

耐热扩散涂层

〔苏〕П.Т.科洛梅采夫 著

马志春 译 阎德胜 校

国防工业出版社

耐 热 扩 散 涂 层

〔苏〕 П. Т. 科洛梅采夫 著

马志春 译

阎德胜 校

国防工业出版社

内 容 简 介

本书研究了有关合金气体腐蚀的观点；介绍了防止镍基、钴基、铁基合金气体腐蚀的方法；讨论了铝化物涂层结构及性能，列举了铝化物涂层结构及性能对涂层耐热性产生影响的一些数据。

本书可供冶金、机械制造、国防等部门从事金属表面处理、金属材料等专业的工程技术人员和科研人员使用，也可供大专院校有关专业的师生参考。

ЖАРОСТОЙКИЕ ДИФФУЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

И. Т. Коломыцев

Москва «Металлургия» 1979

*

耐热扩散涂层

〔苏〕 И. Т. 科洛梅采夫 著

马志春 译

阎德胜 校

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

(北京市车公庄西路老虎庙七号)

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 9 $\frac{1}{4}$ 243千字

1988年7月第一版 1988年7月第一次印刷 印数：0,001—2,080册

ISBN 7-118-00165-1/TG16 定价：2.75元

前 言

广泛使用的动力运输机械的最重要零部件，其使用温度普遍升高。因此，这些零部件所用的材料必须具有足够高的耐热性。各种类型的动力机械，均可通过采用各种耐热涂层来提高其效率和质量。

用以防止钢铁、镍基合金、钴基合金气体腐蚀的涂层，通常称为耐热涂层。耐热钢和耐热合金的保护最广泛采用的是扩散涂层。本书所研究的就是这种涂层。

价格昂贵的运输用发动机，如果合理地使用高效耐热涂层，便可提高其可靠性，延长其使用寿命。因此，金属学和材料工艺学的这一领域，近十年来发展得很快，发表了大量的论著，涌现出许多新术语；而且在不少情况下，不同的术语还用来表示相近的概念或相同的概念。因此，本书要对某些术语加以解释。首先需要解释的就是高等学校现行教科书和教学参考书所采用的那些定义；对于目前我们认为使用得最广泛的定义，本书也着重做了说明。本书是一本专著，探讨的有关耐热涂层的问题十分广泛。研究耐热涂层的参考文献甚多，本书无法全部列出。但是，凡是本书作了引用的参考文献，书末均已列出。本书并非在任何情况下都对某一种现象进行各种不同的解释；最常见的是，论述目前认为是正确的观点。

保护性能最好的就是氧化铝薄膜。因此，通常采用铝化物作为耐热涂层的主要结构成分。这种涂层的制造工艺，目前正在迅速推广。因此，本书所讨论的大多数方法，都是用来制取铝化物涂层的。所介绍的各种制取方法，其涂层效率的高低并不完全相同，涂层的实用价值大小也不一样。

本书着重介绍了真空铬铝共渗工艺。这种方法是本书作者从

1960 年就开始了的重点科研课题。当时主要是结合 XH77TiOP 合金零件喷镀涂层拟订出该涂层的制取工艺。而后，一直到1962年年底，关于该涂层对合金耐热性能的影响，主要是在试验室进行试验研究。此后，XH77TiOP合金真空铬铝共渗零件便进行了长期的运转试验，从1965年4月开始，这种铬铝共渗零件便投入正式使用。

我们认为，这种涂层的铬铝共渗工艺，涂层的结构及其性能的研究成果，是具有普遍意义的。因为铝和铬是镍基、钴基、铁基合金制取耐热涂层的主要结构成分。本书所讨论的涂层制取方法、涂层的结构及性能，主要适用于镍基合金。这是因为制造须用耐热涂层保护的動力运输机械零件，最广泛应用的就是镍基合金，解决这种零件的保护问题，迫在眉睫。

耐热涂层的效率问题，亦即某种涂层在一定的使用条件下能防止合金气体腐蚀多久的问题，是一个最难解决的问题。

本书列出了有关涂层寿命的许多数据。然而这些数据都是不同的研究人员在不同的试验条件下获得的，因此，其实用价值有局限性。但是根据我们所介绍的各试验成果，根据列出的涂层制取方法的各种技术参数，无疑可以作出定性的结论：如何根据对涂层提出的要求来选择涂层的类型，选用制取涂层的最佳工艺。

