



分散剂对锆铝合金 Ni-P-ZrO₂ 化学复合镀的影响

马 静^{1,2}, 高 颖¹, 李建辉¹

(1. 河北科技大学 材料科学与工程学院, 石家庄 050018;

2. 河北省材料近净成形技术重点实验室, 石家庄 050018)

摘 要: 对 Zr-8Al 合金进行化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 处理, 并研究 OP-10 和 LAS 分散剂单独以及复合添加对复合镀层的沉积效率、显微形貌和耐腐蚀性能的影响。结果表明: OP-10 添加量为 10 mL/L 时, 复合镀层沉积速率最高, OP-10 和 LAS 复合添加制备的复合镀层沉积速率最低。OP-10 和 LAS 复合添加制备的复合镀层胞状结构均匀细小, 表面质量最好。与 Zr-8Al 合金基体相比, OP-10 和 LAS 复合添加制备的复合镀层在 3.5% NaCl(质量分数)溶液中的自腐蚀电位正移, 自腐蚀电流最小, 耐腐蚀性能最佳。

关键词: Zr-Al 合金; 分散剂; 化学复合镀; Ni-P-ZrO₂ 镀层; 耐腐蚀性能

文章编号: 1004-0609(2019)-08-1616-06

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

锆基合金具有优异的力学性能和核性能, 被广泛应用于航天及核工业构件制造领域^[1-4]。锆基合金的轻量化以及强韧化是锆基合金研究的一大热点^[5]。由于航天工业的迅猛发展, 高强度锆合金的制备和加工技术被提上议程, 燕山大学率先开始研究高强度锆铝合金成分设计与热处理工艺^[6]。铝与锆反应生成的 Zr₂Al 金属间化合物经热处理后生成的 Zr₃Al 可以显著增强锆铝合金的强韧性; 经热处理后的铝含量为 6%(质量分数)的锆铝合金抗拉强度可达到 850 MPa。

锆铝金属间化合物的形成使合金内部相组成复杂化, 各相间电化学性能的差异并且由于铝元素的活泼性, 其耐腐蚀性能下降。对锆合金进行表面处理可有效提高其耐蚀性^[7-10], 其中化学镀 Ni-P 镀层适用性广, 表面光亮致密, 与基体结合牢固, 可显著提高锆合金的抗磨耐蚀性^[11-14], 当使用条件较苛刻, 要求构件表面同时具有较好的耐蚀和耐磨性能时, 加入硬质粒子进行复合镀是一种可行的解决方案^[15-16]。粒子在镀层中能否实现均匀分散是决定硬质复合镀层性能的关键所在。表面活性剂加入可以有效地促进粒子在镀液中分布的均匀性。本文拟在 Zr-8Al 合金表面进行化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 镀层, 并研究表面活性剂种类对复合镀层性能的影响。

1 实验

采用 Al 含量为 8%(质量分数)的锆铝合金。Zr-Al 合金试样由非自耗式电极熔炼炉反复熔炼三次使成分均匀。熔炼材料为北京有色金属研究总院生产的海绵锆和高纯铝, 纯度分别为 99.4%和 99.999%, 采用氩气作为保护气。线切割成 10 mm×6 mm×3 mm 方形试样, 依次经 600、800、1000 号砂纸由粗及细打磨后, 丙酮中超声波清洗 5 min, 经 NaOH 溶液 50 ℃碱性除油 10 min, 而后经 HF、HNO₃ 和 H₂O 按体积比为 5:35:60 酸洗粗化 10 s 后进行磷化处理(见表 1)。为使 ZrO₂ 粒子充分分散到镀液中, 分别采用 OP-10、十二烷基苯磺酸钠(LAS)以及复合添加作为分散剂, 加入量分别为 10 mL/L、100 mg/L 和 10 mL/L+100 mg/L。在含有 ZrO₂ 粒子的化学镀液中加入表面活性剂, 并采用超声波分散配制好的复合镀液, 功率为 100 W, 分散时间为 30 min。为保证试样不被污染, 在每道工序间用蒸馏水彻底清洗。将处理后的试样进行化学复合镀, 镀液配方如表 2 所列, pH 为 7、温度为 70 ℃、时间为 1 h。ZrO₂ 粒子的加入量均为 3 g/L。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2010CB731604)

