

Zr-8.8Al 合金化学镀前的磷化预处理工艺

马 静¹, 李 强², 李建辉^{1,2}, 孟凡曼¹

(1. 河北科技大学, 河北 石家庄 050018)

(2. 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 预处理工艺的选择直接影响化学镀 Ni-P 镀层质量的高低。采用磷化法对 Zr-8.8Al 合金进行了化学镀前的预处理, 研究了 Zr-8.8Al 合金在不同磷化工艺下获得的磷化膜以及化学镀 Ni-P 镀层的显微结构、显微硬度、抗蚀性等。结果表明, 45 °C/2 min 预处理获得的磷化膜均匀致密; 在此工艺下进行化学镀获得的 Ni-P 镀层为非晶、胞状结构, 厚度达 25 μm。与裸材相比, Ni-P 镀层显微硬度提高了 60%, 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中自腐蚀电位发生正移, 极化腐蚀后镀层胞状较完整, 对 Zr-8.8Al 合金起到了较好的保护作用。

关键词: Zr-Al 合金; 化学镀 Ni-P 镀层; 磷化处理; 预处理工艺

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0159-06

锆具有优异的抗腐蚀, 抗辐照性能, 膨胀系数小, 结构与尺寸稳定, 储量丰富, 有望代替不锈钢、GCr15 应用于空间活动结构部件, 承受空间辐照、原子氧、低温及交变温度的作用^[1,2]。然而纯锆的抗拉强度只有 300 MPa, 作为结构件不能满足使用要求^[3]。进行合金化, 加入 Al 制备锆铝合金, 在锆基体中形成强化相可显著地提高合金的室温和高温强度, 从而满足空间结构件的性能要求。然而 Al 的加入会形成不同相, 如 Zr₅Al₃, Zr₂Al 和 Zr₃Al, 各相间的电化学腐蚀会造成抗腐蚀性能的降低, 从而对其在水和蒸汽中的腐蚀带来灾难性后果。Zr-8.8Al 是以有序化 Zr₃Al 为基的合金, 其室温下组织近似含 65%Zr₃Al、12%α-Zr 和 23%Zr₂Al^[3], 凝固条件不同, 各相含量有所差异。本研究以 Zr-8.8Al 合金为例, 采用化学镀方法提高合金的抗蚀性能。

化学镀适用性广, 表面光亮致密, 与基体结合牢固, 尤其适合于形状复杂零件的强化处理^[4-8], 可用于碳钢、镁合金、铝合金、钛合金、玻璃纤维以及粉末颗粒表面的镀覆^[9-12], 获得耐蚀抗磨性能及吸波磁性能。采用化学镀的方法在 Zr-Al 合金表面镀一层均匀致密的 Ni-P 合金镀层, 可显著提高其抗磨耐蚀性^[13-15]。然而化学镀预处理不当会造成镀层薄甚至镀不上, 从而影响镀层的性能。本研究拟在锆铝合金化学镀前采用磷化预处理, 研究不同磷化工艺处理获得的磷化膜以及随后化学镀 Ni-P 镀层的性能, 探求最佳的磷化预处理工艺。

1 实 验

实验采用 Al 含量(质量分数)为 8.8% 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 3 次, 线切割成 12 mm×5 mm×3 mm 方形试样, 依次经 23, 18, 9 μm 的砂纸由粗及细打磨后, 在丙酮中超声波清洗 5 min, 经 NaOH 溶液 50 °C 碱性除油 10 min, 而后经 HF:HNO₃:H₂O (体积比为 5:35:60) 酸洗粗化 10 s 后进行磷化预处理。磷化液的配方和工艺如表 1, 2 所示。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镀, 镀液配方如表 3 示, pH 值为 5.5~6, 温度为 90 °C, 时间为 1 h。

将化学镀 Ni-P 后试样的表面形貌采用原子力显微镜进行观察。表面及截面形貌采用金相显微镜及 SEM 进行观察。镀层的物相经 XRD 进行测试。采用 HX-100 型显微硬度仪进行显微硬度测试, 载荷为 0.98 N, 保持 15 s, 每种镀层测量 3 次, 取平均值。采用 PS-268A 型电化学分析仪对电镀前和电镀后试样进行电化学极化曲线稳态测试(试样在溶液中静置 5 min)。

