

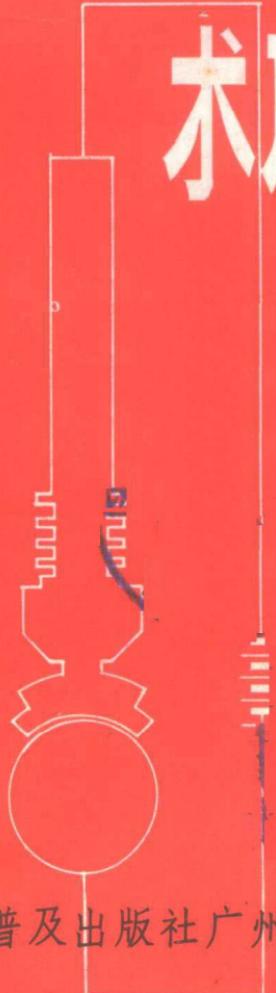
706121

5770
—
2111

快速电刷镀技

术及其应用

何灵玉
陈镜泓 编著
何子鉴



科学普及出版社广州分社

快速电刷镀技术及其应用

何灵玉 陈镜泓 何子鉴

科学普及出版社广州分社

快速电刷镀技术及其应用

何灵玉 陈镜泓 何子鉴

科学普及出版社广州分社出版

广东省新华书店发行

广州科普印刷厂印刷

开本787×1092毫米1/32 印张：6 字数：110千字

1983年6月第1版 1983年6月第一次印刷

印数：4,700册

统一书号：15051·60211 定价：0.62元

序

电镀在人类生产劳动和社会生活中起着十分重要的作用。电镀中，槽镀工艺开发较早，至今已有一百多年的历史。快速电刷镀系属无槽电镀，是金属表面处理领域中的新兴工艺之一；其设备、镀液、工艺都有其独到之处，现已发展成为一门专门技术，是机械维修的有力工具。

在电镀文献中，大都是阐述槽镀方面的理论和工艺，涉及快速电刷镀的甚少，以致于从事这方面工作的科研和生产技术人员，往往不容易查阅到有关快速电刷镀技术的系统知识和操作规程；基于此，我们根据国内外文献，结合我们的实验经验并考虑到从事此项技术的广大科研技术人员的需要，编写了这一本“快速电刷镀技术及其应用”。力求使读者在了解快速电刷镀的全貌之后，能掌握其工艺过程，并从实际应用例子中得到启发和帮助，籍以进一步在各个领域中扩展这一技术的应用研究，为国民经济建设服务。

本书所选用的实例系由中国科学院上海有机化学研究所，北京装甲兵技术学院、北京民航维修基地、华南工学院、长风机械总厂集体工作成果。

本书在编写过程中得到龚克成、傅肃科、李玉瑾、包华清、许为快、丘清元等同志的审阅，并提出了宝贵的意见，傅肃科为本书设计了封面在此一并表示感谢。

作者 1983年4月于广州华南工学院

目 录

序

| | |
|--------------------------------|--------|
| 第一章 绪论 | (1) |
| 第二章 快速电刷镀技术的基本原理 | (3) |
| 第一节 工作原理和沉积机理 | (3) |
| 第二节 快速电刷镀的特点 | (7) |
| 第三节 基本运算 | (8) |
| 一、法拉第 第一和第二定律 | (8) |
| 二、电流效率 | (9) |
| 三、电流密度 | (10) |
| 四、电量的计算 | (12) |
| 五、镀液量的计算 | (12) |
| 六、沉积速度R的计算 | (13) |
| 七、镀笔或工件转速(n)的计算(转/分) | (13) |
| 第三章 快速电刷镀溶液 | (13) |
| 第一节 溶液的种类 | (14) |
| 第二节 金属镀液的物化性能 | (15) |
| 第三节 预处理溶液 | (20) |
| 一、清洁剂的种类和选择 | (21) |
| 二、电净液和活化液 | (22) |
| 第四节 退镀液和钝化液 | (24) |
| 第五节 金属镀液 | (27) |

