

航天器用镁合金高耐蚀化学镀镍层制备工艺研究

李家峰 白晶莹 冯立文 陈姚雪征 白云坤

(中国空间技术研究院北京卫星制造厂有限公司,北京,100194)

摘要:针对镁合金材料耐蚀性差,同时结合航天器电子结构产品对高导电的技术要求,采用碱性镀镍和酸性镀镍相结合的工艺方法,在 AZ40M 镁合金表面制备具有高耐蚀特性的 Ni-P 合金镀层。分别采用扫描电镜(Scanning electronic microscope, SEM)、能量色散谱(Energy dispersive spectroscopy, EDS)、X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)对镀层的微观形貌及相组成进行表征分析;采用动电位极化曲线及中性盐雾实验对镀层防腐性能进行评价。实验结果表明:采用该工艺制备的 Ni-P 合金镀层为明显的非晶态结构,含磷量约为 8%,属中磷镀层;当酸性镀镍时间达到 60 min 以上时,镀层自腐蚀电位在 -0.55 V 以上,中性盐雾实验 48 h 表面腐蚀,说明该镀层致密性好,具有优异的耐蚀性能,保证航天器镁合金电子结构产品在地面贮存、实验及空间应用的可靠性。

关键词:镁合金;化学镀镍;高耐蚀;微观形貌;自腐蚀电位

中图分类号: TGA153 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2018)S2-0039-04

High-Corrosion Resistance Electroless Ni-P Coating on Spacecraft Magnesium Alloys

LI Jiafeng, BAI Jingying, FENG Li, WEN Chen, YAO Xuezheng, BAI Yunkun

(Beijing Spacecraft, China Academy of Space Technology, Beijing, 100194, China)

Abstract: The process method of alkaline and acidic nickel plating combination is studied on AZ40M magnesium alloy. The high-corrosion resistance Ni-P coating is prepared to meet the corrosion and conductive technology requirements of spacecraft magnesium alloy electronic structure products. The properties of the Ni-P plating are studied by scanning electronic microscope(SEM) and its energy dispersive spectroscopy(EDS), X-ray diffraction (XRD), electrochemical polarization curves and neutral salt spray experiment. The result shows that the plating is amorphous structure and the phosphorus content is about 8%. The self-corrosion potential of magnesium alloys reached -0.55 V above and the corrosion current density declined obviously, and it is not eroded by neutral salt spray experiment for 48 h, when the electroless nickel time is more than 60 min, which indicates that the plating is dense and has excellent corrosion resistance to ensure the reliability of spacecraft electronic structure products on the ground storage, experiment and space application.

Key words: magnesium alloy; electroless nickel; high-corrosion resistance; micro-topography; self-corrosion potential

镁合金材料具有密度低(约为 1.78 g/cm³)、比强度和比刚度高、阻尼减振性和电磁屏蔽性好等特点,是宇航型号实现结构轻量化的理想材料^[1-2]。

然而,镁合金材料化学性质活泼,在潮湿环境条件下存在腐蚀风险。因此,镁合金材料应用必须进行表面防护处理,以提高环境适应能力。镁合金材料

收稿日期:2018-03-23;修订日期:2018-05-30

通信作者:李家峰,男,高级工程师,E-mail:nationalcn@163.com。

引用格式:李家峰,白晶莹,冯立,等.航天器用镁合金高耐蚀化学镀镍层制备工艺研究[J].南京航空航天大学学报,2018,50(S2):39-42. LI Jiafeng, BAI Jingying, FENG Li, et al. High-corrosion resistance electroless Ni-P coating on spacecraft magnesium alloys[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2018, 50(S2): 39-42.

