

ZrO₂ 加入量对 Zr-8Al 合金化学复合镀性能的影响

马 静¹, 李 强², 李建辉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: 对 Zr-8Al 合金进行了化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 处理, 并研究了不同 ZrO₂ 粒子加入量制备的复合镀层的显微结构、显微硬度、耐磨性和抗蚀性。结果表明, 与单纯化学镀 Ni-P 镀层相比, Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的显微硬度值显著提高, ZrO₂ 的添加量为 4 g/L 获得复合镀层显微硬度最高, 耐磨性好; 在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中耐蚀性虽有所下降, 但腐蚀后镀层完整, 仍具有较好的抗蚀性。Zr-8Al 合金表面采用 4 g/L ZrO₂ 粒子制备的 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层兼具很好的耐磨性和较好的耐蚀性, 适用于既要耐磨又要抗蚀的空间活动构件。

关键词: Zr-Al 合金; ZrO₂; 化学复合镀; 耐磨性; 抗蚀性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2723-05

锆基合金具有优异的机械性能和核性能, 被广泛应用于航天构件及核工业构件制造中^[1-4]。当前锆基合金的轻量化以及强韧化在航空领域的应用是研究的一大热点^[5]。近 10 年内, 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]。研究发现铝元素与锆元素反应生成的 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塑性与韧性; 铝元素含量 6% 的锆铝合金经热处理后的抗拉强度可以达到 850 MPa。

铝元素的加入和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, 其耐腐蚀性能出现下降。Ni-P 化学镀表面光亮致密, 与基体结合牢固, 是提高合金耐蚀性的重要途径, 广泛应用于镁合金、铝合金、铜合金和不锈钢材料^[7-10]。作者对 Zr-Al 合金化学镀 Ni-P 镀层进行了研究^[11-13], 显著提高了锆合金的抗蚀性。空间活动构件使用条件较苛刻, 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^[14-16]。本研究拟在 Zr-8Al 合金表面进行化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 镀层, 并研究不同 ZrO₂ 加入量下镀层的性能。

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 3 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# 的砂纸由粗及细打磨后, 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 按体积比为 (5:35:60) 酸洗粗化 10 s 后进行磷化处理 (表 1)。在化学镀液中加入 10 mL/L 的 OP-10 表面活性剂分散 ZrO₂ 粒子, 并采用超声波分散法分散配制好的复合镀液, 功率为 100 W, 分散时间 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 示, pH 为 6~7, 温度为 70 °C, 时间为 1 h。ZrO₂ 粒子的加入量分别为 1~8 g/L。

将化学镀 Ni-P-ZrO₂ 后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 进行分析, 采用 HX-100 型显微硬度仪进行显微硬度测试, 载荷为 10 g, 保持 15 s, 每种镀层测量 3 次, 求平均值。采用 PS-268A

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	15 mL/L	3 g/L	1.5 g/L	0.15 g/L

1 实 验

收稿日期: 2017-09-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划) (2010CB731604)

作者简介: 马 静, 女, 1973 年生, 博士, 副教授, 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050018, 电话: 0311-81668693, E-mail: majingt@hebut.edu.cn

表 2 化学镀液配方

Table 2 Prescription of electroless plating solution						
Ingredient	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	NaAc	(NH ₄) ₂ SO ₄	Pb(AC) ₂	OP-10
Content	25 g/L	25 g/L	40 g/L	40 g/L	1 mg/L	10 mL/L

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测试, 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。采用自动压力研磨机进行耐磨性试验, 将磨损前后的试样称重, SEM 观察磨痕。将 ZrO₂ 粉末超声波分散到乙醇中, 滴到玻璃片上, 采用原子力显微镜观察粉体的大小及形貌。

2 结果与分析

2.1 Ni-P-ZrO₂ 镀层物相分析

Ni-P-ZrO₂ 镀层 XRD 分析如图 1 所示。XRD 图谱中 Ni 的(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; 由于镀层厚度较小只有十几微米, 所以 XRD 图谱中还存在 Zr-8Al 基体合金中的 Zr₂Al 相; 镀层中存在 ZrO₂, 且大部分为单斜相 ZrO₂。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。

