

活性元素及其氧化物添加對合金抗高溫氧化之效應

魏豐義* 論述

一、前言

近年來國內之熱交換器、加熱爐、引擎、排氣裝置等使用量急驟增加，更由於要發展國防工業，使得抗高溫腐蝕、氧化之鋼材或合金使用量增加。另外為提高熱的效率，因而須提高其操作溫度，要求增加其使用時間，因此必須提高合金材料之高溫機械強度、耐熱疲勞性及耐高溫腐蝕、氧化性，尤其是在急冷、急熱之長期間返復操作條件下要能使用。

耐熱合金中添加稀土元素及其氧化物對其高溫性質有顯著改善之效果早為人所熟知，尤其是抗高溫氧化之性質，而本文就目前已知之抗高溫氧化之機構及效應作一說明。

二、本文

1. 銹皮的生成反應

活性元素的添加會促進選擇性氧化(Selective Oxidation)，此些會生成保護性銹皮的元素，如Cr、Al，因而加速生成連續的保護性銹皮，此現象在生成 Cr_2O_3 的時候尤為明顯⁽¹⁾，因此使得添加Cr含量可以降低^(2,3)。

Stringer等人⁽⁴⁾認為活性元素會優先氧化於合金表面，作為氧化物成核之位置，減少了核之間的距離，同時使得氧化物的晶粒變小；另外，Wright等人⁽⁵⁾即認為添加活性元素或其氧化物均有細化合金之效應，使得合金中的Cr，能經由晶界擴散至表面，加速生成連續的 Cr_2O_3 層。然而經由許多研究者的觀察，發現活性元素氧化物的添加於初期生成保護性銹層的有利效應要比加活性元素明顯，而於後期即近於相同，主要是初期，活性元素仍要先被氧化，才能成為成核位置⁽¹⁾。

上述的效應對生成 Al_2O_3 較不明顯，此可能

是在生成 Al_2O_3 合金均需添加Cr來幫助 Al_2O_3 之生成所致⁽¹⁾。

對於銹皮成長速率減低的效應，迄今被發現的，主要也是在 Cr_2O_3 生成的合金上，其中有三個機構被用來解釋⁽¹⁾，(1)Doping效應，(2)生成部份或全部之銹皮障礙層，(3)擴散捷徑模式。

在1200°C時，P型之 Cr_2O_3 會因Th或Ce等佔據 Cr_2O_3 之晶格，減少了Interstitial Cr的濃度，使其成為n型，而降低了Cr的向外擴散⁽⁶⁾。但一般在低於1200°C下， Cr_2O_3 仍為P型⁽⁷⁾、⁽⁸⁾，因此添加不同價數的氧化物， ThO_2 ， Y_2O_3 ， La_2O_3 和 Li_2O 等，則很難以Doping effect來解釋，另外Michels⁽⁹⁾則指出增進抗氧化性是因添加此些元素的氧化物，使得Cr在氧化銹皮內之傳送速率降低，主要是此外來離子會佔據氧化物內陽離子之空孔，使得缺陷密度降低。可是一般稀有金屬之離子半徑要比Cr者大，故如何進行有待商榷。

有關生成障礙層，Giggins和Pettit⁽¹⁰⁾則建議 Cr_2O_3 最初是藉著Cr向外擴散和活性元素氧化物在合金與 Cr_2O_3 界面的聚集，使得Cr的擴散受阻，進而使 Cr_2O_3 分離，氧則繼續向內擴散生成氧化物，但此現象迄今未被觀察到。然而Wei⁽¹¹⁾卻發現在內部晶界氧化物和外層 Cr_2O_3 銹皮的交界，以及合金內的晶界存有富含Y或Gd的氧化物，而晶界一向為擴散之捷徑，此些氧化物有可能阻礙了陽離子向外擴散，降低了 Cr_2O_3 銹皮之生成速率。如圖1所示。

