

06Cr19Ni10 不锈钢电刷镀前处理工艺的优化^{*}

张 书^{1,2}, 刘锦云¹, 王 坤¹, 王 敏¹, 郭 阳¹

(1. 西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 成都发动机(集团)有限公司 工程技术部, 成都 610503)

摘 要: 为优化不锈钢电刷镀前处理工艺,改善电刷镀镍层与奥氏体不锈钢基体间的结合力。以不锈钢电刷镀快速镍前处理工艺为对象,通过弯曲试验和热震试验探讨了硫酸型活化液(No. 1)和盐酸型活化液(No. 2)对基体结合力的影响,确定了活化液的种类和活化方式。同时,采用确定的活化组合,以镀层的结合力为考察指标,采用正交试验方法优化了 No. 2 活化液的活化工艺参数及特殊镍打底层工艺参数。弯曲试验和热震试验结果表明:单独采用 No. 2 活化液较单独使用 No. 1 活化液效果好;No. 2 和 No. 1 组合(No. 2 活化液反极性+No. 1 活化液反极性+No. 1 活化液正极性)活化镀镍层与不锈钢基体的结合力最好。正交试验结果表明:No. 2 活化液最佳工艺参数为活化电压 12 V,活化时间 20 s;最佳打底工艺参数为特殊镍电压 12 V,特殊镍时间 60 s;采用组合活化方式,在该优化工艺条件下获得的快速镍镀层,经过 78 次热震试验后镀层无脱落、起皮现象,镀层与不锈钢基体之间有良好的结合力。

关键词: 电刷镀; 不锈钢; 前处理; 快速镍

中图分类号: TG174.44; TQ153

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)01-0076-07

Optimization of Pretreatment Process of Brush Electro-plating on 06Cr19Ni10 Stainless Steel

ZHANG Shu^{1,2}, LIU Jin-yun¹, WANG Kun¹, WANG Min¹, GUO Yang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039; 2. Engineering & Technology Department, AVIC Chengdu Engine(Group)Co., Ltd., Chengdu 610503)

Abstract: In order to optimize the pretreatment process of stainless steel brush plating and improve the bonding force between the brush plating nickel layer and the austenitic stainless steel substrate. The pretreatment process of the fast nickel coating on stainless steel was researched. The effects of the sulfuric acid activation fluid type (No. 1) and hydrochloric acid activation fluid type (No. 2) on the bonding force were researched by bending test and thermal shock test. Moreover, in the condition of determined activation combination, an orthogonal experiment was adopted to optimize the process parameters of No. 2 activation and special nickel plating, targeting at an examination of the bonding force. The results of bending test and thermal shock test show that the activation effect is better when the coating is activated by No. 2 activation fluid alone than that by No. 1 activation fluid alone, and No. 2 activation fluid used in together with No. 1 activation fluid(No. 2 activation fluid of reversed polarity + No. 1 activation fluid of reversed polarity + No. 1 activation fluid of positive polarity) makes the best bonding force. The orthogonal experiment result shows that the best process parameters of No. 2 activation fluid is voltage 12 V, and time 20 s, and best process parameters of special nickel plating are voltage 12 V, and time 60 s. The fast nickel coating produced under the optimized conditions and activated by No. 2 together with No. 1 activation fluids does not fall off or peel after thermal shock experiments for 78 times, which shows better bonding force between the coating and the stainless steel substrate.

Keywords: brush electro-plating; stainless steel; pretreatment; fast nickel

收稿日期: 2014-06-01; **修回日期:** 2015-01-03; **基金项目:** * 四川省教育厅自然科学基金重点项目(10ZA097)

通讯作者: 刘锦云(1963—), 女(汉), 教授, 硕士; **研究方向:** 表面工程技术; **Tel:** (028) 8772 0514; **E-mail:** liujyun@163.com

网络出版日期: 2015-01-05 17:00; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150105.1700.004.html>

引文格式: 张书, 刘锦云, 王坤, 等. 06Cr19Ni10 不锈钢电刷镀前处理工艺的优化 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 76-82. Zhang S, Liu J Y, Wang K, et al. Optimization of pretreatment process of brush electro-plating on 06Cr19Ni10 stainless steel [J]. 2015, 28(1): 76-82.

