

特种镀层

上海市科学技术编译馆

表面处理技术译丛

特 种 镀 层

表面处理技术译丛编译组编

*

上海市科学技术编译馆出版

(上海南昌路59号)

商务印书馆上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 850×1156 1/32 印张 5 字数 190,000

1965年11月第1版 1965年11月第1次印刷

印数 1—3,600

编号 15·345 定价(科七) 0.90 元

目 次

1. 电沉积以外的金属鍍覆方法…[美国] L. Maisel	(1)
2. 气相鍍概論……………[美国] C. E. MacNeill	(12)
3. 蒸汽鍍鉻研究……………[日本] 友野理平等	… (22)
4. 用真空蒸发的蒸汽鍍……………[英国] B. J. Williams	(30)
5. 用气相化学反应沉积金属膜层[英国] L. W. Owen	… (38)
6. 真空鍍膜的結構及其性质……………[日本] 長倉繁磨	… (52)
7. 电泳涂层的最近发展	… (65)
8. 用电子射綫加	
层	… (75)
	… (95)
	… (104)
	… (123)
	… (129)
	… (151)

电沉积以外的金属鍍覆方法

[美国] L. Maisel

金属膜层常被施加在各种表面上以提供下列的一项或几项特性：(1)装饰性，(2)抗磨损用的接触面，(3)对腐蚀(产品污垢)的防护，(4)导电性或导热性，(5)增加反射率或映象的清晰度，(6)作为有机涂层的底层，(7)抗高温氧化的防护阻擋层，(8)易钎焊性，(9)防止“咬死”。所有这些特性都可以归属于两大类型之一，即防护性或功能性，有許多則两者兼之。

有人说过，腐蚀(与一般看法相反)不是一个捉摸不定的命题，而是一种意义明确的现象；它是所有金属都必須在不同程度上得以遵守的一条规律，从而是金属或金属膜层的一种性质，犹如抗拉强度、延伸性等一样。正如各种性质会随着合金含量而变化那样，抗腐蚀能力或腐蚀敏感性也是如此。同样，正如我們可以从已知合金性质、某种设计原理和支配材料性质的规律来预知机械性能那样，我們也能从腐蚀的基本定律来估计腐蚀使用性能。由于目前已进行了大量的具有较大可靠性的研究工作，金属上面的腐蚀作用已不必经过詳細研究就能预测到一定程度的正确性了。

金属膜层通常可通过两种方式起到腐蚀的防护阻擋层作用。它能掩蔽基体金属使与所处环境隔开；如属多孔性或者由于环境侵蚀而变成多孔，它仍能保护基体金属，只要它的电化学位势高于基体金属即行。在这种情况下，覆盖金属先行腐蚀，产生了一种电偶保护。例如，鋅和鎳就能对鋼提供这种保护。极大多数金属膜层的实际有效性都取决于孔隙的稀缺程度。較貴金属的多孔膜层，特别是銀、鉑和金，則事实上倾向于加速鋼的腐蚀。

近年来对不用电的金属鍍覆法已产生了越来越多的兴趣。这些不同的鍍复方法，从文献和工业利用的概略調查看来还没有什么惊人的发展，但表明了工艺上的知識和改进在不断增长。某些方法可与电鍍媲美，但工程材料費用之間的比較是成問題的；这特别是在比較各种膜层系統时是如此。所以在极大多数情况下是不作費用比較的。

一、蒸汽沉积

蒸汽沉积 (Vapor deposition)、蒸汽鍍 (Vapor plating) 和气相鍍 (Gas

plating) 都是同一个意义, 但不应与蒸发法(Evaporative process)(有时叫做蒸发镀膜或真空镀膜)相混淆。在蒸汽镀膜中, 固体或液体膜层是用化学方法从接触基体的气体或蒸汽中产生。反应的促成, 是由于使基体成为比气体较热(在某些情况下则是较凉), 从而扰动了气体中的化学平衡, 以致发生反应, 在基体上沉积出固体或液体。蒸汽沉积法能在远低于耐高温金属熔点的温度下, 或者在耐高温金属的蒸汽压力小到可以略而不计的那种温度下, 用来沉积极大多数的耐高温金属膜层。在镀膜时间从几分钟到几小时的周期内, 可以形成百分之几密尔到四分之一吋或更厚的膜层。蒸汽沉积法虽可极为优越地用于沉积耐高温金属和耐高温化合物, 但也能使用于较不耐高温的材料, 如铝、锡、铅、铁、铜和砷。

从工业利用来说, 事实是: 除了铬化和硅化以外, 这个方法还处在发展阶段, 多数成功的应用都是十分专门化的, 并且是小规模的。一般采用的三种镀膜方法是: (1) 氢还原法, (2) 热分解法, (3) 置换镀。这些方法的具体介绍可见有关文献[1]。