表 1 磷化液配方

Table 1 Formula of phosphating solution

Ingredient	H ₃ PO ₄	ZnSO ₄	NaF	CN ₂ H ₄ S
Content/g L ⁻¹	1.5	3	1.5	0.15

收稿日期: 2015-01-21

基金项目: 国家“973”项目(2010CB731604); 河北科技大学杰出青年基金项目

作者简介: 马 静, 女, 1973 年生, 博士, 副教授, 河北科技大学材料学院, 河北 石家庄 050018, 电话: 0311-81668693, E-mail: majingt@163.com

表 2 磷化处理工艺

Temperature / °C	40	45	50	55	60
Time/min	2	1, 2, 3	2	2	2

表 3 化学镀液配方

Ingredient	NiSO ₄ / g L ⁻¹	NaH ₂ PO ₂ / g L ⁻¹	NaAc/ g L ⁻¹	(NH ₄) ₂ SO ₄ / g L ⁻¹	Pb(Ac) ₂ / mg L ⁻¹
Value	20	40	40	40	1

电解液采用 3.5% 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。

2 结果及分析

2.1 磷化膜表面形貌分析

磷化表面质量与磷化工艺有很大的关系（图 1）。在磷化时间为 2 min 条件下，40 °C 磷化的试样表面磷化膜分布均匀，但磷化层较薄，衬度不明显（图 1a）；45 °C 磷化的试样表面出现一层显著的磷化膜，局部磷化层不均匀（图 1c）；经 50 °C 磷化的试样表面质量较差，磷化层不均匀，存在磷化膜聚集和剥落现象（图 1e）。温度相同，磷化时间不同获得的磷化膜有所差异。在磷化温度为 45 °C 条件下，1 min 磷化试样表面磷化膜较薄，在晶界处磷化膜增厚（图 1b）；2 min 磷化层均匀，表面质量较好（图 1c）；3 min 磷化的表面膜最厚，均匀性最差，磷化效果不好（图 1d）。温度较高时，磷化反应速率较快，而且磷化液不稳定，造成处

理后磷化膜质量较差；而磷化时间较长会造成磷化膜增厚，从而影响其附着性，因此磷化膜不均匀。如果不考虑磷化温度与时间的交互作用，45 °C 磷化 2 min 工艺下获得的磷化膜质量最佳。该工艺条件下的磷化膜 SEM 表面形貌（图 1f）颗粒大小均匀，表面质量好，为后续化学镀 Ni-P 提供了均匀的活性表面，有利于化学镀的进行。

2.2 磷化工艺对镀层沉积速率的影响

磷化温度和时间对 Zr-8.8Al 合金化学镀 Ni-P 镀层过程沉积速率有很大影响（图 2）。磷化时间为 2 min 条件下，随磷化温度的升高，镀层沉积速率先上升后下降，在 45 °C 磷化时镀层沉积速率达最大值 $11.69 \times 10^{-5} \text{ g/mm}^2 \text{ h}$ （图 2a）。将 45 °C 下不同磷化时间后进行化学镀的沉积速率进行对比，可以发现，磷化时间对镀层沉积速率的影响较磷化温度小，磷化时间为 2 min 时，化学镀沉积效率最大，磷化处理时间较短和较长时沉积速率较低。因此 45 °C/2 min 条件下磷化处理后化学镀 Ni-P 沉积速率最高。

2.3 镀层显微形貌和 XRD 物相分析

经不同磷化工艺处理后进行化学镀 Ni-P，镀层表面形貌存在很大差异（图 3）。在较低温度（40 °C）下进行磷化处理后再进行化学镀获得的镀层晶胞十分细小，但晶胞上分布着异常长大的晶胞，是细小晶胞尺寸的数十倍（图 3a）。经 45 °C 磷化处理后的化学镀层表面晶胞大小均匀，十分细小，沿表面划痕方向生长（图 3c）；较高温度（50 °C）磷化处理后获得的化学

