doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.01.001

合金镀铁层的结合和强化机理研究

董文仲 ^{1,2}, 阎 军 ^{1,2}, 贾珊中 ^{1,2}, 刘 勇 ^{1,2}, 董文胜 ^{1,2}, 董玉华 ^{1,2}

(1. 大连海事大学董氏镀铁有限公司, 大连 116031; 2. 辽宁省镀铁工程技术研究中心, 大连 116031)

摘 要: 铁元素资源丰富、价格便宜,推广镀铁技术符合国家可持续发展战略要求。合金镀铁技术是在无刻蚀镀铁工艺的基础上,在镀铁液中加入一定量的 Ni 和 Co,沉积成含有 Ni 和 Co 的合金镀铁层。施镀工艺采用电压控制方式,镀前对基体金属表面进行对称交流活化,使基体金属表面形成"微融活化态",合金镀铁层与基体金属完全融为一体的金属键结合,其力学性能显著提高,结合强度可达 460 MPa。能够满足在高速运转和高密度承载的条件下使用要求,并在大量工业应用中得到证实。在机电产品再制造中,合金镀铁具有广阔的应用前景。文中通过对合金镀铁层和单金属镀铁层用扫描电镜观察检验、法向拉力试验和耐磨性能试验,分析并讨论了合金镀铁层的结合和强化机理。

关键词: 铁基合金; 电镀; 微融; 活化态; 金属键结合

中图分类号: TG174.441

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)01-0001-05

Research on the Bonding and Strengthening Mechanism of Iron-based Alloy Plated Layers

DONG Wen-zhong^{1,2}, YAN Jun^{1,2}, JIA Shan-zhong^{1,2}, LIU Yong^{1,2}, DONG Wen-sheng^{1,2}, DONG Yu-hua^{1,2} (1. Dong's Iron Plating Co., Ltd. Of Dalian Maritime University, Dalian 116031; 2. Iron Plating Technology Research Center of Liaoning Province, Dalian 116031)

Abstract: Ferrum is a kind of cheap and abundant resources, and popularizing iron plating technology to remanufacture mechanical and electrical products is up to the national strategy of sustainable development. Iron-based alloy plating remanufacture technology is a kind of technology which developed from iron plating without etching technology. In order to get iron-based alloy plating layers, nickle and cobalt were Added into the plating solution. Volt-control mode was adopted and the symmetrical AC activating procedure on the surface of metrix metal was finished before plating to get "Micro Melt Activation" which make the bond of the iron-based alloy plated layer and metallic matrix to a whole. Iron-based alloy plating layers with excellent mechanical properties is a good remanufacture technology. And the interface bonding strength could reach to 460 MPa. Plenty of applied cases in the remanufactured mechanical and electrical products proved that the iron-based alloy plating layers could completely satisfied the requirement under high running and high density loading conditions. The bonding and strengthening mechanism of the iron-based alloy plated layers was discussed by scanning electron microscopy, heave tensile test and wear resisting test.

Key words: iron-based alloy; plating; micro melt; activation; metallic bonding

0 引 言

铁元素资源丰富,价格便宜,研究和推广镀铁技术符合国家可持续发展战略。在多数钢铁零件表面镀铁,由于晶格特性相同,只要工艺得当,在镀层与基体之间有可能得到很高的结合性能¹¹。以往的低温镀铁工艺为了达到镀层与基体金属结合的目的,一种是镀前采用盐酸酸洗的办法去除待镀零件

收稿日期: 2010-12-27: 修回日期: 2010-12-30

作者简介:董文仲(1965—),男(汉),辽宁海城人,高级工程师。

表面的氧化层后用电流控制方法进行不对称交流电流起镀;另一种是镀前将待镀零件放在30%硫酸溶液中作为阳极,通直流电剥离掉零件表面的氧化层,形成钝化膜,再将零件放到镀铁液中浸泡去掉表面的钝化膜后用小电流起镀^[2]。前一种处理方法很难完全去净零件表面的氧化层,同时会使零件表面产生渗氢。用这种方法处理,镀铁层与基体金属的结合强度最高达300 MPa,但

