

镁合金表面制备高红外发射率和高导电率热控膜层

郭嘉成, 徐文彬, 章志钺, 聂乐文, 弓磊超, 董杰, 郭兴伍, 丁文江

(上海交通大学 轻合金精密成型国家工程研究中心, 上海 200240)

摘要: **目的** 通过电沉积方法在镁锂合金表面制备具有高红外发射率以及高导电率的镀层, 满足其在太空中散热以及电磁屏蔽的需要。**方法** 通过前处理工艺(碱洗→酸洗→预钝化→化学镀镍磷→电镀铜)提高镁锂合金基体的耐蚀性能以及与后续镀层的结合力, 并在此镁锂合金前处理工艺的条件下, 电沉积多孔 Zn-Ni 合金镀层。通过热循环测试和电化学方法评价各镀层的电化学腐蚀行为和镀层之间的结合力。**结果** 各镀层之间的结合力良好, 化学镀 Ni-P 层、电镀 Cu 层和多孔 Zn-Ni 层的耐蚀性能均优于镁锂合金基体, 该组合镀层的协同作用可以有效地保护镁锂合金基体, 提高其耐蚀性。**结论** 最外层多孔 Zn-Ni 合金镀层主要由 $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ 、NiO、NiS 组成, 其红外发射率为 0.90, 电阻率小于 $0.01 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ 。这表明多孔结构可以有效提高金属合金镀层的红外发射率, 并保持合金镀层的高导电性。

关键词: 镁锂合金; 多孔 Zn-Ni 层; 耐蚀性; 红外发射率; 导电率

中图分类号: TG174.441 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0047-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.007

Preparation of High Infrared Emissivity and Electrical Conductivity Coating on Magnesium Alloy

GUO Jia-cheng, XU Wen-bin, ZHANG Zhi-cheng, NIE Le-wen, GONG Lei-chao,
DONG Jie, GUO Xing-wu, DING Wen-jiang

(National Engineering Research Centre of Light Alloy Net Forming (NERC-LAF), Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a coating of both high electrical conductivity and infrared emissivity on Mg-Li magnesium alloy by hydrogen evolution method in order to meet the needs of thermal control and electromagnetic shielding in space. Corrosion resistance of the substrate was improved by a series of pretreatment processes (alkali cleaning→acid pickling→pre-passivation→electroless plating Ni-P→plating Cu), and adhesion to the following coatings was improved by plating the Cu interlayer. Porous Zn-Ni alloy coating was electrodeposited based on this pretreatment process of Mg-Li alloy. The corrosion behavior of all coatings and adhesion among them were evaluated by virtue of thermal cycle test and electrochemical method. As a result, adhesion of all the coatings completely met the technical standard applicable to satellites in space. The cor-

收稿日期: 2016-11-27; 修订日期: 2016-12-12

Received: 2016-11-27; **Revised:** 2016-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51371116); 航天先进技术联合研究中心技术创新(USCAST2013-23); 江苏省科技成果转化项目(BA2016039)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51371116); the Joint Research Center of SJTU-SAST for Advanced Aerospace Technology Foundation (USCAST2013-23); Jiangsu Province Scientific and Technological Achievements Transformation Project (BA2016039)

作者简介: 郭嘉成(1992—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为表面科学与薄膜技术。

Biography: GUO Jia-cheng(1992—), Male, Doctoral candidate, Research focus: surface engineering and film technology.

通讯作者: 郭兴伍(1966—), 男, 副教授, 主要研究方向为镁合金表面处理与表面工程。

Corresponding author: GUO Xing-wu(1966—), Male, Associate professor, Research focus: surface treatment technology for magnesium alloys and surface engineering.

rosion resistance of Ni-P coating, Cu coating and porous Zn-Ni coating was superior to that of Mg-Li alloy. The synergistic effect of these multi-layer coatings could protect the Mg-Li substrate and increase its corrosion resistance significantly. The outmost layer of porous Zn-Ni coating was composed of $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$, NiO and NiS which shows high infrared emissivity of 0.90 and electrical resistance of $<0.01 \text{ m}\Omega/\text{cm}$. It can be found that the porous structure can considerably increase the infrared emissivity while maintaining high electrical conductivity of metal alloy coatings.

