

原子结合能测量法研究稀土氧化物 对 α -Al₂O₃ 膜氧化动力学的影响^①

马信清 彭 晓 李美栓 陈全芳 李铁藩

(腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要 在 1100 °C 恒温氧化条件下, 研究了稀土氧化物 CeO₂, Gd₂O₃ 对 NiAl 基形成的 α -Al₂O₃ 膜的生长速率及其粘附性等氧化动力学参数的影响, 并在此基础上采用 SIMS 测量二次离子流强度与阻止电压曲线方法, 研究了 Al₂O₃ 膜内及 Al₂O₃/NiAl 基界面处 Al、Ni 原子间结合能的变化规律。实验结果表明, 稀土氧化物存在于氧化膜的晶界等处, 具有促进氧化膜的晶粒间“微烧结”作用而提高了原子间的结合能。同时, 还从稀土氧化物的化学性质出发, 研究了稀土氧化物种类对氧化动力学产生不同影响的作用机制。

关键词 稀土氧化物 α -Al₂O₃ 膜 氧化动力学 原子结合能

人们在研究了稀土及其氧化物对高温合金等的氧化行为的影响基础上, 提出了多种稀土作用机制^[1], 但仍然存在一定的争议, 归纳起来主要表现在两个方面: (1) 稀土对氧化膜生长速率的影响。多数研究者认为稀土可明显降低 Cr₂O₃ 膜的氧化速率, 而且其改善效果同稀土的种类有关^[2]。而对 Al₂O₃ 膜的研究较少, 且结果不一^[3]。(2) 稀土对氧化膜粘附性影响。稀土改善氧化膜粘附性的效果十分显著, 但有关的机制尚不清楚。常提及的“钉扎效应”, 在氧化膜/基体界面平滑时, 将难以得到圆满的解释。因此, 有必要从稀土元素化学性质与氧化膜微观结构等多角度, 对 Al₂O₃ 膜的氧化动力学规律加以研究, 提出相应的微观机制。

1 实验方法

采用 M38G 型镍基高温合金做基材, 其化学成分为 (%): 0.17C-15.94 Cr-8.51 Co-4.04 Al-3.71 Ti-2.66 W-1.86 Mo-1.77 Ta-0.67

Nb-0.013 B-Ni。试样尺寸为 20mm×10mm×3 mm, 表面用 400# 砂纸磨光, 并在丙酮中用超声波清洗。采用复合技术, 在上述试样表面制备含弥散 CeO₂ 质点的 NiAl-CeO₂ 及含弥散 Gd₂O₃ 质点的 NiAl-Gd₂O₃ 两种复合 NiAl 基涂层^[4]。CeO₂, Gd₂O₃ 的含量用化学分析方法测定。本实验中选取二者的含量相近, 分别为 (%): 1.0CeO₂, 0.92Gd₂O₃, 其粒径均小于 3 μ m。为进行对比, 同时还制备了不含稀土氧化物纯 NiAl 涂层。在空气中测定了 1100 °C 恒温氧化动力学曲线及 1100 °C/10h+室温/10min 条件下的循环氧化动力学曲线。

原子结合能的测量原理为: 当具有一定能量的一次离子将试样表层粒子溅射出来时, 将其中具有动能的二次正离子导入质谱计, 根据能量守恒原理: $E_p = E_k + E_B + E_0$, E_p , E_k , E_B , 和 E_0 分别为一次离子束能量, 二次离子动能, 原子间结合能和其他损失能量。在一次离子能量稳定时, 由材料的内外因条件改变引起的结合能变化为: $\Delta E_B = -\Delta E_k$ 。 ΔE_k 增加则

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1994-05-31; 修回日期: 1994-07-25

ΔE_B 降低; 反之 ΔE_B 增高。

在 LT-1A 型 SIMS 谱仪上进行原子结合能测量。实验条件为: 一次束离子源为 Ar^+ , 其高压 890 V, 强度 $5 \times 10^{-8} A$, 束斑直径 100 μm 。实验中首先测定 Al 的二次离子流强度 I 与阻止电压 V_R 的变化曲线, 然后将高压处的直线段外推至 V_R 轴, 得到 $I = 0$ 时的截止电压 V_R^* , 由 $\Delta E_k = eV_R^*$, 得到 ΔE_B 值。当曲线斜率变化较大而 V_R^* 难以确定时, 可用斜率段 $I-V_R$ 曲线积分表征 ΔE_k 相对值^[5]。