| | |
|----------------------------------|------|
| 一、铬和钨 | (29) |
| 二、铼 | (30) |
| 三、铁、钉 | (31) |
| 四、钴、铑 | (32) |
| 五、镍、钯、铂 | (34) |
| 六、铜、银、金 | (40) |
| 七、锌、镉、汞 | (46) |
| 八、镓、铟 | (50) |
| 九、锡、铅 | (51) |
| 十、砷、锑、铋 | (53) |
| 十一、合金镀液 | (54) |
| 第四章 添 加 剂 | (57) |
| 第一节 添 加 剂 的 种 类 | (58) |
| 第二节 添 加 剂 在 电 镀 中 的 作 用 | (65) |
| 一、润湿作用 | (66) |
| 二、络合作用 | (69) |
| 三、乳化作用 | (70) |
| 四、增光作用 | (71) |
| 五、缓冲作用 | (71) |
| 第三节 添 加 剂 的 选 择 与 作 用 机 理 | (72) |
| 一、添加剂的选择 | (72) |
| 二、作用机理 | (73) |
| 第五章 快 速 电 刷 镀 工 艺 | (75) |
| 第一节 快 速 电 刷 镀 设 备 及 原 材 料 | (75) |
| 一、专用电源 | (76) |
| 二、镀笔 | (77) |
| 三、所需原材料 | (80) |

| | |
|-------------------------------|---------|
| 第二节 工件镀前的预处理 | (83) |
| 一、表面精加工修整 | (83) |
| 二、表面的清洗 | (84) |
| 第三节 镀层的选择 | (86) |
| 一、选择特殊镍镀液作底层 | (86) |
| 二、选择碱铜镀液作打底层 | (86) |
| 三、选镀低氢脆镉镀液作打底层 | (87) |
| 第四节 常用金属材料工件的快速电刷镀工艺 | (87) |
| 一、低碳钢和普通低碳钢工件的修复 | (87) |
| 二、铸钢、铸铁工件的修复 | (90) |
| 三、中碳钢、高碳钢、淬火钢工件的修复 | (91) |
| 四、不锈钢、高合金钢、镍、铬和其他特殊钢工件的修 复 | (92) |
| 五、超高强度钢工件的修复 | (93) |
| 六、铜及铜合金工件的修复 | (95) |
| 七、铝及铝合金工件的修复 | (95) |
| 八、钎料、铅、锡、铅锡合金及镉、锌材料工件的修 复 | (96) |
| 第五节 特殊金属材料工件的快速电刷镀工艺 | (97) |
| 一、钼、钨等高熔点金属及其合金的修复 | (97) |
| 二、镁及镁合金工件的修复 | (98) |
| 三、铁素体材料工件的修复 | (99) |
| 四、钛石墨材料的快速电刷镀技术 | (100) |
| 五、镀金 | (100) |
| 六、镀铟和镀镓 | (101) |
| 七、镀银 | (101) |
| 第六节 非金属材料的快速电刷镀工艺 | (102) |
| 第六章 快速电刷镀液的控制与选择 | (104) |