2.2 ZrO₂ 添加量对镀层硬度及耐磨性影响

图 2 为 Zr-8Al 合金化学镀 Ni-P-ZrO₂ 镀层的显微硬度。与 Zr-8Al 合金相比, 单纯化学镀 Ni-P 镀层的显微硬度提高了 55.3%, 而 Ni-P-ZrO₂ 化学复合镀层硬度值均高于单纯 Ni-P 化学镀层。随着 ZrO₂ 粒子加入量增加复合镀层的硬度出现先增加后降低的变化趋势, 这表明复合镀层中高硬度的 ZrO₂ 颗粒起到了一定的强化作用, 提高了复合镀层硬度; 当 ZrO₂ 的添加量为 4 g/L 获得的镀层的硬度值最高, 最高可达 5589 MPa,

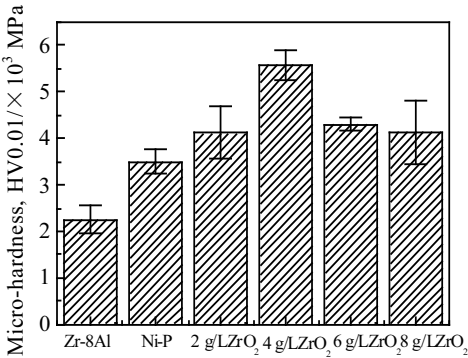


图 2 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的显微硬度
Fig.2 Microhardness of Ni-P-ZrO₂ composite plating

为基体合金硬度的 2.48 倍。

复合镀层的显微硬度并不是随着粒子的加入量增加呈线性规律增加, 其原因在于, ZrO₂ 颗粒起到弥散强化作用, 能够增强镀层的抗局部变形能力从而增加其硬度。当 ZrO₂ 颗粒加入量过多, 超过了基质金属的包裹能力时, 会使复合镀层的致密性降低, 造成显微硬度下降。

图 3 为 ZrO₂ 粒子添加量与复合镀层失重的关系曲线。单纯 Ni-P 镀层失重量最高; 随着 ZrO₂ 粒子添加量的增加, 失重趋势是先降低后升高, 在 ZrO₂ 粒子添加量为 3~5 g/L 时失重量最低, 随后加入量增加, 失重反而上升。这是因为 ZrO₂ 粒子硬度较高, 硬质的

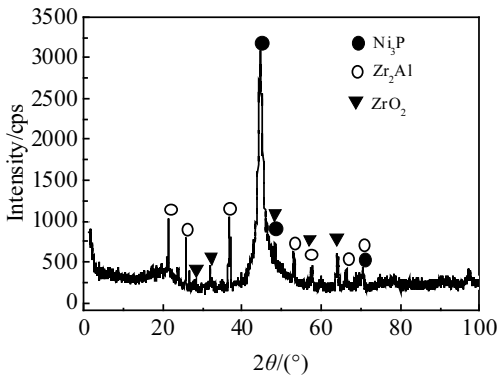


图 1 Zr-8Al 合金表面 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of electroless Ni-P-ZrO₂ plating on Zr-8Al alloy

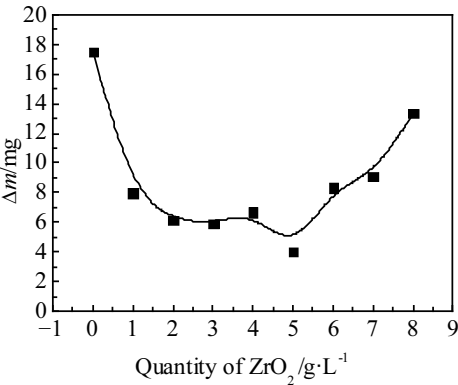


图 3 ZrO₂ 颗粒加入量对复合镀层耐磨性的影响
Fig.3 Effect of ZrO₂ particle addition on wear resistance of composite plating

ZrO_2 粒子在镀层中起到了弥散强化的作用。摩擦副相对运动时,由 ZrO_2 粒子首先与对磨面接触减少金属磨损;硬质 ZrO_2 颗粒聚集互相支撑,阻碍镀层金属出现塑性变形和撕裂;同时抑制对磨面表面的微凸体对镀层形成的犁削作用,防止犁沟形成,因此磨损后的表面较为平整,有少量颗粒物残存(图 4a)。但是当 ZrO_2 颗粒含量过多团聚严重时,颗粒易从镀层中剥落,形成磨粒造成磨粒磨损,犁沟较为严重(图 4b),因此会降低镀层耐磨损性能。

