

Zr-Al 二元合金的表面预处理及化学镀 Ni-P 工艺

国 栋^{1,2}, 肖福仁¹, 李 强¹, 李建辉^{1,2}, 马 静², 毛 磊²

(1. 燕山大学 材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004;

2. 河北科技大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050018)

摘 要: 利用化学镀对铸态 Zr-Al 二元合金进行表面处理, 在经过除油、酸洗、化学转化处理等预处理工序后, 在化学镀液中施镀在合金表面生成 Ni-P 镀层。利用扫描电镜和 X 射线衍射仪对合金、化学转化膜以及化学镀层的组成及微观结构进行表征。结果表明: 铸态 Zr-Al 合金由 α 相(α -Zr)和 β 相(Zr_2Al)组成, 其中基体为 α 相, β 相沿晶界呈非连续分布; 经锌系化学转化处理后合金表面形成以 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 为主要成分的化学转化膜, 该膜由细小的片状晶体颗粒密排堆积而成; 在此基础上进行化学镀镍磷处理, 在铸态 Zr-Al 合金表面得到 Ni-P 镀层, 其表面颗粒均匀, 无明显孔隙缺陷, 结合紧密, 镀层与基体结合良好。

关键词: 铸态 Zr-Al 合金; 化学转化处理; 化学镀; Ni-P 镀层

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

Chemical conversion treatment and electroless plating Ni-P on as-cast Zr-Al alloy

GUO Dong^{1,2}, XIAO Fu-ren¹, LI Qiang¹, LI Jian-hui^{1,2}, MA Jing², MAO Lei²

(1. College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The electroless nickel-plating on as-cast Zr-Al alloy was studied. After degreasing, pickling, chemical conversion treatment, Ni-P coating on Zr-Al alloy was plated from the electroless plating solution. The microstructure and the phase composition of Zr-Al alloy, phosphate coating and Ni-P coating were observed using scanning electron microscopy (SEM) and XRD, respectively. The results show that as-cast Zr-Al alloy is composed of α -Zr and Zr_2Al , where α -Zr is substrate and Zr_2Al spreads along grain boundaries discontinuously. The $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ conversion film after treated by the chemical conversion solution is formed. The film consists of small crystal particles densely. The Ni-P coating is successfully deposited on the conversion film. The electroless Ni-P coating is uniform, compact and has no obvious defects. The adhesion of the electroless Ni-P coating and substrate satisfies the requirement of ISO 2819.

Key words: as-cast Zr-Al alloy; chemical conversion treatment; electroless plating; Ni-P coating

锆基合金以其较小的原子热中子吸收截面、良好的耐腐蚀性能以及适中的力学性能越来越受到广泛重视, 以 Zr-2 和 Zr-4 为代表的锆基合金已经广泛应用于核用材料领域, 并逐步向空间材料领域延伸。美国加州理工大学 Johnson 研究组发展了锆基 Vit1 合金,

并已成功用于空间环境探测器, 在 NASA 和 DARPA 联合资助下成功合成出高性能的锆基合金复合材料, 相关工作发表在《Nature》^[1]上。日本也十分重视锆基合金的开发与空间应用研究, 在过去的 10 年里, 仅作为重大基础研究项目的高性能锆基合金探索就投入了

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB731604); 河北省博士后科研项目

收稿日期: 2012-08-09; **修订日期:** 2013-04-07

通信作者: 肖福仁, 教授, 博士; 电话: 0335-8074795; E-mail: frxiao@ysu.edu.cn

数千万美元研究经费资助。中国也在锆合金相关基础理论与实验研究两方面均取得了一些具有国际水平的研究成果^[2-4]。

随着锆合金应用范围的不断扩大,对其各种性能提出了更高的要求,耐腐蚀性能和耐磨性是其中重要指标。对锆合金进行表面处理,是改善锆合金这两方面性能行之有效的方法^[5-8]。在众多的表面处理技术中,化学镀镍工艺因其镀层厚度均匀、硬度高、耐磨性和耐蚀性好而被广泛应用^[9]。本课题组研制的铸态 Zr-Al 二元合金强度接近 1 GPa,是一种非常有应用前景的空间材料。本文作者采用环保锌系化学转化处理作为 Zr-Al 合金的预处理工序^[10-14],结合当前最成熟的化学镀 Ni-P 工艺^[15],研究铸态 Zr-Al 合金表面化学镀 Ni-P 合金镀层制备工艺,并探讨化学镀液组成及工艺参数对化学镀的影响。