SIMS 实验中首先测定 Al_2O_3 膜中 Al 元素的深度分布曲线, 以溅射时间标定氧化膜的厚度和氧化膜/基体界面位置。然后在试样表面重新选区, 按表面 \rightarrow 内层 \rightarrow 界面的次序依次测量 $I-V_R$ 曲线。在界面附近增加测量点数, 并根据直线段斜率的变化规律进一步确定界面位置, 同时测定 Al, Ni 的 $I-V_R$ 曲线。此外, 还测定了稀土在 Al_2O_3 膜内的分布。

2 实验结果

试样在 1 100 $^{\circ}C$ 氧化条件下的动力学曲线见图 1。图 1(a) 的恒温氧化动力学曲线表明, 添加稀土氧化物后, 氧化速率明显降低, 而且添加 Gd_2O_3 较 CeO_2 的改善效果更加显著。图 1(b) 中氧化膜剥落量与时间曲线进一步表明:

添加稀土后不仅氧化膜的剥落明显减少, 而且发生剥落的时间也延迟, 其中 Gd_2O_3 的增强氧化膜抗剥落能力优于 CeO_2 。

图 2 为 1 100 $^{\circ}C$ 恒温氧化 50 h 后, 试样表面氧化膜内 Al 的深度分布曲线。由图 2 中二次 Al 离子的强度分布可知, 氧化膜/基体界面处 Al 的强度值陡然降低, 由此可以较精确地确定界面位置。

测试过程中还发现, 两种含稀土的 NiAl 基试样表面形成的氧化膜较纯 NiAl 基的薄而均匀, SIMS 深度-强度曲线的重现性较好, 可较准确地确定界面位置; 而后者则由于厚度不均匀, 界面位置较难确定。因此在测量时, 除 Al 原子强度曲线标定外, 还辅以 Ni 强度曲线加以标定。图 2 中各曲线上的标准注符分别代表了不同的测量点及相应的位置。在界面附近的测量点较多, 其中只取曲线斜率发生变化的 C 点和变化终了的 D 点位置的测量曲线加以分析。Ni 元素的 $I-V_R$ 曲线不在 D 点处测量。试样的 $I-V_R$ 测量曲线见图 3。

图 3(a) 为 Al_2O_3 膜表面的结合能测量曲线, 图 3(b) 为膜内部的测量结果。由斜率段延长交截于 V_R 轴得到的 V_R^* 值所计算的 ΔE_k 值列于表 1。表 1 中的 ΔE_k 值可分为二类。第一类: $\Delta E_k = E_{xi} - E_{yj} (x = y, i > j)$, 为不同试样同样测量深度处原子间的差值。由 $(E_{Ai} - E_{Aj})$ 及

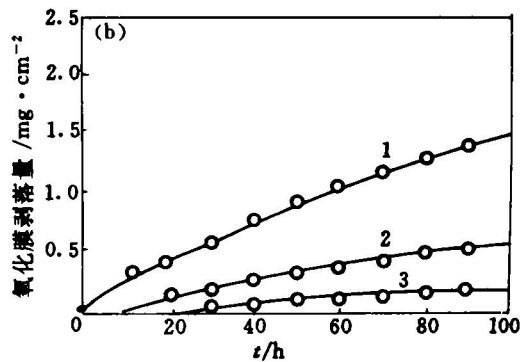
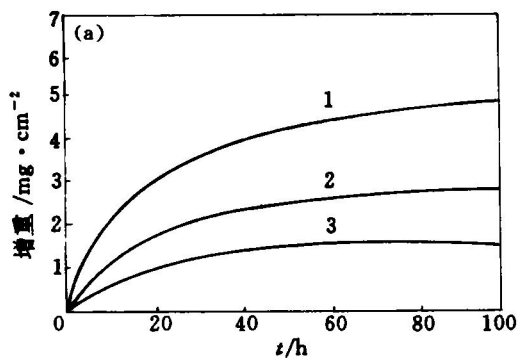


