

铸铁电刷镀 Ni-P 和 Ni 镀层性能研究

张小彬, 昌霞, 叶宏, 张开林

(重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400050)

摘要: **目的** 研究利用电刷镀技术对铸铁表面进行刷镀修复。**方法** 在铸铁表面电刷镀 Ni 和 Ni-P 两种镀层, 观察镀层的表面形貌, 分析镀层的物相组成, 检测镀层结合力、耐磨性及耐蚀性等性能。**结果** 在铸铁表面获得了结合紧密且晶粒大小均匀、致密的 Ni-P 刷镀层。Ni 刷镀层较 Ni-P 刷镀层晶粒细小, 具有较多孔洞, 结构疏松。在相同刷镀时间下, Ni-P 刷镀层厚度约为 0.1 mm, 是 Ni 刷镀层的 2 倍; 与基体的结合力为 85 N, 而 Ni 刷镀层结合力为 48 N。Ni-P 和 Ni 刷镀层均主要由 Ni, $\text{Fe}_{10.8}\text{Ni}$ 和 FeNi_3 组成, 并含有少量的铜。Ni-P 刷镀层的磨损质量和磨损体积最小, 具有更好的耐磨性能; Ni 刷镀层由于较疏松, 出现了较严重的粘着磨损和擦伤特征。Ni-P 刷镀层的自腐蚀电位最高, 腐蚀电流密度最小, 具有较好的耐腐蚀性能。**结论** 通过电刷镀可对铸铁表面进行修复, 提高其耐蚀和耐磨性能, 其中 Ni-P 刷镀层的修复效果较好。

关键词: 电刷镀; 铸铁; Ni 镀层; Ni-P 镀层

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)04-0027-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.04.005

Properties of Ni-P and Ni-based Coating on Cast Iron Prepared by Electro-brush Plating

ZHANG Xiao-bin, CHANG Xia, YE Hong, ZHANG Kai-lin

(School of Material Science and Engineering, Chongqing University of Engineering, Chongqing 400050, China)

ABSTRACT: **Objective** To repair the cast iron surface by electron-brush plating. **Methods** The Ni-P and Ni-based coatings were prepared on cast iron by electron-brush plating. The microstructure and phase composition of the coatings were observed, and properties of the coatings such as coating adhesion, wear behavior and corrosion resistance were tested. **Results** Compact and dense Ni-P coating with even grains was obtained on the surface of the cast iron. Compared to the Ni-P coating, the Ni-based coating was loose and porous, with finer grains. The thickness of the Ni-P coating was about 0.1 mm, which was 2 times as thick as that of the Ni-based coating after the same plating time. The adhesions of Ni-based and Ni-P coatings were 48 N and 85 N, respectively. Both the Ni-based and Ni-P coatings mainly consisted of Ni, $\text{Fe}_{10.8}\text{Ni}$ and FeNi_3 phases, and contained a small amount of Cu. The wear resistance of Ni-P coating was the best with the lowest wear quantity and volume loss. The corrosion resistance of the Ni-P electro-brush coating was the best, with the highest E_{corr} and lowest self-corrosion current density. **Conclusion** Electron-brush plating

收稿日期: 2014-10-23; 修订日期: 2015-01-23

Received: 2014-10-23; Revised: 2015-01-23

基金项目: 重庆市科委自然科学基金(cstc2013jjB50003)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Chongqing Science and Technology Commission (cstc2013jjB50003)

作者简介: 张小彬(1979—), 男, 山东人, 博士, 副教授, 主要研究方向为喷涂及金属表面改性。

Biography: ZHANG Xiao-bin (1979—), Male, from Shandong, Ph. D., Associate professor, Research focus: spraying coating and metal surface modification.

could be used to repair the surface of cast iron by increasing its corrosion resistance and wear resistance, and the Ni-P electro-brush coating showed better properties.