1 实验

本研究所采用的铸态 Zr-Al 二元合金为本课题组实验室自备,其中 Zr 的名义含量为 85%(质量分数),Al 的名义含量为 15%。将 Zr-Al 合金切割成 15 mm×40 mm×2 mm 的试样,用 100 号、300 号、800 号、1500 号的 SiC 砂纸依次磨光,以保证试样有相同的粗糙度^[16]。预处理工艺流程为:化学除油→碱性除油→酸洗→化学转化处理→化学镀,各步骤间分别用清水和去离子水清洗^[17]。其预处理步骤及工艺参数见图 1^[18]。

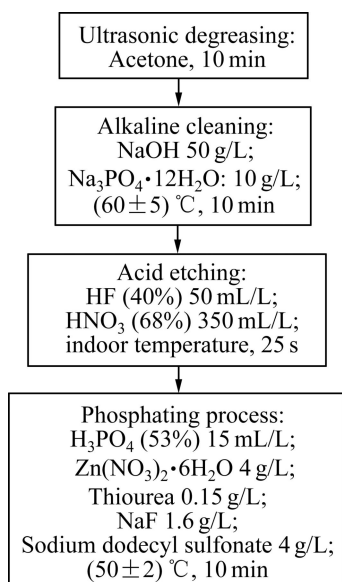


图1 铸态 Zr-Al 合金预处理工艺^[18]

Fig. 1 Pretreatment process and parameters of as-cast Zr-Al alloy^[18]

预处理完毕后的试样在经过去离子水冲洗后迅速放入化学镀镍溶液中,化学镀溶液成分及操作参数见表 1。

表1 化学镀液成分及工艺条件

Table 1 Compositions of bath and operating conditions of nickel deposition

Nickel sulfate, NiSO ₄ ·6H ₂ O	18 g/L
Sodium hypophosphite, NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	22 g/L
Hydrofluoric acid, HF(40%)	10 mL/L
Ammonium bifluoride, NH ₄ HF ₂	20 g/L
Citric acid, C ₆ H ₈ O ₇ ·H ₂ O	5 g/L
Thiourea	1 mg/L
Ammonia solution (25%)	To adjust pH=5
Temperature and time	(80±2) °C, 60 min

预处理完毕的试样用冷风吹干,用电子天平称量,然后放入已升温至操作温度的化学镀溶液中施镀。该过程要尽量快,以减小空气对试样的影响。为便于研究,避免镀液成分变化而导致的的结果上的差异,每次实验均采用新鲜镀液。

Zr-Al 合金物相结构分析采用 D/MAX-γA 型 X 射线衍射仪进行测试表征,扫描速率为 0.06 (°)/s,角度范围为 10°~90°;合金及化学转化膜、化学镀层样品的高分辨形貌及元素含量采用附带能谱仪(EDS)的日本日立公司 S4800-I 型发射场扫描电镜(SEM)进行表征。

根据国际标准 ISO 2819—1980,利用热震试验和锉刀试验测试镀层的结合力。将样品在 200 °C 的电炉内保温 1 h,取出后立即水淬,反复进行 20 次,观测样品表面是否发生起泡、开裂和剥落等现象;利用锉刀沿 45°锉去非主要表面,露出基体金属与镀层的界面,观察镀层有无起皮现象。

2 结果与讨论

2.1 Zr-Al 合金的物相构成及形貌特征

对铸态 Zr-Al 合金进行 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,铸态 Zr-Al 合金由两相组成,即 α 相(α-Zr)和 β 相(Zr₂Al)。

图 3 所示为铸态 Zr-Al 合金的表面形貌。由图 3 可以看出,该合金由两相组成,即主相(α 相)和在主相周围存在的第二相(β 相)。图 4 所示为 Zr-Al 合金晶界和晶粒内部的能谱仪(EDS)检测结果。从图 4 中可以