这种膜层的性质, 与同种材料的实体形式完全相同。在低温下沉积出来的晶粒是如此细小, 以致膜层实际上是不定形的。相反, 在高温下沉积出来的晶体, 直径可达 $1/4$ 吋或更大, 视膜层厚度而定。通常, 厚度小于 1 密尔的膜层, 晶体大小会随着膜层厚度而增大; 平滑度则往往与基体表面差不多。对非金属杂质敏感的金属, 能够被镀成为硬而脆的膜层, 并且往往由于疏忽, 在镀膜气氛中加入痕量的碳、氧、氮或氢化合物而造成如此。按照用途, 用气相镀或蒸汽沉积法制得的膜层, 厚度范围从百万分之几吋到 $1/4$ 吋或更大。用于防腐蚀或防氧化的膜层, 通常在 5~10 密尔之间。制取厚度为 1~2 密尔的无孔膜层的技术, 目前正在发展中。单单提供硬度和抗刻痕、抗磨损能力的膜层, 为了获得某种挠性, 一般不超过 1 密尔厚。低温沉积层与电镀层类似, 也是机械地结合起来的。在低温镀膜中要获得牢固附着的沉积层, 表面的仔细清理和除气是必要的。结合力还可镀前侵蚀和喷丸的办法来进一步改善。高温沉积层能在膜层材料和基体的结合处产生一个扩散层, 如果两者能够相互合金化或相互反应的话。这一扩散层往往能改善结合力, 减低原始表面准备的重要程度。延展性良好的金属通常能在极大多数不同基体上形成结合力极好的膜层。脆性金属往往只有在化学膨胀系数与之相接近和不经受变形的那些基体上, 才能形成满意的膜层。脆性材料的透明膜层, 比起结晶沉积层来, 往往能显示出较大的强度和较大的抵抗热冲击能力。

这种方法在理想的条件下, 较之其他的习用镀法有若干重要优点, 即:

(1) 能沉积出电镀所不能达到或其他方法不能在无孔条件下获得的膜层。

(2) 能鍍覆塑料和其他非金屬之類的特种基體材料。氣相鍍幾乎能用于凡屬在工作溫度下不熔化或不分解的任何材料上。

(3) 能鍍覆不規則表面。

(4) 生產率高。在很多情況下，薄的膜層能在僅僅幾秒鐘或幾分鐘內鍍得；通常，沉積速率約為每小時 1~2 密爾。

(5) 能制取超高純度的金屬和化合物。氣相鍍的沉積層，往往比從其他任何方法所得的沉積層更純粹，這在合金研制和電子工業中很有用。

這種氣相鍍法的缺點如下：

1. 鍍覆用的化合物有不穩定的傾向。它們相對地不穩定，易為空氣或濕氣所分解。所以這種化合物比其他鍍覆技術所用的化合物要更貴、更難于貯存和處置。

2. 鍍層可能不均勻。在氣相鍍中，10~25% 的厚度變化是常見的。由于不均勻加熱能導致不均勻鍍覆，所以為了獲得均勻的熱分布，在選擇最好加熱方法時，工件的形狀和質量必須加以考慮。

3. 高溫會改變基體的性質。氣相鍍中使用的高溫會使得被鍍覆的工件在性質上發生不希望有的改變。韌性喪失、晶粒變粗、尺寸變化和合金成分沉澱或進入溶液，這些都是會發生的改變。

4. 可能有不需要的副反應。從金屬鹵化物蒸汽中進行鍍覆時，一個特別麻煩的反應是基體材料與鹵化物蒸汽的相互作用，形成為基體材料或鍍覆蒸汽的較低價鹵化物。有些金屬，如鋁、鈮和鈦，對氫有強烈的親和力。這些金屬在氫氣氛中鍍過以後，必須經過真空退火或至少在惰性氣體中冷卻，以避免過度的吸氫作用。

二、真空鍍膜

真空鍍膜(Vacuum Metalizing)的原理，從實驗室觀點來說，五十年前就已經知道了。在工業基礎上對金屬、塑料和其他非金屬施加蒸發金屬膜的技術，大約有 25 年歷史。真空金屬膜層幾乎對所有普通金屬和非金屬材料都能適用，使它們的外觀和某些情況下的抗腐蝕能力得到改善。除用于非金屬外，它們常被用于鋼、鋅之類的廉價金屬。厚鎢鍍層的应用，近來已擴展到了重載荷的功能性应用方面。真空鍍膜的过程确是在高真空条件下进行的。一般地说，这个过程包括了将金属(往往是鋁)加熱到足夠高的溫度，使它的蒸汽壓力顯著地超過真空系統中的剩餘壓力。如此蒸發了的金屬，會在冷表面上凝結下來，並且會在合適的條件下形成一個閃亮的金屬般的沉積層。這一方法原先是為了成批生產而發展起來的；在這種生產中，飾物、玩具和裝飾性零件是