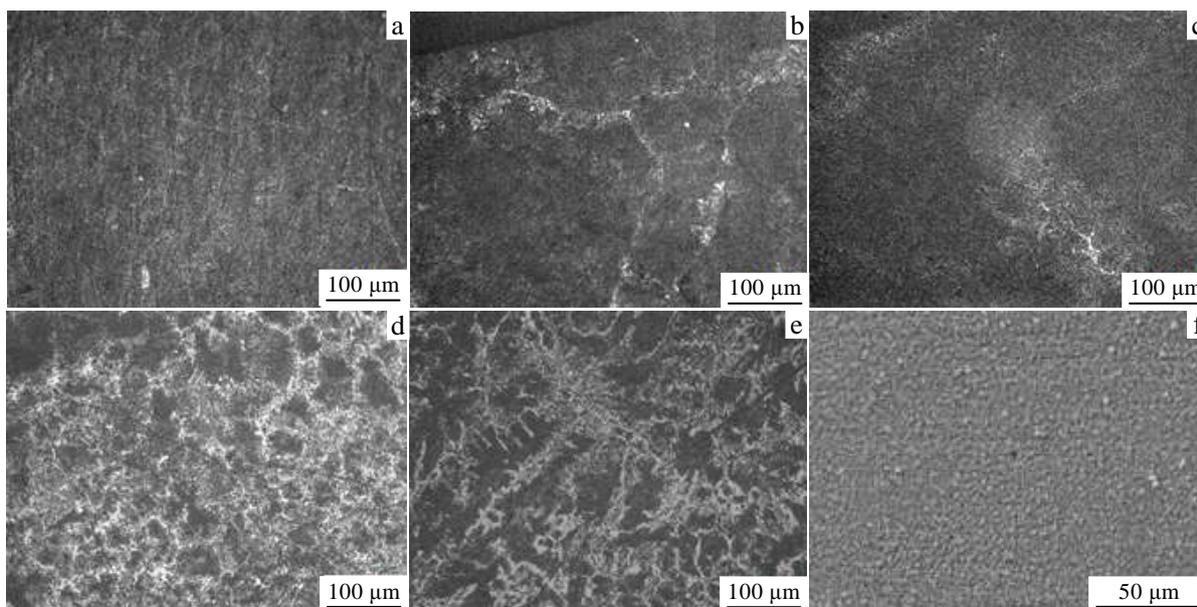


图 1 不同磷化工艺下磷化膜显微形貌

Fig.1 Surface morphologies of phosphating films on Zr-8.8Al alloy: (a) 40 °C/2 min, (b) 45 °C/1 min, (c) 45 °C/2 min, (d) 45 °C/3 min, (e) 50 °C/2 min, and (f) 45 °C/2 min, SEM morphology

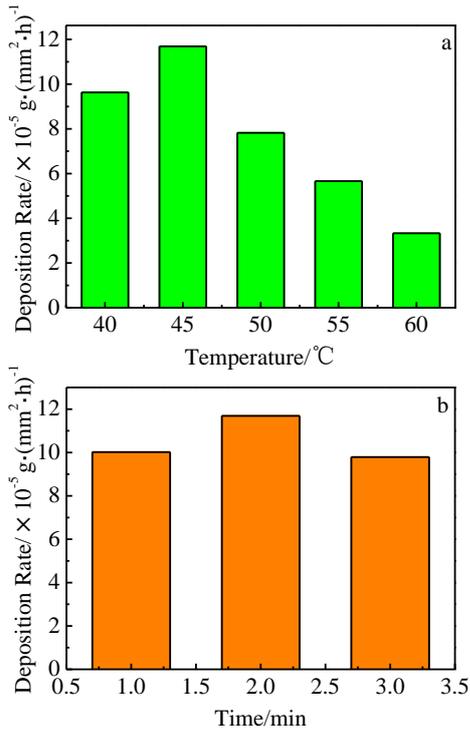


图 2 磷化温度及时间对 Zr-8.8Al 合金化学镀 Ni-P 镀层沉积速率的影响

Fig.2 Effect of phosphating temperature (a) and time (b) on the deposition rate of electroless Ni-P plating on Zr-8.8Al alloy