在擴散捷徑模式上，以 Y_2O_3 為例，其為-n型氧化物⁽¹²⁾，而 Cr_2O_3 是-P型氧化物，且Cr離子的擴散被相信是經由陽離子空孔⁽¹³⁾、⁽¹⁴⁾，也可能經氧化物晶界⁽⁴⁾，因此若 Y_2O_3 存於 Cr_2O_3 可能會降低Cr離子擴散的有效截面積⁽¹⁵⁾，當然它不能被期望會抑制氧離子的向內擴散。Park

* 中鋼公司鋼鋁研究發展處

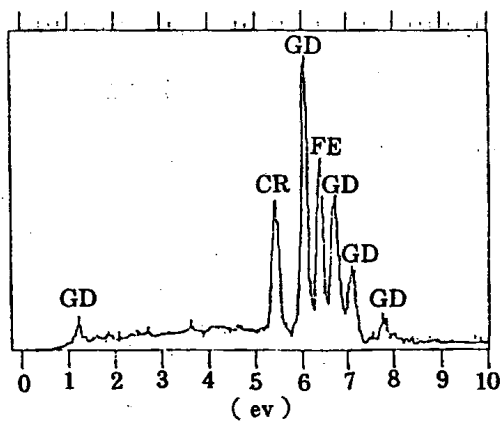
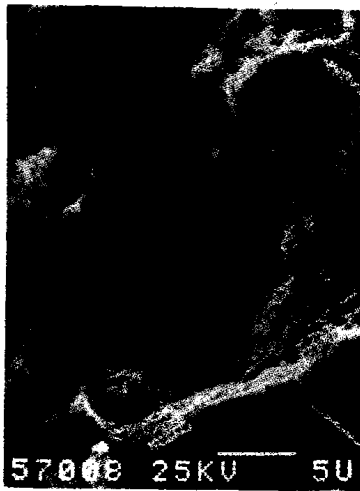


圖 1 Fe-27%Cr-1.26%Gd於1000°C之氧氣中氧化100小時後，破断面金相及內部晶界氧化物X—光能譜分析圖。

等人⁽¹⁶⁾發現添加 Y_2O_3 於 Cr_2O_3 中，對晶格和差排之擴散沒有效應，但卻提高了陽離子在晶界之擴散速率，雖然陰離子之擴散速率仍較陽離子者快。Nagai⁽¹⁷⁾則發現添加 NiO 和稀有金屬元素於 10^{-3} Pa 氧分壓下會使 Cr_2O_3 由 P 型變成 n 型，此說明了改善抗氧化性是由降低陽離子在 Cr_2O_3 銹皮之擴散速率所致。Stringer 等人⁽⁴⁾則認為

Cr_2O_3 的生長，最初是藉由 Cr 沿著氧化物的差排向外擴散，而若有活性元素的氧化物存於 Cr_2O_3 時，會使此路徑密度降低，接著 Cr_2O_3 的成長，則藉由氧沿著氧化物晶界向內擴散來生成 Cr_2O_3 。

另外，Tsuji⁽¹⁸⁾發現 Y 會在經氧化之 Fe-24

%Cr-0.87%Y 的氧化物橫截面不均的分佈。Punni⁽¹⁵⁾也指出 Y 存於經 Y 深植處理之 Ni-20%Cr 的銹皮中；但 King 等人⁽¹⁹⁾未發現有 Y 在 Fe-24%Cr-0.87%Y 的內層銹皮上。Wei⁽¹¹⁾則發現在 Fe-27%Cr-1.26%Gd 和 Fe-28%Cr-0.8%Y 上，生成之 Cr_2O_3 的晶粒比在 Fe-28%Cr 上者小，且沒有空孔於銹皮／合金界面生成，因此認為外層的氧化物含有少量的 Y_2O_3 或 Gd_2O_3 ，而銹皮的成長主要是在銹皮／合金界面上生成。相似的結果，亦為 Tsuzi⁽¹⁸⁾以 Pt marker 進行氧化 Fe-24%Cr-0.87%Y 所證實。