放在挂具上,在蒸发时镀上金属。对于镀覆薄板材料,经济上要求镀膜操作应在卷材上完成。这可以在半连续或全连续操作中进行。

塑料零件的镀膜过程简述如下:要进行真空镀膜的零件必须先涂以清漆。把这一涂层作为底层。当底层经过固化或达到全无挥发性溶剂而不再逸出气体时,将零件与夹具装在一起放入真空室。在真空室中央,放有几股钨丝圈;钨丝圈的上部挂有铝的小弯条。钨丝与沿真空室中轴线同方向安装的几根电极相连接。钨丝的数量通常取决于被沉积金属的种类和所需的均匀程度。将真空室内的压力降低到0.5微米或更低,钨丝则加热到白炽状态,大约 1200°F 。铝即熔化并均匀地分布在钨丝上,然后将温度提高到 1800°F ,铝随后会蒸发。由于真空镀的膜层是非常薄的,约0.005密尔,它们能精确地复制出被镀表面,并且只有极小量固有的耐磨性。然而,把它施加在前述平滑的漆层上,却能够获得经久的光亮膜。锡、铜、锌、硒和其他金属有时都用真空镀膜法来镀覆。在硒整流器的制造中,硒膜层(约3密尔)系镀覆在镀过镍的铝薄片上。

阴极溅射膜层是在真空中将高电压通过两根电极(其中的阴极由膜层材料组成)而获得。离子轰击使镀覆金属汽化,然后汽化金属冷凝在基体金属上,形成结晶的、细粒的膜层。薄的膜层是高度多孔的,但也能获得厚约0.04密尔相当无孔的膜层。金和银的膜层能镀覆得最快。

三、浸镀——化学置换镀——热浸镀

浸镀和热浸镀的主要区别,仅仅在于:在浸镀中,基体金属是浸入含有镀覆金属的离子的水溶液中;而在热浸镀中,基体金属是浸入有熔融的镀覆金属的槽子中。两者都不需要电流,而膜层都比较均匀。由简单的置换作用(此时,镀覆金属的溶解电势低于基体金属)所制得的浸镀层,通常是十分薄的,因为沉积作用只有在基体金属暴露于溶液中的那段时间才能进行。较厚的镀层,有时可用化学还原法或使基体金属与比镀覆金属贱些的金属保持接触的办法来获得。用后一种办法,或者用调整槽液成分以倒转两种金属的溶解电势的办法,也有可能更贵的基体金属上获得浸镀层。

在热浸镀中,结合力是由于镀覆金属会向基体金属中扩散和形成合金层而产生。极大多数热浸镀层至少包含着两个不同的薄层:一个是合金层,一个是比较纯粹的镀覆金属层。合金层通常是脆性的金属互化物。热浸镀层(其中的合金层是比较厚的)是不易变形的,但现代技术有可能使合金层保持很薄。廉价金属的较厚镀层,能比电镀更便宜地用热浸镀来获得。然而,热浸镀层除了在简单形状上以外是很不均匀的,也浪费材料。这个方法的本质是:镀

覆金属限于熔点較低的金属,基体金属則限于高熔点金属(如鑄鉄、鋼和銅)。

用于保护鉄制品的热浸鋅层,由于具有高防腐蝕性和低成本的理想結合,多年来甚为流行。0.8~2 密尔或更大厚度的热浸鋅层已被用在很多商品上,如廢料桶、汽車消声器、水管和空气調节件。上述防腐蝕能力来自三个重要因素:(1)鋅的腐蝕速度比鉄慢,(2)它对鉄提供了电解保护,(3)鋅的腐蝕产物是白色的,比起鉄的黃銹来是不污染的。对腐蝕的防护程度,主要取决于鋅层重量——鋅层越重,基体金属的寿命越长。

热浸錫鍍层能用于軟鋼、合金鋼、鑄鉄、銅和銅合金制成的各种零件以改善外觀和抗腐蝕能力。同鋅和大多数其他热浸鍍层一样,热浸錫鍍层也由两个薄层組成,即一个比較純粹的外层和一个中間的合金层。在暴露期間,会有一层看不見的二氧化錫表面膜形成,它有助于減緩腐蝕,但不能完全防止腐蝕。这种鍍层在室內和大多数农村、海洋和工业大气中,具有良好的抗污染变色能力。它們还能抵抗食品的侵蝕。薄鍍层十分普遍地用在食品加工中的罐头上。这种鍍层的厚度在 0.3~0.5 密尔之間。

