

镁锂合金表面镍磷合金化处理的研究

高福麒¹, 高斌², 高翔¹

(1. 重庆丰泰表面技术研究所, 重庆 400039; 2. 重庆镁泰金属表面处理有限公司, 重庆 400039)

[摘要] 超轻型镁锂合金是航天、航空的优质轻型材料,但其性质极其活泼、耐腐蚀性能很差,是制约其推广应用的关键问题,且难于进行表面防腐处理。介绍用 ML-20701 型镁锂合金表面镍磷合金化粉水溶液,在 70~75℃ 条件下,对表面活化的镁锂合金进行浸泡,在镁锂合金表面沉积耐腐蚀合金膜层,从而提高其防腐性能。这也可作为电镀、电泳的预处理工艺,为镁锂合金采用电镀、电泳涂装进行表面防护装饰,提供了有效解决途径。

[关键词] 镁锂合金;镍磷合金化粉;镁合金

[中图分类号] TQ153.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0059-02

Ni-P Alloying Treatment of Mg-Li Alloy Surface

GAO Fu-qi¹, GAO Bin², GAO Xiang³

(1. Fengtai Surface Technology Institute, Chongqing 400039, China; 2. Meitai Surface Treatment of Metal Co. Ltd., Chongqing 400039, China)

[Abstract] Mg-Li Alloy is excellent light material for the aerospace field. It has active property and bad corrosion resistance. So this is a large problem that it limits the popularize of itself, and difficult to surfacing anti-corrosion treatment. The Mid-Ni-P alloy and the treatment technique were introduced. A good elective method for treating the surface anticorrosion of Mg-Li alloy was provided.

[Key words] Mg-Li alloy; Ni-P Alloying power; Mg Alloy

0 引言

镁合金被誉为 21 世纪的绿色金属工程材料,地球上资源丰富,取之不尽,用之不竭,是人类社会持续发展的可靠保证。镁合金作为轻金属结构材料,因其密度小、比强度和比刚度、阻尼减振降噪能力强、屏蔽电磁辐射好、易于加工和回收利用的优点,受到广泛开发应用。锂是世界上已知的最轻金属,其密度只有 0.534g/cm³,不能作为结构材料使用,但它可与镁组成镁锂合金,是世界上最轻的金属结构材料,具有一般镁合金良好的物理机械性能,特别是它能常温成形,有更好的加工性能,是航天、航空等军械装备轻型构件和便携式高科技产品的优秀材料,受到广泛重视和采用。但镁锂合金是最活泼的金属,最易与环境中的氧气、水等腐蚀介质反应而被腐蚀,比一般镁合金更难于进行表面防腐处理。本文针对镁锂合金的特点,采用中性镍磷合金化处理技术,对其表面进行处理,得到了优良的防腐合金膜层,为解决镁锂合金的表面防护提供了有效途径。

1 镁锂合金表面防腐处理的特性

1.1 镁锂合金的组织结构

Mg-Li 合金称为超轻镁合金,属于共晶体系,由 $\alpha + \beta$ 两相

组成,分别是以 Mg 和 Li 为基的固溶体。 α 相 MgLi 固溶体, Li 的最大溶解度在 5.5%,呈密排六方晶格结构。 β 相 MgLi 固溶体为体心立方结构,其塑性高,具有优良的常温变形加工性能^[1]。工业用镁锂合金分为 3 类: α 型(含锂 4.5%~6%)、 $\alpha + \beta$ 型(含锂 7%~10%)和 β 型(含锂 10%~11%)。镁锂合金的密度为 1.35~1.65g/cm³,比一般镁合金小 15%~25%,比铝合金小 50%^[2]。

1.2 镁锂合金的电化学性质

镁的标准电位为 -2.38V,而锂的标准电位为 -3.02V,两者相差较大,易形成微电池,产生电化学腐蚀,特别是锂的电位是所有金属中最低的,极其活泼,易和腐蚀介质反应而遭受腐蚀。锂易与空气中氧、氢、氮气、二氧化碳和水进行反应,镁锂合金的电极电位为 -1.625V,镁铝合金的电极电位为 -1.20V,所以镁锂合金的抗腐蚀性能低于一般常用镁合金,这也是制约其推广应用的原因之一^[3]。

