

表面镀覆新技术 工艺指南

钱维平 赵崇恭 编著

鲁新登字 08 号

责任编辑 高继民

封面设计 李伯书

表面镀覆新技术工艺指南

钱维平 赵崇恭 编著

*

青岛出版社出版

(青岛市徐州路 77 号)

邮政编码: 266071



山东临朐县印刷厂印刷

*

1993 年 10 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

32 开(850×1168 毫米) 13 印张 260 千字

印数 1—3000

ISBN 7-5436-1004-3/TG·75

定价: 8.80 元

目 录

§ 1 概述

- 1.1 电刷镀技术及其特点..... (1)
- 1.2 摩擦电喷镀技术及其特点..... (4)
- 1.3 电刷镀技术与摩擦电喷镀技术的异同..... (7)
- 1.4 电刷镀技术与摩擦电喷镀技术的应用范围..... (10)

§ 2 镀覆电源

- 2.1 电刷镀电源的种类与特点..... (12)
- 2.2 MD—100 型电源 (13)
- 2.3 MD—100 型电源的使用与调试 (19)
- 2.4 MD—100 型电源常见故障的判别和处置 (21)
- 2.5 DSD 系列电源型号与主要技术指标 (23)
- 2.6 DSD 系列电源的使用与维护 (27)

§ 3 镀覆溶液

- 3.1 溶液的基本知识..... (30)
- 3.2 镀覆溶液的特点、分类与用途 (38)
- 3.3 表面预处理溶液..... (40)
- 3.4 金属镀液..... (46)
- 3.5 其它溶液的性能及工艺参数..... (69)
- 3.6 镀液的配制..... (72)
- 3.7 镀覆溶液的选择..... (78)
- 3.8 镀液的保管与存放..... (83)
- 3.9 镀液使用注意事项..... (84)

§ 4 电刷镀镀笔

4.1	电刷镀镀笔的组成.....	(86)
4.2	电刷镀镀笔的类型及其作用.....	(87)
4.3	电刷镀镀笔阳极材料.....	(91)
4.4	阳极形状的选择.....	(96)
4.5	阳极的包裹.....	(98)
4.6	阳极的设计与制作	(100)
4.7	镀笔杆制作与连接	(104)
4.8	镀液的供给方式	(105)
4.9	镀笔的使用、维护与保管.....	(105)
§ 5	摩擦电喷镀镀笔装置	
5.1	摩擦电喷镀镀笔装置的组成	(107)
5.2	摩擦电喷镀镀笔的类型及其作用	(108)
5.3	摩擦电喷镀镀笔阳极材料的选择	(110)
5.4	阳极形状的选择原则	(111)
5.5	阳极的设计与制作	(112)
5.6	摩擦块材料的选择与制作	(114)
5.7	摩擦电喷镀供液系统的选择与使用	(116)
5.8	摩擦电喷镀镀笔装置的使用与维护	(117)
5.9	摩擦电喷镀配套镀笔一览表	(118)
§ 6	电刷镀工艺	
6.1	电刷镀技术的一般工艺过程	(119)
6.2	镀前准备	(120)
6.3	常用金属材料的分类	(131)
6.4	镀层结构及其选择	(133)
6.5	电刷镀工艺中主要参数的选择	(139)
6.6	常用金属材料表面电刷镀工艺	(149)
6.7	镀覆工艺常用计算	(160)
6.8	电刷镀工艺中重要参数的控制	(163)

§ 7	摩擦电喷镀工艺	
7.1	摩擦电喷镀技术的一般工艺过程	(169)
7.2	镀前准备与镀层结构选择	(171)
7.3	常用金属材料表面摩擦电喷镀工艺	(173)
7.4	摩擦电喷镀工艺参数的选择与控制	(180)
7.5	摩擦电喷镀复合镀覆技术	(185)
§ 8	镀覆过程中常见镀层缺陷原因与防止办法	
8.1	镀层爆裂与脱落	(192)
8.2	镀层表面烧伤或色泽不匀	(195)
8.3	镀层表面出现针孔、鼓泡	(197)
8.4	镀层粗糙	(199)
8.5	镀层厚薄不匀	(201)
8.6	镀层镀不上	(202)
8.7	镀层厚度不够	(204)
§ 9	镀层加工	
9.1	镀层加工的一般情况	(207)
9.2	车削加工	(207)
9.3	镗削加工	(209)
9.4	磨削加工	(210)
9.5	镀层刮削	(212)
9.6	镀层研磨	(213)
9.7	镀层抛光	(214)
§ 10	镀层检测	
10.1	镀层常用检测项目	(216)
10.2	检测试样制备	(217)
10.3	镀层的外观检验	(217)
10.4	镀层厚度的测定	(218)
10.5	镀层与基体结合强度检验	(220)