热浸鉛或鉛錫鍍层能对黑色金属提供不少重要的好处。含有 3~8% 錫以及大約 12~20% 或更多錫的鉛錫鍍层,采用的厚度为 0.2~1 密尔或更大。这些鉛基鍍层用于屋面材料、彈药箱和导管。含 12~20% 以上錫的鍍层用于汽油箱、漆罐、油罐和門架上。它們都比較廉价而能提供良好的室內外大气腐蝕防护作用。它們的抗大气腐蝕能力来源于表面氧化膜的形成,这种氧化膜是相对地不受腐蝕的。鉛基鍍层所存在的一个問題是它們的結合力較差。

置換鍍层是錫、鎳、金、銀、銅和全部鉑族金属(包括鈹、銻、鈳和鉑)。厚約 0.05 密尔的鎳置換鍍层,是用于鋼上作为搪瓷的底层,有时也作为进一步施加有机涂层之用。这个方法(即浸鍍)的主要优点,乃是对鋼件施加薄而均匀的鎳鍍层的一种廉价方法,并且在直流电得不到供应时也能采用。可获得的最大实用厚度,大約为 25 微吋;这是因为鍍覆速率会随着時間迅速降低,并且延長時間至 30 分钟(既沉积这一厚度所需的時間)以上也沒有什么好处。这种鎳鍍层是多孔的,但可进行热处理来减少孔隙和增加結合力。由于热处理能引起鉄和鎳的扩散,加热循环必須調整到能促进或避免扩散。例如,要是鍍覆的鋼面需用作有机涂层的底层的話,則在无氧化的气氛中以 1200°F 处理 45 分钟就能产生良好的結果。

厚約 0.02~0.05 密尔的錫鍍层,能为黃銅、鉄和鋼的零件(如別針、頂針、回形針和鈕扣等)提供光亮裝飾性表面。鍍錫的主要优点是:容易操作,所需熟練技术比热浸鍍或电鍍少;經濟,不需要电气或其他昂貴设备;能沉积出极薄的均匀鍍层,因此少量的錫也大大可用。比上面所列的更厚的鍍层,系用来潤滑正在拉制中的鋼絲和正在跑合中的鋁活塞。大多数錫浸鍍方法是經驗性

的,按照被处理基体金属的不同,有不少的修改变化办法被采用着。

沉积鈹、銻、鈳和鉑分別到 50、30、100 和 65 微吋厚度的滿意的浸鍍工艺,現在已經发展了出来。这些鍍层可用各种方法进行封閉,包括浸在沸水中、氫氧化銻中或置换金溶液中。在銅和某些銅合金上,已經沉积出既能对变色和腐蚀有防护作用,又能产生有效抗磨損能力的附着良好的鍍层。这种沉积法(即置换鍍),能消除印刷电路鍍覆方面化学还原法的主要缺点,因为置换鍍层能圓滿地区別金属部分和非金属部分,但在这种情况下,一般的缺点是由于沉积金属的自行封閉作用,沉积层通常极薄。有人宣称,仅仅几个分子厚的銻置换鍍层即能对銅提供相当大的防护值;这样极薄的鍍层大概不会对表面产生任何有效程度的抗磨損能力。从置换鍍法的本质可知,沉积层是通过向下生长而增大厚度的;所以鍍层的表面能在外形上和部位上十分精确地复制基体金属。从鍍液的寿命來說,銻和鈹溶液的試驗表明,至少有 80% 的原始金属含量能在不妨害沉积速率或鍍层的一般质量和外观下得到利用,只是有时全光亮度有所損失。目前,对于純銅以外的基体金属,置换鍍法的应用主要研究了鍍鈹。

銀浸鍍层已有采用,但比起上述其他鍍层来在程度上要少些。由于它的抗变色能力差,經不起随便濫用,因而用途局限于极廉价的裝飾目的和次要的电子零件。它們用在銅、鎳和鋼上的效果最好。

金浸鍍层有一个光亮的引人的外觀,这种外觀虽不十分經久,但能用一层油漆来保护。已有的主要浸鍍处理是用离子置换来沉积金,不含有游离氰化物。这些鍍层主要用于裝飾目的,如服装飾物、紀念品、汽車裝飾品和很多珍奇物品;它們还大量应用于电气设备上,如印刷电路、晶体管 and 电接头。这种应用的通常厚度約为百万分之一吋。

銅的化学鍍层(Electroless)往往比同样的电镀层价廉。目前这种鍍层绝大多数用于印刷电路。虽然它們并不具有多少裝飾效用,但它們却用在某些廉价的裝飾性金属器皿上,并且由于它們的潤滑性能好,还被用在拉絲操作中的鋼絲上。鍍覆時間比电镀要长些,取决于所需的厚度,厚度的范围一般为 0.1~1.0 密尔。

四、噴金属法——火焰噴鍍

噴金属法是把熔融金属噴射到表面上以形成膜层的一种方法。这一膜层的获得,是依靠了自动曳引金属絲穿过噴嘴,它在那里被火焰所熔化和被压缩空气流所雾化,压缩空气噴流又把这种微粒带向基体金属。在事先准备好的表面上,这种噴射积聚起来,形成为一层固体的金属膜层。由于熔融金属系由