在工件阳极刻蚀后放到镀铁液中浸泡去除钝化膜的情况用肉眼观察很难判定,另外还会把硫酸液带入镀铁液中而造成镀铁液的损坏,影响镀铁质量,工艺不稳定,由于阳极刻蚀的硫酸溶液中含铁量高时就要排放掉,造成废水处理成本上升。

合金镀铁技术是在无刻蚀镀铁工艺的基础上,在镀铁液中加入一定量的Ni和Co离子,施镀前采用电压控制方式对基体金属表面进行对称交流活化,使基体金属表面形成"微融活化态"。经交流起镀—交流过渡镀—小直流镀—大直流镀过程,沉积成含有5%~8%的Ni和Co的合金镀铁层,合金镀铁层与基体金属形成完全融为一体的金属键结合^[3-4]。其力学性能显著提高,铁镀层与基体结合强度可达460MPa。能够满足在高速运转和高承载条件下的使用要求。用合金镀铁对大型曲轴等传动轴恢复尺寸、提高性能、延长使用寿命,完全符合产品再制造的标准^[4]。

大连海事大学董氏镀铁有限公司及其下属的深圳海安船舶工程有限公司、上海董世机修有限公司、鞍山恒际表面工程有限公司等单位应用该项技术再制造舰船、机车大型曲轴5000余根、冶金矿山、石油等动力机械设备重要零部件上万件。实际应用证明,用合金镀铁技术再制造的产品达到了新品的质量标准。

文中对合金镀铁层的结合情况进行了试验和 测试,并从微观反应和宏观控制方面,对其结合和 强化机理进行了研究和探讨。

1 测试方法

1.1 结合面观测

用42CrMo材料制做的Φ25 mm的试棒,按照合金镀铁工艺规范施镀,大直流时间3 h,镀层厚1.1 mm。把试棒切割加工成Φ25 mm×15 mm试块,将截面进行打磨抛光,用4%的硝酸酒精进行腐蚀,用扫描电镜观察合金镀铁层与基体金属的结合界面形貌。用相同的方法制作单金属镀铁试件,用扫描电镜观察两种镀层的黑色条纹和表面网状条纹的状态。

1.2 结合强度测试

改进后的奥拉 (Ollard) 试验方法是: 试样材料为调质的钢,42CrMo直径为 σ 20 mm;长度为30 mm,数量10根。分别用单金属镀铁工艺和合金镀铁工艺在试棒的端面镀上2.0 mm以上的镀层(见图1(a)),各镀5根。用磨削加工方法加工带镀层一端至 σ 8 mm~8.5 mm,用钻削和铣削加工方法在另一端加工 σ 6.0~6.5 mm的孔(根据实际加工尺寸)至镀层结合界面^[5-6](见图1(b)),按图1(c)的方式进行试验。

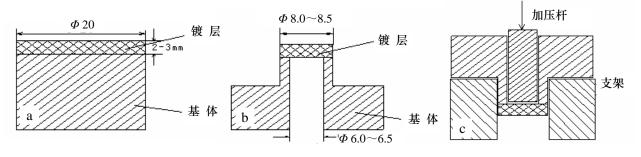


图 1 改进的奥拉 (Ollard) 法试验示意图 Fig.1 Sketch drawing of modified Ollard test

1.3 耐磨性能试验

(1) 单金属镀铁和合金镀铁试件规格均为 12 mm×12 mm×8 mm, 镀层厚度1.0 mm(预先称重); 对磨材料为硬质合金,规格为 Φ 45 mm(±0.01 mm)×10 mm,经热处理硬度达到58 HRC;单金属镀铁和合金镀铁各进行了4组磨损试验。