KEY WORDS: Mg-Li alloy; porous Zn-Ni coating; corrosion resistance; infrared emissivity; electrical conductivity

对于航天领域而言, 航天飞行器不但要质量轻、速度高, 还要性能好、寿命长、安全可靠。为进一步提高飞行器的性能, 需尽可能减重, 以提高单位推力和结构效率。镁合金的密度低、比强度高, 在航天领域有广泛的应用前景。由于空间热控需要, 要求镁合金机壳表面具有较高的红外辐射率, 而目前还没有既导电、导热, 又满足红外发射率要求的表面处理技术, 因此, 镁基合金的表面处理技术成为了阻碍镁合金在宇航产品上应用的主要瓶颈之一^[1-2]。

涂层材料的红外发射率是空间热控和节能等领域的重要技术指标。红外辐射材料由于其红外辐射特性所带来的优异的热辐射性能, 使之在众多领域被广泛应用, 为了降低能量损耗, 通常在热源表面制备具有高红外发射率涂层。在空间热控领域, 由于空间环境没有空气作为传热媒介, 所以宇航电子产品的热功耗除了靠接触传导散热以外, 主要依靠热辐射传播散热, 这要求零件表面具有极高的红外发射率。但是, 对于高导电的金属或合金材料, 其红外发射率较低, 仅为 0.05, 而对于一般绝缘材料, 其红外发射率可达 0.8 及以上, 但导电性很低。因此, 制备同时满足高红外发射率和高导电率的镀层是一项技术难题, 而且关于同时满足这两种性能的材料国内外尚未见有报道。已有研究表明, 红外发射率与材料表面的状态密切相关^[3-6]。Wang 等人研究了不同石墨微观结构对红外发射率的影响, 通过对比试验得出提高表面粗糙度可以有效地提高红外发射率^[7]。Ghmari 等人研究了不同表面状态以及粗糙度对红外发射率的影响, 通过对表面形貌的设计可以有效提高红外发射率^[8]。因此, 通过改变金属或合金镀层的表面形貌是提高其红外发射率的最有效方法。

本文首先对镁锂合金进行前处理(碱洗→酸洗→预钝化→化学镀镍磷→电镀铜)以提高其耐蚀性及与后续镀层的结合力, 然后再通过氢气泡模板法电沉积出具有多孔结构的 Zn-Ni 合金镀层, 并对该多孔镀层的表面形貌、截面形貌、微观组织结构、电化学行为、红外发射率以导电率等性能进行了表征。研究结果表明, 多孔 Zn-Ni 合金镀层的红外发射率为 0.90, 电阻率小于 $0.01 \text{ m}\Omega/\text{cm}$, 同时具有高的红外发射率和高导电性。

1 试验

1.1 涂层制备

本试验采用的原材料为镁锂合金 (Mg-Li, $12 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$), 合金成分(以质量分数计)为: Li 9.5%, Al 2.5%, Zn 2.6%, Mg 余量。材料表面采用碳化硅水磨砂纸依次打磨到 2000#, 并采用丙酮超声清洗, 吹干备用。试验工艺流程见表 1。各工序之间需采用去离子水清洗试样^[9-15]。

1.2 性能测试及组织观察

采用 SIRION 200 扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 分析多孔 Zn-Ni 镀层的表面微观形貌和化学成分。采用 D/MAX 2000 V X 射线衍射仪 (XRD) 分析多孔镀层的相结构。使用 PARSTAT2273 电化学工作站测试各镀层的动电位极化曲线, 测试采用三电极体系, 镁锂合金为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 石墨为辅助电极, 测试溶液为 3.5%NaCl 溶液。在室温下使用 TEMP 2000A 红外发射率测试仪 (AZ Technology, Inc. 7047 Old Madison Pike, Suite 300 Huntsville, AL 35806) 测量镀层的表面总红外半球发射率, 波段范围为 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 。采用四探针 (RTS-8 Four-Point Probe Meter) 测量镀层的电阻率。通过高低温热循环测试各镀层之间以及与基体之间的结合力。

2 结果与分析

2.1 多孔 Zn-Ni 镀层制备及形貌成分分析

预处理是镁合金成功电沉积的关键, 对于镁锂合金尤为重要, 其处理工艺流程为: 碱洗→酸洗→预钝化→化学镀镍磷→电镀铜。其中化学镀 Ni-P 层的主要目的是提高镁锂合金的耐蚀性能, 满足镁锂合金正常使用的要求。中间过渡 Cu 层是为了提高前一镀层与后续镀层的结合力, 避免出现后续镀层剥落或结合不牢的情况, 在此中间过渡层基础上电沉积具有高红外高导电率的镀层, 可以满足宇航用镁合金电子单机壳的使用要求。本文通过氢气泡模板的方法(工艺参数见表 1)电沉积具有多孔结构的 Zn-Ni 镀层, 其

