

大塑性变形处理纳米尺度纯 Ce 及 Ce-Ga 合金的氧化行为及机理研究

赵朗朗¹ 姜岳峰¹ 赵东杨² 张 勤¹ 杨廷贵¹
(1.中核四〇四有限公司;2.中国科学院金属研究所)

摘 要 活性纯金属 Ce 室温氧化速率极高,提高其抗氧化性存在挑战。Ga 的添加,一定程度上能降低其在空气中的氧化敏感性。利用纳米结构对形核的促进作用,通过动态塑性变形处理在纯 Ce 中引入位错胞亚结构,改善了氧化膜塑性,抑制了氧化膜内大尺寸微裂纹的形成,使纯 Ce 在潮湿空气下的氧化速率降低了 50%。表面机械研磨处理使纯 Ce 表面形成大量微裂纹,加快了其氧化速率。纳米化处理可使 Ce-Ga 合金表层 Ga 元素分布更均匀,在表层更大范围内产生致密氧化膜,使 Ce-Ga 合金室温抗氧化性能进一步提升。

关键词 Ce-Ga 合金;动态塑性变形;位错胞亚结构;氧化动力学

中图分类号 TG139 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.07.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Oxidation Behavior and Mechanism of Dynamic Plastic Deformation Treated Nano-scale Pure Cerium and Ce-Ga Alloys

Zhao Langlang¹, Jiang Yuefeng¹, Zhao Dongyang², Zhang Qin¹, Yang Tinggui¹

(1.The 404 Company Limited,China National Nuclear Corporation, Scientific and Technical Research Institute;
2.Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: The active pure cerium possesses an extremely high oxidation rate at room temperature, which becomes a challenge to improve oxidation resistance. The addition of gallium can reduce oxidation sensitivity to some extent. A dislocation cell substructure with an average size of 70 nm was introduced into the pure cerium by dynamic plastic deformation treatment by virtue of the promoting effect of nano-structure on nucleation, improving the plasticity of oxide film and inhibiting the formation of large-scale microcracks in the oxide film, where the oxidation rate of pure cerium in moist air is reduced by half. Large amounts of microcracks are generated on the surface of pure cerium due to surface mechanical grinding, which accelerates the oxidation rate. Gallium on the surface layer of Ce-Ga alloy is evenly distributed through nanocrystalline treatment, leading to a dense oxide film on the surface layer in a wider range, where the room temperature oxidation resistance of Ce-Ga alloy is further increased.

Key Words: Ce-Ga Alloy, Dynamic Plastic Deformation, Dislocation Cell Substructure, Oxidation Kinetics

多种金属材料在室温即可发生氧化,如 Al、Cu、Fe、Mg、Ce^[1]等。金属氧化是一种与金属活性^[2]、基体结构^[3]和氧化膜结构^[4]等密切相关的材料失效行为。基于 Wagner 理论^[5],大量研究通过调控基体结构^[6-8]和合金化^[4,9-11]的方法,促进 Al₂O₃、Cr₂O₃和 SiO₂等致密氧化膜形成,降低 O 的扩散速率,抑制基体进一步氧化。对于活泼金属和合金,调控基体结构进而改善氧化

膜结构成为提高抗氧化性能的关键。

纳米结构材料的显著结构特点是含有大量晶界或其他界面,从而表现出与普通粗晶结构材料截然不同的力学性能和理化性能^[12-14]。有研究表明,通过对纳米结构的多级构筑可以在有效克服纳米结构塑性、韧性低,结构稳定性差等缺点的同时发挥其性能优势,梯度纳米结构便是其中的一种重要构筑类型^[15]。梯度纳米结构

收稿日期:2023-01-12;修改稿收到日期:2023-04-14
基金项目:中国核工业集团有限公司“青年英才”科研项目
第一作者简介:赵朗朗,男,1991 年出生,工程师,甘肃嘉峪关(735100),E-mail:one344203445@sina.com
引用格式:赵朗朗,姜岳峰,赵东杨,等. 大塑性变形处理纳米尺度纯 Ce 及 Ce-Ga 合金的氧化行为及机理研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(7): 923-930.
ZHAO L L,JIANG Y F,ZHAO D Y, et al. Oxidation behavior and mechanism of dynamic plastic deformation treated nano-scale pure cerium and Ce-Ga alloys[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(7):923-930.

是指材料的结构单元尺寸在空间上呈梯度变化,从纳米尺度连续增加到宏观尺度。梯度纳米结构的实质是晶界密度在空间上呈梯度变化,因此对应着许多理化性能在空间上的梯度变化。结构尺寸的梯度变化有别于不同特征尺寸结构(如纳米晶粒、亚微米晶粒、粗晶粒)的简单混合或复合,有效避免了结构特征尺寸突变引起的性能突变,可以使具有不同特征尺寸的结构相互协调,优化和提高材料整体性能和使役行为^[16-18]。

在氧化初期,氧化膜通过异质形核、外延长大和粗化等方式形成^[19]。缺陷如空位、位错和晶界等有利于异质形核^[20]。通过引入纳米结构,增加表面缺陷密度,降低形核能垒,可提高氧化物异质形核率,加快表面氧化膜的形成,阻碍 O 向金属内部扩散。同时,纳米结构基体中各类晶体缺陷可促进膜/金属界面处因氧化反应产生的金属空位的向内扩散及湮灭过程,避免空位聚集形成空洞,提高氧化膜的抗剥落能力,从而可能使活泼金属的抗氧化性能得到提高^[4-6,19-20]。

本研究以活性金属纯 Ce 和 Ce-Ga 合金为对象,利用表面机械研磨和动态塑性变形处理在纯 Ce 和 Ce-Ga 合金中引入纳米结构,研究纳米结构对纯 Ce 和 Ce-Ga 合金氧化动力学行为的影响及作用机理,旨在通过调整材料结构、改善氧化膜结构来降低材料整体的氧化速率,提高活泼金属室温抗氧化性能。

1 试验材料与方法

采用纯度为 99.9% (质量分数,下同) 的纯 Ce,材料(购买后自行进行热处理及加工)在保护气氛下旋锻加工成 $\phi 22\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 的圆棒(粗晶 Ce)。纳米化前将其切割成尺寸为 $20\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的试样。