2. 銹皮與合金的黏附

由於添加活性元素或其氧化物於合金內，經氧化後，往往可發現銹皮和合金擁有良好的黏附性，其原因和機構可分為(1)增強銹皮的塑性，(2)漸次密封機構，(3)改變銹皮生長的過程，(4)化學的鍵結，(5)空孔沈積模式，(6)氧化物栓住效應 (Oxide pegging)⁽¹¹⁾來說明。

(1) 增強銹皮的塑性

許多研究者均認為活性元素，如：Y，能增進 Al_2O_3 銹皮對合金的黏附，是使 Al_2O_3 更易於變形，即容許釋放出成長和熱應力⁽²⁰⁻²²⁾。晶界的滑移被認為是銹皮變形主要機構，因此細的氧化物晶粒將比粗晶粒更易以晶界滑移來調節成長和熱應力⁽²²⁾。Wei⁽¹¹⁾即發現在含活性元素的合金生成之氧化物晶粒要比未含者細很多，而經由成長和熱應力並未造成銹皮的破裂、剝落和生成凸起銹皮。Kuenzly 和 Douglass⁽²³⁾則認為添加 Y 會使氧化物的晶界存有 Y_2O_3 ，抑制其塑性變形能力，但他們未說明其氧化物晶粒大小的變化。另外，King 等人⁽²⁴⁾發現 Y_2O_3 添加於燒結之 Cr_2O_3 ，並未能增進其塑性變形能力。

(2) 漸次密封機構

此一機構主要是認為在合金和表面銹皮間存有一中間氧化物層，其熱脹冷縮係數亦介於此兩者之間。King 等人⁽²⁵⁾以 TEM 觀察發現在 Fe-24%Cr-0.06和0.87%Y 均存有三層氧化物，內層為細小之四方對稱晶粒，外層為柱狀晶，中間層的晶粒為兩者的混合。但 Wei⁽¹¹⁾發現在 Fe-27%Cr-1.26%Gd 之氧化物，內層為柱狀晶，外層為粒狀晶 (圖 1 所示)。因此若於合金和外層

銹皮間之氧化物為柱狀，應難有調節應力的作用。

(3)改變銹皮生長過程

一般而言， Cr_2O_3 的生長，主要是靠鉻離子向外擴散而於銹皮／大氣界面生成 Cr_2O_3 ，因而會導致帶正電的空孔向內擴散，沈積於銹皮和合金的界面，而失去良好的黏附。依據前面所述，添加活性元素或其氧化物會使陰離子擴散速率提高，即銹皮的生成主要會經氧向內擴散而於銹皮／合金界面生成，此時將不會有上述之空孔沈積，但銹皮生成會使體積膨脹，而使成長應力增加⁽²⁶⁾，此點是難以此機構說明的。

(4)化學的鍵結

此一機構主要源自良好的吸附應存有原子態的鍵結。因此添加活性元素可能藉著直接改進了銹皮／合金的化學鍵結或經由晶粒的大小、氧化物或合金的優生方位(Texture)來增強疊晶的密合⁽²⁷⁻²⁹⁾。支持此一說法者，包括以理論計算可以預測在合金表面， Al_2O_3 對Y原子有強的鍵結⁽³⁰⁾。因此銹皮的分離會含有破壞Y-O鍵，則Y將偏析至界面來改進黏附性。同時經由氧化物與金屬的磨擦和氧化物與液態金屬的浸濕實驗均顯示 Al_2O_3 的黏附會隨著金屬氧化物的生成自由能 $(-\Delta G_f)$ 的增加而改進⁽²⁹⁾。而活性元素之一 ΔG_f 剛好有此一較大的值^(31,32)。

