

球墨铸铁电刷镀快速铁镀层的显微组织及硬度

王 辉, 陈晓龙, 童 涵, 张荣荣, 肖圣亮
(常州大学 机械工程与轨道交通学院, 江苏 常州 213164)

摘 要: 为提高球墨铸铁表面的显微硬度, 设计了以刷镀电压、镀液温度、打底层种类及主盐浓度为主要因素的电刷镀快速铁正交试验, 分析了各影响因素对快速铁镀层显微硬度的影响。使用扫描电子显微镜 (SEM)、划痕仪、显微硬度仪及摩擦磨损试验机分别表征分析了快速铁镀层的表面形貌、结合强度、显微硬度及耐磨性。结果表明: 试验范围内的最优参数为刷镀电压 6 V, 镀液温度 35 ℃、快速镍打底、主盐浓度 400 g/L, 且在此条件下获得的快速铁镀层表面光滑、平整, 晶粒细小, 镀层的结合强度为 30.07 N, 显微硬度是球墨铸铁的 4 倍多, 快速铁镀层的平均摩擦系数为 0.35。

关键词: 球墨铸铁; 电刷镀; 快速铁; 正交试验

中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)06-0128-07

Microstructure and Hardness of Fast Iron Coating on Nodular Cast Iron Prepared by Brush Plating

WANG Hui, CHEN Xiao-long, TONG Han, ZHANG Rong-rong, XIAO Sheng-liang
(College of Mechanical Engineering and Rail Transportation, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu)

Abstract: To improve the surface microhardness of nodular cast iron, an orthogonal experiment was designed. The affecting factors of the experiment include brush plating voltage, plating temperature, species of transition layer as well as concentration of main salts. The influences of the affecting factors on the microhardness of fast iron plating layer was analyzed. The surface morphology, bonding strength, microhardness and abrasion resistance of the fast iron plating layer were characterized by scanning electronic microscopy (SEM), scratch tester, microhardness tester, and friction and wear testing machine, respectively. The experiment results show that the preferred parameters are as followings: the brush plating voltage is 6 V, plating temperature is 35 ℃, the substrate is treated by fast nickel, and the main salt concentration is 400 g/L. Under these parameters, the fast iron plating coating surface is smooth and flat, and the crystalline grain is tiny. The bonding strength of the plating layer is 30.07 N, the microhardness of the fast iron plating coating is 4 times that of the nodular cast iron substrate, and the average friction coefficient is 0.35.

Key words: nodular cast iron; brush plating; fast iron; orthogonal experiment

0 引 言

球墨铸铁具有良好的铸造性、切削性、高耐磨性和缺口不敏感等优点, 是机床箱体、凸轮、曲轴等部件常用的材料。但球墨铸铁含碳量较大、组织疏松多孔, 对其表面刷镀时往往存在镀层附

着力差等问题^[1]。电刷镀是从槽镀技术基础上发展起来的一种新的电镀方法, 是利用电化学沉积的原理, 使镀层沉积在零件上的表面技术, 具有设备简单、工艺灵活、应用广泛、结合强度高优点, 并在国内外得到迅速发展^[2-5]。其中快速铁

收稿日期: 2014-07-23; 修回日期: 2014-11-15

作者简介: 王辉(1972-), 男(汉), 辽宁辽阳人, 副教授, 博士; 研究方向: 表面处理和特种加工技术

网络出版日期: 2014-11-25 10:48; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20141205.1044.008.html>

引文格式: 王辉, 陈晓龙, 童涵, 等. 球墨铸铁电刷镀快速铁镀层的显微组织及硬度 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 128-134.

镀层在工业应用中较为广泛,可用于修复尺寸超差的机械零部件,强化钢铁零部件表面,在农机、交通、铁路、印刷行业等都得到了广泛应用^[6]。目前,国内对刷镀快速铁已经有了一定的研究基础^[7-8],但大多是在基体表面直接进行刷镀,并没有添加打底层过渡,且在球墨铸铁零件表面刷镀快速铁的详细报道较少。

影响刷镀快速铁性能的因素较多,如工艺不当会导致镀层稳定性能较差,镀层与基体结合不牢固等问题。文中以刷镀电压、镀液温度、打底层种类和主盐浓度为主要因素,进行了刷镀快速铁的正交试验。探讨了各工艺参数对快速铁镀层质量的影响,并优化了最优工艺参数,为磨损失效的球墨铸铁零部件的修复和实际工业应用提供了一定的试验依据。