表面机械研磨处理(SMRT)示意图见图 1。将直径为 $\phi 8\text{ mm}$ 的抛光 WC/Co 金属陶瓷球以 v_1 旋转压入圆柱形纯 Ce 和 Ce-Ga 合金试样表面(压入深度为 a_p)。同时,WC/Co 球沿棒轴以 v_2 从右向左滑动。整个过程在液氮环境下进行。变形过程中,表面材料未被移除,

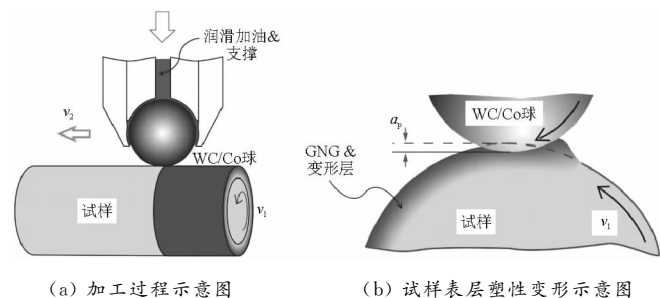


图 1 表面机械研磨加工处理示意图

Fig.1 Schematic diagram of surface mechanical rolling treatment

试样尺寸保持不变。由于 WC/Co 球下面的表层在高应变和高应变率下发生塑性变形,晶粒逐渐细化,产生的显微组织与深度相关,在表层获得纳米晶组织。

动态塑性变形技术设备示意图见图 2。DPD(Dynamic plastic deformation)变形系统主要由落锤系列装置、砧板系列装置以及控制系统等组成。试验过程中将柱状试样浸泡于液氮中,然后利用落锤多次冲击试样以达到不同的变形量,落锤质量为 80 kg 。每一次冲击试样前,将试样置于装有液氮的铝箔容器中充分冷却 5 min ,以确保试样温度达到液氮温度。每一次处理试样时,都用垫圈限制试样的变形量,以防止单次变形应变量过大。试样在受冲击变形过程中,其变形速率在 $10^2 \sim 10^3\text{ s}^{-1}$ 之间。变形量(ϵ)的定义为:

$$\epsilon = \ln(L_0/L_f) \quad (1)$$

式中, L_0 和 L_f 分别为试样的初始厚度和最终厚度。

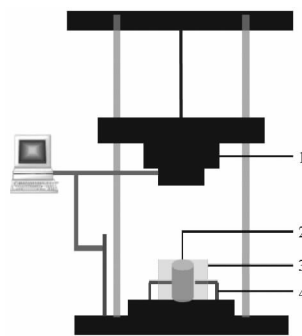


图 2 动态塑性变形处理示意图

Fig.2 Schematic diagram of dynamic plastic deformation

1.落锤 2.试样 3.液氮 4.垫圈

利用电火花线切割设备切取尺寸为 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的试样,将试样 6 个表面依次经 200、800、1200 和 2000 号砂纸打磨。在室温大气环境下进行氧化试验。将试样放置于培养皿中,利用湿度和温度控制设备将环境温度和相对湿度分别控制在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ (误差为 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) 和 50% 及 10% (50% 为潮湿空气气氛、10% 为干燥空气气氛,误差为 $\pm 5\%$)。利用 Sartorius research 精密电子天平定期检测试样质量变化,形成时间-增重的氧化动力学曲线,天平精度为 0.01 mg 。

利用全自动显微硬度计(Qness Q10 A+)进行硬度测试,载荷为 0.5 N ,加载时间为 10 s 。利用 FEI Verios 460 场发射扫描电镜表征粗晶和表面纳米化后纯 Ce 及 Ce-Ga 合金微观组织特征及氧化膜形貌,利用其附件系统 Oxford INCA 能谱仪分析氧化后试样截面成分及分布。针对活性极高的纯 Ce,依次利用干磨、水磨、酒精研磨以及真空精密离子刻蚀的方法制备试样,将制备好的试样迅速转移至扫描电镜试样室,氧化程度可控制至最小。利用 FEI Talos F200X 场发射透射电

镜表征表面试样的微观组织。

2 试验结果与分析

2.1 纯 Ce 纳米变形处理前后微观组织

2.1.1 纯 Ce 纳米变形处理前微观组织

图 3 为旋锻加工后纯 Ce 试样的组织。可以看出,旋锻后在纯 Ce 中形成等轴晶,平均晶粒尺寸约为 $39\ \mu\text{m}$,粗晶 Ce 的硬度为 $0.8\ \text{GPa}$ 。

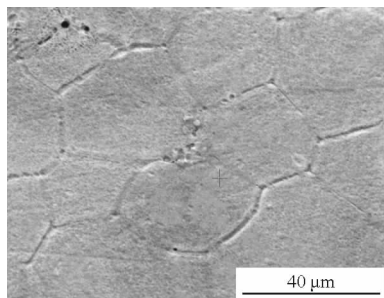
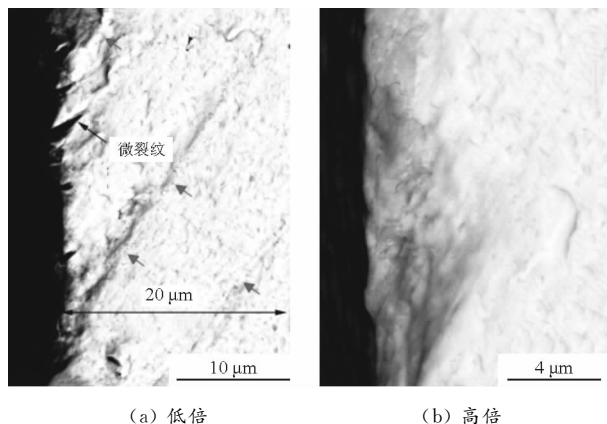


图 3 纳米化处理前纯 Ce 微观组织形貌

Fig.3 Microstructure of pure Ce before nano treatment

2.1.2 纯 Ce 表面机械研磨处理后微观组织

表面机械研磨处理后,在 Ce 棒表层获得纳米片层组织,硬度为 $1.4\ \text{GPa}$ 。图 4 为表面机械研磨处理后纯 Ce 表层变形组织截面形貌。根据表层剪切塑性流变痕迹(见图 4a 箭头),可知 Ce 棒表层塑性变形层厚度约为 $20\ \mu\text{m}$ 。在背散射模式下(见图 4b),表面机械研磨处理可使纯 Ce 表层组织明显细化。此外,由于纯 Ce 塑性变形能力较差,在表面可观察到大量微裂纹。