图 1 试样于空气中 1 100 $^{\circ}C$ 氧化动力学曲线

(a) 恒温氧化; (b) 循环氧化

1 - NiAl 基; 2 - NiAl-CeO₂ 基; 3 - NiAl-Gd₂O₃ 基

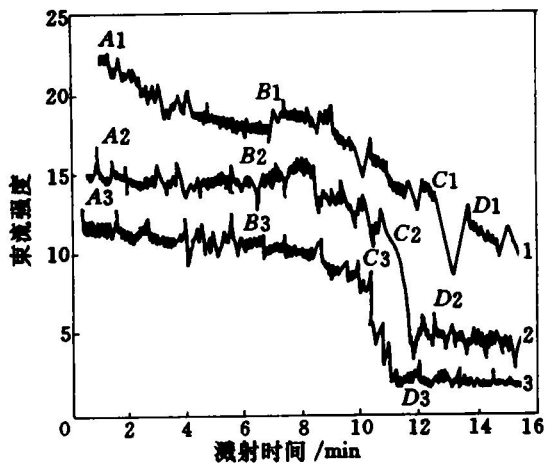


图 2 试样 1100 °C, 50h 氧化后的表面膜内 Al 深度分布 SIMS 曲线

1—NiAl 基; 2—NiAl-CeO₂ 基; 3—NiAl-Gd₂O₃ 基

($E_{B_i} - E_{B_j}$) 值可知, 含稀土者 ($i, j > 1$) 较不含者 ($i, j = 1$) 的 Al 原子间的结合能普遍增加了 3~5 eV, 个别者增大了 14.7 eV。第二类: $\Delta E_k = E_{x_i} - E_{y_j}$ ($x \neq y, i = j$), 为同一样品, 不同测试位置间的差值。氧化膜内部较其表层 Al 原子 E_k 值增加了 3.4~16.3 eV。

表 1 中还反映了两种不同稀土的影响差异, 其中 $E_{A_3} - E_{A_2} = 1.6$ eV, 表明添加 Gd₂O₃ 较 CeO₂ 可更大地提高表面层 Al 原子的 E_k 值。 $E_{B_3} - E_{B_2} = -11.4$ eV 的结果与 $I \sim V_R$ 曲线积分的规律不一致。此种情况一般以 $I \sim V_R$ 曲线积分判别^[6]。由此可计算得出, 含 Gd₂O₃ 者较 CeO₂ 可使内层 Al 原子的 E_k 提高约 96%。