KEY WORDS: electro-brush plating; cast iron; Ni-based coating; Ni-P coating

铸铁具有成本低、铸造性能好、易加工等优点,是应用广泛的工程材料。铸铁零件,如凸轮轴、曲轴等,在服役期间常遭受表面磨损和变形,导致不能满足尺寸要求^[1-2]。铸铁材料的修复方法有激光合金化、堆焊、刷镀、激光熔覆、等离子熔覆等^[3-5]。其中,堆焊和等离子熔覆热输入量大,零件容易变形;激光熔覆和合金化受到激光设备和工件形状的限制。如果损坏比较轻微,磨损量在 0.40 mm 以内,一般采用电刷镀的方法进行修复。电刷镀在修复零件时具有设备简单、工艺灵活、沉积速度快和成本低等优点,是机械零件表面修复和强化的主要手段,尤其适用于大型机械零件的现场不解体修复和野外抢修^[6-9]。但是由于铸铁多孔隙,结构疏松,且含碳量高,与镀层的结合力受到影响。在电刷镀液体体系中,镍磷镀的耐磨性优于电镀硬铬,具有高的结合强度和较好的耐蚀性,特别适用于精度要求高且要求耐磨的零件和工模具表面强化^[10]。

为了解决铸铁刷镀层结合力低的难题,文中以 Ni-P 电刷镀体系为研究对象,在 GS-800 铸铁模具材料基体上分别制备了 Ni-P 和 Ni 电刷镀层,并对电刷镀层的表面形貌、显微组织、结合力、耐磨性和耐蚀性进行了研究。

1 实验

1.1 电刷镀

采用以 A 型石墨为主的 GS-800 铸铁模具材料作为基体,其化学成分(以质量分数计)为:3.51% C, 1.94% Si, 0.5% Mn, 0.04% P, 0.02% S, 0.14% Cr, 0.53% Mo, 0.13% V, 0.18% Ti, 余量 Fe。其微观组织如图 1 所示。施镀前进行前处理:镀前表面准备→丙酮擦拭→清洗→2#活化液活化→清洗→3#活化液活化→清洗→无电擦拭。

利用 SDK-100AH 刷镀电源施镀。镀 Ni-P 层采用碱铜为底层, Ni-P 为工作层;镀 Ni 层采用快速镍作为底层和工作层,碱铜为过渡层。镀液温度为 25 ℃, 电流密度均为 6 A/dm², 镀笔移动速度为 80 mm/s。

电刷镀 Ni 的工艺过程为:前处理→镀底层快速镍(2 min)→清洗→无电擦拭→镀过渡层碱铜(3

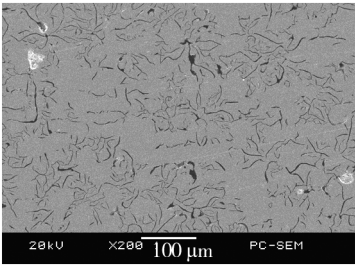


图 1 GS-800 铸铁微观组织
Fig.1 Microstructure of GS-800 cast iron

min)→清洗→无电擦拭→镀工作层快速镍(5 min)→清洗。电刷镀 Ni-P 合金的工艺过程为:前处理→镀底层碱铜(3 min)→清洗→无电擦拭→镀工作层 Ni-P 合金(5 min)→清洗。

电净液、2#活化液、3#活化液、快速镍、Ni-P 镀的溶液成分见表 1。

表 1 成品镀液的主要成分
Tab.1 Main components of plating solution

名称	主要成分	pH
电净液	氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠、氯化钠及微量添加剂	11 ~ 13
2#活化液	氯化钯(催化剂)、盐酸及微量添加剂	0.2 ~ 0.8
3#活化液	柠檬酸三钠、柠檬酸、氯化镍及微量添加剂	3.5 ~ 4.0
快速镍	硫酸镍、25%(质量分数)氨沙沙、柠檬酸铵、乙酸铵及草酸铵	7.2 ~ 7.5
Ni-P 镀液	硫酸镍 234 g/L, 氯化镍 43 g/L, 亚磷酸 28 g/L, 磷酸 8 g/L, 柠檬酸 9 g/L	2

1.2 性能检测

利用 BX12A+V 金相显微镜和 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜进行镀层表面和截面形貌观察。利用 DX-2500 型 X-Ray 衍射仪进行物相分析,检测角度 40° ~ 120°,运行速度为 0.08 (°)/s,靶材为 Cu 靶。