(a) 低倍

(b) 高倍

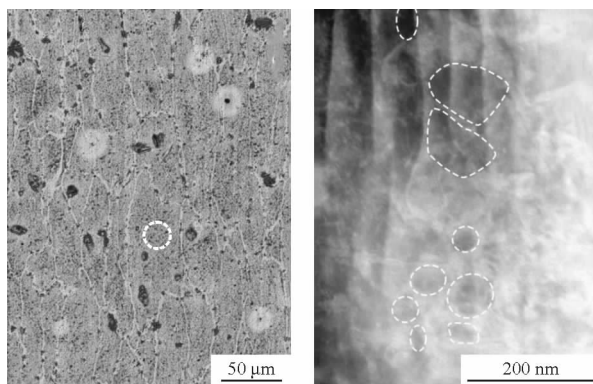
图 4 表面机械研磨工艺处理后纯 Ce 横截面背散射电子 (BSE) 形貌

Fig.4 BSE morphologies of cross section of pure Ce after surface mechanical rolling

2.1.3 纯 Ce 动态塑性变形处理后微观组织

动态塑性变形处理后,纯 Ce 的硬度为 $1.1\ \text{GPa}$ 。图 5 为动态塑性变形处理后纯 Ce 的微观组织形貌。由于纯 Ce 试样难以制备,晶界衬度难以显示,图 5a 中晶

界衬度是利用晶内和晶界氧化速率不同,将待观察纯 Ce 试样在空气中静置 26 h 后获得。浅灰色衬度显示为晶界,黑色斑点为 Ce 与 O_2 反应后在试样表面形成的 CeO_2 颗粒。通过与未变形组织进行对比可以发现,动态塑性变形处理后等轴晶粒被拉长。统计结果表明,拉长晶粒的长短轴之比约为 3.9。利用 FIB 对图 5a 中虚线圆圈内切取 TEM 试样并进行透射观察,图 5b 为该区 STEM 形貌。观察发现晶粒内部形成大量纳米尺度的位错胞(见虚线),位错胞的平均尺寸约为 $70\ \text{nm}$ 。此外,还可以观察到少量微裂纹,见图 6。



(a) 低倍 BSE 形貌

(b) 高倍 STEM 形貌

图 5 动态塑性变形处理后纯 Ce 截面微观组织形貌

Fig.5 Cross-sectional microstructure of pure Ce after dynamic plastic deformation

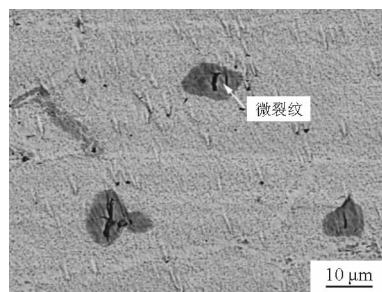


图 6 动态塑性变形处理后纯 Ce 截面微裂纹

Fig.6 Cross-sectional microcrack of pure Ce after dynamic plastic deformation

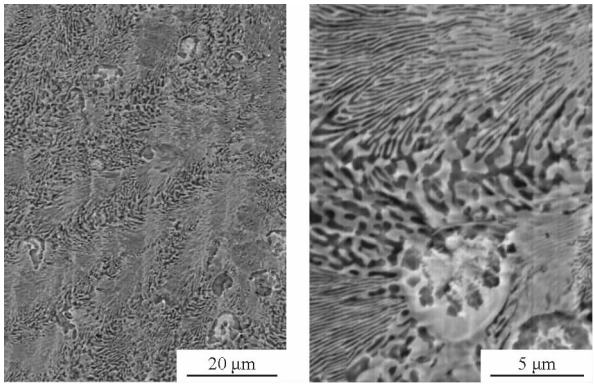
2.2 Ce-Ga 合金纳米变形处理前后微观组织

2.2.1 Ce-Ga 合金纳米变形处理前微观组织

图 7 为旋锻加工后 Ce-Ga 合金的微观组织形貌。可以看出,Ce-Ga 合金由两种相构成,分别为衬度较浅的相和衬度较深的相。由于 BSE 模式下各相衬度与原子序数相关,原子序数越大衬度越浅,因此,可初步判断其中衬度较浅的相为富 Ce 相,衬度较深的相为富 Ga 相。进一步利用 TEM 表征两相组织,见图 8,可知含 Ga 的相为 Ce_3Ga_2 金属间化合物,Ga 在 Ce 中固溶度几乎为 0,富 Ce 的相为纯 Ce,这与 DAYAN D 等^[21]在

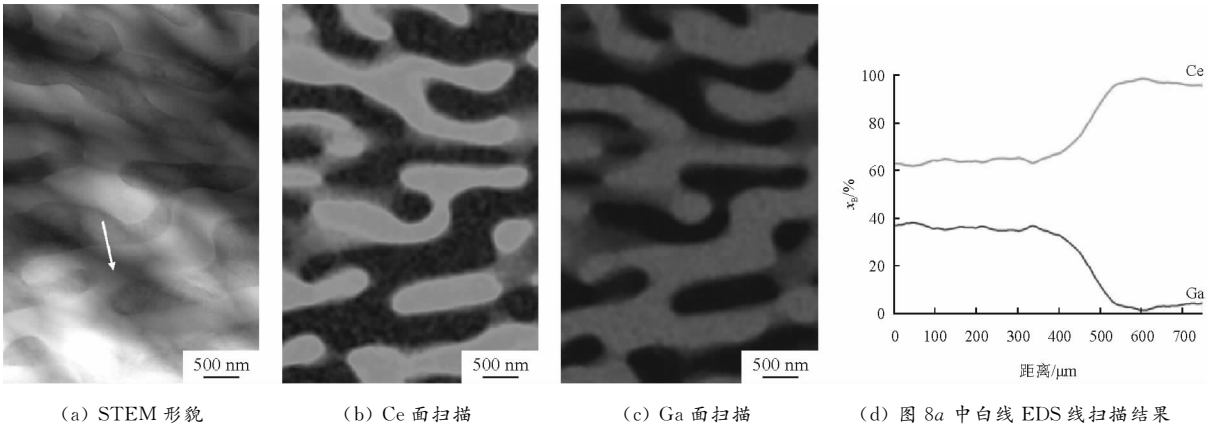
Ce-10Ga 合金中的试验结果相符。尽管 Ce-Ga 体系中可能存在 Ce_3Ga 相,但 DAYAN D 等^[21]通过对比该相与纯 Ce 的晶体结构参数及对近 Ce_3Ga 成分合金(Ce-27.7Ga)的详细表征,并未发现 Ce_3Ga 相的存在,且近 Ce_3Ga 成分合金经长时间均匀化退火后仍由 Ce_3Ga_2 及 Ce 两相组成,所以 Ce_3Ga 可能并非一种稳定的平衡相。

