

Strathprints Institutional Repository

Liu, H. and Stack, Margaret and Lyon, S.B. (1998) *Ionic transport numbers in Cr₂O₃ scales and reactive element effects*. Chinese Journal of Materials Research, 12. pp. 52-56. ISSN 1005-3093

Strathprints is designed to allow users to access the research output of the University of Strathclyde. Copyright © and Moral Rights for the papers on this site are retained by the individual authors and/or other copyright owners. You may not engage in further distribution of the material for any profitmaking activities or any commercial gain. You may freely distribute both the url (<http://strathprints.strath.ac.uk/>) and the content of this paper for research or study, educational, or not-for-profit purposes without prior permission or charge.

Any correspondence concerning this service should be sent to Strathprints administrator: <mailto:strathprints@strath.ac.uk>

Cr₂O₃ 高温氧化膜中的离子迁移数 及活性元素的作用

刘宏 M.M.Stack S.B.Lyon

(Corrosion and Protection Centre, UMIST)

摘要 研究了在 Ni-20%Cr 合金表面选择性生长的 Cr₂O₃ 膜中的离子电导率、离子缺陷密度及其随温度变化。结果表明,在低温条件下, Cr₂O₃ 是一个混合的离子-电子半导体。其电子电导率和离子电导率的活化能分别为 0.6 和 0.3eV; 离子迁移数随温度的升高而下降。在 700 °C 以上, Cr₂O₃ 为一本征电子导体,相应的活化能为 1.7eV。稀土元素能显著降低膜中的离子电导率,即减少氧化膜中的离子缺陷密度,从而降低 Cr₂O₃ 氧化膜的生长速度。

关键词 Cr₂O₃ 氧化膜 离子迁移数 缺陷密度 活性元素

分类号 TG146, TG172

IONIC TRANSPORT NUMBERS IN Cr₂O₃ SCALES AND REACTIVE ELEMENT EFFECTS

LIU Hong* M.M.Stack S.B.Lyon

(Corrosion and Protection Centre, UMIST, P.O.Box 88, Manchester, M60 1QD, U.K.)

ABSTRACT A study of ionic and electronic partial conductivity of the Cr₂O₃ scales was carried out by the asymmetry polarisation technique. The Cr₂O₃ scales were selectively pre-oxidised on Ni-20%Cr alloy with and without yttria additions in hydrogen water vapour at 900 °C. The results revealed that there were two main regions for the temperature dependence of conductivity in the range of 300 to 900 °C. Below 700 °C, the Cr₂O₃ scale was a mixed ionic and electronic conductor. The activation energy was 0.6eV for electronic conductivity, and 0.3eV for ionic conductivity. The ionic transference number decreased as the temperature increased. Above 700 °C, the Cr₂O₃ scale was an intrinsic electronic conductor with a corresponding activation energy of 1.7eV. The data strongly suggests that the presence of the reactive element in the scale reduces the concentration of mobile ionic species, thus lowering the ionic transport number.

KEY WORDS chromia scale, ionic transport number, ionic defect density, reactive elements effects(REE)

* To whom correspondence should be addressed

表 2

Table 2 The concentrations of ionic carriers at different temperatures and potentials

t/ °C	Cr ₂ O ₃ film						Cr ₂ O ₃ film coated Y ₂ O ₃			
	300	350	400	500	600	700	400	500	600	650
20mV	—	1.00	—	0.95	—	—	0.15	0.576	0.55	0.60
50mV	2.63	2.60	2.25	2.10	7.50	8.76	0.776	1.38	1.65	1.75
75mV	—	2.68	2.80	2.63	—	15.00	0.85	1.50	—	—
100mV	2.82	3.03	3.30	3.85	8.45	—	0.65	1.50	—	—

 10^{18}cm^{-3}

3 结 论

1. 在低温条件下, Cr₂O₃ 膜是一个混合的离子电子半导体. 其离子缺陷、电子缺陷迁移过程的活化能分别为 0.3 和 0.7eV. 离子迁移数随着温度的升高而下降.

2. 在 700 °C 以上, Cr₂O₃ 膜为一本征电子导体, 其电子迁移过程的活化能为 1.7eV.

3. 稀土元素能明显降低 Cr₂O₃ 膜中的离子缺陷密度, 因而降低膜中的离子电导率和离子迁移数, 但并不改变离子缺陷迁移过程的活化能. 也不影响膜中的电子电导率及其活化能.