镀层厚度是在金相显微镜下 200×视场中,对各试样截面选取 10 个点统计获得。利用划痕法,在 WS-200 涂层附着力自动划痕仪上检测镀层的结合力。

利用 MM-200 型磨损试验机进行摩擦磨损实验,选取载荷为 20 N,转速为 300 r/min,单程长度为 10

mm,加载时间为 3 min。利用电子天平对磨损实验前后的试样进行称量,计算磨损量。利用三维轮廓仪测量计算试样的磨损体积,以此评定镀层的耐磨性。

利用 M273 恒电位仪进行电化学实验。采用三电极体系,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,试样为工作电极。电化学测试参数如下:扫描速度 0.5 mV/s,扫描范围为开路电位±250 mV,延迟时间 300 s,电解质溶液为 3.5% (质量分数) NaCl 水溶液,样品实验面积 0.785 cm²。利用 PowerSuite 软件对极化曲线的腐蚀电位和腐蚀电流密度进行拟合。

2 结果与分析

2.1 镀层形貌

刷镀层表面形貌呈圆形结构,每个圆形的边界并不是晶粒的边界,多个晶体集合在一起形成了圆形。Ni-P 刷镀层较为平整、致密,晶粒较大,表面无明显的孔洞,部分晶粒之间有少量裂纹,如图 2a 所示;Ni 刷镀层晶粒细小,但是沉积颗粒物之间的衔接不致密,形成孔洞,呈现出疏松多孔的表面形貌,如图 2b 所示。电刷镀中的电结晶属于间断性结晶,被镀基体表面新晶核的生成和原晶核的长大都是断续进行的。电结晶过程中,电流密度愈大,金属离子浓度愈大,结晶速度也愈快。这一瞬间,新晶核生成速度始终大于原晶核长大速度,晶粒长大到一定程度后便与其他晶粒合并,结晶结束时,就会呈现出一个个微凸体形态。

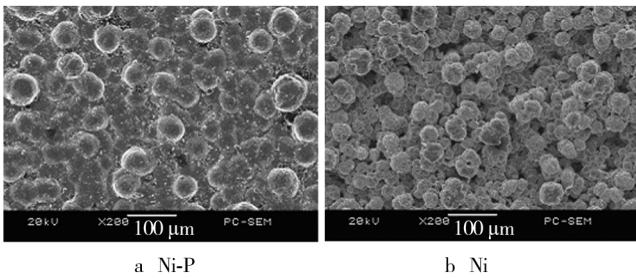


图 2 刷镀层表面形貌

两种镀层与基体、镀层的层与层之间都是以机械方式结合的。镀层与基体结合致密,镀层中间存在一些孔洞,如图 3 所示。Ni-P 镀层平均厚度为 92 μm, Ni 镀层平均厚度为 50 μm。Ni 镀层共刷镀三层,在刷镀时间相同的情况下没有 Ni-P 镀层厚。因为亚铁的氢化使 Ni 被还原,导致相同电镀条件下, Ni-P 镀层厚度大于 Ni 镀层。

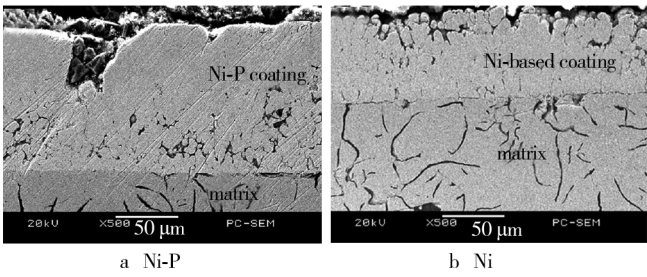


图 3 刷镀层截面形貌

Fig. 3 Cross-section morphologies of electro-brush plating

2.2 镀层物相及结合力

如图 4 所示, Ni-P 刷镀层和 Ni 刷镀层均主要由 Ni, Fe_{10.8}Ni 和 FeNi₃ 组成,并含有少量的铜。这是由于两种镀层均用铜作为过渡层,而镀层比较薄,有可能对物相分析有所影响。此外,在 Ni-P 刷镀层中还检测到 Cu₃P。