2.3 镀层表面与截面形貌分析

图 5 为 Zr-8Al 合金化学复合镀 Ni-P- ZrO_2 镀层表面及截面显微形貌。与单纯化学镀 Ni-P 镀层相似,化学镀 Ni-P- ZrO_2 镀层仍为胞状结构,直径在 3~6 μm ,细小且均匀,观察不到 ZrO_2 粒子。图 6 为 ZrO_2 粒子的 AFM 形貌,图 6c, 6d 分别为图 6a 中 1 线和 2 线的高度轮廓线。 ZrO_2 粒子大致呈球状,粒子有大有小,尺度大约在 0.5~1.5 μm 。正是因为加入的氧化锆粒子十分细小,化学复合镀过程中 Ni-P 镀层对粒子包覆较好,因此表面形貌和化学镀很相似。Ni-P- ZrO_2 镀层与基体的结合良好,厚度约为 10 μm 。截面上的压痕为测试显微硬度后留下的痕迹。

2.4 耐腐蚀性能研究

图 7 为 Zr-8Al 合金化学复合镀前后在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。经 Tafel 外推得到的自腐蚀电位和自腐蚀电流如表 3 示。与 Zr-8Al 基体相比,化

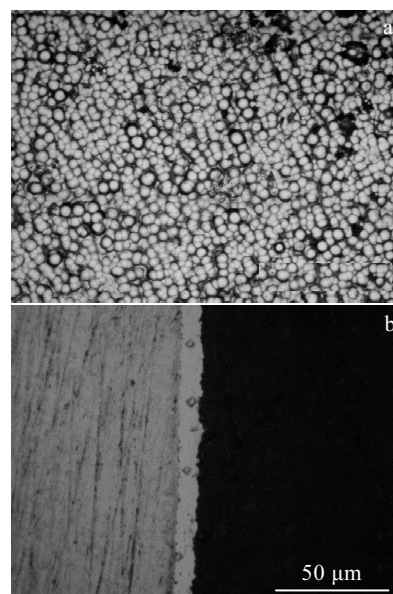


图 5 Zr-8Al 合金化学镀 Ni-P- ZrO_2 镀层表面及截面形貌

Fig.5 Surface (a) and cross section (b) morphologies of electroless Ni-P- ZrO_2 plating on Zr-8Al alloy

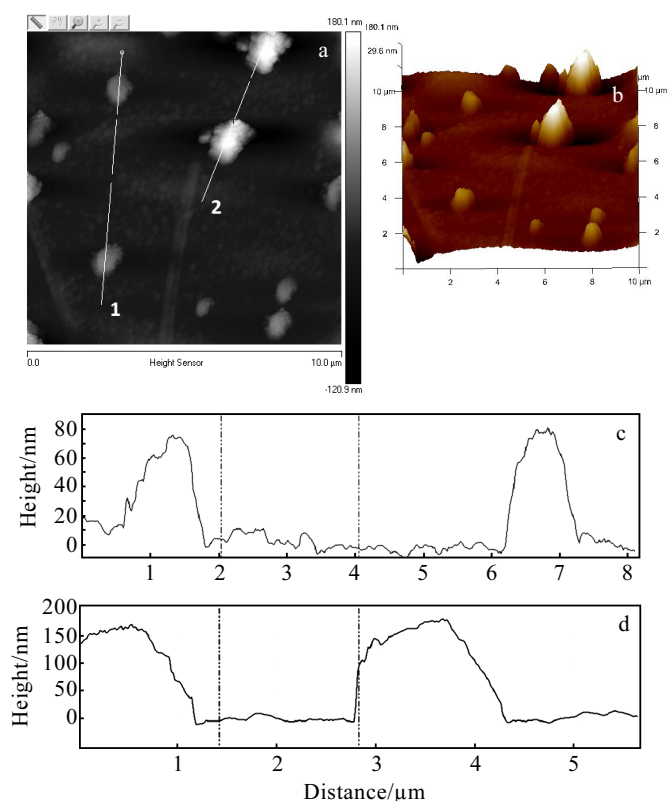


图 6 ZrO_2 粒子的原子力形貌

Fig.6 AFM morphology of ZrO_2 particles: (a) two-dimension; (b) three dimension; (c, d) height profiles of line 1 and 2 in Fig.6a, respectively

