第32卷 第 2 期
1 9 9 6 年 2 月

金 属 学 报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol. 32 No. 2
February 1 9 9 6

$Ni-La_2O_3$ 复合镀层对 Ni 抗高温循环氧化性能的影响*

彭 晓[1,2] 李铁藩[1,2] 李美栓[1] 马信清[1] 平德海[2]

1) 中国科学院金属腐蚀与防护研究所腐蚀与防护国家重点实验室，沈阳 110015

2) 中国科学院金属研究所固体原子像开放研究实验室，沈阳 110015

摘 要 1273 K 循环氧化 100 h 的实验结果表明，金属 Ni 表面沉积一层 $Ni-La_2O_3$ 复合镀层(厚为 30 μm)后，抗循环氧化性能比金属 Ni 和表面沉积相同厚度 Ni 镀层的金属 Ni 有极大改善. Ni 及其单镀 Ni 后，氧化速率快，氧化皮严重开裂；沉积复合镀层后，氧化速率显著降低，表面氧化层晶粒明显细化，氧化皮不发生开裂. 电子探针(EPMA)观测发现，La_2O_3 分布在氧化层(50 μm 厚)的上表层(31 μm 厚)中. 高分辨电子显微镜(HREM)发现复合镀层中分布着尺寸 < 5 nm 的 La_2O_3 纳米颗粒，据此提出，氧化时，由于小尺寸的 La_2O_3 纳米颗粒易部分溶解，成为产生并在氧化层晶界偏聚的 La^{3+} 的"储存池". La^{3+} 在 NiO 晶界偏聚，阻止了 Ni^{2+} 的短路扩散，改善了复合镀层氧化层的生长机制和力学性质.

关键词 复合镀层，Ni，La_2O_3，循环氧化

金属 Ni 的氧化行为已较为清楚，但微量的杂质元素对 Ni 的氧化层形貌、氧化动力学等有影响[1]. 由于金属中掺杂活性元素能提高其抗高温氧化性能，即产生所谓的活性元素效应(Reactive element effect)[2]，Moon 等[3]，Hampikian 等[4]分别用合金化法和离子注入法在金属 Ni 中加入 Ce 和 Y，Czerwinski 等[5,6]用溶胶-凝胶(sol-gel)法在金属 Ni 表面沉积一层 CeO_2 涂层，都提高了 Ni 的抗高温氧化性能. 本文通过 Ni 与 La_2O_3 微粒共电沉积的方法，在金属 Ni 表面获得一种添加 La_2O_3 颗粒的复合镀层型防护涂层，并对该 $Ni-La_2O_3$ 复合镀层影响金属 Ni 的高温循环氧化性能和 La_2O_3 产生的活性元素效应(REE)机制进行了研究.

1 实 验 方 法

将纯金属 Ni 切成 10×10×1(mm)的试片，表面磨至 800 号砂纸，经氧化镁粉擦洗、蒸馏水冲净后，进行除油、酸洗前处理. 镀液选用中性镀 Ni 液(pH = 6.0). 金属 Ni 上沉积的 $Ni-La_2O_3$ 复合镀层厚度为 30 μm，颗粒平均含量为 2.2 %. 选用相同尺寸的基材 Ni 和相同电镀条件下获得的单镀 Ni 层作对比实验. 用 JEM-2000EX 型高分辨电子显微镜对复合镀层的微观结构进行观测分析.

* 国家自然科学基金资助项目

收到初稿日期：1995-06-07，收到修改稿日期：1995-10-06

本文通讯联系人：彭 晓，沈阳(110015)中国科学院金属腐蚀与防护研究所

氧化前样品表面皆经粒度为 3.5 μm 的金刚砂研磨膏抛光处理. 循环氧化一次为 1 h，每次试样在温度为 1273 K 的炉中氧化 50 min，空冷 10 min. 氧化后试样表面喷碳后，用 Cambridge S310 型扫描电镜进行观测. 用 EPM–810Q 型电子探针对复合镀层氧化层截面的 La_2O_3 分布情况进行分析.