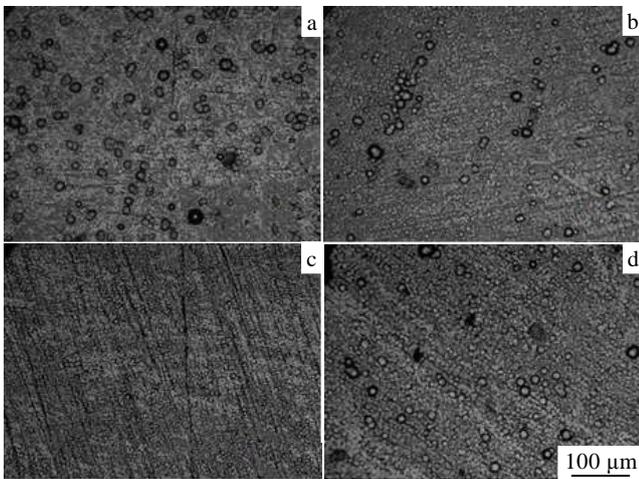


图 3 经不同磷化温度处理的镀层的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of electroless Ni-P plating on Zr-8.8Al after phosphating pretreatment: (a) 40 °C/2 min, (b) 45 °C/1 min, (c) 45 °C/2min, and (d) 50 °C/2 min

镀层晶胞明显较为粗大, 且大小不均匀 (图 3d)。因此在中等温度下进行磷化处理获得的镀层较好。在磷化温度为 45 °C 下, 磷化 1 min 后进行化学镀获得的镀层晶胞较细小, 但在局部存在异常长大的晶胞的富集区 (图 3b); 磷化 2 min 后进行化学镀获得的镀层表面

均匀, 无异常大颗粒沉积, 晶粒细小, 质量较好。

图 4 为 Zr-8.8Al 合金 45 °C 磷化处理 2 min 后化学镀 Ni-P 镀层表面及截面的 SEM 形貌。45 °C 磷化处理后镀层表面为典型的胞状结构, 细小均匀, 晶胞直径在 3~8 μm, 镀层厚度均匀, 约 25 μm, 镀层整体质量较好。图 5 为 Zr-8.8Al 合金 45 °C 磷化处理 2 min 后化学镀 Ni-P 镀层的 AFM 形貌。磷化处理后化学镀层晶胞排列整齐, 大小一致, 晶胞沿打磨痕迹生长, 晶胞凸起为 0.3 μm, 说明镀层晶胞较平整, 表面质量好。

从 Zr-8.8Al 合金化学镀 Ni-P 镀层的 XRD 物相分析 (图 6) 发现, 镀层成分为 Ni₃P, 峰宽明显宽化。说明采用该工艺制备的 Ni-P 镀层晶粒十分细小, 介于非晶与晶体之间, 除了 Ni₃P 的峰, 还有基体峰分别为 AlZr₂、hcp-Zr。

2.4 镀层显微硬度分析

图 7 为 Zr-8.8Al 合金经不同磷化工艺处理后化学镀 Ni-P 镀层的显微硬度分析。与未化学镀试样相比, 在不同磷化处理后, 化学镀 Ni-P 镀层的显微硬度均有所提高。磷化时间 2 min 条件下, 随磷化温度升高, 镀层硬度先升高后降低, 50 °C 后随温度升高, 显微硬度平缓下降。其中 45 °C 磷化处理后进行化学镀得到的镀层显微硬度 HV 达到最大值, 为 7.25 GPa, 与裸材 4.52 GPa 相比, 提高了 60.4% (图 7a)。在磷化温度为 45 °C 下, 磷化时间为 2 min 处理后化学镀 Ni-P 镀层的显微硬度最高, 磷化时间为 1 和 3 min 条件下获得的镀层显微硬度略低, 分别为 6.07 MPa 和 6.13 MPa, 分别比裸材提高了 34.3% 和 35.6% (图 7b)。在轻微磨损条件下, 硬度越高, 材料的耐磨性越好, 因此在磷化温度为 45 °C, 时间为 2 min 条件下进行磷化处理, 然后进行化学镀获得的镀层耐磨性更优。这是

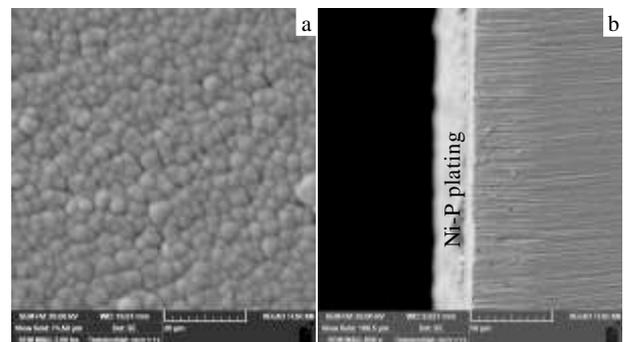


图 4 Zr-8.8Al 合金 45 °C 磷化处理 2 min 后化学镀 Ni-P 镀层的 SEM 表面及截面形貌

Fig.4 SEM surface (a) and cross-section (b) morphologies of electroless Ni-P plating on Zr-8.8Al after phosphating at 45 °C for 2 min

