

Cr 颗粒尺寸对 Ni - Cr 复合镀层氧化行为的影响

张 艳^{1,2} 张春林¹ 彭 晓¹ 王福会¹

(1. 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016; 2. 沈阳工业大学 沈阳 110023)

摘要: 利用 Ni 与不同粒度的 Cr 颗粒通过复合电镀的方法分别制备了 Ni - 7.5Cr(平均粒度为 21 nm)、Ni - 10.9Cr(平均粒度为 39 nm)和 Ni - 12.4Cr(平均粒度为 2.4 μm)的 Ni - Cr 复合镀层。Ni - Cr 纳米复合镀层与 Ni - Cr 复合微米颗粒镀层相比,其颗粒分布更为均匀,颗粒间距减少 2~3 个数量级。900℃ 恒温氧化实验结果表明:复合微米颗粒的 Ni - Cr 镀层只形成 NiO 膜,不能形成连续的 Cr₂O₃ 膜,氧化速率很快;而 Ni - Cr 纳米复合镀层,由于能形成连续的 Cr₂O₃ 膜,氧化速率显著降低,并且这种颗粒尺寸效应随粒度越细越明显。文中对颗粒尺寸效应进行了探讨。

关键词: 电沉积 Ni - Cr 复合镀层 氧化 纳米颗粒效应

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2006)02-0085-04

1 前言

可生长保护性氧化膜(如 Al₂O₃ 或 Cr₂O₃ 膜等)的镀层或基材,才能具有良好的抗高温氧化性能。通常金属材料中需要很高含量的 Cr 或 Al,才能在氧化过程中形成保护性的氧化膜。例如,对于 Ni - Cr 高温合金,要形成保护性 Cr₂O₃ 膜所需要的 Cr 的质量分数一般要大于 20%^[1]。而高温合金材料成分设计时往往优先考虑材料的机械性能,Cr 的质量分数不宜过高。为此,要保证上述两方面的性能要求,在材料表面施加防护涂层是一种有效的解决办法。施加防护涂层大多数是在涂层中增加 Cr 或 Al 含量,如渗 Cr^[2,3]、渗 Al^[4],或者用磁控溅射等方法获得与基体合金成分相同的微晶涂层来提高基材的抗氧化性能^[5~7]。

本文采用复合电镀方法制备可分别热生长 Cr₂O₃ 或 Al₂O₃ 膜的新型抗高温氧化 Ni - Cr 和 Ni - Al 纳米复合镀层^[8,9],通过在 Ni 基材上分别复合含量相近,但粒径分别为纳米级和微米级的 Cr 颗粒的镀层,比较它们的氧化行为,以期进一步了解 Cr 颗粒尺寸对镀层氧化行为的影响。

2 实验方法

实验材料为纯度 99.96% 的电解 Ni 板。试样加工成 15 mm × 10 mm × 2 mm。试样经水磨砂纸磨到

800#,所有边棱倒成圆角,在超声振荡器中用丙酮清洗。实验用的纳米 Cr 粉平均粒度分别是 21 nm 和 39 nm,微米 Cr 粉平均粒径为 2.4 μm。本试验分别制备了 3 种复合镀层:ENNC Ni - 10.9 Cr(Cr 颗粒平均粒度为 39 nm)、EMCC Ni - 12.4Cr(Cr 颗粒平均粒度为 2.4 μm)和 ENNC Ni - 7.5Cr(Cr 颗粒平均粒度为 21 nm)。其中复合 39 nm 与 2.4 μm 的 Cr 粉采用的镀液配方及工艺参数与文献^[3]相同,复合 21 nm Cr 粉采用的镀液配方是柠檬酸镀液。两种镀液所得到的镀层杂质成分相近,镀层厚度为 40 μm ~ 50 μm。氧化实验在箱式炉中进行,氧化温度为 900℃,前两种镀层的氧化时间为 24 h,后一种镀层的氧化时间为 80 h。用带能谱的扫描电镜和 X - ray 衍射等方法分析镀层的形貌、氧化后的表面和截面形貌以及氧化物的组成。

3 结果及讨论

3.1 复合镀层的组织形貌

图 1 是添加纳米级和微米级颗粒的 Ni - Cr 复合镀层经王水腐蚀后的形貌。可知,加入粒度为 21 nm 颗粒的 Ni - Cr 复合镀层(ENNC)中其颗粒细小、分布均匀且单位面积内数量多(图 1a);加入微米颗粒(Cr 颗粒平均粒度为 2.4 μm)的复合镀层(EMCC)中颗粒分布不均匀且单位体积内分布的颗粒数目少(图 1b)。