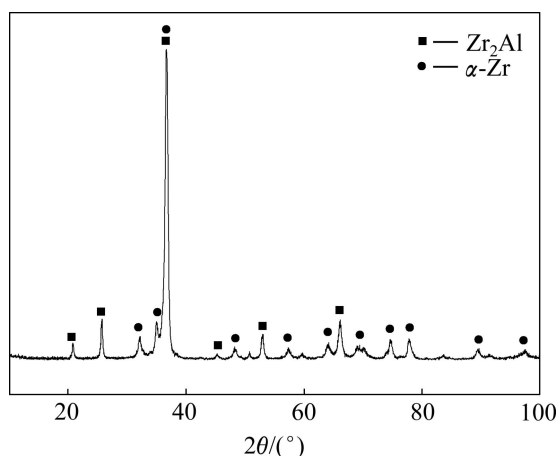


图 2 铸态 Zr-Al 合金 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of as-cast Zr-Al alloy

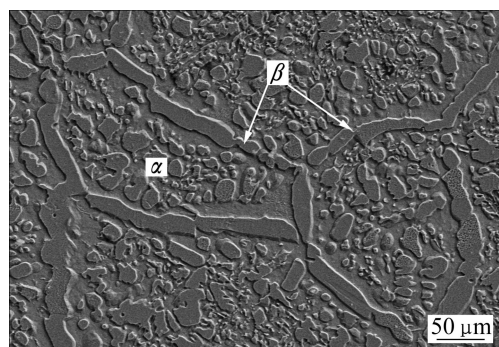


图 3 铸态 Zr-Al 合金表面形貌

Fig. 3 Surface morphology of as-cast Zr-Al alloy

看出, 晶粒内部的元素含量为晶界处的元素含量, 分别为 Zr 68.07%(摩尔比)、Al 31.93%, 即晶界处 Zr、Al 两种元素的摩尔比接近 2, 符合 Zr_2Al 的摩尔比, 这就证明晶界处的 β 相主要成分为 Zr_2Al 。

2.2 Zr-Al 合金表面的锌系化学转化膜

前期实验证明, 直接在锆合金表面进行施镀是无法进行的, 因此, 采用化学转化处理作为化学镀 Ni-P 合金的前处理工序。化学转化工艺选用常用的锌系化学转化处理。经锌系化学转化处理后膜层的表面形貌如图 5 所示, 转化膜由细小的片状晶体颗粒密排堆积而成, 颗粒之间存在一定缝隙, 可以作为后续化学镀镍过程提供吸附点, 并与化学镀层形成紧密的“机械咬合”形态, 有助于得到结合力良好的化学镀层。

图 6 所示为 Zr-Al 合金锌系化学转化处理后的 XRD 谱。由图 6 可知, 经锌系化学转化处理之后, 化学转化膜的主要成分是 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, 由于化学转化

