

金属所解释稀土氧化物影响氧化铝膜热生长的根本原因

高温金属结构材料环境退化的关键因素之一就是氧化, 其是否抗氧化在于能否形成致密、热生长速度慢以及热稳定性高的氧化膜。热生长 Al_2O_3 是典型的保护性氧化物, 人们对 Al_2O_3

生

长型

合金和涂

层的高温氧化行为

进行了大量研究, 并且发现加入少量

的稀土元素 (RE) 或者它们的氧化物 (RE_xO_y)

) 能进一步降低合金和涂层所形成的 Al_2O_3 膜的生长速度, 产生所谓的活性元素效应 (REE)。

REE的解释模型很多。有关影响氧化动力学的REE, 目前有两个较流行的解释模型。一个是由著名金属材料科学家 R.A. Rapp等人提出的“界面毒化模型 (PIM)”, 即氧化过程中金属基材中的稀土元素 (RE) 原子向氧化膜/金属基体界面偏聚, 通过钉扎界面失配位错攀移而抑制氧化膜生长。另一个是“晶界偏聚模型”, 即RE离子在氧化膜晶界偏聚, 阻止了供膜生长的阳 (或阴) 离子“短路”扩散。RE晶界偏聚被TEM

Al_2O_3

晶界动态偏聚, 它在表面与界面之间

的氧势驱动下向表面迁移。热力学上, RE_xO_y 比 Al_2O_3

更稳定, 那么前者氧化时如何产生向界面偏聚的RE离子呢? PIM模型没有专门说明, 而PIM模型认为也是因界面与金属基体内的氧分压差所致。对于这一解释, 中国科学院金属研究所彭晓课题组曾提出质疑, 认为虽然金属基体内的氧分压会稍低于界面 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 的平衡氧分压, 但这降低值不足以导致 RE_xO_y 分解, 提出偏聚于 Al_2O_3

膜晶界的RE离子来自于 RE_xO_y 在膜中的微量溶解, 而 RE_xO_y 渗进膜中与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

内生长有关, 并通过研究 CeO_2 弥散的渗铝涂层的氧化加以验证 (Corros. Sci.,

53(2011)1954), 但这一解释还缺乏有力的证据。

最近, 研究人员进一步用TEM和HREM表征渗铝涂层热生长 Al_2O_3 膜的微观结构并从涂层至膜中追踪Ce, 分析其分布情况、存在形式以及 CeO_2

形貌与结构的演化, 获得以下结果: 1) 涂层中

无单质Ce存在; 2) Al_2O_3

膜由外生长的g相和内生长的a相组成 (图1); 3) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 内生长导致 CeO_2

弥散颗粒进入膜中并微量溶解产

生 Ce^{4+} , 后者易在晶界偏聚 (图2); 4) Ce^{4+} 沿 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

晶界 (其过程中吸收电子转化为 Ce^{3+}) 以及g- Al_2O_3

孪晶界 (图1) 向外扩散, 在表层沿孪晶界析出 Ce_2O_3 (图3)。据此, 提出了 CeO_2

影响氧化的REE模型 (图4), 它解释了 RE_xO_y 产生偏聚于 Al_2O_3

膜晶界的RE离子的原因。对于单质RE加入合金或涂层的情况, 由于RE因固溶度低而会析出富RE颗粒, 后者易氧化 (因RE与O的亲合力大) 形成 RE_xO_y

颗粒, 因此, 该模型还有望可解释RE产生相关REE的本质原因。相关工作已在《科学报告》(Sci. Rep. 6, 29593, 2016; doi: 10.1038/srep29593)在线发表。

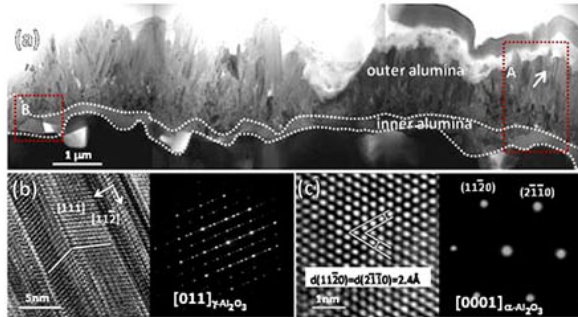


图1 渗铝涂层热生长 Al_2O_3 膜由外层 ϵ 相和内层 α 相组成。 ϵ 相中有层状孪晶。

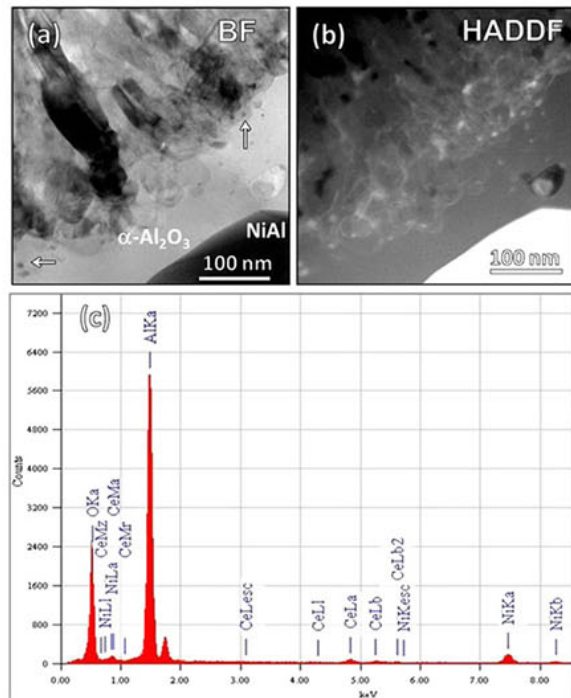


图2 STEM BF像及相应HADDF像和EDS分析表明 CeO_2 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 内部分溶解产生并偏聚于晶界的 Ce^{4+}

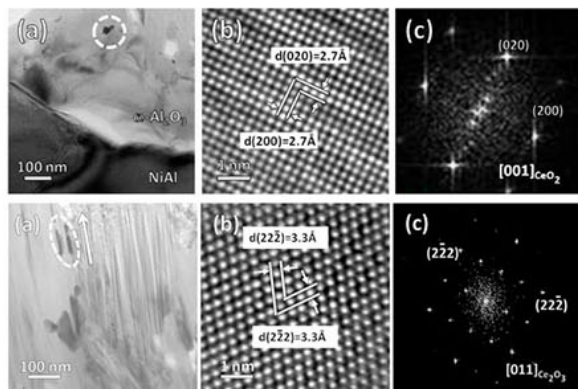


图3 HRTEM显示 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中出现 CaF_2 型fcc结构的 CeO_2 （同涂层弥散颗粒）而 $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中为 $(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{O}_3$ 型bcc结构的 Ce_2O_3 ，证实 1) Ce^{4+} 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （n型半导体）内的电子转为 Ce^{3+} ，2) 向外迁移的 Ce^{3+} 在表层通过反应 $2\text{Ce}^{3+} + 3\text{O}_2 + 3\text{V}_\text{O}^{2+} + 3\text{V}_\text{O}^{3+} = \text{Ce}_2\text{O}_3$ 析出 Ce_2O_3

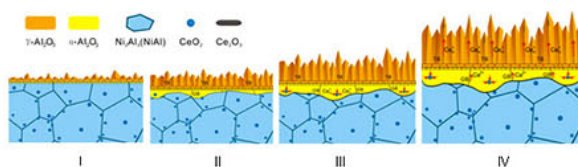


图4 涂层中弥散 CeO_2 产生REE的演化过程：从被内生长 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 扫过到在 $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表层以 Ce_2O_3 析出

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/96878.html>