3.2 氧化动力学

图 2 为 ENNC Ni - 10.9 Cr、EMCC Ni - 12.4Cr 和 ENNC Ni - 7.5Cr 在 900℃、氧化 24 h 后的动力学曲线。为作对比,图中也给出 Ni 基材和单 Ni 镀层的氧化增重曲线。可知,它们的氧化速率由

定稿日期:2005-08-12

基金项目:中科院“引进海外杰出人才”(百人计划)项目资助及国家自然科学基金资助(50571108)

作者简介:张艳,女,1965 年生,博士,副教授,主要从事高温氧化研究工作

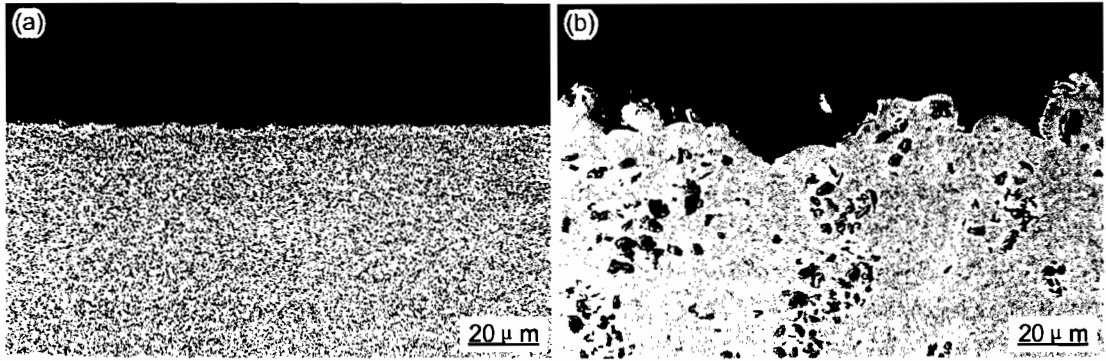


Fig. 1 Cross-sectional morphologies of (a) ENNC and (b) EMCC

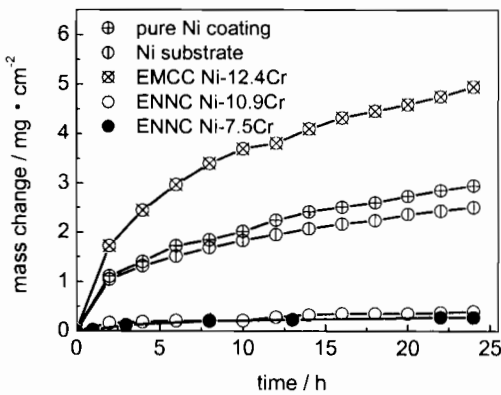


Fig. 2 Oxidation Kinetics of various samples in air at 900°C for 24 h

Table 1 Oxidation parabolic rate constants at 900°C ($g^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$)

pure Ni film	Ni substrate	ENNC Ni-10.9Cr	ENNC Ni-7.5Cr	EMCC Ni-12.4Cr
1.1×10^{-10}	8.3×10^{-11}	2.1×10^{-12}	9.00×10^{-13}	2.72×10^{-10}

小到大为: ENNC Ni-7.5Cr < ENNC Ni-10.9Cr < Ni 基体 < 单 Ni 镀层 < EMCC Ni-12.4Cr. 它们的相应抛物线速度常数见表 1. 可见 EMCC Ni-12.4Cr 的氧化速率比单 Ni 镀层的高出近 1.5 倍, 而 ENNC Ni-10.9Cr 和 ENNC Ni-7.5Cr 的氧化速率要比单 Ni 镀层低 1~2 个数量级. 由此可见复合镀层中的 Cr 含量高低不是决定氧化性能好坏的唯一因素, 当 Cr 含量不是相差很大的情况下, 颗粒尺寸的大小可显著影响镀层的氧化行为.

3.3 氧化物的组织形貌

研究证明^[3,8], Ni 和单 Ni 镀层氧化时形成多孔的 NiO 层. EMCC Ni-12.4Cr 氧化后形成多孔 NiO 层(图 3). 但却不能形成 Cr₂O₃ 膜. 这种情况与 EN-

NC 的氧化明显不同. 图 4 是 ENNC Ni-10.9Cr 氧化 24 h 形成致密连续的氧化膜, XRD 分析显示该层主要是 Cr₂O₃ (图 5). 图 6 为 ENNC Ni-7.5Cr 900°C 80 h 氧化后的组织形貌, 可见镀层表面依然覆盖致密的 Cr₂O₃ 膜, 说明镀层中即便复合尺寸为 21 nm 的 7.5 mass% Cr 颗粒, 该复合镀层不仅能迅速形成 Cr₂O₃ 膜, 并且该氧化膜在较长氧化时间内能稳定生长. ENNC Ni-7.5Cr 的氧化膜与

