(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101068679 B
(45)授权公告日 2012.12.26

(21)申请号 200580041005.8

(22)申请日 2005.11.21

(30)优先权数据
0402936-9 2004.11.30 SE

(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.05.30

(86)PCT申请的申请数据
PCT/SE2005/001747 2005.11.21

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/059942 EN 2006.06.08

(73)专利权人 山特维克知识产权股份有限公司
地址 瑞典桑德维肯

(72)发明人 米卡埃尔·舒伊斯基 芬恩·彼得森
尼尔斯·克里斯蒂安森
约根·格曾拉森 瑟伦·林德罗特
拉尔斯·米克尔森

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 梁晓广 陆锦华

(51)Int.Cl.
B32B 15/01(2006.01)
B32B 15/18(2006.01)
B32B 33/00(2006.01)
H01M 4/88(2006.01)
H01R 13/03(2006.01)

(56)对比文件
US 6074772 A,2000.06.13, 说明书第2栏.
US 20020132142 A1,2002.09.19, 说明书第[0027]段至第[0040]段.
DE 10306649 A1,2004.09.02, 第4页右栏实例部分, 说明书[0011]段,权利要求3,说明书附图.
CA 2240270 A,1997.06.26, 说明书第5页至第7页.

审查员 谭天

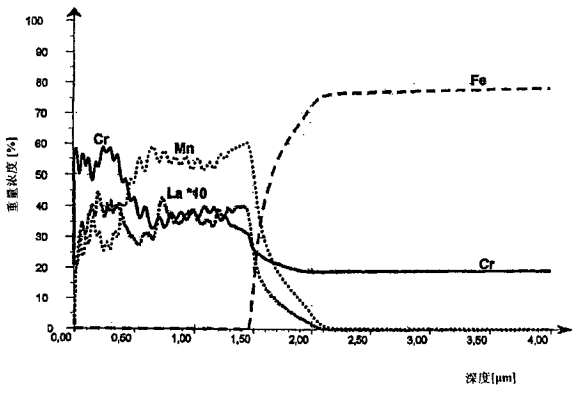
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

(54)发明名称

形成用于电触点的钙钛矿或尖晶石表面涂层的带材

(57)摘要

一种带材,包括金属衬底如不锈钢,和涂层,所述涂层又包括至少一层金属层和一层反应层。涂覆带材通过提供不同层而生产出来,优选通过涂覆,其后氧化涂层以获得包括钙钛矿或尖晶石结构的导电表面层。



CN 101068679 B

1. 用作电触点的带材，其含有金属基材，其中所述金属基材是不锈钢，所述带材具有涂层，该涂层含有至少一层基于金属或金属合金的金属层，和至少一层反应层，该反应层含有至少一种氧化时与该金属或金属合金形成尖晶石和／或钙钛矿结构的元素或化合物，其中所述金属层是 Cr 或 Cr 基合金，且所述反应层含有任何以下元素：La、Y、Ce、Bi、Sr、Ba、Ca、Mg、Mn、Co、Ni、Fe 或它们的混合物，其特征在于，每一层的厚度小于 1 微米，且所述反应层的厚度小于所述金属层的厚度。

2. 根据权利要求 1 的带材，其特征在于除反应层之外，所述带材包含至少两层分开的金属层。

3. 根据权利要求 1 或 2 的带材，其特征在于金属基材包含以重量计含量为 0.1-5％的 Mn，和／或以重量计含量为 0.01-3％的稀土金属。

4. 根据权利要求 1 或 2 的带材，其特征在于反应层构成与金属层的金属或金属合金不同的金属或金属合金。

5. 根据权利要求 1 或 2 的带材，其特征在于基材用钴层和铬层涂覆。

6. 根据权利要求 2 的带材，其特征在于所述至少两层分开的金属层基于同一金属或金属合金。

7. 生产带材的方法，所述带材用作电触点材料，包括涂层和金属基材，其中所述金属基材是不锈钢，其特征在于所述方法包含以下步骤：

(i) 通过提供至少一层金属层和至少一层反应层形成所述涂层，该金属层是 Cr 或 Cr 基合金，且所述反应层含有任何以下元素：La、Y、Ce、Bi、Sr、Ba、Ca、Mg、Mn、Co、Ni、Fe 或它们的混合物，其中该反应层含有氧化时在金属基材上与金属或金属合金形成尖晶石和／或钙钛矿结构的元素和／或化合物，并且其中每一层的厚度小于 1 微米，且所述反应层的厚度小于所述金属层的厚度，