10.6	镀层硬度的测定·····	(229)
10.7	镀层耐磨性的测定·····	(231)
10.8	镀层内应力的测定·····	(237)
10.9	镀层孔隙率的测定·····	(241)
10.10	镀层耐蚀性检验·····	(245)
10.11	镀层其他检测项目·····	(255)
§ 11	镀液性能检测	
11.1	镀覆溶液常用检测项目·····	(264)
11.2	镀液外观的检验·····	(264)
11.3	镀液 pH 值的测定·····	(265)
11.4	镀液比重的测定·····	(266)
11.5	镀液电导率的测定·····	(267)
11.6	镀液金属离子含量的测定·····	(267)
11.7	镀液电流效率的测定·····	(274)
11.8	镀液其他检测项目·····	(275)
11.9	电镀参数综合测试仪·····	(280)
§ 12	安全与保护	
12.1	镀覆过程对身体产生的不良影响及 其预防·····	(281)
12.2	镀覆技术对环境产生的不良影响及 其预防·····	(282)
12.3	安全操作常识·····	(286)
12.4	溶液配制时的安全操作·····	(288)
12.5	操作安全规程·····	(292)

主要参考文献

附录 1 非金属刷镀技术

附 1.1	非金属刷镀技术概述·····	(295)
附 1.2	非金属刷镀的基本工艺过程·····	(297)

附 1.3	非金属材料表面的金属化处理	(297)
附 1.4	非金属刷镀溶液	(302)
附 1.5	非金属材料表面刷镀工艺	(307)
附 1.6	影响镀层质量的因素及镀层质量控制	(316)
附 1.7	不合格镀层的退除	(319)
附 1.8	非金属刷镀所需设备及器材	(320)
附录 2 电刷镀应用实例		
附 2.1	电刷镀修复机床铸铁导轨工艺综述	(321)
附 2.2	电刷镀在进口大型化工设备维修中 的应用	(330)
附 2.3	电刷镀修复镀铬液压元件表面的磨损、 压伤、划伤	(335)
附 2.4	大面积电刷镀镀银在国家重点工程中 的应用	(341)
附录 3 常用数据表		
附 3 表 1	某些元素的电化当量和有关数据	(345)
附 3 表 2	镀覆溶液中常见金属离子可供选择的 络合剂	(347)
附 3 表 3	常见无机化合物的物理常数	(350)
附 3 表 4	标准电极电位	(388)
附 3 表 5	不同金属相接时容许的组合	(391)
附 3 表 6	单金属镀层 1 μ m 厚度的重量	(393)
附 3 表 7	镀覆常用金属化合物的金属含量	(393)
附 3 表 8	几种硬度值的换算	(397)

§ 1 概 述

1.1 电刷镀技术及其特点

1.1.1 电刷镀工作原理

电刷镀是在被镀零件的镀覆部位表面快速电化学沉积金属镀层的技术。

电刷镀技术采用专用的直流电源设备,电源的正极接镀笔,作为刷镀时的阳极,电源的负极接被镀零件,作为刷镀时的阴极。镀笔通常采用高纯细结构石墨块作阳极材料(有时用不锈钢作阳极材料),阳极材料外面包裹棉花和耐磨的涤棉套。刷镀时(见图 1—1)使浸满镀液的镀笔以一定的相对运动速度在被镀零件表面上移动,并保持适当的压力。这样,在镀笔与被镀零件接触的那些部