大量的空气流所挟带,这种方法中的被鍍工件就不会被加热到很高温度,所以称作“冷态”法。这些膜层还能采取粉末形式或熔融形式进行喷射,但应用不广。

金属噴鍍能提供一种比較經濟的选择性硬化方法。它們含有某些氧化物,膜层有受冲击变硬的倾向,往往具有优越的抗磨损能力。这些膜层可施之于所有普通金属和合金,包括鋁、鋅、銅基合金、鎳、鉬、軟鋼、高碳鋼和不銹鋼。結合力与一般鍍层或热浸鍍层是不相等的。这些膜层还十分多孔,具有貯油能力,使它們成为良好的軸承表面。喷射上去的金属,其成分在化学上和物理上都不同于原来的金属絲。一般說来,它比起同种金属的澆鑄或鍛制形式来要硬些、脆些和更多孔。

这一方法不能用在金属外露表面需承受激烈冲击、集中一点連續敲打或有严重边缘应力的地方。它能滿意地用作軸承表面(如曲軸的),那里有相当的振动,但不是点接触而是全部軸承表面的接触。噴鍍金属层在球軸承圈上是不能令人滿意的。它在軸頸和其他各种磨损表面上則也是令人滿意的^[2]。

金属噴鍍层的用途(往往随后再加油漆),目前已被确定作为防护海洋大气中結構鋼的一种經濟方法。鋅或鋁的厚膜层能用来对付最恶劣的腐蚀条件,可以有15~20年的使用寿命而不需再作任何維修。在有硫化物的通常工业和酸性环境中,鋁膜层目前已广泛地被认为在抗腐蚀能力上优于鋅膜层。鋅在許多碱性环境中是比較好的。在海洋条件下,鋁在抗腐蚀能力上是长时期优越的^[3]。

这一方法目前使用着許多不同金属:鉬比起其他噴鍍膜层来,对鋼、鋁和鎂有較好的結合力,因为操作温度較高。这主要是由于对基体金属的輕微扩散,和由于汽化而除去了氧化物。因此,所需的表面准备工作較少,从而使得人們需要应用鉬薄层来作为进一步噴鍍用的底层。厚至1/8吋的抗磨损合金膜层的典型用途是:閘杆、电枢軸、活塞和泵叶片。噴鍍用的其他金属包括:銅焊用的銅,接触面用的銀,軸承表面用的錫和鉛基巴氏合金。

五、化学鍍——化学还原法

自从化学鍍最初由Brenner和Riddell发现(原先是鍍鎳)以来,已有过大量的革新。目前,在銅、金、銀和鈰沉积层的領域内,大量的实验工作正在进行;它們系用在銅-塑料印刷电路上。

用化学还原法进行鍍覆有很多优点,主要是这种鍍覆有100%的均鍍能力和膜层均匀性。鎳沉积层还有其他的性质,如极高的硬度和在較高温度下

保持性能的能力。无限的均鍍能力、膜层的均匀性和防护质量,使得这一方法可理想地用于鉄合金、銅、黄銅、青銅和鋁的不規則或复杂形状上,这些形状是不易或不可能用普通方法施鍍的。

目前电子零件和導彈零件的小型化趋向,已使得在各种用途上采用金成了必要。对这一方法已作了大量的研究工作。据报道,要是基体金属經過高度拋光,膜层是光亮的,厚膜层則再需拋光。这些金沉积层据說比用其他方法得到的要密实些,所以較薄的膜层就能做同样的工作。这个方法适用于一大批金属和非金属材料。沉积的速度当然取决于很多因素,即温度和时间。

用化学催化法鍍鍍,与电鍍的区别在于既不需要电流,又不需要电极。膜层是有相当硬度的低鍍-磷合金,抗腐蝕能力高于电鍍鍍,并且鍍出而未經加工的膜层即使厚度小于 0.25 密尔也是无孔的。

化学鍍鍍虽然主要用来防止腐蝕,但其他性能在許多用途上也是重要的。抗磨損能力往往也是影响决定化学鍍选择的一个主要因素。在其他的例子中,考虑抗摩擦和抗擦伤就是主要的了。化学鍍鍍表面的潤滑性有助于防止磨損、擦伤和划痕,特别是对于相互間产生滑动的零件。具有良好耐疲劳特性的鋼件,用化学还原法鍍鍍,可用作承受动荷载的零件。化学鍍鍍层可用来减缓不銹鋼的应力腐蝕,用来連接不同的鎢合金和不同的鋁合金,便利陶瓷与金属的連接,改善鋼和不銹鋼的釐焊性。它可以用来补救加工差錯或毀損的零件,用来在鋼上加鍍以改善釉瓷的附着,以及用来在塑料和陶瓷上施加金属。化学鍍鍍还用来作为将銀和其他电鍍层附着于鈦合金上的一种方法。当由于尺寸上的考虑而需要均匀的膜层厚度时,以及当低凹处或內表面的抗腐蝕能力不能用通常电鍍技术得到时,化学鍍鍍层就比电鍍鍍层优先选用。与电鍍层不同,化学鍍在尖棱的边沿和角上不会增厚。

