

基于 XRD 的镀锌钝化膜残余应力试验研究*

孔德军^{1)†} 张永康²⁾ 陈志刚¹⁾ 鲁金忠²⁾ 冯爱新²⁾ 任旭东²⁾ 葛 涛²⁾

1) 江苏工业学院机械工程系, 常州 213016)

2) 江苏大学机械工程学院, 镇江 212013)

(2006 年 8 月 1 日收到, 2006 年 12 月 20 日收到修改稿)

利用 XRD 技术测试了镀锌钝化膜结合界面的残余应力, 同时通过电解抛光法检测了其厚度方向残余应力的分布规律, 分析了残余应力对镀锌钝化膜结合强度的影响. 试验结果表明, 镀锌钝化膜的残余应力均表现为压应力, 并随着基体表面残余应力的增大而减小, 钝化膜在 2—10 μm 厚度方向的残余应力为 -274.5—-428.3 MPa, 其应力为梯度分布, 镀锌钝化膜与基体的界面结合强度与其残余应力成反比, 减小薄膜残余应力, 有利于提高镀锌钝化膜与基体的结合强度.

关键词: X 射线衍射法(XRD), 镀锌钝化膜, 结合强度, 残余应力

PACC: 6860, 6180E, 8100

1. 引 言

镀锌层作为钢铁制品经济有效的阳极牺牲性镀层得到了广泛的应用^[1], 但是暴露在大气中的镀锌层极不稳定, 1 h 左右就会氧化变色, 不具有实用价值, 因此必须进行钝化处理以赋予镀锌层实用的抗蚀性和装饰性. 目前钝化处理主要有白色、蓝白色、彩色、黑色、草绿、军绿色钝化和香味钝化等工艺, 关于这几种钝化处理的理论研究和工艺实践较为成熟^[2]. 由于工艺的原因, 镀锌钝化膜中存在残余应力的现象是不可避免的, 钝化膜中一般都存在较大的残余应力, 钝化膜残余应力分析也成为镀锌钝化膜质量控制中的一个十分引人注目的课题^[3,4]. 残余应力一般分为拉应力与压应力两种, 当拉应力过大时, 镀锌钝化膜会产生开裂现象; 而压应力过大时, 则会产生起泡或脱落现象^[5], 因此残余应力的存在对镀锌钝化膜质量与性能有很大的影响. 目前酸性钾盐镀锌已经得到普遍的应用, 镀锌层钝化封闭主要采用白钝、银白钝、彩虹色钝化, 钝化工艺易出现的问题是薄膜与基体结合强度差, 易脱落.

1909 年 Stoney 利用悬臂梁法进行电镀薄膜应力的测量, 并推导出应力与基片曲率半径之间的数学

关系式^[6,7]. 目前测量残余应力的方法很多, 除悬臂梁法外, 还有弯盘法、阴极长度变化法等^[8-10], 但对镀锌钝化膜残余应力分布的研究尚未见报道. 为了控制镀锌钝化膜中残余应力的分布, 课题研究用 X 射线衍射法(XRD)对镀锌钝化膜的应力特性进行研究, 测试了镀锌钝化膜的残余应力. 同时探讨了镀锌钝化膜/基体结合界面的残余应力形成原因, 对优化残余应力分布状态和控制镀锌钝化膜质量具有重要的实验指导价值.

2. 实验方法

2.1. 试样材料

采用电镀的方法在 Q235A (其化学成分见表 1) 基体上电镀镀锌层, 电镀液为 120 g/L ZnSO_4 , 加入柠檬酸作为络合剂, pH 值为 2.55, 电镀时间为 15 min, 电流密度为 3 A/dm^2 , 电镀温度为 50°C. 用 CT-A 型电脑智能测厚仪测量镀层厚度, 镀锌层厚度为 12 μm .

表 1 Q235A 成分

元素	C	Mn	Si	S	P
含量	0.14—0.22	0.30—0.65	0.30	≤ 0.050	≤ 0.045

镀锌钝化工艺过程: 镀锌 → 水洗(2道) → 钝化

* 江苏省研究生创新计划(批准号:XM05-32), 国家自然科学基金(批准号:50405035)和常州市攻关项目(批准号:CE2005009)资助的课题.