(ii) 使不同层相互反应或相互扩散，

(iii) 氧化该带材，借此在带材表面上形成钙钛矿和／或尖晶石。

8. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于 Mn 和／或稀土金属从金属基材扩散到涂层中。

9. 根据权利要求 7 或 8 的方法，其特征在于金属层通过涂覆而提供于金属基材上。

10. 根据权利要求 7-8 中任一项的方法，其特征在于反应层通过涂覆而提供于金属基材上。

11. 如权利要求 1-6 任一项的带材用作电触点的用途，其用在工业环境中。

12. 如权利要求 11 的带材用作电触点的用途，工业环境包括火花塞、电极、废热、燃煤或泥煤锅炉、熔融炉或车辆。

形成用于电触点的钙钛矿或尖晶石表面涂层的带材

技术领域

[0001] 本发明公开内容涉及一种用于生产电触点的带材，特别是用在高温及腐蚀环境中。该带材包括金属衬底，如不锈钢，以及涂层，所述涂层又包含至少一层金属层和一层反应层。涂覆的带材是通过以下方式生产出来的：将不同层沉积，其后使涂层氧化从而获得包含钙钛矿和/或尖晶石结构的导电表面层。

背景技术

[0002] 电触点用于多种环境。几种因素可影响电触点。可能会非常影响电触点的因素的一个实例是腐蚀性环境。如果接触材料被腐蚀，例如被氧化，则接触电阻通常受到消极影响。被腐蚀的产品，如电绝缘氧化物或其它绝缘化合物，降低了接触点的表面电导率。这又导致电触点组成其一部分的部件的更低的效率。

[0003] 影响电触点材料的因素的另一个实例是温度。由于高温，接触点可能会因机械强度不足而受损或者甚至可能会熔接在一起。另外，磨损可影响电触点的性能。进而，电子设备中不同元件之间热膨胀的不同可引起接触材料与它的邻接元件之间的热应力，特别是如果接触点暴露在热循环中时。

[0004] 必然地，高温结合腐蚀性环境会对接触材料的表面电导率造成更有害的影响。

[0005] 电接触材料会经历高腐蚀性和高温的场所的实例是火花塞、电极、废料、燃煤或泥煤锅炉内、熔融炉内、车辆内（特别是靠近发动机处）或工业环境等。

[0006] 用在高温和腐蚀性环境内的电触点的另一个实例是，用于燃料电池的互连件，特别是固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cells,SOFC)。用于燃料电池的互连件材料应当既作为燃料侧和氧气/空气侧之间的隔板也作为与燃料电池的集电器之间的隔板。对于作为良好隔板的互连件材料，该材料必须是致密的，以避免气体通过该材料扩散，并且是良好的集电器，互连件材料必须是导电的，且不应在其表面形成绝缘的氧化皮。

[0007] 互连件材料可由例如石墨、陶瓷或金属，通常是不锈钢制成。例如，铁素体铬钢用作SOFC中的互连件材料，其实例包括以下两篇文章：P.B.Friehling和S.Linderoth在由J.Huijsmans出版的在瑞士卢塞恩举行的第五次欧洲固体氧化燃料电池论坛的会议录(2002)(theProceedings Fifth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland(2002))第855页发表的“铁素体铬钢作为SOFC组的互连件材料的评价”(" Evaluation of Ferrite Stainless Steels asInterconnects in SOFC Stacks")；T.Uehara, T.Ohno&A.Toji在由J.Huijsmans出版的在瑞士卢塞恩举行的第五次欧洲固体氧化燃料电池论坛的会议录(2002)(the Proceedings Fifth European Solid Oxide FuelCell Forum, Lucerne, Switzerland(2002))第281页发表的“铁素体Fe-Cr合金作为SOFC隔板的发展”(" Development of Ferritic Fe-Cr Alloyfor SOFC separator")。

[0008] 在SOFC应用中，互连件材料的热膨胀必须不非常偏离用作燃料电池组的阳极、电解液和阴极的电活性陶瓷材料的热膨胀。铁素体铬钢是对这种应用非常适合的材料，这是

因为铁素体钢的热膨胀系数 (TEC) 接近用在燃料电池中的电活性陶瓷材料的 TEC。

[0009] 用作燃料电池中互连件材料的电触点材料在操作期间将被暴露在氧化作用中。尤其对于 SOFC 的情况，这种氧化作用可能对燃料电池效率和燃料电池的寿命有害。例如，在互连件材料表面形成的氧化皮由于热循环可能变厚并甚至可能剥落或破裂。因而，氧化皮应具有与互连件材料良好的结合性。进而，形成的氧化皮还应具有良好的导电性并且不会变得太厚，因为较厚的氧化皮将导致内阻的增大。形成的氧化皮还应当是对 SOFC 中用作燃料的气体化学稳定的，即，不应形成挥发性含金属物质如氢氧化铬。挥发性化合物如氢氧化铬将污染 SOFC 组中的电活性陶瓷材料，它又将导致燃料电池效率降低。另外，在互连件材料由不锈钢制成这种情况下，存在的风险是在燃料电池寿命期间，由于铬由钢中心扩散到其表面形成的氧化铬皮而造成的钢中铬的损耗。