1 试验与方法

1.1 材料与设备

基体为球墨铸铁 QT600-3,刷镀设备为武汉材料保护研究所研制的逆变式高频开关电源 SDK-200AHZ。快速镍镀液成分: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250~260 g/L, $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 50~60 g/L, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 20~25 g/L, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100 mL。特殊镍镀液成分: HCl 20~22 g/L, CH_3COOH 70 mL/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 14~25 g/L, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 390~400 g/L。快速铁镀液成分 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 400 g/L, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 65 g/L, CH_3COONa 20 g/L, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3~6 g/L。

1.2 刷镀试验

1.2.1 前处理与刷镀过渡层

球墨铸铁基体经过机械修整→电净除油→活化处理→水洗后,在不通电的情况下,先用镀笔蘸刷镀液擦拭待镀表面 5~10 s,然后接通电源,换向开关置于正向(正接),刷镀过渡层,厚度为 10 μm 左右,再用去离子水冲洗干净。刷镀过

渡层有利于提高镀层与基体的结合,尤其对于组织较疏松的球墨铸铁材料,可改善快速铁镀层的沉积性能^[9]。

1.2.2 刷镀快速铁

在不通电的情况下,先用镀笔蘸快速铁镀液擦拭待镀表面 10 s 左右,然后接通电源,换向开关置于正向(正接),起始电压 3 V,然后采用“阶梯式供电”的方式逐渐升高,以使初始镀层结晶细密,减小镀层内应力,增大镀层附着力。快速铁镀层刷镀厚度约为 50 μm ,镀后用去离子水清洗干净。

1.3 正交试验

为了获得力学性能良好且高硬度的刷镀层,将工作电压、镀液温度、过渡层种类及主盐浓度作为本试验的影响因素,各因素均取 3 个水平,由正交试验设计规范选用正交表 $L_9(3^4)$ 进行 9 次试验,其中过渡层种类为无、特殊镍和快速镍,正交试验因素与水平见表 1。为了使试验结果更加准确,通过测量显微硬度对刷镀工艺进行优化。

1.4 表征与分析

选用德国-蔡司生产的产品型号为 SU-PRA55 的场发射扫描电子显微镜(SEM),对刷镀层的表面及截面组织形貌进行分析。

采用 WS-2005 薄膜附着力自动划痕仪定量测试其界面层结合强度,测量方式为声发射,测试参数:加载载荷 60 N,加载速率 60 N/min,划痕长度 6 mm。

镀层硬度通过 HXD-1000TMC 维氏显微硬度计测试,所取载荷为 0.98 N,加载时间 20 s,卸载后,在 65 倍率显微镜下测量压痕对角线的长度。

摩擦磨损试验在 SFT-2M 型销盘式摩擦磨损试验机上进行,试验时对磨副为 $\Phi 5$ mm 陶瓷球,加载载荷:1 000 g,试验时间 60 min,转速 500 r/min。

表 1 正交试验因素与水平

Table 1 Factors and levels of the orthogonal experiment

Level	Brush palting voltage/V	Solution temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Type of transition layer	Concentration of the main salt/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	4	20	None	300
2	6	35	Special nickel	400
3	9	50	Fast nickel	450

2 试验结果与分析

2.1 刷镀正交试验优化分析

快速铁刷镀正交试验结果及极差分析如表 2 所示。由此可知各影响因素对铁镀层显微硬度

影响大小依次为:刷镀电压>镀液温度>打底层种类>主盐浓度。

为了更直观分析各因素水平对性能指标的影响程度,作因素水平与指标趋势图进行辅助分析,结果如图 1 所示。

表 2 显微硬度极差分析

Table 2 Range analysis of the microhardness

Sample	Brush plating voltage/ V	Solution temperature/°C	Type of transition layer	Concentration of the main salt/(g · L ⁻¹)	Microhardness/HV _{0.1}
1	4	20	None	300	578
2	4	35	Special nickel	400	613
3	4	50	Fast nickel	450	601
4	6	20	Special nickel	450	701
5	6	35	Fast nickel	300	763
6	6	50	None	400	738
7	9	20	Fast nickel	400	665
8	9	35	None	450	694
9	9	50	Special nickel	300	676
K ₁	1 792	1 944	2 010	2 017	
K ₂	2 202	2 070	1 990	2 016	
K ₃	2 035	2 015	2 029	1 996	
k ₁	597.3	648.0	670.0	672.3	
k ₂	734.0	690.0	663.3	672.0	
k ₃	678.3	671.7	676.3	665.3	
R	136.7	42	13	7	