然而增強化學鍵結的機構卻不能應用於所有的氧化系統。在添加 Al_2O_3 於生成 Cr_2O_3 的合金中，可發現改善了銹皮的黏附^(9,31)，可是從熱力學上看不出在 Al_2O_3 - Cr_2O_3 固溶體上有何明顯之改變⁽¹⁾。同時在添加 Al_2O_3 於Fe-25%Cr-4%Al之生成 Al_2O_3 的合金上，亦有增加銹皮之黏附⁽²²⁾，但卻無法以此機構解釋。另外在Fe-Ni-Cr-Al-Y中，於銹皮合金界面存有低含量的Y，在提高Y添加量時，也未能增進銹皮的黏附⁽³³⁾；同時在MA 956合金中，亦未能發現Y在銹皮／合金界面。當然，此種鍵結可能由活性元素在界面產生單層的偏析來增強，它可於低活性元素含量時即能完此一偏析現象，而言實際上卻難量測。

(5)空孔沈積模式

許多研究證實於添加活性元素或其氧化物之合金，於銹皮／合金界面不再存有孔洞，因此被

認為此等生成之氧化物可為空孔沈積處；當然此一解釋主要適用於銹皮生長是靠陽離子的移動，以及孔洞的生成是藉著Kirkendall effect的狀況⁽²³⁾。Tsuzi⁽¹⁸⁾即發表了空孔經由擴散至Fe-24%Cr-0.87%Y合金之內部氧化物周圍沈積的模式，同時發現Y存於經氧化之底材的空孔中央。King等人⁽¹⁹⁾也發現聚集的 Y_2O_3 粒子為一些孔洞所包圍。

Wei⁽¹¹⁾發現在氧化後之Fe-27%Cr-1.26%Gd和Fe-28%Cr-0.8%Y之破斷橫截面上存有許多小孔洞在晶粒界，而被孔洞包圍的正是富含Gd或Y的氧化物，利用TEM觀察，亦獲得如同Tsuzi和King等人的結果，而在銹皮／合金界面均未發現空孔。但在1000°C，1000小時氧化，可發現內部氧化物已在整個試片生成，同時孔洞存於銹皮，銹皮／合金界面和合金底材內，如圖2所示。這可說是因空孔沈積已過飽和所致，此更說明了空孔沈積的機構。Allam等人⁽³⁴⁾亦指出添加0.05%的Y或Hf於Co-10%Cr-11%Al合金，足以完全消除孔洞，但添加量減少，且在1200°C下，氧化1000小時，孔洞會再次出現，此應與上述空孔沈積過飽和之說法一致。相同的，Wood和Benstead⁽³⁵⁾在1200°C和1300°C氧化含Y之Fe-28%Cr，亦有空孔發生，故不認定空孔沈積機構，但此現象應可解釋為在較高溫下，銹皮生長較快，產生空孔的速率較快(如：Kirkendall vacancy flux)，而內部氧化生成富含Y氧化物或 Y_2O_3 的速率受限於氧的供給，故不足

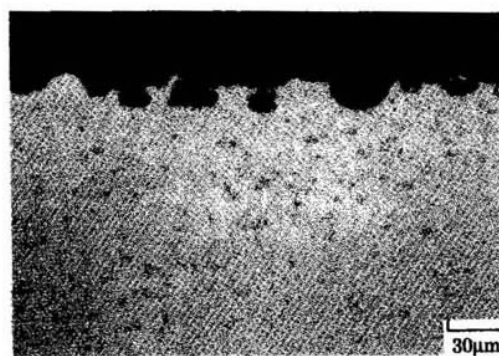


圖2 Fe-27%Cr-0.8%Y於1000°C之氧氣中氧化1000小時後，孔洞於銹皮、銹皮／合金界面和合金內生成之金相

供為空孔沈積之用所致。另外，在添加 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 於 Ni-20%Cr 之合金，即無法產生銹皮黏附良好的現象^(20,31)，作者認為此可能主要是與粉末製作的製程有關，或是 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 不是特別良好的空孔沈積處，因迄今未有內部氧化之 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 的周圍有空孔存在的報導。