† E-mail: kong-dejun@163.com

→水洗(2道)→浸封闭液→水洗→浸热水→烘干(50—60℃)。钝化温度范围是 15—40℃,钝化时间 40—50 s。

2.2. 实验参数

利用 X-350A 型 X 射线应力仪对试样进行 X 射线衍射分析,其管电压 22 kV,管电流 6 mA,钴靶 $K\alpha$ 特征辐射,准直管直径 $\phi 2$ mm,阶梯表面处理步进角 0.1° ,时间常数 1 s,扫描起始角及终止角分别为 170° 和 120° ,侧倾角 Ψ 分别取 0° , 15° , 30° 和 45° 。对于钴靶 $K\alpha$ 特征辐射,镀锌钝化膜出现了 2 个衍射峰(图 1),实验中取(310)晶面,应力常数 $K = -197$ 。X 射线应力仪测量允许误差为 ± 20 MPa,对于误差超过 25 MPa,在测量时进行了复测。

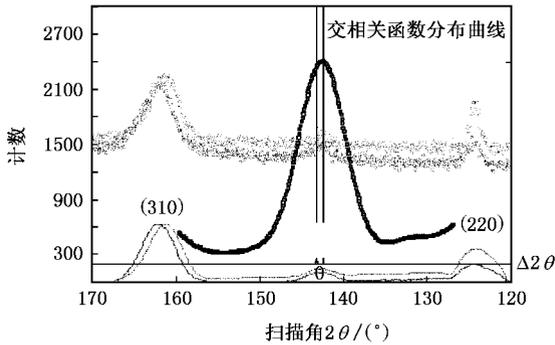


图 1 镀锌钝化膜的 X 衍射峰

3. 实验结果及分析

3.1. 钝化膜结构

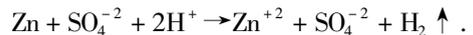
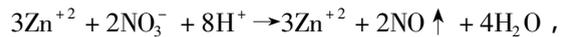
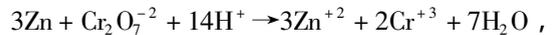
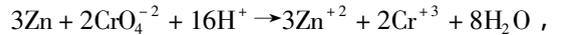
在电流密度为 0.3 A/dm^2 时间为 5 min 条件下,镀锌钝化膜色彩随温度的升高而发生变化,即红黄色(15°C)→蓝绿色(20°C)→黄绿色(25°C)→浅古铜色(30°C)→深古铜色(30°C)。用 X 射线波谱仪分析镀锌钝化膜表面化学成分,锌含量 68.55%,铬含量 31.45%。用目测或 5 倍放大镜观察镀锌钝化膜外观,钝化膜外观平整光亮,呈银白色光泽,目视无毛刺,无鼓泡,无起瘤。经铬酸钝化后,表面呈彩色。用 HX-1 型显微硬度计测定,选择载荷 50 g,钝化膜硬度的平均值为 120—140 HV。

3.2. 镀锌钝化膜的形成

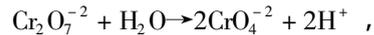
镀锌钝化的形成是一个表面化学物理反应过

程^[8],即镀锌钝化膜的制备是被镀金属界面与被镀金属粉粒界面,以及被镀金属界面之间进行表面物理化学过程。制备过程表现为金属颗粒表面活化并吸附于基体金属表面,传递形成金属键结构以及冲击介质撞击形成金属键镀层^[11]。镀锌钝化膜的组成是不固定的,也是非常复杂的,随着钝化槽液的成分、温度、时间等条件而变,难于用分子式来表达,主要由 Cr^{+3} 和 Cr^{+6} 的化合物所组成,其中 Cr^{+3} 呈绿色, Cr^{+6} 呈红色,形成的钝化膜为彩虹色。镀锌钝化膜的形成主要包括下列三个过程^[12]:

1) 镀锌层的溶解:镀锌层在钝化液中溶解,并将部分 Cr^{+6} 还原成 Cr^{+3} 。



2) 钝化膜的形成:由于镀锌层的溶解,消耗了钝化液中 H^+ ,镀锌层与钝化液界面附近的氢离子浓度下降,pH 值上升, OH^- 浓度相应增加。在铬酸根离子 CrO_4^{2-} 与氢氧根离子 OH^- 作用下,生成 Zn 和 Cr 的碱式铬酸盐及水化合物,沉积于镀锌层表面而形成钝化膜。