表面防护技术包括化学转化、阳极氧化、化学镀、有机涂层等^[3-6]。镁合金化学镀能够在表面制备一层均匀性且具有优异导电性的金属镀覆层,促进了镁合金材料在电子结构产品中应用,尤其是镁合金化学镀镍技术应用研究最为广泛,目前已经应用在航空航天镁合金电子结构产品中^[7-8]。

镁合金化学镀镍技术主要有浸锌化学镀镍、直接化学镀镍和化学转化膜镀层等方法,其中镁合金直接化学镀镍工艺方法简单,易实现工程化应用,已成为研究热点^[9-11]。Li等^[12]采用硫酸镍作为主盐,经HF活化后直接进行化学镀镍处理,研究了 Na_2CO_3 在化学镀镍过程中的作用,并对镀层生长的机理进行研究;Yan等^[13]采用碱性化学镀镍和酸性化学镀镍相结合的方式在AZ91D镁合金表面制备化学镀镍层,镀层性能与碱性镀镍层密切相关,碱性化学镀镍层表面存在裂纹等缺陷,酸性镀镍过程中易出现腐蚀,因此碱性镀镍时间应在40 min以上。

本文采用碱性化学镀镍和酸性化学镀镍相结合的方式在AZ40M镁合金表面制备化学镀镍层,其中制备碱性化学镀镍层致密性好,与基体具有良好的结合强度。该结果一方面能够为后续酸性镀镍提供催化活性点,另一方面进一步降低了镀层孔隙率,对镁合金基体具有优异的防护性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与工艺

实验选用的镁合金材料牌号为AZ40M,其中化学组分质量分数为Al(3.0%~4.0%),Zn(0.20%~0.80%),Mn(0.15%~0.50%),余量为Mg。以40 mm×40 mm×3 mm样件作为实验对象,并采用2000目金相砂纸对样件表面进行打磨。镁合金化学镀镍工艺流程为碱蚀→酸洗→活化→碱性镀镍→酸性镀镍→热处理,各步间水洗。

1.2 镀层表征及性能测试

镁合金化学镀镍层的沉积速率采用增重法进行测量,依据式(1)进行计算

$$\nu = \Delta m \times 10^4 / (\rho \times S \times t) \quad (1)$$

式中: Δm 为化学镀镍前和化学镀镍后的质量差,g; ρ 为镍-磷合金密度,镀层含磷量约为8%(质量分数),镀层密度取8.1 g/cm³;S为试样表面积,cm²;t为镀镍施镀时间,min。

采用ZEISS SUPER 55VP型扫描电子显微镜(Scanning electronic microscope, SEM)观察化学镀镍层微观形貌,并采用INCA能谱仪半定量分析镀层元素含量。采用DMAX-3B型X-射线衍射仪对化学镀镍层的晶体特征进行分析,其测试条件为加速

电压40 kV,电流200 mA,扫描速度为10°/min。

采用CHI660电化学工作站,在三电极体系中测量镀层动电位极化曲线,其中参比电极为饱和甘汞电极(Scanning electronic microscope, SCE),辅助电极为铂片;动电位极化曲线测试扫描速度为5 mV/min,扫描电位范围为-0.5~0.5 V,测试介质0.1 mol/L NaCl溶液。采用中性盐雾实验对样件耐蚀性能进行评价,测试介质为质量分数5%的NaCl溶液。

2 结果与讨论

2.1 化学镀镍速率

碱性化学镀镍和酸性化学镀镍速率变化如图1所示。

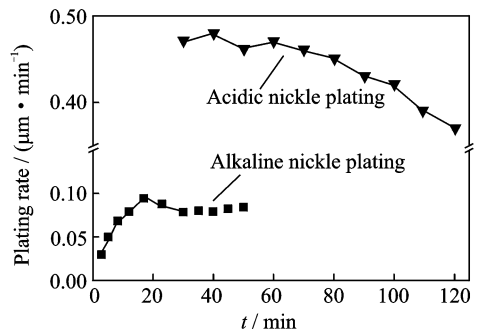


图1 化学镀镍速率

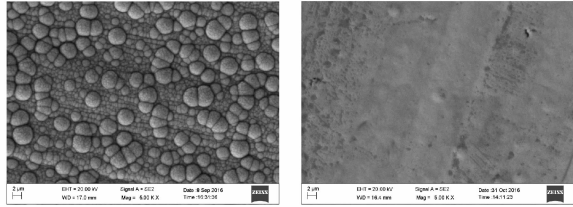
Fig. 1 Deposition rate of electroless nickel plating