表面形貌以及各元素含量如图 1 所示。从图 1a 可以看出，孔洞均匀地分布在 Zn-Ni 合金镀层表面，并由连续基质相连。EDS 分析结果表明，该多孔镀层含有 Zn、Ni、O、S，原子数分数分别为 65.7%、18.2%、13.2%、2.9%。

图 2a 为该组合镀层的横截面形貌。沿直线从上

表 1 镁锂合金表面制备多孔 Zn-Ni 合金镀层工艺流程
Tab.1 Process flow of preparing porous Zn-Ni coating on Mg-Li magnesium alloy

Process	Solution		Condition
Degrease	NaOH	60 g/L	65 ℃ , 10 min
	Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	10 g/L	
	NaCO ₃	5 g/L	
Acid pickling	CrO ₃	120 g/L	30~60 s
	HNO ₃	30 mL/L	
Prepassivation	NH ₄ HF	200 g/L	8~10 min
	H ₃ PO ₄	120 mL/L	
Electroless Ni-P plating	NH ₄ HF ₂	20 g/L	80 ℃ , 40 min, pH 为 5.8~6.0
	NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O	10 g/L	
	C ₆ H ₈ O ₇	5 g/L	
	NH ₃ ·H ₂ O	20 mL/L	
	SC(NH ₂) ₂	1 mg/L	
	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	20 g/L	
Plating Cu coating	Cu ₂ P ₂ O ₇	60 g/L	15 mA/cm ² , 45 ℃ , 30 min
	K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	300 g/L	
	(NH ₄) ₃ C ₆ H ₅ O ₇	25 g/L	
	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	40 g/L	
	Phytic acid	0.2 g/L	
Electrodeposition porous Zn-Ni coating	NiCl ₂ ·6H ₂ O	30~60 g/L	3 A/cm ² , 60 s
	NH ₄ Cl	100~250 g/L	
	ZnCl ₂	10~30 g/L	
	Additive	5~15 g/L	

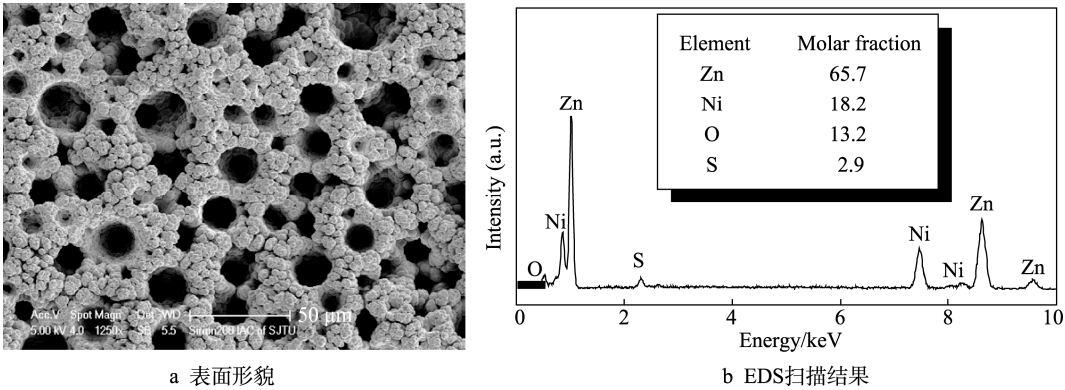


图 1 多孔 Zn-Ni 镀层表面形貌和 EDS 扫描各元素成分
Fig.1 Surface morphologies (a) and corresponding EDS analysis results(b) of porous Zn-Ni coating