收稿日期: 2018-08-24; **修订日期:** 2019-01-08

通信作者: 马 静, 教授, 博士; 电话: 0311-81668693; E-mail: majingt@qq.com

表 1 磷化液配方

Table 1 Formula of phosphating solution	
Ingredient	Content
H ₃ PO ₄	15 mL/L
ZnSO ₄	3 g/L
NaF	1.5 g/L
CN ₂ H ₄ S	0.15 g/L

表 2 化学镀液配方

Table 2 Prescription of electroless plating solution	
Ingredient	Content
NiSO ₄ ·6H ₂ O	25 g/L
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	25 g/L
NaAC	40 g/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	40 g/L
Pb(AC) ₂	1 mg/L

对加入不同种类分散剂的化学复合镀的沉积速率进行分析。为验证 OP-10 分散剂的影响, 对 10~30 mL OP-10 加入量进行了化学复合镀沉积速率研究。将化学镀 Ni-P-ZrO₂ 后的表面形貌采用原子力显微镜和金相显微镜进行观察, 复合镀层和 ZrO₂ 粉末进行 XRD 物相分析。采用 PS-268A 型电化学分析仪对 Zr-8Al 合金和添加不同分散剂制备的化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 镀层进行电化学极化曲线测试, 电解液采用 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液, 辅助电极采用石墨电极, 参比电极采用饱和甘汞电极。采用 Tafel 直线外推法对极化曲线进行分析, 得出自腐蚀电位和自腐蚀电流。

2 结果与分析

2.1 物相分析

Ni-P-ZrO₂ 镀层以及 ZrO₂ 粉末的 XRD 分析如图 1 所示。ZrO₂ 粉末主要为单斜相(*m*-ZrO₂)和四方相(*t*-ZrO₂)。Ni-P-ZrO₂ 镀层 XRD 谱中 Ni 和 P 生成 Ni₃P, (011)发生明显的漫散化, 说明制备的 Ni-P 镀层存在非晶的特征; 镀层中还存在较低的 ZrO₂ 峰, 主要为单斜相。说明复合镀层中确实嵌入了 ZrO₂ 粒子, 但是 ZrO₂ 粉末复合量很小, 所以 ZrO₂ 的衍射峰强度很小。XRD 谱中还存在 Zr₂Al 相, 是由于在电弧熔炼中冷却较快, 包析反应 $\beta\text{-Zr}+\text{Zr}_2\text{Al}\rightarrow\text{Zr}_3\text{Al}$ 很难进行, 因此, Zr-8Al 合金中的主相为 Zr₂Al。由于镀层厚度较薄, 只有十几微米, X 射线很容易穿透镀层从而显示基体峰。

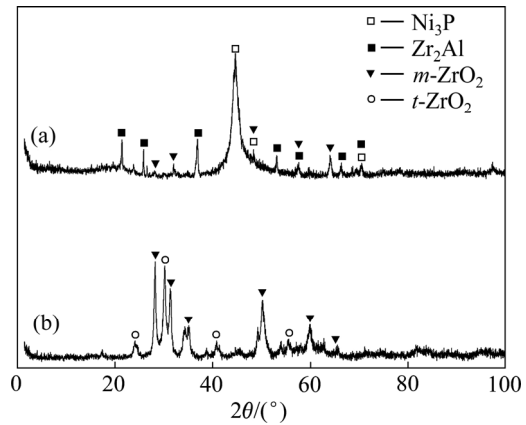


图 1 Zr-8Al 合金表面 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层和 ZrO₂ 粉末的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of electroless Ni-P-ZrO₂ plating on Zr-8Al alloy(a) and ZrO₂ powder(b)

2.2 表面活性剂对复合镀层沉积效率的影响

图 2 所示为不同分散剂对 Zr-8Al 合金化学镀 Ni-P-ZrO₂ 镀层的沉积速率的影响。OP-10 为非离子型表面活性剂, 吸附于 ZrO₂ 粒子表面时, 使 ZrO₂ 粒子表面呈亲水性, 可以均匀分布于镀液中, 当加入量较高时, 会在 ZrO₂ 粒子的表面形成一层较厚的水化层, 导致 ZrO₂ 粒子不能直接和镀件表面和镀层金属进行接触, 从而对金属和微粒的共沉积产生限制作用, 沉积速率降低。图 3 所示为 OP-10 加入量对化学复合镀沉积速率的影响。随 OP-10 加入量的增加, 沉积速率降低。10 mL/L 加入量较低, 因此沉积速率较高。

