冷熱循環中锈皮很少剝落⁽⁵⁸⁾，雖然锈皮和底材間之不規則界面有助於黏附性的增強。一般溫度的改變會在氧化物(锈皮)和底材界面產生應變，Holmes 和 Pascoe⁽⁵⁾已對幾種金屬和合金做此估算，如圖12所示。

金屬通常比氧化物有較大的熱膨脹係數，因此在冷卻時，氧化物會產生壓縮應力 (σ)，其大小為⁽⁵⁹⁾

$$\sigma = \frac{E_o \Delta T (\alpha_o - \alpha_M)}{1 + 2 \left(\frac{E_o t_o}{E_M t_M} \right)}$$

表5.金屬和其氧化物之線熱膨脹係數 (58)。

System	Oxide coefficient $\times 10^{-6}$ %	Temperature range, °C	Metal coefficient $\times 10^{-6}$ %	Temperature range, °C	Ratio α_m/α_o
Fe/FeO	12.2	100-1000	15.3	0-900	1.25
Fe/Fe ₂ O ₃	14.9	20-900	15.3	0-900	1.03
Ni/NiO	17.1	20-1000	17.6	0-1000	1.03
Co/CoO	15.0	20-900	14.0	25-350	0.93
Cr/Cr ₂ O ₃	7.3	100-1000	9.5	0-1000	1.30
Cu/Cu ₂ O	4.3	20-750	18.6	0-800	4.32
Cu/CuO	9.3	20-600	18.6	0-800	2.0

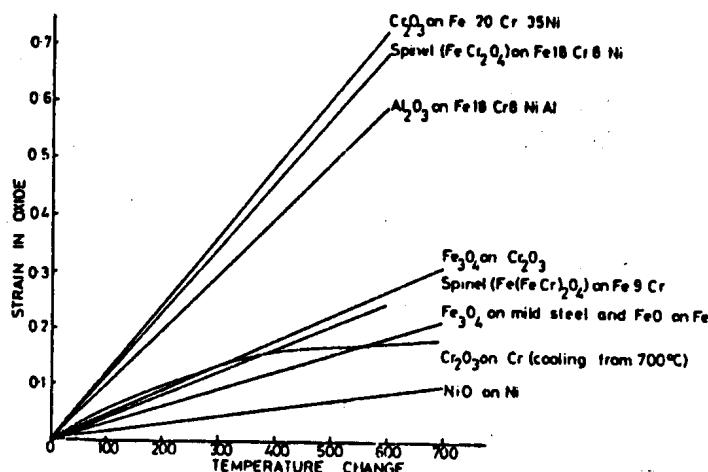


圖12氧化物和底材金屬之熱膨脹係數不同，因此溫度改變時，應變即在其界面產生。⁽⁵⁾

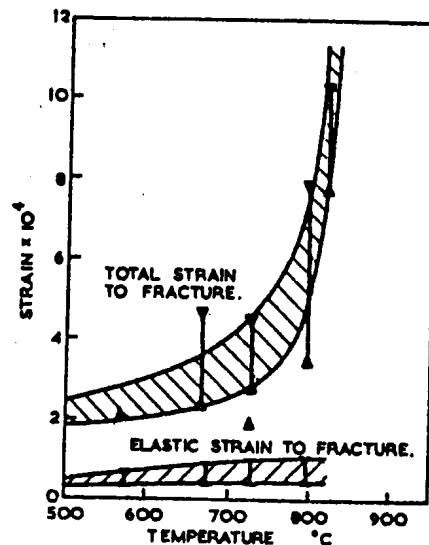


圖13碳鋼上之氧化膜在熱衝擊尚未造成破裂前之塑性應變和溫度之關係。⁽⁸⁾

E_o 和 E_M 分別為氧化物和金屬的楊氏係數， α_o 和 α_M 分別為氧化物和金屬的熱膨脹係數， t_o 和 t_M 分別為氧化物層和金屬的厚度， ΔT 為溫降。

Douglass⁽⁶⁰⁾ 已測得在銻上之氧化物的熱壓縮應力值為 410 MN/m^2 ，但若與成長應力結合仍可能使銹皮破裂。Com-Nougu'e 等人⁽⁶¹⁾已證實熱循環會使鉻上的黏附性氧化鋯膜產生裂縫，而認為是因氧化過程溫度的改變使得氧化物的塑性消失而有成長應力再加上熱應力所致。

