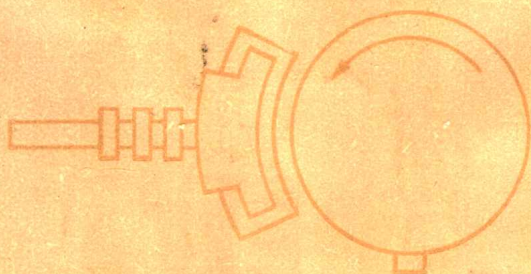


# 电刷镀技术



安徽科学技术出版社

# 电 刷 镀 技 术

毕一鸣 张厚琪 陈璧昌

安徽科学技术出版社

责任编辑：杨家骧

封面设计：孙永杰

## 电 刷 镀 技 术

毕一鸣 张厚琪 陈璧昌

\*

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行 安徽新华印刷厂印刷

\*

开本：787×1092 1/32 印张：5.25 字数：110,000

1985年11月第1版 1985年11月第1次印刷

印数：00,001—3,200

统一书号：15200·58 定价：0.80元

# 前 言

“电刷镀”是近几年发展起来的一种应用面广、经济效益高的新技术。它于1983年被国家经委列为“六五”期间40项重点推广项目之一；1984年又被国家经委列为50项重点开发项目之一，并预定在“七五”期间继续推广应用。

为了配合全面推广应用“电刷镀”技术，我们编写了这本小册子，目的在于帮助维修行业的工程技术人员和工人了解这项新技术的原理、设备、镀液、工艺特点和适用范围，并运用到生产实践中去。

在本书编写过程中，我们参考了戚墅堰机车车辆工艺研究所、武汉材料保护研究所、四川省金属电刷镀技术协作组等单位编写的有关资料。在本书出版的时候，谨向编写这些资料的单位和同志表示诚挚的谢意。

“电刷镀”在我国毕竟是一项刚刚崛起的工艺，许多方面还有待于进一步研究和提高。因此，书中肯定有许多不足之处。敬请读者批评赐教。

编 者

# 目 录

|     |                      |     |
|-----|----------------------|-----|
| 第一章 | 绪论 .....             | 1   |
| 第二章 | 电刷镀技术基础 .....        | 5   |
| 2-1 | 电刷镀技术简介 .....        | 5   |
| 2-2 | 电刷镀回路中电流的流动 .....    | 9   |
| 2-3 | 法拉第定律和电流效率 .....     | 12  |
| 2-4 | 电刷镀溶液的电导 .....       | 14  |
| 2-5 | 电刷镀溶液内离子的运动 .....    | 16  |
| 2-6 | 金属离子在阴极上的电化沉积 .....  | 18  |
| 2-7 | 金属的电化腐蚀 .....        | 28  |
| 2-8 | 电化沉积特点及对其影响的因素 ..... | 32  |
| 第三章 | 电刷镀设备 .....          | 39  |
| 3-1 | 电刷镀电源 .....          | 39  |
| 3-2 | 电刷镀笔 .....           | 51  |
| 3-3 | 电刷镀辅具 .....          | 57  |
| 第四章 | 电刷镀溶液 .....          | 59  |
| 4-1 | 表面准备溶液 .....         | 61  |
| 4-2 | 电刷镀溶液 .....          | 65  |
| 4-3 | 电刷镀溶液的使用和保管 .....    | 80  |
| 第五章 | 电刷镀工艺 .....          | 84  |
| 5-1 | 工件表面的镀前准备 .....      | 84  |
| 5-2 | 常用金属的电刷镀工艺 .....     | 89  |
| 5-3 | 主要工艺参数 .....         | 97  |
| 5-4 | 电刷镀过渡层和工作层 .....     | 118 |

|     |                        |     |
|-----|------------------------|-----|
| 5-5 | 影响电刷镀镀层质量的因素.....      | 124 |
| 第六章 | 电刷镀镀层的性能 .....         | 135 |
| 6-1 | 电刷镀镀层的金相组织.....        | 135 |
| 6-2 | 电刷镀镀层与基体金属的结合强度.....   | 139 |
| 6-3 | 电刷镀镀层的硬度.....          | 142 |
| 6-4 | 电刷镀镀层的耐磨性.....         | 145 |
| 6-5 | 电刷镀镀层的残余应力.....        | 147 |
| 6-6 | 电刷镀镀层对基体金属疲劳强度的影响..... | 148 |
| 附 录 | .....                  | 150 |

