

电泳-预氧化扩散处理法制备 NiO/NiFe₂O₄ 涂层 及其形成机制

常 通¹, 李志友¹, 马 莉¹, 常 远², 周科朝¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

2. 西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 先采用电沉积-电泳方法在 Ni 基体高温合金上制备电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层, 再通过后续空气中进行的高温预氧化处理方法来获得 NiO/NiFe₂O₄ 复合氧化物涂层。利用 DSC、SEM、EDS 和 XRD 等检测手段分析预氧化温度对涂层的结构、微观形貌、元素分布及相组成等影响, 并对涂层形成的反应机理及预氧化动力学进行讨论。结果表明: 经 1 000、1 100 和 1 200 °C 下氧化 4 h 后, 氧化膜中均生成 NiO 和 NiFe₂O₄。氧化温度为 1 000 °C 时涂层表面还存在没有参与反应的 Fe₂O₃, 但随氧化温度的升高, Fe₂O₃ 层随之消失。温度为 1 100 和 1 200 °C 时氧化膜中的 NiO、NiFe₂O₄ 相与镀 Ni 基体之间形成了冶金结合, 并且通过扩散在 NiO 相内部形成了 NiFe₂O₄ 析出相。Ni 基体以及电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层在 1 000 °C 预氧化时单位面积上的质量增加随时间增加, 大体遵循抛物线规律, 且电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层单位面积上的质量增加大于镀 Ni 基体的。涂层的厚度与氧化质量增加随预氧化扩散温度的提高而增加。

关键词: Ni 基高温合金; 电沉积; 电泳; NiFe₂O₄; 涂层结构; 预氧化

中图分类号: TG133.4; TG174.2

文献标志码: A

Preparation of NiO/NiFe₂O₄ coatings by electrophoresis and pre-oxidation diffusion treatment and their formation mechanism

CHANG Tong¹, LI Zhi-you¹, MA Li¹, CHANG Yuan², ZHOU Ke-chao¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Electric Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Electrodeposition-electrophoretic deposition (EPD) technique was employed for fabricating the ferric oxide (Fe₂O₃) thick films on the Ni-based superalloy, and then pre-oxidation processing method was used to obtain the NiO/NiFe₂O₄ composite coating. DSC, SEM, EDS and XRD analysis methods were used to analyze the influence of pre-oxidation temperature on the coating structure, morphology, elemental distribution and composition of the phase, and forming reaction mechanism and kinetics of the coating were also discussed. The results show that by high temperature diffusion processes at 1 000, 1 100 and 1 200 °C for 4 h, respectively, the oxide film is made up of NiO and NiFe₂O₄. When the oxidation temperature is 1 000 °C, there is no reactive Fe₂O₃ layer on the surface of coating, while with the oxidation temperature increasing, Fe₂O₃ layer disappears. When the temperature increases to 1 100 and 1 200 °C, the NiO, NiFe₂O₄ phase and the Ni plating reach metallurgical combination, and NiFe₂O₄ spinel precipitates and forms inside NiO matrix phase through diffusion transport. The per unit area mass gain of Ni substrate and electrophoretic Ni/EPD

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2005CB623703); 国家高技术研究发展计划项目(2008AA030501); 国家自然科学基金创新团队项目(50721003); 国家自然科学基金委员会创新研究群体科学基金资助项目(51021063); 中国博士后基金面上资助项目(2012M521540); 湖南省科技厅计划项目博士后专项(2013RS4027); 中南大学贵重仪器开放共享基金资助项目

收稿日期: 2012-01-24; **修订日期:** 2012-12-20

通信作者: 李志友, 教授, 博士; 电话: 0731-88830464; E-mail: lizhiyou@mail.csu.edu.cn

Fe₂O₃ coating after 1 000 °C pre-oxidation diffusion treatment increases with the increase of time, which generally follows the parabolic law, and the per unit area mass gain of Ni/EPD Fe₂O₃ increases faster than that of the electroplated Ni. The thickness and mass gain of oxide coating obviously increase with the pre-oxidation the increase of temperature.

Key words: Ni-based superalloy; electrodeposition; electrophoresis; NiFe₂O₄; coating structure; pre-oxidation

尖晶石结构的铁氧体常用通式 MFe₂O₄(M 为二价金属离子, 如 Zn, Ni, Co 和 Cu 等)来表示。其中, 镍铁尖晶石由于具有较高的饱和磁化强度和矫顽力, 优良的化学稳定性、催化性能和耐腐蚀性, 是用途最广的铁氧体材料之一^[1]。按化学计量比的镍铁尖晶石为 n 型半导体, 广泛地应用于电子和磁性产业^[2], 主要应用于高频磁记录^[3]、微波器件和电磁隐身等领域^[4-5]。此外, 由于镍铁尖晶石具有较好的抗高温冰晶石熔盐腐蚀的性能, 被认为是制备电解铝用惰性阳极的理想材料^[6-8]。到目前为止, 人们研究过的能有效提高阳极抗高温熔盐腐蚀的材料有镍铁尖晶石基金属陶瓷材料、金属/涂层复合材料、合金阳极材料^[9-10], 其中, 表面涂层技术被认为是兼顾高温合金抗热震性能以及镍铁尖晶石耐熔盐腐蚀性能的切实有效途径, 因而受到越来越多的关注^[11-13]。