一般氧化物和底材界面強度要比氧化物的低，因此熱應力易使氧化物剝離。Sartell 等人⁽⁶²⁾發現從 700°C 以下進行冷卻，將導致銅的氧化物產生嚴重的剝離。這被認為是氧化物延性較差以及成長和熱應力所造成；而在高於此溫度，氧化物的塑性好，將消除大部份之成

長應力，而僅有冷卻之熱應力，因此不致剝落。Bruce 和 Hancock⁽⁸⁾ 利用頻率共鳴擺動技術測得在軟鋼上生成之銹皮的塑性應變和溫度的關係，如圖13所示。由此可知在不同操作溫度下，銹皮所能容忍之溫降量。

金屬底材有時藉著本身的塑性變形來消除熱應力。Tedmon⁽⁶³⁾ 即利用此來解釋不同鉻含量之 Fe-Cr 合金的銹皮剝落特性，圖14顯示在 1100°C 下， $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 於 Fe-Cr 合金上生成之熱膨脹係數和底材鉻含量之關係。由此可見在含 $20 \sim 25\%$ 鉻時，此值最大，但底材的仍大約為此值之兩倍，此時銹皮未見剝落；可是鉻含量大於 50% 時，在冷卻中，即有大量銹皮剝落，其解釋為底材強度太高以致無法使底材產生塑性變形來消除應力所致。另外試片的厚薄對此應力消除方式亦有影響。

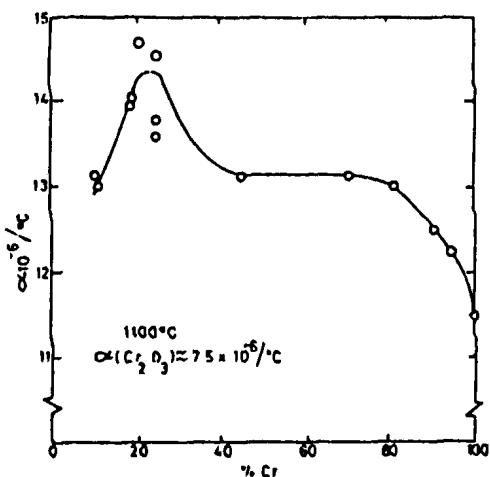


圖14.在 1100 °C 下，於 Fe-Cr 合金上生成之 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的熱膨脹係數和底材鉻含量之關係 (63)。

Howe⁽³⁶⁾ 證明 Fe-Cr 合金之銹皮破裂起始於銹皮和底材失去接觸之銹皮凸出處 (Oxide ridge)，而認為此種凸出銹皮是因底材之變形性差，使銹皮產生應力而生成的，因此 Fe-Cr 合金長期在高溫下仍無法消除成長應力，再加上熱應力使銹皮剝落，Wei⁽⁹⁾ 則認為除上述效應外空孔沈積產生孔洞於銹皮和底材界面使銹皮黏附強度降低，為導致銹皮剝落之重要因素。

金屬和其氧化物之熱膨脹係數差愈大，在氧化物內產生之壓縮應力會愈大，因此冷卻時氧化物愈易失去黏附和剝落，而試片形狀對此應力亦有相當之效應，現分述如下⁽⁶⁾：

1. 氧化物在凸出表面生成，其成長主要由陽離子向外擴散。在冷卻中，金屬之收縮會比氧化物銹皮大，銹皮承受壓縮應力。假使銹皮和底材黏附強度不夠，則兩者會分離；假使黏附性好，則會使銹皮產生破裂。
2. 氧化物在凸出表面生成，且其成長主要由氧向內擴散。冷卻時，將增強銹皮失去黏附；但亦可藉著在銹皮生成壓縮應力，降低銹皮產生張力破裂 (Tensile failure) 之可能性。
3. 氧化物在凹下表面生成，其成長主要由陽離子向外擴散。此在冷卻時，會導致金屬有更多的收縮，而降低銹皮和底材之分離的可能性；亦可藉著增加在銹皮之壓縮應力，降低因張應力造成破裂的可能性。

4. 氧化物在凹下表面生長，其成長主要由氧向內擴散。冷卻中，銹皮之壓縮應力會增加，因而提高銹皮產生剪破裂之可能性。

四、應力的消除

前面已述及成長應力和熱應力的成因及效應，而這些應力的消除，則可分為下列四種方式⁽⁶⁴⁾，現分別述之。

1. 銹皮的破裂

這是最簡單之消除應力的方法。前面已述及試片形狀，熱衝擊可能導致銹皮破裂。Grosskreutz 和 McNeil⁽⁶⁵⁾ 已發展出一套針對預測銹皮在受應變 (塑性變形) 的底材上且銹皮僅會發生彈性變形情況下之破裂方法。此種破裂已被發現於高溫氧化之鐵材上，其原因為高氧化物 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$) 不易產生塑性變形⁽⁸⁾；而銅在 600 °C 以上氧化，則因銅的氧化膜有高的可塑性，因此無此種破裂發生⁽⁶⁶⁾。

