

无刻蚀镀铁电沉积机理及综合性能

董文仲¹, 董文胜², 董文波³, 董文祥⁴, 董玉华¹

(1. 大连海事大学董氏镀铁有限公司, 大连 116026; 2. 深圳海安船舶工程有限公司, 深圳 518067; 3. 上海董世动力机械再制造工程有限公司, 上海 201518; 4. 鞍山恒际金属表面工程有限公司, 辽宁 鞍山 114016)

摘 要: 无刻蚀镀铁变革了在硫酸液中电刻蚀与电镀铁分槽进行的镀铁工艺。无刻蚀镀铁是在同一电镀槽中完成对零件交流活化—交流起镀—交流过渡镀—小直流镀—直流过渡镀—全直流镀的全过程。由无刻蚀镀铁技术获得的镀铁层质量稳定、可靠。纯铁镀层的结合强度 356 MPa, 含 Ni、Co 的合金镀铁层结合强度 460 MPa, 旋转弯曲疲劳极限 σ_1 为 363.85 MPa, 机车上的大型曲轴镀铁层保证期达 30 万公里, 该技术再制造船舶、机车大型曲轴已实现规模化生产。文中综合了多年来对无刻蚀镀铁层的测试结果, 探讨了无刻蚀镀铁层的电沉积机理和特点。研究认为, 被镀零件表面经对称交流活化并使其处于微融活化态时, 为 Fe^{2+} 在基体中铁素体晶面上的择优放电沉积创造了条件; 初始镀铁层的择优取向与基体相同, Fe^{2+} 在活化界面获得电子后先沿 (110) 晶面沉积, 形成纳米等轴晶, 随后转向沿 (211) 晶面沉积并形成纳米柱状晶, 最终形成具有结合强度高、超细晶粒、硬度高、耐疲劳性和耐磨性好等特点的镀铁层。

关键词: 无刻蚀镀铁; 电沉积; 机理; 微融活化态; 纳米晶; 综合性能

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)05-0001-07

Electro-deposition Mechanism and Comprehensive Performance of Iron Plating Without Etching

DONG Wen-zhong¹, DONG Wen-sheng², DONG Wen-bo³, DONG Wen-xiang⁴, DONG Yu-hua¹

(1. Dong's Iron Plating Co., Ltd Of Dalian Maritime University, Dalian 116026; 2. Shenzhen Hoion Maritime Engineering Co., Ltd, Shenzhen 518067; 3. Shanghai Dong's Power Machinery Remanufacture Engineering Co., Ltd, Shanghai 201518; 4. Aanshan Heng Ji Metal Surface Engineering Co., Ltd, Anshan Liaoning 114016)

Abstract: Iron plating without etching technology is reformed from the old plating technology with electro etching in the acid solution, and it has changed the old mode of which plating procedures were processed in divided baths. Iron plating without etching technology is composed with AC activation, AC starting plating, AC transit plating, small DC plating, DC transit plating, and big DC plating, and all the procedures are processed in the same bath. With this new technology we can get stable and reliable plating quality. For pure iron plating, the bonding strength between metal matrix and plated layer could reach 356MPa, and for Fe, Ni, Co alloy plating, the bonding strength could reach 460MPa. Rotating bending fatigue limit (σ_1) reach 363.85 MPa. In practice, the iron plated layer in locomotive crankshaft journal surface which remanufactured by iron plating without etching technology could be guaranteed for at least 300 000 km running. Now, this technology has been industrialized to remanufacture marine and locomotive crankshafts, and it has gained outstanding achievements. This article is to discuss the electro-deposition mechanism and characters of iron plating without etching technology by the test results of the plated layer over these years. Studies show that when the metal matrix is in the state of slightly dissolved activation, which creates the optimum deposit condition for the Ferrum in the ferrite crystal surface, the preferred orientation of initial iron plating layer is the same as metal matrix at first, and Fe^{2+} in the activation interface gets electron and deposits along 110 crystal surface to forms nanometer isometric crystal, then the deposition gets along 211 crystal surface and form nanometer columnar crystals, and finally forms ultra fine crystals iron plated layer with high bonding strength, high hardness, good fatigue durability and abrasive resistance characters.