目 录

前言	V
第一章 合金的气体腐蚀	1
第一节 基本定义和规律	1
第二节 二元和三元镍基合金的氧化	16
第三节 二元和三元钴基合金的氧化	44
第四节 铁基合金的氧化	58
第五节 钎对耐热性的影响	65
第二章 涂层的制取方法	73
第一节 涂层的分类及其制取方法	73
第二节 粉末法	82
第三节 料浆法	94
第四节 气体法	103
第五节 真空法	110
第六节 浸入法	112
第七节 高温喷涂法	115
第三章 制取耐热涂层的方法	119
第一节 对耐热涂层及其制取方法的要求	119
第二节 渗铝法	125
第三节 铬铝共渗法	137
第四节 以两种以上元素沉积的方式获得涂层的方法	149
第四章 真镀铬铝共渗	167
第一节 金属在真空中沉积的物理基础	167
第二节 扩散特性	176
第三节 铬铝共渗工艺原理	187
第四节 耐热合金的铬铝共渗	200
第五章 耐热铝化物涂层的结构	210
第一节 铝化物的结构及性质	210

IV

第二节	镍基合金耐热涂层的结构	21
第三节	在钢和钴基合金上铝化物涂层的结构	24
第四节	铝化物涂层形成的机理	24
第六章	耐热涂层的保护性能	25
第一节	保护性能的评定方法	25
第二节	涂层保护性能的耗损机理	25
第三节	涂层的寿命	26
参考文献		280

第一章 合金的气体腐蚀

第一节 基本定义和规律

金属在高温气体中的腐蚀称为气体腐蚀。气体腐蚀是化学腐蚀的一种形式。金属受到气体腐蚀，与外部介质自行发生反应而变成比较稳定的氧化物。

金属的氧化作用具有极大的实际意义，下文叙述中所用的“气体腐蚀”这一术语就是指金属的氧化。全书除使用“气体腐蚀”这一概念外，还广泛使用“氧化”和“高温氧化”两个概念，描述的都是同一类现象。金属抗“气体腐蚀”的性能称为耐热性。与耐热性概念相同的“耐氧化性”一术语，则很少应用。

目前，已有大量的独具特色的著作、述评、专论及教学参考书专门研究气体腐蚀的问题。近几年又出版了H. П. 茹克 (Жук)⁽¹⁾的供大学生用的学习参考书，刊载了许多专题论文〔2~5〕以及G. C. 伍德 (Wood)⁽⁶⁾的综述和J. 斯特林格 (Stringer) 的述评。

Ф. Ф. 希穆申 (Химушин) 的著作探讨了热强钢与合金的耐热性问题⁽⁷⁾。气体腐蚀的强度，不仅与氧气的压力、温度有关，而且还与气体腐蚀的其他条件有关。视条件不同而定，气体腐蚀可分成下列几种类型：

等温氧化作用；

循环（周期的）氧化作用——温度随时间而周期变化的氧化作用；

动力氧化作用——在高速气流中的氧化作用。通常，动力氧化时，气体的流速为声速的十分之几，甚至达声速的几倍；

盐腐蚀——气体介质中有某些金属盐（多半是钠盐）存在时的气体腐蚀。这种腐蚀的速度非常高。国外有的文献，把在盐中或在钠、硫和钒的氧化物中的高速腐蚀称作热腐蚀；

硫化物腐蚀——盐腐蚀的一种形式（此时腐蚀介质中有硫酸钠存在），实际上是气体腐蚀最重要的一种形式。高温气体介质中有硫化氢及其他硫化物存在时的腐蚀也属于硫化物腐蚀。

文献中还会遇到气体腐蚀的其他一些名称，例如，根据氧化速度还可以分出另一种气体腐蚀——破坏性的氧化，或称加速氧化。

破坏性氧化就是导致金属彻底损坏的一种氧化，这一术语乃是研究高温运输用发动机的专业人员所使用的术语。他们也经常接触气体腐蚀的问题。下面我们将用两个术语表示这种高速气体腐蚀，即破坏性氧化和加速氧化。文献中也广泛应用这两个术语来表示这种高速气体腐蚀，含有某一指定元素的合金有时便具有这种破坏性的（加速的）氧化作用。当温度高于某一指定温度或在某种氧化条件下，例如有氧化钒、氧化铅或者硫酸钠存在时，这种腐蚀就要发生。根据氧化物在金属表面的分布情况，氧化作用又可分为外部氧化和内部氧化两种。氧化物分布在金属表面上的氧化通常称为外部氧化，当然并不是说，这种氧化作用只是在外部进行。内部氧化，氧化物以夹杂物的形式分布在金属的基体中并与金属一起形成一层低氧化皮。低氧化皮层中的氧化物，就是由于合金元素与合金基体中溶解的氧发生反应而生成的。

