

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗铬涂层制备与氧化性能研究

张海军, 周月波, 胡海亭

(黑龙江科技学院, 黑龙江 哈尔滨 150027)

**摘 要:** 采用在 Ni 基上复合电镀 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合涂层后在 1100 °C 扩散渗铬 3 h 的方法, 制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗铬涂层。作为对比, 采用相同的工艺在单 Ni 镀层上直接渗铬, 获得一种不含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的渗铬涂层。SEM/EDS 和 TEM 结果表明: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒均匀分布在 Ni 纳米晶中, 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的加入不仅细化基体 Ni 的晶粒尺寸, 而且明显抑制在渗铬过程中涂层晶粒的长大。900 °C, 120 h 的氧化试验结果表明: 与不含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的渗铬涂层相比, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗铬涂层所具有的细晶结构促进了保护性氧化物形成元素 Cr 沿晶界向氧化前沿的快速扩散, 从而有利于保护性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的快速形成, 同时改变氧化膜的形成过程, 降低氧化速度, 使得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗铬涂层表现出更优异的抗氧化性能。并对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 渗铬涂层的组织及氧化机制进行了分析。

**关键词:** 复合电镀; 渗铬; 高温氧化

**中图分类号:** TG 174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)09-1655-04

在高温环境下使用的材料主要依靠形成保护性热生长氧化膜 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来保护材料的进一步氧化。为了保证材料能形成保护性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 材料必须含有足够的 Cr 和 Al。例如, Ni-Cr 合金中 Cr 的含量要大于 20%(质量分数)<sup>[1]</sup>。实际上, 材料由于受 Cr 或 Al 含量的限制(增加合金中的 Cr 或 Al 含量会损害合金的力学性能), 很难得到保护性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜。为了解决材料的抗氧化性与力学性能之间的这一矛盾, 有效的方法之一就是在材料表面施加热生长 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型防护涂层, 如采用包埋法制备耐高温的渗 Cr<sup>[2]</sup>、渗 Al<sup>[3]</sup> 涂层, 并获得了广泛应用。但是, 由于采用包埋法渗 Cr 或 Al 时通常用微米级 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为添加剂, 在高温形成涂层的过程中, 微米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能会有少量进入涂层, 从而对其氧化性能产生影响<sup>[4]</sup>。作为惰性粒子可以阻止高温渗 Cr 或 Al 过程中涂层晶粒长大, 从而对涂层的结构产生影响; 细晶结构的涂层不仅加速 Cr 或 Al 向内扩散, 而且也加速了在氧化过程中保护性氧化膜形成元素 Cr 或 Al 沿晶界向氧化前沿的快速扩散, 从而促进保护性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜的快速形成。此外, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子有可能像 CeO<sub>2</sub><sup>[5~7]</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4, 8~10]</sup> 一样具有“活性元素效应”作用。由于包埋法进入涂层的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒粗大且含量低不均匀, 为了对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的这种作用有更深入的了解, 因此必须得到一种高含量细小 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒弥散分布的渗 Cr 或 Al 涂层。复合电镀+固体粉末

渗 Cr 或 Al, 两步法可以制备高含量而又颗粒弥散分布的渗层。研究表明<sup>[11]</sup>: 采用复合电镀 Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层+低温(800 °C)固体粉末渗 Cr, 两步法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗 Cr 具有优异的抗氧化性能, 但是有关其高温渗 Cr 涂层的性能却未见报道。本工作对 1100 °C 高温渗 Cr 得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗 Cr 涂层的结构和 900 °C 氧化性能进行了研究。

## 1 实 验

选用尺寸为 15 mm×10 mm×2 mm 的电解 Ni 片为试验基材, 同一成分的 Ni 片为电镀时的阳极。试样经水砂纸磨至 800# 后经乙醇、超声波清洗。镀液为弱酸性镀液(pH=5.5~6), 镀液配方为: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 150 g/L, NH<sub>4</sub>Cl 15 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 15 g/L, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na 0.1 g/L。纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉采用直接加入, 为了保证纳米粉颗粒的悬浮, 在复合电镀过程中施以磁力搅拌。镀液温度为 35 °C, 电流密度  $I=3 \text{ A/dm}^2$ , 电镀 2 h, 镀层厚约为 50 μm。与此同时选用相同电镀条件获得的单 Ni 镀层作对比试验。在相同的工艺条件下, 将 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层和单 Ni 镀层样品在 1100 °C 进行固体粉末法渗铬 3 h。渗剂为 50%(质量分数, 下同)Cr(纯度 99.95%, 粒度为<74 μm)、46%的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(粒度为<74 μm)及 4%的 NH<sub>4</sub>Cl 组成。将样品埋入粉末中一起装入坩埚并放入管式炉中, 抽真空并通入氩气作为保护气体。