由图 7b 可以看出,Ce 与 Ce_3Ga_2 相按分布不同呈现两种组织,一种呈层片状相间分布,统计结果表明,平均层片间距约为 120 nm;另一种为 Ce_3Ga_2 相,呈颗粒或蠕虫状分布于 Ce 基体中,尺寸约为 520 nm。Ce-Ga 合金硬度为 2.4 GPa。



(a) 低倍 (b) 高倍
图 7 纳米化处理前 Ce-Ga 合金 BSE 形貌

Fig.7 BSE morphologies of Ce-Ga alloy before nano treatment

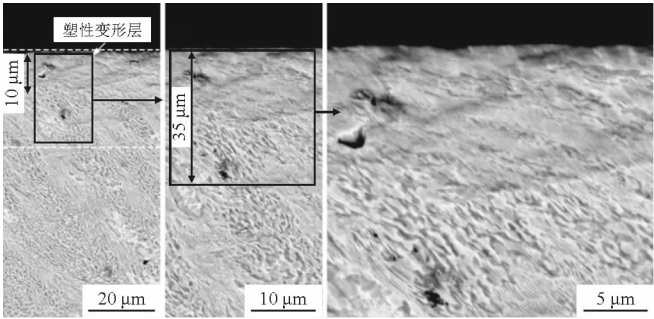


(a) STEM 形貌 (b) Ce 面扫描 (c) Ga 面扫描 (d) 图 8a 中白线 EDS 线扫描结果
图 8 Ce-Ga 合金 TEM 形貌及 EDS 扫描分析结果

Fig.8 TEM morphologies and EDS scanning results of Ce-Ga alloy

2.2.2 Ce-Ga 合金表面机械研磨处理后微观组织

表面机械研磨处理后,可在 Ce-Ga 棒材表层获得纳米组织,其硬度为 2.6 GPa。图 9 为表面机械研磨处理后 Ce-Ga 表层变形组织截面形貌。根据原始组织有无发生明显剪切塑性变形,大致确定图 9a 中方框区域为塑性变形层,该层平均厚度约为 10 μm。从图 9b 和图 9c 可以观察到截面微观结构呈梯度分布,组织由内及表而逐渐细化,无明显界面。最表层组织衬度均匀,



(a) BSE 形貌 (b) 放大图 (c) 进一步放大图

图 9 表面机械研磨处理后 Ce-Ga 合金截面 BSE 形貌

Fig.9 BSE morphologies of cross section of Ce-Ga alloy after surface mechanical rolling

无明显层片分布和镶嵌分布特征,说明塑性变形使两相相溶。随变形层深度增加,晶粒逐渐变为拉长状,当深度为 35 μm 时,组织与未变形组织相当。

2.2.3 Ce-Ga 合金动态塑性变形处理后微观组织

动态塑性变形处理后,Ce-Ga 合金的硬度为 3.0 GPa。图 10 为动态塑性变形处理后 Ce-Ga 合金微观组织形貌。对比 Ce-Ga 合金变形前组织(图 7)可以发现,塑性变形破坏了两相呈层片和镶嵌分布的结构特征。相近区域面积下,变形前衬度呈明显亮暗相间分布

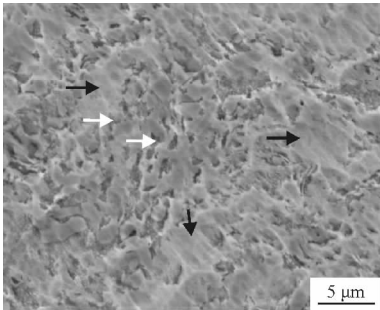


图 10 动态塑性变形处理后 Ce-Ga 合金 BSE 形貌

Fig.10 BSE morphology of Ce-Ga alloy after dynamic plastic deformation

的区域,变形后衬度均一(图 10 中黑色箭头处),说明塑性变形使 Ce 和 Ga 发生部分互溶。呈颗粒状分布于 Ce 基体的 Ce_3Ga_2 在变形后颗粒尺寸减小,平均粒径尺寸约为 250 nm(图 10 中白色箭头处)。

3 纯 Ce 和 Ce-Ga 合金氧化行为

不同气氛氧化处理前先利用精密电子天平称重,然后在潮湿空气、干燥空气中分别放置 2 000 h,检测试样质量随时间变化的关系,形成时间-增重的氧化动力学曲线。对比研究不同状态试样在相同氧化条件下氧化动力学曲线,获得纳米结构对纯 Ce 和 Ce-Ga 合金氧化行为的影响。

3.1 不同变形处理纯 Ce 和 Ce-Ga 合金氧化动力学曲线

图 11 为粗晶和不同变形处理后纳米晶纯 Ce 的氧化动力学曲线。可以看出,纯 Ce(Ce-CG)在潮湿空气气氛下氧化增重速率较大。当相对湿度降至 10% 时,纯 Ce 的氧化速率显著降低。可见,较高的湿度使纯 Ce 的抗氧化性能下降。

