

电沉积 NiCoCr-Al₂O₃ 泡沫合金及其高温抗氧化性

戴高鹏^{a*} 刘素芹^a 朱文杰^b 何亚登^c

(^a 湖北襄樊学院化学与生物科学系 襄樊 441053; ^b 中南大学材料与工程学院 长沙;

^c 长沙力元新材料股份有限公司 长沙)

摘 要 用电沉积方法制备了 NiCoCr-Al₂O₃ 泡沫合金,研究了镀液组分对泡沫合金组分的影响。结果表明,随着镀液中 CrCl₃·6H₂O 和 Al₂O₃ 的增加,合金中 Cr 和 Al₂O₃ 含量增加,Cr 质量分数高于 6.8%,镀层变黑,Al₂O₃ 质量分数高于 8.1% 时,合金变脆。合金只有在 ≥852.37 °C 热处理后形成了有利于高温抗氧化性的相态,在 1 200 °C 热处理后,合金的高温氧化增重率最低。随着合金中 Cr 和 Al₂O₃ 含量的增加,合金的高温抗氧化性提高,且 Al₂O₃ 含量对高温抗氧化性影响更显著。

关键词 NiCoCr-Al₂O₃ 泡沫合金,电沉积,高温抗氧化性

中图分类号:O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)02-0188-04

泡沫超合金,具有三维网络结构、孔率高、比表面积大、机械强度高和抗氧化性能优等特点,是脆性多孔陶瓷的理想替代材料,在各种高温催化载体^[1]、过滤器^[2]和热交换器^[3]等领域具有广阔的应用前景,因此泡沫超合金已成为当今多孔泡沫金属领域的研究热点。但目前,这些泡沫合金种类还很少,且制备方法主要是固相粉末包埋法^[4~6]、气相合金化^[7],这些工艺方法存在不足之处,如固相粉末包埋制备过程中,粉末易于烧结在泡沫合金的骨架表面,降低了作为过滤器的使用性能;气相合金化工艺复杂,成本高;而电沉积泡沫合金成本低,操作简单,但目前电沉积泡沫金属种类不多,只有泡沫铝、镍、铜等几种,这些金属在刚性、强度、抗腐蚀性、抗高温氧化性上还有很多不足,因而其应用领域受到很大限制。含铬铝合金具有优异的抗腐蚀性和高温抗氧化性^[8,9],电沉积含铬合金与复合电沉积含铝合金的报道也有很多^[10,11],但还未见电沉积含铬铝泡沫合金的报道。本文采用先复合电沉积,再用 H₂ 气还原,成功地制备了 NiCoCr-Al₂O₃ 泡沫合金,并研究了它在高温下的抗氧化性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Philips XL30ESEM 型扫描电子显微镜(带 EDAX 配件);WFX-110 型原子吸收光谱仪(北京瑞利分析仪器公司);WZT-10 型真空热处理器(北京机电研究所);DTA7 型差热分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)。所用试剂均为分析纯。

1.2 泡沫合金的制备

先将孔隙率为 95% 的海绵导电化处理,即将 5 cm×4 cm×0.3 cm 的海绵清洗干净,经活化,敏化,化学镀镍^[12],然后在其上进行电镀。电镀时,以 2 块 10 cm×6 cm×0.2 cm 的石墨为阳极,置于镀槽两端,以导电化后的海绵为阴极,置于镀槽中间,先复合电沉积 NiCoCr-Al₂O₃ 合金,再在焚烧炉中将海绵基底烧掉,这样所有的金属都变成了氧化物;然后用 H₂ 气流在 950 °C 下保持 40 min 将合金还原,即得到 NiCoCr-Al₂O₃ 合金,再将合金放入真空热处理器中,在不同温度下热处理 1 h 使相态转变以利于高温抗氧化性。