| | | |
|------------------------------|-------|-------|
| 第一节 快速电刷镀液的控制 | | (104) |
| 一、镀液的金属离子浓度的测定 | | (104) |
| 二、镀液冻点的测定 | | (105) |
| 三、PH值的测定 | | (105) |
| 四、镀液表面张力的测定 | | (106) |
| 五、导电率的测定 | | (106) |
| 六、镀层的平整度和应力的考察 | | (107) |
| 第二节 快速电刷镀液的选择 | | (108) |
| 一、抗腐性 | | (108) |
| 二、低孔隙率 | | (109) |
| 三、硬度 | | (109) |
| 四、修补 | | (110) |
| 五、低氢脆性 | | (111) |
| 六、导电性 | | (111) |
| 七、可焊性 | | (112) |
| 八、轴承表面镀层的选择 | | (112) |
| 第七章 快速电刷镀技术的应用 | | (108) |
| 第一节 船舶修理 | | (114) |
| 一、1002号绞吸式挖泥船上的MAN高速柴油机轴瓦的修复 | | (114) |
| 二、对450千瓦柴油发电机曲轴考必林两用挡外圆的修复 | | (117) |
| 三、“航标2号”海水泵叶轮阻水挡外圆的修复 | | (121) |
| 四、长江2111号发电机马达端盖的修复 | | (122) |
| 第二节 飞机及航天器件修理 | | |
| 一、在飞机零部件修理中的应用 | | (123) |
| 二、在航天器件修理中的应用 | | (123) |
| 第三节 在机车修理中的应用 | | (128) |

| | |
|----------------------------|---------|
| 第四节 其他 | (130) |
| 一、914型罗式煤气加压器修理 | (130) |
| 二、机床导轨划伤的修复 | (134) |
| 三、T-68镗床主轴中160轴承配合面的修复 | (136) |
| 四、活塞环表面镀层的修复 | (138) |
| 五、MKI-200千瓦采煤电动机定子止口防爆面的修复 | (139) |
| 六、发电机主轴端部平面部位的修复 | (141) |
| 七、组合模具 | (141) |
| 八、巧克力精磨机搅拌机主轴的修复 | (142) |
| 九、印刷机偏心轴的修复 | (142) |
| 十、量具的修复 | (144) |
| 第八章 镀层性能的测试方法 | (145) |
| 第一节 测试项目 | (145) |
| 第二节 外观、平整度和光泽度 | (145) |
| 第三节 结合力 | (146) |
| 第四节 厚度测定 | (147) |
| 第五节 硬度 | (148) |
| 第六节 孔隙率的测定 | (148) |
| 第七节 延展性和内应力 | (149) |
| 第八节 腐蚀性测试 | (149) |
| 参考文献 | |
| 附录 | |

附录 I

表 1. 部分元素的物理常数

表 2. 金属的电极电位, (离子用单位摩尔活度)

表 3. 标准参比电极

表 4. 有关电镀的平衡常数

表 5. 通常电沉积金属用的电化当量和有关数据

表 6—1. 镀层的硬度

表 6—2 快速电刷镀镀层硬度

表 7. 硬度值的换算

表 8. 换算系数

附录 II 快速电刷镀溶液性能

表 1. 快速电刷镀液的特性及主要工艺参数

表 2. 各种快速电刷镀溶液的适用范围

附录 III 快速电刷镀设备电源电路图及其技术性能指标

图 1. 强电输出电路 (ZKD—I、II、III型电源电路)

图 2. TD—30、TD—60 电源电气原理图

图 3. 直流稳压电路 (ZKD—I、II、III型)

图 4. 压频转换电路 (ZKD—I、II、III型)

图 5. 比例放大电路 (ZKD—I、II、III型)

图 6. 到时报警及过载保护 (ZKD—I、II、III)

参考文献

第一章 谱 论

快速电刷镀的历史可追溯到1899年法国人为了修复电镀过程中的次品，而用一块棉团包裹阳极，吸满槽镀液，对阴极工件进行选择性刷镀，使次品缺陷得以修复的故事。当时法国人称这一过程为“Tampon Plating”，中文的意思是“棉塞团电镀”。经过了大约40年后才在法国巴黎出现了用电笔进行刷镀的技术，第二次世界大战结束之后，欧洲处于恢复时期，这一时期大量的修复工作要求各种技术来为它服务；作为机械维修的有力工具——快速电刷镀技术就被广泛应用，而得到迅速发展。到了本世纪40年代后半期，这一技术已在欧洲大量应用。北美于50年代中期也开始采用这一技术。60年代，由于空间飞行技术的兴起和电子工业的革命，促使了快速电刷镀技术的飞跃发展，法国和美国都相继在镀液和工具设备方面取得了专利，如：美国于1960年出现了“Selectron Process”、法国于1963年出现了“Dalic Process”；接着英国、瑞士、苏联、日本也前后发展了这一技术。

