

Zr-Al 合金表面锌系化学转化膜的制备及研究

国 栋^{1,2,3}, 肖福仁¹, 李 强^{1,3}, 李建辉^{1,2,3}, 马 静^{2,3}, 毛 磊²

(1. 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

(2. 河北科技大学, 河北 石家庄 050018)

(3. 河北省材料近净成形技术重点实验室, 河北 石家庄 050018)

摘 要: 利用化学转化法对铸态 Zr-Al 合金进行表面处理。在经过除油、酸洗、化学转化等一系列处理工序后, 在 Zr-Al 合金表面生成锌系化学转化膜。利用扫描电镜和 X 射线衍射仪对合金基体及化学转化膜的化学组成及微观结构进行了研究。结果表明: Zr-Al 合金由 α 相(α -Zr)和 β 相(Zr_2Al)组成, 其中基体为 α 相, β 相沿晶界非连续分布; 经锌系化学转化处理, 合金表面形成以 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 和 $ZnZr(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 为主要成分的锌系化学转化膜, 该膜结晶团簇较细小, 化学转化膜表面颗粒分布均匀, 由细小的片状晶体颗粒密排堆积而成, 无明显孔隙缺陷, 膜层与基体结合良好。探讨了 Zr-Al 合金上锌系化学转化膜的形成机理。

关键词: Zr-Al 合金; 化学转化处理; 形成机理; 附着力

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0982-04

锆系合金以其较低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受到广泛重视, 其中以 Zr-2 和 Zr-4 为代表的合金品种已经广泛应用于核工业领域, 并逐步向空间材料领域延伸。美国加州理工大学 Johnson 研究组开发了锆系 Vit1 合金, 并已成功用于空间环境探测器, 相关工作发表在 Nature 上^[1]。日本也非常重视锆系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系合金探索就投入了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等方面取得了一些具有国际水平的研究成果^[2-4]。顺应锆系合金开发与应用的需求, 有关锆系合金的表面处理研究也逐渐成为研究热点^[5-7]。本工作采用化学转化处理方法在 Zr-Al 合金表面制备环保锌系化学转化膜^[8-13], 研究了 Zr-Al 合金基体与锌系化学转化膜的组成, 以及锌系化学转化膜的形成机理, 重点研究了合金组织构成与锌系化学转化膜形貌间的关系。

1 实 验

实验所采用的材料为铸态 Zr-Al 合金, 实验室自备, 其成分为: Zr 85% (名义含量, 质量分数, 下同), Al 15%。将 Zr-Al 合金切割成 15 mm×40 mm×2 mm 的试样, 用 8.5~74 μm 砂纸依次打磨磨光, 以保证试

样有一致的粗糙度^[14]。处理工艺流程为: 化学除油→碱性除油→酸洗→化学转化处理, 各步骤间分别用清水和去离子水清洗^[15]。其处理步骤及具体工艺参数见图 1。

Zr-Al 合金物相结构分析采用 D/MAX- γ A 型 X 射线衍射仪测试表征, 扫描速率为 0.06 s^{-1} , 角度范围为

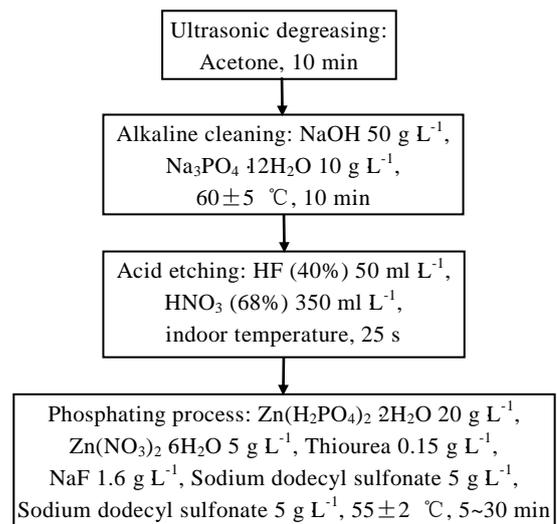


图 1 Zr-Al 合金化学转化处理工艺

Fig.1 Composition of bath and operating conditions of chemical

收稿日期: 2013-04-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 资助项目 (2010CB731604); 河北省博士后科研项目