在張應力下，假使整個應變大於銹皮的破裂應變，脆性的銹皮表面將會在垂直於張力軸上產生破裂，這種破裂之間距已被 Edelenau 和 Law 發現⁽⁶⁶⁾，圖15 即顯示在應力方向上，厚的鋁陽極膜每單位長度之此種破裂數目和應變關係。在應變增加時，此些裂縫會擴大，因此新裂縫之生成速率也會逐漸降低。

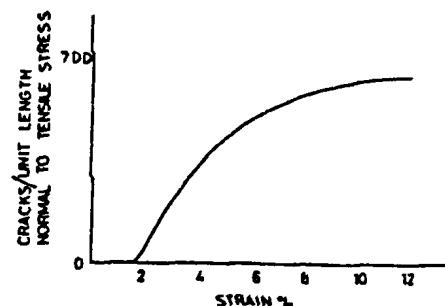


圖15.鋁陽極膜產生裂縫數目和受應變量的關係 (66)。

2. 銹皮的塑性變形

銹皮的塑性變形一般經由簡單的滑動 (Simple slip) 或高溫潛變來進行。一些氧化物之滑動系統已被討論，同時列述於表 6⁽⁶⁸⁾，此表顯示大部份之氧化物之滑動系

表 6. 單晶氧化物之滑動系和巨觀可塑性開始溫度 (68)。

Material	Primary slip system	Number of independent slip systems	Temperature of macroscopic plasticity, °C
Al_2O_3	(0001) <1120>	2	987
Cu_2O	{110} <001>	3	210
MgO	{110} <1\bar{1}0>	2	34
SiO_2	(0001) <1120>	2	480
TiO_2	(101) <10\bar{1}>	4	582
Spinel			
$\text{MgO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$	(111) <1\bar{1}0>	5	1627
Spinel			
$\text{MgO}\cdot(\text{Al}_2\text{O}_3)_3$	(110) <1\bar{1}0>	2	1027

統均少於 5，因此在急速熱衝擊下，將呈現脆性。在長期恒溫下，高溫潛變將須運作以維持銹皮的塑性變形。

一般最常見的高溫潛變的機構是晶粒間的滑動 (Grain boundary sliding)、擴散潛變 (或稱 Herring - Nabarro creep) 和差排爬升 (Dislocation climb)。

晶粒間的滑動已被證實發生於 1000 °C 以上之多晶質 Al_2O_3 ⁽⁶⁹⁾，1355°C 之多晶質 MgO ⁽⁷⁰⁾ 和 1200° ~ 1500 °C 之多晶質 MgO ⁽⁷¹⁾；但在金屬上生成之氧化膜的塑性變形很少可看出與此機構有直接關連；雖然在很多金屬如：鎳、鈷和鐵的柱狀氧化晶粒能從底材經過銹皮在於其外部生成^(72,73)，而顯示晶粒間的滑動機構也許對表面氧化物較底材更適合發生。

Herring - Nabarro 潛變被發現在高溫下之金屬或細小晶粒之材料上發生。而對氧化物而言，必須在很高溫下才可能發生，如表 7. 所示⁽⁶⁾，雖然 Fe_2O_3 在 1000 °C 下被認為會有擴散潛變發生⁽⁵⁾。然而一般擴散潛變亦僅發生在氧化物熔點溫度的一半以上之溫度下。Hancock⁽⁶⁾ 認為在金屬表面上生成之氧化物，不易以此機構消除應力，除非其晶粒非常細小。

一般在剪應力下，自行擴散會導致多晶質固體變形。Nabarro⁽⁷⁴⁾ 證實物質會從受壓力的地方經晶界流向受張力處；而 Herring⁽⁷⁵⁾ 導出擴散黏度 (y) 為， $y = KTr^2 / 10D_L \Omega$ ， T ：溫度， D_L ：整體擴散常數， Ω ：擴散物質之體積， r ：晶粒半徑， K ：波茲曼常數。這也就是在一張應力 (σ)