$\text{Cr}^{3+} + \text{OH}^- + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ (碱式铬酸铬),



$2\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ (碱式铬酸锌),

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cr}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{CrO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (亚铬酸锌)。

3) 钝化膜的溶解:当钝化膜形成到一定程度时,若继续将镀锌件放在钝化液内,由于氢离子 H^+ 的扩散作用,膜表面附近溶液中 H^+ 浓度又会增高,pH 值下降,形成的钝化膜又开始溶解,因此需严格控制钝化处理时间,以提高钝化膜的质量。

3.3. 分析与讨论

3.3.1. 基体表面残余应力

镀锌前在 DT-900A 喷砂机上用 150 目细砂对 Q235A 基体进行喷砂处理,以减少氢原子渗入到工件金属晶格的发生,有利于提高镀锌层结合力。其喷砂处理时间 T 分别为 20 min, 30 min, 40 min。用 X 射线应力仪测定镀锌前 Q235A 基体表面残余应力,

如图 2 所示, 镀锌前基体表面经喷沙处理后的残余应力表现均为压应力.

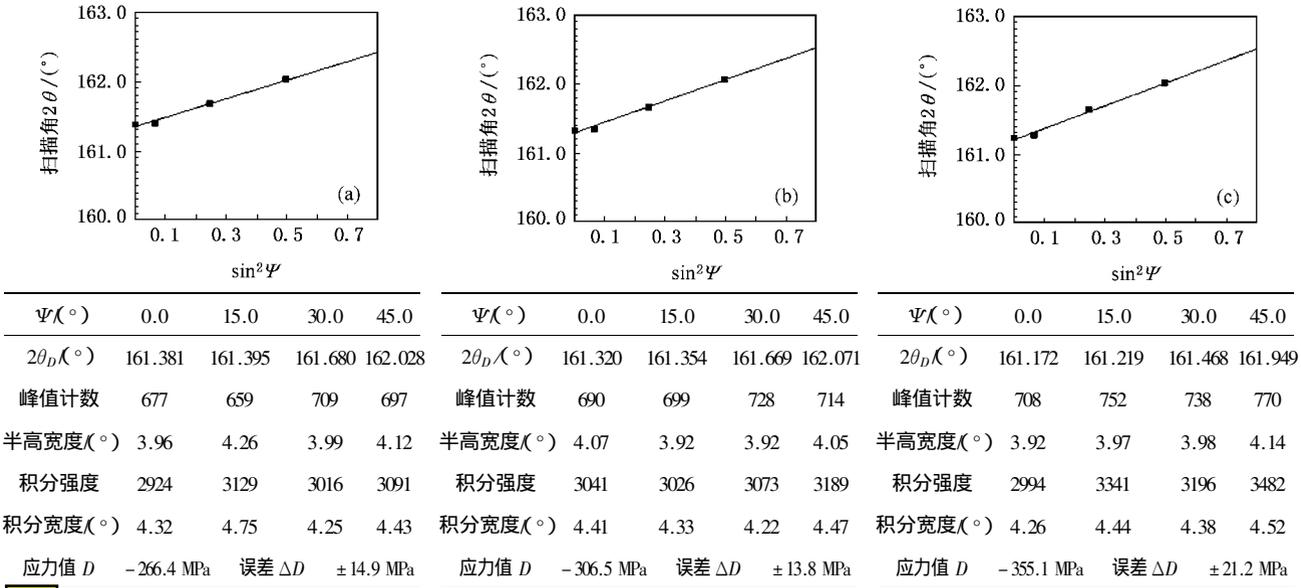


图 2 基体表面残余应力 (a) $T = 20$ min ;(b) $T = 30$ min ;(c) $T = 40$ min

在残余应力分别为 -266.4 MPa , -306.5 MPa , -355.1 MPa 的基体表面制备镀锌钝化膜, 用 X 射线法测量钝化膜的残余应力, 其结果如图 3 所示.