由图 1(a)可知:当电压为 4~6 V 时,快速铁镀层的显微硬度随电压的增大明显提高,但继续增大电压时显微硬度呈下降趋势。这是因为阴极电流密度随着刷镀电压的增大而增大,阴极提供的电子数增多,Fe²⁺受到强烈吸引并不断向阴极聚集沉积,提高了沉积速率。但过大的刷镀电压会导致析氢严重并引起阴极区 pH 值增大^[10],使镀层中海绵状沉淀 Fe(OH)₂ 或 Fe(OH)₃ 增多。此时过高的电流密度使沉积速度加快,导致大量的细晶粒堆积,镀层变得疏松,从而镀层硬度降低。

由图 1(b)可知:当镀液温度较低时,其导电能力较差,沉积速度较低。当镀液温度由 20 °C 升高到 35 °C 时,金属离子的热运动速度增大,

Fe²⁺的沉积速度加快,进而使快速铁镀层的晶粒组织得到细化^[11],从而硬度得以提高。但镀液温度逐渐升高到 50 °C 时,Fe²⁺的热运动过快,阴极极化降低,渗入铁晶格中的氢原子量减少,导致位错强化和晶格畸变强化作用降低,同时镀液的氧化加剧,降低了镀层的硬度。

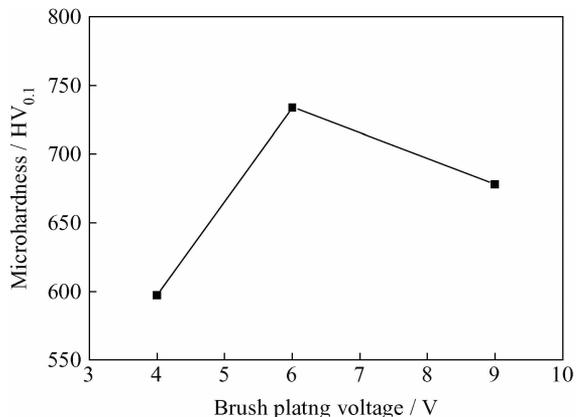
由图 1(c)可知:快速镍打底时快速铁镀层显微硬度最大,特殊镍打底时快速铁镀层显微硬度最低。快速镍的 pH=7~8 为中性镍,因此快速镍的沉积速度快,对基体腐蚀作用小,与基体材料结合良好。特殊镍为强酸溶液,对基体腐蚀作用较强,与疏松组织材料结合强度低。

由图 1(d)可知:主盐浓度为 300 g/L 和 400 g/L 时的快速铁镀层显微硬度值几乎一样,

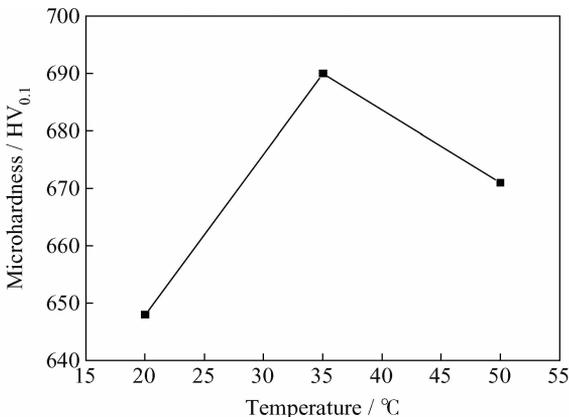
但随着主盐浓度的增大,快速铁镀层的显微硬度呈降低的趋势,这是因为主盐浓度增大时,镀液中 Fe^{2+} 含量增大,阴极极化降低,阴极析氢量相对减小^[12],从而使进入铁晶格中的氢原子量减少,由此引起位错强化和晶格畸变作用降低。虽然主盐浓度为 300 g/L 时得到的显微硬度最高,