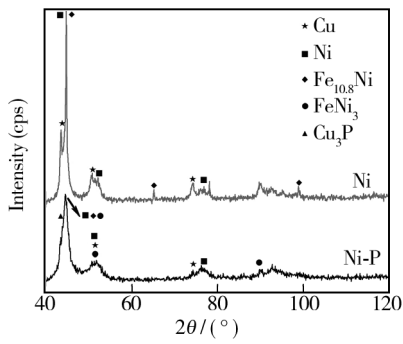


图 4 电刷镀涂层 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of electro-brush plating

Ni-P 合金镀层由于较为致密,与基体的结合力达到了 85 N,而 Ni 镀层疏松多孔的结构使得其结合力仅为 48 N。Ni-P 合金镀层的结合力约为 Ni 镀层的 2 倍,远高于 Ni 镀层。镀层被镀覆到工件表面后,产生了三种结合力:1)镀层与基体金属界面的结合力;2)镀层内部的结合力;3)镀层与镀层之间的结合力。实验测试的结合力值反映了综合结合力的强弱^[11-12]。Ni-P 合金镀层各层结合致密,镀层中间少有空隙,无通孔,良好的镀层结构使之结合强度良好。而 Ni 镀层由于多孔,各层之间的实际结合面积小,结合不良,因此结合力较差。

2.3 镀层耐磨性

经过摩擦磨损实验后,铸铁基体、Ni-P 刷镀层、Ni 刷镀层的磨损量分别为 8.3, 1.0, 4.0 mg。两种镀层的磨损量都低于基体,且 Ni-P 镀层的磨损量低于 Ni

镀层。利用表面轮廓法测得磨损体积, 铸铁为 1.01 mm^3 , Ni-P 刷镀层为 0.12 mm^3 , Ni 刷镀层为 0.33 mm^3 。Ni-P 刷镀层磨损体积最小, 其次是 Ni 刷镀层, 这与磨损量的分析结果相符。分析表明, 刷镀层能增强铸铁的耐磨性, 其中 Ni-P 刷镀层的耐磨性优于 Ni 刷镀层。

Ni-P 刷镀层的磨痕形貌如图 5a 所示, 硬质凸起部分被磨削掉, 还未到连续的基体, 周围散片切削产生了微小颗粒, 磨痕为不连续、无犁沟, 没有塑性变形, 是磨料磨损机制和擦伤特征^[13]。Ni 刷镀层沿滑动方向存在划痕和大块剥落迹象, 呈现严重的粘着和擦伤特征, 如图 5b 所示。Ni-P 刷镀层耐磨性更好的原因在于其结构致密, 承载和抗磨能力增强。

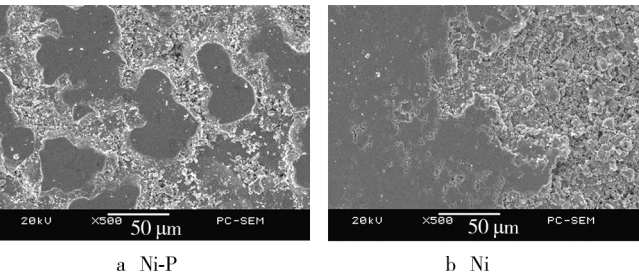


图 5 试样磨痕形貌

Fig. 5 Wear morphologies of electro-brush plating

2.4 镀层耐腐蚀性

对铸铁及 Ni-P, Ni 镀层三种试样进行电化学测试, 结果见图 6 和表 2。就自腐蚀电位而言, Ni-P 刷镀层最高, Ni 刷镀层其次, 铸铁最低。两种刷镀层的腐蚀倾向均小于铸铁基体, 而 Ni-P 刷镀层的腐蚀倾向最小。就腐蚀电流密度而言, Ni 刷镀层最大, 铸铁其次, Ni-P 刷镀层最小。这意味着 Ni-P 刷镀层的腐蚀速率最小, 而 Ni 刷镀层的腐蚀速率比铸铁大。