[0010] 使用商业铁素体铬钢作为 SOFC 中互连件材料的一种不利之处是：它们通常与少量铝和 / 或硅形成合金，这将在 SOFC 的工作温度下分别形成 Al_2O_3 和 SiO_2。这些氧化物都是绝缘的，会提高电池的电阻，又会导致燃料电池效率降低。

[0011] 对于当使用铁素体钢作为 SOFC 中互连件材料时引起的问题的一种解决方法是：使用含有非常低含量的 Si 和 Al 的铁素体钢，以避免形成绝缘氧化物层。这些钢通常也与锰和稀土金属如 La 形成合金。例如这已在专利申请 US 2003/0059335 中做出，其中钢与（以重量计）0.2-1.0% Mn、0.01-0.4% La、少于 0.2% Al 和少于 0.2% Si 形成合金。另一实例是专利申请 EP 1 298 228 A2 中，其中钢与（以重量计）少于 1.0% Mn、少于 1.0% Si、少于 1.0% Al 以及少于 0.5% Y 和 / 或少于 0.2%稀土金属 (REM) 形成合金。

[0012] 在专利申请 US 6 05423 1 中，一种超耐热合金，其被定义为奥氏体不锈钢，是镍和铬的合金、镍基合金或钴基合金，该不锈钢首先用 Mn、Mg 或 Zn 涂覆，接着用选自 Cu、Fe、Ni、Ag、Au、Pt、Pd、Ir 或 Rh 的额外的金属构成的 25-125μm 厚层涂覆。贵重金属如 Ni、Ag 或 Au 的第二厚层涂层并不是一种保护已经相对较贵的基层材料如超耐热合金的经济的生产方式。

[0013] US2004/0058205 描述了用作电触点的金属合金，当氧化时，其形成高电导表面。这些合金可应用在衬底如钢上。导电表面通过掺杂一种金属如 Ti 与另一种金属如 Nb 或 Ta 而获得。另外，根据 US2004/0058205 的合金在一步中涂敷在表面上，其后被氧化。

[0014] 所引用的现有技术都没有提供满意的、用在腐蚀环境和 / 或高温下的电触点材料，且没有以节省成本的方式生产以及具有高的控制导电表面质量的可能性。

[0015] 因而，主要目的是提供一种带有低表面电阻且抗腐蚀的带材，以用在电触点中。

[0016] 另一个目的是提供一种长使用寿命操作期间将保持其性能的材料，以用在电触点中。

[0017] 又一个目的是提供甚至在高温下具有良好机械强度的材料，以作为腐蚀环境中电触点使用。

[0018] 另一目的是提供用作电触点的节省成本的材料。

发明内容

[0019] 一种带材衬底，其由金属材料，优选不锈钢，更优选铁素体铬钢制成，在该衬底上提供含有至少一层金属材料和至少一层反应层的涂层。上下文中，反应层被认为意指含有

至少一种当氧化时与第一层的金属材料形成尖晶石和 / 或钙钛矿结构的元素或化合物层。

[0020] 带材衬底可通过任何得到致密结合涂层的方法来提供涂层。涂覆方法可包括以连续卷式 (roll-to-roll) 工艺进行的气相沉积，如 PVD。之后，电触点通过任何常规成形方法由涂覆的带制成，这些方法如冲孔、冲压或类似方法。由涂覆带材构成的电触点可在组装电子部件之前氧化，或可在操作期间氧化，其中电触点组成电子部件的一部分。

附图说明

[0021] 图 1 是 1.5μm 厚 CrM 涂层的 GDOES 分析。

[0022] 图 2 是有及没有涂层的氧化样品的 GIXRD 衍射图。

[0023] 图 3 是有及没有金属层的预氧化样品的 GIXRD 衍射图。

具体实施方式

[0024] 本发明公开内容中的词语“提供”和“被提供”将分别被认作意指有意识的行为和有意识行为的结果。从而，上下文中提供了层的表面意在确定为主动行为的结果。

[0025] 钙钛矿和 / 或尖晶石结构可在表面形成，代替在金属衬底上用作电触点的“常规”氧化物。钙钛矿和 / 或尖晶石结构的目的是为了获得带有高电导性的表面，以便具有低接触电阻的表面。涂覆带材通过提供金属衬底来生产，如不锈钢，优选的是以重量计铬含量为 15-30％的铁素体铬钢。其后带材衬底被提供具有含有至少两层分层的涂层。一层为基于 Al、Cr、Co、Mo、Ni、Ta、W、Zr 的金属层或基于这些元素中任一的合金，优选 Cr、Co、Ni、Mo 或基于这些元素中任一的合金。上下文中“基于”意指元素 / 合金构成组合物的主要成分，优选以重量计构成组合物的至少 50％。其它层为含有至少一种元素或化合物的反应层，其与金属层的一种 / 多种元素氧化时形成钙钛矿和 / 或尖晶石结构。涂层的精确组成可以特制，以获得想要的性质，如氧化物增长速率。