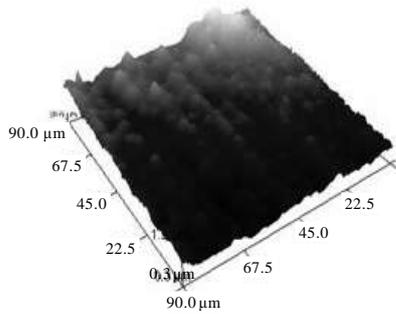


图 5 Zr-8.8Al 合金 45 °C 磷化处理 2 min 后化学镀 Ni-P 镀层 AFM 形貌

Fig.5 AFM surface morphology of electroless Ni-P plating after phosphating at 45 °C for 2 min

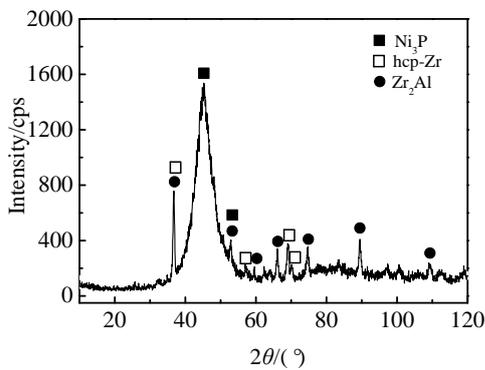


图 6 Zr-8.8Al 合金 45 °C 磷化处理 2 min 后化学镀 Ni-P 镀层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of electroless Ni-P plating on Zr-8.8Al alloy after phosphating at 45 °C for 2 min

因为在此工艺条件下进行磷化处理获得的磷化膜质量较好, 更有利于化学镀 Ni-P 镀层形核, 镀层致密, 因此显微硬度较高。

2.5 极化曲线分析

Zr-8.8Al 合金经磷化处理后再进行化学镀 Ni-P 镀层, 在 3.5%NaCl 溶液中抗蚀性均有显著提高 (图 8)。其中磷化时间对最终化学镀 Ni-P 镀层的耐蚀性影响更为显著。表 4 为经塔菲尔外推法计算结果。未经化学镀的 Zr-8.8Al 合金自腐蚀电位为 -499 mV, 经 40、45、50 °C 磷化处理 2 min 后获得的化学镀镀层的自腐蚀电位均发生正移, 分别为 -334、-331 和 -333 mV。其中 45 °C 磷化 2 min 处理后进行化学镀镀层的自腐蚀电位最正。与 45 °C 磷化处理相比, 40 °C 磷化 2 min 处理后化学镀 Ni-P 镀层的自腐蚀电流为 $1.92 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, 而且随电位的提高, 腐蚀电流增加较为缓慢, 且存在钝化区, 腐蚀电流总体较小, 因此在 40~45 °C 磷化处理效果较好。

比较 45 °C 磷化不同时间后再进行化学镀 Ni-P 镀

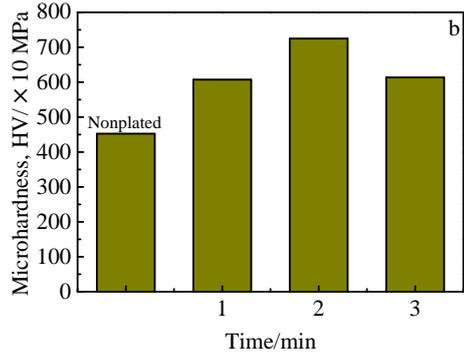
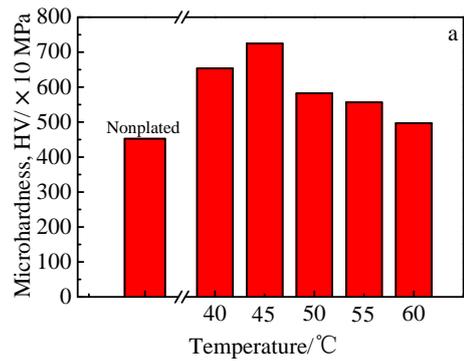