(2) 试件安装方式如图2所示。

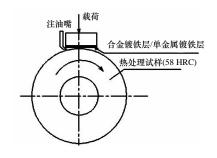


图 2 磨损试验示意图 Fig.2 Sketch drawing of abrasion test

2 试验结果与分析

2.1 合金镀铁层与基体金属的结合界面形貌 扫描电镜观察合金镀铁层与基体金属的结合 状态见图3。

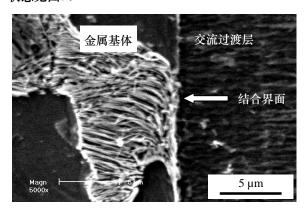


图 3 合金镀铁层与基体金属结合状态的SEM图 Fig.3 SEM photograph of the bonding interface

由金相照片看出基体金属和合金镀铁层之间没有结合分界线和缝隙,合金镀铁层中的铁素体与基体金属铁素体是连续的。从图3还看出,在基体金属的珠光体与合金镀铁层的铁素体交界部分的界面形貌,和珠光体与基体金属本身的铁素体交界部分的界面形貌基本一样。表明合金镀铁层中的铁素体和基体金属的珠光体完全结合。通过上述检验证明,基体金属表面经过对称交流活化,Fe²⁺、Ni²⁺和Co²⁺在处于"微融活化态"的阴极表面得到电子还原,与基体金属形成金属键结合,使合金镀铁层与基体金属之间紧密结合。

用扫描电镜观察单金属镀铁层和合金镀铁层 的直流镀镀层的横截面形貌,图4和图5分别是其黑 色条纹状况。

从图4和图5显示: 单金属铁镀层中的黑色条纹

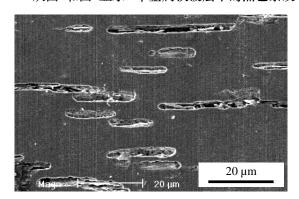


图 4 单金属镀铁层条纹的SEM图 Fig.4 SEM photograph of the stripe in the single iron plated layer

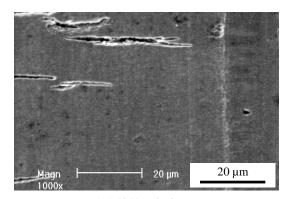


图 5 合金镀铁层条纹的SEM图 Fig.5 SEM photograph of the stripe in the alloy iron plated layer

粗大并且量多;合金镀铁层中的黑色条纹比较细, 并且比较稀少。

- 2.2 奥拉(Ollard)法(法向拉力检测法)检测镀层与基体金属的结合强度
 - (1) 试验测试数据见表1。

表 1 拉力试验测试 Table 1 Tension test

类 别	编号	检测压力 /N	结合界面积 /mm²	结合强度 / MPa
单金属镀铁层	1	5760	17.1	336.8
	2	6850	18.1	378.5
	3	5860	16.0	366.3
	4	6440	18.1	355.8
	5	5480	16.0	342.5
合金镀 铁层	1	7150	16.0	446.6
	2	7950	17.1	464.9
	3	8290	18.1	458.0
	4	8250	18.1	455.8
	5	8160	17.1	477.2

- (2) 通过法向拉力试验数据统计单金属镀铁层的法向拉力强度在336.0~378.0 MPa,平均值356.0 MPa;合金镀铁层法向拉力强度435.0~470.0 MPa,平均值460.0 MPa。合金镀铁层与基体金属的结合强度比单金属镀铁镀层提高了29%。
- (3) 在拉开的基体断面上都粘附着镀层,且与结合界面都是100 %粘附状态。表明并没有从镀层与基体的结合界面拉开,而是将镀层拉断,也说明实际的结合强度远高于以上试验测得的结果。(图6中前排5个试件为合金镀铁层拉力试件,后排5个试件为单金属镀铁层拉力试件)。



图 6 法向拉力试验试件断面形貌 Fig.6 Fracture surface photo of the tension test

2.3 合金镀铁层的耐磨性能对比试验 由表2和图7、图8可以看出,合金镀铁层的耐磨

表 2 磨损试验数据

Table 2 Th	a reculte of	tension test

试件编号	1	2	3	4	平均
单金属镀铁试件矢量/mg	107.5	128.8	99.6	145.2	120.3
合金镀铁试件 矢量 / mg	72.8	74.2	73.2	64.4	71.2