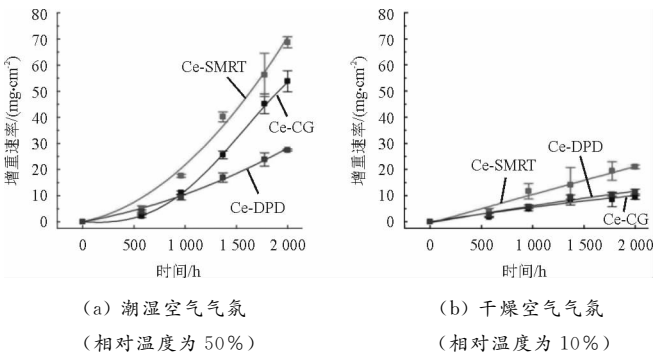


图 11 不同氧化气氛下粗晶和纳米晶纯 Ce 氧化动力学曲线
Fig.11 Oxidation kinetics curves of coarse grain and nanocrystal of pure Ce under different oxidizing atmosphere

通过对比不同变形条件下的曲线可知,表面机械研磨处理后试样(Ce-SMRT)在不同气氛下的氧化增重均显著高于粗晶(Ce-CG)试样。干燥空气下氧化,动态塑性变形处理试样(Ce-DPD)的氧化增重与粗晶试样氧化增重相当,而在潮湿空气下氧化增重则明显低于粗晶试样的。这表明,表面机械研磨处理使纯 Ce 在不同气氛下的抗氧化性能均下降,而动态塑性变形处理对纯 Ce 抗氧化性能的影响与环境湿度有关。湿度较高的环境下,动态塑性变形处理可改善纯 Ce 的抗氧化性能。当湿度较低时,动态塑性变形处理对纯 Ce 抗氧化性能的影响较弱,这可能与动态塑性变形组织中大量的低能位错胞结构有关,减弱了空气中水对 Ce 氧化的影响,有待后续研究。

图 12 为粗晶和不同变形处理后纳米晶 Ce-Ga 合金的氧化动力学曲线。可以看出,Ce-Ga 合金在相对湿度

为 50% 和 10% 的空气气氛下氧化增重速率相差不大。上述结果说明,Ce-Ga 合金的氧化行为对空气湿度不敏感。值得注意的是,Ce-Ga 合金在不同氧化气氛下的氧化增重均明显低于纯 Ce。通过分析相同条件下氧化相同时间纯 Ce 和 Ce-Ga 合金的氧化增重发现,在 Ce 中添加 Ga 可使 Ce 的抗氧化性能提高 30 余倍。通过对比不同变形条件下试样在相同条件下的氧化动力学曲线可知,Ce-Ga-SMRT 和 Ce-Ga-DPD 试样在不同气氛下的氧化增重均低于粗晶试样。这表明纳米化处理可提高 Ce-Ga 合金的抗氧化性能,这与纳米化后促进了 Ce-Ga 合金表面富 Ga 层的形成有关。

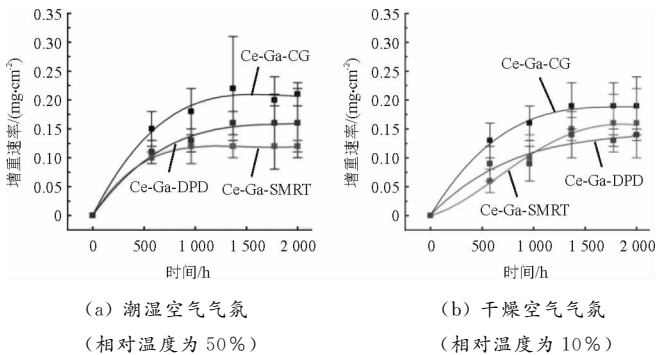


图 12 不同氧化气氛下粗晶和纳米晶 Ce-Ga 合金氧化动力学曲线

Fig.12 Oxidation kinetics curves of coarse grain and nanocrystal of Ce-Ga alloy under different oxidizing atmosphere

3.2 纳米化处理对纯 Ce 和 Ce-Ga 合金氧化行为影响

图 13 为粗晶 Ce 在潮湿空气下氧化 960 h 后氧化膜截面形貌和能谱分析结果。从图 13a 可以看出,纯 Ce 氧化后形成的氧化膜中含有大量微裂纹,使氧化膜在氧化过程中不断碎裂剥落。能谱分析显示 Ce 和 O 的含量接近 1 : 2,说明该氧化物为 CeO_2 。粗晶氧化截

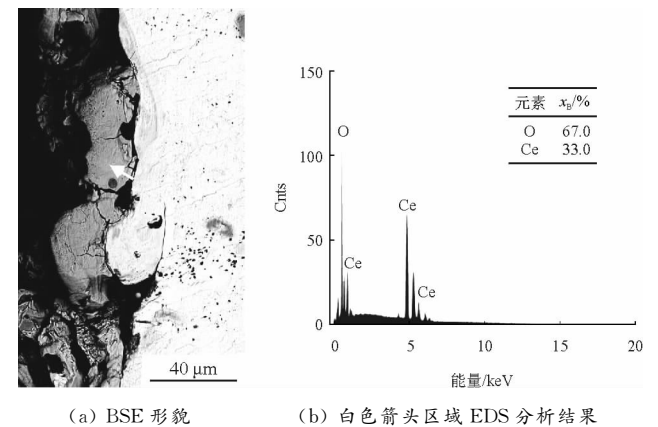


图 13 潮湿空气气氛下粗晶 Ce 氧化 960 h 氧化膜截面形貌和 EDS 分析结果

Fig.13 Section morphologies and EDS results of oxidation film of coarse grain Ce after oxide at moist air atmosphere for 960 h

面分析结果表明,纯 Ce 氧化形成的 CeO_2 并非致密性氧化膜,不具备保护作用。

结果表明,表面机械研磨处理形成纳米片层后试样的氧化速率更高,这主要与表面机械研磨处理使试样表面产生大量的微裂纹有关,见图 4a。微裂纹增加了氧化的表面积,使纯 Ce 氧化速率加快。动态塑性变形后纯 Ce 中也形成了一定的微裂纹(见图 6),但其含量明显低于表面机械研磨处理后在试样表面形成的裂纹量,因此其对纯 Ce 氧化速率的影响并不显著。