图 3(c), (d) 分别为 Al₂O₃ 膜/基体界面附

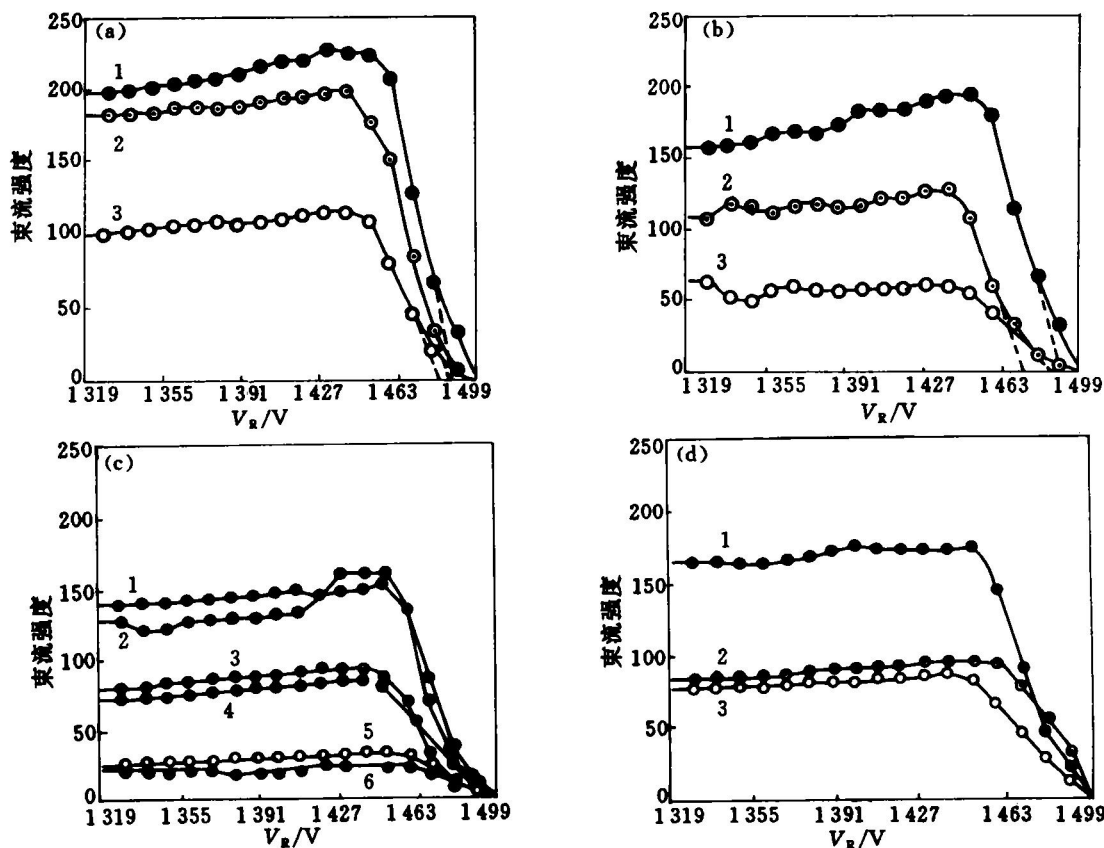


图 3 氧化膜内及界面处测定的 Al, Ni 原子的 $I-V_R$ 曲线

(a) —表层 Al 原子(1—A1; 2—A2; 3—A3); (b) —内层 Al 原子(1—B1; 2—B2; 3—B3);

(c) —界面处 Al 原子(1—C₁-Al; 2—D₁-Al; 3—C₂-Al; 4—D₂-Al; 5—C₃-Al; 6—D₃-Al)

(d) —界面处 Ni 原子(1—D₁-Ni; 2—D₂-Ni; 3—D₃-Ni)

表1 含稀土及不含者的 Al₂O₃ 氧化膜表面及内部的 Al 原子间的结合能差值

i	j				
$E_i - E_j / (eV)$	A1	A2	A3	B1	B2
A2	3.2				
A3	4.9	1.6			
B1	4.6				
B2		16.3		14.7	
B3			3.4	3.3	-11.4

近处的 Al, Ni 原子的 $I-V_R$ 曲线, 并依据 E_k 与曲线积分值成反比关系, 将其积分值列于表2, 界面相对结合强度列于图4, 其中积分最大值为100。图4表明, 含稀土者的界面原子间

表2 Al₂O₃膜/NiAl 基界面处的 Al, Ni 原子的 $I \sim V_R$ 曲线积分值

试样种类	NiAl 基体		
	C1-Al	D1-Al	D1-Ni
相对积分值	100	96	100
平均积分值	98		100
试样种类	NiAl + CeO ₂ 基体		
	C2-Al	D2-Al	D2-Ni
相对积分值	61	59	59
平均积分值	60		59
试样种类	NiAl + Gd ₂ O ₃ 基体		
	C3-Al	D3-Al	D3-Ni
相对积分值	22.4	21.5	42
平均积分值	22		42

结合强度明显提高。

此外, 用 SIMS 分析 Al₂O₃膜内稀土元素分布时发现, 在氧化膜中存在一定数量的稀土, 而且内层比表层的稀土含量略高。两种试样内的稀土分布规律相近。TEM 观察表明, 稀土氧化物主要以纳米级质点分布于 Al₂O₃晶界处, 并使得 Al₂O₃晶粒间形成更加细小的 Al₂O₃晶粒集合区, 其中 NiAl-CeO₂基表面形成的 Al₂O₃膜的 TEM 观察结果见图5。

3 分析与讨论

试样1 100 °C的氧化动力学表明, 试样均遵循抛物线增重规律, 即氧化过程受控于 Al₂O₃膜内的反应元素的扩散速率。根据 $D = D_0 \exp(-E/kT)$, 恒温下, 反应扩散速率取决于扩散激活能。元素的原子间结合能与其扩散激活能间存在对应关系, 结合能越高, 扩散激活能越大。本实验条件下, 抛物线速度常数可表达为 $k_p = k_0 \exp(-E'/kT)^{[7]}$, 及 $\Delta W^2 = k_0 \cdot \exp(-E'/kT) \cdot t$, 其中 ΔW 为单位面积增重量。由此计算得出, 含 Gd₂O₃试样与不含者的 ΔE_k^* 与含 CeO₂试样与不含者的 ΔE_k^* 的比值: $\Delta E_k^* / \Delta E_k^* = 1.57$ 。将测量的表面区 Al 原子结合能差作同样计算所得比值为 $4.9/3.2 = 1.53$ 。由此可见, 膜内原子间的结合能同氧化反应激

