

基底表面质量对 ZK60 镁合金镀镍层性能的影响

郑循威¹, 杨光昱¹, 罗时峰¹, 黄光孙², 田普科², 介万奇¹

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 西安空间无线电技术研究所, 陕西 西安 710000)

摘要: 镁合金表面镀镍被广泛运用于镁合金工件防腐, 而镀层的起泡和脱落严重影响工件的使用寿命。本实验以 ZK60 镁合金为研究对象, 分析了不同工件基底表面质量对镀镍层性能的影响机制。研究表明: 基底表面存在的划痕和点蚀坑会显著降低镀镍层质量, 引起镀层的起泡和脱落。基底表面的划痕会被保留到镀镍层中, 引发镀层变薄, 应力集中等问题, 增加镀层开裂的几率。点蚀坑中的杂质与镁基底有不同的电化学特性, 会导致镀层减薄和结合不牢。因此, 提高镁合金工件基底表面光洁度、清除基底表面点蚀坑是提高镁合金镀镍层性能的必要措施。

关键词: ZK60 镁合金; 镀镍; 划痕; 点蚀坑; 基底

中图法分类号: TG146.22; TQ153.1⁺²

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2161-07

随着中国科学事业的发展, 高水平或超高水平的航空航天活动更加频繁。而航空航天领域关键技术的突破离不开材料的支撑^[1]。镁合金以比强度高、成型性好、阻尼吸震降噪性能优越、电阻屏蔽性能强、机加工性好、易于回收等^[2]特点越来越受到航空航天工业工作者的重视。目前应用较广泛的 Mg-Zn-Zr 系镁合金中, ZK60 合金就是典型代表^[3]。但同时, 镁合金的抗腐蚀能力较差, 容易与环境中的物质发生反应形成疏松多孔的氧化膜(主要成分为 MgO、Mg²⁺, 氧化膜致密度系数在 0.8 左右)^[4], 不能阻止氧化的进行。为提高镁合金的耐腐蚀性能, 目前开发出了包括阳极氧化、化学转化膜、金属镀层、有机涂层覆盖、激光表面处理等^[5-10]防腐蚀处理方法。其中, 表面镀镍不仅可以提高镁合金的耐蚀性和耐磨性, 还可以增加合金的可焊性、导电性和导热性, 成为目前镁合金表面处理最常用的方法之一^[11-13]。

镁合金表面镀镍的研究方兴未艾。Rajan 等^[14]发现, 基材质量对镀镍刚开始时镀层的生长速率有很大的影响。胡文彬等^[15]对化学镀镍前镁基体表面质量对镀层性能的影响进行了研究, 结果表明基材在预处理过程中的腐蚀程度会显著影响镀层的质量。熊俊波等^[16]对化学镀镍方法进行了研究, 表明直接化学镀镍可以得到结合力良好、表面硬度较高的镀层。然而, 目前大多数研究均集中在合金的镀层预处理和镀镍方

法上^[17-20], 工件基底表面质量对镀层性能的影响机制却鲜有报道。对于工业生产中常见的表面形状复杂的镁合金工件, 经常会存在打磨抛光不可及之处, 而这些地方往往是镀层容易出现问题的地方, 因此开展基底表面质量对镁合金镀镍层性能的影响研究具有重要的应用价值。本实验通过 OM、SEM、EDS、XRD 等手段, 结合高/低温循环实验, 研究分析了 ZK60 镁合金工件基底表面质量对镀镍层性能的影响。

1 实验

实验材料选取 ZK60 镁合金挤压板材, 主要成分范围(质量分数): 4.8%≤Zn≤6.2%, Zr≤0.62%^[21]。主要杂质元素: Fe≤0.004%、Si≤0.050%、Cu≤0.025%、Ni≤0.001%, 其它金属杂质元素含量≤0.010%, 余量为 Mg。

选取 ZK60 镁合金挤压板材^[22], 使用冷却液铣削加工方法得到表面平整的 ZK60 实验合金试样。再使用 2000#砂纸精抛, 控制表面粗糙度 R_a 在 0.40 μm 以内^[23]。将完整的加工板材切割成 9 块 30 mm×20 mm×5 mm 的试样, 每 3 块试样为一组, 分别编号为①、②、③。将①组试样置于保护气氛中待用, 将②组试样表面用粗砂纸磨出明显划痕, 将③组试样表面喷洒少量盐雾腐蚀出大小不一的点状腐蚀坑。