制备铁氧体涂层主要采用物理沉积方法, 如脉冲激光沉积^[14-16]、溅射^[17-18]、包埋渗法、化学转换^[19]、溶胶凝胶法等^[20]。其中, 包埋渗法作为一种扩散涂层的制备方法, 已被成功地应用于镍基高温合金^[21]及钛合金^[22]等材料抗氧化涂层的制备。一般渗剂由被渗元素粉末、催化剂及填充剂组成。而后将称量好的渗剂球磨充分混合均匀, 最后在高温下进行扩散涂层的制备^[23]。但由于实验中并不能保证渗剂与被渗试样均匀接触, 所制得扩散涂层成分不太均匀。为了使被渗试样与渗剂接触均匀, 本文作者提出了先使用电泳沉积法在被渗试样表面沉积一层均匀渗剂, 而后再在一定温度下预氧化扩散处理制备涂层的方法, 以期得到成分均匀的扩散涂层。

在此, 本文作者采用在镀 Ni 的 Ni 基高温合金基体上电泳沉积 Fe₂O₃ 涂层, 而后通过预氧化处理生成连续的 NiO-NiFe₂O₄ 膜。研究预氧化处理工艺对生成 NiO-NiFe₂O₄ 膜的结构、形貌的影响以及对样品单位面积上质量增加的影响。

1 实验

1.1 电沉积 Ni

以尺寸为 30 mm×30 mm×2 mm 的 Ni 基高温合

金板作为阴极, 纯 Ni 板作为阳极。电源采用 DF1730SL 直流稳压电源, 使用恒温水浴锅对镀液进行加热。镀液为瓦特镀液, 其组成如下: $c(\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=125 \text{ g/L}$, $c(\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=45 \text{ g/L}$, $c(\text{H}_3\text{BO}_3)=35 \text{ g/L}$, $c(\text{十二烷基硫酸钠})=0.1 \text{ g/L}$ 。电流密度为 0.5 A/dm^2 , 温度为 $45 \text{ }^\circ\text{C}$, 沉积时间为 1 h。所用试剂均为分析纯, 用去离子配制。

1.2 电泳沉积

以镀 Ni 的 Ni 基高温合金基体为阳极, 纯 Ni 板作为阴极, 两平行电极间距为 20 mm, 在 H₂O-Fe₂O₃ 粒子悬浮液中进行电泳沉积。本研究采用 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 颗粒粒度为 350 nm。以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为分散剂, 聚乙烯醇(PVA)为粘结剂, 制备电泳悬浮液, 悬浮液的配方见表 1。

表 1 悬浮液的配方

Table 1 Formulation of suspension (mass, g)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H ₂ O	CTAB	PVA
4	1 000	0.4	1

采用恒电压法制备电泳沉积层, 实验主要在 30 V/cm 恒电场强度条件下进行, 沉积时间为 600 s, 悬浮液在 DK-S22 型电热恒温水浴锅 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温。

1.3 沉积层的预氧化扩散处理

沉积后的样品放入马弗炉中进行预氧化扩散处理。实验分别在 1 000、1 100、1 200 °C 静态空气气氛下恒温氧化 4 h, 升温速率为 $1.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 降温速率为 $1.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, 而后分析温度对预氧化涂层的影响; 在 1 000 °C 静态空气气氛下恒温氧化 1~100 h, 采用不连续称取质量法分析样品的氧化质量增加, 即氧化一定时间后取出冷却, 称取质量, 然后再放回炉中氧化, 而后冷却, 再称取质量。所用称取质量设备为 AUW120D 型电子天平, 精确度为 0.01 mg。

1.4 性能检测

使用日本理学 D/MAX-RA 型 X 线衍射仪对预氧化产物进行物相分析, 扫描角度为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 使用 Cu K α 为 X 射线源。使用 Nova Nano SEM 230 场发射

扫描电镜观察预氧化扩散处理后样品的截面形貌, 用其附带的能谱仪(EDS)确定涂层的相组成及成分分布。

2 结果与分析

2.1 DSC-TG 分析

图1所示为电镀Ni/电泳Fe₂O₃复合涂层在空气中扩散热处理的DSC-TG曲线, 实验的升温速率为10℃/min, 测试温度为25~1300℃。物料在升温初期25~540℃时沉积涂层先有一定幅度的质量损失, 质量损失率为1.94%, 之后在540~1300℃的温度范围内始终处于质量增加状态, 质量增加率为23.76%。在400~460℃之间出现两个吸热峰, 主要是电沉积Ni与电泳沉积Fe₂O₃时, 悬浮液中的分散剂、粘结剂等有机物随Fe₂O₃一起沉积在阴极。而后在空气中加热时, 这些有机物发生分解, 吸收一定量的热量。并且由于有机物的分解, 在TG曲线中也可以观察到明显的质量损失。

当温度进一步升高时, TG曲线缓慢的上升, DSC曲线缓慢的下降, 体系吸收热量, 在这一过程中电镀Ni层也发生了缓慢的氧化。温度增高到796℃时, DSC曲线中又出现了一个明显的吸热峰。温度进一步升高时, TG曲线的斜率增大, 即主要发生Ni的快速氧化。发生如下反应:



温度继续升高时, 在950℃以下, DSC曲线的变化总趋势为随着温度的升高斜率增大。在840℃左右

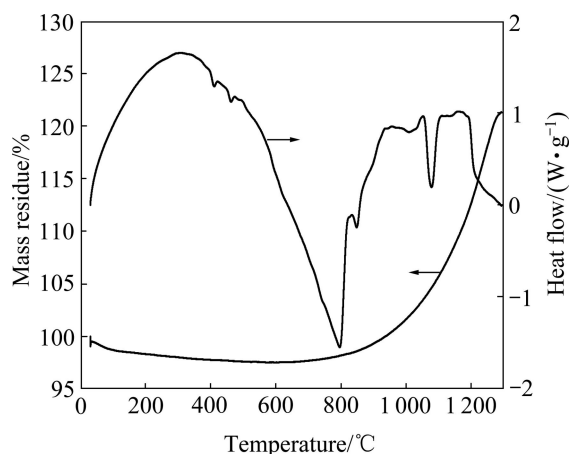
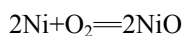


图1 电镀Ni/电泳Fe₂O₃在空气中预氧化扩散处理的DSC-TG曲线

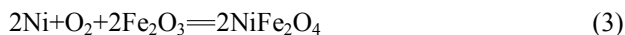
Fig. 1 DSC and TG curves of electroplating Ni+electro-

phoresis Fe₂O₃ diffusion in air

有一个小的吸热峰, 温度继续升高时, TG与DSC曲线斜率都在增大。体系放出热量。1000℃以上, DSC曲线变化趋势较小, 在1057~1078℃, 又有一个吸热峰, 在这一过程中发生了如下反应:



总发应式为



体系发生了明显的质量增加, 质量增加率为23.76%。温度继续升高时, NiFe₂O₄会发生一定量的氧缺失, 发生了吸热反应^[24]。

尖晶石的合成反应属于加成反应, 反应通式可以写为: $\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{AB}_2\text{O}_4$ 。通常, 加成反应的开始温度接近于反应物的泰曼温度(T_m) ($0.5T_m \sim 0.8T_m$)^[25], 若以 $T_m = 1642^\circ\text{C}$ 的Fe₂O₃为参照, 实验中尖晶石的开始生成温度应在750~1200℃之间。据此, 在此区间内选取3个合成温度依次为1000、1100和1200℃进行分析讨论。表2所列为以上各反应的 ΔG 。可以看出, 在1000~1200℃扩散热处理时, 各反应的 $\Delta G < 0$, 以上反应是可以自发进行的, 而且随温度的升高合成尖晶石的反应趋势是增大的。

表2 Ni/Fe₂O₃涂层预氧化反应的 ΔG ^[26-27]

Table 2 ΔG of pre-oxidation reaction of Ni/Fe₂O₃ coating^[26-27]

Reaction	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	1 000 °C	1 100 °C	1 200 °C
$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$	-248.85	-226.86	-208.26
$\text{NiO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{NiFe}_2\text{O}_4$	-45.02	-48.54	-72.08
$2\text{Ni} + \text{O}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{NiFe}_2\text{O}_4$	-333.89	-323.93	-352.42

2.2 NiO-NiFe₂O₄涂层的组织结构

图2所示为电镀Ni/电泳Fe₂O₃复合涂层在不同温度下扩散热处理4h后的表面的XRD谱。从图2中可以看出, 三者氧化后都产生了NiO、NiFe₂O₄两种物相, 峰宽相近, 峰高有些差别, 主要源于两相相对含量的不同。当氧化温度为1000℃时, 在涂层表面还有Fe₂O₃的存在; 而经1100℃与1200℃下扩散热处理后已经观察不到Fe₂O₃的衍射峰, 只有NiO与NiFe₂O₄的衍射峰。当温度升高到1200℃时, 反应生成NiFe₂O₄从之前的沿几个方向生长, 变为沿(311)方向择优生长。

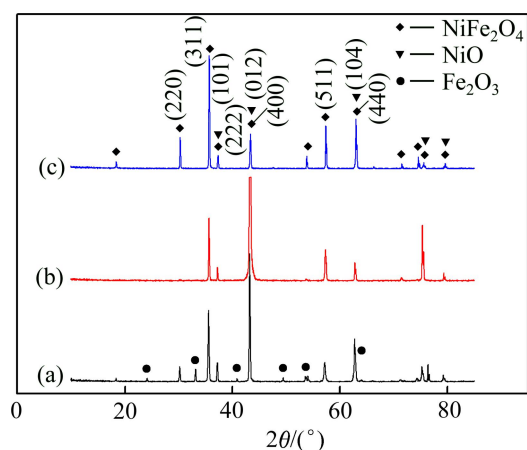


图 2 电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层预氧化扩散处理后的表面 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Ni/Fe₂O₃ coating after pre-oxidation diffusion treatment under different conditions: (a) 1 000 °C, 4 h; (b) 1 100 °C, 4 h; (c) 1 200 °C, 4 h

图 3 所示为涂层在 1 000、1 100 和 1 200 °C 扩散热处理 4 h 形成氧化膜截面的 SEM 像。从图 3 可以看出, 不同预氧化温度下所得到的氧化膜结构与组成存在明显差异。