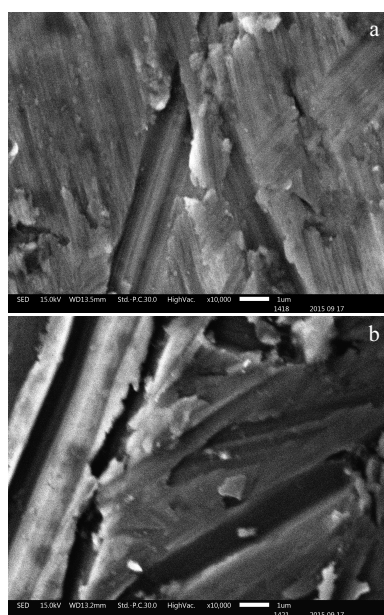


图 4 Zr-8Al 合金化学镀 Ni-P- ZrO_2 镀层磨损后表面 SEM 照片

Fig.4 SEM morphologies of surface for Ni-P- ZrO_2 electroless composite plating on Zr-8Al alloy after wear

学镀 Ni-P 镀层的自腐蚀电流有所降低,自腐蚀电位发生了正移,这说明化学镀 Ni-P 镀层表面处理后耐蚀性提高。与 Zr-Al 合金基体和单纯化学镀 Ni-P 相比,随着 ZrO₂ 粒子的加入量的增加,化学复合镀 Ni-P-ZrO₂ 自腐蚀电流增大,说明添加 ZrO₂ 粒子后耐蚀性下降,这是因为加入的 ZrO₂ 粒子为微米级,在与 Ni-P 共沉积的过程中不能很好相溶,因此使镀层孔隙率增加,加入量越多,耐蚀性越差。与单纯化学镀 Ni-P 相比,ZrO₂ 粒子为 4 g/L 时制备的复合镀层自腐蚀电流虽有所增大,耐蚀性有所下降,但可以保证镀层有较好的耐磨性,因此从耐磨抗蚀方面考虑,最佳 ZrO₂ 粒子加入量为 4 g/L。

图 8 为 ZrO₂ 粒子加入量为 4 和 8 g/L 时制备的复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后的表面形貌。加入量为 4 g/L 制备的复合镀层完整,表面胞与胞间结合致密,有个别胞体发生了脱落。加入量为 8 g/L 制备的复合镀层较多的胞发生了破损,有局部腐蚀较严重的部位。因此 ZrO₂ 粒子为 4 g/L 时制备的复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中仍具有较好的耐蚀性。

Zr-8Al 合金表面采用 4 g/LZrO₂ 粒子制备的 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层兼具耐磨性和耐蚀性的优点,尤其

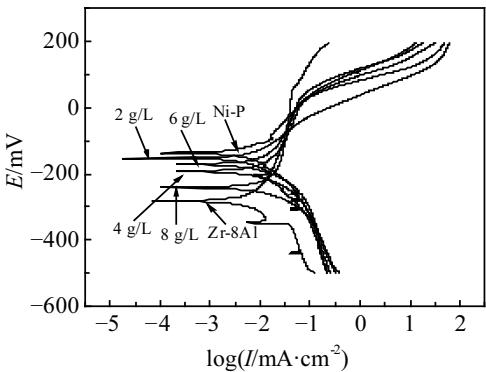


图 7 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层在 3.5%NaCl 溶液中极化曲线
Fig.7 Polarization curves of electroless Ni-P-ZrO₂ plating in 3.5%NaCl solution

表 3 Tafel 直线外推的腐蚀电位和腐蚀电流

Table 3 Corrosion potential and corrosion current density derived from Tafel linear		
Sample	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
Zr-8Al	-282.0	7.40×10^{-3}
Ni-P plating	-147.9	6.92×10^{-3}
Ni-P-(2 g/L) ZrO ₂ plating	-157.3	7.59×10^{-3}
Ni-P-(4 g/L)ZrO ₂ plating	-197.5	9.69×10^{-3}
Ni-P-(6 g/L)ZrO ₂ plating	-175.3	1.15×10^{-2}
Ni-P-(8 g/L)ZrO ₂ plating	-232.4	1.20×10^{-2}