随后对 3 组试样在相同工艺下进行化学镀镍。化

收稿日期: 2019-06-15

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1106800); 国家自然科学基金(51420105005, 51771152); 宁夏“十三五”重大科技项目(2018BCE01001)

作者简介: 郑循威, 男, 1994 年生, 硕士, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-81662098, E-mail: zhengxunwei@foxmail.com

学镀镍的工艺流程为：有机溶剂除油→碱洗→酸洗→水洗→活化→水洗→化学镀镍→水洗^[24]。碱洗工艺参数：40 g/L NaOH、20 g/L Na₂CO₃、30 g/L Na₃PO₄、3 mL/L OP-10、60~70 °C、8~10 min。酸洗工艺参数：125 g/L CrO₃、110 mL/L HNO₃(68%)、室温、40~60 s；200 mL/L H₃PO₄(85%)、1 g/L 铜酸钠、40~45 °C、时间≤1 min。活化工艺参数：200 mL/L HF(40%)、室温、5~10 min；80 g/L K₄P₂O₇、35 g/L Na₂CO₃、6 g/L NaF、60~90 °C、5~20 min。化学镀镍溶液的主要组成及工艺条件：10 g/L NiSO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O、23 g/L NaH₂PO₄、pH=6.4、80~82°C、1.5 h。

3 组试样通过镀镍处理，获得厚度在 20 μm 以上的镀 Ni 层。将①、②、③组试样置于保护气氛中，加热至 260 °C 进行去应力去氢处理^[25]。随后分别对 3 组试样进行 25 次高/低温循环试验，试验温度范围为 -25~60 °C。同时，高/低温循环试验还能够定性地反映出镀层结合力的大小。

采用 OLYMPUS PM-G3 光学显微镜和 JSM-5800 扫描电子显微镜观察试样形貌，使用 JSM-5800 扫描电子显微镜自带的能量色散谱仪(EDS)对试样进行微区成分分析，采用 X Pert MPDPRo 型 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行物相分析。

2 结果与讨论

2.1 ①组试样的镀镍层质量分析

①组试样镀镍层的显微组织如图 1 所示。可以看出，试样在经过高/低温循环试验之后，镀镍层形貌仍为典型的胞状结构，镀镍层致密，颗粒大小均匀，没有明显缺陷。图 1d 是图 1c 红框区域的 EDS 分析结果，表明实验镀层只有 Ni 和 P 元素组成。

图 2 为①组试样镀镍层横截面的 SEM 图及 EDS 线扫描结果。从图 2a 中可以看到，基底与镀层之间结合十分完整，镀层平均厚度在 20 μm 以上，并且镀镍层牢牢地附着在基底上。通过对图 2a 中蓝线标示方向进行的 EDS 线扫描(图 2b)可以看到，镀层几乎不含别的杂质。图 3 是①组试样镀镍层的 XRD 分析结果。可以看到，镀镍层在 2θ=45°附近出现了弥散状宽化衍射峰，并且其衍射谱线上没有其它十分尖锐的衍射峰，说明试样镀镍层呈非晶态结构。这种结构的镀层不存在晶界，各向同性，因而不易发生由晶界导致的腐蚀^[26]。

2.2 划痕对②组试样表面镀镍层的影响

图 4 是②组试样表面镀镍层的组织形貌。其中图 4a 和图 4c 分别为镀层脱落和开裂的典型形貌。从图 4b 中可以看到，实验合金表面镀层的脱落和起泡部位均位于划痕附近。

图 5 是②组试样表面镀层的宏观组织形貌。可以观察到镀层表面存在大量粗细不一的划痕。这是由于基底表面存在的划痕导致试样最终表面镀层保留了该形貌，图中的白色圆圈内是起泡组织。

