

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.11.004

镁合金复合镀层的制备及其结构与性能表征

党在清*

(山西工程职业学院 唐槐校区, 山西 忻州 030000)

摘要: 以AZ91D镁合金为基体材料,采用有机涂膜预处理后,化学镀Ni-P、电镀Ni,制备了有机涂膜/Ni-P/Ni三层复合镀层。利用SEM、XPS、EDS等检测方法,电位动力学极化曲线研究了镀层可靠性及耐腐蚀性。结果表明:有机涂膜/Ni-P/电镀Ni复合镀层维氏硬度达到355 HV,复合镀层的临界破坏载荷 F_c 为91 N;镀镍后镁合金自腐蚀电位提高了0.869 V,腐蚀电流从 1.24×10^{-4} A/cm²,降低至 1.26×10^{-6} A/cm²,自腐蚀电流密度较基体降低了两个数量级,表明镀层在静态腐蚀浸泡实验中具有较好的耐腐蚀性能。

关键词: 镁合金;预处理;复合镀镍;结合强度

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

Study on the Structure and Properties of Composite Coating on Magnesium Alloy

DANG Zaiqing*

(Shanxi vocational college of engineering, tanghuai campus, xinzhou 030000, China)

Abstract: Three-layer composite organic coating /Ni-P/Ni was prepared on AZ91D magnesium alloy by spray pretreatment, electroless plating and electroplating nickel. The reliability analysis and corrosion resistance of coatings were investigated through SEM, XPS, EDS and potential kinetic polarization curve test method, respectively. The results show that the zinc pretreatment can make the coating more smooth and uniform. The vickers hardness of Ni-P/Ni composite coating can reach 355 HV. The critical failure load of composite coating is about 91 N. The corrosion potential of the magnesium alloy after nickel plating has increased 0.869 V. Furthermore, the corrosion current is reduced from 1.24×10^{-4} A/cm², to 1.26×10^{-6} A/cm², and the self-corrosion current density is reduced by two orders of magnitude compared to the substrate, indicating that the coating has better corrosion performance in the static corrosion immersion experiment.

Keywords: magnesium alloy; pretreatment; composite nickel plating; adhesive strength

镁合金具有低密度、高比强度的优点,在航天工业和汽车工业作为结构材料得到了广泛应用。但因为易受环境腐蚀、抗蠕变性差、耐磨性差和对反应溶液的高亲和力等问题,在后期开发过程中遇到了瓶颈,很大程度上限制了其适用性^[1-3]。这导致

在八十年代后,铝合金迅速取代了镁合金^[4]。然而,随着电化学电镀、转化膜、阳极氧化以及气相沉积等抗腐蚀工艺的进步,关于镁合金防护领域的研究得到迅速发展^[5]。其中,表面处理是提高镁合金应用性能的有效方法,镁合金表面处理技术的关键

收稿日期: 2020-03-21

修回日期: 2020-05-29

通信作者: 党在清, zhongguo520_1314@163.com

是对表面进行预处理^[6]。

镁合金表面镀镍是目前较为理想的镁合金防腐加工工艺。研究人员探索了在镁合金表面直接进行化学镀镍的方法,或者在镁合金和镍层之间添加中间层以增加镁合金的耐腐蚀性^[7-10]。但是由于镁和镍的标准电极电势分别为-2.36 V和-0.25 V,其巨大的差异导致镁在镀液中很容易与金属离子发生置换反应,形成多孔疏松的镀层,造成镀层界面结合强度较低,而且一旦在镍层和镁基底之间形成贯通通道,由于镍和镁之间存在较高的电势差,就会发生电化腐蚀,这会加速镀层的失效。与广泛使用的钢及铜等金属材料相比,在镁合金表面实现化学镀镍要更困难。因此,电镀镍和镁合金基体间需要过渡层,来提高镀层的结合强度。

本研究提出一种新型的多层复合镀膜工艺。在化学镀镍的基础上,增加电镀镍的方法,使镁合金基材上覆盖双层镍。这种加工工艺具有镀层结合力高、均匀致密性能好、耐磨性和抗腐蚀性能强的优点。在化学镀镍前处理过程中,将有机硅耐热漆涂膜作为中间过渡层将基体镁合金与镍镀层隔开,这样可以降低镀层与基体之间形成腐蚀电偶的发生概率。同时,外层的电镀镍层在起到机械保护作用的基础上还可作为牺牲阳极起到电化学保护作用。最重要的是,在增加有机硅耐热漆涂膜处理后,化学镀镍的镀液则不受成分限制,大大降低了工艺难度和工艺成本。