下，潛變速率 ($\tilde{\epsilon}$) 可表為， $\tilde{\epsilon} = 13.3 D_L / KTd^2$ ， d ：晶粒平均直徑。Coble⁽⁶⁷⁾ 假設晶界擴散 (D_b) 要比整體擴散 (D_L) 來得快很多，則 $\tilde{\epsilon} = 47 D_b W \Omega \sigma / KTd^3$ ， W ：晶粒界之寬度。以陶瓷材料而言，為保持金屬和氧的比值 (Stoichiometry)，潛變必須藉移動較慢的離子來控制，因此上述兩種擴散，何種控制其擴散潛變就變得很重要。Paladino 和 Coble⁽⁷⁶⁾ 證實 Al_2O_3 在 1350 °C 以上的潛變是可以鋁離子的整體擴散來解釋，雖然氧離子較鋁離子大，但鋁離子整體擴散要較慢，因此用氧離子之晶界擴散速率來解釋是不適當的。在 1500 °C 下， Al_2O_3 中氧的晶界擴散係數為整體 (晶粒內) 擴散係數的 10^2 倍⁽⁷⁷⁾。

對金屬表面上之氧化物的高溫潛變而言，差排爬升似乎為最可能的機構，爬升的速度取決於空孔的濃度和於氧化中空孔的移動流量。表 7.、8. 顯示一些氧化物不合化學量論 (Nonstoichiometry)，同時擴散潛變僅在高溫下發生，因此在較低溫下，差排爬升似乎成為可能之機構，雖然其詳情仍不清楚。對吳斯田鐵 (Fe_{1-x}O) 而言，其潛變速率隨 X 值增加而增加⁽⁷⁸⁾，表 8. 顯示其潛變活化能大於鐵擴散之活化能，另外其潛變速率似乎為氧擴散所控制，但 X 值增加，氧離子的擴散速率並不會增加。同樣的在 900° ~ 1000 °C 下， TiO_{2-x} 的潛變速率隨著氧的缺陷濃度而增加，氧是藉著陰離子空孔而較易擴散，因此鈦的擴散應為主要的瓶頸因素，可是實際上則不然⁽⁷⁹⁾。由此說明擴散潛變不是其潛變機構。另一方面卻也顯示氧化

表 7. 陶瓷氧化物之潛變行為資料⁽⁶⁾。

Material	Temperature range, °C	Stress range, MN/m ² (psi)	Details of material ^a	Method of testing ^b	Stress exponent	Activation energy, kcal/mole	Deformation mechanism ^c
Al ₂ O ₃	1470–1570	(295–325) 2.03–2.24	95–97% 25–30 μm	T	—	200	Grain boundary mechanism
Al ₂ O ₃	1400–1800	(100–2500) 0.689–17.2	7–34 μm	3PB	1	130	HNO ion diffusion
Al ₂ O ₃ , ruby, sapphire	1550–1950	—	SC	T	4.5 sapphire, 5.0 ruby	195	Dislocation climb
Al ₂ O ₃	1600–1800	(100–2000) 0.689–13.8	97–100% 3–113, 50–100 μm	4PB	1, fine g.s. 4, coarse g.s.	130 185	HNA ion diffusion
Al ₂ O ₃	1350–1500	(2000–9000) 13.8–62	99.5% 2 μm	4PB	—	142 ± 18	HNA ion diffusion
BeO	1550–1700	(50–210) 0.345–1.44	97–99% 25–30 μm	T	1	120	HNB ion diffusion
BeO	1400–1550	(1500–6000) 10.3–41.2	96.5% 10 μm	C	1	96	HNB ion diffusion
BeO	1400–1700	(1000–4500) 6.89–31	99% 5–45 μm	4PB	1	99	HNB ion diffusion
BeO	1200	(100–6000) 0.689–41.2	3–80 μm	C	1	—	HN
BeO	1850–2050	(1000–8000) 0.689–55	99.5% 63 μm	C	2.5	145	Dislocation mechanism
MgO	1450–1750	—	SC	3PB	4–7	85–175	Dislocation climb
MgO	800–1630	—	SC	3PB	5.2 at 1000°C 3 above 1300°C	36 145	Dislocation intersection Dislocation climb
MgO	1180–1260	(2000–2800) 13.8–19.3	1–3 μm	4PB	1	74	HN or grain boundary diffusion process
UO _{2+x}	800–1600	(1300–5000) 8.95–34.5	95% 2–10 μm	3PB	—	65 for UO _{2.16} 72 for UO _{2.00} 95 for UO _{2.00}	Dislocation mechanism
UO ₂	1250–1400	(700–16,000) 4.82–110	93–98% 6–40 μm	3PB	1 for stress < 68.9 MN/m ² > 1 for higher stress	91 ± 8	Grain boundary sliding
UO _{2+x}	975–1400	—	96–97% 6–40 μm	3PB	1 for O/U < 2.08, > 1 for O/U > 2.08	55.7 for UO _{2+x} –UO _{2.08} 78 ± 5	Grain boundary sliding
Fe _{1+x} O	1000–1300	(300–3000) 2.07–20.7	100%	C	4	—	Dislocation mechanism O diffusion control
Fe _{1+x} O	650–1300	—	SC and PC 0.1–0.3 μm	C	4	81 ± 5	Dislocation mechanism O diffusion control
TiO ₂	775–1050	—	SC	C	1.9 for TiO ₂ , 1.5 for TiO _{1.99}	67 33	Dislocation mechanism