这一膜层是一种含磷 6~10% 的鍍磷合金。它具有极細的晶粒——細到往往被当作是“不定形的”。它有高的硬度和低的延展性,剛鍍出时的硬度在維氏 500 左右,在 750°F 下热处理 30~60 分钟可增高至維氏 1000 左右。

随着印刷电路的工业应用日益增长,已經形成了一种将电路图紋制在塑料板的两面以促使进一步节约空間的趋向。要在孔眼中沉积一层具有均匀厚度的薄的、导电的、稳定的膜层,化学还原法是許多方法中最适宜的方法。通过化学还原法来施加的最普通的金属是銀,所用的方法是制鏡工艺中多年来熟知的。然而,銀在印刷电路中的使用,由于銀的位移而有着局限性。对于沉积銅的电解方法已作了大量的研究工作。在印刷电路底板上制取鍍膜的通孔,一种工业上成功的方法已于 1956 年研究了出來^[4]。

六、直接接觸膜層——錘擊法

用直接接觸法——錘擊法(Peening)或在金屬粉末中滾動——進行鍍覆，為人所知已有若干時候，專利只在六年前才頒給這個方法。這一過程目前在工業上用於鍍覆彈簧鋼材料，如皮管夾頭、彈簧墊圈和其他有關小零件。

這個方法基本上是在一個旋轉滾筒內，將被鍍的零件放在金屬粉末，小塊和小丸(作為錘擊介質)，水，具有抑制劑的清洗劑或侵蝕劑(作為“促進劑”)中滾動。將密閉的滾筒旋轉 45~90 分鐘(視該裝置所確定的鍍覆速率而定)，粉末即在操作終了時幾乎完全被錘擊在欲鍍零件上面。這就產生了一種冷態結合的表面，具有普通鍍法所不可比擬的生產靈活性。這個方法主要適用於施加較軟的韌性的金屬作為腐蝕防護層，如鋅、鎳、鉛、錫和它們的合金。某些鍍鋁的研究工作目前正在進行。

除了比較便宜以外，其主要優點是沒有氫脆，對許多金屬的效率接近於 100%。舉一效率比較的例子，在熱浸鍍鋅中，氧化損失就約有 30%。採用這個方法，除了管理工作以外，只需要非熟練工人。膜層厚度可保持為十分均勻，視被鍍零件的形狀和大小，在 0.0001~0.005 吋之間。總的厚度變化約為 5~10%，有極好的結合力。鹽水噴霧試驗的結果，表明在抗腐蝕能力上有某些變化，有的較好，有的較差；從所作少量測試的結果，表明抗腐蝕能力是比較好的。

用這個方法來鍍覆的材料，最普通的是鋅和鎳。用鋅時，零件清理是先去油，再酸蝕，接着浸鍍銅層約 0.00002 吋厚，然後放入滾筒施鍍。一個直徑 30 吋、長 30 吋的滾筒，其典型的裝載量為：1/16 吋小塊 1200 磅，18 目鋼丸 200 磅，零件 400 磅，鋅粉 8 磅，再加上促進劑和水。以每分鐘 24 轉的速度將滾筒旋轉 90 分鐘，可得厚約 0.0003 吋的鋅膜層^[6]。

這一方法有某些局限性，即：

- (1) 狹小的隙縫不能鍍上；大小和形狀是限制因素。
- (2) 價格隨着零件增大而增高，因為所需的滾動介質等較多。
- (3) 膜層材料限於軟金屬。
- (4) 基體材料也是有限制的，它們必須易于清理，但不太易于反應；這就排斥了鈦、不銹鋼和活潑金屬如鎂。

除了完全避免了氫脆的有害影響外，它還有如下的優點：

1. 不管形狀的複雜性如何，膜層是均勻的。
2. 避免了由於烘焙而發生的膜層脫色現象。
3. 取消了老化處理：零件可立即使用。

4. 抗腐蝕能力良好(比較地)。
5. 經濟性好。

七、金属氧化物施加后即行还原

用来沉积金属膜层的另一种方法,是在欲鍍的表面上施加金属氧化物,随后在氩气或还原气体中以較高的温度进行还原。一种典型的膜层可以用氧化鎳和磷酸氫二鎳的混合物的高温还原来制取。这个方法主要包括在被鍍零件上刷涂、浸上或喷上一层氧化鎳和磷酸氫二鎳的水浆。然后将加上的水浆在空气中干燥,并在氩气或还原气体中还原。这个方法不需要溶液、特殊槽子或其他鍍覆設備,膜层則可施加于零件的任何局部部位或者任何大小或形状,只要水浆能够加上即可。这种特殊膜层的一个典型用途,是原油油船貨艙中的加热盘管;对暴露于热烟气和燃煤蒸汽电站中的热交换器管子也有显著效果。