2 实验结果

2.1 循环氧化热重分析

图 1 为三种试样在 1273 K 循环氧化 100 h 的增重–时间曲线，可见，金属 Ni 表面单沉积 Ni 层后，抗循环氧化性能变差，而共沉积 Ni–La_2O_3 复合镀层后，抗循环氧化性能明显提高.

2.2 氧化层表面分析

基材 Ni 在 1273 K 循环氧化约 60 h，氧化样品表面就发生开裂，试样循环氧化 100 h 后的氧化层表面形貌象分别见图 2a(黑点为脏物)，单 Ni 层的氧化层开裂更为严重(图 2c)；复合镀层的氧化层表面平整，没有发现上述开裂现象(图 2e). 放大观测倍数后，发现金属 Ni 和单 Ni 镀层的表面氧化层的 NiO 晶粒尺寸一般为 20–30 μm，见图 2b，2d；而复合镀层的 NiO 晶粒明显细化，平均尺寸 <5 μm，如图 2f.

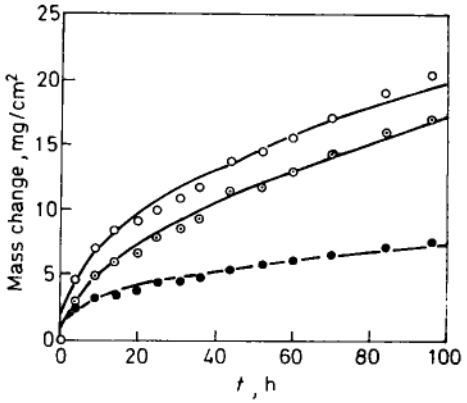

图 1　1273 K循环氧化100 h的重量随时间的变化曲线

Fig.1　Mass change *vs* time for 100 h cycling oxidation at 1273 K

⊙ nickel substrate

○ after Ni depositing,

● after Ni–La_2O_3 co–depositing

2.3 氧化层断面分析

用光学显微镜分别测出 Ni 及沉积 Ni 层和 Ni–La_2O_3 复合镀层后，在上述条件下氧化的氧化层厚度分别为 105，130，50 μm (所加镀层这时已被氧化透)，并且发现金属 Ni 及表面单镀 Ni 的氧化样品棱角边缘发生了扭曲变形，而后者试样变形更为严重，见图 3a. 复合镀层氧化前后试样棱角处不存在明显变形(图 3b). 用电子探针对复合镀层的氧化层进行元素分析，发现了 La 掺杂于厚度约 31 μm 的近表面氧化层中(图 4c).

3 讨　论

纯 Ni 氧化(<1373 K)时，NiO(p 型半导体)的生长过程是由 Ni^{2+}沿“短路”(晶界、位错管道等)从金属／氧化层界面向氧化层／气相界面的传输情况决定的. 镀层 Ni 与金属 Ni 样品相比，氧化前表面存在大量的缺陷(位错、孪晶等)，氧化时位错从镀层／氧化层界面向氧化层内攀移，增加了供 Ni^{2+}的外扩散的短路通道，因此氧化速率更快. 氧化层长得越厚，其中产生的应力越大. 从这两种试样出现变形、氧化层均发生严重开裂可以知道，热循环过程中，氧化

层中产生较大的热应力，它通过基体金属的塑性变形及氧化层的开裂释放出来.