要评定金属及合金的耐热性以及研究氧化作用的机理，就必须进行气体腐蚀试验，即耐热性试验。为评价金属的耐热性，应使试验条件接近于使用条件——通常在空气或其他气体（这些气体的成分与金属工作时的气体成分接近）中进行。试验可在静止的气氛中进行，亦可在灼热的煤气流中进行（即动力试验）。试验时温度保持不变（等温试验），或者温度随一定的时间变化而变化（循环试验）。循环试验既可在静止的空气中进行，也可在灼热的燃气流中进行。流速可以不同：由声速的十分之几到声速的几倍。

要研究气体腐蚀的机理及规律，通常可在各种压力的氧气气氛中进行试验。当需要降低氧的分压来进行试验时，可采用 CO

和 CO_2 混合物组成的气氛。

通过腐蚀试验测定腐蚀率。在个别情况下，通过气体腐蚀试验来确定耐热性。В. И. 尼基京 (Никитин) [5] 指出，在整体均匀腐蚀的条件下，耐热性的几个最重要的参数如下：

1. 均匀腐蚀率参数

1) 质量的增长率：

$$\Delta m = q = \frac{m - m_0}{s} \quad (1)$$

式中 m_0 ——试样原有质量；

m ——在时间 t 内试样与全部氧化产物的质量；

s ——被氧化的表面积。

2) 金属上氧化膜的厚度：

$$h = \frac{q}{\rho} = \frac{m - m_0}{\rho s} \quad (2)$$

式中 ρ ——氧化物密度。

3) 试样质量的损失率：

$$q_{\%} = \frac{m - m_{\%}}{s} \quad (3)$$

式中 $m_{\%}$ ——除去氧化物之后试样的质量。

4) 均匀腐蚀的深度：

$$h_{\%} = \frac{q_{\%}}{\rho_{\%}} = \frac{m - m_{\%}}{\rho_{\%} s} \quad (4)$$

式中 $\rho_{\%}$ ——金属的密度。

2. 均匀腐蚀强度的参数

腐蚀的真速度 (瞬时速度) V_q 、 V_h 、 $V_{q\%}$ 、 $V_{h\%}$ 可用微分法获得，即用均匀腐蚀率对相应的时间进行微分即可得出。腐蚀的平均速度 $\bar{V}_q$ 、 $\bar{V}_h$ 、 $\bar{V}_{q\%}$ 、 $\bar{V}_{h\%}$ 是用腐蚀率除以相应的时间间隔而求出的，例如，氧化膜的平均生长速度

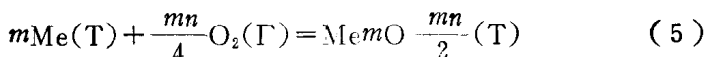
$$\bar{V}_h = \frac{h_2 - h_1}{t_2 - t_1}$$

以上各参数，可用于参数法计算耐热性。作耐热性试验时，

局部的腐蚀是用腐蚀的平均深度或者腐蚀的最大深度或者腐蚀的破坏深度来表示的。

下面研究气体腐蚀的基本概念及主要规律。

金属与氧是自发地进行氧化反应的：



从原理上讲，这一反应的唯一条件是：系统在原始状态（金属和氧）下等温等压位能（自由能） G_T 大于系统最终状态（金属氧化物）下的等温等压位能，即

$$\Delta G_T < 0 \quad (6)$$

如果 $\Delta G_T > 0$ ，则金属不可能氧化；如果 $\Delta G_T = 0$ ，则系统处于平衡状态；如果 $\Delta G_T < 0$ ，金属有氧化能力，用等温等压位能变化的绝对值 $|\Delta G_T|$ 来表示。 $|\Delta G_T|$ 越大，则金属氧化能力越强，金属氧化物的热力学性质就越稳定。