0 引 言

奥氏体不锈钢具有良好的抗腐蚀性,在航空、航天、海洋、石油化工、仪表制造、食品生物、医学等行业中得到了广泛使用,但其硬度低,抗磨损性能较差制约了其应用的拓展^[1]。化学镀、电镀、离子注入渗碳渗氮和激光熔覆等^[2-3]表面改性技术都可提高奥氏体不锈钢的耐磨性。其中电刷镀技术具有设备轻便、工艺灵活、镀覆速度快、镀层种类多、结合强度高、适用范围广,对环境污染小等一系列优点,被广泛应用于石化、冶金、矿山等工业部门,并取得了显著的经济效益^[4-6]。

但是不锈钢表面有一层非常致密的氧化膜,这层氧化膜去除后与大气或水接触便会重新形成氧化膜,使镀液中沉积的金属镀层与基体难以形成稳定的结合^[7]。按照一般的镀前处理方法,很难将这层氧化膜完全去除。与普通碳钢、铜等金属相比,不锈钢的电刷镀工艺要困难得多^[8-9]。目前,不锈钢电刷镀技术方面的报道,主要为不锈钢电刷镀技术的关系应用事例^[4,7,10-12],缺乏深入及全面的研究数据,尤其是前处理工艺方面。在电刷镀前处理工艺研究方面,包春江等人^[13]仅对 45 钢基体活化工艺进行了研究,主要研究了活化电压和时间对基体表面形貌的影响;杜锋等人^[14]对各种活化液特点及应用范围进行了介绍,但缺乏系统地试验研究内容。因此文中利用正交试验方法优化了一种不锈钢电刷镀的前处理工艺,以获得厚度适中、结合力良好的镀层。

1 材料与方法

1.1 材料

试验材料为 06Cr19Ni10 不锈钢板,尺寸约为 60 mm×120 mm×0.4 mm,阴阳极面积比(阳极工作面积与零件被镀面积之比)约为 1:2。

1.2 方法

工艺流程如下:待镀试样水砂纸打磨→丙酮化学除油→电解除油液除油→活化液活化→刷镀打底层→刷镀快速镍镀层。

电解除油液为碱性溶液,其具体工艺如下:NaOH 25.0 g/L,Na₂CO₃ 21.6 g/L,Na₃PO₄·12H₂O 50.0 g/L,NaCl 2.4 g/L,工作电压 8~15 V,镀笔移动速度 8 m/min,时间 20 s。

活化液配方及工艺见表 1,No.1 活化液为硫

酸型活化液,No.2 活化液为盐酸型活化液;“No.1_正”代表采用 No.1 活化液正极性活化(试样接电源的负极),其余无特别说明均代表相应活化液的反极性活化(试样接电源的正极)。快速镍镀液组成及工艺见表 2。

表 1 活化液配方及工艺参数

Table 1 Composition and process parameters of the activation liquids

Parameters	No. 1	No. 2
C _{H₂SO₄} (98%)/(mL·L ⁻¹)	44.6	
C _{HCl} (37%)/(mL·L ⁻¹)		21.0
C _{(NH₄)₂SO₄} /(g·L ⁻¹)	110.9	
C _{NaCl} /(g·L ⁻¹)		140.1
pH	0.4	0.3
Voltage/V	12	6-15
Time/s	15-20	10-60
Speed of the plating pen/(m·min ⁻¹)	10-20	10-20

表 2 快速镍镀液的组成及工艺参数

Table 2 Composition and process parameters of the fast nickel brush plating solution