图 14 为潮湿空气下未变形 Ce-Ga 合金氧化 204 h 氧化膜表面的 BSE 形貌。可以看出,在潮湿空气氧化 204 h 后组织无明显变化,该区为片层结构(见白色虚线处),层片间距约为 120 nm, Ga 分布相对均匀(见图 7)。氧化仅发生在 Ce_3Ga_2 呈颗粒状分布的区域,该区 Ga 分布相对不均匀,氧化的同时产生大量微裂纹。值得注意的是, Ce_3Ga_2 呈颗粒状镶嵌的区域和层片区域相间分布,这使 Ce-Ga 合金难以在较大范围内发生连续氧化,微裂纹难以连接,氧化膜不易剥落,因此 Ce-Ga 合金的抗氧化性能优于纯 Ce。

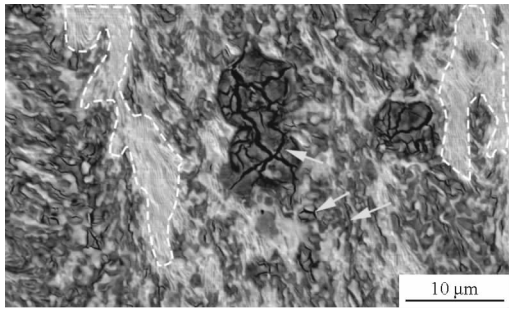


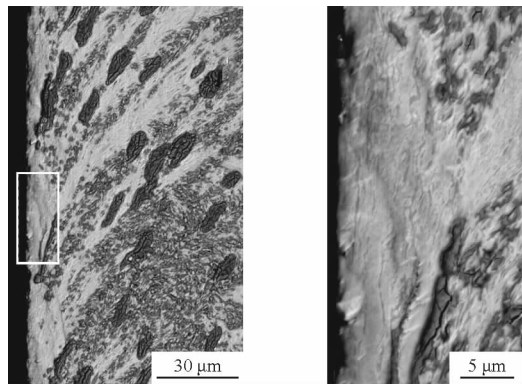
图 14 潮湿空气下未变形 Ce-Ga 合金氧化 204 h 氧化膜表面 BSE 形貌

Fig.14 BSE morphologies of oxidation film of undeformed Ce-Ga alloy after oxide at moist air atmosphere for 204 h

图 15 为表面机械研磨处理 Ce-Ga 合金在潮湿空气下氧化 204 h 后氧化膜截面的 BSE 形貌。可以看出,氧化 204 h 后表层仍为 Ce-Ga 合金变形后的组织特征,即衬度均匀,无明显层片、镶嵌分布和明显氧化特征。表面机械研磨处理使 Ce_3Ga_2 呈颗粒状镶嵌区域的组织细化,从而使表层组织细化,在表层形成连续的抗氧化组织,最终提高 Ce-Ga 合金的抗氧化性能。

图 16 为动态塑性变形处理 Ce-Ga 合金在潮湿空气下氧化 204 h 后氧化膜表面的 BSE 形貌。可见其氧化行为与变形前以及表面机械研磨处理 Ce-Ga 合金一致,氧化均主要发生在 Ce_3Ga_2 呈颗粒状镶嵌的区域。

图 17 为纯 Ce 和 Ce-Ga 合金在潮湿空气下氧化 48 h 的 XRD 曲线。发现纯 Ce 表面形成的氧化膜为 $\text{CeO}_{1.66}$, 而 Ce-Ga 合金表面形成的氧化膜为 CeO_2 , 两



(a) 低倍形貌 (b) 方框区域高倍形貌

图 15 潮湿空气下表面机械研磨处理 Ce-Ga 合金氧化 204 h 氧化膜截面 BSE 形貌

Fig.15 BSE morphologies of oxidation film of mechanical rolled Ce-Ga alloy after oxide at moist air atmosphere for 204 h

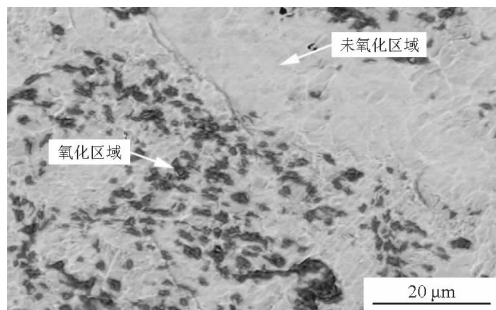


图 16 潮湿空气下动态塑性变形处理 Ce-Ga 合金氧化 204 h 氧化膜表面 BSE 形貌

Fig.16 BSE morphologies of oxidation film of dynamic plastic deformed Ce-Ga alloy after oxide at moist air atmosphere for 204 h

者均为 FCC 结构。查阅粉末衍射卡片表明, $a_{\text{CeO}_{1.66}} = 0.560\ 40\ \text{nm}$, $a_{\text{CeO}_2} = 0.545\ 94\ \text{nm}$, $a_{\text{Ce}} = 0.518\ 00\ \text{nm}$ 。 $\text{CeO}_{1.66}$ 和 CeO_2 之间的差异将从以下两方面影响 Ce 和 Ce 合金的氧化。

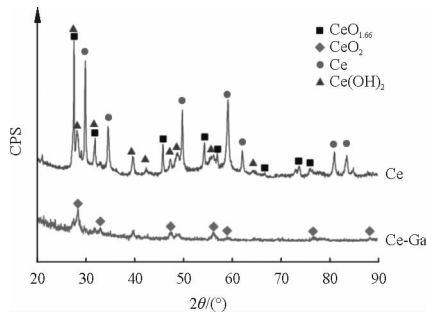


图 17 潮湿空气氧化 48 h 纯 Ce 和 Ce-Ga 合金表面氧化膜 XRD 分析结果

Fig.17 XRD patterns of oxidation film of pure Ce and Ce-Ga alloy after oxide at moist air atmosphere for 48 h

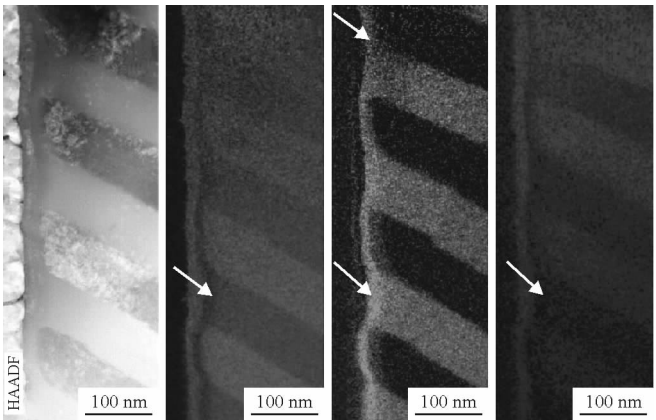
首先,相较于 CeO_2 , $\text{CeO}_{1.66}$ 偏离化学计量,氧离子数相对缺乏,其内存在较多的氧离子空位,这些空位更有利于氧离子的扩散,进而促进氧化反应。第二,两种