比较两种金属的氧化能力，如果金属氧化反应时的 ΔG_T 为负值，则该金属为活泼的金属；如果金属氧化反应时的 ΔG_T 为正值，则该金属为不活泼的金属。

在温度压力都不变的条件下研究氧化反应的等温等压位能变化的情况表明：金属的氧化反应(5)是自发进行的。反应的条件就是，系统原始状态氧的分压大于氧化物分解的分压 [大于系统平衡状态时氧的分压 $(\text{Po}_2)_{\text{平均}}$]，即：

$$\text{Po}_2 > (\text{Po}_2)_{\text{平均}} \quad (7)$$

表1列出了在1000 K 温度下氧化物分解时氧的分压及其生成的自由能，其数值是按文献〔8〕所引用的公式计算的。表中列出的是分子氧和原子氧的分压的比较值。

根据文献〔1〕介绍，若平衡状态时氧的分压 $(\text{Po}_2)_{\text{平均}} = 10^{-10}$ atm，则金属的氧化反应实际上是能够发生的。工程技术上所采用的全部金属，这种氧化反应在气体的很大的温度和压力范围内都不同程度的进行着，因此，所有金属都会受到气体的腐蚀。例如，在温度为20℃的大气中，除金外，所有金属都会受到氧化作

用。金属同氧开始接触的瞬间，氧原子被吸附在金属表面上，且与金属表面的原子产生纯离子键，即金属失去两个电子给氧原子。金属表面几乎是瞬时地为化学吸附的氧原子所饱和，随后进行化学反应，使化学吸附形成的薄膜变成具有金属原子和氧原子相应分布的氧化物。

表 1 某些金属氧化反应等温等压位能的变化
(ΔG) 及氧化物分解时氧的压力

金 属	反 应 式	1000 K 时的 ΔG , Kcal/克分子	1000 K 时氧的 压力, atm
铁	$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	- 95.1	$10^{-20.2}$
钴	$2\text{Co} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}$	- 77.0	$10^{-17.03}$
镍	$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$	- 69.8	$10^{-15.3}$
铬	$2\text{Cr} + 3/2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$	- 137.1	$10^{-23.4}$
铝	$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	- 216.5	$10^{-25.4}$
镁	$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$	- 244.3	$10^{-25.8}$
钛	$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	- 176.1	$10^{-20.7}$
硅	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	- 166	10^{-23}

化学反应时，氧夺取金属原子价的电子，与金属形成呈离子结构的化合物。大多数氧化物都是化学计量化合物。但是有一些氧化物，如 NiO 、 FeO 、 CoO 则是非化学计量化合物。氧化物具有晶体结构，并且是离子晶体，在其晶格的结点上分布着氧的阴离子和金属的阳离子。在氧化物的晶体结构中，还有阴离子晶格和阳离子晶格之分。

氧化物同其他晶体一样，都是不完整的晶体，即具有晶体结构的缺陷。这些缺陷主要分为两种，一种是点缺陷，即晶格缺陷另一种是线缺陷和面缺陷。氧化物最主要的缺陷是点缺陷。点缺陷可用符号表示。根据文献〔1〕介绍，重要的点缺陷及其表示的符号如下：

结点间的阳离子 K^+ ；

阳离子晶格中的空位 $K_{\square}$ ；

结点间的阴离子 A_0^- ;

阴离子晶格中的空位 A_0^+ ;

阳离子结点中的阳离子 $1/2 K_1 \cdot (K_2)$;

阴离子结点中的阴离子 $1/2 A_1 \cdot (A_2)$;

结点间的电子 $\ominus$;

电子空位 $\oplus$ 。

在离子晶体中，点缺陷是带电的，可是整个晶体仍保持电的中性，这是因为带一种电荷的缺陷被另一种电荷的缺陷所均衡了的缘故。例如，若阴离子空位及结点中阳离子带正电荷，则相对于晶格周围阳离子空位及结点中阴离子带相应数量的负电荷。

由此可见，只要有一些缺陷带某一种电荷，那么，由于金属保持电中性，所以必有另一些缺陷带另一种电荷。化学计量成分的化合物，缺陷是相互弥补的，以保持金属原子及氧原子的等价状态。然而非化学计量成分的化合物，带某种电荷的点缺陷中则没有带相同数量的另一种电荷的点缺陷来弥补。这种化合物只有一种类型的缺陷，通过附加的原子价和电子空位，保持电中性。例如 NiO ，虽然阳离子不足，但也是稳定的，该氧化物的电中性是以生成某一数量的三价镍离子来保证的。而 TiO_2 ，则是在阴离子不足的条件而稳定的。该阴离子晶格中的空位数与结点间的电子数相等。