LAS 为阴离子表面活性剂, 吸附于 ZrO₂ 粒子表面时使颗粒表面成负电性, 被 LAS 包裹的 ZrO₂ 粒子互相之间具有排斥作用从而起到分散作用, 所以当 LAS 加入量较高时, ZrO₂ 粒子更趋于被分散开, 从而

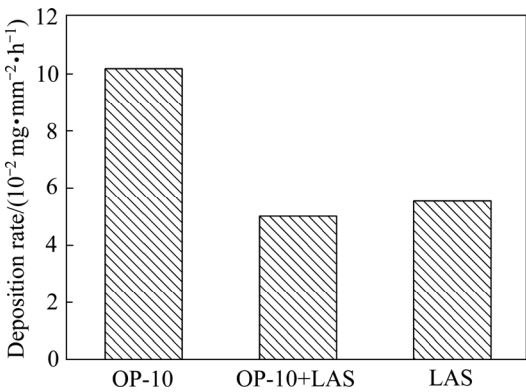


图 2 不同分散剂对 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的沉积效率的影响

Fig. 2 Effect of dispersants on deposition rate of Ni-P-ZrO₂ composite plating

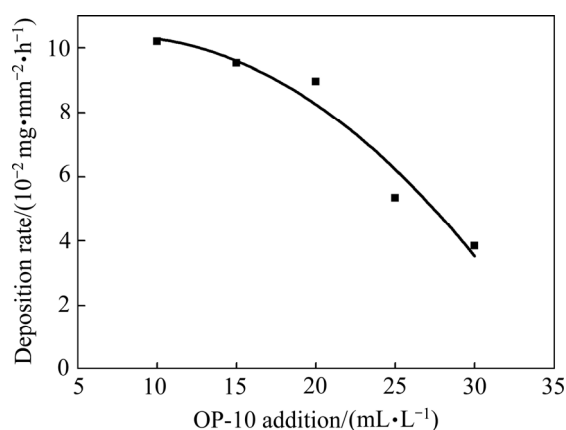


图3 OP-10 加入量对 Ni-P-ZrO₂ 化学复合镀层沉积效率的影响

Fig. 3 Effect of OP-10 addition on deposition rate of Ni-P-ZrO₂ composite plating

增大 ZrO₂ 粒子与镀层表面和基质金属的接触面积, 沉积效率较高。

LAS 和 OP-10 复合加入时比 OP-10 单独加入时沉积效率低, 这可能是由于两种表面活性剂同时加入时, 虽然对 ZrO₂ 粒子的分散会更好, 但是多余的 LAS 吸附于基材表面, 遮掩了化学反应的活性点从而降低了沉积速率。

2.3 镀层形貌分析

图4所示为 Zr-8Al 合金在化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 镀层表面显微形貌。单一加入 10 mL/L OP-10 作为分散剂的复合镀层(见图 4(a))表面可以看到胞体沿磨痕生长(箭头为胞体生长方向), 细小均匀, 存在个别颜色较深的区域, 可能是与其它胞体结合不太好。OP-10 10 mL/L+LAS 100 mg/L 复合添加作为分散剂制备的复合镀层(见图 4(b))表面非常平整, 胞体尺寸均一, 胞体间结合较好。单一加入 100 mg/L LAS 作为分散剂的复合镀层(见图 4(c))表面很不平整, 胞体整体尺寸较大, 而且大小不均匀。因此 OP-10 10 mL/L+LAS 100 mg/L 复合添加作为分散剂制备的复合镀层表面质量最好。

图5所示为不同分散剂条件下制备的 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的 AFM 形貌。以 LAS 作为分散剂制备的镀层胞体尺寸最大, 直径在 2~6 μm 之间, 胞体均匀性最差, 高低不平。以 OP-10 和 OP-10+LAS 复合添加作为分散剂制备的镀层胞体比较细小, 直径在 1~4 μm 之间, 大小均匀, 单独以 OP-10 作为分散剂制备的镀层胞体尺寸更小。