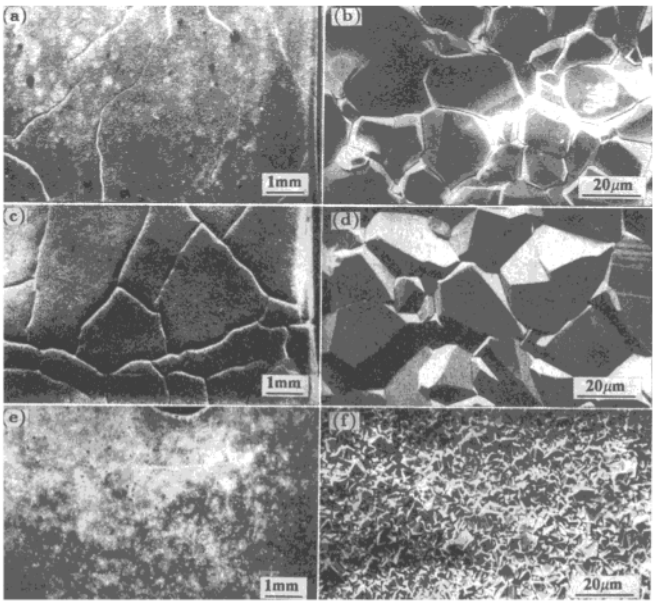

图 2 1273 K循环氧化100 h后的氧化层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of scale on nickel substrate (a, b), nickel substrate with Ni–plating (c, d) and Ni–La_2O_3 co–depositing (e, f) for 100 h cycling oxidation at 1273 K, respectively

实验结果表明，Ni 表面沉积复合镀层后的氧化增重速率慢，氧化层晶粒明显细化. 根据 Kartch 等[7]提出的晶界扩散为主的陶瓷塑性变形机制，一定应力(σ)下的多晶氧化物因扩散蠕变产生的变形率($\dot{\varepsilon}$)可由下式表示:

$$\dot{\varepsilon} = B_2 \sigma \Omega \delta D_b / (d^3 kT)$$

式中，Ω 为原子体积，d 为平均晶粒尺寸，δ 为晶界宽度，D_b 为晶界扩散系数，k 为 Boltzmann 常数，T 为绝对温度，B_2 为常数，可以知道，$\dot{\varepsilon} \propto (1/d^3)$. 复合镀层氧化层晶粒尺寸比没有掺入 La_2O_3 的其它两种试样氧化层的晶粒尺寸小约 4—10 倍，即变形率极大提高. 因

此，循环氧化时，复合镀层的氧化层可通过其扩散蠕变释放热应力.

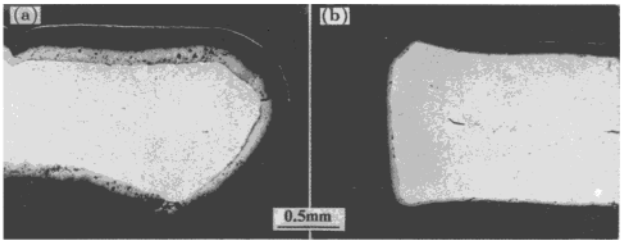

图 3　循环氧化后试样棱角处断面的OM相

Fig.3　Optical metallographs of cross section at edges of samples of nickel after Ni–plating (a) and after Ni–La_2O_3 co–depositing (b) for 100 h cycling oxidation at 1273 K, respectively

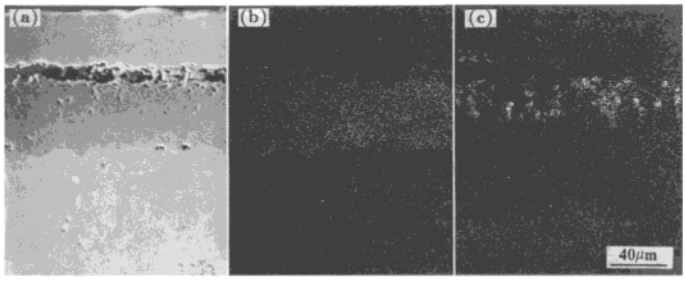

图 4　沉积Ni–La_2O_3复合镀层后的氧化层断面的EPMA分析结果

Fig.4　EPMA result of nickel with Ni–La_2O_3 electrodeposited composite film for 100 h cycling oxidation at 1273 K