作者简介: 国 栋, 男, 1974 年生, 博士, 讲师, 燕山大学材料科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004, E-mail: guodongbill@hotmail.com

conversion solution for Zr-Al alloy^[16]

10%~90%合金及化学转化膜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) 表征。

根据国标 GB/T 8013.2-2007, 利用锉刀实验和划痕实验评价化学转化膜的结合力。用锉刀沿 45° 锉去非主要表面, 露出基体金属与膜层的界面, 观察膜层有无起皮现象。

对该化学转化膜与有机涂层结合力进行测试, 试样在化学转化溶液中进行 5 min 化学转化处理后用环氧树脂漆喷涂。有机涂层与基体的附着力试验采用 ISO 2409 标准, 试验方法为用刀在试样上划间距为 1 mm 的等距平行线, 再划相同数量的垂直这些平行线的截线, 形成网格图形, 划透有机涂层至基体; 用黏胶带紧密贴在网格图形上, 并迅速垂直拉开黏胶带, 对试样表面有机涂层的附着情况进行评级。按照该标准, 附着力试验结果被分成 6 个等级。“0”级表示膜的附着力最好, “5”级表示膜的附着力最差。

2 结果与讨论

2.1 Zr-Al 合金的物相构成及形貌特征

图 2 为 Zr-Al 合金基体的显微组织 SEM 图像。可以看到该合金由两相组成, 即主相(α 相)和在主相周围存在的第二相(β 相)。图 3a、3b 分别是 Zr-Al 合金晶界和晶粒内部的能谱仪(EDS)检测结果。从中可以看出晶粒内部的元素含量分别为 Zr 87.63%、Al 12.37%, 晶界处的元素含量分别为 Zr 67.67%(摩尔分数)、Al 32.33%。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。该结果与 XRD 图谱分析结果相符, 即证明晶界处的 β 相主要成分为 Zr_2Al , 呈网状结构存在于合金基体中。