Parameters	Value
C _{NiSO₄·6H₂O} /(g·L ⁻¹)	370.6
C _{(NH₄)₃C₆H₅O₇} /(g·L ⁻¹)	56.0
C _{CH₃COONH₄} /(g·L ⁻¹)	23.0
C _{(COONH₄)₂·H₂O} /(g·L ⁻¹)	0.1
C _{NH₃·H₂OC(25%)} /(mL·L ⁻¹)	112.0
pH	7.5
Voltage/V	10
Time/min	10-15
Speed of the plating pen/(m·min ⁻¹)	14

以快速镍作为工作层,对 No.1、No.2 活化液单独以及两者配合使用获得的镀层进行弯曲试验和热震试验,试验方案如表 3 所示。

由于 No.1 活化液作用温和,在一定范围内调整活化参数不锈钢基体表面无明显变化;而 No.2 活化液作用强烈^[14],通过前期单因素发现:①No.2 活化液对活化电压和时间特别敏感,活化电压和时间控制不当,易使基体表面出现腐蚀麻坑,从而不利于镀层与基体的结合。②特殊镍

打底层的厚度对镀层与基体的结合力有影响,打底层太薄不能均匀覆盖基体;打底层太厚易产生裂纹,导致镀层与基体分离。

针对表 3 中 C₂ 方案,应用 L₉(3⁴) 正交试验研究 No. 2 活化液的活化电压(A)、活化时间(B)、特殊镍打底层的电压(C)和特殊镍打底层的时间(D)对镀层结合力的影响,以优化这些工艺参数。每个因素选取 3 个水平。试验因素及水平见表 4,试验序号及具体试验条件见表 5。

表 3 选取活化液的试验方案

Table 3 Test scheme of the selecting activation liquids

Types of activation fluids	Sample number	Activate method
No. 1	A ₁	No. 1 _正
	A ₂	No. 1
	A ₃	No. 1+No. 1 _正
No. 2	B	No. 2
No. 2+No. 1	C ₁	No. 2+No. 1
	C ₂	No. 2+No. 1+ No. 1 _正

表 4 正交试验因素及水平

Table 4 Factors and levels of the orthogonal test

Levels	Voltage of activation fluid, A/V	Time of activation fluid, B/s	Voltage of special nickel, C/V	Time of special nickel, D/s
1	8	10	10	30
2	10	20	12	60
3	12	30	14	90

表 5 L₉(3⁴) 正交分组表

Table 5 Table of the orthogonal groups

No.	A/(V)	B/(s)	C/(V)	D/(s)
1	8	10	10	30
2	8	20	12	60
3	8	30	14	90
4	10	10	12	90
5	10	20	14	30
6	10	30	10	60
7	12	10	14	60
8	12	20	10	90
9	12	30	12	30

1.3 表征与分析

采用 OLYMPUS 金相显微镜和 S-3400N SEM 分析镀层形貌。采用弯曲试验、热震试验测试镀层与基体的结合力。热震试验按 GB/T5270-2005《金属基体上的金属覆盖层(电沉积和化学镀沉积层)附着强度试验方法评述》标准进行,将试样加热到 300 ℃,保温 5~10 min 后取出在冷水中急冷,观察镀层的表面形貌,反复进行加热-急冷,记录反复的次数及试样表面形貌的变化。

弯曲试验按 GB/T5270-2005《金属基体上的金属覆盖层(电沉积和化学镀沉积层)附着强度试验方法评述》标准进行,将试样反复弯曲 180°直至断裂,观察断口处镀层的剥落情况。