^aPercentages refer to porosity; values in μm are grain sizes. SC = single crystal, PC = polycrystalline.^bT = tension, 3PB = three-point bending, 4PB = four-point bending, C = compression.^cHN = Herring-Nabarro.

物質缺陷增加，其可塑性亦提高，也就是說增加銹皮缺陷濃度，可生成黏附性較佳的銹皮；可是銹皮缺陷濃度高，氧化速率將會增快；因此黏附性銹皮較具保護性即成一矛盾的問題，此有待進一步研究。

3. 底材金屬的塑性變形

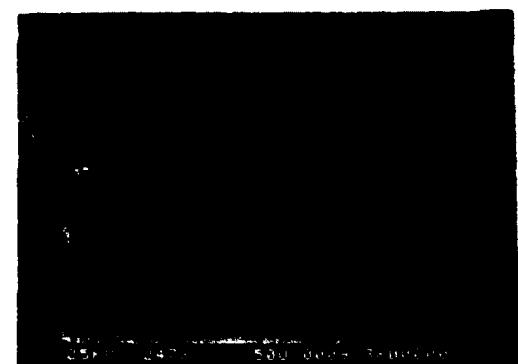
薄金屬片之氧化應力已被證實可經此機構消除，而厚的材料則不易依此來消除應力，除非有外加應力。Moore⁽⁸⁰⁾和Stringer⁽⁸⁵⁾發現氧化之管子，因氧化物之成長應力產生永久變形。Stringer⁽⁸⁵⁾量得Ta薄管子經氧化後產生7%的直徑應變量。Noden⁽⁸¹⁾量得不銹鋼管經氧化後，沿著長度方向伸長2%。Wei⁽⁸²⁾進行Fe-28%Cr合金

在800°和1000°C下之氧化行為研究，發現在底材和銹皮界面有不連續之階梯存在，其發生於底材晶粒界上，同時在試片的角落均有凸出現象，如圖16所示。這些階梯的高度和凸出的量隨氧化時間增長而增加，此即明顯顯示底材受到氧化之成長應力產生塑性變形的現象。

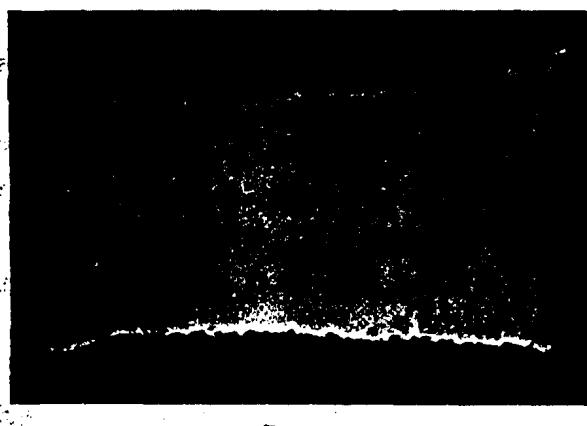
底材產生應變亦可能影響其機械性質。孔洞在底材內生成會降低其延性，而生成內部氧化物會強化底材。Hough和Rolls⁽⁸³⁾量測鐵材之氧化潛變，顯示在1100°C下增加氧分壓會增加潛變速率，試片破裂的時間會縮短。經氧化之試片在氮氣下，進行潛變試驗顯示因在氧化時，增加破裂之生成速率