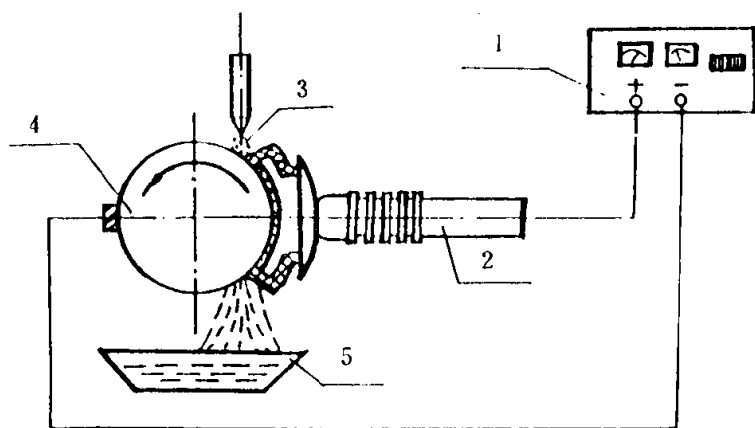


图 1—1 电刷镀技术工作原理示意图

1—电源, 2—镀笔, 3—镀液, 4—被镀零件, 5—集液盘

位, 镀液中的金属离子在电场力的作用下扩散到零件表面, 表面获

得的电子被还原成金属原子,这些金属原子沉积结晶就形成了镀层。镀层的厚度由镀覆电流的大小和镀覆时间的长短确定。

1.1.2 电刷镀技术的特点

电刷镀技术的基本原理与槽镀相同,但在设备、镀液及工艺上又与槽镀有着很大的区别,这些区别正是电刷镀技术的特点。

1.1.2.1 设备特点

(1)电刷镀设备多为便携式或可移动式,体积小、重量轻,便于拿到现场流动使用或野外抢修作业。

(2)电刷镀设备不需要镀槽和挂具,设备数量大大减少,占用场地少,对场地设施的要求大大降低。

(3)用一套设备可以在各种基体材料上镀覆不同的镀层。

(4)电刷镀设备的用电量和用水量比槽镀少得多,可以节约能源、资源。

(5)阳极材料以不溶性阳极为主,其中高纯细结构石墨取材方便,便于加工成形,可以根据需要制作成适应被镀零件表面形状的各种样式;在不使用石墨制作阳极的场合,可以用不锈钢、铂铱合金等金属材料制作阳极。

(6)镀笔笔杆部分结构简单,制作方便,笔杆与阳极利用螺纹连接,为更换各种型号的阳极提供了方便。另外,成系列的镀笔可以满足不同场合、不同形状、不同条件下应用这项技术的要求。

1.1.2.2 镀液特点

(1)电刷镀溶液大多数是金属有机络合物的水溶液,络合物在水中有相当大的溶解度,并且有很好的稳定性。

(2)溶液中金属离子含量高,通常比槽镀高几倍到十几倍。

(3)镀液有不同的颜色,清晰透明,没有浑浊沉淀等现象,便于鉴别。

(4)镀液的工艺性能稳定,能在较宽的电流密度和温度范围内使用,并且在使用过程中不必进行分析调整。

(5) 镀液不燃、不爆, 绝大多数镀液无毒性, 大部分镀液的 pH 值在 4~10 之间, 故腐蚀性小, 因而能保证操作安全, 也便于运输和贮存。

(6) 镀液使用完产生的废液废水量少, 便于回收和集中处理, 对环境的污染小。

(7) 少数镀液如金、银镀液采用有毒的络合剂和添加剂, 使用时要谨慎。

1.1.2.3 工艺特点

(1) 工艺灵活、操作方便。电刷镀不受被镀零件形状、尺寸、材质和位置的限制, 尤其对复杂型面, 凡是镀笔能触及到的地方均可镀覆; 对于难以拆卸、搬动或难以入槽的大型零部件可以现场不解体镀覆, 并保证精度要求; 对于小孔、盲孔、深孔、狭缝、沟槽以及局部划痕、凹陷、磨损等缺陷, 镀覆起来也很方便。

(2) 阴、阳极之间有相对运动。这是电刷镀区别于槽镀的最大工艺特点。由于镀笔与被镀零件之间有相对运动, 使镀层的形成成为一个断续结晶过程, 镀液中的金属离子只在镀笔与被镀零件接触的瞬间和部位放电还原结晶, 镀笔移动, 结晶过程中断, 需等到下一次接触时重新结晶, 这样限制了晶粒的长大和排列, 产生了镀层中存在大量超细晶和高密度位错的现象, 这种现象是镀层强化的重要原因。