收稿日期: 2008-09-03

基金项目: 黑龙江科技学院引进人才项目(06-13); 黑龙江省教育厅科技项目(11531319)

作者简介: 张海军, 男, 1978 年生, 博士, 黑龙江科技学院材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150027, 电话: 0451-88036255, E-mail: zhanghaijun0418@163.com

渗铬后样品取出, 在沸水中煮 30 min, 然后在丙酮中超声波清洗以除去表面的残留物, 备用。

氧化试验在普通马弗炉中进行, 温度为 900 °C, 时间为 120 h。每隔一段时间取出用感量为  $10^{-5}$  g 的电子分析天平称重分析, 然后再放入温度为 900 °C 的炉中继续试验。采用 TECNAI-20 型透射电镜(TEM), (Rigaku)D/max-2500pc 型 X 射线衍射(XRD)仪、带能谱的 CamscanMX2600 扫描电镜(SEM/EDS)对渗铬前后和氧化后样品的形貌和成分进行分析。为了防止磨制截面样品氧化膜的过程中, 氧化膜剥落, 化学镀 Ni 以保护氧化膜。

## 2 实验结果

### 2.1 涂层渗铬前后的结构分析

对单 Ni 镀层和 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层的表面形貌和 TEM 分析表明<sup>[11]</sup>: 单 Ni 镀层具有典型的金字塔结构, 其平均晶粒尺寸小于 100 nm, 但随着纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的加入, 基体 Ni 的晶粒尺寸明显细化, 同时向半球形转变, 除了局部团聚的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子外, 大部分颗粒比较均匀分布在 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层中; 经 EDS 分析表明, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 7%~9%(质量分数)。可见, 在电沉积 Ni 镀层的过程中, 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子的复合, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子作为 Ni 沉积时的第二相异质形核质点, 细化了基体 Ni 晶粒。

图 1 为单 Ni 镀层和 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层渗铬后的表面和截面形貌。可见, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层渗铬层表面晶界位置存在少量的细小颗粒, 经能谱分析为富 Al 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子(如图 1c 中箭头所示)。对比表面形貌可见, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗铬层晶粒明显细化。对单 Ni 镀层上的渗 Cr 层截面分析发现其渗层由薄的等轴外层和厚的柱状内层组成。从 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗铬涂层的截面形貌(如图 1d)可以发现, 涂层中存在大量的黑色颗粒弥散分布区, 经能谱分析为富 Al 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子分布在整個渗铬涂层中。

图 2 为两种渗 Cr 涂层中 Cr 浓度随深度的分布曲线。可见, 在相同的渗 Cr 深度处 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层上的 Cr 浓度要明显高于单 Ni 镀层上的 Cr 浓度。

### 2.2 氧化性能及形貌分析

两种涂层在氧化过程中没有剥落, 其氧化增重曲线如图 3 所示。两种涂层在 900 °C 氧化基本服从抛物线规律其抛物线速度常数分别为:  $4.74 \times 10^{-12}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>·s 和  $1.86 \times 10^{-12}$  g<sup>2</sup>/cm<sup>4</sup>·s。由此可见, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合镀层渗 Cr 后的氧化速率明显低于单 Ni 镀层上的渗 Cr 涂层。

经 XRD 分析表明, 两种渗 Cr 涂层上都形成了单一的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜, 其结果如图 4 所示。单 Ni 镀层上

的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜具有[202]择优生长(如图 4 中 a), 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗 Cr 涂层上形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜不存在择优取向(如图 4 中 b)。同时, 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗 Cr 涂层上还出现更明显的涂层基体(Ni,Cr)固溶体的峰, 说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗 Cr 涂层上形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜更薄。