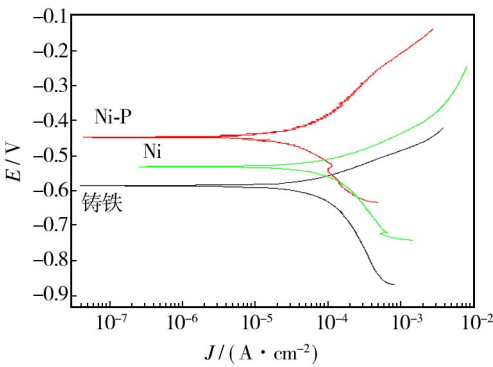


图 6 铸铁及 Ni-P, Ni 镀层的极化曲线

Fig. 6 Tafel polarization curves of cast iron, Ni-P and Ni-based coating in 3.5% NaCl

表 2 腐蚀电位和腐蚀电流密度

Tab. 2 Corrosion potential and corrosion current density

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6}\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Cast iron	-0.5847	3.863
Ni-P plating	-0.4428	1.506
Ni plating	-0.5286	6.057

Ni-P 刷镀层的表面和内层结构致密, 起到了很好的保护作用, 有最小的腐蚀倾向和最小的腐蚀速率, 耐蚀性能在三种试样中最好。Ni 镀层的腐蚀倾向较小, 但腐蚀速率最大, 说明其对基体起到了一定的保护作用, 但是由于存在较多空隙, 空隙与空隙相连形成了通孔, 一旦腐蚀介质进入到层中通孔, 就会加剧腐蚀。这就要求 Ni 刷镀层要刷镀均匀, 减少空隙, 否则将会加剧基体的腐蚀^[14-15]。

3 结论

- 1) 通过电刷镀在铸铁表面获得了结合紧密且晶粒大小均匀、致密的 Ni-P 刷镀层。Ni 刷镀层较 Ni-P 刷镀层晶粒细小, 具有较多孔洞, 且结构疏松。在相同刷镀时间下, Ni-P 刷镀层约为 Ni 刷镀层的 2 倍, 与基体的结合力较高。
- 2) 所制备的 Ni-P 和 Ni 刷镀层的磨损量和磨损体积均较基体小, 其中 Ni-P 镀层的磨损量和磨损体积最少, 耐磨性最好。
- 3) Ni-P 和 Ni 刷镀层的腐蚀倾向均小于基体, 且 Ni-P 刷镀层的腐蚀速率最小。而 Ni 刷镀层由于存在较多空隙, 腐蚀速率甚至高于铸铁基体。

参考文献

[1] 董世运, 张晓东, 王志坚, 等. 铸铁表面电刷镀/激光熔覆复合涂层制备与性能评价[J]. 材料工程, 2011(7): 39—43.
DONG Shi-yun, ZHANG Xiao-dong, WANG Zhi-jian, et al. Fabrication and Evaluation of Electro-brush Plating and Laser Cladding Duplex Coating on the Surface of Cast Iron [J]. Journal of Materials Engineering, 2011(7): 39—43.
[2] PANAYOTOVA M. Deposition of Fe-C Alloy on Structural Steel and Cast Iron for Repair of Worn Machine Parts[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 124(2/3): 266—267.