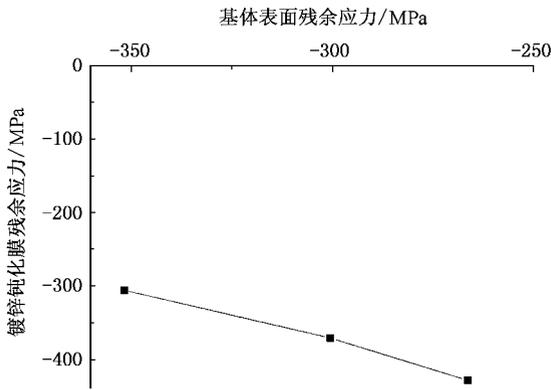


图 3 基体表面残余应力与钝化膜残余应力关系

图 3 测试结果表明, 钝化膜残余应力随着基体表面残余应力的增大而减小, 且钝化膜残余应力表现为压应力. 通过喷沙处理可以调整基体表面的残余应力, 使其达到指定应力值范围, 从而达到控制基体表面残余应力状态. 基体表面残余应力对薄膜的结合强度有显著影响^[13], 其原因是残余应力在疲劳载荷中起着平均应力的等效作用, 其压应力相当于负平均应力, 降低了薄膜的结合强度.

钝化膜的残余应力可通过本征应力和热应力来

计算. 热应力是由于钝化膜与基体的热膨胀系数存在差别而使镀锌钝化膜内部产生残余应力, 其大小可由下列公式来计算^[13]:

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) (T_d - T_0), \quad (1)$$

式中 E_f, ν_f 分别为钝化层杨氏模量和泊松比; α_f, α_s 分别为薄膜和基体热膨胀系数; T_d, T_0 分别为沉积时温度和测量时温度.

本征应力^[14]

$$\sigma_q = CE_d \alpha_d (T_{md} - T_s), \quad (2)$$

式中 C 为常数, E_d, α_d, T_{md} 和 T_s 分别为薄膜弹性模量、热膨胀系数和熔点温度与基体温度.

钝化膜的残余应力为本征应力与热应力叠加, 即

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{th} - \sigma_q \\ &= \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_f - \alpha_s) (T_d - T_0) \\ &\quad - CE_d \alpha_d (T_{md} - T_s). \end{aligned} \quad (3)$$

由(3)式得, $\sigma < 0$, 即 $\sigma_{th} < \sigma_q$, 这说明本征应力对钝化膜残余应力的贡献最大, 热应力在残余应力中所占的比例很小. 这是由于镀锌前的基体表面残余应力均为压应力, 薄膜在钝化处理过程中发生了马氏体相变, 引起了材料体积变化, 其结果表现为残余压应力.

3.3.2. 膜厚方向的残余应力

在钝化膜制备过程中,由于钝化膜与基体热膨胀或热收缩不匹配性、不均匀性引起残余应力,它不仅影响结合强度,还会导致钝化膜微裂和膜与基体分层,沿膜厚方向梯度变化的残余应力首先引起界

面边裂纹;其次导致钝化膜开裂和界面脱粘,并与残余应力的符号、应力梯度和大小相关。用 XF-1 型电解抛光机对镀锌钝化膜表面抛光,抛光液为高氯酸饱和溶液,每次抛光深度为 $2.0\ \mu\text{m}$,残余应力在膜厚方向上分布的测量结果如图 4 所示。