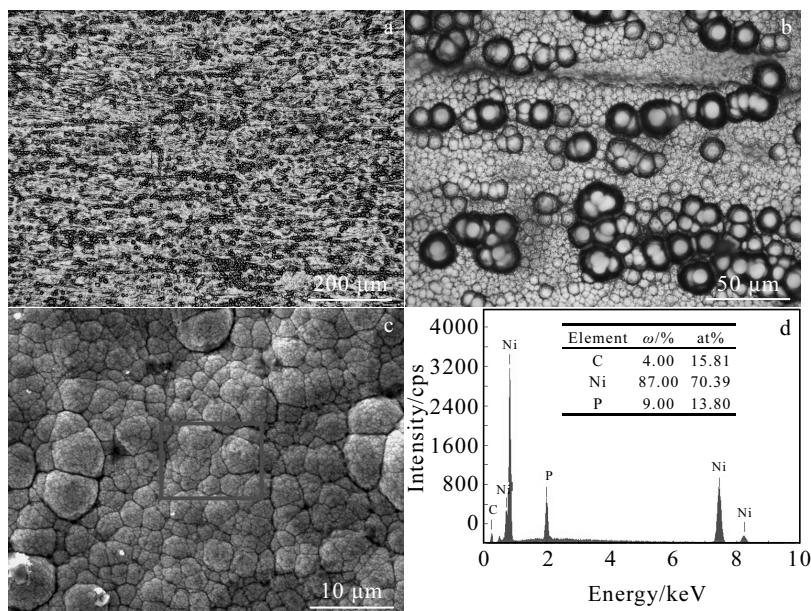


图 1 ①组试样镀镍层 OM、SEM 组织及图 1c 中红框部位的 EDS 分析结果

Fig.1 OM images (a, b) and SEM image (c) of nickel plating of group ①, and EDS results of the area marked by red square in Fig.1c (d)

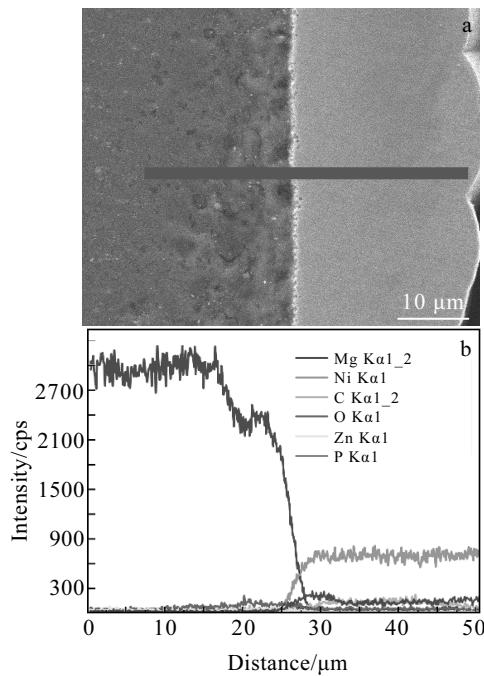


图2 ①组试样镀镍层横截面SEM形貌及沿图2a蓝线标示方向的EDS线扫描

Fig.2 SEM image of cross-section of nickel plating of group ① (a); line scan analysis along the direction of the blue line in Fig.2a (b)

将②组试样中划痕集中的部位, 垂直剖切并进行扫描分析。图6是划痕部位镀层横向剖面的SEM组织和EDS分析结果。由图6a可以观察到, 在划痕部位, 镀层厚度由正常的26.8 μm减薄至23.4 μm。同时, 镀层保持了基底划痕的形貌, 在镀层上仍旧出现了凹槽。由于凹槽部位的应力集中最终导致镀层表面的开裂, 但裂纹扩展并没有完全将镀层撕裂。由图6a中A点的EDS分析结果(图6b)可知, A点部位几乎没有Mg的存在, 由此可以说明出现裂纹的镀层对基底组

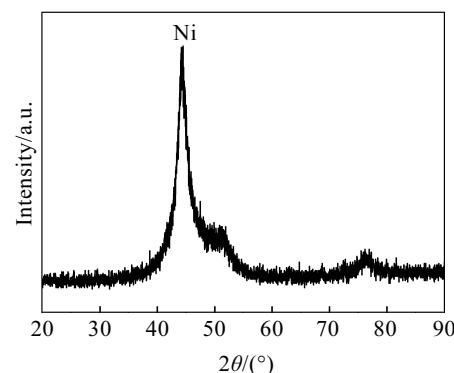


图3 ①组试样表面镀层的XRD图谱

Fig.3 XRD pattern of the surface nickel coating of group ①

织仍有保护作用。

一般认为, 镀层出现裂纹的原因, 很大程度上源自反复多次进行的高/低温(-25~60 °C)试验。在加热时, 由于内/外膨胀不同步, 将会产生压缩热应力, 当压缩热应力大于材料的屈服应力时, 试样表面会产生塑性变形。同理, 在冷却过程中试样表面将产生拉伸应力, 在冷/热循环试验中, 当交变应力超过镀层屈服强度时, 就会引起位错往复滑移并形成损伤累积, 最终在应力集中的V型沟槽底部萌生疲劳热裂纹^[27]。其热应力大小满足如下公式^[28]:

$$\sigma = \eta \alpha \Delta T E \quad (1)$$

其中, σ 为温度梯度引起的热应力, η 为约束系数, α 为线性膨胀系数, ΔT 为温度跨度, E 为弹性模量。

随着高/低温区间(-25~60 °C)循环试验的进行, 裂纹将进一步扩展。在一定范围内, 裂纹长度与热循环次数成线性关系。裂纹亚稳扩展速率受裂纹尖端热应力场强度因子幅 ΔK 的控制, 二者关系满足Paris公式^[29]:

$$da/dN = C(\Delta K)^n = C(Y \Delta \sigma \sqrt{a})^n \quad (2)$$

其中, a 是裂纹长度, N 是循环次数, da/dN 是裂纹亚

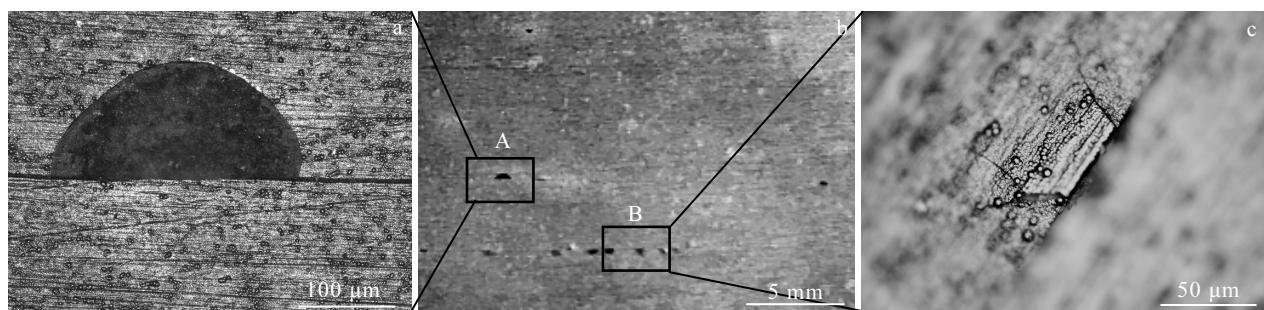


图4 ②组试样镀Ni层的组织形貌

Fig.4 OM image of nickel plating of group ② (b); SEM morphologies of zone A (a) and zone B (c) in Fig.4b

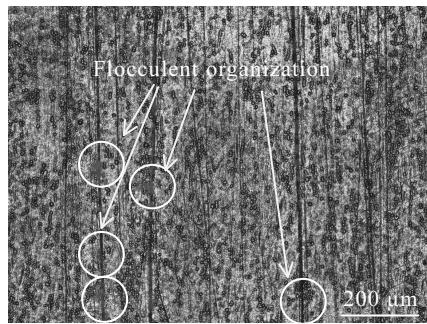


图 5 ②组试样表面镀层的宏观组织形貌

Fig.5 Macroscopic morphology of nickel coating of group ②

稳扩展速率, ΔK 是尖端热应力场强度因子幅, σ 是热应力, C 、 Y 、 n 是相关常数。

综上可知, 裂纹扩展速率跟试验温度范围成正相关, 在温度范围变化较大的环境中, 镀镍层会更快地在应力集中部位开裂, 进而引发基底腐蚀。而随着进一步的腐蚀, 就会出现图 5 中白色圆圈标识的灰白色腐蚀产物。将该灰白色腐蚀部位放大, 可以观察到白色团絮状物质, 如图 7a 所示。从图 7b 中可以看出, 白色团絮状物质结构较为疏松, 呈棉絮状。通过对图 7b 中蓝线表示方向进行的EDS线扫描分析结果(图 7d)可知, 镀层主要含有 Ni、P 等元素, 而团絮状区域主要为 Mg、O、C, 即被氧化的镁基体。