图 3(a)所示为电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层 1 000 °C 下预氧化扩散处理 4 h 后截面的 SEM 形貌。氧化层的厚度约为 40 μm, 根据衬度不同可分为 A、B、C、D 层。从图 2 (a) 表面的 XRD 分析结果可知涂层主要由 Fe₂O₃、NiO 和 NiFe₂O₄ 组成。结合表 3 中各层的 EDS 与图 2(a) 中的 XRD 结果, 可以认为 A 层为未反应完全的疏松多孔的 Fe₂O₃ 层(约 20 μm), 其间夹杂着一些 Ni 的氧化物; B 层以 NiFe₂O₄ 相为主; C 层以 NiO 相为主, 其间有扩散进入的少量 Fe; D 层以纯 Ni 相为主。

图 3(b)所示为电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层经 1 100 °C 预氧化扩散处理 4 h 后截面的 SEM 像。可见提高热处理温度到 1 100 °C 后, 涂层结构和相组成都发生了明显变化, 涂层厚度增加至约 60 μm。截面主要由 5 层组成, 分别为 A、B、C、D、E 层。各层之间存在明显的分界面, 但层与层之间的结合状态较好。图 2(b)所示为涂层的 XRD 谱, 可见涂层主要由 NiO、NiFe₂O₄ 相组成。结合表 3 中各涂层的 EDS 分析结果以及图 2(b)中涂层表面的 XRD 谱, 可以证明 A 层以 NiO 与 NiFe₂O₄ 的混合物为主, 在图 3(b)中右上角的放大图中可以看到颜色较深的“十”字状析出物; B 层以镍铁尖晶石物质为主, 由于体系中 Fe 含量较低, 通过晶界向内扩散的 Fe 不满足形成严格按化学计量

比的 NiFe₂O₄, 总的结构式可以写为 Ni_{1+x}Fe_{2-x}O₄; C 层以 NiO 相为主, 其间有扩散进入的少量 Fe 的氧化物, 在图 3(a)中可以看到此层也存在大量的析出相; D 层以 NiO 相为主, 在该层中存在较多孔洞; E 为 Ni 镀层。D 层与 E 层结合良好, 并且 D 层靠近基体 E 层部分主要以等轴晶的形式存在。

图 3(c)所示为电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层在 1 200 °C 下预氧化扩散处理 4 h 后截面的 SEM 像。可

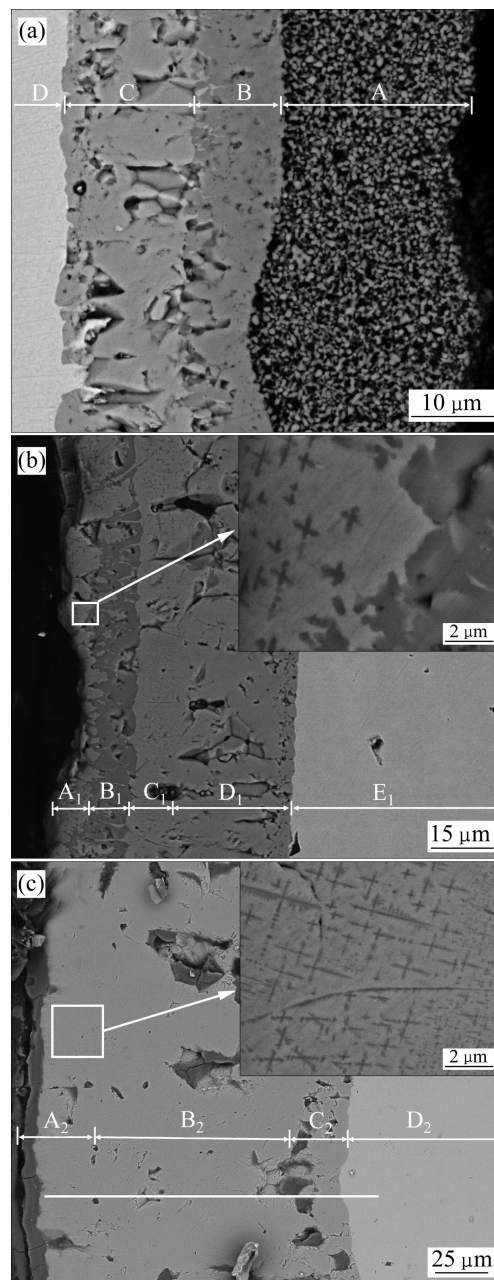


图 3 电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层预氧化扩散处理后的涂层截面 SEM 像

Fig. 3 Cross-sectional SEM images of Ni/Fe₂O₃ coating after pre-oxidation diffusion treatment under different conditions: (a) 1 000 °C, 4 h; (b) 1 100 °C, 4 h; (c) 1 200 °C, 4 h

表 3 图 3 中氧化膜截面各特征区域元素的含量

Table 3 Elemental contents of characteristic zones in oxide film of Fig. 3

Layer	Mole fraction/%		
	Ni	Fe	O
A	3.48	44.30	52.22
B	13.80	29.50	56.71
C	49.69	1.99	48.32
A ₁	23.32	25.83	50.85
B ₁	15.28	25.09	59.63
C ₁	48.75	2.89	48.75
D ₁	45.30	0.85	53.85
A ₂	55.86	5.86	38.28
B ₂	50.25	1.76	47.99
C ₂	47.99	0.45	51.55