镀液组分及电镀工艺条件:CoSO₄·7H₂O 11.2 g/L, NiSO₄·6H₂O 52.6 g/L, CrCl₃·6H₂O 5~20 g/L, Al₂O₃ 2~10 g/L, 柠檬酸 63.5 g/L, 甲酸 20 mol/L, 硼酸 30 g/L, 镀液的 pH 值=4.0, 用流动泵循环搅拌, 电流密度为 2.5×10⁻⁴ A/cm²。

1.3 泡沫合金性能的检测

用扫描电子显微镜观察薄膜的表面形貌并进行微区成分分析;合金组分的含量用原子吸收光谱检测。耐热性的检测是在马福炉中 1 000 ℃ 下保持 1 h,比较泡沫合金在高温下氧化后的增重率完成。

2 结果与讨论

2.1 泡沫合金的电镜扫描与 EDX 图

泡沫合金的电子显微镜扫描如图 1。图中可见,泡沫合金保持了海绵的泡沫结构,且表面光滑。图 2 为泡沫合金的 Cr、Al 和 O 元素能谱图,说明合金中 Al 元素主要以 Al₂O₃形式存在。用反复折叠的方法比较泡沫合金的脆性,随着 Al₂O₃含量的增加合金变脆。

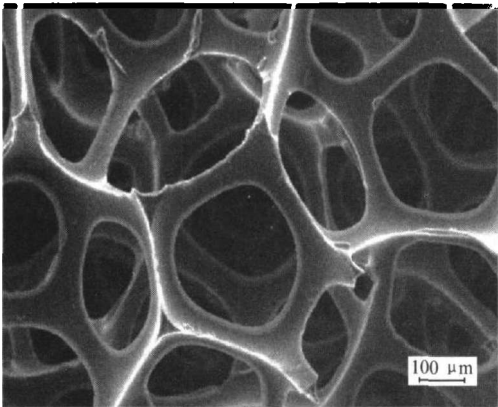


图1 泡沫合金的电镜扫描图
Fig. 1 SEM morphology of foam alloy
($\omega(\text{Cr}) = 5.8\%$, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 8.1\%$)

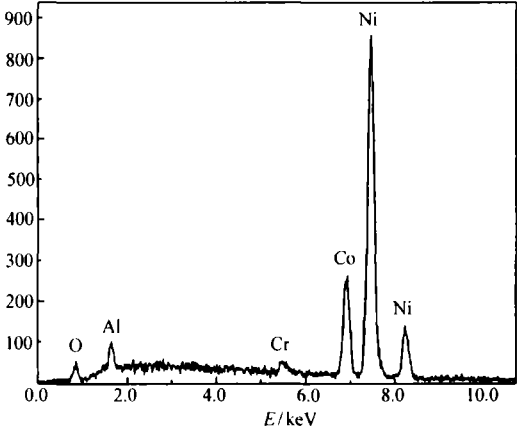


图2 泡沫合金的能谱图
Fig. 2 EDX of foam alloy

2.2 镀液组分对泡沫合金含量的影响

合金的主要组分是 Ni 和 Co,但金属镍和钴的高温抗氧化性能很差,影响合金高温抗氧化性能主要是 Cr 和 Al₂O₃,所以本文主要以提高 Cr 和 Al₂O₃的含量为目的,而合金中 Ni 和 Co 含量基本不变,质量分数分别在 75% 和 12% 左右。图 3 为镀液中 CrCl₃·6H₂O 对合金中 Cr 含量的影响。从图中可看出,合金中 Cr 质量分数随 CrCl₃·6H₂O 的增加而增加,且增加趋势逐渐变缓,当 Cr 质量分数达 6.8% 时,镀层开始变黑。图 4 为镀液中 Al₂O₃对 Al₂O₃含量的影响。从图中可看出,合金中 Al₂O₃含量随着 Al₂O₃的增加而增加,当质量分数达 8.1% 时,镀层开始变脆。