[0026] 为表面提供含有两层分层的涂层，一层是金属层、另一层是反应层，这么做的一个原因是使得接触材料的生产更简化。然而，提供含两层分层的涂层的主要原因是更易于控制钙钛矿 / 尖晶石中不同元素的含量，即，特制需要的组成，以便达到需要的结果。进而，涂层与衬底间可达到极好的结合，从而改进接触材料的性质，并因此提高效率并延长预期应用中的使用寿命。

[0027] 反应层可置于金属材料层的任一侧；即，夹在衬底和金属层之间，或置于在第一沉积金属层顶部。

[0028] 根据一个优选实施方案，金属材料包括基本上纯的 Cr 或 Cr 基合金。在这种情况下，当涂层氧化时，形成了分子式为 $MCrO_3$ 和 / 或 MCr_2O_4 的化合物，其中 M 是之前提到的反应层中任何元素 / 化合物。反应层可包含的元素选自周期表的 2A 或 3A 族、稀土金属 (REM) 或过渡金属元素。在这个优选实施方案中，反应层的元素 M 优选含有任何以下元素：La、Y、Ce、Bi、Sr、Ba、Ca、Mg、Mn、Co、Ni、Fe 或它们的混合物，更优选的是 La、Y、Sr、Mn、Ni、Co 和或它们的混合物。该实施方案的一个特殊实例是一层为 Cr 和另一层为 Co。

[0029] 根据另一个优选实施方案，反应层通过金属基材表面预氧化而获得。在金属基材是不锈钢这种情况下，将形成氧化铬。根据该实施方案，其后 Ni 或 Co 的一层沉积在所形成的氧化物上。

[0030] 涂层还可包括更多的层。例如，涂层可包括第一金属层，此后是反应层和最后另一金属层。该实施方案将进而确保电触点表面良好的导电性。然而，由于经济原因，涂层不会包括超过 10 层分层，优选不超过 5 层分层。

[0031] 不同层的厚度通常少于 20μm，优选少于 10μm，更优选少于 5μm，最优选少于 1μm。厚度优选适于电触点预期用途的需要。根据一个实施方案，反应层的厚度低于金属层的厚度。这一点当反应层包括在它们自己氧化后形成非导电氧化物的元素或化合物时尤为重要。在这种情况下，重要的是至少在电触点作用期间基本上整个单层 / 多层反应层允许反应和 / 或扩散进入金属层，因此作用期间接触点的导电性不会受到消极影响。

[0032] 带材衬底的厚度可以是 5mm 或更少，优选低于 2mm，并最优选低于 1mm。带的宽度可以达到 1200mm，优选至少 100mm。无疑地，厚度必须适于电触点最终应用的需要。根据本公开内容制造涂覆带材的一个优势在于：小的和大的电触点都可以由该带材形成，例如通过冲压或冲孔。这使制造过程更节省成本。然而，在一些情况下可以应用其它形式的衬底。其中衬底呈杆状形式的一个实例是在蓄电池中的支撑杆的应用中。衬底还可以为线或管的形式，如果电触点预期用途这样需要的话。

[0033] 涂覆带材可以相似的加工方法或连续加工方法批量生产。然而，为了经济原因，带材可以用连续的卷式工艺生产长度为至少 100m，优选至少 1km，最优选至少 5km。涂层可通过使用金属层和反应层涂覆而提供在衬底上。然而，根据一个替代性实施方案，涂层还可通过衬底预氧化至厚度至少 50nm 的氧化物之后用另外的层涂覆来提供。涂层其后被进一步氧化，以得到尖晶石和 / 或钙钛矿。这个在基材上提供涂层的替代性实施方案特别应用在基材是铁素体铬钢时，如此形成在表面的氧化物是铬基氧化物。

[0034] 涂层可利用任何生产出可与下面材料，即衬底或下面涂覆层良好结合的薄的致密涂层的涂覆工艺来实施。无疑地，带材表面在涂覆前必须以适当的方法清洁，例如除去油渣和 / 或衬底本身的氧化层。根据一个优选实施方案，涂层通过在连续的卷式工艺中使用 PVD 技术来实施，如果需要的话，则优选使用可能是反应性或甚至等离子活性的电子束蒸发技术。

[0035] 此外，带材可在一侧或两侧上提供涂层。在涂层提供于带材两侧表面的情况下，带材每侧不同层的组合可以相同但也可不同，这由电触点将作业的应用决定。带材可在两侧同时涂覆或一次涂覆一侧。

[0036] 任选地，涂覆带被暴露在中间均化作用步骤中以便使分层混合并得到均质涂层。均化作用可通过任何常规加热处理完成，其要在合适的气氛下，合适的气氛可以是真空或还原性气氛，如氢气或氢气和惰性气体如氮气、氩或氦的混合物。