镁锂合金和常用的镁铝锌合金不同。镁铝合金形成微电池时, α 相固溶体电位较低,成为阳极,易受腐蚀; β 相 Al₁₂Mg₁₇ 的电位较高,成阴极。而对于镁锂合金,其 α 相电位较高,形成微电池时为阴极; β 相 Mg₂Li₂ 则电位较低,成为阳极,因此极易在 β 相形成局部腐蚀。由于镁锂合金在所有镁合金中,其电极电位最低,不进行表面良好的封闭防腐处理,则很难在大气环境中使用,只有通过表面处理,形成保护膜层,隔绝氧气和水份等腐蚀介质对镁锂合金的作用,才能使这种优良的超轻合金具有应用价值。图 1 是镁锂合金板材表面经过覆盖有机膜层,因有机

[收稿日期] 2007-07-25

[作者简介] 高福麒(1936-),男,重庆人,高级工程师,主要从事金属表面防护技术的研究。

膜隔绝氧气和防水渗透性能较差,合金板在大气中存放后表面被腐蚀变黑的状况。

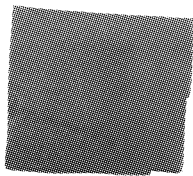


图1 镁锂合金表面覆盖有机膜后大气中存放变黑试板

Figure 1 Black sample which is covered by organic film on Mg-Li alloy in air

2 镁锂合金的应用

镁锂合金也叫航天航空变形镁合金,系超轻型合金,常温条件下具有优良的机械力学性能,可以用来生产板材、棒材、型材和锻件,主要用于航天、航空、军工领域的导弹、火箭、宇宙飞船的辅助结构材料,可以减轻产品重量、节省能源、提高战斗性能。同时,其易常温成形的特点,也是便携式产品,如手提电脑、手机、数码相机、摄像机等高科技产品的优良结构材料。但由镁锂合金制成的产品,耐腐蚀性能极差,制约了它的使用,只有经过有效的表面防腐处理,才能推广应用。

3 镁锂合金表面处理方法

镁锂合金电极电位最低,决定了它的表面保护层只能是阴极保护层,无论是有机涂层或金属镀层,均要求对其表面进行严密的覆盖,才能对其进行有效保护。有机涂膜易被氧气和水蒸气渗透,在航天航空条件下,紫外线强度大,有机涂层也易遭受破坏,失去其防护功能。而无针孔的金属镀层,能有效隔绝氧气、水等腐蚀介质对基体的作用。所以,镁锂合金表面防护层,应首选金属镀层。

3.1 镁锂合金的金属镀层

电镀是得到金属镀层的常规方法。镁合金性质活泼,表面极易形成自然氧化膜层,影响镀层的附着力。同时,镁合金进入各种金属电镀液时,极易和各种金属离子置换,生成疏松的置换膜,也易遭受镀液中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子的腐蚀^[4-5]。所以镁合金,特别是镁锂合金难以用常规电镀和化学镀的方法得到金属镀层^[6]。我们针对镁锂合金的特点,结合镍的优良防腐性能,研究开发出镁锂合金表面用 ML-20701 型镍磷合金化粉及中性液相催化沉积技术,可在其表面形成防腐金属镀层,提高了镁锂合金的耐腐蚀性能。

3.2 ML-20701 型镍磷合金化粉的组成

主要含有 30%~40% 镍金属盐、20%~30% 次磷酸盐,其余为络合剂、缓冲剂等。其中,镍金属盐为合金膜层提供金属镍;次磷酸盐提供合金膜层的磷原子,同时将镍金属盐中镍离子还原为金属镍^[7]。