正交试验中,采用热震试验评价镀层与基体的结合力,共进行 78 次热震,对结合力采取评分的方式,最好的记 9 分,最差的记 1 分,以此类推。

2 结果与分析

2.1 活化液的优选

弯曲试验后镀层的表面形貌如图 1 所示。可以看出:在同样的弯曲条件下,对于 No. 1 活化液来说:A₁ 开裂程度最大,并且镀层有剥落现象;A₂ 开裂程度较 A₁ 小,但试样上下两端边缘的镀层有部分剥落;A₃ 开裂程度较大但无明显剥落现象;说明采用 No. 1_正 效果最差,No. 1+No. 1_正 效果较好。对于 No. 2 活化液来说,B 镀层开裂程度较 A₃ 都小,并无镀层剥落现象,说明采用 No. 2 活化液比 No. 1 活化液效果好。对于配合采用 No. 2 和 No. 1 活化液来说:C₁ 开裂程度较小,与 B 相当,但 C₁ 下端镀层略有剥落;C₂ 开裂程度比 B 小并无剥落现象;可见单独使用 No. 2 活化液或 No. 2、No. 1 活化液配合使用(No. 2+No. 1+No. 1_正)获得的镀层经弯曲试验后镀层开裂倾向小,镀层无任何剥落现象。

将镀层进行热震 75 次后除 A₁ 试样镀层四周边缘有脱落外,其余各试样表面均无明显的镀层脱落现象发生,但试样表面形成的裂纹有所不同。表 6 为整个热震试验过程中镀层未脱落的各试样表面裂纹的变化情况。

从图 1 和表 6 还可以看出:无论是弯曲试验还是热震试验结果,就 No. 1 活化液活化效果而言,单独反极性活化又较其单独正极性活化效果好。同时,先反极性活化再正极性活化,较单独反

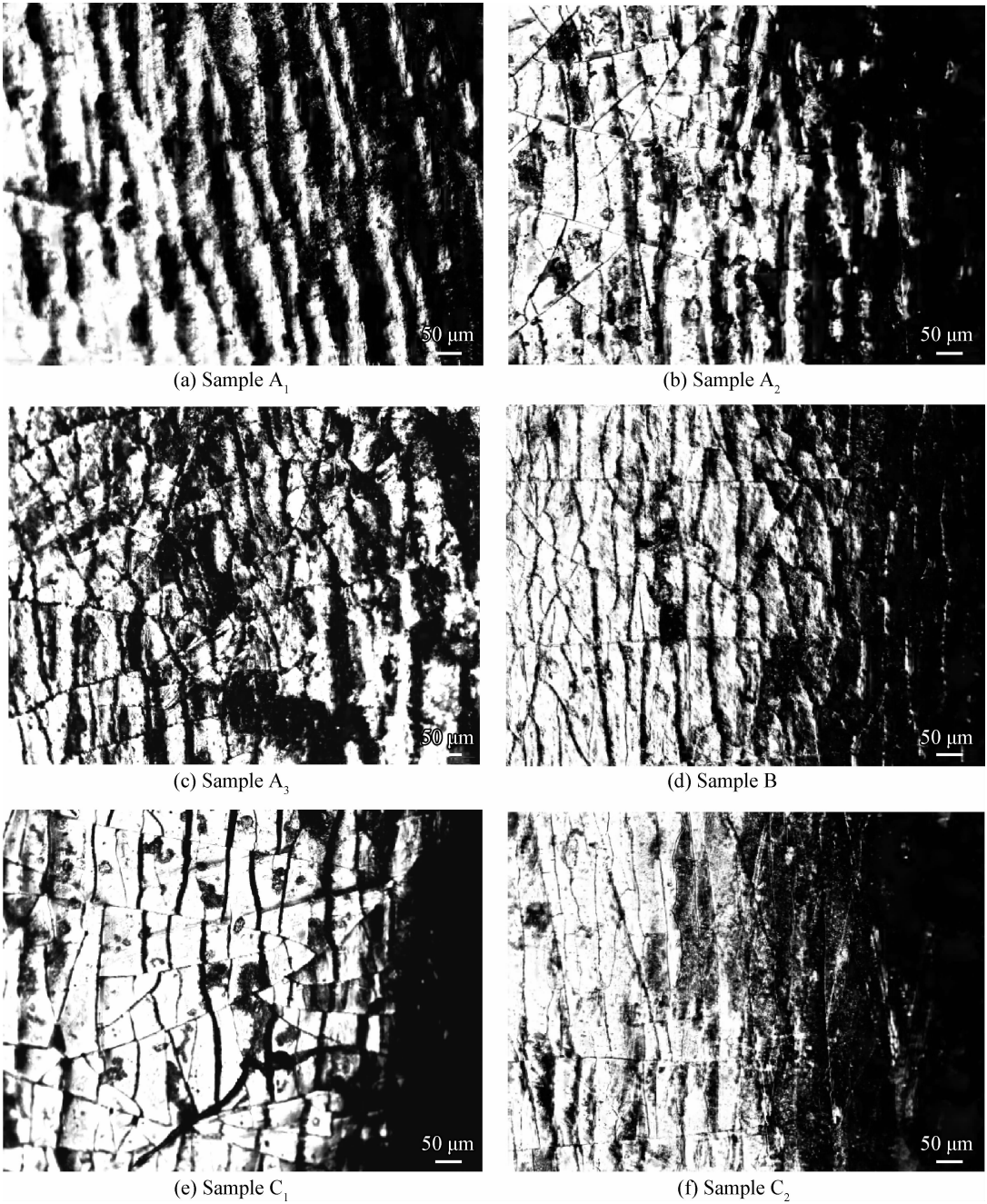
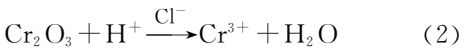
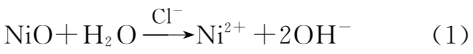