目前世界上快速电刷镀技术最先进、镀液品种最齐全、设备最完善的是美国的Selectron Co，该公司自创立以来至今也只有二十多年的历史，目前拥有人员150人，产品销售于全世界，现在欧洲各国都已采用了这一技术。

快速电刷镀技术已广泛应用于机车车辆、汽车、拖拉机、飞机、导弹、船舶机械、电子工业、建筑工业、食品工业、化工工业、印染、石油工业、塑料、文物修复等各方面。

在我国，1979年中国铁道学会与美国Selectron公司进行技术座谈交流之后，铁道部戚墅堰机车车辆工艺研究所与

中国科学院上海有机化学研究所协作研究快速电刷镀液，接着中国科学院上海有机化学研究所与北京装甲兵技术学院，北京民航维修基地等单位合作，共同研究了一系列电刷镀液。现已研制出：电净液、活化液和各种单金属镀液与合金镀共22种，广州华南工学院对快速电镀溶液的添加剂进行了研究；在设备方面、戚墅堰机车车辆研究所、北京装甲兵技术学院、武汉中国科学院科学仪器厂、广东番禺新造电镀材料厂、温州五金厂都生产了各种功率的电源和镀笔，为我国广泛开展快速电刷镀技术的应用提供了物质条件。

在学术交流活动方面，中国科学院、铁道部有关部门、装甲兵技术学院、华南工学院等单位都分别在北京、上海、江苏、广州、举办了快速电刷镀技术的学习班和技术交流会等活动。不少科研部门、高等院校和工厂企业、都已把快速电刷镀技术应用于各行各业的机械维修方面，并取得可喜的成果。

快速电刷镀技术的原理与一般槽镀电镀相合，同工艺操作比槽镀方便、设备简单，无需镀槽，设备机动灵活，可随身携带进行流动维修，且操作安全可靠。金属离子沉积速度很快，被镀工件不发热变形且结合力强，机械性能好。

本书共分八章，简述了快速电刷镀基本的工作原理和沉积机理。详述了各种电刷镀液和添加剂的性能、应用范围，介绍了处理液配方以及快速电刷镀设备和工艺，最后着重列举了这一技术的实际应用的各例。

可以相信，随着生产发展的需要，在我国科研部门、高等院校和工厂企业各方面人员的共同努力下，快速电刷镀技术今后将会更快的发展。

第二章 快速电刷镀技术的基本原理

快速电刷镀是利用直流电流通过不溶性阳极与阴极工件的相对运动，使镀液中的金属离子在工件表面上还原沉积成具有所需形态的相应金属镀层的过程。其作用是改变材料的表面结构和特性，以达到改善工件表面光亮美观、抗腐蚀性能；提高工件表面的硬度和耐磨性、导电性和导磁性，还可以修复机械另部件尺寸，改进其钎焊性等。

快速电刷镀系属无槽电镀，其电镀过程也是一种电化学反应，受法拉弟定律和电化学基本规律的支配，但与一般的槽镀和化学镀有所不同，是金属表面处理技术领域中的新兴工艺之一，现已在国内外各部门获得了广泛的应用。

第一节 工作原理和沉积机理

快速电刷镀是一种具有高速、选择性的电刷镀技术，由于无需庞大的镀槽，设备简单，操作简便，故适于现场修理和不解体维修。

快速电刷镀工艺包括一台专用直流电源，一套可更换的阳极镀笔和一批可选用的预处理液和金属镀液。作业时，在镀笔的石墨阳极上用脱脂棉包裹作为吸附内层，外层再用涤棉针织布包裹，便成可进行电刷镀的镀笔。将镀笔浸透预处理液或金属镀液，然后接上电源，镀笔接电源正（“+”）极，工件接电源负（“-”）极。刷镀时使吸满镀液的阳极镀笔在阴极工件的表面作相对运动；此时由于阳极吸附层（脱脂棉与涤棉针织布包裹层）与工件之间始终存在一层金属镀液形成一层液膜层，电流从阳极镀笔通过这液膜层到达