表 8. 氧化物之潛變和自行擴散資料 (84)。

Oxide	Temperature range, °C	Atmosphere	Stress range, MN/m²	Q_e , kcal/mole	n	Diffusing element	Q_e , kcal/mole	D_e , cm²/sec
CeO	767-1262	O₂	—	—	—	O	74	—
CeO _{1-x} O	1350-1450	Air/He	0.62-2.5	92.5-39	2.2-1.2	—	—	—
Co _{1-x} O	800-1350	O₂	—	—	—	Co	34.5	2.15×10^{-3}
CoO	1175-1560	0.21 atm O₂	—	—	—	O	95	50
Co _{1-x} O	1000-1200	A/O₂	5.8-11.6	87-103	7.1	—	—	—
	925-1250	A/O₂	2.76-37	76-60	6.5	—	—	—
	925-1050	$10^{-2} \rightarrow 1$ atm O₂	27.6-38	46	2.3	—	—	—
FeO	700-1000	H₂/H₂O	—	—	—	Fe	29.7	0.118
Fe _{1-x} O	1000-1300	CO/CO₂	2.1-17.5	78	4.2	—	—	—
TiO ₂	900-1300	Air	—	—	—	Ti	61.4	6.4×10^{-3}
TiO _{2-x}	710-1300	10^{-3} -760 Torr	—	—	—	O	60	2.0×10^{-3}
TiO _{2+x}	830-1030	Air	23-82	67	1.9	—	—	—
	815-1030	10^{-3} Torr	13.8-58	40	1.5	—	—	—
TiO _{2+x}	1103-1225	O₂	37-49.5	115-162	8	—	—	—
	1103-1225	N₂	37-49.5	135-179	—	—	—	—
UO _{2+x}	1350-1650	CO/CO₂	—	—	—	U	81-105	$1.1-2.0 \times 10^{-3}$
UO ₂	780-1250	H₂/A	—	—	—	O	59.3	0.26
UO _{2+x}	1100-1400	CO/CO₂	17-96	57.5-13.5	17-7	—	—	—
	1100	CO/CO₂	41-170	90	4	—	—	—
	1100-1400	CO/CO₂	13.8-89.5	—	1	—	—	—
Fe ₂ O ₃ ·	1000	O₂ various pressures	1-100	~ 100	2.5-1	Fe	112	—
						O	78	—



(A)



(B)

圖 16. Fe - 28% Cr 合金於 1000 °C 下經 1000 小時氧化後之锈皮橫截面⁽⁹⁾。 (A) 顯示不連續的階梯發生於合金和锈皮界面，亦恰為底材晶粒界處。(B) 顯示沿著試片邊緣角落產生變形。

，導致降低潛變壽命。McLaverty⁽⁸³⁾ 利用拉伸試驗經氧化和未氧化之鎳試片，證實前者之延性降低很多，而最大抗拉強度增加。

4. 鎹皮和底材金屬分離

在恒溫氧化下，一般不會經由單純的鎹皮和底材分離來消除應力，除非試片為有曲率之表面或發生於有試片形狀效應之邊緣或角落。恒溫氧化下，可藉著鎹皮的破裂，和底材的分離或底材鎹皮產生變形來緩衝成長應力。大部份之氧化系統中，鎹皮和底材界面的剪強度 (Shear Strength) 要比氧化物或金屬本身的強度低，因此此種分離很容易發生，分離後，若鎹皮可塑性差，則會造成破裂或剝落。

五、結 言：

成長應力的發生主要來自氧化物對其原金屬之體積比，疊晶生長效應，金屬和氧化物的改變，空孔在底材和鎹皮內的沈積，金屬表面和內層的不均勻性和氧化物在鎹皮內生成等，另外試片表面形狀亦嚴重影響應力的生成。

在物件上生成的表面鎹皮，亦經常受到熱應力和外來機械應力的衝擊，假使鎹皮要保持其保護性，則必須要能忍受這彈性應力或在鎹皮或底材發生塑性變形。鎹皮變形之機構如前

所述，大部份的氧化物的獨立滑動系不超過 5 個，以供變形所需，因此簡單的滑動不是主要的變形機構；而在恒溫氧化下，決定表面氧化物之高溫變形的程度以差排爬升被認為是最重的因素，但此潛變機構迄今仍不清楚，或許需在氧化物之潛變行為上作更進一步研究。在熱循環中，由於錫皮和底材之熱膨脹係數不同，表面應力將急速生成，此應力不易經簡單的滑動來消除，而經由潛變亦受到限制，因時間太短，因此耐熱材料之錫皮是否能忍受此種應力是必須加以考慮的。

利用一般的整體氧化物 (Bulk Oxide) 的特性去評估在金屬上生成之表面氧化物是不太適當的，因其牽涉到氧化物和底材間的特性。另外物件在使用中時有產生應力或受到機械應力，因此表面氧化物之可塑性就變得很重要，部份此方面之主要研究結果已被輯錄於兩本書上^(85 86)，但仍有許多待研究之處。