[0037] 涂覆带材此后在高于室温的温度下被氧化，温度优选高于 100℃，更优选高于 300℃，以便在带材表面形成钙钛矿和 / 或尖晶石结构。无疑地，当涂层在氧化时，由于钙钛矿和 / 或尖晶石结构的形成，涂层厚度将增加。氧化可能导致涂层总体氧化或涂层部分氧化，如果涂层均化，则取决于例如涂层的厚度，还取决于氧化时间和温度。在任一情况下，如果这些没有通过中间均化作用步骤完成的话，则涂层的不同层允许相互间至少部分反应和 / 或扩散。氧化可直接在涂覆后实施，即，在电触点形成前实施，在最终应用的形状形成即由涂覆带生产电触点后，或在电子装置例如燃料电池组装后，即在作业期间实施。

[0038] 在带材表面完成钙钛矿和 / 或尖晶石结构的目的是：形成的钙钛矿和 / 或尖晶石

具有比常规的金属层元素的氧化物更低的电阻。这又将使电触点具有更低的接触电阻，以及因此而得到的电触点构成其一部分的部件的更好的效率。例如，Cr_2O_3 在 800℃的电阻系数约为 7800Ω·cm，而例如 $La_{0.85}Sr_{0.15}CrO_3$ 的电阻系数要低几个数量级，为约 0.01Ω·cm。

[0039] 同样，在含铬三元氧化物如尖晶石和钙钛矿的情况下，认为这些氧化物比纯 Cr_2O_3 在高温下挥发性更小。

[0040] 另外，通过在衬底如不锈钢表面上提供钙钛矿和/或尖晶石结构，电触点将具有良好的机械强度以及比例如完全由基于陶瓷的钙钛矿和/或尖晶石制造电触点较不贵的生产。

[0041] 同样，在衬底是不锈钢的情况下，衬底中铬损耗被抑制，由于金属层将在衬底的铬之前很长就氧化，因此这在金属层为 Cr 或 Cr 基合金时尤其明显。因此，衬底的抗腐蚀性在作业期间不会降低。

[0042] 而且，根据任选实施方案，衬底的 Mn 和/或稀土金属允许扩散进入涂层。这可在一些情况下进一步促进表面上钙钛矿或尖晶石结构的形成。衬底中甚至小量的 Mn 和/或稀土金属可影响最终结构的形成。衬底中 Mn 的含量优选为 0.1-5wt%，稀土金属的含量优选为 0.01-3wt%且衬底中 Cr 的含量优选为 15-30wt%。无疑地，Mn 和/或稀土金属必需的含量取决于涂层的厚度。越厚的涂层需要越高含量的 Mn 和/或稀土金属。例如，如果涂层低于 2μm，0.1-1wt%含量的 Mn 就足够获得预期结果。

[0043] 在一些情况下，可能应用的是电触点一个表面导电，而另一个应不导电，即绝缘。在这些情况中，前述涂层可用在一个表面上，而将电绝缘材料如 Al_2O_3 或 SiO_2 用在另一个表面。这可与导电性涂层同步完成。根据一个实例，包含一层金属层和一层反应层的涂层提供于带材的一个表面上，而氧化时将形成绝缘层的金属如 Al 将应用在带材的其它表面上。涂覆带材此后被氧化，得到一层导电表面和一层绝缘表面。作为上述的替代方案，可以通过其它加工方法实施涂层，例如通过共蒸发涂层的不同组分或通过电化学加工方法。

[0044] 涂覆带材的实例将在此描述。这些不应被认作限制而仅仅是说明性质。

[0045] 实例 1

[0046] 不锈钢衬底用含有金属层和反应层的涂层涂覆。金属层为 Cr 或 Cr 基合金。如果氧化物容纳有尖晶石结构，则反应层在这种情况下包括过渡金属元素，如 Ni、Co、Mn 和/或 Fe。如果需要钙钛矿结构，则反应层含有选自周期表的 2A 或 3A 族的元素，或稀土元素。优选地，反应层含有 Ba、Sr、Ca、Y、La 和/或 Ce。如果为包括尖晶石和钙钛矿结构的混合结构，则反应层可包含选自周期表的 2A 或 3A 族的元素，或稀土元素，同时包括过渡金属元素。或者，允许 Mn 和/或稀土元素从衬底扩散。

[0047] 涂层被任选地均化，之后被氧化，以便在表面上形成预期结构。这导致带材衬底上非常低的表面电阻。同样，氧化期间形成的 Cr 氧化物 $MCrO_3$ 和/或 MCr_2O_4 在高温下比纯 Cr_2O_3 挥发性低。这导致涂覆带材非常适于用作腐蚀环境甚至高温下的接触材料，例如作为固体氧化物燃料电池中的互连件。

[0048] 实例 2

[0049] 涂覆 0.2mm 厚的铁素体铬不锈钢带材衬底。涂层被均化，以便获得 CrM 层，其中 M 是 La 和 Mn 的混合物。涂层中 Cr 的浓度约为 35-55wt%，而 Mn 的浓度约为 30-60wt%，La 的浓度为 3-4wt%。