参 考 文 献

- 1 A.Holt, P.Kofstad, *Solid State Ionics*, **69**, 127(1994)
- 2 A.Holt, P.Kofstad, *Solid State Ionics*, **69**, 137(1994)
- 3 P.Kofstad, K.P.Lillerud, *J.Electrochem.Soc.* **127**, 2410(1080)
- 4 T.Matsui, K.Naito, *J Nucl.Mater.* **120**, 115(1984)
- 5 A.K.CHEETHAM, P.DAY, *Solid state chemistry: Techniques*(CLARENDON PRESS.OXFORD 1988) p.279
- 6 P.Kofstad, *High Temperature Corrosion* (Elsevier, London and New York, 1998) p.62
- 7 H.Rickert, *Electrochemistry of Solids* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1982) p.101

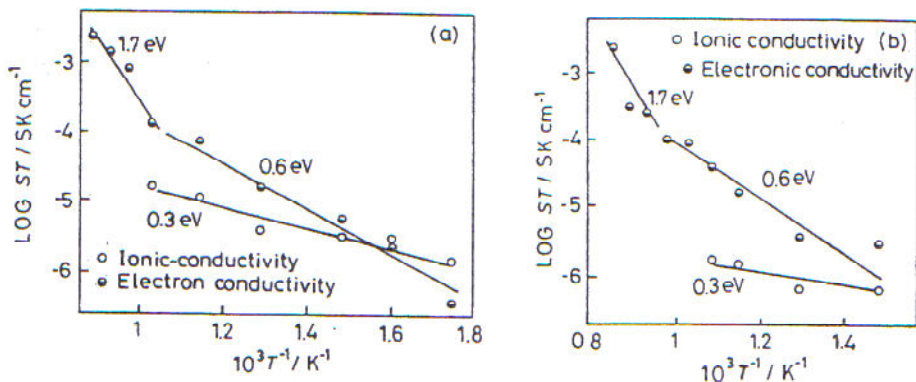


图 3

Fig.3 The product of absolute temperature and conductivity of Cr_2O_3 (a) and that of coated Y_2O_3 Cr_2O_3 Scales (b) as a function of the reciprocal of absolute temperature

2.4 离子缺陷密度的计算

任意一种离子的电导率等于离子缺陷密度 (n_i) 和绝对迁移速率的乘积 [5]: $\delta_i = n_i Z_i e \mu_i$. 此处 $Z_i e$ 是离子缺陷所带的电荷.

在 Cr_2O_3 膜中, 单位时间内通过任一平面的离子流 (J_i) 等于在该平面处 i 离子的体积浓度 (n_i) 和 i 离子在电场中的平均迁移速率的乘积 [6]: $J_i (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1} = n_i (\text{m}^{-3}) \times U (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$. i 离子缺陷定向迁移的离子电流密度 $i_i = Z_i e J_i = \sigma_i e$. 此处, 电热梯度 $e = -dU/dx$.

采用离子阻塞电极技术 [7], 已把 Cr_2O_3 膜中的离子电流同电子电流分离开. 并发现离子电流是时间的函数, 即:

$$i_i(t) = i_{el}(t) - i_e \quad (1)$$

这里 $i_i(t)$ 是离子电流密度, 是时间的函数, i_e 是与时间无关的电子电流密度, i_{el} 是离子电流密度与电子电流密度之和. 也是时间的函数. 因此, 在一定的电场强度下, Cr_2O_3 膜中所有可迁移的离子缺陷的数目可以用下式算出:

$$N_i = \int_0^\infty [J_i(t) - J_i(\infty)] dt = (Ze)^{-1} \int_0^\infty [i_i(t) - i_i(\infty)] dt$$

如果在 Cr_2O_3 膜中主要的离子缺陷是 Cr^{3+} 间隙离子, 那么氧阴离子空穴贡献的离子电导率可以不计. Cr^{3+} 浓度 $n_i = N_i V^{-1}$, 或者 $n_i = (Z_i e d S)^{-1} \int_0^\infty [i_i(t) - i_i(\infty)] dt$. 此处, V, d, S 分别代表 Cr_2O_3 膜的体积, 厚度 ($2 \pm 0.1 \mu\text{m}$) 和表面积 (直径 12.7mm). e 单位电荷 (16.02EC).