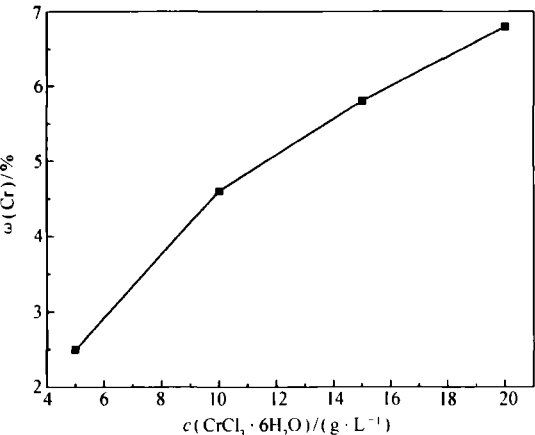


图3 镀液中 CrCl₃·6H₂O 对合金中 Cr 含量的影响
Fig. 3 Effect of CrCl₃·6H₂O in bath on the content of Cr in alloy

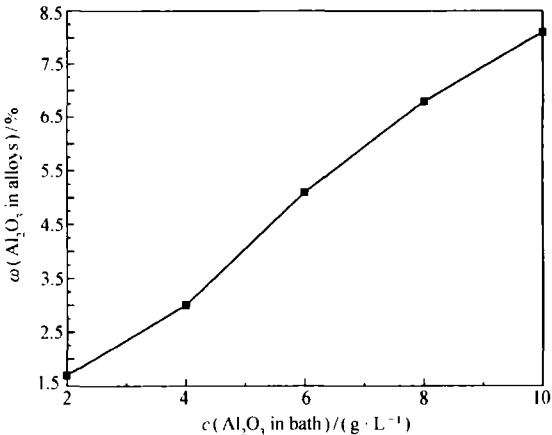


图4 镀液中 Al₂O₃对合金中 Al₂O₃含量的影响
Fig. 4 Effect of Al₂O₃ in bath on the content of Al₂O₃ in alloy

2.3 泡沫合金的 DTA 曲线与热处理温度对耐热性能的影响

泡沫合金在真空中的差热分析结果如图 5 所示。在真空度为 7×10^{-3} Pa 中的真空中,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。从图 5 中可看出,由于基线向上飘逸,因而 DTA 曲线也向上飘逸。曲线在 787.85 、 852.37 和 $1180.29\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现了吸热峰,说明合金在这 3 个温度变化中发生了相态转变。因而我们分别在出现相态转变时的相应温度的真空中热处理 1 h,使合金在相应温度下发生相态转变。再将合金在马福炉中 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保留 1 h,取出,检测样品的氧化增重率。氧化增重率越低,合金的高温抗氧化性能越好。在 $\omega(\text{Cr}) = 5.8\%$ 、 $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 8.1\%$ 的反应条件下,采用真空热处理温度为 780 、 855 和 $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$,测定了合金的氧化增重率分别为 19.2% 、 11.3% 和 2.1% 。结果表明,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理后,合金的氧化增重率与没有经过热处理的相似(合金严重氧化变脆),表面变黑。而当在 855 和 $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下处理后,合金的氧化增重率迅速减少,氧化物减少,柔韧性很好(表面呈银白色)。其原因可能是高温抗氧化主要是由于表面形成致密的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 抗氧化膜,阻止了里面的合金继续被氧化。但在低温热处理时合金可能没有形成这种相,因而高温抗氧化性能改善不大,内部的合金被氧化,因而合金变黑,变脆。在高温热处理下能形成 Cr_2O_3 - Al_2O_3 结合的相,因而高温抗氧化性能显著提高,阻止了内部的合金继续被氧化,因而合金主要还是金属结构,柔韧性很好。