氧化物与纯 Ce 的晶格常数差异表明形成两种氧化物所消耗金属的体积不同。根据下式：

$$P_{BR} = V_{oxi} / V_{metal} = (M_{oxi} \rho_m) / (a x_B \rho_{oxi}) \quad (2)$$

式中, M_{oxi} 为氧化物分子摩尔质量; x_B 为金属原子摩尔质量; a 为一个氧化物分子中所含金属原子个数; ρ_{oxi} 和 ρ_m 分别为氧化物和金属的密度, 两种氧化物的体积比分别为 $P_{BR CeO_{1.66}} = 1.27, P_{BR CeO_2} = 1.17$ 。当氧化物和形成该氧化物所消耗金属的体积不同时(即 $P_{BR} \neq 1$), 氧化膜生长过程中将产生生长应力。 $P_{BR} < 1$ 时, 氧化膜中拉应力易使氧化膜破裂而不具有保护性; $P_{BR} > 1$ 时, 氧化膜中存在压应力, 有利于形成致密的具有保护作用的氧化膜。但是 P_{BR} 越大, 氧化膜中压应力也随之增大, 且随着氧化膜增厚, 逐渐积累过大压应力, 也将造成氧化膜发生破裂而失去保护作用。纯 Ce 表面形成 $CeO_{1.66}$ 氧化膜的 P_{BR} 较大, 因此氧化膜内压应力也较大。另外, 由于室温下氧化膜塑性较差, 在较大的压应力作用下更容易发生断裂, 形成裂纹。裂纹一方面导致氧化膜疏松、剥落; 另一方面更有利于氧化元素的表面扩散, 从而促进氧化反应。

此外, 利用 FIB 切取粗晶 Ce-Ga 合金在潮湿空气下氧化 864 h 后表面氧化膜截面试样, 然后利用透射电镜观察氧化膜截面形貌, 见图 18。可以看出, Ce-Ga 合金表面形成一层平均厚度小于 100 nm 的 CeO_2 氧化膜, 且此 CeO_2 膜的厚度呈波浪形变化趋势(见图 18d), 其变化趋势与基体组织相关, 即 Ce 基体上方氧化膜较厚, 其厚度约为 80 nm, 而富 Ga 相 Ce_3Ga_2 上方的氧化膜较薄, 其厚度仅为 30 nm。可见 Ga 可抑制 CeO_2 氧化膜的形成。



(a) STEM 形貌 (b) Ce 面扫描 (c) Ga 面扫描 (d) O 面扫描

图 18 潮湿空气氧化 864 h 后 Ce-Ga 合金氧化膜截面组织
Fig.18 Sectional structure of oxidation film of Ce-Ga alloy after oxide at moist air atmosphere for 864 h

图 19 分别为 Ce、Ga 和 O 元素在氧化膜和基体中的 EDS 线分布结果。可以看出, 靠近氧化膜界面 Ga 含量较高, 远离氧化膜界面, Ga 含量逐渐降低。在 CeO_2

氧化膜与基体的界面形成厚度约为 50 nm 的 Ga 富集层, 见图 18 中白色箭头处。该富集层内 Ga 含量高达 65%。上述结果表明, Ga 在氧化膜/基体界面偏聚, Ga 向界面偏聚的驱动力使氧化膜对基体形成拉应力。在拉应力作用下, 原子半径较小的 Ga 向界面迁移, 缓解晶格畸变程度, 使体系能量降低。Ga 分布表明在氧化膜/基体界面附近还存在 Ga 的横向扩散, 即平行于界面的扩散, 见图 18c 中箭头。当基体中 Ce/ Ce_3Ga_2 片层间距足够小时, Ga 横向扩散可覆盖整个界面。Ga 的偏聚能有效抑制 Ce 和 O 的扩散, 从而使 Ce 合金抗氧化性能提高。纳米化处理可有效减小 Ce/ Ce_3Ga_2 片层间距, 使 Ga 分布更均匀, 更有利于提高 Ce 合金的抗氧化性能。

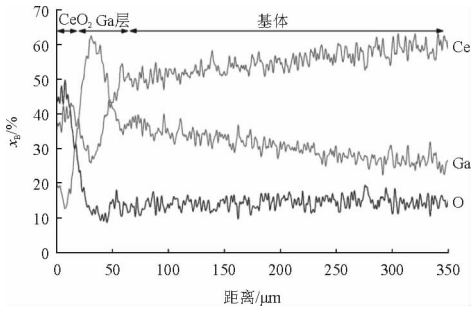


图 19 潮湿空气氧化 864 h 后 Ce-Ga 合金氧化膜截面元素线扫描分析结果
Fig.19 Element linear scanning results of oxide film section of Ce-Ga alloy after oxide at moist air atmosphere for 864 h

合金抗氧化性能的提高可归结为 Ga 对氧化膜性能的影响: Ga 在氧化膜/基体界面偏聚有效抑制 Ce 和 O 元素扩散; Ga 使 Ce 合金表面形成的氧化膜更接近理论化学计量比, 氧离子空位浓度较低, 使氧离子在氧化膜内的扩散受到抑制; 氧化物单位晶胞体积更接近 Ce 基体单位晶胞体积, 从而使生长应力降低, 有效抑制氧化膜裂纹的形成^[21]。因此, Ce-Ga 合金表面形成的氧化膜更致密, 抗氧化性能优于纯 Ce。纳米化处理可使 Ce 合金表层 Ga 的分布更均匀, 可在表层更大范围内产生致密氧化膜, 进一步优化 Ce-Ga 合金的抗氧化性能。