以看出所制备的涂层截面呈灰色, 存在一些孔洞, 涂层厚度约为 100 μm , 各层之间并不存在明显的界面, 结合性能较好。氧化层可分为 A、B、C 和 D 层。图 2(c) 中 XRD 分析结果表明, 涂层主要由 NiO 和 NiFe_2O_4 两相组成。结合表 3 中各层的 EDS 分析结果与图 2(c) 中表面的 XRD 结果, 可以证明 A 层以 NiO 为主, 其间夹杂着一些 NiFe_2O_4 , 图 3(c) 中右上角的放大图中可以看出此区域存在大量的“十”字状析出物; B 层以 NiO 相为主, 也夹杂着一些镍铁尖晶石的氧化物, 但含量明显要低于最 A 层的; C 以 NiO 相为主; D 层为 Ni 镀层。C 层与最里层 Ni 镀层之间结合良好。

图 4 所示为电镀 Ni/电泳 Fe_2O_3 复合涂层在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 预氧化 4 h 后的截面沿着垂直于涂层与基体界面方向从涂层表面向基体进行各元素线扫描的分析结果。可以看出, Fe 含量从左向右不断降低, 说明在此温度下经预氧化后电泳沉积 Fe_2O_3 中的 Fe 从表层向里发生了扩散, 且越往里 Fe 含量越低。Ni 含量从右往左不断减少, 即由里层向表层发生了正扩散。

由图 3(a) 可以清楚地看到深灰色区域(即 B 区域)为 NiFe_2O_4 主要存在区域, NiFe_2O_4 涂层表面覆盖着还没有反应的只是经过烧结的 Fe_2O_3 涂层(A 区域), 在预氧化温度升高到 1 100 和 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 如图 3(b) 和 3(c)。这些剩余的 Fe_2O_3 又会与最里层的基体完全反应。反应初期阶段, 反应要继续进行就要依赖于各种元素通过产物层的扩散。假设产物层中没有裂隙, 扩散必须通过反应生成物晶格进行。研究表明, 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时 NiO 中金属 Ni 离子的自扩散系数为 $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{S}$ ^[28]。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中铁离子的自扩散系数为 $2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{S}$, 氧

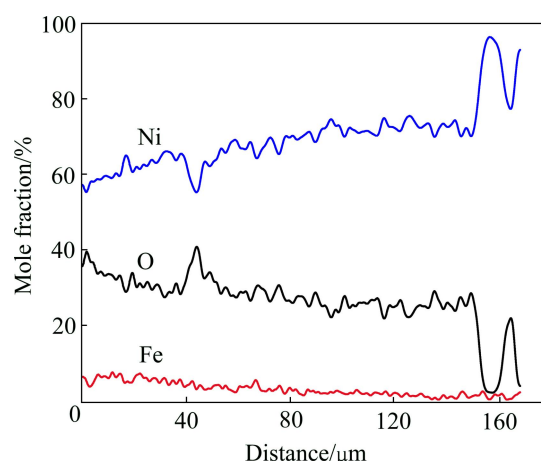


图 4 图 3(c) 中截面各元素的线扫描能谱分析

Fig. 4 Distributions of elements Ni, Fe and O in cross section of coating with heat treatment at 1 200 $^{\circ}\text{C}$ for 4 h shown in Fig. 3(c)

离子的自扩散系数为 $8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{S}$ ^[28]; 可以看出氧离子的扩散系数比金属离子的扩散系数小得多, 因而可以将氧离子看成不动, 扩散的离子是 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 以及被 Ni 还原的 Fe^{2+} , 其中, Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 通过 NiO 中八面体上的空位向外迁移。它们通过产物层作相对扩散, 反应是在产物层与反应物之间的界面上进行^[29], 其结果是新相生成过程是 O^{2-} 通过界面近旁的短程扩散形成 ABCABC……的立方密排并不断延伸, Fe^{3+} 通过不断扩散以等比例占据氧八面体和氧四面体的中心, 而 Ni^{2+} 通过不断扩散全部占据氧八面体, 形成 NiFe_2O_4 新相, 而后不断长大并向内推移。随着预氧化时间的延长, 一旦 Fe 被完全消耗, 内层氧化膜中的贫铁层与基体界面处的氧压仍可能略高于 NiO-Ni 的平衡压, 因而电镀 Ni 层还可以继续被氧化^[30], 主要为涂层下面的镀 Ni 层发生了 Ni 的“原位”内氧化, 而后氧化过程主要体现为氧化膜的增厚(图 3)与单位面积上质量的较明显增加, 也即内氧化 NiO 层的增厚与含量增加。由于氧在 Ni 中有着较高的溶解度和扩散系数, 在氧向内扩散占优势的情况下, 在氧化膜/NiO 界面也能生成新的 NiO。

图 3 中浅灰色区域为 NiO 主要存在区域, NiO 层的形成需要氧通过 NiO 与 NiFe_2O_4 组成的混合区向内渗透。在氧化初期氧的渗透可以通过正常的途径, 即溶解入 Ni 基体中向内扩散。但当氧化进行到一定程度后, 由于生成的 NiO 与 NiFe_2O_4 等对氧扩散的阻碍作用, 因此通过混合区的氧的扩散量远不足供给氧化反应需要的氧化量^[31]。由于混合区中晶界密度较高, 可成为活泼组元快速向外扩散的短路通道, 有利于降