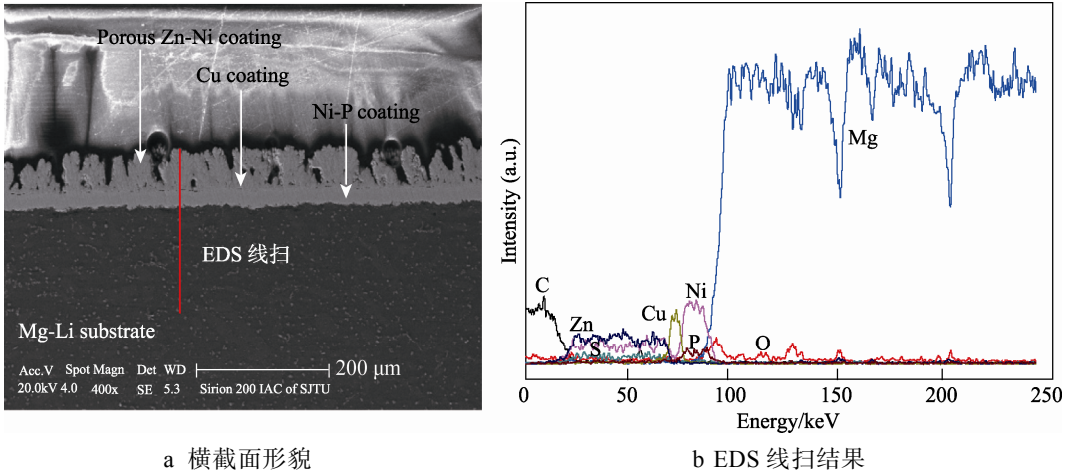


图 2 多层膜横截面形貌和 EDS 线扫各元素分布
Fig.2 Cross-section morphologies (a) and EDS line scanning profile (b) of multilayer films

向下分别为多孔 Zn-Ni 层、Cu 层、Ni-P 层以及镁锂合金基体,各镀层之间无明显分界面,表明各镀层之间的结合力良好。该组合镀层与基体之间(即化学镀 Ni-P 层与镁锂合金基体)在界面处机械咬合紧密,这说明通过前处理工艺有利于提高镀层与基体之间的结合力。各镀层之间以及与基体之间的结合力通过高低温热循环测试对其进行进一步评价。从横截面可以看出,多孔 Zn-Ni 层高低起伏较大,截面显示出明显的“U”和“V”型,并且伴有微孔嵌入横截面中。图 2b 为沿组合镀层截面方向(图 2a 中直线)的元素分布情况,由图可见,组合镀层中各层的元素均匀分布,层与层之间的分界清楚,所对应的各镀层的厚度分别为:多孔 Zn-Ni 层厚约为 50 μm 、Cu 层厚约为 10 μm 、Ni-P 层厚约为 20 μm 。

2.2 多孔 Zn-Ni 镀层相组成

对 Zn-Ni 多孔镀层进行 XRD 相分析的结果如图 3 所示。XRD 图谱出现多个衍射峰,其中衍射峰 34.7°、42.8°、62.2°和 78.5°属于化合物 $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$,衍射峰 37.4°属于 NiO,而 50.1°、57.5°和 67.6°表明多孔镀层中还含有 NiS。因为最外层为多孔结构,因此从图 3 中还可以发现 Cu 的衍射峰,这属于中间过渡 Cu 层。

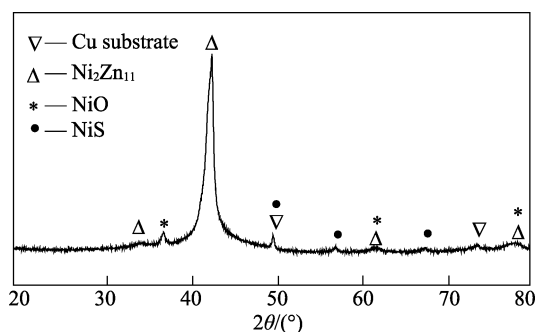


图 3 镁锂合金表面多孔 Zn-Ni 镀层 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of porous Zn-Ni coating on Mg-Li magnesium alloy

2.3 多孔 Zn-Ni 镀层的红外发射率

多孔 Zn-Ni 镀层表面总红外半球发射率由 TEMP 2000A 测得为 0.90,与平整致密黑 Ni 镀层(ε 为 0.02~0.10)相比,该多孔 Zn-Ni 镀层具有较高的红外发射率,其电阻率由 RTS-8 四探针测得小于 0.01 $\text{m}\Omega/\text{cm}$,即具有高导电性。根据基尔霍夫辐射定律(Kirchhoff's law):由任意材料构成的一个物体在热力学平衡时在每一个波长发射和吸收的热电磁辐射,其辐射率 e 与其无量纲吸收系数 a 的比值等于一个仅含有辐射波长 λ 和温度 T 的通用函数。该通用函数描述理想黑体的辐射率,即 $e/a=f(T, \lambda)$ 。因此,在一定温度下,物体对任意波长的红外光的辐射率与吸收率之比是定值,且等于该温度下黑体对此波长的红外光的辐射率