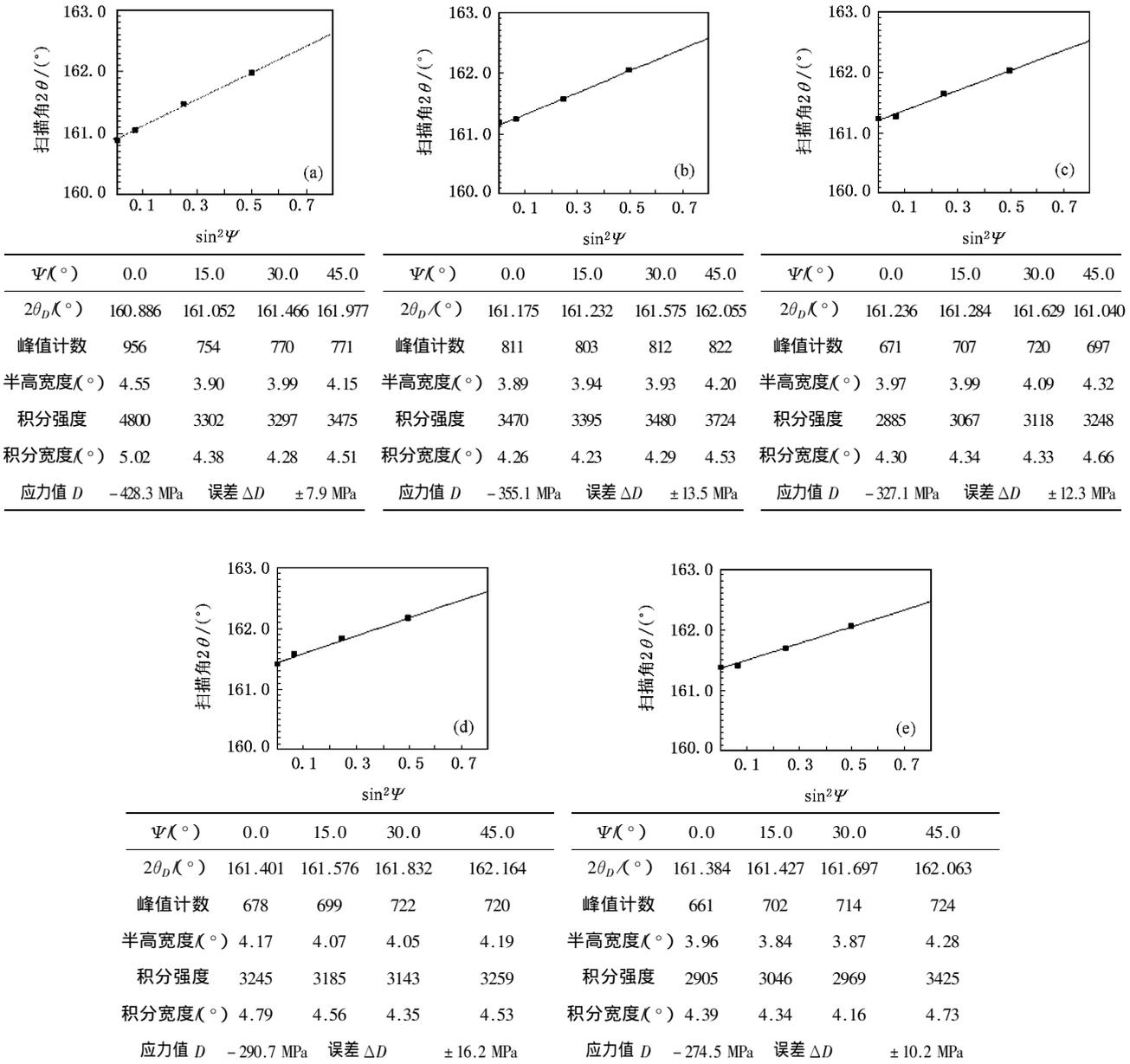


图 4 镀锌钝化膜厚度方向的残余应力 (a) $10\ \mu\text{m}$ 钝化层 (b) $8\ \mu\text{m}$ 钝化层; (c) $6\ \mu\text{m}$ 钝化层 (d) $4\ \mu\text{m}$ 钝化层; (e) $2\ \mu\text{m}$ 钝化膜

由图 4 可知,钝化膜表面残余应力高达 -428.3 MPa,在钝化膜厚为 $2\ \mu\text{m}$ 减小至约 -274.5 MPa。钝化膜残余应力随着膜厚度的增加而不断增大,残余应力在膜厚度方向上形成一个由界面向外表面逐渐增大的应力梯度,钝化膜厚度越大,结合界面应力迅速增加。如果界面应力超过界面结合强度,就会引

起界面开裂。当镀锌钝化膜厚度较小时,钝化膜残余应力的变化比较平缓,有利于提高钝化膜界面结合强度。因此在满足钝化膜材料性能要求的前提下,钝化膜应尽可能薄。如需要较厚的钝化膜时,应设法缓解界面应力。

3.3.3. 界面结合强度

实验采用划痕法测量钝化膜厚度为 2—10 μm 时薄膜的结合强度(结合力),用刚好划透薄膜所施的力(临界载荷 L_c)表征结合强度,其临界载荷 L_c 为出现第一个声谱信号对应的加载力. 仪器为 WS-97 型自动划痕试验机,试验条件如下:压头尖端半径 200 μm ,加载速度 50 N/min,终止载荷 100 N,扫描速度 4 mm/min,划痕长度 4 mm. 厚度为 2—10 μm 的薄膜结合强度与残余应力的测试结果如图 5 所示.