Key words: iron plating without etching; electro-deposition; mechanism; state of slightly dissolved activation; nano crystals; comprehensive performance

0 引言

МеркобМ. И 介绍的镀铁是将零件表面的刻蚀与电镀分槽进行的^[1]。一个是镀前阳极刻蚀用的硫酸溶液槽;另一个是氯化亚铁镀铁溶液槽。被镀件首先放在 30% 硫酸溶液中为阳电极,铅板为阴电极。按照刻蚀工艺规范通直流电,当待镀表面形成银白色钝化膜,立即将被镀件从刻蚀槽中吊出,用清水冲洗掉硫酸溶液,然后放在镀铁溶液槽中,不通电浸蚀除掉钝化膜,再进行不对称交流起镀、过渡镀和直流镀。生产中退掉钝化膜的时间很难掌握准确。如果待镀表面浸蚀时间短了钝化膜尚未完全退掉,若浸蚀时间长了待镀表面由于过腐蚀而积碳,都会影响镀铁层与基体的结合强度,造成镀铁层与基体金属结合强度有高低。镀出来的机械零件在动配合运转中,常有因镀层脱落造成机损事故。

文中的无刻蚀镀铁是在氯化亚铁镀液槽中完成对零件表面的交流活化—交流起镀—交流过渡镀—小直流镀—直流过渡镀—全直流镀的全过程,而且优化工艺参数并实现了全过程的计算机控制。由此获得的镀铁层质量稳定、可靠,力学性能优异,零件质量和保证期完全达到再制造的要求^[2]。应用无刻蚀镀铁技术已再制造了船舶、机车大型曲轴 7 000 余件并推广应用于工程机械柴油机曲轴、活塞杆等贵重零部件,已实现规模化生产,并相继获得了中国船级社、英国劳氏船级社、俄罗斯船级社工厂认可证书和铁道部技术认证。文中综合了多年来对无刻蚀镀铁层的测试结果,探讨了无刻蚀镀铁层的沉积机理,分析了镀铁层的特点。

1 试验条件

1.1 试样与电镀规范

试样材料为 Q235 钢、45 钢、低合金钢、42CrMo 钢等。金相分析、XRD 试样的尺寸分别为 10 mm×10 mm×8 mm、Φ9~16mm。镀铁液的主盐为 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $350 \pm 33 \text{ g/L}$ (比重 1.20 ± 0.2), 镀铁液温度为 $40 \pm 5^\circ\text{C}$, pH 值 0.9 ± 0.1, 电参数见图 1。将施镀电参数编程输入 PLC, 无刻蚀镀铁电源在施镀全过程实现了无触点换向; 输出正、负平滑、连续、准确的交流电流或直流电流, 交流输出频率 25 Hz, 稳压和稳流精度 ≤ 0.5%。镀液比重、温度(°C)、酸度(pH)参数

由自动控制补给系统调控。镀铁过程由微型电子计算机全程自动控制。

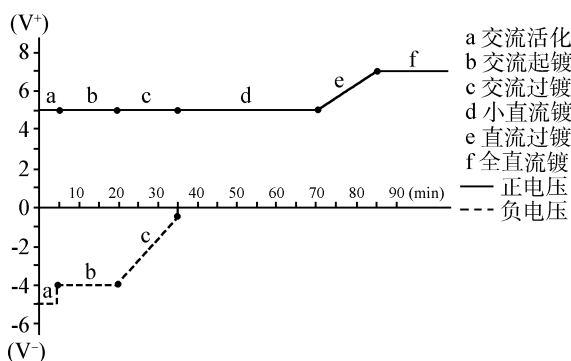


图 1 无刻蚀镀铁最佳电参数图(中间值)

Fig. 1 The optimum electric parameters of iron plating without etching technology (median value)

1.2 测试方法

镀铁层的结构、组织应用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)进行分析;镀铁层的内应力、晶粒度及交流活化后的晶面极密度测定都应用了 XRD;镀铁层的硬度梯度分布采用显微硬度计测定,镀铁层的结合强度采用改进的奥拉(Ollard)法测定^[3-4],镀铁层的耐磨性采用环一块磨损机测定^[3],镀铁试验弯曲疲劳性能按 GB4337-84 测试。