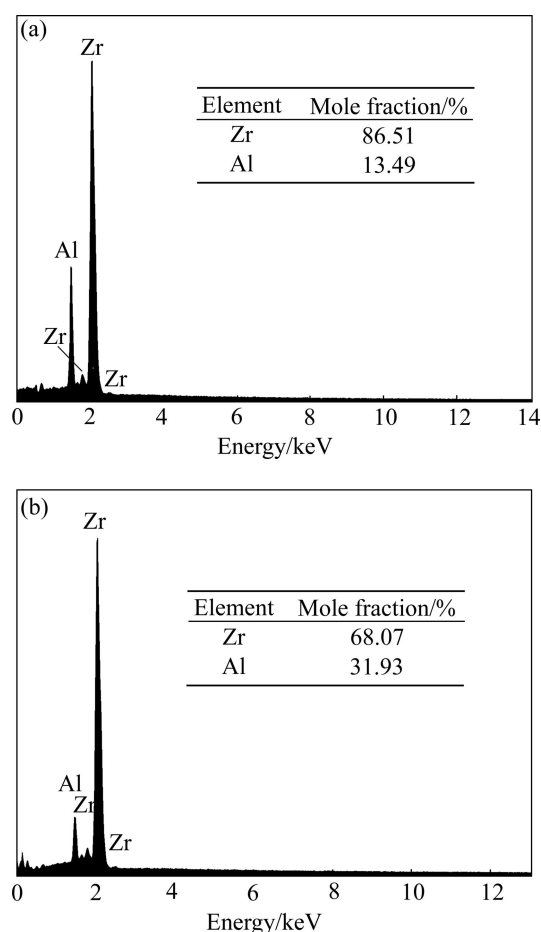


图 4 铸态 Zr-Al 合金 EDS 能谱分析结果

Fig. 4 EDS results of Zr-Al as-cast alloy: (a) Grain boundary; (b) Grain inside

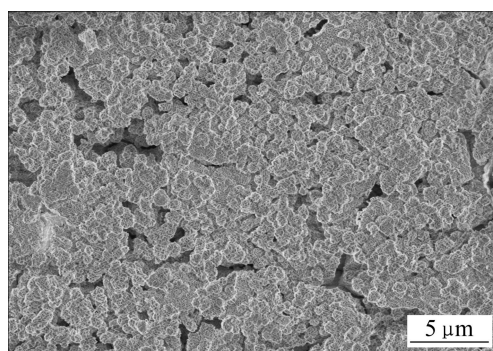


图 5 Zr-Al 合金经锌系化学转化处理后膜层的表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of Zr-Al alloy treated by zinc phosphating

膜只是作为 Zr-Al 合金表面预处理的工序, 处理时间较短, 所生成的锌系化学转化膜较薄, 磷酸盐的衍射峰较弱, 因此, XRD 分析结果中出现基体金属的衍射峰, 且未见转化膜的其他成分。

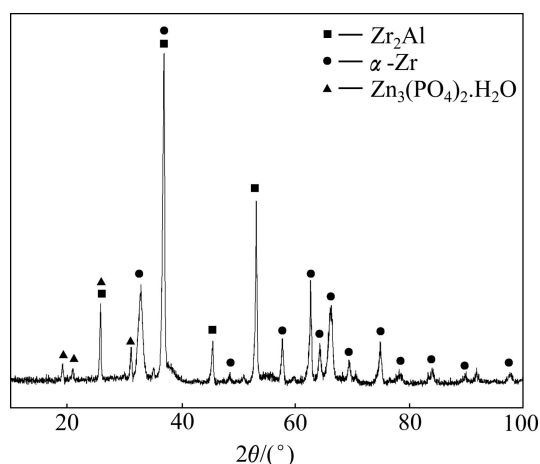


图 6 Zr-Al 合金锌系化学转化处理后的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of Zr-Al alloy treated by zinc phosphating

2.3 锌系化学转化膜上的 Ni-P 化学镀层

图 7 所示为 Zr-Al 合金在锌系化学转化膜上进行化学镀所得 Ni-P 镀层的表面和截面形貌。从图 7 可以看出, 化学镀层表面颗粒均匀, 无明显孔隙缺陷, 结合紧密。施镀 1 h, 镀层的厚度为 12 μm 左右, 在 Ni-P 镀层与基体之间存在明显的锌系化学转化膜。热震实

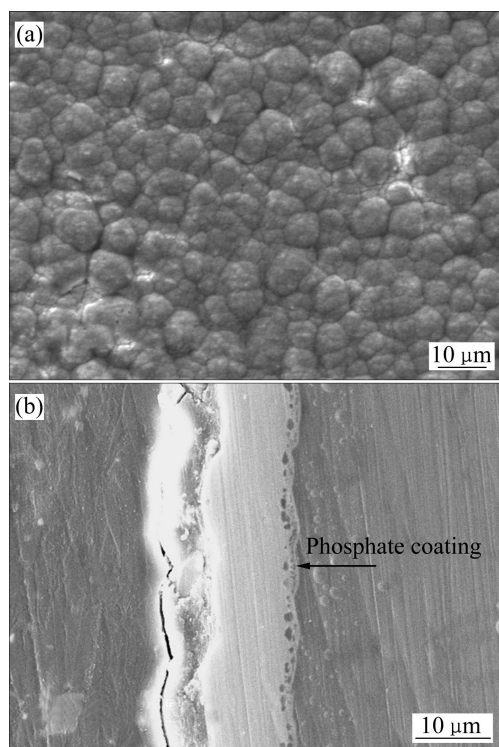


图 7 Zr-Al 合金在锌系磷化液中得到的化学转化膜上的化学 Ni-P 层的表面形貌和横断面形貌

Fig. 7 Morphologies of surface(a) and cross-section(b) of electroless Ni-P deposition on phosphate coating of Zr-Al alloy obtained from phosphating bath