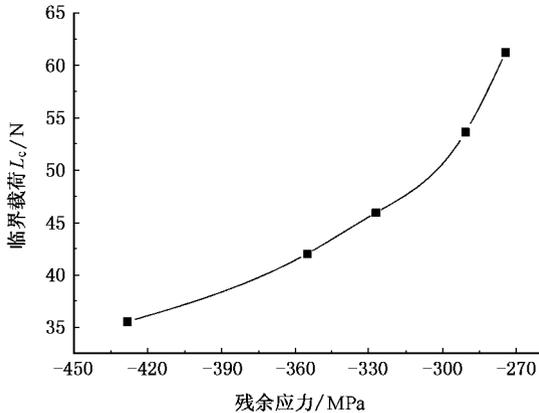


图 5 残余应力与临界载荷的关系

由图 5 可知,临界载荷 L_c 随着钝化膜残余应力的增大而减小,小的钝化膜应力预示着钝化膜有较好的附着性. 镀锌钝化膜中的残余应力是影响膜基结合强度的一个重要因素,只有钝化膜与基体间的结合应力大于钝化膜的残余应力,才能保证膜基界面的良好结合^[14,15]. 镀锌钝化膜的残余应力与其机械性能密切相关,无论是拉应力作用,还是压应力作用,都会在界面产生剪应力. 而当剪应力大于薄膜

与基体界面间的附着力时,薄膜就会发生开裂、翘曲或脱落等现象. 残余应力越小,膜基结合强度越大,这是因为镀锌钝化膜与基体材料不同,表面残余应力的存在阻碍了裂纹的产生与扩展^[16],然而对于基体表面的镀锌钝化膜而言,无论是压应力还是拉应力都将对膜基结合强度产生不利的影晌.

当镀锌钝化膜内存在残余应力时,外界施加一定载荷产生的拉应力大于钝化膜强度极限时,钝化膜存在着一种向外扩展的倾向,而基体表面则承受着一定拉应力的作用,会产生下列两种不同的破坏行为:一种可能是,裂纹在基体表面形成,进而向钝化膜中扩展,导致钝化膜的开裂;另一种可能是,当镀锌钝化膜的压应力足够大时,又会使钝化膜与基体分离而起皱,从而导致钝化膜的开裂. 两者都会降低膜基结合强度,因此在镀锌钝化膜的制备过程中要求获得残余内应力最小的薄膜,以尽量减小膜内残余应力的影响,提高镀锌钝化膜与基体的结合强度.

4. 结 论

1. 调整基体表面的残余应力可改善镀锌钝化膜残余应力分布,有利于提高镀锌钝化膜的结合强度;
2. 镀锌钝化膜厚度方向的应力为梯度分布,随着镀锌钝化膜厚度的增加而不断增大,在 2—10 μm 厚度方向为 -274.5—-428.3 MPa;
3. 镀锌钝化膜与基体的结合界面强度与残余应力成反比,残余应力值越大,其结合强度越小.

[1] Qi Z M, Shi C S, Wang Z, Wei Y G, Xie Y N, Hu T D, Li F L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1318 (in Chinese) [戚泽明、施朝淑、王正、魏亚光、谢亚宁、胡天斗、李福利 2001 物理学报 **50** 1318]

[2] Jiang Y P, Xiao L 2001 *Natural Science Journal of Xiangtan University* **23**(4) 42 (in Chinese) [蒋艳平、肖刘 2001 湘潭大学学报 **23**(4) 42]

[3] Zhang X L, Hu N S, He J W 2000 *Chinese Journal of Materials Research* **14**(Suppl.) 104 (in Chinese) [张晓玲、胡奈赛、何家文 2000 材料研究学报 **14**(增刊) 104]

[4] Ma B X, Yao N, Jia Y, Yang S E, Lu Z L, Fan Z Q, Zhang B L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2853 (in Chinese) [马丙现、姚宁、贾瑜、杨仕娥、鲁占灵、樊志琴、张兵临 2005 物理学报 **54** 2853]