图 7 不同磷化工艺下化学镀 Ni-P 镀层显微硬度比较

Fig.7 Microhardness of electroless Ni-P plating after different phosphating process: (a) at different temperatures for 2 min and (b) at 45 °C for different time

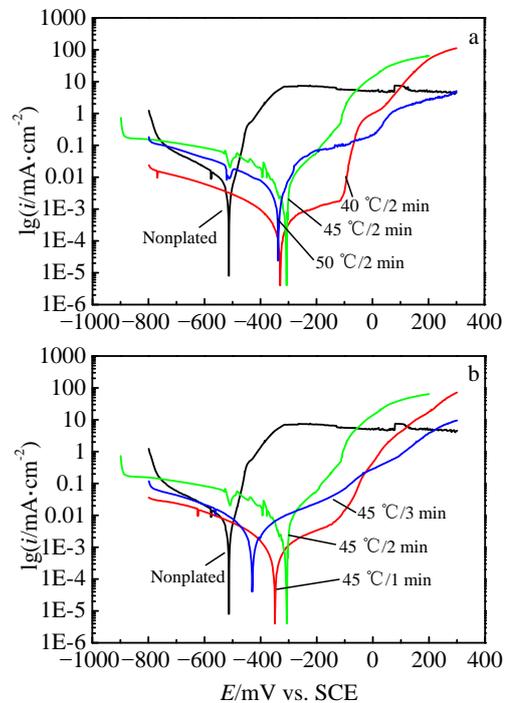


图 8 Zr-8.8Al 合金经不同磷化工艺处理再化学镀 Ni-P 镀层在 3.5%NaCl 溶液中的阳极极化曲线

Fig.8 Anodized polarization curves of electroless Ni-P plating in 3.5% NaCl solution: (a) phosphating at different temperatures for 2 min and (b) phosphating at 45 °C for different time

层,在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线外推计算结果(表 4)发现,磷化处理 1、2、3 min,镀层的自腐蚀电位差别较大,分别为-345、-331 和-421 mV,从腐蚀倾向而言,磷化处理 2 min 的镀层试样耐蚀性最好。这说明,随着时间的增加,镀层的耐腐蚀性提高,但是磷化时间过长时,镀层的耐蚀性反而下降。这是由于磷化时间过长时,磷化膜过厚,而且不均匀,从而造成在磷化膜上沉积的化学镀层不均匀所致。由自腐蚀电流密度数据知,磷化处理 1 min 镀层的自腐蚀电流最小。说明短时间磷化处理后的镀层仍起到很好的保护作用。

未经化学镀处理的 Zr-8.8Al 合金表面腐蚀严重,生成了较厚的腐蚀产物(图 9a)。经 45 °C 磷化 2 min 处理的化学镀镀层极化后表面(图 9b)仍然可以看到均匀细小的胞状结构,在胞状结构的边缘裂开。说明溶液沿薄弱处腐蚀镀层,但整体结构完整,未出现镀层脱落现象。镀层对于 Zr-8.8Al 合金基体起到了较好的保护作用。

表 4 塔菲尔直线外推计算结果
Table 4 Tafel extrapolation results

Sample	Self-corrosion potential/mV	Self-corrosion current density/mA cm ⁻²
Blank sample	-499	4.41×10^{-3}
40 °C/2 min phosphating	-334	1.92×10^{-4}
45 °C/1 min phosphating	-345	4.05×10^{-4}
45 °C/2 min phosphating	-331	1.95×10^{-3}
45 °C/3 min phosphating	-421	1.39×10^{-3}
50 °C/2 min phosphating	-333	1.82×10^{-3}

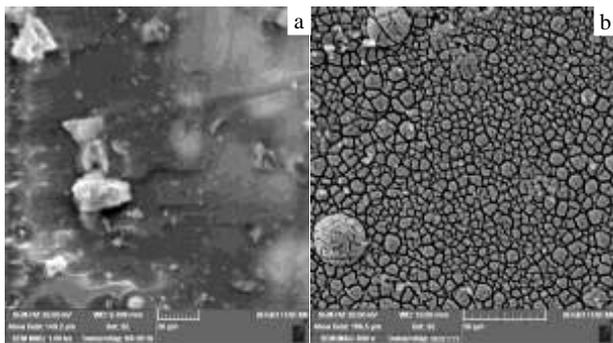


图 9 Zr-8.8Al 合金及磷化后镀层极化处理后表面 SEM 形貌
Fig.9 SEM surface morphologies of Zr-Al alloy (a) and electroless Ni-P plating after phosphating at 45 °C for 2 min (b) after polarization