在这种膜层的加热过程中,磷酸氫二鎳和氧化鎳即与氩气或还原气体发生反应,形成金属鎳和一种鎳磷合金。对基体金属也有某些鎳的扩散。例如,当施于鋼上时,膜层含有鎳、鉄和約 3% 的磷。膜层是十分延展性的,比化学鍍鎳只稍軟一点。这种膜层,由于它的熔点較低和自由流动的特性,可以用来进行銅焊。因此,在一次应用中,它就可以达到連接两个或更多組件并获得抗腐蝕膜层的双重目的。

按这种方式施加的另一种金属是銅,如施于冷却器具的不銹鋼容器上。鋼件系先在空气中加热使之氧化,涂上氧化亚銅的溶液,然后在氩气中加热。銅即被还原成金属状态,并与基体金属結合得很好。

八、規范要求

在拟訂金属膜层的規范时,在描述膜层外觀的方法上有着极端的困难。在測量光澤和顏色的仪器方面,已进行了大量的研究工作,关于顏色方面已有固定标准如 Munsell 表示法、Tristimulus 数值等等。光澤測定研究已經完成,是以鏡面光澤来表示其量值的。这种測定符合于 ASTM D523,使用了一具光澤計来測量一条入射光束被表面反射出来的光綫(其方向如同从鏡子反射出来那样)。用顏色来作为鉴定金属的方法是十分不清晰的,因为大多数金属在顏色上是中性的,所以在 Munsell 系統上就过于接近中心点。这就使得規范鉴定只能以光澤作为决定性方向。另一个表面鉴定的方法,是用表面粗糙度。这往往用于經机械加工的金属面,但也十分經常地用于先經机械加工再酸蚀过的金属面上的那些鍍覆表面。在这方面已建立了非常明确的标准,

通常用表面粗糙度試驗計測定(一般把这当作結構組織看待)。

除了用外觀以外,确定膜层质量的规范还可采用其他指标,即:

1. 鍍覆厚度;
2. 膜层的抗腐蝕能力;
3. 对基体金属的結合力;
4. 抗磨損能力;
5. 硬度;
6. 沉积膜层的成分;
7. 工艺上的特定具体要求;
8. 膜层的密度。

上列要求除了厚度和工艺上特定細节的某些情况外,极大多数都要破坏試样。对这些要求的許多方面,ASTM 在建立仲裁方法上已进行了大量的研究工作,但在方法的再現性方面还有很多工作要做。

参 考 文 献

- [1] Vapor Plating, O. F. Powell, I. E. Campbell, B. W. Gonser, 1955.
- [2] The Metalizing Handbook by H. S. Ingham and A. P. Shepard.
- [3] Welding Journal, p. 215~221 (Mar. 1959).
- [4] The Sylvania Technologist, p. 6~11 (Jan. 1959).
- [5] Electroplating and Metal Finishing, p. 247~251 (July 1960).

自 «Metal Finishing» Vol. 60, No. 7 (1962) 32~43

孙旭輝譯

气相鍍概論

[美国] C. E. MacNeill

气相鍍 (Gas plating), 即以气态化学反应来沉积金属、中間金属和陶瓷的方法, 目前已成为一种形成新型独特鍍层和材料的重要技术。最早的气相鍍研究工作始于本世紀初期, 当初是企图制取高純度金属、鍍层和各种化合物。在第二次世界大战时期, 由于新型材料和代用材料的需要增长, 气相鍍在重新引起人們注意下有了发展。特別在技术較先进而原料缺乏的德国, 更需研究新的材料。到了原子核和宇宙时代, 看来更加明显: 已有材料并不具备耐高温、耐侵蚀、耐腐蝕以及类似环境下所需的特殊性质。这就造成了对气相鍍的新的兴趣, 用来作为沉积特殊性质的鍍层和生产超純度金属及化合物的一种技术。在利用气相鍍作为零件成型的一种方法(类似电鍍法)方面, 已进行了某些研究工作。除了“气相成型”法以外, 气相鍍还作为材料接合或“焊接”的新方法^[1,2]。近十年来的发展証明, 气相鍍在材料的研究、发展和应用等方面具有很大潜力。