(a) SEM image　(b) X–ray mapping for O　(c) X–ray mapping for La

从图 4 还可以看出，掺进氧化层中 La_2O_3 只分布于相当于复合镀层厚度的上表面部分. 由于 La_2O_3 在 NiO 中的固溶度低，镀层中的 La_2O_3 颗粒可认为是氧化进行时的标志物，由此看出，整个热循环过程中，NiO 层的生长是通过 O^{2-}(氧化初时可能由部分 O_2)的内扩散从表面向里进行的，因此，与没有掺入 La_2O_3 的金属 Ni 或 Ni 镀层相比，复合镀层的氧化层的生长机制发生了改变. 那么，La_2O_3 颗粒是以什么机制产生上述 REE 现象呢?原先在光学显微镜下观测时，只发现尺寸约 1 μm 的 La_2O_3 颗粒均匀弥散在复合镀层中[8]. 如果微米级尺度的颗粒掺进 NiO 层中，对改善 NiO 层的抗氧化性能作用不大[9,10]，为解释 La_2O_3 颗粒产生 REE 的微观作用机制，进一步用 TEM 和 HREM 对复合镀层的精细结构进行观测分析. 图 5a,b 为观测

到的 TEM 的明、暗场像(由图 5c 相应的$(002)_{La_2O_3}$衍射环中的衍射斑所得),可以看到,复合镀层中其实存在许多尺寸 $<0.1\ \mu m$ 的 La_2O_3 微粒(大多分布在镀层 Ni 的晶粒间)及更小尺寸的 La_2O_3 颗粒弥散或团聚的区域. 用 HREM 对上述区域进一步观测,可发现镀层中存在许多 <5 nm 的更精细的 La_2O_3 纳米微粒(见图 5d). Ni–La_2O_3 复合镀层的抗高温循环氧化行为明显改善,很可能与镀层中存在的小尺寸的 La_2O_3 颗粒的物理行为有关. 高温氧化时,这些小尺寸的纳米颗粒,易部分溶解产生 La^{3+}. 由于 La 和 Ni 两种元素的离子半径相差较大($\gamma_{La^{3+}}/\gamma_{Ni^{2+}}=1.54$),$La^{3+}$溶在 NiO 晶格中会在晶粒内部产生较大的弹性能,弹性能的降低驱使 La^{3+}向 NiO 晶界偏聚. La^{3+}偏聚于晶界,可能会起以下几个方面的作用:(1) 因掺杂效应降低晶界的点缺陷浓度;(2) 增加 Ni^{2+}沿晶界传输的迁移熵;(3) 降低 Ni^{2+}在晶界的浓度,从而阻止了 Ni 的短路扩散,降低氧化增重速率. 复合镀层表面氧化层的晶粒明显细化也进一步证实了 La^{3+}可能在 NiO 晶界偏聚,起"溶质拖曳"的作用,阻止氧化过程中晶粒的长大. 最近,Czerwinski 等[5,6]用 Sol–Gel 法在 Ni 表面沉积一层平均粒度 <10 nm 的 CeO_2 颗粒后,氧化(温度 <1073 K)速率明显降低,但是当氧化前进行真空退火处理后,由于 CeO_2 颗粒尺寸增大,反而导致氧化速率加快,说明纳米尺寸的活性元素氧化物颗粒掺入 NiO 层中,有利于改善高温氧化行为. 但是,这种 Sol–Gel 法沉积的 CeO_2 涂层在氧化温度较高(>1073 K)时,因纳

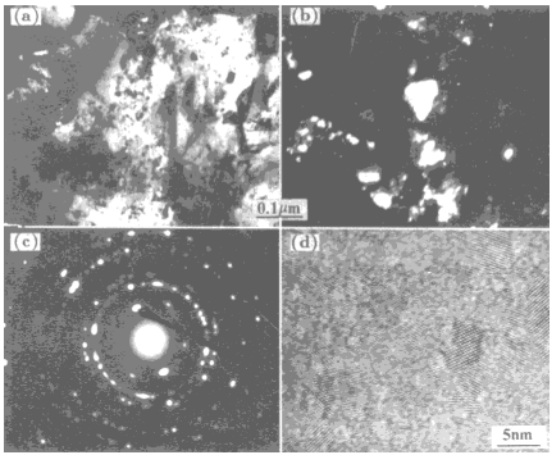

图 5 Ni–La_2O_3复合镀层的TEM明场(a)和暗场(b)像和相应的衍射图(c)及原子像(d)

Fig.5 TEM bright (a) and dark (b) field image of Ni–La_2O_3 eletrodeposited composite film and the corresponding diffraction pattern (c) and HREM image (d)

米尺寸的 CeO_2 颗粒之间发生烧结而出现了粗化的现象，结果并不能有效的抑制金属氧化. 由本实验可知，Ni–La_2O_3 复合镀层可作为一种抗氧化涂层，提高金属 Ni 的抗高温循环氧化性能.