碱性化学镀镍速率呈现先上升、后下降、最终趋于平稳的趋势,这主要是由于化学镀镍初期,溶液中 Ni^{2+} 与基体Mg发生置换反应形成了Ni原子,为溶液自催化反应提供了活性位点;化学镀镍初期,活性位点数量增加,且初始形成的镀层较为疏松,颗粒度小,比表面积大,活性较高,促进了溶液自催化反应,镀镍速率呈现明显上升趋势;随着溶液自催化反应的进行,镀层的致密性增加,镀镍速率逐渐下降,当镀镍时间达到30 min时,镀层结构及致密性无明显变化,镀速趋于平稳。酸性化学镀镍层在碱性化学镀镍层上生长,镀镍速率呈现下降趋势,这主要是由于碱性化学镀镍层结构稳定,相对于碱性镀镍初期表面活性较低,随着酸性化学镀镍层致密性逐渐增加,表面活性逐渐降低所致。

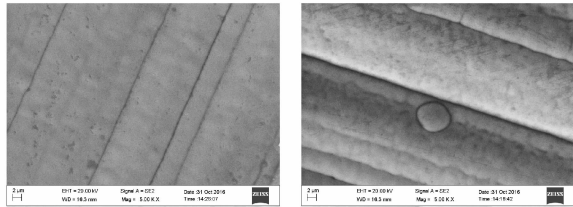
2.2 微观形貌

化学镀镍层微观形貌如图2所示。碱性化学镀镍表面为明显的胞状结构,平均尺寸约为1 μm。通过能量色散谱(Energy dispersive spectroscopy, EDS)分析,镀层中磷含量质量分数约为5%,为低磷镀层。而酸性化学镀镍层表面平整,镀层表面胞状结构轮廓不明显,镀层磷含量质量分数约为8%,为中磷镀层。碱性化学镀镍层胞状结构尺寸

均匀,为酸性化学镀镍提供活性位点,促进酸镍镀层的快速生长,迅速覆盖碱性镀层。化学镀镍溶液组分、pH 值等条件上的不同,导致镀层含磷量不同,从而引起镀层结构上的差异。而不同化学镀镍层结构之间易形成错层结构,可以进一步降低镀层的孔隙率。从酸性镀镍层微观形貌可以看出,镀层致密,无明显孔隙,说明镀层具有良好的耐蚀性能。



(a) Alkaline nickel plating(30 min) (b) Acidic nickel plating(20 min)



(c) Acidic nickel plating(40 min) (d) Acidic nickel plating(60 min)

图 2 化学镀镍层微观形貌

Fig. 2 Micro-topography of electroless nickel plating

2.3 相组成表征

化学镀镍层 X-射线衍射图谱如图 3 所示。碱性化学镀镍层在 35° 附近有强的晶体结构特征峰;而随着酸性镀镍时间的增加,峰强度逐渐减弱,当酸性镀镍 30 min 时,峰强度下降显著,而在 45° 附近的“馒头峰”逐渐变宽,说明酸性镀镍层随着镀镍时间的增加,镀层逐渐趋向于非晶态结构。化学镀 Ni-P 合金的结构变化,取决于 P 的含量,磷原子进入到 Ni 的面心立方结构中,导致晶格出现变化^[14]。一般化学镀镍层分为低磷镍(质量分数为 1%~5%),中磷镍(质量分数为 5%~8%),高磷镍(质量分数为 9%以上)。低磷镍为晶体结构,中间夹杂有少量微晶结构;中磷镍为非晶和微晶混合结构;高磷镍为非晶态结构,所以碱性化学镀镍层表现为晶体结构特征;酸性镀镍初始阶段,镀层较薄,尚未完全覆盖碱性镀镍层,因此表现为碱性镀镍层的晶体结构;随着碱性镀镍层逐渐被酸性镀镍层所覆盖,晶体结构峰强度逐渐减弱,镀层趋向为非晶态特征。镀层相组成的差异与微观结构上的差异相一致。