验反复进行 20 次后, 镀层无起皮、剥落等现象; 对化学镀层进行锉刀实验, 露出基体金属与镀层的界面, 观察镀层无起皮现象。测试结果表明, 该镀层结合力良好。

图 8 所示为 Zr-Al 合金化学镀层 XRD 检测结果。由图 8 可见, 镀态化学镀层衍射谱图只出现(111)的衍射峰, 说明该化学镀层的相结构以非晶态为主。

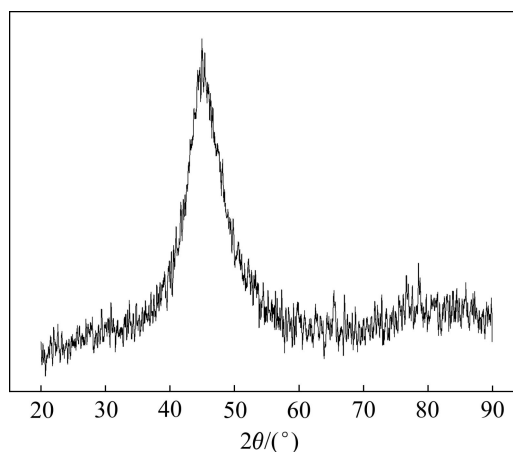


图 8 Zr-Al 合金化学镀层的 XRD 谱

Fig. 8 XRD pattern of electroless plating coating on Zr-Al alloy

3 结论

- 1) 铸态 Zr-Al 二元合金由 α 相(α -Zr)和 β 相(Zr_2Al)组成, 其中基体为 α 相, β 相沿晶界呈非连续分布。
- 2) 铸态 Zr-Al 二元合金经锌系化学转化处理之后, 表面形成以 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 为主要成分的化学转化膜, 该膜由细小的片状晶体颗粒密排堆积而成, 可以在此基础上进行化学镀。
- 3) 在锌系化学转化处理膜的基础上进行化学镀镍磷处理, 在铸态 Zr-Al 合金表面得到 Ni-P 镀层, 其表面颗粒均匀, 无明显孔隙缺陷, 结合紧密, 镀层与基体结合良好。

REFERENCES

- [1] HOFMANN D C, SUH J Y, WIEST A, DUAN G, LIND M L, DEMETRIOU M D, JOHNSON W L. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility[J]. Nature, 2008, 451: 1085-1089.
- [2] 柴林江, 栾佰峰, 周 宇, 邱日盛, 陈建伟. 锆合金第二相研究述评(I): Zircaloy 合金[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1594-1604.