但是主盐浓度太小会降低镀层的沉积效率,因此以快速铁镀层的显微硬度作为评价指标时,选取主盐浓度为 400 g/L 较好。

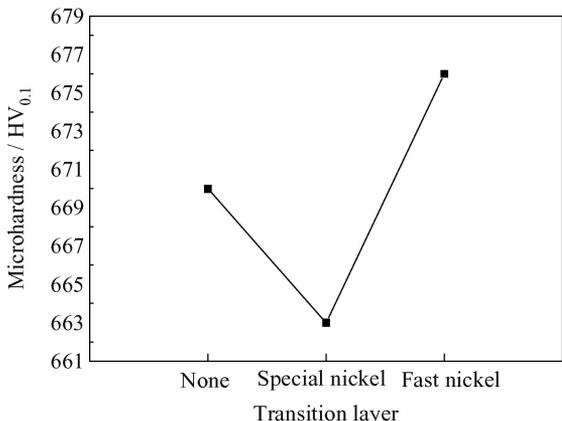
通过以上各因素对显微硬度的综合分析,得出最优刷镀参数:刷镀电压 6 V,镀液温度 35 ℃、快速镍打底、主盐浓度为 400 g/L。



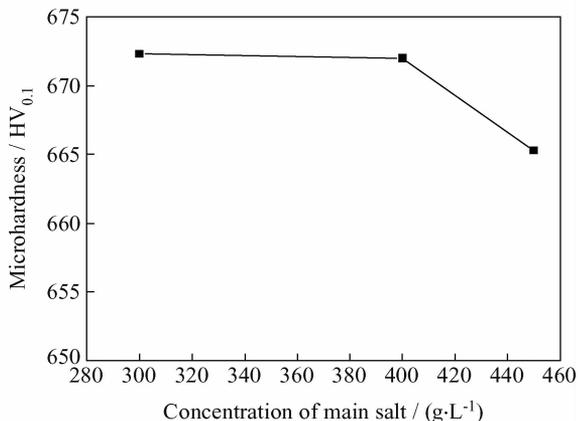
(a) Voltage



(b) Solution temperature



(c) Type of transition layer



(d) Concentration of the main salt

图 1 各水平因素对显微硬度的影响

Fig. 1 Impacts of various factors and levels on the microhardness

2.2 镀层显微组织形貌

图 2(a)为优化参数试验的刷镀快速铁的表面形貌,镀层表面未出现明显的凸起、起皮,表面也没有明显的腐蚀坑,镀层表面裂纹数目较少,但分布着较多的气孔。图 2(b)中的白色区域是疏松组织,该处有较多数量的球状颗粒,表面分布较疏松,有较多不规则的微孔,这主要是由于刷镀快速铁过程中 Fe^{2+} 沉积的同时,阴极也有 H_2 析出,部分 H_2 被镀层表面吸附,阻碍了铁元素的沉积。这些 H_2 聚集并形成微小气泡,当气泡较大时便脱离镀层表面,而小气泡则被封闭在

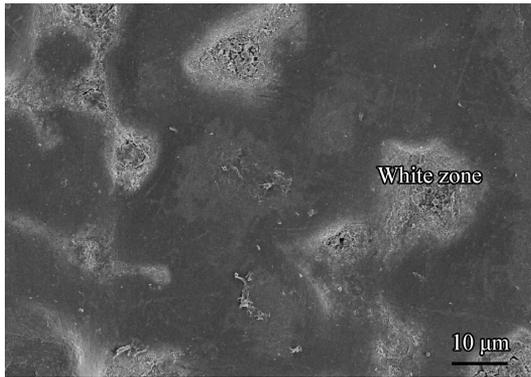
快速铁镀层内而形成小气孔^[13]。

图 3 为刷镀层的截面组织形貌,试样中的打底层与基体及快速铁镀层的结合界面处均没有孔洞,但有明显分界线,证明它们之间的附着力较好。快速镍镀层的厚度在基体表面分布较均匀,但由于快速铁镀层中存在较大的内应力,从而不可避免的出现了微裂纹,这些微裂纹垂直于工件表面,并且呈短线条状,有的甚至贯穿整个快速铁镀层。

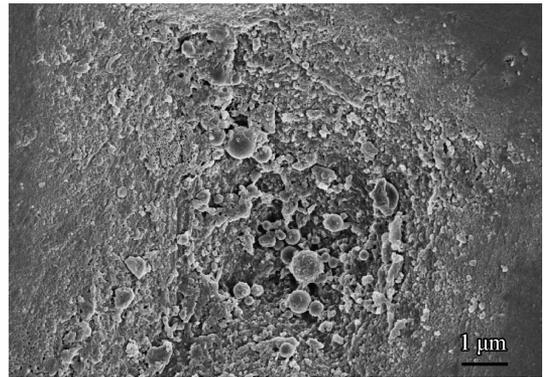
从图 3 中还可以看出,快速铁镀层出现了明显的分层现象。基体和快速镍镀层均呈现较大的凹凸不平,此时快速镍恰好能填充基体表面不