2.4 耐蚀性表征

镁合金化学镀镍层表面受基体缺陷或析氢反应影响,镀层表面存在闭合或开放孔隙^[15]。镁合金镀镍样件在中性盐雾实验过程中,盐雾中的 Cl^-

透过开放孔隙直接与镁合金基体接触发生原电池反应,导致基体腐蚀。镁合金化学镀镍样件经 48 h 盐雾实验后外观状态如图 4 所示。碱性化学镀镍层表面腐蚀严重,酸性化学镀镍 60 min 以上时,镀层表面无明显腐蚀。

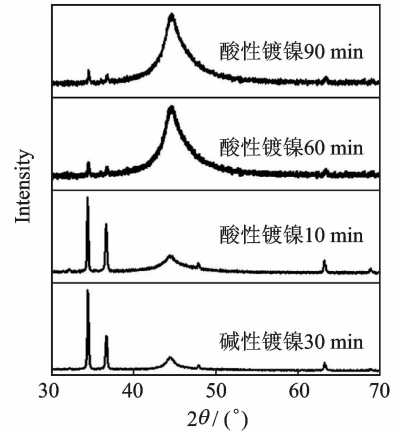
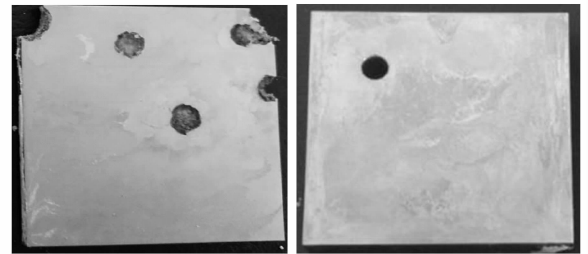
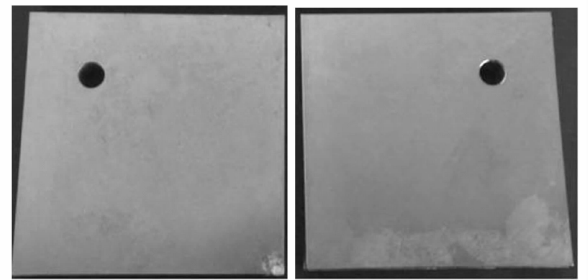


图 3 X-射线图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern



(a) Alkaline nickel plating(30 min) (b) Acidic nickel plating(60 min)



(c) Acidic nickel plating(90 min) (d) Acidic nickel plating(120 min)

图 4 中性盐雾试验后镀层外观

Fig. 4 The coating appearance after neutral salt spray experiment

化学镀镍层动电位极化曲线如图 5 所示。碱性镀镍 30 min,酸性镀镍 60, 90 和 120 min 镀层自腐蚀电位分别为 -1.2 , -0.52 , -0.5 和 -0.48 V。通过线性极化区拟合,镀层自腐蚀电流分别为 6.32×10^{-4} , 4.36×10^{-5} , 2.74×10^{-5} 和 1.15×10^{-5} A/cm²。随着酸性化学镀镍时间增加,镀层自腐蚀电位呈现上升、自腐蚀电流逐渐下降趋势。电化学实验结果与中性盐雾实验结果一

致,酸性镀镍后,镀层表面孔隙率明显降低,具有优异的耐蚀性能。

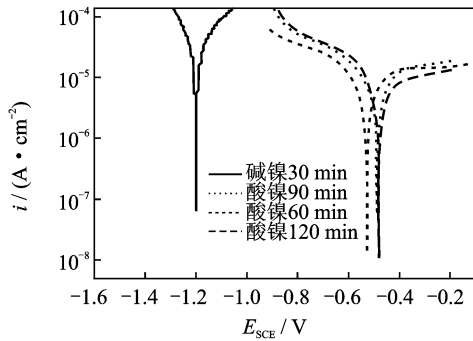


图5 化学镀镍层动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of electroless nickel coating