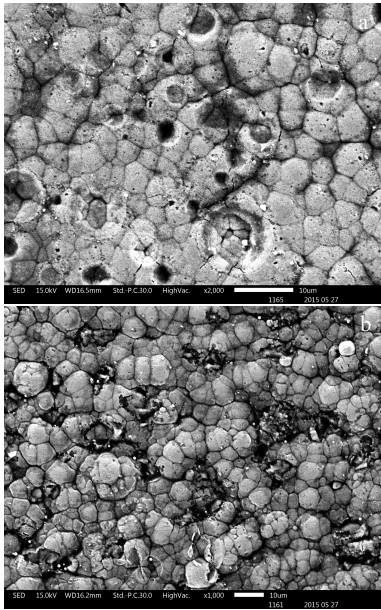


图 8 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层腐蚀后的表面形貌
Fig.8 Surface morphologies of electroless Ni-P-ZrO₂ plating on Zr-8Al alloy after corrosion with different contents of ZrO₂: (a) 4 g/L and (b) 8 g/L

适用于既要耐磨又要抗蚀的空间活动构件。

3 结 论

- 1) 在 Zr-8Al 合金表面获得厚度为 10 μm 的 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层,胞状结构均匀细小,与基体结合良好。
- 2) 与单纯化学镀 Ni-P 镀层相比, Ni-P-ZrO₂ 复合镀层的显微硬度值显著提高, ZrO₂ 的添加量为 4 g/L 获得复合镀层最高,为合金基体的 2.48 倍。磨损实验表明 ZrO₂ 粒子添加量为 3~5 g/L 时制备的 Ni-P-ZrO₂ 复合镀层失重量最低,耐磨性最好。
- 3) ZrO₂ 粒子为 4 g/L 时制备的复合镀层耐蚀性虽有所下降,但腐蚀后镀层完整,仍具有较好的耐蚀性。因此适用于既要耐磨又要抗蚀的空间活动构件。

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] Zhao Wenjin(赵文金), Zhou Bangxin(周邦新), Miao Zhi(苗志) et al. *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学

- 技术)[J], 2005, 39(S1): 2
- [4] Wang Xufeng(王旭峰), Li Zhongkui(李中奎), Zhou Jun(周军) *et al.* *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 41(2): 71
- [5] Tewari R, Dey G K, Fotedar R K *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(1): 189
- [6] Li Jianhui(李建辉), Mao Lei(毛磊), Zhang Fucheng(张福成) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2227
- [7] Wojewoda-Budka J, Wierzbicka-Miernik A, Litynska-Dobrzynska L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 209: 183
- [8] Wu Liping, Yang Zhongdong, Qin Gaowu. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694 : 1133
- [9] Kang Ruixue, Peng Zhenjun, Liu Baixing *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2017, 309: 67
- [10] Shu Xin, Wang Yuxin, Liu Chuming *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 261: 161
- [11] 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
- [12] Ma Jing(马 静), Li Qiang(李 强), Li Yonggang(李永刚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(2): 433
- [13] Ma Jing(马 静), Li Qiang(李 强), Li Jianhui(李建辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 159
- [14] Katarzyna Zielinska, Alicja Stankiewicz, Irena Szczygie. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2012, 377: 362
- [15] Song Yingwei(宋影伟), Shan Dayong(单大勇), Chen Rongshi(陈荣石) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(4): 625
- [16] Ying Lixia(应丽霞), Liu Ying(刘莹), Liu Guannan(刘冠男) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 28

Effects of ZrO_2 Addition on Properties of Electroless Composite Plating on Zr-8Al Alloy

Ma Jing¹, Li Qiang², Li Jianhui¹

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

(2. Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: The electroless Ni-P- ZrO_2 composite plating was preformed on Zr-8Al alloy. The microstructure, microhardness, wear resistance and corrosion resistance in 3.5 wt% NaCl solution of electroless composite platings with different ZrO_2 addition were investigated. The results show that the microhardness of the electroless Ni-P- ZrO_2 composite plating is improved compared with that of electroless Ni-P plating. The microhardness and wear resistance of the electroless Ni-P- ZrO_2 composite plating with 4 g/L ZrO_2 addition are the best. Although the corrosion resistance in 3.5 wt% NaCl solution of the electroless Ni-P- ZrO_2 composite plating is a bit lower than that of electroless Ni-P plating, the composite plating after corrosion is still complete; so its corrosion resistance is somewhat satisfying. The Ni-P- ZrO_2 plating with 4 g/L ZrO_2 addition on Zr-8Al alloy is potential to be applied for moving parts in space which require excellent wear resistance and good corrosion resistance.

Key words: Zr-Al alloy; ZrO_2 ; electroless composite plating; wear resistance; corrosion resistance

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