由于氧化物晶格中存在缺陷，所以在缺陷中，或者有金属溶解，或者有氧溶解，或有金属与氧一同溶解，同时发生溶解元素的离子化作用。

氧化物晶格中离子的迁移，会使电子同时迁移。可见，金属表面上形成氧化膜也会使离子扩散、电子迁移。氧化膜是按导电性分类的，其中主要的有：

1. n-型半导体（电子传导）

1) 阳离子和电子结点间的金属过剩。这类氧化物有 ZnO 、 BeO ，在氧压低时还有 TiO_2 和 Al_2O_3 。

2) 阴离子空位及电子造成的阴离子不足。这类氧化物有

Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 和 TiO_2 (在氧的压力高的条件下)。

2. p-型半导体 (孔穴传导)

1) 由于阳离子和电子的空位而造成的金属不足。这类氧化物有 FeO 、 NiO 、 CoO 、 Al_2O_3 (在氧压高时)。

2) 阴离子和电子结点间的阴离子过剩。在高温下的 ZrO_2 和在氧压高时的 Ta_2O_5 都属于这类氧化物。

3. 纯半导体 (内部传导)●

在纯半导体中, 电子空位数等于结点间的电子数。这类氧化物有 Cr_2O_3 、 Co_3O_4 、 CuO 。

4. 离子导体

这类氧化物包括具有混合离子导电性的 MgO 、 TiO 、 NbO 。

5. 两性导体

这类氧化物有 CaO 、 VO_2 、 Cr_2O_3 (当 $t > 1250^\circ\text{C}$ 时)。

实际的氧化膜, 在晶格中可能有各种缺陷, 导电性的种类也是很复杂的。在这种情况下, 可按导电性的优良程度来分类。氧化膜的生长——厚度的增加伴随有质量的迁移。质量的迁移可在下列情况下发生: 1) 离子在结点间运动, 在离子运动中 ZnO 、 BeO 等氧化物的薄膜生长; 2) 离子沿着空位运动, 在运动中 FeO 、 CoO 、 NiO 等生长。

在大多数情况下, 质量的迁移是通过致密的氧化膜沿着氧化物晶格的点缺陷而进行的, 很少通过在结点间扩散的方式而进行。其次, 还应指出质量迁移的另一个机理。由于氧化膜是由各种具有一定方向的晶粒和亚晶粒组成的 (这些晶粒具有分界线), 并且氧化膜的结构中又具有位错, 所以在某种条件下, 通过线缺陷和面缺陷的质量迁移比通过晶格快得多。这种缺陷乃是加速扩散的途径, 而质量迁移本身, 则称作“短路扩散”。下面我们将看到, 由于氧通过氧化膜的“短路扩散”, 在镍合金上便生成一种 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜。金属试样氧化而生成的氧化膜, 可能是致密的, 也

可是不致密的。如果氧化物的体积小于形成它的金属的体积，即

$$(V_{OK}/V_{Mc}) < 1 \quad (8)$$

则金属上形成的氧化膜是不致密的。

非致密的氧化膜没有保护性质。如果 $V_{OK}/V_{Mc} > 1$ ，则氧化膜就是致密的，具有保护性质。但是，假如 V_{OK}/V_{Mc} 的比值很大，则氧化膜形成时将产生相当大的内应力，使膜破裂而剥落。通常认为具有下列关系式的氧化膜具有良好的保护性质：

$$2.5 > (V_{OK}/V_{Mc}) > 1 \quad (9)$$

氧化膜除有原子缺陷以外，还可能有微观和宏观缺陷。在氧化膜-金属分界面上以及氧化膜内部有气孔，氧化膜内有裂缝、缺口等都属于此类缺陷。氧化膜中的缺陷对金属的耐热性有影响。下面我们研究金属氧化的机理及动力学规律。

1. 多孔氧化膜的生长

这种氧化膜（氧化物）形成的反应速度与氧化膜的生成厚度无关。因此，不随时间而变化，即该反应速度为常数。在这种情况下，氧化膜厚度 h 与时间 τ 按线性规律变化，即：

$$h = k_1 \tau \quad (10)$$

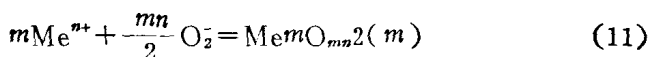
式中 k_1 ——系数。

在 $V_{OK}/V_{Mc} < 1$ 的金属（如镁和钠）上，以及在其氧化物可局部挥发（升华）的金属上，如钨和钼，氧化膜即按线性规律生长。

2. 致密（保护性）氧化膜的生长

形成致密氧化膜的金属氧化过程，主要由以下几个阶段组成：

- 1) 金属以离子和电子形式迁移到氧化物中，并在氧化物中扩散；
- 2) 氧到达气体-氧化膜的界面并吸附在氧化膜的表面上；
- 3) 被吸附的氧产生离子化作用，向氧化物体积内迁移；
- 4) 氧化物生成反应：