# 第一章 绪 论

“电刷镀”是在电镀基础上发展起来的一项新技术。但它的历史几乎与电镀一样悠久。

1899年，法国人用包上棉布的阳极蘸上电镀液，在需要修复的工件——阴极上来回擦抹，使修复部位局部沉积金属。这种一度被称为“软布棉团镀”的技术，就是最早的“电刷镀”。

1938年，法国巴黎开始用专门的镀笔进行电刷镀。1948年到1960年期间，一些电刷镀专用设备、工具和镀液分别在法国、英国和美国获得专利。

1956年，美国的马文·鲁宾斯坦(Marvin Rubinstein)在向美国电镀学会提交的第一篇电刷镀论文：《选择性电镀(Selection plating)》中详细阐述了电刷镀技术的特点：

(1)用专门的金属离子浓度高的有机螯合物水溶液作电解质；

(2)用装有不溶性阳极的镀笔作镀具；

(3)在电源部分配置监控镀层厚度的安培小时计。

随着电刷镀在技术上的进步，它的应用范围也由镀装饰品逐渐扩大到制造和维修领域，即进入了现代电刷镀阶段。

1960年，马文·鲁宾斯坦和琼逊·兰恩(Jesse Lane)等人创立了美国赛来创金属焊镶有限公司(SELECTRONS LD)。他们对电刷镀技术进行了深入的研究，掌握了最先进

的技术，具备生产10种规格电源（5~500A）和90多种电刷镀溶液的能力（其中包括锑、砷、汞、铋、镉、铬、钴、铜、镓、金、钼、铁、镍、钽、铂、铈、铉、钨、银、锡、锌22种元素及其合金），成为世界电刷镀行业中最有实力的厂商。

在六、七十年代，电刷镀技术由原来电镀中的一个分支迅速发展为一项完善、独立的专门技术，并被广泛应用于各个领域。

在电刷镀的历史上，国内外曾给它起过几十个名字。其中以工艺特征命名的有：刷镀、擦镀、抹镀、涂镀、金属涂镀、接触镀、无槽镀、流镀等；以镀具命名的有：笔镀、工业笔镀、刷镀、软布棉团镀等；以工艺参数性能命名的有：快速电镀、快速笔涂电镀、选择性电镀等；以工艺用途命名的有修理镀等；以发明者和生产、经营公司命名的有：达立克工艺、赛来创工艺、LDC工艺等等。

一项新技术在发展过程的初期有许多名称是不足为奇的，但技术发展的进一步要求是把这些名称统一起来，以利于学术交流和推广应用。因此，国际标准ISO<sub>2080-73</sub>、美国材料试验协会标准ASTMB<sub>374-75</sub>、日本标准JISH<sub>201-70</sub>、JISH<sub>400-47</sub>都把这种在工件表面局部沉积金属的新技术定义为“刷镀”或“刷电镀”（Brush plating或Brush electrop-lating）。

为了与国际标准相一致，并考虑到这种电沉积的工艺特点，经过有关方面充分讨论，我国决定把这种“依靠一个与阳极相接触的垫或刷提供电沉积所需的电解溶液，沉积时垫或刷在被镀阴极上作相对移动的电镀方法”称为“电刷镀”技术。



电刷镀技术在我国也有一定的历史。早在六十年代以前，上海电镀厂等单位曾用“抹镀”技术修复过电镀次品；有的单位进行过“揩镀”的研究。1965年陈仲伟等人发表过“无槽电镀”方面的论文。1966年国防科委在“新工艺、新技术展览会”上展出过有关电刷镀的样品。七十年代，我国在原子能反应堆工程中曾运用电刷镀技术。