前面已提及 Cr_2O_3 的生成在添加活性元素或其氧化物合金中，主要是以氧向內擴散來控制，因此空孔的來源主要為 Kirkendall effect。在銹皮成長速率低時，此空孔的 flux 也低。另外，Tsuzi⁽¹⁸⁾ 亦解釋了經由 Fe-Y 的化合物與氧作用，以及 Kirkendall effect 來解釋空孔的來源，當然於氧化初期， Cr_2O_3 ， Fe_2O_3 ， Y_2O_3 等的生成也會有空孔向內擴散的現象。

(6) 氧化物栓住效應

由於活性元素的內部氧化物深入合金底材，並與外面之銹皮相連接產生機械式的栓住效應，為許多研究者認為可增進銹皮黏附底材的機構。先期的研究者認為此有栓住效應之氧化物含有活元素化物，或亦含銹皮之主要氧化物。然而 Allam 等人⁽²⁴⁾ 指出在生成 Al_2O_3 銹皮的合金，其主要為 Al_2O_3 ，且向內沿著活性元素氧化物和合金底材的界面生長。

然而栓住效應尚亦未能為所有人所接受，Wood 等人⁽²⁵⁾ 和 Stott 等人⁽²⁶⁾ 發現 Ni-15%Cr-1%Al 和 Ni-29%Cr-1%Al 生成之內部氧化物提供了栓住效應，但在冷卻中，銹皮卻仍然剝落；相似的情形亦為其他人所發現。另外，Felten⁽³¹⁾ 指出微細的內部氧化物應無法有栓住的作用。Wei⁽¹¹⁾ 利用深入侵蝕 (Deep etching) 的技術去觀察三度空間的金相，結果顯示沿晶內部氧化物會生成網狀，而與外面銹皮和內部氧化物相連，而且這些氧化物均不是纖維狀，故能當成是外層銹皮的根，如圖 3 所示，應具有栓住的效應。

三、結 論

活性元素和其氧化物的添加對合金高溫氧化行為的效應將可能包含了數種機構，許多機構可能只適用於某些狀況下，然而依據前人的實驗證據，及作者本人的看法，下述之機構一般應較能被採用，且亦為主要的機構：

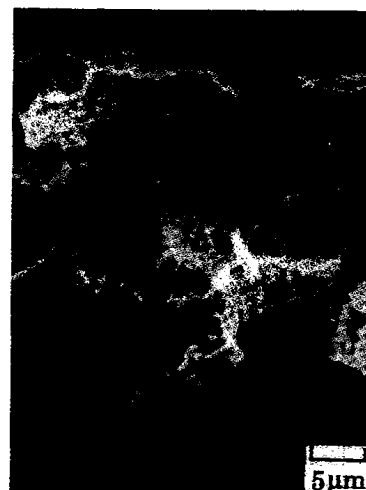


圖 3 Fe-27%Cr-1.26%Gd 於 1000°C 之氧氣中氧化 24 小時後，經深入侵蝕顯現之內部氧化物和外層銹皮金相

1. 活性元素在合金表面生成之氧化物可為銹皮不均質成核的位置，促使保護性銹皮加速的生成。

2. 活性元素或其氧化物在晶界的析出和生成阻礙了陽離子的向外擴散或其有促進陰離子 (O^{2-}) 沿其晶界向內擴散，使銹皮的生長主要發生於銹皮/合金界面。

3. 活性元素產生之內部氧化物會成為空孔的沈積處，且具有栓住外層銹皮的效應，增進銹皮的黏附，尤其於添加稀土金屬元素或其氧化物時，更多次的被證實。

4. 細化合金和銹皮晶粒，可能使產生的應力易為彼此產生的塑性變形所消除。

參考資料

- (1) D. P. Whittle and J. Stringer; Philos. Trans. R. Soc., Vol. A295, 1980, P.309.
- (2) D. P. Whittle, M. E. El-Dahshan and J. Stringer; Corrosion Science, Vol. 17, 1977, P.879
- (3) P. Y. Hou and J. Stringer; Oxidation of Metals, Vol. 29, 1988, P.45.
- (4) J. Stringer, B. A. Wilcox and R. I. Jaffee; ibid., Vol. 5, 1972, P.11.
- (5) I. G. Wright, B. A. Wilcox and R. I. Jaffe; ibid, Vol. 9, 1975, P.275.
- (6) P. Kofstad and A. Z. Hed; Werkstoffe und Korrosion, Vol. 21, 1970, P.894.