低发生由内氧化向外氧化转变的临界浓度,以及由于内氧化造成体积剧增而产生的机械应力,所以位错密度增加,氧通过金属基体的扩散系数增大^[32],氧还可以通过外层 NiO 中的裂纹内扩散(图 3(c))。从图 3 中可以看出,随温度升高内层氧化膜与外层氧化膜的厚度比加大(图 3(b)和 3(c))。同时,氧化膜/Ni 界面不断向内推进时将内氧化物颗粒逐渐嵌入外层氧化膜中。从图 3(b)中右上角的放大图中可以观察到在最外层与中间层中有大量的“十”字状的析出物,可能的原因是 Fe³⁺不溶于 NiO 而析出生成的 NiFe₂O₄ 相树枝晶。

2.3 预氧化动力学

图 5 所示为镀 Ni 基体以及电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层在 1 000 °C 氧化不同时间的动力学曲线。从图 5 中可以看出,经 1 000 °C 预氧化扩散处理后,两者单位面积上的质量增加都随时间的增加而增大,在初始预氧化阶段表现为快速质量增加,但短时间内质量增加速率降低,并较好地遵循抛物线规律。电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层单位面积上的氧化质量增加非常快,并且要高于镀 Ni 基体的,如按单位面积上质量增加计算涂层和基体的瞬时抛物线速率常数分别为 12.13×10^{-10} 和 $3.89 \times 10^{-10} \text{ g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$,其中电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层的数值为氧化前期抛物线阶段的数据。当扩散热处理时间增加到 50 h 以上时,两条曲线的斜率比较接近,由于氧化扩散反应生成的 NiO 与镍铁尖晶石物质对 O 向内扩散的阻碍作用,氧化速率降低。

由于在 Ni/NiO 体系中,抛物线规律氧化速率常数取决于氧化物膜中与氧呈平衡时的阳离子空位浓度,其缺陷如图 6(a)中 Ni 中的晶格缺陷所示。NiO 为

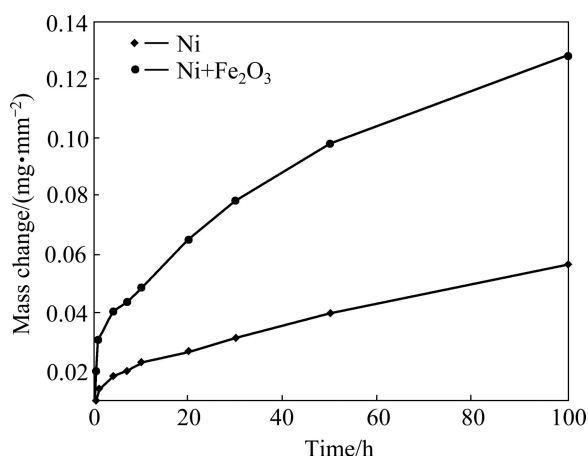


图5 镀 Ni 基体以及电镀 Ni/电泳 Fe₂O₃ 复合涂层在 1 000 °C 时的氧化动力学曲线

Fig. 5 Oxidation kinetics curves of electroplated Ni and Ni/Fe₂O₃ coating at 1 000 °C

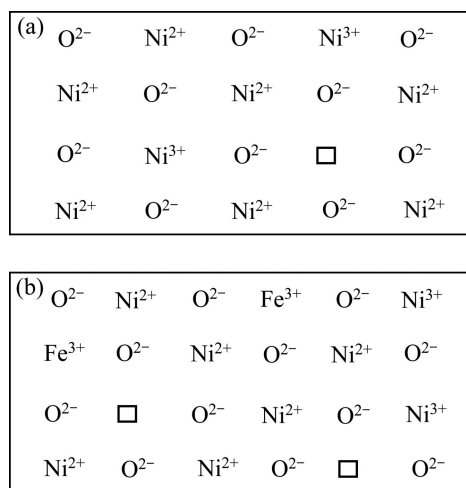


图6 晶格缺陷图

Fig. 6 Lattice defect graphs: (a) Ni substrate; (b) Ni substrate added with Fe³⁺

p 型半导体,在其缺陷结构中,存在两个金属离子空位,同时晶格格点上有 4 个 Ni²⁺离子变为 Ni³⁺离子。气氛中的氧在晶体表面与 Ni 反应,形成一对额外的 NiO 晶格。由于 Ni 是由晶体内提供的,必然产生一个 Ni²⁺空位和两个电子空穴。

缺陷反应式如下^[33]:



其中: □表示金属原子空位; O_o表示 O²⁻在正常格点上; h 表示电子空穴。

因此,根据上述法则,当 Ni²⁺空位浓度上升(即□Ni²⁺),氧化速率增大。如加入价态比 Ni 高的 Fe³⁺离子于 NiO 膜中,在两个 Fe³⁺中,一个置换 Ni²⁺的位置,而另一个 Fe³⁺则通常总是占据在原先的空位上,如图 6(b)中 Ni 基体中添加 Fe³⁺后的晶格缺陷所示,每一个代替 Ni²⁺位置的 Fe³⁺相当于带一个正电荷。为了保持电中性,则必须减少一个正孔(即□e),换句话说,阳离子空位增加了。由于 NiO 是非化学计量化合物,如式 3 所示,在氧压恒定时 $c_{\square\text{Ni}^{2+}}c_{\square\text{e}}$ 须保持常数,因此,随着正孔浓度 $c_{\square\text{e}}$ 降低,阳离子空位浓度($c_{\square\text{Ni}^{2+}}$)相应增加,如图 6 所示,因此氧化速率也将增大^[34]。