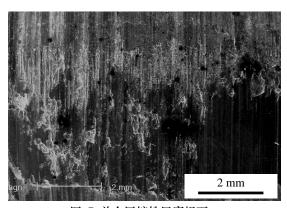


图 7 单金属镀铁层磨损面

Fig.7 SEM photograph of the wearing surface of single iron plated layer

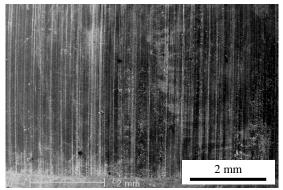


图 8 合金镀铁层磨损面

Fig.8 SEM photograph of the wearing surface of single iron plated layer

性比单金属镀铁镀层的耐磨性提高了69%;从试件 表面磨损的形貌可以明显地观察到合金镀铁层磨损 面较光滑均匀,单金属镀铁镀层磨损面较粗糙,并 有拉毛现象。证明了合金镀铁层的强度、柔韧性、 抗咬合性均高于单金属镀铁镀层。

3 讨论

(1) 在零件下槽时附有电导良好的酸性水膜作 为阴电极,用正向 $(I_{\mathbb{H}})$ (负电, 沉积方向) 6~9 A/ dm^2 ,反向 $(I_{\mathbb{R}})$ (正电,电离方向) 6~9 A/ dm^2 的 交流电开始对零件表面进行活化处理,这时被镀零 件表面承受正向、反向交变电流的冲击和参加反应 离子的冲刷,加之H⁺抢夺电子还原和Cl⁻破坏钝化作 用,导致基体表面处于既有沉积又有电离的氧化与 还原反应不断交替的过程中, 由于镀液中酸的作 用,则离解的量稍大于沉积的量,可以有效的剥离 待镀基体表面的氧化膜和附着的微观杂质,形成了 一层厚度约为20~25 nm洁净活化膜, 并促使基体 金属表面的部分渗碳体片转变成铁素体,这时被镀 表面呈现宏观光泽明显减弱的金属本色,已标志纯 净金属晶格裸露,处于"微融活化态",便为Fe²⁺、 Ni²⁺、Co²⁺充分接近基体晶格点阵沉积创造了条件。 这时按工艺规范,下降反向电压 (U_{r}) 或上升正向 电压 $(U_{\mathbb{F}})$ 进行交流电起镀。在这一瞬间起, Fe^{2+} 、 Ni²⁺、Co²⁺在阴极上沉积的量多于离解的量,排列 成新的晶格点阵与基体晶格点阵,和自由电子组成 了它们之间的相互作用,产生了强大的静电引力, 使镀液中的Fe²⁺、Ni²⁺、Co²⁺在已处于"微融活化态" 的基体金属表面还原并结晶沉积成镀铁层,形成了 镀铁层与基体金属融为一体的金属键结合。

为保持结合界面不被拉应力破坏,交流起镀过程采用了较小的阴极有效电压,当正向电压 (U_E) 作用后相继低于正向电压 (U_E) 0.5~1.5V反向电压 (U_E) 作用,沉积层凸起处便有少量 Fe^{2+} 被斥离下来。如此周而复始便形成了致密、均匀,晶粒尺寸为100~150 nm,硬度为250 HV_{0.1}左右,内应力仅为50 MPa左右的塑性好的起镀层。相继再按工艺规范和流程,施以交流电过渡镀,初转直流镀、直流过渡镀、全直流镀,逐渐提高阴极有效电压,制取晶粒逐渐细小随之硬度相应提高的高强度镀层。

以往的镀铁工艺在交流活化时采用电流控制 的方式,即在镀槽中保证阴、阳极面积配比在一定 比例条件下,根据应镀面积和电流密度计算交流活 化的电流值,设定正向电流 $(I_{\mathbb{F}})$ 和反向电流 $(I_{\mathbb{F}})$ 。 而在实际生产中,由于施镀工件的大小、面积和形 状变化,致使镀槽中阴、阳极面积配比失衡,此条 件下电源输出的正向电压 $(U_{\rm E})$ 和反向电压 $(U_{\rm E})$ 值不相等。在交流活化时, 当正向电压大于反向电 压时,在阴极工件表面沉积的量大于溶解的量,使 工件表面不能活化; 当正向电压小于反向电压时, 使工件表面出现过蚀现象。因此,交流活化时,既 要考虑阴极的电流密度,同时还要保证正向电压和 反向电压值相等。通过试验,测试出交流活化时阴 极面积变化与正向电压变化的规律,制定一套以电 压参数控制方案,交流活化时,按照电压参数设定 正向电压值和反向电压值, 使正向电压和反向电压 对称相等,同时也保证了阴极的电流密度。通过实 际应用证明, 施镀过程中用电压控制方式保证了镀 铁质量的稳定可靠,操作简单方便,并实现了镀铁 过程自动控制。