不过，我国真正大规模研究应用电刷镀技术是近几年的事。1979年，在铁道学会主持的座谈会上，美国赛来创公司总裁马文·鲁宾斯坦全面地介绍了电刷镀技术。随即，铁道部戚墅堰机车车辆工艺研究所、中国科学院上海有机化学研究所、中国人民解放军装甲兵技术学院等单位协作对电刷镀设备、辅具、镀液和工艺进行了剖析和研制，并开展了大规模推广应用的活动。1983年，我国已能生产6种规格的电源（10A、30A、60A、100A、150A、200A）、22种电刷镀溶液和多种辅具的系列产品，总结出常用的金属电刷镀工艺，并在航空、机车、汽车、船舶、电力、冶金、机械、轻工等领域的应用中取得了显著的经济效益。这说明我国的“电刷镀”已经初具规模。

几年来的实践证明，电刷镀技术能延长工件的使用寿命，提高设备的利用率，减少生产和储备设备配件，特别是在修旧利废、节约能源方面很有价值。因此，推广应用这项新技术非常适合我国的国情。

国家经委在1983年把“电刷镀技术”列为“六五”期间40项重点推广的项目之一；同年4月和10月国家经委分别召开了“全国电刷镀技术交流会”和“全国、各大区电刷镀技术协作组成立大会”；同年8月中国科学院上海有机化学研

究所定点转让了22种电刷镀溶液配方；许多部委相继召开了推广会和举办了技术培训班与讲座。1984年，电刷镀技术又被国家经委列为50项重点开发的新产品新技术之一，并预定在“七五”期间继续推广应用。这种情况预示着电刷镀技术在我国有着十分广阔的发展前景。

## 第二章 电刷镀技术基础

### 2-1 电刷镀技术简介

电刷镀技术是使工件局部表面快速电化沉积金属的一项新技术。它是用接在直流电源正极上的镀笔(阳极)与接在直流电源负极上的工件(阴极)相接触,并作相对运动,使吸附在阳极棉套上的电刷镀溶液中的金属离子在直流电场的作用下,快速地电化沉积在工件表面上,形成镀层。随着电刷镀作业时间的延长和耗电量的增加,镀层逐渐增厚,直至达到所需的厚度为止。

电刷镀电路是由专门的直流电源、导线、镀笔、阳极、工件和电刷镀溶液组成的(图1)。其中电刷镀溶液能导电,符合电解液的定义,是电解液中的一种。

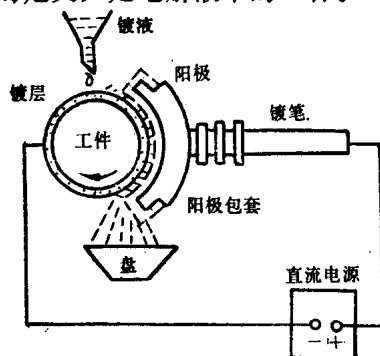


图1 电刷镀原理图

在电刷镀过程中，镀层的形成从本质上讲与电镀是相同的，都是镀液中的金属离子在阴极工件上放电还原结晶的结果。但它们也有区别。在电刷镀过程中，阳极和阴极(工件)是相互接触并作相对运动的。因此，工件被镀表面上各点只有在镀笔与其接触时才产生放电还原结晶。电刷镀溶液是不断补充、不断流动、循环使用的。这些独特的工艺，使电刷镀技术的电流密度和溶液的金属离子浓度均比电镀大几倍到几十倍，镀层质量和沉积速度也优于电镀。此外，由于被镀工件在获得电刷镀层以前用各种表面准备溶液处理过，消除了表面的水分、锈斑、油膜和氧化膜，因此，电刷镀层和基体的结合力比电镀高。

## 2-1-1 电刷镀技术的特点

### 1. 镀层质量高

电刷镀层具有良好的耐磨、耐蚀、防渗碳、防氮化、改善钎焊等机械-理化性能；与钢、高速钢、铁、铜、铝、钛、石墨等都有良好的结合能力。镀层疲劳强度高和氢脆性低，孔隙率比电镀层低75%、比喷涂层低90%。电刷镀过程中工件温升小于70℃，所以不会引起工件变形和金相组织的变化。因此，“电刷镀”不仅适用于常规工件，而且适用于精密零件。