图 5 为两种涂层在 900 °C 氧化 20 和 120 h 后的表面形貌。对比氧化 20 h 后的形貌可以发现, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗 Cr 涂层上形成的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒明显细化。随着时间的延长, 氧化物晶粒长大, 氧化膜起皱, 但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 改性的渗 Cr 涂层起皱较轻, 晶粒均匀, 尺寸细小, 这说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在影响了氧化膜的生长。

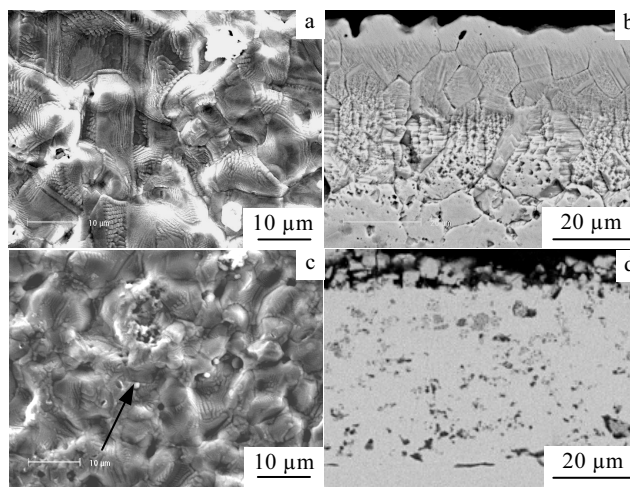


图 1 单 Ni 镀层和 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层渗 Cr 涂层的表面和截面形貌

Fig.1 (a,c) surface and (b,d) cross-sectional morphologies of chromizing coatings on (a,b) Ni film and (c,d) Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite

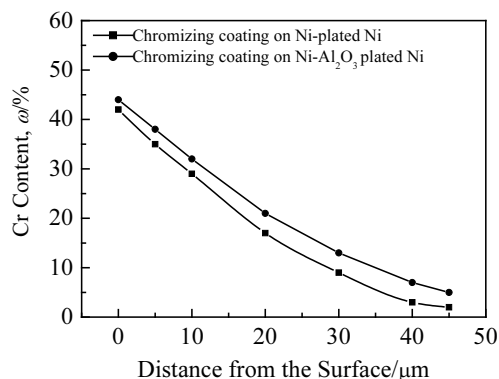


图 2 两种渗 Cr 涂层中 Cr 含量随深度的变化曲线

Fig.2 Chromium concentration profiles for chromizing coatings on various substrates