[0050] 用辉光放电发射光谱 (GDOES) 来分析表面。使用这种技术,可以研究表面层的化学组成相对于由表面开始的距离的函数。该方法对于浓度的微小变化非常敏感,并具有几个纳米的深度分辨率。图 1 示出了 1.5μm 厚 CrM 表面合金层的 GDOES 分析结果。

[0051] 实例 3

[0052] 生产出了铁素体铬钢的两个标称组成的样品,以重量计为,至多 0.050% C ;至多 0.25% Si ;至多 0.35% Mn ;21-23% Cn 至多 0.40% Ni ;0.80-1.2% Mo ;至多 0.01% Al ;0.60-0.90% Nb ;少量加入的 V、Ti 和 Zr 以及天然存在的杂质。其中一个样品用 0.1μm 厚钴层和 0.3μm 厚铬层涂覆。将该样品在空气中 850℃下氧化 168 小时,之后进行分析。将该样品用入射角为 0.5° 的掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 来分析,见图 2。应指出的是,GIXRD 是一种表面敏感衍射方法并仅分析氧化钢顶层的结晶相。任何在顶层下存在的、掠入射 X 射线无法达到的结晶相在衍射图中是看不到的。尖晶石与每个样品氧化皮顶层形成的铬氧化物的量之比这样对比,测量 Cr_2O_3(绿铬矿)反射在 2θ = 36.7° (3) 处峰顶到底部的强度,并用尖晶石反射在 2θ ≈ 45° (4) 处研究它。未涂覆氧化样品绿铬矿 / 尖晶石比率为 9.9,而涂覆样品的比率为 1.0。这可以解释为是尖晶石结构在形成的表面氧化皮中十倍增加。图 2 中,(1) 衍射图是未涂覆的样品在空气中 850℃下氧化 168 小时,(2) 衍射图是涂覆的样品在空气中 850℃下氧化 168 小时。

[0053] 实例 4

[0054] 生产出铁素体铬钢的三个标称组成的样品,以重量计为,至多 0.050% C ;至多 0.25% Si ;至多 0.35% Mn ;21-23% Cr ;至多 0.40% Ni ;0.80-1.2% Mo ;至多 0.01% Al ;0.60-0.90% Nb ;少量加入的 V、Ti 和 Zr 以及天然存在的杂质。将其中两个样品在空气中预氧化,得到 100nm 厚氧化皮。之后,将预氧化的样品用金属层涂覆。样品 2 上的金属层是 300nm 厚的 Ni 层,样品 3 上的是 300nm 厚的 Co 层。所有三个样品接着进一步被在空气中 850℃下氧化 168 小时,之后进行分析。样品采用入射角为 0.5° 的掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 进行分析,见图 3。应指出的是,GIXRD 是一种表面敏感衍射方法并仅分析氧化钢顶层的结晶相。任何在顶层下存在的、掠入射 X 射线无法达到的结晶相在衍射图中是看不到的。尖晶石与每个样品氧化皮顶层形成的铬氧化物量之比这样对比,测量(绿铬矿)反射在 2θ = 36.7° (3) 处峰顶到底部的强度,并用尖晶石反射在 2θ ≈ 45° (4) 处研究它。未涂覆氧化样品 Cr_2O_3/MCr_2O_4 比率为 9.9,而用 Ni 层预氧化的样品的比率为 1.26,用 Co 层预氧化的样品的比率为 0.98。这表示 :尖晶石结构在形成的表面氧化皮中分别增加 8.5、10 倍。感兴趣的注意到 :这里镍层不仅在氧化皮中形成更多尖晶石氧化物,而且当样品被氧化时形成 NiO(6)。图 3 中,(1) 衍射图是未涂覆的样品在空气中 850℃下氧化 168 小时,(2) 衍射图是用 Ni 层预氧化的样品在空气中 850℃下氧化 168 小时,(3) 衍射图是用 Co 层预氧化的样品在空气中 850℃下氧化 168 小时。