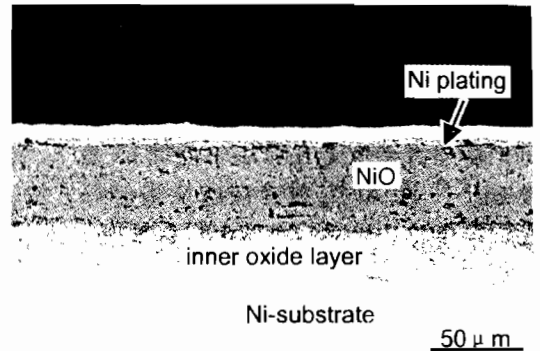


Fig. 3 Cross-sectional morphology of the EMCC Ni-12.4Cr after 24 h oxidation at 900°C

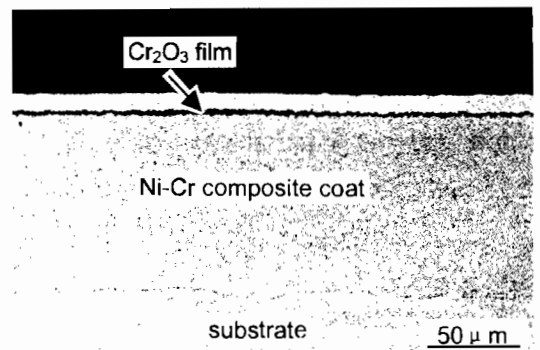


Fig. 4 Cross-sectional morphology of the ENNC Ni-10.9Cr after 24 h oxidation at 900°C

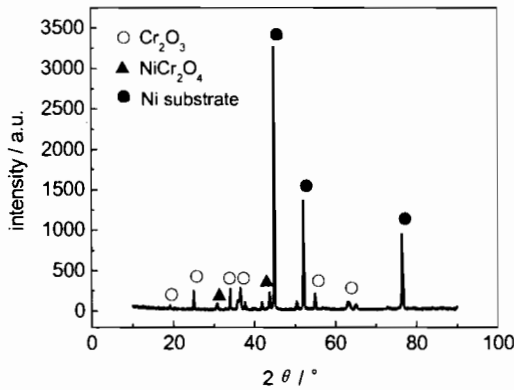


Fig.5 XRD image of the ENNC Ni - 10.9Cr after 24 h oxidation at 900°C

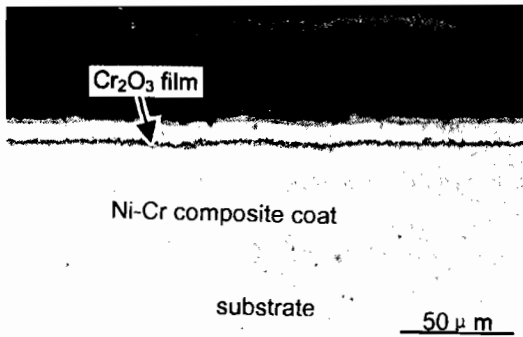


Fig.6 Cross - sectional morphology of the ENNC Ni - 7.5Cr after 80 h oxidation at 900°C

ENNC Ni - 10.9Cr 相比, Cr₂O₃ 膜层会更致密, 更稳定. 因此, 复合粒子的尺寸对复合镀层能否生长 Cr₂O₃ 膜及 Cr₂O₃ 膜的特性有明显影响.

3.4 讨论

由上述的分析结果可知, 镀层的抗氧化性能与 Cr 颗粒的尺寸密切相关. ENNC 与 EMCC 相比, 单位体积内分配 Cr 颗粒数目多, 颗粒间距小. 如果假设每个复合粒子是半径为 r 的球体, 它在镀层中以体心立方分布, 含有 n 个颗粒, 颗粒之间的间距为 d , 那么镀层中的颗粒体积分数 ΔV 为:

$$\Delta V = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot n}{(d + 2r)^3 \cdot n}$$

$$\text{由此得 } d = \left(\sqrt[3]{\frac{4\pi/3}{\Delta V}} - 2 \right) r \quad (1)$$

其中 ΔV 经镀层中 Cr 颗粒含量由质量百分比转换成体积百分数, 分别为 15%、13% 和 9%. 由此根据式(1)可以计算出 3 种镀层 Cr 颗粒之间的间距分别为: 2.5 μm 、46 nm 和 16.5 nm. 可见, 与 EMCC 镀层