图 1 镀层弯曲后的边缘形貌
Fig. 1 Edge morphologies of the coatings after bending test

极性活化好。就 No. 2 活化液活化效果而言,单独反极性活化较 No. 1 活化液好。就 No. 2 活化液和 No. 1 活化液配合使用效果而言,No. 2 活化液先反极性活化再采用 No. 1 活化液正极性活化较 No. 1 活化液单独活化好,较 No. 2 活化液单独活化差,而 No. 2 活化液先反极性活化再采用 No. 1 活化液依次正极性和反极性活化效果在本试验方案中最好。

单独采用 No. 2 活化液都较单独使用 No. 1

活化液效果好,这是由于 No. 2 活化液属于盐酸型活化液较 No. 1 硫酸型活化液作用强烈,其中的盐酸对不锈钢表面合金元素的氧化物(Cr_2O_3 、 NiO 等)有较强的溶解能力,即发生反应:



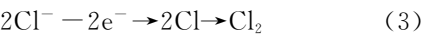
活化液中存在的氯化钠也提高了溶液中氯离

表 6 镀层 300 ℃ 热震试验结果

Table 6 Results of thermal shock test for the coating at 300 ℃

Thermal shock number	A ₁	A ₂	A ₃	B	C ₁	C ₂
4	Tiny cracks	Tiny cracks appear in the edge	Tiny cracks	No crack	No crack	No crack
24	Fall off	Cracks increase	A few cracks	No crack	Tiny cracks appear in the edge	No crack
48		Cracks get longer	Few cracks	Appear cracks	Cracks increase	No crack
75		Cracks throughout the entire surface	No obvious change	No obvious change	Cracks get longer	A few cracks

子的浓度,发生反应:



阳极初生态氯气逸出时能促使不锈钢表面的氧化皮疏松,起到快速刻蚀作用,而对不锈钢基体溶解缓慢,过腐蚀危害小,从而既能有效地去除不锈钢表面氧化膜又能保证不锈钢原有的光泽度^[15]。

“No. 2+No. 1+No. 1_正”配合使用活化效果较 2 活化液单独使用以及 No. 2+No. 1 配合使用效果都好。产生这种现象的原因可以从活化原理解释;No. 1 活化液反极性活化原理主要