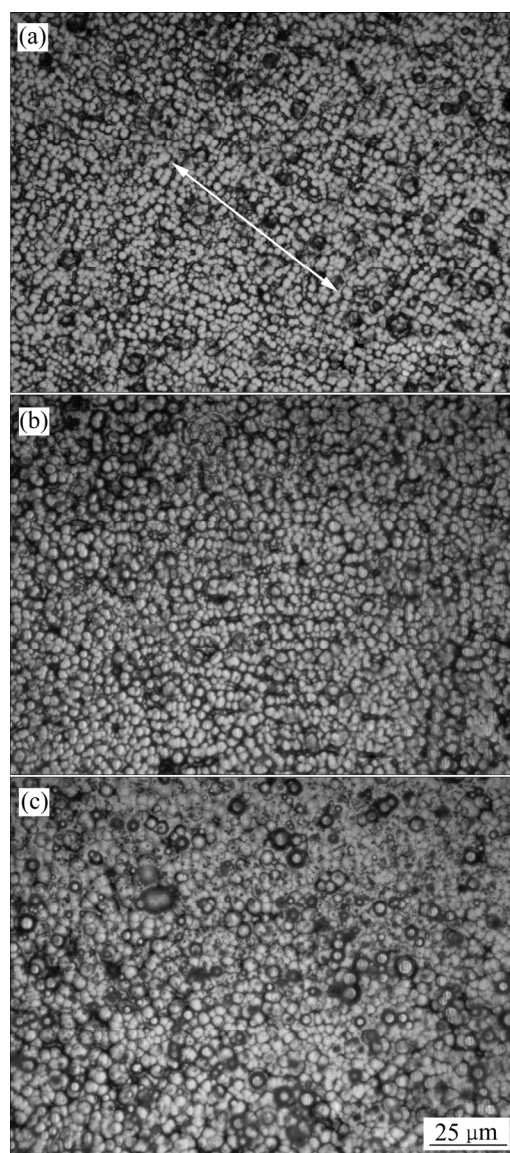


图4 不同分散剂制备的 Zr-8Al 合金表面复合镀 Ni-P-ZrO₂ 表面形貌

Fig. 4 Surface morphologies of electroless Ni-P-ZrO₂ plating prepared with different surfactants on Zr-8Al alloy: (a) OP-10 10 mL/L; (b) OP-10 10 mL/L+LAS 100 mg/L; (c) LAS 100 mg/L

2.4 耐腐蚀性能研究

图6所示为 Zr-8Al 合金采用不同分散剂制备的化学复合镀在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中的极化曲线。表3所列经 Tafel 直线外推法测得的自腐蚀电位和自腐蚀电流。与 Zr-8Al 合金裸材相比, 经化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 后, 耐腐蚀性能均有不同程度的改善。Zr-8Al 合金的自腐蚀电位最负, 为 -355 mV, 单独加入 OP-10 作为分散剂制备的复合镀层自腐蚀电位提高