3 结 论

(1)采用碱性镀镍和酸性镀镍相结合的方式进行化学镀镍,镀层致密、均匀,无明显孔隙;酸性镀镍层含磷量质量分数约为8%,属中磷镀层。

(2)碱性镀镍层由于含磷量较低,呈现明显的晶态结构;酸性镀镍层含磷量较高,趋向于非晶态结构。

(3)酸性镀镍后,镀层具有优异的耐蚀性能,自腐蚀电位约为-0.48 V,当镀镍时间达到60 min以上时,经48 h中性盐雾实验,镀层无腐蚀。

参考文献:

- [1] 黄伯云. 我国有色金属材料现状与发展战略[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1):122-127.
HUANG Baiyun. Status and developing strategy for China's nonferrous metal materials industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1):122-127.
- [2] 师昌绪,李恒德,王淀佐,等. 加速我国镁工业发展的建议[J]. 材料导报, 2001, 15(4):5-6.
SHI Changxue, LI Hengde, WANG Dianzuo, et al. A proposal on accelerating development of metallic magnesium industry in China[J]. Materials Review, 2001, 15(4):5-6.
- [3] LEE Y L, CHU Y R, LI W C, et al. Effect of permanganate concentration on the formation and properties of phosphate/permanganate conversion coating on AZ31 magnesium alloy[J]. Corrosion Science, 2013, 70:74-81.
- [4] 白晶莹,李思振,郑大江,等. 黑色微弧氧化膜的制备及其表征[J]. 物理化学学报, 2016, 32(9): 2271-2279.

- BAI Jingying, LI Sizhen, ZHENG Dajiang, et al. Preparation and characterization of black micro-arc oxidation films[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2016, 32(9):2271-2279.
- [5] SHAO Z C, CAI Z Q, HU R, et al. The study of electroless nickel plating directly on magnesium alloy[J]. Surface and Coating Technology, 2014, 249:42-47.
- [6] SCHARNAGL N, BLAWERT C, DIETZEL W. Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by coating with polyetherimides(PEI)[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(10/11):1423-1428.
- [7] GRAY J E, LUAN B. Protective coatings on magnesium and its alloy—A critical review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 3369(1/2):88-113.
- [8] 杨潇薇,安茂忠,杨培霞,等. 镁合金化学镀镍研究进展[J]. 电镀与环保, 2010, 30(5):4-7.
YANG Xiaowei, AN Maozhong, YANG Peixia, et al. Development of electroless nickel plating on magnesium alloys[J]. Electroplating & Pollution Control, 2010, 30(5):4-7.
- [9] ZHANG Z P, YU G, OUYANG Y J, et al. Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on magnesium alloy AZ91D[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(17):7773-7779.
- [10] HUO H W, LI Y, WANG F H. Corrosion of AZ91D magnesium alloy with a chemical conversion coating and electroless nickel layer[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6):1467-1477.
- [11] LEI X P, YU G, GAO X L, et al. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni-P plating on magnesium alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(16):4058-4063.
- [12] LI J Z, SHAO Z C, ZHANG X, et al. The electroless nickel-plating on magnesium alloy using NiSO₄ · 6H₂O as the main salt[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(9):3010-3015.
- [13] YAN D L, YU G, HU B N, et al. An innovative procedure of electroless nickel plating in fluoride-free bath used for AZ91D magnesium alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 653:271-278.
- [14] KEONG K G, SHA W, MALINOV S. Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 334(1/2):192-199.
- [15] LI J Z, TIAN Y W, HUANG Z Q, et al. Studies of the porosity in electroless nickel deposits on magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(8): 2839-2846.

(编辑:胥橙庭)