3.3 中性镍磷合金化处理方法

1) 试件打磨 采用 LA91 型镁锂合金板,用砂纸打磨,除去表面黑色氧化层。

2) 超声清洗 采用含 5% FG-01 型镁合金超声清洗剂的水溶液。

3) 除油 采用含 5% FG-02 型镁合金除油粉的水溶液。

4) 水洗

5) 酸洗 采用 FG-031 型镁合金酸洗剂。

6) 水洗

7) 弱腐蚀活化 采用 FG-04 型镁合金弱腐蚀剂。

8) 活化 采用 FG-041 型镁合金通电话活化剂,在工件表面形成活性催化反应中心。

9) 合金化处理 在工作槽中加入一定量纯净水,将 ML-20701 型镍磷合金化粉(质量分数为 7%)溶于水成为水溶液,加入 ML-1 型稳定剂 1 mL/L,用氨水将槽液调整到中性 $\text{pH} = 7 \pm 2$ 。工艺条件:镍离子含量 5~6 g/L,温度 70~75℃。将活化后的工件放入工作槽中,装载量 1~1.5 dm²/L。沉积速度 12~18 μm/h。

4 合金化膜层的性能

图 2 是镁锂合金经过中性镍磷合金化处理后的照片。

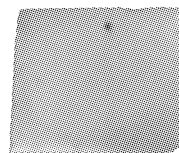


图2 镁锂合金表面中性镍磷合金化处理后试板

Figure 2 Sample of Mg-Li alloy after surface mid-Ni-P alloy

1) 外观为半光亮金属膜。

2) 表面硬度 HV450。

3) 具有优良的防腐蚀性能。从表 1 可以看出镁锂合金表面经过镍磷合金化处理后,进入电镀槽液不腐蚀,可进行 Cu-Ni-Cr 装饰电镀;若镍磷合金化后进行电镀锌,而在 3.5% NaCl 溶液中,镀锌层的腐蚀电位为 -1.05V,镍磷合金化层的腐蚀电位为 -0.375V,则镀锌层对镍磷合金化层形成阳极保护,从而达到对基体镁锂合金的保护。

表 1 镁锂合金表面镍磷合金化前后耐蚀性能

Table 1 Corrosion resistance of Mg-Li alloy before and after Ni-P alloying

序号	腐蚀介质	未处理基体 耐腐蚀性能	基体表面合金 化后耐腐蚀性能
1	蒸馏水	1~2min 微腐蚀冒泡	不腐蚀
2	5% NaCl 水溶液	2s 微腐蚀冒泡	6min 微腐蚀冒泡
3	酸性硫酸铜 镀铜电镀液	立即强烈腐蚀	5min 未腐蚀
4	酸性氯化钾 镀锌电镀液	2s 开始腐蚀	5min 未腐蚀
5	3% 盐酸	立即强烈腐蚀	5min 微腐蚀冒泡
6	3% 硫酸	立即强烈腐蚀	5min 微腐蚀冒泡

(下转第 80 页)

- 工艺, 1999, 25(3):32-34
- [6] 胡正前, 张文华. 稀土对复合表面处理 H13 钢耐磨性和高温抗氧化性的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3):280-283
- [7] 刘志兰, 王耀宇, 李升, 等. 4Cr5MoSiV1 钢模具离子硫碳氮氧硼五元共渗工艺[J]. 金属热处理, 1997, 22(8):35
- [8] 揭晓华, 董小红, 黄拿灿, 等. H13 钢碳、氮、氧、硫、硼五元共渗层的性能研究[J]. 金属热处理, 2002, 27(7):21-23
- [9] Oliveira C K N, Muñoz Riofano R M, Casteletti L C. Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16/17):5140-5144
- [10] 李志良, 林文廉. (Si, N) 离子注入 H13 钢注入层微观结构和摩擦学性能研究[J]. 真空电子技术, 1997, 38(5):16-20
- [11] 李永良, 李维超, 周固, 等. C + Ti 双离子注入 H13 钢抗腐蚀结构的分析[J]. 核技术, 2001, 24(1):33-38
- [12] 沈丽如, 铁军, 董玉英, 等. 铝型材挤压模具离子注入表面强化[J]. 真空, 2002, 22(3):37-40
- [13] Yang Jianhua, Zhang Tonghe. Tribological properties changes of H13 steel induced by MEVVA Ta ion implantation [J]. Applied Surface Science, 2004, 229(1-4):249-253
- [14] Nuşen Saklakoglu. Characterization of surface mechanical properties of H13 steel implanted by plasma immersion ion implantation [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189(1-3):367-373
- [15] Ueda M, Leandro C, Reuther H, et al. Plasma immersion ion implantation of nitrogen into H13 steel under moderate temperatures [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, 240(1/2):204-207
- [16] Da Silva L L G, Ueda M, Nakazato R Z. Enhanced corrosion resistance of AISI H13 steel treated by nitrogen plasma immersion ion implantation [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(19/20):8291-8294
- [17] Rodríguez-Baracaldo R, Benito J A, Puchi-Cabrera E S, et al. High temperature wear resistance of (TiAl)N PVD coating on untreated and gas nitrided AISI H13 steel with different heat treatments [J]. Wear, 2007, 262(3/4):380-389
- [18] Sang Yul Lee. Mechanical properties of TiN_x/Cr_{1-x}N thin films on plasma nitriding-assisted AISI H13 steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193(1-3):55-59
- [19] 楼芬丽, 张开, 章建华. H13 表面处理技术[J]. 金属热处理, 2002, 27(6):28-30
- [20] 肖爱红, 邱长军, 李学兵. 激光表面改性技术及其应用综述[J]. 机械制造, 2006, 44(3):59-61
- [21] 张春华, 李春彦, 张松, 等. H13 模具钢激光熔凝层的组织及性能[J]. 金属学报, 2004, 29(10):14-17
- [22] Jiang W P, Mollan P. Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a CO₂ laser for improved life of die-casting dies [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 135(2/3):139-149
- [23] Pirzada D, Baburaj E G, Govindaraju R, et al. Laser surface coating of TiC on H13 die steel: effects on corrosion and erosion behaviour [J]. Surface Engineering, 2000, 16(2):164-168
- [24] Jiang W H, Kovacevic R. Laser deposited TiC/H13 tool steel composite coatings and their erosion resistance [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 186(1-3):331-338