2 无刻蚀镀铁层的沉积机理研究

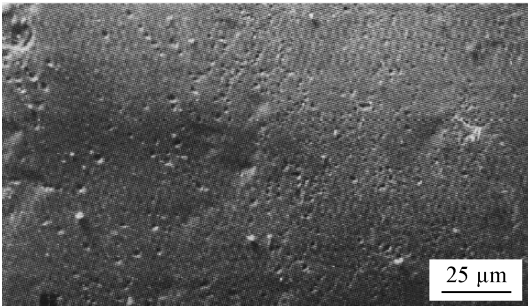
2.1 零件经交流活化后的表面状态

按图 1 施镀时先将零件放入镀铁液槽进行交流活化处理。交流活化电压为 ±5 V, 时间 5 min。然后按图 1(b)规范交流起镀。为证明形成微融活化态界面,扈心坦等分析了交流活化前、后及起镀后的试样在扫描电镜上拍摄的表面形貌^[5],见图 2。

由图 2(a)知,低碳钢试件放入氯化亚铁溶液镀槽前由于经过酸化水清洗,表面产生了少许蚀点,分析是氢离子作用的结果。图 2(b)示出了对称交流活化后的低碳钢表面形貌,其特点是微观凹凸不平,而且凹坑是有选择性的。由低碳钢的组织(F+P)在氯化亚铁电解液中的电化学作用规律可知:铁素体(F)比珠光体(P)融解得快,所以图 2(b)中的凹坑是铁素体被融解的记录,使该处于高度的活化状态,这种状态称为微融活化态。

当施加阴极有效电压进行不对称交流起镀(见图 1 中的 b 段)时,阴极与镀铁液界面中的 Fe^{2+} 将优先在高活化区获得电子放电沉积,使原凹凸不平的微区变得不甚清晰并形成新的较浅的凹凸表面,其特征见图 2(c)。当起镀 45 s 后,镀铁层已完全

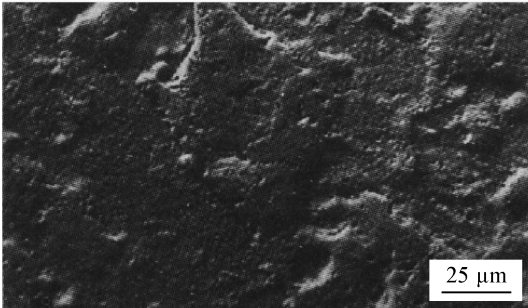
覆盖了施镀表面(见图 2(d))。试验显示,无刻蚀镀铁工艺中的对称交流活化的目的是获得适合于 Fe^{2+} 选择还原沉积的微融活化态界面,这是获得镀铁层与基体高结合强度的基础条件。



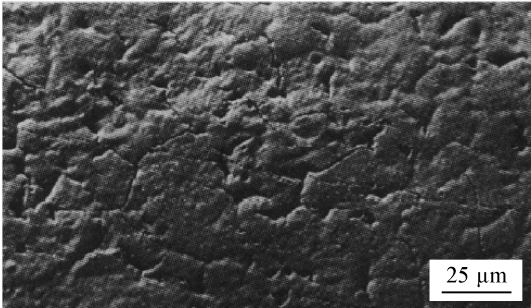
(a) 交流活化前



(b) 交流活化后



(c) 交流起镀 15 s



(d) 交流起镀 45 s

图 2 低碳钢表面在镀铁前、后不同阶段的 SEM 形貌

Fig. 2 The pro-plating and the plated surface SEM of the low-carbon steel

2.2 镀铁层沉积中的择优取向

择优取向是多晶体物质中晶粒取向呈现某种程度的规律排列的组织状态。镀铁层的择优取向可应用 X 射线衍射仪测定并计算。试验采用 D/MAX-III-A 衍射仪,测试条件为 CoK_α ,加石墨单色器,测定镀铁层的(110)、(200)和(211) 3 个晶面的衍射强度并按式(1)求出各晶面的极密度:

$$\rho_{hkl} = \frac{I_{hkl} / I_{0\ hkl}}{(\frac{1}{n}) \sum (I_{hkl} / I_{0\ hkl})} \tag{1}$$

式中, ρ_{hkl} 是(hkl)晶面的极密度; I_{hkl} 是测得的(hkl)晶面衍射峰的相对强度; $I_{0\ hkl}$ 是 JCPDS 卡片经修正为 CoK_α 的值再经石墨单色器修正的值; n 是被测衍射线的个数。