通过对②组试样的分析可知, 尽管镀层可以在一定程度上有效阻止基底的氧化, 但由于基底表面划痕的存在会导致镀镍层出现褶皱, 褶皱底部易于形成应

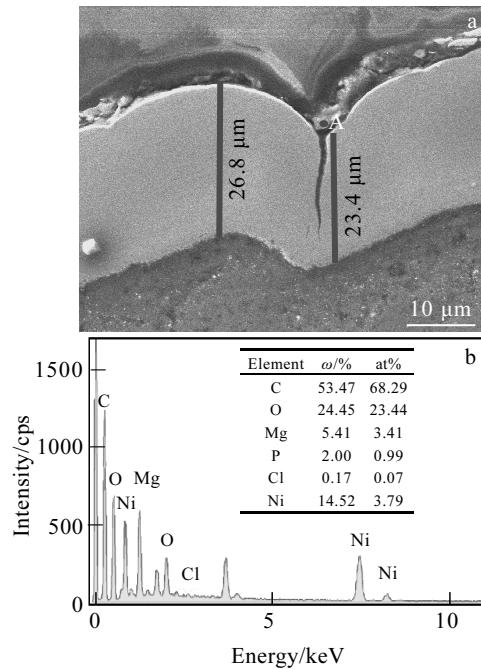


图 6 ②组试样划痕处截面 SEM 形貌与 EDS 分析结果

Fig.6 SEM image of cross-section of nickel coating in the scratch region of group ② (a) and EDS analysis results of point A in Fig.6a (b)

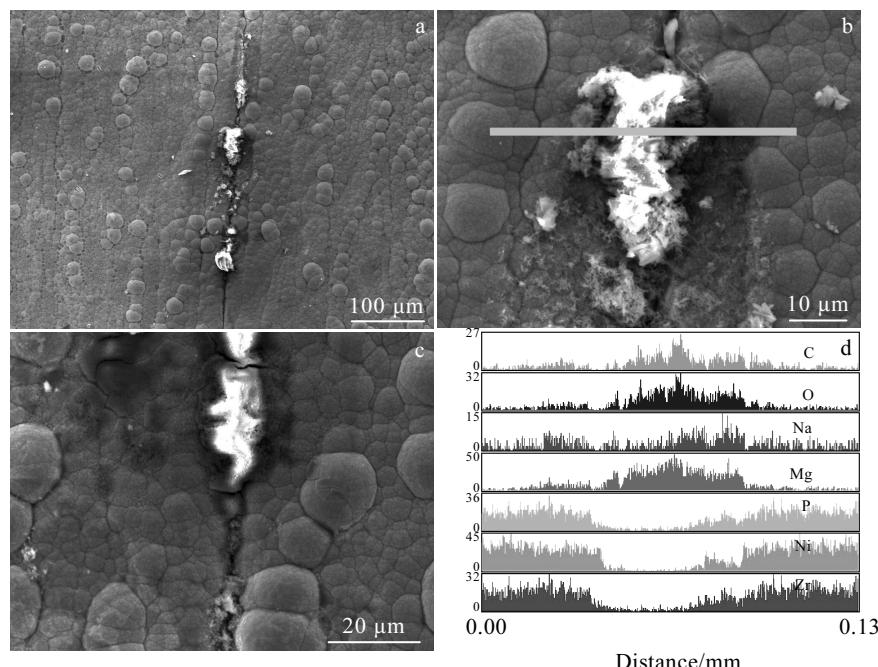


图 7 ②组试样镀 Ni 层表面 SEM 形貌及 EDS 线扫描结果

Fig.7 SEM morphologies (a~c) of nickel plating of group ② and line scan analysis results along the direction of the blue line in Fig.7b (d)

力集中, 而进一步发展就会形成镀层开裂。同时, 镀层裂纹的亚稳扩展速率与试验温度范围成正相关性, 温度范围越大, 裂纹扩展越快。

2.3 点蚀坑对③组试样表面镀镍层的影响

图8是③组镀镍前试样经过盐雾腐蚀后的显微形貌。可以看到, 基底表面存在大量的大小不一的点蚀坑。化学镀镍是一种自催化的化学反应过程, 通过还原剂将主盐 Ni^{2+} 还原为单质形态并沉积到基体表面。而基底表面的杂质与镁基底有不同的电化学特性, 当点蚀坑过大时将导致沉积不均匀^[30]。同时, 点蚀坑的存在