環境中的污染物對表面氧化物破裂 (Failure) 的影響已逐漸被重視，但和氧化應力生成和消除的關係甚少被考慮，因此增加表面氧化物的機械和抗蝕性質以減少污染物的沖蝕和侵蝕效應是必須加以考慮的。

有關錫皮的黏附性，空孔的成因和量測氧化應力的原理和方法，將另文述之。

參考文獻

1. N. B. Pilling and R. E. Bedworth, J. Inst. Metals, 29 (1923) 529.
2. O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys" (2nd Ed.), Butterworths, London (1965).
3. R. F. Tylecote, J. Iron Steel Inst., 196 (1960) 380.
4. Handbook of Physics and Chemistry, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (1959).
5. D. R. Holmes and R. T. Pascoe, Werkstoffe U. Korrosion, 23 (1972) 859.
6. P. Hancock and R. C. Hurst, "The Mechanical Properties and Breakdown of Surface Oxide Films at Elevated Temperatures", in "Advances in Corrosion Science and Technology vol. 4", Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, New York, (1974) 1.
7. R. F. Tylecote and W. K. Appleby, Werkstoffe U. Korrosion, 10 (1972) 855.
8. D. Bruce and P. Hancock, J. Inst. Metals, 97 (1969) 140, 148
9. F. I. Wei unpublished work.
10. J. Oudar, "Physics and Chemistry of Surfaces", Blakie, Glasgow, (1975).
11. K. R. Lawless and A. T. Gwathmey, Acta Metallurgy, 4 (1956) 153.
12. B. Borie, C. J. Sparks and J. V. Cathcart, ibid., 10 (1962) 691.
13. J. V. Cathcart, J. E. Epperson and G. F. Peterson, ibid, 10 (1962) 699.
14. H. M. Flower and P. R. Swann, ibid., 22 (1974) 1339.
15. A. Norin, Oxidation of Metals, 9 (1975) 259.
16. J. Stringer, Corrosion Science, 10 (1970) 513.
17. G. C. Wood, Oxidation of Metals, 2 (1970) 11
18. O. Richmond, W. C. Leslie and H. A. Wriedt, Trans. ASM, 57 (1964) 294.
19. W. K. Appleby and R. F. Tylecote, Corrosion Science, 10 (1970) 325.
20. L. Czerski and F. Franik, Arch Huntnw, 3 (1955) 43
21. V. R. Howes and C. N. Richardson, Corrosion Science, 9 (1969) 385
22. N. Birks and H. Rickert, J. Inst. Metals, 91 (1962-63) 308.
23. T. Shiraiwa and F. Matsuno, 住 金屬 19 (1967) 33.
24. 富永治朗、脇本欣也、森俊道、村上雅昭 和吉村隆文，製鐵研究，303 (1980) 13603.
25. R. E. Pawel, J. V. Cathcart and J. J. Campbell, J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 551.