经 XRD 测试结果见表 1^[5]。由表 1 可知,在镀铁层形成过程中,铁素体 3 个主要晶面的极密度是变化的:低碳钢在对称交流活化后,(110)晶面的极密度最高,也即最初不对称交流起镀时,

Fe^{2+} 将沿(110)晶面择优放电沉积;但是在起镀 5 min 后,(110)的极密度下降至 1.15,而(211)晶面的极密度急剧上升至 1.10,这就意味着 Fe^{2+} 得电子沉积将开始由沿(110)晶面向(211)晶面转化;经直流镀 1 h 后,(211)晶面的极密度升高至 1.60 并超过(110)晶面的极密度,也即 Fe^{2+} 得电子放电沉积的择优取向更明显。

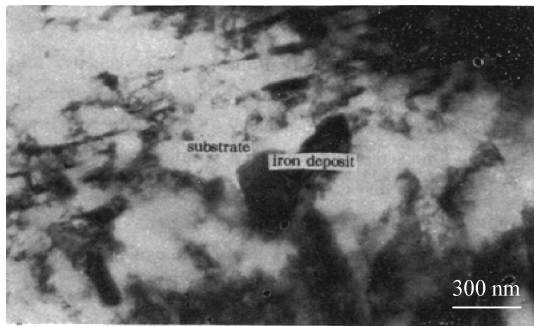
表 1 活化及起镀阶段试件表面的极密度值

Table 1 Pole density value of the part surface in activation and starting plating stages

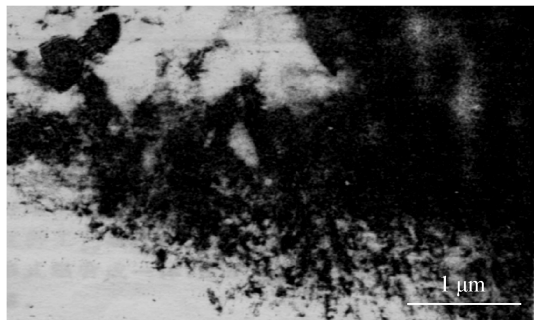
	P(110)	P(211)	P(200)
交流活化结束时	1.80	0.55	0.60
起镀 5 min 后	1.15	1.10	0.70
直流镀 1 h 后	1.13	1.60	0.40

以上规律与镀铁层的金相照片的结果相一致。图 3(a)(b)是在基体表面上形成的起镀镀层

和过渡镀层的透射电镜(TEM)照片。该组照片有 2 个特征:①图 3(a)基体与起镀层在结合部位看不见交界,说明了在呈微融活化状态的界面起镀时的互融特征;②图 3(b)是起镀完成后的过渡镀铁层由细小的等轴晶到柱状成长。图 4 是在 45 钢基体表面镀铁层的扫描电镜(SEM)二次电子像,它充分反映了镀铁层主要是沿一定晶向的柱状晶特征。



(a) 基体与起镀层截面



(b) 过渡镀铁层晶粒逐渐细化呈柱状成长

图 3 基体-镀铁层 TEM 照片

Fig. 3 Matrix-iron plating layer TEM (a) Matrix-Start plating layer (b) the grain crystal in the transit iron plated layer refine gradually and present columnar growth

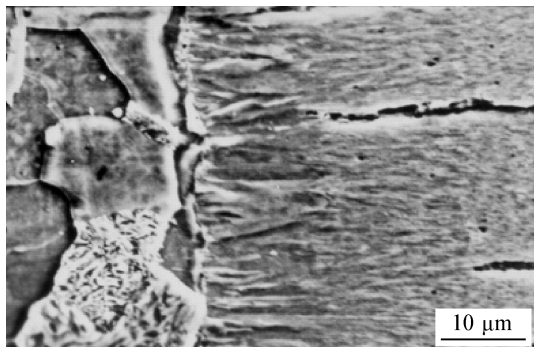


图 4 基体(45 钢)-镀铁层 SEM 图

Fig. 4 Steel matrix-iron plated layer(secondary electron SEM)