(上接第 60 页)

5 镁锂合金表面合金化层的应用

1) 直接用于镁锂合金产品防护: 镁锂合金表面经 ML-20701 型镍磷合金粉中性水溶液合金化处理后, 具有优良的防腐、耐磨、耐热性能, 可用封闭剂对可能存在的针孔进行封闭。

2) 用于镁锂合金电镀的预处理层: 镁锂合金表面经 ML-20701 型镍磷合金粉中性水溶液合金化处理后, 进入各种电镀液和化学镀液时不腐蚀, 可进行功能电镀或装饰电镀, 提高防腐、装饰性能, 扩大镁锂合金的用途。

3) 用于镁锂合金产品电泳涂装的预处理层^[8-10]: 由于镍磷合金化层导电性良好, 可采用水溶性电泳涂料进行电泳涂装, 提高防腐性能, 同时这种清洁涂装工艺, 有利于对环境的保护。

6 结 论

1) 镁锂合金通过表面中性镍磷合金化处理, 具有优良的表面耐腐蚀性能, 为超轻型镁锂合金的广泛应用创造了有利的条件。

2) ML-20701 型镁锂合金表面镍磷合金化粉及其中性合金化处理技术, 使用方便, 工艺简单, 性能稳定, 对环境友好, 材料来源丰富, 便于推广应用。我们已研究开发出成套处理材料和处理技术。

3) 镁锂合金表面用中性镍磷合金化处理技术, 将有利于促进镁锂合金在航天、航空等武器装备及便携式高附加值的高端产品上的应用。

[参 考 文 献]

- [1] 陈振华. 变形镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 35-37
- [2] 许并社, 李明照. 镁冶炼与镁合金熔炼工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 111-112
- [3] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 94-112
- [4] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金及其表面电镀技术[J]. 表面技术, 2004, 33(1):8-10
- [5] 高福麒. 化学镀镍合金粉的应用[A]. 第八届全国化学镀会议论文集[C]. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2006. 134-138
- [6] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金电镀技术及其在汽车部件生产上的应用[A]. 中国汽车摩托车用镁国际研讨会论文集[C]. 北京: 中国有色金属协会镁业分会, 2007. 221-228
- [7] 高福麒. 镁合金表面合金化固体预处理剂[P]. 中国专利: ZL03135125.5, 2004-12-8.
- [8] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金表面合金化及电泳涂装工艺[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(9):39-43
- [9] 高福麒. 镁合金电泳涂装技术[J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(2):19-21
- [10] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金电泳涂装技术[J]. 中国镁业, 2007, (1):22-24