图 4 为 Zr-Al 合金的 XRD 图谱。由图可见, 该合金相成分主要为 α -Zr 和 Zr_2Al 。

2.2 Zr-Al 合金表面的锌系化学转化膜

经锌系化学转化处理后膜层的表面形貌如图 5 所示, 获得的化学转化膜的结晶团簇较细小, 化学转化

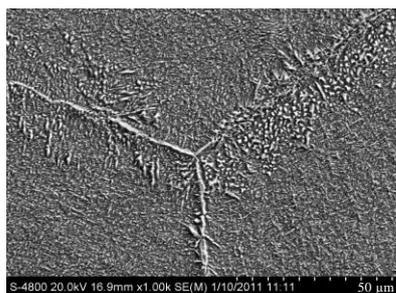


图 2 Zr-Al 合金表面形貌

Fig.2 Surface morphology of as-cast Zr-Al alloy

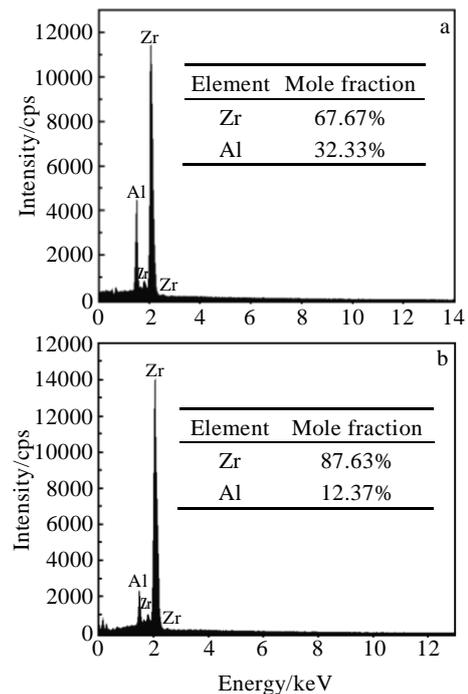


图 3 Zr-Al 合金能谱分析结果

Fig.3 EDS results of Zr-Al alloy: (a) grain boundary and (b) grain

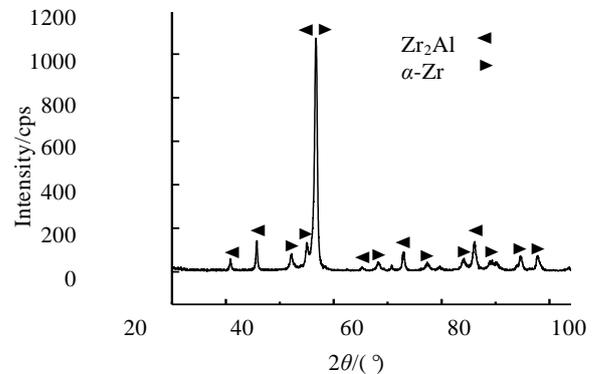


图 4 Zr-Al 合金 X 射线衍射分析

Fig.4 XRD pattern of as-cast Zr-Al alloy

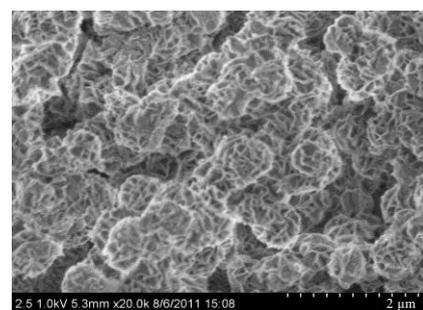


图 5 Zr-Al 合金经锌系化学转化处理后膜层的表面形貌

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

phosphating

膜表面颗粒均匀, 转化膜由细小的片状晶体颗粒密排堆积而成, 无明显孔隙缺陷, 结合紧密。

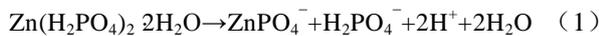
对该锌系化学转化膜进行锉刀实验测试膜与合金基体的结合力, 露出基体金属与膜层的界面, 观察膜层无起皮现象, 测试结果表明该膜层结合力良好。采用划痕实验对化学转化膜与有机涂层的结合力进行定性研究, 发现未见有膜层揭起或脱离的现象, 也证明化学转化膜与基体的结合强度良好。

2.3 锌系化学转化膜的微观结构及反应机理

通过 X 射线衍射法对所得到的锌系化学转化膜进行成分分析, 结果如图 6 所示。从图中看出, 经锌系化学转化处理之后, 化学转化膜的主要成分是 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $ZnZr(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 。由于化学转化膜处理时间有限, 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 分析结果中有基体金属的衍射峰反映出来。

在化学转化反应过程中, 合金基体表面两个相邻的不同相区域组成了电化学反应的微阳极区和微阴极区。溶液中氢离子向阴极区迁移, 在阴极区放电, 析出氢气, 使 pH 值升高。而阳极的溶解和氢气的析出导致金属与溶液界面的酸度降低, 驱使金属表面可溶的磷酸二氢盐向不溶的磷酸盐转化, 并沉积在金属的表面形成化学转化膜。

化学转化液中首先发生磷酸二氢锌的离解反应:



化学转化液中的硝酸锌也会释放出锌离子:



当 Zr-Al 合金与酸性化学转化液接触时, 会发生如下反应:



一般来说, 不溶性磷酸盐结晶首先发生在阴极区

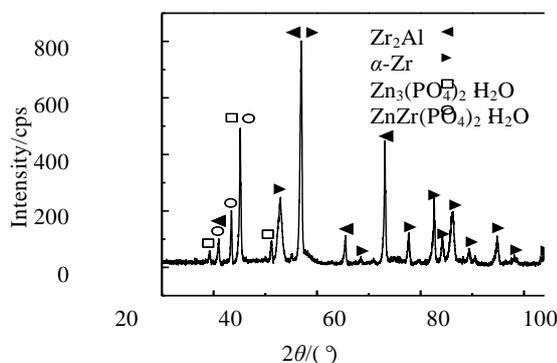
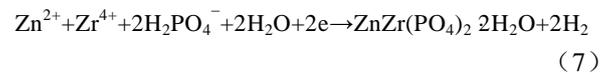
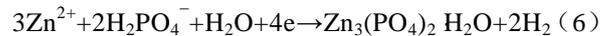


图 6 Zr-Al 合金锌系化学转化处理后的 XRD 图谱

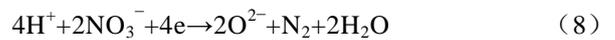
Fig.6 XRD patterns of Zr-Al alloy after chemical conversion

treatment

域形成。同时, 氢离子在阴极区析出:



反应过程中, 硝酸根还会与氢离子发生下列反应。



该反应消耗了大量的氢离子, 造成合金基体与转化液的接触面附近 pH 值升高, 促进了化学转化膜的形成。当 Zr-Al 合金的表面被锌系化学转化膜完全覆盖时, 反应结束。

3 结 论

1) Zr-Al 合金主要由 α 相(α -Zr)和 β 相(Zr_2Al)组成, 其中基体为 α 相, β 相沿晶界非连续分布。

2) Zr-Al 合金经锌系化学转化处理之后, 表面形成以 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ 和 $ZnZr(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 为主要成分的化学转化膜, 该膜结晶团簇较细小, 化学转化膜表面颗粒均匀, 转化膜由细小的片状晶体颗粒密排堆积而成, 无明显孔隙缺陷, 膜层与基体结合良好。由于锌系化学转化膜的微观多孔结构, 可提高金属基体与有机涂层间的附着力。

参考文献 References

[1] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A et al. *Nature*[J], 2008, 451: 1085

[2] Chai Linjiang(柴林江), Luan Baifeng(栾佰峰), Zhou Yu(周宇) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(6): 1594

[3] Qiu Risheng(邱日盛), Luan Baifeng(栾佰峰), Chai Linjiang(柴林江) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(6): 1605

[4] Peng Jianchao(彭剑超), Li Qiang(李 强), Liu Renduo(刘仁多) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1377

[5] Du Chenxi(杜晨曦), Peng Jianchao(彭剑超), Li Hui(李 慧) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(7): 887

[6] Li Juan(李 娟), Bai Xinde(白新德), Zhang Dailan(张岱岚). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 1002

[7] Cheng Yingliang(程英亮), Wu Fan(伍 帆), Wu Xuemeng(吴雪萌) et al. *Materials Protection*(材料保护)[J], 2011, 44(5): 8

[8] Niu Liyuan(牛丽媛). *Investigation on Film Formation Mechanism, Microstructure and Performance of Complex Zinc*

- Phosphate Coating of Magnesium Alloys*(镁合金锌系复合磷化膜成膜机理、微观结构及性能的研究)[D]. Changchun: Jilin University, 2006
- [9] Zhou W Q, Shan D Y, Han E H *et al.* *Corrosion Science*[J], 2008, 50(2): 329
- [10] Zeng Rongchang(曾荣昌), Lan Zidong(兰自栋), Chen Jun(陈君) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(3): 397
- [11] Huo Hongwei(霍宏伟), Li Ying(李瑛), Wang Fuhui(王福会). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(2): 267
- [12] Hu Bonian(胡波年), Li Tingjing(李亭憬), Yu Gang(余刚) *et al.* *Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China*(化工学报)[J], 2009, 60(3): 696
- [13] Guo D, Wang B, Mao L. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*[J], 2011, 89(2): 109
- [14] Shao Zhongcai(邵忠财), Tian Yanwen(田彦文), Li Jianzhong(李建中) *et al.* *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2006, 20(4): 403
- [15] Liu Xinkuan(刘新宽), Xiang Yanghui(向阳辉), Hu Wenbin(胡文彬) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2003, 13(4): 1046
- [16] Li G Y, Lian J S, Niu L Y *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201(3-4): 1814

Zinc Chemical Conversion Film on the Surface of Zr-Al Alloy

Guo Dong^{1,2,3}, Xiao Furen¹, Li Qiang^{1,3}, Li Jianhui^{1,2,3}, Ma Jing^{2,3}, Mao Lei²

(1. Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(2. Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

(3. Hebei Key Laboratory of Material Near-net Forming Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: Chemical conversion treatment on as-cast Zr-Al alloy was studied. After degreasing, pickling and chemical conversion treatment, a zinc chemical conversion film was fabricated on the surface of Zr-Al alloy. The microstructure and the phase composition of Zr-Al alloy and the chemical conversion film were observed using 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. A $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ and $ZnZr(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ chemical conversion film is formed by treatment in the chemical conversion solution successfully. The film consists of small crystal particles densely. It is uniform, compact and has no obvious defects. The forming mechanism of zinc chemical conversion film on Zr-Al alloy was discussed.

Key words: Zr-Al alloy; chemical conversion treatment; formation mechanism; adhesion power

Corresponding author: Guo Dong, Ph. D., Lecturer, College of Material Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, E-mail: guodongbill@hotmail.com