3. 薄氧化膜的生长

例如铝、铁、镍在温度较低 (300°C 以下), 或在薄膜开始形成阶段的高温下, 薄膜生长得很慢, 多半按对数规律生长, 即:

$$h = k \lg(a\tau + b) \quad (12)$$

式中 a 和 b ——常数。

薄膜按对数规律的生长与离子及电子以机械方式向薄膜中的迁移有密切关系, 这种机械方式与扩散不同。特薄氧化膜 (如在钽上形成的膜), 有时是按反对数规律生长的。

卡勃列尔 (Кабер) 和莫特 (Mott) 1949 年曾提出薄膜生长的机理。依据这个原理, 离子和电子彼此单独地穿过薄膜而迁移。电子由于热离子发射或者由于隧道效应穿过氧化膜向膜-气体分界面迁移, 因此与吸附的氧原子相互作用, 形成氧的阴离子。金属阳离子集聚在金属-氧化膜界面上。由于膜的外部 and 内部的界面上都聚集着不同符号的电荷, 因而氧化膜内部产生强电场。离子在该电场的作用下通过氧化膜。电子通过氧化膜的速度很快, 离子的迁移速度限制了膜的生长。根据卡勃列尔和莫特的看法, 薄氧化膜是按下列规律生长的: 抛物线规律、立方规律、反对数规律。

豪费 (Хауфе) 和伊里什涅尔 (Ильшнер) 1954 年曾经推断, 特薄的氧化膜 ($50 \text{ \AA}$) 的生长速度与电子在隧道效应作用下穿过薄膜这一因素有关。根据这个推测解相应的方程, 即可得出膜生长的对数规律。通过试验数据也可算出: 豪费和伊里什涅尔对特薄膜按对数规律生长的推测是比较可取的。而对较厚的氧化膜, 其生长速度则决定于离子穿过膜的扩散速度。本书对薄膜生长的机理做了详尽的解释, 而这些解释不违反薄膜生长时质量迁移机理的物理概念。

4. 厚膜 (即氧化皮) 的生长

瓦格纳 (Вagner) 早在四十年前就提出氧化皮按抛物线规律生长的机理, 目前仍然是最有根据的, 实际上也是很重要的理论。因为根据瓦格纳所提出的这个理论, 可以成功地解释和计算一系列极其重要的金属与合金的氧化机理。瓦格纳的理论, 在关

于氧化作用的许多专著中都有详尽的研究，其中包括本书的参考文献〔1~5〕。根据这个理论，氧化膜是由于扩散而形成的，扩散的动力就是浓度梯度。因为氧化膜呈离子结构并且带电粒子通过氧化膜扩散，所以带电粒子扩散就会使当量电子扩散。电子扩散的方向与阳离子扩散的方向相同，与阴离子扩散方向相反。

厚氧化膜生长的三种机理如下：

1) p-型半导体膜的生长机理。这种半导体是由于阳离子沿阳离子空位扩散而长大的，例如 NiO 、 CoO 、 FeO 的生长就是如此。

2) n-型半导体生长的机理。这种半导体是由于氧化物晶格结点间阳离子扩散而长大的。例如， BeO 、 ZnO 的氧化膜的生成就是如此。

3) 阳离子沿 n-型半导体晶格结点迁移而促使氧化膜生长的机理。如 TiO_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化膜的生长就是如此。

按第一种机理生成的氧化物，其中金属的成分比按化学计量的成分少；按第二和第三种机理生成的氧化物，其中金属的成分比按化学计量的成分多，也可能其中的氧比化学计量成分少。如果薄膜的生长过程仅与扩散过程有关，则不难指出，膜的厚度 (h) 与时间 (τ) 的关系符合抛物线规律，即：

$$h^2 = k\tau \quad (13)$$

式中 k —— 抛物线常数；

τ —— 时间。

作气体腐蚀试验，一般是测定试样重量的增加值，而不是测定氧化膜的厚度，所以膜生长的抛物线规律可写成：

$$q^2 = k_p\tau \quad (14)$$

式中 q —— 试样的单位增重；

k_p —— 氧化速度的抛物线常数。

研究氧化机理的大多数文献中， k_p 的单位都采用 $\text{g}^2/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ●，有时使用 $\text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{h})$ 或 $\text{g}^2/(\text{m}^4 \cdot \text{h})$ 。

● 本书通常采用 $\text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$ 。