是阳极产生的氧气泡对氧化膜的机械剥离作用以及酸性活化液对氧化膜的化学溶解作用;No. 1 活化液正极性活化主要依靠试样表面生成化学性质活泼的初生态氢气将表面残留的微量氧化膜还原。在 No. 2 活化液之后进行 No. 1 活化液活化,可进一步地溶解掉 No. 2 活化液活化时未能溶解的部分氧化物;然而此时试样表面吸氧,易形成新的致密氧化膜,随后 No. 1 活化液正极性活化可有效地将此部分微量氧化膜去除干净,从而保证了镀层与不锈钢基体的结合强度。

2.2 正交试验结果与分析

正交试验结果和极差分析见表 7。从表 7 中

表 7 正交试验结果与分析

Table 7 Results and analysis of the orthogonal test

No.	Coating appearance	Result of the thermal shock test	Score of binding force*	A	B	C	D
1	Peeling, both ends turn to black	Fall off	1	1	1	1	1
2	No obvious defects	No crack in the edge, tiny cracks in the surface	8	1	2	2	2
3	No obvious defects	Wavy cracks in the edge	5	1	3	3	3
4	White fog on both ends	Peeling	3	2	1	2	3
5	No obvious defects	Cracks in the edge, big crack in the middle	4	2	2	3	1
6	Cracks	the edge fall off	2	2	3	1	2
7	A little white on both ends	No crack in the edge, tiny cracks in the surface	7	3	1	3	2
8	No obvious defects	No crack in the edge and surface	9	3	2	1	3
9	No obvious defects	A few cracks in the edge	6	3	3	2	1
K ₁				14	11	12	11
K ₂				9	21	17	17
K ₃				22	13	16	17
k ₁				4.7	3.7	4	3.7
k ₂				3	7	5.7	5.7
k ₃				7.3	4.3	5.3	5.7
R				4.3	3.3	1.7	2

Note: * represents the degree of binding force, 1 means the worst, 9 means the best.

工艺参数对镀层结合力 R 值的大小可见,A 因素对镀层结合力的影响程度最大,极差达到 4.3,因素 B 的极差为 3.3,为 A 因素的 77% 左右,影响程度相对较小,因素 D 的极差为 2,为 A 因素的 47% 左右,影响更小;C 因素的极差最小,仅为最大值的 40% 左右,影响最小。各因素对镀层性能的影响程度顺序为: $A>B>D>C$ 。

可见,优化组合为 $A_3B_2C_2D_{2/3}$,即活化电压取 A_3 ,即 12 V;活化时间取 B_2 ,即 20 s;特殊镍电压取 C_2 ,即 12 V、特殊镍时间取 D_2 和 D_3 均可,即 60 或 90 s。但该优化组合在表 4 的 9 组试验中均未出现,因此需要进行验证性试验。

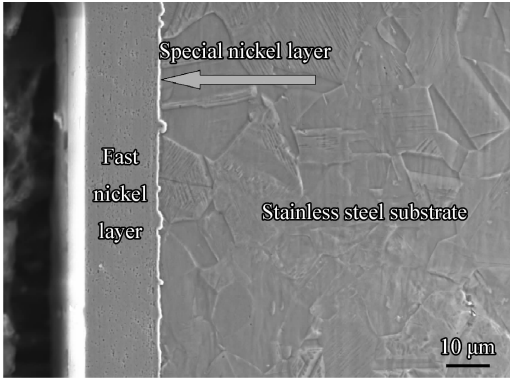
2.3 优化参数的验证

按组合 $A_3B_2C_2D_2$ (I 组合工艺) 和 $A_3B_2C_2D_3$ (II 组合工艺) 分别进行刷镀试验,得到的镀层表面光亮均无任何明显的缺陷。图 2(a)(c) 分别为 I、II 组合工艺刷镀试样的截面形貌,

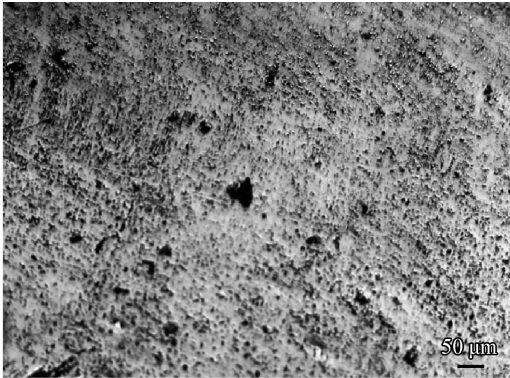
图 2(b)(d) 分别为采用 I、II 组合工艺刷镀试样经过 78 次热震试验后镀层的表面形貌。