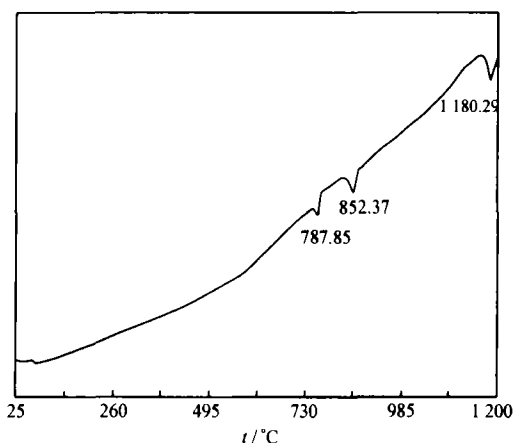


图 5 泡沫合金的 DTA 曲线

Fig. 5 DTA curve of foam alloy

($\omega(\text{Cr}) = 5.8\%$, $\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = 8.1\%$)

2.4 Cr 、 Al_2O_3 含量对合金高温抗氧化性能的影响

泡沫合金均在 $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下热处理,图 6 为泡沫合金中 Cr 含量与氧化增重率的关系。从图中可看出,随着 Cr 质量分数的提高,合金的高温抗氧化性能也提高,且氧化增重率降低趋势变快。这可能是由于在 Cr 含量很低时, Cr 原子不能相互结合,不能形成整块的氧化膜,抗高温氧化性很弱,随着 Cr 质量分数的提高, Cr 逐渐能形成整块的氧化膜,抗高温氧化性能迅速提高。图 7 为合金中 Al_2O_3 含量与氧化增重率的关系。图中可见,随着合金中 Al_2O_3 质量分数的提高,氧化增重率降低,且趋势逐渐变快,但当 Al_2O_3 质量分数高于 6.8% 后,氧化增重降低趋势又变缓,在 Al_2O_3 质量分数低于 6.8% 时,原因与 Cr 含量的影响类似,当达到 6.8% 后, Al_2O_3 和 Cr_2O_3 能结合在合金表面能形成一整片氧化膜,可阻止整个内部金属被氧化,因而高于 6.8% 时,合金的氧化增重率降低趋势又变缓。比较图 6 与图 7 还可看出, Al_2O_3 含量

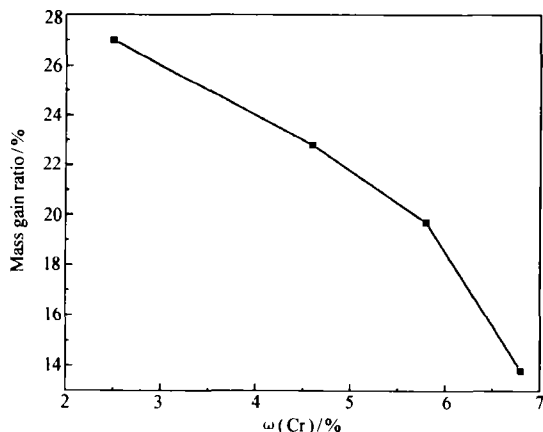


图 6 合金中 Cr 含量对高温抗氧化性能的影响

Fig. 6 Effect of Cr content in alloy on the antioxidation at high temperatures

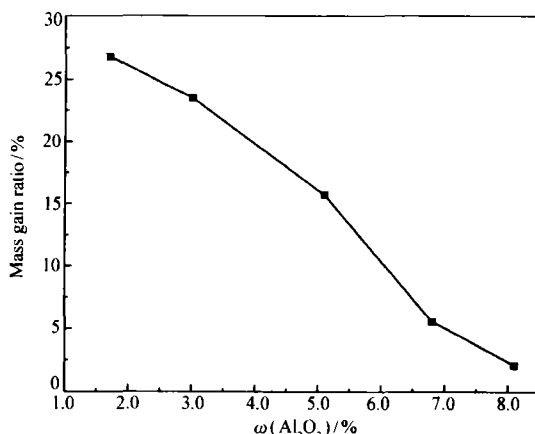


图 7 合金中 Al_2O_3 含量对高温抗氧化性能的影响

Fig. 7 Effect of Al_2O_3 content in alloy on the antioxidation at high temperatures