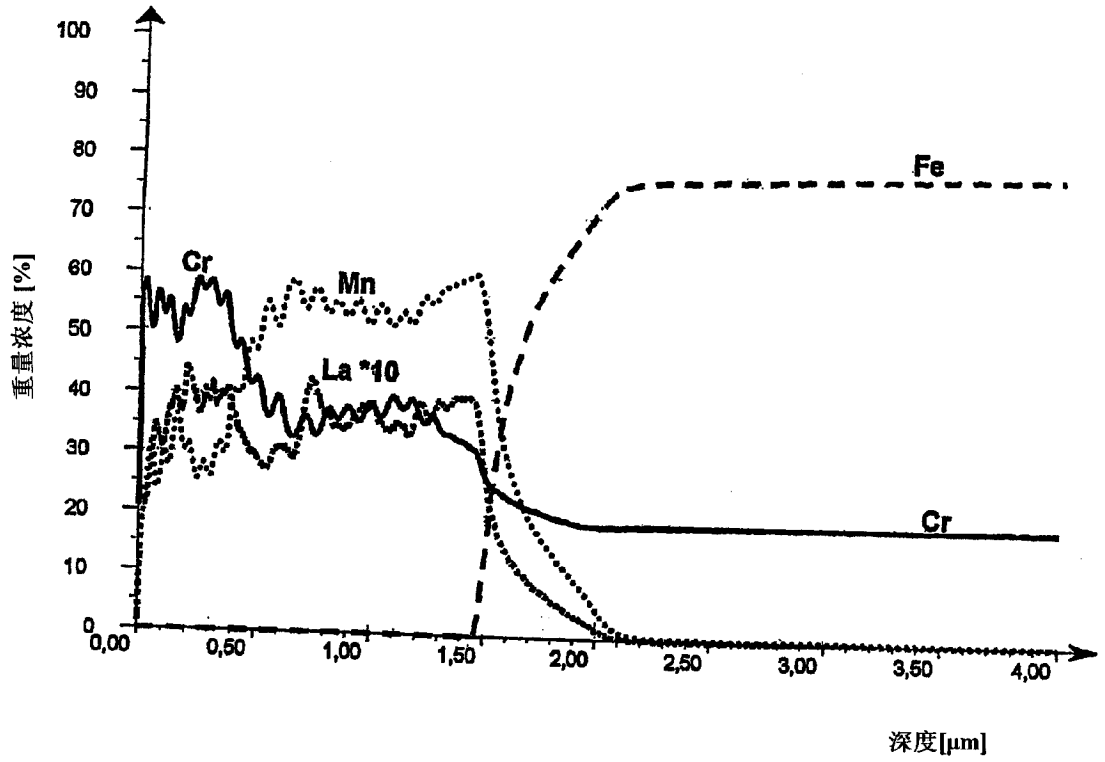

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
重量浓度 [%]
Cr
Mn
La *10
Fe
Cr
0,00
0,50
1,00
1,50
2,00
2,50
3,00
3,50
4,00
深度[μm]