### 2. 工艺灵活、操作方便

电刷镀不需要镀槽，镀笔所到之处均能产生镀层。因此，被修复工件的尺寸不受限制，在某些场合零件不需拆卸就能进行电刷镀。

电刷镀的设备简单、尺寸小、重量轻，便于搬运和携带。

因此，电刷镀技术非常适用于在现场对大型设备进行修理和在高空、野外作业。

电刷镀的镀具采用不溶性阳极，镀液循环使用，操作时不需对镀液进行化验调整，用一套设备就可以根据需要刷镀几十种单一金属镀层、合金镀层和组合镀层。因此可以使镀层获得高致密、高耐磨、高耐蚀、高导电以及光亮美观等不同性能。

电刷镀的工艺非常灵活，操作也比较简单，一般技工经过短期培训就可顺利地工作，易于推广。

### **3. 经济效益高**

电刷镀电源上装有安培小时计，可以监控镀层厚度，镀层精度可达 $\pm 0.01\text{mm}$ ，因此，镀后一般不需进行机械加工。利用它修复零件费用低廉。

电刷镀消耗的电能很少，仅为电弧焊和电镀耗电量的十分之一到几十分之一，因此，可以节约大量能源。

### **4. 对环境污染小**

电刷镀溶液中除银溶液外，都不含氰化物等剧毒品，废液排放量少，作业过程不出现噪音，对环境的污染很微弱。

电刷镀溶液无闪点，储运中无防火要求。只要加强操作现场的通风，集中回收和处理少量的废液并对操作人员采用适当的劳动保护措施，应用电刷镀技术是十分安全的。

## **2-1-2 电刷镀的应用范围**

由于电刷镀技术具有上述特点，所以它的应用范围十分广泛。在工业生产中，电刷镀常用于以下场合。

(1)恢复磨损、超差工件的尺寸，使工件的耐磨性增强。

这对于精密零件尤其适合。

(2)修复大型设备中精密零件(如曲轴、汽缸、柱塞、导杆等)的局部擦伤、凹坑、腐蚀、划痕等。

(3)在新工件上预镀保护层,使新工件具有特殊性能,适用于需要防磨损、防腐蚀和抗高温氧化的场合。因此,这时工件可采用普通材料制造,从而节约了贵重金属。

(4)改善轴承和结合面的过盈配合。

(5)改善工件表面的冶金性能。如改善材料的钎焊性,零件局部的防渗碳和防氮化性能,同时它还可用于为喷涂提供过渡层。

(6)模具的修理和防护。

(7)修复有缺陷的镀件。

(8)修复尺寸太大或要求特殊而无法槽镀的工件。

(9)修复难以从设备上拆下来或拆装运输费用昂贵以及需要在现场作业的大型设备的零件。

(10)修复只有局部(如盲孔等)需要镀层的大工件和槽镀的均镀、深镀无法达到的零件的狭缝和深孔。

(11)在槽镀前,给零件提供铝、钛和高合金钢的过渡层,增加槽镀层的结合力。

(12)修复浸入槽镀的镀槽会引起工件其它部位损坏和污染槽镀液的工件。

(13)用于防护和维修电器开关的触点、电路接头。

(14)用于防护和维修印刷电路板。

(15)通过“活化”和“去金属”溶液,可用于金属工件去毛刺、模具刻字和校正动平衡时去重等。

电刷镀技术的用途虽然很广,但它也象其它表面修复技

术一样，具有一定局限性。例如，工件的批量和表面积都很大，而且要求镀层厚度超过电刷镀经济镀层厚度（电刷镀最经济的镀层厚度 $\leq 0.5\text{mm}$ ），电刷镀就不如槽镀；对于工件上的裂纹断痕缺陷，电刷镀也无能为力。所以电刷镀作为槽镀车间的一种配套工艺；作为机械加工、装配、维修车间的机动修复手段；作为一部分特殊工件的一种常规制造或修理方法是十分有效的。如果认为用“电刷镀”可以代替其它修复工艺，那是非常片面和不切实际的。所以应该正确地、全面地评价电刷镀技术，否则不利于推广应用，甚至造成损失！