本研究开发了一种镁合金表面有机涂膜/Ni-P/Ni三层复合镀镍工艺,并研究和表征了复合镀层的表面形态、界面形貌、微观结构和镀层成分,该复合镀镍层具有耐腐蚀能力强,与基体界面结合强度高的优异性能。

1 实验

1.1 材料

以AZ91D镁合金为试验材料,尺寸为20 mm×10 mm×2 mm。试样尺寸为15 mm×15 mm×2 mm。试样用800#、1000#、1200#的SiC纸进行机械抛光,以保证表面粗糙度。

1.2 镀层工艺流程

流程主要包括:除油→酸洗→涂膜→粗化→活化→化学镀镍→电镀镍。

首先通过前处理将镁合金表面清洗并活化,随后将试样浸入有机硅耐热漆进行涂膜,晾干后采用氢氧化钠溶液粗化处理,然后采用氯化亚锡溶液活化处理,随后进行化学镀镍生成镍-磷层,最后进行电镀镍生成电镀镍层。

前处理和有机涂膜工艺制备有机涂膜层:首先

将抛光后的样品浸入含有35 g/L NaOH, 30 g/L Na₃PO₄、7 g/L Na₂SiO₃和30 g/L Na₂CO₃的碱性溶液中。在75±5℃下清洁样品10 min,以去除基体表面上的油脂;然后采用5%的硝酸酸洗2 min;

化学镀制备Ni-P层: NiSO₄·H₂O 25 g/L, NaH₂PO₂·H₂O 30 g/L, 乳酸 25 g/L, HF(40%) 12 mL/L, NH₄HF₂ 10 g/L, 硫脲 0.5 mg/L, NH₃·H₂O 调节pH值为8.0,温度为90℃。

电镀制备电镀Ni层: NiSO₄·H₂O 220~280 g/L, H₃BO₃ 30~50 g/L, NiCl₂·6H₂O 32~55 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.4~1.6 mg/L, pH值4.0~5.5, 温度50~50℃, 电流密度0.01~0.025 A/m², 电镀时间60 min。

1.3 镀层性能测试

采用日立S4800扫描电镜对镀镍层表面和界面进行微观形貌研究;采用ESCALAB 250Xi能谱仪对镀层元素组成及产物进行分析研究;采用热震试验评价镀层与基体的结合强度,试样在100℃条件下6 min,然后在100℃条件下6 min,重复试验20次;采用WS-92划痕仪测试复合镀层与镁合金基体的结合力,加载速率为100 N/min;采用HVC-1000A型显微硬度计测定镀层的显微硬度。

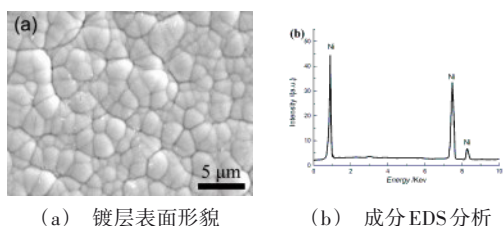
通过CHI660E电化学工作站测试电位动力学极化曲线。饱和甘汞电极为参比电极,铂薄板为辅助电极,镁合金为工作电极,工作面积为1 cm²,以3.5 wt% NaCl氯化钠水溶液为溶剂。扫描速率为0.005 V/s,扫描频率为10³~0.1 Hz,非工作区域覆盖有环氧树脂。

2 结果与讨论

2.1 镀层表面形貌及成分

图1(a)为镀镍层表面显微形貌,图1(b)为相应镀层表面的EDS图谱。由图1(a)可见,基体被镀镍层完全覆盖,镀层表面均匀平滑。镀镍层为典型的球包状结构,镀层表面平整、均匀、致密、光滑,无明显气孔和缺陷。胞状结构尺寸适中,晶粒尺寸大致分布在2~5 μm之间。其镀层的精细结构通常被认为由Ni在溶液中无取向型的成核及生长导致的。胞状颗粒的大小和结构由新生核和现有核的相对增长率决定。在新生核比现有核的生长速率高的情况下,一般形成几何尺寸较小的粒状沉淀^[11]。图1(b)为复合镀层表面的EDS图谱。图1(b)显示镀层由Ni元素组成。EDS未发现Mg元素峰,说明经过复合镀后,镁合金基体内层完全被镍层覆盖,这与SEM的结果一致。