[5] Zhang Y K, Kong D J, Feng A X, Lu J Z, Zhang H L, Ge T 2005 *Acta Phys. Sin.* **55** 2897 (in Chinese) [张永康、孔德军、冯爱新、鲁金忠、张雷洪、葛涛 2005 物理学报 **55** 2897]

[6] Feng W R, Yan D R, He J N, Chen G L, Gu W C, Zhang G L, Liu C Z, Yang S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2399 (in Chinese) [冯文然、阎殿然、何继宁、陈光良、顾伟超、张谷令、刘赤子、杨思泽 2005 物理学报 **54** 2399]

[7] Yang S E, Yao N, Wang X P, Li H J, Ma B X, Qin G Y, Zhang B L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 347 (in Chinese) [杨仕娥、姚宁、王小平、李会军、马丙现、秦广雍、张兵临 2002 物理学报 **51** 347]

[8] Osing J, Murphy S, Shvets I V 2000 *Surface Science* **454** 280

[9] Kong D J, Zhang Y K, Feng A X, Lu J Z, Ge T 2006 *Materials Science Forum* **532—533** 9

- [10] Qin Q , Yu N S , Guo L W , Wang Y , Zhu X L , Chen H , Zhou J M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5450 (in Chinese) [秦琦、于乃森、郭丽伟、汪洋、朱学亮、陈弘、周均铭 2005 物理学报 **54** 5450]
- [11] Shao S Y , Fan Z X , Shao J D 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3312 (in Chinese) [邵淑英、范正修、邵建达 2005 物理学报 **54** 3312]
- [12] Zhang Y , Zhang B P , Jiao L S , Zhang H L , Li X Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3730 (in Chinese) [张芸、张波萍、焦力实、张海龙、李向阳 2006 物理学报 **55** 3730]
- [13] Di Y X , Ji X H , Hu M , Qin Y W , Chen J L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5451 (in Chinese) [邸玉贤、计欣华、胡明、秦玉文、陈金龙 2006 物理学报 **55** 5451]
- [14] Jin Y , Ajmera P K , Lee G S , Singh V 2005 *Journal of Electronic Materials* **34** 1193
- [15] Zhang Y K , Kong D J , Lu J Z , Feng A X , Ge T , Zhang L H 2005 *Journal of Harbin Institute of Technology (New Series)* **21** (SUP.) 67
- [16] Jagannadham K , Sharma A K , Wei Q , Kalyanraman R , Narayan J 1998 *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum , Surfaces , and Films)* **16** 2804

Experimental study of residual stress of galvanized passive film based on XRD *

Kong De-Jun^{1,2)†} Zhang Yong-Kang²⁾ Chen Zhi-Gang¹⁾ Lu Jin-Zhong²⁾ Feng Ai-Xin²⁾ Ren Xu-Dong²⁾ Ge Tao²⁾

1) *Department of Mechanical Engineering , Jiangsu Polytechnic University , Changzhou 213016 , China*

2) *School of Mechanical Engineering , Jiangsu University , Zhenjiang 212013 , China*

(Received 1 August 2006 ; revised manuscript received 20 December 2006)

Abstract

Residual stresses of galvanized passive film were measured by X-ray diffraction (XRD) , at the same time , the residual stress distribution of galvanized passive film in the thickness direction was measured with electro-analysis polishing method , and the effect of residual stress on bonding strength of the film were analyzed. The experimental results show that residual stress of galvanized passive film is always compressive , which decreases as the residual stresses on the substrate surface increases. Residual stress of galvanized passive film in the thickness direction of 2—10 μm is -274.5 — -428.3 MPa , and the residual stress distribution of galvanized passive film in the thickness direction has a gradient. Interfacial bonding strength of galvanized passive film/substrate is inversely proportional to the residual stress , and the decrease of the film stress improves the bonding strength.

Keywords : X-ray diffraction (XRD) , galvanized passive film , bonding strength , residual stress

PACC : 6860 , 6180E , 8100

* Project supported by the Innovation Program of Graduated Student of Jiangsu Province (Grant No. XM05-32) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50405035) and the Key Program of Changzhou (Grant No. CE2005009) .

† E-mail : kong-dejun@163.com