## 2-2 电刷镀回路中电流的流动

电刷镀回路由电刷镀溶液和其它导体（直流电源、导线、镀笔等）组成。在电刷镀溶液以外的导体中，电流的流动是依靠“自由电子”的定向运动来实现的。这类凭借“自由电子（下称电子）”定向运动来完成导电过程的导体称为第一类导体。

电流在第一类导体中流动时，除了导体本身可能发热以外，不发生任何化学变化。电流在第一类导体中的流动方向与电子的流动方向相反。所有金属、合金和少数非金属如石墨、二氧化铝等均属第一类导体。

在电刷镀溶液内部，带有正电荷的金属离子（阳离子）在直流电场作用下，迁移到阴极工件上。金属离子的这种定向迁移，部分地实现了电流在电刷镀溶液内的流动。与此同时，电刷镀溶液内的阴离子（负电荷）在直流电场驱使下迁移到阳极。这种迁移在电学上与等量的正电荷向阴极迁移的意义是

相同的。换句话说，阴离子迁移到阳极相当于电流流到阴极，也起了部分导电作用。所以电流在电刷镀溶液内的流动是靠阴、阳离子的定向迁移来实现的。虽然它们的迁移方向相反，但所传递的电流方向是一致的。电流方向即正电荷迁移的方向。电流的大小为阴、阳离子传递的电流的总和。

这类凭借阴、阳离子定向迁移来实现导电过程的导体称为第二类导体。电刷镀溶液和所有的电解质溶液均属第二类导体。

实验证明：第二类导体中离子的迁移速度随温度的升高而加快。这是因为温度升高时，减弱了离子的水化作用，降低了溶液的粘度，从而提高了离子的迁移速度。因此，在电刷镀过程中，必须使电刷镀溶液保持一定的温度，以保证较高的导电能力。

从上面的介绍可以看出，第一类导体中的电子定向流动和第二类导体中离子的定向迁移，构成了电流在电刷镀回路中的流动。但是要使这种流动连续不断，还有赖于电极反应。

电极反应是这样形成的：当电刷镀回路通电以后，电源负端的电子经第一类导体流到原来呈中性的工件上，使工件积累负电荷后成为阴极。因此电刷镀溶液内的金属离子就向阴极迁移，并在阴极和溶液的界面上取得电子，还原成金属原子。这些金属原子按一定的规则排列，结晶成金属，沉积在工件表面上。这种在阴极表面发生的还原反应称为阴极反应。由于阴极反应的发生，使流到阴极的电子和溶液内迁移到阴极的金属离子都有了去路，实现了电子导电和离子导电的转化，从而使电流在电刷镀回路中的流动得以继续，并使



金属在工件表面上不断沉积，形成所需要的镀层。

在阴极上除了金属离子还原外，还有溶液中氢离子的还原。因此，随着金属在工件上的沉积往往伴有析氢。析氢过多会造成镀层氢脆和出现麻点，影响质量，降低效率。所以除了电净以外要尽量减少氢的析出。

与阴极还原反应相应的还有阳极的氧化反应。它是电刷镀溶液内的阴离子(如氧、氯离子等)在直流电场作用下迁移到阳极表面，释放出电子的氧化过程。阳极的氧化反应也是使电流得以在电刷镀溶液内继续流动的一个方面。

阳极氧化反应和阴极还原反应统称为电极反应，也称“放电”。

阳极氧化反应的结果，使析氧(或析氯等)气泡的机械力不断冲击阳极表面，一些盐类也会在阳极表面结垢，从而降低阳极的导电性能和电刷镀速度。同时析氧也易使与阳极相接触的被镀工件裸露的镀面发生氧化，影响镀层质量。所以在电刷镀过程中，工件的被镀表面绝对不可断液干涸，并须使阳极和工件作接触相对运动，以赶走滞留在工件表面上的析氢和阳极表面上的析氧。

溶液中还有一些离子，如 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子等，它们既不在阴极沉积，又不在阳极析出，也不参加氧化-还原反应，它们的迁移仅起导电作用，只在维持溶液的电中性上作出贡献。

综上所述，在电刷镀回路内的电流是由三方面构成的：

- (1)电刷镀回路溶液以外第一类导体内自由电子的定向移动；
- (2)在第二类导体——刷镀溶液内阴、阳离子分别沿相反的方向迁移；