4 结 论

- (1) 通过调整表面机械研磨处理及动态塑性变形处理工艺, 可在纯 Ce 和 Ce-Ga 合金表面获得纳米组织。
- (2) 动态塑性变形处理技术可使 Ce 在潮湿空气下的氧化速率降低 50%, 提高纯 Ce 的抗氧化性能。表面机械研磨处理使 Ce 表面形成大量微裂纹, 微裂纹增加了氧化表面积, 使纯 Ce 氧化速率加快。
- (3) 添加 10% 的 Ga 可使 Ce 室温抗氧化性能提升 30 余倍, 这是因为 Ga 在氧化膜/基体界面偏聚可有效

抑制 Ce 和 O 元素扩散;Ga 使 Ce 合金表面形成的氧化膜更接近理论化学计量比,氧离子空位浓度较低,使氧离子在氧化膜内的扩散受到抑制;氧化物单位晶胞体积更接近 Ce 基体单位晶胞体积,从而使生长应力降低,有效抑制氧化膜裂纹的形成。

(4)纳米化处理可使 Ce 合金表层 Ga 分布更均匀(表面机械研磨效果优于动态塑性变形处理),在表层更大范围内产生致密氧化膜,使 Ce-Ga 合金室温抗氧化性能进一步提升。

参 考 文 献

- [1] 王帅鹏,罗文华,李赣,等.铜含量对铈铜合金氧化动力学的影响[J].化学研究与应用,2018,30(4):605-609.
- [2] HAMMER B, NORSKOV J K. Why gold is the noblest of all the metals[J]. Nature, 1995, 376: 238-240.
- [3] ZHOU G, YANG J C. Initial oxidation kinetics of Cu (100), (110), and (111) thin films investigated by in situ ultra-high-vacuum transmission electron microscopy[J]. Journal of Materials Research, 2005, 20(7): 1 684-1 694.
- [4] YOUNG D J. Chapter 5-Oxidation of Alloys I: Single Phase Scales (Second Edition)[M]. Netherlands: Elsevier, 2016.
- [5] WAGNER C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1952, 99(10): 369-380.
- [6] WANG H. The effect of nanocrystallization on the selective oxidation and adhesion of Al_2O_3 scales[J]. Oxidation of Metals, 1997, 48: 215-224.
- [7] 彭晓,王福会.纳米晶金属材料的高温腐蚀行为[J].金属学报,2014,50(2):202-208.
- [8] LIU Z, GAO W, DAHM K L, et al. Oxidation behaviour of sputter-deposited Ni-Cr-Al micro-crystalline coatings[J]. Acta Materialia, 1998, 46(5): 1 691-1 700.
- [9] PILLAI R, ROMEDENNE M, HAYNES J A. et al. Oxidation behavior of candidate Ni-Cr alloys for engine exhaust valves: Part I - Effect of minor alloying elements[J]. Oxidation of Metals, 2021, 95(1): 157-187.
- [10] MAUSAM K, GOYAL M. Development of nanocrystalline Ni-Al coatings and its thermal stability[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 37: 3 189-3 193.
- [11] PENG X. Nanoscale assembly of high-temperature oxidation-resistant nanocomposites[J]. Nanoscale, 2010, 2(2): 262-268.
- [12] 闫佳鹤,杜一飞,冯云莉.梯度纳米结构金属材料制备及力学性能研究现状[J].塑性工程学报,2022,29(5):1-13.
- [13] WANG F, LOU H. Oxidation behaviour and scale morphology of normal-grained CoCrAl alloy and its sputtered microcrystalline coating[J]. Materials Science and Engineering, 1990, A129(2): 279-285.
- [14] 李美栓.金属的高温腐蚀[M].北京:冶金工业出版社,2001.

- [15] 贾云柯,陈晓华,李坤淑.高强韧金属材料中微结构的研究和应用[J].精密成形工程,2022,14(1):79-94.
- [16] LIU X C, ZHANG H W, LU K. Strain-induced ultrahard and ultrastable nanolaminated structure in nickel[J]. Science, 2013, 342: 337-347.
- [17] LU K. Making strong nanomaterials ductile with gradients[J]. Science, 2014, 345: 1 455-1 456.
- [18] TONG W P, TAO N R, WANG Z B, et al. Nitriding iron at lower temperatures[J].Science, 2003, 299: 686.
- [19] ZHOU G. Nucleation thermodynamics of oxide during metal oxidation[J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(20): 201-205.
- [20] ZHU Q, PAN Z L, ZHAO Z Y, et al. Defect-driven selective metal oxidation at atomic scale[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 558-564.
- [21] DAYAN D, PELLEG J, GUISSER R. The cerium-gallium system[J]. Journal of the Less Common Metals, 1979, 68(2): 199-205.

(编辑:彭瑾)

3D 打印技术造出新型钛合金

近日,包括澳大利亚皇家墨尔本理工大学、悉尼大学在内的国际研究团队将合金和 3D 打印工艺结合在一起,创造出了一种新的钛合金,该合金在拉伸下坚固而不脆。

新钛合金由两种钛晶体的混合物组成,称为 α -Ti 相和 β -Ti 相,每种钛晶体对应于特定的原子排列。氧气和铁是 α -Ti 相和 β -Ti 相的两种最强大的稳定剂和强化剂,它们丰富而廉价。

研究人员发现,通过传统制造工艺开发坚韧的 α - β 钛氧铁合金存在两个问题。一是氧气会使钛变脆;二是加入铁可能会导致严重的冶金缺陷,形成大块 β -Ti。

该团队使用了激光定向能沉积从金属粉末打印出合金,该工艺适用于制造大型复杂零件。团队将合金设计理念与 3D 打印工艺设计结合,确定了一系列坚固、延展性好、易于打印的合金。

该材料关键的推动因素是氧和铁原子在 α -Ti 相和 β -Ti 相内部和二者之间的独特分布。研究人员在 α -Ti 相中设计了一种纳米级的氧梯度,具有坚固的高氧段和延展性的低氧段,从而能够对局部原子键施加控制,降低了潜在脆化的可能性。

研究人员表示,该团队在设计中融入了循环经济的思想,为利用工业废物和低品位材料生产新的钛合金创造了希望。此外,氧脆化不仅对钛,而且对锆、铌、钼及其合金都是重要的挑战。新研究可能会提供一个模板,即通过 3D 打印和微结构设计来缓解氧脆化问题。

(摘自中国有色金属报)