对高温抗氧化性能的影响比 Cr 含量对高温抗氧化性影响更显著。这是因为在低于 1 000 ℃ 时, Cr₂O₃ 具有很好的抗氧化性。但高于 1 000 ℃ 后^[9], Cr₂O₃ 易分解形成 CrO₃, Cr₂O₃ 致密抗氧化膜被破坏, 故高于 1 000 ℃ 后起抗氧化作用的主要是 Al₂O₃, 但泡沫合金中 Al₂O₃ 含量低, 这时 Al₂O₃ 与 CrO₃ 结合成高温抗氧膜, 故 Al₂O₃ 的加入显著地改善了合金的高温抗氧化性。

参 考 文 献

- 1 Pestryakov A N, Yurchenko E N, Feofilov A E. *Catal Today*[J], 1996, **29**:67
- 2 Ta Kao M, Masa Yu Ki I, Hiroshi Y. US Pat 5 830 415[P], 1998
- 3 Ismagilov R, Pushkarev V V, Podyachevao O Y, Koryabkina N A, Veringa H. *Chem Eng J*[J], 2001, **82**:355
- 4 Choe H, Dunand D C. *Mater Sci En A*[J], 2004, **50**:184
- 5 Choe H, Dunand D C. *Acta Mater*[J], 2004, **52**:1 283
- 6 Toshoyasu, Satoru O, Tomohiko I. USP 5 762 387[P], 1997
- 7 Toshoyasu, Satoru O, Tomohiko I. USP 5 582 867[P], 1996
- 8 LI Pei(李磊), HAN Li(韩莉). *Rare Earth*(稀土)[J], 1997, **18**(6):45
- 9 WANG Shou-Ren(王守仁), ZHANG Jing-Chun(张景春). *J Ji'nan Univ Sci and Tech Edn*(济南大学学报[J]), 2002, **16**(2):177
- 10 HE Xiang-Zhu(何湘柱), XIA Chang-Bin(夏畅斌), WANG Hong-Jun(王红军), GONG Zhu-Qing(龚竹清), JIANG Han-Ying(蒋汉瀛). *Mater Protection*(材料保护)[J], 2002, **35**(1):5
- 11 WANG Hong-Xing(王红星), DONG Yin-Sheng(董寅生), LIN Ping-Hua(林萍华). *Mater Protection*(材料保护)[J], 2004, **37**(11):17
- 12 Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, Luo C P. *Mater Sci Eng A*[J], 2004, **381**:98

Electrodeposition of NiCoCr-Al₂O₃ Foam Alloy and its Antioxidation at High Temperatures

DAI Gao-Peng^{a*}, LIU Su-Qin^a, ZHU Wen-Jie^b, HE Ya-Deng^c

(^aDepartment of Chemistry and Biological Science, Xiangfan University, Xiangfan 441053;

^bCollege of Material and Engineer, Central South University, Changsha;

^cChangsha Lyrun Material Co., Ltd, Changsha)

Abstract NiCoCr-Al₂O₃ foam alloy was electrodeposited, the effects of the composition of solution on the properties of foam alloy were studied. The contents of Cr and Al₂O₃ in the alloy increase with the increases of concentrations of CrCl₃ · 6H₂O and Al₂O₃ in bath, the alloy surface changes to black when Cr in the alloy is over 6.8%; the alloy becomes fragile when Al₂O₃ in the alloy is over 8.1%. It is found that only when the temperature was higher than 852.37 ℃ did the phase which is propitious to antioxidation at high temperatures appear. The effects of treatment temperature on the antioxidation of the alloy at high temperatures were investigated, the mass gain was the lowest after the alloy was treated at 1 200 ℃. The effects of chromium and aluminium contents on the antioxidation of the alloy at high temperatures were also studied, the antioxidation of the alloy was improved with increasing the amount of Cr and Al₂O₃ in the alloy. It is found that Al₂O₃ promoted the antioxidation of the alloy.

Keywords NiCoCr-Al₂O₃ foam alloy, electrodeposition, antioxidation in high temperature