2.3 镀铁层的晶粒度和物相

由 X 射线衍射学的基础知识可知,当晶粒(或亚晶粒)细化到 $0.1 \mu\text{m}$ 或更小时,由于每个晶粒中产生 X 射线衍射的晶面数目减少而使衍射线条显著宽化与漫散,因此可根据衍射线条的真实宽化程度来测定细晶粒的大小。P. Scherrer 公式反映了衍射线的半高宽与晶粒尺寸的关系:

$$\beta = k\lambda / D\cos\theta \quad (2)$$

式中, β 是衍射线的半高宽(弧度); k 为常数,通常 $k=1$; λ 为射线波长; D 为晶面法线方向的尺寸; θ 为衍射角 2θ 的一半。

图 5 示出了纯镀铁层的 X 射线衍射曲线。它的测试条件是 CoK_α 特征射线。由图 5 可知,镀铁层 $\alpha\text{-Fe}$ 的(110)晶面衍射峰明显宽化($2\theta = 52.267^\circ$),测得该衍射峰的半高宽为 0.71° ,即 0.0124 弧度,则由式(2)计算可得镀铁层的晶粒直径为 16.1 nm 。根据作者提供的镀铁层样品,1980 年经鞍钢钢研所测定,晶粒直径为 45.7 nm ;1987 年大连海运学院金属材料工艺研究所测定的晶粒直径为 32.9 nm 。因此可以认为,无刻蚀镀铁层属纳米晶。

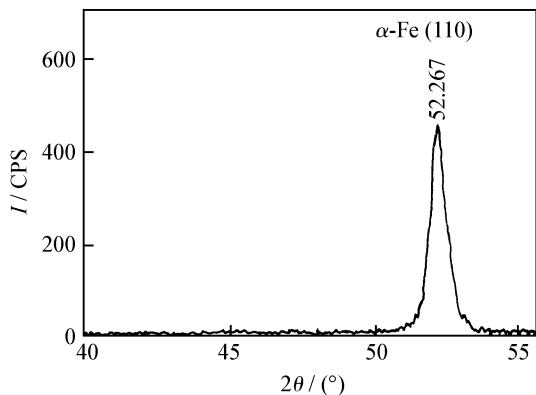


图 5 镀铁层的 X 射线衍射曲线

Fig. 5 X-ray diffraction curve of the iron plated layer

多年来的研究积累了一些镀铁层 TEM 分析时得到的微区电子衍射花样照片,如图 6 所示。它们是研究镀铁层物相的依据。

图 6(a)显示了镀铁层呈非晶态,说明镀铁层中的某些微区是非晶态,但该衍射花样出现的几率较少,经常出现的衍射花样是图 6(b)和 6(d)。图 6(b)是晶体的衍射花样,经指数化后可确认是 $\alpha\text{-Fe}$ (体心立方晶格),见图 6(c)。图 6(d)衍射

花样是典型的多晶体衍射环,经指数标定:离衍射中心最近的第 1 环是 α -Fe 的 (110) 晶面的衍射环,第 2、3 环分别为 α -Fe 的 (200) 和 (211) 晶面的衍射环。图 6(b) 和 6(d) 都显示镀铁层的物相是具有体心立方晶格的 α -Fe。

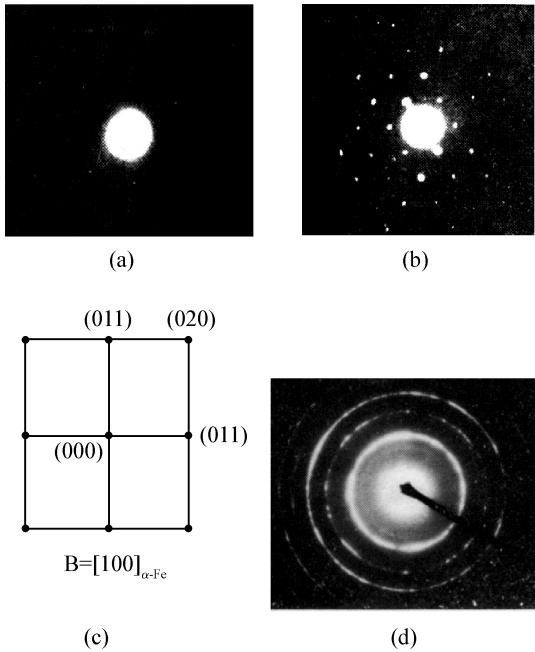


图 6 镀铁层微区电子衍射花样

Fig. 6 Micro-area electronic diffraction of the iron plated layer

综合无刻蚀镀铁层形成过程中相关问题的研究资料可以认为:无刻蚀镀铁技术中的关键是零件表面经过对称交流活化使得镀表面处于微融活化态,有利于不对称交流起镀时镀铁液中的 Fe^{2+} 在零件表面获得电子而还原沉积,而且是沿着被活化的基体晶面择优沉积,沉积形成的镀铁层可能呈微区非晶体,也可能(且是大都)是体心立方晶格的 α -Fe 晶体,随着镀铁层的增厚,镀铁层先是纳米等轴晶,后是纳米柱状晶。无刻蚀镀铁层的这种沉积机制直接影响镀层的特殊性能。