4 结　论

(1) 金属 Ni 表面单沉积 Ni 镀层后，抗高温循环氧化性能变差，而沉积 Ni–La_2O_3 复合镀层后，抗高温循环氧化性能显著提高. 因此，Ni–La_2O_3 复合镀层可用作一种高温防护涂层.

(2) 金属 Ni 表面沉积 Ni–La_2O_3 复合镀层后的抗高温循环氧化性能的提高，在于复合镀层在氧化过程中形成了一层经 La_2O_3 改善的 NiO 表面氧化物层. 复合镀层中存在的尺寸不足 5 nm 的 La_2O_3 纳米颗粒，在高温氧化时可能部分溶解而产生 La^{3+} 偏聚于 NiO 晶界，抑制 NiO 晶粒长大，并使循环氧化过程中氧化层的生长机制由未掺杂情况下的 Ni^{2+} 向外扩散为主转变为掺杂情况下的 O^{2-} 向内扩散为主.

参 考 文 献

1 Morin F, Dufour L C, Trudel G. *Oxid Met*, 1992; 37: 39

2 Whittle D P, Stringer J. *Phil Trans R Soc Lond*, 1980; A295: 309

3 Moon D P. *Surt Interface Anal*, 1988; 12: 27

4 Hampikian J M, Devereux O F, Potter D I. *Mater Sci Eng*, 1989; A116: 119

5 Czerwinski F and Smeltzer J A. *Oxid Met*, 1993; 40: 503

6 Czerwinski F, Szpunar J A, Macaulay–Newcombe R G, Smelter W W. *Oxid Met*, 1995; 43: 25

7 Karch J, Birringer R, Gleiter H. *Nature*, 1987; 330: 556

8 彭　晓. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所硕士论文, 1992

9 Pettit F S, Edward J F. *J Electrochem Soc*, 1964; 111: 135

10 Haanappel V A C, Fransen T, Geerdink B, Gellings P J, Stroonsnijder M F. *Oxid Met*, 1991; 35: 405

EFFECT OF Ni–La_2O_3 ELECTRODEPOSITED COMPOSITE FILM ON THERMAL CYCLING OXIDATION OF Ni

PENG Xiao[1,2] *LI Tiefan*[1,2] *LI Meishuan*[1] *MA Xinqing*[1] *PING Dehai*[2]

1) *State Key Laboratory of Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*

2) *Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Reserch, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*

(Manuscript received 1995–06–07, in revised form 1995–10–06)

ABSTRACT The thermal cycling oxidation resistance of Ni with a Ni–La_2O_3 electrodeposited composite film of 30 μm in thickness is significantly improved in comparison to Ni with and without Ni–plating for 100 h–cyclic oxidation at 1273 K. The rapid growth and severe cracking of scale on Ni with or without Ni–plating occurred during the thermal cycling process, but the application of Ni–La_2O_3 electrodeposited composite film on Ni resulted in a markable reduction of NiO growth and the scale has finer grain, non–cracking morphology. Electron probe microanalyses revealed that in the total NiO scale with an average thickness of about 50 μm, La_2O_3 was located in the region of about 31 μm near the scale / gas interface. High resolution electron microscopy showed that in the codeposited film La_2O_3 nanoparticles below 5 nm is in the dispersive or cluster state. Therefore, it is proposed that the modification of oxidation mechanism and mechanical property of the scale of Ni With Ni–La_2O_3 electrodeposited composite film may resulted from the partial dissolution of La_2O_3 with nano–size, and the segregation of La^{3+} at the NiO grain boundaries, which prevent the short distance diffusion of Ni^{2+}.

KEY WORDS electrodeposited composite film, Ni, La_2O_3, thermal cycling oxidation

Correspondent: PENG Xiao, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015