- [3] MATTHEWS S. Plasma Spraying of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ Composite Coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206 (14): 3323—3331.
- [4] TONG Xin, ZHOU Hong, REN Lu-quan, et al. Thermal Fatigue Characteristics of Gray Cast Iron with Non-smooth Surface Treated by Laser Alloying of Cr Powder [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2527—2534.
- [5] JASIM Mohammed, KADHIM, AL-RUBAIEY Sami Ibrahim, et al. The Influence of Laser Specific Energy on Laser Sealing of Plasma Sprayed Yttria Partially Stabilized Zirconia Coating [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2013, 51 (2): 159—166.
- [6] 胡振峰, 汪笑鹤, 吕鏖, 等. 自动化电刷镀技术在发动机缸体再制造中的应用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 27—30.
- HU Zhen-feng, WANG Xiao-he, LV Biao, et al. Automatic Brush Electroplating Technology Applied to Remanufacturing Cylinder Body of Engine [J]. China Surface Engineering, 2012, 25(4): 27—30.
- [7] 朱国珍, 王道勇. 精细铸件已加工面缺陷修复技术 [J]. 中国铸造装备与技术, 2010(4): 24.
- ZHU Guo-zhen, WANG Dao-yong. Repair Technology of Defect on Machined Surface of Fine Castings [J]. China Foundry Machinery & Technology, 2010(4): 24.
- [8] 张玉峰, 许湘军, 吴付栓. 一种用于 20Cr2Ni4A 钢表面渗碳层的复合刷镀修复工艺 [J]. 表面技术, 2010, 39(3): 100—102.
- ZHANG Yu-feng, XU Xiang-jun, WU Fu-shuan. A Composite Brush Plating Repairing Technology for 20Cr2Ni4A Steel Surface Carburized Layer [J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 100—102.
- [9] 宾胜武. 刷镀技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- BIN Sheng-wu. Brush Plating Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [10] GYFTOU P, STROUMBOULI M. Tribological Study of Ni Matrix Composite Coatings Containing Nano and Micro SiC Particles [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(23): 4544—4550.
- [11] SHI Lei, SUN Chu-feng, GAO Ping, et al. Mechanical Properties and Wear and Corrosion Resistance of Electrodeposited Ni-Co/SiC Nano-composite Coating [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3591—3599.
- [12] SUVACI E, OH K S, MESSING G L. Kinetics of Template Growth in Alumina during the Process of Templated Grain Growth (TGG) [J]. Acta Materialia, 2001, 49(11): 2075—2081.
- [13] 冶银平, 周惠娣, 陈建敏, 等. 电刷镀镍纳米镀层的结构和磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 112—116.
- YE Yin-ping, ZHOU Hui-di, CHEN Jian-min, et al. Microstructure and Wear Behavior of Nickel-based Nanocoatings Prepared by Electro-brush Plating [J]. Tribology, 2005, 25(2): 112—116.
- [14] 张国辉, 谢凤宽, 闫涛. 电刷镀 n-SiC/Ni 镀层修复火炮身管在海水中腐蚀试验研究 [J]. 中国材料科技与设备, 2013, 30(3): 42—44.
- ZHANG Guo-hui, XIE Feng-kuan, YAN Tao. Study on the Corrosion Experiment of n-SiC/Ni Composite Coating Repair Gun Barrel in Seawater [J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment, 2013, 30(3): 42—44.
- [15] 凌文丹, 袁庆龙, 李平. Y_2O_3 对 Ni-Co-W 复合电刷镀层的组织与耐蚀性的作用 [J]. 材料保护, 2012, 45(10): 15—18.
- LING Wen-dan, YUAN Qing-long, LI Ping. Effect of Y_2O_3 Nanoparticles on Microstructure and Corrosion Resistance of Electro-brush Plated Ni-Co-W Composite Coating on Mild Steel Substrate [J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(10): 15—18.
- (上接第 26 页)
- [12] 龚妙毅. 低温化学镀镍溶液及工艺条件的影响 [J]. 科技创新与应用, 2013(31): 14.
- GONG Miao-yi. Effects of Low Temperature Electroless Nickel Plating Solution and Process Conditions [J]. Technology Innovation and Application, 2013(31): 14.
- [13] 苒清华, 韩剑, 支二辉, 等. 温度对镁合金表面化学镀 Ni-P 合金性能的影响 [J]. 南方金属, 2010(1): 21—23.
- CHANG Qing-hua, HAN Jian, ZHI Er-hui, et al. Effects of Temperature on the Properties of the Electroless Ni-P layer on Magnesium Alloy [J]. Southern Metals, 2010(1): 21—23.
- [14] 王喜然, 郭东海, 张齐飞, 等. 工艺条件对碳钢表面化学镀 Ni-P 质量的影响 [J]. 表面技术, 2009, 38(5): 74—76.
- WANG Xi-ran, GUO Dong-hai, ZHANG Qi-fei, et al. Effects of Process Conditions of Electroless Ni-P Plating on Coating Quality of Carbon Steel [J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 74—76.