(3) 阴阳极之间距离很近, 一般不大于 5~10mm, 阴阳极之间的棉花与包套吸满了镀液, 在镀覆时有利于金属离子向阴极扩散。

(4) 镀层种类多。可方便与廉价地获得多种多样单金属镀层、合金镀层、组合镀层、复合镀层, 以满足各行各业的表面镀覆功能性要求, 用途十分广泛。

(5) 沉积速度快。镀液随镀笔及时供送到被镀零件表面, 大大缩短了金属离子的扩散过程, 不易产生金属离子贫乏现象。同时加上镀液中金属离子含量高, 允许使用比槽镀大得多的电流密度, 使

镀液沉积速度加快,有利于提高生产效率。

(6)镀层与基体结合强度高。镍镀层在碳钢上的结合强度 $\sigma > 70\text{MPa}$,经加热后可提高到 $\sigma \geq 200\text{MPa}$ 。

(7)镀覆温升低。镀笔与被镀零件之间的相对运动,还可改善散热条件,在使用大电流密度刷镀时,也不会使零件过热,更不会引起零件的变形,便于精密、薄壁、细长杆类的零件和低熔点金属材料的零件在维修或表面强化时选用。

(8)镀后一般不需要进行机械加工。

1.2 摩擦电喷镀技术及其特点

1.2.1 摩擦电喷镀工作原理

摩擦电喷镀是借助喷射装置将一定浓度的电解液喷送到高电流密度条件下的阴极表面,进行电化学沉积金属镀层;喷镀过程中阴阳极之间必须有一定的间隙并作相对运动,使机械摩擦装置与阴极表面产生摩擦,以获得高厚度优质镀层的技术。

摩擦电喷镀技术采用电刷镀电源,使电源的正极接镀笔,镀笔前端作为喷镀时的阳极,电源的负极接被镀零件,作为喷镀时的阴极。阳极采用不锈钢材料制作,在阳极体上固定有摩擦块,摩擦块的一个作用是调节阴阳极之间的距离,保证间隙和避免接触,另一个作用是利用其支撑在被镀零件表面,并有相对运动,遂可以一定压力对镀层起机械摩擦作用。喷镀时(见图 1—2)镀液以一定的压力和流速从阳极体的喷液孔喷射到阴阳极之间;摩擦块以一定的压力与阴极被镀表面贴紧,在一定速度的相对运动下摩擦阴极表面。这样,在阳极体与被镀零件相对的那些部位表面,喷上的镀液中的金属离子获得电子被还原为金属原子,并沉积结晶形成镀层,稍后,这些镀层还因相对运动而受机械摩擦的作用,使镀层的性能有所提高。因此,在同样镀层性能要求下,摩擦电喷镀可以镀出比电刷镀还要厚的镀层。

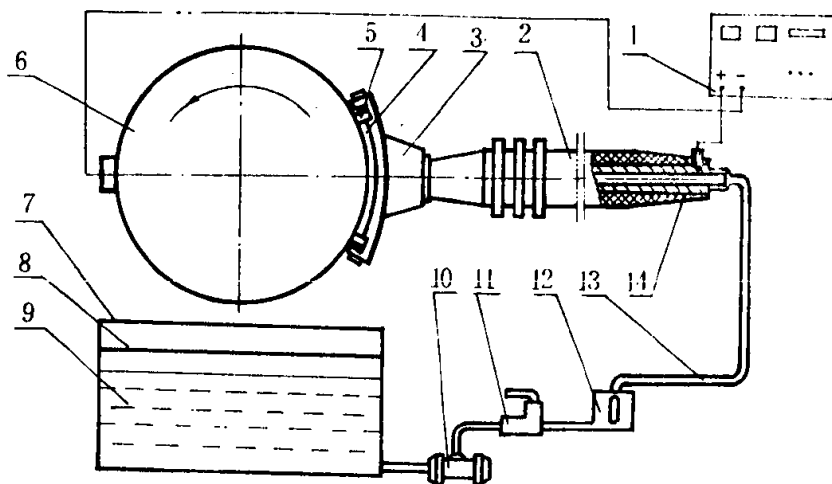


图 1—2 摩擦电喷镀工作原理示意图

1—电源,2—镀笔,3—阳极体,4—喷液孔,5—摩擦块
6—被镀零件,7—贮液箱,8—滤网,9—镀液,10—输液泵
11—调节开关,12—流量计,13—外接输液管 14—内接输液管