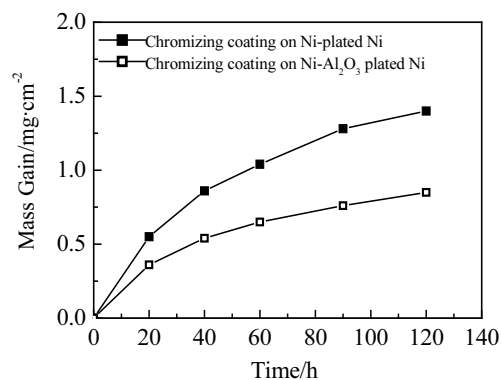


图3 两种渗 Cr 涂层在 900 °C 时的氧化动力学曲线

Fig.3 Oxidation kinetics of two chromizing coatings at 900 °C

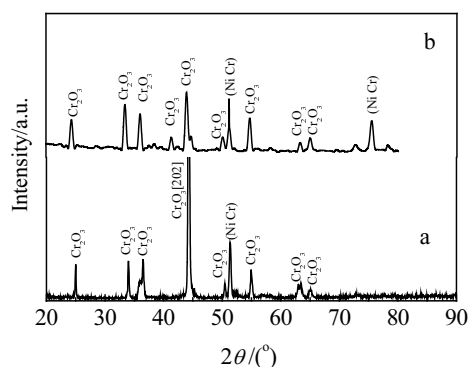


图4 两种渗 Cr 涂层 900 °C 氧化 120 h 后的 XRD 图谱

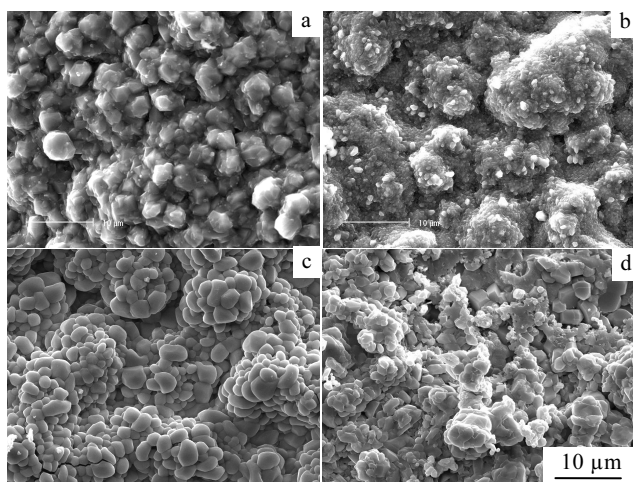
Fig.4 XRD patterns of oxide scales formed on two chromizing coatings at 900 °C for 120 h: (a) Ni film and (b) Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite

图5 两种渗 Cr 涂层在 900 °C 氧化 20 h 和 120 h 后表面形貌

Fig.5 SEM images of the chromia scale formed on chromizing coatings on (a, c) Ni film and (b, d) Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite at 900 °C: (a, b) 20 h and (c, d) 120 h

图6为两种涂层在900 °C氧化120 h后的截面形貌。对比图6a和图6b可见,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性的渗 Cr 涂层上形成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜厚度明显薄, 这与图3的氧化曲线及图4的XRD分析结果吻合。由此可见,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的加入明显提高了渗 Cr 涂层的高温氧化性能。

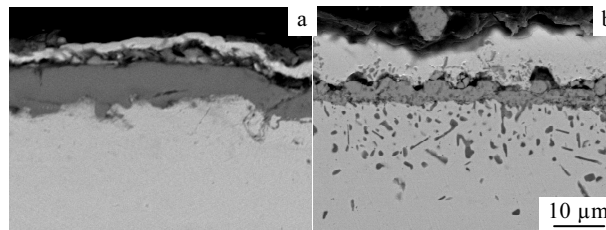


图6 两种基体上的渗 Cr 涂层 900 °C 氧化 120 h 后的截面形貌

Fig.6 Cross-sectional morphologies of chromizing coatings on (a) Ni film and (b) Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite at 900 °C in air for 120 h

### 3 讨论

对于渗铬涂层, 内层是 Cr 的内扩散结果, 而外层是基体外扩散结果。由图1可见, 单 Ni 镀层上形成的渗铬涂层主要靠 Cr 的内扩散。对于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性的渗 Cr 涂层, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子可以认为是不动的惰性粒子, 因此通过  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在整个渗铬涂层中的分布特征(如图1d)以及渗 Cr 涂层表面存在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子(如图1c), 可见, 其渗层是通过 Cr 的内扩散形成的。从对原始镀层的表面形貌和 TEM 观察以及渗 Cr 后的表面形貌对比分析可以发现:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的加入不仅细化了原始镀层基体 Ni 的晶粒尺寸, 而且明显抑制在高温渗 Cr 过程中涂层晶粒的长大, 使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性的渗铬层晶粒明显细化, 而涂层晶粒的细化<sup>[5-9]</sup>侧促进了 Cr 的内扩散, 使得在相同的渗 Cr 深度处 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合镀层上的 Cr 浓度要明显高于单 Ni 镀层上的 Cr 浓度(如图2所示)。在氧化初期, 晶粒的细化加速了 Cr 沿晶界向氧化前沿的快速扩散, 从而有利于保护性  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜的快速形成, 使得在氧化的 20 h 内其氧化增重就明显降低(如图3所示), 同时所形成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜也会更加致密, 晶粒尺寸也更细小(如图5b所示)。大量研究表明<sup>[12,13]</sup>普通  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜形成合金和涂层在氧化过程中是通过  $\text{Cr}^{3+}$  沿晶界向外扩散而与氧作用而形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜的, 因此  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜晶粒尺寸的细化应该加速其氧化速度。但是, 图3的实验结果却表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性的渗铬涂层在氧化 20 h 后进一步降低, 这是因为分布在晶界位置上的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子抑制了  $\text{Cr}^{3+}$  沿晶界向外的快速“短路扩散”, 使  $\text{Cr}^{3+}$  向外扩散为主转变为  $\text{O}^{2-}$  向内扩散为主, 从