会引起基底与镀层之间结合力不强, 从而容易在这些地方首先出现缺陷, 进而引起镀层的起泡、脱落^[31]。

图9是③组试样表面镀Ni层横截面的SEM组织。可以看到, 图9a中的点蚀坑长度约为60 μm, 深度约为18 μm。图9b为图9a中A点的EDS分析结果, 表明该点蚀坑的主要产物为 MgO 。同时从图9a可以观察到, 在某些部位, 基底与镀层之间已经出现了缝隙, 缝隙的存在将降低镀层与基底的结合力, 在受到外力作用时, 容易使镀层起泡、开裂、剥离^[32], 从而影响工件的服役寿命。

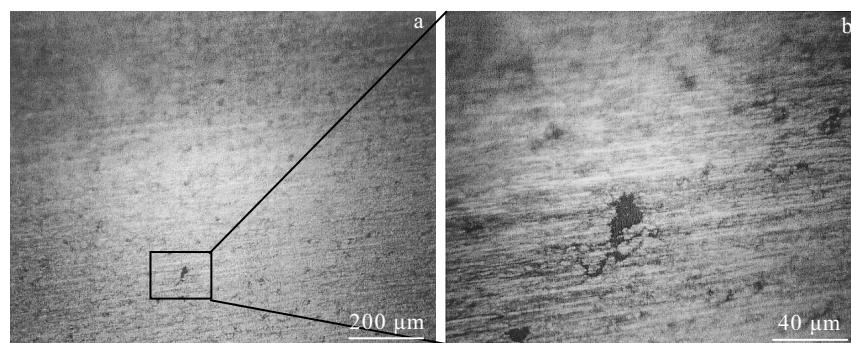


图8 ③组试样镀镍前经过盐雾实验的OM组织

Fig.8 OM images of salt sprayed group ③ before nickel-plating

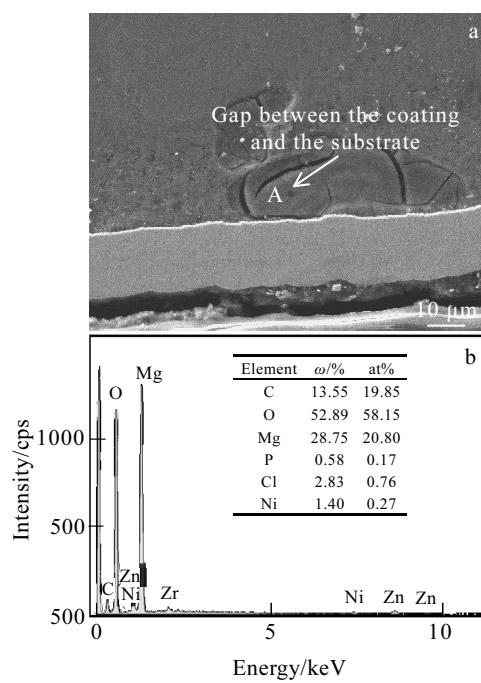


图9 ③组试样表面镀镍层横截面SEM组织及EDS分析结果

Fig.9 SEM image of nickel plating of group ③ (a) and EDS analysis results of point A in Fig 9a (b)

图10为③组试样表面镀Ni层的SEM形貌。可以看到, 镀层表面存在一个宽5 μm, 长15 μm的凹坑。对图10中凹坑部位的A、B、C、D 4个点分别进行EDS分析, 结果见表1。可以发现, 凹坑部位除了含有Ni、P元素外, 还含有少量的Mg、O、Na、Cl等元素。根据文献[33]可知, 当镀层厚度小于15 μm时, 镀层表面会出现微孔, 而这些微孔则是基体腐蚀的直接通道。当时间足够长的时候, 缓慢腐蚀逐渐累积形成更多的 MgO 等氧化产物。同时, 由于 MgO 的结构疏松不致密, 会使得镀层逐渐被顶起, 进而发生镀层开裂、起泡甚至脱落。即使镀层已经覆盖了点蚀坑且厚度超过15 μm, 但由于镀层与基底之间的结合不牢, 容易引起镀层的起泡和脱落。

2.4 不同组试样的表面结合力

目前对于镀层的结合力测试方法常用的有热冲击试验法和热震试验法等定性试验方法^[34], 这里采用的高/低温循环试验属于热冲击试验法。

从高/低温循环试验结果可知, ①组试样的镀层与基体结合良好, 在经过多次高/低温循环试验之后仍然保持完好。②组试样镀层出现了脱落与起泡的现象。出现大面积白色团絮状组织。③组试样的基体腐蚀严