从表 2 可见, 在 500°C 以下, Cr_2O_3 膜中的离子缺陷密度约为 $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 且随着电场强度增大而略有增加. 在 600°C 以上, n_i 成倍增大. 但在较高温度下, 电子更容易被热激发, 从价带跃迁到导带, 使膜中的电子数目剧增以致电子电导率占主要地位, 膜转变为本征电子导体. 表 2 还证实, 稀土元素降低离子电导率的原因在于它有效地降低了氧化膜中的离子缺陷密度.

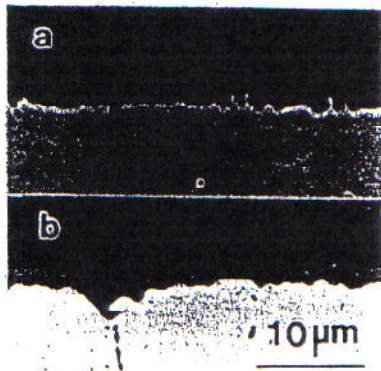


图 1

Fig.1 SEM cross section of Ni-20Cr alloy (a) and Ni-20Cr alloy coated Y_2O_3 (b) oxidised 24h at 900 °C in H_2/H_2O vapour

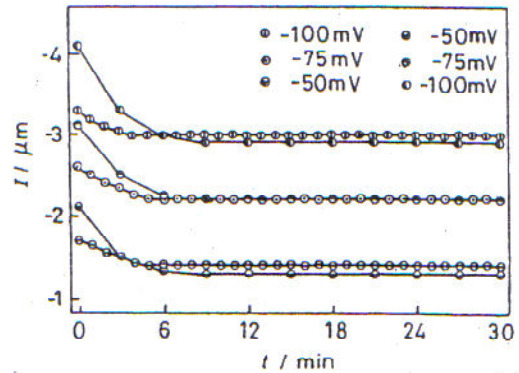


图 2

Fig.2 Asymmetry polarization curves for Cr_2O_3 film (a) and for Cr_2O_3 scale coated Y_2O_3 (b) at 400 °C

2.3 离子迁移数和迁移过程的活化能

在温度和电位条件不同时,测得的离子迁移数(表1)表明, Cr_2O_3 膜中离子迁移数随着温度的升高而逐渐下降.超过700 °C时,氧化膜成为纯电子导体,离子迁移为零.而喷涂稀土的试样,其离子迁移数显著降低.证实稀土元素能有效地抑制离子缺陷迁移.

表 1

Table 1 Ionic transport numbers at different temperatures and potentials

$t/^\circ C$	Cr_2O_3 film						Cr_2O_3 film coated Y_2O_3			
	300	350	400	500	600	700	400	500	600	650
20mV	-	0.50	-	0.26	-	-	0.22	0.17	0.06	0.02
50mV	0.50	0.50	0.38	0.20	0.15	0.11	0.20	0.15	0.05	0.01
75mV	-	0.50	0.35	0.19	-	0.10	0.15	0.12	-	-
100mV	0.51	0.47	0.28	0.16	0.13	-	0.14	0.09	-	-

在测量温度范围内, Cr_2O_3 膜的电导率变化分为两个区域(图3a).在低温段, Cr_2O_3 表现为混合的离子与电子导体.其电子电导率的活化能为0.6eV,离子缺陷的迁移活化能为0.3eV.在700 °C以上, Cr_2O_3 变成本征电子导体,相应的电荷迁移活化能为1.7eV.与文献报导的烧结 Cr_2O_3 在高温下的活化能(1.6~1.8eV)一致.然而,从非本征导体到本征电子导体的临界转变温度(700 °C)却比烧结 Cr_2O_3 低许多.稀土元素不改变离子迁移活化能,却显著降低离子电导率(图3b).而对电子迁移过程似乎没有明显作用.