据文献[35]报道,对 MFe₂O₄ 类型的尖晶石来说,氧化物中偶合了 NiO、CoO 和 MgO 等二价氧化物后有利于增加阳离子的扩散系数,因此,在本研究中,氧化膜的快速增厚与质量增加也极有可能是氧化铁中偶合了微量 NiO 而导致铁在氧化膜中加速扩散的结果。

图 7 所示为不同预氧化温度下扩散处理后单位面

积的质量增加,从图7可以看出,随着温度的升高,Ni基体、电镀Ni基体、Ni基体/电泳 Fe_2O_3 复合涂层、电镀Ni/电泳 Fe_2O_3 复合涂层单位面积的质量增加是很明显的。并且加入了 Fe_2O_3 的预氧化扩散处理样品的单位面积质量增加明显高于纯Ni基体以及镀Ni基体上的质量增加。但无论镀Ni与否,对扩散热处理制备涂层的氧化质量增加并无明显影响。

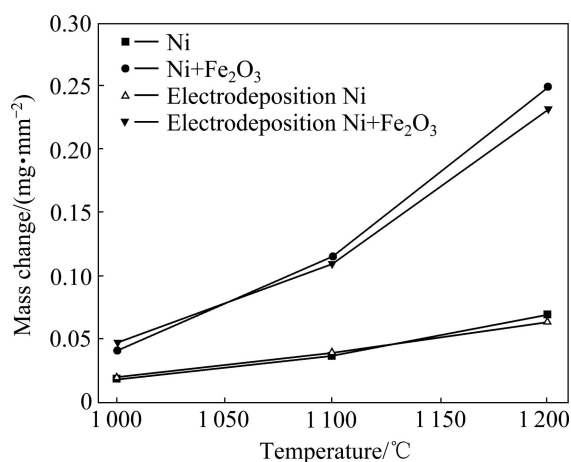


图7 不同温度扩散热处理方式下单位面积的质量增加

Fig. 7 Mass gain of per unit area after different temperature diffusion treatments

3 结论

1) 在1000、1100和1200℃下扩散热处理制备的涂层具有多层复合结构。随热处理温度的升高,涂层外层和中间层的相组成都发生了改变。涂层次外层中的Fe含量随着热处理温度的升高明显降低。

2) 在1000、1100和1200℃温度下氧化4h后,氧化膜中均有NiO和 NiFe_2O_4 生成,但随氧化温度的不同,氧化膜中 NiFe_2O_4 的含量和形貌有所不同,涂层与基体之间达到了冶金结合,并且通过扩散在NiO相内部形成 NiFe_2O_4 析出相。

3) 镀Ni基体以及电镀Ni/电泳 Fe_2O_3 复合涂层在1000℃时的单位面积上的质量增加随时间增加,大体遵循抛物线规律。电镀Ni/电泳 Fe_2O_3 复合涂层的单位面积上的质量增加非常快,涂层厚度与氧化质量增加随热处理温度的提高而增加。

REFERENCES

[1] DEBANJAN G, BABITA B, SUNKARA V. A simple chemical synthesis of nanocrystalline AF_2O_4 (A=Fe, Ni, Zn): An efficient

catalyst for selective oxidation of styrene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 242(1): 26–31.

[2] BARUWATI B, MADHUSUDAN K, MANORANMA S V, SINGH R K, PARKASH O. Tailored conductivity behavior in nanocrystalline nickel ferrite[J]. Applied Physics Letters, 2009, 85(14): 2833–2835.

[3] ALCÁNTARA R, JARABA M, LAVELA P. Changes in oxidation state and magnetic order of iron atoms during the electrochemical reaction of lithium with NiFe_2O_4 [J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5: 16–21.

[4] LAVELA P, TIRADO J L. CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 synthesized by sol-gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 172: 379–387.

[5] GEORGE M, JOHN A M, NAIR SWAPNA S. Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe_2O_4 powders[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 302: 190–195.

[6] BELYAEV A I, STUDENTSOV A E. Electrolysis of alumina with non-combustible (metallic) anodes[J]. Legkic Metal, 1937, 6(3): 17–22.

[7] BELYAEV A I. Electrolysis of alumina using ferrite anodes[J]. Legkic Metal, 1938, 7(3): 7–20.

[8] DE Y D. Solubilities of oxides for inert anode in cryolite-based melts[C]// MILLER R E. Light Metals 1986. Warrendale PA: TMS, 1986: 299–236.

[9] GAN X P, LI Z Y, TAN Z Q, ZHOU K C. Influence of Yb_2O_3 addition on microstructure and corrosion resistance of $10\text{Cu}/(10\text{NiO}-\text{NiFe}_2\text{O}_4)$ cermets[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 1514–1519.

[10] LIU B G, ZHOU K C, LI Z Y, ZHANG D. Microstructure and DC electrical conductivity of spinel nickel ferrite sintered in air and nitrogen atmospheres[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(11): 1668–1671.