平处,可提高结合强度,起到过渡层的作用。再加上快速镍的沉积速度较快,刷镀时间稍长,因此快速镍镀层较厚,厚度分布不均匀,局部位置厚度较大,形成了凸起的球状,导致快速铁沉积时在凸起部位处呈现了圆弧形分层线,并随着

快速镍镀层厚度的增加向外扩展。快速镍镀层凸起较大的部位使快速铁镀层的圆弧分层线曲率较大,反之凸起较小的部位圆弧分层线曲率较小,在快速镍平整分布区域,快速铁镀层的分层线几乎呈直线。



(a) Surface morphology



(b) Magnification of the white zone

图2 快速铁镀层的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of the iron brush plating coating

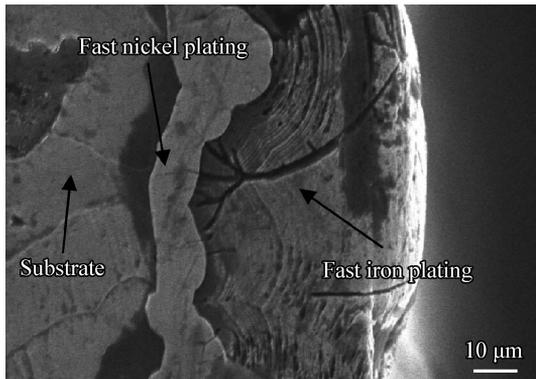


图3 快速铁镀层的界面形貌

Fig. 3 Cross section morphology of the fast iron brush plating coating

目前针对快速铁镀层的分层现象有不同的解释,有人认为界面上的分层线是横向裂纹^[14],也有人认为是由于工件表面物质浓度发生周期波动引起的^[15]。作者倾向于后者,认为随着刷镀的进行,刷镀液会被慢慢消耗,镀层发生钝化,当镀笔重新蘸取镀液后又形成新的刷镀层,这样周而复始就形成了分层现象。

2.3 镀层结合强度

图4为划痕法达到临界载荷失效时快速铁镀层的表面形貌。划痕试验中的界面破坏,是以界面层的压裂为主要破坏形式。电刷镀是电化学沉积的过程,镀层与基体结合属于机械结合。

图中快速铁镀层受到压裂产生剥离和表面裂纹,是因为当载荷增大到一定程度时涂层就会破裂,再加上快速铁沉积时有 H_2 聚集产生微小孔洞,导致裂纹向周围扩张。镀层剥落过程比较复杂,随着加载载荷超过刷镀层的弹性极限时,表面就会产生塑性变形,继续加大载荷,将会产生破裂和剥离。

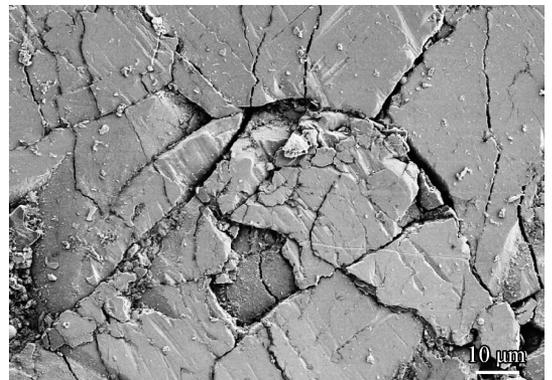


图4 快速铁镀层划痕压裂后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of the fast iron brush coating after scratch fracturing

图5所示为声发射原理测定的划痕曲线。划痕试验开始时,声发射信号趋于稳定,表明快速铁镀层与快速镍镀层结合强度良好。当施加载荷到30.07 N时,传感器检测到不同的声发射信号,于是信号出现无规律波动且峰值逐渐增大

的现象。从随后的声信号可以看出,像初始时检测的平稳信号并没有出现,忽高忽低的峰值信号大都起伏不定。由此可判定,作为过渡层的快速镍,很可能和快速铁镀层一起产生了塑性变形而失效,从而得出 30.07 N 即为刷镀层和基体的临界载荷。