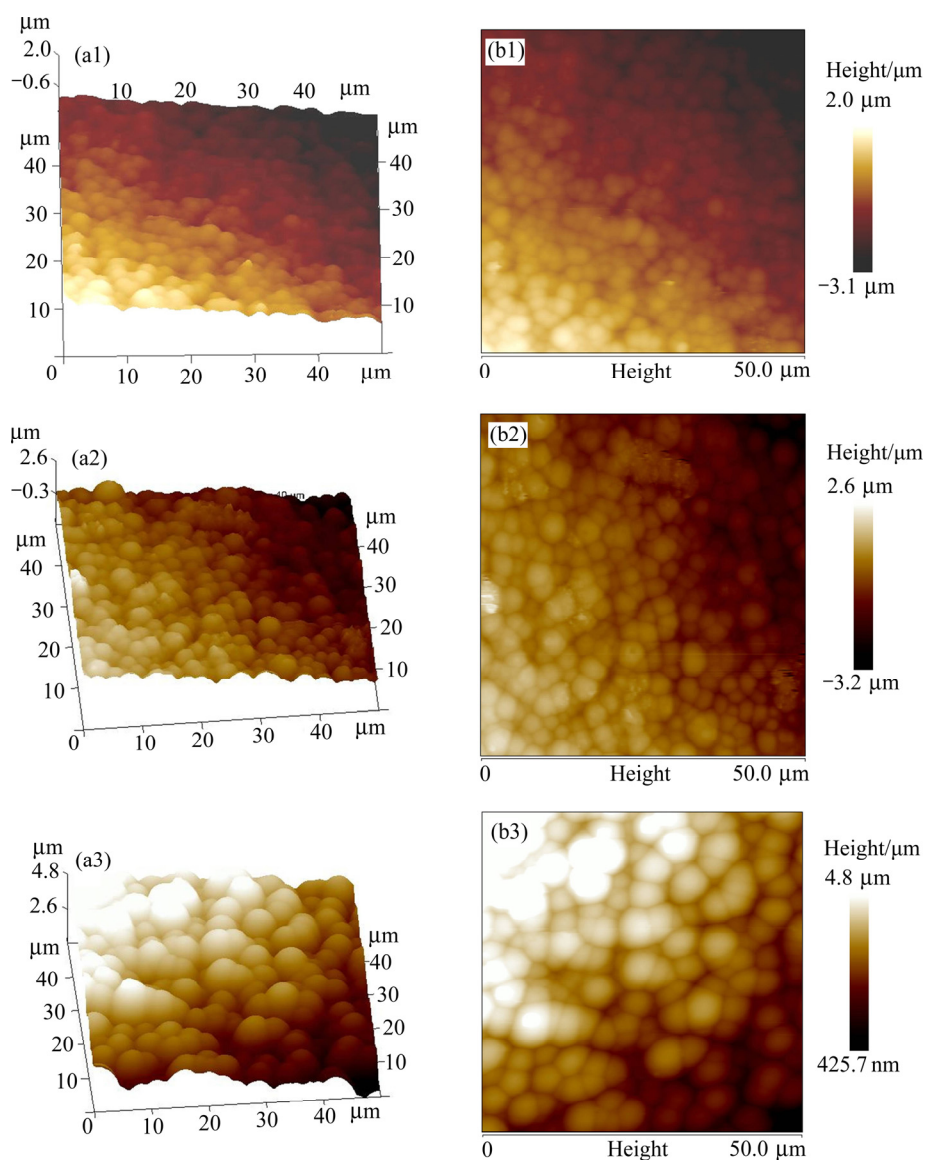


图 5 表面活性剂不同条件下制备的 Ni-P-ZrO₂ 镀层的 AFM 形貌

Fig. 5 AFM morphologies of electroless Ni-P-ZrO₂ plating prepared with different surfactants: (a1), (a2), (a3) Three-dimension; (b1), (b2), (b3) Two-dimension; (a1), (b1) OP-10 10 mL/L; (a2), (b2) OP-10 10 mL/L+LAS 100 mg/L; (a3), (b3) LAS 100 mg/L

最多, 为 -153 mV, 单独以及复合加入 LAS 作为分散剂制备的复合镀层自腐蚀电位相近, 电位正移了约 50 mV。从自腐蚀电流来看, 采用 OP-10 和 LAS 复合添加分散剂制备的复合镀层的自腐蚀电流最低, 说明该条件下制备的镀层耐腐蚀性能最佳。

在化学镀 Ni-P 镀层中加入微米级 ZrO₂ 粒子可以提高镀层的耐磨性, 但是耐腐蚀性能会有所下降, 这是由于 ZrO₂ 粒子与 Ni-P 共沉积的过程中, 在不同程度上会使镀层的孔隙率增加, 因此本研究选用 3 g/L 的添加量, 既可以达到提高耐磨性, 耐腐蚀性能又不会显著下降。采用 OP-10 和 LAS 复合添加分散剂制备的 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层自腐蚀电位较正, 自腐蚀电流最小, 耐腐蚀性能最好。