从图 2(a)(b) 可以看出特殊镍厚度适中,特殊镍镀层与不锈钢基体的结合并不是平直的而是凹凸不平的紧密结合,镀层充满了基体表面的凹处,快速镍镀层与特殊镍打底层结合的也非常紧密。从图 2(c)(d) 可以看出镀层经过热震后并未脱落或起皮,并且镀层表面无明显裂纹产生。

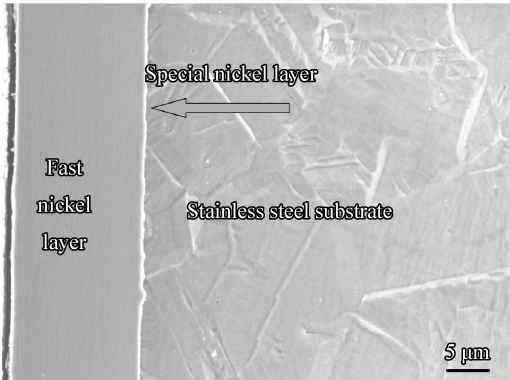
可见,优化组合 $A_3B_2C_2D_2$ 和 $A_3B_2C_2D_3$ 均能使镀层与基体有牢固的结合,考虑到前者可以节省特殊镍刷镀的时间,故选择组合 $A_3B_2C_2D_2$ 为最优组合。这也说明了经过正交试验优化的前处理工艺得当,刷镀时在电化学作用下,镀液能够充分渗入凹凸不平的基体表面的微坑中沉积,使镀层金属能够镶嵌在其中,这样镀层与基体就铆合在了一起。



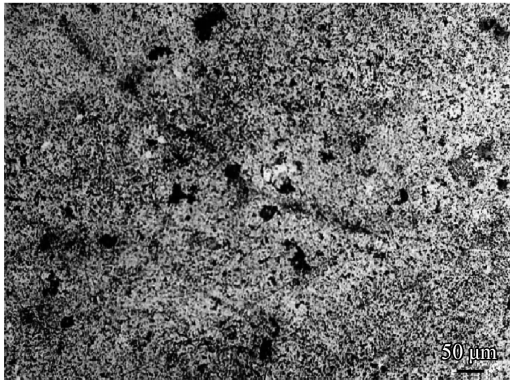
(a) Cross section of I combined process



(b) Surface of I combined process



(c) Cross section of II combined process



(d) Surface of II combined process

图 2 I 和 II 组合工艺的表面和截面形貌

Fig. 2 Cross section and surface morphologies of I and II combined processes

3 结 论

(1) 弯曲试验和热震试验结果表明,镀镍层

与不锈钢基体的结合力在单独采用 No. 2 活化液都较单独使用 No. 1 活化液效果好;No. 2 活化液和 No. 1 活化液组合(No. 2 活化液反极性+No. 1

活化液反极性 + No. 1 活化液正极性)活化后镀镍层与不锈钢基体的结合力最好。

(2) 正交试验结果表明, No. 2 活化液的优化工艺参数为活化电压 12 V, 活化时间 20 s; 特殊镍打底层的优化工艺参数为刷镀电压 12 V, 刷镀时间 60 s。采用优化的不锈钢前处理工艺刷镀快速镍可以得到厚度适中的特殊镍镀层, 经过 78 次热震试验后镀层无脱落、起皮现象, 镀镍层与不锈钢基体之间具有良好的结合力。