26. R. E. Pawel and J. J. Campbell, *Acta Metallurgy*, 14 (1966) 1827
27. R. E. Pawel and J. J. Campbell, *J. Electrochem Soc.*, 116 (1969) 828.
28. P. S. Dobson and R. E. Smallman, *Proc. Roy Soc.*, A293 (1966) 423
29. W. K. Appleby and R. F. Tylecote, *Corrosion Science*, 10 (1970) 325.
30. R. Hales and A. C. Hill, *ibid.*, 12 (1972) 843
31. W. Jaenicke, S. Leistikow and A. Stadler, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 1031.
32. S. Taniguchi, *Trans. ISIJ*, 25 (1985) 3.
33. B. W. Dunnington, F. H. Beck and M. G. Fontana, *Corrosion*, 8 (1952) 2t.
34. R. F. Tylecote and T. E. Mitchell, *J. Iron Steel Inst.*, 196 (1960) 445
35. D. L. Douglass, *Oxidation of Metals*, 1 (1969) 127.
36. V. R. Howes, *Corrosion Science*, 8 (1968) 729.
37. V. R. Howes, *ibid.*, 10 (1970) 99.
38. B. Cox, *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 24.
39. D. G. Barnes, J. M. Calvert, K. A. Hay and D. G. Lees, *Phil. Mag.*, 28 (1973) 1303.
40. K. P. Lillerud and P. Kofstad, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 2397.
41. R. Francis and C. G. Lees, *Corrosion Science*, 16 (1976) 847
42. A. Bruckman, R. Emmerich and S. Mrowec, *Oxidation of Metals*, 5 (1972) 137.
43. D. G. Lees and J. M. Calvert, *Corrosion Science*, 16 (1976) 767.
44. L. Czerski and F. Franik, *Arch Hutnw*, 3 (1955) 43.
45. N. F. Rhines and J. S. Wolf, *Met. Trans.*, 1 (1970) 1701.
46. A. Atkinson, R. I. Tayler and P. D. Goode, *Oxidation of Metals*, 13 (1979)
47. H. S. Hsu, *Sc. D Thesis*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, (1982).
48. T. E. Mitchell, D. A. Voss and E. P. Butler, *J. of Materials Science*, 17 (1982) 1825.
49. F. Gesmundo and F. Viani, *Corrosion Science*, 18 (1978) 217, 231
50. J. Romanski, *ibid.*, 8 (1968) 67.
51. H. H. Uhlig, *Forum on Corrosion Research*, U. S. Office of Naval Research, Washington D. C., (November 9, 1949)
52. D. Bruce and P. Hancock, *J. Iron Steel Inst.*, 36 (1970) 1021.
53. P. Hancock and R. Fletcher, *Metallurgie*, 6 (1966) 1.
54. 魏豐義, *技術與訓練*, 9 (1984) 45
55. J. Stringer, *J. Less Common Metals*, 16 (1968) 55.
56. J. S. Sheasby, "The Oxidation of Nb in the Temperature Range 350-600°C" in AGARD Conference, "Reactions between Gases and Solids", Proc. No. 52, October, (1969).
57. M. Davies, R. C. Hurst and P. Hancock, unpublished work.
58. R. F. Tylecote, *J. Iron Steel Inst.*, 196 (1960) 136.
59. G. D. Oxx, *Prod. Eng.*, (1968) 61
60. D. L. Douglass, *J. Less Common Metals*, 5 (1963) 151
61. J. Com-Nougue, F. Morin, G. Berger, and P. Lacombe, *Werkstoff U. Korrosion*, 9 (1972) 779.
62. J. A. Sartell, R. J. Stokes, S. H. Bendel, T. L. Johnson and C. H. Li, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 215 (1959) 420.
63. C. S. Tedmon, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 788.
64. N. Birks and G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Edward Arnold Ltd., London, (1983) 122
65. J. C. Grosskrevtz and M. B.

- McNeil, J. Appl. Phys., 40 (1969)
355.
66. C. Edeleanu and T. J. Law, Phil. Mag., 7 (1962) 573
67. R. L. Coble, J. Appl. Phys., 34 (1963) 1679.
68. C. W. Groves, Proc. Brit. Ceram. Soc., 15 (1970) 103.
69. J. B. Wachtman and D. G. Lam, J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966) 355.
70. M. A. Adams and G. T. Murray., J. Appl Phys., 33 (1962) 2126.
71. J. H. Hensler and G. V. Cullen, J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967) 584.
72. J. Stringer, Corrosion Science, 10 (1970) 513.
73. D. L. Douglass, "Exfoliation and the Mechanical Behaviour of Scales", Paper to ASM Seminar Oxidation of Metals and Alloys, Cleveland, Ohio, October (1970).
74. F. R. N. Nabarro, Report of a Conference on the Strength of Solids, Phys. Soc., London, (1948) 75.
75. C. Herring, J. Appl. Phys., 21 (1950) 437.
76. A. E. Paladino and R. L. Coble, J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963) 133
77. Y. Oishi and W. D. Kingery, J. Chem. Phys., 33 (1960) 480.
78. B. Ilschner, B. Reppich and E. Riecke, Disc. Faraday Soc., 38 (1964) 243.
79. W. M. Hirthe and J. O. Brittain, J. Am. Ceram. Soc., 46 (1963) 411.
80. W. J. Moore, J. Chem. Phys. Sco., 21 (1953) 1117.
81. J. D. Noden, C. J. Knights and M. W. Thomas, Brit. Corr. J., 3 (1968) 47.
82. R. R. Hough and R. Rolls., Metal Sci., J., 5 (1971) 206.
83. P. Hancock., J. Sheffield Univ. Met. Soc., 12 (1973) 1
84. G. Vagnard and J. Washburn, J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 88.
85. J. V. Cathcart, "Stress Effects and the Oxidation of Metals", the Metallurgical Society of AIME, New York, (1975).
86. V. Guttnann and M. Merz, "Corrosion and Mechanical Stress at High Temperature", Applied Science Publishers Ltd., London, (1981).