3 无刻蚀镀铁层的性能特点

3.1 镀铁层的结合强度

应用改进后的奥拉^[3-4] (Ollard) 试验法测定镀铁层与基体的结合强度,经测定,纯铁镀铁层的结合强度为 356.0~398.0 MPa;含 Ni、Co 合金镀铁层的结合强度为 435.0~490.0 MPa。

3.2 镀铁层的残余应力

镀铁层的残余应力是指镀铁工艺完成和清理后,在镀铁层、起镀层及局部基体系统中存在并自身保持着平衡的应力,也称为内应力。应用 X 射线衍射仪可以测定镀铁层系统的内应力^[6],其测定结果如图 7 所示。

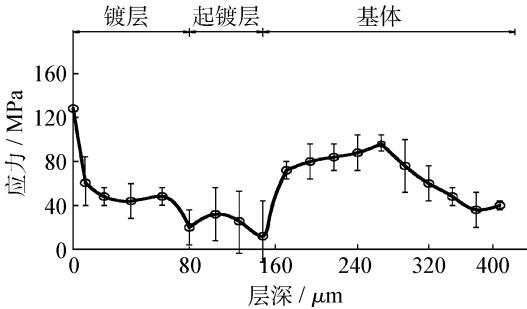


图 7 镀铁系统中的残余内应力

Fig. 7 The residue inner stress of the iron plating

由图 7 可知,在镀铁层系统(含镀铁层、起镀层和基体表层)中都存在呈拉应力的残余内应力,但各个部位的拉应力大小不均匀。其中,原基体表层的拉应力较大(约 100 MPa 左右),存在范围为 160 μm ;起镀层的拉应力最小(约 30 MPa),存在范围为基体表面以上 65 μm 内;镀铁层 80 μm 范围内的拉应力居中,约 45 MPa。

形成上述内应力分布的主要原因是镀铁层、起镀层、基体三者的成分、组织不相同所致。在相同的镀铁工艺环境中,由于各种原因在镀铁层系统中产生的应力应该相同,但由于成分、组织不同而在相同应力场中的行为不同而达到了上述的最终平衡状态。基体是 45 钢,组织为铁素体+珠光体,起镀层是纯铁,组织为铁素体单相,镀铁层也是纯铁,组织为铁素体单相,三者比较,起镀层的塑性最好,其次是镀铁层,最后是基体,而屈服强度相反;在相同的应力作用下,起镀层变形最大,其次是镀铁层,最后是基体;因此,通过应变来松弛应力的效果以起镀层最好,其次是镀铁层和基体,直到最终平衡时即为上述规律。

镀铁层系统呈现拉应力的内应力存在,将会产生较高密度的位错以使镀铁层硬度增高,从而提高了镀铁层的实用力学性能。

3.3 镀铁层的硬度分布

应用显微硬度计沿镀铁层横截面测定硬度,载荷为 100 g,保持时间为 15 s,结果见图 8。

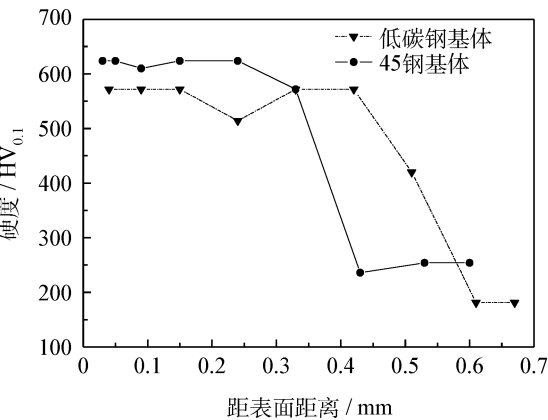


图 8 镀铁层横截面的硬度分布

Fig. 8 Hardness gradient in the iron plated layer

图 8 反映了无刻蚀镀铁层的硬度很高(580~630 HV_{0.1}),并且在镀铁层系统中呈梯度分布。在镀铁层系统中,以镀铁层硬度较均匀且最高,在起镀层中存在硬度陡降过渡(约 0.15~0.10 mm)直至基体硬度。硬度过渡梯度的存在既保证了镀铁层与基体的结合,又保证了镀铁层系统的安全服役。