与吸收率之比。由此可见,物体的红外辐射率与吸收率同增同减。所以在没有能量转化的前提下,任何提高红外吸收率的措施都能提高红外辐射率^[16]。对于本文中的多孔 Zn-Ni 合金镀层,由于孔洞的存在,红外热发射量会在孔洞内发生多次反射,并且随着每次反射会被吸收一部分发射量,从而提高镀层的吸收率,即提高了镀层的红外发射率^[17-18]。

2.4 腐蚀性能

在 3.5%NaCl 溶液中测试了镁锂合金基体、化学镀 Ni-P 层、Cu 层和多孔 Zn-Ni 镀层的动电位极化曲线(图 4)。通过极化曲线分别得到了基体和各镀层的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流 I_{corr} (见表 2),可以直观地反映出材料腐蚀性能的好坏。化学镀 Ni-P 层、Cu 层和多孔 Zn-Ni 镀层的自腐蚀电位分别为-0.425、-0.203 和-0.807 V,与镁锂合金基体(-1.550 V)相比分别正移了 1.125、1.347 和 0.743 V(均 vs. SCE);其自腐蚀电流分别为 0.112、2.084、4.139 A,与镁锂合金基体(31.826 A)相比下降了一个数量级,而对于 Ni-P 镀层则下降了两个数量级。这说明该三种镀层的耐蚀性能均优于镁锂合金基体,而对于最外层的多孔 Zn-Ni 层和 Cu 层,Cu 层的自腐蚀电位明显高于多孔 Zn-Ni 层,基于该组合镀层之间存在的电位差,会优先腐蚀低电位的最外多孔 Zn-Ni 层,该协同作用可以有效为基体提供良好的保护,提高镁锂合金的耐蚀性能,降低腐蚀效率。

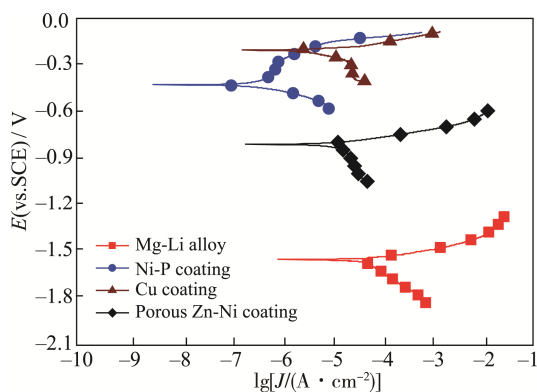


图 4 镁锂合金和各镀层在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of each coating and Mg-Li magnesium alloy immersed in 3.5% NaCl solution

2.5 热循环测试

利用高低温热循环实验进一步测试镀层之间以及与基体的结合强度,待测样品尺寸为 50 mm×50 mm×4 mm。热循环有两个不同温度的恒温区域,高端温度为 100 $^{\circ}\text{C}$,低端温度为-100 $^{\circ}\text{C}$ 。试样在 10 s

表 2 镁锂合金表面各镀层在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学参数
Tab.2 Fitting results of potentiodynamic polarization curves of each coating on Mg-Li magnesium alloy immersed in 3.5%NaCl solution

Sample	E_{corr}/V	I_{corr}/A	β_a/mV	β_c/mV	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Mg-Li alloy	-1.550	31.826	34.2	115.9	8.29×10^2
Ni-P coating	-0.425	0.122	46.2	37.9	1.71×10^5
Cu coating	-0.203	2.084	19.5	61.3	7.10×10^3
Porous Zn-Ni coating	-0.807	4.139	26.5	42.4	3.94×10^3

内从一个恒温区转移至另一个恒温区,但在高温和低温区需保温 5 min, 确保试样温度与周围环境温度相同。热循环测试次数为 100 次之后, 该镀层未出现裂缝、起皮以及剥落现象 (如图 5), 说明镀层之间以及与基体之间具有较好结合强度。



图 5 经过热循环测试 100 次后样品宏观照片
Fig.5 The appearance of the specimen after thermal cycle test of 100 times