- CHAI Lin-jiang, LUAN Bai-feng, ZHOU Yu, QIU Ri-sheng, CHEN Jian-wei Review of second phase particles on zirconium alloys (I): Zircalloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1594-1604.
- [3] 邱日盛, 栾佰峰, 柴林江, 周宇, 陈建伟. 锆合金第二相研究述评(II): Zr-Sn-Nb-Fe系合金[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1605-1615.
- QIU Ri-sheng, LUAN Bai-feng, CHAI Lin-jiang, ZHOU Yu, CHEN Jian-wei Review of second phase particles on zirconium alloys (II): Zr-Sn-Nb-Fe alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1605-1615.
- [4] 彭剑超, 李强, 刘仁多, 姚美意, 周邦新. Zr-4合金中氢化物析出长大的透射电镜原位研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(8): 1377-1381.
- PENG Jian-chao, LI Qiang, LIU Ren-duo, YAO Mei-yi, ZHOU Bang-xin, In situ investigation of hydride precipitation and growth in zircaloy-4 by transmission electron microscopy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(8): 1377-1381.
- [5] 章海霞, 李中奎, Daniel Fruchart, 张廷杰, 张建军, 周军, 周廉. 新锆合金氧化膜的晶体结构分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(12): 1908-1911.
- ZHANG Hai-xia, LI Zhong-kui, Daniel Fruchart, ZHANG Ting-jie, ZHANG Jian-jun, ZHOU Jun, ZHOU Lian. Crystal structure analysis of oxide film of new zirconium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(12): 1908-1911.
- [6] 杜晨曦, 彭剑超, 李慧, 周邦新. Zr-4合金腐蚀初期氧化膜的显微组织研究[J]. 金属学报, 2011, 47(7): 887-892.
- DU Chen-xi, PENG Jian-chao, LI Hui, ZHOU Bang-xin. Investigation of microstructure of oxide layers formed initially on Zr-4 alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(7): 887-892.
- [7] 李娟, 白新德, 张岱岚. Zr-4合金的阳极氧化膜与高压釜预生膜对比研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(6): 1002-1005.
- LI Juan, BAI Xin-de, ZHANG Dai-lan. Study on the anodic oxide film and autoclaved oxide film of zircaloy-4[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(6): 1002-1005.
- [8] 程英亮, 伍帆, 吴雪萌, 张刚毅, 张晓洁. 锆合金在焦磷酸钠电解液中的微弧氧化[J]. 材料保护, 2011, 44(5): 8-10.
- CHENG Ying-liang, WU Fan, WU Xue-meng, ZHANG Gang-yi, ZHANG Xiao-jie. Micro-arc oxidation of zirconium alloy in sodium pyrophosphate electrolyte[J]. Materials Protection, 2011, 44(5): 8-10.
- [9] 国栋, 樊占国, 杨中东, 赵林, 高鹏. 镁合金化学镀中预处理氟化镁膜的特征与作用[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 789-794.
- GUO Dong, FAN Zhan-guo, YANG Zhong-dong, ZHAO Lin, GAO Peng. Effects and characteristics of MgF_2 during electroless nickel plating of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 789-794.
- [10] 牛丽媛. 镁合金锌系复合磷化膜成膜机理、微观结构及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006: 25.
- NIU Li-yuan. Investigation on film formation mechanism, microstructure and performance of complex zinc phosphate coating of magnesium alloys[D]. Changchun: Jilin University, 2006: 25.
- [11] ZHOU Wan-qiu, SHAN Da-yong, HAN En-hou, KE Wei. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy[J]. Corros Sci, 2008, 50(2): 329-337.
- [12] 曾荣昌, 兰自栋, 陈君, 莫鲜花, 韩恩厚. 镁合金表面化学转化膜的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 397-404.
- ZENG Rong-chang, LAN Zi-dong, CHEN Jun, MO Xian-hua, HAN En-hou. Progress of chemical conversion coatings on magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(3): 397-404.
- [13] 霍宏伟, 李瑛, 王福会. 化学转化膜上沉积镍对镁合金耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 267-272.
- HUO Hong-wei, LI Ying, WANG Fu-hui. Effect of chemical conversion film plus electroless nickel plating on corrosion resistance of magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 267-272.
- [14] 胡波年, 李亨憬, 余刚, 张俊, 吴振军, 何晓梅. 镁合金化学镀镍溶液稳定性[J]. 化工学报, 2009, 60(3): 696-701.
- HU Bo-nian, LI Ting-jing, YU Gang, ZHANG Jun, WU Zhen-jun, HE Xiao-mei. Bath stability of electroless plating nickel on magnesium alloys[J]. Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China, 2009, 60(3): 696-701.
- [15] GUO Dong, WANG Bo, MAO Lei. Novel process of electroless Ni-P plating with replacement pretreatment on magnesium alloys[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2011, 89(2): 109-112.
- [16] 邵忠财, 田彦文, 李建中, 张红杰, 张弘. 镁合金化学镀镍层孔隙率的影响因素[J]. 材料研究学报, 2006, 20(4): 403-406.
- SHAO Zhong-cai, TIAN Yan-wen, LI Jian-zhong, ZHANG Hong-jie, ZHANG Hong. The deposition process of electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2006, 20(4): 403-406.
- [17] 刘新宽, 向阳辉, 胡文彬, 丁文江. 镁合金化学镀镍溶液的老化[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1046-1050.
- LIU Xin-kuan, XIANG Yang-hui, HU Wen-bin, DING Wen-jiang. Ageing of electroless nickel bath of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 1046-1050.
- [18] LI G Y, LIAN J S, NIU L Y, JIANG Z H, JIANG Q. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Surf & Coatings Technol, 2006, 201(3/4): 1814-1820.

(编辑 李艳红)