3 结 论

1) 磷化处理工艺对后续化学镀 Ni-P 镀层的性能有显著影响。45 °C/2 min 磷化处理的表面磷化膜较均

匀,有利于化学镀 Ni-P 的进行。

2) 经 45 °C 磷化处理 2 min 的 Zr-8.8Al 合金在随后的化学镀过程中沉积速率最高,镀层为典型的胞状结构,细小均匀,镀层厚度达 25 μm,显微硬度得到了显著提高。

3) 与 Zr-8.8Al 合金基体相比,45 °C 磷化 2 min 处理的镀层试样在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性显著提高,自腐蚀电位大幅正移,极化后胞状结构完整,对 Zr-8.8Al 合金起到了较好的保护作用。

参考文献 References

- [1] Laik A, Bhanumurthy K, Kale G B. *Intermetallics*[J], 2004, 12(1): 69
- [2] Wu Hua(吴 华), Fan Hongyuan(范洪远), Ying Shihao(应诗浩) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2006, 31(1): 17
- [3] Li Peizhi(李佩志), Tian Zhenye(田振业), Shi Yufeng(石玉峰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1984(1): 62
- [4] Zhou Bangxin(周邦新). *Transactions of Metals and Heat Treatment*(金属热处理学报)[J], 1997, 18(3): 8
- [5] Li Zhonghou, Chen Zhiyong, Liu Shasha et al. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2008, 18(4): 819
- [6] Liang Ping(梁 平). *Electroplating & Pollution Control*(电镀与环保)[J], 2009, 29(5): 27
- [7] Yan Hong(闫 洪). *Painting & Electroplating*(涂饰与电镀)[J], 2008(4): 21
- [8] Jenq S N, Yang H W, Wang Y Y. *Journal of Power Sources*[J], 1995, 57(1-2): 111
- [9] Qian Jiangan(钱建刚), Teng Xiaoming(滕晓明), Liu Yufen(刘玉芬) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(9): 1593
- [10] Lin Cui(林 翠), Zhao Licai(赵立才). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 507
- [11] Li Libo(李丽波), Liu Bo(刘 波), Wu Baohua(吴宝华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 360
- [12] Zhao Yan(肇 研), Chen Jiping(陈吉平), Zhang Tong(张 桐) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 296
- [13] Ma Jing(马 静), Li Qiang(李 强), Mao Lei(毛 磊) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(1): 144
- [14] Qin Wenbo(秦文波), Ma Jing(马 静), Li Qiang(李 强) et al. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*(河北工

业科技[J], 2013, 30(1): 1

al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与

[15] Ma Jing(马 静), Li Qiang(李 强), Li Yonggang(李永刚) *et*

工程)[J], 2015, 44(2): 433

Phosphating Preplating Process for Electroless Plating on Zr-8.8Al Alloy

Ma Jing¹, Li Qiang², Li Jianhui^{1,2}, Meng Fanman¹

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

(2. Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The quality of electroless Ni-P plating is dependent on the process of pretreatment. Phosphating pretreatment was preformed for electroless Ni-P plating on Zr-8.8Al alloy. The effect of phosphating process on the microstructure, microhardness and corrosion resistance in 3.5 wt% NaCl solution of electroless Ni-P plating was investigated. The results show that the phosphating film obtained at 45 °C for 2 min is uniform and dense. The electroless Ni-P plating has amorphous cellular structure with about 25 μm in thickness. Compared with nonplated alloy, the microhardness of electroless Ni-P plating after phosphating pretreatment is improved by 60%. The corrosion potential of electroless Ni-P plating after phosphating pretreatment in 3.5 wt% NaCl solution shift positively. The cellular structure of the plating after corrosion is still complete, indicating that the corrosion resistance of electroless Ni-P plating after phosphating pretreatment is excellent.

Key words: Zr-Al alloy; electroless Ni-P plating; phosphating; preplating process

Corresponding author: Li Qiang, Ph. D., Professor, College of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, E-mail: liqiang@ysu.edu.cn