通过XPS确定镀层表面元素组成。图2为复合镀层外层的元素组成峰。图2(a,b,c)分别为镀层C、O、Ni元素特征峰。其中,C1s和O1s结合能分别

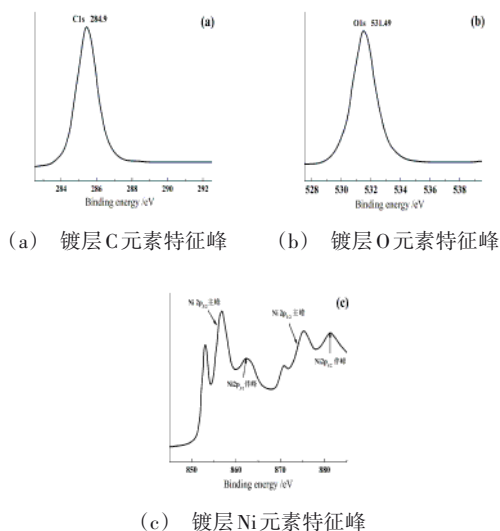


(a) 镀层表面形貌 (b) 成分EDS分析

图1 复合镀层的表面形貌和成分分析

Fig.1 Surface morphology and EDS of the composite coating

对应 284.9 eV 和 531.5 eV。如图 2(c) 所示 Ni 元素有两个峰值, 分别为 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰, 分别对应 Ni⁰ 和 Ni²⁺, 且其峰位产生了重叠。Ni⁰ 峰的存在主要是镀层镍单质, 而 Ni²⁺ 可能是镍镀层表面存在 NiO 和 Ni(OH)₂ 这两种化学产物。这可能是由于镍镀层单质镍具有较高的化学活性, 在空气中极其氧化成 NiO; 也可能是由于溶液中的 Ni²⁺ 水解生产的 Ni(OH)₂ 沉积在镀镍层上方^[12, 13]。



(a) 镀层 C 元素特征峰 (b) 镀层 O 元素特征峰

(c) 镀层 Ni 元素特征峰

图2 复合镀层外层的元素组成峰

Fig.2 Element peaks in the outer layer of the composite coating

2.2 镀层结合界面形貌

图 3 为有机涂膜/Ni-P/Ni 复合镀层 SEM。由图 3 所示, 镀层整体厚度约为 100 μm, 镁合金基体与镀镍镀层结合良好, 界面处未发现明显的缝隙或者孔隙。这保证镀层在结构上可以起到对基体良好的保护作用。镀层偶尔存在单个气孔, 可能是由于反应过程中产生的气体被镍单质包覆在基体上造

成的^[14]。

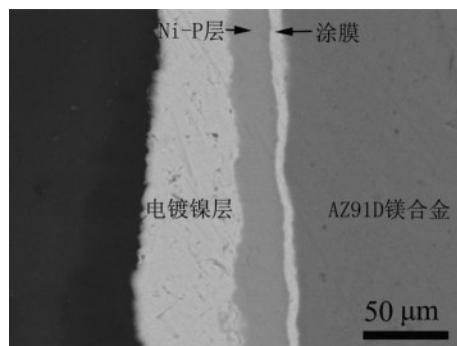


图3 有机涂膜/Ni-P/Ni 复合镀层界面

Fig.3 The interface of organic coating/Ni-P/Ni composite coating

2.3 镀层结合界面性能

镀层结合性能是镀层最重要的性能之一, 镀层临界破坏载荷可以定量表征镀层与基体结合的牢固程度。图 4 是 AZ91D 镁合金复合镀层的划痕曲线。由图 4 可知, 复合镀层的临界破坏载荷 F_c 约为 91 N, 普通化学镀镍或者化学镀/电镀复合镀镍的临界破坏载荷一般在 70 N 以下^[15]。临界破坏载荷 F_c 越大, 镀层与基体之间结合强度越高。

对镀层进行冲击试验, 性能见表 1, 镀层未出现起泡或脱落的现象, 镀层维氏硬度可以达 355 HV。与未镀膜的镁合金基体 250 HV 相比, 镀层极大提高了镁合金硬度。一般而言, 较厚且结合性较好的镀层才能达到较高的硬度, 而单纯化学镀镍的工艺方法很难获得高于 15 μm 的镀层厚度。因此, 使用涂膜-化学镀-电镀的工艺方法可以获得尺寸较厚的镀层以获得最优的机械性能。前期涂膜的工艺保证后期电镀层和化学镀层与基体有较好的结合力, 保证镀层不脱落基体。

表1 复合镀层性能

Tab.1 Composite coating performance

性能指标	测试结果
镀层冲击试验	未起泡或脱落
显微硬度/HV	355

2.4 镀层的极化曲线

图 5 为复合镀镍镀层和镁合金基底的极化曲线。进一步研究了镁合金表面化学镀镍层的耐腐蚀性。可以看出, 基材的自腐蚀电位为 -1.471 V。镀镍后, 镁合金的自腐蚀电位明显右移, 腐蚀电位为 -0.602 V, 与镁合金基底相比, 提高了 0.869 V。腐蚀电流从 1.24×10^{-4} A/cm² 降低至 1.26×10^{-6} A/cm², 自腐蚀电流密度降低了两个数量级, 镀层的钝化范围电压为 -0.6~0.2 V。可以清楚地看到, 镍镀层在