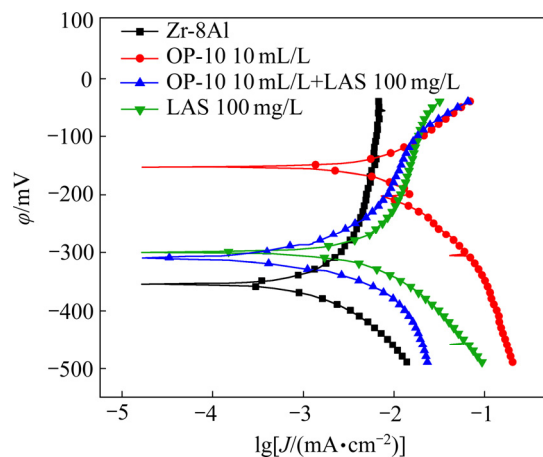


图 6 不同 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层在 3.5% NaCl 溶液极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of different electroless Ni-P-ZrO₂ platings in 3.5% NaCl solution

表 3 Tafel 直线外推法计算的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

Table 3 Self-corrosion potential and self-corrosion current density calculated from Tafel extrapolation

sample	$\varphi_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
Zr-8Al	-355	8.10×10^{-4}
Plating prepared with OP-10	-153	5.58×10^{-3}
Plating prepared with OP-10 and LAS	-309	5.37×10^{-4}
Plating prepared with LAS	-303	3.19×10^{-3}

3 结论

1) 在 Zr-8Al 合金表面成功制备了 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层, 复合 ZrO₂ 粒子主要为单斜相。

2) OP-10 添加量为 10 mL/L 时复合镀层沉积速率最高, OP-10 和 LAS 复合添加制备的复合镀层沉积速率最低。

3) OP-10 和 LAS 复合添加制备的化学复合 Ni-P-ZrO₂ 镀层胞状结构均匀细小, 表面质量最好。

4) 与 Zr-8Al 合金基体相比, OP-10 和 LAS 复合添加制备的复合镀层在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位较正, 自腐蚀电流最小, 耐腐蚀性能最佳。

REFERENCES

- [1] LAIK A, BHANUMURTHY K, KALE G B. Intermetallics in the Zr-Al diffusion zone[J]. Intermetallics, 2004, 12(1): 69-74.
- [2] 吴 华, 范洪远, 应诗浩, 黄新泉. 表面处理对锆合金性能的影响[J]. 金属热处理, 2006, 31(1): 17-19.
WU Hua, FAN Hong-yuan, YING Shi-hao, HUANG Xin-quan. Effect of surface treatment on the properties of zirconium alloys[J]. Heat Treatment of Metals, 2006, 31(1): 17-19.
- [3] 赵文金, 周邦新, 苗 志, 彭 倩, 蒋有荣, 蒋宏曼, 庞华. 我国高性能锆合金的发展[J]. 原子能科学技术, 2005(S1): 2-9.
ZHAO Wen-jin, ZHOU Bang-xin, MIAO Zhi, PENG Qian, JIANG You-rong, JIANG Hong-man, PANG Hua. Development of Chinese advanced zirconium alloys[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2005(S1): 2-9.
- [4] 王旭峰, 李中奎, 周 军, 田 锋. 锆合金在核工业中的应用及研究进展[J]. 热加工工艺, 2012(2): 71-74.

- WANG Xu-feng, LI Zhong-kui, ZHOU Jun, TIAN Feng. Application and research progress of zirconium alloy in nuclear industry[J]. Hot Working Technology, 2012(2): 71-74.
- [5] TEWARI R, DEY G K, FOTEDAR R K, KUTTY T R G, PRABHU N. Deformation behavior of Zr₃Al-Nb alloys I: Room-temperature and high-temperature deformation[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35(1): 189-203.
- [6] 李建辉, 毛 磊, 张福成, 王 琦, 国 栋, 马 静, 李强. 铝含量和退火温度对锆铝合金相组成和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(9): 2227-2231.
LI Jian-hui, MAO Lei, ZHANG Fu-cheng, WANG Qi, GUO Dong, MA Jing, LI Qiang. Effect of Al content and annealing temperature on phase compositions and mechanical properties of ZrAl alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(9): 2227-2231.
- [7] 张岱岚, 白新德, 陈保山, 刘芳言, 伍志明. Zr-4 合金的微弧氧化研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(8): 658-661.
ZHANG Dai-lan, BAI Xin-de, CHEN Bao-shan, LIU Fang-yan, WU Zhi-ming. Microarc oxidation of zircalloy-4[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(8): 658-661.
- [8] TANG G Y, CHOI B H, KIM W, JUNG K S, KWON H S, LEE S J, LEE J H, SONG T Y, SHON D H, HAN J G. The characteristics of surface oxidation and corrosion resistance of nitrogen implanted zircaloy-4[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 89(3): 252-257.
- [9] LEE S J, KWON H S, KIM W, CHOI B H. Effects of compositional and structural change on the corrosion behaviour of nitrogen implanted zircaloy-4[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 263(1): 23-31.
- [10] 张向宇, 白新德. 锆合金表面改性研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(6): 841-844.
ZHANG Xiang-yu, BAI Xin-de. Research development of surface modification of zircaloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(6): 841-844.
- [11] 马 静, 李 强, 毛 磊, 国 栋, 李建辉. Zr-8Al 合金酸性化学镀 Ni-P 镀层[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(1): 144-147.
MA Jing, LI Qiang, MAO Lei, GUO Dong, LI Jian-hui. Ni-P coating by acidic electroless plating on Zr-8Al alloy[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(1): 144-147.
- [12] 马 静, 李 强, 李永刚, 李 扬. Zr-8.8Al 合金化学镀前