镀铁层的高硬度与它的细晶粒强化、位错强化等密切相关,并为镀铁层抗磨料磨损性能的提高创造了条件。

3.4 镀铁试样的旋转弯曲疲劳性能

按 GB/T 4337-84 标准,设计并加工了 3 组各 15 根 $\Phi=9.48\pm0.01$ mm 标准试样。第 1 组是 45 钢调质试样,称“基材”;第 2 组为 45 钢调质+镀铁基合金镀层,直径方向厚度为 0.20 mm;第 3 组是 45 钢调质喷丸处理后再镀铁基合金镀层,直径方向厚度为 0.20 mm。

试验机为 PQI-6 型弯曲疲劳试验机,转速为 5000 r/min,弯矩精度 $\leq 1\%$,试样试验时的径向跳动量 ≤ 3 mm。试验目的是测定各组试样的疲劳极限和 S-N 曲线。

3.4.1 疲劳极限

采用“升降法”^[4]确定疲劳试验中的应力水平,测得了 3 组试验的试验值见图 9。图中,在某应力时的循环周次达到 10^7 者即判为“通过”,若循环周次在未达 10^7 次时就断裂,则判为“失效”。

由图 9 并按 GB/T 4337-84 的方法计算得到 3 组试样的疲劳极限如表 2 所示。

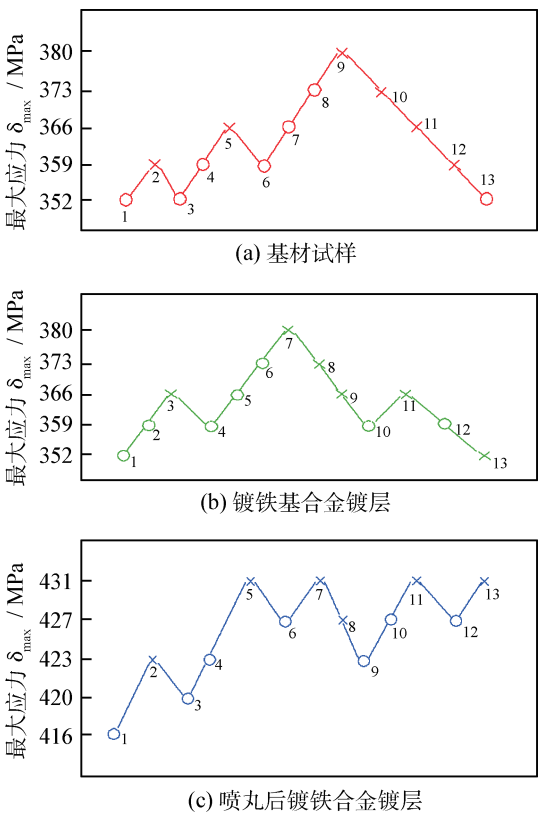


图 9 3 组试验的应力值

Fig. 9 The value of stress in three tests

表 2 3 组试样的疲劳极限

Table 2 Fatigue limit of the three samples

试 样	疲劳极限 σ_{-1} /MPa
45 钢调质	362.76
45 钢调质后镀铁合金	363.85
45 钢调质+喷丸后镀铁合金	425.92

由表 2 可知,在 45 钢调质处理试样的基础上,表面镀铁基合金镀层并不降低试样的疲劳强度,且略有增高,在 45 钢调质后喷丸处理,再镀铁基合金镀层时,使体系疲劳极限有很大的提高,比不喷丸的提高了 17%,比 45 钢调质时提高了 17.4%。

3.4.2 S-N 曲线

测定 S-N 曲线时,将应力水平定为 4 级,用升降法测得的疲劳极限作为 S-N 曲线的低应力水平点,另外 3 级较高应力水平下的试验,则用成组试验法,根据数据的分散度,每一组定为 3 根试样。