镁合金基材上起着保护作用。通过极化曲线分析发现,复合镀镍后的镁合金的耐蚀性比基材高。

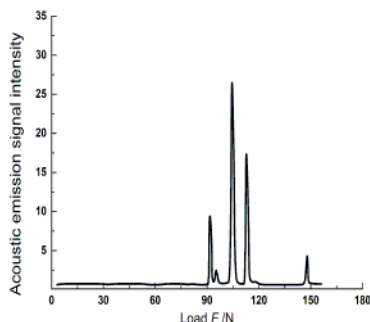


图4 AZ91D镁合金复合镀层的划痕曲线
Fig.4 Scratch curve of AZ91D magnesium alloy composite coating

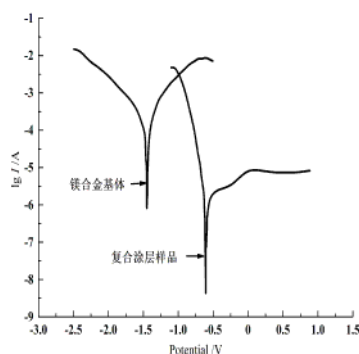


图5 镀镍镀层和镁合金基材的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of nickel coating and magnesium alloy substrate

3 结论

电镀镍层表面为典型的球包状结构,镀层表面平整、均匀、致密、光滑,无明显气孔和缺陷。有机涂层与基体之间结合良好,有机涂层、化学镀层与电镀层之间没有明显的界限,未出现起泡或脱落现象,镀层维氏硬度可达到355 HV,复合镀层的临界破坏载荷 F_c 约为91 N;在3.5 wt%的NaCl溶液中,复合镀层较镁合金基体的腐蚀速率小1个数量级,且腐蚀电流从 $1.24 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 降至 $1.26 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,表现出较高的耐腐蚀性能。

参考文献

[1] Hu R, Su Y Y, Liu Y R. Deposition process and properties of electroless Ni-P- Al_2O_3 Composite Coatings on Mag-

nesium Alloy[J]. Nanoscale Research Letters, 2018, 18 (13):69-81.

[2] Gu C, Lian J, He J, et al. High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy [J]. Surface Coating Technology, 2006, 200 (18) : 5413-5418.

[3] Gusieva K, Davies C H J, Scully J R, et al. Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying [J]. International Materials Reviews, 2015, 60(3):169-194.

[4] Mathaudhu S N, Luo A A, Nyberg E A, et al. Essential readings in magnesium technology [M]. Cham: Springer International Publishing, 2014.

[5] Gu C, Lian J, Li G, et al. Electroless Ni-P plating on the AZ91D magnesium alloy [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2005, 25 (15) : 271-284.

[6] 李建中, 邵忠财, 郝建军, 等. "两步"法镁合金化学镀镍的研究 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26 (3):135-143.

Li J Z, Shao Z C, Hao J J, et al. Two-steps electroless nickel plating of magnesium alloys [J]. Journal of North-eastern University (Natural Science Edition), 2005, 26 (3):135-143.

[7] Song G L. Corrosion behavior and prevention strategies for magnesium (Mg) alloys [J]. Corrosion Prevention of Magnesium Alloys, 2013, 16: 3-37.

[8] Shao Z C, Cai Z Q, Hu R, et al. The study of electroless nickel plating directly on magnesium alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 249:42 - 47.

[9] Lun S S, Elsayed A, Ravindran C. Inclusions in magnesium and its alloys: a review [J]. International Materials Reviews, 2013, 58(7):419-436.

[10] Esmaily M, Svensson J E, Fajardo S, et al. Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion [J]. Progress in Materials Science, 2017, 89(12):92-193.

[11] Liu W, Xu D D, Duan X Y, et al. Structure and effects of electroless Ni-Sn-P transition layer during acid electroless plating on magnesium alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 1506-1516.

[12] 陈珏伶. 镁合金镀液腐蚀与镀镍镀锌的工艺研究 [D]. 湖南大学, 2006.

[13] Mordike B, Ebert T. Magnesium: properties-applications-potential [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 302(1): 37-45.

[14] Zhang R, Cai S, Xu G, et al. Crack self-healing of phytic acid conversion coating on AZ31 magnesium alloy by heat treatment and the corrosion resistance [J]. Applied Surface Science, 2014, 313(3):896-904.

[15] Zhang M, Mu S, Guan Q, et al. A high anticorrosive chromium-free conversion coating prepared with an alkaline conversion bath on electroless Ni-P coating [J]. Applied Surface Science, 2015, 349:108-115.