[11] MA L, ZHOU K C, LI Z Y. Electrodeposition of $\text{Ni-Co-Fe}_2\text{O}_3$ composite coatings[J]. J Cent South Univ Technol, 2010, 17: 708–714.

[12] 马莉, 周科朝, 李志友. 电沉积金属Ni涂层的高温腐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20: 2377–2385.

MA Li, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you. Hot corrosion performance of Ni electrodeposited coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20: 2377–2385.

[13] MA L, ZHOU K C, LI Z Y. Hot corrosion of a novel $(\text{Ni,Co})\text{O}/(\text{Ni,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite coating thermally converted from an electrodeposited $\text{Ni-Co-Fe}_2\text{O}_3$ composite coating[J]. Corrosion Science, 2011, 53: 2357–2367.

[14] MARTIN L W, CHU Y H, RAMESH R. Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric and multiferroic oxide thin films[J]. Materials Science and Engineering R, 2010, 68: 89–133.

[15] ARSHAK K, GAIDAN I. $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ polymer thick films as

- room temperature gas sensors[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 495: 286–291.
- [16] KIM J W, SUNG K L, CHANG K K. Fabrication of metallic nanoparticle mono-layer made from selective reaction of Ni_{100-x}Fe_x thin films with polyamic acid during its imidization[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2006, 284/285: 350–354.
- [17] DENG C Y, ZHANG Y, MA J. Magnetolectric effect in multiferroic heteroepitaxial BaTiO₃-NiFe₂O₄ composite thin films[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56: 405–412.
- [18] GAO J H, CUI Y T, YANG Z. The magnetic properties of Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ films fabricated by alternative sputtering technology[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004, 110: 111–114.
- [19] GUNJAKAR J L, MORE A M, SHINDE V R. Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite (NiFe₂O₄) thin films using low temperature modified chemical method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 465: 468–473.
- [20] NELCY D S, LUCIANA M. Magnetic nanocomposite thin films of NiFe₂O₄/SiO₂ prepared by sol-gel process[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 214: 143–150.
- [21] XING Z D, DATTA P K. Deposition of silicon modified aluminide coatings on nickel base superalloys by pack cementation process[J]. *Materials Science and Technology*, 2003, 19(7): 935–942.
- [22] XING Z D, ROSE S R, BURNELL, GRAY J S. Co-deposition of aluminide and silicide coatings on γ -TiAl by pack cementation process[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(1): 19–28.
- [23] 乔彦强, 郭喜平. Ti-Nb-Si 基超高温合金 Si-Cr 共渗抗氧化涂层的显微组织[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(11): 1994–1999.
- QIAO Yan-qiang, GUO Xi-ping. Microstructures of Si-Cr co-depositing coatings prepared on Ti-Nb-Si based ultrahigh temperature alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(11): 1994–1999.
- [24] 张 雷. 铝电解用 NiFe₂O₄/M 型金属陶瓷惰性阳极材料制备与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006: 74–77.
- ZHANG Lei. The preparation and properties of NiFe₂O₄/M based cermet inert anode for primary aluminum smelting[D]. Changsha: Central South University, 2006: 74–77.
- [25] 于先进, 邱竹贤, 赵敏寿. 高温烧结合成铁锌, 铁镍尖晶石[J]. *黄金学报*, 1999, 1(2): 98–100.
- YU Xian-jin, QIU Zhu-xian, ZHAO Min-shou. Synthesis of ZnFe₂O₄, NiFe₂O₄ by sintering metal oxides at high temperature[J]. *Gold Journal*, 1999, 1(2): 98–100.
- [26] BINNEWIES M, MILKE E. Thermochemical data of elements and compounds[M]. Germany: Wiley-VCH, 2008.
- [27] IHSAN B. Thermochemical data of pure substances[M]. America: Weinheim Basel Cambrige, 1989.
- [28] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 57–59.
- LI Mei-Shuan. High temperature corrosion of metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 57–59.
- [29] 李丽霞, 贾 茹. 硅酸盐物理化学[M]. 天津: 天津大学出版社, 2010: 201–209.
- LI Li-Xia, JIA Ru. Portland physical chemistry[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2010: 201–209.
- [30] ATKINSON A, TAYLOR R I, GOODE P D. Transport processes in the oxidation of Ni studied using tracers in growing NiO scales[J]. *Oxid Met*, 1979, 13: 519–543.
- [31] ATKINSON H V. Evolution of grain structure in nickel oxide scales[J]. *Oxid Met*, 1987, 28: 353–389.
- [32] 翟金坤. 金属高温腐蚀[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994: 38–41.
- ZHAI Jin-kun. High temperature corrosion of metals[M]. Beijing: Beijing Aerospace University Press, 1994: 38–41.
- [33] 李荫远, 李国栋. 铁氧体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 77–81.
- LI Meng-yuan, LI Guo-dong. Ferrite physics[M]. Beijing: Science Press, 1978: 77–81.
- [34] 白新德. 材料腐蚀与控制[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 159–160.
- BAI Xin-de. Materials corrosion and control[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005: 159–160.
- [35] SCHMALZRIED H. General considerations of spinel formation in scale layers and the transport properties of the spinels[J]. *Materials and Corrosion*, 1971, 22: 371–382.

(编辑 龙怀中)