Cr_2O_3 高温氧化膜中的缺陷结构及离子迁移过程, 对于理解 Cr_2O_3 膜的生长机理和形成 Cr_2O_3 的合金的应用研究, 具有重要意义. 电导率 (S) 是研究非化学配比氧化物中缺陷结构的重要参数. 已往的研究表明^[1], Cr_2O_3 在 $>1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时是本征电子导体, 其相应的活化能为 $1.6\sim 1.8\text{eV}$. 在低温条件下, Cr_2O_3 的电导率反映了体系的非本征特性, 其大小主要由杂质决定^[2]. P.Kofstad 描述 Cr_2O_3 膜中的缺陷结构模型是: (1) 在靠近大气氧分压界面 ($\text{MO}|\text{Gas}$), Cr_2O_3 是一个本征电子导体; (2) 在靠近基体与氧化膜界面 ($\text{M}|\text{MO}$), 氧分压接近 Cr_2O_3 的分解压, 氧化物中存在过剩的金属离子, 主要的点缺陷是间隙 Cr^{3+} . 然而, 已往的研究工作^[1~4] 主要是对压制、烧结获得的氧化物进行的. 考虑到高温生长的氧化膜在结构、化学配比和纯度上均与烧结后的氧化物有较大的差别. 所以直接研究在 $\text{Ni}-20\text{Cr}$ 表面形成的氧化膜的电导率及其离子迁移过程, 对于了解 Cr_2O_3 膜的生长机理是有意义的.

1 实验方法

试样为直径 $12.7\text{mm}\times 3\text{mm}$ 的 $\text{Ni}-20\text{Cr}$ 合金, 成份 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 为: 200Cr , 0.01Al , 0.02Fe , 0.02Mn 和 15Si ; 余为 Ni . 表面经砂纸研磨后, 用 $1\mu\text{m}$ 金刚砂膏抛光, 然后置于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的封闭式管炉中, 在 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 中 ($P_{\text{O}_2}=31\text{fPa}$) 氧化 24h . 由于体系内 P_{O_2} 小于 NiO 的但大于 Cr_2O_3 的分解压. 可以实现有选择地生长单一的 Cr_2O_3 膜. 然后除掉预氧化的氧化膜, 焊接一段直径 0.5mm 的 $\text{Ni}-20\text{Cr}$ 线作为电极引线. 辅助电极为一直径 12.7mm 的铂片. 在其中间焊一直径 0.5mm 的铂丝作为电极引线. 在试样上加负电势后, 可以认为试样与铂电极组成电化学电池: $(-)\text{M}|\text{MO}||\text{Pt}(+)$. 这里 “|” 表示基体 M 与氧化膜 MO 间的界面, “||” 表示氧化膜与铂电极之间的界面. 此装置被置入一个竖管式电炉中, 以实现高温电化学测量.

将 Y_2O_3 粉末 ($\sim 1\mu\text{m}$), 分散于乙醇中制成 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 悬浮液, 喷涂于表面后再进行预氧化. 干燥后, 获得 Y_2O_3 均匀分布 ($\sim 1.5\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) 的表面.

2 结果与讨论

2.1 Cr_2O_3 膜的断面形貌

选择性氧化形成的 Cr_2O_3 膜比较平坦、致密 (图 1a). 喷涂 Y_2O_3 后形成的膜更加均匀、完整. 厚约 $2\mu\text{m}$ (图 1b).

2.2 恒电位电流 - 时间曲线

由图 2 可见在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在给定的恒电位下, 经过氧化膜的电流随着时间逐渐衰减, 然后稳定于一个恒定值上. 喷涂稀土后, 电流衰减的幅度比未喷涂的试样小.

在 Cr_2O_3 膜中, 电荷迁移既可由电子或电子空穴, 也可由离子缺陷定向迁移完成. 在外加电场作用下, 在初始阶段, 阳离子缺陷, 主要是间隙 Cr^{3+} 移向阴极 ($\text{M}|\text{MO}$), 而阴离子缺陷, 主要是 -2 阶的氧空穴. 移向阳极 ($\text{MO}||\text{Pt}$). 由于铂电极是一个惰性电极 (Ion Blocking Electrode), 不能提供阳离子, 而基体也不能供应阴离子. 所以, 经过一段时间后, 膜中固有的, 由离子缺陷定向移动形成的离子电流将减至零. 膜中的电流只有由电子或电子空穴承担. 因此, 恒电位极化曲线中初始电流 (I_0) 和稳态电流 (I_∞) 间的差, 就是离子电流 I_i . 进而计算出离子电导率, 电子电导率和离子迁移数. 即: $i_i=i_0-i_\infty$; $i_e=i_\infty$; $t_i=\sigma_i(\sigma_i+\sigma_e)^{-1}=(i_0-i_\infty)i_0^{-1}$.