而进一步降低了氧化速度。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  在晶界的分布, 可以从  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改性的渗铬涂层所生长的氧化膜晶粒明显细化得到进一步验证。与此同时分布在晶界位置的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  阻碍了氧化物晶粒长大<sup>[14]</sup>, 从而有利于氧化膜韧性的改善, 氧化膜不易起皱(见图 5d 所示)。

## 4 结 论

1) 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的加入, 明显细化渗 Cr 前后涂层的晶粒尺寸, 促进保护性氧化物形成元素 Cr 沿晶界向氧化前沿的快速扩散, 从而有利于保护性  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜的快速形成, 降低初期氧化速度。

2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抑制氧化过程中  $\text{Cr}^{3+}$  沿晶界向外的快速“短路扩散”, 使  $\text{Cr}^{3+}$  向外扩散为主转变为  $\text{O}^{2-}$  向内扩散为主, 从而改变氧化膜的形成过程, 进一步降低氧化速度。

3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  阻碍  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜晶粒的长大, 提高氧化膜的抗变形能力。

## 参考文献 References

- [1] Atkinson H V. *Oxidation of Metal* [J], 1985, 24: 177
- [2] Goward G W. *Materials Science and Technology*[J], 1986, 2: 194
- [3] Goward G W, Boone D H. *Oxidation of Metal* [J], 1971, 3: 475
- [4] Zhou W, Zhao Y G, Li W *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 458: 34
- [5] Zhu L, Peng X, Yan J *et al.* *Oxidation of Metal*[J], 2004, 62: 411
- [6] Yan J, Peng X, Wang F. *Materials Science and Engineering A* [J], 2006, 426: 266
- [7] Zhang H, Peng X, Zhao J *et al.* *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2007, 10(3): C12
- [8] Zhou Y B, Chen H, Zhang H *et al.* *Vacuum* [J], 2008, 82: 748
- [9] Zhou Y B, Zhang H J, Wang Z T. *Corrosion Reviews*[J], 2008, 26(1): 39
- [10] Zhou Yuebo, Zhang Haijun, Wang Zhenting. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2008, 188(2): 297
- [11] Zhou Yuebo, Chen Hongyu, Zhang Haijun. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2008, 18(3): 589
- [12] Hou P Y, Stringer J. *Oxidation of Metal*[J], 1988, 29: 45
- [13] Mitra S K, Roy S K, Bose S K. *Oxidation of Metal* [J], 1990, 34: 101
- [14] Coteck C M, Yuerk G J, Hussey R J *et al.* *Oxidation of Metal* [J], 1990, 34: 173

## Preparation and Oxidation Performance of an- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modified Chromizing Coating

Zhang Haijun, Zhou Yuebo, Hu Haiting

(Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China)

**Abstract:** An  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -modified chromizing coating was produced by chromizing as-electrodeposited Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite film using pack cementation method at 1100 °C for 3 h. For comparison, the chromizing was also performed in the same condition on as-deposited Ni film without  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles. SEM/EDAX and TEM results indicate that the co-deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles are homogeneously dispersed in the finer-grain nanocrystalline Ni grains. At the same time, the co-deposited  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles restrain the grain growth during chromizing by anchoring the movement of grain boundaries, which leads to the formation of finer grained chromizing coating. It is indicated from oxidation at 900 °C for 120 h that although both two chromizing coatings grow chromia scales during oxidation, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -modified chromizing coating exhibits an increased oxidation resistance due to the accelerated chromium diffusion to the oxidation front *via* the increased grain boundaries and consequently accelerated the formation of a continuous chromia layer in a shorter transient time, together with the change of the oxidation mechanism. The effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on the microstructure and oxidation of the chromizing coatings are discussed in the detail.

**Key words:** coelectrodeposition; chromizing; high temperature oxidation

Biography: Zhang Haijun, Ph. D., College of Material Science and Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, P. R. China, Tel: 0086-451-88036255, E-mail: zhanghaijun0418@163.com