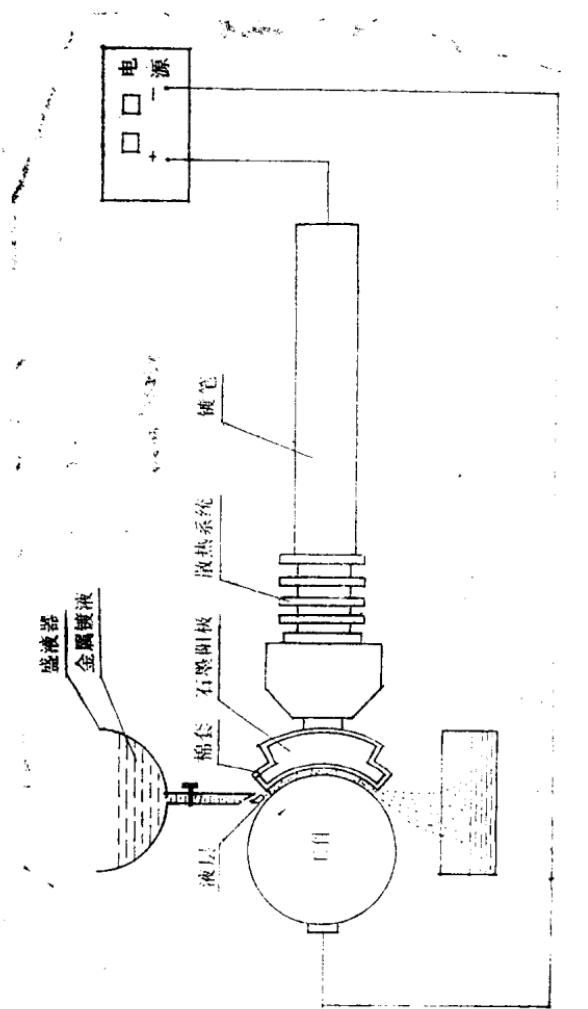


图 2-1 快速电刷镀工作原理示意图

阴极工件表面形成电气回路。由于金属镀液中金属离子可能和水分子或络合剂生成水合离子或金属络合离子处于溶液中，当进行电刷镀工艺操作时，溶液中的络合离子或水合阳

离子便从液膜层中沉积到被镀工件的表面形成相应的金属镀层，金属沉积层的厚度则是电刷镀时间和电流密度的函数。图2—1说明快速电刷镀的工作原理。从图2—1可看出，在快速电刷镀过程中，向阴极表面提供金属水合离子或金属络合离子的传质过程包括离子迁移、对流和扩散三个过程，这三个过程一直是相辅相成地起作用。在阴极工件表面与阳极镀笔吸附层之间由于保持着镀液液膜层，在这液膜层中水合阳离子带着正电荷移向阴极工件表面，阴离子则离开阴极，这一过程就是离子迁移过程，它只能为沉积金属量提供一部分离子，还要靠对流和扩散来补充供给另一部分离子，而且由于是以流动方式不断提供新鲜镀液从而保证了液膜层中金属离子的浓度不变，这就更有利于离子的对流，而且对于贴近阴极表面处，金属和溶液间的摩擦力起着阻滞或停止镀液液流运动的速度，也由于阳极镀笔不断运动，这种阻滞也会被减弱；这就减少了扩散层的厚度，增大了扩散电流和极限电流密度。而在阴极表面上，对流可以忽略，对于无法通过电场中离子迁移来供给的那部分被沉积的金属离子就必须由扩散来提供；大家知道，扩散现象可促使溶液中各种不同粒子分布得更均匀，在电极附近的区域离子或分子粒子的浓度与主体溶液浓度不同，称为扩散层，其定义为：特定的粒子的浓度与主体浓度相差超过1%的区域。