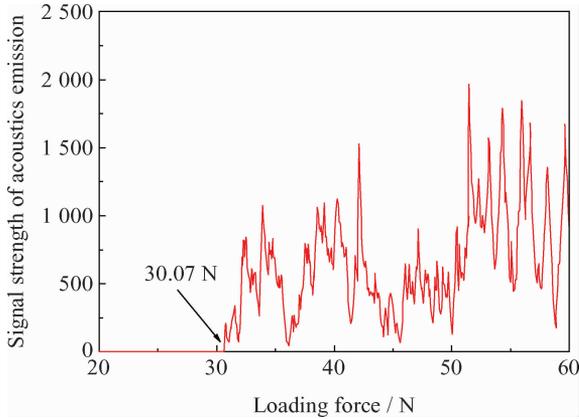


图5 刷镀层与基体结合强度测试结果

Fig. 5 Bonding strength of the brush coating and the substrate

2.4 镀层显微硬度及摩擦磨损性能

使用HXD-1000TMC维氏显微硬度计测得快速铁镀层的显微硬度为769 HV_{0.1},而基体的显微硬度仅为180 HV_{0.1},显微硬度是球墨铸铁基体的4倍多。图6为基体和快速铁镀层的摩擦因数曲线,基体和快速铁镀层在0~20 min时都处于磨合阶段,其中快速铁镀层在干摩擦环境下,摩擦温度升高较快,会引起快速铁镀层硬度变大,此外由于铁极易发生氧化,表面会有大量的

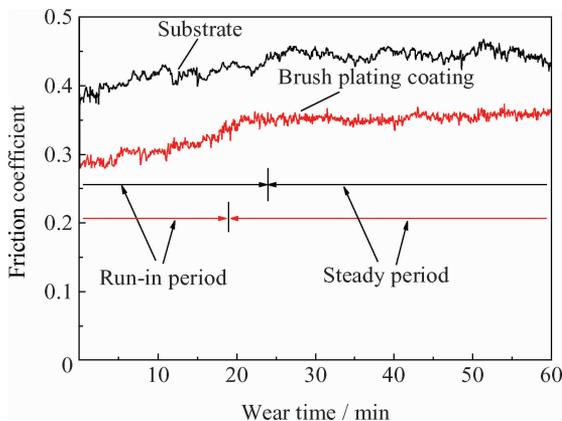


图6 基体和快速铁镀层的摩擦因数与磨损时间

Fig. 6 Friction coefficient and wear time of the substrate and brush plating fast iron coating

氧化膜,氧化膜的存在会降低其摩擦因数^[16]。在20~60 min时基体与快速铁镀层都处于稳定阶段,磨屑参与承载,微观表现为滚动摩擦,基体与刷镀层摩擦因数趋于稳定,其中快速铁镀层的平均摩擦因数约为0.35。从图中还可以看出,快速铁镀层的摩擦因数始终低于基体,这主要是因为快速铁镀层的结晶是断续进行的,许多超细晶粒不断堆积形成了高密度位错组织,再加上阴极析氢引起的内应力较大,使得快速铁镀层的显微硬度很高。

3 结论

(1) 通过正交试验得到了试验范围内的最优工艺参数:刷镀电压为6 V,温度为35 ℃、快速镍打底、主盐浓度为400 g/L。该条件下获得的快速铁镀层表面光滑、晶粒细小。

(2) 刷镀层结合强度为30.07 N,表明快速镍作为过渡层结合良好,在球墨铸铁上应用快速铁刷镀是可行的。

(3) 刷镀快速铁镀层后的显微硬度是球墨铸铁基体的4倍多,平均摩擦因数值为0.35,证明刷镀快速铁能够提高球墨铸铁的耐磨损性能。

参考文献

- [1] 梁志杰. 现代表面镀覆技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2010.
Liang Z J. Modern surface plating technology [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010 (in Chinese).
- [2] 高志, 潘红良. 表面科学与工程 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2006.
Gao Z, Pan H L. Superficial science & engineer [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2006 (in Chinese).
- [3] Li Z M, Qian S Q, Wang W, et al. High-temperature tribological properties of Ni-P alloy coatings deposited by electro-brush plating [J]. Rare Metals, 2011, 30(6): 669-675.
- [4] Zhong Z M, Sidney J Clouser. Nickel-tungsten alloy brush plating for engineering applications [J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 240, 380-386.
- [5] Wu B, Xu B S, Zhang B, et al. The effects of parameters on the mechanical properties of Ni-based coatings prepared by automatic brush plating technology [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(12): 5758-65.
- [6] 任艳萍, 邓红华, 黄方遒, 等. 电刷镀在表面工程中应用的研究进展 [J]. 表面技术, 2013, 42(6): 83-91.
Ren Y P, Deng H H, Huang F Q, et al. Research pro-