一、定 义

气相鍍尚需給予定义, 它意味着作为鍍层的金属、陶瓷或其他化合物通过气态化学反应的沉积。不能用“蒸汽鍍”这个术语; 一般說来, 蒸汽鍍除了气相鍍外, 还包括真空鍍和渗碳与氮化之类的扩散鍍。但是, 真空鍍也可以包括气相鍍, 如果能使蒸发的金属或化合物与真空室中的剩余气体之間发生反应而在基体上生成不同成分的鍍层的話。通常, 真空鍍主要是一个“物理过程”, 仅包括材料的蒸餾和冷凝, 而沒有化学反应。所以, 我們將研究用于气相鍍的真空鍍覆技术。

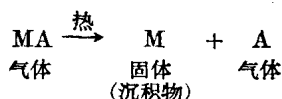
不包括气态化学反应的真空鍍将不予考虑。包括气态化学反应的扩散鍍(諸如鎢的沉积和鎢在基体中的扩散等等)将加以討論。但不考虑那些仅在制备反应物时出現气体, 而反应物本身却仍以固体状态存在的扩散鍍。由于术语的界限混乱不清, 所以应该不用“蒸汽鍍”这个术语。同时, 使用“气相”这个术语表明在气相鍍过程中并存的若干反应物是均匀的; 而“蒸汽”則表明它們的組成不是均匀的。

二、鍍覆反應

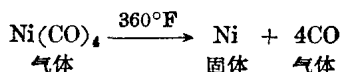
在氣相鍍中，反應的類型系依據操作過程中所用的化學藥品、零件的形狀及其用途而加以區分。最根本的是：反應物必須成為氣體，而這種氣體又必須能起化學反應，然後生成所需材料的鍍層，同時產生一種副產物。氣相鍍反應的類型如下^[3]：

(一) 分解型

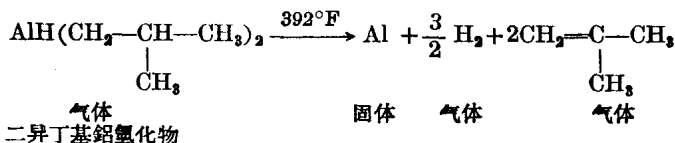
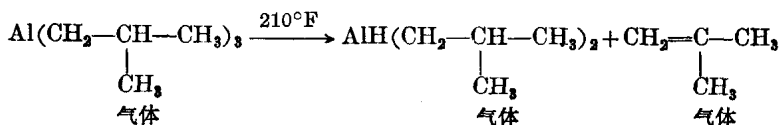
在分解型的反應中，反應物分解成兩種或兩種以上物質，例如：
通式



羰基鎳



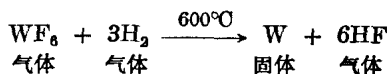
三異丁基鋁



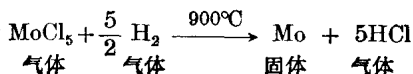
(二) 還原型

在還原型的反應中，氣體反應物與其他化合物作用，在零件表面上還原而成所需材料的鍍層。例如：

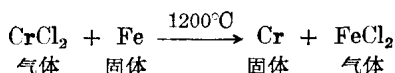
六氟化鎢



五氯化鉬



氯化鉻^①



在极大多数的情况下，鍍覆反应的控制是关键性的，因为反应物不很稳定，同时也可能出现副反应。进行鍍覆的操作条件必须小心控制。反应物过早的分解，将得到不合适的或不純粹的鍍层。副反应要沾污鍍层，或者与被鍍金属发生作用。通常，对于气相鍍的各种材料的鍍覆过程，都要作实验和分析。

在适当的操作条件下，气体化合物与热的零件接触会引起分解反应或还原反应，形成优质鍍层。倘若长期地控制在适当的操作范围之内，则反应继续正常进行，从而获得所需厚度的鍍层。有时，由于鍍室中存在着外来微粒，催化反应物会引起副反应，致使鍍层沾污。因此，鍍室及有关装置通常要求高度清洁。基体材料也可能影响副反应，例如四羰基镍分解时，就有碳和碳化物与镍沉积物一起出现。气相鍍层跟某些基体的结合能力，比与其他一些基体结合得牢些。例如钼沉积在铜上，其结合力就与它沉积在镍上的不一样。此外，还需着重指出：用一个既定的方法，去鍍一种新的基体材料，那末在鍍前就要估

表1 应用气相鍍沉积的材料

金 属	碳化物	氮化物	硼化物	硅化物	氧化物
銅	碳	鈦	硼	硅	鋁
鋁	硅	鈮	鈦	鈦	硅
鈦	鈦	硼	鎢	鎢	鎢
錫	鎢	鎢	鈮	鈮	六价 鎢
鉛	鉍	鉍	鉍	鉍	混 合
鉻	鉻	鉻	鐵	鐵	
鉬	鎢	鎢	鎢	鎢	
鎢	鎢		稀土族		
鈷	鈷				
鎳	鎳				
鉑	鉑				
鉑	鉑				

① 这反应也可作为鋼制品扩散鍍鉻时所起的置换反应^[4]。