根据扩散定律扩散速度可表示如下：

$$R_F = D (C_0 - C_E) / \delta_N \quad (1)$$

式中： R_F ——扩散速度

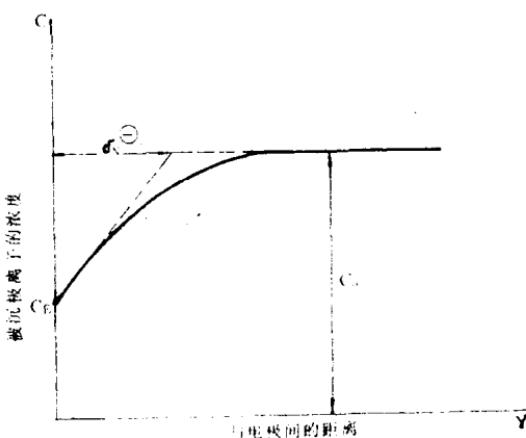
D ——扩散系数

C_0 ——主体溶液浓度（克/毫升）

C_E ——直接贴近电极表面处溶液的浓度(克/毫升)

δ_N ——扩散层的有效厚度(Nernst厚度)(毫米)

从图2—2可知在沉积过程中靠近阴极的金属离子浓度变化情况。从(1)式可见扩散层的有效厚度变小，扩散速度提高，而当镀液处于不搅动时扩散层的有效厚度一般 $\delta_N = 0.2$ 毫米，当镀液流速为25厘米/秒时， $\delta_N = 0.1$ 毫米，在转速为



C_E 为溶液主体中离子的浓度

C_N 为电极表面处的浓度

δ_N 为扩散层的有效或Nernst的厚度

图2—2 在沉积过程中靠近阴极的
金属离子浓度示意图

120转/分的工件阴极表面厚度 $\delta_N = 0.046$ 毫米，而当工件转速增至1200转/分时， $\delta_N = 0.0145$ 毫米由此可见，在快速电刷镀工艺中，工件与镀笔的相对运动是十分重要的，显然为了保持阴极工件表面均匀的液膜层，刷镀时不能对阳极施加压力，且要求工件和阳极之间有一定的恒速运动，才能获得

均匀的镀层。

应当指出，当金属水合离子或金属络合离子到达阴极形成双电层之后，只有在某些有利的部位上才附着到阴极上，附着时失去原先结合在离子上的水或其他配位体，以便部分地中和其电荷而与阴极表面生成键，这些吸附离子沿表面扩散到结点、边棱、台阶或其他不规则的部位，并在该处结合进入金属晶格。当这些生长结点沿着晶面扩展而过时，就生成了由微观台阶连接的单原子生长层，一直到它们遇到吸附杂质并结合成群以形成多层的生长阶梯和宏观台阶为止。最后建立起一个微晶和晶粒组成一定形式的晶体金属层。必须指出，沉积的原子第一层被基体的晶格力所束缚，因此这种结合的强度会接近基体金属本身的结合强度，除非两者的晶格不匹配，否则便是不良的操作所引起的。

第二节 快速电刷镀工艺的特点

快速电刷镀工艺是由三部分组成的，即专用的直流电源，一套可更换的镀笔，以及各种可供选择的预处理液和镀液，这就使快速电镀工艺自成体系具有独特之处。其特点可归纳为：

1. 设备简单，电源和镀笔携带方便，成本低作业时占用场地面积小。
2. 工艺灵活，适于野外作业，不解体修复，特别对特大部件和结构复杂的零部件（包括盲孔、深孔、尖角等）可进行修复。
3. 预处理液和镀液种类繁多，可供各种需要者进行选择，而且镀液无毒性，不燃烧，性能稳定，储运方便。