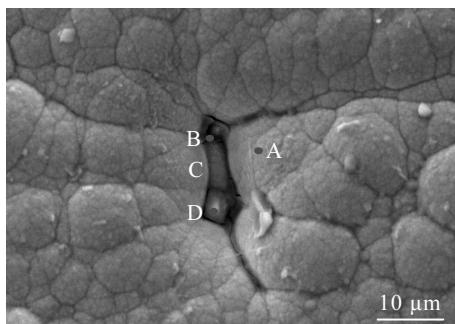


图 10 ③组试样表面镀 Ni 层的 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphology of nickel-plating of group ③

表 1 图 10 中各点的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of each point in Fig.10 (ω/%)

Point	A	B	C	D
Ni	87.23(68.55)	97.24(90.17)	96.95(88.97)	89.71(69.81)
P	7.48(11.14)	0.78(1.38)	0.47(0.82)	0.86(1.28)
C	5.29(20.31)	1.75(7.95)	1.66(7.44)	4.28(16.29)
Mg	-	0.23(0.51)	0.29(0.65)	0.68(1.27)
O	-	-	0.63(2.12)	2.93(8.38)
Na	-	-	-	1.42(2.82)
Cl	-	-	-	0.12(0.15)

Note: The value in parentheses is atomic fractions (at%)

重，但镀层未出现脱落的情况。由此认为，①组试样的镀层结合力最好，③组次之，②组最差，说明基底划痕对镀层结合力的影响最为显著。

3 结 论

1) 基底表面存在的划痕和点蚀坑会显著降低镀镍层质量，引起镀层的起泡和脱落。

2) 镀镍层虽然可以将基底的划痕覆盖，但划痕部位镀层较薄并保留了划痕痕迹，留下与基底同样的褶皱，褶皱底部会形成应力集中，进而导致镀层开裂。并且裂纹的亚稳扩展速率与温度变化区间成正比，因此在温度变化区间大的服役环境下，裂纹形成更快。

3) 由于点蚀坑中的杂质与镁基底有不同的电化学特性，会导致镀层减薄和结合不牢，致使镀层失去对基底的保护作用，从而减少工件的服役寿命。

4) 通过对镀层结合力的试验分析认为，基底划痕对镀层结合力的影响作用最为显著。

5) 提高镁合金工件基底表面光洁度、清除基底表面点蚀坑是提高镁合金镀镍层性能的必要措施。

参考文献 Reference

[1] Tang Jianmao(唐见茂). *Spacecraft Environment Engineering*

- (航天器环境工程)[J], 2013, 30(2): 115
- [2] Mordike B L, Ebert T. *Materials Science and Engineering A* [J], 2001, 302(1): 37
- [3] Watanabe H, Mukai T, Higashi K. *Scripta Materialia*[J], 1999, 40(4): 477
- [4] Chen Zhenhua(陈振华). *Wrought Magnesium(变形镁合金)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [5] Li Xiaofeng(李肖丰), Li Quanan(李全安), Chen Jun(陈君) et al. *Materials Protection(材料保护)*[J], 2009(2): 37
- [6] Koutsomichalis A, Saettas L, Badekas H. *Journal of Materials Science*[J], 1994, 29(24): 6543
- [7] Zhao Dingzhang, Zhang Dingfei, Liu Yuping et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(2): 289
- [8] Senf J, Broszeit E. *Advanced Engineering Materials*[J], 1999, 1(2): 133
- [9] Huo Hongwei, Li Ying, Wang Fuhui. *Corrosion Science*[J], 2004, 46(6): 1467
- [10] Panemangalore D B, Shabadi R, Gupta M et al. *Surfaces and Interfaces*[J], 2019, 14: 72
- [11] Gray J E, Luan B. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 336(1): 88
- [12] Shao Zhongcai, Cai Zhiqiang, Hu Rong et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 249(S-C): 42
- [13] Mazur K, Stefańska A, Hebda M. *Materials Science*[J], 2018, 54(3): 387
- [14] Rajan Ambat, Zhou W. *Surface & Coatings Technology*[J], 2004, 179(2): 124
- [15] Hu Wenbin(胡文彬), Xiang Yanghui(向阳辉), Liu Xinkuan(刘新宽) et al. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection(中国腐蚀与防护学报)*[J], 2001(6): 22
- [16] Xiong Junbo(熊俊波), Zhang Xiuzhi(张秀芝), Xu Gang(许刚). *Surface Technology(表面技术)*[J], 2009(2): 34
- [17] Xu Shiyuan(许诗源), Hao Weihui(郝维慧), Liu Chuming(刘楚明) et al. *Ordnance Material Science and Engineering(兵器材料科学与工程)*[J], 2015(1): 85
- [18] Gao Yanrui(高艳蕊), Liu Chuming(刘楚明), Fu Shengli(傅圣利) et al. *Journal of Central South University, Science and Technology(中南大学学报, 自然科学版)*[J], 2011(5): 1248
- [19] Huo Hongwei(霍宏伟), Li Mingsheng(李明升), Yin Hongsheng(尹红生) et al. *Surface Technology(表面技术)*[J], 2006(5): 40
- [20] Wu Liping, Yang Zhongdong, Qin Gaowu. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 1133
- [21] Ma Yanlong(麻彦龙), Pan Fusheng(潘复生), Zuo Rulin(左汝林). *Journal of Chongqing University(重庆大学学报)*[J],