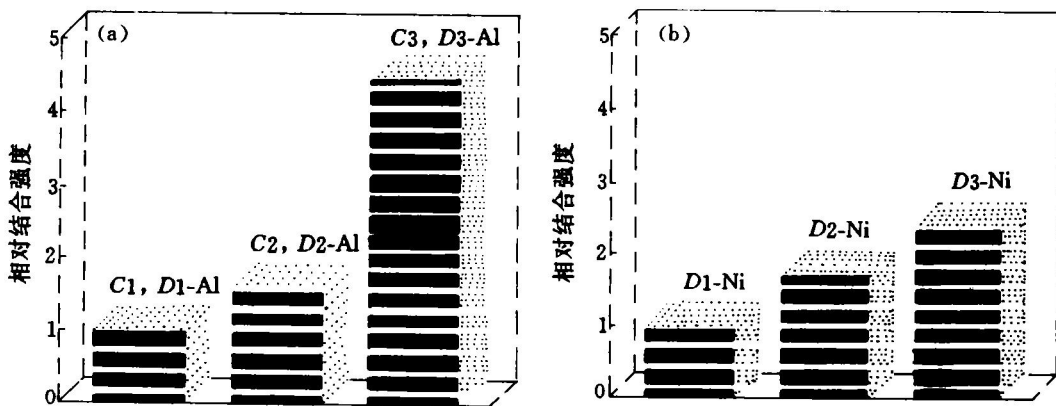


图4 氧化膜, 基体界面相对结合强度
(a)—Al 原子间结合强度; (b)—Ni 原子间结合强度

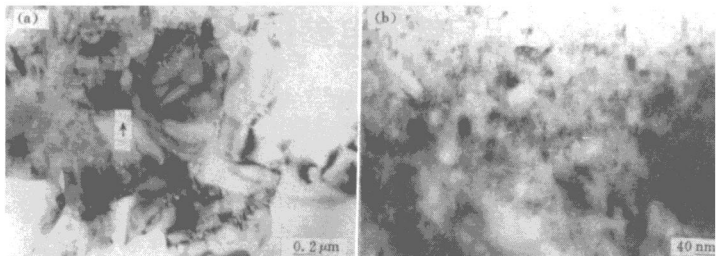


图5 NiAl-CeO₂基试样1100 C/50h氧化膜的TEM观察
(a)-Al₂O₃膜; (b)-选区观察

活能等存在内在的联系。

许多研究表明, 添加的稀土多在氧化膜的晶界处偏聚, 并阻止 Al 的向外扩散, 增强 O 的向内扩散, 导致 O 沿晶界向内扩散占主导的生长机制。本实验中证实了稀土氧化物在 Al₂O₃ 膜晶界的存在。同时, 作者认为稀土掺杂的细晶 Al₂O₃ 均具有较大的比表面能, 在高温下具有一定的表面活性而通过表面反应形成稀土复合氧化物相, 出现“微烧结”现象, 并起到了强化晶界, 抑制晶界短路扩散的作用。

3.1 稀土氧化物对氧化膜粘附性的改善作用

人们已提出了多种有关稀土改善氧化膜粘附性的机制^[8]。作者认为添加稀土氧化物主要有以下三方面的改善作用。

(1) 增强界面的化学结合。氧化膜/基体界面的粘附性取决于界面原子间的结合状态。如果稀土氧化物通过在界面的存在, 强化了界面作 Al, Ni 原子间的键合力, 无疑将极大改善界面的结合。原子结合能的实验结果支持了上述分析, 同时, 作者以往的工作亦证实了, 稀土氧化物可通过形成复合稀土相起到增强原子间结合的作用^[9]。

(2) 消除界面孔洞。研究曾发现, NiAl 基合金的氧化膜/基体界面形成大量空洞^[10], 而导致膜的剥落。添加稀土后, 氧化膜以 O 向内扩散为主, 在内界面处成膜, 加之稀土占据界