1.2.2 摩擦电喷镀技术的特点

摩擦电喷镀和电刷镀相比,除具有相同的电结晶的本质过程外,还具有一些重要的不同特点。

1.2.2.1 “摩”的特点

在电沉积结晶过程中,摩擦现象对改变阴极表面还原反应和镀层晶粒的生长过程会有一定的影响。当进一步把这种现象扩大为一种作用,并施加一定的压力后,其影响也就十分突出了。

(1)对镀层表面凸点的摩擦磨损有利于降低镀层表面粗糙度。首先被镀零件表面具有一定的粗糙度,其次电结晶规律能保留甚至扩大零件表面的这种粗糙度。因此,在一定速度的相对运动下,摩擦块可以不断磨去镀层表面的凸点,以获得较低粗糙度的镀层表面。

(2)被镀表面粗糙度低有利于减小氢气析出对镀层与基体材

料的损害。析氢是电结晶过程中阴极的必然反应之一,氢的析出量大,对镀层与基体会产生“氢脆”、镀层质量低劣、降低电流效率等损害。影响氢析出的因素主要有被镀零件材料、材料表面状态、电流密度、镀液成分等。而摩擦块对阴极表面的摩擦能降低镀层表面粗糙度,可以增大阴极上氢的析出电位,使氢析出量减少。另外高电流密度也有利于减少氢析出量。

(3)摩擦作用有利于提高镀覆工艺中的一次性镀厚能力。由于电结晶的规律,镀层晶粒在垂直基体方向上达到一定尺寸后性能就要下降,从而限制了镀覆工艺的一次性镀厚能力。摩擦块对阴极表面的摩擦,可以及时磨低那些在垂直基体方向上生长过快的晶粒,保持镀层晶粒尺寸大致均匀地增长,有细化晶粒的作用,从而提高了镀覆工艺的一次性镀厚能力(一次镀厚可达 2mm)。

1.2.2.2 “喷”的特点

采用喷射的方式向给定阴阳极之间连续喷送定压定量的镀液,是摩擦电喷镀的供液特点。

(1)可以降低浓差极化。由于镀液连续喷射到阴极表面,使参加阴阳极之间电化学反应的镀液中金属离子的浓度得以基本保持不变,降低了在阴极反应中因金属离子扩散速度快慢不等而发生的极化反应。

(2)可以提高电流密度上限。电刷镀过程中,用镀笔上的包套不断蘸取镀液(或用其它方式供液)能提高阴极表面金属离子的浓度,有利于镀覆中使用比槽镀高得多的电流密度。而摩擦电喷镀采用连续喷射镀液的方式,使瞬间镀液中金属离子浓度的变化接近于零,从而可在镀覆中使用比电刷镀更高的电流密度(在同样条件下比电刷镀高 5~10 倍)。在获取良好镀层的前提下,电流密度上限值的提高是十分有意义的。

(3)可以增大电化学极化。电流密度的提高,使阴极电位的绝对值增大,即在单位时间里供给阴极的电子增多,加之喷送高金属

离子浓度的镀液,从而加快了金属离子与阴极电子反应的速度,增大了阴极表面的电化极化。

(4)可以使被镀表面在整个镀覆过程中始终保持清洁与湿润。

1.2.2.3 其它特点

(1)阴阳极之间的距离更小,约在 2mm 以下。

(2)阳极部分不用包裹。

(3)镀层致密,硬度偏高。

(4)只宜适用于有规则的零件表面,比电刷镀对零件外形的适应性要小,且镀笔结构比较复杂。

1.3 电刷镀技术与摩擦电喷镀技术的异同

1.3.1 两种表面技术的相同之处

1.3.1.1 基本原理相同

电刷镀与摩擦电喷镀在本质上都属于电镀,而所谓电镀,就是电流自直流电源的正极导线流出经过阳极,通入一定组分组成的电解质溶液,再流经阴极及其连接的导线,最后流回电源的负极。在这整个闭合电路中,电流是通过第一类导体(即依靠电子流动来导电的金属导体)和第二类导体(即依靠离子迁移导电的电解质溶液)形成闭合的,阳极和阴极相当于这个闭合系统中的“桥”。“桥”的作用,依靠在阳极上发生氧化反应和在阴极上发生还原反应来实现。这种实质上的电能向化学能的转换,完成了把金属镀到零件表面上的过程。