相比, ENNC 中 Cr 颗粒间距降低近 2 个数量级. 这些颗粒在氧化初始, 是 Cr₂O₃ 的形核点, 颗粒之间的距离缩小, 可以降低初生的 Cr₂O₃ 核通过横向连接起来所需要的时间. 另外, ENNC 复合镀层中 Ni 基是纳米晶结构^[8], 这样就使得纳米复合镀层在氧化的过程中 Cr 具有很大的有效扩散系数, 向氧化前沿扩散, 促使已形成的 Cr₂O₃ 核快速生长, 在较短的时间内形成连续而致密的 Cr₂O₃ 膜, 从而抑制 NiO 的生长. 而 EMCC 复合镀层中, 由于镀层中的颗粒数目较少, 形核质点数量远远低于纳米复合镀层, 且颗粒间距也比较大, 这样导致了镀层表面初生的 Cr₂O₃ 核还未形成保护性 Cr₂O₃ 膜时就被快速生长的 NiO 层所吞噬, 使得 Cr₂O₃ 核成为孤立的“小岛”, 不能形成连续的氧化层(图 3).

4 结论

3 种复合镀层的 900°C 氧化实验结果表明: 镀层中颗粒尺寸的大小能显著影响镀层的高温氧化性能. 颗粒尺寸越小, 形成连续、致密的 Cr₂O₃ 膜的 Cr 含量也越低, 并且生成连续的 Cr₂O₃ 膜所需的时间越短, 氧化膜也越致密. 在相同氧化条件下, ENNC 的抗氧化性能远远优于 EMCC, 并且 Cr₂O₃ 膜可以在较长的时间内稳定生长.

参考文献:

- [1] Atkinson H V. A review of the role of short - circuit diffusion in the oxidation of nickel, chromium and nickel - chromium alloys[J]. Oxid. Met., 1985, 24:177 - 197
- [2] Goward G W. Overview protective coatings - purpose role and design[J]. Mater. Sci. Technol., 1986, 2:194 - 199
- [3] Peng X, Ping D, Li T, et al. Oxidation behaviour of a Ni - La₂O₃ codeposited film on nickel[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145:389 - 398
- [4] Goward G W, Boone D H. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel - base superalloys[J]. Oxid. Met., 1971, 3:475 - 481
- [5] Nicholls J R, Hancock P, Al - Yasiri L H. Optimising oxidation resistance of MCrAl coating systems using vapour phase alloy design [J]. Mater. Sci. Technol., 1989, 5:799 - 808
- [6] Wang F, Lou H. Oxidation behaviour and scale morphology of normal - grained CoCrAl alloy and its sputtered microcrystalline coating[J]. Mater. Sci. Eng., 1990, A129:279 - 285
- [7] Lou H, Zhu S, Wang F, et al. Rehealing ability of oxide scale formed on microcrystalline K38G coating[J]. Oxid. Met., 1995, 43:317 - 329
- [8] Zhang Y, Peng X, Wang F. Development and oxidation at 800°C of a novel electrodeposited Ni - Cr nanocomposite film[J]. Mater. Lett., 2004, 58 :1134 - 1138
- [9] Zhou Y, Peng X, Wang F. Oxidation of a novel electrodeposited Ni - Al nanocomposite film at 1050°C [J]. Scr. Mater., 2004, 50: 1429 - 1423

EFFECT OF Cr PARTICLE SIZE ON THE OXIDATION BEHAVIOUR OF ELECTRODEPOSITED Ni – Cr COMPOSITE COATINGS

ZHANG Yan^{1,2}, ZHANG Chunlin¹, PENG Xiao¹, WANG Fuhui¹

(1. *State Key Laboratory of Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;*

2. *Shenyang University of Technology, Shenyang 110023*)

Abstract: Ni – 7.5Cr, Ni – 10.9Cr, Ni – 12.4Cr composites were prepared by means of co – electrodeposition of Ni matrix with three kinds of Cr particles in average size of 21 nm, 39 nm and 2.4 μm , respectively. Compared to the electrodeposited microparticles – dispersed composite coating (EMCC), the electrodeposited nanoparticles – dispersed nanocomposite coatings (ENNCs) exhibit more homogeneous distribution of Cr particles and the inter-particle spacing is approximately two orders of magnitude lower. The ENNCs have a very low oxidation rate at 900 $^{\circ}\text{C}$, due to the rapid formation of a continuous and compact chromia scale, whereas the EMCC exhibits a very poor oxidation resistance, due to the formation of porous NiO scale. For the ENNCs, the finer the Cr particles codeposited, the better the oxidation performance. The particles size effect on the oxidation behaviour of electrodeposited Ni – Cr composites is also discussed.

Key words: electrodeposition, Ni – Cr composite coating, oxidation, particle size effect