图1

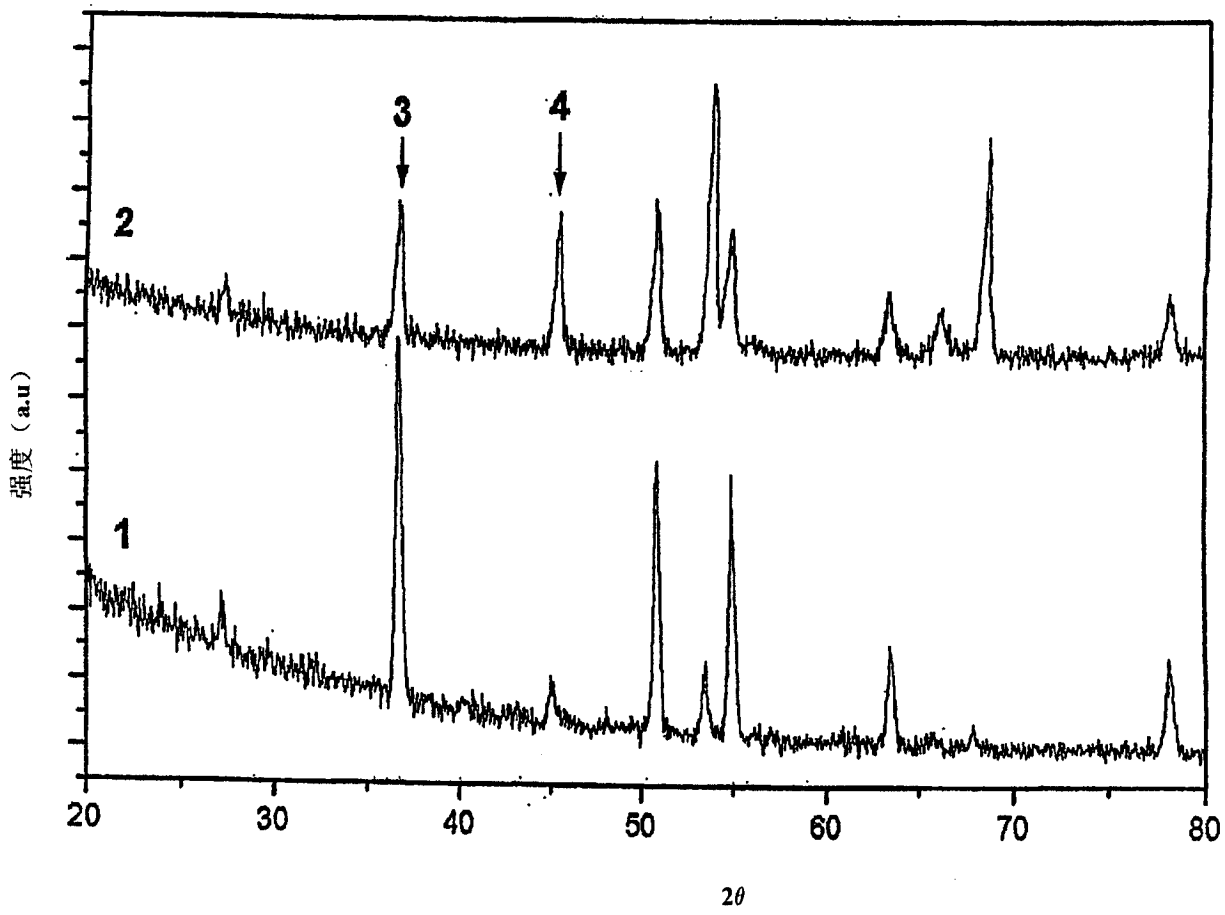


图2

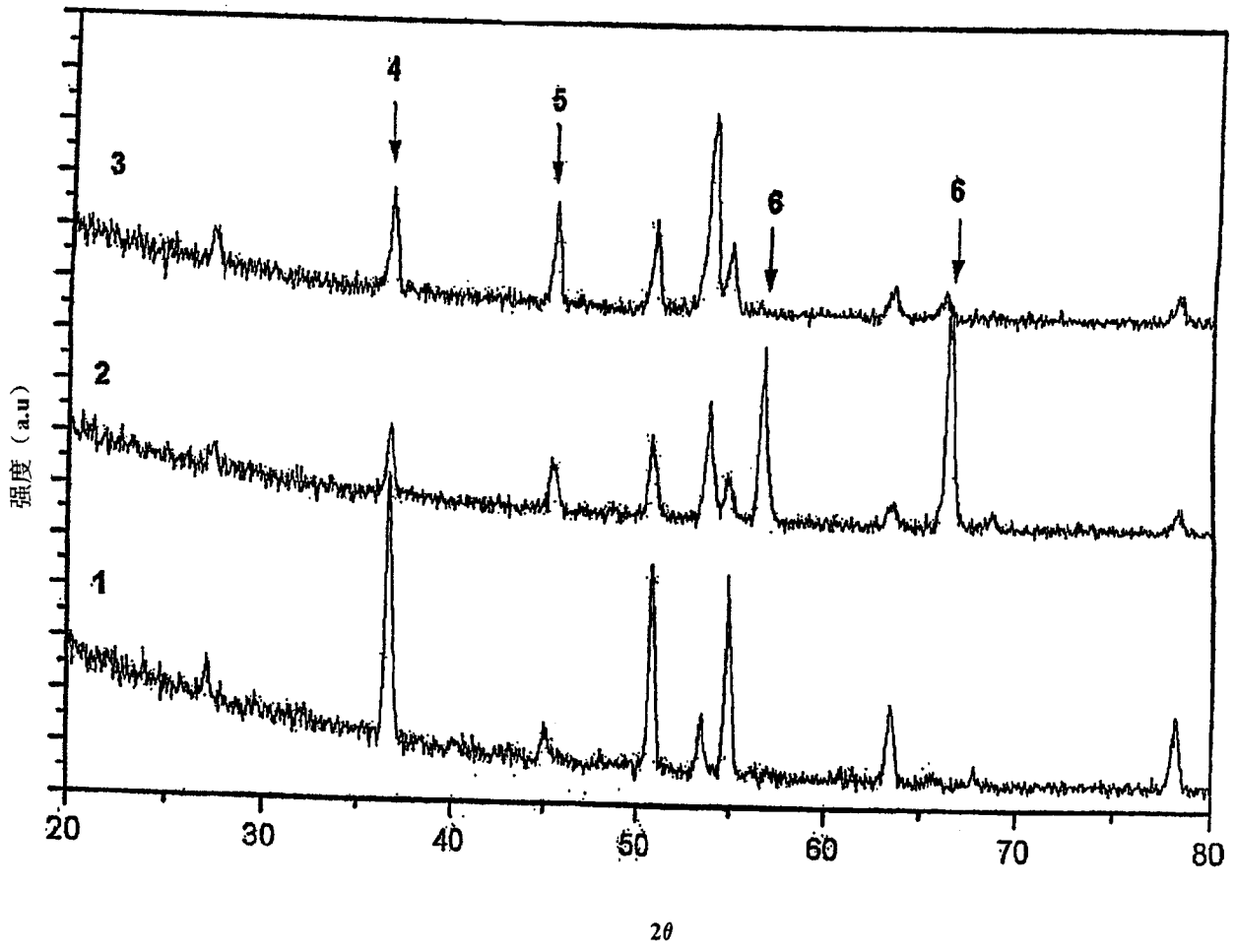


图3