以应力幅为纵坐标,以对数疲劳寿命(循环次数)为横坐标,将试验数据一一输入计算机,经程序处理得 3 条曲线,如图 10 所示。

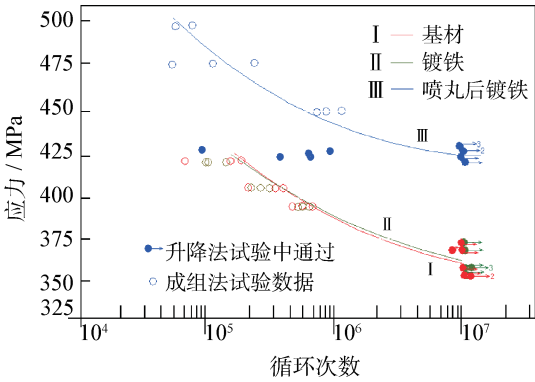


图 10 3 组试验的 S-N 曲线图
Fig. 10 The S-N curve of three tests

图 10 清楚地说明了以下规律:45 钢调质件经镀铁基合金后的旋转弯曲疲劳性能(包括 $\sigma-1$ 和 S-N 关系)比原件略高;45 钢调质后喷丸再镀铁基合金则显著地提高了原件的旋转弯曲疲劳性能。这些特点都说明,无刻蚀镀铁基合金技术特别适用于传递扭矩轴类零件的表面成形再制造。

4 结 论

(1) 对称交流活化使待镀件表面形成“微融活化态”界面,是实现无刻蚀镀铁层与基体金属以金属键形式融合为一体的基础;是保证镀铁再制造机械零件装机使用安全可靠的关键。

(2) 不对称交流起镀时,微融活化态表面前镀液中的 Fe^{2+} 在界面获得电子而沿(110)晶面择优放电沉积以形成纳米等轴晶的 $\alpha-Fe$ 镀层,随

后 Fe^{2+} 因铁素体(211)晶面极密度的提高而转向沿(211)晶面放电沉积,并由纳米等轴转而形成纳米柱状晶,最终形成具有结合强度高、超精细、硬度高、耐疲劳性和耐磨性好的镀铁层,使再制造零部件达到或超过新品标准。

(3) 微型电子计算机全自动镀铁电源,实现了无刻蚀镀铁全过程的自动化控制,避免了人为的操作误差,为镀铁生产提供了稳定可靠的电能转为化学能的动力源。

致谢:对倪暹教授在检测镀铁层晶粒度,于志伟教授、许晓磊教授在扫描电镜、透射电镜分析中给予了很大的帮助,在此深表感谢。

参考文献

[1] МелкбМ. П.,《Твердое осталивание автотракторных деталей》М. Автогтрансиздат[М]. 1962,С. 134-140.
[2] 徐滨士. 中国再制造工程及其发展 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 1-6.
[3] 董文仲, 闫军, 贾珊中, 等. 合金镀铁层的结合和强化机理研究 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 1-5.
[4] 屠海令, 干勇. 金属材料理化检测全书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
[5] 扈心坦, 李希贺. 无刻蚀镀铁层结合强度的研究 [J]. 理化检验—物理分册, 1996(4): 17-19.
[6] 蒋成海 X 射线法分析镀铁层残余应力[J]. 物理测试 1992(6): 37-40.

作者地址: 大连市高新园区凌海路 1 号 116026
Tel: (0411) 8467 0555
E-mail: dong-2000@163.com

• 学术动态 •

《电镀添加剂与电镀工艺》出版

由王桂香和张晓红撰写、强亮生主编的《电镀添加剂与电镀工艺》一书介绍了电镀液的组成与电镀工艺,体现传统配方,力图兼顾最新发展。主要内容包括:电镀添加剂与电镀工艺概述;电镀前处理及其添加剂;电镀镍、铜、锌、锡、铬、贵金属等工艺及添加剂;化学镀镍、铜与化学复合镀工艺及添加剂。

《电镀添加剂与电镀工艺》可作为电化学专业本专科学学生的学习教材,也可作为其他化工专业学生了解电镀添加剂与电镀工艺的自学教材,同时还可作为相关工程技术人员、电镀工作者、相关管理人员的参考书籍。现已于 2011 年 5 月由化学工业出版社出版,定价 39 元。

(王文字 供稿)