- (7) K. Hauffe and J. Block; *Z. Phys. Chem.*, Vol. 198, 1951, P.232.
- (8) W. C. Hagel and A. U. Seyfolt; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 108, 1961, P.1146.
- (9) H. T. Michels; *Metall. Trans.*, Vol. 7A, 1976, P.379.
- (10) G. S. Giggins and F. S. Pettit; *ibid.*, Vol. 2, 1971, P1071.
- (11) F. I. Wei; Ph. D. Thesis, University of Manchester, 1985.
- (12) R. J. Panlener, R. N. Blumenthal and J. E. Garnier; *J. Phys. Solids.*, Vol. 36, 1975, P. 1213.
- (13) G. M. Ecer and G. H. Meier; *Oxidation of Metals*, Vol. 13, 1979, P.159.
- (14) D. Caplan and G. I. Sproule; *ibid.*, Vol. 9, 1975, P.459.
- (15) J. S. Punni; Ph. D. Thesis, University of Manchester, 1983.
- (16) J. H. Park, W. E. King and S. J. Rothman; *J. American Ceramic Soc.*, Vol. 70, No. 12, 1987, P.880.
- (17) H. Nagai; *J. Japan Soc. Powder Metall.*, Vol. 34, No.9., 1987, P.431.
- (18) E. Tsuzi; *Metall. Trans.*, Vol. 11A, 1980, P. 1965.
- (19) W. E. King, N. L. Peterson and J. F. Reddy; 9th International Corrosion Conference, Toronto, 1984, P.28.
- (20) J. E. Antill et. al.; *Corrosion Science*, Vol. 16, 1976, P.729.
- (21) J. M. Francis and J. A. Jutson; *ibid.*, Vol. 8, P.445.
- (22) J. K. Tien and F. S. Pettit; *Metall. Trans.*, Vol. 3, 1972, P.1587.
- (23) J. D. Kuenzly and D. L. Douglass; *Oxidation of Metals*, Vol. 8, 1974, P.139.
- (24) W. E. King, J. H. Park, J. L. Routbort and K. C. Goretta; *ibid.*, Vol. 29, No.3-4, 1988, P.217.
- (25) W. E. King, N. L. Peterson and J. F. Reddy; *Journal De Physique*; 1985, P.C4-423.
- (26) J. Stringer; *Corrosion Science*, Vol. 10, 1970, P.513.
- (27) G. C. Wood; *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 22, 1971, P.491.
- (28) C. A. Barrett, A. S. Khan and C. E. Lowell; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 128, 1981, P.25.
- (29) J. L. Smialek and R. Browning; *Proc. Electrochem Soc.*, Vol. 86, No.2, 1986, P.258.
- (30) A. B. Anderson, S. P. Mehandru and J. L. Smialek; *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 132, 1985, P.1695.
- (31) H. Nagai and M. Okabayashi; *Trans. Japan Inst. Met.*, Vol. 22, 1981, P.101.
- (32) H. Nagai, M. Okabayashi and H. Mitani; *ibid.*, Vol.21, 1980, P.341.
- (33) D. Delaunay and A. M. Huntz; *J. Material Science*, Vol.17, 1982, P.2027.
- (34) I. A. Allam, D. P. Whittle and J. Stringer; *Oxidation of Metals*, ol.12, 1978, P.35.
- (35) G. C. Wood and J. Boustead; *Corrosion Science*, Vol.8, 1968, .719.
- (36) F. H. Stott, G. C. Wood, Y. Shida, D. P. Whittle and B.D. Basteaw, *ibid.*, Vol.21, 1981, P.599.
- (37) E. J. Felten; *J. Electrochem. Soc.*, Vol.108, 1961, P.490.