面位置, 均有利于消除界面孔洞。

(3) 降低氧化膜内应力。氧化膜的开裂与剥落均在膜内应力作用下发生。添加稀土后, 氧化膜晶粒细化, 塑性增加, 并在内界面生长等, 都有利于应力的降低与释放。作者在有关实验中已加以证实^[11]。

3.2 稀土种类对氧化动力学的影响机制

Michels 在研究 Ni-Cr 合金氧化时发现^[12], 除 Li₂O 外, Al₂O₃, Y₂O₃ 等具有相似的降低氧化速率的作用; 而 Nagai 则发现^[2], Al, Ti 氧化物作用很小, La₂O₃, Gd₂O₃ 的效果较优。Saito 从稀土氧化物改变氧化膜缺陷组态角度^[13], 对有关机制进行了探讨, 表明了不同稀土氧化物的作用与其自身价态结构等有关。

陈念贻等人运用化学键参数模式识别方法^[14], 提出了 L 函数表征氧离子在不同氧化物的结合度, Al₂O₃, CeO₂, Gd₂O₃ 的 L 值依次为: 0.111, -0.082, -0.302。原子间结合能表征了原子间的化学键合程度, 因此, 本实验中所得的结合能测量结果同上述参数有一致的规律性。这表明了不同种类的氧化物将具有不同的改变氧化膜内原子间键合能力及形成复合氧化物相的能力, 因此, 导致对氧化动力学过程的不同影响作用。有关影响规律尚需更深入的研究。

(下转94页)

参考文献

4 结论

(1) 添加微量硼元素(本工作加入量低于 $1.04 \times 10^{-2}\%$), 可明显提高砷 HSn70-1 冷凝管的抗腐蚀性能。

(2) 硼阻碍锌原子的扩散通道, 从而减小脱锌速度和减弱局部择优腐蚀是硼能改善管材耐蚀性能的主要原因。

- 1 Langenegger E E, Robinson F P A. Corrosion, 1969, 25 (3): 137.
- 2 Pryor M J, Kar Kheng Giam. J Electrochem Soc, 1982, 129: 2157.
- 3 甘复兴, 郭海, 姚禄安. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11 (1): 76.
- 4 Toivanen R O, Lindroos V K. Proce of the 9th ICMC, Toronto, 1984: 621.
- 5 龚竹青. 理论电化学导论. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988.

(上接 77 页)

4 结论

结合 1 100 °C 氧化动力学, 研究了添加 CeO_2 , Gd_2O_3 对 NiAl 基形成的 Al_2O_3 膜内及其界面的 Al, Ni 原子间结合能的影响, 发现添加的稀土氧化物不同程度地增强了原子间的结合能, 起到了增强界面结合, 降低生长速率的作用。进一步结合不同氧化物对原子间结合的影响规律, 从原子化学键合的角度, 探讨了氧化物种类对氧化动力学影响的微观机制。

参考文献

- 1 White D P, Stringer J. Phil Trans R Soc Lond, 1980, A295: 309.
- 2 Nagai H, Okabayashi M. Trans Jpn Inst Met, 1981, 22:

101.

- 3 Hindam H, Whittle D P. Oxid Met., 1982, 18: 245.
- 4 李铁藩, 马信清. 金属学报, 1991, 27: B25.
- 5 陈廉, 刘树望, 邹军军, 邵玉霞, 李裕光. 质谱学报, 1988, 9: 32.
- 6 邵玉霞, 陈廉. 分析测试通报, 1992, 11: 43.
- 7 Ramanarayanan T A, Raghavan M, Petkovic-Luton R. Oxid Met, 1984, 22: 83.
- 8 Stott F H, Wood G C. Mater Sci Eng, 1987, 87: 267.
- 9 李铁藩, 于瀛大, 彭晓, 徐淑华, 马信清, 关若男, 李日升. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12: 284.
- 10 Brumm M W, Grabke H J. Corr Sci, 1993, 34: 547.
- 11 马信清, 李美栓, 周龙江, 李铁藩, 沈嘉年. 材料科学进展, 1993, 7: 369.
- 12 Michels H T. Metall Trans, 1976, 7A: 379.
- 13 Saito Y, Onay B, Maruyama T. J De Phy, 1993, 3: 217.
- 14 刘征先, 郑龙如, 陈念贻. 金属学报, 1981, 17: 652.