参考文献

- [1] 刘富春, 石玉敏, 韩厚恩. 不锈钢表面处理方法的进展 [J]. 沈阳工业大学学报, 2003, 23(1): 8-9.
Liu F C, Shi Y M, Han H E. Research progress on surface treatment of stainless steel [J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2003, 23(1): 8-9(in Chinese).
- [2] Balusamy T, Sankara T S N, Ravichandran K, et al. Plasma nitriding of AISI 304 stainless steel: Role of surface mechanical attrition treatment [J]. Materials Characterization, 2013, 85: 38-47.
- [3] 陈国星, 赵可昕. 提高不锈钢表面耐磨性的表面处理技术 [J]. 上海金属, 2008, 30(5): 52-55, 58.
Chen G X, Zhao K X. Surface treatment technologies for improving the wear performance of stainless steel [J]. Shanghai Metals, 2008, 30(5): 52-55, 58 (in Chinese).
- [4] 谢国如. 不锈钢电刷镀工艺研究 [J]. 机械工程与自动化, 2006(3): 137-138.
Xie G R. Study on electro-brush plating process of stainless steel [J]. Mechanical Engineering and Automation, 2006 (3): 137-138(in Chinese).
- [5] Clarke R D. Dalic selective brush plating and anodizing [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1999, 19(4): 205-207.
- [6] Morris J C. Brush plating [J]. Metal Finishing, 1995, 93 (1): 349-361.
- [7] 刘晋华. 流涎机不锈钢带的电刷镀工艺研究 [J]. 刷镀技术, 1993(2): 15-18.
Liu J H. Study on brush plating technology of stainless

steel casting machine belt [J]. Brush plating technology, 1993(2): 15-18(in Chinese).

- [8] 陈天玉. 不锈钢表面处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 136-137.
Chen T Y. Stainless steel surface treatment technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 136-137(in Chinese).
- [9] A. K. Sharma. Electroless Nickel Plating on Stainless steel [J]. Metal Finishing, 1998(3): 10-18.
- [10] 谢淑兰, 罗秀建. 奥氏体不锈钢轴的修复 [J]. 矿冶, 1998, 7(3): 79-82.
Xie S L, Luo X J. The repair process of austenitic stainless steel shaft [J]. Mining and metallurgy, 1998, 7(3): 79-82 (in Chinese).
- [11] 戴剑, 朱明. 电刷镀修复不锈钢转轴的工艺与探讨 [J]. 机械设计与制造工程, 2001, 30(4): 52.
Dai J, Zhu M. Technology discussion of brush plating on stainless steel shaft [J]. Mechanical design and manufacturing engineering, 2001, 30(4): 52(in Chinese).
- [12] 郭必新, 杜小伟. 1Cr18Ni9Ti 不锈钢件的刷镀工艺方法研究 [J]. 机电产品开发与创新, 2006, 19(2): 152-153.
Guo B X, Du X W. Study on the process of 1Cr18Ni9Ti stainless steel brush plating [J]. Development and innovation of mechanical and electrical products, 2006, 19(2): 152-153 (in Chinese).
- [13] 包春江, 王瑞丽. 电刷镀表面预处理工艺研究 [J]. 表面技术, 2010, 39(3): 78-81.
Bao C J, Wang R L. Experiment research on surface pre-treatment process in electro-brush plating [J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 78-81(in Chinese).
- [14] 杜锋, 刘先黎, 张昕. 电刷镀过程中活化研究 [J]. 电刷镀技术, 2000, 4: 17-19.
Du F, Liu X L, Zhang X. Study on electro-brush plating in the process of activation [J]. Electro-brush Plating Technology, 2000, 4: 17-19(in Chinese).
- [15] 高岩, 郑志军, 朱敏, 等. 不锈钢化学镀 Ni-P/Ni-W-P 合金镀层的研究 [J]. 材料保护, 2005, 38(3): 35-37.
Gao Y, Zhen Z J, Zhu M, etc. Study of the chemical Ni-P/Ni-W-P alloy coating of stainless steel [J]. Materials protection, 2005, 38(3): 35-37(in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)