- 2004(9): 80
- [22] Wang Cong, Luo Tianjiao, Zhou Jixue et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2018, 722: 921
- [23] Lin S S, Zhou K S, Dai M J et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(2): 451
- [24] Zheng Zhen(郑臻), Yu Xinquan(余新泉), Sun Yangshan(孙扬善) et al. *Materials Protection(材料保护)*[J], 2006(8): 22
- [25] Yuan Hongzhi(袁鸿志), Feng Xiaoyu(冯晓宇). *Heat Treatment Technology and Equipment* (热处理技术与装备)[J], 2014(2): 48
- [26] Egami T. *Materials Research Bulletin*[J], 1978, 13(6): 557
- [27] Chen Lina(陈丽娜). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2010
- [28] Zeng Qingmei(曾庆梅), Shu Delin(束德林), Guo Xincheng(郭新成). *Journal of Anhui Institute of Technology(安徽工学院学报)*[J], 1988(2): 63
- [29] Shu Delin(束德林). *Mechanical Properties of Metal(金属力学性能)*[M]. Beijing: China Machine Press, 1997
- [30] Ding Peipei(丁培培). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008
- [31] Ai Yongjun(艾勇军). *Technology Innovation and Application(科技创新与应用)*[J], 2016, 31: 100
- [32] Qin Qixian(覃奇贤), Liu Shulan(刘淑兰). *Plating & Finishing(电镀与精饰)*[J], 2010, 32(1): 34
- [33] Cao Borui(曹博蕊). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2006
- [34] Liu Xiangmei, Yang Qiuyue, Li Zhaoyang et al. *Applied Surface Science*[J], 2018, 434: 1101

Effect of Substrate Surface Quality on Property of Nickel Plating of ZK60 Magnesium Alloy

Zheng Xunwei¹, Yang Guangyu¹, Luo Shifeng¹, Huang Guangsun², Tian Puke², Jie Wanqi¹

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Xi'an Institute of Space Radio Technology, Xi'an 710000, China)

Abstract: Nickel plating on the surface of magnesium alloy is widely used in the anti-corrosion of magnesium alloy workpiece, but blistering and peeling from nickel plating will seriously affect service life of the workpiece. In this paper, effects of the substrate surfaces quality on properties of nickel plating of ZK60 magnesium alloy were studied. The results show that the surface scratch and corrosive pitting significantly reduce the coating quality and cause blistering and peeling from nickel plating. The surface scratch of the substrate will retain in the nickel plating layer, which makes the coating thinner, and causes stress concentration in the coating, and increases the probability of coating cracking. Differences in electrochemical properties between impurities in pitting pits and magnesium substrate lead to thinning of the coating and weaken the adhesion of the coating. Therefore, good substrate surface finish and removal corrosive pitting of substrate surface are the guarantee for improving quality of nickel plating of magnesium alloy workpiece.

Key words: ZK60 magnesium alloy; nickel plating; scratch; corrosive pitting; substrate

Corresponding author: Yang Guangyu, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-81662098, E-mail: ygy@nwpu.edu.cn