电刷镀和摩擦电喷镀也遵循电镀的基本原理,但由于阳极材料主要选用的是不溶性阳极,所以电刷镀和摩擦电喷镀的阳极反应没有一般电镀(如槽镀)那么显著,而阴极上的还原反应历程却是完全相同的,所以电刷镀技术与摩擦电喷镀技术的基本原理用公式来表示,就是



式中： M^{n+} ——金属离子

n ——该金属的化合价

e ——电子

M ——金属原子

1.3.1.2 阴极上电结晶步骤相同

电镀过程是一个金属电结晶的过程,在阴极上这个过程大致分为以下几个步骤:

- (1)水化了的金属离子向阴极表面扩散和迁移(扩散);
- (2)水化膜变形(变形);
- (3)金属离子从水化膜中分离出来(失水);
- (4)金属离子被吸引和迁移到阴极表面上(放电);
- (5)金属离子还原成金属原子,并排列组成一定点阵的金属晶体(结晶)。在形成金属晶体时,又可分为同时进行的两个步骤,即结晶核心(晶核)的生成和长大过程。

上述步骤在电结晶过程中是串联进行的。通过电结晶步骤,在阴极上形成金属镀层。但是镀层质量与晶核的生成和长大关系尤为重要。一般规律是,晶核生成速度大于长大速度时,获得的镀层结晶细致,排列紧密,外观质量与内在性能好,而且生成速度越大于长大速度,镀层结晶就越细致紧密;而反过来,晶核的长大速度大于生成速度,镀层质量就差。

电刷镀与摩擦电喷镀在镀覆过程中都有相对运动,都是断续结晶过程,因而在总趋势上镀层晶核的生成速度总是大于长大速度。

图 1—3 是阴极上电结晶步骤串联进行的示意图。

1.3.1.3 其它相同处

(1)电源设备原理相同 由于原理相同,通常用于这两种表面技术的电源设备可以互换使用。

(2)镀液基本相同 摩擦电喷镀由于其自身的特点,一般使用

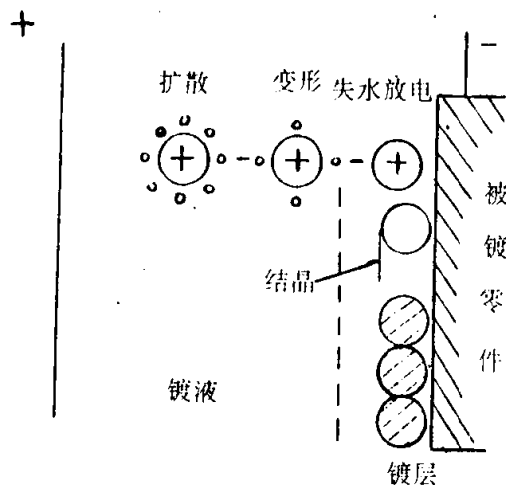


图 1—3 电结晶步骤示意图

镀液的量较大,电刷镀的贵重金属镀液显然不适用于摩擦电喷镀,但常用的和廉价的电刷镀镀液可以直接为摩擦电喷镀所用。

(3)镀层检测方法和加工方法相同 可以用同样的方法对电刷镀镀层和摩擦电喷镀镀层进行检测。电刷镀镀层的加工方法同样适用于摩擦电喷镀镀层。

1.3.2 两种表面技术的不同之处

1.3.2.1 不同的镀笔装置

电刷镀技术与摩擦电喷镀技术的最大区别,在于这两种表面技术的镀笔。镀笔的具体相异之处详见 § 4 和 § 5 有关内容。事实上,电刷镀镀笔适应多种表面形状的零件,但在供液、镀厚等问题上不够先进,而摩擦电喷镀的喷镀装置(包括镀笔)比较成功地解决了供液和镀厚的问题,但所能适用的零件表面形状都受到限制。另外摩擦电喷镀镀笔废除了棉花、包套等纺织材料,可以减少操作者镀前包裹、镀后拆除的繁琐,节省棉布材料,但镀笔制作难度要比电刷镀镀笔大得多,且不宜选石墨作阳极材料。总之要根据零件的具体情况选用镀覆技术。