- 浸锌处理工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(2): 433–437.
- MA Jing, LI Qiang, LI Yong-gang, LI Yang. Zn-dipping pre-plating process for electro-less plating on Zr-8.8Al alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(2): 433–437.
- [13] 马 静, 李 强, 李建辉, 孟凡曼. Zr-8.8Al 合金化学镀前的磷化预处理工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(1): 159–164.
- MA Jing, LI Qiang, LI Jian-hui, MENG Fan-man. Phosphating preplating process for electroless plating on Zr-8.8Al alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(1): 159–164.
- [14] 国 栋, 肖福仁, 李 强, 李建辉, 马 静, 毛 磊. Zr-Al 二元合金的表面预处理及化学镀 Ni-P 工艺[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1656–1660.
- GUO Dong, XIAO Fu-ren, LI Qiang, LI Jian-hui, MA Jing, MAO Lei. Chemical conversion treatment and electroless plating Ni-P on as-cast Zr-Al alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(6): 1656–1660.
- [15] 马 静, 李 强, 李建辉. ZrO₂ 加入量对 Zr-8Al 合金化学复合镀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(9): 2723–2727.
- MA Jing, LI Qiang, LI Jian-hui. Effects of ZrO₂ addition on the properties of electroless composite plating on Zr-8Al alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(9): 2723–2727.
- [16] 王 健, 张凤林, 刘文广, 周玉梅. Ni-P 金刚石化学复合镀层制备及摩擦磨损性能分析[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 18–25.
- WANG Jian, ZHANG Feng-lin, LIU Wen-guang, ZHOU Yu-mei. Preparation of Ni-P diamond electroless composite coatings and analysis of their friction and wear properties[J]. Surface Technology, 2017, 46(9): 18–25.

Effects of dispersant on properties of electroless Ni-P-ZrO₂ composite plating on Zr-8Al alloy

MA Jing^{1,2}, GAO Ying¹, LI Jian-hui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. Hebei Key Laboratory of Material Near-Net Forming Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: The electro-less Ni-P-ZrO₂ composite plating was prepared on Zr-8Al alloy with OP-10 and LAS separate and compound additions. The deposition rate, microstructure and corrosion resistance in 3.5% NaCl solution of electro-less composite platings were investigated. The results show that the deposition rate of electro-less Ni-P-ZrO₂ composite plating prepared with OP-10 is highest while that of plating prepared with OP-10 and LAS is lowest. The cellular of electroless Ni-P-ZrO₂ composite plating is fine and uniform which indicates the quality is super. Compared with that of Zr-8Al alloy, the self corrosion potential of the electroless Ni-P-ZrO₂ composite plating prepared with OP-10 and LAS is shifted positively and the self corrosion current density is minimum so that its corrosion resistance is the best.

Key words: Zr-Al alloy; dispersant; electro-less composite plating; Ni-P-ZrO₂ plating; corrosion resistance

Foundation item: Project(2010CB731604) supported by the National Basic Research Development Program of China

Received date: 2018-08-24; **Accepted date:** 2019-01-08

Corresponding author: MA Jing; Tel: +86-311-81668693; E-mail: majingt@qq.com

(编辑 李艳红)