- gress of brush plating technology in surface engineering [J]. *Surface Technology*, 2013, 42(6): 83-91 (in Chinese).
- [7] 宋邦才, 赵文珍. 刷镀铁工艺研究与应用 [J]. *材料保护*, 2005, 37(12): 31-32.
Song B C, Zhao W Z. Brush plating Fe technology and application [J]. *Material Protection*, 2005, 37(12): 31-32 (in Chinese).
- [8] 董文仲, 贾珊中, 阎军, 等. 曲轴铁基合金镀铁再制造技术工艺应用研究 [J]. *柴油机*, 2011, 32(2): 43-46.
Dong W Z, Jia S Z, Yan J, et al. Technological application research on remanufacturing of iron-base alloy plating iron for crankshaft [J]. *Diesel Engine*, 2011, 32(2): 43-46 (in Chinese).
- [9] 董文仲, 董文胜, 董文波, 等. 无刻蚀镀铁电沉积机理及综合性能 [J]. *中国表面工程*, 2011, 24(5): 1-7.
Dong W Z, Dong W S, Dong W B, et al. Electro-deposition mechanism and comprehensive performance of iron plating with etching [J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(5): 1-7 (in Chinese).
- [10] 张威, 殷锦捷, 刘忆. pH对低温镀铁组织形貌及性能的影响 [J]. *电镀与涂饰*, 2009, 28(2): 11-12.
Zhang W, Yin J J, Liu Y. Effect of pH on structure morphology and properties of low-temperature iron plating [J]. *Electroplating & Finishing*, 2009, 28(2): 11-12 (in Chinese).
- [11] 杨森, 殷锦捷, 刘忆, 等. 温度对低温镀铁工艺的影响 [J]. *电镀与环保*, 2008, 28(2): 24-25.
Yang S, Yin J J, Liu Y, et al. Effects of temperature on low temperature iron plating process [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2008, 28(2): 24-25 (in Chinese).
- [12] 殷锦捷, 杨森. 铁的质量浓度对低温镀铁工艺的影响 [J]. *电镀与环保*, 2008, 28(1): 15-16.
Yin J J, Yang S. Effects of mass concentration of iron on the process of low temperature iron plating [J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2008, 28(1): 15-16 (in Chinese).
- [13] 费敬银, 马宗耀. 电刷镀氢脆及防止措施 [J]. *表面技术*, 2001, 30(3): 38-40.
Fei J Y, Ma Z Y. Brush plating hydrogen embrittlement and its prevention [J]. *Surface Technology*, 2001, 30(3): 38-40 (in Chinese).
- [14] 张智敏, 王自为, 张晔, 等. 电化学沉积法制备纳米铁微粒及其性能的研究 [J]. *山西大学学报*, 2003, 26(3): 235-237.
Zhang Z M, Wang Z W, Zhang H, et al. Study on preparation with electrodeposition and properties of nanometer-sized Fe [J]. *Journal of Shanxi University: Natural Science*, 2003, 26(3): 235-237 (in Chinese).
- [15] 付平. 无刻蚀镀铁及其复合镀的工艺研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2005.
Fu P. Study of process of iron electroplating without pre-etching & compound electroplating [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2005 (in Chinese).
- [16] 刘稳善, 张天明, 解培民. Fe-RE电刷镀镀层的耐磨性能 [J]. *物理测试*, 2004(2): 1-3.
Liu W S, Zhang T M, Xie P M. Abradability of Fe-RE electricity brushing plating [J]. *Physics Examination and Testing*, 2004(2): 1-3 (in Chinese).

作者地址: 江苏省常州市武进区滆湖路1号 213164
常州大学机械工程与轨道交通学院
Tel: 159 612 83757 (陈晓龙)
E-mail: yunhelong@163.com

(责任编辑: 黄艳斐)