3 结论

1) 对镁锂合金进行合适的前处理, 可以获得与基体结合力良好的 Ni-P 层, 中间过渡 Cu 层可以有效提高前一镀层与后续镀层的结合力。
2) 相比于镁锂合金基体, 最外层多孔 Zn-Ni 膜层的自腐蚀电位正移 0.743 V (vs. SCE), 自腐蚀电流下降一个数量级, 并且化学 Ni-P 层、Cu 层和多孔 Zn-Ni 组合镀层的协同作用可以有效地保护镁锂合金基体, 提高其耐蚀性能。
3) 在镁锂合金表面利用氢气泡模板法制备出具有高红外发射率和高导电率的多孔 Zn-Ni 层, 多孔膜层的红外发射率为 0.9, 四探针法测试的电阻率小于 0.01 mΩ/cm。
4) 多孔 Zn-Ni 镀层主要由 Ni₂Zn₁₁、NiO、NiS 化合物相组成, 该镀层同时具有高红外发射率和高导电率。

致谢

感谢国家自然科学基金项目 (51371116)、航天先进技术联合研究中心技术创新 (USCAST2013-23) 项目以及江苏省科技成果转化 (BA2016039) 资助项目给予的经费资助。同时感谢上海交通大学分析测试中心对膜层微观结构形貌分析的技术支持。

参考文献:

[1] PARKGH, KIM J T, PARK H J, et al. Development of Lightweight Mg-Li-Al Alloys with High Specific Strength [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 680: 116—120.

[2] PAVLICO, IBARRA-HEMANDEZ W, VALENCIA-JAIME I, et al. Design of Mg Alloys: The Effects of Li Concentration on the Structure and Elastic Properties in the Mg-Li Binary System by First Principles Calculations [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 15—25.

[3] WANG F, CHENG L F, ZHANG Q, et al. Effect of Surface Morphology and Densification on the Infrared Emissivity of C/SiC Composites[J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 670—676.

[4] ZHEN Q, LI L, LU F, et al. Morphology Controllable Preparation and Infrared Emissivity of Vanadium Pentoxide [J]. Infrared Physics & Technology, 2015, 71: 303—306.

[5] BRODUE, BALTA-PICHELIN M, SANS J L, et al. Efficiency and Behavior of Textured High Emissivity Metallic Coatings at High Temperature [J]. Materials & Design, 2015, 83: 85—94.

[6] WEN C D,MUDAWA R I. Modeling the Effects of Surface Roughness on the Emissivity of Aluminum Alloys [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2006, 49(23/24): 4279—4289.

[7] WANG F, CHENG L F, MEI H, et al. Effect of Surface Microstructures on the Infrared Emissivity of Graphite [J]. International Journal of Thermophysics, 2013, 35(1): 62—75.

[8] GHMARI F, GHBARA T, LAROCHE M, et al. Influence of Microroughness on Emissivity [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(5): 2656—2664.

[9] YANG L, LI J P, ZHENG Y Z, et al.Electroless Ni-P Plating with Molybdate Pretreatment on Mg-8Li Alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 467(1/2): 562—566.

[10] MAHALLAWYE N. Surface Treatment of Magnesium

- Alloys by Electroless Ni-P Plating Technique with Emphasis on Zinc Pre-treatment: A Review [J]. Key Engineering Materials, 2008, 384: 241—262.
- [11] ZHANG H, WANG S L, YAO G C, et al. Electroless Ni-P Plating on Mg-10Li-1Zn Alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474(1/2): 306—310.
- [12] MAROZZI C A, CHIALVO A C. Development of Electrode Morphologies of Interest in Electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited Porous Nickel Electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2111—2120.
- [13] MAROZZI C A, CHIALVO A C. Development of Electrode Morphologies of Interest in Electrocatalysis. Part2: Hydrogen Evolution Reaction on Macroporous Nickel Electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 861—866.
- [14] ZOU Y, ZHANG Z W, LIU S Y, et al. Ultrasonic-assisted Electroless Ni-P Plating on Dual Phase Mg-Li Alloy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 162(1): C64—C70.
- [15] GUO X W, WANG S H, GONG J, et al.Characterization of Highly Corrosion-resistant Nanocrystalline Ni Coating Electrodeposited on Mg-Nd-Zn-Zr Alloy from a Eutectic-based Ionic Liquid [J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 711—719.
- [16] ROBITAILLE P M. Kirchhoff's Law of Thermal Emission: 150 Years [J]. Progress in Physics, 2009, 4: 3—13.
- [17] MARUYAMA S, KASHIWA T, YUGAMI H, et al.Thermal Radiation from Two-dimensionally Confined Modes in Microcavities [J].Applied Physice Letters, 2001, 79: 1393—1395.
- [18] HUANG Z, ZHOU W, TANG X, et al. Effects of Substrate Roughness on Infrared-emissivity Characteristics of Au Films Deposited on Ni Alloy [J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 3100—3106.