(2) 单金属镀铁层的成分为晶粒细化的纯铁,由于氢对铁的吸附力较大,所以在电解过程中,在 阴极上晶粒细化的纯铁表面吸附着大量析出的氢, 随着镀层的生长而把大量的氢夹杂在镀层中。使镀 层产生较大的应力和脆性。

合金镀铁液中的Fe、Ni、Co金属元素,在元素 周期表中排列相近; 其原子半径相近; 晶格常数相 近,这些条件使得合金镀铁溶液在电镀过程中,其 合金元素在基体表面沉积时,很容易相互置换,形 成合金相结构。Fe、Ni、Co金属元素共沉积时,Fe-Ni 沉积成固溶体合金相结构, Fe-Co沉积成金属间化 合物合金相结构。合金镀铁层的形成,减小了镀层 对氢的吸附力,在电解过程中阴极上合金镀铁层表 面吸附析出的氢的数量明显减少, 而使镀层的应力 和脆性降低。由于Ni具有提高镀层铁素体的强度而 不能明显提高硬度和影响塑性的特性, Co具有提高 镀层的硬度的特性, 使合金镀铁层的网状条纹细 小。经检测,交流过渡镀层中Ni的含量高于直流镀 层的2~3倍,可以在不改变交流过渡镀层的优点的 条件下提高其强度,确保合金镀铁层在使用过程中 不会从交流过渡镀层部位撕裂,因此,合金镀铁镀 层与基体金属的结合强度和单金属镀铁镀层与基 体金属的结合强度相比较有显著提高。

为了揭示氢对单金属镀铁层和合金镀铁层镀

硬度的影响,将同时施镀的两种镀层试件同时除氢处理。此方法的试验结果是:单金属镀铁镀层除氢处理前平均硬度是49 HRC,除氢处理后平均硬度是44.5 HRC,硬度降低了4.5;合金镀铁层除氢处理前平均硬度是54 HRC,除氢处理后平均硬度没有变化。通过以上试验证明:单金属镀铁层因晶粒细化等因素提高镀层的硬度,同时也因为镀层中渗氢较多而影响到镀层的硬度。合金镀铁层是因很大程度减少了镀层渗氢的同时依靠沉积的合金结构提高了镀层的硬度,并降低了镀层的脆性,提高了镀层的韧性,使合金镀铁层与单金属镀铁层相比较,其耐磨性能和抗咬合性能明显提高。

4 结 论

- (1) 镀前采用电压控制方式对基体金属表面进行对称交流活化,使基体金属表面形成"微融活化态",使合金镀铁层与基体金属形成融为一体的金属键结合。解决了镀铁层与基体金属结合强度的关键问题。
- (2) 合金镀铁层中含有Ni、Co合金,形成了固溶体合金相和金属间化合物合金相,提高了镀铁层的强度和硬度,并减少了氢的沉积,提高了镀层的韧性,致使合金镀铁层较比单金属镀铁层,其结合强度、耐磨性能、抗咬合性能等力学性能均有显著提高。

参考文献:

- [1] 金海波. 现代表面处理新工艺、新技术与新标准(下) [M]. 北京: 当代中国音像出版社, 2004.
- [2] 董玉华. 无刻蚀镀铁新工艺及实用可靠性研究 [J]. 电镀与环保, 1986, 30(4): 20-25.
- [3] 维亚切斯拉活夫. 电镀合金 [M]. 冯金桂, 译. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [4] 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.
- [5] 编委会. 电镀工艺技术要求操作要点与质量检测实用手册(II)[M]. 安徽: 安徽文化音像出版社, 2007.
- [6] 扈心坦. 无刻蚀镀铁层结合强度的研究 [J]. 理化检验-物理分册, 1996, 32(4): 4-6.

作者地址:大连市高新园区凌海路1号

116031

Tel: (0411) 8472 7187

E-mail: missjia@263.net